

**T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ**

**MİKRODALGA METODU İLE TARIMSAL
ATIKTAKİ LİGNOSELÜLOZİK YAPININ
PARÇALANMASI**

**MEHMET CAN AKKİRİŞ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ**

GEBZE

2012

**T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ**

**MİKRODALGA METODU İLE TARIMSAL
ATIKTAKİ LİGNOSELÜLOZİK YAPININ
PARÇALANMASI**

**MEHMET CAN AKKİRİŞ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ**

**DANIŞMAN
YARD. DOÇ. DR. HATİCE İNAN**

GEBZE

2012



YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 15.06.2012 tarih ve 2012/22 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 08.10.2012 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Mehmet Can Akkiriş'in tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Yard. Doç. Dr. Hatice İNAN

ÜYE

: Prof. Dr. Anatoli DİMOGLO

ÜYE

: Doç. Dr. Gülsüm YILMAZ

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../20... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: MİKRODALGA METODU İLE TARIMSAL ATIKTAKİ LİGNOSELÜLOZİK YAPININ PARÇALANMASI

YAZAR ADI: MEHMET CAN AKKİRİŞ

Gelişen dünya ile artan enerji talebi, insanları yeni enerji kaynaklarının arayışına yöneltmiştir. Yenilebilir enerji, geri dönüşümlü ve sürekli olmasıyla yeni enerji kaynakları arasında öne çıkmaktadır. Gelişmekte olan bir ülke konumundaki ve fosil kaynaklı enerji rezervleri de kısıtlı durumdaki Türkiye'nin enerji talebi gün geçtikçe artmaktadır. Dolayısıyla Türkiye için yeni enerji kaynakları ile ilgili araştırmalar daha da önem taşımaktadır. Bu çalışmada, Türkiye'nin tarım potansiyelinden yola çıkılarak, tarımsal faaliyetler sonucu oluşan sap, saman vb. atıklarının enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi düşünüldü. Bu amaçla üretimi buğdaydan sonra en yaygın hububat olan arpanın samanı seçilerek çalışmalar yürütüldü. Arpa samanı, lignin ve selüloz içeriğinden dolayı yüksek miktarda şeker birimleri içerir. Ancak lignoselülozik yapı içinde saklı olan şekerin ortaya çıkmasını kolaylaştırmak için belirli ön işlemler gereklidir. Bu çalışmada fizikokimyasal ön işlem olarak, mikrodalga ve mikrodalga/kimyasal (NaOH, H₂O₂, H₂SO₄) uygulaması yapıldı. Arpa samanı talaşının mikrodalga ışınlam etkisi ile şeker açığa çıkarması, farklı mikrodalga güçleri (100, 200, 300, 500, 600, 800, 900W) ve farklı işlem süreleri (0.5, 2.5, 5, 10, 15, 20 dakika) denenerek araştırıldı. Diğer taraftan, mikrodalga-kimyasal uygulamasında ise farklı konsantrasyonlardaki farklı kimyasal çözeltilerin (%1-%3-%5 NaOH; %2.5 H₂O₂; %1-%2-%3 H₂SO₄ çözeltileri)lignoselülozik yapıyı parçalamadaki başarısı araştırıldı. İşlem sonrasında arpa samanında oluşan yapısal değişimler SEM, XRD ve FTIR taramalarıyla belirlendi. Sonuç olarak; 2.5 dakika, 300 Watt mikrodalga gücünde ve %3 NaOH (w/v, 1:30) çözeltisi uygulandığında, arpa samanından en yüksek toplam şeker açığa çıkarma potansiyelinin elde edildiği gözlemlendi.

Anahtar Kelimeler: Biyokütle, Tarımsal atık, Arpa samanı, Ön işlem, Mikrodalga, Mikrodalga/NaOH/ H₂SO₄/ H₂O₂

SUMMARY

TITLE: DEGRADATION OF LIGNOCELLULOSIC STRUCTURE IN AGRICULTURAL WASTE BY MICROWAVE METHOD

AUTHOR: MEHMET CAN AKKİRİS

The increased energy request of the developing world directed human beings for searching new energy sources. Due to its recyclable and continual properties, renewable energy searches are always set forward to other new energy sources. The energy need of Turkey, which is a developing country and have limited fossil energy sources, raises day by day. By this occasion, investigations focusing on new energy sources are more valuable for Turkey. By taking into consideration of Turkey's agriculture potential, possible usage of the agricultural by-products like stack and straw as an energy source was desired in this study. Barley straw was selected in our experiments because it is the most common cereals in Turkey after wheat. Due to its lignin and cellulose content, barley straw has rich sugar units. But certain pretreatments are needed to help exposing the hidden sugar in lignocellulosic structure. In this study, we used microwave and microwave/chemical (NaOH, H₂O₂, H₂SO₄) applications as physico-chemical pretreatments. The sugar exposing potential of barley straw shavings by microwave irradiation was tested by different microwave powers (100, 200, 300, 500, 600, 800, 900W), and by different exposing times (0.5, 2.5, 5, 10, 15, 20 minutes). On the other hand, during microwave-chemical applications, the effect of different chemical solutions in different concentrations (1%-3%-5% NaOH; 2.5% H₂O₂ and 1%-2%-3% H₂SO₄ solutions) were also analyzed. The structural changes occurred in barley straw shavings after pretreatments were determined with SEM, XRD and FTIR scanning. In conclusion, it was observed that the maximum total sugar exposing potential from barley straw was obtained by using 300 W microwave power with 3% NaOH solution (w/v, 1:30) for 2.5 minutes.

Key Words: Biomass, Agriculture waste, Barley straw, Pre-treatment, Microwave radiation, Microwave/NaOH/ H₂SO₄/ H₂O₂,

TEŞEKKÜR

Bitirme tezimi hazırlama sırasında tecrübesini, bilgisini ve desteğini hiç bir zaman benden esirgemeyen danışman hocam Sn. Yard. Doç. Dr. Hatice İNAN’a,

2010-A28 No’ lu proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığına,

Laboratuar çalışmalarında tecrübelerini benimle paylaşan, çalışmalarım sırasında yardımlarını eksik etmeyen Sn. Arş. Gör. Özge TÜRKAY’a ve tüm çalışma arkadaşlarıma,

Hayatımın tüm aşamalarında manevi ve maddi destekleriyle benim yanımda olan sevgili aileme,

teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Mehmet Can AKKİRİŞ

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

1. GİRİŞ	1
2. BİYOKÜTLE	5
2.1 Lignoselülozik Yapısı	6
2.2 Selüloz	7
2.3 Hemiselüloz	8
2.4 Lignin	9
3. Türkiye’de Arpa Üretimi	11
4. Lignoselülozik Yapının Parçalanmasında Ön İşlemler	12
4.1 Fiziksel Ön İşlem Metotları	13
4.1.1 Öğütme	13
4.1.2 Işınım	13
4.2 Kimyasal ve Fizikokimyasal Ön İşlem Metotları	14
4.2.1 Buharlı Patlatma	14
4.2.2 SO ₂ ile Buharlı Patlatma	15
4.2.3 AFEX	15
4.2.4 Akışkan Sıcak Su	15
4.2.5 Mikrodalga Ön İşlemi:	16
4.2.6 Kimyasal Ön İşlemler	22
4.2.7 Biyolojik Ön İşlem Metodu	25
4.3 Literatürde Mikrodalga ile Yapılan Çalışmalar	26
5. MATERYAL VE METOT	28
5.1 Kullanılan Materyaller ve Kimyasal Maddeler	28
5.1.1 Materyal	28
5.1.2 Kimyasal Maddeler	28
5.1.3 Kullanılan Cihazlar	28

5.2	Yöntem	29
5.2.1	Nem Tayini	29
5.2.2	Kül Tayini	29
5.2.3	Mikrodalga Ön İşlemi	30
5.2.4	Fenol- Sülfürik Asit Yöntemiyle Toplam Şeker Ölçümü	31
5.2.5	Lignin Tayini	32
5.2.6	FTIR	32
5.2.7	XRD	33
5.2.8	SEM	33
6.	DENEYSEL BULGULAR	34
6.1	Mikrodalga Ön İşleminin Toplam Şekere Etkisi	34
6.1.1	Dane Boyutu Etkisi	34
6.1.2	Mikrodalga Ön İşleminde Dane Boyutu Etkisi	35
6.1.3	Mikrodalga Gücü Etkisi	36
6.1.4	Mikrodalga Süresinin Etkisi	37
6.2	Mikrodalga/kimyasal Ön İşlemin Toplam Şekere Etkisi	38
6.2.1	En Uygun Kimyasalın Belirlenmesi	38
6.2.2	Mikrodalga Katı-Sıvı Oranı Etkisi	40
6.2.3	% NaOH Etkisi	41
6.3	SEM Görüntülemeleri	42
6.4	X-Ray Difraksiyon (XRD) Taramaları	44
6.5	FTIR Spektrumu Taramaları	48
7.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	51
8.	ÖNERİLER	53
	KAYNAKLAR DİZİNİ	54
	ÖZGEÇMİŞ	56

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

UV	Ultraviyole
MR	Mikrodalga Radyasyonu
MD	Mikrodalga
XRD	X-Ray Difraksiyonu
SEM	Scanning Electron Microscope

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Biyokütle kaynakları	5
2.2 Selüloz zincirinin yapısı	7
2.3 Arabinoksilannın yapısı	8
2.4 Hemiselülozun bazı bileşenleri	9
2.5 Monolignollerin yapısı	10
2.6 Lignin basitleştirilmiş yapısı	10
4.1 Lignoselülozik yapıya ön işlemin etkisi	12
4.2 Elektromanyetik spektrum	16
4.3 Magnetronun şematik gösterimi	17
4.4 Mikrodalga fırını	18
4.5 Mikrodalga ışınlamada polar moleküllerin ve iyonların tepkisi	20
5.1 Mikrodalga fırının şematik görüntüsü	30
5.2 Fenol – Sülfürik Asit Yöntemi kalibrasyon grafiği	31
6.1 Toplam şeker miktarının 3 dane boyutuna göre değişimi (1:30 saf su)	35
6.2 Toplam şekerin MD ön işlemi ile arpa samanı boyutlarına göre zamanla değişimi (200W, 1:30)	36
6.3 MD gücünün toplam şeker oluşumuna etkisi (1:10)	37
6.4 MD süresine göre toplam şeker değişimi (w/v 1:30)	38
6.5 Farklı kimyasal çözeltilerle birlikte mikrodalga ön işleminin toplam şeker etkisi (300 Watt, 2.5 dk, 1:30)	39
6.6 % 3 NaOH'in MD süresinin değişiminin toplam şeker miktarına etkisi (200 Watt, 1:30)	39
6.7 MD ön işleminde (200 Watt, 10 dakika) saf su ve %1 NaOH miktarının toplam şeker dönüşüme etkisi	40
6.8 MD ön işleminde NaOH yüzde miktarlarına göre toplam şekerdeki değişim (200 Watt, 10 dakika, 1:10)	41
6.9 MD ön işleminde (200 Watt, 10 dakika) %1 - %3 NaOH miktarlarının toplam şeker etkisi	42

6.10 Farklı şartlarda işlem görmüş talaşların SEM görüntüleri (a) İşlem görmemiş talaş, (b) 200W 2.5 dk 1:30 saf su	43
6.11 Farklı şartlarda işlem görmüş talaşların SEM görüntüleri (a) 200W 10 dk 1:30 saf su, (b) 200W 2,5 dk 1:30 %3 NaOH	43
6.12 İşlem görmemiş talaş	44
6.13 MD ön işlemi görmüş talaş (200W, 2.5 dk, 1:30 Saf Su)	44
6.14 MD ön işlemi görmüş talaş (200W, 10 dk, 1:30 Saf Su)	45
6.15 MD ön işlemi görmüş talaş (200W, 2.5 dk, 1:30 %3 NaOH)	45
6.16 MD ön işlemi görmüş talaş (200W, 10 dk, %3 NaOH, 1:30)	45
6.17 MD ön işlemi görmüş talaş (200W, 2.5 dk, %2.5 H ₂ O ₂ , 1:30)	46
6.18 MD ön işlemi görmüş talaş (200W, 10 dk, %2.5 H ₂ O ₂ , 1:30)	46
6.19 MD ön işlemi görmüş talaş (200W, 2.5 dk, %3 H ₂ SO ₄ , 1:30)	46
6.20 MD ön işlem görmüş talaş (200W, 10 dk, %3 H ₂ SO ₄ , 1:30)	47
6.21 İşlem görmemiş (< 0.4 mm) ham talaş numunesi	48
6.22 1:30 saf su ön işlemsiz talaş numunesi	49
6.23 200 W 2.5 dk MD 1:30 %3 NaOH eklenmiş talaş numunesi	49
6.24 200W MD 10 dk reaksiyon süresi 1:30 % 3 NaOH eklenmiş talaş numunesi	50
6.25 200W MD 10 dk reaksiyon süresinde 1:30 %3 H ₂ SO ₄ eklenmiş talaş numunesi	50

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Tarımsal biyokütle atıklarının temel bileşenleri	6
4.1 Fiziksel Ön İşlem Metotları	14
4.2 Kimyasal ve Fizikokimyasal Ön İşlem Metotları	24
4.3 Biyolojik Ön İşlem Metodu	26
6.1 İşlem görmemiş arpa sapının başlangıç değerleri	34
6.2 Arpa sapı samanı hemiselülozlarının FTIR spektrumu pik aralıkları	48

1. GİRİŞ

Sanayileşen dünyanın ve artan nüfusun beraberinde getirdiği sorunlardan bir tanesi de enerjidir. Artan enerji ihtiyacı diğer taraftan tükenen yer kürenin enerji rezervleri insanoğlunu başka enerji kaynaklarına yönlendirmektedir. Bu enerji kaynaklarının başında yenilenebilir enerji gelmektedir. Yenilenebilir enerji; hem enerji ihtiyacını karşılaması hem de temiz bir enerji kaynağı olması sebebiyle dünyadaki önemi her geçen gün artmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynakları başlıca; güneş, rüzgâr, biyokütle, biyoyakıtlar, jeotermal, hidrolik vb kaynaklardır.

Biyokütleden enerji yanında, mobilya, kağıt, yalıtım maddesi yapımı gibi daha bir çok alanda yararlanılmaktadır. Enerji olarak kullanılmasında ise, katı, sıvı ve gaz yakıtlar elde etmek için çeşitli teknolojiler kullanılmaktadır. Biyoetanol, biyogaz, biyodizel gibi yakıtların yanı sıra, yine biyokütleden elde edilen, gübre, hidrojen, metan ve odun briketi gibi daha birçok yakıt türü saymak mümkündür.

Halen elde edilmekte olan biyokütle enerjisinin; % 64'ü orman bakım ve üretim çalışmalarında ortaya çıkan ince çaplı materyaller, orman endüstrisinde oluşan talaş ve yongalar, kullanılmayan (hurda) odunlar olmak üzere, orman ve odun atıklarından, % 24'ü belediye katı atıklarından (çöplerden), % 5'i tarımsal bitki ve artıkları, sert meyve kabukları (zeytin çekirdeği ve posası, fındık v.b. kabukları) gibi tarımsal atıklardan, % 5'i ise deponi gazlardan üretilmektedir [Selman Karayılmazlar, 2011].

Türkiye enerji gereksiniminin yaklaşık % 80'nini petrol, doğal gaz ve kömür ithalatı ile karşılayan bir ülkedir. Bu ithalat için 2008 yılında 50 milyar USD ödenmiştir. Hava kirlenmesi ülkede önemli bir çevre sorunu oluşturmaktadır. Bu nedenlerle, yenilenebilir enerji kaynakları Türkiye'deki sürdürülebilir enerji gelişiminin sağlanması ve çevresel hava kirliliğinin azaltılmasında etkin olmaktadır.

Türkiye'nin coğrafi konumu, yenilenebilir enerji kaynaklarının çoğunu (güneş, rüzgar, biyokütle, jeotermal, su) yoğun olarak kullanabilme olanakları sağlamaktadır. Bu durum ve sınırlı fosil kaynaklarımız nedeniyle, fosil yakıtlardan yenilenebilir kaynaklara aşamalı olarak yönelmek Türkiye'nin enerji geleceği için ciddi bir seçenek olacaktır.

Türkiye; biyokütle materyal üretimi açısından, güneşlenme ve alan kullanılabilirliği, su kaynakları, iklim koşulları gibi özellikleri uygun olan bir ülkedir. Türkiye'de kültürel yetiştiriciliğe ve gıda üretimi dışında fotosentezle kazanılabilecek enerjiye bağlı olarak biyokütle enerjisi brüt potansiyeli teorik olarak 135-150 milyon TEP/yıl kadar hesaplanmakla birlikte, kayıplar düşüldükten sonra net değerin 90 milyon TEP/yıl olacağı tahmin edilmektedir. Ancak, ülkenin tüm yetiştiricilik alanlarının yıl boyu yalnızca biyokütle yakıt üretim amacıyla kullanılması olası değildir. Olabilecek en üst düzeydeki yetiştiriciliğe göre teknik potansiyel 40 milyon TEP/yıl düzeyinde bulunmaktadır. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı verilerine göre toplam biyokütle potansiyeli 8,6 MTEP seviyesinde olup, bunun 6 MTEP kadarı ısınma amaçlı kullanılmakta ve 2009 yılı değerleriyle 63 MW işletme halinde, 24 MW da inşa halinde kurulu güç bulunmaktadır.

AB ülkelerinde biyokütle enerjisi ticareti çok büyük bir Pazar olarak ortaya çıkmaktadır. Günümüzde Avrupa Birliği kapsamında enerji tüketiminin % 2-3'ü biyokütleden karşılanmakta olup bazı AB ülkelerinde biyokütlenin payı % 10-22 düzeyine (Finlandiya % 22 ile dünya lideri olan ülke) bulunmaktadır. ABD, Kanada ve AB ülkeleri 2050'li yıllarda ülke enerji gereksinimlerinin % 25-50'sini biyokütleden sağlamak için ABD'de 100 milyon hektar, Kanada'da 40 milyon hektar ve AB ülkelerinde ise 20 milyon hektar alan modern enerji ormanlarının ve enerji bitkilerinin yetiştirilmesi için ayrılmıştır. 2020 yılında modern biyokütle enerji üretiminin ABD'de 235-410 MTEP, Almanya'da 11-21 MTEP, Japonya'da 9-12 MTEP olması planlanmıştır. Oysa, Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı'nın Türkiye için 2020 yılına kadar uzanan planlama ve projeksiyonlarında modern biyokütleye hiç yer verilmemektedir.

Bu çalışmada Türkiye’deki potansiyel de düşünülerek biyokütleden elde edilen enerji kaynakları üzerinde durulmuştur. Biyokütle enerjisinin kaynaklarına örnek olarak; ağaçlar, mısır, buğday, arpa gibi özel olarak yetiştirilen tarımsal bitkilerin otları, yosunlar, evlerden atılan meyve ve sebze atığı gibi tüm organik çöpler, hayvan dışkıların, gübre ve sanayi atıkları sayılabilir.

Lignoselülozik biyokütlenin yapısındaki ligninden dolayı biyoenerji eldesinde yeterli verim alınamamaktadır. Verimin artırılması için biyokütle bazı ön işlemlerden geçirilmelidir. Lignoselülozik atıkların parçalanmasında kullanılan ön işlemler, atıkların reaksiyona girebilecek yüzey alanının artırılmasını ve ayrıca selülozun kristalize yapısının bozulmasını sağlarlar. Bu işlemlerin esas amacı, tarımsal atığın biyoetenole veya biyogaz ürününe dönüşüm verimini arttırmaktır.

Tarımsal bitkilerin otları selüloz, hemiselüloz, nişasta gibi karbon bakımından zengin maddeleri içerdiklerinden dolayı bu çalışmada daha çok tarımsal atık üzerinde duruldu. Enerji verimliliğini arttırmak için tarımsal atıkların karbon bileşiklerinin ortaya çıkarılması gerekir. Ön işlem olarak; fiziksel yöntemler (öğütme, hidrotermal, mikrodalga), kimyasal yöntemler (asit, alkali, solventler, ozon), fizikokimyasal yöntemler (buharla kırma, amonyak lifleri ile kırma) gibi prosesler uygulanmaktadır.

Çalışmada, Türkiye’nin tarım arazisi ve üretim miktarlarını göz önüne alındığında arpa üretim miktarıyla ikinci sırada yer almaktadır. Üretimi bu kadar fazla olan bir tahılın atığı da fazla olacağından bu çalışmada lignoselülozik biyokütle olarak arpa samanı seçilmiştir.

Mikrodalga ışıınımı ile kısa sürede yüksek sıcaklıklara ulaşılması ve kimyasal çözeltiler eklenerek ışıınım etkisinin artması nedeniyle mikrodalga ön işleminin diğer ön işlemlere göre ekonomik olabileceği düşünülerek seçilmiştir.

Bu çalışmada arpa samanından enerji elde etme aşamasına geçmeden önce arpa samanında bazı ön işlemler yapıldı. Mikrodalga ve mikrodalga/kimyasal ön işlemlerle arpa samanındaki şekere dönüşüm verimliliği esas alınmıştır. Mikrodalga ön işleminde, mikrodalga gücü (100W, 200W, 300W, 500W, 600W, 800W, 900W), dane çapı (0.4 mm, 0.4-0.6 mm, 0.6-1 mm), kimyasal çözeltiler (%1-%3-%5 NaOH, %2.5 H₂O₂, %1-%2-%3 H₂SO₄) uygulamalarında toplam şekere dönüşüm değerleri izlenmiştir. Ayrıca SEM, XRD ve FTIR taramalarıyla arpa samanındaki yapısal değişim belirlenmeye çalışılmıştır.

2. BİYOKÜTLE

Yeşil bitkilerin fotosentez yoluyla güneş enerjisini kimyasal enerjiye dönüştürerek depolaması sonucu meydana gelen biyolojik kütleler ve buna bağlı olarak oluşan organik madde kaynakları biyokütleleri oluşturmaktadır (Şekil 2.1). Her türlü bitkisel ve hayvansal organik maddeye biyokütle denilmektedir. [Usal, 1988]

Biyokütle kaynaklarını aşağıdaki gibi 4 grupta sınıflandırabiliriz.

- Hayvansal atıklar: Hayvanların yaşamsal faaliyetleri çıkan atıklar, hayvanların kesilmesi işlemlerinde oluşan iç organ vb atıklar örnek olarak verilebilir.
- Bitkisel atıklar: Tarım, orman ve diğer bitkisel oluşumların bulunduğu alanlarda işleme sonucu meydana gelen atıkları içermektedir. Bu atık türleri genelde; sap, saman, budama, kabuk, yaprak gibi atıklardan oluşur.
- Şehirsal atıklar: Evsel çöpler, atık su arıtma çamurları, sokak süprüntüleri gibi insan kaynaklı atıklar bu gruba girmektedir.
- Endüstriyel atıklar: Tarımsal ve orman ürünlerinin işlenmesi sonucu ortaya çıkan atıkları içermektedir.



Şekil 2.1 Biyokütle kaynakları ¹

¹ Kaynak: <http://www.marmore.com.tr/kutuphane-yenilenebilir-enerji-ve-biyokutle>

2.1 Lignoselülozik Yapısı

Lignoselülozik biyokütle temel olarak bir kompleks bir yapı içinde birbirine bağlı selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluşmaktadır. Lignoselülozik malzemeler ise; çeşitli tarımsal atıkları (samanlar, kabuklar, saplar, gövdeler) kışın yapraklarını döken bitkileri ve kozalaklı ağaçları, kağıt endüstrisinin atıklarını ve otsu enerji bitkilerini kapsamaktadır. Lignoselülozik yapıyı tarif edecek olursak; lignin ile çevrili, çapraz bağlanmış hemiselülozun içine gömülü selülozlardan oluşmaktadır. Bu bileşenlerin miktarları lignoselülozik biyokütlenin türüne göre değişir. Bu materyallerde en büyük bileşen selülozdur. Bunu hemiselüloz ve lignin takip eder. Bu bileşenlerin miktarları lignoselülozik biyokütlenin türüne göre değişir (Tablo 2.1). Örneğin dallı darı otu, % 30-35 selüloz, % 20-30 hemiselüloz ve % 20-25 lignin içerir [Keshwani, 2009].

Bu yapıların dizilimi bitkinin yapısının sağlamlığını etkiler. Özellikle lignin yapı bitki gövdesini çevreleyerek bitkinin ayakta durmasına ve dış etmenlere karşı bitkiyi sağlamlaştırmaya yardımcı olur.

Tablo 2.1 Tarımsal biyokütle atıklarının temel bileşenleri

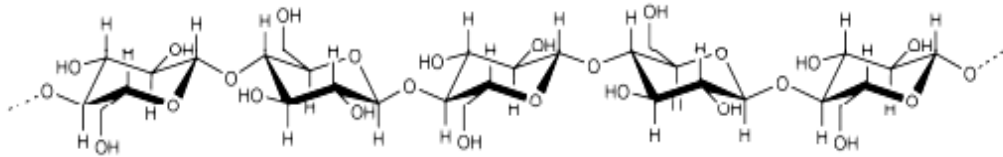
Lignoselülozik Atık	Selüloz (wt %)	Hemiselüloz (wt %)	Lignin (wt %)
Arpa samanı	33,8	21,9	13,8
Mısır koçanı	33,7	31,9	6,1
Mısır sapı	35,0	16,8	7,0
Pamuk sapı	58,5	14,4	21,5
Yulaf samanı	39,4	27,1	17,5
Pirinç samanı	36,2	19,0	9,9
Çavdar samanı	37,6	30,5	19,0
Soya sapı	34,5	24,8	19,8
Şeker kamışı Küspesi	40,0	27,0	10,0
Ayçiçeği sapı	42,1	29,7	13,4
Buğday samanı	32,9	24,0	8,9

[Teixeira, 2010]

2.2 Selüloz

Selüloz karbon içeriği bakımından biyokütlede önemli bir yer tutmaktadır. Selüloz β -1,4 glikozidik bağlar tarafından bağlanmış D-glikoz alt birimleri içermektedir. [Dinçtürk, 2007]. Komşu glikoz birimlerinin hidroksil grupları ve hidrojen atomu içeren molekül-arası ve molekül-içi hidrojen bağları ile etkileşiminde selüloz zincirleri sıralı bir doğrusallıkla birbirine bağlanır. Selüloz liflerinin bu kristal yapısı hidrolizlenmesinde büyük bir engeldir [Keshwani, 2009]. Şekil 2.2’de görüldüğü gibi; selüloz, selüloz lifleri veya selüloz demetleri denen paketli yapıdan meydana gelmiştir. Bu selüloz lifler çoğunlukla bağımsız ve zayıf hidrojen bağları ile bağlıdırlar. Ayrıca selüloz da nişasta gibi $(C_6H_{10}O_5)_x$ genel formülüne sahip bir polisakkarittir.

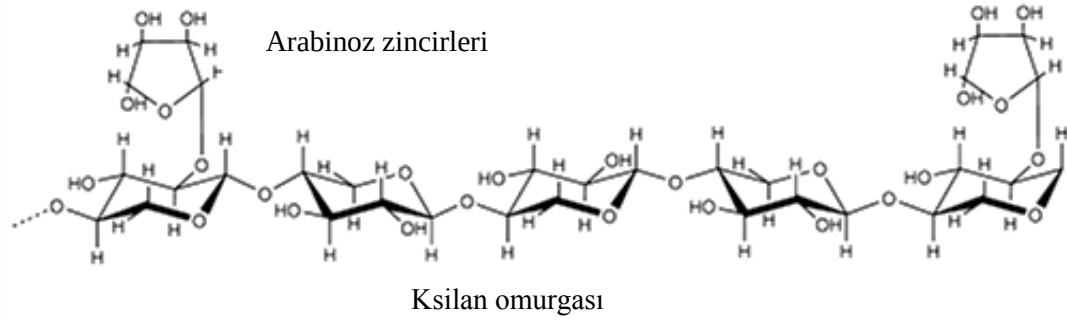
Doğada bulunan organik maddelerin en bol bulunanı olan selüloz, diğer polisakkaritlerle ve özellikle yaşlanmış bitkilerde karbonhidrat olmayan maddelerde, kitin maddeleriyle birlikte sertleşmiş olarak bulunur. Selüloz bunun yanında bitki ve ağaçlarda hücre çeperlerinin ve baklagil tohumlarının, meyvelerin dış kabuklarının büyük kısmını oluşturur. Pamuk ve iyi süzgeç kağıdı hemen hemen saf selülozdur. Saf selüloz mikroskop altında ipliksi bileşim ve polarize ışıktaki çift kırılma gösterir. Suda hiçbir şekilde çözünmez. Sülfat asidinde %72, klorür asidinde %40 ve fosfat asidinde %85 çözünür [Okkay, 2007].



Şekil 2.2 Selüloz zincirinin yapısı
[Keshwani, 2009]

2.3 Hemiselüloz

Selülozun aksine hemiselüloz, ksiloz ve arabinoz gibi 5 karbonlu şekerler ile galaktoz ve mannoz gibi 6 karbonlu şekerlerden oluşan heteropolimer bir yapıdır (Şekil 2.4). Selülozik yapı tüm biyokütleler için aynıdır. Ama hemiselülozun yapısı ve dizilimi değişkendir. Çoğu bitkisel materyalin 1/3 ile 1/4'ü hemiselülozlardan oluşur. Bu miktar bitki türüne göre değişebilir. Örneğin; dallı darı otunda 2 çeşit hemiselüloz bulunur. Ana hemiselüloz yapı, ksilan iskeletine arabinoz yan zincirlerine β -1,4-bağlı D-ksiloz birimlerinden oluşan arabinoksilan yapısıdır (Şekil 2.3).

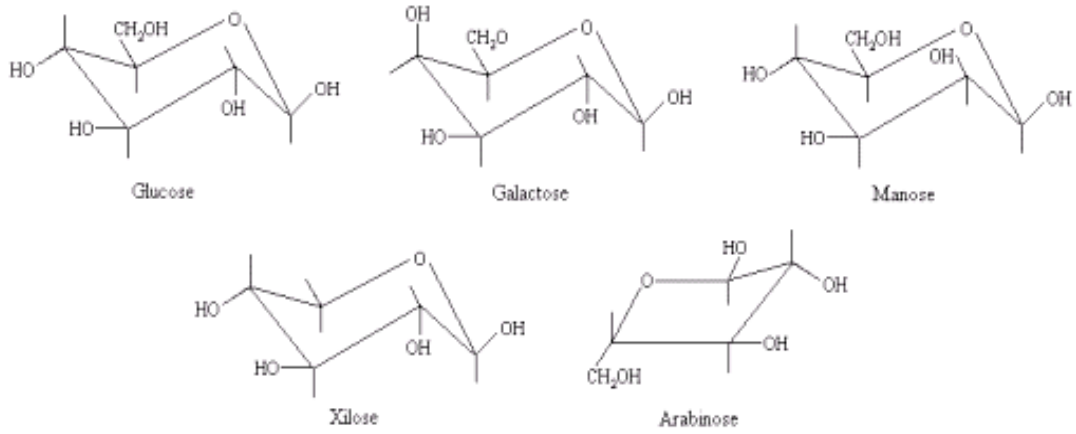


Şekil 2.3 Arabinoksilanın yapısı
[Keshwani, 2009]

Hemiselülozlar kara bitkilerinin hücre çeperlerinde selülozla birlikte bulunan polisakkaritlerdir. Suda çözünmezler fakat seyreltik alkalilerle özütlenebilir ve seyreltik asitlerle bileşeni olan şekere hidrolizlenebilirler [Okkay, 2007].

Hemiselüloz, selülozdan daha düşük molekül ağırlığına sahiptir. Ayrıca kolayca hidrolizlenebilen farklı şekerlerin, yatay olarak dizilmiş halkaları ve uzantılarından oluşmuştur. Hemiselüloz, lignin ve selüloz lifleri arasında bir bağlantı görevi görür ve selüloz-hemiselüloz-lignin ağı kurarak daha sert bir yapı oluşturur.

Hemiselülozlar farklı şeker guruplarından oluşmaları, düşük polimerizasyon dereceleri, dallanmışlıkları, kristal olmayışları, hidroksil gruplarının çokluğu gibi özellikleri ile selülozlardan farklıdırlar [Dinçtürk, 2007].

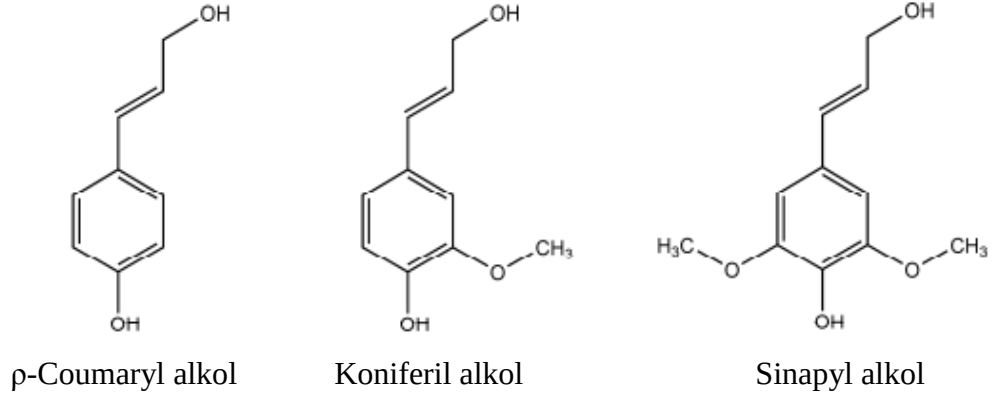


Şekil 2.4 Hemiselülozun bazı bileşenleri
[Dinçtürk, 2007]

2.4 Lignin

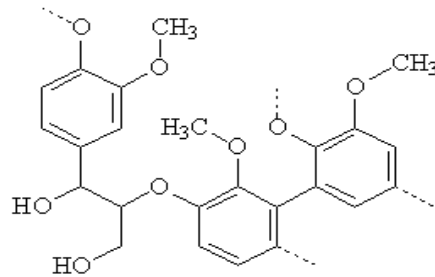
Lignin, selüloz ve hemiselülozdan sonra doğada en çok bulunan polimerdir. Ligninin kendine ait bir hücre duvarı bulunur. Lignin amorf ve heteropolimer yapıdan meydana gelir. Ligninin esas görevi bitki gövdesine dayanıklılık sağlamak, mikrobiyal ve oksidatif durumlara direnç göstermektir [Hendriks and Zeeman, 2009].

Hemiselüloz ve selülozun aksine ligninin yapısını tarif etmek güçtür. Lignin üç farklı fenolik asitlerden oluşan (p-coumaryl alkol, koniferil alkol and sinapyl alkol) karmaşık bir yapıya sahiptir (Şekil 2.5). Bu fenolik asitlere monolignoller denir ve bunların oranları lignoselülozik malzemeye göre değişiklik gösterir. Örneğin dallı darı otunda bu üç monolignoller eşit miktarda bulunurlar. Lignin bu kadar kompleks yapıda olmasının sebebi çok sayıdaki karbon-karbon bağları ve eter bağları arasındaki dimerlerin, trimerlerin ve tetramerlerin rastgele oluşturduğu bağlardır [Keshwani, 2009]. Karbon-karbon bağları, ligninin sağlam ve dış etkilere dayanıklı yapısının başlıca etkenidir.



Şekil 2.5 Monolignollerin yapısı

Odunun kuru maddesinin %20-30 unu oluşturur. Ligninin elementer analizinde yaklaşık olarak %61-65 Karbon, %5-6 Hidrojen ve kalanı Oksijen olarak bulunmaktadır[Okkay, 2007]. Her ne kadar selüloz ve lignin selülozlu maddelerin asıl bileşenlerinden de olsalar bunların kimyasal özellikleri oldukça farklıdır. Lignin karmaşık bir yapıya sahip, polisakkarit olmayan, hidroksil ve metoksil gruplarını içeren polimer bir maddedir (Şekil 2.6). Daha çok yakıt olarak kullanılır.



Şekil 2.6 Lignin basitleştirilmiş yapısı

3. Türkiye’de Arpa Üretimi

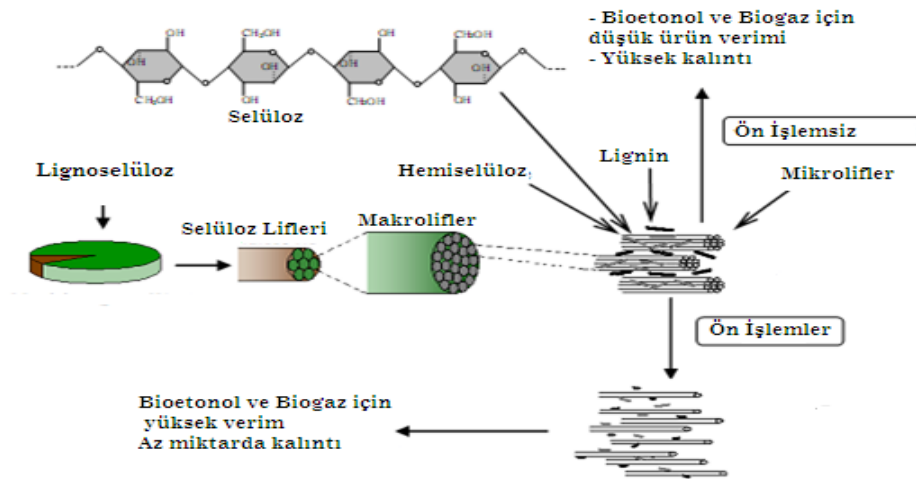
Arpa tek yıllık bir uzun gün bitkisidir. Dane yapısında % 9 - 13 ham protein, % 67 kadarda karbonhidrat bulunur. Arpa, Türkiye’de hububat ürünleri arasında ekiliş alanı bakımından buğdaydan sonra gelen üründür, hububat ekim alanı içerisinde yaklaşık olarak %26’lık bir paya sahiptir [Bulut, 2006]. Buğday gibi Türkiye’nin tüm bölgelerinde yetiştirilmektedir. İklim, sulama, toprağın özelliklerine göre yıllık üretim miktarında değişimler olmaktadır (Tablo 3.1). Birim alandan alınan ürün miktarı bakımından buğdaya göre biraz daha avantajlı bir üründür. Türkiye’de üretilen arpanın tamamına yakını yurtiçinde tüketilmektedir. Tüketimin bir kısmı hayvan beslemede kullanılmaktadır, arpa tüketiminin bir kısmı ise bira sanayinde kullanılmaktadır.

Tablo 3.1 Yıllara göre arpa üretimi (Kaynak: TÜİK)

Dönem	Arpa Üretimi(Ton)
2011 (I. Dönem)	7 600 000
2010	7 240 000
2009	7 300 000
2008	5 923 000
2007	7 306 800
2006	9 551 000
2005	9 500 000
2004	9 000 000
2003	8 100 000
2002	8 300 000
2001	7 500 000
2000	8 000 000

4. Lignoselülozik Yapının Parçalanmasında Ön İşlemler

Lignoselülozik yapının parçalanmasında kullanılan ön işlemler, ulaşılabilir yüzey alanı arttırılmasını, selülozun sahip olduğu kristalize yapısının bozulmasına yardımcı olur. Bu işlemlerin amacı, tarımsal atığın biyoetenole veya biyogaz ürününe dönüşüm verimini arttırmaktır (Şekil 4.1). Lignoselülozik biyokütle biyoetanöl üretim potansiyeli tam olarak ortaya çıkarmak için önce ele alınması gereken çeşitli aşamalar vardır. Nişasta yapısının aksine, lignoselülozların sahip olduğu karbonhidratlar enzimatik hidroliz için kolay erişilebilir değildir. Bu nedenle, ilk aşamada lignoselülozik biyokütlenin bu kararlılığı ön işlemlerle yok edilerek femente edilebilen şeker miktarını arttırmak gerekir.



Şekil 4.1 Lignoselülozik yapıya ön işlemin etkisi
[Taherzadeh and Karimi, 2008]

Yukarıda anlatılan olayların gerçekleşebilmesi için yapılan ön işlem yöntemleri; fiziksel ön işlemler, fizikokimyasal ön işlemler ve biyolojik ön işlemler olmak üzere 3 ana başlıkta toparlanabilir.

4.1 Fiziksel Ön İşlem Metotları

4.1.1 Öğütme

Öğütme ön işlemi, lignoselülozik ürünün daha ufak parçalarına dönüşmesini, kristal yapının bozulmasını ve selüloz tarafından daha kolay parçalanabilir hale dönüştürmeye yardımcı olur. Öğütme ve boyut küçültme diğer işlemlerden önce de uygulanabilir (enzim hidrolizi, seyreltik asit, basınçlı buhar ve amonyak işlemleri gibi).

Öğütme işlemlerinden askıda öğütme, lifleştirme ve çözme ıslak malzeme için; değirmen dövme işlemleri genellikle kuru malzeme için uygundur. Enzim hidrolizi için yapılan bir çalışmada 53 - 75 µm boyutundaki mısır koçanı 425 - 710 µm boyutundaki mısır koçanından 1.5 kat daha verimli olmuştur [Zeng *et al.*, 2007].

4.1.2 Işınım

Işınım ön işlemi ile (gamma ışını, mikrodalga, elektron demeti) lignoselülozik malzemelerin enzim hidrolizi verimini artırır. Öğütme işleminde olduğu gibi ışınlama işlemi ile beraber diğer yöntemleri beraber kullanmak son ürün oluşma miktarını artırır. Yüksek miktarda (100W ve üzeri) ışınlama maruz bırakılan lignoselülozik malzemelerin oligosakkarit ve glikoz halkalarının bozulduğu gözlemlenmiştir [Kumakura and Kaetsu, 1983].

Tablo 4.1 Fiziksel Ön İşlem Metotları

Proses	İncelenen Uygulama	Biyokütledeki Olası Değişim	Açıklamalar
Öğütme: - Bilyeli - Çift Merdaneli - Dövme - Askıda	Etanol	- Por boyutu ve yüzey alanında artış - Selüloz Kristallenmesinde düşüş - Polimerize olma oranında azalma	- Bu metotların çoğu yüksek enerji gerektirir - Bu metotlar lignini yok edemez - Endüstriyel uygulamalarda tercih edilmez - Kimyasal kullanmaya gerek yoktur
Işınım: - Gama Işını - Elektron Demeti - Mikrodalga	Etanol ve Biyogaz		
Diğer: - Hidrotermal - Yüksek Basıncılı Buhar - Genleştirme - Püskürtme - Piroliz	Etanol ve Biyogaz		

[Taherzadeh and Karimi, 2008]

4.2 Kimyasal ve Fizikokimyasal Ön İşlem Metotları

4.2.1 Buharlı Patlatma

Buharlı patlatmada, basınç aniden düşer ve ürünler patlayıcı bir basınç azalmasına maruz kalırlar. Buharlı patlatma, yüksek basınçta ve buna bağlı olarak yüksek sıcaklıkta (160 - 260°C) birkaç saniyeden (30 sn) birkaç dakikaya (20 dk.) kadar kullanılmaktadır. Yapılan bir çalışmada kavak biyokütlesine buharlı patlatma ön işlemleri sıvı formda 210 °C ‘de 4 dakika uygulanmış ve sonucunda selüloz giderimi % 95 üstü, yaklaşık %60 enzim hidrolizi verimi ve %41 ksiloz giderimi gözlemlenmiştir [Negro *et al.*, 2003].

4.2.2 SO₂ ile Buharlı Patlatma

Buharlı ön işleme SO₂ eklenerek çalışılabilir. Buradaki amaç; kimyasal ilavesiyle selüloz ve hemiselülozun parçalanma verimini arttırmaktır. Bu işlem; %1-4 SO₂ (w/w substrat), yüksek sıcaklıkta (örneğin 160 – 230 °C’de) ve 10 dakika uygulanabilir. Eklund ve arkadaşlarının yürüttüğü çalışmada söğüt biyokütlesine %1 SO₂ ya da %1 H₂SO₄ eklenerek 200 °C’de ön işlem görmüştür. En yüksek verim %1 SO₂ ve 200 °C şartlarında sağlanmıştır. Çalışmada % 95 glukoz verimi elde edilmiştir [Alizadeh *et al.*, 2005; Eklund *et al.*, 1995].

4.2.3 AFEX

AFEX alkali fiziko-kimyasal ön işlemlerden biridir. Bu işlemde ürün 30 dakika boyunca yüksek sıcaklıktaki (90-100 °C) amonyağa maruz kalmaktadır. Ardından basınç aniden düşürülür. AFEX parametresine etki eden parametreler, amonyak miktarı, sıcaklık, eklenen su miktarı, basınç düşmesi, zaman ve işlem sayısıdır. Switchgrass bitkisinde yapılan bir çalışmada, ön işlemin şartları 100 °C, 1 kg kuru maddeye 1 kg amonyak ve 5 dakikalık işlem süresi olarak belirlenmiştir [Alizadeh *et al.*, 2005].

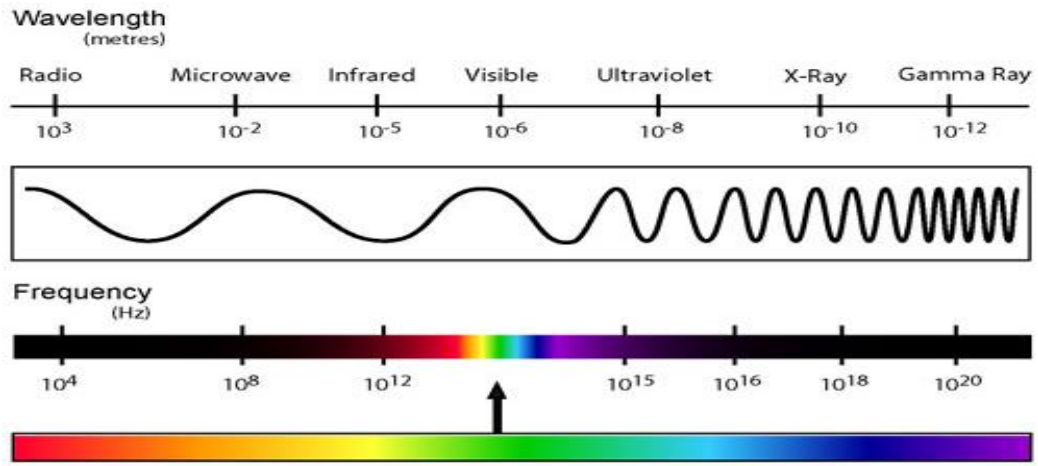
4.2.4 Akışkan Sıcak Su

Su yüksek basınç altında biyokütlenin içine nüfuz eder böylelikle selüloz suya karışır ve hemiselüloz tamamen, ligninin ise bir kısmı giderilir. En büyük avantajı kimyasal ilavesine ve korozyona dayanıklı hidroliz reaktörlerine ihtiyaç yoktur. Diğer bir avantajı ise hammaddenin yüksek enerji gerektiren boyut küçültme işlemine ihtiyaç yoktur. Örneğin; işlenmemiş mısır liflerindeki ksilanın % 75’i 160 °C’de 20 dakika çözünür. Daha yüksek sıcaklıklarda (220 °C) ve 2 dakika işlem süresinde hemiselüloz tamamen, ligninin ise bir kısmı çözünür. Her iki işlemde de kimyasal kullanılmamıştır.

4.2.5 Mikrodalga Ön İşlemi:

4.2.5.1 Mikrodalğanın Tanımı

Mikrodalga, radyo frekansı ile kızılötesi spektrumun arasında yer alır. Bu bölge 300 MHz ile 30 GHz arasına tekabül eder (Şekil 4.2). Fakat bu frekans aralığının büyük bir kısmı RADAR yayınları ve telekomünikasyon için kullanılır. Paraziti önlemek için, en evsel ve endüstriyel mikrodalga sistemleri 900 MHz veya 2.45 GHz 'da çalışır. Diğer elektromanyetik dalgalarda olduğu gibi dalga ve parçacık özelliğine sahiptirler.



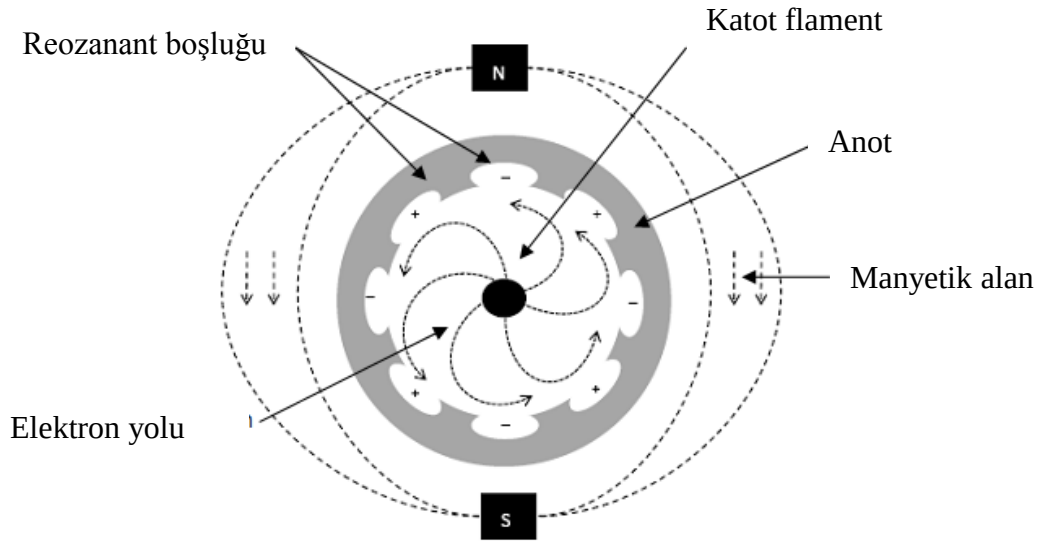
Şekil 4.2 Elektromanyetik spektrum ²

4.2.5.2 Mikrodalğanın Çalışma Prensibi

Mikrodalgalar elektronik devrelerde elektronların hızlandırılmaları ile elde edilir. Yüksek güçteki mikrodalgalar vakum tüpleri ile üretilmektedir. Elektronik devrelerde, elektrik enerjisinin elektromanyetik ışıma dönüşüm veriminin yüksek olması ve bu devrelerin kolay kontrol edilebilmesi nedeniyle, mikrodalga ısıtma uygulamalarında magnetron veya klystron sürekli mikrodalga üreticisi olarak kullanılırlar.

²Kaynak:<http://www.itusozluk.com/img.php/420aba3d8e513c8f3c9df67134825baa10280/elektromanyetik+spektrum>

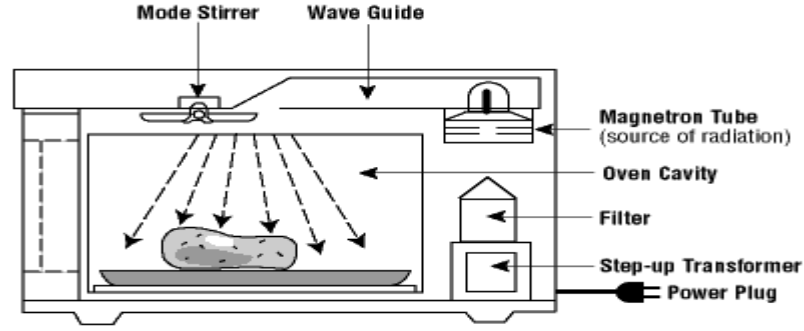
Çoğu mikrodalga sistemlerinin merkezinde mikrodalga ışınlamayı oluşturmaktan sorumlu magnetron adı verilen bir aygıt bulunur (Şekil 4.3). Doğru akım kullanarak, elektronları serbest bırakmak için katottaki filament ısıtılıp anot etrafında dairesel bir hareket izlemesi sağlanır. Normal şartlarda elektronlar anot üzerinde düz bir hat izlerler. Fakat magnetron katot filamente paralel kalıcı bir manyetik alan meydana getirir. Bu nedenle elektronlar Lorentz kuvvetiyle ve spiral bir yörünge çizerek hızlıca anota giderler. Anot, LC devrelerinin bulunduğu rezonant denilen kanallardan oluşmaktadır [Keshwani, 2009].



Şekil 4.3 Magnetronun şematik gösterimi

[Keshwani, 2009]

Her bir kanalın bitişiğinde zıt yüklü elektromanyetik alana göre boyutlandırılır. Elektronlar bu boşluklardan dönüşümlü olarak geçerek hızlanırlar veya yavaşlarlar. Bunlar olurken elektronlar boşluklarda enerjilerini boşaltarak elektromanyetik alanı güçlendirirler. Elektromanyetik dalgalar mikrodalga ışınlamayı Şekil 3.4'te görüldüğü gibi oluşturarak sisteme yollanır.



Şekil 4.4 Mikrodalga fırını³

Mikrodalgalar ürün tarafından absorbe edildiği zaman mikrodalga ışınının pozitif ve negatif merkezlerinin yön değiştirmelerine paralel olarak, üründe bulunan polar moleküller yön değiştirirler. Saniyede milyonlarca kez oluşan bu hareket sonucu moleküler sürtünme ısısı açığa çıkar ve madde ısınır. Yani mikrodalga enerjinin ısı enerjisine dönüşümü bu dalgaların bazı mikroskobik emme sistemleri tarafından emilmesi ve daha sonra emici madde moleküllerinin ısı titreşimlerine değişimi şeklindedir. Sanayi alanında kullanımına örnek olarak:

- Kimyasal reaksiyonların hızlandırılması
- Tekstilde boyanmış çilelerin kurutulması
- Yağlı ısıtma sistemleri
- Selülozik atıkların işlenmesi
- Kağıt ve karton üretiminde kurutma işlemleri
- Seramik ve porselen kurutma ve sinterleme işlemleri
- Ahşapta oluşan mantarların yok edilmesi
- Plastik ve kauçuk kurutulması vulkanizasyon

gösterilebilir.

³ Kaynak: <http://www.patentmuzesi.com/patent/mikrodalga-firin>

4.2.5.3 Mikrodalga Işınımının Etkisi

2.45 GHz hızında Planck yasası uygulanırsa, mikrodalga fotonların taşıdığı enerji sadece mol başına yaklaşık 1 joule olduğu görülmektedir [Keshwani, 2009]. Bu enerji malzemede kimyasal aktiviteyi tetiklemek için çok düşüktür. Bu nedenle sadece mikrodalga ışınlımlı malzemede herhangi bir işe yarar tepkime elde edilemez. Fakat materyal, iyon veya polar moleküller içeriyorsa mikrodalga ışınlımlı maruz kaldığında kimyasal, fiziksel ve biyolojik prosesleri hızlandırabilir.

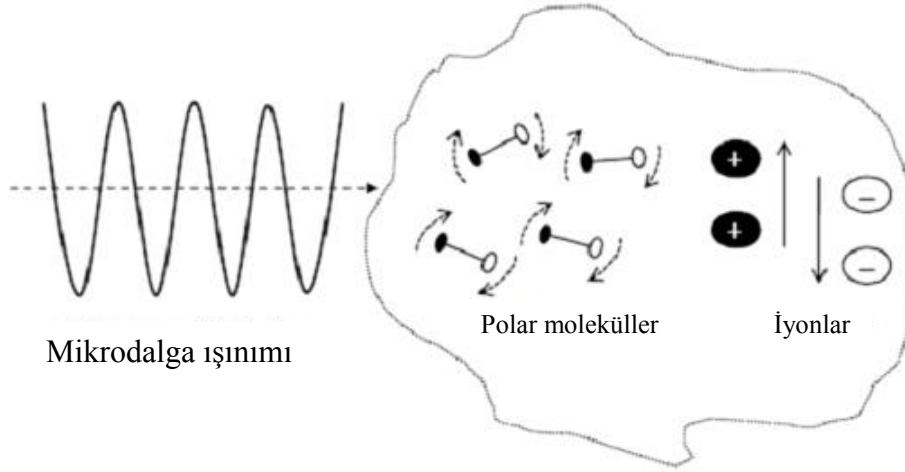
Mikrodalga tabanlı teknolojilerin avantajları; işlem sırasında enerji ihtiyacının az olması, işlemi istediğimiz an durdurup başlatılabilmesi ve düzensiz veya seçici olarak işletilebilmesi olarak sıralanabilir. Mikrodalga ışınlımlı ile ilişkili olarak kurutma, ısıtma, pişirme, sterilizasyon ve mikrodalga destekli kimya gibi sayısız alanda kullanılabilir.

Bu mevcut uygulamalara göre lignoselülozik malzemelere mikrodalga destekli bir ön işlem uygulanması mantıklıdır. Mikrodalga ışınlımlı ile herhangi bir materyalin etkileşimi materyalin dielektrik özelliğine bağlıdır. Dielektrik sabiti, materyalin manyetik enerji tutma kapasitesini, dielektrik kayıp faktörü ise materyalin maruz kaldığı manyetik enerjinin ne kadarının ısı enerjisine dönüştüğünü hesaplamak için kullanılır. Kayıp tanjantı ise dielektrik sabiti ile dielektrik kayıp katsayısı arasındaki oran mikrodalga ışınlımlı materyaldeki toplam verimini tanımlamak için kullanılır.

Genel olarak, bir sistemin dielektrik özelliği sistemdeki polar ve iyonik türlerin türlerine ve sayılarına bağlıdır. Her polar moleköl sahip olduğu dipol momentine göre mikrodalga ışınlımlı farklı tepki verecektir. Bunun sonucunda mikrodalga ışınlımlı termal etkili veya termal etki olmadan fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemlerde kullanılabilir olduğunu gösterir.

4.2.5.3.1 Mikrodalga'nın Termal Etki

Termal etkinin dayanağı, mikrodalga frekansında elektromanyetik alan tarafından üretilen elektrik alanda polar moleküller farklı yönlerde hareket ederek ısı oluşturmaktadır. Bu etki mikrodalga ışıınımı uygulanmış bütün işlemlerde gözlemlenmiştir.



Şekil 4.5 Mikrodalga ışıınımında polar moleküllerin ve iyonların tepkisi

[Keshwani, 2009]

Polar moleküllerin harici bir elektromanyetik alana göre kendilerini düzene sokması önemsizdir. Ancak mikrodalga ışıınımı dalgalı etkisiyle oluşan elektrik alanda polar moleküller kendilerini düzene sokmak için hızlı şekilde titrerler (Şekil 3.5). Bu titreşim polar moleküller arasında ve çevrelerini saran moleküller arasında sürtünmeye neden olur ve sistem ısınır. Bu olay mikrodalga frekansında elektrik alanda polar moleküllerde tepkime süresi çok hızlı bir şekilde oluşur. Daha yüksek frekansta polar moleküller yön değiştirmeye hızlı bir şekilde tepki veremezler. Bu yüzden sistemde titreşim ve ısınma gerçekleşmez. Düşük frekanslarda polar moleküller daha yavaş hareket edecekleri için az bir enerji oluşumu olacaktır.

Termal etkinin diğer bir kaynağı ise iyonik iletimdir. Bir sıvı mikrodalga ışıınımına maruz kaldığında, çözünmüş iyonik türler elektrik alanı değişen yönü ile

ileri geri hareket edecektir. Bu gerçekleşirken, bu iyonlar sıvıda birbirlerine ve diğer bileşenler ile çarpışır. Meydana gelen çarpışmalarda sistem ısı üretir.

4.2.5.3.2 Mikrodalga'nın Termal Olmayan Etkisi

Termal olmayan etkiler ilk araştırmacılar tarafından mikrodalga destekli hidroliz ve esterleşme reaksiyonlarında belirli oranda gelişmeler olduğu gözlemlenmiştir. Ancak ısı olmayan etkiler bu alandaki araştırmacılar arasında tartışma konusudur. Termal etkiler gibi termal olmayan etkiler de elektromanyetik alanda polar molekül ve iyonik özelliklerle açıklanabilir. Arrhenius frekans faktörü (A) artış denklemi (Denklem 4.1) mikrodalga radyasyonun neden olduğu düşünülen termal etkisi olmayana önemli bir örnektir.

$$k = A. \exp \left(\frac{-E_a}{RT} \right) \quad \text{Denklem (4.1)}$$

Frekans faktörü, bir sistem içerisindeki moleküllerin çarpışma olasılığını temsil etmektedir ve bu yüzden kimyasal reaksiyon hızına bağlıdır. Mikrodalga'nın etkisiyle oluşan titreşimler sırasında, polar moleküller büyüklük ve dağılımına göre birbiriyle çarpışırlar. İyonik parçaların hareketlerinden oluşan bu çarpışmalar sırasında oluşan frekans faktörüne ve reaksiyon hızlarına artan yönde katkıda bulunurlar.

Diğer bir termal olmayan etki de elektrostatik enerjinin neden olduğu aktivasyon enerjisiyi düşürmektedir. Mikrodalga ışıınının birçok etkisinin bağların titreşimi ve iyonların hareketlerinin ilişkilerinden bu yana enerji stabilizasyon kavramı mantık dışı olmaktadır. Bu yüzden, çok tartışılan termal olmayan etkiye bir örnektir. Bu tip etkiyle temel durumdan polariteye geçen reaksiyonların artışı ile ilgilidir. Bu etki için ayrı ayrı tüm polar moleküller elektrik alanının genel yönünde hizalanır gibi polar moleküller içeren herhangi bir sistem için bir ölçüde stabilize olmasıdır. Eğer bir reaksiyon sisteminin geçiş hali temel halden daha polar ise, mikrodalga ışıının sonrası temel durumdan daha da stabil hale sokacaktır. Bu hallerin

reaksiyonu için belli bir aktivasyon enerjisi olduğundan, eşit olmayan bir stabilizasyon durumunda aktivasyon enerjisi düşer.

4.2.5.4 Mikrodalga ve Kimyasal Ön İşlemlerin Beraber Kullanılması

Mikrodalga/ kimyasal ön işlemler, reaksiyonu hızlandırma olarak geleneksel ısıtmalı kimyasal ön işlemlere göre daha etkin olduğu gözlemlenmiştir. Pirinç sapında yapılan bir çalışmada mikrodalga/alkali, mikrodalga/asit/alkali ve mikrodalga/asit/alkali/H₂O₂ işlemleri denenmiştir. Çalışmaya göre; ksiloz, mikrodalga/alkali ön işlemi sırasında giderilememiş fakat mikrodalga/asit/alkali ve mikrodalga/asit/alkali/H₂O₂ işlemlerinde ksilozun kristalleşmesine yardımcı olduğu gözlemlenmiştir. Yapılan deneylerde glikozun hidrolize olmasında en iyi verimin mikrodalga/asit/alkali/H₂O₂ ön işleminde olduğu gözlemlenmiştir [Taherzadeh and Karimi, 2008].

4.2.6 Kimyasal Ön İşlemler

4.2.6.1 Alkali Hidroliz

Alkali hidrolizi, lignini ve hemiselülozun bir kısmını gidermek için NaOH, Ca(OH)₂ (kireç) veya amonyak kimyasal çözeltilere ihtiyaç duyar. Örnek olarak; soya fasulyesi samanı amonyak çözeltisi (%10) içinde oda sıcaklığında 24 saat bekletildikten sonra hemiselülozun ve ligninin miktarlarında sırasıyla %41.45 ve %30.16 azalma gözlenmiştir.

4.2.6.2 Alkali Peroksit

Alkali peroksit metodu biyokütle ön işlemlerinde kullanılan etkili yöntemlerden biridir. Bu yöntemde lignoselülozik ürünler oda sıcaklığında 6-24 saat

süreyle H_2O_2 içeren ve pH'ı 11-12 (NaOH ile) olarak ayarlanmış çözelti içinde bekletilir. *Saha ve Cotta* alkali peroksit işlemini kullanarak buğday sapından enzim kullanılarak %97 verimle fermante edilebilir şeker üretilbileceğini göstermiştir [Saha and Cotta, 2006].

Başka bir çalışmada pirinç gövdesi alkali peroksit çözeltisi uygulanmış (%7.5 H_2O_2 , v/v; pH 11.5; 35°C; 24 saat) enzimatik hidroliz sonucunda %96 şeker dönüşümü gerçekleşmiştir [Saha and Cotta, 2007].

4.2.6.3 Organosolv Prosesi

Bu proseste lignoselülozik ürün organik sıvı ve suyla karıştırılır, ısıtılır. Isıtma işlemi sırasında lignin ve hemiselülozun bir kısmı selülozu katı fazda bırakarak çözünür. Birçok organik ya da metanol, etanol, acetone, etilen glikol ve tetrahidrofurfuril alkol içeren sulu solvent karışımlarından, enzim hidrolizine hazır olması için ligninin çözmesi ve selülozu gidermesi sağlanabilir. Araque ve arkadaşları organosolv ön işlemi için aseton – su yöntemini (195 °C, 5 dakika, pH 2.0, and 1:1 oranında su aseton) kullanmışlardır. Çalışmada %99.5 oranında en yüksek etanol üretimi gerçekleşmiş. [Bjerre *et al.*, 1996]

4.2.6.4 Sulu Oksitleme

Bu proseste ürün, 120°C üzeri sıcaklıkta su – hava veya su - oksijen ile 30 dakika işleme tabii tutulur. Bu proseste sıcaklık, tepkime süresi ve oksijenin basıncı önemli parametrelerdir. Bu proses hemiselülozdan ve ligninden selülozu ayırmak için kullanılan etkili bir metottur.

Bjerre ve arkadaşları, sulu oksitleme ve alkalın hidrolizi buğday samanı ön işlemleri için birleştirmişler. Bu çalışmada hızlı ve yüksek miktarda (%85) selüloz ve hemiselüloz dönüşümü sağlanmış.

4.2.6.5 Ozonlama

Bu yöntem selülozun ve hemiselülozun ayrışmasını sağlayan bir ön işlemdir. Proses genellikle oda sıcaklığında yürütülür, inhibitör bileşiklerin oluşmasına yol açmaz. Fakat fazla miktarda ozon ihtiyacı olduğundan pahalı bir metottur. Ozonlamada önemli olan parametreler; nem içeriği, pH, tane boyutu, gaz akışındaki ozon konsantrasyonudur.

4.2.6.6 Asit Hidrolizi

Asit hidrolizi ön işlemleri, yüksek sıcaklık düşük asit konsantrasyonunda veya düşük sıcaklık yüksek asit konsantrasyonunda çalışmaya izin verir. Konsantre asit düşük sıcaklık (40°C) ön işlemleri yüksek sıcaklık düşük asit konsantrasyonu işlemine göre belirgin bir avantaja sahiptir. Fakat yüksek asit konsantrasyonu (%30-70) zararlı ve aşındırıcı etkiye sahiptir. Emmel ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, okaliptüs 0.087 ve 0.175% (w/w) H₂SO₄ emdirilmiş ve 200-210°C de 2-5 dakika işleme tabii tutulmuş. Hemiselüloz giderimi için en ideal şartlar 210 °C'de 2 dakika iken daha düşük ön işlem sıcaklığında 200 °C de yeterli olmuş ve enzimatik hidroliz ile en yüksek selüloz dönüşümü (%90) gözlemlenmiştir.

Tablo 4.2 Kimyasal ve Fizikokimyasal Ön İşlem Metotları

Proses	İncelenen Uygulama	Biyokütlerdeki Olası Değişim	Açıklamalar
Patlatma: - Buhar - AFEX - CO ₂ - SO ₂	Etanol ve Biyogaz	-Erişilebilir yüzey alanında artış - Ligninin bir kısmı veya tamamının yok olması	- Bu metotlar endüstriyel uygulamalar için en etkili ve umut verici aşamaları içerir
Alkali: - Sodyum hidroksit	Etanol ve Biyogaz	- Selülozun kristalleşmesinde	- Giderim oranı

- Amonyak - Amonyum Sülfid		azalma - Polimerizasyon derecesinde azalma - Hemiselülozların tamamının veya bir kısmının parçalanması	genellikle yüksek - Genellikle sert şartlar gerektirir - Kimyasal gereksimini vardır
Asit: - Sülfirik Asit - Hidroklorik asit - Fosforik asit	Etanol ve Biyogaz		
Gaz: - Klordioksit - Azotdioksit - Kükürtdioksit	Etanol ve Biyogaz		
Oksitleyici ajanlar: - Hidrojen Peroksit - Sulu Oksidasyon - Ozon	Etanol ve Biyogaz		
Solvent Lignin ekstraksiyonu: - Etanol-Su - Benzen-Su - Etilen glikol - Butanol Su	Etanol		

[Taherzadeh and Karimi, 2008]

4.2.7 Biyolojik Ön İşlem Metodu

Ön işlem için uygulanan mikroorganizmalar, liginin ve hemiselülozu ayrıştırırken, selülozun mikroorganizma saldırılarına karşı direnci olduğundan çok az bir kısmı ayrışır. Çeşitli mantarlar, örneğin kahverengi, beyaz ve yumuşak çürükçül küf mantarları, bu amaç için kullanılmıştır. Beyaz-küf mantarları lignoselüloziklerin biyolojik ön işlemi için en etkili mikroorganizmalar arasında yer almaktadır.

Taniguchi ve ark. (2005), çeltik sapı üzerinde dört beyaz çürükçül mantarının (Phanerochaete chrysosporium, Trametes versicolor, Ceriporiopsis subvermispora ve Pleurotus ostreatus) biyolojik etkilerini enzimatik hidrolizle birlikte ortamın bileşimindeki kantitatif ve yapısal değişimlerini değerlendirmişlerdir. Diğer funguslara oranla Pleurotus ostreatus seçici olarak çeltik sapının hemiselüloz ve selüloz miktarından daha çok lignin bölümünü parçalamıştır.

Tablo 4.3 Biyolojik Ön İşlem Metodu

Proses	İncelenen Uygulama	Biyokütlerdeki Olası Değişim	Açıklamalar
Mantar ve Aktinomisetler	Etanol ve Biyogaz	- Delignifikasyon - Selülozun polimerizasyon derecesinde azalma - Hemiselülozda kısmi hidroliz	-Düşük enerji gereksinimi - Hayır kimyasal gereklilik - Hafif çevre koşulları - Çok düşük tedavi oranı - Ticari uygulamalar için uygun değildir

[Taherzadeh and Karimi, 2008]

4.3 Literatürde Mikrodalga ile Yapılan Çalışmalar

Deepak R. Keshwani ve arkadaşlarının (2009) ince dallı otta (switchgrass) ve kısa boylu kıyı bitkisi (bermudagrass) yaptıkları çalışmayı 250 watt gücünde 5 ile 20 dakika arasında, 5 gram 2 mm boyuttaki talaş numunesiyle alkali ve asidik çözeltilerde gerçekleştirmişler. İnce dallı otta %89 glukoz, %63 ksiloz, kısa boylu kıyı bitkisinde % 87 glukoz, %57 ksiloz verimi elde etmişler. Sonuçlar alkali çözeltilerin dielektrik kaybı yaratması mikrodalga tabanlı ön işlemlerin potansiyel bir etkisinin olduğunu göstermektedir.

Xuebin Lu ve ark. (2011); Seyreltik sülfürik asit ön işleminde kolza samanının mikrodalga enerjisinin etanol üretimine verimliliği araştırılmış. Ekonomik ön işlem şartlarını bulmak için farklı mikrodalga güçlerinde ve katı yüklerinde çalışılmış. Katı yükleme ve uygulanan enerji sırasıyla %50 (w/w) ve 54 kJ (900 Watt, 1 dakika) sabitlendikten sonra, enzimatik hidroliz sonrası 1 gram glikoz ve fermantasyon sonrası 1 gram etanol üretmek için harcanan enerji sırasıyla 5.5 kJ ve 10.9 kJ en düşük enerjileri gözlemlenmişler. Genel olarak, 30 kJ civarı enerji ile 1 gram etanol üretilir bu nedenle ön işlem için harcanan enerji üretilen enerjinin % 35'i olduğunu bulmuşlar. Bu çalışmada ulaşılan, daha önce yapılan mikrodalga ön işlemlerin sonuçları ile karşılaştırıldığında, 1 g etanol üretimi için % 92.9 enerji tasarrufu sağlandığını görmüşler.

Jun Cheng ve ark. (2011); pirinç sapının şekere dönüşümünü arttırmak için mikrodalga alkali ön işlemi ile karanlık ve ışıklı ortam fermentasyonu birlikte kombine etmişler. En yüksek şeker verimi, 50 g/L pirinç samanı önce % 0.5 NaOH çözeltisi içinde 15 dakika 140°C’de mikrodalga ve sonra 96 saat boyunca enzimle hidroliz sonucunda 69.3 g/gTVS olarak elde etmişler. Pirinç sapı hidrojen üretimi için karanlık fermentasyonda anaerobik bakteriler tarafından hidrolize edildiği zaman, en yüksek hidrojen verimi 155 mL/g TVS olarak ölçmüşler.

Sung Ho Ha ve ark. (2011) selülozik malzemelerin yapısal özelliklerinin değişmesi ve enzim faaliyetlerinin yürütülebilmesi için gerekli bir basamak olduğunu düşünmüşler. Yeni bir ön işlem metodu olarak, iyonik sıvı ve mikrodalga ışıınımını kullanarak selülozun çözünmesini incelemişler. Mikrodalğanın tek başına işe yaramadığını içerisine eklenen iyonik sıvıların selülozun çözünürlüğünü inanılmaz derecede arttırdığını ve selülozun hidroliz olma derecesini yükselttiğini bulmuşlar. Pamuktaki selülozun enzimle parçalanabilme oranı iyonik sıvı ön işlemi ile 12 kat artmışken, iyonik sıvı ve 120°C’de mikrodalga ışıınımıyla 50 kat arttığı gözlemlenmiştir.

Parameswaran Binod ve ark. (2011) şeker kamışın küspesini lignoselülozik malzeme olarak seçmişler. Mikrodalga - asit, mikrodalga – alkali ve mikrodalga – asit – alkali gibi 3 farklı mikrodalga ön işlemini kullanarak enzimatik şekere dönüşüme ve ligninin parçalanmasına bakmışlar. Şeker kamışı küspesinin %1 NaOH, 4 dakika, 600 Watt’da işleme tabii tutulduktan sonra enzimatik hidroliz işlemiyle şekere dönüşüm 0.665 g/g kuru biyokütle olmuş. Alkali (%1 NaOH) – asit (%1 sülfürik asit) mikrodalga işleminden sonra enzimatik hidrolize tabii tutulduğunda şekere dönüşüm 0.83 g/g kuru biyokütle olarak artmıştır. 450 Watt, 5 dakika mikrodalga – alkali ön işlemiyle küspe içindeki ligninin %90’a yakınının ortadan kalktığını gözlemlenmiştir.

5. MATERİYAL VE METOT

5.1 Kullanılan Materyaller ve Kimyasal Maddeler

5.1.1 Materyal

Arpa sapsarı, Türkiye'nin tahıl ambarı olarak anılan İç Anadolu Bölgesi'nden temin edilmiştir. Toplanan arpa sapsarı; diğer otlardan, toprak ve taşlardan arındırıldı. Arpa sapsarı, evsel kullanım için tasarlanmış bir öğütücü yardımıyla 18 mesh (1.0 mm), 30 mesh (0.645 mm), 40 mesh (0.425 mm) boyutlarına öğütüldü.

5.1.2 Kimyasal Maddeler

Merck firmasından sülfürik asit (H_2SO_4 , % 96), potasyum hidroksit (KOH, %85 -100.5) , fenol ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$, %99), kuvars kumu (SiO_2), Sigma Aldrich firmasından glukoz ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, %99.5), potasyum iyodür (KI, %99-100.5) Riedel-de Haen firmasından sodyum hidroksit (NaOH , %99.75) kimyasalları tedarik edilmiştir. Çözelti hazırlama ve numune hazırlama işlemlerinde deiyonize saf su kullanılmıştır.

5.1.3 Kullanılan Cihazlar

- UV Spektrofotometre (Hach Lange DR 5000)
- Hassas Terazı (Denver Instrument)
- Etüv
- Kül Fırını
- Su Banyosu
- Mikrodalga Fırını (Milestone Ethos 1600)

- FT-IR Spektrometre (Perkin-Elmer Spectrum 100 Fourier Transform Infrared Spectrometer)
- SEM (Philips XL 30 SFEG)
- XRD (Rigaku 2200)

5.2 Yöntem

5.2.1 Nem Tayini

Türk Standartlarında (*TS 2471, 1976*), belirtilen nem tayini yöntemine göre talaş haline getirilen arpa saplarındaki nem miktarı hesaplandı. Önceden sabit tartıma getirilmiş cam petri kabının darası alındı. Petri kapı içine 1 gram arpa talaşı tartıldı. Sıcaklığı 105 °C'ye getirilmiş etüvde 1 saat bekletildi. 2 saat sonra arpa talaşı soğuması ve sabit tartıma gelmesi için desikatörde bekletildi. Soğuduktan sonra hassas terazide tartıldı.

$$\text{Nem(\%)} = \frac{\text{İlk Ağırlık} - \text{Son Ağırlık}}{\text{Numune Miktarı}} \times 100$$

İlk Ağırlık: Talaş + Petri Kabı

Son Ağırlık: Etüv sonrası Talaş + Petri Kabı

5.2.2 Kül Tayini

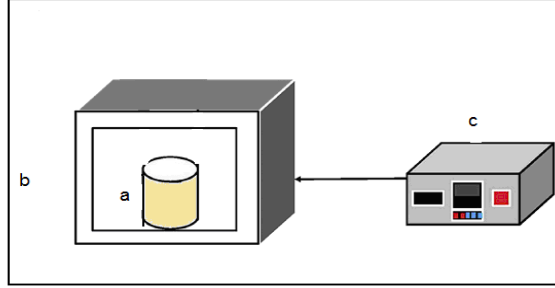
Selüloz ve Kağıt Endüstrisi Teknik Birliği'nce (TAPPI T 211 om-85) belirtilen yöntemine göre yapıldı. Önceden sabit tartıma getirilmiş porselen krozenin darası alındı. Kroze içine 1,5 gram arpa talaşı konuldu. Sıcaklığı 575 °C'ye ayarlanmış kül fırınında yavaş yavaş 3 saat yakıldı. 3 saat sonra arpa talaşı soğuması ve sabit tartıma gelmesi için desikatörde bekletildi. Soğuduktan sonra hassas terazide tartıldı.

$$\text{Kül}(\%) = \frac{\text{İlk Ağırlık} - \text{Son Ağırlık}}{\text{Numune Miktarı}} \times 100$$

İlk Ağırlık: Talaş + Kroze

Son Ağırlık: Etüv sonrası Talaş + Kroze

5.2.3 Mikrodalga Ön İşlemi



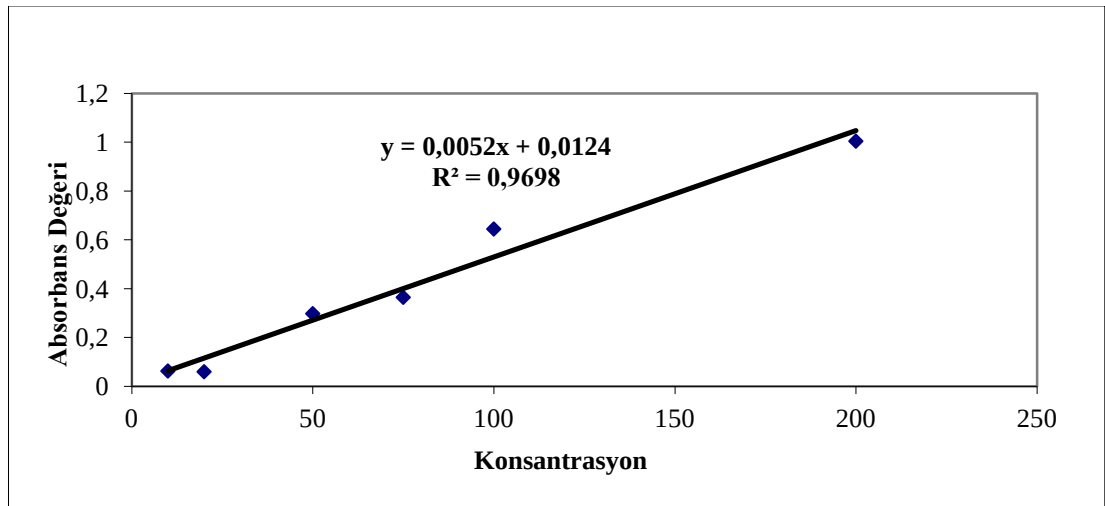
Şekil 5.1 Mikrodalga fırının şematik görüntüsü
(a: çözelti kabı, b: mikrodalga fırını, c: kontrol paneli)

Mikrodalga fırını çalışılacak güce ve zamana ayarlandı. Mikrodalga fırınına koymak üzere beher içine 1 gram tartılan arpa talaşına (w/v, 1/30) 30 mL çözelti eklendi. Talaş numuneleri çeşitli mikrodalga gücünde ve zamanda (100 watt, 200 Watt, 300 Watt, 500 Watt, 600 Watt 800 Watt, 900 Watt için 20, 15, 10, 5, 2.5, 0.5 dakikalarda) çalıştırıldı. Talaş numunelerine çözelti olarak %1-3-5 NaOH, %2.5 H₂O₂, %1-2-3 H₂SO₄ ve deiyonize su eklendi. Dane boyutu etkisini görmek için 0.4 mm'den küçük, 0.4-0.6 mm arası ve 0.6-1 mm arası dane boyutlarında çalışıldı. Mikrodalga sonrası çıkan talaş numuneleri beherde 200 mL deiyonize suyla, mavi çizgili filtre kağıdında süzüldü. Filtre kağıdı üzerinde kalan talaş numuneleri lignin tayininde kullanılmak üzere kurutulup falcon tüplere konuldu. Süzüntü kısımdaki sıvı numune fenol sülfürik asit yöntemine göre toplam şeker ölçümü için buzlukta (-16°C) saklandı.

5.2.4 Fenol- Sülfürik Asit Yöntemiyle Toplam Şeker Ölçümü

Mikrodalga sonrası süzülen talaş numunelerinin sıvı faza geçen toplam şeker miktarı belirlemek için fenol sülfürik asit yöntemi kullanıldı. 50 mL'lik balon jojeye sıvı fazdaki numunedan 1mL alınıp üzerine 1mL %5'lik fenol çözelti eklenip hemen ardından 5 mL %98'lik sülfürik asit eklendi. Balon jojenin kapağı hemen kapatılarak çalkalandı. Hazırlanan numuneler önce 10 dakika oda sıcaklığında, sonra 15-20 dakika 20°C'deki su banyosunda bekletildi. Kör numune için aynı işlemler deiyonize su ile tekrarlandı.

UV spektrofotometrenin ayarlanması: 500 ppm glikoz çözeltisi hazırlandı. Çözeltiden 1mL alınıp fenol sülfürik asit yöntemine göre hazırlandı. Cihaz tek dalga boyu 190-800 nm absorbans aralığına ayarlandı. Hazırlanan turuncu renkli çözelti kuvars küvete konularak UV taraması yapıldı. Ölçümün pik değeri 495 nm olarak ölçüldü. UV cihazı 490 nm'ye ayarlandı. 10 ppm, 20 ppm, 50 ppm, 75 ppm, 100 ppm, 200 ppm glikoz çözeltileri hazırlandı. Çözeltiler fenol sülfürik asit yöntemine göre hazırlandı. 490 nm'de tek dalga boyunda sırayla okundu. Oluşan kalibrasyon denkleminde göre numuneler ölçüldü. [DuBois *et al.*, 1956]



Şekil 5.2 Fenol – Sülfürik Asit Yöntemi kalibrasyon grafiği

5.2.5 Lignin Tayini

Mikrodalga sonrası kurutulup tüplerde saklanan talaş numunelerinden 1 gram tartılır. 100 mL'lik behere konulup üzerine 15 mL %72'lik sülfürik asit eklendi. 20 dakikada bir karıştırma yapılarak ağzı kapalı şekilde 20 °C'deki su banyosunda 2 saat bekletildi. Oluşan koyu renkli numune 1 L'lik şilifli balon içerisine alınarak asit oranı %3 olacak şekilde toplamda 560 mL deiyonize su ile beher iyice yıkanarak konuldu. Numune geri soğutuculu sistemle 4 saat kaynatma işlemine tabii tutuldu. Numune kaynatma işleminden sonra soğumaya bırakıldı. Soğuduktan sonra numune mavi çizgili filtre kağıdından süzüldü.

Filtre kağıdı üzerinde kalan kısım 500 mL deiyonize sıcak su ile yıkanarak gravimetrik olarak ölçülmek için 105°C etüvde kurutuldu (Asitte çözünemeyen lignin). Süzüntü kısım UV spektrofotometrede ölçmek için 500 mL'ye tamamlanarak 205 nm'de absorbansı okundu(Asitte çözünebilen lignin). Spektrofotometreyi sıfırlamak için %3'lük sülfürik asit kullanıldı.

$$\text{Asitte Çözünemeyen Lignin} = \frac{\text{İlk Ağırlık} - \text{Son Ağırlık}}{\text{Numune Miktarı}} \times 100$$

İlk Ağırlık: Talaş + Filtre Kağıdı Son Ağırlık: Talaş + Filtre Kağıdı (Etüv sonrası)

5.2.6 FTIR

FT-IR spektrumları ölçümü için, Perkin-Elmer Spectrum 100 FTIR marka spektrometre kullanıldı. Analizler oda sıcaklığında yürütüldü. Etüvde kurutulmuş arpa talaşı kullanıldı. Tarama aralığı 4000 - 650 cm⁻¹, 4 cm⁻¹ ayırma hassaslığı ve 0.5 cm/s tarama hızında çalışıldı.

5.2.7 XRD

X-Ray difraksiyon analizi kristal yapıların incelenmesinde kullanılan önemli bir tekniktir. Bilindiği gibi kristal maddeler keskin bir X-Ray kırınım desenleri vermesine rağmen, amorf malzemelerin keskin pikler olmaksızın oldukça geniş bir pik verirler. Bu çalışmada kırınım sonuçları, Rigaku 2200 model bilgisayar kontrollü CuK ışımaya sahip difraktometre kullanılarak elde edildi. Etüvde kurutulmuş arpa samanı talaşı kullanıldı. Tarama hızı $3^{\circ} \text{ dk}^{-1}$, çalışma adımı 0.02, $2\theta = 2^{\circ}$ - 50° aralığında çalışıldı.

5.2.8 SEM

Arpa samanı numunelerinin SEM görüntülemeleri Philips XL 30 SFEG marka elektron mikroskopuyla yapıldı. 100X, 200X, 500X ve 1000X yakınlaştırmalarda arpa samanı talaşında çekimler yapıldı.

6. DENEYSEL BULGULAR

İşlem görmemiş arpa sapı 0.4 mm altı, 0.4-0.6 mm ve 0.6-1 mm olmak üzere 3 farklı boyuta ayrıldı. Her boyutta işlem görmemiş arpa saplarının karakterizasyonu için toplam şeker, nem, kül, lignin içeriklerine bakıldı. Bulunan değerler aşağıdaki tabloda gösterilmiştir.

Tablo 6.1 İşlem görmemiş arpa sapının başlangıç değerleri

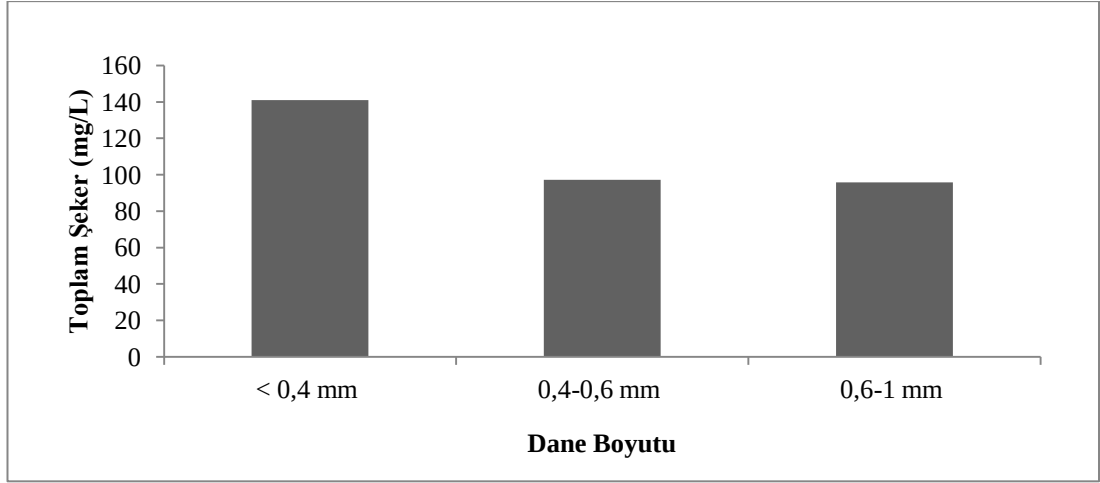
	<i>< 0.4 mm</i>	<i>0.4-0.6 mm</i>	<i>0.6-1 mm</i>
Parametre	Miktar	Miktar	Miktar
Toplam Şeker (mg/L)	140.98	97.26	95.85
Nem(%)	3.36	3.37	3.37
Kül(%)	8.33	8.4	8.4
Lignin(%)	83.59	84.66	89.1

Bulunan değerlere bakıldığında; arpa sapına sadece öğütme işlemi uygulandığında yaklaşık 50 mg/L'lik bir toplam şeker farkı ortaya çıktığı ve lignin yapının da fiziksel parçalanma ile bozunmaya uğradığı görülmüştür. Ancak toplam şeker miktarını arttırmak için daha fazla selülozik yapının parçalanması lazımdır. Bunun için de bazı ön işlemlere ihtiyaç vardır.

6.1 Mikrodalga Ön İşleminin Toplam Şekere Etkisi

6.1.1 Dane Boyutu Etkisi

Çalışmanın ilk aşamasında arpa samanının 0.4 mm altı, 0.4-0.6 mm ve 0.6-1 mm dane boyutları kullanılarak dane boyutu değişiminin toplam şekere etkisi incelenmiştir. Şekil 6.1'de görüldüğü gibi saman dane boyutu küçüldükçe lignoselülozik yapının dışına çıkan toplam şeker miktarının arttığı görülmüştür.

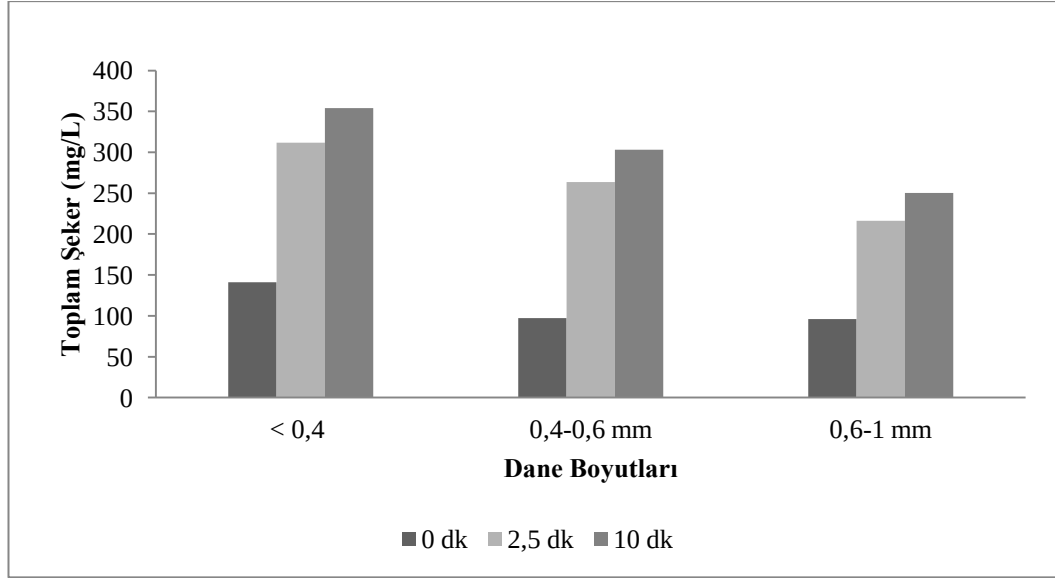


Şekil 6.1 Toplam şeker miktarının 3 dane boyutuna göre değişimi (1:30 saf su)

İşlem görmemiş arpa samanı talaşındaki toplam şeker (C_0) miktarları 0.4 mm'den küçük talaşta 140.98 mg/L, 0.4-0.6 mm dane boyutu aralığında 97.26 mg/L, 0.6-1.0 mm dane boyutu aralığında 95.85 mg/L olarak ölçüldü. Boyut küçültme de fiziksel ön işlem olduğundan dolayı arpa talaşı 0.6-1.0 mm dane boyutundan 0.4 mm dane boyutuna indirildiğinde şekere dönüşüm miktarında yaklaşık olarak %50'lik bir artış gözlemlenmiştir. Sonuç olarak; 0.4 mm dane boyutundan en iyi verim elde edilmiş ve daha sonraki deneysel çalışmalar bu dane boyutu esas alınarak devam edilmiştir.

6.1.2 Mikrodalga Ön İşleminde Dane Boyutu Etkisi

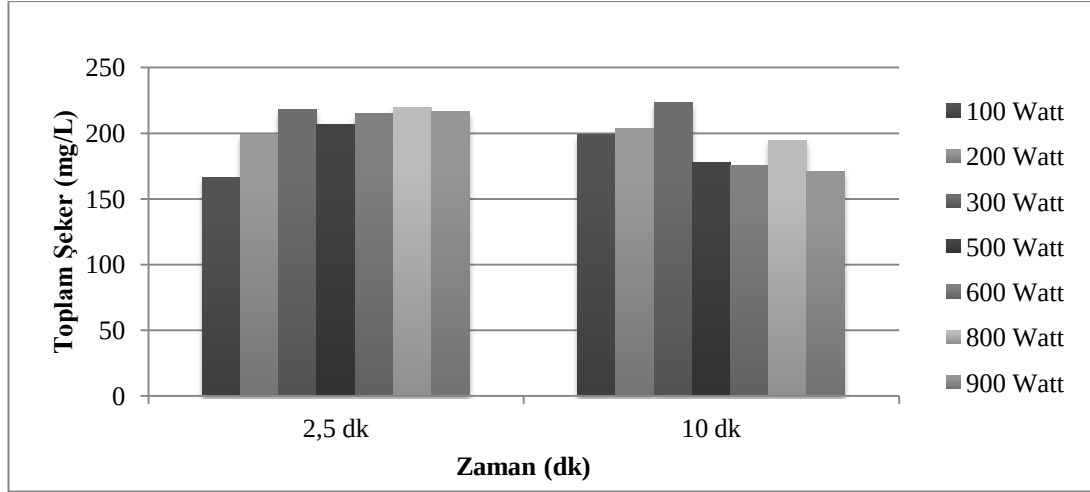
Herhangi bir işlem görmemiş farklı boyuttaki talaşlar ayrı ayrı saf su içerisinde 10 dakika bekletildi. Bu değerler 0 zamanındaki şeker konsantrasyonu (C_0) olarak kabul edildi. Diğer dane boyutu denemeleri, 200 Watt sabit güçte 2.5 dk ve 10 dk mikrodalga ışınlamaya maruz bırakılarak yapıldı. arpa talaşı ağırlığı/saf su (1:30) oranında kullanıldı. Şekil 6.2'de görüldüğü gibi toplam şeker salınım miktarları boyut ile ters orantılı olarak artmaktadır.



Şekil 6.2 Toplam şekerin MD ön işlemi ile arpa samanı boyutlarına göre zamanla değişimi (200W, 1:30)

6.1.3 Mikrodalga Gücü Etkisi

Mikrodalga'nın gücünün (MD) etkisini görmek için, 7 farklı MD gücünde 1:10 saf su ile 2.5 dk ve 10 dk sürelerde denemeler yapıldı. 100W mikrodalga gücünde oluşan toplam şeker miktarı 2.5 dk'da 166.49 mg/L iken aynı sürede 200W MD gücü verildiğinde toplam şeker miktarı artarak 199.36 mg/L olmuştur. 300W MD gücü verildiğinde ise daha artarak 218.16 mg/L olmuştur. Toplam şekerdeki bu artış 2.5 dk için 300W sonra MD gücünü 900W'a kadar çıkarmanın etki etmediği Şekil 6.3'te görülmüştür. 10 dk için; 100W mikrodalga gücünde oluşan toplam şeker miktarı 199.01 mg/L, 200W MD gücü verildiğinde toplam şeker miktarı 203.45 mg/L, 300W MD gücünde 223.04 mg/L olmuştur. 10 dk reaksiyon süresinden sonra 100-200-300W MD gücünde 2.5 dk'ya göre artma gözlemlenmiştir. Ancak 300W'tan sonra her iki reaksiyon sürelerinde fazla bir artış olmadığı hatta MD gücü arttıkça şeker miktarının artması düşünülürken 900W MD gücünde 10 dk süresinde 100W'tan daha da düşük olduğu görülmüştür.

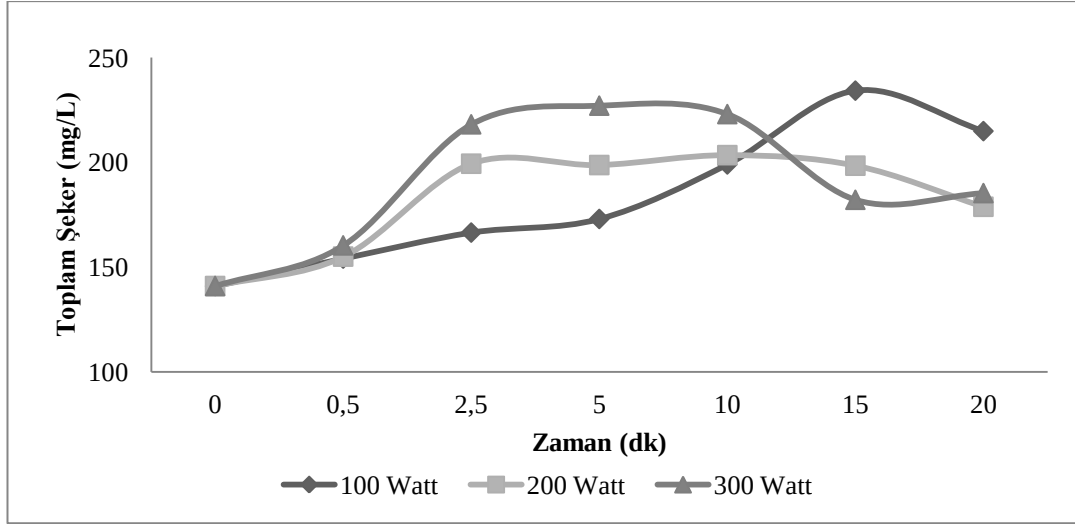


Şekil 6.3 MD gücünün toplam şeker oluşumuna etkisi (1:10)

MD gücü ve reaksiyon süresi arttıkça numunelerde buharlaşmadan dolayı kuruma meydana geldiği görüldü. Talaş numunelerinden suyun buharlaşması sonucu ortamdaki iyonların da etkisi kaybolmuştur. Bunun sonucunda MD işlevini yitirdiği düşünülmüştür.

6.1.4 Mikrodalga Süresinin Etkisi

Mikrodalga reaksiyon süresinin 20 dakikaya kadar farklı güçlerin de uygulanması sonucunda şekere dönüşümlerin nasıl değiştiği gözlenmiştir. Bu kısım deneylerde 3 farklı dalga gücünde (100 Watt – 200 Watt – 300 Watt) çalışmalar sürdürüldü. Talaşlar, 1:30 katı-sıvı oranında işlem gördü. 0, 0.5, 2.5, 5.0, 10.0, 15.0 ve 20.0 dakika sürelerinde kesintisiz mikrodalgaya maruz bırakılan numunelerde toplam şeker ölçümleri yapılmıştır. Şekil 6.4'te verilen grafikte görüldüğü gibi saf suya geçen şeker miktarının yüksek olduğu mikrodalga gücü 300 Watt olarak gözlemlendi. Reaksiyon süresi açısından 300 Watt, 2.5 dk, 5 dk ve 10. dakikada iyi sonuçlar vermiştir. Diğer tarafta ise 100 Watt, 15. ve 20. dk'da iyi sonuç verdiği görülmüştür. Ancak kısa sürede daha yüksek mikrodalga gücünde çalışılması için ekonomik olmasını sağlayacaktır. Devam eden çalışmalarda 200 Watt ve 300 Watt mikrodalga gücünde 2.5 ve 10 dk süreleri kullanılmıştır.



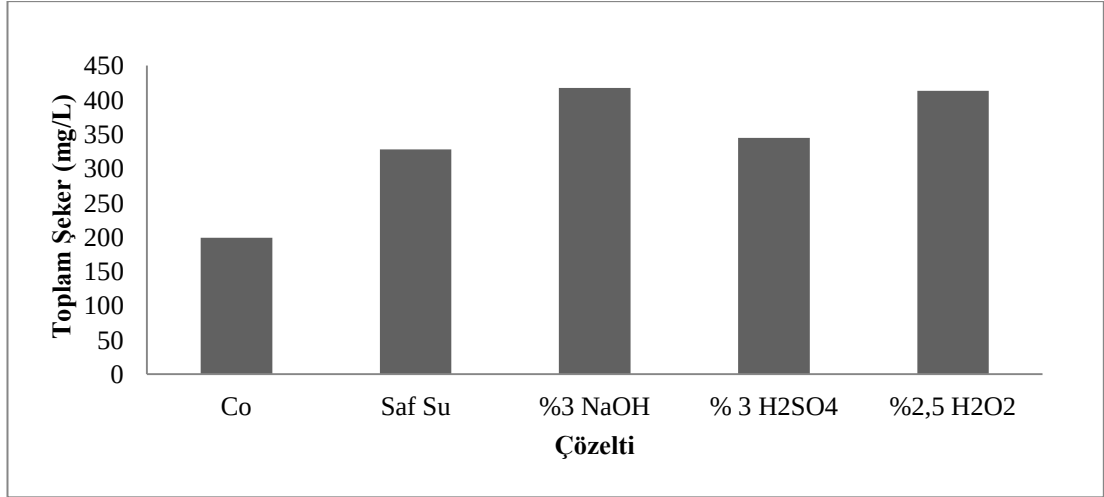
Şekil 6.4 MD süresine göre toplam şeker değişimi (w/v 1:30)

6.2 Mikrodalga/kimyasal Ön İşlemin Toplam Şekere Etkisi

Bu deneysel çalışma kademesinde NaOH, H₂SO₄ ve H₂O₂ kimyasalları kullanılarak arpa samanının lignoselülozik yapısının bozulmasının arttırılabilirliği ortama salınan toplam şeker ölçümleri yapılarak belirlenmeye çalışılmıştır.

6.2.1 En Uygun Kimyasalın Belirlenmesi

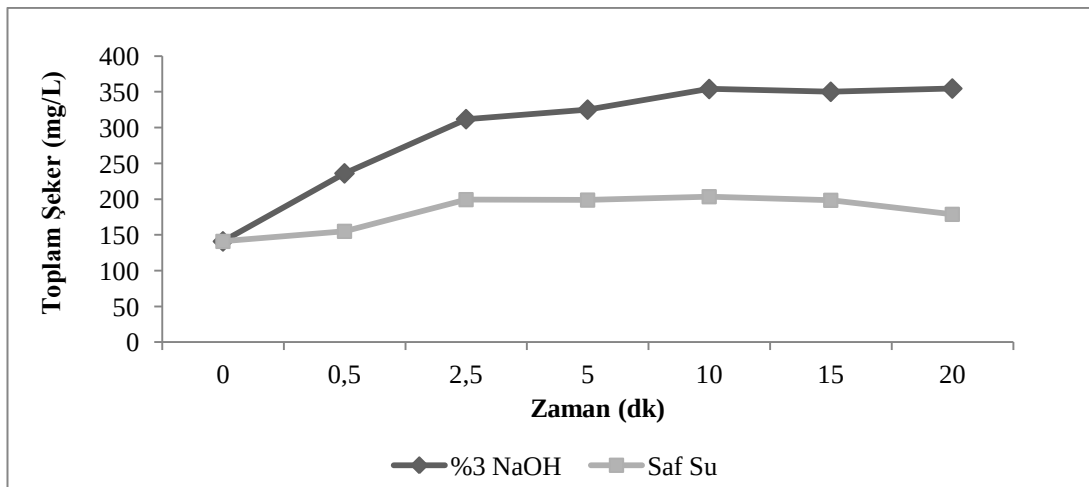
Saf su ile mikrodalga ile işlem gören arpa sapı samanlarında bir miktar şeker çıktığı gözlemlenmiştir. Bu bize sadece mikrodalga'nın bile tek başına iş görebileceğini göstermiştir. Bunun nedeni; suyun sahip olduğu H⁺ ve O⁻ kaynaklandığı literatür çalışmaları sırasında anlatılmıştır. İyon etkisini arttırmak için arpa saplarına daha fazla iyon olacak şekilde kimyasalların ilavesi yapılmıştır. Bu amaç için NaOH, H₂SO₄ ve H₂O₂ kimyasalları kullanılmıştır. Literatür araştırması sonucunda bu kimyasalların çözeltilerin yüzde yoğunlukları seçilmiştir.



Şekil 6.5 Farklı kimyasal çözeltilerle birlikte mikrodalga ön işleminin toplam şekere etkisi (300 Watt, 2.5 dk, 1:30)

Farklı kimyasalların toplam şeker dönüşümüne etkileri Şekil 6.5'teki gibi olmuştur. %3 NaOH eklenmiş numuneden en fazla toplam şeker elde edilmiştir.

Mikrodalga/saf su ve Mikrodalga/%3 NaOH ayrı ayrı uygulanmasında arpa samanındaki lignoselülozik yapının farklı sürelerde mikrodalga uygulanması ile toplam şeker ölçümlere dönüşüm incelenmiştir. Çözelti içerisindeki 0.4 mm boyutundan küçük arpa saplarına farklı sürelerde kesintisiz ve sabit güçte mikrodalga enerjisinin yarattığı elektromanyetik dalga sonucu iyon hareketleri ile daha fazla şekerin çözeltiye geçtiği Şekil 6.6'daki gibi gözlemlenmiştir.

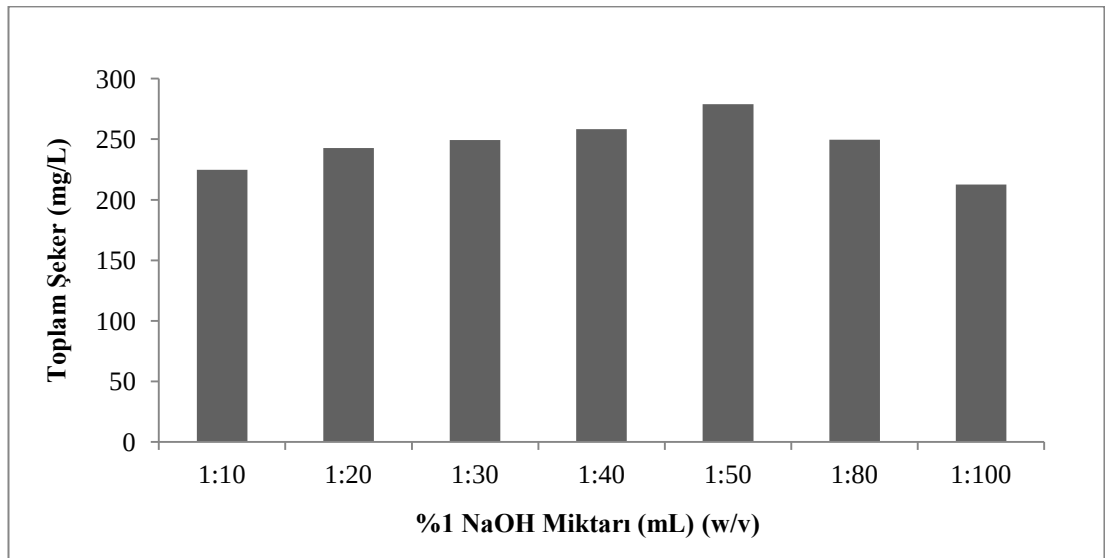


Şekil 6.6 % 3 NaOH'in MD süresinin değişiminin toplam şeker miktarına etkisi (200 Watt, 1:30)

0 anında saf su ve %3 NaOH eklenmiş arpa talaşı numunelerinde toplam şeker miktarları aynı seviyededir. Süre arttırtıkça her iki şartta da şeker miktarı artmakta ancak %3 NaOH eklenmiş arpa samanı talaşında toplam şeker miktarı en yüksek seviyeye ulaşmıştır. Saf su eklenmiş numuneler 10 dk'da en fazla 203.45 mg/L seviyesine ulaşabilirken, %3 NaOH eklenmiş numuneler 0-0.5 dk arasında 200 mg/L seviyesine ulaştığı görülmüştür (Şekil 6.6). %3 NaOH eklenmiş numuneler süre bakımından incelendiğinde 10 dk sürede maksimum seviyeye ulaştığı (354.1 mg/L) ve süreyi artırımı devam etse bile toplam şeker miktarında çok büyük bir değişiklik olmadığı görülmüştür.

6.2.2 Mikrodalga Katı-Sıvı Oranı Etkisi

Kullanılacak numune boyutu belirlenmesinin ardından ideal katı-sıvı oranı (w/v) bulmak için denemeler yapıldı. %1 NaOH ile yapılan deneylerde 1 birim katı numuneye sırasıyla 10, 20, 30, 40, 50, 80 ve 100 birim sıvı oranları uygulandı. 10 dakika ve 200 Watt mikrodalga gücünde katı-sıvı oranı etkisi incelendi.



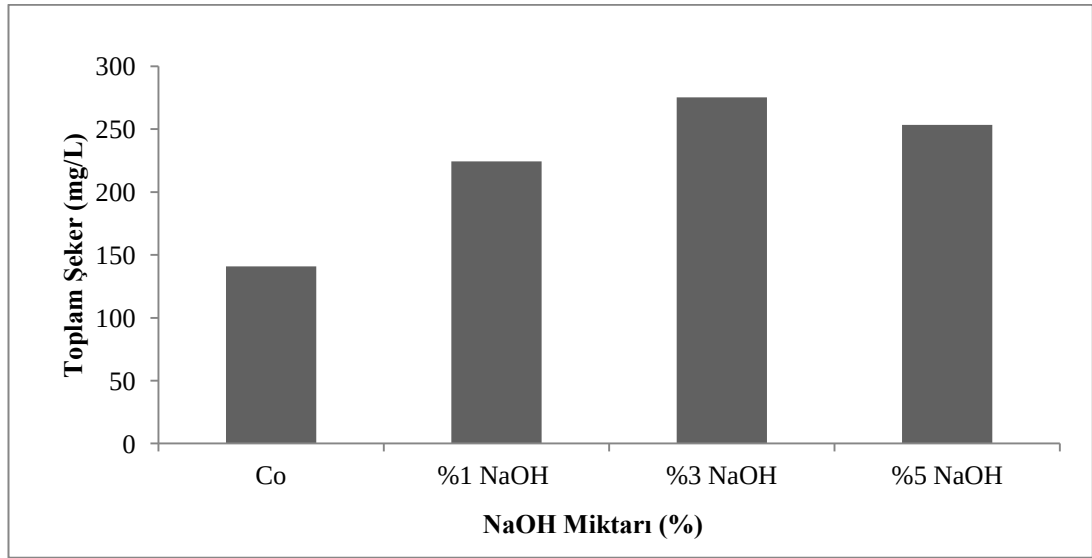
Şekil 6.7 MD ön işleminde (200 Watt, 10 dakika) saf su ve %1 NaOH miktarının toplam şeker dönüşüme etkisi

Şekil 6.7’de görüldüğü gibi 1:50 oranında %1 NaOH eklendiğinde arpa samanı talaşında 278.85 mg/L ile en yüksek şeker miktarına ulaşmıştır. Sıvı miktarı

arttırıldıkça çözeltiye salınan şeker seyrelmekte ve toplam şeker miktarı ölçümü düşüşe geçmektedir.

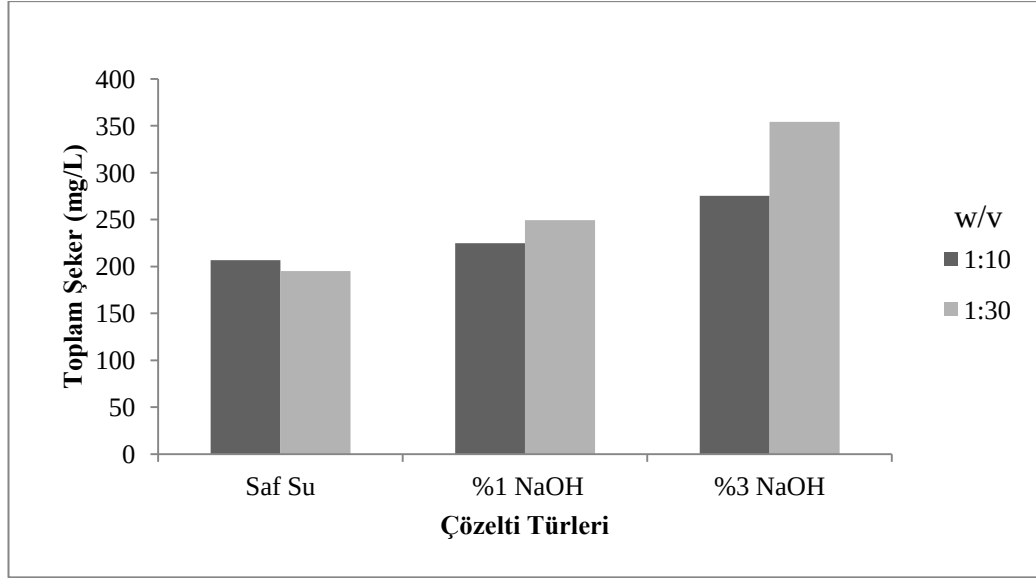
6.2.3 % NaOH Etkisi

Faklı çözelti % oranında (%1, %3, %5) şeker dönüşüm veriminin artışı araştırılmıştır. Araştırma 200 Watt mikrodalga gücünde 10 dakika reaksiyon süresinde yürütüldü.



Şekil 6.8 MD ön işleminde NaOH yüzde miktarlarına göre toplam şekerdeki değişim (200 Watt, 10 dakika, 1:10)

Şekil 6.8’de bulunan en yüksek değer 275.38 mg/L ile %3 NaOH çözeltisinde olduğu görülmüştür. C_0 değerine göre %3 NaOH içeren çözelti %95’lik bir artış yapmıştır. %1 NaOH ve %5 NaOH eklenmiş numunlerde ise bu artış sırasıyla %60 ve %80 seviyelerinde kalmıştır.



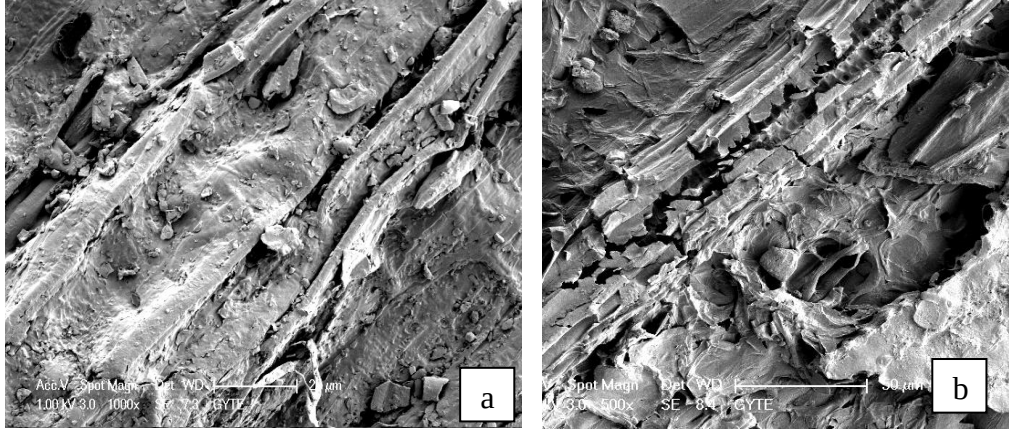
Şekil 6.9 MD ön işleminde (200 Watt, 10 dakika) %1 - %3 NaOH miktarlarının toplam şekere etkisi

Bu deneyin ikinci aşamasında, %3 NaOH çözeltisinin katı – sıvı oranı değiştirildi. Saf suya göre karşılaştırmalar yapıldı. Karşılaştırmalar sonucunda tekrardan 1:30 %3 NaOH eklenmiş numunelerde en fazla toplam şeker miktarı (275.38 mg/L) elde edildiği görüldü (Şekil 6.9).

6.3 SEM Görüntülemeleri

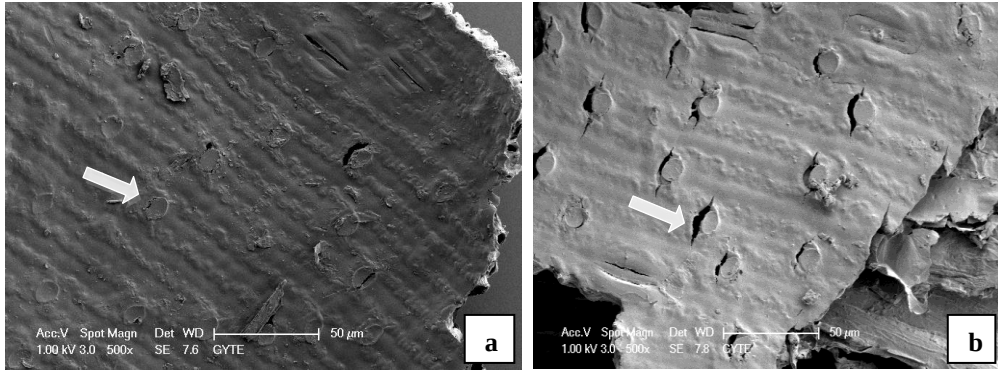
Yapılan deneyler sonucunda bazı numunelerden arpa samanı talaşının yüzeyinde meydana gelen değişimleri görmek için SEM görüntüleri alınmıştır. İşlem görmemiş talaş, 200W 2.5 dk 1:30 saf su, 200W 10 dk 1:30 saf su, 200W 2.5 dk 1:30 %3 NaOH SEM görüntüleri alınan numunelerdir.

Şekil 6.10 (a) ve (b) resimlerindeki karşılaşmada mikrodalgaya maruz kalmamış talaş ile saf su ve MD işlemi görmüş talaşın arasında yapısal düzen olarak farklılıklar görülebilmektedir. Şekil 6.10 (a) resminde işlem görmediği için sadece boyut küçültme sonucu yapıda az da olsa bozunmalar olmuştur. Ancak (b) resminde mikrodalga sonrası talaş yapısında düzensizlik gözle görülür bir şekilde artmıştır.



Şekil 6.10 Farklı şartlarda işlem görmüş talaşların SEM görüntüleri (a) İşlem görmemiş talaş, (b) 200W 2.5 dk 1:30 saf su

Şekil 6.11 (a) ve (b) görüntülemelerinde ise gösterilmek istenen %3 NaOH çözeltisinin yapı üzerinde meydana getirdiği bozunumlardır.

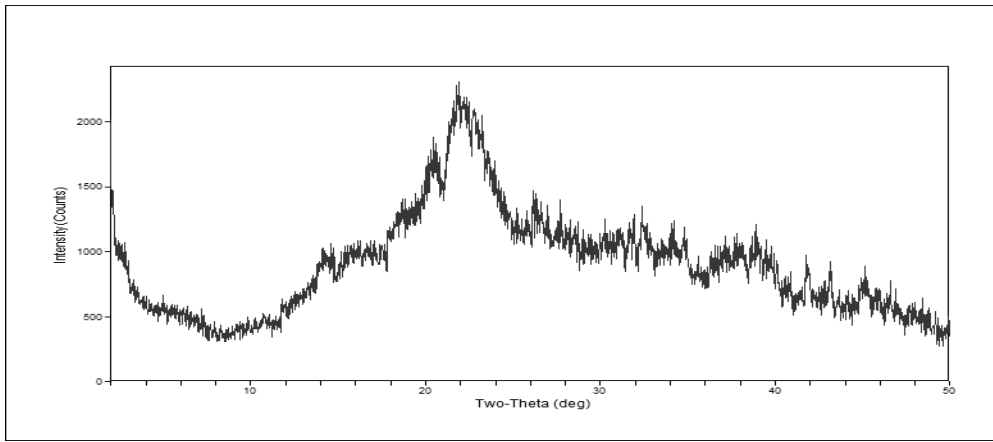


Şekil 6.11 Farklı şartlarda işlem görmüş talaşların SEM görüntüleri (a) 200W 10 dk 1:30 saf su, (b) 200W 2.5 dk 1:30 %3 NaOH

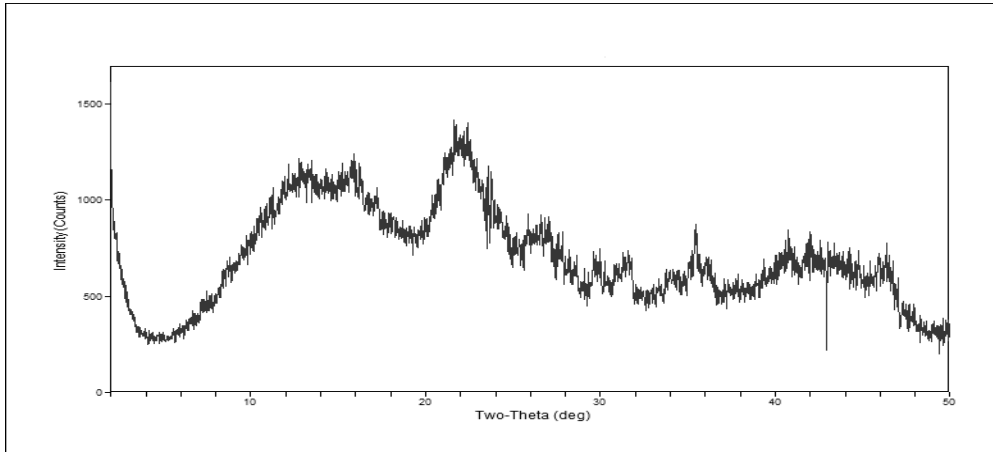
Mikrodalga ve kimyasal çözeltinin arpa talaşında nasıl bir yapı bozunması olduğuna bakılacak olursa; saf su ile işlem görmüş talaş numunesinin dış kabuğunda fazla bir bozunmaya neden olmadığı (Şekil 6.11[a]), buna karşın %3 NaOH eklenmiş talaş numunesinde kabukta bazı boşlukların ve kopmaların oluşmaya başladığı gözlemlenmiştir (Şekil 6.11 [b]).

6.4 X-Ray Difraksiyon (XRD) Taramaları

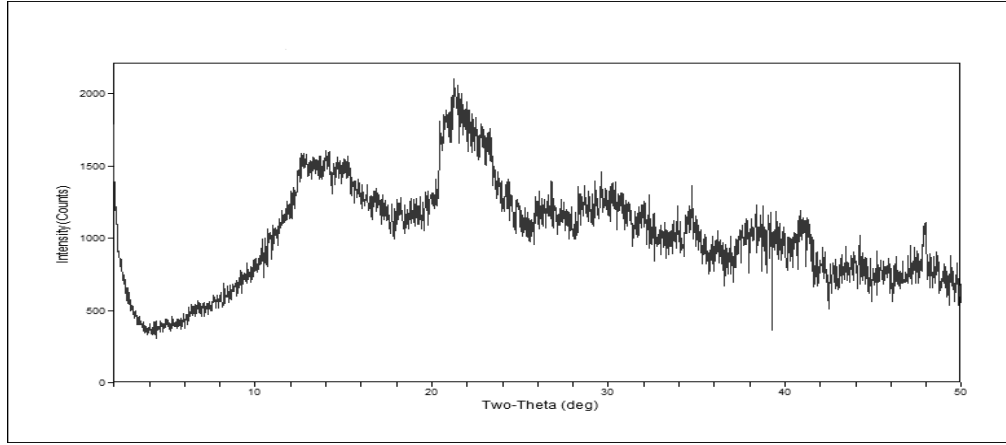
Mikrodalga ön işlemleri fiziksel değişiminin yanı sıra yapısal bozunmalara da neden olmaktadır. MD sonucunda lignoselülozik bünyedeki kristal yapının değişimleri X-Ray Difraksiyonu taraması ile gözlenmiştir. XRD taramaları ile arpa talaşındaki kristalize yapının düzenli halden düzensiz hale geçişi incelemek amaçlanmıştır. XRD taraması sonucunda işlem görmemiş talaş ile ön işleme maruz kalmış talaş arasında farklar olduğu gözlemlenmiştir.



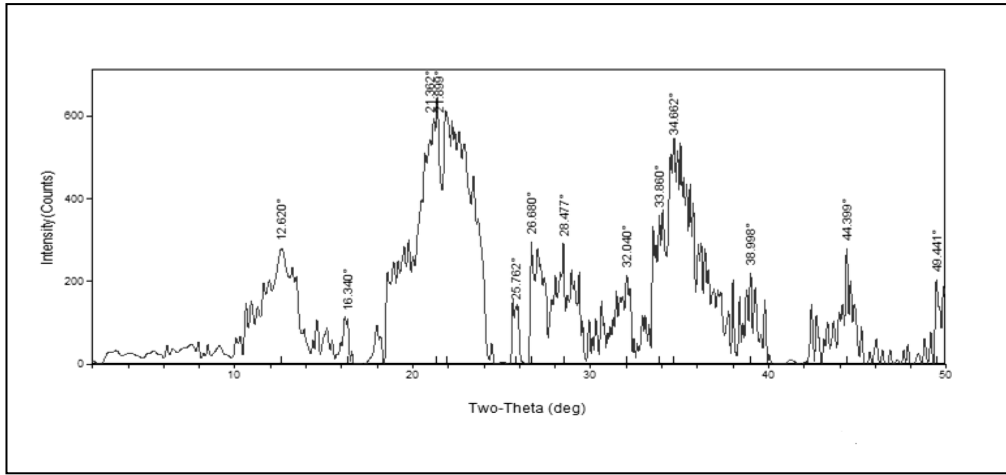
Şekil 6.12 İşlem görmemiş talaş



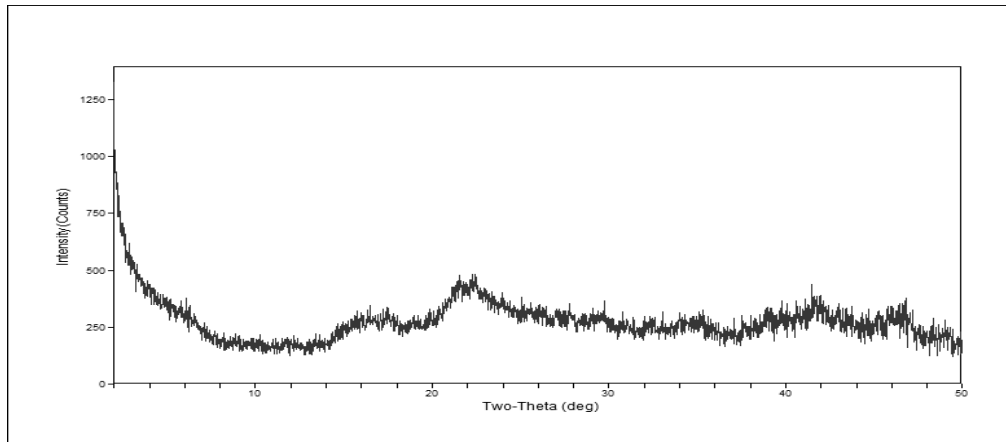
Şekil 6.13 MD ön işlemleri görmüş talaş (200W, 2.5 dk, 1:30 Saf Su)



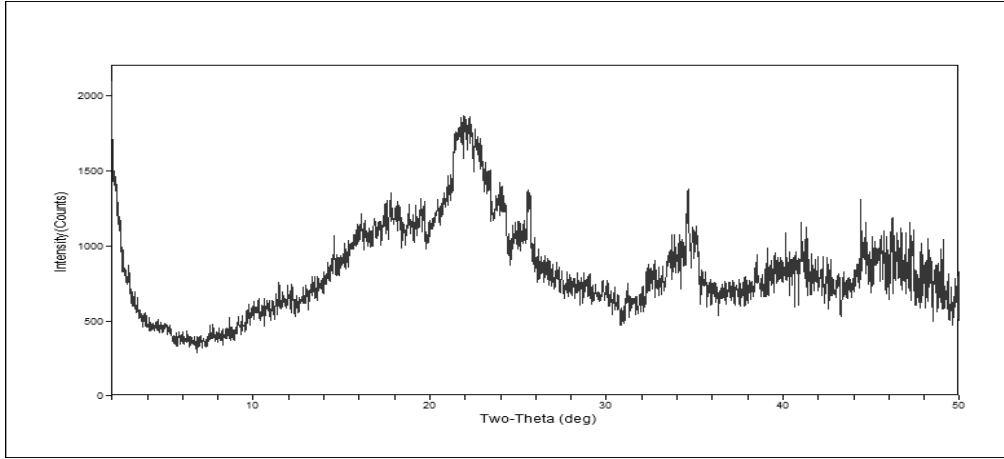
Şekil 6.14 MD ön işlemleri görmüş talaş (200W, 10 dk, 1:30 Saf Su)



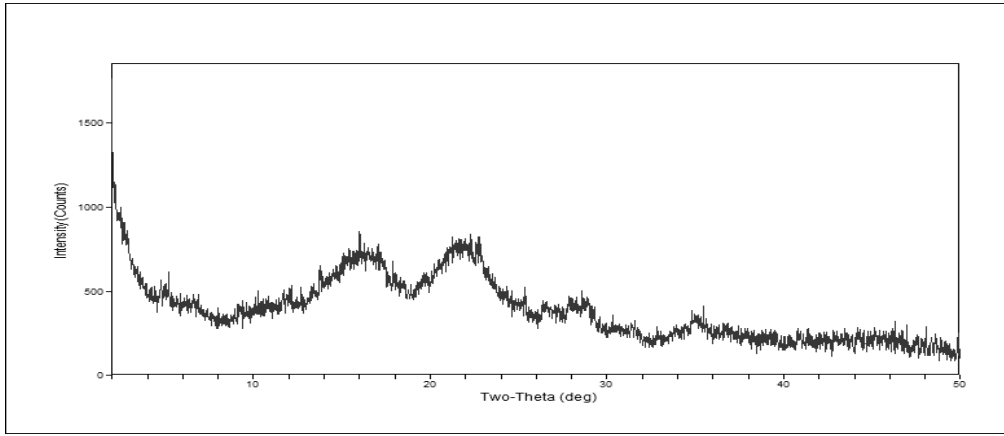
Şekil 6.15 MD ön işlemleri görmüş talaş (200W, 2.5 dk, 1:30 %3 NaOH)



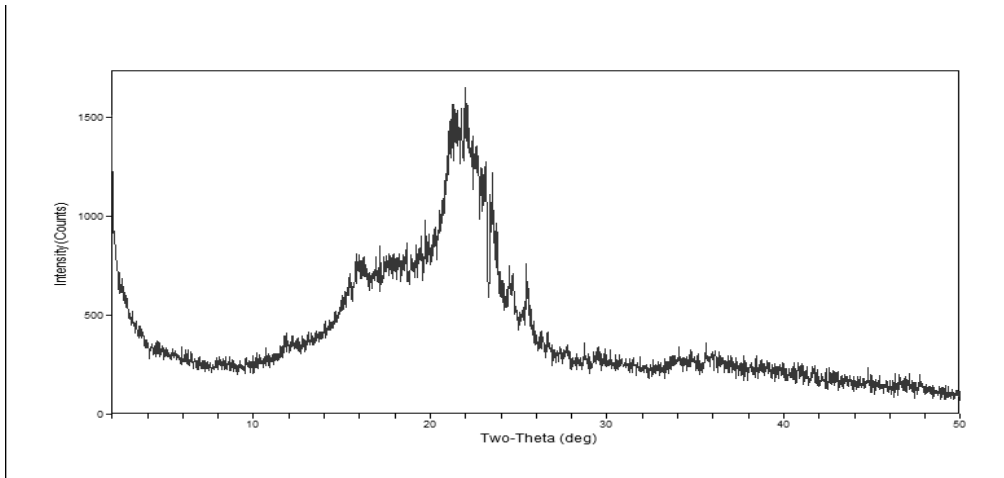
Şekil 6.16 MD ön işlemleri görmüş talaş (200W, 10 dk, %3 NaOH, 1:30)



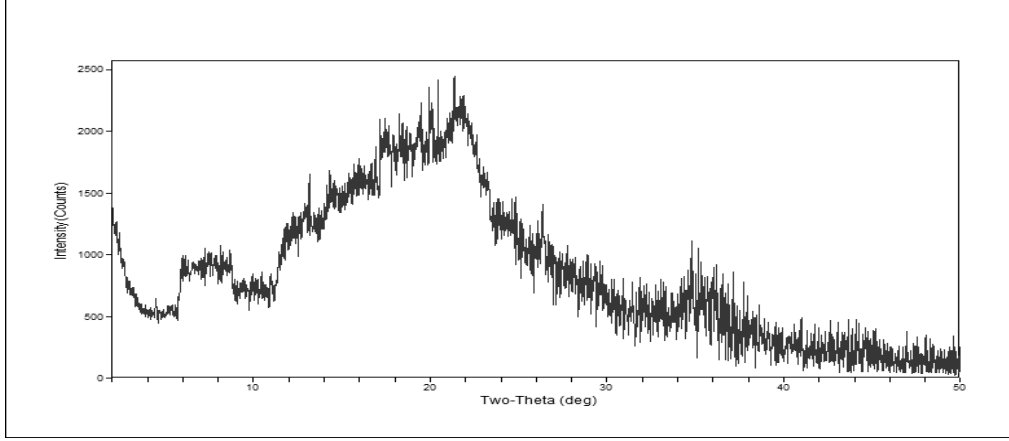
Şekil 6.17 MD ön işlemleri görmüş talaş (200W, 2.5 dk, %2.5 H₂O₂, 1:30)



Şekil 6.18 MD ön işlemleri görmüş talaş (200W, 10 dk, %2.5 H₂O₂, 1:30)



Şekil 6.19 MD ön işlemleri görmüş talaş (200W, 2.5 dk, %3 H₂SO₄, 1:30)



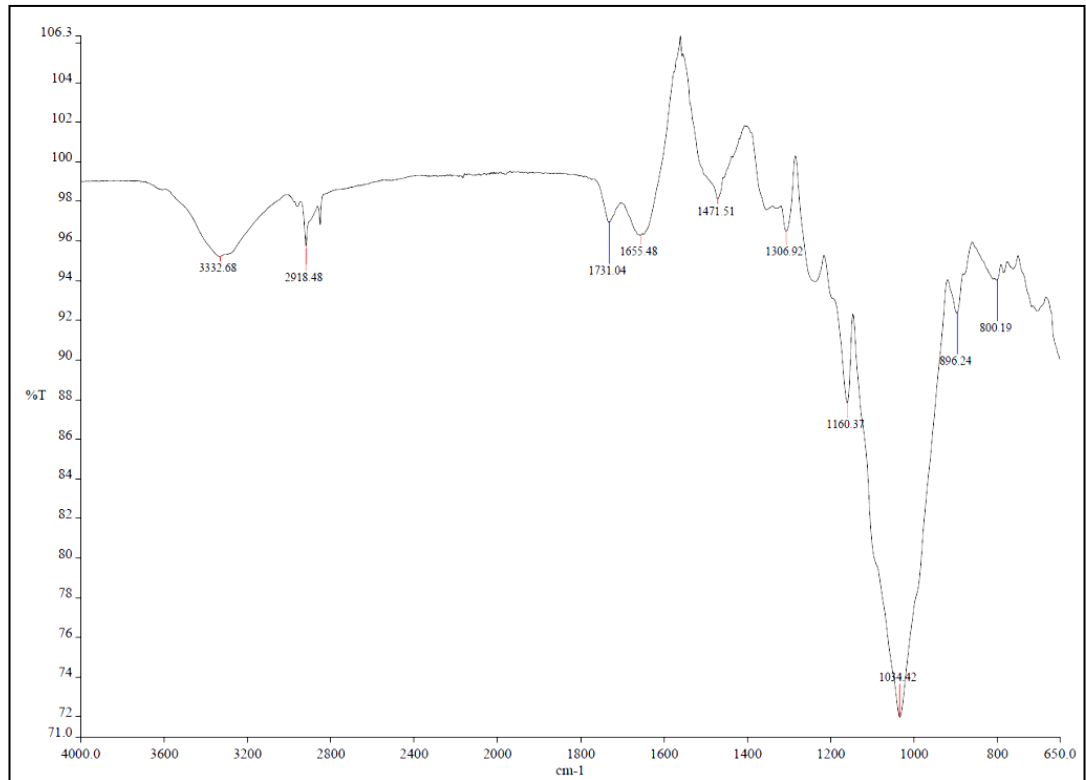
Şekil 6.20 MD ön işlem görmüş talaş (200W, 10 dk, %3 H₂SO₄, 1:30)

6.5 FTIR Spektrumu Taramaları

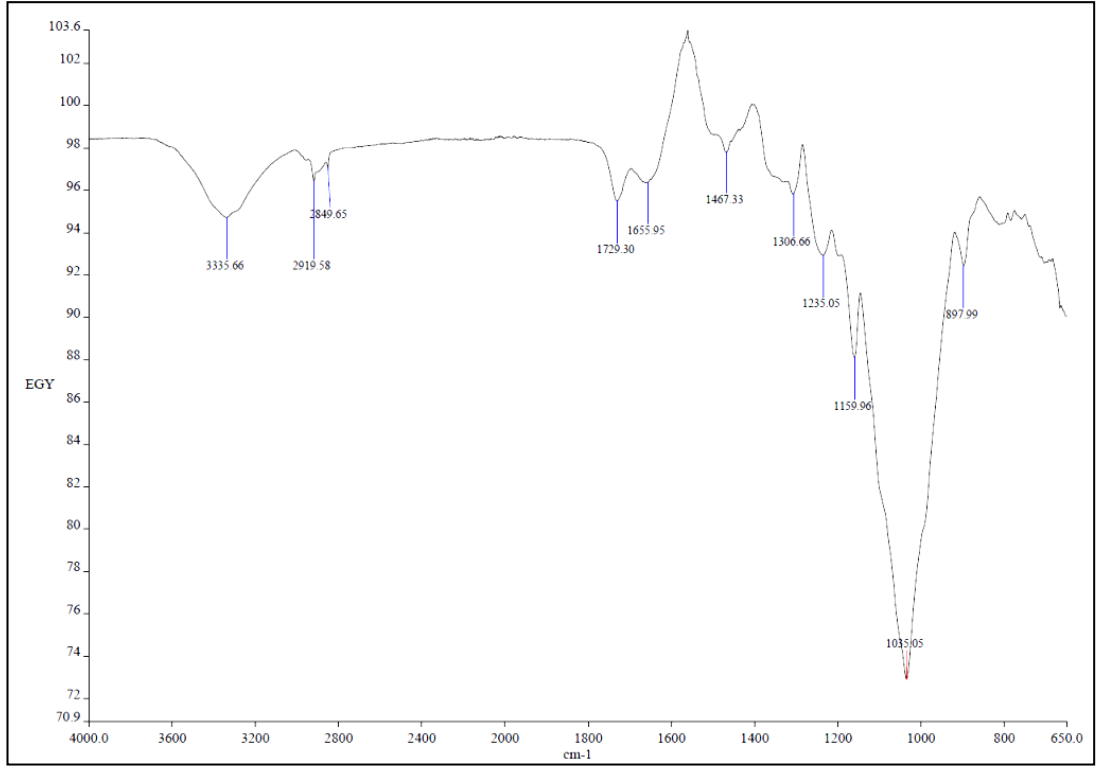
Arpa samanı talaşında çeşitli durumlarda elde edilen hemiselülozlara FT-IR spektrumları aşağıda verilmiştir.

Tablo 6.2 Arpa sapı samanı hemiselülozlarının FTIR spektrumu pik aralıkları

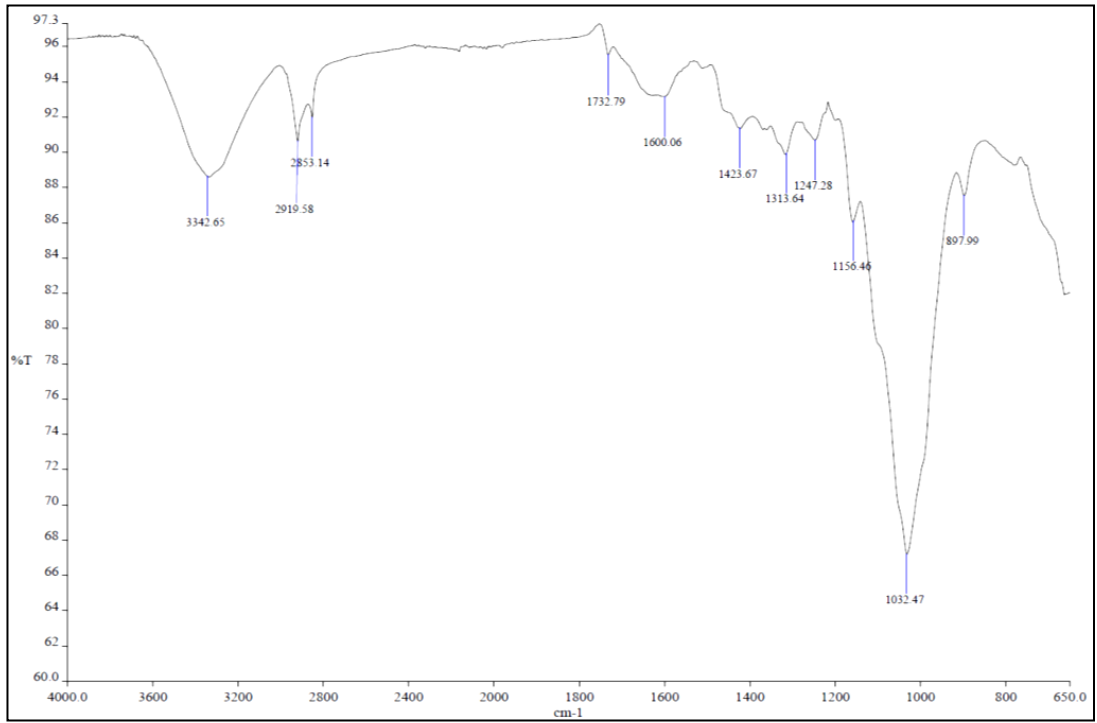
	Pik aralığı (cm ⁻¹)
Absorbe su	1650
β -glikozidik bağ	900
α -piranozidin	780-800
Ksilan	1040-1050
Arabinozil grubu	1100-1180
Ortaklaşmış lignin	1520-1550



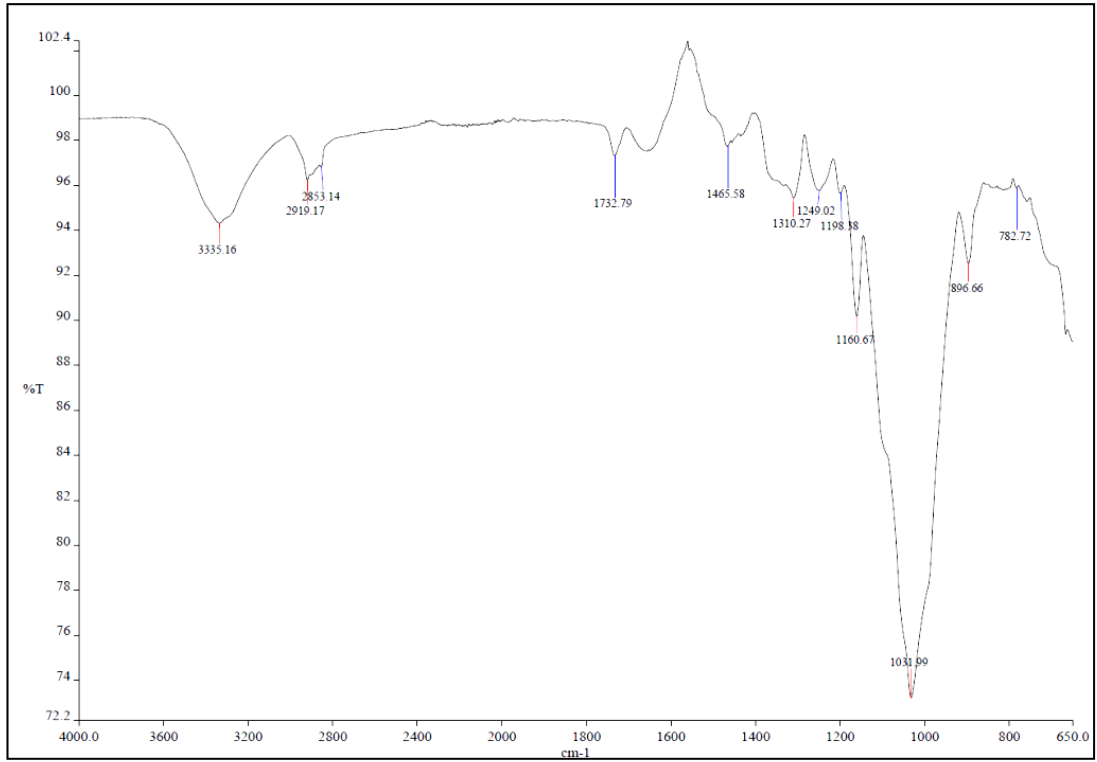
Şekil 6.21 İşlem görmemiş (< 0.4 mm) ham talaş numunesi



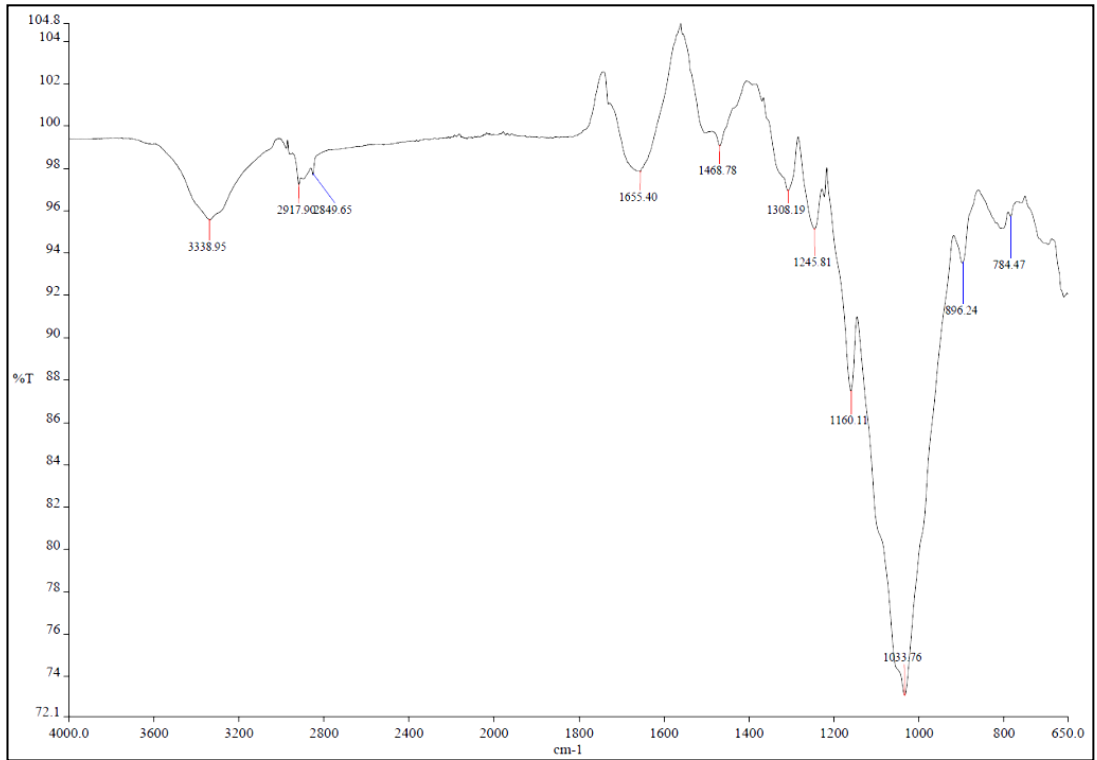
Şekil 6.22 1:30 saf su ön işlemsiz talaş numunesi



Şekil 6.23 200 W 2.5 dk MD 1:30 %3 NaOH eklenmiş talaş numunesi



Şekil 6.24 200W MD 10 dk reaksiyon süresi 1:30 % 3 NaOH eklenmiş talaş numunesi



Şekil 6.25 200W MD 10 dk reaksiyon süresinde 1:30 %3 H₂SO₄ eklenmiş talaş numunesi

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Arpa samanı talaşından ön işlemler yardımıyla lignoselülozik yapı parçalanarak içinde barındırdığı şeker yapıların çıkması sağlanmıştır. Uygulanan MD, MD/kimyasal ön işlemleri sonrasında elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibidir;

- Arpa samanı talaşının 0.4 mm altı, 0.4-0.6 mm ve 0.6-1 mm dane boyutları kullanılarak dane boyutu değişiminin toplam şeker etkisi incelenmiştir. 0.4 mm ve daha küçük boydaki talaş kullanıldığında toplam şeker miktarı artmıştır.
- Arpa samanı talaşına uygulanan 100-200-300-500-600-800-900W MD güçleri arasında en fazla toplam şeker 300W’da elde edilmiştir.
- Talaşlar, 100-200-300W MD güçlerinde, 0, 0.5, 2.5, 5.0, 10.0, 15.0 ve 20.0 dakika sürelerinde kesintisiz mikrodalgaya maruz bırakıldıktan sonra toplam şeker ölçümlerinde en yüksek miktar 200W ve 300W için 2.5, 5.0, 10.0 dakikalarda elde edilmiştir. 100W MD gücünde ise 15. dakikada en yüksek toplam şeker sonucunu vermiştir. *Deepak R. Keshwani ve arkadaşları* (2009) ince dallı otta (switchgrass) ve kısa boylu kıyı bitkisi (bermudagrass) ile yaptıkları benzer bir çalışmada 250 Watt mikrodalga gücünde 5 ile 20 dakika arasında en uygun sonuçlara ulaşmışlardır.
- Bu aşamaya kadar yapılan deneyler saf suyla yürütülmüştür. Tek başına MD ön işleminin şeker dönüşümünde etkili olduğu görülmüştür.
- Çalışmalarda kullanılacak katı-sıvı oranı incelendiğinde en fazla toplam şekerin 1:50 oranında ölçüldüğü ancak MD sonrası numunelerin fazla sulu kalmaması için 1:50 oranına yakın değer veren 1:30 katı-sıvı oranı kullanılmıştır.

- MD/kimyasal ön işleminin için uygun kimyasalın seçimi için çalışmalar da 1:30 oranında %3 NaOH içeren numunelerde daha fazla toplam şeker elde edilmiştir.
- Kuru talaş numunelerin SEM görüntülerine bakıldığında MD ön işleminin tek başına bile fiziksel olarak bozunmaya etki ettiği görülmüştür. MD/kimyasal ön işleminin görüntülerinde lignoselülozik yapıyı bozduğu gözlemlenmiştir.
- Kuru talaş numunelerinde yapılan XRD taramalarında MD ön işleminin, işlem görmemiş talaşın sahip olduğu kristalize yapıyı bozduğu görülmüştür. En fazla kristal yapı tahribatının MD/%3 NaOH ile muamele edilmiş talaşlarda gözlemlenmiştir.
- Kuru talaş numunelerinde FTIR spektrumlarına bakıldığında tüm spektrumlarda 1650 cm^{-1} civarındaki bantlarda absorbe edilmiş su görülmüştür. Diğer bantlarda ise arpa sapı talaşındaki selüloz ve lignin yapılarında bazı değişikliklerin olduğu düşünülmektedir.

8. ÖNERİLER

Yenilenebilir enerji kaynaklarının önem arz ettiği günümüzde tarımsal atıklar da önemli bir enerji kaynağını olarak göz önüne alınabilir. Arpa samanı talaşı ile MD/kimyasal ön işlemleri ile optimum şartlarda (MD gücü, süre, kimyasal türü, katı-sıvı oranı) yüksek miktarlarda toplam şeker elde edilebilir. Daha fazla şeker üretmek için ön işlemlerden sonra enzim ile çalışmalar yürütülebilir. MD işlemleri sonrası oluşan şeker türlerinin belirlenebilmesi için HPLC ile ölçüm yapılması ön işlemler sonrası yapılacak prosesler için anlamlı olacaktır. Arpa samanı talaşından enerji dönüşümü aşamasına geçilmek istendiğinde bu ön işlemin ekonomik yönden de araştırılması gereklidir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Alizadeh, H., F. Teymouri, T.I. Gilbert, and B.E. Dale. "Pretreatment of Switchgrass by Ammonia Fiber Explosion (Afex)." *Applied Biochemistry and Biotechnology* 124, no. 1 (2005): 1133-1141.
- Bjerre, A.B., A.B. Olesen, T. Fernqvist, A. Plöger, and A.S. Schmidt. "Pretreatment of Wheat Straw Using Combined Wet Oxidation and Alkaline Hydrolysis Resulting in Convertible Cellulose and Hemicellulose." *Biotechnology and Bioengineering* 49, no. 5 (1996): 568-577.
- Bulut, Bahadır. "Tarıma Dayalı Alternatif Yakıt Kaynaklarından Biyoetanol Ve Türkiye İçin En Uygun Biyoetanol Hammaddesi Seçimi." Yıldız Teknik Üniversitesi, (2006).
- Dinçtürk, Özlem Dilek. "Haşhaş Sapı Ve Pamuk Sapı Hemiselülozlarının Alkali H₂O₂ Ile Fraksiyonel Ekstraksiyonu Ve Bileşim Karakterizasyonu " SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ, (2007).
- DuBois, Michel, K. A. Gilles, J. K. Hamilton, P. A. Rebers, and Fred Smith. "Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances." *Analytical Chemistry* 28, no. 3 (1956): 350-356.
- Eklund, R., M. Galbe, and G. Zacchi. "The Influence of SO₂ and H₂SO₄ Impregnation of Willow Prior to Steam Pretreatment." *Bioresource Technology* 52, no. 3 (1995): 225-229.
- Hendriks, A. T. W. M., and G. Zeeman. "Pretreatments to Enhance the Digestibility of Lignocellulosic Biomass." *Bioresource Technology* 100, no. 1 (2009): 10-18.
- Keshwani, Deepak Radhakrishin. "Microwave Pretreatment of Switchgrass for Bioethanol Production." North Carolina State University (2009).
- Kumakura, Minoru, and Isao Kaetsu. "Effect of Radiation Pretreatment of Bagasse on Enzymatic and Acid Hydrolysis." *Biomass* 3, no. 3 (1983): 199-208.
- Negro, M.J., P. Manzanares, I. Ballesteros, J.M. Oliva, A. Cabañas, and M. Ballesteros. "Hydrothermal Pretreatment Conditions to Enhance Ethanol Production from Poplar Biomass." *Applied Biochemistry and Biotechnology* 105, no. 1 (2003): 87-100.

- Okay, Hikmet. " Ultrasonic Pretreatment of Cellulosic Wastes and Hydrolysis in Microwave Reactor." Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü (2007).
- Saha, B.C., and M.A. Cotta. "Ethanol Production from Alkaline Peroxide Pretreated Enzymatically Saccharified Wheat Straw." *Biotechnology Progress* 22, no. 2 (2006): 449-453.
- Saha, B.C., and M.A. Cotta. "Enzymatic Saccharification and Fermentation of Alkaline Peroxide Pretreated Rice Hulls to Ethanol." *Enzyme and microbial technology* 41, no. 4 (2007): 528-532.
- Selman Karayılmazlar, Nedim Saraçoğlu, Yıldız Çabuk, Rıfat Kurt. "Biyokütlenin Türkiye'de Enerji Üretiminde Değerlendirilmesi." *Bartın Orman Fakültesi Dergisi* (2011).
- Taherzadeh, Mohammad J., and Keikhosro Karimi. "Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production: A Review." *International Journal of Molecular Sciences* 9, no. 9 (2008): 1621-1651.
- Teixeira, S. I. Mussatto and J. A. "Lignocellulose as Raw Material in Fermentation Processes." *Formatex* (2010): 897-907.
- Usal, Mustafa Reşit. "Biyomas Enerjisi Bir Uygulama Gül Artıklarının İncelenmesi." Akdeniz Üniversitesi, (1988).
- Zeng, Meijuan, Nathan S. Mosier, Chia-Ping Huang, Debra M. Sherman, and Michael R. Ladisch. "Microscopic Examination of Changes of Plant Cell Structure in Corn Stover Due to Hot Water Pretreatment and Enzymatic Hydrolysis." *Biotechnology and Bioengineering* 97, no. 2 (2007): 265-278.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Mehmet Can Akkiriş

Doğum Yeri ve Yılı: ÜSKÜDAR-1987

Medeni Hali: Bekar

Yabancı Dili: İngilizce

Eğitim Durumu

Lise: 2001-2005 Hasan Şadoğlu Lisesi (YDA)

Lisans: 2005-2009 Sakarya Üniversitesi Çevre Mühendisliği

İş Deneyimleri

2010-2012: Cansa Biyokimya, Firma Sahibi

2012-... : Nuhoglu İnşaat, Çevre Mühendisi