

**T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KERMES MEŞESİ (*Quercus coccifera* L.) HEMİSELÜLOZLARININ
PROPIYONİL, BÜTANOİL VE HEKZANOİL KLORÜR İLE
ESTERLENMESİ**

Demet COŞKUN

**Danışman
Prof. Dr. Samim YAŞAR**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ISPARTA-2017**



© 2017 [Demet COŞKUN]

TEZ ONAYI

Demet COŞKUN tarafından hazırlanan " **Kermes meşesi (*Quercus coccifera* L.) hemiselülozlarının propiyonil, bütanoil ve hekzanoil klorür ile esterlenmesi**" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak başarı ile savunulmuştur.

Danışman

Prof. Dr. Samim YAŞAR
Süleyman Demirel Üniversitesi

Jüri Üyesi

Doç. Dr. Abdullah SÜTÇÜ
Süleyman Demirel Üniversitesi

Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Ali İhsan KAYA
Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi

Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Yasin TUNCER

Enstitü Müdürü

TAAHHÜTNAME

Bu tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

Demet COŞKUN



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER.....	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Kermes Meşesi (<i>Quercus coccifera</i> L.).....	2
1.2. Yapraklı Ağaç Hemiselülozları.....	4
1.2.1. Yapraklı ağaç ksilanları.....	4
1.2.2. Yapraklı ağaç mannanları	5
2. KAYNAK ÖZETLERİ	7
2.1. Doğal ve Modifiye Hemiselülozların Sübstitüsyon Derecesi (DS) ve Verim Yüzdeleri.....	7
2.2. Doğal ve Modifiye Hemiselülozların FTIR Spektrumları	9
2.3. Doğal ve Modifiye Hemiselülozların Termal Özellikleri Spektrumları	11
3. MATERYAL VE YÖNTEM	13
3.1. Materyal	13
3.2. Alkol Ekstraksiyon.....	13
3.3. Delignifikasyon (Holoselüloz eldesi).....	13
3.4. Klason Lignini ve Kalıntı Lignin Tayini	13
3.5. Hemiselüloz İzolasyonu	14
3.6. Hemiselülozun Esterleştirilmesi.....	15
3.7. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopik Analiz	16
3.8. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) Analizi	16
3.9. Termogravimetrik Analiz (TGA)	16
3.10. Sübstitüsyon Derecesi (DS) ve Yüzde Verimin Belirlenmesi	16
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	17
4.1. Kermes Meşesi Odunu ve Hemiselülozlarının Kimyasal Bileşenleri .	17
4.2. Esterlenmiş Hemiselülozların Sübstitüsyon Dereceleri (DS) ve Yüzde Verim	20
4.3. Esterlenmiş Hemiselülozların FTIR Spekturumu	23
4.4. Esterlenmiş Hemiselülozların Termal Özellikleri.....	26
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	29
KAYNAKLAR	30
ÖZGEÇMİŞ.....	33

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KERMES MEŞESİ (*Quercus coccifera* L.) HEMİSELÜLOZLARININ PROPIYONİL, BÜTANOİL VE HEKZANOİL KLORÜR İLE ESTERLENMESİ

Demet COŞKUN

Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Samim YAŞAR

Bu çalışmada, ülkemizde oldukça geniş yayılış alanına sahip, özellikle makilik alanlarda yetişen, biyokütle bakımından yüksek miktarlar sergilemesine karşın endüstriyel anlamda herhangi bir kullanım alanı bulunmayan kermes meşesi (*Quercus coccifera* L.) bitkisinin odunundan izole edilen hemiselülozlar bütanoil, hekzanoil ve propiyonil klorür ile esterlenmiş ve ortaya çıkan ürünler karakterize edilmiştir.

Ester ürünlerinin süstitüsyon dereceleri (DS) 0.76 ile 0.85 ve yüzde verimleri 65.63 ile 71.54 aralığında sıralanmıştır. FTIR analizleri sonucunda elde edilen spektrumlardaki 3410, 2922, 2854 ve 1742 cm⁻¹'deki bandların absorpsiyon değerlerindeki farklılaşma türevlendirmenin gerçekleştiğini göstermiştir. TGA analizleri sonuçlarına göre ester ürünlerinin termal dayanıklılığının doğal hemiselüloza oranla daha düşük olduğu görülmüştür.

Çalışma sonuçları, Kermes meşesi hemiselülozlarından bütanoil, hekzanoil ve propiyonil klorür ile elde edilen ester ürünlerinin hızlı parçalanabilen ve doğaya karışabilecek plastik malzeme niteliği taşıdığını ortaya koymuştur.

Anahtar Kelimeler: Kermes meşesi (*Quercus coccifera* L.), hemiselülozların esterlenmesi, süstitüsyon derecesi (DS), yüzde verim, FTIR, TGA

2017, 33 sayfa

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

ESTERIFICATION OF KERMES OAK (*Quercus coccifera* L.) HEMICELLULOSES WITH THE PROPIONYL, BUTANOYL AND HEXANOYL CHLORIDE

Demet COŞKUN

Süleyman Demirel University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Forest Industrial Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Samim YAŞAR

In this study, the hemicelluloses isolated from the Kermes oak (*Quercus coccifera* L.) plant which has a very wide distribution area in our country and which grows especially in the maquis areas and presents high amounts of biomass but does not have any industrial use, were esterified with butanoyl, hexanoyl and propionyl chloride. After esterification, the resulting products were characterized.

The substitution degrees (DS) of the ester products as ranged between 0.76 and 0.85, and percentages of yields between 65.63 and 71.54. The variation in absorption values of the bands at 3410, 2922, 2854 and 1742 cm⁻¹ in the spectra obtained as a result of FTIR analysis showed that derivation had taken place. The results of TGA analyzes demonstrated that the thermal stability of ester products was lower than that of natural hemicelluloses.

The results of the study indicated that the ester products obtained from the Kermes oak hemicelluloses can quickly degrade and penetrate into the environment.

Key Words: Kermes oak (*Quercus coccifera* L.), esterification of hemicelluloses, degree of substitution (DS), percentage of yield, FTIR, TGA

2017, 33 pages

TEŞEKKÜR

Bu çalışma sırasında bilimsel ve manevi katkılarından dolayı bana yardımcı olan, bilgilerini esirgemeyen, akademik ortamda olduğu kadar beşeri ilişkileriyle, fikirleriyle yetişme ve gelişmeye katkıda bulunan, bilimsel çalışmaların yanında her aşamada bir hoca bir arkadaş olarak destek olan Değerli Danışman Hocam Prof. Dr. Samim YAŞAR'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Çalışmalarında yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen hocalarımız Arş. Gör. Gürcan GÜLER ve Arş. Gör. Abdullah BERAM'a ayrıca arkadaşlarım Gizem KILINÇ ve Azize ÖZDER'e teşekkür ederim.

Tezimin her aşamasında beni yalnız bırakmayan aileme sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Demet COŞKUN
ISPARTA, 2017

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1. <i>Quercus coccifera</i> L.'nin doğal görünümü.	3
Şekil 1.2. <i>Quercus coccifera</i> L.'nin yayılış alanı.....	4
Şekil 1.3. Yapraklı ağaç ksilanının molekül formülü.....	4
Şekil 1.4. Yapraklı ağaç ksilanının yapı formülü	5
Şekil 1.5. Yapraklı ağaç mannanının molekül formülü	6
Şekil 1.6. Yapraklı ağaç mannanının yapı formülü	6
Şekil 3.1. Kermes meşesi hemiselülozlarının ayrılmasının basamakları.....	15
Şekil 4.1. Monosakkarit standartlarına ait HPLC kromatogramı	18
Şekil 4.2. Kermes meşesi odunu monosakkaritlerine ait HPLC kromatogramı ..	18
Şekil 4.3. Kermes meşesi odununun hemiselüloz monosakkaritlerine ait HPLC kromatogramı	19
Şekil 4.4. Kermes meşesi hemiselülozlarının FTIR spektrumu	24
Şekil 4.5. Propiyonil klorür ile türevlendirilmiş kermes meşesi hemiselülozunun FTIR spektrumu	24
Şekil 4.6. Bütanoil klorür ile türevlendirilmiş kermes meşesi hemiselülozunun FTIR spektrumu	25
Şekil 4.7. Hekzanoil klorür ile türevlendirilmiş kermes meşesi hemiselülozunun FTIR spektrumu	25
Şekil 4.8. Hemiselüloz ve türevlenmiş örneklerin TGA termogramları.....	26
Şekil 4.9. Hemiselüloz ve türevlenmiş örneklerin DTG termogramları	26

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 4.1. Kermes meşesi odunu ana kimyasal bileşenleri.....	17
Çizelge 4.2. Kermes meşesi odununa ait monosakkarit bileşimi.....	19
Çizelge 4.3. Kermes meşesi odunu hemiselülozlarının monosakkarit bileşimi	20
Çizelge 4.4. Esterlenmiş kermes meşesi odunu hemiselülozlarının DS değerleri	21
Çizelge 4.5. Esterlenmiş kermes meşesi odunu hemiselülozlarının yüzde verimi.....	21
Çizelge 4.6. Kermes meşesinden izole edilmiş ve türevlendirilmiş hemiselülozların termal analiz sonuçları.....	27



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

°C	derece (Celcius)
cm	santimetre
g	gram
m	metre
mL	mililitre
α	alfa
β	beta
%	yüzde
μl	mikrolitre



1. GİRİŞ

Ormanlar, ilk çağlardan beri insanların, besin, barınak vb. birçok ihtiyacını karşıladıkları, yenilenebilen ve herhangi bir teknoloji gerekmeden kolayca yararlanılabilen başlıca doğal kaynaklardandır (Ayaz ve İnanc, 2009). Ormanların zarara uğraması ülkemiz açısından geri dönüşü mümkün olmayan büyük sorunları meydana getirmektedir. Geçmişten günümüze Anadolu topraklarında birçok uygarlıkların yaşamasından dolayı ormanlar hızlı bir şekilde zarara uğramıştır. Ülkemizde orman alanların genişliği 20.2 milyon hektardır ve bu oran ülke genişliğinin %26'sını kapsamaktadır (Öztürk, 2002).

Odun, orman endüstrisinde kullanılan hammaddelerin başında gelmektedir. Dünyada nüfusun artmasıyla orman kaynakları gün geçtikçe azalmaya başlamış olup hammadde kaynaklarından en yüksek faydayı sağlamak zorunluluk haline gelmiştir. Ormanlarımızın değeri ve önemi küresel ısınma sebebiyle artmaya başlamıştır. Ancak teknolojiye gerçekleşen hızlı gelişmeler orman ürünlerine karşı talebin fazlaşmasına neden olmuştur. Bunun sonucunda gerçekleşen orman ve orman ürünlerindeki azalma orman endüstrisi alanında söz konusu talebin karşılanabilmesi için alternatif hammadde arayışı içerisine girilmiştir. (Öner ve Aslan, 2002).

Petrol kökenli malzemeler üretimi ve işlenmesi sırasında çevreye atılması kirlenmeye ve insan sağlığını olumsuz bir şekilde etkilemektedir. Yaygın olarak kullanılan plastik ambalaj malzemesi doğal koşullarda uzun yıllar parçalanmaması ve bozulmadan kalması kirliliğin her geçen gün artmasına neden olmaktadır. Ayrıca polimerik malzemeler petrol türevlerinden elde edildiği için maliyeti petrol fiyatlarına bağlı olarak değişmektedir (Önal, 2007).

Kermes meşesi maki türlerinden olup ülkemizde geniş bir yayılış alanına sahip ve bilindiği kadarıyla endüstriyel anlamda herhangi bir üretim alanında kullanılmamaktadır. Bu nedenle çalışmamızda kermes meşesine ait hemiselülozlar elde edildikten sonra bazı açıl gruplarıyla esterlenerek hidrofobik hale getirilip doğaya karışabilen aynı zamanda çevreye zararı olmayan plastik

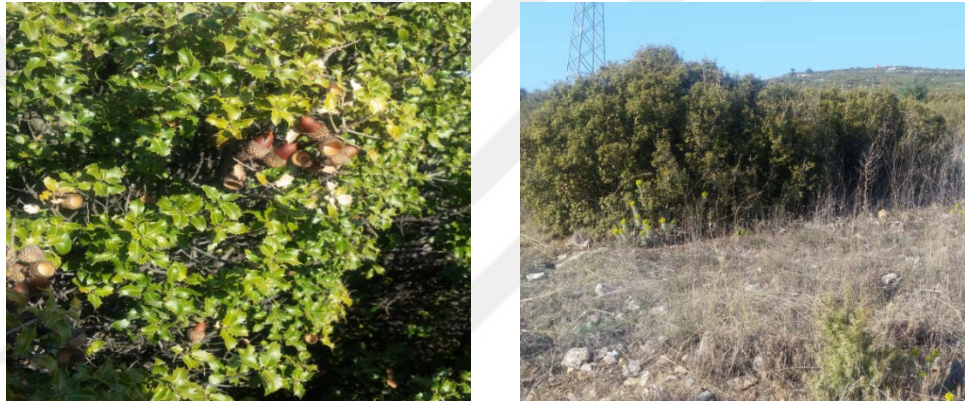
malzemelerin üretilmesi ve endüstriyel anlamda yeni hammadde kaynaklarının ortaya çıkarılması amaçlanmıştır. Elde edilen plastik malzemelerin karakterizasyonu için Yüzde Verim, Süstitüsyon Derecesi (DS), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi ve Termogravimetrik Analiz (TGA) yöntemleri kullanılmıştır.

1.1. Kermes Meşesi (*Quercus coccifera* L.)

Maki, Akdeniz ikliminin hakim olduğu bölgelere ait, kışın yapraklarını dökmeyen, derimsi yaprakları olan ve ortalama 1-2 metre boyundaki küçük ağaç ya da çalıların bazen de iki metreden daha yüksek çalı ve ağaççıklardan meydana gelen toplulukların oluşturduğu doğal bitki örtüsüdür. Bu bitki örtüsüyle kaplı alanlara makilik alan denir. Makilikler, eskiden ormanlık olan alanların yangın ya da insanlar tarafından zarara uğraması sonucu oluşmuş sekonder bir vejetasyondur (Kaya ve Aladağ, 2009). Yalancı maki (psödomaki), kuraklıktan hoşlanan, Akdeniz bölgesinde montan ve submontan kuşakta yaygın, kıyı kesiminde görülmeyen, kış soğuklarına dayanıklı ve her daim yeşil türlerin oluşturduğu bir çalı formasyonudur. Maki hemen hemen tüm yıl boyu vejetatif gelişme göstermesine karşın psödomaki bitkilerinde belirgin bir kış dinlenmesi görülür. Maki örtüsünde yaprak döken hemen hemen hiç bitki görülmemesine karşın, psödomakide bu fazladır, schibljak (meşelerin tahrip edildiği alanlardaki çalı toplulukları)ta ise tamamen egemendir. Bu nedenle psödomaki, maki ile schibljak arasında bir formasyondur (Altan, 1988).

Regel'e (1963) göre, ülkemizde meşe (*Quercus*) türleri son derece önemlidir. Daimi yeşil olanlar yalnız Akdeniz bölgesine ait olup genellikle çalılıklar teşkil etmektedir. Bunlardan kermes meşesi Doğu Akdeniz bölgesinde çok rastlanılan türdür. Çünkü Akdeniz bölgesinde önceleri mevcut olan ormanlar insanların müdahalesi sonucu tahrip edilerek maki sahasına dönüşmüştür. Ağaç şeklinde olan kermes meşesi ancak belirli alanlarda zarara uğraması engellenmiştir.

Kermes meşesi her dem yeşil, sık dallı çoğunlukla 2-3 metre boyolanabilen çalı ya da ender olarak 8-10 metreye kadar boyolanabilen küçük bir ağaç türü olup tipik bir Akdeniz bitkisi. Yaprakları 2-5 cm boyunda, 1-3 cm genişliğinde, deri gibi sert, eliptik, kenarları sert, sivri dişli ve batıcıdır. Çoğunlukla tek bir gövde yapmamaktadır. Eğer yaparsa çapı 40-50 cm'ye ulaşabilmektedir (Mamıkoğlu, 2008). Gövde kabuğu gri-kahverengi, dikey çatlaklı, pullu ve tanence zengindir. Meyveleri kahverengi ve yeşildir. 1-1.5 cm çaplı kadeh, 1.5-2 cm uzunluğundaki yumurta şeklindeki palamudun yarısını, bazen üçte ikisini içine alır. Kadeh pulları dört köşeli uçları sert ve batıcıdır. Sapsız ya da çok kısa kalın saplıdır. İki yılda olgunlaşır (Öztürk, 2013) (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. *Quercus coccifera* L.'nin doğal görünümü

Kermes meşesi maki topluluğu içinde yer alır. Türkiyede Akdeniz, Ege ve Marmara bölgelerinde çok yaygın olarak yetişir. Yer yer Karadeniz Bölgesi'nde de görülür (Mamıkoğlu, 2008) (Şekil 1.2).

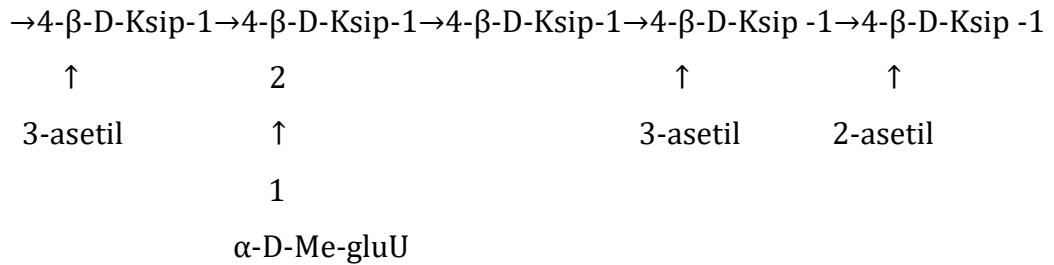


Şekil 1.2. *Quercus coccifera*'nın yayılış alanı (Akman, 1995)

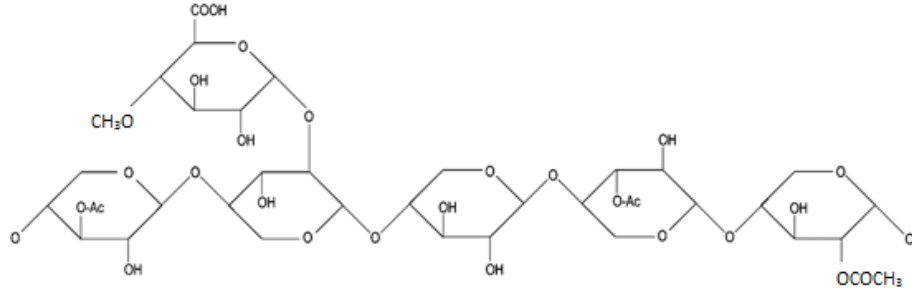
1.2. Yapraklı Ağaç Hemiselülozları

1.2.1. Yapraklı ağaç ksilanları

Yapraklı ağaçlarda %20-25 oranında en fazla bulunan hemiselüloz türü ksilandır. Ksilanlar sadece ksiloz birimlerinin $\beta(1\rightarrow4)$ glukozidik bağ ile bağlanması sonucu meydana gelmiş homopolimer bir ana zincire sahiptir. Yapraklı ağaçlarda 4-O-metilglukuronik asit birimleri $\alpha(1\rightarrow2)$ glukozidik bağ ile bağlanmıştır. Ayrıca ksiloz birimlerindeki C2 ve C3 deki OH gruplarına oldukça sık denebilecek şekilde asetil grupları bağlanmıştır. Bu nedenle yapraklı ağaç ksilanı O-asetil-4-O-metilglukuranoksilan olarak adlandırılır. Yapraklı ağaç ksilanının molekül formülü Şekil 1.3'de ve yapı formülü Şekil 1.4'de sunulmuştur (Fengel ve Wegener, 1984).



Şekil 1.3. Yapraklı ağaç ksilanının molekül formülü (Fengel ve Wegener, 1984)



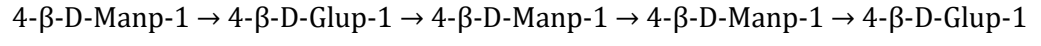
Şekil 1.4. Yapraklı ağaç ksilanının yapı formülü (Fengel ve Wegener, 1984)

Çeşitli yapraklı ağaç türlerinden elde edilen ksilan örneklerinde ksiloz:metil glukuronik asit oranı 10:1 şeklindedir. Bu oran asetil gruplarında ise farklılık göstermekte olup yaklaşık ksiloz:asetil oranı 1:0.5-0.6 olarak verilmiştir. Ksiloz:MeGluU:Aset oranları ise 10:1:7 şeklindedir. Ksilan zincirinin ortalama polimerizasyon derecesi izolasyon yöntemi ve odun türüne bağlı olarak değişiklik göstermekle birlikte 100-200 arasında verilmektedir. Yapraklı ağaç odunu ksilanı kolay bir şekilde ve %80 verimle doğrudan odundan alkali ekstraksiyonu ile izole edilebilmektedir (Fengel ve Wegener, 1984).

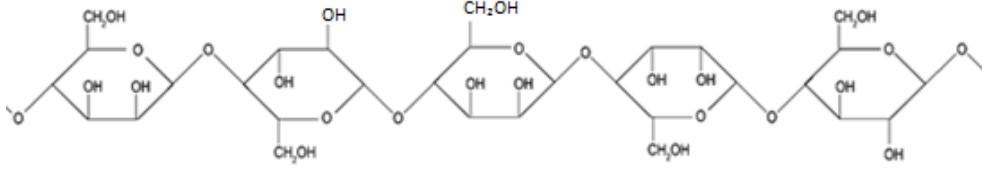
1.2.2. Yapraklı ağaç mannanları

Odunda bulunan mannanlar mannoz ve glukoz birimlerinden meydana gelmiş heteropolimer bir ana zincir ile karakterize edilirler. Bu nedenle odun mannanları glukomannan olarak adlandırılır (Fengel ve Wegener, 1984).

Yapraklı ağaç glukomannanları en basit yapıyı gösterirler. Bunlar glukoz ve mannoz birimlerinin $\beta(1\rightarrow4)$ glikozidik bağ ile bağlanması sonucu meydana gelmiş hafif dallanma gösteren yapılardır. Mannoz ve glukoz birimlerin oranı 1.5:2 şeklindedir. Yapraklı ağaçlarda %3-5 oranında bulunurlar. Yapraklı ağaç mannanının molekül formülü Şekil 1.5'de (Fengel ve Wegener, 1984) ve yapı formülü Şekil 1.6'de sunulmuştur (Timell, 1967).



Şekil 1.5. Yapraklı ağaç mannanının molekül formülü (Fengel ve Wegener, 1984)



Şekil 1.6. Yapraklı ağaç mannanının yapı formülü (Timell, 1967)



2. KAYNAK ÖZETLERİ

Son yıllarda nüfusun hızlı artması ve teknolojinin gelişmesi orman ve orman ürünlerine talebin yükselmesine neden olmuştur. Fakat artan talebi karşılayamayan orman kaynaklı hammaddelere alternatif olarak orman endüstrisinde kullanılmak özellikle oduna benzer bir biyokütleyle sahip bitkiler ve tarımsal atıklar, araştırma konusu olmuştur (Öner ve Aslan, 2002).

Yapraklı bir maki türü olarak bilinen kermes meşesi çalışmamızda materyal olarak kullanılmıştır. Literatür çalışmaları tarandığında, yapraklı ağaç türlerinde yaygın olarak bulunan ksilan miktar bakımından baskın hemiselüloz olup odunda Fengel ve Wegener (1984)'e göre %20 ile %25 arasında, Pettersen (1984)'e göre ise %15 ile %30 arasında bulunmaktadır. Bu bakımdan çalışmamızda ksilan yönünden zengin olduğunu düşündüğümüz kermes meşesine ait hemiselülozların bazı açıl klorürler ile türevlendirilmesi sonucu elde edilen ester yapıların değerlendirilmesi çalışma konusunu oluşturmuştur.

2.1. Doğal ve Modifiye Hemiselülozların Süstitüsyon Derecesi (DS) ve Verim Yüzdeleri

Fang vd. (1999)'nin buğday samanı hemiselülozlarının esterlenmesi çalışmasında hemiselüloz ile türevlendirici molar oranının 1:2 olduğu propiyonil klorür ile türevlendirme işleminde sürenin 15 dakika, sıcaklığın 75 °C, TEA oranının %28 olarak uygulandığında DS değeri 0.70 ve verim yüzdesi 70.30, hemiselüloz ile türevlendirici molar oranının 1:3 olduğu propiyonil klorür ile türevlendirme işleminde sürenin 15 dakika, sıcaklığın 75 °C ve TEA oranının %170 ile %360 olarak uygulandığında DS değerleri 1.41 ile 1.60 ve verim yüzdeleri 86.50 ile 91.0, hemiselüloz ile türevlendirici molar oranının 1:3 olduğu hekzanoil klorür ile türevlendirme işleminde sürenin 20 dakika, sıcaklığın 70 °C ve TEA oranının %360 olarak uygulandığında DS değeri 1.14 ve verim yüzdesi 74.30, hemiselüloz ile türevlendirici molar oranının 1:2 olan bütanoil klorür ile türevlendirme işleminde sürenin 20 dakika, sıcaklığın 75 °C ve TEA oranının

%360 olarak uygulandığında DS değeri 1.59 ve verim yüzdesi 89.40 şeklinde tespit edilmiştir.

Sun ve arkadaşlarının (2001), kavak odunu hemiselülozlarının türevlenmesi üzerine yaptığı çalışmada hemiselüloz ile türevlendirici molar oranının 1:3 olduğu propiyonil klorür ile türevlendirme işleminde sıcaklığın 60 °C'den 75 °C'ye, sürenin 25 dakikadan 35 dakikaya ve TEA oranının %250'den %280'e artırılması DS değerini 0.74'den 1.31'e ve verim yüzdesini ise 71.20'den 84.30'a çıkarmıştır. Hemiselüloz ile türevlendirici molar oranının 1:3 olduğu hekzanoil klorür ile türevlendirme işleminde sıcaklığın 65 °C'den 75 °C'ye, sürenin 25 dakikadan 35 dakikaya ve TEA oranının %260'dan %280'e artırılması DS değerini 1.18'den 1.42'e ve verim yüzdesini ise 75.60'dan 82.80'e artırdığını ortaya koymuştur.

Tanrıverdi (2011)'nin haşhaş sapı üzerine yaptığı çalışmasında hemiselüloz ile türevlendirici molar oranının 1:2 olduğu bütanoil klorür ile türevlendirme işleminde DS değeri 0.68 ve verim yüzdesi 66.28, hekzanoil klorür ile türevlendirme işleminde DS değeri 0.70 ve verim yüzdesi 60.22, propiyonil klorür ile türevlendirme işleminde DS değerleri 0.32 ve verim yüzdesi 61.51 olarak tespit edilmiştir.

Sun vd. (1999)'nin buğday samanı çalışmasında hemiselüloz ile türevlendirici molar oranının 1:3 olduğu bütanoil klorür ile türevlendirme işleminde sıcaklığın 75 °C, sürenin 35 dakika ve TEA'nın %280 olarak uygulanmasıyla DS değeri 1.15 ve verim yüzdesi 78.20 olarak bulunmuştur.

Buğday samanı ile ilgili Xu vd. (2008)'nin yaptıkları çalışmada hemiselüloz ile türevlendirici molar oranlarının 1:1, 1:2 ve 1:3 olduğu propiyonil klorür ile türevlendirme işleminde sıcaklığın 78 °C ve NBS oranının %5 olarak uygulanmasıyla DS değerleri sırasıyla 0.81, 1.12 ve 1.28 ile verim yüzdeleri sırasıyla 72.80, 79.90 ve 83.60 şeklinde elde edilmiştir.

Sun vd. (2000)'nin çavdar samanı çalışmasında hemiselüloz ile türevlendirici molar oranı 1:2 olduğu propiyonil klorür ile türevlendirme işleminde sıcaklık 65 °C, süre 20 dakika ve TEA'nın %140 olarak uygulandığında DS değeri 0.37 ve verim yüzdesi 62.60 olarak bulunmuştur.

Zhang vd. (2012)'nin kavak ağacı ile ilgili yapmış oldukları çalışmada izole edilmiş hemiselülozun hidroksil grupları belirli koşullarda bütanoil klorür ile reaksiyona sokularak sonuçları incelenmiştir. Çalışmada, bütanoil klorür OH molar oranı 1:1, bütanoil klorür TEA molar oranı 1:1, sıcaklık 90 °C, süre 60 dakika olarak uygulandığında DS değeri 0.91, bütanoil klorür OH molar oranı 1:2, bütanoil klorür TEA molar oranı 1:1, sıcaklık 90 °C, süre 30, 60 ve 120 dakika uygulandığında DS değerleri 1.73, 1.84 ve 1.89, bütanoil klorür OH molar oranı 1:2, bütanoil klorür TEA molar oranı 1:1, süre 60 dakika, sıcaklık 80 °C ve 100 °C olarak uygulandığında DS değerleri 1.52 ve 1.76, bütanoil klorür OH molar oranı 1:3 ve 1:2, TEA molar oranı 1:1 ve 1:2, sıcaklık 90 °C, süre 60 dakika olarak uygulandığında DS değeri 1.32 ve 1.86 şeklinde tespit edilmiştir.

2.2. Doğal ve Modifiye Hemiselülozların FTIR Spektrumları

Doğal hemiselülozların FTIR spektrumlarında yaklaşık 3409, 2920, 2854, 1666, 1467, 1425, 1330, 1258, 1219, 1172, 1095, 1048 ve 900 cm^{-1} 'de absorpsiyon bandları görülmektedir. 3409 cm^{-1} 'deki güçlü band -OH gruplarının gerilme titreşimlerini karakterize etmektedir. 2920 ve 2854 cm^{-1} 'deki bandlardaki absorpsiyon değerleri metil metilen C-H gerilmesine ait olduğu belirtilmiştir. Doğal hemiselülozlardaki 1666 cm^{-1} 'deki güçlü band absorbe olmuş suyu göstermektedir. 1467 ve 1172 cm^{-1} arasındaki alanın C-H ve C-O gerilmesi ile ilgili olduğunu ifade edilmiştir. 1048 cm^{-1} 'deki bandın hemiselülozlardaki C-O bağı ile ilişkili olduğu belirtilmiştir. Yaklaşık 900 cm^{-1} 'deki keskin band, şeker birimleri arasında β -glukozidik bağı karakterize etmektedir (Fang vd., 1999; Sun vd., 2001; Zhang vd., 2012).

Fang vd. (1999)'nin yapmış oldukları çalışmada, hemiselülozların propiyonil klorür ile esterlenme reaksiyonu sonrası DS değerlerindeki artışın

1759 cm^{-1} 'deki ester bandı ve 1056 cm^{-1} 'deki C-O gerilme bandının absorpsiyon değerlerini artırdığını göstermişlerdir. Aynı zamanda DS değerinde artış 3400 cm^{-1} 'deki hidroksil grubu band değerlerinde düşüşe neden olmuştur.

Sun vd. (2001)'nin kavak ağacı hemiselülozlarının esterlenmesi üzerine yaptıkları çalışmada elde edilen propiyonil klorür ve hekzanoil klorür ile türevlenmiş hemiselüloz spektrumlarında, 1752 ($\text{C}=\text{O}$ ester), 1255 ($-\text{C}-\text{O}-$ gerilme) ve 1169 cm^{-1} ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ vibrasyon)'deki esterleşme bandlarına rastlanılmıştır. Modifiye hemiselülozlarda 1481 ve 1388 cm^{-1} 'deki bandların sırasıyla CH_2 ve C-H gruplarına ait olduğu tespit edilmiştir. Esterlenmiş hemiselülozlarda 2873 ve 2933 cm^{-1} 'deki band değerlerindeki artışın metil ve metilen C-H gerilmesinden kaynaklandığı belirtilmiştir. 3400 cm^{-1} 'deki hidroksil grubuna ait bandın absorpsiyon değerinin azalması esterlenmenin gerçekleştiğini göstermiştir. Esterlenmiş örneğin spekturumunda 1700 cm^{-1} 'deki band oluşumunun gerçekleşmemesi elde edilen ürünlerde reaksiyona girmemiş açıl klorür bulunmadığını ortaya koymuştur.

Zhang vd. (2012)'nin yapmış oldukları çalışmada bütanoil klorür ile türevlenmiş hemiselüloz spekturumunda önemli üç ester bandı 1751 ($\text{C}=\text{O}$ ester), 1252 ($\text{C}-\text{O}$ gerilmesi) ve 1172 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$ vibrasyon) tespit edilmiştir. Esterlenme reaksiyonu sonrası DS değerlerindeki artışın 1751, 1252 ve 1172 cm^{-1} 'deki ester bandların değerinde artışa neden olduğu belirtilmiştir. 1463 ve 1380 cm^{-1} 'deki iki önemli bandın CH ve CH_2 bükülmesine ait olduğu saptanmıştır. Bu durum hemiselülozların hidrofobik özelliğinin geliştirildiğini göstermiştir. Esterlenmiş hemiselülozda 3000 ve 2840 cm^{-1} arasındaki bandların değerlerindeki artış metil metilen gruplarının artmasıyla gerçekleşmiştir. Bütanoil klorür ile türevlenmiş hemiselüloza ait spekturumda üç önemli band belirtilmiştir. Esterdeki 2968 (CH_3), 2927 (CH_2) ve 2878 cm^{-1} (CH_2)'deki bandların C-H simetrik ve asimetrik gerilmesine ait olduğu belirtilmiştir. Bütirilasyondan sonra 3446 cm^{-1} 'deki OH grubu band değerlerinde azalma görülmüştür.

2.3. Doğal ve Modifiye Hemiselülozların Termal Özellikleri

Xu vd. (2008)'nin, yaptıkları çalışmadaki termogravimetrik analiz (TGA) analizinde, DS değeri 0.81 olan modifiye hemiselüloz örneğinin 260 °C'de %40 civarında kütle kaybına uğradığı görülürken, doğal hemiselülozlarda aynı kütle kaybı 280 °C'da gerçekleşmiştir. Ayrıca propiyonil ile türevlenmiş hemiselülozda bozunma sıcaklığı 230 °C iken doğal hemiselülozlarda 290 °C olarak belirtilmiştir. Esterlenmiş hemiselüloz örneğinin ayrışma hızının doğal hemiselülozlardan daha yüksek olduğu görülmüştür.

Zhang vd. (2012)'nin yapmış olduğu çalışmada, doğal hemiselülozlar ve bütanoil klorür ile türevlenmiş hemiselülozların TGA analizleri değerlendirilmiştir. Doğal hemiselülozlar ve türevlenmiş hemiselülozların 100 °C'nin altında toplam kütle kaybının sırasıyla %2.02, %1.00 ve %0.55 olduğu belirtilmiştir. Doğal hemiselülozların 265 °C, bütirillenmiş hemiselüloz örneklerinin ise 251 °C ve 271 °C sıcaklıklarda bozunmaya başladığı görülmüştür. Doğal hemiselülozda 294 °C'da ve bütanoil klorür ile türevlenmiş hemiselülozlarda 286 °C ve 297 °C'de %50 kütle kaybı tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, doğal hemiselülozlara kıyasla, düşük DS değerine sahip bütirillenmiş hemiselülozların daha düşük termal kararlılık sergilediğini, buna karşılık yüksek DS değeri olan bütirillenmiş hemiselülozların daha yüksek termal kararlılık gösterdiğini ortaya koymaktadır.

Yuan vd. (2011)'nin yaptıkları çalışmada, doğal kavak odunu hemiselülozuna ve bütirillenmiş kavak odunu hemiselülozuna ait TGA eğirisinde hemiselülozda maksimum bozunma sıcaklığı 328°C iken bütirillenmiş örneklerde 296 ve 301°C'ye düşmüştür. Bu durum bütirillenmiş hemiselülozların termal kararlılığının doğal hemiselüloza oranla daha az olduğunu göstermiştir.

Tanrıverdi (2011)'nin çalışmasında doğal hemiselülozda absorbe olmuş su toplam kütlenin %12'sini oluşturmakta olup 207 °C'de numuneden uzaklaşmıştır. 287 °C sıcaklıkta numunenin %63'ü bozunmaya uğramıştır. Maksimum bozunma sıcaklığı 253 °C'da olarak tespit edilmiştir. Doğal hemiselülozunun %28'i 600 °C'de bozunmadan kalmıştır.

Tanrıverdi (2011)'nin çalışmasında, propiyonil klorür ile esterlenmiş ürünün termogravimetrik analizinde bozunma iki aşamada gerçekleşmiştir. 179 °C'a kadar modifiye hemiselülozda nemden dolayı %9 kütle kaybı görülmüştür. 210 °C'de %42 ve 488 °C'de %63 kütle kaybına uğradığı belirlenmiştir. Maksimum bozunma sıcaklığı 194 °C olarak saptanmıştır. Modifiye hemiselülozun %21'i 600 °C'de bozunmadan kalmıştır.

Tanrıverdi (2011)'nin çalışmasında, bütanoil klorür ile türevlenmiş haşhaş sapı hemiselülozunun %10'u 181 °C'de bozunmaya uğramıştır. 215 °C'de numunede kütle kaybı %46'ya ulaşmış ve 518 °C'de %69'unun bozunduğu belirlenmiştir. Bütanoil klorür ile türevlenmiş haşhaş sapı hemiselülozunun termogravimetrik bozunması iki aşamada meydana gelmiştir. Türevlenmiş hemiselüloz örneğinin %90'ı 600 °C'de bozunmaya uğramıştır.

Tanrıverdi (2011)'nin çalışmasında, hekzanoil klorür ile türevlenmiş haşhaş sapı hemiselülozunun %9'u 185 °C'de bozunmuştur. Esterlenmiş ürünün termal bozunması iki basamakta gerçekleşmiştir. 219 ve 490 °C'de sırasıyla numunenin %40 ve %68'si bozunmaya uğramıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Çalışmamızda Isparta yöresinden toplanmış kermes meşesi örnekleri materyal olarak kullanılmıştır. Toplanan gövde ve dal materyallerinin kabukları soyulup yongalanmış ve hava kurusu hale getirildikten sonra Retsch SK 1 değirmeninde 40-100 mesh aralığında öğütülmüştür.

3.2. Alkol Ekstraksiyon

Soxhlet ekstraksiyon cihazında, öğütülmüş örnek 2:1 oranında sikloheksan:etanol ile 6 saat işleme tabi tutulmuştur, daha sonra ekstraksiyona etanol ile devam edilmiştir. Ekstrakte edilen örnekler, hava kurusu hale gelinceye kadar serilerek kurutulmuştur. Nem oranı tayin edilen örnekler ileriki analizler için kapalı ortamda bekletilmiştir.

3.3. Delignifikasyon (Holoselüloz eldesi)

Ekstraktan arındırılmış örnekten erlen içersine 5 g tartılarak üzerine 160 mL su, 1.5 g NaClO₂ ve 0.5 mL saf asetik asit eklenip bir saat süre ile 78-80 °C'de ağzı kapalı bir şekilde su banyosunda bekletilmiştir. Karışıma bir saat sonra 1.5 g NaClO₂ ve 0.5 mL saf asetik asit ilave edilmiştir. Bir saat süreyle ısıtma işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem bir kez daha tekrarlandıktan sonra karışım cam krozedden süzülüp kalıntı olarak holoselüloz elde edilmiştir. Holoselüloz ilk olarak asetonla daha sonra soğuk saf su ile tekrar yıkanarak etüvde kurutulmuştur (Wise ve Karl, 1962).

3.4. Klason Lignini ve Kalıntı Lignin Tayini

Asit hidrolizi işlemi Dill vd. (1984)'e ait yöntem modifiye edilerek kullanılmıştır. Ekstraktan arındırılmış 1 g numune %72'lik H₂SO₄ çözeltisinden 20 mL kullanılarak 30 °C'da 2 saat boyunca hidrolize edilmiş, devamında 360 ml'ye saf su ile tamamlanarak otoklavda 120 °C'de 30 dakika süreyle bekletilmiştir. Süzme

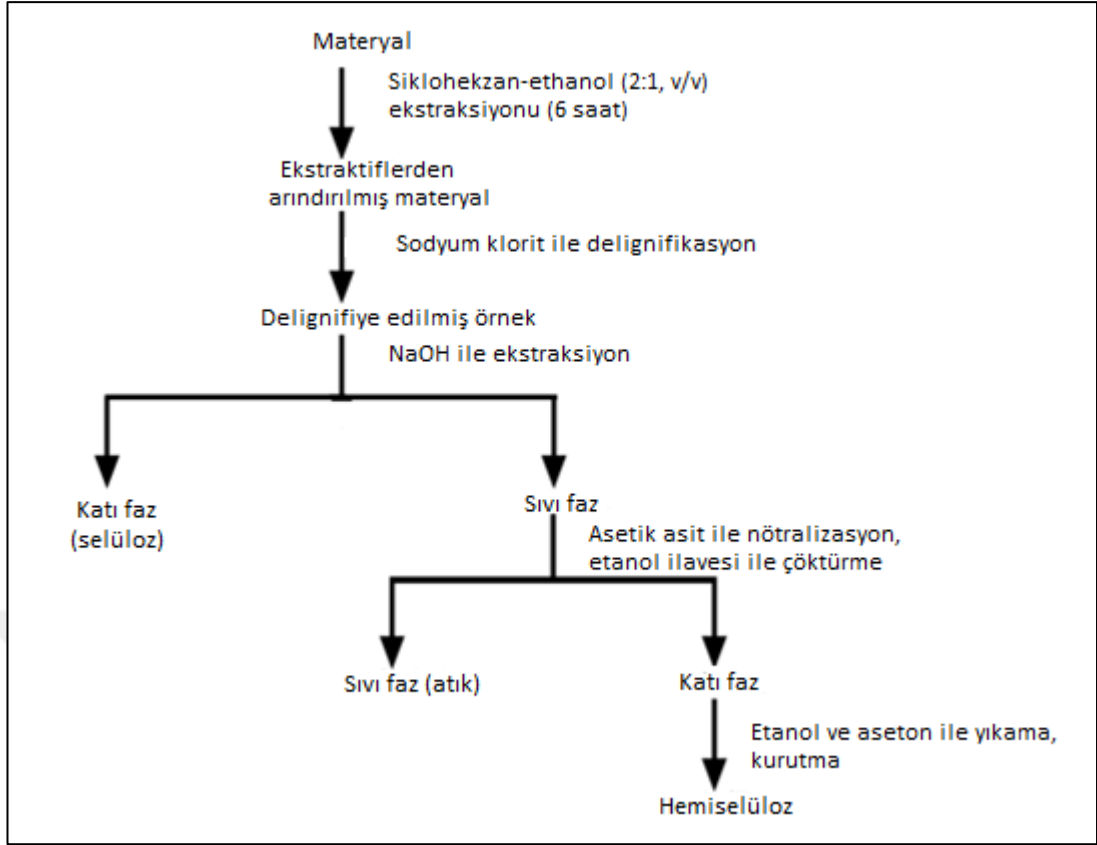
işleminden sonra klason lignini kalıntı olarak elde edilmiş ve polisakkarit birimleri (monosakkaritler) hidrolizat içerisinde muhafaza edilmiştir. 105 ± 2 °C'de kurutma işleminden sonra klason lignini miktarı, ekstraktan arındırılmış tam kuru materyal yüzdesi olarak elde edilmiştir. Monomer yapıtaşlarına ayrılmış polisakkaritleri bünyesinde bulunduran asit hidrolizatı HPLC ile karbonhidrat analizinde kullanılmıştır (Yaşar vd., 2010).

İzole edilmiş hemiselülozlara da aynı analizler uygulanmıştır. Kalıntı lignin miktarı yine tam kuru materyal yüzdesi olarak belirlenmiş ve hidrolizat içerisinde yer alan hemiselüloz yapıtaşı birimleri HPLC analizi için muhafaza edilmiştir.

3.5. Hemiselüloz İzolasyonu

Delignifiye edilmiş holoselüloz örneğinden 20 g alınarak, behere konulduktan sonra üzerine 100 mL %17.5'luk NaOH çözeltisinden ilave edilip, iyice karıştırılmıştır. 5 dakika sonra 50 mL %17.5'luk NaOH çözeltisinden tekrar ilave edilip karıştırılıp bu işlem 5 dakika arayla iki kez daha tekrar edilmiştir. Karışım oda sıcaklığında 30 dakika bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda karışıma 330 mL saf su ilave edilerek karıştırılmıştır. 1 saat süreyle bekletildikten sonra krozeden saf su ile süzölmüştür (TAPPI T 203 os-71).

Süzme işlemi gerçekleştirildikten sonra elde edilen alkali ekstraktına asetik asit ilave edilerek pH derecesi 6 düzeyine getirilmiştir. Ekstrakta hacminin 3 katı kadar etanol eklenip hemiselülozun çökmesi sağlanmıştır. Daha sonra hemiselülozlar 14000 rpm'de 5 dakika santrifüj işlemi sayesinde çözeltiden ayrılmıştır. İşlem sonunda hemiselülozlar etanol ve asetonla yıkanarak 105 ± 2 °C'de kurutulmuştur. Hemiselülozların ayrılma basamağına kadar olan işlemler Şekil 3.1'de verilmiştir (Fang vd., 1999).



Şekil 3.1. Kermes meşesi hemiselülozlarının ayrılmasının basamakları

3.6. Hemiselülozun Esterleştirilmesi

Beherin içine 0.3 g hemiselüloz tartılıp üzerine 15 mL saf su eklenerek 80 °C'de karıştırılmıştır. Daha sonra 15 mL DMF (Dimetilformamid) eklenerek yaklaşık 5 dakika karıştırılmıştır. Oluşan çözelti damıtma düzeneğine alınarak destilasyon ve vakum yardımıyla içerisindeki su uzaklaştırılmıştır. Hemiselüloz asit klorür molar oranı 1:2 olacak şekilde hazırlanmış propiyonil klorür, bütanoil klorür ve hekzanoil klorür örneklerinin üzerine 115 µL TEA (Triethanolamin) ve 7.5 mL DMF eklenip karıştırılarak başka bir çözelti hazırlanmıştır. Sudan uzaklaştırılmış çözelti içerisine 70-75 °C'da karışmakta iken diğer çözelti yaklaşık 10 dakika içerisinde yavaş yavaş eklenmiştir. Oluşan çözelti 70-75 °C'de 15. 20. 25. ve 30. dakikalarda karıştırılarak yarım saat bekletilmiş ve karışım oda sıcaklığında soğutularak üzerine %95'lik 60 mL etanol yavaşça ilave edilmiştir. Elde edilen ürün kroze yardımıyla süzölmüş ve süzme işleminden ayrılan katı kısım etanol

ve aseton ile tamamen yıkanmıştır. Ürün ilk önce 24 saat oda sıcaklığında daha sonra 55 °C'de 24 saat etüvde kurutulmuştur (Fang vd., 1999).

3.7. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopik Analiz

Örneklerin FTIR spektrumları Shimadzu IR Prestige-21 FTIR spektrometresi cihazında gerçekleştirilmiştir.

3.8. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) Analizi

Öncelikle toplam monosakkaritleri ve hemiselüloz yapıtaşlarını içeren asit hidrolizatlarının pH derecesi baryum hidroksit ile 7 düzeyine getirilmiştir. HPLC analizleri için SHIMADZU cihazı ve bu cihaza bağlanmış olan Refractive Index (RI) dedektör kullanılmıştır. Enjeksiyon hacmi 20 µL olarak ayarlanmış, CH₃CN:H₂O (75/25, v/v) mobil fazı oluşturmuş ve akış hızı dakikada 0,8 mL olacak şekilde düzenlenmiştir. Monosakkaritlerin kromatografik ayrılması Luna NH₂ kolonu (250x4.6 mm; id 5 µm) yardımıyla 20 °C'de gerçekleştirilmiştir (Yaşar vd., 2010).

3.9. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Doğal hemiselülozlar, esterlerinin termal bozunma ve kütle kayıpları tespiti azot ortamında, 10 °C/dak ısıtma hızında Perkin Elmer SII Diamond termal analiz cihazında gerçekleştirilmiştir.

3.10. Sübstitüsyon Derecesi (DS) ve Yüzde Verimin Belirlenmesi

DS tespitinde Leco CHNS-932 cihazı ile örneklerle uygulanan elementer analiz sonucu elde edilen yüzde karbon değerlerinden faydalanılmıştır. Yüzde verim ise DS değerlerinden belirlenmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Kermes Meşesi Odunu ve Hemiselülozlarının Kimyasal Bileşenleri

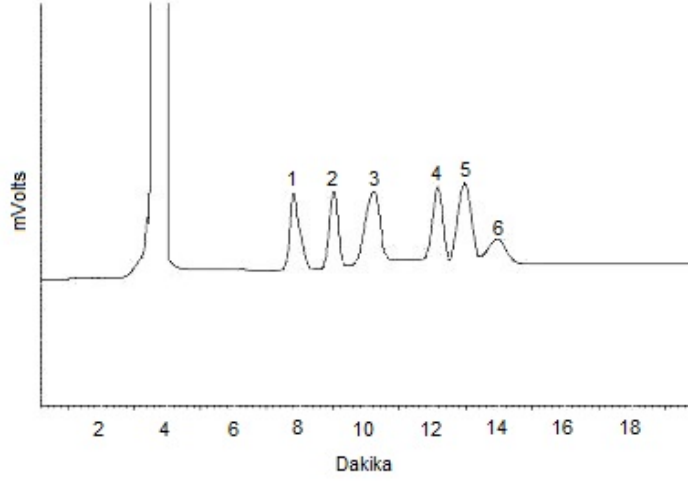
Çalışmamızda, kermes meşesi odunununa ait sikloheksan-etanol karışımında çözünen ekstraktif madde miktarı tam kuru materyal yüzdesi, lignin, holoselüloz ve α -selüloz miktarları ise ekstraktan arındırılmış tam kuru materyal yüzdesi olarak Çizelge 4.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Kermes meşesi odunu ana kimyasal bileşenleri

Bileşenler	%
Ekstraktif madde	4.21
Lignin	22.61
Holoselüloz	77.93
α -selüloz	51.47

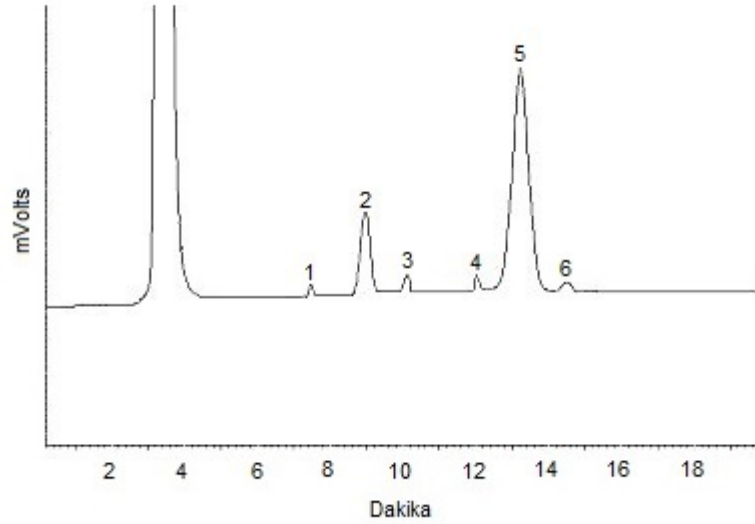
Kermes meşesi odununda sikloheksan-etanol karışımında çözünen ekstraktif madde miktarı %4.21, lignin miktarı %22.61, holoselüloz miktarı %77.93 ve α -selüloz miktarı %51.47 olarak saptanmıştır.

Asit hidrolizi sonucu hidrolizat içerisinde izole edilmiş ve monomer birimlerine parçalanmış kermes meşesine ait polisakkaritlerin monasakkarit birimleri HPLC analizi sonucu tespit edilmiştir. Monosakkarit standartlara ait kromatogram Şekil 4.1'de sunulmuştur.



Şekil 4.1. Monosakkarit standartlarına ait HPLC kromatogramı (1:Ramnoz, 2:Ksiloz, 3:Arabinoz, 4:Mannoz, 5:Glukoz, 6:Galaktoz)

Kermes meşesi odununda monosakkarit birimleri olarak ramnoz, ksiloz, mannoz, arabinoz, glukoz ve galaktoz belirlenmiş kromatgram Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Tespit edilen monosakkarit birimlerinin miktarları tam kuru ekstraktan arındırılmış materyal yüzdesi olarak Çizelge 4.2'de verilmiştir.



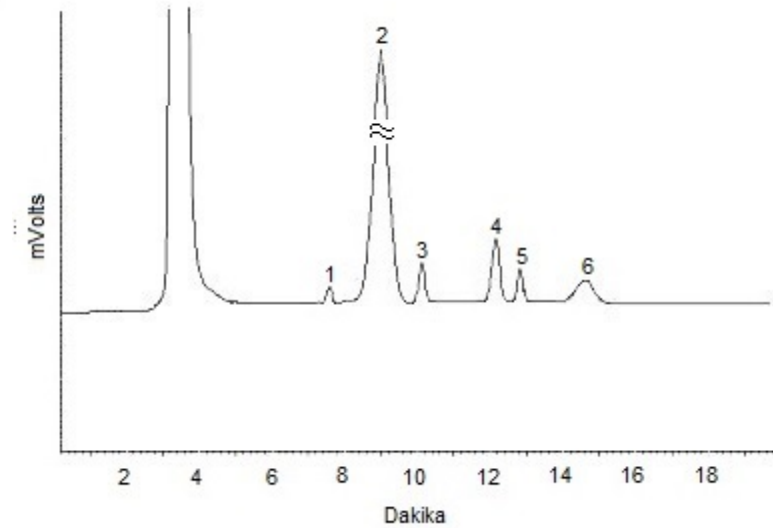
Şekil 4.2. Kermes meşesi odunu monosakkaritlerine ait HPLC kromatogramı (1:Ramnoz, 2:Ksiloz, 3:Mannoz, 4:Arabinoz, 5:Glukoz, 6:Galaktoz)

Çizelge 4.2. Kermes meşesi odununa ait monosakkarit bileşimi

Monosakkarit	%
Ramnoz	0.27
Ksiloz	20.22
Mannoz	1.79
Arabinoz	0.75
Glukoz	49.64
Galaktoz	0.82

Kermes meşesi odununda ramnoz, ksiloz, mannoz, arabinoz, glukoz ve galaktoz oranları sırasıyla %0.27, %20.22, %1.79, %0.75, %49.64 ve %0.82 şeklindedir.

İzole edilen kermes meşesi hemiselüloz örneği içerisinde %4.23 oranında kalıntı lignin bulunmuştur. Hemiselülozların monosakkarit birimlerinin belirlenmesinde de HPLC analizinden faydalanılmıştır. Kermes meşesi odununun hemiselüloz monosakkaritlerine ait HPLC kromatogramı Şekil 4.3'de sunulmuştur. Hemiselüloz monosakkaritlerinin yüzdesel oranları Çizelge 4.3'de gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Kermes meşesi odununun hemiselüloz monosakkaritlerine ait HPLC kromatogramı (1:Ramnoz, 2:Ksiloz, 3:Galaktoz, 4:Mannoz, 5:Arabinoz, 6:Glukoz)

Çizelge 4.3. Kermes meşesi odunu hemiselülozlarının monosakkarit bileşimi

Monosakkarit	%
Ramnoz	1.27
Ksiloz	84.19
Galaktoz	4.05
Mannoz	6.17
Arabinoz	3.18
Glukoz	2.07

Kermes meşesi odunu hemiselülozda ramnoz %1.27, ksiloz %84.19 galaktoz %4.05, mannoz %6.17, arabinoz %3.18 ve glukoz %2.07 olarak tespit edilmiştir.

4.2. Esterlenmiş Hemiselülozların Süstitüsyon Dereceleri (DS) ve Yüzde Verimi

Elementer analiz sonucu elde edilen propiyonil klorür, bütanoil klorür ve hekzanoil klorür ile türevlenmiş örneklerdeki %C miktarı ve bu değerlerden hesaplanan DS değerleri Çizelge 4.4'de verilmiştir. Propiyonil, bütanoil ve hekzanoil klorür ile türevlendirme gerçekleşmediğinde hemiselülozlarda C miktarı %45.46 olup DS değeri 0'dır. Hemiselülozun propiyonil klorür ile tam olarak türevlendirilmesinde C miktarı %54.09, bütanoil klorür ile tam olarak türevlendirilmesinde C miktarı %57.34 ve hekzanoil klorür ile tam olarak türevlendirilmesinde C miktarı %62.17 olup DS değeri 2'dir. Çalışmamızda propiyonil, bütanoil ve hekzanoil klorür ile türevlendirilen kermes meşesi hemiselülozlarındaki C miktarı sırasıyla %48.74, %50.51 ve %52.31 olarak tespit edilmiştir. Bu değerlerden hesaplanan DS değerleri ise propiyonil klorür ile türevlendirilen örnekte 0.76, bütanoil klorür ile türevlendirilen örnekte 0.85 ve hekzanoil klorür ile türevlendirilen örnekte ise 0.82 şeklindedir.

Çizelge 4.4. Esterlenmiş kermes meşesi odunu hemiselülozlarının DS değerleri

Hemiselüloz esterleri	Molar oran (hemiselüloz /asit klorür)	DS 0 için teorik %C miktarı	DS 2 için teorik %C miktarı	%C	DS
Propiyonil klorür ile türevlenmiş örnek	1:2	45.46	54.09	48.74	0.76
Bütanoil klorür ile türevlenmiş örnek	1:2	45.46	57.34	50.51	0.85
Hekzanoil klorür ile türevlenmiş örnek	1:2	45.46	62.17	52.31	0.82

Çalışmamızda propiyonil klorür, bütanoil klorür ve hekzanoil klorür ile türevlendirilen örneklerin DS değerlerinden hesaplanan yüzde verim değerleri Çizelge 4.5'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Esterlenmiş kermes meşesi odunu hemiselülozlarının yüzde verimi

Hemiselüloz esterleri	Molar oran (hemiselüloz /asit klorür)	Sıcaklık (°C)	Süre (dak)	TEA (%)	Verim (%)
Propiyonil klorür ile türevlenmiş örnek	1:2	75	30	28	71.54
Bütanoil klorür ile türevlenmiş örnek	1:2	75	30	28	70.40
Hekzanoil klorür ile türevlenmiş örnek	1:2	75	30	28	65.63

Propiyonil, bütanoil ve hekzanoil klorür ile türevlendirme gerçekleşmediğinde yani DS değeri 0 iken yüzde verim sırasıyla 54.10, 48.52 ve 40.23 tamamının türevlendiği durumda DS değeri 2 iken yüzde verim 100 olacak şekildedir. Çalışmamızda DS değerlerinden hesaplanan yüzde verim değerleri propiyonil klorür ile türevlenmiş örnekte 71.54, bütanoil klorür ile türevlenmiş örnekte ise 70.40 ve hekzanoil klorür ile türevlenmiş örnekte 65.63 olarak tespit edilmiştir.

Fang vd. (1999)'nin çalışmasında bulunan DS değerleri ve verim yüzdeleri çalışmamızdaki değerlerden daha yüksek bulunmuştur. Reaksiyona giren bütanoil klorür, propiyonil klorür ve hekzanoil klorür örneklerinde uygulanan TEA oranlarının artmasıyla DS değerlerinde ve verim yüzdelerinde artış meydana geldiği görülmektedir. Türevlendirici molar oranının 1:2 olduğu propiyonil klorür ile türevlendirme işleminde elde edilen DS değeri ve verim yüzdesi çalışmamızdaki değerden düşük olması, türevlendirmede özellikle reaksiyon süresinin etkili olduğunu göstermektedir.

Xu vd. (2008)'nin çalışmasındaki DS değerleri ve verim yüzdelerinin çalışmamızdaki değerlerden daha yüksek olduğu görülmektedir. Propiyonil klorür ile türevlendirilen örnekte türevlendirici molar oranlarının artırılmasının DS değerlerinde ve verim yüzdelerinde artış meydana getirdiğini ortaya koymuştur.

Tanrıverdi (2011) çalışmasında hemiselüloz türevlendirici molar oranını 1:2 olarak uygulamıştır. Propiyonil, hekzanoil ve bütanoil klorür ile elde edilen ürünlerin DS ve yüzde verim değerleri çalışmamızdaki değerlerden daha düşük düzeydedir.

Sun vd. (1999)'nin çalışmasında elde edilen DS değeri ve verim yüzdesinin çalışmamızdaki değerlerden daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum, türevlendirici molar oranı, reaksiyon süresi ve uygulanan TEA oranının artırılmasının DS değerini ve verim yüzdesini artırdığını ortaya koymaktadır.

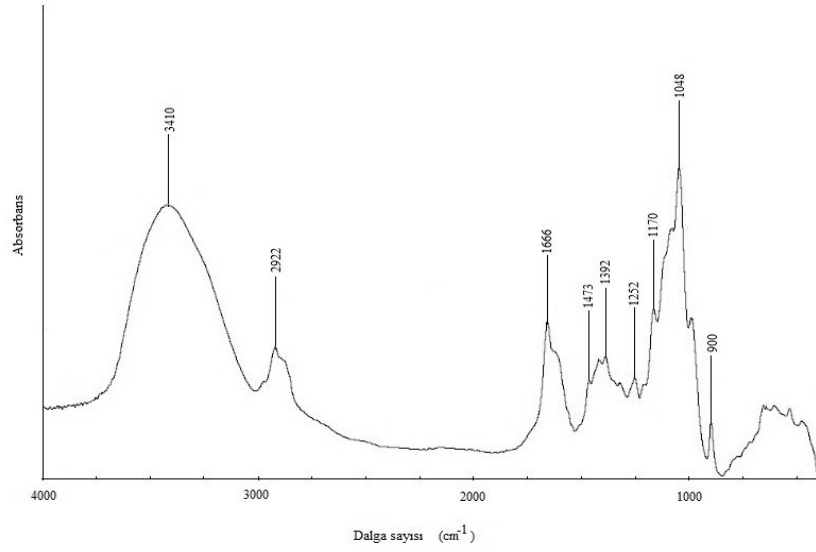
Sun vd. (2001)'nin yaptığı çalışmada, reaksiyon sıcaklığının ve sürelerindeki artışın elde edilen ürünlerin DS değerlerini ve verim yüzdelerini artırdığını göstermektedir.

Sun vd. (2000)'nin çalışmasında elde edilen DS değeri verim yüzdesi çalışmamızdaki değerden daha düşük olması, türevlendirmede özellikle reaksiyon süresinin ve sıcaklığın etkili olduğunu göstermiştir.

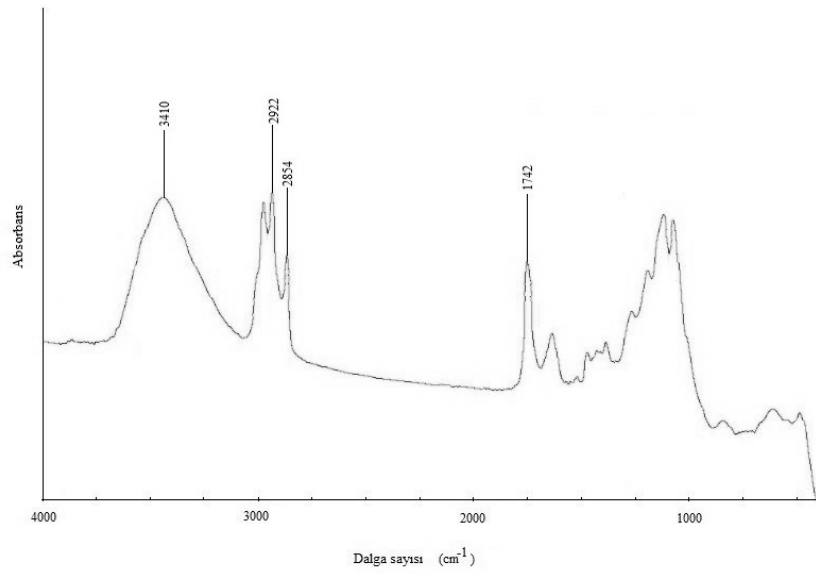
Zhang vd. (2012)'nin çalışmasında, türevlendirmede reaksiyon süresinin ve uygulanan bütanoil klorür TEA molar oranının artırılmasının DS değerlerini etkilediğini ortaya koymuştur.

4.3. Esterlenmiş Hemiselülozların FTIR Spekturumu

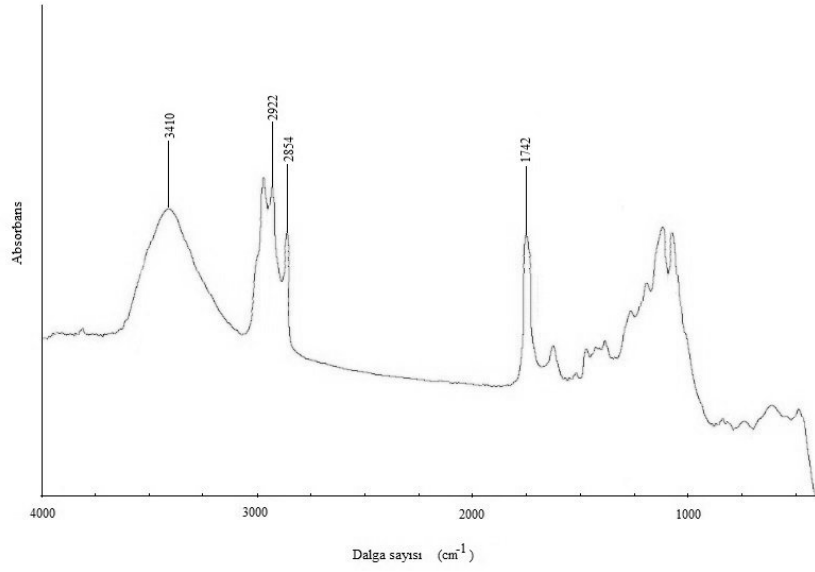
Kermes meşesi hemiselülozuna ait FTIR spekturumu Şekil 4.4 gösterilmiştir. 3410 cm^{-1} 'deki band hemiselüloz içerisindeki -OH gruplarını karakterize etmektedir. 2922 cm^{-1} 'deki band metil metilen C-H gerilmesine aittir. 1666 cm^{-1} 'deki bandın ise numunede absorbe olmuş suyu temsil etmektedir. 1473 ile 1170 cm^{-1} arasındaki alanın C-H ve C-O bağlarının gerilme frekanslarına ait olduğu saptanmıştır. 1048 cm^{-1} 'de öne çıkan band glukozidik bağ içerisindeki C-O gerilmesini göstermektedir. 900 cm^{-1} 'de görülen band şeker birimleri arasındaki β -glukozidik bağları belirtmektedir (Sun vd., 2004). Propiyonil klorür (Şekil 4.5), bütanoil klorür (Şekil 4.6) ve hekzanoil klorür (Şekil 4.7) ile türevlendirilen hemiselüloz örneklerinin spekturumlarındaki 1742 cm^{-1} 'deki band oluşan estere ait karbonil grubunu temsil etmektedir (Fang vd., 1999; Sun vd., 2001; Zhang vd., 2012) . Esterlenmiş ürünlerdeki 2922 ve 2854 cm^{-1} 'deki bandlar simetrik ve asimetrik C-H gerilmesine aittir ve doğal hemiselüloza oranla band değerinde artış görülmektedir. Türevlenme ile elde edilen ürünlerin spekturumlarındaki 3410 cm^{-1} 'deki -OH bandına ait absorbans değerlerinde türevlendirmeden dolayı önemli düzeylerde azalma meydana gelmiştir. Söz konusu 1742, 2922, 2854 ve 3410 cm^{-1} 'deki bandların absorbans değerlerindeki değişimler türevlenmenin gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. Bu bulgular literatürle (Fang vd., 1999; Sun vd., 2001; Zhang vd., 2012) aynı doğrultudadır.



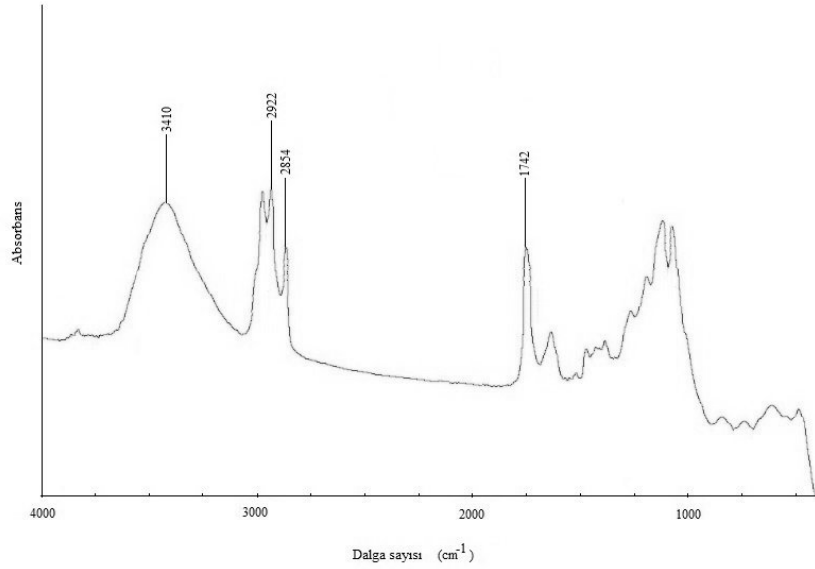
Şekil 4.4. Kermes meşesi hemiselülozlarının FTIR spektrumu



Şekil 4.5. Propiyonil klorür ile türevlendirilmiş kermes meşesi hemiselülozunun FTIR spektrumu



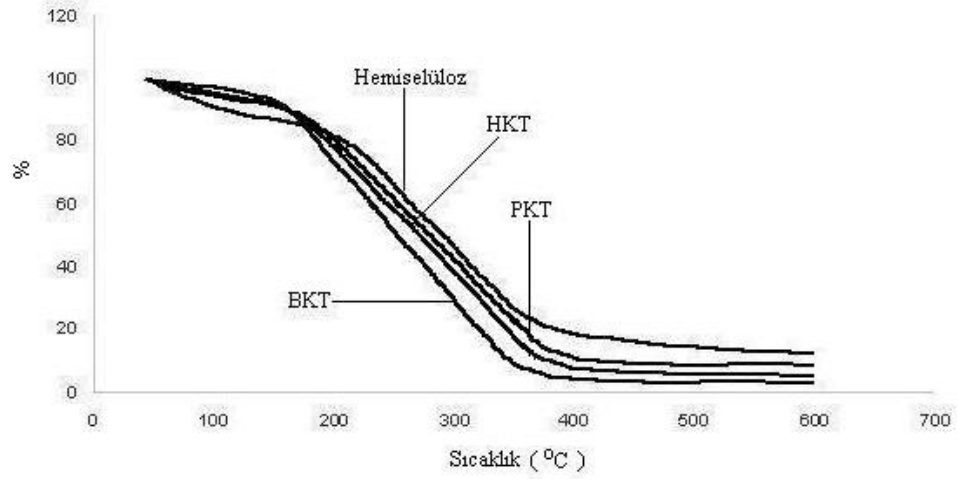
Şekil 4.6. Bütanoil klorür ile türevlendirilmiş kermes meşesi hemiselülozunun FTIR spektrumu



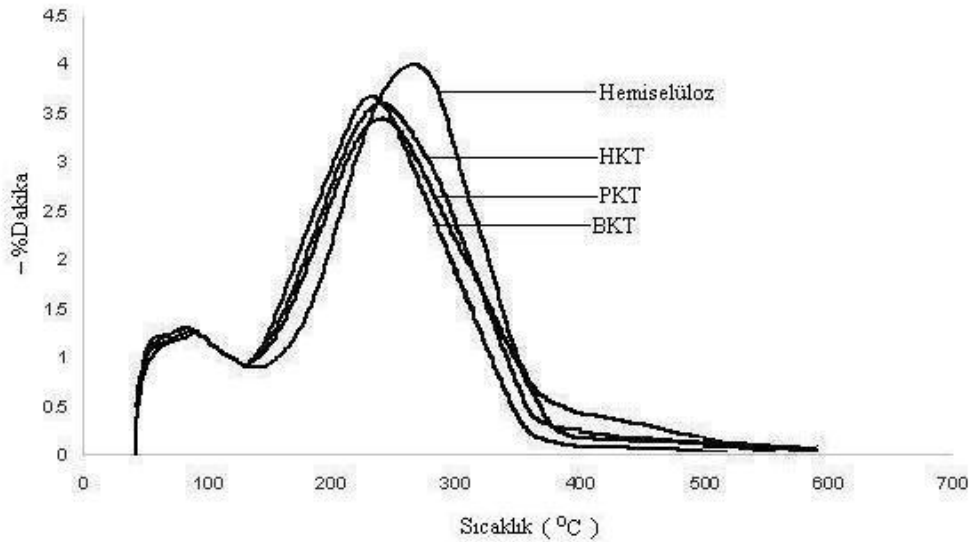
Şekil 4.7. Hekzanoil klorür ile türevlendirilmiş kermes meşesi hemiselülozunun FTIR spektrumu

4.4. Esterlenmiş Hemiselülozların Termal Özellikleri

Kermes meşesi hemiselülozu ile propiyonil, bütanoil ve hekzanoil klorür ile türevlenmiş örnekler için TGA ve DTG (Diferansiyel termogravimetrik analiz) termogramları Şekil 4.8 ve 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.8. Hemiselüloz ve türevlenmiş örneklerin TGA termogramları (BKT: bütanoil klorür ile türevlenmiş örnek, HKT: hekzanoil klorür ile türevlenmiş örnek, PKT: propiyonil klorür ile türevlenmiş örnek)



Şekil 4.9. Hemiselüloz ve türevlenmiş örneklerin DTG termogramları (BKT: bütanoil klorür ile türevlenmiş örnek, HKT: hekzanoil klorür ile türevlenmiş örnek, PKT: propiyonil klorür ile türevlenmiş örnek)

Bitkisel biyokütlelerin termal bozunmasında yaklaşık 225 °C'ye kadar örnekten su ve primer uçucu bileşenler uzaklaşmaktadır. Bu sıcaklıktan itibaren öncelikle hemiselülozların devamında ise ekstraktifler, lignin ve selülozun bozunmaya uğradığı görülmüştür (Thurner ve Mann 1981; Meszaros vd., 2007).

Kermes meşesinden izole edilmiş hemiselüloz ve türevlendirilmiş hemiselüloz örneklerinde 120 °C'den itibaren esas bozunma meydana gelmektedir. Bu sıcaklığa kadar numune içersindeki suyun uzaklaştığı anlaşılmaktadır. 120 °C'den itibaren tek aşamada gerçekleşen esas bozunma süreci hemiselüloz örneğinde 522 °C, propiyonil klorür ile türevlendirilmiş örnekte 407 °C, bütanoil klorür ile türevlendirilmiş örnekte 390 °C ve hekzanoil klorür ile türevlendirilmiş örnekte 400 °C'de sonuçlanmıştır (Çizelge 4.6). Maksimum bozunma sıcaklığı hemiselüloz örneğiyle karşılaştırıldığında bütanoil klorür ile türevlenmiş örnekte 48 °C, hekzanoil klorür ile türevlenmiş örnekte 36 °C ve propiyonil klorür ile türevlenmiş örnekte 31 °C azaldığı tespit edilmiştir. Bu durum esterleme ile elde edilen ürünlerin termal dayanıklılığının hemiselüloz örneğine oranla daha az olduğunu göstermiştir.

Çizelge 4.6. Kermes meşesinden izole edilmiş ve türevlendirilmiş hemiselülozların termal analiz sonuçları

Örnek	T ₀ (°C)	T _f (°C)	600 °C'deki kalıntı (%)
Hemiselüloz	120	522	16
Bütanoil klorür ile türevlendirilmiş örnek	120	390	3
Hekzanoil klorür ile türevlendirilmiş örnek	120	400	5
Propiyonil klorür ile türevlendirilmiş örnek	120	407	10

Çalışmamızdaki elde edilen türevlenmiş örneklerin termal özelliklerine ait bulgular literatürdeki (Yuan vd., 2011, Xu vd., 2008) düşük DS değerine sahip

türevlenme ürünleri sonuçlarıyla örtüşmektedir. Ancak DS değerlerindeki yükselişin türevlendirilmiş örneklerin termal dayanıklılığını doğal hemiselüloz örneğine oranla artırdığını Zhang vd. (2012)'a ait çalışmalar ortaya koymuştur. Çalışmamız, elde edilen plastik ürünlerin hemiselüloz örneğine oranla daha kolay parçalanabilen ve doğaya karışabilecek materyaller olduğunu ortaya koymaktadır.



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Son yıllardaki nüfus artışı ve teknolojinin her geçen gün gelişmesi nedeniyle alternatif hammadde kaynağı arayışına ve atıkların geri dönüşüm potansiyeline yönelik yapılan araştırmaların sayısı artmıştır.

Çalışmamızda ülkemizde geniş bir yayılış alanına sahip olan maki bitkisi kermes meşesi materyal olarak seçilmiştir. Bilindiği kadarıyla söz konusu bitkinin endüstriyel anlamda bir kullanım alanı bulunmamaktadır. Bu nedenle söz konusu biyokütleyi endüstriye kazandırmak amacıyla, öncelikle kermes meşesi odunu hemiselülozları izole edilmiştir. Elde edilen hemiselülozların %84.19'unun ksilozdan oluştuğu görülmüştür. Söz konusu kermes meşesine ait hemiselüloz örnekleri sırasıyla propiyonil, hekzanoil ve bütanoil klorür ile türevlendirilmiştir. Elde edilen ester ürünlerinin 0.76-0.85 arası süstitusyon derecesine ve %65.63-71.54 arası verime sahip olduğu görülmüştür. Özellikle türevlenmiş ürünlerin FTIR spektrumlarındaki 1742 cm^{-1} 'deki ester piki ve $2854\text{-}2932\text{ cm}^{-1}$ 'deki metil metilen grubuna ait pik değerlerindeki artış ve 3410 cm^{-1} 'deki -OH grublarına ait pik değerlerindeki azalış esterlenmenin gerçekleştiğini ortaya koymuştur. TGA bulguları, elde edilen ürünlerin termal dayanıklılığının türevlendirme sonucunda hemiselüloz örneğine kıyasla düştüğünü göstermiştir.

Sonuç olarak kermes meşesi hemiselülozlarından elde edilen düşük DS değerleri sergileyen propiyonil, bütanoil ve hekzanoil esterlerinden meydana gelen hidrofobik plastik ürünlerin doğal hemiselüloza oranla daha hızlı parçalanabildiği ve doğaya karışabileceği tespit edilmiştir. Bu durum, endüstriyel anlamda kullanım alanı bulunmayan kermes meşesinden elde edilen hemiselülozlardan çevre dostu plastik materyallerin üretilmesinde faydalınlabileceğini ortaya koymuştur.

6. KAYNAKLAR

- Akman, Y., 1995, Türkiye Orman Vegetasyonu, Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Ankara.
- Altan, T., 1988, Türkiye'nin Doğal Bitki Örtüsü, Çukurova Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Ders Kitabı, No:70, Adana.
- Ayaz, H., İnanç, S., Türkiye'de Özel Ormanlar (Karadere-Kışlak Özel Ormanı Örneği), II. Ormancılıkta Sosyo-Ekonomik Sorunlar Kongresi, Şubat 2009, Isparta
- Dill, I., Salnikow, J., Kraepelin, G., 1984. Hydroxyproline-rich protein material in wood and lignin of *Fagus sylvatica*. Applied and Environmental Microbiology, 48(6): 1259-1261.
- Fang, J. M., Sun, R., Fowler, P., Tomkinson, J., Hill, C. A. S., 1999. Esterification of Wheat Straw Hemicelluloses in the *N,N*-Dimethylformamide/Lithium Chloride Homogeneous System. Journal of Applied Polymer Science, 74, 2301-2311.
- Fengel D., Wegener, G., 1984. Chemical composition and analysis of wood. In Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Walter de Gruyter, Berlin, pp 26-65.
- Kaya, B., Aladağ, C., 2009. Maki ve Garig Topluluklarının Türkiye'deki Yayılış Alanları ve Ekolojik Özelliklerinin İncelenmesi Selçuk Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi, 22, 67-80.
- Mamıkoğlu, N.G., 2008. Türkiye'nin Ağaçları ve Çalıları. NTV yayınları 727s. İstanbul.
- Meszaros, E., Jakab, E., and Varhegyi, G., 2007. TG/MS, Py-GC/MS and THM-GC/MS study of the composition and thermal behavior of extractive components of *Robinia pseudoacacia*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 79(1), 61-70. DOI: 10.1016/j.jaap.2006.12.007.
- Önal, E., 2007. Farklı Biyokütlelerin ve Bunların Sentetik Polimerlerle Birlikte Pirolyzi, Elde Edilen Ürün Özelliklerinin Belirlenmesi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 135s, Eskişehir.
- Öner N., Aslan, S., 2002. Titrek kavak (*Populus tremula* L.) odununun teknolojik özellikleri ve kullanım yerleri. Süleyman Demirel Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi A1, Isparta, 135-146 s.
- Öztürk, K., Küresel İklim Değişikliği ve Türkiye'ye Olası Etkileri. Gazi Üniversitesi. Gazi Eğitim Fakültesi Dergisi Cilt 22, Sayı 1 (2002) 47-65.

- Öztürk, S., 2013 Türkiye Meşeleri Teşhis ve Tanı Kılavuzu. Orman ve Su İşleri Bakanlığı Orman Genel Müdürlüğü Orman Zararlılarıyla Mücadele Daire Başkanlığı 370s. Ankara.
- Pettersen, R.C., 1984. The chemical composition of wood in: Rowel, R.M. (Ed.), The Chemistry of Solid Wood, Advances in Chemistry, Series No:207 Chapter:2 57-126p.p, Washington.
- Regel, C.V., 1963, Türkiye'nin Flora ve Vejetasyonuna Genel Bir Bakış, Ege Üniversitesi Monografiler Serisi N: 1, s. 8, 23, İzmir.
- Sun, R.C., Fang, J. M., Tomkinson, J., Hill, C. A. S., 1999. Esterification of Hemicelluloses from Poplar Chips in Homogenous Solution of N, NDimethylformamide/Lithium Chloride, Journal Of Wood Chemistry And Technology, 19(4), 287-306.
- Sun, R.C., Fang, J. M., Tomkinson, J., 2000. Characterization and Esterification of Hemicelluloses from Rye Straw. Journal Agricultural Food Chemistry, 48, 1247-1252.
- Sun, R.C., Fang, J. M., Tomkinson, J., Liu, J., C., Geng, Z., C., 2001. Fractional isolation, physico-chemical characterization and homogeneous esterification of hemicelluloses from fast-growing poplar wood, Carbohydrate Polymers, 44, 29-39.
- Sun, X. F., Sun, R. C., & Sun, J. X. 2004. Oleoylation of sugarcane bagasse hemicelluloses using N-bromosuccinimide as a catalyst. Journal of the Science of Food and Agriculture, 84, 800-810.
- Tanrıverdi H., 2011. Haşhaş Sapı (*Papaver somniferum* L.) Hemiselülozlarının N,N-Dimetilformamit/Lityum Klorür Homojen Sisteminde Esterifikasyonu, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 102s, Isparta.
- Thurner, F., Mann, U. (1981). "Kinetic investigation of wood pyrolysis," Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development 20(3), 482-488. DOI: 10.1021/i200014a015.
- Timell, T. E., 1967. Recent progress in the chemistry of wood hemicelluloses. Wood Science and Technology, 1 (1), 45-70.
- Wise, E.L., Karl, H.L., 1962. Cellulose and Hemicellulose in Pulp and Paper Science and Technology. Libby, C.E. (Ed.), Vol:1, Mc Graw Hill Book Co., New York.
- Xu, F., Jiang, J.X., Sun, R.C., She, D., Peng, B., Sun, J.X., Kennedy, J.F., 2008. Rapid esterification of wheat straw hemicelluloses induced by microwave irradiation. Carbohydrate Polymers, 73 (4), 612-620.

- Yaşar, S., Güller, B., Baydar, H., 2010. Susam (*Sesamum Indicum* L.), Pamuk (*Gossypium Hirsutum* L.) Ve Haşhaş (*Papaver Somniferum* L.) Saplarında Karbonhidrat, Lignin Miktarları Ve Bazı Lif Özellikleri Üzerine Araştırmalar. Süleyman Demirel Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi 1, 56-66.
- Yuan, T.Q., Sun, S.N., Xu, F., Sun, R.C., 2011. Homogeneous butyrylation and lauroylation of poplar wood in the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium chloride. Bioresource Technology, 102, 4590-4593.
- Zhang, L.P., Yuan, T.Q., Xu, F., Sun, R.C., 2013. Enhanced hydrophobicity and thermal stability of hemicelluloses by butyrylation in [BMIM]Cl ionic liquid. Industrial Crops and Products 45, 52- 57.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Demet COŞKUN

Doğum Yeri ve Yılı : Muğla, 1992

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : coskundemet509@gmail.com



Eğitim Durumu

Lise : Yatağan Lisesi, 2010

Lisans : SDÜ, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği