

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

**MODEL BİYOKÜTLEDEN BİYORAFİNERİ
YAKLAŞIMI İLE SUBKRİTİK KOŞULLARDA ELDE
EDİLEN LİGNİNİN KOMPOZİT KANAT
ÜRETİMİNDEKİ ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Mine YAĞLIKÇI

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Melih Soner ÇELİKTAŞ

Güneş Enerjisi Anabilim Dalı

Sunuş Tarihi: 04.01.2017

Bornova-İZMİR

2017

Mine YAĞLIKÇI tarafından doktora tezi olarak sunulan “*Model Biyokütleden Biyorafineri Yaklaşımı ile Subkritik Koşullarda Elde Edilen Ligninin Kompozit Kanat Üretimindeki Etkilerinin Araştırılması*” başlıklı bu çalışma E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi’nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 04.01.2017 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri

İmza

Jüri Başkanı

: Yrd. Doç. Dr. Melih Soner ÇELİKTAŞ

.....

Raportör Üye

: Prof. Dr. Günnur KOÇAR

.....

Üye

: Prof. Dr. Gülden GÖKÇEN AKKURT

.....

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca doktora tezi olarak sunduğum ***“Model Biyokütleden Biyorafineri Yaklaşımı ile Subkritik Koşullarda Elde Edilen Ligninin Kompozit Kanat Üretimindeki Etkilerinin Araştırılması”*** başlıklı bu tezin kendi çalışmam olduğu, sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi, tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif hakları ihlal edici bir davranışımın olmadığını, bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

04/01/2017

Mine YAĞLIKÇI

ÖZET**MODEL BİYOKÜTLEDEN BİYORAFİNERİ YAKLAŞIMI İLE
SUBKRİTİK KOŞULLARDA ELDE EDİLEN LİGNİNİN KOMPOZİT
KANAT ÜRETİMİNDEKİ ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

YAĞLIKÇI, Mine

Yüksek Lisans Tezi, Güneş Enerjisi Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr Melih Soner ÇELİKTAŞ
Ocak 2017, 82 sayfa

Lignin, odunda depolanan güneş enerjisinin yaklaşık % 40'ını temsil etmektedir. Petrol fiyatlarındaki dalgalanma, sentetik polimerlerin üretiminde yüksek enerji yoğunluğu ve fosil kaynaklı hammaddelerin çevre üzerine olumsuz etkileri, ligninin veya onun türevlerinin enerji üretiminden ziyade materyal uygulamalarında kullanılmasını gerektirmektedir. Modifiye edilmiş veya edilmemiş lignini sentetik reçinelerde fenol veya polyol değişkeni ve elastomerlerin takviye edici katkı maddeleri olarak kullanmak mümkün olabilmektedir.

Gerçekleştirilen tez çalışması kapsamında lignoselülozik yapıdaki bir biyokütleyle belirli bir sıra içerisinde ardışık yüksek basınçlı sıcak su ve enzimatik hidroliz prosesleri uygulanarak farklı amaçlar için kullanılacak şeker üretilmesinden sonra kompozit malzemelerde bileşen olarak kullanılacak ligninin elde edilmesiyle oluşturulan reçeteler arasından amaç fonksiyona en uygun olan reçete rüzgar türbin kanat malzemesi olarak seçilmiştir.

Yapılan deneyler sonucu model biyokütle olarak kullanılan ladin pelledi için yüksek basınçlı sıcak su ve enzimatik hidrolizlerinden maksimum şekeri elde edebilmek için optimum koşullar belirlenmiştir. Tezin ikinci kısmında % 5 – 10 – 20 oranlarında lignin bazlı kompozit malzeme üretilmiştir. Yapılan çekme deneyi sonunda bir rüzgar türbin kanat malzemesi için en iyi sonuçların düşük oranlı lignin bazlı kompozit malzemelerde alındığı görülmüştür.

Anahtar Sözcükler: Biyorafineri, rüzgar türbini, basınçlandırılmış sıvı sıcak su sistemleri, önışlem, lignin, kompozit malzeme



ABSTRACT

BIORAFFINERY APPROACH AFTER REMAINING LIGNIN WITH SUBCRITICAL CONDITIONS FROM MODEL BIOMASS INVESTIGATION OF EFFECTS OF COMPOSITE TURBINE BLADE PRODUCTION

YAGLIKCI, Mine

Master Thesis, Department of Solar Energy
Supervisor: Assistant Professor Melih Soner CELİKTAS
January 2017, 82 pages

Lignin represents 40% of solar energy exists in wood. The fluctuation of oil prices, high energy consumption in the production of synthetic polymers and environmentally negative effects of fossil-based feedstocks caused lignin to be used more likely in the field of material applications than energy consumption processes. It is possible to use modified or non-modified lignin as phenol or polyol derivative and elastomer's reinforced additives in synthetic resins.

In this study, high pressure and enzymatic hydrolysis methods will be applied respectively to a lignocellulosic biomass. First, the sugar, to be used for different purposes, will be obtained and then the lignin, to be used as a component of composite materials, will be remained. The most convenient recipe of the process will be chosen to produce a wind turbine wing material.

The results of the experiments, optimum conditions were determined to obtain maximum sugar from high pressure hot water and enzymatic hydrolysis for spruce pellets used as model biomass. In the second part of the thesis, 5 - 10 - 20% lignin based composite material was produced. At the end of the tension test, the best results for a wind turbine blade material were found to be obtained in low-rate lignin-based composite materials.

Keywords: Bioraffinery, wind turbine, liquid hot water systems, pressurised systems, pretreatment, lignin, composite material



TEŞEKKÜR

Yüksek lisans hayatım boyunca bana kendimi geliştirebilmem için farklı pencereler açan, tecrübe ve bilgisini hiç çekinmeden paylaşan, sadece tez çalışmam için değil kendimi her gün bir adım daha ileriye taşıyabilmem için maddi manevi her alanda yardım ve desteğini esirgemeyen kıymetli hocam Yrd. Doç. Dr. Melih Soner Çeliktaş' a

14-GEE-007 projem ile tezimde gerekli olan deneyleri gerçekleştirebilmemde sağladığı imkanlar için Ege Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri' ne

Yüksek lisans tezim boyunca bana burs imkanı sunan HEINRICH BÖLL STIFTUNG DERNEĞİ' ne

Kompozit malzeme üretimi ve çekme testi için bana kapılarını açan DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ 'ne,

Biyokütle teminimde yardımcı olan SERPELLE-BİYOPELT Şirketine,

Kompozit malzeme testlerinde tecrübe kazanmamı sağlayan ODTÜ RÜZGAR ENERJİSİ TEKNOLOJİLERİ ARAŞTIRMA ve UYGULAMA MERKEZİ' ne,

Laboratuvar çalışmalarım boyunca benden desteklerini ve bilgilerini esirgemeyen Ar. Gör. Şefik Arıcı, Uzman A. Gül Bayrakçı ve Ar. Gör. Dr. Özben Ersöz' e ve ayrıca bana her enstitüye gelişimde enerji veren, takıldığım yerlerde benimle bir çözüm üretmeye çalışan güler yüzlü dostlarım Pınar Büyük, Selin Gültekin ve Elif Gödekmerdan' a

Aldığım her kararın arkasında duran, desteklerini her an hissettiğim, bu günlere gelmeme en büyük katkı sağlayan annem Müzehher Yağlıkçı, babam Şahin Yağlıkçı ve ablam Yasemin Kurul' a ve son olarak da karamsarlığa düştüğüm anlarda beni toparlayıp motive eden, eğitimimin her anında manevi destek sağlayan nişanlım Alican Demir' e en içten teşekkürlerimi sunarım.



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	vii
ABSTRACT	ix
TEŞEKKÜR	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xvii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xix
1.0 GİRİŞ	1
2.0 LİTERATÜR ÖZETİ	4
2.1 Biyokütle Enerjisi	4
2.2 Biyorafineri Yaklaşımı	5
2.3 Lignoselülozik Biyokütle Kaynakları	6
2.3.1 Selüloz	7
2.3.2 Hemiselüloz	8
2.3.3 Lignin	8
2.4 Lignoselülozik Biyokütle Materyallerine Uygulanan Ön İşlemler	9
2.4.1 Fiziksel (Mekanik) ön işlemler	12
2.4.2 Kimyasal ön işlemler	12
2.4.3 Fizikokimyasal (termal) ön işlemler	16

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

2.5 Lignoselülozik Biyokütlelerin Enzimatik Hidrolizi.....	19
2.6 Subkritik-Süperkritik Akışkanlar	20
2.7 Rüzgar Enerjisi	23
2.7.1 Rüzgar ve rüzgar enerjisine genel bakış	23
2.7.2 Rüzgar türbin kanatları.....	24
2.8 Kompozit Rüzgar Türbini Kanat Malzemeleri	26
2.8.1 Kompozit malteryalın ana (matris) malzemeleri	28
2.8.2 Kompozit malteryalın takviye elemanları.....	32
2.9 Lignin Değerlendirilmesi	34
2.10 Yanıt Yüzey Yöntemi (YYY)	36
3.0 MATERYAL METOT.....	38
3.1 Biyokütle.....	38
3.1.1 Biyokütle temini.....	38
3.2 Biyokütlenin Karakterizasyonu.....	39
3.2.1 Elementel analizi.....	39
3.2.2 Nem miktar tayini	39
3.2.3 Kül miktar tayini	39

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.2.4 Fiber analizi	40
3.3 Box Behnken Tasarımı	41
3.4 Yüksek Basınçlı Sıcak Su Prosesi ile Doğu Ladin Hidrolizi.....	41
3.5 Enzimatik Hidroliz.....	43
3.6 Şeker İçeriğinin Belirlenmesi	45
3.7 Lignin Tayini	45
3.8 Lignin Bazlı Kompozit Malzeme Üretimi.....	46
3.9 Kompozit Malzemelerin Çekme Testi.....	47
4.0 BULGULAR VE TARTIŞMA.....	48
4.1 Biyokütlenin Karakterizasyonu	48
4.2 Yüksek Basınçlı Sıcak Su Hidrolizi	49
4.3 Enzimatik Hidroliz.....	52
4.4 Elde Edilen Ligninin Tayini	55
4.5 Lignin Bazlı Kompozit Malzeme Üretimi ve Çekme Testi.....	56
5.0 SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	60
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	63
ÖZGEÇMİŞ.....	82



ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Selülozun temel birimlerinin yapısı	8
2.2 Lignin yapısal grupları ve asal bağları	9
2.3 Lignoselülozik malzemeye uygulanan ön işlem etkisinin şematik gösterimi	10
2.4 Lignoselülozik biyokütleler için uygulanan ön işlem yöntemleri	11
2.5 Suyun faz diyagramı	22
2.6 1980 yılından bu yana rotor çapı ve buna bağlı olarak güç kapasitelerindeki gelişme	25
2.7 Rüzgar türbin kanadının farklı malzemelerden oluşan kısımları	27
2.8 Sandviç bir yapının temel elemanları	28
3.1 (a) Yüksek basınçlı sıcak su ön işlem cihazı ve oluşan hidrolizat (b) Ladin pelletlerinin ön işlem öncesi ve ön işlem görmüş hali	43
3.2 (a) Elle yatırma (b) Vakum hattının kurulması	43
3.3. Shimadzu çekme cihazı	47
4.1. Hidrolizin sıcaklık ve basınç parametrelerinin ladin pelli üzerindeki etkisi.	51
4.2. Hidrolizin sıcaklık ve akış hızı parametrelerinin ladin pelli üzerindeki etkisi.	52
4.3. Enzimatik hidrolizin Katı-sıvı oranı ve hidroliz süresi parametrelerinin etkisi	54

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)ŞekilSayfa

- 4.4. Enzimatik hidrolizin enzim kokteyli (Novozyme 188/Celluclast 1,5 L) ve hidroliz süresi parametrelerinin etkisi 55
- 4.5 Üretimi gerçekleştirilen Standart malzeme, % 5 Lignin katılmış kompozit malzeme, % 10 Lignin katılmış kompozit malzeme ve % 20 Lignin katılmış kompozit malzeme için oluşturulan Gerilme (N/mm²) – Gerinim (%) grafiği 56

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Bazı bitki liflerinde saptanmış selüloz, hemiselüloz ve lignin yüzdeleri	7
2.2. Polyester, vinilester ve epoksi reçinelerinin mekanik özellikleri	31
3.1. Yüksek basınçlı su ile doğu ladinin hidrolizinin deney tasarımı	42
3.2. Yüksek basınçlı sıcak su ile enzimatik hidroliz deney tasarımı.	44
4.1 Ladin pelledi elementel analiz sonuçları	48
4.2 Ladin pelledinin nem ve kül miktar tayinleri	48
4.3 Ladin pelledinin selüloz, hemiselüloz ve lignin tayini	48
4.4 Yüksek basınçlı sıcak su hidrolizi sonrası elde edilen hidrolizatların şeker eldeleri	49
4.5 LHW hidrolizinin varyans analizi (ANOVA)	50
4.6 Enzimatik hidroliz deney desen ve toplam şeker sonuçları	53
4.7 Enzimaik hidrolizin varyans analizi (ANOVA)	54
4.8 0° olarak kesilmiş kompozit malzemelerin ortalama kopma kuvveti, kopma mukavemeti ve çekme elastikiyet modülü	57
4.9 90° olarak kesilmiş kompozit malzemelerin ortalama kopma kuvveti, kopma mukavemeti ve çekme elastikiyet modülü	57



1.0 GİRİŞ

19. Yüzyılın ortalarında başlayan sanayi devrimiyle dünyamız büyük gelişmelere sahne olmuştur. Bu devrimin temelinde, buhar gücü, demir yolları ve demir-çelik gibi ağır sanayi simgeleri gelişmenin yegâne ölçütleri ve stratejileri olarak kabul edilmişlerdi. Ağır sanayi stratejileri 20. yüzyılın ortalarında yerlerini yeni ekonomi anlayışına bırakmıştır. Bilgi toplumu veya bilgi teknolojisi olarak adlandırılan bu yeni ekonomi anlayışı, fiber-optik, çipler, atom enerjisi kullanım teknolojisi ve bilgisayar gibi mikro elektronik teknolojiler üzerine kurulmuştur. Bilgi toplumuna geçişteki en büyük etmen teknolojidir. Teknolojinin rekabet unsurları ise enerji, bilgi ve hıza dayanmaktadır. Bilgiyi en beğenilen benzersiz bir biçime dönüştürüp teknoloji aracılığı ile en hızlı sürede kullanıcıya sunabilen rekabetçi bir dünyada, enerji açısından dışa bağımlılığı en az olan ülkeler ekonomik olarak gelişmişliklerini yaşamlarına refah olarak aktarabilmektedirler (Yücel, 2004; Çeliktas ve ark., 2015).

Yirmi birinci yüzyılda teknoloji, sermaye ve işgücü birbirinden ayrılmaz olgular olarak karşımıza çıkmaktadır. Teknoloji, bilgi içeriği ve etkileri bakımından sosyo-ekonomik bir süreç olarak tanımlanırken; üretim, üretim yöntemleri ve süreçlerinde yenilikçi yaklaşımı ve bu yaklaşımla birlikte, üretimde nitelik ve niceliği artıran, verimliliği yükselten, dolayısıyla rekabet üstünlüğünü ve karlılığı artırarak refah seviyesinin yükselmesini sağlayan bir anahtar olarak tarif edilmektedir (Toffler, 1984). Bilim ve teknolojiye odaklanan, planlı araştırma-geliştirmeye dayalı sürdürülebilir ekonomi ve sanayileşme politikaları, ülkelerin rekabette ön sıralarda yer almasını sağlamaktadır. Kendi ulusal AR-GE planı olmayan ülkelerin iktisadi olarak sürdürülebilir bir kalkınma hamlesi içerisinde olması pek olası görülmemektedir. Toplumların dönüşümünde teknolojik yeniliklerin önemli etkileri olmaktadır (Basalla, 2004). Teknolojik yenilikler, toplumların ekonomik ve sosyal yapılarını belirli bir süreç içerisinde değiştirmekte ve dönüştürmektedir (Aktan ve Tunc, 1998).

Enerji ülkelerin sosyal zenginliği ve ekonomik gelişimi için önemli bir faktördür. Modern toplulukların var olabilmesi için enerjinin mutlaka kullanılması gereklidir. Günümüzde bir ulusun gelişmişlik düzeyi kişi başına tüketilen enerji

miktarına göre değerlendirilir. Ekonomik gelişmeler ve toplumun ilerlemesi daha fazla enerji gereksinimi ihtiyaç duymasına rağmen fosil kaynaklı enerji kaynakları yakın gelecekte tükenecektir ve bu kaynaklar aynı zamanda çevremizi kirletmektedir. Bu yüzden yenilenebilir enerji kaynakları, küresel enerji gereksinimini karşılayacak sürdürülebilir bir yoldur. Bu enerji kaynaklarının en büyük avantajı ilk, yerel, temiz ve aynı zamanda tükenmez enerji kaynakları olmasıdır (Çapık, 2012).

Biyokütle, güneş enerjisini önemli bir oranda sınır enerjisine dönüştüren fotosentezin (Barber, 2009) nihai ürünü olarak görülmektedir. Biyokütleyi sentetik malzemelerden ayıran en önemli unsur, kendilerini yenileme özelliğinde olmaları şeklinde ifade edilmektedir (Şahin ve ark., 2007).

Lignoselülozik biyokütle, selüloz (b-1,4 polyacetal of cellobiose), hemiselüloz (pentoz, heksoz ve şeker asitleri gibi farklı monomerlerin bir networkü şeklinde) ve lignin (polimer başlıca p-coumaryl-coniferyl ve sinapyl alkol içermekte) içermektedir (Kamm ve ark., 2006). Lignoselülozik biyokütle organik yakıtların ve kimyasalların sürdürülebilir kaynağı olarak görülmektedir (Lynd ve ark., 1999).

Lignin katma değeri yüksek ürünler geliştirmek için çekici bir malzeme haline gelmiştir. Lignin petrolün atası olduğu düşünülen polyaromatik bir makromoleküldür (Glasser and Kelley 1990). Odunsuz kağıt yapımının bir yan ürünü olan Lignin, kağıt ve mukavva üretim endüstrisi içerisinde kimyasal geri dönüşüm prosesi sırasında çoğunlukla yok olmaktadır. Sonuç olarak sadece % 2 civarında bir miktar ayrıştırılıp ticari hale gelmekte ve başta yapıştırıcı olmak üzere seyreltici ve yüzey aktif maddesi olarak kullanılmaktadır (Fengel and Wegener 1984). Ancak, son yıllarda biyorafineri konsepti altında lignin bazlı üretim ön plana çıkmıştır. Gerek kağıt üreticileri ürün çeşitliliği açısından üretim portföylerine eklemekte gerekse de geliştirmekte olan biyoyakıt teknolojileri ligninden katma değeri yüksek yan ürün geliştirme ihtiyacı duymaktadırlar. Böylece proseslerinin maliyetlerini daha rekabetçi kılmaktadırlar.

Yenilenebilir enerji kaynaklarında biri olan rüzgar, temiz ve yüksek çevre korumalı olduğu gibi üretim sırasında zehirli gaz açığa çıkarmaz ve arsa

gerekliliđi çok büyük değildir (Greene and Morrissey, 2013). Rüzgar enerjisi birçok ülkede enerji sistemlerinin önemli bir ayađı haline gelmiş ve elektrik enerjisi üretimi güvenilirliđi ve maliyetinin uygun olduğu kabul edilmektedir.

Rüzgar türbin kanadı, rüzgarı toplamada önemli bir role sahip kritik bir bileşendir. Daha fazla rüzgar yakalayıp, daha çok enerji üretmek için rüzgar türbinlerinin boyutları artırılmaktadır ve bu eğilim gelecekte de devam edecektir (Veers and Ashwill, 2003). Bununla birlikte sürekli aerodinamik kuvvetlere maruz kaldığı için hasara en açık türbin parçasıdır. Rüzgar türbinlerinin kanat kısımlarında meydana gelen hasarların en önemli sebebi kanatlarda meydana gelen yorulmadır. Bu hasarlar genelde pervanelerin kök bölgesine bağlandığı yerlerde meydana gelir. Yorulma sebebiyle meydana gelen bunhasarlar yüksek yorulma yüklerinde daha kısa sürelerde meydana gelir (Marin et al., 2008). Rüzgar türbin kanatlarında oluşabilecek hasarları önlemek için kullanılan malzemeler büyük önem taşımaktadır. Seçilen malzemenin çalışma süresinde havanın olumsuz etkilerine maruz kalan zor hava şartlarına, bu hava şartlarındaki değişimlere ve korozyon gibi olumsuz etkilere dayanıklı malzemeler olması gerekmektedir (Çivi and Köksal, 2011). Bu yüzden geniş yapılarda iyi bir tercih olarak görülen polimer esaslı kompozit malzemeler rüzgar türbin kanadında kullanılmaktadır. Geniş yapılı uygulamalarda kompozit malzemelerin seçilmesinin nedeni, yüksek güç-yoğunluk ve yoğunluk-sertlik oranları ile tokluk, yorgunluk performanslarının iyi olmasıdır (Kam et al., 1997).

Bu bilgiler ışığında, lignoselülozik materyalin biyorafineri kapsamında değerlendirilerek ardışık işlemler sonrası kalan ligninin kompozit rüzgar türbini kanatlarının güçlendirilmesinde kullanımı üzerinde tez çalışması yürütölmüştür.

2.0 LİTERATÜR ÖZETİ

Enerji denildiğinde ilk olarak aklımıza insanların hayatını kolaylaştıran elektrik enerjisi gelmektedir. İş yapabilme yeteneği olarak tanımlanan enerjinin, durağan ya da devingen yüklü parçacıkların yol açtığı fiziksel olgu olarak tanımlanmaktadır. Elektriğe dönüşmesi için ise enerjinin mekanik ya da ısı enerjisi biçiminde bulunması gereklidir. Mekanik ya da ısı enerjisinin elektriğe dönüştürülmesiyle elde edilen ve tüketicilerin kullanımına sunulan enerjiye, elektrik enerjisi denilmektedir (Adıyaman, 2012).

Enerji kaynakları yenilenebilir ve tükenebilir yani yenilenemez olmasına göre ikiye ayrılır. Dünyadaki tükenmeyen ve eksilmeyen kaynaklardan elde edilen, tekrarlayan doğal süreçler yoluyla tüketilmelerinden daha hızlı bir şekilde yerine gelen temiz yenilenebilir enerji kaynakları; güneş, rüzgar, hidroelektrik, jeotermal, dalga ve biyokütledir (Ladanai, 2016).

2.1 Biyokütle Enerjisi

Biyokütle; ana bileşeni karbonhidrat olan karbon, hidrojen, oksijen ve azot içeren, yüzyıldan daha kısa sürede yenilenebilen bitkisel, hayvansal maddeler ve tüm atık maddeler olarak tanımlanabilir (Demirbaş, 1996). Biyokütlenin ısı, elektrik ve sıvı yakıtlara dönüştürülmüş haline ise biyokütle enerjisi denir.

Biyokütle dünya enerji ihtiyacının % 14'ünü sağlarken, gelişmekte olan ülkelerde yenilenebilir, ucuz ve bol olması nedeniyle teknolojinin de yardımıyla bu oran % 40'lara taşınmıştır. Çevreye koruması yüksek bir enerji kaynağı olduğu için büyük öneme ve dünya çapında gittikçe artan bir ilgiye sahiptir (Tsai et al., 2007).

Nem içeriğinin yüksek ve enerji içeriğinin ise düşük olması sebebiyle, biyokütlenin enerji kaynağı olarak direkt kullanımı uygun değildir. Bu nedenle yüksek enerji yoğunluklu taşınabilir sıvı yakıta dönüştürülerek kullanılması daha uygun bir yol olarak görülmektedir (Zhong et al., 2004).

2.2 Biyorafineri Yaklaşımı

Biyorafineri terimi, bugünkü petrol rafineleri örnek tutularak oluşturulmuş bir kavram olup, biyoyakıtların, biyoenerjinin ve kimyasalların biyokütle kaynaklarından üretimi anlamına gelmektedir (Cherubini, 2009). Diğer bir biyorafineri tanımı ise, sürdürülebilir bir süreçle biyokütleden çeşitli ürün ve enerji elde edilebilme süreci olarak ifade edilmektedir (Cherubini and Jungmeier, 2010). Bu süreç sonunda genellikle biyoyakıt ve katma değeri yüksek ürünler şeklinde ürün alınmaktadır.

Katma değeri yüksek ürünlerin biyosüreçle üretilmesi sırasında göz önünde bulundurulmuş en önemli konulardan biri uygun maliyetli (cost-effective) olacak şekilde süreci tamamlayarak ürünün (ya da ürünlerin) elde edilmesidir. Ürünlerin az miktarlarda ve düşük verimlilikle üretildikleri aksi durumlarda maliyet artmakta ve ürünün ticarileşmesi pek mümkün olmamaktadır. Son zamanlarda geliştirilen biyorafineri anlayışıyla katma değeri yüksek birkaç ürün aynı anda ve tek bir süreçle üretildiğinden uygun maliyetli etkin bir proses geliştirilebilmektedir (Taylor, 2008; Kaparaju et al., 2009).

Bilindiği üzere petrol ve diğer fosil kaynaklara olan bağımlılık arttıkça mevcut kaynaklar giderek tükenmekte ve çevreyi olumsuz yönde etkilemektedir. Biyorafineri kavramı, enerji ve kimyasalların üretiminde tarımsal ve işlenmiş ürün atıklarının hammadde olarak kullanılması nedeniyle fosil kaynaklı üretim yöntemlerine önemli bir alternatif olarak görülmektedir (Cherubini and Ulgiati, 2010).

İlk petrol krizinden sonra, birinci (ya da kırsal) ve ikinci (ya da kentsel) nesil biyorafinerilerinin kullanımıyla yenilenebilir kaynak kullanımında önemli bir katkı sağlamış ve artışa sebep olmuştur (Jacquet et al., 2015). Birinci nesil biyoyakıt kaynaklarının kullanımı neticesinde sera etkisi yapan gazlarda bir azalma gözlenirse de (Lange, 2011) gıda ürünlerine olan aşırı talepten dolayı sürdürülebilirliğinin olmadığı söylemek mümkündür. Bu yüzden ortaya çıkan ikinci nesil biyoyakıtların birinci nesile göre daha çevre dostu (Deurwaader, 2005) ve daha rekabetçi bir yapıya sahip olduğu (Detchon, 2005) ifade edilmektedir.

2.3 Lignoselülozik Biyokütle Kaynakları

Lignoselülozik biyokütle büyük umut vaat eden yenilenebilir kaynaklar olarak kabul edilmektedir. Lignoselülozik kaynakların, kağıt hamuru ve kağıt endüstrisi, tarım, gıda, ormancılık ve evsel katı atık dahil olmak üzere birçok farklı hammadde çeşitleri vardır. Tüm dünyada büyük ölçüde mevcut olduklarından gıda kaynaklı yakıt üretimini geride bırakmışlardır (Gavrilescu, 2014). Endüstriyel, orman ve tarımsal atıklar olarak gruplandırılabilen lignoselülozik biyokütle organik yakıtların ve kimyasalların sürdürülebilir kaynağı olarak görülmektedir (Lynd et al., 1999; Behera et al., 2014).

Tarımsal-endüstriyel lignoselülozik atıkların tam geri dönüşümlü ve yeniden kullanımı ikinci nesil platformu oluşturmaktadır. Bu da biyo-bazlı ürünler (gıda, yem, kimyasallar) ve biyoenerjinin (biyoyakıt, elektrik ve ısı) entegre ve sürdürülebilir süreçler yoluyla oluşturulması neticesiyle gerçekleştirilebilir (Liguori et al., 2013).

Selüloz β -1,4 glikosidik bağları ile bağlanmış (1,4)-D-glukopiranoz birimlerinden oluşmaktadır; lignin yaygın eter bağları ile bağlanmış fenil-propan, metoksi grubu ve karbohidrat olmayan poli fenolik maddelerden oluşurken, hemi-selüloz, heterojen ve dallanmış polimer düzenlenen ksiloz, arabinoz, mannoz ve galaktoz gibi çeşitli monosakkaridlerin bir karışımıdır (Nanda et al., 2014).

Çizelge 2.1' de, hücre duvarında bulunan bu ana bileşenlerin bazı bitki liflerinde bulunma yüzdeleri verilmiştir. Bitkilerin yetiştiği iklim ve çevresel faktörlere göre bu bileşenlerin oranları farklılık gösterebilmektedir.

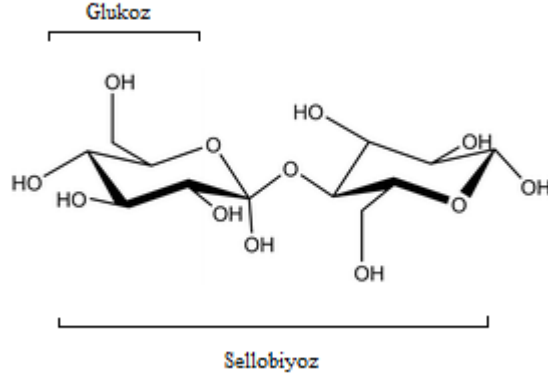
Çizelge 2.1 Bazı bitki liflerinde saptanmış selüloz, hemiselüloz ve lignin yüzdeleri (Heinze and Liebert, 2001; Averous and Digabel, 2006; Brienzo et al., 2009; Faruk et al., 2012; Brinchi et al., 2013).

Kaynak Materyal	Selüloz (%)	Hemiselüloz (%)	Lignin (%)	Ekstrakt (%)
Yumuşak Ağaç	40-44	25-29	25-31	1-5
Pirinç Kabuğu	35-45	19-25	20	14-17
Sert Ağaç	43-47	25-35	16-24	2-8
Buğday Sapı	38-51	15-31	12-20	0-7
Şeker Pancarı	40-55	16-30	19-24	1-10
Hint Keneviri	61-75	13-20	12-14	0,5-2
Pamuk	93-95	2-3	0-0,9	0,4-1

2.3.1 Selüloz

Molekül yapısı bakımından lineer bir polimer olan selüloz zincir biçimindeki moleküllerden oluşur (Casey, 1960). Önceleri selüloz $C_6H_{10}O_5$ kapalı formülü ile gösterilen ve D- Glukoz birimlerinin zincir şeklinde 1–4 glikozidik bağlarla bağlanarak oluşturduğu bir bileşik olarak biliniyordu. Ancak 1920’lerden sonra selülozun anhidro β -glukopranoz ünitelerinden oluşan lineer makro molekül olduğu görülmüştür. Selüloz molekülü kısaca iki mol glukoz ünitesinden bir mol suyun çıkması ve ardışık olarak dizilen birimlerin her birinin 180° dönmesi ile oluşur (Nikitin, 1966).

Selülozun temel birimi iki glukoz molekülün bağlanmasıyla oluşan disakkarit yapıdaki sellebiyozdur (Şekil 2.1). Hidrojen bağları ve bu bağların yönü, kırılması zor ve sert bir polimer olmasını sağlar (Hamelinck et al., 2005). Hemiselüloz ve lignin, selüloz etrafında oluşturdukları koruyucu kılıfla kimyasal ve biyolojik saldırılara karşı dirençli bir yapının oluşmasına yardımcı olur (Zheng et al., 2014).



Şekil 2.1 Selülozun temel birimlerinin yapısı (Degirmenci at al., 2011)

2.3.2 Hemiselüloz

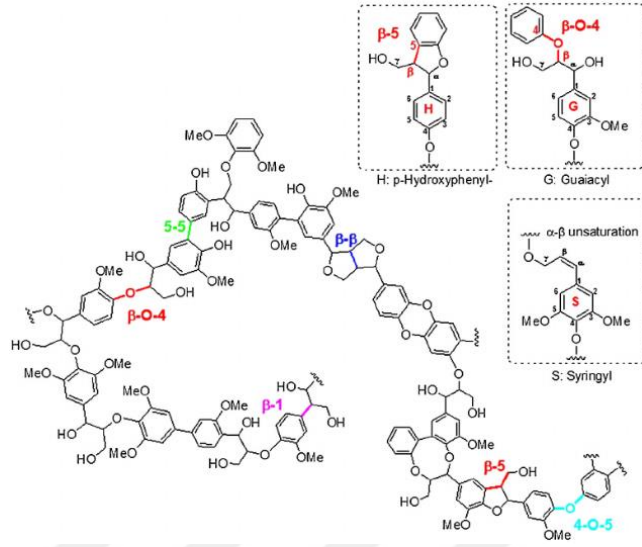
Hemiselüloz hücre duvarında selüloz ile birlikte yer alır. Selülozdan daha kısa zincir yapısına sahip ve farklı tipte şeker yapılarından oluşan dallanmış bir polimerdir. Çoğunlukla ksilen yani D-ksilozun, β -1,4 bağlarıyla bağlanmış polimerlerini içermektedir (Demirbaş, 1996).

Hemiselüloz, selülozdan farklı olarak ksiloz, arabinoz gibi beş karbonlu şekerler ile galaktoz, mannoz gibi altı karbonlu şekerlerden oluşan bir heteropolimerdir (Okkay, 2007). Bir başka deyişle, hidrolizi sonucu sadece glikoz veren selülozun aksine, hemiselüloz hidroliz olduğunda pek çok sakkarit birimi vermektedir yani hemiselüloz, selülozdan daha heterojen bir yapıya sahiptir ve molekül ağırlığı selüloza göre daha düşüktür. Bunlara ek olarak hemiselülozların düşük polimerizasyon dereceleri, kristal yapıya sahip olmaları, hidroksil grubunun çokluğu gibi özellikleri selülozdan farklıdır (Dilek-Dinçtürk, 2007, Demirbaş, 1996). Bunlara ek olarak asetil grupları gibi daha az miktarda şeker olmayan maddeler içerir (Lynd et al., 1999).

2.3.3 Lignin

Lignin, bitkide kök ve gövdenin odunsu yapısını oluşturan madde, olarak bilinir. Odunun özü de denen lignin, su geçirmez bir yapıya sahiptir (Martinez et

al., 2001). Ayrıca amorf, heterojen, makromoleküler, polifenolik bir molekül yapısı göstermektedir (Wegener and Fengel, 1983).



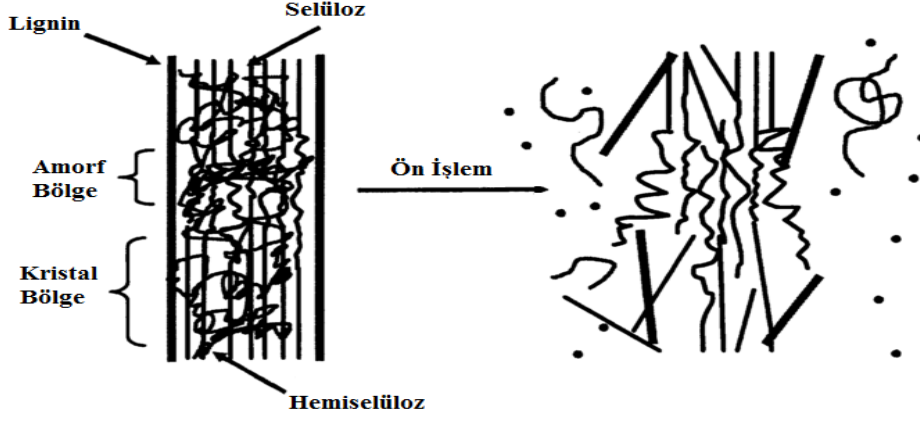
Şekil 2.2 Lignin yapısal grupları ve asal bağları (Joffres et al., 2014).

Lignin Şekil 2.2’ de görüldüğü gibi molekülü üç monomer yapıtaşından oluşmaktadır. p-hidroksizimtalkol: trans-p-kumaralkol, transkoniferilalkol ve trans-sinapinalkol. Bitkisel kaynağına göre farklılık gösteren lignin tiplerini tanımlayabilmek amacıyla p-hidroksifenil yapıtaşı için H, 4-Hidroksi-3 metoksifenil yapıtaşı için G (Guajacyl-yapıtaşı) ve 4-hidroksi-3,5-dimetoksifenil yapıtaşı için S (Syringyl-yapıtaşı) kullanılmaktadır. Lignin molekül yapısını oluşturan G, S ve H yapıtaşlarının oranları, bulundukları bitki türüne göre farklılık göstermektedir. İğne yapraklı ağaç odunu lignini, özellikle G yapıtaşından oluşurken, geniş yapraklı ağaç odunu lignini S ve G yapıtaşlarından oluşmaktadır. Yıllık bitkilerde özellikle H yapıtaşının baskın olması dikkat çekicidir (Tanrıverdi, 2004).

2.4 Lignoselülozik Biyokütle Materyallerine Uygulanan Ön İşlemler

Lignoselülozik maddelerin dönüşümünde birinci adım boyut küçültmeye dayanan ön işlemdir (Yaman, 2004). Bu selülozun dönüşümünde önemli bir araç olup selülozik biyokütlenin yapısını değiştirerek enzimler açısından daha kolay ulaşılabilir bir yapıya dönüştürmektedir. Böylelikle karbonhidratların selülaz

üretici mikroorganizmalar tarafından fermente edilebilir şekerlere dönüşümünü kolaylaştırmaktadır. Şekil 2.3’ de her hangi bir ön işlemin lignoselülzik biyokütleye etkisi şematik olarak gösterilmektedir.



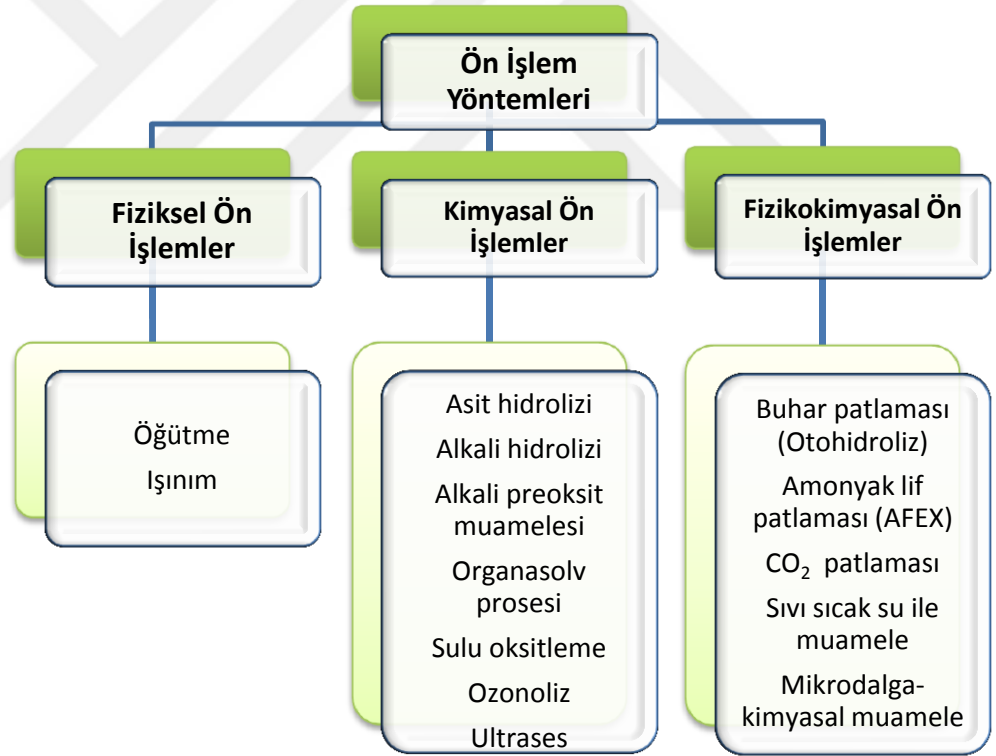
Şekil 2.3 Lignoselülzik malzemeye uygulanan ön işlem etkisinin şematik gösterimi
(Mosier et al., 2005)

Hidroliz veriminin artırılması için bir ön işlem aşamasına ihtiyaç vardır. Ön işlem sayesinde biyokütle yumuşar ve büyük ölçüde hücre yapıları yıkılır. Mevcut ön işlem prosesleri öncelikle kimyasal yollara katalize edilir, fakat hem ekonomik hem de çevresel argümanlara bakılarak diğer ön işlemlerin geliştirilmesi gerektiği görülmektedir. Ön işlem teknolojileri seçilirken hem ön işlemin verimi hem de daha sonraki işlem adımları etkili olur (Hamelinck et al., 2005).

Başarılı bir ön işlem;

- Şekerlerin formasyonunu artırmalı ya da şekerleri daha sonraki hidroliz işlemleri için uygun yapıya dönüştürmeli,
- Karbonhidratların degradasyonunu ve kaybını önlemeli,
- Sonraki hidroliz ve fermentasyon işlemlerinde yan ürün inhibitörlerinin oluşumunu önlemeli,
- Maliyeti olumsuz yönde etkilememelidir (Çöpür ve ark., 2011; Chiamonti ve ark., 2012).

Substratın bozulmasını en aza indirmek ve şeker verimi en üst düzeye çıkarmak için kullanılan hammaddeye özgü bir ön işlem yöntemi seçilmesi gerekmektedir (Graf and Koehler, 2000). Ön işlem yöntemleri, fiziksel, kimyasal ve fizikokimyasal olmak üzere üç grupta toplanır (Şekil 2.4). Fiziksel ön işlemler, mekanik olarak parça boyutunun küçülmesi ve böylece yüzey alanının artmasını sağlamasına karşın büyük miktarda enerjiye gereksinim duyduklarından maliyetleri yüksek olmaktadır. Kimyasal ön işlemlerde asit, alkali, organik solvent, oksitleyici madde gibi farklı kimyasal materyaller kullanılmaktadır (Weil et al., 1994; Champagne, 2007). Fizikokimyasal ön işlemler ise suyun gerek sıvı gerekse buhar hali ısı ile birlikte biyokütle üzerine uygulanmasıyla gerçekleşmektedir. Hidrotermal prosesler olarak da bilinen bu yöntemler, asitle muameleye göre maliyet ve malzeme açısından bir takım avantajlar içermektedir (van Walsum et al., 1996).



Şekil 2.4 Lignoselozik biyokütleler için uygulanan ön işlem yöntemleri

Uygulanan ön işlemler sonraki süreçlerin etkinliğini artırmaktadır. Günümüzde ön işlemler maliyet ve performansını değerlendirmek amacıyla teknolojik analizler uygulanmaktadır (Eggeman and Elander, 2005; Hamelinck et

al., 2005; Chen et al., 2007). Yapılan çalışmalar karbonhidratların biyoetanole dönüşümünde maliyet ve süreç açısından en önemli maliyetin ön işlemlerden kaynaklandığını göstermiştir. Bu konuyla ilgili olarak Chandel ve ark. (2007) tarafından yapılan bir çalışmada ön işlem maliyetini düşürücü birçok araştırma ve geliştirme yaklaşımı mevcut olduğu vurgulanmıştır.

2.4.1 Fiziksel (Mekanik) ön işlemler

Fiziksel ön işlemler öğütme ve ısıtım olarak ikiye ayrılmaktadır.

Öğütme ön işlemi, hammaddenin mekanik olarak ezilmesi ve sonrasında uygulanacak işlemlerin kolaylaşması bakımından sıklıkla tercih edilen bir işlemdir (Günan-Yücel, 2011). Buradaki temel amaç mekanik ön işlem ile hammaddenin partikül boyutu ve kristalitesini azaltmaktır. Partikül boyutunun küçülmesine bağlı olarak hammaddenin ulaşılabilir yüzey alanı artarken polimerzasyon derecesi azalmaktadır (Palmowski and Muller, 1999; Taherzadeh and Karimi, 2008). Literatürde yer alan çalışmalarda ısı ve kütle transfer kısıtlarını azaltmak ve yüksek işlenebilirliğe ulaşmak için partikül boyutunun 0,5-2mm arasında bir değer alması gerektiği belirtilmektedir (Barakat et al., 2014).

Bir diğer fiziksel ön işlem olan ısıtım, gama ışını, elektron demeti ve mikrodalga gibi ışınlarla lignoselülozik hammaddenin enzimatik hidroliz verimini arttırmak mümkündür (Taherzadeh and Karimi, 2008).

2.4.2 Kimyasal ön işlemler

Asitle hidrolizde, seyreltik sülfürik, hidroklorik veya nitrik asitler kullanılır. Tüm kimyasal ön işlemlere tarihsel olarak bakıldığında, çoğu endüstriyel uygulama için seyreltik sülfürik asit tercih edildiği bilinmektedir. Asitle hidrolizde hemiselüloz verimi minimum % 75-90 civarında gerçekleşmekte ve oldukça yüksek şeker elde edilmektedir (Wooley et al., 1999; Sun and Cheng, 2002).

Bu yöntem enzimatik hidroliz öncesi ön işlem olarak uygulanabileceği gibi fermente edilebilir şekerlere hidroliz için ana yöntem olarak da

kullanılabilmektedir (Taherzadeh and Karimi, 2008). Fermente edilebilir şekerlere ulaşmada önemli bir nokta da, bitkisel kaynağa bağlı olarak selüloz zincirini oluşturan yapıtaşlarının sayısı (polimerleşme derecesi) ile birlikte amorf/kristalin bölgelerin oranlarında farklılıklar bulunmasıdır. Bu heterojen durum, aynı reaksiyon koşulları altında farklı kaynaklardan elde edilen selülozun reaksiyon verme yeteneğini etkilemektedir. Genel olarak, selülozun asitlerle hidrolize edilmesinde en büyük sorun, yoğun hidrojen bağları ile sıkışık haldeki kristalin bölgelerin asitlere reaksiyonunun, amorf bölgelere ve hemiselülozlara göre daha zor olması olarak ifade edilebilir. Bu nedenle, asitlerle selülozun hidrolize edilmesi, kristallik derecesi ile yakından ilgilidir (Şahin et al., 2005).

Lignoselülozik materyallerin asitle muamelesini etkileyen en önemli faktörler, sırasıyla glikozidik bağlanmanın tipi, bağın yeri ve polimer zincirindeki fonksiyonel grupların indüktif etkisi olarak özetlenebilir (Şahin et al., 2005). Bu durumlara çözüm olarak asidin çeşidi ve derişimi değiştirilebilir. Asit muamelesi yüksek sıcaklık düşük asit derişimi (zayıf asit ön işlemi) ile ya da düşük sıcaklık yüksek asit derişimi (derişik asit ön işlemi) ile iki şekilde uygulanabilir (Barakat et al., 2014).

Asit hidrolizi lignoselülozik biyokütle içerisindeki hemiselüloz, ksiloz, mannoz, asedik asit ve glikoza parçalamasına karşın, özellikle yüksek sıcaklık ve basınç koşulları altında glikoz ve ksilozdan furfural ile hidroksi metilfurfural ve devamında bunların parçalanmasıyla formik ve levulinik asit oluşumuna sebebiyet vermektedir. Bunlara ek olarak ligninin kısmi parçalanması ile fenolik bileşikler de açığa çıkmaktadır. Oluşan bu bileşikler devamında izlenecek proses için olumsuz sonuçlar doğurmaktadır vedöz konusu bileşiklerin uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu uzaklaştırma işlemleri de proses maliyetini oldukça artırmaktadır (Behera et al., 2014).

Alkali hidroliz, ligninin tamamını ve hemiselülozun bir kısmını, sodyum hidroksit ya da kalsiyum hidroksit gibi bazların yardımıyla ayrılır. Bu sayede bir sonraki hidroliz için reaktif selüloz yeterince yükselmiş olur. Reaktör maliyetleri asit ile muamele edilen ön işlemlere göre daha düşüktür (Hamelinck et al., 2005). Ancak alkali ön işlemi ile asit hidrolizine kıyasla daha az şeker bozunumu

gerçekleşir. Çünkü bu yöntem, daha çok düşük lignin içeriğine sahip tarımsal atıklar üzerinde etkili olan bir yöntemdir (Kumar and Wyman, 2009; Singh et al., 2014).

Alkali ön işleminde, yüksek konsantrasyonlu tuzların kullanılması, hem daha pahalı olmakta hem de çevre sorunlarını beraberinde getirmektedir. Aynı zamanda pahalı geri dönüşüm, atık su arıtma ve artık taşıma proseslerin gibi ek maliyetler oluşturmaktadır. Alkaline dayalı yöntemler hemiselüloz uzaklaştırma sırasında çözünmeyen bir polimerik form olan ligninin büyük bir kısmını çözmektedir. (Hamelinck et al., 2005).

Alkali peroksit ön işlemi, alkali muamelesi gibi zayıf koşullarda birçok tarımsal atık için yüksek etkinlik göstermektedir (Kumar and Wyman, 2009; Alvira et al., 2010). Temel olarak, bu yöntemin en büyük avantajı, kolay hazırlanabilir olması ve çevre açısından düşük konsantreli kimyasalların kullanılmasıdır. Bunlara ek olarak, yüksek maliyetli reaktörlere ihtiyaç olmadan, düşük sıcaklıkta ve atmosfer basıncında çalıştırmayı mümkün kılar. Bunun dışında, bu tarz iyonik sıvılar ve organik çözücüler için son derece etkili olan ön işlemlerin proses maliyetleri daha düşüktür. Diğer yandan, reaktiflerin maliyeti ve ortam koşullarında nispeten uzun bir ön işlem süresine ihtiyaç duyması gibi dezavantajları göstermektedir (Menon and Rao, 2012).

Alkali peroksit yönteminde liginoselülozik biyokütle hidrojen peroksit içeren ve pH'ı ayarlanmış su kullanılmaktadır. Alkaline ön işleminden farklı olarak hidrojen peroksit gibi bir oksidan maddenin eklenmesiyle lignin elde edilme performansını artırabilmek mümkündür (Alvira et al., 2010; Alvarez-Vasco and Zhang, 2013). Bu işlemde pH, peroksidin etkin bir uygulama göstermesi için en önemli parametrelerden biridir (Mancera et al., 2010; Maziero et al., 2012). Aslında, pH değerine bağlı olarak lignin oksidasyon sırasında, yükseltgen madde sadece makromolekül alifatik kısmında hareket ettiğinden kimyasal yapısında önemli değişiklikler gözlenmediği kabul edilir (Sun et al., 2000).

Organosolv ön işlemi, sadece iyi derecede selüloz hidrolizini sağlamaz aynı zamanda yüksek katma değerli üç ayrı ürün; yani selüloz, hemiselüloz ve

yüksek saflıkta lignin üretilir (Zhao et al., 2009). Diğer kimyasal ön işlemlerle karşılaştırıldığında organosolv prosesinin en önemli avantajlarından biri yan ürün olarak elde edilen ligninin oldukça saf olmasıdır (Alvira et al., 2010).

Organosolv ön işlemleri 100-250 °C sıcaklıkları arasında çok sayıda organik ya da sulu-organik çözücü sistemlerinin, ilave katalizörlerle ya da katalizör olmadan yapılabilmektedir (Muurinen, 2000). Bu proses öncelikle tercih edilen ön işlem süreçlerine göre daha pahalı olmasına rağmen, değerli yan ürünler sağlamaktadır. Optimizasyon çalışmaları yapılarak gelecekte lignoselülozik hammaddenin biyorafineri çalışmaları için umut verici olarak görülmektedir (Zhao et al., 2009).

Sulu oksitleme hem biyoetanol hem de biyogaz üretiminde kullanılan bir ön işlemdir. Bu süreçte lignoselülozik materyal su-havayla ya da oksijenle 120 °C üzeri sıcaklarda muamele edilir (Palonen et al., 2004; Varga et al., 2004). Sulu oksitleme ön işleminin en önemli parametreleri sıcaklık, süre ve oksijen basıncıdır. Bu süreçte temel tepkime hidrolitik süreç ve oksidatif tepkimelerden asitlerin oluşmasıdır (Behera et al., 2014). Kullanılan bazı hidroliz yöntemlerine benzer olarak sıvı oksitleme ön işlemiyle de fenolik bileşenler genellikle karboksilik asitlere parçalanmakta ve üretilen ligninin bir kısmı parçalanmakta ve oksidasyona uğradığı için yakıt olarak kullanılamamaktadır (Alvira et al., 2010; Zheng et al., 2014).

Ozonoliz yönteminde, ligninin ve hemiselülozun bir kısmı etkili bir şekilde parçalanmaktadır. Proses genellikle oda sıcaklığında gerçekleşmekte ve herhangi bir inhibitör oluşmamaktadır (Haghighi Mood et al., 2013). Bu ön işlemde ozonun yüksek delignifikasyon etkinliği gösteren güçlü oksitleyici özelliğinden yararlanılmaktadır (Sun and Cheng, 2002). Bu yöntemin en büyük dezavantajı olan yüksek miktarda ozon gereksinimi, ozonolizin ekonomik olarak uygulanabilirliğini sınırlandırmaktadır (Menon and Rao, 2012).

Ultrases prosesi, sonrasında elde edilen yüksek enzimatik hidroliz verimleri uygulanan kavitasyonun etkisiyle enzim moleküllerinin substrat

yüzeyine taşınımının artmasıyla açıklanabilmektedir (Bussemaker and Zhang, 2013).

2.4.3 Fizikokimyasal (termal) ön işlemler

Buhar patlatma lignoselülozik biyokütlerdeki selüloza daha erişilebilir olması için umut verici yöntemlerden biridir (Szengyel, 2000). Yöntemde lignoselülozik malzeme birkaç dakika için yüksek basınçlı buhar (20-50 bar, 210-290 °C) ile ısıtılır; bu işlemlerin ardından sistemin basıncını aniden atmosferik basınca düşürülerek durdurulur. Çoğu buharla ön işlemlerinde yüksek hemiselüloz, düşük lignin çözünürlüğü verir (Mosier et al., 2005).

Buhar patlatma yöntemi düşük enerji gereksinimi, geri dönüşüm ve çevresel giderlerin olmaması sebebiyle avantajlıdır. Aynı tanecik boyutu için geleneksel mekanik yöntemler ile buhar patlaması ön işlemi karşılaştırıldığında diğer yöntemler % 70 daha fazla enerjiye gereksinim duymaktadırlar. Ancak bu yöntem ksilan fraksiyonunun bir bölümünün yıkımı, lignin-karbonhidrat matrisinin tamamlanmamış bozunması ve fermantasyon basamağında mikroorganizmalar için inhibitör etki yaratabilecek bileşiklerin oluşması gibi bazı dezavantajlara sahiptir (Behera et al., 2014).

Amonyaklı lif patlatma (AFEX) muamelesi buhar patlamasına ek olarak sıvı amonyak içerir. Bu süreç lignoselülozik materyalin protein kısmını korur; bu yüksek değerli yan ürün, yöntemin yüksek proses maliyetini telafi etmesi için önemlidir. AFEX ön işlemi düşük protein değerine sahip lignoselülozik biyokütler için elverişli bir yöntem değildir. Amonyaklı lif patlaması yöntemi otsu ve tarım artıkları (McMillan, 1994) (örneğin çimen) içerisindeki hemiselülozu yükseltir. Ancak lignin açısından zengin (yumuşak ve sert ağaçlar) biyokütle kaynakları için yetersiz bir yöntemdir (Sun and Cheng, 2002).

CO₂ patlatma yöntem buhar ve amonyak lif patlatma ön işlemleriyle benzerlik gösterir. Enzimatik hidroliz sonrasındaki glikoz verimi, buhar ve amonyak lif patlatma prosesleriyle karşılaştırıldığında % 75 daha düşük verime sahiptir. Ancak genel olarak CO₂ patlatma ön işlemi amonyak patlatmaya göre daha düşük maliyetli ve buhar patlatmaya göre de inhibitör oluşumu olmaması

avantajıdır (Sun and Cheng, 2002). Çünkü bu yöntemde kullanılan CO₂ gazı süperkritik koşullardadır. Süperkritik akışkan olarak kullanılması sayesinde oldukça düşük maliyetlerde olmasını, toksit ve yanıcı olmamasını, geri dönüşümünün kolay gerçekleşmesini ve çevresel kabul edilebilirliğini sağlamıştır (Santos et al., 2011).

Mikrodalga-Kimyasal ön işlem, hem termal hem de termal olmayan etkileri barındırdığı için fizikokimyasal ön işlemler içerisinde sayılabilmektedir. Mikrodalga ışıınının geçmişte toprak ve bitki hammaddelerden yağlarını elde etmek için kullanıldığı bilinmektedir (Barnabas et al., 1995; Kiss et al., 2000; Pan et al., 2002). Hızlı ısıtma özelliğiyle hücresel duvar yıkımı ve gelişmiş kütle transferi sağlarken bölgesel yüksek sıcaklık ve basınç eğimlerine yol açar (Patil et al., 2013). Yöntemde biyokütle seyreltik kimyasallar içerisine daldırılıp 5-20 dakika arasında değişen işlem süreleri boyunca mikrodalgaya maruz bırakılmaktadır (Keshwani et al., 2007).

Lignoselülozik biyokütle ön işlemlerinde çeşitli kimyasal işlemleri gerçekleştirmek için bir araç olarak mikrodalga yönteminin kullanımına artan bir ilgi vardır (Macquarrie et al., 2012; Fan et al., 2013). Mikrodalgalar elektromanyetik dalgaların frekansları genel olarak 300 MHz ve 300 GHz arasında değer almaktadır. Geleneksel ısıtma durumunda, malzemelerin iç bölgelerine yüzeylerden ısı taşınım, iletim ve ışıınım vasıtası ile aktarılır. Bu nedenle, geleneksel bir ısıtma sırasında, enerji transferi termal değişimlerin sonucu olarak mikrodalga ve elektromanyetik ışıınım ile ısıtılan malzemelere doğrudan aktarılır (Zhu et al., 2016).

Mikrodalga ile ısıtma selülozun işlenebilirliğini, özgül yüzey alanını, hemiselülozların hidrolizini ve ayrılmasını artırmasına yardımcı olmasına rağmen yüksek enerji ihtiyacına paralel olarak maliyetinin de yüksek olması sebebiyle sanayiye uygulanabilirliği anlamında pek uygun görülmemektedir. (Singh et al., 2014).

Yüksek basınçlı sıcak su (LHW) hidrolizi yüksek basınçlı sıcak su kullanılır. Bu yöntemdeki temel amaç sıvı sıcak su kullanımı ile hemiselülozun

çözünerek selülozun erişebilirliğini artırırken çeşitli inhibitör maddelerin oluşumunu engellemektir (Kohlmann et al., 1995; Moiser et al., 2005 Behera et al., 2014).

Bu yöntemde ksiloz kazanım (88-98%) yüksek olması ve herhangi bir asit ya da kimyasal katalizörün bu işlemde gerekli olmaması yöntemin ekonomik ve çevresel açıdan ilgi çekici ve cazip olmasına neden olmaktadır. Bunlara ek olarak, sıvı sıcak su ön muamelesinde, yüksek sıcaklıklarda (160-240 °C) sıvı halde su muhafaza edilmekte ve su dışında herhangi bir kimyasal gerekmektedir (Alvira et al., 2010; Wang et al., 2012a).

Genel olarak yüksek basınçlı sıcak su hidrolizinde hemiselülozun ayrışması sırasında üç adım izlenmektedir; ana ürünler üretmek için biyokütlenin yüzey üzerinde reaksiyona girer, su içerisinde ana ürünlerin ayrışmaya başlar ve ayrışması artar (Zhuang et al., 2016). Yani bu yöntemle erişilebilir ve duyarlı selüloz yüzey alanını çoğaltarak hidrolitik enzimlerin erişimini kolaylaştırmaktadır. Yüksek basınç altındaki su ve diğer akışkanlarla oluşturduğu karışımlar biyokütlenin sıvılaşması için çözme gücünü artıran yüksek yoğunluk, gaz benzeri sıvı ve kütle transfer kapasitesi ile organik maddelerin hızlı ayrışması gibi uygun özellikler hazırlamaktadır (Patil et al., 2014).

Yüksek basınç sıcak su önışlem prosesinde katı kütle konsantrasyonu % 20 ve altında olan biyokütlenin, basınçlandırılmış sıcak su ile genişletilerek reaktif fiber üretebilme potansiyeline sahip olduğu ifade edilmektedir (Van Walsum et al., 1996). Bunun yanında buhar patlatma ile düşük oranda pentosan geri dönüşümü sağlanırken (<% 80) bu yöntemle pentosanların çoğu kazanılabilmektedir (Mok and Antal, 1992).

Odunsu yapıdaki biyokütlelerin otsu hammaddelerden daha kompleks yapıları vardır ve biyokütlenin bu kompleks yapıyı aşmaları için daha fazla enerji girişine ihtiyaç duyar (Zhuang et al., 2016). Ayrıca farklı biyokütle hammaddeleri için biyokütlelerin özel kimyasal kompozisyonu ve yapısal özellikleri nedeniyle parametreleri kinetiktir ve önemli bir farka sahiptir (Zhuang et al., 2009).

Sıvı sıcak su ön işlemleri ve buhar patlatma yöntemleri elde edilen çözünebilen ürünün miktarı ve konsantrasyonu açısından farklılık göstermektedir. Buhar patlatma yöntemiyle karşılaştırıldığında yüksek basınçlı sıcak su hidroliziyle elde edilen çözünebilen ürün miktarı daha fazla iken konsantrasyonu daha düşüktür. Bu durum yüksek basınçlı sıcak su ön işlemindeki su girişini buhar patlatma yöntemine kıyasla daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır (Bobleter, 1994; Laser et al., 2002).

2.5 Lignoselülozik Biyokütlelerin Enzimatik Hidrolizi

Enzimatik hidrolizin tarihçesine bakıldığında, İkinci Dünya Savaşı sırasında Güney Pasifik'te bir mantar çeşidinin pamuklu çadırlara zarar verdiği fark edilmiştir. Bu mantar, bugün *Trichoderma reesei* olarak bilinir ve selüloz hidrolizinde kullanılan selüloz enzimi üretir (US DOE, 2003). Bu enzimlerin ilk uygulamaları ağaç hidroliziyle etanol üretimi için asit hidrolizi yerine sadece selüloz enzimi kullanılarak yapılmıştır. Bu yöntemin pek çok avantajı vardır. Zor olmayan proses koşulları ile yüksek verim potansiyeline ulaşmıştır. Ayrıca bakım maliyetleri asit veya alkali hidrolize (korozyon problemi) göre düşüktür. Ön işlemler tek başına yeterli olmamakta ve sonrasında uygulanacak olan enzimatik hidroliz birçok ön işlem prosesiyle uyumlu olmaktadır (Sun and Cheng, 2002).

Birçok uzman uzun vadede enzimatik hidrolizle etanol üretimini uygun maliyetin bir anahtarı olarak görmektedir (US DOE, 2003). Asidik uygulamalar teknolojik olarak daha oturmuş olmasına rağmen enzimatik hidrolizle karşılaştırıldığında enzimatik hidrolizin teknolojik gelişmelerle daha uygun maliyet potansiyeli olduğu görülmektedir (Lydn et al., 1999).

Ancak enzimatik hidroliz kristalinite, selüloz polimerizasyon derecesi ve lignin içeriği ile pozitif yüzey alanı gibi yapısal özelliklerden olumsuz yönde etkilenir. Enzimler, geri kazanılabilir ve geri dönüştürülebilir böylece ne kadar enzim kalitesinde azalma yaşansa da enzim konsantrasyonu artmasına karşılık maliyeti düşer (Sun and Cheng, 2002).

Enzimatik hidrolizin avantajları ve dezavantajları sıralanacak olursa;

Avantajları:

- Çevre dostu
- Düşük sıcaklık ve basınç
- Geniş sıcaklık ve pH aralıkları
- Besin takviyesi gerekmez
- Şeker tüketimi yoktur
- Kısa işlem süresi (saat olarak)
- Yüksek verimlilik
- Düşük atık oluşumu
- Düşük enerji ihtiyacı
- Enzimlerin ger dönüştürülebilmesi
- Enzim aktivitesinin geliştirilebilmesi

Dezavantajları:

- Enzim maliyetinin yüksek olması
- Orta derecede enzimatik performansları
- Enzim immobilizasyonu (Liguori and Faraco, 2016)

2.6 Subkritik-Süperkritik Akışkanlar

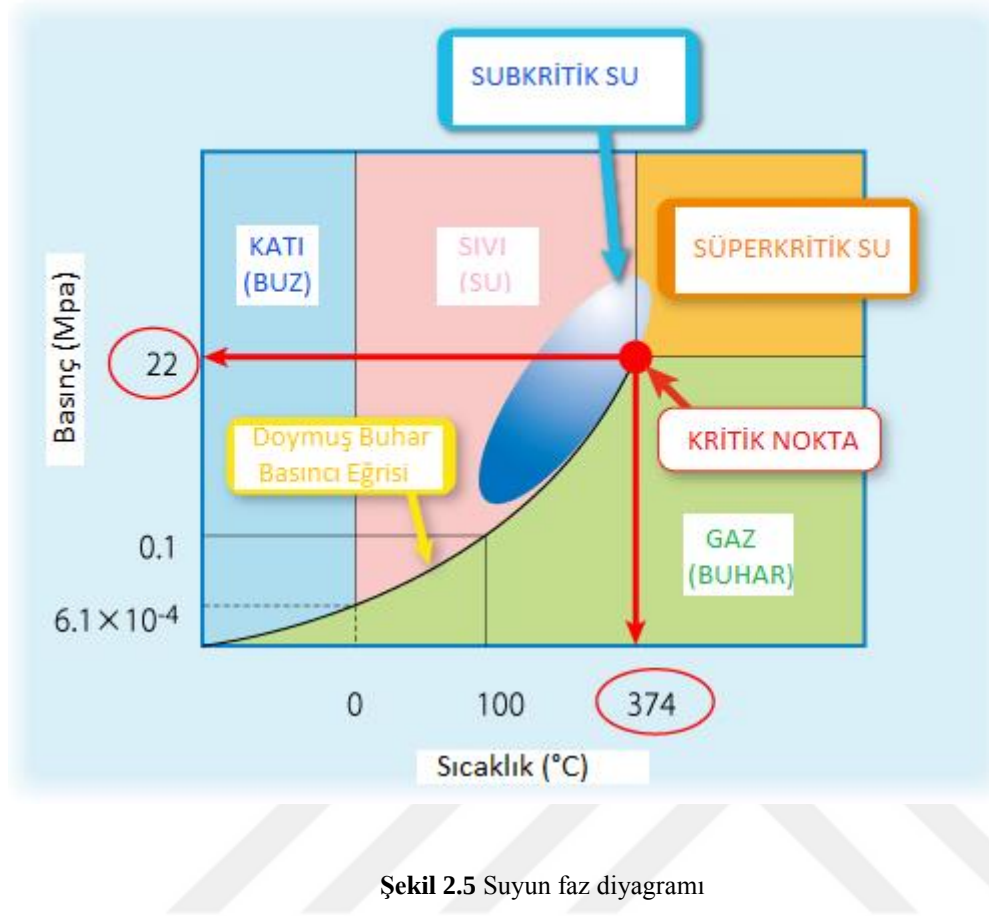
Geleneksel ekstraksiyon metotlarının, zaman alması, zahmetli olması, ayırma gücünün yeterli olmaması ve/veya ekstraksiyon veriminin düşük olması gibi bazı dezavantajları bulunmaktadır. Bunlara ek olarak geleneksel yöntemlerde toksik içerikli çözücüler büyük miktarda kullanılmaktadır. Günümüzde, belirtilen bu dezavantajların üstesinden gelmek için aralarında süperkritik ve subkritik akışkan ekstraksiyonu gibi başka yöntemler üzerinde çalışılmaktadır (King, 2000). Bu ekstraksiyon yöntemleri geleneksel yöntemlerin aksine daha kısa ekstraksiyon sürelerinde daha yüksek ayırma gücü göstermekte ve toksik madde içermemektedir.

Tarihsel gelişimlerine bakılacak olursak 1950’li yıllarda geleneksel termik santrallerin ısı verimliliği artırmak için süperkritik akışkan kullanma fikri, buhar

jeneratörleri için oldukça etkileyici olmuştur. Süperkritik basınçlarında sıvıdan buhara hiçbir faz geçişi meydana gelmemektedir. Bu nedenle hiçbir kritik ısı akışı ve tamamen kuruma bu koşul altında ortaya çıkmaz. Parametreler dar bir aralık içinde olduğundan ısı transferinde sadece kademeli bozulma gerçekleştirilebilmektedir. Bu sayede kaynar sıvılarda tamamen kuruma ile bağlantılı ısı transferinde kayda değer bir düşüş meydana gelmez. Şu anda, konvansiyonel termik santrallerde süperkritik suyun kullanımı, süperkritik basınçlardaki sıvının en büyük endüstriyel uygulamasıdır (Pioro and Duffey, 2005; Jackson, 2013).

Su, ekolojik açıdan güvenli ve doğada yaygın olarak bulunur (Kruse ve Dinjus, 2007). Suyun çevreci ve yaygın bir madde olması yüksek basınç ve sıcaklıklarda çözgen olarak kullanılmasını sağlamıştır. Süperkritik su, suyun kritik noktasındaki sıcaklık ve basınçtan (374 °C ve 22,1 MPa) fazla sıcaklık ve basınç değerlerine sahiptir bu sayede moleküller arasında H-bağlarını zayıflatır ve hidrojen molekülünün üretimine katkıda bulunur (Demirbas., 2010). Buna karşılık subkritik su, suyun sıvı halde kalması için sıcaklık ve basınç değerleri 100-374°C ve 5-22 MPa arasında kullanılmaktadır (Hassas-Roudsari et al., 2009). Toplam konsantrasyonu, subkritik su içinde daha yüksek olmasına rağmen, H^+ ve OH^- iyonları bir küme içinde çok hızlı hareket edebilirler ve böylece yüksek reaktivite sağlamaktadır (Boero et al., 2004).

Sıcaklık 250°C'dan yukarı çıktıkça, suyun dielektrik sabiti 80°C'den 27°C'e düşer; böylece su, çevresel sıcaklıkta etanolün dielektrik sabitine benzer olmaktadır (Singh and Saldana, 2011). Subkritik suyun iyonik ürünü, katalizörsüz hidroliz ve bozunma reaksiyonları gibi kimyasal reaksiyonları katalize edebilen sıcaklık ile artmaktadır. Ancak süperkritik su, gaz hali ve yoğunlukları için organik çözücülere benzer karşılaştırılabilir kinetik enerjiye sahiptir. Bu gaz ve sıvı gibi özelliklerinin kombinasyonu, biyokütlenin dönüştürme prosesleri için süperkritik suyu ideal çözücü yapmaktadır. Süperkritik suyun yüksek difüzyon ve faz sınırlarının yokluğu, reaksiyonları eksiksiz ve hızlı olmasını sağlamaktadır (Tushar et al., 2015). Kritik nokta (Şekil.2.5.'de gösterildiği gibi) etrafında su, organik atıkların indirgenmesine yardımcı olan H_3O^+ ve OH^- oluşturmak için yeterliğe sahiptir (Guo et al., 2010).



Subkritik ve süperkritik suyun özelliklerinden pek çok tepkimede faydalanılmaktadır. Bu tepkimelerden bazıları aşağıda belirtildiği gibidir (Kruse and Dinjur, 2007).

Hidroliz Tepkimelerinde, kullanılan subkritik ve/veya süperkritik suyun hem çözücü hem reaktif hem de kendi ayrışması üzerinden katalizör olabilme özelliklerinden aynı anda faydalanılabilmektedir.

Kondensasyon Tepkimelerinde, su ürün direk çözücü görevindedir ve H^+ iyonlarını elde etmek için kullanılır. Suyun yüksek yoğunluklardaki ayrıştırma derecesinin yüksek olması çift bağ oluşumunda suya katalitik özellikler kazandırılmaktadır. Bu sayede de çift bağların oluşumu yüksek sıcaklıklarda termodinamik olarak tercih edilmektedir.

Diels-Alder Tepkimelerinde normal ve süperkritik koşullardaki sularla yapılan araştırmalarda görülmüştür ki, süperkritik koşullardaki su içerisinde normal koşullarda kullanılan suyun aksine pek çok dienofil ve dien tamamen çözünebilmektedir. Bu özelliğinden faydalanılarak süperkritik ve/veya subkritik su uygun bir çözücü olduğu ifade edilmektedir.

2.7 Rüzgar Enerjisi

2.7.1 Rüzgar ve rüzgar enerjisine genel bakış

Rüzgarın ana kaynağı güneş olup, yeryüzünün farklı sıcaklıklarda ısınması ve soğumasına bağlı olarak ortaya çıkan hava hareketleri olarak bilinmektedir. Bir diğer söyleyişle değişik sıcaklık dağılımlarının yarattığı fiziksel olaylar rüzgarın oluşmasını sağlar. Yüksek ve engebesiz tepe ile vadilerde, kıyı şeritlerinde ve basınç farkının yüksek olduğu yerlerde rüzgar oluşumu gözlenmektedir (Akınsal, 2009).

Rüzgar hızını ölçmede anemometre ölçüm cihazı kullanılmaktadır. 31.03.2012 tarih ve 28250 sayılı “Rüzgâr ve güneş enerjisine dayalı lisans başvurularına ilişkin ölçüm standardı tebliğinde değişiklik yapılmasına ilişkin tebliğ” ile rüzgar ölçüm direkleri en az 60m olup, ölçümler 30m ve direğin en üst noktasından olacak şekilde minimum 2 seviyeden yapılması gerekmektedir. Rüzgarın hızına bağlı güç hesaplamaları yapıp buna uygun rüzgar türbinleri kurulmaktadır.

Rüzgar Enerjisi rüzgar türbinlerinde öncelikli olarak kanatlarda mekanik enerjiye ardından isteğe bağlı olarak hub kısmında elektrik enerjisine dönüştürülmektedir. Elde edilen her iki enerji çeşidini de kullanabilmek mümkündür. Rüzgar türbinleri ilk mekanik enerji elde etmek için kullanımı mevcutken günümüzde elektrik enerjisine dönüştürülerek kullanımı yaygındır (Akınsal, 2009).

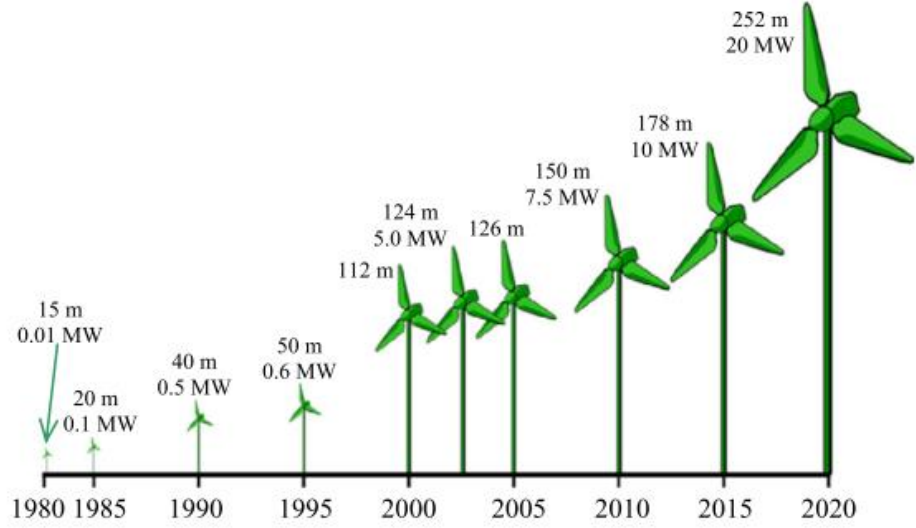
Bütün yenilenebilir enerji çeşitlerinin arasından rüzgar enerjisinin yaygın bir başarı sağlaması beklenmektedir. Bunun ana sebepleri ise ekonomik açıdan uygulanabilir olması, olası hiçbir fiziksel kirlilik üretmemesi, yüksek çevre

koruması ve arsa gereksiniminin çok fazla olmayışı şeklinde sıralanabilir. Teknolojik gelişmeler ile rüzgar türbinlerinin kurulum ve bakım maliyeti geleneksel yakıt kaynaklarıyla kıyaslandığında rekabet edebilecek bir noktaya gelmiştir (Greene and Morrissey, 2013; Dhunny et al., 2017).

Son 15 yıllık verilere göre küresel rüzgar enerjisi sektörü % 95’lik deneyim eğrisine sahip ve yıllık ortalama 40.000 MW’lık enerji santralini devreye alındığı bir sektör haline gelmiştir. 2015 yıl sonu itibariyle küresel ölçekte rüzgar kurulu gücü 432.4193 MW’ta ulaşmıştır. Kurulu rüzgar gücünün dağılımındaki Çin (% 33.6), Amerika (% 17.2), Almanya (% 10.4) Hindistan (% 5.8) ve İspanya (% 5.3) olduğu görülmektedir. 2015 yılındaki kurulumlara bakıldığında özellikle Çin’in agresif bir büyüme modeli ile karşımıza çıktığını ve tüm dünyada yapılan yatırımın yarısını çekmeyi başardığı görülmektedir. Türkiye’de Dünya genelinde % 1.5’lik bir kurulumla 2015 yılı içerisinde ilk 10 ülke arasındaki yerini almıştır (GWEC, 2016). Bununla birlikte Küresel Rüzgar Enerjisi Konseyi (GWEC), 2020 yılına kadar rüzgar enerji rüzgar enerji poyansiyelinin 2600 TWh’a ulaşacağını ve dünya genelindeki elektrik talebinin yaklaşık % 12’sini karşılayabileceğini öngörmüştür (Towler, 2014).

2.7.2 Rüzgar türbin kanatları

Teknolojik gelişmeler ve yapılan öngörü çalışmaları rüzgar enerjisi uygulamalarının hızla büyümesine sebep olmuştur. Rüzgar türbinlerinin daha çok enerji üretebilmesi için üstünde çalışılan en önemli konulardan biri rüzgar türbin kanatları olmuştur. Rüzgar türbin kanatlarının daha fazla rüzgar yakalayıp, daha çok enerji üretmesi için kanatlar giderek daha uzun ve esnek yapılardan üretilmektedir. Ayrıca bu eğilimin gelecekte de devam edeceği düşünülmektedir (Veers and Ashwill, 2003). Şekil 2.6’da şematik olarak gösterildiği gibi teorik ve mühendislik uygulamalarla rüzgar türbinlerinin alanı genişledikçe daha fazla rüzgar yakalayabileceği ve enerjiye dönüştürebileceği kanıtlanmıştır (Ma and Zhang, 2014).



Şekil 2.6 1980 yılından bu yana rotor çapı ve buna bağlı olarak güç kapasitelerindeki gelişme (Ma ve Zhang, 2014)

Rüzgâr türbin kanatlarına etki eden yükler, rüzgarın neden olduğu aerodinamik yükler, yerçekimi yüklerinden kaynaklanan kanadın ağırlığı, kanadın hareketi sonucu oluşan merkezkaç (atalet) kuvvetleri, türbin ve kanatların sapmasından kaynaklanan jiroskop kuvvetler olarak sınıflandırılabilir (Hau, 2006). Kanatlar üzerine etkiyen yükler statik değildir. Rüzgâr türbin kanatları öngörülen ömür (20-25 yıl) boyuca tekrarlayan sürekli yükler 10^8 'den fazla olup bıçağın yorulma ömrünü etkiler. Yorulma yüklerinin nedeni yerçekimi ve aerodinamik yüklerdir (Kensche, 2006). Rüzgâr türbinlerinin tasarımında türbin bileşenlerine gelen statik ve dinamik yüklerin belirlenmesi gerekmektedir. Kule ve kanatlara gelen aerodinamik yükler, bu bileşenlerde zaman içerisinde yorulmaya neden olur (Korukçu, 2012). Rüzgar türbin kanadında meydana gelen yorulmalar hasarın en önemli sebebi olarak gösterilmektedir (Civi ve Köksal, 2011). Rüzgâr türbin kanadının hasara uğraması ya da ekonomik ömür olarak beklenenden daha kısa süre çalışması enerji kaybına yol açar ve yatırımcıları zarara uğratan bir gelişmedir.

Yorulma genellikle büyük ölçekli hasarlara yol açmakta ve bu hasarlar başlangıçta meydana gelen tek çatlak boyunca oluşmaktadır. Kompozit laminatlardaki yorulma hasarı, matris çatlağı, delaminasyon, ara yüzey ayrılması ve fiber kırılması gibi hasar modlarını içeren değişik kombinasyonları kapsar

(Turan, 2007). Her tip hasarın şekli, malzeme özelliğine, tabaka sıklığına ve yükleme şekline bağlı olarak değişik şekillerde meydana gelebilir (Khashaba, 2003). Yorulma sebebiyle meydana gelen bu hasarlar yüksek yorulma yüklerinde daha kısa sürelerde meydana gelmektedir (Marin et al., 2008).

Aerodimanik açıdan enerji verimliliğine katkı olarak kanatların dayanıklılığın korunmasında, malzemenin tüm dış etkilere karşı yüzey kalitesini ve bütünlüğünü kaybetmeden hafif ve düşük maliyetli olma beklentileri bulunmaktadır. Rüzgar türbin kanatlarından yüksek verim elde edebilmesi, kanadın her bir kısmı için doğru malzeme seçimi ile mümkün olmaktadır (Ronold and Christensen, 2001; Liao et al., 2012).

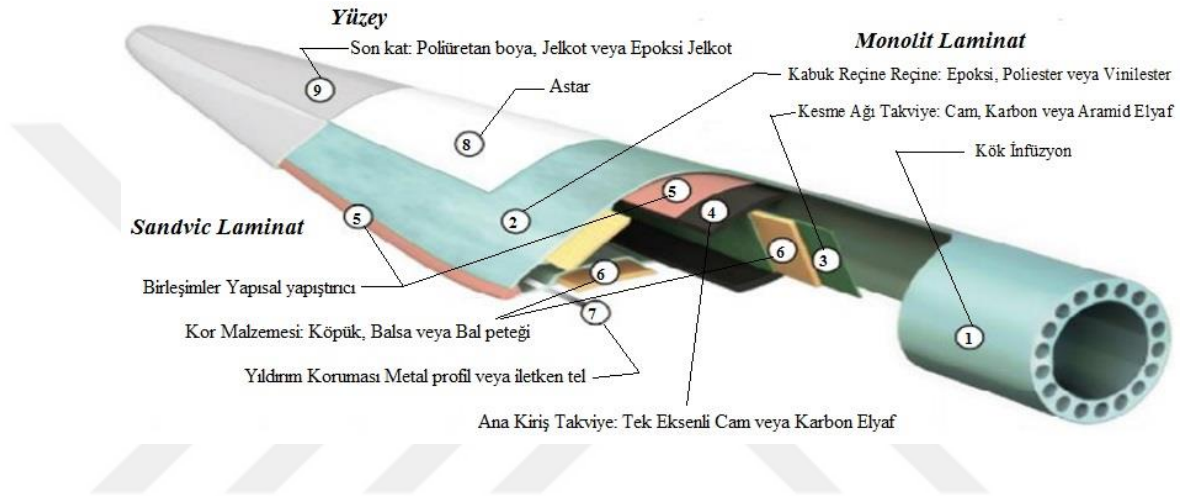
Seçilen malzemelerin çalışma süresinde zor hava şartlarına, bu hava şartlarındaki değişimlere ve korozyon gibi olumsuz etkilere dayanıklı olması gerekmektedir (Civi ve Köksal, 2011). Bu sebeple geniş yapılarda iyi bir tercih olarak görülen polimer esaslı kompozit malzemeler rüzgâr türbin kanadında kullanılmaktadır. Geniş yapılu uygulamalarda kompozit malzemelerin seçilmesinin nedeni, yüksek güç-yoğunluk ve yoğunluk-sertlik oranları ile tokluk ve yorgunluk performanslarının iyi olması olarak ifade edilmektedir (Kam et al., 1997).

2.8 Kompozit Rüzgar Türbini Kanat Malzemeleri

Rüzgâr türbin kanatları, rüzgar türbin sistemlerinin anahtar elemanıdır ve çalıştıkları süre boyunca statik ve dinamik yüklere maruz kalmaktadırlar. Kanatlarda oluşacak bir problem sistemde genel bir arızaya yol açabilmekte, bu nedenle malzemelerin yüksek eğilme sertliğine sahip olmaları gerekmektedir (Kong et al., 2006; Willett, 2012). Kanatların üretiminde mukavemet ve sertlik özelliklerinden dolayı fiber takviyeli plastik (Fiber Reinforced Plastics-FRP) kompozitler kullanılmaktadır (Hayman et al., 2008; Hua et al., 2013).

Dünyada temiz enerjinin kullanımının artmasına paralel olarak kompozit malzeme üretiminde de artış gözlemlenmektedir. Kompozit malzeme üretimindeki bu artışın en hızlı olduğu sektör, enerji sektörü olmuştur. Bu sektördeki kompozit

malzeme kullanım oranı, 2002 yılına göre günümüzde 5 kat artmıştır. 320 bin ton ile enerji sektöründeki kompozit kullanım oranı dünyada ağırlıkça % 7'e ulaşmış ve 3,6 milyar Euro'luk bir piyasa hacmine karşılık gelmektedir. Ülkemizde enerji dar boğazının aşılmasında önemli katkılar sağlayacağına inanılan ve teşvik edilen rüzgar enerjisinin önümüzdeki kalkınma planı döneminde yıllık 18-20% civarında bir büyüme göstermesi beklenmektedir. Bu konuda en hızlı gelişimin rüzgâr enerjine paralel olarak türbin kanatları konusunda olacağı düşünülmektedir (Hacıaloğlu, 2013; Karabağ, 2015).

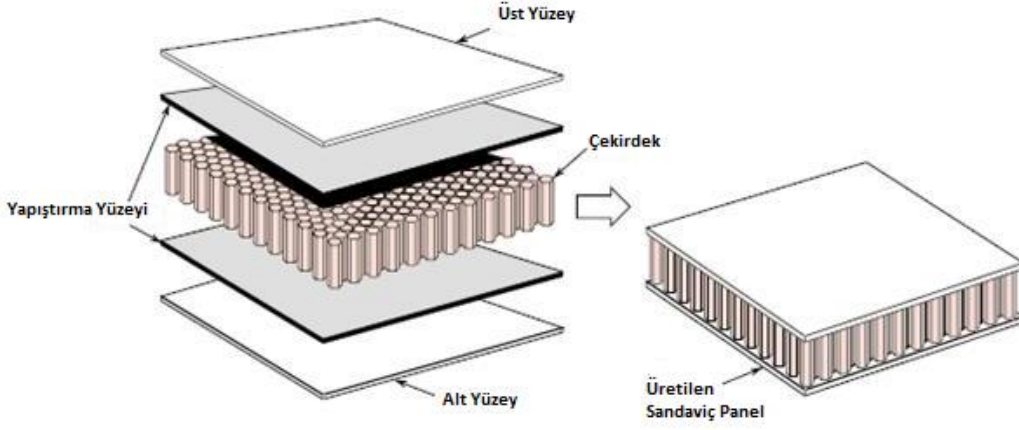


Şekil 2.7 Rüzgar türbin kanadının farklı malzemelerden oluşan kısımları
(Avcı ve Yılmaz, 2012).

Şekil 2.7'deki Rüzgar türbin kanat kesitlerine bakıldığında çok farklı parçalardan oluşmuş olduğunu görülmektedir. Bunun başlıca nedeni toplam kanat ağırlığını minimumda tutmak için hangi bölüm hangi kuvvete maruz kalacaksa sadece o kuvvete karşı koyabilecek (yön, açı ve vektörel büyüklük) dayanıma sahip tasarlandığı içindir (Avcı ve Yılmaz, 2012).

Laminant sandviç yapı ayrıntılı olarak incelendiğinde, temel olarak üç önemli elemana sahiptir. Şekil 3 de gösterildiği üzere en dışta alt ve üst yüzeyler, orta kısımda çekirdek (kor) olarak adlandırılan malzeme ve bağlantıyı sağlayan yapıştırma yüzeyinden oluşmaktadır. İçerideki çekirdek malzemenin temel görevi dış yüzeyler arasındaki mesafeyi muhafaza etmektir; çünkü bu mesafe sandviç malzemenin kesit alanına ait atalet momentinin ve bükülme rijitliğinin yüksek olmasını sağlamaktadır. Dış yüzeyler ince ancak yüksek mukavemetli bir yapıya

sahipken, çekirdek malzemenin mukavemet değeri düşük ve de hafiftir. Bu sayede rijit ve mukavemeti yüksek bir eleman oluşturduğumuz gibi konstrüktif açıdan da düşük ağırlıklı bir yapı elde etmiş oluruz (Başdemir ve Elibol, 2012).



Şekil 2.8 Sandviç bir yapının temel elemanları

Alt ve üst yüzeyler fiber takviyeli plastik kompozitlerden oluşmaktadır. Rüzgar türbin kanatları için kullanılacak olan kompozit malzemelerin matris (ana) malzemesinde, profil kiriş uzunluğu 3 m'e kadar olan türbin kanatlarında polyester reçineler seçilirken, 3 m'den sonra vinilester veya epoksi reçineler matris malzemesi olarak seçilmektedir (Uysal, 2008). Takviye elemanı olarak daha düşük yoğunluklu ve daha yüksek gerilme mukavemetine sahip olmaları nedeniyle cam fiber, karbon fiber (Veers et al., 2003) ya da aramid fiber seçilmektedir (Griffin and Ashwill, 2003; Bassyouni et al., 20014).

2.8.1 Kompozit malteryalin ana (matris) malzemeleri

Ana malzemelerin başlıca görevleri, kompozit yapı içerisinde bulunan takviye elemanlarını bir arada tutma, gelen yükü eşit oranda dağıtmak ve malzemenin tokluğunu arttırarak oluşan çatlakların ilerlemesini durdurmaktır (Sarıkant, 2001; Acar, 2013). Kompozit malzemelerde performansın yüksek olabilmesi için, üretim koşullarının mümkün olan en düşük sıcaklık ve basınç değerlerinde katılmalıdır. Belli şartlarda bağ oluşturması için, fiberlere iyi emdirilmeli ve fiberleri ıslatabilmelidir. Bunlara ek olarak matris malzemesi,

takviye elemanı ile hiçbir kimyasal etkileşime girmemeli ve zamanla kararlı kalmalıdır (Şahin, 2006; Aztekin, 2010).

Plastik matris elemanları üçe ayrılır. Bunlar termosetler, termoplastikler ve elastomerlerdir (Şahin, 2006). Kompozit rügar türbin kanatlarında matris malzemesi olarak termoset reçineler kullanılmaktadır. Termoset polimerler sıvı halde bulunurlar, içerisine sertleştirici veya hızlandırıcı (katalizör) ilave edilmesiyle reaksiyona girer ve önce jel haline gelir ardından da katılaşırlar. Bu reaksiyon monomer moleküllerini, uzun ve aralarında kuvvetli bağlar bulunan polimer molekülleri haline getiren bir kimyasal reaksiyondur. Kovalent üç boyutlu bağlar nedeniyle oldukça rijittir, izotropiktir ve tekrar ısıtılarak yumuşatılamaz (Itoh et al., 2002; Aztekin, 2010).

Polyester reçineler, elyaflar, dolgular, kaplama ve tekstil dahil olmak üzere çeşitli ürün piyasalarında satışı mevcuttur (Rossi et al., 2011). Polyesterlerin darbe mukavemetinin, yapışma özelliğinin ve kimyasal aşınma direncinin çok iyi olması gibi birçok ilgi çekici özellikleri vardır. Ancak düzgün polyester reçineler yüksek sıcaklık ve nem ortamlarında giderek artan gereksinimlerini karşılamak zordur ve polyester malzemenin ısı direnci, yüzey ıslatılabilirliği ve su geçirmezlik özelliklerinin daha geliştirilmesi gerekmektedir (Wang et al., 2016). Bu özelliklerin iyileştirilmesi için silikon reçineyle entegre modifiye çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmalar polyester reçinenin korozyon direncini, hidrofobikliğini, sertliğini ve kaplamaların hava koşullarına kararlılığını artırmak için yapılmıştır (Pathak and Khanna, 2009; Lee et al., 2014). Maliyet açısından oldukça uygun ve kolay ulaşılabilir olmasına karşın 120°C sıcaklığa sürekli maruz kaldığında vasat davranışlar göstermekleri, özellikle darbe altında çatlama hassasiyetlerinin yüksek oluşu, UV ışığı altında bozunmaları, alev alabilirlikleri kullanımlarını kısıtlamaktadır. Ayrıca önemli derecede çekme (yaklaşık % 8-10) ve buhar içinde düşük davranış, kaynayan suda hidroliz riski vardır. Korumak için jelkot tabakayla polyester reçine kompozitleri kaplamak gerekmektedir (Berthelot, 1997).

Vinilester reçineler, doymamış asitler olan metakrilik veya akrilik asit ile epoksi ile reaksiyonu sonucu oluşturulur. Vinilester reçine, polyester ve epoksi reçinelerinin üstün özelliklerini bünyesinde barındırır (Sevim, 2009). En önemli

avantajları takviye ve matris elemanları arasında iyileştirilmiş bir bağ mukavemetine sahip olmalarıdır. Korozyon ortamlardaki kullanımlar için donatılı plastik bileşenlerin üretiminde yararlanılmaktadır. Bu polimerler kimyasal dayanım gerektiren kompozit malzemelerde kullanılmaktadır (Bağcı, 2010). Üretim yöntemi olarak polyester reçineye benzer bir şekilde üretilirken sertleşme özellikleri açısından ise epoksi reçineyle benzerlik gösterir. Buda vinilesterlerin epoksi reçineler gibi yük mekanik dayanım değerine sahip olmasına sağlar. Epoksi reçine ile maliyet açısından kıyaslandığında vinilester reçineler daha uygun bir değere sahiptir (Rosato, 2004).

Epoksi reçineler, epiklorohidrin ve polihidroksi bileşiklerinin ile yoğunlaştırma ile oluşturulmaktadır. Epoksiler düşük viskoziteli sıvılardan yüksek erime noktalı katılara dönüşür. (Edwards, 1998). Epoksiler çok çeşitli kullanım yelpazesine sahip çok yönlü termoset reçinelerden biridir (Bhatnagar, 1996). Farklı performanslara sahip bir dizi ürün elde etmek için epoksi reçinenin yapısı geliştirilebilmektedir. Epoksiler, belirli performans özellikleri sağlamak üzere değişik şekillerde formüle edilebilmelerinin yanında diğer epoksi reçinelerle karıştırılabilirler (Acar, 2013).

Epoksi reçineler normalde tek bir bileşen olarak verilir. Ancak reçinelere ikinci bir bileşen olarak sertleştirici ya da çapraz bağlayıcı madde eklenerek oluşturulur. Tipik sertleştiriciler alifatik aminler, aromatik aminler ve anhidridlerdir (Edwards, 1998). Kullanılan her sertleştirici farklı bir sertleşme özelliği gösterir ve oluşturulan epoksi reçineye farklı özellikler katar. Bu maddeler reçineye element ölçüsü oranlarında (ya kütleli ya da hacimsel olarak) eklenir ve sertleşme için ısı gerekir (Acar, 2013).

Epoksi reçineler polyeşterlere kıyasla daha yüksek mukavemet ve elyaflara yapışma kuvvetine sahiptir (Edwards, 1998). Ayrıca epoksiler polyeşter ve vinilester polimer reçinelerden farklı olarak uçucu monomer komponentine sahip değildirler ve en önemli avantajları düşük hacimsel çekme değerleridir. Vinilester sistemlerde ortalama çekme değeri % 8 civarında iken epoksi sistemlerde bu oran % 3 ve altındadır (Mallick,1997). Termoset reçinelerden polyeşter, vinilester ve epoksi reçinelerin mekanik özellikleri Çizelge 2.2’de yer almaktadır.

Çizelge 2.2. Polyester, vinilester ve epoksi reçinelerinin mekanik özellikleri
(Edwards, 1989)

Özellikler	Polyester	Vinilester	Epoksi
Yoğunluk (Mg m^{-3})	1,1-1,46	1,15	1,11-1,4
Sertlik (Rockwell M)	70-115		80-110
Çekme mukavemeti (MPa)	42-91	73	28-91
Çekme modülü (GPa)	2-4,5	3,5	2,4
Eğilme mukavemeti (MPa)	103		80
Eğilme modülü (GPa)	4,2		3,5
Kırılma deformasyonu (%)	1,25		4- 7
Termal İşlem Katsayısı (10^{-6}K^{-1})	9,9-18	53	8,1-11,7
Isıl çarpılma sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	100-125		110-150

Epoksi reçinenin başlıca avantajlarını ve dezavantajlarını toplarlarsak aşağıda belirtildiği gibi sıralanabilir.

Avantajları;

- Polyesterlerden daha iyi mekaniksel özellikler,
- Yüksek sıcaklıklarda iyi davranış; 150°C – 190°C gibi yüksek sıcaklıklarda sürekli kullanım ve iyi davranış,
- Kimyasallara karşı mükemmel direnç,
- Kalıplama işleminde ve kürleme anında düşük çekme değeri (yaklaşık % 0,5-1),
- Takviye malzemelerini ıslatabilmeleri yüksek,
- Metalik malzemelere mükemmel yapışma.

Dezavantajları;

- Polimerizasyon süresinin uzunluğu,
- Yüksek maliyet,
- Üretim süresinde yüksek önlem alımı,
- Çatlak oluşturma hassasiyeti (Berthelot, 1997).

Epoksi reçineler üstün özellikleri sayesinde birçok sektörde kullanılmaktadır. Özellikle epoksi reçinelerin elektrik ve havacılık

endüstrilerindeki uygulamalarında termal denge ve yangın geciktirme özellikleri önem taşır (Kosbar et al., 2001; Levchik et al., 2004).

2.8.2 Kompozit malteryalin takviye elemanları

Takviye elemanları, kompozit malzemenin maruz kaldığı yükü taşımada önemli bir göreve sahiptir. Bu yüzden yükün elyaflara düzgün iletilmesi için fazlar arasında kimyasal ve fiziksel uyumun yüksek olması ve ara yüzey bağının güçlü olması gerekir. Takviye ve matris elemanlarının ısı genleşme katsayılarının uyumlu olması yapısal gerilmelerin kalıcı oluşması için önem taşır (Şahin 2006).

Bir elyaftan beklenen özellikler aşağıdaki gibidir (Şahin 2006):

- Yüksek elastik modülü
- Yüksek dayanım
- Düşük yoğunluk
- Kimyasal uyumluluk
- Üretim kolaylığı
- Isıl direnç

Küresel elyaf pazarında endüstriyel yüksek performanslı elyafa duyulan talep her geçen yıl artmaktadır (Liu et al., 2013). Özellikle E-cam düşük maliyetli ve kabul edilebilir mekanik özellikleri nedeniyle takviye elemanı olarak yaygın olarak kullanılmaktadır (Brondsted et al., 2005). Ancak geleneksel cam elyaf polimer kompozitler rüzgar türbin kanatlarında yaygın olarak kullanırken alternatif, daha güçlü, daha sert ve daha hafif kompozit elyafların en önde geleni karbon elyaflara ilgi büyümektedir (Mishnaevsky et al., 2012). Cam ve karbon elyafın yanı sıra kompozit rüzgar türbin kanatlarının üretimlerinde aramid elyafların da kullanımı bulunmaktadır (Griffin and Ashwill, 2003).

Cam elyaf, silika, kolemanit, alüminyum oksit, soda gibi maddelerden üretilmektedir. Cam amorf bir malzeme olup üç boyutlu moleküler yapıda, bir silisyum atomu ile dört oksijen atomundan oluşmaktadır. Silisyum metalik olmayan hafif bir malzemedir. Doğada çoğunlukla oksijenle birlikte silis (SiO_2) şeklinde bulunmaktadır. Camın eldesinde silis kumu, katkı malzemeleriyle birlikte

kuru halde iken 1260 °C sıcaklıklarında ısıtılmaktadır ve soğumaya bırakıldığında sert bir yapı elde edilmiş olmaktadır (Akdoğan, 2008).

Cam elyafın bazı özellikleri aşağıdaki gibi özetlenebilir (Akdoğan, 2008):

- Yüksek çekme mukavemetine sahiptir,
- Isıl dirençleri düşüktür. Yanmazlar, ancak yüksek sıcaklıkta yumuşarlar. Bu özellikleri katkı malzemeleri kullanımıyla iyileşme gösterebilir,
- Kimyasal malzemelere karşı yüksek direnç gösterir,
- Nemi absorbe edemezler, ancak cam elyafı kompozitlerde matris ile cam elyaf arasında nemin etkisiyle çözülebilir. Özel elyaf kaplama prosesleriyle bu etki ortadan kaldırılabilir, mümkündür,
- Elektrik iletme özellikleri yoktur. Bu sayede elektriksel yalıtımın önem kazandığı durumlarda cam elyafı kompozitlerin kullanılmasına imkan sağlar.

Cam elyaf takviyeli plastik kompozitler hava ve deniz araçlarında, otomobil endüstrisinde, özellikler rüzgar türbin ve vantilatör kanatlarında metalden daha çok kullanılmaktadır. Bunun en önemli nedeni yukarıda da belirtildiği gibi cam takviyeli kompozitlerin metallere kıyaslandığında daha düşük yoğunluk, daha yüksek özgül mukavemete ve özgül elastiklik modülüne sahip olmasıdır. Cam takviyeli plastik kompozitlerin özgül ağırlıkları 1,4-1,9 g/cm³ arasında değişiklik gösterir. Alüminyum ve karbon çelikle karşılaştırıldığında bu değer sırasıyla, % 30-50 ve % 75-80 oranında daha düşüktür. Cam elyaf kompozitlerin düşük yoğunluğa sahip olması metallere kıyasla oldukça yüksek değerlerde özgül mukavemet ve özgül modül özelliği kazanmasını sağlar (Sakin et al., 2008).

Karbon elyaf, cam elyaflardan daha sonra gelişen ve kullanımı yaygınlaşan bir elyaf grubudur. Karbonun yoğunluğu 2.268 g/cm³'dür ve kristal yapıdadır. Karbon elyaf üretiminde üç hammadde çeşidi kullanılmaktadır. Bunlar rayon (suni ipek), zift ve PAN (poliakrilonitril)'dir. Isıl işlem sırasında daha yüksek sıcaklıklar kullanılırsa (>1700 °C) grafit elde edilir. Grafitin karbondan farkı daha yüksek sıcaklıklarda elde edildiği için yüksek saflığa sahip olmasıdır (Akdoğan,

2008). Bu nedenle proses ısını değiştirerek, mukavemet ve sertlik gibi farklı mekanik özelliklere sahip karbon elyaf çeşitleri üretmek mümkün olmaktadır. En son elyaf üretim prosesinin tamamlanması için kimyasal işleme tabi tutulur (Edwards, 1998). Karbon elyaflar, anti-oksidan tabaka ile kaplanmasıyla oksitleyici atmosferlerde de kullanılmaktadır (Uysal, 2008).

Karbon elyafın avantajları sıralanacak olursa; kimyasal maddelere, neme ve yorulmaya dayanıklı, elektriksel ve ısı iletkenliği yüksek iken ısı genleşmesi düşüktür (Özdil-Kaçan, 2014). Karbon elyafların daha hafif, güçlü ve sert olması gibi artılarının yanında eksik olduğu taraflarda vardır. İlk olarak maliyetinin yüksek olması (cam elyaf ile karşılaştırıldığında) ve düşük bir basma mukavemetine sahip olması göze çarpmaktadır (Summerscales and Short, 1978).

Aramid elyaf (diğer ismiyle Kevlar elyaf), önemli ölçüde düşük bir yoğunluk, yüksek modül ve yüksek mukavemet gibi öne çıkan mekanik özelliklere sahip olmasıyla ileri kompozit malzemeler için ideal bir takviye elemanı olarak kabul edilmektedir (Mukherjee et al., 2006; Hashimoto et al., 2002). Yüksek kristal yapısına ve yüksek spesifik tokluk oranı ile mukavemet değerine sahip olduğu için aramid elyaflar ticari ve akademik açıdan ilgi çekmektedir (Garcia et al., 2010; Daniel et al., 2006). Ancak aramid elyaf takviyeli polimer kompozitler, ara yüzeyin yapışma özelliği bakımından kötüdür. Çünkü aramid elyaflar, polimer matrisinin etkin gruplara kimyasal direnç göstermektedirler. Bu yüzden ara yüzey geliştirilmesi üzerine çalışmalar devam etmektedir (Ehlert and Sodano, 2009; Wang et al., 2013).

2.9 Lignin Değerlendirilmesi

Selülozdan sonra doğada en çok bulunan ikinci polimer olması sebebiyle ligninin (Zheng et al., 2014), katma değeri yüksek uygulamalarda kullanımına yönelik çalışmalar son yıllarda artmıştır. Etanol ve kağıt üretim presesi sırasında oldukça büyük miktarda açığa çıkmasından dolayı düşük maliyetli bir doğal ham malzeme olarak görülmektedir (Vinardell et al., 2008; Qu et al., 2010; Chen et al., 2011; Grishenchko et al., 2013a).

Aromatik yapısından dolayı ligninin basit b,r şekilde eklenmesi ya da birleştirilmesi yöntemleriyle oluşturulan materyaller kolayca kırılabilir yapıdadırlar. Bu nedenle lignin gelişmiş özellikteki (poliüretan ve polyester polimerler vb.) materyallerin eldesinde kimyasal olarak modifiye edilmeli ve sentezlenmelidir. Ligninin yenilenebilir bir hammadde olarak endüstriyel proseslere entegrasyonu çeşitli çalışmalarla gerçekleştirilmeye çalışılmıştır. Bağlayıcılar, epoksi ya da fenol-formaldehit reçine formülasyonlarındaki sentetik fenoller yerine lignin kullanılmıştır (Laurichesse et al., 2014). Wei et al. (2014) biyokütleyi 220°C’de su/aseton ikili karışımına maruz bırakarak elde ettikleri lignin ile epoksi reçine hazırlamışlardır. Sasaki et al. (2013) ve Asada et al. (2015) ise epoksi reçinede kullanacakları lignini buhar patlatma ön işlem yöntemi ile elde etmişlerdir. Kong et al. (2014), Ferdosian et al. (2015), Huoa et al. (2014) ve Qjao et al. (2015) da epoksi ve fenol-formaldehit reçinelere lignin katkısının yüksek ısıl dayanıklılık sağlamakta olduğunu belirtmişlerdir.

Ligninin termoset reçinelerden epoksiyle beraber kullanımının yanında termoplastik reçinelerle de kullanımı mevcuttur. Lignin termoplastik polimer Tecnaro şirketi (Almanya) tarafından Arboform adı altında ticari olarak piyasaya sürülmüştür. Bu termoplastik materyal ligninin spesifik türlerinin odun, keten, kenevir, sisal doğal fiberleri ya da diğer fibrilli bitkiler ve doğal katkı maddeleri (mum gibi) ile oluşturulmaktadır. Bu materyaller enjeksiyon kalıplama makinesi ile yükseltilmiş sıcaklıklarda proses edilmektedirler. Bu lignin temelli termoplastiklerin diğer avantajlarından biri düşük genişleme ve yüksek çapraz çekme mukavemeti göstermeleridir. İlk üretilen Arboform Kasım 2000’den beri piyasalardadır ve otomotiv sektörü, çocuk oyuncakları, mobilya, saat koruyucuları, hoparlör tasarımı, çözünebilir golf topu tutacağı ve hatta tabut üretimi gibi farklı uygulamaları da mevcuttur. Bu materyalin gelişimindeki belirleyici engellerden biri maliyetidir. Geleneksel termoplastiklerin üretim harcamaları 1-2 euro/kg’dan başlarken lignin temelli termoplastiklerin üretimi 2.5 euro/kg’dan başlamaktadır. Yine de, biyo-bazlı polimerlere artan talep ve bu yeni termoplastiklerin yüksek performansı ligninin katma değeri yüksek ürünlerde kullanımı arayışında gelecek vaat etmektedir (Laurichesse and Avérous, 2014).

Lignin, siyah likörün organik bileşenlerinin ana ögesi olup karbon elyaf ve fenolik tabanlı kimyasallar gibi çeşitli malzemelerdeki uygulamalarına büyük ilgi vardır (Sudo and Shimizu,1992; Gellersted et al., 2010). İsveç’de Innventia ve Swerea SICOMP araştırma enstitülerinin ortak çalışmaları sonucu lignin bazlı karbon elyafın 2014’den 2025’e kadar üretimi ve kullanımıyla ilgili yol haritası çıkarılmıştır. Özellikle lignin bazlı karbon elyafın otomotiv endüstrisi ve rüzgar türbinlerindeki kullanımıyla daha yüksek enerji performansı daha düşük maliyetle sağlanacağı vurgulanmıştır (Tomani et al. 2014).

2.10 Yanıt Yüzey Yöntemi (YYY)

Bir analiz gerçekleştirirken pratiğe aktarılabilirliğin maksimum düzeyde olabilmesi için mümkün mertebe çok sayıda deneme gerçekleştirilmesi ve farklı parametrelerin etkinin incelenmesi gerekmektedir. Bu da kapsamlı ve uzun süren denemeler sonucu oldukça zaman alan araştırmalar gerektirir. Yapılması gereken tüm denemeleri temsil edebilecek çok daha az deneme sayısı ile aynı sonuca varılabilmesi için çeşitli matematiksel modeller geliştirilmiştir. Bu amaçla geliştirilen modellerin biride yanıt yüzey yöntemidir (Söylemez, 2013).

Yanıt yüzey yöntemi (Response Surface Methodology, RSM) 1951 yılında ‘Denemelerin Optimum Koşullara Ulaşması’ adıyla Box ve Wilson tarafından geliştirilmiş ve tanımlanmıştır. Yüzey yanıt yönteminde iki ya da daha fazla parametre yardımıyla tanımlanan, matematiksel ve istatistiksel teknikler kullanarak oluşturulan bir modellemedir (Can, 2012).

Yanıt yüzey yöntemi, uygulanan proses açısından en iyi çözüm fonksiyonun bulunması için parametrelerin belirlenmesini ve proseste etkin olan parametre seviyelerinin bulunmasına yardımcı olur. Bunun yanı sıra mevcut koşullarda elde edilen bir kalite düzeyinin üzerinde bir ürün kalitesi sağlanabilmesi amacıyla yeni üretim koşullarının belirlenebilmesi ve çözüm fonksiyonu ile nicel parametreler arasındaki ilişkinin bir modelle tanımlanmasını sağlamaktadır (Ay ve Göncü, 2008).

İlk kimyasal uygulamalarda kullanımı 1995 yılında gerçekleştirilmiştir (Myers and Montgomery, 1995). Bu yöntem sayesinde kimyasal proseslerin

optimizasyonu ve geliştirilmesi sağlanıp değişkenlerin azaltılarak ürün performansı ve süreci iyileştirilmiştir (Myers et al., 2004).

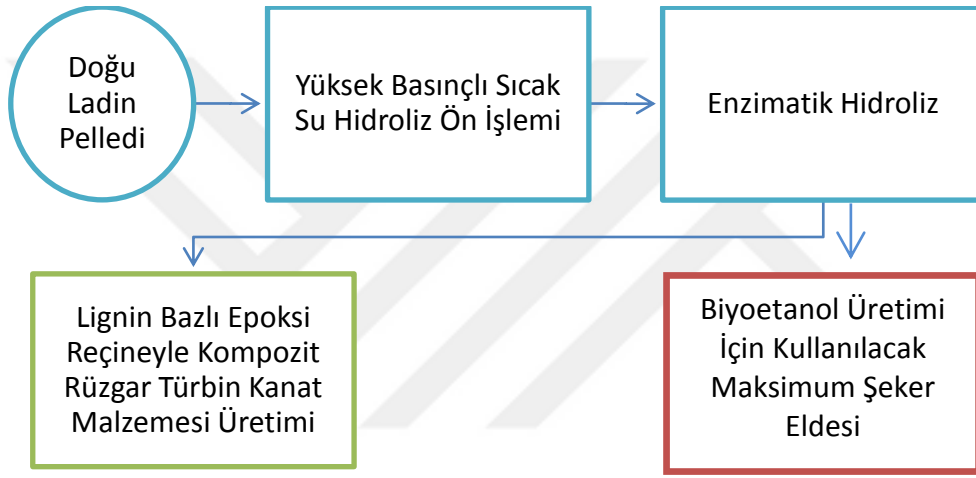
Yapılan literatür araştırmasında tez kapsamında yürütülen çalışmaya benzer bir araştırma ile karşılaşılmamıştır.



3.0 MATERYAL METOT

3.1 Biyokütle

Bu çalışmada model lignoselülozik biyokütle olarak doğu ladin pelledi kullanılmış ve sırayla yüksek basınçlı sıcak su hidrolizi ve enzimatik hidroliz işlemlerinden geçmiştir. Her bir basamağın optimizasyonu bir diğerinden bağımsız olarak gerçekleştirilerek biyoetanol üretiminde substrat olarak kullanılacak olan şeker içeriği yüksek sıvı ürün ile kompozit rüzgar türbin kanadında kullanılacak olan ligninin eldesi amaçlanmıştır.



3.1.1 Biyokütle temini

Doğu ladin, Türkiye ormanlarını teşkil eden önemli ağaç türlerinden biridir. İğne yapraklıların lignin, selüloz ve hemiselüloz oranlarının yüksek olması bilgisi referans alınarak model lignoselülozik biyokütle seçimi çamgiller türünden olan doğu ladinden yapılmıştır. Doğu ladinler sert ağaç grubuna girmektedir. Kullanılan pelletler, doğu ladinin odun artıklarının kurutulup, öğütülerek talaş haline getirildikten sonra yüksek basınçla sıkıştırılmasıyla elde edilmektedir. Pelletler Serpellet Biyokütle Enerji Doğalgaz Sanayi Tic. Ltd. Şti' den temin edilmiştir. Oda sıcaklığında ve nemsiz ortamda muhafaza edilmiştir.

3.2 Biyokütlenin Karakterizasyonu

3.2.1 Elementel analizi

Ladin pelletleri elementel analizi, ASTM D-5373 ve ASTM D-4239 standartlarına uygun kalibre edilen Truspec CHN-S cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiş ve materyallerin % oksijen miktarları hesap yoluyla bulunmuştur. Bu analiz için hammadde özel bir kapsüle yerleştirilmiş ve miktarı hassas olarak ölçülmüştür. Analiz sırasında hammaddenin bulunduğu kapsül, yanma reaktörü içerisine otomatik olarak aktarılmış ve oksijen ile 1700–1800 °C sıcaklıkta yakılarak ve elementlerin oranına göre elementel pikler oluşturularak ladin pelledinin bileşimindeki (C), (H), (N) ve (O) yüzdeleri belirlenmiştir.

3.2.2 Nem miktar tayini

Analiz için yaklaşık 1 g'lık üçer örnek hazırlanıp, önceden 104±2 °C' a ayarlanmış etüvde bekletilmiştir. Örnekler 2 saat boyunca etüvde tutulmuştur. Süre tamamlandığında üç örneğinde tekrar ölçümleri alınmıştır. Nem miktarı, örneklerin ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır (ASTM D 2016-74).

$$\text{Nem (\%)} = \frac{g_1 - g_2}{g_2} \times 100$$

Burada;

g_1 : Örneğin başlangıç ağırlığı (g),

g_2 : Fırında kurutulduktan sonraki ağırlığı (g)

3.2.3 Kül miktar tayini

Sabit tartıma getirmek amacıyla boş kroze ve kapağı 600 °C'deki bir fırına yerleştirilerek iki saat beklenir. Fırından çıkarıldıktan sonra desikatörde soğutulur. Hammaddeden, yaklaşık 2'şer gramdan üç örnek tartılır ve sabit tartıma getirilmiş kroze konulur, üzeri örtülerek tartılır. Kroze içindeki hammadde, krozenin kapağı açık olarak tüm karbon giderilinceye kadar sıcaklığı 600 °C

arasında ayarlanmış fırında yakılır. Isıtma işlemi, yavaş olmalı ve yakılan örneğin alev almaması gerekmektedir. Yakma işleminden sonra fırından çıkartılan krozenin, kapağı kapatıldıktan sonra desikatörde soğuması sağlanmıştır. ASTM D 1102-84 standartlarına göre kül, ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır.

$$\text{Kül (\%)} = \frac{g_1}{g_2} \times 100$$

Bu eşitlikte;

g_1 : Kül ağırlığı (g),

g_2 : Fırındaki kuru örneğin ağırlığı (g)

3.2.4 Fiber analizi

Odunsu bitkilerde, % 30-70 oranında selüloz, % 20-30 civarında hemiselüloz ve % 10-30 arasında lignin bulunmaktadır. Ladin pelletlerinin lignin, selüloz ve hemiselüloz tayini için Ankom fiber analiz cihazı kullanılmıştır. İlk olarak 104 °C’de 2 saat kurutulmuş örnekler 0,5 g tartılarak nötral deterjan katısı çözeltisinde analiz cihazında karıştırılmış ve üzerine 4 ml amilaz enzimi ile 20 g sodyum sülfid eklenmiştir. Ardından Nötral deterjan ile 75 dk boyunca 100 °C’de reaksiyona tabi tutulur. Ardından 75 dk sonra sıcak su ile yıkama yapılarak cihazdan çıkarılan örnekler asetonda bekletilmiştir. 104 °C’de kurutulmuş ve örneklerin tartımları alınmıştır. Asit deterjan katısı 2 N sülfirik asit içinde çözülerek çözelti hazırlanmıştır. Kuru materyal filtre çantalarında 0,5 g olacak şekilde tartılmış ve 100 °C’de 60 dk reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Ürünler tekrar tartılarak 3 saat % 72 ‘lik sülfirik asit çözeltisinde tutulmuştur. Daha sonra 2 saat 104 °C’de kurutulmuştur. Nötral deterjan analizinde hücre komponentleri uzaklaştırılarak filtrelerde yalnızca hemiselüloz, selüloz ve lignin kaldı. Nötral ph’da bu üç materyal çözünmemektedir. Asit deterjan analizinde ise hemiselülozun tamamı çözülmüş % 72’lik sülfirik asit çözeltisinde ise selüloz çözülmüştür. Bu yöntem sayesinde ladin pelletlerinin selüloz, hemiselüloz ve lignin miktarları belirlenmiştir.

3.3 Box Behnken Tasarımı

Box-Behnken deneysel tasarımı, ikinci dereceden yüzey yanıt modellerinin geliştirilmesi amacıyla üç seviyeli tamamlanmış çok değişkenli tasarımlardan biridir. 1960 yılında Box ve Behnken tarafından tasarlanmıştır. Bu yöntemde her bir bağımsız değişken üç düzeye sahiptir ve bağımsız değişkenlerden birinin değeri merkez değerde sabitlenir. Diğer bağımsız değişkenlerin tüm düzeylerinin kombinasyonları uygulanarak az sayıda veriyle model oluşturulabilmektedir (Kul, 2004; Baş, 2010).

Yüksek basınçlı sıcak su hidrolizi ve enzimatik hidroliz prosesleri için deney desenleri Box-Behnken yöntemi ile tasarlanmıştır.

3.4 Yüksek Basınçlı Sıcak Su Prosesi ile Doğu Ladin Hidrolizi

Doğu ladinin hidroilizi yüksek basınçlı reaktörde (Amar Equipments, India) sıcak su yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Sürekli akışın kullanıldığı sistemde operasyon parametleri sıcaklık (140-180-220 °C), akış hızı (2-5-8 ml/dk) ve basınç (50-100-150 bar) olarak belirlenmiştir. Box Behnken yöntemi kullanılarak ilgili parametrelere yönelik Box-Behnken deney tasarımı oluşturulmuştur ve denemeler bu tasarım esas alınarak gerçekleştirilmiştir (Çizelge 3.1.).

Çizelge 3.1. Yüksek basınçlı su ile doğu ladinin hidrolizinin deney tasarımı

Deneme	Faktör 1 A Sıcaklık(°C)	Faktör 2 B Basınç (Bar)	Faktör 3 C Akış Hızı (ml/dk)
1	180	50	2
2	180	100	5
3	220	50	5
4	140	50	5
5	220	150	5
6	220	100	8
7	180	50	8
8	180	100	5
9	180	100	5
10	180	150	8
11	140	50	5
12	140	100	2
13	140	100	8
14	180	150	2
15	220	100	2

Tüm denemeler 5 g kuru biyokütle temelinde gerçekleştirilmiştir. Hidroliz işleminin süresi 45 dk olarak yürütülmüştür. 100 ml hacmindeki rektöre 5 g kuru biyokütle ve 50 ml distile su konarak reaktör kapatılmış ve ardından su beslemesi ve ısıtma işlemi başlatılmıştır. Reaktör içi sıcaklığın ve basıncın set değere ulaştığı an başlangıç anı kabul edilmiştir. Reaktörün çıkışında elde edilen açık kahverengi sıvı +4 °C’ de saklanmıştır. Bu saklama işlemi sırasında sıvının depolandığı kabın dibinde ligninin çöktüğü gözlemlenmiştir. Reaktörün içinde kalan rafinat ise etüvde kurutulmasının ardından desikatöre alınmıştır. Ağırlıkları ölçüldükten sonra oda sıcaklığında muhafaza edilmişlerdir.



(a)

(b)

Şekil 3.1 (a) Yüksek basınçlı sıcak su ön işlem cihazı ve oluşan hidrolizat

(b) Ladin pelletlerinin ön işlem öncesi ve ön işlem görmüş hali

3.5 Enzimatik Hidroliz

Yüksek basınçlı sıcak su hidrolizi sonucunda arda kalan rafinat faz enzimatik hidrolize tabi tutulmuştur. Hidroliz parametreleri enzim kokteylindeki Novozyme 188/Celluclast oranı (% 0-50-100), katı/sıvı oranı (2,5-5-7,5) ve süre (20-24-28 h) olarak belirlenmiştir. Üç farklı parametrenin etkisini belirlemek amacıyla Design Expert programında Box Behnken deney deseni oluşturulmuştur (Çizelge 3.2.).

Çizelge 3.2. Enzimatik hidroliz deney tasarımı.

Deneme	Faktör 1 A N/C Oranı	Faktör 2 B Süre (saat)	Faktör 3 C Katı/Sıvı Oranı (g/100ml)
1	50	32	5
2	0	32	2,5
3	50	48	2,5
4	100	16	5
5	50	32	5
6	100	32	7,5
7	100	32	2,5
8	50	32	5
9	50	16	2,5
10	50	16	7,5
11	50	48	7,5
12	100	48	5
13	0	32	7,5
14	0	16	5
15	0	48	5

Enzim olarak Novozymes 188 (Novozymes, Denmark) ve Celluclast 1.5L (Novozymes, Denmark) enzimlerinin farklı oranda karıştırılması ile elde edilen enzim kokteyli kullanılmıştır. Hidroliz sıcaklığı olarak kullanılan enzimlerin optimum çalışma sıcaklığı olan 50⁰C seçilmiştir. Hidroliz reaksiyonu pH'sı 4.8 olan Citrat tamponu içerisinde gerçekleştirilmiştir.

Hidroliz süresi dolduğunda hidroliz ortamı filtre kağıdından süzülerek katı ve sıvı faz ayrılmıştır. Sıvı faz enzimin aktiviteye devam etmesini engellemek amacıyla şeker analizi yapılana kadar -20 ⁰C'de depolanmıştır.

3.6 Şeker İçeriğinin Belirlenmesi

Hidrolizatların ve enzimatik sonuçlarının şeker analizi HPLC makinesinde NREL/Tp-510-4623 teknik raporunda belirtilen standartlarda gerçekleştirilmiştir. Öncelikle hidrolizatlar ve enzimatik sonuçları 10 ml'lik tüplere konulup Nüve CN 180'de santrifüj işlemi yapılmıştır. Ardından şırınganın ucuna filtre takılarak küçük falkon tüplere süzdürülmüştür. Böylelikle hidrolizatlar ve enzimatik sonuçlar taneciksiz hale getirilmiştir. HPLC'e enjekte edilecek sıvının taneciksiz olması önemlidir. Süzülen hidrolizatlar ve enzimatik sonuçlar dik konumda +4 °C'de saklanır. HPLC'de enjekte edilecek hidrolizatlar ve enzimatik sonuçlar sülfirik asit çözeltisinden geçer. Bunun için ultra saf su içerisine 278 µl sülfirik asit konularak toplamda 1000 ml'lik çözelti hazırlanır. 50 µl'lik enjeksiyon şırıngasıyla 2 sefer hidrolizattan ve enzimatik sonuçlarından enjeksiyon yapılır. Deney her örnek için 20 dakika sürmektedir. 20 dakika sonunda HPLC'e bağlı bilgisayara içindeki şeker miktarları aktarılmış olur.

3.7 Lignin Tayini

Nrel Lap 002 standartlarına göre klason lignin tayini yapılmıştır. % 72 derişikliğe sahip sülfirik asit hazırlanır. enzimatik sonrası kalan rafinattan 0,3 g'lık üçer örnek oluşturulur. Hazırlanmış sülfirik asit çözeltisi 3 ml'lik üçer tüpe konulduktan sonra üzerlerine 0,3 g'lık örnekler eklenir. Örnekler 2 saat boyunca 30 °C'de su banyosunda inkübe edilir. Ardında amber şişelere konur ve üzerine 84 ml saf su eklenerek 1 saat boyunca 121 °C'de etüvde bekletilir. Bu sırada üç adet gooch krozeleri 550 °C'de yarım saat yakıldıktan sonra grooch krozeleri tartımı yapılır. Ardından grooch krozelere vakum sistemi kurularak örnekler dökülür ve sadece katı kısmı (yani lignin) grooch krozelerin filitresinde kalması sağlanır. Krozeler 105 °C'de 2 saat boyunca kurutulur ve sonrasında tekrar tartılır. Yapılan ölçüm sonuç sonuçlarını oranlayarak yüzdesel lignin miktarı hesaplanmaktadır.

$$\text{Lignin Miktarı (\%)} = \left(\frac{g_1}{g_2} \right) \times 100$$

Burada;

g1: Lignin ağırlığı (g)

g2: Tam kuru örnek ağırlığı (g)

3.8 Lignin Bazlı Kompozit Malzeme Üretimi

Deneylerde kullanılmak üzere üretilen ligninle aynı özelliklere sahip ticari TCI Europe firmasının Lignin (Alkali) satın alınmıştır. Lignin epoksi reçineyle % 5-10-20 oranlarda karıştırılarak cam elyaf takviyeli kompozit malzeme üretilmiştir. Ayrıca bir adette standart cam elyaf takviyeli kompozit malzeme üretimi gerçekleştirilmiştir. Kompozit malzemeler vakum altında elle yatırma yöntemiyle üretilmişlerdir. Epoksi reçine olarak Huntsman Araldite LY 1564 SP ve epoksi sertleştirici olarak Huntsman Aradur 3487 BD kullanılmıştır. Takviye malzemesi olarak sıfır dereceli 500 gr/m²' lik cam elyaftan dört kat kullanılmıştır. Kompozit malzemeler reçinenin bir buçuk saat jelleşme süresinin ardından 70 °C' de iki saat boyunca sertleşmesi beklenmiş ve 80 °C' de 8 saat kürlemesi gerçekleştirilmiştir.



(a)

(b)

Şekil 3.2 (a) Elle yatırma (b) Vakum hattının kurulması

3.9 Kompozit Malzemelerin Çekme Testi

Kompozit malzemeler ASTM standartlarına göre 0° yönünde En: 15 cm, Boy: 250cm olmak üzere 3 adet ve 0°-90° diziliminde En: 25cm Boy: 250cm olacak şekilde 3 adet olarak kesilmiştir. Kesilen kompozit malzemeler Shimadzu-Autograph AG-X modelindeki çekme cihazında ASTM D 3039 (Polimer Matriks Kompozit Malzemelerin Çekme Özellikleri için Standart Test Metodu) standartına göre çekme deneyi gerçekleştirilmiştir. Mekanik özelliklerini belirleyebilmek için numunelerin mekanik davranışı, çekme cihazına bağlı olan bir bilgisayar yardımıyla veri halinde alınmıştır.



Şekil 3.3. Shimadzu çekme cihazı

4.0 BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Biyokütlenin Karakterizasyonu

Model biyokütle olarak kullanılan ladin peledinin genel özelliklerinin belirleyebilmek için elementel analiz, nem miktar tayini, kül miktar tayini, selüloz, hemiselüloz ve lignin tayini yapılmıştır. Elementel analizinin sonuçları Çizelge 4.1’de, nem ve kül miktar tayinleri Çizelge 4.2’de, selüloz, hemiselüloz ve lignin tayinleri ise Çizelge 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Ladin Pelledi elementel analiz sonuçları

% C	% H	% N	% S	H/C
50,37	6,52	0,38	DLA	0,129442

Çizelge 4.2 Ladin pelledinin nem ve kül miktar tayinleri

Nem Miktar Tayini (%)	Kül Miktar Tayini (%)
4,49	3,02

Çizelge 4.3 Ladin pelledinin selüloz, hemiselüloz ve lignin tayini

Ladin Pelledi	Miktar (%)
Selüloz	40,93
Hemiselüloz	19,9
Lignin	29,67

Doğu Ladin odunuyla yapılan başka bir çalışmada, selüloz miktarı % 56,39, hemiselüloz miktarı % 14,79 ve lignin miktarı % 27,5 olarak belirtilmiştir (Çalıova, 2011). Benzer şekilde bu çalışmada da en yüksek miktarda selüloz olduğu görülmüş ve onu sırasıyla lignin ve hemiselüloz miktarı takip etmiştir.

4.2 Yüksek Basıncılı Sıcak Su Hidrolizi

Sıcaklık, basınç ve akış hızı parametreleri kullanarak oluşturulan deney tasarımı tamamlandıktan sonra HPLC aleti ile hidrolizatların şeker miktarına bakılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4’de verildiği gibidir.

Çizelge 4.4 yüksek basınçlı sıcak su hidrolizi sonrası elde edilen hidrolizatların şeker eldeleri

Deneme	Faktör 1- A Sıcaklık(°C)	Faktör 2 - B Basınç (Bar)	Faktör - C Akış Hızı (ml/dk)	Şeker miktarı (mg/ml)
1	180	50	2	81,52
2	180	100	5	216,77
3	220	50	5	133,48
4	140	50	5	190,24
5	220	150	5	133,38
6	220	100	8	225,67
7	180	50	8	258,71
8	180	100	5	212,72
9	180	100	5	203,61
10	180	150	8	340,40
11	140	50	5	193,47
12	140	100	2	86,37
13	140	100	8	244,71
14	180	150	2	78,84
15	220	100	2	55,97

Elde edilen sonuçlar Desing Expert programı kullanılarak şeker konsantrasyonu üçüncü polinom denklem cinsinden elde edilmiştir. Denklemden A sıcaklık, B basınç ve C akış hızını temsil etmektedir. ANOVA analizinde de görüldüğü gibi (Çizelge 4.5) incelenen parametreler arasında akış hızı sıvı sıcak su hidrolizi üzerinde en etkili akış hızı olduğu belirlenmiştir. Ladin pelletleri için

sıvı sıcak su hidrolizi için optimum koşullar 150 °C sıcaklık, 150 bar basınç, 8 ml/dk akış hızı olarak saptanmıştır.

$$\begin{aligned} \text{Şeker konsantasyonu} = & 211,03 - 12,36*A + 19,75*B + 109,6*C + 0,78*A*B \\ & + 2,84*A*C + 21,09*B*C - 42,54*A^2 - 5,85*B^2 - 15,32*C^2 - 20,58*A^2*B - 27,68*A^2*C - \\ & 16,85*A*B^2 \end{aligned} \quad (1)$$

Çizelge 4.5 LHW hidrolizinin varyans analizi (ANOVA)

Kaynak	Kareler Toplamı	df	Ortalama Kareler	F Değeri	P Değeri P>F
Model	89661,039	12	7471,753	164,322	0,006
A-Sıcaklık	611,052	1	611,051	13,439	0,067
B-Basınç	1560,352	1	1560,352	34,316	0,028
C-Akış Hızı	48125,439	1	48125,438	1058,397	0,001
AB	2,432	1	2,432	0,054	0,839
AC	32,266	1	32,266	0,709	0,488
BC	1779,406	1	1779,406	39,133	0,025
A²	6680,970	1	6680,970	146,931	0,007
B²	126,499	1	126,499	2,782	0,237
C²	866,085	1	866,085	19,047	0,049
ABC	0	0			
A²B	847,427	1	847,427	18,637	0,050
A²C	1532,065	1	1532,065	33,694	0,028
AB²	568,131	1	568,130	12,495	0,072
AC²	0	0			
B²C	0	0			
BC²	0	0			
A³	0	0			
B³	0	0			
C³	0	0			
Saf Hata	90,940	2	45,470		
Genel Toplam	89751,979	14			

Sıcaklık ve basınç şeker konsantrasyonu üzerindeki etkisini gösteren grafik (Şekil 4.1.) incelendiğinde görülmektedir ki sıcaklık değeri 140 °C'den arttıkça şeker miktarında da bir artma söz konusudur. Ancak sıcaklık değeri orta sıcaklık

değeri aşılmaya devam edildikçe sıcaklık artışı şeker konsantrasyonunu olumsuz etkilediği görülmektedir.

Design-Expert® Software

SEKER

340.395

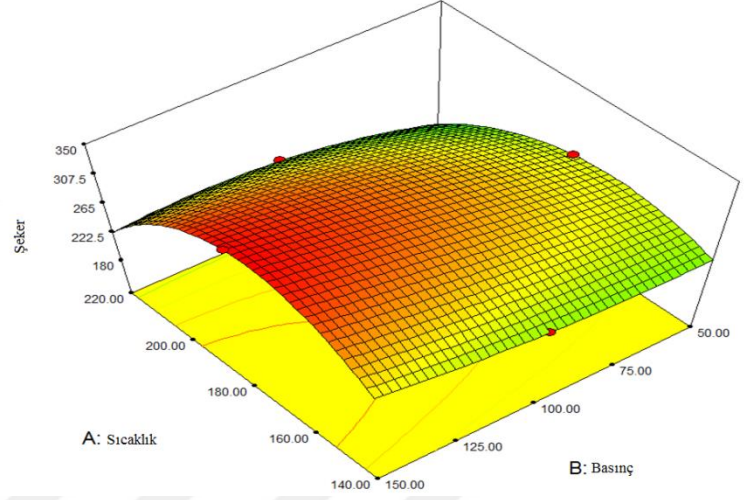
55.9705

X1 = A: Sıcaklık

X2 = B: Basınç

Asıl Faktör

C: Akış Hızı = 8.00



Şekil 4.1. Hidrolizin sıcaklık ve basınç parametrelerinin ladin pelli üzerindeki etkisi.

Sıcaklık ve akış hızının hidrolize olan etkisini gösteren grafikte (Şekil 4.2.) bir önceki grafikte olduğu gibi sıcaklık değeri 140-180 °C arası şeker konsantrasyonu da bu artışa paralel olarak artmakta; sıcaklık 180 °C'den 220 °C'e artışını sürdürdükçe şeker konsantrasyonu buna bağlı olarak azalma göstermektedir. Şekil 4.2. akış hızı açısından incelendiğinde ise 2 ml/dk'dan 8 ml/dk'a yükseldikçe şeker konsantrasyonun da arttığı görülmektedir.

Benzer bir çalışmada Yuan et al. (2016), yaptığı çalışmada mikroalgelere yüksek basınçlı sıcak su hidroliz uygulamıştır. Hidroliz parametrelerinden biri olan sıcaklık değerlerini 120 – 160 °C arasında seçmiştir. Benzer şekilde önce sıcaklık artışına paralel olarak artmış ancak orta değerlerinden sonraki artışlarda artış olumsuz sonuçlanmış ve sıcaklık arttıkça şeker konsantrasyonunda düşme yaşanmıştır. Mayanga-Torres et al. (2017) benzer şekilde en iyi şeker sonucunu 175 °C'de almışlar ve 200 °C'e çıkıldıkça şeker konsantrasyonu azalmaya başlamıştır.

Design-Expert® Software

Şeker

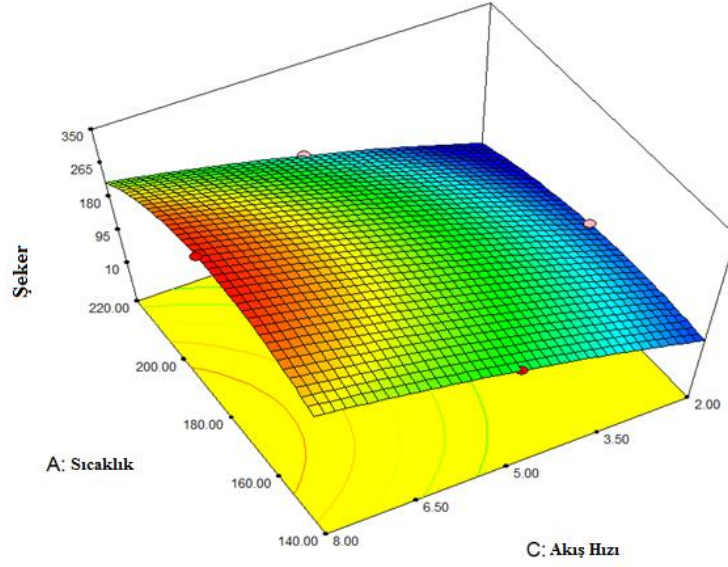
340.395

55.9705

X1 = A: Sıcaklık
X2 = C: Akış Hızı

Asıl Faktör

B: Basınc = 150.00



Şekil 4.2. Hidrolizin sıcaklık ve akış hızı parametrelerinin ladin pelledi üzerindeki etkisi.

4.3 Enzimatik Hidroliz

Yüksek basınçlı sıcak su hidrolizi sonrasında yapılan şeker analizi ve eniyileştirme işlemleri ardından optimize koşullara ulaşılmıştır. Elde edilen bu optimize koşullarda ladin pelledine yüksek basınçlı sıcak su hidrolizi uygulanarak enzimatik hidroliz için rafinat faz artırılmıştır. Ardından gerçekleştirilecek enzimatik hidroliz için üç bağımsız değişken seçilerek Design Expert programında deney deseni (Çizelge 4.6) oluşturulmuş ve bu desene göre çalışma yürütülmüştür. Enzimatik hidroliz sonucu elde edilen hidrolizatlar HPLC cihazıyla şeker analizi gerçekleştirilmiştir. Alınan şeker verileri bir önceki basamakta elde edilen şeker konsantrasyonu ile toplanıp gerekli hesaplamalar yapılarak toplam şeker miktarı tayin edilmiştir. Elde edilen toplam şeker miktarı Design Expert programı yardımıyla yorumlanmış ve prosesin eniyileştirilmesi gerçekleştirilmiştir. Modeli temsil eden ikinci dereceden polinom denkleminde A enzim oranı, B süreyi ve C ise katı sıvı oranını temsil etmektedir. Enzimatik hidroliz için optimum sonuç % 24,59 Novozyme 188 içeriği, 2,53 g/l katı sıvı oranı ve 46 saat hidroliz süresi olarak belirlenmiş ve bu koşullarda 429,45 g/l toplam şeker elde edilmiştir.

$$\begin{aligned} &\text{Toplam Şeker Konsantrasyonu (g/l)} \\ &= 272,592 - 85,758*A + 11,029*B - 59,727*C + 0,502*A*B + \\ &6,067*A*C - 6,383*B*C + 45,479*A^2 + 0,840*B^2 - 72,590*C^2 \end{aligned}$$

Çizelge 4.6 Enzimatik hidroliz deney desen ve toplam şeker sonuçları

Deneme	Faktör 1 A	Faktör 2 B	Faktör 3 C	Toplam Şeker Miktarı (g/l)
	N/C Oranı	Süre (saat)	Katı/Sıvı Oranı (g/l)	
1	50	32	5	258,49
2	0	32	2,5	395,54
3	50	48	2,5	426,78
4	100	16	5	146,55
5	50	32	5	290,59
6	100	32	7,5	107,56
7	100	32	2,5	238,56
8	50	32	5	268,69
9	50	16	2,5	410,94
10	50	16	7,5	210,04
11	50	48	7,5	227,89
12	100	48	5	161,06
13	0	32	7,5	240,26
14	0	16	5	227,86
15	0	48	5	267,90

Anova analizi sonuçlarından da görülmektedir ki (Çizelge 4.7) elde edilen modelin P değeri (0,0024) 0.5' den küçük olması modelin anlamlı olduğunu göstermektedir. Enzimatik hidrolizin verimi üzerinde en etkili parametreler sırayla katı sıvı oranı ve enzim kokteylinin içeriği olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.7 Enzimatik hidrolizin varyans analizi (ANOVA)

Kaynak	Kareler Toplamı	df	Ortalama Kareler	F Değeri	P Değeri P>F
Model	117829,24	9	13092,13	18,74	0,0024
A- S/L	58835,51	1	58835,51	84,26	0,0003
B-Süre	973,28	1	973,28	1,39	0,2909
C- N/C	28539,19	1	28539,19	40,87	0,0014
AB	1,01	1	1,01	0,001	0,97
AC	147,26	1	147,26	0,21	0,66
BC	162,97	1	162,97	0,23	0,64
A ²	7637,04	1	7637,04	10,93	0,02
B ²	2,60	1	2,60	0,003	0,95
C ²	19456,39	1	19456,39	27,86	0,0032
Artık Değer	3491,27	5	698,25		
Uyumsuzluk	2953,25	3	984,41	3,65	0,2220
Saf Hata	538,01	2	269,01		
Genel Toplam	121320,52	14			

Katı-sıvı oranı ile enzimatik hidroliz süresinin toplam şekere konsantrasyona olan etkisini gösterildiği grafikten (Şekil 4.3) görülmektedir ki katı miktarı azaldıkça şeker miktarında artış meydana gelmektedir. Aynı zamanda enzimatik hidroliz süresindeki artış toplam şeker konsantrasyonunu olumlu yönde etkilemektedir.

Design-Expert® Software

Toplam Şeker

426.777

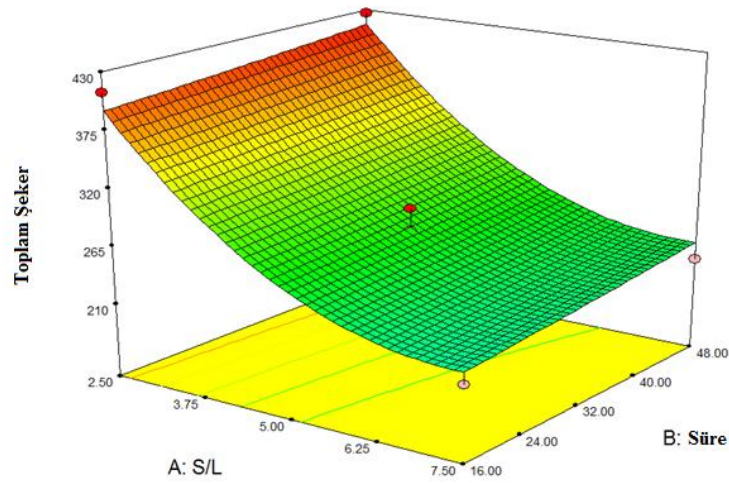
107.56

X1 = A: S/L

X2 = B: Süre

Asıl Faktör

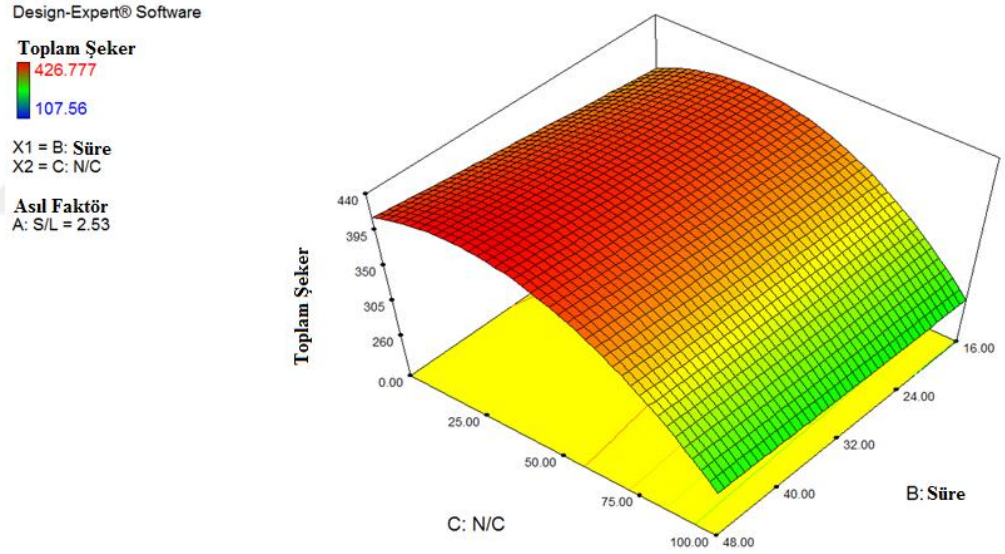
C: N/C = 50.00



Şekil 4.3. Enzimatik hidrolizin katı-sıvı oranı ve hidroliz süresi parametrelerinin etkisi

Aynı şekilde diğer parametre olan enzim kokteyl oranı ile sürenin incelendiği grafik (Şekil 4.4) Novozyme 188 içeriği azalıp Celluclast 1,5 L mikrarı arttıkça şeker konsantrasyonunun arttığı görülmüş. Zeytin pirinası ile benzer bir optimizasyon prosesi uygulanan çalışmada enzim kokteylleri için tersinir durum olarak Celuclast 1,5 L miktarı arttıkça optimum koşuldan uzaklaşmıştır (Kazan et al., 2015). Bunun sebebi pirinanın hemiselüloz miktarı açısından, doğu ladinin ise selüloz miktarı açısından zengin olması ve Celuclast 1,5 L' in selülaz enzim cinsinden olmasıdır. Enzimlerin aktifliği lignoselülozik materyallerin içeriklerine göre değişim göstermektedir.

Bussamra et al. (2015) yaptıkları çalışmada glukozun 48. saatte ortaya çıkacağını belirtmişlerdir. Glukoz açısından zengin olan doğu ladinin de şeker konsantrasyonu 48. saate gidildikçe artmıştır.



Şekil 4.4. Enzimatik hidrolizin enzim kokteyli (Novozyme 188/Celluclast 1,5 L) ve hidroliz süresi parametrelerinin etkisi

4.4 Elde Edilen Ligninin Tayini

Nrel Lap 002 standartlarına göre klason lignin tayini prosesi sonrasında 0,9021 g'lık örnekten 0,289 g lignin elde edilmiştir.

4.5 Lignin Bazlı Kompozit Malzeme Üretimi ve Çekme Testi

Yürütülen çalışmada lignin % 5-10-20 oranlarında epoksi reçineyle karıştırılarak üç farklı cam elyaf takviyeli kompozit malzeme; bir adette standart cam elyaf takviyeli kompozit malzeme üretilmiştir. Üretilen dört çeşit malzemenin ağırlıkları standart kompozitin 246,80 g , % 5 lignin içeren kompozit malzeme 247,42 g, % 10 lignin içeren kompozit malzeme 249,96 g, % 20 lignin içeren kompozit malzeme 262,42 g' dir. Kompozit malzemeye % 5 lignin katılması ağırlığını % 0,25, % 10 lignin katılması ağırlığını % 1,26, % 20 lignin katılması ağırlığını % 5,95 arttırmıştır.

Kompozit malzemeler ASTM standartlarına göre kesilmiş ve kesilen parçalar ASTM D 3039 (Polimer Matriks Kompozit Malzemelerin Çekme Özellikleri için Standart Test Metodu) standartına göre çekme işlemi gerçekleştirilmiştir. Her bir örnekten altışar adet parça kesilmiş; bunların üçü 0°, üçü 90°' dir. Elde edilen çekme testlerinin sonuçları 0° olarak kesilmiş kompozit malzeme sonuçları Çizelge 4.8' de ve 90° olarak kesilmiş kompozit malzeme sonuçları Çizelge 4.9' da verilmiştir.



(a)

(b)

(c)

(d)

Şekil 4.5 (a) Standart kompozit malzeme, (b) % 5 lignin içeren kompozit malzeme, (c) % 10 lignin içeren kompozit malzeme ve (d) % 20 lignin içeren kompozit malzemelerinin çekme deneyi öncesi ve sonrası

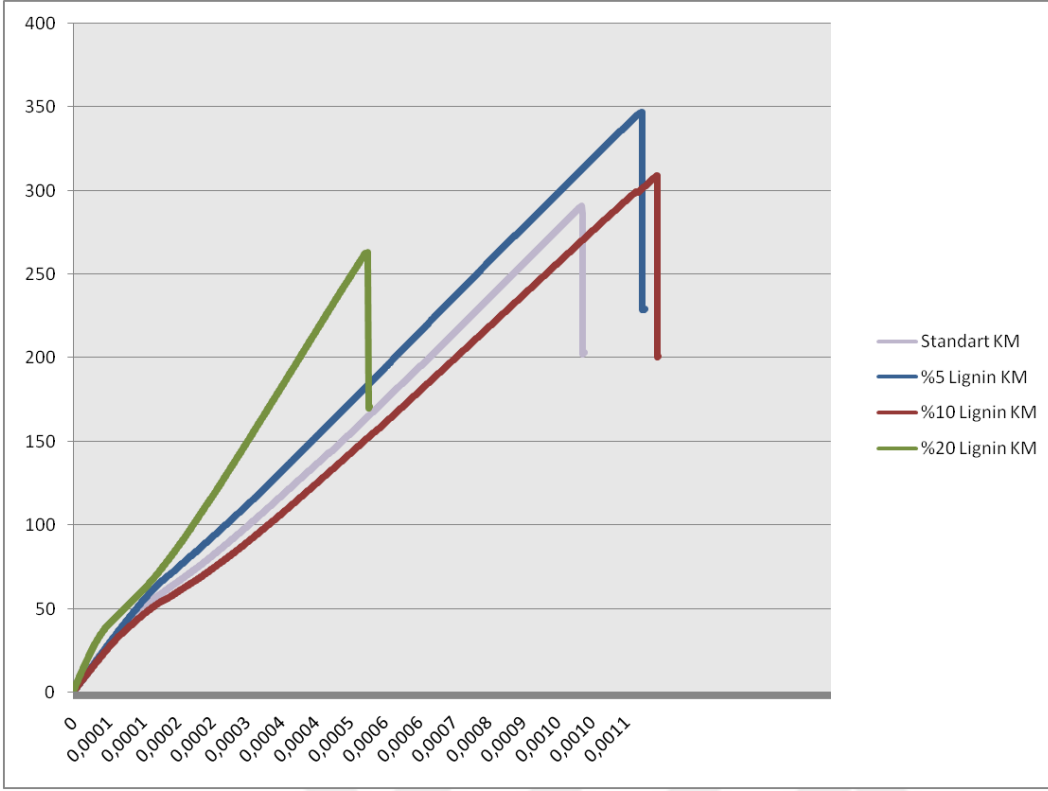
Çizelge 4.8 0° olarak kesilmiş kompozit malzemelerin ortalama kopma kuvveti, kopma mukavemeti ve çekme elastikiyet modülü

Malzeme Çeşidi	Ortalama Kopma Kuvveti	Ortalama Kopma Mukavemeti	Ortalama Çekme Elastisite Modülü
Standart	9122,1667	345,36133	17211,033
% 5 Lignin-KM	9073,66	363,215	18242,233
% 10 Lignin-KM	9564,6333	338,87933	15856,7
% 20 Lignin-KM	9478,52	299,94367	14521,8

Çizelge 4.9 90° olarak kesilmiş kompozit malzemelerin ortalama kopma kuvveti, kopma mukavemeti ve çekme elastikiyet modülü

Malzeme Çeşidi	Ortalama Kopma Kuvveti	Ortalama Kopma Mukavemeti	Ortalama Çekme Elastisite Modülü
Standart	3509,476667	65,93316667	5716,233333
% 5 Lignin-KM	3741,566667	72,66016667	4676,816667
% 10 Lignin-KM	3596,976667	66,7013	4756,24
% 20 Lignin-KM	3436,426667	58,7802	4493,146667

Çizelge 4.8 ve Çizelge 4.9’ dan da açıkça görüldüğü gibi en yüksek Çekme (Kopma) mukavemeti ile Çekme Elastisite modülü en yüksek % 5 Lignin içeren kompozit malzemedir. Malzemeler hakkında daha ayrıntılı bilgi sahip olabilmek için üretilen dört malzemenin elde edilen çekme deneyi verileri kullanılarak Gerilme-Gerinim grafiği (Şekil 4.5) çizilmiştir.



Şekil 4.5 Üretimi gerçekleştirilen Standart malzeme, % 5 Lignin katılmış kompozit malzeme, % 10 Lignin katılmış kompozit malzeme ve % 20 Lignin katılmış kompozit malzeme için oluşturulan Gerilme (N/mm²) – Gerinim (%) grafiği

Şekil 4.5’ deki grafik incelendiğinde % 5 ve % 10 lignin içeren kompozit malzemelerin, içerisinde hiç lignin bulunmayan (standart) kompozit malzemeye göre daha sünek oldukları görülmektedir. Ancak lignin oranı arttırılmaya devam edip % 20’ e gelindiğinde ise oluşan yeni malzemenin standart malzemedan daha gevrek bir yapıya sahip olduğu ortaya çıkmıştır. Mukavemeti en yüksek olan malzeme % 5 oranında lignin eklenen kompozit malzemenindir. Sünekliği en fazla olan malzeme ise (% 5 lignin içeren kompozit malzemeye göre çok az farkla) % 10 oranında lignin eklenen kompozit malzemedir.

Dört örnek arasında süneklik özelliği açısından en çoktan en aza doğru sıralama yapıldığında sırasıyla % 10 lignin içeren kompozit malzeme, % 5 lignin içeren kompozit malzeme, standart kompozit malzeme ve son olarak % 20 lignin kompozit malzemedir. Aynı şekilde mukavemet açısından çoktan aza doğru sıralandığında ise % 5 lignin içeren kompozit malzeme, % 10 lignin içeren

kompozit malzeme, standart kompozit malzeme ve son olarak % 20 lignin içeren kompozit malzeme gelmektedir.

Rüzgar türbin kanatlarında kullanılmak üzere süneklik ve mukavemet özellikleri açısından değerlendirildiğinde, sıralamalardan da anlaşılabileceği gibi en avantajlı malzeme % 5 lignin içeren kompozit malzemedir. En yüksek lignin miktarı (% 20) içeren kompozit malzeme ise, mukavemetinin düşük olmasının yanında aynı zamanda oldukça gevrektrir. Lignin bazlı kompozit malzemler oluşturulurken ligninin eklendiği ölçüde epoksi reçine miktarı düşürülmüştür. Bu sebeple lignin oranı arttıkça kullanılan epoksi reçine miktarı azaldığı için kompozit malzemenin istenilen özelliklerini karşılamakta yetersiz kaldığı görülmüştür.



5.0 SONUÇ VE ÖNERİLER

Yürütülen tez çalışmasında, model olarak yararlanılacak bir lignoselülozik biyokütle laboratuvar ölçeğinde yüksek basınç sıvı sıcak su yöntemi kullanılarak ön işleme tabi tutulacak ve oluşan hidrolizat ve rafinatattan katma değeri yüksek ürün potansiyeli ve rüzgar türbini kompozit kanat malzemesi üretimi üzerine araştırma yapılmıştır. Bu kapsamda sürdürülebilir, yenilenebilir, ucuz ve yerel kaynaklardan elde edilen biyokütleden yüksek basınç sıvı sıcak su hidrolizi ve enzimatik hidroliz yöntemiyle biyobazlı ürünlere dönüştürülebilir monomerlerin ve ligninin elde edilmesi ve sürdürülebilir bir üretim prosesinin geliştirilmesi hedeflenmiş ve ayrıca yüksek verim sağlayabilecek hammadde arayışlarına biyorafineri yaklaşımıyla katma değeri yüksek biyobazlı ürün/ler üreterek çözüm bulabilmeyi amaçlamıştır. Bu hedef ve amaç doğrultusunda doğu ladin pilledinden öncelikle yüksek basınçlı sıcak su ön işlemine tabi tutulmuş sonrasında elde edilen rafinat fazın enzimatik hidrolizi gerçekleştirilmiş ve her iki basamağın optimizasyonu tamamlanmıştır. Yüksek basınçlı sıcak su hidrolizi için en etkili parametre sıralaması akış hızı, basınç ve sıcaklık olarak belirlenirken enzimatik hidrolizde ise en etkili parametreler sırasıyla katı sıvı oranı ve enzim kokteylinin içeriği olduğu, hidroliz süresinin ise diğerlerine göre pek etkisi olmadığı belirlenmiştir. Ardışık uygulanan yüksek basınçlı sıcak su hidrolizi ve enzimatik hidroliz sonucu elde edilen elde edilen şeker ve lignin oranlarında artış olduğu sonucuna varılmıştır.

Tez çalışmasının ikinci basamağı olan rüzgar türbini kanat malzemeleri için farklı oranlarda lignin (% 5, % 10, % 20) kullanılarak üretilen kompozit malzemeler üretilmiştir. Günümüzde kullanılan cam elyaf takviyeli epoksi kompozit malzeme ile aradaki farkı görebilmek için bir adette kontrol üretilmiştir. Gerçekleştirilen testler ışığında, rüzgar türbin kanat malzemesi olarak en iyi malzemenin % 5 lignin içeren kompozit malzeme olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bunun en önemli sebebi mukavemetinin yüksek oluşundan dolayı havadaki aerodinamik yüklere karşı malzemenin daha dirençli olmasını sağlayacak olduğu görülmektedir. Diğer bir sebep ise kompozit rüzgar türbini kanat malzemeleri seçilirken doğal titreşimlere karşı mukavemeti yüksek olması için yüksek süneklik özelliği aranmaktadır. % 5 lignin içeren kompozit malzeme, kontrol olarak

üretileen malzemeye göre süneklilik aşıısından oldukça verimlidir. Bu sebeplerden üretileen dört malzeme arasından süneklilik ve mukavemet özellikleri göz önüne alınarak en iyi tercih % 5 lignin içeren kompozit malzeme olarak belirlenmiştir. % 10 lignin içeren kompozit malzeme standart kompozit malzemeye kıyasla çok daha sünek, mukavemet aşıısından ise yakın değerler göstermektedir. % 5 lignin içeren kompozit malzeme kadar iyi mekanik özellikler taşımasada, % 10 lignin içeren kompozit malzeme günümüzde kullanılan cam-epoksi kompozit malzemeye göre daha tercih edilebilir bir malzeme haline gelmiştir. Ancak % 20 lignin içeren kompozit malzeme tıpkı cam, beton gibi gevrek bir malzeme haline gelip kırılğanlığı artmıştır.

Sonuç olarak epoksi reçineyle ligninin düşük oranlarda karıştırılmasının kompozit rüzgar türbin kanat malzemesi kullanımında avantaj sağladığı görülmüştür. Düşük oranlarda katılan lignin malzemeye süneklilik ve mukavemet artışı sağlarken epoksi reçine içersinde kullanılan lignin oranının artışıyla tersinir durum gözlenmiş hem gevrek bir yapı haline gelmiş hem de mukavemet değeri düşmüştür. Elde edilen sonuçlar ışığında, düşük oranlarda kullanılan lignin kompozit malzemenin ana malzemesi olan epoksi reçinenin bağılıcılığını artırmıştır. Ancak tam olarak epoksi reçinenin özelliklerini karşılamadığı için reçine miktarında aşırı azalma gözlemlendiği (yani kullanılan lignin miktarının arttığı) durumda kompozit malzeme istenilen mekanik özellikleri gösterememektedir. Bu bilgilere ek olarak kompozit malzeme içersindeki lignin miktarı arttıkça ağırlığında da artış olmuştur. % 5 ve % 10 lignin içeren kompozit malzemede bu artış tolere edilebilirken % 20 lignin içeren kompozit malzemede artış yaklaşık % 6' lara çıkmaktadır. Kompozit malzemelerin en önemli tercih sebebi olmalarından birisi de hafif olmalarıdır. Bu yüzden ağırlığındaki önemli değişimler onlar için dezavantaj haline gelir. Ağırlıklık olarak incelendiğinde de kompozit malzemedeki reçine içeriğindeki lignin miktarının artması olumlu sonuçlar doğurmayacağı sonucuna varılabilir.

Bu tez çalışmasıyla sürdürülebilir ve kesintisiz bir enerji kaynağı olan lignoselülozik biyokütleden biyorafineri yaklaşımıyla yüksek basınçlı sistemler kullanılarak şeker ve biyokompozit rüzgar türbin kanadı gibi katma değeri yüksek ürünler elde edilebileceği gösterilmiş ve buna ek olarak her bir proses

basamağında kullanılan lignoselülozik materyal için gerçekleştirilen optimizasyonlarla prosesin verimli bir şekilde daha büyük ölçeklerde kullanımının önü açılmıştır. Ayrıca model biyokütle olarak kullanılan doğu ladin pelledi yerine biyorafineri yaklaşımıyla başka lignoselülozik materyallerin de değerlendirilmesinin mümkün olduğu ve bu yönde yapılabilecek çalışmalara da ışık tutacağı görülmektedir.



KAYNAKLAR DİZİNİ

- Acar, V.**, 2013, Karbon İplik Dolgulu Termoset Film Kompozitlerde Ara Yüzey Çalışmaları, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, 135s.
- Adıyaman, Ç.**, 2012, Türkiye'nin Yenilenebilir Enerji Politikaları , Yüksek Lisans Tezi, Niğde Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Kamu Yönetimi Anabilim Dalı , 180 s.
- Akdoğan, A.**, 2008, “Plastik Matrisli Kompozitler”,
http://www.yildiz.edu.tr/~akdogan/lessons/imalattakompozit/Plastik_Matrisli_Kompozitler.pdf (Erişim Tarihi: 10.08.2016)
- Akınsal A.**, 2009, Rüzgar Enerjisi Ve Türkiye Rüzgar Potansiyeli, Rüzgar Enerjisinde Değişken Ve Sabit Fiyat Tarifeleri Ve Enerji Depolama Teknikleri, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü , 136 s.
- Aktan, C.C. ve Tunç, M.**, 1998, "Bilgi Toplumu ve Türkiye",
<http://www.canaktan.org/yeni-trendler/yeni-ekonomi/bilgi-toplumu-dogusu.htm> (Erişim Tarihi: 12.02.2015).
- Alvarez-Vasco, C. and Zhang, X.**, 2013, Alkaline Hydrogen Peroxide Pretreatment of Softwood: Hemicellulose Degradation Pathways, *Bioresour. Technol.*, 150:321– 327 pp.
- Alvira, P., Tomás-Pejó, E., Ballesteros, M. and Negro, M.J.**, 2010, Pretreatment Technologies for An Efficient Bioethanol Production Process Based on Enzymatic Hydrolysis: A Review., *Bioresour. Technol*, 101:4851– 4861 pp.
- Asada, C., Basnet, S., Otsuka, M., Sasaki, C. and Nakamura, Y.**, 2015, Epoxy resin synthesis using low molecular weight lignin separated from various lignocellulosic materials, *International Journal of Biological Macromolecules*, 74:413–419 pp.
- Avcı, B. ve Yılmaz, T.B.**, 2012, Rüzgar Türbini Kanat Tasarımı ve Analizi, Bitirme Projesi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 41s.
- Averous, L., and Digabel, F. Le.**, 2006, Properties of Biocomposites Based On Lignocellulosic Fillers, *Carbohydrate Polymers*, 66:480–493 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ay, N. ve Göncü, Y.**, 2008, Yanıt Yüzey Metodu (RSM) ile Bor Nitridin Saflaştırılmasının Eniyilemesi, 2. Bor Çalıştayı, Bildiriler Kitabı, Anadolu Üniversitesi Müh. Mim. Fak. Mlz. Bil. ve Müh. Böl., Eskişehir, 161-167 s.
- Aztekin, K.**, 2010, Termoset Polyester Matrisli Kompozitlerin İşlenebilirliğinin AISI 1050 ile Karşılaştırmalı Olarak Araştırılması, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, 171s.
- Bağcı, M.**, 2010, Cam Elyaf Takviyeli Malzemelerin Erozyon Aşınma Davranışının İncelenmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 167 s.
- Barakat, A., Chuetor, S., Monlau, F., Solhy, A. and Rouau, X.**, 2014, Ecofriendly Dry Chemo-Mechanical Pretreatments of Lignocellulosic Biomass: Impact on Energy and Yield of The Enzymatic Hydrolysis, *Applied Energy*, 113:97-105 pp.
- Barber, J.**, 2009, Photosynthetic Energy Conversion: Natural and Artificial, *Chem. Soc. Rev.*, 38:185-196 pp.
- Barnabas, I.J., Dean, J.R., Fowles, I.A. and Owen, S.P.**, 1995, Extraction of Polycyclic Aromatic-Hydrocarbons from Highly Contaminated Soils Using Microwave-Energy, *Analyst*, 120:1897–1904 pp.
- Basalla, G.**, 2004. Teknolojinin Evrimi, (Çev. Cem Soydemir), ISBN: 975-403-047-2, TÜBİTAK, Ankara
- Bassyouni, M., Iqbal, N., Iqbal, S.S., Abdel-Hamid, S.M.S., Abdel-Aziz M.H., Javaid, U. and Khan, M.B.**, 2014, Ablation and thermo-mechanical investigation of short carbon fiber impregnated elastomeric ablatives for ultra high temperature applications, *Polym Degrad Stab*, 110:195-202 pp.
- Baş, C.**, 2010, Cevap Yüzeyi Tasarımları ve Sinir Ağları Yaklaşımı, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 140 s.
- Başdemir, C. ve Elibol, M.**, 2012, Sandviç Kompozit Plakalarda Sonlu Elemanlar Yöntemiyle Gerilme Analizi, Bitirme Projesi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 81s (yayımlanmamış).
- Bayer, E.A., Morag, E. and Lamed, R.**, 1994. The Cellulosome – A Treasure Trove for Biotechnology, *Trends Biotechnol*, 12:378–386 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Behera, S., Arora, R., Nandhagopal, N. and Kumar, S.**, 2014, Importance of Chemical Pretreatment for Bioconversion of Lignocellulosic Biomass, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 36:91-106 pp.
- Berthelot, J.M.**, 1997, Composite Materials, Mechanical Behavior and Structural Analysis
- Bhatnagar, M.S.**, 1996, Epoxy resin (Overview), in: *Polym Mater Encycl*, CRC Press, 1–11 pp.
- Bobleter, O.**, 1994, Hydrothermal Degradation of Polymers Derived from Plants, *Progress in Polymer Science*, 19(5):797-841 pp.
- Boero, B., Ikeshoji, T., Liew, C.C., Terakura, K. and Parrinello, M.**, 2004, Hydrogen Bond Driven Chemical reactions: Beckmann Rearrangement of Cyclohexanone Oxime Into Caprolactam in Supercritical Water, *Am. Chem. Soc.*, 126:6280–6286 pp.
- Brienzo, M., Siqueira, A. F. and Milagres, A. M. F.**, 2009, Search For Optimum Conditions of Sugarcane Bagasse Hemicellulose Extraction, *Biochemical Engineering Journal*, 46:199–204 pp.
- Brinchi, L., Cotana, F., Fortunati, E. and Kenny, J. M.**, 2013, Production of Nanocrystalline Cellulose From Lignocellulosic Biomass: Technology and Applications, *Carbohydrate Polymers*, 94:154-169 pp.
- Brondsted P., Lilholt H. and Lystrup A.**, 2005, Composite materials for wind power turbine blades, *Annu Rev Mater Res*, 35:505-38 pp.
- Bussamra, B.C., Freitas, S. and Da Costa, A.C.**, 2015, Improvement on sugar cane bagasse hydrolysis using enzymatic mixture designed cocktail, *Bioresource Technology*, 187:173–181 pp.
- Bussemaker, M.J. and Zhang, D.**, 2013, Effect of Ultrasound on Lignocellulosic Biomass as a Pretreatment for Biorefinery and Biofuel Applications, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52:3563-80 pp.
- Can, Ö.**, 2012, β -Galaktozidaz Kullanımı ile Galaktooligosakkarit Sentezi ve Sentezin Yüzey Yanıt Yöntemi Kullanımı ile Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 63s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Casey, J.P.**, 1960, “Cellulose and Paper Chemistry and Chemistry Technology”, 2nd Ed. Vol. II. Interscience Publisher, Inc. New York, 576p.
- Champagne, P.**, 2007, Feasibility of Producing Bio-Ethanol from Waste Residues: A Canadian Perspective Resources, *Conservation and Recycling*, 50:211-230 pp.
- Chandel, A.K., Kapoor, R.K., Singh, A., and Kuhad, R.C.**, 2007, Detoxification of Sugarcane Bagasse Hydrolysate Improves Ethanol Production by *Candida Shehatae* NCIM 3501, *Bioresource Technology*, 98(10):1947–1950 pp.
- Chen, F., Xu, M., Wang, L. and Li, J.**, 2011, Preparation And Characterization of Organic Aerogel from a Lignin – Resorcinol – Formaldehyde Copolymer, *Bioresources*, 6 (2): 1262-1272 pp.
- Cherubini F. and Jungmeier G.**, 2010, LCA of A Biorefinery Concept Producing Bioethanol, Bioenergy, and Chemicals From Switchgrass, *Int J Life Cycle Assess*, 15:53–66 pp.
- Cherubini, F. and Ulgiati, S.**, 2010, Crop Residues As Raw Materials for Biorefinery Systems - A LCA Case Study, *Applied Energy*, 87:47-57 pp.
- Cherubini, F.**, 2009, From Oil Refinery to Biorefinery: Production of Energy and Chemicals from Biomass, *Ital Biol (Biol Ital)*, 5:44-59 pp.
- Chiaramonti, D., Prussi, M., Ferrero, S., Oriani, L., Torre, P., Cherchi, F. and Ottonello, P.**, 2012, Review of Pretreatment Processes for Lignocellulic Ethanol Production and Development of an Innovative Method, *Biomass and Bioenergy*, 46:25-35 pp.
- Çaliova, Z.**, 2011, Kızılağaç ve Doğu Ladini Odunlarının Bazı Fiziksel ve Mekanik Özellikleri Üzerine Isıl İşlemin Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Karabük Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mobilya ve Dekorasyon Eğitimi Anabilim Dalı, 92s.
- Çapık, M.**, 2012, Present Situation and Potential Role of Renewable Energy in Turkey, *Renewable Energy*, 46:01-13 pp.
- Çeliktaş, M.S., Sonlu, G., Özgel, S. ve Atalay, Y.**, 2015, Endüstriyel Devrimin Son Sürümünde Mühendisliğin Yol Haritası, *Mühendis ve Makine*, 662(56):24-34 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Çivi, C. and Köksal, N.S.**, 2011, “Rüzgar Türbinlerinde Oluşan Hasarların İncelenmesi”, *C.B.Ü. Soma Meslek Yüksekokulu Teknik Bilimler Dergisi*, 2(16): 45-56 s.
- Çivi, C. ve Köksal, N.S.**, 2011, Rüzgar Türbinlerinde Oluşan Hasarların İncelenmesi, *C.B.Ü. Soma Meslek Yüksekokulu Teknik Bilimler Dergisi*, 2(16):45-56 s.
- Çöpür, Y., Tozluoğlu, A. and Özyürek, Ö.**, 2011, Selülozik Biyoetanol Üretim Teknolojisi, *Düzce Üniversitesi Ormancılık Dergisi*, 7(1):20-37 s.
- Daniel, I.M. and Ishai, O.**, 2006, Engineering Mechanics of Composite Materials, 2nd ed., Oxford University Press, New York, 432 p.
- Degirmenci, V., Uner, D., Cinlar, B., Shanks, B.H., Yilmaz, A., van Santen, R.A. and Hensen, E.J.M.**, 2011, Sulfated Zirconia Modified SBA-15 Catalysts for Cellobiose Hydrolysis, *Catalysis Letters*, 141(1):33-42 pp.
- Demirbag, A.**, 1996, “Yields of Oil Products From Thermochemical Biomass Conversion Processes”, *Energy Conversion and Management*, 39:685-690 pp.
- Demirbas, A.**, 2010, Hydrogen Production from Biomass Via Supercritical Water Gasification, *Energy Source Part A*, 32:1342–1354 pp.
- Demirbaş, A.**, 1996, “Yields of Oil Products From Thermochemical Biomass Conversion Processes”, *Energy Conversion and Management*, 39:685-690 pp.
- Detchon, A.**, 2005, " Biofuels for Our Future: A Primer: UN Foundation ", <http://www.energyfuturecoalition.org/biofuels/BioFuelsFaQ.pdf> (Erişim Tarihi: 25.07.2015).
- Deurwaader, E.P.**, 2005, "Overview and Analysis of National Reports of the EU Biofuel Directive: Prospects and Barriers for 2005", ECN (Energy Research Centre of the Netherlands), <http://www.ecn.nl/docs/library/report/2005/c05042.pdf> (Erişim Tarihi: 16.09.2015).
- Dhunney ,A.Z., Lollchund, M.R. and Rughooputh, S.D.D.V.**, 2017, Wind Energy Evaluation for a Highly Complex Terrain Using Computational Fluid Dynamics (CFD), *Renewable Energy*, 101:1–9 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Doi, R.H. and Kosugi, A.**, 2004. Cellulosomes: Plant-Cell-Wall-Degrading Enzyme Complexes, *Nat. Rev. Microbiol.*, 2(7): 541–551 pp.
- Edwards, K.L.**, 1998, An overview of the technology of fibre-reinforced plastics for design purposes, *Materials and Design*, 19:1-10 pp.
- Eggeman, T. and Elander, R.T.**, 2005, Process and Economic Analysis of Pretreatment Technologies, *Bioresource Technology*, 96(18):2019–2025 pp.
- Ehlert, G.J. and Sodano, H.A.**, 2009, Zinc oxide nanowire interphase for enhanced interfacial strength in lightweight polymer fiber composites, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 1(8):1827–1833 pp.
- Fan, J.J., De Bruyn, M., Budarin, V.L., Gronnow, M.J., Shuttleworth, P.S. and Breeden, S., Macquarrie, D.J. and Clark, J.H.**, 2013, Direct Microwave-Assisted Hydrothermal Depolymerization of Cellulose, *J. Am. Chem. Soc.*, 135(32):11728–11731 pp. D.J. Macquarrie, J.H. Clark, E. Fitzpatrick, 2012, The microwave pyrolysis of biomass, *Biofuels, Bioprod. Biorefining*, 6 (5): 549–560
- Faruk, O., Bledzki, A. K., Fink, H.-P. and Sain, M.**, 2012, Biocomposites Reinforced With Natural Fibers: 2000–2010, *Progress in Polymer Science*, 37:1552– 1596 pp.
- Fengel, D. and Wegener, G.**, 1984, Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions, Walter de Gruyter, Berlin and New York, 613 pp.
- Ferdosian, F., Yuan, Z., Anderson, M. and Xu, C.**, 2015, Sustainable lignin-based epoxy resins cured with aromatic and aliphatic amine curing agents: Curing kinetics and thermal properties, *Thermochimica Acta*, 618:48–55 pp.
- Garcia, J.M., García, F.C., Serna, F. and de la Pena, J.L.**, 2010, High-performance aromatic polyamides, *Prog. Polym. Sci.*, 35: 623–686 pp.
- Gavrilescu, M.**, 2014, Biorefinery Systems: An Overview, *Bioenergy Res. Adv. Appl.*, 14:219–241.
- Graf, A. and Koehler, T.**, 2000, Oregon Cellulose-Ethanol Study, Oregon Office of Energy, Salem or USA. , 30pp+appendices.
- Greene, J.S. and Morrissey, M.**, 2013, “Estimated Pollution Reduction from Wind form in Oklahoma and Associated Economic and Human Health Benefits”, *Journal of Renewable Energy*, 7.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Griffin D.A. and Ashwill T.D.**, 2003, Alternative composite materials for megawatt-scale wind turbine blades: design considerations and recommended testing, In: ASME 2003 wind energy symposium, American Society of Mechanical Engineers; 191-201 pp.
- Grishenchko, L.I., Amaral-Labat, G., Szczurek, A., Fierro, V., Kuznetsov, B.N. and Celzard, A.**, 2013, A New Tannin-Lignin Aerogels, *Industrial Crops and Products*, 41:347-355 pp.
- Guo, Y., Wang, S.Z., Xu D.H., Gong, Y.M., Ma, H.H. and Tang, X.Y.**, 2010, Review of Catalytic Supercritical Water Gasification for Hydrogen Production from Biomass, *Renew Sust. Energ. Rev.*, 14:334-43 pp.
- Günan-Yücel, H.**, 2011, Şeker Pancarı Küspesinin Biyoetanol Üretiminde Kullanılabilirliğin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 114s.
- GWEC**, 2016, Global Wind Energy Council, http://www.gwec.net/wp-content/uploads/vip/GWEC-PRstats-2015_LR_corrected.pdf (Erişim Tarihi: 07.04.2016).
- Hacıaloğlu, İ.H.**, 2013, Türkiye 10. Kalkınma Planı Projeksiyonunda Kompozit Sektörü Genel Değerlendirmesi, Türk Kompozit 2013-Kompozit Zirvesinde sunuldu, İstanbul, 2-14 s.
- Haghighi Mood, S., Golfeshan, A.H., Tabatabaei, M., Jouzani, G.S., Najafi, G.H., Gholami, M. and Ardjmand, M.**, 2013, Lignocellulosic Biomass to Bioethanol, a Comprehensive Review with a Focus on Pretreatment, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 27:77-93 pp.
- Hamelinck, C.N., Van Hooijdonk, G. and Faaij, A.P.C.**, 2005, Ethanol from Lignocelulosic Biomass: Techno-Economic Performance In Short-Middle And Long-Term, *Biomass and Bioenergy*, 28:384-410 pp.
- Hashimoto A., Satoh M., Iwasaki T. and Morita M.**, 2003, Fibrillation of aramid fiber using a vibrating ball mill and evaluation of the degree of fibrillation, *J Mater Sci*, 37(18):4013–7 pp.
- Hassas-Roudsari, M., Chang, P.R., Pegg, R.B., and Tyler, R.T.**, 2009, Antioxidant Capacity of Bioactives Extracted from Canola Meal by Subcritical Water, Ethanolic and Hot Water Extraction, *Food Chem*, 114:717–726 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Hau, E.**, 2006, Wind turbines fundamentals, technology, application, economics, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 783p.
- Hayman, B., Wedel-Heinen, J. and Brøndsted, P.**, 2008, Materials challenges in present and future wind energy, *MRS Bull*, 33:343-353 pp.
- Heinze, T. and Liebert, T.**, 2001, Unconventional Methods In Cellulose Functionalization, *Prog. Polym. Sci*, 26:1689-1762 pp.
- biomass, Biofuels, Bioprod. Biorefining, 6 (5): 549–560
- Hua, Y., Kasavajhala, A.R.M. and Gu, L.**, 2013, Elasticplastic analysis and strength evaluation of adhesive joints in wind turbine blades, *Compos Part B Eng*, 44:650-656 pp.
- Huo, S.P., Wu, G.M., Chen, J., Liu, G.F. and Kong, Z.W.**, 2014, Curing kinetics of lignin and cardanol based novolac epoxy resin with methyl tetrahydrophthalic anhydride, *Thermochimica Acta*, 587:18–23 pp.
- Itoh, M., Inoue, K., Hirayama, N., Sugimoto, M. and Seguchi, T.**, 2002, Fiber reinforced plastics using a new heat-resistant silicon based polymer, *Journal of Materials Science*, 37(17): 3795-3801 pp.
- Jackson, J.D.**, 2013, Fluid Flow and Convective Heat Transfer to Fluids at Supercritical Pressure, *Nucl. Eng. Des.*, 264:24–40 pp.
- Jacquet, N., Haubruge, E. and Richel, A.**, 2015, Production of Biofuels And Biomolecules In The Framework of Circular Economy: A Regional Case Study, *Waste Manage. Res.*, 33(12):1121–1126.
- Joffres, B., et al.**, 2014, Applied Catalysis B: Environmental Catalytic Hydroconversion of a Wheat Straw Soda Lignin: *Characterization of The Products and The Lignin Residue*, 145:167–176 pp.
- Kam, T., Tsai, S. and Chu, K.**, 1997, “Fatigue Reliability Analysis Composite Laminates Under Spectrum Stress“, *Int. J. Solids Struct*, 34:1441-1461 pp.
- Kamm, B., Kamm, M., Schmidt, M., Hirth, T. and Schulze, M.**, 2006, Biorefineries – Industrial processes and products, Weinheim: Wiley-VCH, 227 p.
- Kaparaş K., Serrano M., Thomsen A.B., Kongjan P. and Angelidaki I.**, 2009, Bioethanol, Biohydrogen and Biogas Production from Wheat Straw in a Biorefinery Concept, *Bioresource Technology*, 100(9): 2562-2568 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- KARABAĞ, S.**, 2015, Rüzgâr Türbini Kanadı İmalatı, 3. İzmir Rüzgâr Sempozyumu ve Sergisinde sunuldu, İZMİR
- Kazan, A., Celiktaş, M.S., Sargin, S., Yesil-Celiktaş, O.**, 2015, Bio-based fractions by hydrothermal treatment of olive pomace: Process optimization and evaluation, *Energy Conversion and Management*, 103:366–373 pp.
- Kelly, S.S., Ward T.C., and Glasser, W.**, 1990, Multiphase Materials with Lignin. VIII. Interpenetrating Polymer Networks from Polyurethanes and Polymethyl Methacrylate, *Journal of Applied Polymer Science*, 41(11-12):2813–2828 pp.
- Kensche, C. W.**, 2006, Fatigue of composites for wind turbines, *International Journal of Fatigue*, 28: 1363-1374 pp.
- Keshwani, R.D., Cheng, J.J., Burns, J.C., Li, L. and Chiang, V.**, 2007, Microwave Pretreatment of Switchgrass to Enhance Enzymatic Hydrolysis, <http://elibrary.asabe.org/abstract.asp?aid=23472> (Erişim Tarihi: 07.03.2016)
- Khashaba, U.A.**, 2003, Fatigue and Reliability Analysis of Unidirectional GFRP Composites Under Rotating Bending Loads, *Journal of Composites Materials*, 37(4): 317-331 pp.
- King, J.W.**, 2000, Advances in Critical Fluid Technology for Food Processing, *Food Science and Technology Today*, 14:186–191 pp.
- Kiss, G.A.C., Forgacs, E., Cserhati, T., Mota, T., Morais, H. and Ramos, A.**, 2000, Optimisation of The Microwave-assisted Extraction of Pigments from Paprika (*Capsicum annuum L.*) Powders, *J. Chromatography A*, 889:41–49 pp.
- Kohlmann, K.L., Wesgate, P.J., Sarikaya, A., Velayudhan, A., Weil, J., Hendrickson, R. and Ladish, M.R.**, 1995, Enhanced Enzyme Activities on Hydrated Lignocellulosic Substrates, 20th American Chemical Society National Meeting, ACS Symposium Series, Washington-USA, 237-255 pp.
- Kong, C., Kim, T., Han, D. and Sugiyama, Y.**, 2006, Investigation of fatigue life for a medium scale composite wind turbine blade, *Int J Fatigue*, 28:1382-1388 pp.
- Kong, X., Xu, Z., Guan, L. and Di, M.**, 2014, Study on poly blending epoxy resin adhesive with lignin I-curing temperature, *International Journal of Adhesion&Adhesives*, 48:75–79 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kosbar, L.L., Gelorme, J.D., Japp, R.M. and Fotorny, W.T.**, 2001, Introducing biobased materials into the electronics industry developing a lignin-based resin for printed wiring boards, *J. Ind. Ecol*, 4:93–105 pp.
- Kruse, A. and Dinjus, E.**, 2007, Hot Compressed Water as Reaction Medium and Reactant: Properties and Synthesis Reactions, *J. of Supercritical Fluids*, 39:362-380 pp.
- Kul, S.**, 2004, Cevap Yüzey Yöntemleri, Yüksek lisans tezi, Mersin Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, 101 s.
- Kumar, R. and Wyman, C.E.**, 2009, Effects of Cellulase and Xylanase Enzymes on The Deconstruction of Solids from Pretreatment of Poplar by Leading Technologies, *Biotechnology Progress*, 25:302-314 pp.
- Ladanai and Vinterbäck.**, IEA, "<http://www.iea.org/aboutus/faqs/renewableenergy>" (Erişim Tarihi: 13.02.2016)
- Lange, M.**, 2011, The GHG Balance of Biofuels Taking Into Account Land Use Change, *Energy Policy*, 39:2373-2385 pp.
- Laser, M., Schulman, D., Allen S.G., Lichwa J., Antal Jr M.J. and Lynd L.R.**, 2002, A Comparison of Liquid Hot Water and Steam Pretreatment of Sugar Cane Bagasse for Bioconversion to Ethanol, *Bioresource Technology*, 81(1): 33-44 pp.
- Laurichesse, S. and Avérous, L.**, 2014, Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers, *Progress in Polymer Science*, 39:1266–1290 pp.
- Laurichesse, S. and Avérous, L.**, 2014, Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers, *Progress in Polymer Science*, 39:1266–1290 pp.
- Lee, Y., Kim, H., Schwartz, S., Rafailovich, M. and Sokolov J.**, 2014, Synthesis and characterization of silicone-modified polyester as a clearcoat for automotive pre-coated metals, *Progress in Organic Coating*, 77:184–193 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Levchik, S.V. and Weil, E.D.**, 2004, Thermal decomposition, combustion and flame-retardancy of epoxy resins - a review of the recent literature, *Polym. Int*, 53:1901–1929 pp.
- Liao, C.C., Zhao, X.L. and Xu, J.Z.**, 2012, Blade Layers Optimization of Wind Turbines Using FAST and Improved PSO Algorithm, *Renewable Energy*, 42:227-233 pp.
- Liguori, R., Amore, A. and Faraco, V.**, 2013, Waste Valorization by Biotechnological Conversion Into Added Value Products, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 97(14):6129–6147 pp.
- Liguori, R., and Faraco, V.**, 2016, Biological Processes for Advancing Lignocellulosic Waste Biorefinery by Advocating Circular Economy, *Bioresource Technology*, 215:13–20 pp.
- Liu B., Liu Z., Wang X., Zhang G., Long S. and Yang J.**, 2013, Interfacial shear strength of carbonfiber reinforced polyphenylene sulfide measured by the microbond test, *Polym. Test*, 32(4):724-30 pp.
- Lynd, L. R., Wyman, C. E. and Gerngross, T. U.**, 1999, Biocommodity Engineering, *Biot. Prog*, 15:777-793 pp.
- Mancera, V.F., Pizzi, A., Dumarçay, S., Gerárdin, P., Velásquez, J., Quintana, G. and Celzard, A.**, 2010, Physicochemical Characterisation of Sugar Cane Bagasse Lignin Oxidized by Hydrogen Peroxide, *Polym. Degrad. Stab.*, 95:470– 476 pp.
- Marin, J., C., Barroso, A., Paris, F. and Cañas, J.**, 2008, “Study of Damage and Repair of Blades of a 300 kW Windn Turbine”, *Energy*, 33(7):1068-1083 pp.
- Marin, J.C., Barroso, A., París, F. and Cañas, J.**, 2008, Study of damage and repairof blades of a 300 kW windn turbine, *Energy*, 33(7):1068-1083 pp.
- Martinez, A.T., Camerero, S. and Gutierrez, A.**, 2001, Studies on Wheat Lignin Degradation by Pleurotus Species Using Analytical Pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 59: 401-411 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Maziero, P., de Oliveira Neto, M., Machado, D., Batista, T., Schmitt Cavalheiro, C.C., Neumann, M.G., Craievich, A.F., de Moraes Rocha, J.G., Polikarpov, I. and Gonçalves, A.R.**, 2012, Structural Features of Lignin Obtained at Different Alkaline Oxidation Conditions from Sugarcane Bagasse, *Ind. Crop. Prod.*, 35:61–69 pp .
- McMillan, J.D.**, 1994, Pretreatment of Lignocellulosic Biomass, In: Himmel, M.E., Baker, J.O., Overend, R.P. (Eds.), *Enzymatic Conversion of Biomass for Fuels Production*, ACS Symposium Series, Vol. 566. ACS, Washington, DC, 292–324 pp.
- Menon, V. and Rao, M.**, 2012, Trends in Bioconversion of Lignocellulose: Biofuels, *Platform Chemicals & Biorefinery Concept. Prog. Energy Combust. Sci.*, 38:522– 550 pp.
- Mishnaevsky, Jr.L., Brondsted, P., Nijssen, R., Lekou, D.J. and Philippidis, T.P.**, 2012, Materials of large wind turbine blades: recent results in testing and modelling, *Wind Energy*, 15:83–97 pp.
- Mok, W., and Antal, M.**, 1992, Uncatalyzed Solvolysis of Whole Biomass Hemicellulose by Hot Compressed Liquid Water, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 31:1157-61 pp.
- Mosier, N., Wyman, C., Dale, B., Elander, R., Lee, Y.Y., Holtzapple, M. and Ladisch, M.**, 2005, Features of Promising Technologies for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass, *Bioresource Technology*, 96:673–686 pp.
- Mukherjee M., Das C.K., Kharitonov A.P., Banik K., Mennig G. and Chung T.N.**, 2006, Properties of syndiotactic polystyrene composites with surface modified short Kevlar fiber, *Mater Sci. Eng.*, 441(1–2):206–14 pp.
- Muurinen, E.**, 2000, "A review and distillation study related to peroxyacid pulping", *Organosolv Pulping*, <http://jultika.oulu.fi/files/isbn9514256611.pdf>, (Erişim tarihi: 15.07.2016)
- Myers, R.H. and Montgomery D.C.**, 1995, *Response Surface Methodology, Process and Product Optimization Using Designed Experiments*, 2nd ed. John Wiley and Sons, New York, 704 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- MYERS, R.H. and MONTGOMERY D.C.**, 1995, Response Surface Methodology, Process and Product Optimization Using Designed Experiments, 2nd ed. John Wiley and Sons, New York, 704 p.
- Myers, R.H., Montgomery, D.C., Vining, G.G., Barror, C.M. and Kowalski, S.M.**, 2004, Response Surface Methodology: A Retrospective and Literature Survey, *Journal of Quality Tech*, 36:53-77 pp.
- Nanda, S., Mohammad, J., Reddy, S.N., Kozinski, J.A. and Dalai, A.K.**, 2014, Pathways of Lignocellulosic Biomass Conversion to Renewable Fuels, *Biomass Convers. Biorefinery*, 4:157–191 pp.
- Nikitin, N. I.**, 1966, “The Chemistry of Cellulose and Wood”, Israel Program for Scientific Translations, JeruSalem, 691p.
- Özdil-Kaçan, Y.**, 2014, Derecelendirilmiş Kompozit Malzemeden Rüzgar Türbin Kanadı Tasarımı ve Teknik Bilgi Paketi Hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi, Başkent Üniversitesi, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, 155s.
- Palmowski, L. and Muller, J.**, 1999, Influence of The Size Reduction of Organic Waste on Their Anaerobic Digestion, II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste, Barcelona-Spain, 137-144 pp.
- Palonen, H., Thomsen, A.B., Tenkanen, M., Schmidt, A.S. and Viikari, L.**, 2004, Evaluation of Wet Oxidation Pretreatment for Enzymatic Hydrolysis of Softwood, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 117:1-17 pp.
- Pan, X.J. , Niu, G.G. and Liu, H.Z.**, 2002, Comparison of Microwave-Assisted Extraction and Conventional Extraction Techniques for The Extraction of Tanshinones from *Salvia Miltiorrhiza* Bunge, *Biochemical Engineering J.*, 12:71–77 pp.
- Partil, P.T., Armbruster, U. and Martin, A.**, 2014, Hydrothermal Liquefaction of Wheat Straw in Hot Compressed Water and Subcritical Water-Alcohol Mixtures, *Journal of Supercritical Fluids*, 93:121–129 pp.
- Pathak, S.S. and Khanna, A.S.**, 2009, Investigation of anti-corrosion behavior of waterborne organosilane-polyester coatings for AA6011 aluminum alloy, *Progress in Organic Coating*, 65:288–294 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Pathak, S.S. and Khanna, A.S.**, 2009, Investigation of anti-corrosion behavior of waterborne organosilane-polyester coatings for AA6011 aluminum alloy, *Progress in Organic Coating*, 65:288–294 pp.
- Patil, P.D., Reddy, H., Muppanen, T., Ponnusamy, S., Cooke, P., Schuab, T. and Deng, S.**, 2013, Microwave-Mediated Non-Catalytic Transesterification of Algal Biomass Under Supercritical Ethanol Conditions, *The Journal of Supercritical Fluids*, 79:67-72 pp.
- Pioro, I.L. and Duffey, R.B.**, 2005, Experimental Heat Transfer in Supercritical Water Flowing Inside Channels (Survey), *Nucl. Eng. Des.*, 235(22):2407–2430 pp.
- Qiao, W., Li, S., Guo, G., Han, S., Ren, S. and Ma, Y.**, 2015, Synthesis and characterization of phenol-formaldehyde resin using enzymatic hydrolysis lignin, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21:1417–1422 pp.
- Qu, Y., Tian, Y., Zou, B., Zhang, J., Zheng, Y., Wang, L., Li, Y., Rong, C. and Wang, Z.**, 2010, A Novel Mesoporous Lignin/Silica Hybrid from Rice Husk Produced by a Sol-Gel Method, *Bioresource Technology*, 101: 8402-8405 pp.
- Ronald, K.O. and Christensen, C. J.**, 2001, Optimization of A Design Code for Wind Turbine Rotor Blades in Fatigue, *Engineering Structures*, 23: 993 -1004 pp.
- Rosato, D.V. and Rosato, D.V.**, 2004, Reinforced Plastics Handbook, Elsevier, Oxford, 136, 141, 148, 285 pp.
- Rossi, G., Giannakopoulos, I., Monticelli, L., Rostedt, N.K.J., Puisto, S.R., Lowe, C., Taylor, A.C., Vattulainen, I. and Ala-Nissila, T.**, 2011, A Martini coarse-grained model of a thermoset polyester coating, *Macromolecules*, 44:6198–6208 pp.
- Sakin, R., Kumru, N. ve Ay, İ.**, 2008, Gerilme-kontrollü, çok numuneli eğilme yorulma test cihazı tasarımı ve kompozitler için uygulama, Proceedings of 12th International Materials Symposium Denizli, Turkey
- Santos, A.L.F., Kawase, K.Y.K. and Coelho, G.L.V.**, 2011, Enzymatic Saccharification of Lignocellulosic Materials After Treatment with Supercritical Carbon Dioxide, *Journal of Supercritical Fluids*, 46:299-321 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Sarıkanat, M.**, 2001, Kompozit Malzemelerden Yapılmış Kalın Kirişlerin Nümerik Metod Yardımıyla Analizi, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 186s.
- Sasaki, C., Wanaka, M., Takagi, H., Tamura, S., Asada, C. and Nakamura, Y.**, 2013, Evaluation of epoxy resins synthesized from steam-exploded bamboo lignin, *Industrial Crops and Products*, 43:757– 761 pp.
- Sevim, C.**, 2009, Rüzgar Türbin Kanatları İçin Alternatif Polimerik Yapıların Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Enerji Teknolojileri Anabilim Dalı, 116s.
- Sevim, C.**, 2009, Rüzgar Türbin Kanatları İçin Alternatif Polimerik Yapıların Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Enerji Teknolojileri Anabilim Dalı, 116s.
- Singh, P.P.**, 2011, Subcritical Water Extraction of Phenolic Compounds from Potato Peel, *Food Res. International*, 44:2452-8 pp.
- Singh, R., Shukla, A., Tiwari, S. and Srivastava, M.**, 2014, A Review on Delignification of Lignoselülozik Biomass for Enhancement of Ethanol Production Potential, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 32:713-728 pp.
- Söylemez, N.**, 2013, Galeta Unu, Yumurta Akı Tozu ve Jelatinin Anaç Tavuk Köftelerinin Çeşitli Özellikleri Üzerindeki Etkilerinin Yanıt Yüzey Yöntemi ile Modellenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, 106s.
- Summerscales J. and Short D.**, 1978 Carbon fiber and glass fiber hybrid reinforced plastics, *Composites*, 157–66 pp.
- Sun, R.C., Tomkinsona, J., Mab, P.L. and Liang, S.F.**, 2000, Comparative Study of Hemicelluloses from iRce Straw by Alkali and Hydrogen Peroxide Treatments, *Carbohydr. Polym.*, 42:111–122 pp.
- Sun, Y. and Cheng, J.**, 2002, Hydrolysis of Lignocellulosic Materials for Ethanol Production: A Review. *Bioresource Technology*, 83(1):1–11 pp.
- Szengyel Z.**, 2000, Ethanol from wood—Cellulase Enzyme Production, PhD Thesis, Lund University/Chemical Engineering 1. Lund Sweden, 121p (unpublished).

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Şahin, H.T., Arslan, M.B. ve Cengiz, M.,** 2007, “Lignoselülozik Maddelerin Asit Hidrolizi. IV. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu”, Gaziantep.
- Şahin, HT., Üner, B., Cengiz, M. ve Tanrıverdi, H.,** 2005, "Biyokütleden Etanol Eldesi ve Temiz Yakıt Olarak Kullanımı", 1. Çevre ve Ormancılık Şurası Tebliğler, Antalya, 3:1097-1106 s.
- Şahin, Y.,** 2006, Kompozit Malzemelere Giriş, Seçkin Yayınları, Ankara, 424s.
- Taherzadeh, M.J. and Karimi, K.,** 2008, Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production: A review, *International Journal of Molecular Sciences*, 9: 1621-51 pp.
- Tanrıverdi, H.,** 2004, Karaçam (*Pinus nigra* Arnold.) ve Kızılçam (*Pinus Brutia* Ten.) Odunundaki Polisakkarit Karakterizasyonu ve Miktarı ile Lignin Miktarı Üzerine Kromatografik ve Spektrofotometrik Araştırmalar, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 33s.
- Taylor G.,** 2008, Biofuels and the Biorefinery Concept, *Energy Policy*, 36:4406–4409.
- Toffler, A.,** 1984, The Third Wave, Bantam Books, kaç sayfa, New York, 560p.
- Tomoni, P., Axegard, P. and Hannsson, H.,** 2014, Road map 2014till 2025: Swedish lignin-based carbon fibre in composite materials of the future, Innventia and Swerea SICOMP, 9 p.
- Towler B.F.,** 2014, Chapter 9-Wind energy, *The future of energy*, Boston: Academic Press; 187-214 pp.
- Tsai, W.T., Lee, M.K. and Chang, Y.M.,** 2007, “Fast Pyrolysis of Rice Husk: Product Yields and Compositions”, *Bioresource Technology*, 98:22-28 pp.
- Tsai, W.T., Lee, M.K. and Chang, Y.M.,** 2007, “Fast Pyrolysis of Rice Husk: Product Yields and Compositions”, *Bioresource Technology*, 98:22-28 pp.
- Turan, M.,** 2007, *Tabakalı Kompozit Malzemelerde Yüksek Hızlı Darbe Hasarı, Mühendis ve Makina*, 48:3-8s.
- Tushar M.S.H.K., Dutta A. and Xu C.C.,** 2015, Simulation and Kinetic Modeling of Supercritical Water Gasification of Biomass, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40:4481-93 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- US DOE, 2003, Advanced bioethanol technology
<http://www.ott.doe.gov/biofuels/http://www.ott.doe.gov/biofuels/> (Erişim tarihi: 13.06.2015)
- Uysal, A.**, 2008, Rüzgar Türbini Kanat Malzemelerinin Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 98s.
- Van Walsum, G.P., Allen, S.G., Spencer, M.J., Laser, M.S., Antal, Jr., M.J. and Lynd L.R.**, 1996, Conversion of Lignocellulosic Pretreated with Hot Compressed Liquid Water to Ethanol, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 57/58: 157-170 pp.
- Varga, E., Klinke, H.B., Reczey, K. and Thomsen, A.B.**, 2004, High Solid Simultaneous Saccharification and Fermentation of Wet Oxidized Corn Stover to Ethanol, *Biotechnology and Bioengineering*, 88:567-574 pp.
- Veers P.S. and Ashwill T.**, 2003, Trends in The Design, Manufacture and Evaluation of Wind Turbine Blades, Library WO, 245–259 pp.
- Veers, P.S., Ashwill, T.D., Sutherland, H.J., Laird, D.L., Lobitz, D.W., Griffin, D.A., Mandell, J.F., Musial, W.D., Jackson, K., Zuteck, Micheal, Miravete, Antonio, Tsai, S.W. and**
- Richmond J.L.**, 2003, Trends in the design, manufacture and evaluation of wind turbine blades, *Wind Energy*, 6:245-259 pp.
- Vinardell, M.P., Ugartondo, V. and Mitjans, M.**, 2008, Potential Applications of Antioxidant Lignins from Different Sources, *Industrial Crops and Products*, 27:220-223 pp.
- Wang, B., Qian, T., Zhang, Q., Zhan X. and Chen F.**, 2016, Heat resistance and surface properties of polyester resin modified with fluorosilicone, *Surface and Coatings Technology*, 304:31–39 pp.
- Wang, B., Qian, T., Zhang, Q., Zhan X. and Chen F.**, 2016, Heat resistance and surface properties of polyester resin modified with fluorosilicone, *Surface and Coatings Technology*, 304:31–39 pp.
- Wang, W., Li, R., Tian, M., Liu, L., Zou, H., Zhao, X. and Zhang, L.**, 2013, Surface silverized meta- aramid fibers prepared by bio-inspired poly(dopamine) functionalization, *ACS Applied. Materials Interfaces* 5:2062–2069 pp

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Wei, N., Viala, B.K., Wang, Y., McDonald, T. and Auadda, M.L.**, 2014., Liquefaction and substitution of switchgrass (*Panicum virgatum*) based bio-oil into epoxy resins, *Forest Industrial Crops and Products*, 57:116–123 pp.
- Weil, J., Westgate, P., Kohlmann, K. and Ladisch, M.R.**, 1994, Cellulose Pretreatments of Lignocellulosic Substrates, *Enzyme and Microbial Technology*, 16:1002-1004 pp.
- Willett, H.G.**, 2012, Characterisation of composites for wind turbine blades, *Reinf Plast*, 56: 34-36 pp.
- Wooley, R., Ruth, M., Sheehan, J., Ibsen, K., Majdeski, H. and Galvez, A.**, 1999 Lignocellulosic Biomass to Ethanol—Process Design and Economics Utilizing Co-Current Dilute Acid Prehydrolysis and Enzymatic Hydrolysis—Current and Futuristic Scenarios, National Renewable Energy Laboratory, Golden Colorado USA, 130pp.
- Yaman, S.**, 2004, Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks, *Energy Conversion and Management*, 45:651-671 pp.
- Yuan, T., Li, X., Xiao, S., Guo, Y., Zhou, W., Zhou, W., Xu, J. and Yuan, Z.**, 2016, Microalgae pretreatment with liquid hot water to enhance enzymatic hydrolysis efficiency, *Bioresource Technology*, 220:530–536 pp.
- Yücel, F.**, 2004, Sürdürülebilir Kalkınmanın Sağlanması ve Çevre Korumanın ve Ekonomik Kalkınmanın Karşılıklı ve Birlikteliği, Çukurova Üniversitesi, *Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi*, 11.
- Zhang, X., Qin, W., Paice, M.G. and Saddler, J.N.**, 2009, High Consistency Enzymatic Hydrolysis of Hardwood Substrates, *Bioresource Technol.*, 100:5890–5897 pp.
- Zhao, X., Cheng, K. and Liu, D.**, 2009, Organosolv Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Enzymatic Hydrolysis, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 82:815-827 pp.
- Zheng, Y., Zhao, J., Xu, F. and Li, Y.**, 2014, Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Enhanced Biogas Production, *Progress in Energy and Combustion Science*, 42:35-53 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Zhong, C. and Wei, X.**, 2004, “A Comparative Experimental Study on The Liquefaction of Wood”, *Energy*, 29:1731-1741 pp.
- Zhu, Z., Rezende, C.A, Simister, R., McQueen-Mason, S.J., Macquarrie, D.J., Polikarpov, I. and Gomez, L.D.**, 2016, Efficient Sugar Production from Sugarcane Bagasse by Microwave Assisted Acid and Alkali Pretreatment, *Biomass and Bioenergy*, 93:269-278 pp.
- Zhuang, X., Wang, W., Yu, Q., Qi, W., Wang, Q., Tan, X., Zhou, G. and Yuan, Z.**, 2016, Liquid Hot Water Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Bioethanol Production Accompanying with High Valuable Products, *Bioresource Technology*, 199:68–75 pp.
- Zhuang, X., Yuan, Z., Ma, L., Wu, C., Xu, M., Xu, J., Zhu, S. and Qi, W.**, 2009. Kinetic Study of Hydrolysis of Xylan and Agricultural Wastes With Hot Liquid water., *Biotechnol. Adv.*, 27:578–582 pp.

ÖZGEÇMİŞ

İLETİŞİM BİLGİLERİ:

Ad ve Soyad : Mine YAĞLIKÇI
Adres : 76 sok. No:70 D.10 Güzelyalı / İZMİR
Cep Telefonu : 0 555 844 47 10
E-Posta : mineyaglikci@gmail.com

KİŞİSEL BİLGİLER:

Doğum Yeri ve Tarihi : ESKİŞEHİR / 02.03.1989
Medeni Durumu : Bekar
Ehliyet : B Sınıfı

EĞİTİM BİLGİLERİ:

2015-2017 Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Güneş Enerjisi Enstitüsü - Enerji
Teknolojileri Yüksek Lisans
2010-2012 Ege Üniversitesi Eğitim Bilimleri
Fakültesi Pedagojik Formasyon Eğitimi
2007-2012 Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi
Fizik Bölümü Lisans