



T.C.
NİĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

[MISIR KOÇANININ SÜLFÜRİK ASİT, HİDROJEN PEROKSİT VE ULTRASOUND
ÖN İŞLEMLERİ İLE ÇÖZÜNMÜŞ ŞEKER ÜRETİMİNİN OPTİMİZASYONU]

GÖZDE ÇETİN

Ağustos 2019

T.C.
NİĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

MISIR KOÇANININ SÜLFÜRİK ASİT, HİDROJEN PEROKSİT VE ULTRASOUND
ÖN İŞLEMLERİ İLE ÇÖZÜNMÜŞ ŞEKER ÜRETİMİNİN OPTİMİZASYONU

GÖZDE ÇETİN

Yüksek Lisans Tezi

Danışman

Doç. Dr. Ece Ümmü DEVECİ

Ağustos 2019

Gözde ÇETİN tarafından **Doç. Dr. Ece Ümmü DEVECİ** danışmanlığında hazırlanan “**Mısır Koçanının Sülfürik asit, Hidrojen Peroksit ve Ultrasound Ön İşlemleri İle Çözünmüş Şeker Üretiminin Optimizasyonu**” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Çevre Mühendisliği** Ana Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Doç. Dr. Ece Ümmü DEVECİ

Üye : Dr. Öğretim Üyesi Çağdaş GÖNEN

Üye : Dr. Öğretim Üyesi Ali Osman ADIGÜZEL

ONAY:

Bu tez, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenmiş olan yukarıdaki jüri üyeleri tarafından/...../20.... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu’nun/...../20.... tarih ve sayılı kararıyla kabul edilmiştir.

...../...../20...

Doç. Dr. Murat BARUT

MÜDÜR

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Gözde ÇETİN



ÖZET

MISIR KOÇANININ SÜLFÜRİK ASİT, HİDROJEN PEROKSİT VE ULTRASOUND ÖN İŞLEMLERİ İLE ÇÖZÜNMÜŞ ŞEKER ÜRETİMİNİN OPTİMİZASYONU

ÇETİN, Gözde

Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Ece Ümmü DEVECİ

Mayıs 2019, 37 sayfa

Bu yüksek lisans tezinde, Niğde ve çevre illerden temin edilen mısır koçanları, biyoyakıt potansiyelinin artırılmasında fizikokimyasal (H_2SO_4 , H_2SO_4+US , H_2O_2 , H_2O_2+US) ön işlemlerin etkisi belirlenmiştir. Uygulanan ön işlemlerin optimizasyonunun belirlenmesinde istatistikî metot RSM (Response Surface Methods) Box-Behnken tasarımı kullanılmıştır. Tasarımda kullanılan yanıtlar Toplam Şeker (TŞ) ve İndirgen Şeker (İŞ) konsantrasyonudur. Model sonuçlarına göre; H_2SO_4 ön işleminin için 13,13 g/L maksimum TŞ, % 3 asit konsantrasyonu, 100 °C ve 180 dakika koşullarında; 7,7 g/L maksimum İŞ ise % 5 asit konsantrasyonu, 100 °C ve 180 dakikada elde edilmiştir. H_2SO_4 -US ön işleminin için 10,72 g/L g/L maksimum TŞ, % 3 asit konsantrasyonu, 100 kJ/kgDM US dozu ve 30 dakika koşullarında; 3,16 g/L'ye maksimum İŞ ise % 4,24 asit konsantrasyonu, 100 kJ/kgDM US dozu ve 27,7 dakikada elde edilmiştir. H_2O_2 ön işleminde 1,70 g/L maksimum TŞ % 0,15 H_2O_2 , 0,38 mesh ve % 1,98 katı oranı koşullarında; 1,24 g/L'ye maksimum İŞ % 0,10 H_2O_2 , 0,61 mesh ve % 2 katı oranı koşullarında elde edilebilir. H_2O_2 -US ön işleminin için 5,70 g/L maksimum TŞ % 1 H_2O_2 , 60 kJ/kgDM US dozu ve 5 dakika koşullarında; 1,11 g/L maksimum İŞ % 0,1 H_2O_2 , 20 kJ/kgDM US dozu ve 17,5 dakika koşullarında elde edilmiştir. Çalışma sonucunda, lignoselülozik yapıya çözünür yapıya dönüştürülmüştür.

Anahtar Sözcükler: Biyoyakıt Potansiyeli, Mısır Koçanı, İndirgen Şeker, Toplam Şeker

SUMMARY

OPTIMIZATION OF SOLUBLE SUGAR PRODUCTION OF CORN COB BY SULFURIC ACID, HYDROGEN PEROXIDE AND ULTRASOUND PRETREATMENT

ÇETİN, Gözde

Nigde Ömer Halisdemir University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Environmental Engineering

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Ece Ümmü DEVECİ

August 2019, 37 pages

In this master thesis, the effect of physicochemical (H_2SO_4 , $H_2SO_4 + US$, H_2O_2 , $H_2O_2 + US$) pretreatments on increasing the biofuel potential of corn cobs obtained from Niğde and surrounding provinces was determined. The statistical method RSM (Response Surface Methods) Box-Behnken design was used to determine the optimization of the applied pretreatments. The responses used in the design are Total Sugar (TS) and Reducing Sugar (RS) concentration. According to model results; 13,13 g/L maximum TS was achieved 3% acid concentration, 100 ° C and 180 min; maximum RS concentration of 7.7 g / L was achieved at 5 % acid concentration, 100°C and 180 min for H_2SO_4 pretreatment. 10.72 g / L maximum TS was achieved 3% acid concentration, 100 kJ / kgDM US dose and 30 min conditions; maximum RC concentration 3,16 g/L was obtained that an acid concentration of 4.24%, a US dose of 100 kJ / kgDM, and 27.7 minutes for H_2SO_4 -US pretreatment. 1.70 g/L maximum TS was reach that 0.15% H_2O_2 , 0.38 mesh and 1.98% solids conditions; 1.24 g/L maximum was achieved under conditions of 0.10% H_2O_2 , 0.61 mesh and 2% solids for H_2O_2 pre-treatment. 5.70 g / L maximum TS was obtained under condition 1% H_2O_2 , 60 kJ/kgDM US dose and 5 min, 1.11 g / L maximum RC was obtained under 0.1% H_2O_2 , US dose of 20 kJ/kgDM and 17.5 minutes for H_2O_2 -US pretreatment. As a result of this study, the lignocellulosic structure was converted to soluble structure.

Keywords: Biofuel oil potential, Corncob, Reduced Sugar, Total Sugar

ÖN SÖZ

Enerji kavramı ve enerji kaynaklarının sürdürülebilirliği tüm zamanlarda dünyanın en önemli sorunlarından biri olmuştur. Aynı zamanda meslek seçimimde de yardımcı olan bu küresel etken farklı alanlarda etkin çalışmalara ev sahipliği yapmış olup artan enerji ihtiyacının karşılanması bakımından çok yönlü düşünme ve verimli çalışmaların ortaya çıkmasına alt yapı hazırlamıştır. Biyokütle enerjisi, ülkemizde kaynağa kolay ulaşma imkanı gibi nedenler ile ülkemiz açısından önem kazanmıştır ve bu önem her geçen gün artacaktır. Genel anlamıyla bakıldığında Türkiye, kendi enerjisini üretebilecek güneş rüzgar ve biyokütle enerjisi gibi pek çok yenilenebilir enerji kaynaklarına fazlasıyla sahiptir

Bu tez çalışmasında Türkiye biyokütle potansiyeli içerisinde yer alan mısır koçanlarının biyoyakıt potansiyellerinin belirlenmesinde bir alt yapı oluşturmaktadır. Lignoselülozik yapının en verimli şekilde dönüşümünün belirlenmesi amacıyla RSM metodu kullanılmış ve böylece optimizasyon çalışması istatistiki bir metotla özgün bir değer kazandırılmıştır.

Tez konusunun belirlenmesinden tezin son aşamasına gelene kadar sabırla, sevgiyle bana yol gösteren, yoğun iş temposu ve özel hayatı arasında çok kıymetli vaktini bana ayırarak desteğini ve yardımını esirgemeyen her daim tecrübeleriyle beni aydınlatan, tez danışmanım saygıdeğer hocam Doç. Dr. Ece Ümmü DEVECİ'ye, yapıcı eleştirileri, olumlu yada olumsuz her konuda fikrine başvurduğum emeğini esirgemeyen Dr. Öğr. Üye. Çağdaş GÖNEN hocama teşekkürlerimi sunarım. Eğitim, öğretim ve meslek hayatımda hep yanımda ve bana destek olan kardeşlerim İnci ÇETİN, Begüm Sultan ÇETİN, R. Talha ÇETİN ve Tuğçe GÜNEŞ'e teşekkür ederim. Edindiğim tüm tecrübelerin ana mimarı annem Hacer ÇETİN ve babam Olgun ÇETİN'e teşekkür ederim. Bu çalışmamı aynı zamanda tüm hayatı boyunca iyisiyle kötüsüyle yanımda olan, moral motivasyonumu düşürmeme izin vermeyen, tüm yorgunluklarımı kendisiyle paylaşmama müsaade eden, 25 Aralık 2018 tarihinde kaybettiğim en sevgili babam Olgun ÇETİN'e ithaf ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
SUMMARY	v
ÖN SÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ	x
BÖLÜM I GİRİŞ	1
1.1 Lignoselülözik Atıklar	2
1.2 Lignoselülozik Atıklarda Ön İşlemler	4
1.2.1 Fiziksel önlemler	5
1.2.2 Mekanik önlemler	6
1.2.3 Kimyasal önlemler	6
1.2.3.1 Asidik önlemler	6
1.2.3.2 Alkali önlemler	8
1.2.3.3 Organik çözücüler	8
1.2.3.4 Oksitleyiciler	9
1.2.3.5 SO ₂ önlemleri	9
1.2.4 Biyolojik önlemler	9
1.2.5 Fizikokimyasal önlemler	11
1.2.5.1 Islak oksidasyon	11
1.2.5.2 Mikrodalga ile parçalama	11
1.2.5.3 Amonyum ile lif patlaması	11
1.2.5.5 Sıcak su uygulaması	12
BÖLÜM II MATERYAL VE METOT	13
2.1 Mısır Koçanları için Deneysel Metot ve Uygulanan Önlemler	13
2.2 İstatistiksel Metod	13
2.4 Analitik Metod	16
BÖLÜM III BULGULAR VE TARTIŞMA	17
3.1 Mısır Koçanlarına Uygulanan Deneysel Yöntemin Sonuçları	17
3.1.1 Asit önlemleri	17

3.1.2 Ultrasound+asit önişlem	20
3.1.3 Peroksit (H ₂ O ₂) önişlem	23
3.1.4 Ultrasound+peroksit (H ₂ O ₂) önişlem.....	25
BÖLÜM IV SONUÇLAR	29
KAYNAKLAR	32
ÖZ GEÇMİŞ	37



ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 1.1. Bazı lignoselülozik maddeler ve bileşenleri	3
Çizelge 1.2. Türkiye’de mısır ekim alanı, üretim ve verimi	3
Çizelge 1.3. Bölgelere göre mısır ekiliş alanları ve üretimi	4
Çizelge 1.4. Biyoetanol üretim hammaddeleri ve etanol üretim potansiyelleri.....	4
Çizelge 2.1. Bağımsız değişkenler, kodları ve faktör değerleri.....	14
Çizelge 2.2. Asit- ultrasound için bağımsız değişkenler, kodları ve faktör değerleri.....	14
Çizelge 2.3. H ₂ O ₂ için bağımsız değişkenler, kodları ve faktör değerleri.....	15
Çizelge 2.4. H ₂ O ₂ -ultrasound için bağımsız değişkenler, kodları ve faktör değerleri...	15
Çizelge 3.1. H ₂ SO ₄ (g/L) ve H ₂ SO ₄ -US(g/L) toplam şeker sonuç değerlendirmesi ...	30
Çizelge 3.2. H ₂ O ₂ (g/L) ve H ₂ O ₂ -US(g/L) toplam şeker sonuç değerlendirmesi	30
Çizelge 3.3. H ₂ SO ₄ (g/L) ve H ₂ SO ₄ -US(g/L) indirgen şeker sonuç değerlendirmesi...	30
Çizelge 3.4. H ₂ O ₂ (g/L) ve H ₂ O ₂ -US(g/L) indirgen şeker sonuç değerlendirmesi.....	31

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Lignoselülozik atıklara uygulanabilecek önışlemlerin bazıları	5
Şekil 3.1. Toplam şeker (g/L) için RSM yanıt grafiği a) sıcaklık (°C) ve asit oranı (%), b) zaman (dakika) ve asit oranı (%) c) zaman (dakika) ve sıcaklık (°C) etkileşimleri.....	18
Şekil 3.2. İndirgen şeker (g/L) için RSM yanıt grafiği a) sıcaklık (°C) ve asit oranı (%), b) zaman (dk) ve asit oranı (%) c) zaman (dk) ve sıcaklık (°C) etkileşimleri	20
Şekil 3.3. Toplam şeker (g/L) için RSM yanıt grafiği a) Asit (%) ve US (Kj/kgDM), b) zaman (dk) ve US (Kj/kgDM), c) zaman (dk) and Asit (%) etkileşimleri	21
Şekil 3.4. İndirgen şeker (g/L) için RSM yanıt grafiği a) Asit (%) ve US (Kj/kgDM), b) zaman (dk) ve US (Kj/kgDM), c) zaman (dk) and Asit (%) etkileşimleri	22
Şekil 3.5. Toplam şeker (g/L) için RSM yanıt grafiği a) H ₂ O ₂ (%) ve Mesh, b) H ₂ O ₂ (%) ve Katı Oranı (%), c) Mesh ve Katı Oranı (%) etkileşimleri	23
Şekil 3.6. İndirgenmiş şeker (g/L) için RSM yanıt grafiği a) H ₂ O ₂ (%) ve Mesh, b) H ₂ O ₂ (%) ve Katı Oranı (%), c) Mesh ve Katı Oranı (%) etkileşimleri.....	24
Şekil 3.7. Toplam şeker (g/L) için RSM yanıt grafiği a) H ₂ O ₂ (%) ve US (Kj/kgDM), b) zaman (dk) ve US (Kj/kgDM), c) zaman (dk) and H ₂ O ₂ (%) etkileşimleri.....	26
Şekil 3.8. İndirgenmiş şeker (g/L) için RSM yanıt grafiği a) US (Kj/kgDM) ve H ₂ O ₂ (%), b) zaman (dk) ve US (Kj/kgDM), c) zaman (dk) and H ₂ O ₂ (%) etkileşimleri.....	27

BÖLÜM I

GİRİŞ

Dünyada fosil yakıt rezervlerinin azalması, kararsız yakıt fiyatları, çevresel etkilerin artışı ve buna bağlı olarak oluşan çevre ve siyasi baskılar alternatif enerji kaynaklarını daha dikkat çekici hale getirmiştir (Behera vd., 2011; Rankovic vd., 2009). Tarımsal üretimler ve günlük yaşamımız sırasında oluşan biyoküteller, yenilenebilir bir kaynak olup çevre dostudur. Son yirmi yılda lignoselülozik etanol üretimi alternatif biyoyakıt üretiminde popüler olup konuyla ilgili birçok kapsamlı araştırma vardır (Alvira vd., 2010; Karunanithy ve Muthukumarappan, 2011; Karunanithy ve Muthukumarappan, 2011; Kuhar vd., 2008). Biyokütle esaslı süreçlerin birbiri içinde bütünleşmesi, hammadde modellerinin üretimi için sürdürülebilir gelişme olasılığını sağlayacak bir model oluşturmaktadır. Bu durum, lignoselülozik biyokütlenin petrol bazlı yakıtı alternatif olarak tespit edilmiştir (Behera vd., 2014).

Lignoselülozik atıklar (LSA) selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluşmaktadır. Bu yapı içerik olarak kül, protein, pektin vb gibi diğer malzemeleri de içermekte olup, lignoselülozik içerikler, farklılık gösterebilir (Sanchez, 2009). Lignoselülozik kaynaklar buldukları kaynaklara göre kategorize edilebilir; endüstriyel kaynaklar (talaş, kağıt fabrikası atıkları, gıda sanayi artıkları, vb.), ormancılık atıkları (otlar, sert ve yumuşak ağaç vb.), tarım artıkları (kabuk, mısır koçanı, sap, gıda dışı tohumlar vb), evsel atıklar (mutfak atıkları, kanalizasyon, atık kağıtlar, vb.) ve belediye katı atıklarıdır (Borrion vd., 2012; Talebnia vd., 2010; Wang vd., 2013). Bitki hücre duvarı selüloz, hemiselüloz, ligninin birleşmesinden oluşur ve bu yapı içerisinde bulunan karbonhidratlar enzimatik hidroliz ve fermentasyon gibi önışlemlerle kullanılabilir hale getirilirler (Radeva vd., 2012).

Ticari olarak üretilen biyoyakıtların başında gelen biyoetanolün üretiminde mayalar kullanılmakta olup en sık kullanılan mayalar *Saccharomyces cerevisiae*, *Pichia stipitis* ve *Kluyveromyces marxianus*'dır. Üretim verimliliğinin yüksek tutulması ve mikroorganizmaların dayanıklılığının sağlanması için bir destek malzeme üzerine tutturularak immobilize edilmektedir. Bu şekilde ürün inhibisyonu azalmakta ve ürünün ortamdaki uzaklaştırılması kolaylaşmaktadır (Gouveia ve Oliveira, 2009). Son yıllarda

Paris iklim zirvesinde alınan kararlara ve ortak antlaşmalara göre fosil yakıtların kontrol altına alınması gerekmektedir. Ayrıca sera etkisinin yanı sıra petrol kaynakları azalmakta ve buna bağlı olarak fiyat artmaktadır. Tüm bu durumlar güneş, rüzgâr, dalga ve biyokütle gibi yenilenebilir enerji kaynakları üzerine ilgili her geçen gün artmaktadır (BP, 2002; Sinha ve Pandey, 2009). British Petroleum (BP) tarafından yayınlanan bir rapora göre petrol, doğal gaz, kömür rezervleri sırasıyla yaklaşık olarak 227 milyar ton, 187,3 trilyon metreküp ve 861 milyar tondur (1 varil: 0,136 ton, 1 m³: 0,0008427 ton). Dünya nüfusunun artışı da göz önüne alındığında kömürün 155 yıl içinde petrol ve doğal gaz ise sırasıyla 41 ve 64 yıl içinde yok olacağı bildirilmiştir (BP, 2013).

Biyokütlenin bulunduğu fiziksel haline göre katı, sıvı ve gaz biyokütle olarak üç kısma ayrılmaktadır. Katı biyokütlere kömürü, gaz biyokütlere biogaz veya doğal gazı örnek verirken sıvı biyokütleyle en güzel örnekler “biyoyakıt” olarak isimlendirilen ve biyoetanol, biyodizel, biyometanol, biyodimetileter, biyoetiltersiyerbütileter ve bitkisel yağlar verilebilir (Goldemberg, 2007).

1.1 Lignoselülözik Atıklar

Biyokütle; hidrojen, azot, karbon, oksijen ve iz miktarda diğer elementlerden meydana gelen organik maddelerdir. Diğer bir bakışla doğada bulunan sürdürülebilirliği olan bitkiler ve bitki atıkları, hayvansan atıklar, tarım ürünleri ve artık/atıkları, insanların tüketimleri sonucu ortaya çıkan organik içerikli atıklar vb. gibi ürünler biyokütleyi genel manada tanımlamaya yardımcı olmaktadır. Biyokütle enerjisi ise, bu kaynaklardan farklı yöntemlerle elde edilen enerji olarak belirtilebilir (Koçar vd., 2010). Biyokütle kaynaklarını klasik ve modern olarak ikiye ayırmak mümkündür. Klasik biyokütle kaynakları ormancılık ürünleri, bitkiler ve hayvan atıkları olarak. Modern kaynaklar ise, enerji ormancılığı ve tarımı ürünleri, tarımsal ürün artıkları ve organik endüstriyel atıklardır. Bu materyaller lignoselülözik maddeler olarak tanımlanmakta ve yapıları incelendiğinde selüloz, hemiselüloz, lignin, içerdikleri görülmektedir. Selüloz ve hemiselüloz kısımları glikoz, mannoz, galaktoz, ksiloz ve arabinozdan oluşan monosakkaritleri içermektedirler. Çizelge 1.1’de bazı lignoselülözik maddelerin içerikleri gösterilmiştir.

Çizelge 1.1. Bazı lignoselülozik maddeler ve bileşenleri (Parisi, 1989)

Biyokütle	Selüloz(%)	Hemiselilöz(%)	Lignin (%)
Şeker kamışı	40	30	20
Yaprakları dökülen ağaçlar	40	30	20
Mısır Koçanı	45	35	15
Buğday Sapı	30	50	15
Kozaklı Ağaçlar	40-50	20-30	25-35

Buğdaygiller ailesinde yer alan mısır, tek yıllık bir sıcak iklim tahıl ürünü olmakla birlikte tropik ve subtropik ılıman iklim kuşağında yetiştirilen mısır, dünyanın hemen her yerinde tarımı yapılabilen bir tahıl ürünüdür. Dünya üzerinde toplam 1,5 milyar hektar tarım arazisinin tahmini olarak 712 milyon hektarlık tahıl ekimi yapılırken, bu arazilerin 183 milyon hektarında mısır bitkisi ekimi yapılmaktadır. Mısırın tahıl ekiliş alanı içindeki payı % 25,7'dir (FAO,2014).

Ülkemizde mısır bitkisi buğday ve arpadan sonra en çok ekim alan bulunan bitkidir. Mısır üretiminin Türkiye'deki durumu ile ilgili veriler çizelge 1.2'de verilmiştir. Mısır tarımı Akdeniz Bölgesi, Karadeniz Bölgesi, Marmara, Ege ve Güneydoğu Anadolu Bölgeleri içinde yaklaşık 60 ilimizde yapılmaktadır (Çizelge 1.3).

Çizelge 1.2. Türkiye'de mısır ekim alanı, üretim ve verimi (TÜİK Bitkisel üretim istatistikleri raporu, 2018)

Yıl	Ekilen alan(ha)	Üretim (ton)	Verim (kg/ha)	Yıl	Ekilen alan(ha)	Üretim (ton)	Verim (kg/ha)
1961	705.000	1.017.000	1,44	2010	593.552	4.310.000	7,26
1970	646.000	1.040.000	1,61	2011	585.713	4.200.000	7,17
1980	583.000	1.240.000	2,13	2012	622.600	4.600.000	7,39
1990	514.665	2.100.000	4,08	2013	659.222	5.900.000	8,95
2000	552.820	2.300.000	4,16	2014	655.663	5.950.000	9,07
2005	600.000	4.200.000	7,00	2015	686.169	6.400.000	9,33
2006	528.284	3.811.000	7,21	2016	679.537	6.400.000	9,42
2007	516.960	3.535.000	6,84	2017*	639.084	5.900.000	9,23
2008	593.710	4.274.000	7,2	2018	615.000	5.600.000	9,10
2009	591.279	4.250.000	7,19	*TÜİK / **TMO TAHMİNİ			

Çizelge 1.3. Bölgelere göre mısır ekiliş alanları ve üretimi (Mısır Raporu 2018 / TMO)

BÖLGELER	2014		2015		2016		2017	
	Alan(da)	Üretim (ton)	Alan(da)	Üretim (ton)	Alan(da)	Üretim (ton)	Alan(da)	Üretim (ton)
Marmara	636.925	575.971	621.512	560.791	621.512	560.791	638.541	555.180
Karadeniz	625.993	236.176	656.617	259.171	656.617	259.171	646.288	264.552
İç Anadolu	822.955	828.922	1.004.226	997.578	1.004.226	997.578	1.107.041	1.059.606
Ege	726.518	756.876	740.826	775.132	740.826	775.132	630.914	643.874
Akdeniz	2.001.230	2.053.274	2.016.399	2.148.250	2.016.399	2.148.250	1.866.909	1.942.990
G.D Anadolu	2.027.000	1.916.125	1.173.109	1.630.385	1.173.109	1.630.385	1.459.065	1.404.125
Doğu Anadolu	41.078	32.696	37.503	28.693	37.503	28.693	42.084	29.673
Toplam	6.881.699	6.400.000	6.800.192	6.400.00	6.800.192	6.400.000	6.390.842	5.900.000

Mısır bitkisi ekim alanının geniş olması, kolay ulaşılabilir olması ve biyoetanol üretimi potansiyelinin de yüksek olması sebebi ile hammadde olarak tercih edilmiştir. Lignoselülozik hammaddelerin biyoetanol üretim potansiyeli bazı hammaddeler için Çizelge 1.4’de gösterilmiştir.

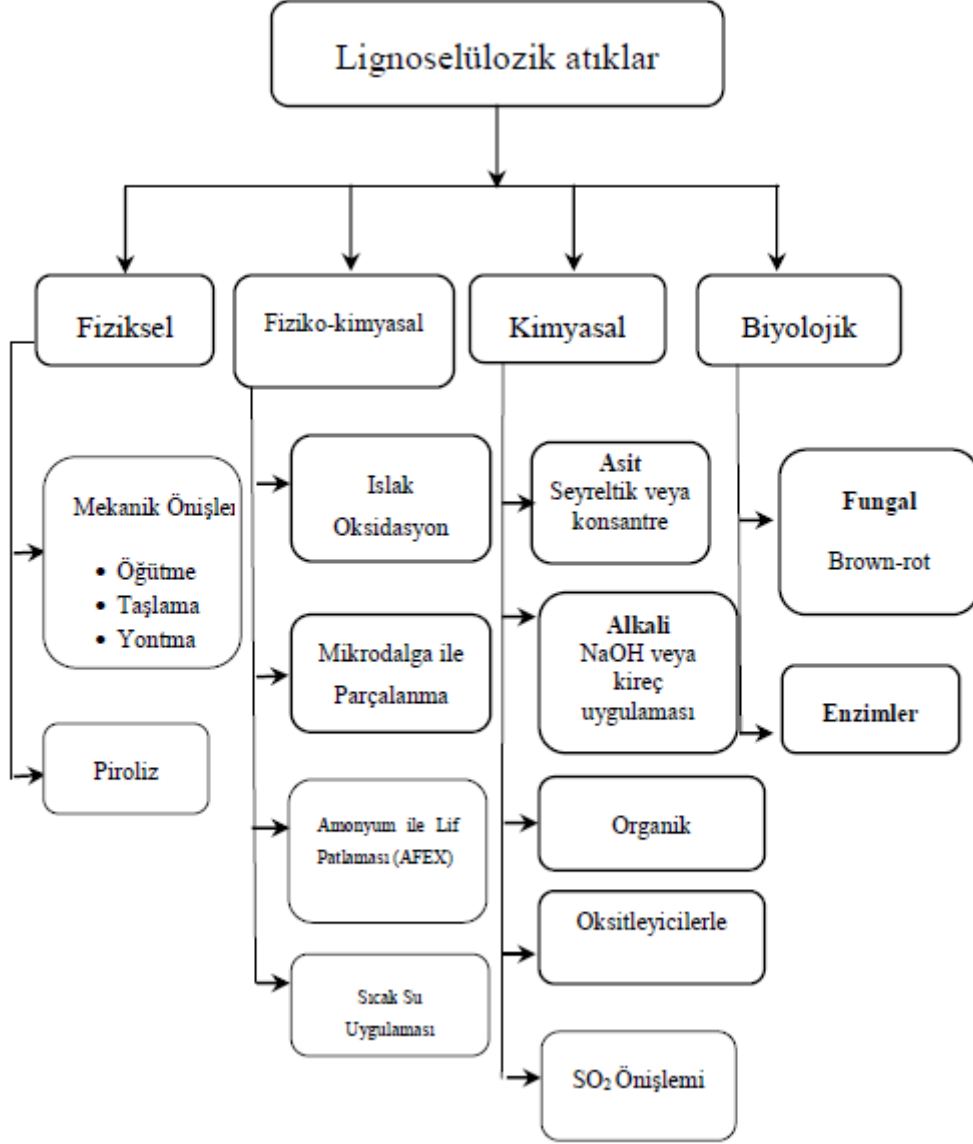
Çizelge 1.4. Biyoetanol üretim hammaddeleri ve etanol üretim potansiyelleri (Balat vd., 2007).

Hammadde	Biyoetanol Üretim Potansiyeli (l/ton)
Mısır	360
Şeker kamışı	70
Şeker pancarı	110
Buğday	340
Arpa	250
Pirinç	430

1.2 Lignoselülozik Atıklarda Ön İşlemler

Biyoyakıt üretim yapılacak olan agro endüstriyel atık ön işlemden geçmeden önce % nem içeriğine bağlı olarak sıcak hava ile kurutma, güneşte kurutma, vakumla kurutma gibi işlemlerle kurutulurken depolanması gerekmektedir (Üçgöl, 2010). Ön İşlemin temel amacı, hidroliz işlemi için yapısal ve içeriksel inhibitörleri biyokütleden ayırmak, lignoselülozik yapıyı gevşetmek ve böylece enzimatik hidroliz oranını ve selüloz ya da hemiselülozdan fermente edilebilir şeker oluşumu miktarını arttırmaktır (Adıgüzel, 2013). Üretim potansiyelini yakından ilgilendirmesi nedeniyle biyoyakıt potansiyelinin artırılması için ön işlemler çok önemlidir. Tüm sistem maliyeti düşünüldüğünde toplam proses maliyetinin % 18’i ön işlemler için kullanılmaktadır. Ön işlemler metotları fiziksel, kimyasal, biyolojik ve termo/fiziko olmak üzere dört sınıfta kategori edilirken bu yöntemler tek başına kullanıldığı gibi birkaç tanesi bir arada olan ön işlemlerde

kullanılabilmektedir. Asit, baz veya peroksit gibi nötr önişlemler de ayrı değerlendirilirken fiziksel ve termo/fiziko yöntemlerle birlikte kullanılabilmektedir. Lignoselülozik yapıya uygulanan tüm önişlemler Şekil 1.1’de verilmiştir.



Şekil 1.1. Lignoselülozik atıklara uygulanabilecek önişlemlerin bazıları

1.2.1 Fiziksel önişlemler

Fiziksel ön işlemlerde biyokütle öğütme, taşlama, yontma, dondurma, radyasyon gibi uygulamalarla yüzey alanı artırılmakta ve küçük boyutlu biyokütle boyutuna düşürmesidir. Ayrıca, polimerizasyon ve hammadde de kristalleşme derecesinin

azalmasına neden olmaktadır. Fiziksel ön arıtıma genellikle diğer ön arıtma kombinasyonları ile birlikte kullanılma gereksinimi gerektirmektedir (Mood vd., 2013).

1.2.2 Mekanik ön işlem

Öğütme genellikle ön işlemden ilk adımı olarak kabul edilir. Bilyeli değirmen, iki rulo değirmen, çekiç değirmen, kolloid öğütme ve disk öğütme biyoetanol üretim proseslerinde kullanılan birkaç öğütme tipi vardır. Öğütmenin ne kadar süreceği partikülün boyutuna bağlıdır, örneğin yontma, öğütme veya ezme sonucunda partiküller 10-30 mm den 0,2-2 mm ye kadar düşürülür (Mood ve Golfeshan, 2013). Mekanik olarak lignoselülozik atığın parçalanması enzimatik ve biyolojik aktivitenin verimli bir şekilde uygulanması açısından oldukça önemlidir. Ayrıca yüzey alanının bu şekilde artırılması birçok kimyasal ön işlemlerin reaksiyon zamanını ve kimyasal sarfını azalttığı için ekstra ekonomi sağlamaktadır (Talebnia ve Karakashev, 2010).

Piroliz, lignoselülozik biyokütle için kullanılan bir başka ön işlem yöntemidir. Daha çok 300 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda, selüloz gaz ürünlere ve kömürleştirerek ayrıştırılır. Düşük sıcaklıkta yürütülen işlemden ayrışma oranı çok yavaştır. Hafif asit hidrolizi (1N H₂SO₄, 97 °C, 2.5 pH) ile birlikte uygulandığında piroliz ön işlemi ile % 50'den fazla indirgeyici şeker oluşmakta ve selülozun % 80-85'ini glikoz ürünlerine dönüştürülmektedir (Singh vd., 2014).

1.2.3 Kimyasal ön işlemler

1.2.3.1 Asidik ön işlem

Asitin ön işlemden kullanıldığı çalışmalarda asit olarak sülfürik, hidroklorik, fosforik ve nitrik asit gibi kuvvetli asitler kullanılmaktadır (Alvira ve Tomas-Pejo, 2010). Konsantre asitlerin kullanılması biyolojik veya enzimatik proseslerin kullanılmasını veya bu proseslerin daha verimli olmasını sağlayabilmektedir. Bu tip ön işlemlerde yaşanabilecek en önemli sorun ise oluşan furfuralllar gibi inhibitör etkisi olan ara ürünlerin etkisinin ortadan kaldırılması gerekliliğidir (Sun ve Cheng, 2002). Bu işlemden kullanılan asitler genel olarak selüloz çözücüsü olarak bilinirler. Çünkü ön işlem uygulanmasından sonra Lignoselülozik yapı kristal yapısını kaybeder. Bu yöntemin

kullanılmasında yaşanan diğeri bir sorun ise kullanılan asidin geri kazanımının güç olmasıdır (Talebnia ve Karakashev, 2010). Eğer asidin yeniden kullanımı ve geri kazanımının sağlanması halinde yöntemin sınırlayıcı etkisi ortadan kaldırılmış olur. Lignoselüloz yapısında bulunan hemiselülozda % 70-90 oranında toplam şeker içermekte ve lignin yapısına göre daha basit yapıya sahiptir. Bu nedenle kullanılacak biyokütledeki hemiselüloz ve lignin içeriği oldukça önemlidir. Kullanılacak biyokütle göre asit derişimi değışkenlik gösterebilmektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda en yaygın olarak kullanılan asit hidroliz yöntemlerinde seyreltik asit kullanımı oldukça yaygındır. Asit konsantrasyonu % 1-10 arasında değışmekte sıcaklık genel olarak 100-110 °C de optimize edilmektedir. Asit ile ön işlemler çalışmaları diğeri hidroliz çalışmalarına göre hidroliz hızının fazla olması ve glukozun kolay parçalanabilmesi gibi avantaja sahiptir. Bu çalışmaların en büyük dezavantajı ise parçalama sonrası oluşan ara ve son ürünlerin mikrobiyolojik aktiviteyi inhibe etmesidir (Adıgüzel, 2013). Sıcaklık ve asit derişiminin artması inhibitör etkisi yaratacak ara ürünlerin oluşum olasılığını arttırmaktadır. Asit ile hidrolizde en önemli ayrıntı ise hidroliz sonrası fermentasyona girmeden önce nötralizasyonun sağlanmasıdır.

Asit ile ön işlemlerde sülfirik asit kullanılarak selülozun enzim hidrolizinde lignoselülozik biyokütlenin polisakkaritlerden (başlıca hemiselüloz) monosakkaritlere daha kolay ulaşması sağlanır. Asit ile ön işlemlerde düşük asit konsantrasyonu ve yüksek sıcaklık yada yüksek asit konsantrasyonu ve düşük sıcaklık olmak üzere her iki uygulama da yapılabilir. Proses düşük bir sıcaklıkta olduğu gibi konsantre asit kullanarak daha ekonomiktir (Mood ve Golfeshan, 2013).

Guerrero vd. (2017) tarafından yapılan çalışmada seyreltik H₂SO₄ muz kabuklarından fermente edilebilir şeker içeriğinin artırılması için kullanılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı olarak 177 °C, süre 5 dakika ve asit derişimi % 2,2 H₂SO₄ (v/v) olduğunda maksimum glikoz verimi olarak % 91 olarak belirlenmiştir. Optimum koşul olarak 198 °C, 5 dakika ve % 1.5 H₂SO₄ (v/v)'da glikoz dönüşüm verimi %87.1 olarak belirlenmiştir. Asit ön işlemler çalışmalarında en yaygın olarak enzim ön işlemlerinde kullanıldığı görülmektedir (Guerrero vd., 2017)

1.2.3.2 Alkali önişlem

Alkali önişlemmin en önemli etkisi biyokütle içindeki ligninin uzaklaştırılmasıdır. Bu önişleme arta kalan polisakaritlerin mikrobiyal olarak kullanılabilirliği artar. Önişleme asetil ve çeşitli üronik asitlerin uzaklaştırılması selüloz yüzeyinden hemiselüloza ulaşılmasını ve enzimin ulaşılabilirliğini arttıracaktır (Chang ve Holtzaple, 2000). Bu metotta, biyokütle belirli derişimlerde sodyum hidroksit gibi bazik çözeltili içerisinde bekletilir ve bekletilme süresi içerisinde ısı işleme tabi tutulur. Bu işlem ele polisakaritlerin etkisi azalır ve lignin bağlarının kopması sağlanmış olur. Bu esnada selülozun kristalizasyonu ve polimerizasyon derecesi azalır. Bu işlem daha çok odunsu yapılara ve lignin içeriği yüksek olan lignoselülozik yapılara uygulanır (Adıgüzel, 2013).

Yüksek sıcaklıkta alkali ile ön işleme tabi tutmak, lignin ve hemiselülozları çözülebilir parçalara ayırır ve daha fazla selülozun enzimlere maruz birmasını sağlamaktadır. 105 ° C'de 10 dakika süreyle sulu NaOH (% 0,5-2,0) ile önceden muamele edilen arpa samanları, ligninin maksimum% 84,8'ini ve hemiselülozların % 79,5'inin parçalanmasını sağlamıştır. Ayrıca bu çalışmada enzimatik önişlemin de eşlik etmesi ile maksimum indirgeme şekeri verimi % 86,5 elde edilmiştir (Haque vd., 2012).

1.2.3.3 Organik çözücüler

Organik çözücü işlemleri, selüloz fraksiyonunun enzimatik hidroliz öncesi ligninin giderilmesi için su ile birlikte bir organik çözücü veya organik çözücülerini bulunduran bir karışımın kullanılmasıdır. Bu işlem sırasında ligninin yanısıra hemiselüloz ve selülozun enzimatik hidroliz için uygun hidroliz fraksiyonları oluşturulur. İşlem sırasında kullanılan yaygın çözücüler; etanol, metanol, aseton ve etilen glikol yer alır. Yöntem için kullanılan sıcaklık, 200° C ve daha üzerinde olabilir. Ancak biyokütlenin yapı ve içeriğine göre katalizör kullanılması gerektiğinde işlem daha düşük sıcaklıklarda da gerçekleşebilir. Kullanılan inorganik ya da organik katalizörler ise genel olarak asitlerdir.

Kullanılan çözücü bazen enzimatik hidroliz ve fermantasyon adımı için inhibitör etkisi gösterebilir. Bu nedenle çözücüler fermantasyon öncesi ortamdan uzaklaştırılmış

olmalıdır. Çözücü geri kazanımı ise maliyet ve çevresel etkilerin azaltılması için gereklidir.

Organik çözücülerin faydaları; Yüksek kalitede lignin üretimi ve daha yüksek kalitede lignin üretimini sağlayacak kimyasalların üretimini kolaylaştırır ve de potansiyel selüloz fraksiyonunun enzimatik hidrolizden önce lignin giderilmesi ve enzim maliyetlerini düşürür (Harmsen vd., 2010).

1.2.3.4 Oksitleyiciler

Lignoselülozun delignifikasyonu, peksoksit, ozon, oksijen veya hava gibi oksitleyici ajanlarla da yapılabilmektedir. Lignin ve selüloz polimeri aromatik halkaya sahip organik yapıya sahiptir ve lignin polimeri oksitlendiğinde karboksilik asit gibi yapılara dönüşmektedir. Bu asitler fermantasyon basamağını inhibe etme özelliğine sahip olup, mutlaka nötralize edilerek karboksilik asidin etkisi yok edilmelidir (Harmsen ve Huijgen, 2010).

1.2.3.5 SO₂ önışlemi

Kükürt dioksit H₂SO₄ içinde hidroliz katalizörü olarak, belirli bir takım avantajlara sahiptir. SO₂ bir gaz olduğu için, öncesinde ya da buhar ile de ilave edilebilir; daha iyi daha muntazam bir reaksiyonda elde edilen, H₂SO₄ ile biyokütle dağıtılır. Selülozik biyokütle, yani, çam kereste artıkları, titrek kavak yongaları, şeker kamışı küspe, buğday samanı ve mısır koçanı çeşitli türleri hidroliz sonuçları, bu hemiselüloz, ilk 150°C ısıda hidrolize edildi gösteriyor ve Kalan, selüloz her iki aşamada da SO₂ ile 190°C ile hidrolize edildi (Singh ve Shukla, 2014).

1.2.4 Biyolojik önışlemler

Selülozik biyokütlenin biyolojik dönüşümü ön arıtmanın en pahalı adımlarından biridir. Ön işlemler belki de fiziksel kimyasal ya da doğada hibrit halde bulunan ve enerjinin en yoğun olduğu yöntemlerdir (Singh ve Shukla, 2014). Biyolojik arıtımın en ilişkili bağlantısı indirgeme enzimi bulunan biyokütle içinde mevcut bulunan lignin, hemiselüloz ve polifenoller bulunmasıdır. Çünkü üzerindeki potansiyel avantajları,

substrat ve reaksiyon olarak fiziksel / kimyasal ön arıtmada özgülük, düşük enerji gereksinimleri, hiçbir toksik bileşikler üretmeme ve istenen ürünlerin yüksek verimi fazla ilgi çekmektedir (Isroi vd., 2011; Saritha vd., 2012). Bununla birlikte, biyolojik ön işlemlerin en önemli dezavantajı ise asit ön işlemlerine göre çok yavaş bir süreçtir ve büyüme koşulları ve geniş alan gerçekleştirmek için dikkatle kontrol edilmesini gerektirir (Chandra vd., 2007). Buna ek olarak lignoselülozik mikroorganizmalar sadece lignin değil aynı zamanda selüloz ve hemiselüloz tüketebilmektedirler. (Kuhar ve Nair, 2008; Singh vd., 2008). Biyolojik ön işlemlerde direk mikroorganizmaların kullanıldığı sistemlerde genel olarak lignin ve hemiselülozu parçalamak konusunda oldukça yetenekli olan beyaz ve kahverengi çürükçül mantarlar kullanılmaktadır. Kahverengi funguslar selüloza etki ederken, yumuşak çürükçüller hem selüloza hem de lignine etki etmektedir. Beyaz çürükçül mantarlardan en etkili olanı ise *Basidiomiset*'lerdir. Değişik çalışmaların sonuçlarına göre *Pleurotus ostreatus*, *Phanerochaete sordida* 37 ve *Pycnoporus cinnabarinus* 115 gibi mikroorganizmaların samanı 4-5 haftada % 30-50 oranında şekerine parçalayabildiği ortaya çıkmıştır. Diğer bir çalışmada ise odun parçalarındaki ligninin daha fazla parçalanarak selüloz eldesini arttırmak için değişik mutant suşlar geliştirilmiştir. Bermuda çimeninin biyolojik parçalanması ise 6 haftada *Ceriporiopsis subvermispora* ile % 29-32 oranında, *Cyathus stercoreus* ile ise % 63-77 oranında gerçekleştirilmiştir (Adıgüzel, 2013; Mosier vd., 2005). Lignin delignifikasyonu, bu mantarlardan önemli ölçüde elde etmek için haftalar sürdüğü ancak verimli sonuçlar için son derece seçici olduğu tespit edilmiştir (Behera ve Arora, 2014). Biyolojik ön işlemlerle en önemli ikinci kısım ise enzimatik ön işlemlerdir. Enzimatik ön işlemlerde lignoselülozik yapının seyreklik asit veya baz ile kısmen parçalanması gerekmektedir. Çünkü lignoselülozik yapının kısmen parçalanması enzimin lignoselülozik yapıya tutunması ile yakından ilgilidir. Enzimatik ön işlemler canlıların direk uygulanması sırasında kaybedilen zamanı telafi eder ve uygulanan diğer biyolojik işlemlere göre oldukça çevreye dost bir ön işlemdir. Ayrıca enzimatik bu ön işlemlerde yaygın görülen en önemli sonuç, lignin içeriğinin azalması, yüzey alanının artması ve biyokütlenin kristallenmesinin azalmasıdır. Bu durum da hidroliz verimini ve hızını düşürmektedir (Kim vd., 2016). İdeal olarak, bir ön işlemlerde öncelikli olarak enzimatik hidroliz reaksiyonunu geliştirmeli, daha sonrasında ise minimum / engelleyici olmayan bileşikler üretmeli ve makul sermaye ve işletme maliyetleri (düşük enerji girişi ve minimum atık ile) gerektirmelidir (Drapcho vd., 2008).

1.2.5 Fizikokimyasal önışlemler

1.2.5.1 Islak oksidasyon

Islak oksidasyon 120 °C üzerindeki sıcaklıklarda, su ve hava ya da oksijen ile malzemenin işlenmesi ile olan bir işlemdir. Alkali kombinasyonu ve ıslak oksidasyon toksik furaldehid fenol aldehytlerin oluşumunu azaltır. Islak oksidasyon Çözünmenin sonucu küspeden selüloz, hemiselüloz ve lignin içeriği artar. Seyreltilmiş asit hidrolizatları fermantasyonunda kritik bir problem önışlemsi sırasında oluşan inhibitör bileşikleri dayanacak şekilde fermantasyon mikroorganizmanın yeteneği olduğunu ve genellikle detoksifikasyon aşaması hidrolizat fermante geliştirmek için gereklidir. Bu aynı zamanda buğday samanı ve pirinç kabuklarının seyretilmiş asit hidrolizatlarından fermantasyonu ile gerçekleşti. İnhibitör sorunu pirinç kabuğu alkalin peroksit ön işlem durumunda belirgin (Singh ve Shukla, 2014).

1.2.5.2 Mikrodalga ile parçalama

Elektromanyetik alan tarafından mikrodalga radyasyonuna doğrudan maruz kalan nesne sıcaklık değişimlerini engellemek için ısınır. Sulu ortamlarda içine mikrodalgalar derinlemesine nüfuz iletken yöntemleri için tipik sıcaklık değişimleri kaçınarak ve karma reaktörler için katı konsantrasyonlarına ile ilgili sınırlamalar geliyor her yerinden selülozik biyokütle ön işleme için cazip mikrodalga ısıtma yapabilir (Singh ve Shukla, 2014).

1.2.5.3 Amonyum ile lif patlaması

AFEX (Amonyak Lif Patlaması, Ammonia Fiber Explotion) prosesinde, biyokütle yüksek sıcaklık ve basınçta sıvı amonyakla muamele edilir (Teymouri vd., 2005) ve birkaç saniye sonra basınç hızla azaltılır. Tipik bir AFEX işlemi yapılır 30 dakika boyunca 90 °C'de 1-2 kg amonyak/kg kuru biyokütle ile yürütülür. İşlem sonunda lignin içeriği azalır ve selüloz dekrystalize edilirken hemizselülüz açığa çıkar. Amonyanın geri kazanımı sistemi ekonomisinde oldukça önemli olup, amonyak uçuculuğu nedeniyle kolaylıkla geri kazanılabilir (Mosier ve Wyman, 2005). Diğer bir avantajı ise proses sonucunda hidroliz ve fermentasyon basamakları sırasında

kullanılacak olan mikroorganizmaların gelişimine ket vurucu madde oluşmamasıdır. AFEX, Lignoselülozik yapıda önemli makro ve mikro değişimlere neden olur (Adıgüzel, 2013).

AFEX önişlemsi lignoselülozik biyokütlerde enzimatik sindirimi artırır. AFEX ile hemiselüloz üzerindeki asetil grupları çıkarılır ve lignin lignoselülozdan ayrıştırılır. AFEX, yapısal parçalanmadan dolayı lignoselülozik yüzeye erişimi kolaylaştırır. AFEX yönteminde, amonyak biyokütleye sulu ortamda nüfuz ettiği zaman reaksiyon sonucunda amonyum hidroksit oluşmaktadır. Bu hidroksil iyonları ise lignoselülozik materyal içerisinde birkaç termokimyasal reaksiyonu katalizlemektedir. AFEX önmuaemesindeki anahtar değişkenler; uygulama zamanı, sıcaklık, amonyak/ biyokütle oranı ve nem içeriğidir. Bu değişkenlerin optimum kombinasyonu ise lignoselülozun dirençliliğine bağlı olarak değişmektedir (Adıgüzel, 2013).

1.2.5.5 Sıcak su uygulaması

Sıcak su sıvısı (LHW) ön işlem, lignoselülozik matrisin parçalanma ve ayrıştırmayı desteklemek için sıvı halde muhafaza etmek üzere yüksek sıcaklık ve yüksek basınç altında su kullanır. Sıcaklıklar 160 °C – 240 °C’de birkaç dakika içinde şeker oluşumu sağlanır ve zaman içinde belli sıcaklıklarda belli bir süre zarfında değişen miktarlarda şeker oluşabilir. Uygulanan bu işlemle ksiloz kazanımın (% 88-98) yüksektir ve herhangi bir asit ya da bir kimyasal katalizör kullanılmadığından çevresel açıdan çekici olup aynı zamanda ekonomiktir. Bu nedenle son yıllarda uygulanan bu ön işlem oldukça çekicidir. Bununla birlikte, bu önişlemin önemli bir dezavantajı, yüksek basınç ve büyük su miktarı dolayısıyla yüksek enerji gerektirir (Singh ve Shukla, 2014). Bu çalışma kapsamında asit ile asit/ultrasound ve peroksit ile peroksit/ultrasound uygulaması mısır koçanına uygulanmıştır.

BÖLÜM II

MATERYAL VE METOT

2.1 Mısır Koçanları için Deneysel Metot ve Uygulanan Önışlem

Mısır koçanları, Adana kırsal alanında yetişen mısırların fabrikasyon uygulamaları sonucunda oluşan atıklardan temin edilmiştir. Temin edilen bu atıklar 50 °C’de 48 saat kurutularak parçalama işleminden sonra, mısır tozu, 0,2 gözlü bir elek ile elenerek meshlerine göre ayrılmış ve + 4°C’de saklandı. Tüm deneyler 250 ml’lik roch şişelerinde sabit katı konsantrasyonu kullanılan koşullarda katı konsantrasyonu %1 olarak yürütülmüştür. Tüm deneyler 250 rpm sıcaklık kontrollü çalkalamalı etüvde yürütülmüştür. Ultrasound deneyleri ise Hielscher UP400S cihazı ile yapılmıştır. Tüm örnekler analizler için filtrelenmiş ve 10.000 rpm’de 10 dakika santrifüjlenmiştir. Elde edilen süpernatantlarda toplam şeker ve indirgen şeker yapılmıştır.

2.2 İstatistiksel Metod

Tüm ön işlem deneyleri için Box Behnken istatistiksel yöntemi kullanıldı. Bu istatistiksel tasarımı minimum, orta ve maksimum faktörlerden oluşmak üzere en az 3 seviyede olmalıdır. Box Behnken tasarımı, birinci ve ikinci dereceden katsayıların etkin bir şekilde tahmin edilmesini sağlar. Box Behnken tasarımının en önemli avantajları, çok sayıda deneyin kısıtlanması ve faktör limitlerinin kolayca ayarlanmasıdır. Ayrıca, bu yöntem zaman ve paradan tasarruf sağlar. Laboratuvar koşullarında hazırlanan mısır koçanları H₂SO₄ kullanılan önışlemde, kimyasal doz, zaman ve sıcaklık; H₂SO₄-US kullanılan önışlemde ultrasound ve kimyasal dozu ile zaman, tasarımın faktörleri ve düşük (-1), orta (0) ve maksimum (+1) olan tüm seviyelerdir ve değerleri Çizelge 2.1, Çizelge 2.2’de verilmektedir.

Çizelge 2.1. Bağımsız değişkenler, kodları ve faktör değerleri

STD	Asit %	Sıcaklık °C	Zaman (dakika)	Asit %	Sıcaklık °C	Zaman (dakika)
1	-1	-1	0	1	50	105
2	+1	-1	0	5	50	105
3	-1	+1	0	1	100	105
4	+1	+1	0	5	100	105
5	-1	0	-1	1	75	30
6	+1	0	-1	5	75	30
7	-1	0	+1	1	75	180
8	+1	0	+1	5	75	180
9	0	-1	-1	3	50	30
10	0	+1	-1	3	100	30
11	0	-1	+1	3	50	180
12	0	+1	+1	3	100	180
13	0	0	0	3	75	105
14	0	0	0	3	75	105
15	0	0	0	3	75	105
16	0	0	0	3	75	105
17	0	0	0	3	75	105

Çizelge 2.2. Asit- ultrasound için bağımsız değişkenler, kodları ve faktör değerleri

STD	US Kj/kgDM	Asit %	Zaman (dakika)	US Kj/kgDM	Asit %	Zaman (dakika)
1	-1	-1	0	100	1	17,5
2	+1	-1	0	60	3	17,5
3	-1	+1	0	60	3	17,5
4	+1	+1	0	100	5	17,5
5	-1	0	-1	60	3	17,5
6	+1	0	-1	100	3	5
7	-1	0	+1	20	3	30
8	+1	0	+1	60	3	17,5
9	0	-1	-1	20	3	5
10	0	+1	-1	20	5	17,5
11	0	-1	+1	20	1	17,5
12	0	+1	+1	60	5	30
13	0	0	0	60	3	17,5
14	0	0	0	60	1	30
15	0	0	0	60	1	5
16	0	0	0	60	5	5
17	0	0	0	100	3	30

H₂O₂ kullanılan önişlemede, kimyasal doz, mesh ve katı oranı; H₂O₂ –US kullanılan önişlemede ise ultrasound ve kimyasal dozu ile zaman, tasarımın faktörleri ve düşük (-1), orta (0) ve maksimum (+1) olan tüm seviyelerdir ve değerleri Çizelge 2.3, Çizelge 2.4’de verilmiştir.

Çizelge 2.3. H₂O₂ için bağımsız değişkenler, kodları ve faktör değerleri

STD	H2O2 %	Mesh	Katı oranı (%)	H2O2 %	Mesh	Katı oranı (%)
1	1	1		0.55	1.00	2
2	-1	-1	0	0.10	0.20	1,25
3	0	0	0	0.55	0.60	1,25
4	1	1	0	1.00	1.00	1,25
5	0	-1	1	0.55	0.20	2
6	0	0	0	0.55	0.60	1,25
7	1	-1	0	1.00	0.20	1,25
8	0	0	0	0.55	0.60	1,25
9	0	-1	-1	0.55	0.20	0,5
10	0	0	0	0.55	0.60	1,25
11	-1	0	-1	0.10	0.60	0,5
12	-1	1	0	0.10	1.00	1,25
13	-1	0	1	0.10	0.60	2
14	1	0	1	1.00	0.60	2
15	0	1	-1	0.55	1.00	0,5
16	1	0	-1	1.00	0.60	0,5
17	0	0	0	0.55	0.60	1,25

Çizelge 2.4. H₂O₂-ultrasound için bağımsız değişkenler, kodları ve faktör değerleri

STD	US Kj/kgDM	H2O2 %	Zaman (dakika)	US Kj/kgDM	H2O2 %	Zaman (dakika)
1	0	0	0	60.00	0.55	17.50
2	0	0	0	60.00	0.55	17.50
3	-1	0	-1	20.00	0.55	5.00
4	0	0	0	60.00	0.55	17.50
5	0	-1	-1	60.00	0.10	5.00
6	1	0	1	100.00	0.55	30.00
7	0	0	0	60.00	0.55	17.50
8	0	1	1	60.00	1.00	30.00
9	-1	1	0	20.00	1.00	17.50
10	-1	-1	0	20.00	0.10	17.50
11	-1	0	1	20.00	0.55	30.00
12	1	1	0	100.00	1.00	17.50
13	0	1	-1	60.00	1.00	5.00
14	0	-1	1	60.00	0.10	30.00
15	1	0	-1	100.00	0.55	5.00
16	0	0	0	60.00	0.55	17.50
17	1	-1	0	100.00	0.10	17.50

Box-Behnken, toplam şeker konsantrasyonu ve indirgenmiş şeker konsantrasyonunun yanıtı için her bir işlemde kullanılan faktörler deneysel yöntemde optimize edildi. Box Behnken deneysel tasarımı için istatistiksel bir model oluşturmak için Design Expert

7.0.0 deneme sürüm yazılımı kullanılmıştır. Bu deneysel tasarım için üç farklı faktör ve üç seviye kullanılmıştır.

2.4 Analitik Metod

Tüm deneysel çalışmada kullanılan kimyasallar, sülfirik asit (H_2SO_4 , Sigma, % 98), asetik asit (CH_3COOH , Merck), fenol (C_6H_6O , Merck), potasyum sodyum tartarat ($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$, Merck), dinitrosalisilik asit (DNS) ($(O_2N)_2C_6H_2-2-(OH)CO_2H$, Merck), ve sodyum hidroksit ($NaOH$, Merck)'dir. Analitik spektrofotometrik ölçümler için WTW Spectroflex 6100 VIS kullanılmıştır.

Çalışmada parçalanmanın belirlenmesi için toplam ve indirgenmiş şeker analizleri yapılmıştır. Toplam şeker analizi Dubois vd. yöntemine göre 488 nm'de (DuBois, vd., 1956), indirgenmiş şeker analizi ise Miller vd. yöntemine göre 575 nm'de yapılmıştır (Miller, 1959). Tüm deneyler 2 tekrarlı ve 3 paralel yapılmıştır.

BÖLÜM III

BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1 Mısır Koçanlarına Uygulanan Deneysel Yöntemin Sonuçları

Mısır koçanının kullanıldığı önişlemede toplam şeker konsantrasyonu açısından maksimum değeri bulmak için gerekli kimyasal (H_2SO_4 ve H_2O_2) oranı, sıcaklık ve zaman faktörleri optimize etmek için Box-Behnken deneysel tasarım yöntemi kullanılmıştır. Tüm çalışmada mısır koçanının katı konsantrasyonu % 1 (w/v) olarak sabit tutulmuştur. Çalışma için Adana yöresinde yetiştirilen endüstriyel mısır üretiminden elde edilen koçanlar kullanılmıştır.

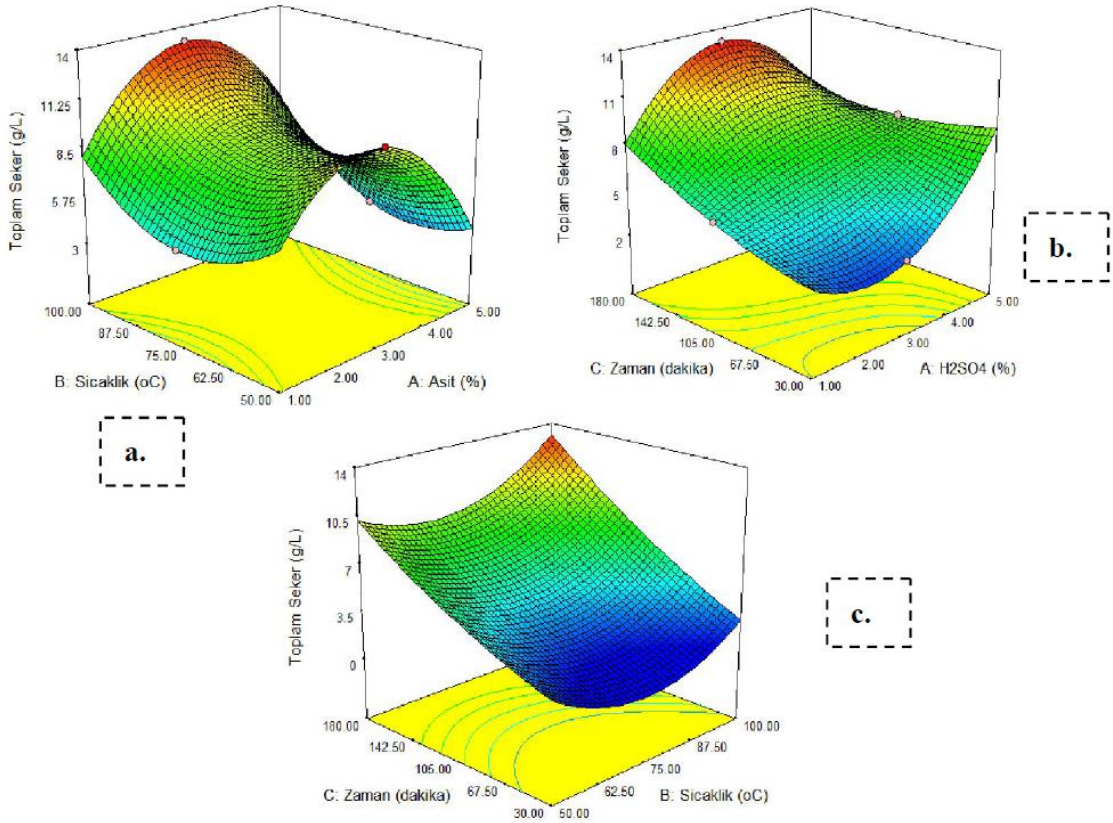
3.1.1 Asit önişlem

Mısır koçanlarının fiziksel önişlem sonrası kimyasal önişlem uygulanması için hazırlanan desene göre yapılan analizler, Box Behnken modeli ANNOVA testine göre önemlidir ve modelin R^2 değeri toplam şeker üretimi için 0,9975'dir.

Şekil 3.1a'da sıcaklık $100\text{ }^\circ\text{C}$ ve H_2SO_4 oranı % 3 olduğunda maksimum toplam şeker konsantrasyonunun $13,13\text{ g/L}$ olarak belirlenmiştir. Şekilde gösterildiği gibi toplam şeker konsantrasyonu sıcaklık düştükçe azalmakta ancak asit oranı %3'ün altında olduğunda $1,45\text{ g/L}$ ve %3'ün üstünde olduğunda $3,01\text{ g/L}$ 'ya gerilemektedir. Şekil 3.1b, zaman ve asit oranının etkisini göstermektedir. Bu şekle göre, zaman zaman arttıkça ve asit oranı arttıkça toplam şeker değeri maksimize olmaktadır. 180 dakika ve asit oranı yüksek seviyede iken maksimum toplam şeker konsantrasyonu $13,13\text{ g/L}$ 'dir. Zaman faktörü ve asit derişiminin toplam şeker üretimi üzerinde belirgin bir etkiye sahiptir. Şekil 3.1c verildiği üzere zamanın artışı ve sıcaklığın artışı toplam şeker içeriğini arttırmaktadır. Ancak bu desene göre sıcaklığın ve zamanın en yüksek olduğu evrede maksimum toplam şeker içeriği % 3'lük asit oranında belirlenmiştir.

Lignoselülozik içerik mısır sapında eğer düşük seviyede olursa, sıcaklık seviyesinin bozunma için yeterli olduğunu bildirmiştir. Üretilen toplam şeker miktarı

lignoselülozik içerikle ve kullanılan lignoselülozik yapının bağlı olduğu bitkinin tür ve yetiştirme yeri ile bağlantılıdır (Brodeur, vd., 2011). Barışık vd. (2016) tarafından yapılan çalışmada sıcaklık arttıkça asit etkisinin arttığı bildirilmiştir. Barışık vd.'nin raporuna göre; (2016) önişlemsi, Box-Behnken yöntemi ile saman örneklerine uygulanmıştır. Maleik asit için optimum işlem koşulları, 210 °C, % 1,08 asit konsantrasyonu ve 19,8 dakika; süksinik asit 210 °C, % 5 asit konsantrasyonu ve 30 dakika; oksalik asit 210 °C, % 3,6 asit konsantrasyonu ve 16,3 dakika olarak belirlenmiştir. Optimum koşullarda elde edilen etanol konsantrasyonları, sırasıyla maleik, süksinik ve oksalik asit önişlemleri için 12,9, 10,3 ve 12,9 g/L'dir. Bu sonuçlar, lignoselülozik yapının organik asitler ayrışmasının etkin olduğunu göstermektedir. Öte yandan, maleik ve oksalik asitler, süksinik aside kıyasla daha etkili olduklarını göstermektedir. Bu çalışmada mısır koçanları için H₂SO₄ önişleminde optimum sıcaklık 100 °C, ultrasound ve asit işleminin kullanıldığında optimum belirlenmemiş olup 100 °C'ye kadar ulaşılmadığı belirlenmiştir.



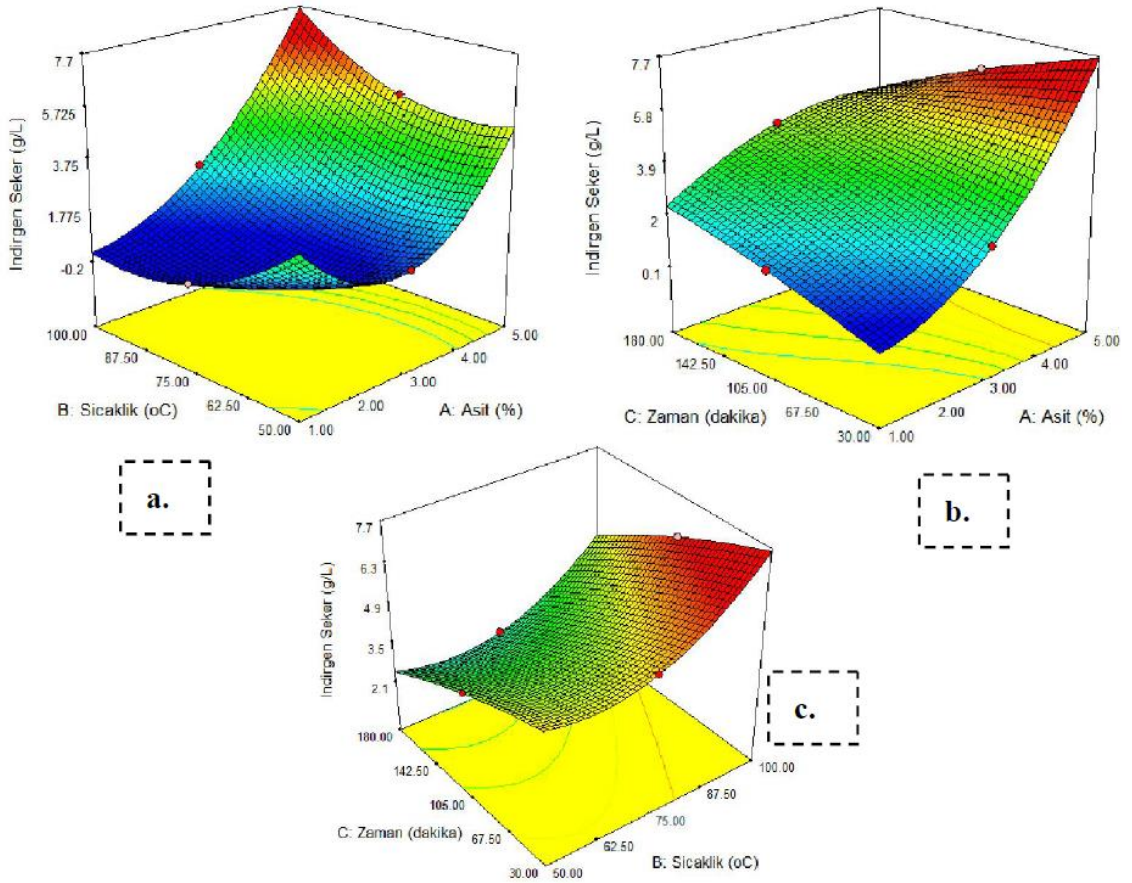
Şekil 3.1. Toplam şeker (g/L) için RSM yanıt grafiği a) sıcaklık (°C) ve asit oranı (%), b) zaman (dakika) ve asit oranı (%) c) zaman (dakika) ve sıcaklık (°C) etkileşimleri

Tasarıma göre, model anlamlıdır ve indirgenmiş şeker üretimi için Box Behnken modeli ANNOVA testine göre önemlidir ve modelin R^2 değeri için 0,9974'dür.

İndirgenmiş şeker konsantrasyonu, maksimum 7,7 g/L'ye kadar ulaşabilir. Maksimum indirgenmiş şeker konsantrasyonunun bağımsız değişken değerleri, % 5 asit oranı, 180 dakika ve 100°C olan maksimum toplam şeker konsantrasyonu koşullarına benzer olup, sıcaklık ve asit oranının artışı indirgen şeker değerini arttırmaktadır. Sıcaklığın minimum 50 °C ve asidin %1 olduğu koşullarda indirgen şeker değerine bir değişim gözlenmiş ancak maksimize olamamıştır (Şekil 3.2a). Asit derişiminin % 5, sıcaklığı 99,04 °C ve zamanın 44,26 dakikada indirgen şeker değeri 7,26 mg/L'dir. Kimyasal önışlem, lignoselülozlarda selülozik bileşenlerin lignin ve / veya hemiselülozları çıkararak selülozun biyolojik olarak parçalanabilirliğini arttırmak ve polimerizasyon derecesini (DP) ve kristalliğini azaltmak için en umut verici yöntemlerden biri haline gelmiştir (Agbor, vd., 2011; Mtui, 2009).

Asit oranı şeker konsantrasyonu üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Gütsch vd. (2012), okalıptüs globulus ahşabının ön tedavisi sırasında katalitik aktiviteleri için üç farklı asit (asetik (0,02-0,15 M), oksalik (0,01-0,1 M) ve sülfürik asit (0,01-0,1 M) üzerinde çalışılmıştır. Gütsch vd. (2012) yaptıkları deneyde, reaktör, minimum ısıtma süresi (yaklaşık 30 dakika) içinde ön hidroliz sıcaklığına (120-200 °C) kadar ısıtıldı, sıcaklık, ön hidroliz süresi (10-120 dakika) için muhafaza edildi (Gütsch, vd., 2012). Bu çalışmanın sonucu olarak, Eucalyptus globulus ahşabı için deney koşulunda konversiyon oranı % 95'e kadar çıkmıştır. Yu vd. (2012), adım değişimli bir akış reaktöründe (184 ° C, 20 ml / dakika, 8 dakika ve 10 ml / dakika, 10 dakika) tatlı sorgum küspesi için toplam ksiloz geri kazanımının % 79,6 olduğunu ve toplam partiküllü karıştırılmış reaktörde okalıptüs odun yongaları için% 84,4'lük ksiloz iyileşmesi (184 ° C,% 5 ağ / hac, 18 dakika) (Yu, vd., 2012). Wang vd.'nin bir başka çalışması (2009) selüloz dönüşümünün % 40'ına varan oranlarda bildirdi; Ladin yongaları 180° C'de ön işlem için % 1,84 asit konsantrasyonuyla, ardından da dondurma işlemi kullanıldı (Wang Gleisner, 2009). Bu tez çalışmasında, dönüşüm oranı % 5 asit, 100 °C ve 180 dakikada toplam şeker için % 99, indirgen şeker için % 77 olarak belirlenmiştir.

Şekil 3.2b'den asit oranının artışı ve zamanın ilerlemesi ile, indirgenmiş şeker konsantrasyonunu önemli ölçüde etkilenmiştir. Şekil 3.2c'den, indirgenmiş şeker konsantrasyonunu için zaman ve sıcaklık faktörleri ile olan etkileşim oldukça önemlidir. Sıcaklığın orta noktasında 75 °C, %1 asit ortamı ve 180 dakika reaksiyon zamanında yaklaşık 2.93 g/L'lik indirgenmiş şeker miktarı gözlemlendi. İndirgen şeker üretim modelinin sayısal optimizasyonu 7,25 g/L'lik indirgen şeker üretimini maksimize etmek için sıcaklık, asit oranı ve zaman değerinin faktörlerinin sırasıyla 99,04 °C, % 5 ve 44,26 dk olması gerektiğini göstermektedir.

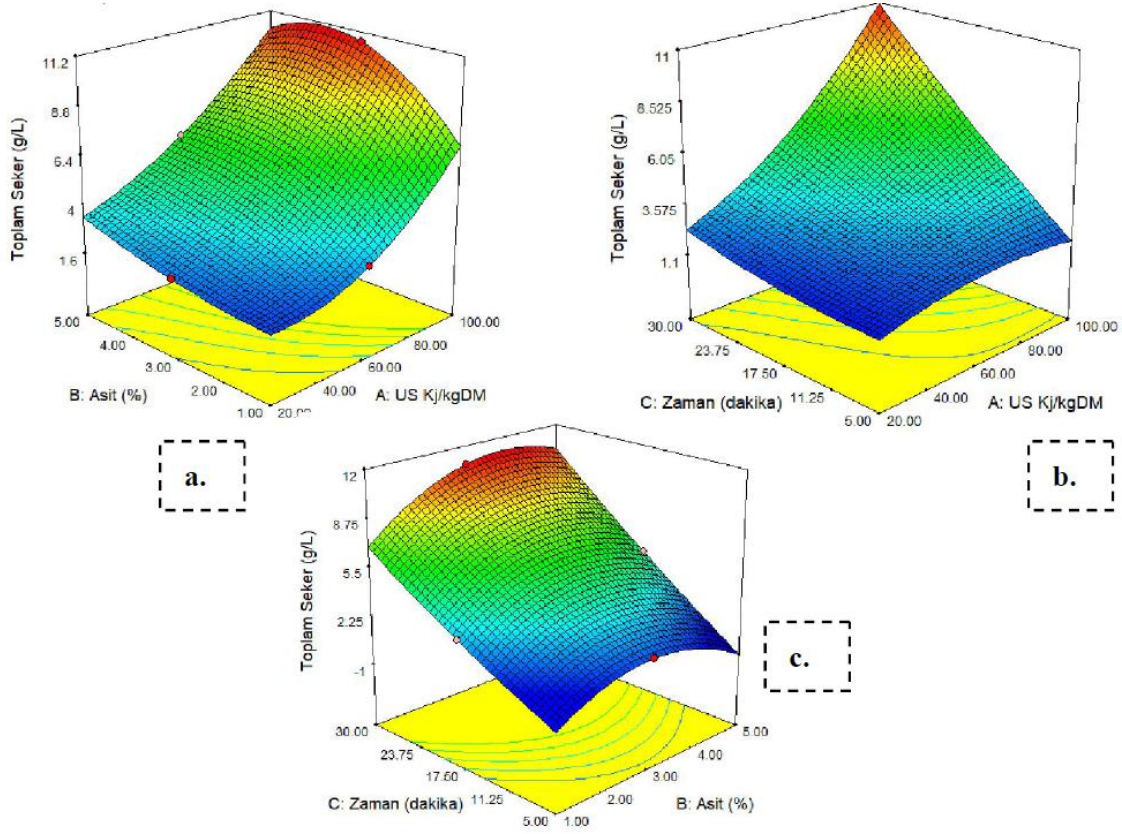


Şekil 3.2. İndirgen şeker (g/L) için RSM yanıt grafiği a) sıcaklık (°C) ve asit oranı (%), b) zaman (dk) ve asit oranı (%) c) zaman (dk) ve sıcaklık (°C) etkileşimleri

3.1.2 Ultrasound+asit önışlem

Mısır koçanlarına ikinci uygulanan ultrasound ve asit uygulaması ile gerçekleştirilmiştir. Ultrasound ve asit uygulaması fizikokimyasal bir önışlem olarak bilinmektedir. Ultrasound ve sülfirik asit ile yapılan önışlem çalışmalarının optimizasyon çalışmasının sonuçları aşağıdaki grafiklerde açıklanmaktadır. Toplam

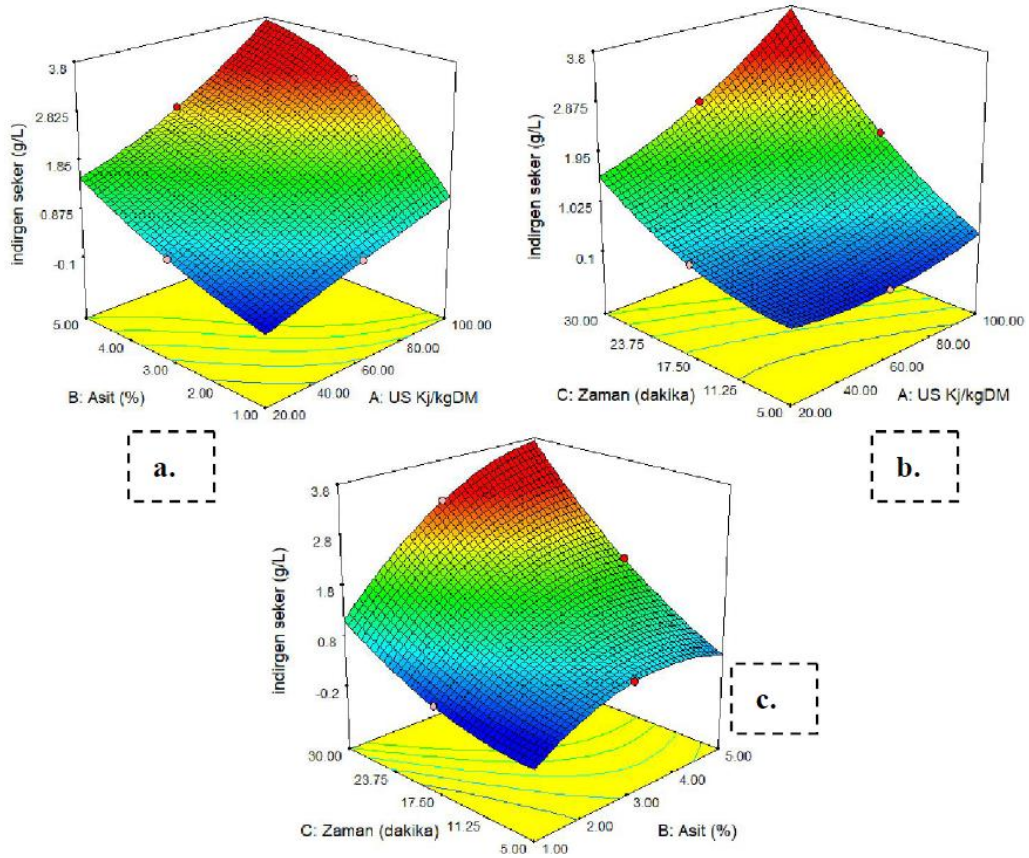
şeker ve indirgen şeker konsantrasyon değerlerinde meydana gelen değişim incelenmiştir. Tasarıma göre, model anlamlıdır ve toplam şeker üretimi için Box Behnken modeli ANNOVA testine göre önemlidir ve modelin R^2 değeri için 0,9975'dir.



Şekil 3.3. Toplam şeker (g/L) için RSM yanıt grafiği a) Asit (%) ve US (Kj/kgDM), b) zaman (dk) ve US (Kj/kgDM), c) zaman (dk) and Asit (%) etkileşimleri

Şekil 3.3a, asit konsantrasyonu ve ultrason güç değişimine bağlı olarak toplam şeker konsantrasyonunu göstermektedir. Artan ultrasound gücünün ve asit derişiminin artışı toplam şeker değişimini arttırmaktadır. Her iki faktörün ortak etkisi göz önüne alındığında, şeker konsantrasyonunda çok daha büyük bir artış görülmektedir. En yüksek toplam şeker konsantrasyonu 10.72 g/L idi. Bu değer 30 dakikalık bir reaksiyon süresi sonunda asit konsantrasyonunun %3 ve ultrason gücünün 100 kJ/kgDM olduğu noktada elde edilir. Şekil 3.3b, zaman faktörlerinin ve ultrason güç faktörlerinin etkisini gösteren bir grafiğdir. Grafiğin bir önceki grafiğe benzer şekilde, ultrason gücündeki artış da toplam şeker konsantrasyonunda bir artışa neden oldu. Zaman faktörü incelendiğinde, reaksiyon süresinin uzatılmasıyla elde edilen toplam şeker konsantrasyonu da artar. Her iki faktörün etkisi incelendiğinde, toplam şeker

konsantrasyonu çok daha yüksek seviyelere ulaştı ve 10,72 g / L'lik bir değere sahiptir. Asit konsantrasyonunun ve reaksiyon süresinin grafiği Şekil 3.3c'de gösterilmektedir. Grafikte asit konsantrasyonunun ve reaksiyon süresinin beraberce pozitif etkiye sahip olduğu açıkça görülmektedir. 100 Kj/kgDM'lik bir ultrasaound gücünde % 3 asit ve ve 30 dakikalık zamanda maksimum toplam şeker değeri olan 10,72 g/L'ye ulaşabildiği belirlenmiştir. Bu çalışmada elde edilen toplam şeker değeri sıcaklığın etkili olduğu toplam şeker değerinden düşük bir değere sahiptir. Bunun nedeni sıcaklık ultrasaounda göre önışlem açısından daha etkilidir.



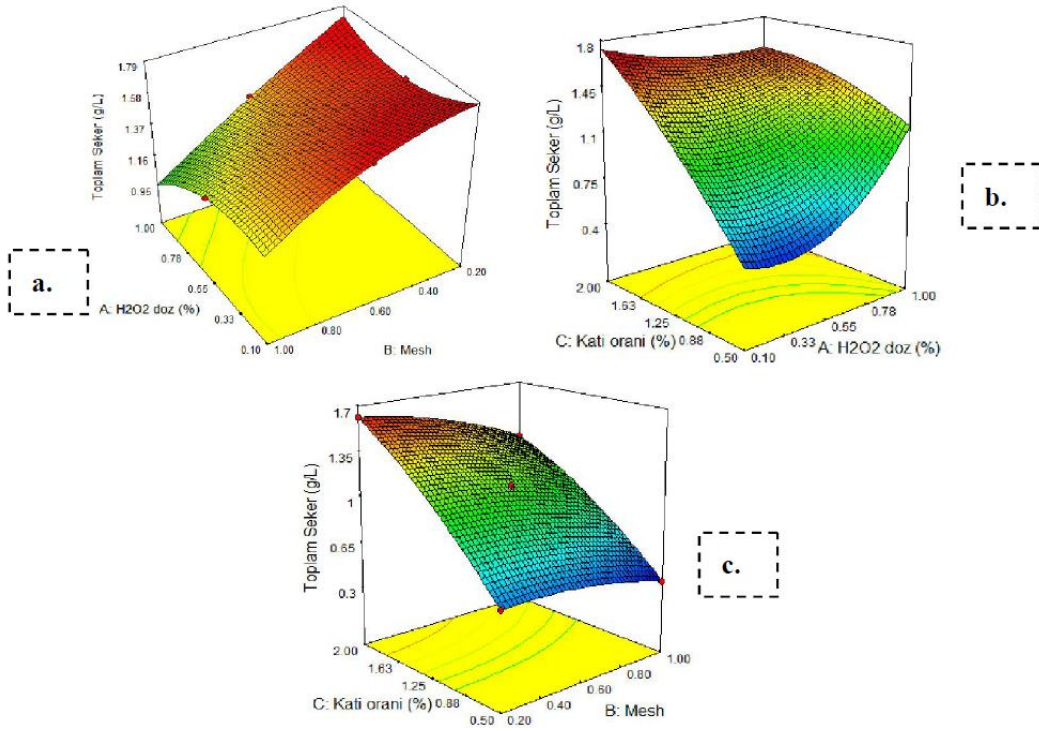
Şekil 3.4. İndirgen şeker (g/L) için RSM yanıt grafiği a) Asit (%) ve US (Kj/kgDM), b) zaman (dk) ve US (Kj/kgDM), c) zaman (dk) and Asit (%) etkileşimleri

Optimizasyon çalışmalarında indirgen şeker konsantrasyonlarında değişikliklerin diyagramları Şekil 3.4'de verilmiştir. Tasarıma göre, model anlamlıdır ve toplam şeker üretimi için Box Behnken modeli ANNOVA testine göre önemlidir ve modelin R^2 değeri için 0,9964'dür. Bu deneylerde kullanılan faktörler asit konsantrasyonu, ultrasound gücü ve reaksiyon zamanıdır. Asit konsantrasyonunun ve ultrasound gücünün artışı ile maksimum indirgen şeker derişimi 3,15 g/L'ye ulaşılmıştır (Şekil

3.4a). Benzer şekilde, Şekil 3.4b, reaksiyon süresinin ve ultrason güç değişimi göstermiştir. İndirgeyici şeker konsantrasyonunun, faktörlerinin maksimum seviyelerinde aynı zamanda maksimum seviyeye geldiği görülmektedir. Şekil 3.4c'de, reaksiyon süresi ve asit konsantrasyonundaki değişikliklerden dolayı indirgenmiş şeker konsantrasyonları gösterilmektedir. % 4,24 asit konsantrasyonu, 100 Kj/kgDM ultrasound dozu ve en uzun reaksiyon süresi olan 27,7 dakika zamanında 3.16 g/ L'ye maksimum indirgen şeker değerine ulaşmıştır.

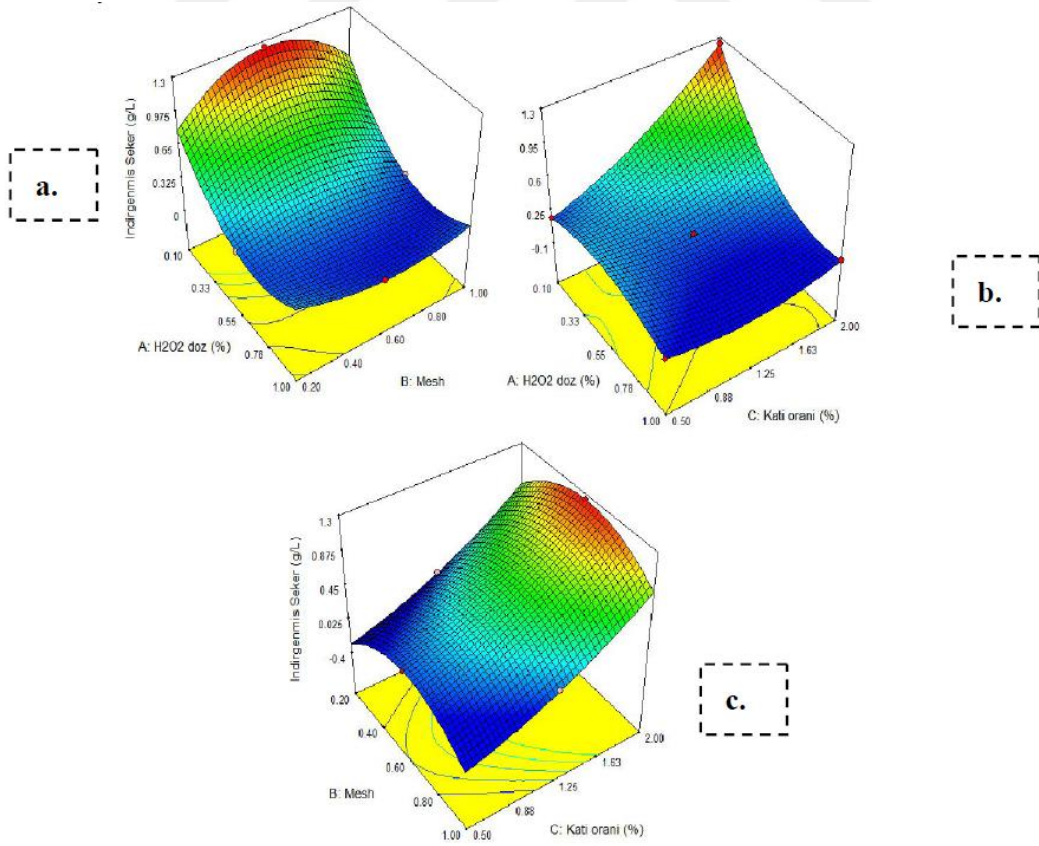
3.1.3 Peroksit (H₂O₂) önilem

Mısır koçanlarına uygulanan diğer önilem peroksit (H₂O₂) kimyasal önilemidir. Yapılan önileme ait önilem çalışmalarının optimizasyon sonuçları aşağıdaki grafiklerde açıklanmaktadır. Toplam şeker ve indirgen şeker konsantrasyon değerlerinde meydana gelen değişim incelenmiştir. Tasarıma göre, toplam şeker ve indirgen şeker için model anlamlıdır ve Box Behnken modeli ANNOVA testine göre önemlidir. Modelin R² değeri toplam şeker konsantrasyonu ve indirgen şeker konsantrasyonu için 0,9993'dür.



Şekil 3.5. Toplam şeker (g/L) için RSM yanıt grafiği a) H2O2 (%) ve Mesh, b) H2O2 (%) ve Katı Oranı (%), c) Mesh ve Katı Oranı (%) etkileşimleri

Desene göre kullanılan faktörler peroksit konsantrasyonu, katı yüzdesi ve mesh'dir. Şekil 3.5'de peroksit kullanılan desende toplam şeker konsantrasyonu maksimize edilmiştir. Şekil 3.5a'de görüldüğü üzere uygulanan peroksitin çok etkili olmadığı ancak mesh büyüklüğünün azalması yani tanecik boyutunun azalması ile toplam şeker değerinde artış gözlenmiştir. Katı oranının %1,98, peroksit konsantrasyonunun % 0,15 ve mesh'in 0,38 olduğu ortamda maksimum toplam şeker konsantrasyonu 1,70 g/L bulunmuştur. Şekil 3.5b'de minimum mesh'de (0,20) peroksit konsantrasyonu %0,55 ve katı dozu %2,0 olan koşulunda toplam şeker derişimi maksimize edilmiş olup 1,61 g/L bulunmuştur. Katı oranı ve peroksit konsantrasyonu arttıkça toplam şeker derişimi artmaktadır. Şekil 3.5c'de katı oranı ile mesh arasındaki ilişki incelenmiş olup, perosit dozu %0,55 de tutulduğunda meshin katı oranı kadar etkili olmadığı belirlenmiştir. Katı oranının %2 ve mesh 0,2 olduğu koşulda toplam şeker 1,61 g/L'ye maksimize edilmiş olup, minimum şeker derişimi de mesh büyüklüğü 1,00 ve katı oranı %0,5 olan koşulda 0,39 g/L olarak bulunmuştur.



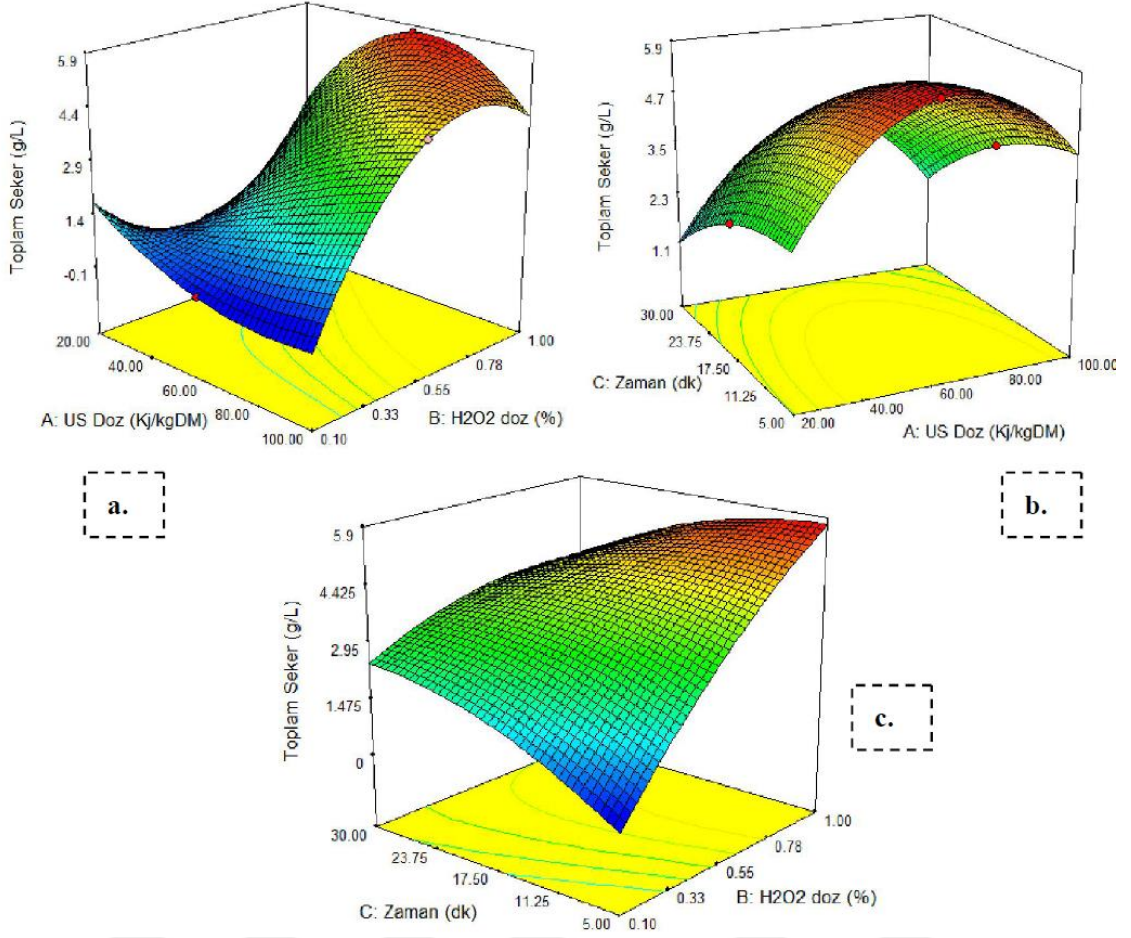
Şekil 3.6. İndirgenmiş şeker (g/L) için RSM yanıt grafiği a) H2O2 (%) ve Mesh, b) H2O2 (%) ve Katı Oranı (%), c) Mesh ve Katı Oranı (%) etkileşimleri

Şekil 3.6'da peroksit kullanılan desen de indirgen şeker konsantrasyonu maksimize edilmeye çalışılmıştır. Şekil 3.6a'a göre peroksit konsantrasyonunun herhangi bir etkisi bulunmamakta ancak mesh arttıkça indirgen şeker konsantrasyonu artmaktadır. Şekil 3.6b'e göre katı konsantrasyonu arttıkça ve peroksit konsantrasyonu indirgen şeker konsantrasyonu artmaktadır. Şekil 3.6c'ye göre ise indirgen şeker konsantrasyonu katı artışı ile artmakta ancak mesh herhangi bir etkisi bulunmamaktadır.

Katı oranının %2, peroksit konsantrasyonunu %0,10 ve mesh'in 0,60 olduğu ortamda maksimum indirgen şeker konsantrasyonu 1,24 g/L olarak bulunmuştur. Katı oranının %2, mesh 0,61 ve peroksit dozu % 0,10 olduğu koşulda indirgen şeker konsantrasyonu 1,24 g/L'e maksimize edilmiş olup minimum indirgen şeker değeri derişimi 0,60 mesh, %1 peroksit ve %0,5 katı oranında 0,069 g/L olarak belirlenmiştir.

3.1.4 Ultrasound+peroksit (H₂O₂) önişlem

Mısır koçanlarına uygulanan diğer önişlem ise ultrasound ve peroksit uygulamasıdır. Ultrasound gücü, katı dozu ve peroksit derişiminin faktör olarak belirlendiği çalışmada toplam şeker ve indirgen şeker optimize edilerek maksimum üretim koşulları belirlenmiştir. Tasarıma göre, toplam şeker ve indirgen şeker için model anlamlıdır ve Box Behnken modeli ANNOVA testine göre önemlidir. Modelin R² değeri toplam şeker konsantrasyonu için 0,9685 ve indirgen şeker konsantrasyonu için 0,9837'dir.

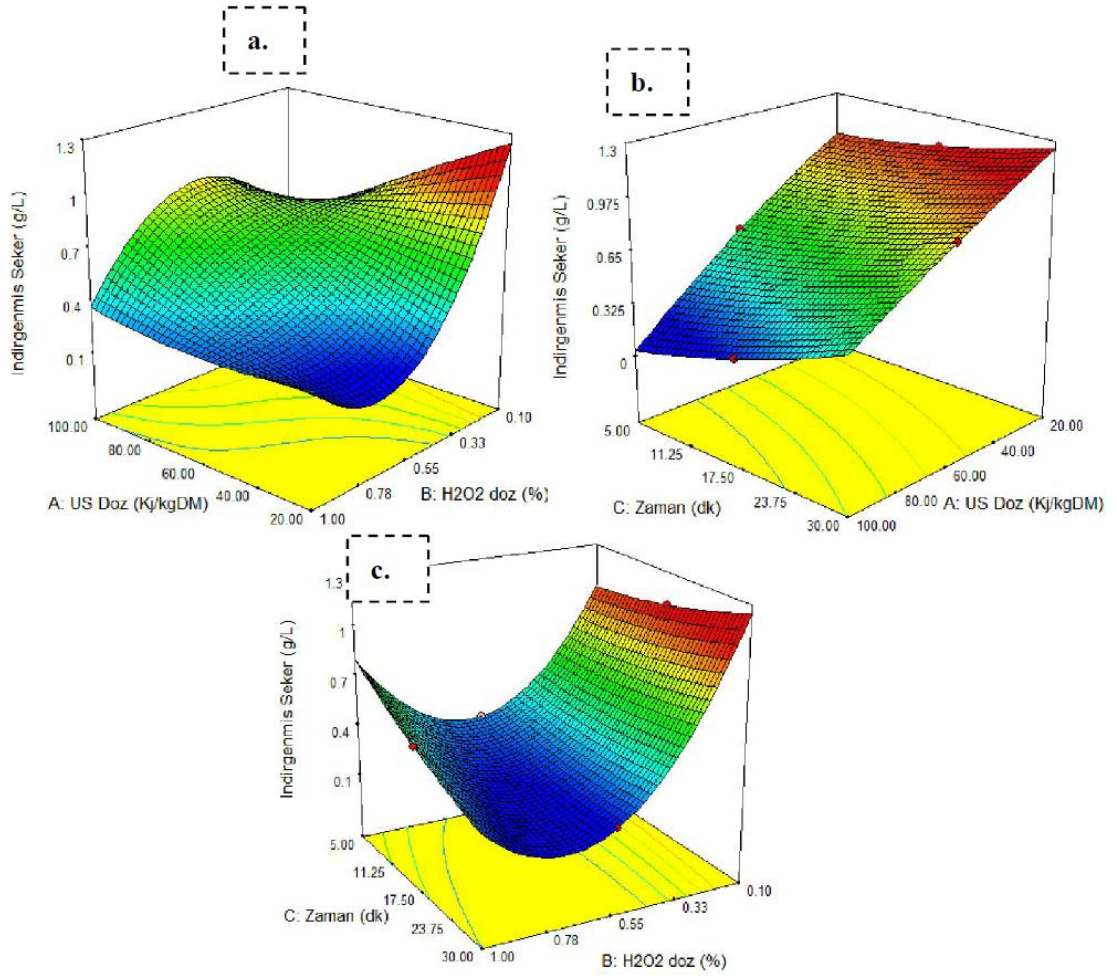


Şekil 3.7. Toplam şeker (g/L) için RSM yanıt grafiği a) H₂O₂ (%) ve US (Kj/kgDM), b) zaman (dk) ve US (Kj/kgDM), c) zaman (dk) and H₂O₂ (%) etkileşimleri

Şekil 3.7’de peroksit ve ultrasound toplam şeker konsantrasyonuna etkisinin belirlendiği desen grafikleri verilmiştir. Bu desen grafiklerine göre Şekil 3.7a’da görüldüğü üzere uygulanan peroksitin oldukça etkili olduğu ancak ultrasound etkisinin arttıkça azaltma seviyesini önemsiz olduğu belirlenmiştir. Şekil 3.7b’de ise uygulanan sabit peroksit konsantrasyonunda uygulanan doz 60 kJ/kgDM olduğunda maksimum seviyeye ulaştığı zamanında etkisinin kısmen etkili olduğu belirlenmiştir. Şekil 3.7c’de görüldüğü üzere toplam şeker konsantrasyonu üzerine peroksitin konsantrasyonunun etkili olduğu ve peroksit arttıkça zaman azaldıkça toplam şeker konsantrasyonunun arttığı ve maksimum toplam şeker konsantrasyonuna ulaştığı belirlenmiştir.

Reaksiyon zamanının 5 dakika olarak belirlendiği koşulda, peroksit konsantrasyonunu % 1,00 ve ultrasound gücünün 60 kJ/kgDM olduğu koşulda toplam şeker derişimi 5,70 g/L olarak belirlenmiştir. Ultrasoun dozunun maksimum 100 kJ/kgDM olarak

belirlendiği koşulda Peroksit dozunun % 0,55 ve süre 30 dakika uygulandığında toplam şeker konsantrasyonu 5,70 g/L olarak bulunmuştur.



Şekil 3.8 .İndirgenmiş şeker (g/L) için RSM yanıt grafiği a) US (Kj/kgDM) ve H2O2 (%), b) zaman (dk) ve US (Kj/kgDM), c) zaman (dk) and H2O2 (%) etkileşimleri

Şekil 3.8’de peroksit ve ultrasound indirgen şeker üzerine etkisinin belirlendiği desen grafikleri verilmiştir Bu desen grafiklerine göre 3.8a’da ultrasound’un minimum etkili olduğu ancak peroksit tozunun arttıkça indirgen şeker değerinin arttığı belirlenmiştir. Şekil 3.8b’de ise zamana bağlı olarak ultrasoundun zamana bağlı etkisine bakılmıştır. Bu grafiğe göre zamanın etkisinin az olduğu ancak ultrasound dozunu azaldıkça indirgen şeker değerini arttığı belirlenmiştir. Şekil 3.8c’de ultrasound dozunu sabit tutulduğu ortamda zamanın herhangi bir etkisinin olmadığı ancak peroksit dozunun azaldıkça indirgen şeker değerinin arttığı belirlenmiştir. Bu durum indirgen şeker değerinde peroksitin ultrasound birlikte etkisinin az olduğu, indirgen şeker değerinin ultrasound etkisi ile bozulduğu belirlenmiştir. Bu nedenle asit ve ultrasound uygulanan ortamlarda indirgen şeker değeri ultrasound peroksit uygulayan ortamlara göre daha

yüksektir. H₂O₂-US önişlemi için 1,11 g/L maksimum İndirgen Şeker % 0,1 H₂O₂, 20 kJ/kgDM US dozu ve 17,5 dakika koşullarında elde edilmiştir. Ultrasoundun peroksitle uygulandığı ortamlarda toplam şeker değeri peroksitin tek başına uygulandığı ortamda elde edilen toplam şeker değerinden oldukça yüksektir.

Ebringerová ve Hromádková tarafından yürütülen çalışmada, ultrasonun mısır koçanı hemiselülozik ekstraksiyonu üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmada, ilk aşamada H₂O₂-alkali tedavisinde doğrudan ekstraksiyon, ikinci aşamada ultrason ile H₂O₂-alkali uygulandı. Elde edilen sonuçlara göre, sadece H₂O₂-alkali tedavisinin uygulandığı tedavinin sonuçlarına kıyasla, toplam karbonhidrat içeriğinin tüm ultrasound sonuçlarında %10-40 oranında arttığı belirlendi (Ebringerová ve Hromádková, 2002). Jacquemin vd. (2012), buğday samanı ve kepeklerin hemiselülozlarını, çevresel karakterizasyonlar (su tüketimi, karbondioksit emisyonları) ile birleştirilen fraksiyonel ve teknik yönleri (verim, saflık) birleştirerek çevre dostu bir proses geliştirmeyi amaçlanarak ultrason etkisi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, arabiyonaz şekeri içeriği ultrason uygulamaları ile % 34.1 oranında artmıştır (Jacquemin vd., 2012). Hromádková vd. (1999) tarafından yapılan çalışmada alkali ekstraksiyon ultrason uygulaması ile desteklendiğinde, mısır koçanlarından xylan ekstraksiyonunun % 21,9 ve % 36,8 xylan içeriğine yükseldiğini tespit etmiştir (Hromádková vd., 1999). Zhang vd. (2008) tarafından çalışmada ise lignoselülozlu biyokütlenin ultrasonik önişlemeden önce ve sonra, hammadde yapısının ve müteakip şekerleşme hızındaki farklılıkları karşılaştırılmıştır (Zhang, vd., 2008). Çalışma sonucunda ultrasonik titreşim enerjisinin, hammadde parçacıklarının yüzey konformasyonunu değiştirmek için çok düşük olduğunu belirtilmiştir. Ultrasound ön işlem, lignin bozunması ve enzimatik sakarifikasyon oranları etkili bir şekilde geliştirilmiştir.

BÖLÜM IV

SONUÇLAR

Şeker pancarı, mısır koçanı ve şeker kamışı gibi tarımsal endüstriyel atıklar aynı zamanda lignoselülozik atık olup, ormancılık artıkları için de biyoyakıt potansiyelinin artırılması amacıyla fizikokimyasal veya kimyasal önışlem uygulanmaktadır. Seçilen önışlem, atık özelliklerinden dolayı çok önemlidir. Dahası, bazı çalışmalar endüstriyel uygulamalar için ilginç hale gelen AFEX önışlemi gibi kimyasal, biyokimyasal, biyolojik ve ileri uygulama bildirilmiştir.

Bu çalışmada, Box Behnke'in RSM yöntemi ile şeker dönüşümünü en üst düzeye çıkarmak için mısır koçanının lignoselülozik ve selülozik yapısını parçalamak için H_2SO_4 hidrolizi ve H_2SO_4 -ultrasoundun birlikte kullanıldığı önışlemler uygulanmıştır. Şekeri maksimize etmek ve şeker konsantrasyonunu arttırmak için faktörlerin optimizasyonu için sıcaklık, asit konsantrasyonu ve reaksiyon süresinin farklı faktörleri uygulanmıştır. Modele göre, H_2SO_4 hidrolizi uygulanan önışlemden 10,84 g/L'nin maksimum toplam şeker konsantrasyonu, % 1,67 asit konsantrasyonu, 100° C ve 180 dakika koşullarında elde edilebilir. Maksimum indirgenmiş şeker konsantrasyonu 5,5 g/L'ye %5 asit, 48.08 dakika ve 84.14 °C sıcaklık olan koşulda ulaşabilir.

Box Behnke'in RSM yöntemi ile şeker dönüşümünü en üst düzeye çıkarmak için mısır koçanının lignoselülozik ve selülozik yapısını parçalamak için H_2O_2 alkali hidrolizi ile ultrasoundun birlikte kullanıldığı önışlem uygulanmıştır. H_2SO_4 - ultrasound hidrolizi uygulanan önışlemden 99 KJ/kgDM US dozunda, % 3,62 asit oranı ve 29,97 dakikada 10,76 g/L maksimum toplam şeker konsantrasyonuna ulaşırken, 97.18 KJ/kgDM US dozu, % 3,23 asit ve 29.76 dakikada 2,97 g/L maksimum indirgen şeker derişimine sahip olmaktadır.

Şekeri maksimize etmek ve şeker konsantrasyonunu arttırmak için faktörlerin optimizasyonu için mesh, H_2O_2 konsantrasyonu ve reaksiyon süresinin farklı faktörleri uygulanmıştır. Modele göre, 1,74 g / L'nin maksimum toplam şeker konsantrasyonu, % 0,98 perkoksit, 0,22 mesh ve %1,92 katı oranının olduğu koşullarda ulaşılırken, 1,24 g/L maksimum indirgen şeker derişimine % 0,10 peroksit, 0,65 mesh ve % 2 katı

oranının olduğu koşulda ulaşılmıştır. Ultrasoundun peroksit önışlemine etkisinin belirlendiği bu modele göre, 5,72 g/L'nin maksimum toplam şeker konsantrasyonu, 66.33 Kj/kgDM US dozunda, %1 peroksit ve 6,73 dakika olduğu koşullarda ulaşılrken, 1,21 g/L maksimum indirgen şeker derişimine 22,93 Kj/kgDM US dozunda, % 0,10 peroksit ve 29,19 dakika olduğu koşulda ulaşılmıştır. Asit ve peroksit kullanılan yöntemlerle ultrasoundun birlikte kullanıldığı yöntemler karşılaştırıldığında asit ve peroksit kullanılan yöntemlerde yüksek zaman ve sıcaklık verilerinde yüksek toplam ve indirgen şeker ulaşılırken, ultrasound birlikte kullanılan önışlemlerde daha kısa zamanda yüksek verilere ulaşıldığı belirlenmiştir (Çizelge 4.1, Çizelge 4.2, Çizelge 4.3, Çizelge 4.4). Bu nedenle ultrasound uygulanan önışlemlerde kısa zamanda daha yüksek toplam ve indirgen şeker derişimine ulaşılmıştır.

Çizelge 4.1. H₂SO₄ ve H₂SO₄-US toplam şeker sonuç değerlendirmesi

Ön İşlem	Sıcaklık	Zaman (Dk)	Konsantrasyon %	Us Dozu Kj/Kgdm	Toplam Şeker (g/L)
H ₂ SO _{4(g/L)}	100°C	180 dk	% 3	-	13,13
H ₂ SO ₄ -US(g/L)	Oda sıcaklığı	30 dk	%3	100 kJ/kgDM	10,72

Çizelge 4.2. H₂O₂ ve H₂O₂-US toplam şeker sonuç değerlendirmesi

Ön İşlem	Mesh	Katı Oranı	Zaman (Dk)	Konsantrasyon %	Us Dozu Kj/Kgdm	Toplam Şeker (g/L)
H ₂ O _{2(g/L)}	0,38	% 1,98		% 0,15	-	1,70 g/L
H ₂ O ₂ -US(g/L)			5 dk	% 1	60 kJ/kgDM	5,70 g/L

Çizelge 4.3. H₂SO₄ ve H₂SO₄-US indirgen şeker sonuç değerlendirmesi

Ön İşlem	Sıcaklık	Zaman (Dk)	Konsantrasyon %	Us Dozu Kj/Kgdm	İndirgen Şeker (g/L)
H ₂ SO _{4(g/L)}	100°C	180	% 5	-	7,7 g/L
H ₂ SO ₄ -US(g/L)	Oda sıcaklığı	27,7	% 4,24	100 kJ/kgDM	3,16 g/L

Çizelge 4.4. H₂O₂ ve H₂O₂-US indirgen şeker sonuç değerlendirmesi

Ön İşlem	Mesh	Katı Oranı	Zaman (Dk)	Konsantrasyon %	Us Dozu Kj/Kgdm	İndirgen Şeker (g/L)
H ₂ O ₂ (g/L)	0,61	% 2		% 0,10	-	1,24 g/L
H ₂ O ₂ -US(g/L)			17,5	% 0,1	20 kJ/kgDM	1,11 g/L

KAYNAKLAR

Adıgüzel, A. O., “Lignoselülozik materyallerden biyoetanol üretimi için kullanılan ön-muamele ve hidroliz yöntemleri”. *SAU J. Sci.*, 17(3): p. 381-397, 2013.

Alvira, P., Tomás-Pejó E., Ballesteros M., Negro M.J., “Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A Review”. *Bioresource Technology*, 101(13): p. 4851-4861, 2010.

Badiesi, M., Asim N., Jahim J.M., Sopian K., “Comparison of Chemical Pretreatment Methods for Cellulosic Biomass”. *APCBEE Procedia*, 9: p. 170-174, 2014.

Balat, M., Balat, H., Öz, C., “Progress in bioethanol processing”, *Progress in Energy and Combustion Science*, 551-573, 2007.

Behera, S., Arora, R., Nandhagopal N., Kumar S., “Importance of chemical pretreatment for bioconversion of lignocellulosic biomass”. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 36: p. 91-106, 2014.

Behera, S., Mohanty R.C., Ray R.C.. “Ethanol production from mahula (*Madhuca latifolia* L.) flowers with immobilized cells of *Saccharomyces cerevisiae* in *Luffa cylindrica* L. sponge discs”. *Applied Energy*, 88(1): p. 212-215, 2011.

Bertheta M.A., Angellier-Coussya H., Machado D., Hilliou L., Staebler A., Vicente A., Gontard N., “Exploring the potentialities of using lignocellulosic fibres derived from three food by-products as constituents of biocomposites for food packaging”. *Industrial Crops and Products*, 69: p. 110-122, 2015.

Borrion, A.L., McManus M.C., Hammond G.P.. “Environmental life cycle assessment of bioethanol production from wheat straw”. *Biomass & Bioenergy*, 47: p. 9-19, 2012.

BP Statistical Review of World Energy What's new in renewables. *International Gas Engineering and Management*, 42(9): p. 25-25, 2002.

Chandra, R.P., Bura, R., Mabee, W. E., Berlin, A., Pan, X., Saddler, J. N. "Substrate pretreatment: The key to effective enzymatic hydrolysis of lignocellulosics?" *Biofuels*, 108: p. 67-93, 2007.

Chang, V.S., Holtzaple M.T.. "Fundamental factors affecting biomass enzymatic reactivity". *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 84-6: p. 5-37, 2000.

Deniz E., Yeşilören, G., İşçi N. Ö., "Türkiye'de Gıda Endüstrisi Kaynaklı Biyokütle ve Biyoyakıt Potansiyeli". *Gıda*, 40(1): p. 47-54, 2015.

Drapcho M.C., Nghim N.P., Walker T. "Biofuels Engineering Process Technology". *McGraw-Hill*, New York, 2008.

FAO, 2014. Food and Agriculture Organization of the United Nations Web Page, AQUASTAT database. <http://fao.org/nr/aquastat> [Erişim: 15 Agustus 2019].

Gizlenci, Ş., Acar M. Şahin, M. "Türkiye'de Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının (Biyodize, biyoetanol, Biyokütle) Projeksiyonu". *Tarım Makinaları Bilimi Dergisi*, 8(3): p. 337-344, 2012.

Goldemberg, J., "Ethanol for a sustainable energy future". *Science*, 315(5813): p. 808-810, 2007.

Gouveia, L. and Oliveira. A.C., "Microalgae as a raw material for biofuels production". *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 36(2): p. 269-274, 2009.

Guerrero, A.B., Ballesterosb, I. and M. Ballesteros. "Optimal conditions of acid-catalysed steam explosion pretreatment of banana lignocellulosic biomass for fermentable sugar production". *J. Chem Technol Biotechnol*, 92: p. 2351-2359, 2017.

Haque, M.A., Nath Barman D, Kang TH, Kim MK, Kim J, Kim H, Yun HD. "Effect of Dilute Alkali on Structural Features and Enzymatic Hydrolysis of Barley Straw (*Hordeum vulgare*) at Boiling Temperature with Low Residence Time". *Journal of Microbiology and Biotechnology*, 22(12): p. 1681-1691, 2012.

Harmsen, P.F.H, Huijgen, W, Bermudez, L, Bakker, R., "Literature Review of Physical and Chemical Pretreatment Processes for Lignocellulosic Biomass". *Biosynerg*, 10(013), 2010.

Isroi, R.M., Syamsiah S., Niklasson C., Cahyanto M.N., Ludquist K., Taherzadeh M.J., "Biological Pretreatment of Lignocelluloses with White-Rot Fungi and Its Applications: A Review". *Bioresources*, 6(4): p. 5224-5259, 2011.

Jovana R., Jelena D., Siniša D., Stevan P., "Bioethanol Production from Intermediate Products of Sugar Beet Processing with Different Types of *Saccharomyces Cerevisiae*". *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, 15(1): p. 13-16, 2009.

Karunanithy, C., Muthukumarappan K., "Influence of extruder and feedstock variables on torque requirement during pretreatment of different types of biomass - A response surface analysis". *Biosystems Engineering*, 109(1): p. 37-51, 2011a.

Karunanithy, C., Muthukumarappan. K., "Optimization of alkali soaking and extrusion pretreatment of prairie cord grass for maximum sugar recovery by enzymatic hydrolysis". *Biochemical Engineering Journal*, 54(2): p. 71-82, 2011b.

Kim, J.S., Lee Y.Y., Kim T.H., "A review on alkaline pretreatment technology for bioconversion of lignocellulosic biomass". *Bioresource Technology*, 199: p. 42-48, 2016.

Kuhar, S., Nair L.M., Kuhad R.C., "Pretreatment of lignocellulosic material with fungi capable of higher lignin degradation and lower carbohydrate degradation improves substrate acid hydrolysis and the eventual conversion to ethanol". *Canadian Journal of Microbiology*, 54(4): p. 305-313, 2008.

Mood S.H., Golfeshan A.H., Tabatabaei M., Jouzani G.J., HassanNajafi G., Gholami M., Ardjmand M, “Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment”. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 27: p. 77-93, 2013.

Mosier, N., Wyman, C., Dale, B., Elander, R., Lee, Y. Y., Holtzapple, M., Ladisch, M. et al., “Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass”. *Bioresource Technology*, 96(6): p. 673-686, 2005.

Parisi, F. “Advances in lignocellulosic hydrolysis and in the utilization of the hydrolysates”, *Advances in Biochemical Engineering* 38 53–87, 1989.

Radeva G., Valchev I., Petrin S., Valcheva E., Tsekova P. “Comparative Kinetic Analysis of Enzyme Hydrolysis of Steam-Exploded Wheat Straw”. *Cellulose Chemistry and Technology*, 46(1-2): p. 61-67, 2012.

Sanchez, C., “Lignocellulosic residues: Biodegradation and bioconversion by fungi”. *Biotechnology Advances*, 27(2): p. 185-194, 2009.

Saritha, M., A. Arora, Lata, “Biological Pretreatment of Lignocellulosic Substrates for Enhanced Delignification and Enzymatic Digestibility”. *Indian Journal of Microbiology*, 52(2): p. 122-130, 2012.

Singh R., Shukla A., Tiwari S., Srivastava M., “A review on delignification of lignocellulosic biomass for enhancement of ethanol production potential”. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 32: p. 713-728, 2014.

Singh, P., Suman, A., Tiwari, P., Arya, N., Gaur, A., Shrivastava, A. K., “Biological pretreatment of sugarcane trash for its conversion to fermentable sugars”. *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, 24(5): p. 667-673, 2008.

Sinha, P. Pandey A., “Improved hydrogen production by lab isolate: a novel organism for waste management and source of renewable energy”. *New Biotechnology*, 25: p. S273-S273, 2009.

Sun, Y. Cheng. YJ. “Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a Review”. *Bioresource Technology*, 83(1): p. 1-11, 2002.

Talebna, F., Karakashev D., Angelidaki I. “Production of bioethanol from wheat straw: An overview on pretreatment, hydrolysis and fermentation”. *Bioresource Technology*, 101(13): p. 4744-4753, 2010.

Toprak Mahsulleri Ofisi, “2018-Hububat Sektör Raporu”, 2018

Türkiye İstatistik Kurumu (TUIK), “Bitkisel üretim istatistikleri raporu”, 2018

Usal G., “Buğday Tarlası Atıklarından Alkali Hidroliz İle Fenolik Maddelerin Üretimi ve Üretim Koşullarının Optimizasyonu”, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi *Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı*, Tokat, 2014.

Üçgül. İ., Akgül G., “Biomass Technology”. *Journal of Yekarum*, 1(1): p. 3-11, 2010.

Wang, L., Littlewood J., Murphy R.J. “Environmental sustainability of bioethanol production from wheat straw in the UK”. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 28: p. 715-725, 2013.

Wong, A., Zhang, H., Kumar A. “Life cycle water footprint of hydrogenation-derived renewable diesel production from lignocellulosic biomass”. *Water Research*, 102: p. 330-345, 2016.

ÖZ GEÇMİŞ

Gözde Çetin 10.10.1992 yılında Ordu'nun Kabataş ilçesinde doğdu. İlk ve orta öğretimi 2004 yılında Ordu'da tamamladı, Lise eğitimimi 2009 yılında İstanbul'da tamamladı. 2010 yılında girdiği Niğde Ömer Halis Demir Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümünden Haziran 2014 yılında mezun oldu. 2012 yılında okul stajını İstanbul Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi Laboratuvarında su kirliliği çalışması üzerine yaptı, 2013 yılında Zeytinburnu Belediyesi temizlik işleri evsel atık toplama ve depolama işinde ve Ant Yapı İnşaat şirketinde çevre danışmanlığı ve proje koordinatörlüğü üzerine mesleki stajını tamamladı. 2014 yılında Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümünde Yüksek Lisans öğrenimine başladı. 2014 yılında Niğde Belediyesi Temizlik İşleri Müdürlüğü'nün belediye atıkları toplanması ve Katı Atık Düzenli Depolama Tesisinde Çevre Mühendisi olarak çalışmaya başladı. 2016 yılında Aksaray Belediyesi Temizlik İşleri Kent Temizliği ve Çöp Nakli Hizmet İşinde idari işler amiri olarak görev almaya başladı, aynı zamanda Aksaray İli Mahalli İdareler Hizmet Birliğine bağlı Katı Atık Düzenli Depolama Tesisinde Çevre Mühendisi olarak görev almaya devam etmektedir.

