



**T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KARBON İÇERİKLİ ATIKLARIN YENİ NESİL YAKIT ÜRETİMİNDE
KULLANIM POTANSİYELİNİN KEMOMETRİK METOTLARLA
ARAŞTIRILMASI**

Sezer GÖYCİNCİK

KİMYA ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

**HATAY
MART-2014**



T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KARBON İÇERİKLİ ATIKLARIN YENİ NESİL YAKIT ÜRETİMİNDE
KULLANIM POTANSİYELİNİN KEMOMETRİK METOTLARLA
ARAŞTIRILMASI**

Sezer GÖYCİNCİK

KİMYA ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

HATAY
MART-2014

17/03/2014

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını ve tez üzerinde Yükseköğretim Kurulu tarafından hiçbir değişiklik yapılamayacağı için tezin bilgisayar ekranında görüntülendiğinde asıl nüsha ile aynı olması sorumluluğunun tarafıma ait olduğunu beyan ederim.

Sezer GÖYCINCIK

ÖZET

KARBON İÇERİKLİ ATIKLARIN YENİ NESİL YAKIT ÜRETİMİNDE KULLANIM POTANSİYELİNİN KEMOMETRİK METOTLARLA ARAŞTIRILMASI

Hızlı nüfus artışı sonucu ülkemizde enerji ihtiyacı da artmıştır. Bu ihtiyaç enerji alanında yapılan çalışmalara bir ivme kazandırmıştır. Biyokütle, fosil yakıtlara göre bazı avantajlara sahip yenilenebilir bir enerji kaynağı olması bakımından önemlidir. Ancak, uygun hammadde bulunamayışı biyokütle enerjisi için bir sorun haline gelmiştir. Lignoselülozik atıklar yüksek karbohidrat içeriğiyle biyoetanol üretiminde hammadde olma potansiyeline sahiptir. Bu potansiyelin araştırılması için yapılan çalışmamızdaki karbon içerikli atıkların kullanımı üretim maliyetini de düşürecektir. Bu araştırmada incelenen atıklardan biyoetanol üretimi hem Türkiye’de hem de dünyada ilk defa gerçekleştirildiği için çok önemlidir.

Bu çalışmada hammadde olarak demlenmiş çay atığı (DÇA), nar çekirdeği atığı (NÇA), nar kabuğu atığı (NKA), uçucu yağı alınmış defne yaprağı atığı (DYA) ve sabit yağı alınmış defne küspesi atığı (DKA) kullanılmıştır. Öncelikle sakkarifikasyon optimizasyon işlemiyle enzimatik hidroliz koşullarının elde edilen indirgen şeker üzerindeki etkisi saptanmıştır. Sakkarifikasyon için optimum koşullar bulunmuştur. Optimum sakkarifikasyon koşullarında maksimum indirgen şeker üretimi yapılmıştır. Daha sonra fermantasyon optimizasyon işlemiyle fermantasyon koşullarının elde edilen etanol üzerindeki etkisi saptanmıştır. Fermantasyon için optimum koşullar bulunmuştur. Optimum fermantasyon koşullarında maksimum etanol üretimi yapılmıştır.

Sakkarifikasyon ve fermantasyon optimizasyon işlemleri Yüzey Yanıt Yöntemi (RSM) kullanılarak incelenmiştir. Üç faktörlü beş seviyeli merkezi kompozit tasarım kullanılmıştır. Sakkarifikasyon işlemi sonucunda elde edilen indirgen şeker miktarı UV-VIS spektrofotometresiyle belirlenmiştir. Fermantasyon işlemi sonucunda elde edilen etanol miktarı GC-MS ile belirlenmiştir. Yapılan optimizasyon işlemi sonucunda en yüksek indirgen şeker derişimi (43,36 g/L) 80 IU/g substrat Novozyme 188, 41 IU/g substrat Celluclast 1,5 L yüklemeinde ve 56°C’de DKA’dan elde edilmiştir. En yüksek etanol derişimi ise (19,09 g/L) maya miktarı 11,7 g/L, pH 5,61 ve 38°C’de yine DKA’dan elde edilmiştir.

2014, 145 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Lignoselülozik atık, biyoetanol, sakkarifikasyon, fermantasyon, merkezi kompozit tasarım

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE UTILIZATION POTENTIAL OF CARBON CONTAINING WASTES IN NEW GENERATION FUEL PRODUCTION BY THE CHEMOMETRIC METHODS

As a result of rapid population growth energy demand increased in our country. This demand accelerated the studies in the energy field. Biomass which has several advantages compared to fossil fuels is important as a renewable energy source. However, absence of suitable feedstock has become a problem for biomass energy. Lignocellulosic wastes with high carbohydrate content have the potential to be used as feedstock for bioethanol production. Utilization of carbon containing wastes in our study performed to investigate this potential will also reduce the cost of production. The production of bioethanol from the wastes which were investigated in this study is very important because it was carried out for the first time both in Turkey and in world.

In this study, spent tea waste (DCA), pomegranate seed waste (NCA), pomegranate peel waste (NCA), essential oil extracted laurel leaf waste (DYA) and fixed oil extracted laurel pulp waste (DKA) were used as feedstock. Primarily, the effect of enzymatic hydrolysis conditions on the reducing sugar was determined by saccharification optimization process. Optimum conditions for saccharification were found. Maximum reducing sugar production was carried out at the optimum saccharification conditions. Then, the effect of fermentation conditions on the ethanol was determined by fermentation optimization process. Optimum conditions for fermentation were found. Maximum ethanol production was carried out at the optimum fermentation conditions.

Saccharification and fermentation optimization processes were examined by using Response Surface Methodology (RSM). The 5-level-3-factor central composite design was used. Amount of the reducing sugar was obtained from the saccharification process was determined by UV-VIS spectrophotometer. Amount of the ethanol was obtained from the fermentation process was determined by GC-MS. As a result of the optimization process, the maximum concentration of reducing sugar (43.36 g / L), was obtained with 80 IU / g substrate Novozyme 188, 41 IU / g substrate Celluclast 1.5 L loads and at 56°C from DKA. The maximum concentration of ethanol (19.09 g / L) was obtained with amount of yeast 11.7 g / L, pH 5.61 and at 38°C from DKA also.

2014, 145 Pages

Keywords: Lignocellulosic waste, bioethanol, saccharification, fermentation, central composite design

TEŞEKKÜR

Bana bu çalışmayı yapma olanağını sağlayan, çalışmamı büyük bir ilgi ve titizlikle yöneten, yoğun çalışmasına rağmen bana zaman ayıran danışman hocam Doç. Dr. Yasin YÜCEL'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam sırasında bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen değerli hocalarım Doç. Dr. Yakup KAR'a ve Yrd. Doç. Dr. Zeki AYDIN'a bilimsel katkılarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Doktora eğitimim boyunca her an yanımda olduklarını hissettiğim değerli hocalarım Prof. Dr. Sermin ÖRNEKTEKİN'e, Prof. Dr. Şana SUNGUR'a ve Yrd. Doç. Dr. Yener TEKELİ'ye teşekkürü bir borç bilirim.

MARGEM'de GC-MS analizlerimi yapan sevgili arkadaşım Uzman Seher MISIRLIOĞLU'na, Uzman Muhammet DEMİREL'e ve bana destek olan çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Tez çalışmamın gerçekleşmesi için maddi destek sağlayan MKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na teşekkür ederim.

Her zaman olduğu gibi bu süreçte de beni yalnız bırakmayan ve bana güvenen sevgili aileme, akademik kariyerim boyunca benimle birlikte koşturan, yorulan ve hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan çok değerli eşim Tarık GÖYCINCIK'a, sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Bu çalışma sırasında zaman zaman ihmal etmek zorunda kaldığım akıllı kızıma ve verdiği enerjiden dolayı hayatımıza yeni giren minik oğluma da teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XII
1. GİRİŞ	1
1.1. Enerji Kaynakları ve Türkiye’deki Durum.....	2
1.1.1. Yenilenebilir Enerji Kaynakları	2
1.1.1.1. Güneş Enerjisi	3
1.1.1.2. Rüzgar Enerjisi.....	4
1.1.1.3. Jeotermal Enerji	5
1.1.1.4. Biyokütle Enerjisi.....	6
1.1.1.5. Hidrolik Enerji	7
1.1.1.6. Hidrojen Enerjisi	8
1.2. Biyokütle.....	9
1.2.1. Biyokütle Tanımı	9
1.2.2. Biyokütle Kaynakları	9
1.2.2.1. Bitkisel Atıklar	10
1.2.2.2. Hayvansal Atıklar.....	10
1.2.2.3. Şehir ve Endüstri Atıkları.....	10
1.3. Biyoetanol.....	11
1.3.1. Biyoetanol ve Benzinin Karşılaştırılması.....	12
1.3.2. Biyoetanolün Yakıt Olarak Kullanılması.....	14
1.3.3. Biyoetanol Üretiminde Kullanılan Hammaddeler	15
1.3.3.1. Sakkaroz İçeren Hammaddeler	15
1.3.3.2. Nişastalı Hammaddeler	16
1.3.3.3. Lignoselülozik Hammaddeler	16
1.3.4. Biyoetanol Üretim Prosesleri	18
1.3.4.1. Ön İşlemler.....	19
1.3.4.2. Hidroliz	22
1.3.4.3. Fermantasyon	26
1.3.4.4. Destilasyon	29
1.3.5. Saccharomyces cerevisiae	29
1.3.6. Türkiye’de ve Dünyada Biyoetanolün Önemi	30
1.4. Çay	31
1.5. Nar	33
1.6. Defne.....	36
1.7. Kemometri	38
1.7.1. Optimizasyon	39
1.7.2. Deneysel Tasarım.....	40
1.7.2.1. Merkezi Kompozit Tasarım	40
1.7.2.2. Tam Faktöriyel Tasarım	42

1.7.2.3. Fraksiyonel Faktöriyel Tasarım	42
1.7.2.4. Plackett-Burman Tasarımı	43
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	45
3. MATERYAL VE YÖNTEM	57
3.1. Materyal	57
3.1.1. Çalışmada Kullanılan Maddeler.....	57
3.1.1.1. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar	59
3.1.2. Çalışmada Kullanılan Cihazlar	60
3.2. Yöntem	61
3.2.1. Atık Numunelerinin Hazırlanması	61
3.2.2. Seyreltik Asit Ön İşlemi.....	64
3.2.3. Sakkarifikasyon.....	64
3.2.4. İndirgen Şeker Konsantrasyonunun Belirlenmesi.....	65
3.2.5. Fermantasyon	66
3.2.6. Etanol Konsantrasyonunun Belirlenmesi.....	66
3.2.7. Deneysel Tasarım.....	67
3.2.7.1. Numuneler İçin Plackett-Burman Tasarımı	67
3.2.8. Optimizasyon	69
3.2.8.1. Sakkarifikasyon Optimizasyon	69
3.2.8.2. Fermantasyon Optimizasyon.....	72
3.2.9. Optimum Koşullarda Şeker Üretimi	75
3.2.10. Optimum Koşullarda Etanol Üretimi	75
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	77
4.1. Deneysel Tasarım Sonuçları	77
4.1.1. DÇA Sakkarifikasyonu İçin Plackett-Burman Tasarımı Sonuçları	77
4.1.2. DÇA Fermantasyonu İçin Plackett-Burman Tasarımı Sonuçları.....	78
4.2. Optimizasyon Sonuçları.....	78
4.2.1. Sakkarifikasyon Optimizasyon Sonuçları	78
4.2.1.1. DÇA Sakkarifikasyon Optimizasyon Sonuçları.....	78
4.2.1.2. NÇA Sakkarifikasyon Optimizasyon Sonuçları.....	80
4.2.1.3. NKA Sakkarifikasyon Optimizasyon Sonuçları	82
4.2.1.4. DYA Sakkarifikasyon Optimizasyon Sonuçları	84
4.2.1.5. DKA Sakkarifikasyon Optimizasyon Sonuçları	86
4.2.2. Fermantasyon Optimizasyon Sonuçları	90
4.2.2.1. DÇA Fermantasyon Optimizasyon Sonuçları.....	90
4.2.2.2. NÇA Fermantasyon Optimizasyon Sonuçları.....	91
4.2.2.3. NKA Fermantasyon Optimizasyon Sonuçları.....	93
4.2.2.4. DYA Fermantasyon Optimizasyon Sonuçları.....	95
4.2.2.5. DKA Fermantasyon Optimizasyon Sonuçları.....	97
4.3. ANOVA Analizi ve Yüzey Yanıt Analizi Sonuçları	100
4.3.1. Sakkarifikasyon ANOVA Analizi ve Yüzey Yanıt Analizi Sonuçları	100
4.3.1.1. DÇA Sakkarifikasyon ANOVA Analizi ve Yüzey Yanıt Analizi Sonuçları.....	100
4.3.1.2. NÇA Sakkarifikasyon ANOVA Analizi ve Yüzey Yanıt Analizi Sonuçları.....	102
4.3.1.3. NKA Sakkarifikasyon ANOVA Analizi ve Yüzey Yanıt Analizi Sonuçları.....	104
4.3.1.4. DYA Sakkarifikasyon ANOVA Analizi ve Yüzey Yanıt	

Analizi Sonuçları	106
4.3.1.5. DKA Sakkarifikasyon ANOVA Analizi ve Yüzey Yanıt	
Analizi Sonuçları	108
4.3.2. Fermantasyon ANOVA Analizi ve Yüzey Yanıt Analizi Sonuçları	110
4.3.2.1. DÇA Fermantasyon ANOVA Analizi ve Yüzey Yanıt	
Analizi Sonuçları	110
4.3.2.2. NÇA Fermantasyon ANOVA Analizi ve Yüzey Yanıt	
Analizi Sonuçları	112
4.3.2.3. NKA Fermantasyon ANOVA Analizi ve Yüzey Yanıt	
Analizi Sonuçları	114
4.3.2.4. DYA Fermantasyon ANOVA Analizi ve Yüzey Yanıt	
Analizi Sonuçları	116
4.3.2.5. DKA Fermantasyon ANOVA Analizi ve Yüzey Yanıt	
Analizi Sonuçları	118
4.4. Optimum Koşullarda Şeker Üretimi Sonuçları	120
4.5. Optimum Koşullarda Etanol Üretimi Sonuçları	121
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	126
KAYNAKLAR	130
ÖZGEÇMİŞ	138
EKLER	139
EK 1	140
EK 2	143

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Bazı yenilenebilir enerji kaynakları	2
Çizelge 1.2. Biyoetanol ve benzinin bazı özelliklerinin karşılaştırılması.....	13
Çizelge 1.3. Plackett-Burman tasarımı için üreticiler	43
Çizelge 1.4. 11 faktör için Plackett Burman tasarımı	44
Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler	59
Çizelge 3.1. (Devam) Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler	60
Çizelge 3.2. Çalışmada kullanılan cihazlar	60
Çizelge 3.2. (Devam) Çalışmada kullanılan cihazlar.....	61
Çizelge 3.3. 7 Faktörlü Plackett-Burman tasarımı	68
Çizelge 3.4. Numunelerin sakkarifikasyonunda kullanılan Plackett-Burman tasarımı için incelenen faktörler ve seviyeleri.....	68
Çizelge 3.5. Numunelerin fermantasyonunda kullanılan Plackett-Burman tasarımı için incelenen faktörler ve seviyeleri.....	68
Çizelge 3.5. (Devam) Numunelerin fermantasyonunda kullanılan Plackett- Burman tasarımı için incelenen faktörler ve seviyeleri.....	69
Çizelge 3.6. DÇA sakkarifikasyon optimizasyonunda kullanılan faktörler ve seviyeleri.....	69
Çizelge 3.7. Bütün atıkların sakkarifikasyon optimizasyonunda kullanılan kodlu veriler	69
Çizelge 3.7. (Devam) Bütün atıkların sakkarifikasyon optimizasyonunda kullanılan kodlu veriler	70
Çizelge 3.8. DÇA sakkarifikasyon optimizasyonunda kullanılan deneysel dizayn tablosu.....	70
Çizelge 3.8. (Devam) DÇA sakkarifikasyon optimizasyonunda kullanılan deneysel dizayn tablosu	71
Çizelge 3.9. NÇA, NKA, DYA ve DKA'nın sakkarifikasyon optimizasyon işlemi için kullanılan faktörler ve seviyeleri	71
Çizelge 3.10. NÇA, NKA, DYA ve DKA'nın sakkarifikasyon optimizasyonunda kullanılan deneysel dizayn tablosu.....	71
Çizelge 3.10. (Devam) NÇA, NKA, DYA ve DKA'nın sakkarifikasyon optimizasyonunda kullanılan deneysel dizayn tablosu..	72
Çizelge 3.11. DÇA fermantasyon optimizasyonunda kullanılan faktörler ve seviyeleri.....	72
Çizelge 3.12. Bütün atıkların fermantasyon optimizasyonunda kullanılan kodlu veriler.....	73
Çizelge 3.13. DÇA fermantasyon optimizasyonunda kullanılan deneysel dizayn tablosu.....	73
Çizelge 3.13. (Devam) DÇA fermantasyon optimizasyonunda kullanılan deneysel dizayn tablosu	74
Çizelge 3.14. NÇA, NKA, DYA ve DKA'nın fermantasyon optimizasyon işlemi için kullanılan faktörler ve seviyeleri	74
Çizelge 3.15. NÇA, NKA, DYA ve DKA'nın fermantasyon optimizasyonunda kullanılan deneysel dizayn tablosu.....	75
Çizelge 4.1. DÇA enzimatik sakkarifikasyon için Plackett-Burman tasarımı sonuçları.	77
Çizelge 4.2. DÇA'dan etanol üretimi için Plackett-Burman tasarımı sonuçları	78

Çizelge 4.3. DÇA enzimatik sakkarifikasyon için merkezi kompozit dizayn sonuçları.	79
Çizelge 4.4. NÇA enzimatik sakkarifikasyon için merkezi kompozit dizayn sonuçları.	80
Çizelge 4.4. (Devam) NÇA enzimatik sakkarifikasyon için merkezi kompozit dizayn sonuçları	81
Çizelge 4.5. NKA enzimatik sakkarifikasyon için merkezi kompozit dizayn sonuçları	82
Çizelge 4.5. (Devam) NKA enzimatik sakkarifikasyon için merkezi kompozit dizayn sonuçları	83
Çizelge 4.6. DYA enzimatik sakkarifikasyon için merkezi kompozit dizayn sonuçları	84
Çizelge 4.6. (Devam) DYA enzimatik sakkarifikasyon için merkezi kompozit dizayn sonuçları	85
Çizelge 4.7. DKA enzimatik sakkarifikasyon için merkezi kompozit dizayn sonuçları	86
Çizelge 4.7. (Devam) DKA enzimatik sakkarifikasyon için merkezi kompozit dizayn sonuçları	87
Çizelge 4.8. Bütün atıkların sakkarifikasyonu için bulunan optimum koşullar	89
Çizelge 4.9. Bütün atıkların sakkarifikasyon optimizasyonunda kullanılan model denklemleri	89
Çizelge 4.10. DÇA etanol fermantasyonu için merkezi kompozit dizayn sonuçları	90
Çizelge 4.11. NÇA etanol fermantasyonu için merkezi kompozit dizayn sonuçları	92
Çizelge 4.12. NKA etanol fermantasyonu için merkezi kompozit dizayn sonuçları	93
Çizelge 4.12. (Devam) NKA etanol fermantasyonu için merkezi kompozit dizayn sonuçları	94
Çizelge 4.13. DYA etanol fermantasyonu için merkezi kompozit dizayn sonuçları	95
Çizelge 4.13. (Devam) DYA etanol fermantasyonu için merkezi kompozit dizayn sonuçları	96
Çizelge 4.14. DKA etanol fermantasyonu için merkezi kompozit dizayn sonuçları	97
Çizelge 4.14. (Devam) DKA etanol fermantasyonu için merkezi kompozit dizayn sonuçları	98
Çizelge 4.15. Bütün atıkların fermantasyonu için bulunan optimum koşullar	99
Çizelge 4.16. Bütün atıkların fermantasyon optimizasyonunda kullanılan model denklemleri	100
Çizelge 4.17. DÇA enzimatik sakkarifikasyonun optimizasyonu için kuadratik polinom modelinin varyans analizi (ANOVA)	100
Çizelge 4.17. (Devam) DÇA enzimatik sakkarifikasyonun optimizasyonu için kuadratik polinom modelinin varyans analizi (ANOVA)	101
Çizelge 4.18. NÇA enzimatik sakkarifikasyonun optimizasyonu için kuadratik polinom modelinin varyans analizi (ANOVA)	102
Çizelge 4.19. NKA enzimatik sakkarifikasyonun optimizasyonu için kuadratik polinom modelinin varyans analizi (ANOVA)	105
Çizelge 4.20. DYA enzimatik sakkarifikasyonun optimizasyonu için kuadratik polinom modelinin varyans analizi (ANOVA)	106
Çizelge 4.20. (Devam) DYA enzimatik sakkarifikasyonun optimizasyonu için kuadratik polinom modelinin varyans analizi (ANOVA)	107
Çizelge 4.21. DKA enzimatik sakkarifikasyonun optimizasyonu için kuadratik polinom modelinin varyans analizi (ANOVA)	109
Çizelge 4.22. DÇA etanol fermantasyonunun optimizasyonu için kuadratik polinom modelinin varyans analizi (ANOVA)	111
Çizelge 4.23. NÇA etanol fermantasyonunun optimizasyonu için kuadratik polinom modelinin varyans analizi (ANOVA)	113

Çizelge 4.24. NKA etanol fermantasyonunun optimizasyonu için kuadratik polinom modelinin varyans analizi (ANOVA)	115
Çizelge 4.25. DYA etanol fermantasyonunun optimizasyonu için kuadratik polinom modelinin varyans analizi (ANOVA)	117
Çizelge 4.26. DKA etanol fermantasyonunun optimizasyonu için kuadratik polinom modelinin varyans analizi (ANOVA)	119
Çizelge 4.27. Bütün atıklar için elde edilen maksimum indirgen şeker konsantrasyonları.....	121
Çizelge 4.28. Bütün atıklar için elde edilen maksimum etanol konsantrasyonları	121
Çizelge 4.29. Bu çalışmadan ve farklı kaynaklardan elde edilen etanol miktarları.....	122

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Bazı karbohidratların yapı formülleri	17
Şekil 1.2. <i>Saccharomyces cerevisiae</i> 'nin mikroskopik görüntüleri	29
Şekil 1.3. Çay bitkisi	33
Şekil 1.4. Nar meyvesinin genel görünümü	33
Şekil 1.5. Defne ağacı	36
Şekil 1.6. Merkezi kompozit tasarım noktaları	41
Şekil 1.7. Merkezi kompozit tasarım şeması	41
Şekil 3.1. Kurutulmuş DÇA	57
Şekil 3.2. Kurutulmuş DYA	58
Şekil 3.3. Kurutulmuş NÇA	58
Şekil 3.4. Kurutulmuş NKA	59
Şekil 3.5. Kurutulmuş DKA	59
Şekil 3.6. Çalkalamalı inkübatör	61
Şekil 3.7. Öğütülmüş DÇA	62
Şekil 3.8. Öğütülmüş DYA	62
Şekil 3.9. Öğütülmüş NÇA	63
Şekil 3.10. Öğütülmüş NKA	63
Şekil 3.11. Öğütülmüş DKA	64
Şekil 3.12. İndirgen şeker analizinde kullanılan kalibrasyon grafiği	66
Şekil 3.13. Etanol konsantrasyonunun belirlenmesinde kullanılan kalibrasyon grafiği	67
Şekil 3.14. Atıktan biyoetanol üretim prosesi	76
Şekil 4.1. DÇA için deneysel indirgen şeker konsantrasyonuna karşı tahmini indirgen şeker konsantrasyonu	80
Şekil 4.2. NÇA için deneysel indirgen şeker konsantrasyonuna karşı tahmini indirgen şeker konsantrasyonu	82
Şekil 4.3. NKA için deneysel indirgen şeker konsantrasyonuna karşı tahmini indirgen şeker konsantrasyonu	84
Şekil 4.4. DYA için deneysel indirgen şeker konsantrasyonuna karşı tahmini indirgen şeker konsantrasyonu	86
Şekil 4.5. DKA için deneysel indirgen şeker konsantrasyonuna karşı tahmini indirgen şeker konsantrasyonu	88
Şekil 4.6. DÇA için deneysel etanol konsantrasyonuna karşı tahmini etanol konsantrasyonu	91
Şekil 4.7. NÇA için deneysel etanol konsantrasyonuna karşı tahmini etanol konsantrasyonu	93
Şekil 4.8. NKA için deneysel etanol konsantrasyonuna karşı tahmini etanol konsantrasyonu	95
Şekil 4.9. DYA için deneysel etanol konsantrasyonuna karşı tahmini etanol konsantrasyonu	97

Şekil 4.10. DKA için deneysel etanol konsantrasyonuna karşı tahmini etanol konsantrasyonu	99
Şekil 4.11. DÇA örneğinde Novozyme 188 miktarı ile Celluclast 1,5L miktarı ve karşılıklı etkileşimlerinin indirgen şeker konsantrasyonuna etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği	102
Şekil 4.12. NÇA örneğinde Novozyme 188 miktarı ile sıcaklık ve karşılıklı etkileşimlerinin indirgen şeker konsantrasyonuna etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği	104
Şekil 4.13. NKA örneğinde Novozyme 188 miktarı ile sıcaklık ve karşılıklı etkileşimlerinin indirgen şeker konsantrasyonuna etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği	106
Şekil 4.14. DYA örneğinde Novozyme 188 miktarı ile sıcaklık ve karşılıklı etkileşimlerinin indirgen şeker konsantrasyonuna etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği	108
Şekil 4.15. DKA örneğinde Celluclast 1,5L miktarı ile sıcaklık ve karşılıklı etkileşimlerinin indirgen şeker konsantrasyonuna etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği	110
Şekil 4.16. DÇA örneğinde maya miktarı ile sıcaklık ve karşılıklı etkileşimlerinin etanol konsantrasyonuna etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği.....	112
Şekil 4.17. NÇA örneğinde maya miktarı ile sıcaklık ve karşılıklı etkileşimlerinin etanol konsantrasyonuna etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği.....	114
Şekil 4.18. NKA örneğinde maya miktarı ile sıcaklık ve karşılıklı etkileşimlerinin etanol konsantrasyonuna etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği.....	116
Şekil 4.19. DYA örneğinde maya miktarı ile pH ve karşılıklı etkileşimlerinin etanol konsantrasyonuna etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği.....	118
Şekil 4.20. DKA örneğinde maya miktarı ile pH ve karşılıklı etkileşimlerinin etanol konsantrasyonuna etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği.....	120
Şekil 4.21. DÇA için zamana karşı azalan indirgen şeker ve artan etanol konsantrasyonu.....	123
Şekil 4.22. NÇA için zamana karşı azalan indirgen şeker ve artan etanol konsantrasyonu.....	123
Şekil 4.23. NKA için zamana karşı azalan indirgen şeker ve artan etanol konsantrasyonu.....	124
Şekil 4.24. DYA için zamana karşı azalan indirgen şeker ve artan etanol konsantrasyonu.....	124
Şekil 4.25. DKA için zamana karşı azalan indirgen şeker ve artan etanol konsantrasyonu.....	125

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

DNS	: 3,5-Dinitrosalisilik Asit
g	: Gram
h	: Saat
HY	: Hava/Yakıt Oranı
IU	: İnternasyonal Ünite (Uluslararası enzim aktivite birimi)
L	: Litre
MON	: Motor Oktan Sayısı
RON	: Araştırma Oktan Sayısı
UV-VIS	: Ultraviyole- Görünür Bölge Spektrofotometresi

KISALTMALAR

AFEX	: Amonyakla İşlem Görmüş Liflerin Soğuk Buharla Patlatılması
AID	: Alt Isıl Değeri
ANOVA	: Varyans Analizi
BBD	: Box-Behnken Tasarımı
CCD	: Merkezi Kompozit Dizayn
DÇA	: Demlenmiş Çay Atığı
DKA	: Sabit Yağı Alınmış Defne Küspesi Atığı
DYA	: Uçucu Yağı Alınmış Defne Yaprığı Atığı
GC-MS	: Gaz Kromatografisi- Kütle Spektrometresi
KLNA	: Konjuge Linolenik Asit
MSW	: Belediye Katı Atığı
MTEP	: Milyon Ton Eşdeğer Petrol
NÇA	: Nar Çekirdeği Atığı
NKA	: Nar Kabuğu Atığı
PB	: Plackett–Burman Tasarımı
PPF	: Palm Preslenmiş Fiber
RSM	: Yüzey Yanıt Yöntemi
SSF	: Eşzamanlı Sakkarifikasyon ve Fermantasyon
TEP	: Ton Eşdeğer Petrol
TSE	: Türk Standartları Enstitüsü

1. GİRİŞ

Dünyadaki nüfus artışı ve gelişen teknolojiyle beraber enerjiye olan gereksinim günden güne artmaktadır. Bu durum yeni enerji kaynakları bulma ihtiyacını ortaya çıkarmıştır. Bu anlamda mevcut enerji kaynaklarına ek olarak son yıllarda biyokütle enerjisi üretimi ile bu soruna alternatif çözümler aranmıştır. Biyokütle enerjisi çevre ile dost sürdürülebilir enerji üretimini ve çevre yönetimini sağlayan, kalkınmayı hedefleyen özellikleri ile tüm dünyada geniş bir uygulama alanı bulmuştur. Bu sebeple Türkiye’de de biyokütlenin enerji üretiminde değerlendirilmesi konusu önem kazanmıştır.

Enerji tüketimi ülkelerin gelişmişlik düzeylerinin bir göstergesi, bireylerin rahat yaşam sürmeleri için vazgeçilmezdir. Gelişen teknoloji ve artan nüfusla birlikte enerji tüketimindeki artış enerjiyi tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de önemli bir problem olarak karşımıza çıkarmaktadır.

Enerji probleminin odağında sürdürülebilir bir gelecek endişesi yer almaktadır. Dünya enerji ihtiyacının karşılanmasında geçmişten bugüne kadar yoğun bir kullanım alanına sahip olan petrol, kömür ve doğalgaz gibi fosil enerji kaynaklarının yakın bir gelecekte insanoğlunun ihtiyaçlarını karşılayamaz duruma geleceği ve buna bağlı olarak da bir enerji darboğazının yaşanacağı konusunda tüm dünyada bir görüş birliği söz konusudur. Sözü edilen darboğazın yaşanmaması için yenilenemeyen kaynaklarla birlikte yenilenebilir enerji kaynaklarının da belirlenerek kullanıma sunulması gerekmektedir. Fosil yakıt kaynaklarının hızla tükeniyor olması ve tükenirken de doğal yaşam ve çevreye onarılmaz zararlar vermesi, gelecek nesillerin yaşamlarını tehdit etmektedir. Bu nedenle, yenilenebilir enerji kaynaklarından yararlanma yönündeki çalışmalar son yıllarda daha da büyük önem kazanmıştır. Biyolojik kökenli kaynaklar, insanlığın ilk dönemlerinden bugüne kadar enerji üretimi amacıyla kullanılan yenilenebilir kaynakların başında gelmektedir. Enerji amacıyla kullanılan biyolojik kaynakların en önemlisi ise orman ekosistemi içerisinde yer alan odunsu materyallerdir. Ağaç gövdelerinden elde edilen yakacak (tomruk, direk, sanayi odunu vb.) niteliğindeki ürünlerden geriye kalan gövde parçaları ile kabuk, kök, dal ve yaprakların enerji elde edilmesinde kullanılması, günümüzde oldukça önem kazanmıştır (Karayılmazlar ve ark., 2011).

Son yıllarda hızlı sanayileşme, nüfus artışı, kentleşme ve yaşam standartlarının yükselmesi gibi etkenler enerji tüketimini artırırken, enerji kaynaklarının hızla

tükenmesine yol açmıştır. Dünyada enerji tüketim miktarı son 100 yılda yaklaşık olarak 17 kat artmıştır. Bütün bunların sonucu olarak, enerji açığını karşılamak için dünyada biyokütle çalışmalarına büyük hız verilmiştir. Bu büyük potansiyelin yanı sıra biyokütlenin ekonomik ve çevresel açıdan olumlu özellikleri de göz önüne alındığında, biyoenerji konusuna ilgi giderek artmaktadır. Biyokütle, dünyada dördüncü en büyük enerji kaynağını oluşturması yönüyle önemli bir enerji kaynağı konumundadır. Birçok gelişmiş ülke biyoenerjiyi geleceğin temel enerji kaynağı olarak görmektedir (Karayılmazlar ve ark., 2011).

Lignoselülozik atıklar yüksek karbohidrat içeriğiyle etanol üretiminde hammadde olma potansiyeline sahiptir. Bu atıkların etanol fermantasyonunda hammadde olarak kullanımı üretim maliyetini de önemli ölçüde düşürmeye yarayacaktır. Bu çalışmada öncelikle, demlenmiş çay, nar kabuğu ve nar çekirdeği, uçucu yağı çıkarılmış defne yaprağı ve sabit yağı çıkarılmış defne küspesi karbon içerikli atık olarak incelenmiştir. Bu atıkların biyoetanol üretiminde kullanım potansiyelleri ise kemometrik metotlarla araştırılmıştır. Araştırma sonuçlarının da bu konuda yapılacak benzer çalışmalara ışık tutacağı düşünülmektedir.

1.1. Enerji Kaynakları ve Türkiye’deki Durum

1.1.1. Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Gücünü güneşten alan ve hiç tükenmeyeceği düşünülen ve çevreye zarar vermeyen enerji kaynakları yenilenebilir enerji kaynaklarıdır.

Çizelge 1.1. Bazı yenilenebilir enerji kaynakları

Yenilenebilir Enerji Kaynağı	Kaynak veya Yakıtı
Hidroelektrik enerjisi	Nehirler
Rüzgâr enerjisi	Rüzgârlar
Jeotermal enerjisi	Yeraltı suları
Güneş enerjisi	Güneş
Biyokütle enerjisi	Biyolojik atıklar
Dalga enerjisi	Okyanus ve denizler
Hidrojen enerjisi	Su ve hidroksitler

1.1.1.1. Güneş Enerjisi

Güneş diğer yenilenebilir enerji kaynaklarının da temelini oluşturur. Dünyadaki hayatın temel enerji kaynağı da güneştir. Güneş pilleri ışık enerjisini soğurarak elektrik enerjisine dönüştürür. Uzaya fırlatılan uydular ihtiyaç duydukları elektrik enerjisini güneş panellerindeki güneş pillerinden oluşturur. Güneş'in Dünya'ya gönderdiği bir günlük enerji, tüm insanlığın bir gün boyunca ihtiyaç duyacağı enerjinin neredeyse on bin katıdır. Coğrafi konumu nedeniyle sahip olduğu güneş enerjisi potansiyeli yüksek olan Türkiye'nin ortalama yıllık toplam güneşlenme süresi 2640 saat (günlük toplam 7,2 saat), ortalama toplam ışıyım şiddeti 1311 kWh/m²-yıl (günlük toplam 3,6 kWh/m²) olduğu tespit edilmiştir. Güneş Enerjisi potansiyeli 380 milyar kWh/yıl olarak hesaplanmıştır (Anonim, 2010a).

Güneş enerjisi teknolojileri yöntem, malzeme ve teknolojik düzey açısından çok çeşitlilik göstermekle birlikte iki ana gruba ayrılabilir:

Isıl Güneş Teknolojileri ve Odaklanmış Güneş Enerjisi (CSP): Güneş enerjisinden ısı elde edilen bu sistemlerde, ısı doğrudan kullanılabilceği gibi elektrik üretiminde de kullanılabilir.

Güneş Pilleri: Fotovoltaik piller de denen yarıiletken malzemeler güneş ışığını doğrudan elektriğe çevirirler.

Güneş pilleri için en önemli dezavantaj, halen ticari olan silisyum kristali ve ince film teknolojisiyle üretimlerinin olağanüstü yüksek maliyetler oluşturmalarıdır.

Türkiye'de güneş pili kullanımının, maliyetlerin düşmesi ve verimliliğin artması sonucunda güneş pili üretimine bağlı olarak artması beklenmektedir. Ayrıca, Türkiye Güneş Enerjisi Potansiyel Atlası ve CSP teknolojisi ile 380 milyar kWh/yıl enerji üretilebileceği hesaplanmıştır (Anonim, 2010a).

Ülkemizde kurulu olan güneş kolektörü miktarı yaklaşık 12 milyon m² ve güneş enerjisi potansiyeli 76 TEP olup, yıllık üretim hacmi 750000 m²'dir ve bu üretimin bir miktarı da ihraç edilmektedir. Bu kullanım miktarı, kişi başına 0,15 m² güneş kolektörü kullanıldığı anlamına gelmektedir. Güneş enerjisinden ısı enerjisi yıllık üretimi 420.000 TEP civarındadır. Bu haliyle ülkemiz dünyada kayda değer bir güneş kolektörü üreticisi ve kullanıcısı durumundadır. Ülkemizde çoğu kamu kuruluşlarında olmak üzere küçük güçlerin karşılanması ve araştırma amaçlı kullanılan güneş pili kurulu gücü 1 MW' a ulaşmıştır (Anonim, 2010a).

Güneş enerjisi ve hidrojen enerjisi alanında yapılan çalışmalar savunma sanayimiz ve askeri amaçlarla kullanım dâhil olmak üzere ülkemizin enerji geleceği açısından büyük bir öneme sahiptir.

1.1.1.2. Rüzgâr Enerjisi

Rüzgâr enerjisi, ısıları farklı olan hava kütlelerinin yer değiştirmesiyle oluşur. Güneşten yeryüzüne ulaşan enerjinin % 1-2'si rüzgâr enerjisine dönüşmektedir. (Anonim, 2010a).

Rüzgâr türbinleri, yenilenebilir nitelikte olan hava akımını elektrik enerjisine dönüştürmektedir.

Rüzgâr türbinlerinin çalışması çevreye zararlı gaz emisyonuna neden olmadığından enerji geleceğimizde ve iklim değişikliğini önlemede büyük bir role sahiptir.

Geleneksel güç santrallerinin aksine, enerji güvenliği açısından yakıt maliyetlerini ve uzun dönemli yakıt fiyatı risklerini eleyen ve ekonomik, politik ve tedarik riskleri açısından diğer ülkelere bağımlılığı azaltan yerli ve her zaman kullanılabilir bir kaynaktır.

Ancak rüzgâr türbinlerinin büyük alan kaplaması, gürültü kirliliği oluşturması ve üretilen elektriğin kalite sorunları gibi bazı dezavantajları bulunmaktadır.

Günümüzde dünyadaki toplam rüzgâr enerjisi kurulu gücü 40301 MW'tır. Bunun üçte biri Almanya'da bulunmaktadır. 2020 yılında 1,245 GW dünya rüzgâr gücü hedefine ulaşmak için gereken yatırım miktarı 692 milyar Euro'dur. Rüzgâr türbinlerinde küresel piyasa 2020 yılına kadar şimdiki 8 milyar Euro'dan 80 milyar Euro yıllık iş hacmine çıkacaktır. Toplam potansiyeli en az 48000 MW olan, yıllık ortalaması 7,5 m/s 'nin üzerindeki bölgelerde günümüz fiyatlarıyla ekonomik olabilecek yatırımlar yapmak mümkündür (Anonim, 2010a).

2007 yılında gerçekleştirilmiş olan Türkiye Rüzgâr Enerjisi Potansiyel Atlası (REPA) ile ülkemizde yıllık rüzgâr hızı 8,5 m/s ve üzerinde olan bölgelerde en az 5000 MW, 7,0 m/s'nin üzerindeki bölgelerde ise en az 48000 MW büyüklüğünde rüzgâr enerjisi potansiyeli bulunduğu tespit edilmiştir (Anonim, 2010a).

2004 yılı itibariyle sadece 18 MW düzeyinde olan rüzgâr enerjisi kurulu gücünün artırılmasında aşama kaydedilmiştir. 2009 yılı sonu itibariyle rüzgâr kurulu gücümüz 802,8 MW düzeyine ulaşmıştır. Yenilenebilir Enerji Kanununun yürürlüğe girmesinden

sonra 3363 MW kurulu gücünde 93 adet yeni rüzgar projesine lisans verilmiştir. Bu projelerden yaklaşık 1100 MW kurulu gücünde santrallerin yapımı devam etmektedir (Anonim, 2010a).

1.1.1.3. Jeotermal Enerji

Jeotermal enerji yerin derinliklerindeki kayalar içinde birikmiş olan ısının akışkanlarca taşınarak rezervuarlarda depolanması ile oluşmuş sıcak su, buhar ve kuru buhar ile kızgın kuru kayalardan yapay yollarla elde edilen ısı enerjisidir. Jeotermal kaynaklar yoğun olarak aktif kırık sistemleri ile volkanik ve magmatik birimlerin etrafında oluşmaktadır.

Jeotermal enerjiye dayalı modern jeotermal elektrik santrallerinde CO₂, NO_x, SO_x gazlarının salınımı çok düşük olduğundan temiz bir enerji kaynağı olarak değerlendirilmektedir (Anonim, 2010a).

Jeotermal enerji, jeotermal kaynaklardan doğrudan veya dolaylı her türlü faydalanmayı kapsamaktadır. Düşük (20-70°C) sıcaklıklı sahalar başta ısıtmacılık olmak üzere, endüstride, kimyasal madde üretiminde kullanılmaktadır. Orta sıcaklıklı (70-150°C) ve yüksek sıcaklıklı (150°C'den yüksek) sahalar ise elektrik üretiminin yanı sıra reenjeksiyon koşullarına bağlı olarak entegre şekilde ısıtma uygulamalarında da kullanılabilir.

Dünyada jeotermal enerji kurulu gücü 9700 MW, yıllık üretim 80 milyar kWh olup, jeotermal enerjiden elektrik üretiminde ilk 5 ülke; ABD, Filipinler, Meksika, Endonezya ve İtalya şeklindedir. Elektrik dışı kullanım ise 33000 MW'tır. Dünya'da jeotermal ısı ve kaplıca uygulamalarındaki ilk 5 ülke ise Çin, Japonya, ABD, İzlanda ve Türkiye'dir (Anonim, 2010a).

Türkiye, Alp-Himalaya kuşağı üzerinde yer aldığından oldukça yüksek jeotermal potansiyele sahip olan bir ülkedir. Ülkemizin jeotermal potansiyeli 31500 MW'tır. Ülkemizde potansiyel oluşturan alanlar Batı Anadolu'da (% 77,9) yoğunlaşmıştır. Bu güne kadar potansiyelin % 13'ü (4000 MW) MTA tarafından kullanıma hazır hale getirilmiştir (Anonim, 2010a).

Türkiye'deki jeotermal alanların % 55'i ısıtma uygulamalarına uygundur. Ülkemizde, jeotermal enerji kullanılarak 1200 dönüm sera ısıtması yapılmakta ve 15 yerleşim biriminde 100000 konut jeotermal enerji ile ısıtılmaktadır. Jeotermal enerji arama çalışmaları son yıllarda canlandırılmış, 2003 yılından itibaren MTA Genel

Müdürlüğü tarafından yapılan arama çalışmaları sonucu 840 MW jeotermal enerji kaynağı tespit edilmiştir (Anonim, 2010a).

Jeotermal enerji potansiyelimizin 1500 MW'lık bölümünün, elektrik enerjisi üretimi için uygun olduğu değerlendirilmekte olup kesinleşen veri şu an için 600 MW'tır. 2009 yılı sonu itibari ile jeotermal enerjisi kurulu gücümüz 77,2 MW düzeyine ulaşmıştır (Anonim, 2010a).

1.1.1.4. Biyokütle Enerjisi

Bitki ve hayvan atıklarından yararlanılarak elde edilen enerjiye biyokütle enerjisi denir. Örneğin çiftlik hayvanlarının dışkıları, ekinler, ölü ağaçlar, odun parçaları, talaş vb. maddelerden enerji elde edilir. Hayvan atıklarından biyogaz ve bitkilerden elde edilen biyodizel bu yöntemin uygulamalarından biridir. Peki, bu yöntemle nasıl enerji elde edilir? Enerji elde edilecek atık maddeler güç santraline getirilir. Burada santralin çukuruna boşaltılarak yakılır. Bu yanma sonucu ortaya çıkan gazlar çeşitli işlemlerden geçirilerek elektrik enerjisi elde etmek için kullanılır. Bir diğer yol ise; atık ve kalıntıları bekletme tankları denilen özel ortamlarda çürümeye bırakmaktır. Bu tanklarda zamanla çürüyen maddelerden metan gazı çıkar. Bu gaz toplanarak ısıtma amaçlı kullanılır. Aynı yöntem hayvanların dışkılarında da kullanılır. Biyoyakıt, içeriklerinin hacim olarak en az % 80'i canlı organizmalardan elde edilmiş her türlü yakıt olarak tanımlanır. Biyodizel, biyoetanol, biyogaz ve biyokütle olarak değerlendirilmektedir. (Anonim, 2010a).

Biyodizel, kolza (kanola), ayçiçek, soya, aspir gibi yağlı tohum bitkilerinden elde edilen bitkisel yağlardan veya hayvansal yağlardan üretilen bir yakıt türüdür. Evsel kızartma yağları ve hayvansal yağlar da biyodizel hammaddesi olarak kullanılabilir. Biyodizel petrol içermez; fakat saf olarak veya her oranda petrol kökenli dizelle karıştırılarak yakıt olarak kullanılabilir.

Biyodizel, tarımsal bitkilerden elde edilmesi nedeniyle, fotosentez yolu ile CO₂'i dönüştürüp karbon döngüsünü sağladığı için, sera etkisini arttırıcı yönde etki göstermez.

Ülkemizde de biyodizel çok soğuk bölgelerimizin dışında dizelin kullanıldığı her alanda kullanılabilecek bir yakıttır. Biyodizel ulaştırma sektöründe dizel yakıtı yerine kullanıldığı gibi, konut ve sanayi sektörlerinde de fuel oil yerine kullanılabilecek bir yakıttır.

Biyoetanol, şeker pancarı, mısır, buğday ve odunsular gibi şeker, nişasta veya

selüloz özlü tarımsal ürünlerin fermantasyonu ile elde edilen ve benzinle belirli oranlarda harmanlanarak kullanılan alternatif bir yakıttır. Ulaştırma sektöründe benzin ile karıştırılarak, küçük ev aletlerinde, kimyasal ürün sektöründe kullanılan biyoetanol, yakıtın oksijen seviyesini arttırarak daha verimli yanmasını sağlar ve egzoz emisyonlarını azaltır.

3 milyon tonu benzin tüketimi olmak üzere toplam 22 milyon ton akaryakıt tüketimi olan ülkemizde, 160 bin ton biyoetanol kurulu kapasitesi bulunmaktadır (Anonim, 2010a).

Gıda tarımına elverişli alanların biyodizel ve biyoetanol üretimine ayrılması ve bu şekilde gıda güvenliği açısından küresel bir risk oluşturması hususu biyoyakıt tarımının en çok eleştirilen yönü olmaktadır.

Biyogaz organik maddelerin (hayvansal atıklar, bitkisel atıklar, şehir ve endüstriyel atıklar) oksijensiz şartlarda biyolojik parçalanması (anaerobik fermantasyon) sonucu oluşan ağırlıklı olarak metan ve karbondioksit gazıdır. Biyogaz teknolojisi ise organik kökenli atık/artık maddelerden hem enerji elde edilmesine hem de atıkların toprağa kazandırılmasına imkan vermektedir. Türkiye'nin hayvansal atık potansiyeline karşılık gelen üretilebilecek biyogaz miktarının 1,5-2 Milyon Ton Eşdeğer Petrol (MTEP) olduğu tahmin edilmektedir (Anonim, 2010a).

Biyokütle kaynaklarımız; tarım, orman, hayvan, organik şehir atıkları vb.'den oluşmaktadır. Atık potansiyelimiz yaklaşık 8,6 MTEP olup bunun 6 MTEP'i ısınma amaçlı kullanılmaktadır. 2008 yılında biyokütle kaynaklarından elde edilen toplam enerji miktarı 66 bin TEP'tir (Anonim, 2010).

1.1.1.5. Hidrolik Enerji

Nehirlere kurulan barajlar sayesinde suyun hareketinden yararlanarak elektrik üretilir. Bu üretim şu şekilde gerçekleşir: akarsuyun önü kesilir ve bir baraj gölü oluşturulur. Böylece suyun yüksekliği artırılarak potansiyel enerji kazanması sağlanır. Suyun potansiyel enerjisinden yararlanarak elektrik üretilir. Dünya enerjisinin % 20'si hidroelektrik santrallerde üretilir. Çeşitli enerji kaynakları içerisinde hidroelektrik enerji santralleri çevre dostu olmaları ve düşük potansiyel risk taşımaları sebebiyle tercih edilmektedir. Hidroelektrik santraller; çevreye uyumlu, temiz, yenilenebilir, yüksek verimli, yakıt gideri olmayan, enerji fiyatlarında sigorta rolü üstlenen, uzun ömürlü, işletme gideri çok düşük dışa bağımlı olmayan yerli bir kaynaktır (Anonim, 2010a).

Türkiye'de teknik olarak değerlendirilebilir hidroelektrik potansiyeli 140 GWh/yıl'dır. 2009 yılı sonu itibariyle işletmede bulunan 150 adet HES (hidroelektrik santrali) 14417 MW'lık kurulu güce ve toplam potansiyelin yaklaşık % 38'ine karşılık gelmektedir (Anonim, 2010a).

2009 yılında elektrik üretimimizin % 18,5'i hidroelektrik santrallerden temin edilmiştir. Son yıllarda yaşanan kuraklıklar hidroelektrik santrallerinden beklenen katkının sağlanamamasına neden olmaktadır. Ancak hidroelektrik üretimi 2009 yılında 2008 yılına göre % 7,8 oranında artarak 35870 MW olarak gerçekleşmiştir (Anonim, 2010a).

Teknik ve ekonomik olarak değerlendirilebilecek tüm hidroelektrik potansiyelin 2023 yılına kadar elektrik enerjisi üretiminde kullanılması hedeflenmektedir (Anonim, 2010a).

1.1.1.6. Hidrojen Enerjisi

Güneş ve diğer yıldızların termonükleer tepkimeye vermiş olduğu ısının yakıtı hidrojen olup, evrenin temel enerji kaynağıdır. Hidrojen bilinen tüm yakıtlar içerisinde birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine sahiptir. 1 kg hidrojen 2,1 kg doğal gaz veya 2,8 kg petrolün sahip olduğu enerjiye sahiptir (Anonim, 2010a). Ancak birim enerji başına hacmi yüksektir.

Isı ve patlama enerjisi gerektiren her alanda kullanımı temiz ve kolay olan hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı enerji sistemlerinde, atmosfere atılan ürün sadece su ve/veya su buharı olmaktadır. Hidrojen petrol yakıtlarına göre ortalama % 33 daha verimli bir yakıttır. Hidrojenden enerji elde edilmesi esnasında su buharı dışında çevreyi kirleticisi ve sera etkisini artırıcı hiçbir gaz ve zararlı kimyasal madde üretimi söz konusu değildir. Araştırmalar, mevcut koşullarda hidrojenin diğer yakıtlardan yaklaşık üç kat pahalı olduğunu ve yaygın bir enerji kaynağı olarak kullanımının hidrojen üretiminde maliyet düşürücü teknolojik gelişmelere bağlı olacağını göstermektedir. Bununla birlikte, günlük veya mevsimlik periyotlarda oluşan ihtiyaç fazlası elektrik enerjisinin hidrojen olarak depolanması günümüz için de geçerli bir alternatif olarak değerlendirilebilir. Bu tarzda depolanan enerjinin yaygın olarak kullanılabilmesi örneğin toplu taşıma amaçları için yakıt piline dayalı otomotiv teknolojilerinin geliştirilmesine bağlıdır.

Şu anda dünyada her yıl yaklaşık 50 milyon ton/500 milyar m³ hidrojen

üretilmekte, depolanmakta, taşınmakta ve kullanılmaktadır. En büyük kullanıcı payına kimya sanayi, özellikle petrokimya sanayi sahiptir (Anonim, 2010a).

1.2. Biyokütle

1.2.1. Biyokütle Tanımı

Dünyanın çoğalan nüfusu ve sanayileşmesi ile giderek artan enerji gereksinimini çevreyi kirletmeden ve sürdürülebilir olarak sağlayabilecek kaynaklardan belki de en önemlisi biyokütle enerjisidir. Bitki yetiştirilmesi, güneş var olduğunca süreceği için, biyokütle tükenmez bir enerji kaynağıdır. Biyokütle; tükenmez bir kaynak olması, her yerde yetiştirilebilmesi, özellikle kırsal alanlar için sosyo-ekonomik gelişmelere yardımcı olması nedeniyle uygun ve önemli bir enerji kaynağı olarak görülmektedir.

Biyokütleye örnek olarak, ağaçları, mısır, buğday gibi özel olarak yetiştirilen bitkileri, otları, yosunları, evlerden atılan meyve ve sebze atığı gibi tüm organik çöpleri, hayvan dışkılarını, gübre ve sanayi atıklarını saymak olanaklıdır. Bitkilerin fotosentezi sırasında kimyasal olarak özellikle selüloz şeklinde depo edilen ve daha sonra çeşitli şekillerde kullanılabilen enerjinin kaynağı güneştir. Güneş enerjisinin biyokütle biçimindeki depolanmış enerjiye dönüşümü, insan yaşamı için esastır. Fotosentez yoluyla enerji kaynağı olan organik maddeler sentezlenirken tüm canlıların solunumu için gerekli olan oksijen de atmosfere verilir. Üretilen organik maddelerin yakılması sonucu ortaya çıkan karbondioksit ise, daha önce bu maddelerin oluşması sırasında atmosferden alınmış olduğundan, biyokütleden enerji elde edilmesi sırasında çevre, karbondioksit salınımı açısından korunmuş olacaktır. Günümüzde biyokütle enerjisini klasik ve modern olarak iki sınıfa ayırmak olanaklıdır. Ağaç kesiminden elde edilen odun ve hayvan atıklarından oluşan tezeğin basit şekilde yakılması klasik biyokütle enerjisi olarak tanımlanırken, enerji bitkileri, enerji ormanları ve ağaç endüstrisi atıklarından elde edilen biyodizel, etanol gibi çeşitli yakıtlar, modern biyokütle enerjisinin kaynağı olarak tanımlanır (Topal ve Arslan, 2008).

1.2.2. Biyokütle Kaynakları

Biyokütle kaynaklarını, karalardan denizlere kadar hemen her yerde bulmak mümkündür. Biyokütle kaynakları iki grupta incelenmektedir. Bunlar ıslak biyokütle (melas, nişastalılar, gübre) ve kuru biyokütledir. Enerji üretiminde kullanılabilecek biyokütle kaynaklarını; bitkisel kaynaklı atıklar, hayvansal kaynaklı atıklar ile şehir ve endüstri kaynaklı atıklar şeklinde üç ana başlık altında incelenebilir (Sun ve ark., 1980;

Yorgun ve ark., 1998).

1.2.2.1. Bitkisel Atıklar

Bitkisel kaynaklı atıklar olarak odun (enerji ormanları, çeşitli ağaçlar), yağlı tohum bitkileri (kolza, ayçiçek, soya), karbonhidrat bitkileri (patates, buğday, mısır, pancar, enginar), elyaf bitkileri (keten, kenevir, tatlı sorgum, miskantus), protein bitkileri (bezelye, fasulye, buğday) ve bitkisel artıkları (dal, sap, saman, kök, kabuk) sayabiliriz (Koçer ve Ünlü,2007).

Türkiye’de bitki atıkları, fındık ve ceviz kabuğu, pirina, ay çiçeği kabuğu, çığit ve mısır gibi artıklar enerji amacıyla değerlendirilmektedir. Kuru biyokütlenin ısı değeri 3.800-4.300 kcal/kg arasında değişmektedir. Biyokütleden yakma yolu ile enerji elde edilmesinde yanma verimi orta kaliteli bir kömüre eşittir. Biyokütlenin çoğu kömürden daha az miktarda kül ve kükürt içermektedir. Biyokütle kaynağı olan ve enerji üretimine yönelik olarak yetiştirilen tatlı sorgum bitkisi hem alkol hem de biyoyakıt üretmeye uygun bir bitkidir (Koçer ve Ünlü,2007).

1.2.2.2. Hayvansal Atıklar

Hayvansal gübrenin samanla karıştırılıp, kurutulmasıyla elde edilen tezek, köylerde yakıt olarak kullanıldığı gibi hayvansal gübrenin oksijensiz ortamda fermentasyonu ile üretilen biyogazın dünyada kullanımı da oldukça yaygındır. Herhangi bir atıktan metan elde edilmesi bakteriler tarafından iki kademede gerçekleştirilir. Önce kompleks organikler, asit bakterileri tarafından uçucu yağlı asitlere dönüştürülmekte daha sonra da çoğalan asitler metan bakterileri tarafından metan haline getirilmektedir (Kırımhan, 1981).

1.2.2.3. Şehir ve Endüstri Atıkları

Çöp depolama yerlerinde ve evsel atık su arıtma tesislerinde oluşan arıtma çamurları, önceden stabilize edilmemiş ve biyokimyasal aktiviteleri durdurulmamışsa aerobik organizmalar tarafından sera etkisinin oluşmasında en az karbondioksit ve su buharı kadar etkili olduğundan oluşumu kontrol altına alınarak değerlendirme yoluna gidilmektedir. Bu amaçla çöplerin toplandığı alanda oluşan gazları toplayacak şekilde sondaj boruları belirli bir düzene göre yerleştirilerek, oluşan gazlar toplanmaktadır.

Çıkan gazlar arıtılarak gaz jeneratörüne gönderilmekte ve gaz jeneratöründe elektrik elde edilmektedir. Diğer uygulama alanları ise; doğal gaz sisteminde ve araçlarda yakıt olarak, kimya sanayinde saf metan haline getirilerek kullanmasıdır. Çöp

ve katı maddelerden enerji elde etmenin başka bir yolu ise piroliz ve yüksek sıcaklıklarda yakmadır. Çöp ve katı atıkların uygun yakma tesislerinde hava ile yakılmasıyla elde edilen ısı elektrik üretiminde değerlendirilmektedir (Soyupak, 1981; Koçer ve Ünlü, 2007).

1.3. Biyoetanol

Biyoetanol, fosil yakıtların tükenmesine bağlı olarak ortaya çıkan küresel enerji sorununu hafifletmek ve aynı zamanda sera gazları yayılımını azaltmak için benzine sürdürülebilir bir alternatif olarak düşünülmektedir. Nişastalı gıdalardan ve şekerden biyoetanol üreten ilk nesil yöntemlerde ortaya çıkan gıda-yakıt çelişkisi gıda güvenliği açısından bakıldığında önemli bir problemidir. Gıda ile rekabeti önlemek için, tarımsal atıkları ve hızlı büyüyen su bitkilerinin kullanımı da dahil olmak üzere bitkilerin yenilebilir olmayan ve bol miktarda bulunan kısımlarının hammadde olarak kullanımına başlanmıştır (Soydan, 2012)

Yakıt alkolü, metil alkol ve etil alkolü kapsayan bir tanımlama olmasına karşın, yaygın olarak biyoetanol ismi biyokütle kaynaklarından elde edilen etil alkol (etanol - biyoetanol) için kullanılmaktadır.

Etanol 78,5°C’de kaynar -115°C’de donar. Sıcaklıkla hacim büyümesi nispeten düzgün olduğundan, hava sıcaklığını ölçen termometrelerde bir termometre sıvısı olarak kullanılır. Sıvı seviyesinin rahat görülmesi için bir boyar madde konur. Özgül ağırlığı 20°C’de 0,79 kg/dm³’tür. Etanol, aynı miktarda su ile karışık olduğunda bile soluk, mavimsi, ıssız bir alevle yanar. Su, eter ve asetonla her nispette karışır. Suyla karışınca bir hacim küçülmesi olur. Örneğin, 52 hacim alkol ve 48 hacim su karıştırıldığında 100 hacimlik değil de 96,3 hacimlik bir çözelti meydana gelir (Bayrakçı, 2009).

Etanol temiz, renksiz ve zehirli olmayan bir sıvıdır. Etanolün ısı değeri benzinden daha düşüktür. Etanol su ile her oranda karışabilme özelliğine sahiptir. Etanol yüksek oktan sayısına sahip olmasına karşın, çok düşük setan sayısına sahip olması ve kendi kendine tutuşma direnci nedeni ile dizel motorlarında kullanımında birtakım sorunlar yaratabilmektedir. Kendi kendine tutuşma direnci, benzinli motorlarda sıkıştırma oranının arttırılmasına olanak sağladığından, etanolün benzinli motorlarda kullanımı daha avantajlıdır. Düşük setan sayısına sahip olan yakıtların dizel motorlarındaki yanma kalitesini düzeltmek için araştırmalar devam etmektedir. Etanolün motorlarda kullanımı düşüncesi daha çok geniş tarım alanlarına sahip ülkelerde yaygındır (Acaroğlu, 2003).

Etanol, hava kirliliğini azaltmak ya da petrol ürünlerinin tüketimini azaltmak amacıyla, benzinle değişik oranlarda karıştırılarak kullanılabilir. En yaygın uygulamalar E10 ya da E85 diye bilinen sırasıyla % 10 ve % 85 etanol içeren karışımlardır. Biyoetanol sürdürülebilir bir enerji kaynağı olarak sağladığı çevresel ve ekonomik yararlar nedeniyle fosil yakıtlara göre avantajlar sağlamaktadır. Bünyesinde yüksek oranda şeker veya nişasta, selüloz gibi şekere dönüştürülebilir madde bulunduran hammaddeler etanol üretiminde kullanılabilirler. Dünya etanol piyasası nişasta ve şekere dayalı olarak gelişim göstermektedir (Acaroğlu, 2003).

1.3.1. Biyoetanol ve Benzinin Karşılaştırılması

Her yakıtın motor performansını etkileyen kendine özgü bazı özellikleri vardır. Motorlar var olan yakıttan en yüksek verimi almak için tasarlanırlar, bu yüzden motorlarda var olan yakıttan daha farklı bir yakıt kullanıldığında performans büyük bir olasılıkla düşecektir. Sıkıştırma oranı ile oktan kalitesi arasındaki ilişki motor performansının yakıtla olan ilgisini gösterir. Belirli bir sıkıştırma oranında yeterli miktarda oktan sayısı olan yakıt iyi çalışır, ancak oktan sayısı düşünce performans da buna bağlı olarak düşer.

Enerji yoğunluğu, buharlaşma ısısı, özgül enerji, tutuşabilirlik sınırları, yanma hızı ve sıcaklığı gibi değerler yakıtların motor performanslarına etkilerini değerlendirmek için kullanılan birtakım kriterlerdir (Bulut, 2006). Biyoetanolün ve benzinin kendine özgü bu kriterlerinin karşılaştırılması teorik olarak yapılabilir. Ayrıca deneysel karşılaştırmalar da yapılabilir. Çizelge 1.2’de biyoetanolün ve benzinin özelliklerinin bir karşılaştırılması görülmektedir.

Biyoetanolün belli bir kaynama noktası, yoğunluğu, buharlaşma ısısı değerleri vardır ancak içinde çeşitli bileşiklerin olduğu benzin ya da benzin-biyoetanol karışımının bu değerleri incelenen yakıtla göre değişmektedir.

Enerji yoğunluğu (belli bir hacimde yakıttaki enerji miktarı) kavramı motor performansını doğrudan etkileyen bir etken değildir. Ancak bu kavram yakıt tankının hacmini ve ağırlığını etkilemektedir ve bu yüzden araçtaki yakıt miktarını belirlemektedir. Dolayısıyla enerji yoğunluğunun aracın yakıt tüketimi ile ilgisi vardır. Biyoetanolün benzine göre enerji yoğunluğu düşüktür. Yapılan bir çalışmada enerji yoğunluğunun düşük olması nedeni ile taşınması gereken fazladan yakıtın yakıt verimini % 1 oranında etkilediği belirlenmiştir (Bulut, 2006).

Çizelge 1.2. Biyoetanol ve benzinin bazı özelliklerinin karşılaştırılması (Bulut, 2006)

Yakıt Parametresi	Biyoetanol	Benzin
Kaynama Noktası	78,5°C	27°C - 225°C
Yoğunluk	0,79 kg/dm ³	0,72 kg/dm ³ - 0,78 kg/dm ³
Buharlaştırma Isısı	842 kJ/kg - 930 kJ/kg	325 kJ/kg - 395 kJ/kg
Tutuşabilirlik Sınırı	%3,3 - %19	%1 - %8
Stokiyometrik Hava/Yakıt Oranı (ağırlıkça)	8,97 - 9,0	14,5 - 14,7
Yanma Sıcaklığı	1930°C	1977°C
Net Yanma Isısı	21098 kJ/dm ³ - 21181 kJ/dm ³	30378 kJ/dm ³ - 33165 kJ/dm ³
Oktan Sayısı		
[(RON+MON)/2]*	96 - 113	85 - 96
Özgül Enerji (AID/HY)**	3000 kJ/kg	2920 kJ/kg

** AID: Alt ısı değeri, HY: Hava/yakıt oranı

Çizelge 1.2’den de görüldüğü gibi biyoetanolün benzine göre daha yüksek bir buharlaştırma ısısı vardır (yaklaşık olarak 890 kJ/kg). Motordaki hava akımı içinde yakıtın buharlaşmasından dolayı ile hava soğur. Böylece motor silindirine daha fazla miktarda hava girebilir. Bu etki motor gücünü artırır ve maksimum yanma sıcaklığı ile motordaki termal yükü düşürür.

Biyoetanolün 9/1 stokiyometrik hava/yakıt oranı sayesinde hava ile soğutma etkisi 77°C olabilirken, bu değer benzinde 7°C’dir. Fakat bu etki yakıtın tutuşmasının ve buharlaşmasının zor olduğu soğuk çevresel şartlardaki ortamlarda olumsuz olabilmektedir. Düşük yanma sıcaklığı motordaki ısı kaybını azaltırken termal verimliliği artırır. Biyoetanolün 1930°C olan yanma sıcaklığı benzinin 1977°C olan yanma sıcaklığından düşüktür, bu durum motor verimini artırıcı etki yapmaktadır. Bunun yanında biyoetanolün düşük alev parlaklığı radyasyon yolu ile olan ısı kaybını azaltarak düşük azot oksit emisyonuna yol açması da olumlu bir etki yapmaktadır. Etanol % 35 oksijen içeren, yanma sırasında oluşan partiküllenmeyi ve NOx emisyonunu azaltan oksijenlenmiş bir yakıttır. Bu sayede yakıtın yanması daha verimli

bir şekilde olmaktadır. Bunun yanında çıkan egzoz gazındaki hidrokarbon partiküllerini azaltarak çevreye benzine kıyasla çok daha az zarar verir (Balat ve ark., 2007).

Yakıtların motordaki ısı etkilerini karşılaştırmada kullanılan bir başka önemli faktör de özgül enerjidir. Teorik özgül enerji, yakıtın alt ısı değerinin hava/yakıt oranına bölünmesi ile elde edilir. Bu yüzden bu değer yanma odasında belli miktar hava ile ortaya çıkan enerjiyi belirtmektedir. Yüksek özgül enerji değeri motordan yüksek güç sağlanacağını göstermektedir. Biyoetanolün özgül enerjisi 3000 kJ/kg, benzininki ise 2920 kJ/kg'dır (Bulut, 2006).

Biyoetanolün benzine göre daha yüksek oktan sayısına sahip olması motorda daha fazla sıkıştırma yapılabilmesini ortaya koymaktadır. Yakıtın oktan değeri onun, tutuşmadan ne kadar sıkıştırılabileceğini belirtir. Düşük oktanlı yakıtlar yalnızca en az sıkıştırma oranına kadar dayanabilirler. Bu yüzden yüksek oktanlı yakıtlarla motordan daha iyi verim alınabilir. Biyoetanolün benzine bu üstünlüğü de Çizelge 1.2'de görülmektedir.

Ateşlendikten sonra biyoetanol benzinden daha hızlı bir şekilde yanmaktadır, bu yüzden daha verimli bir tork değeri elde edilir. Biyoetanolün benzine göre yüksek değerlerde daha geniş bir tutuşabilirlik sınırı vardır. Bu sınırın yüksek olması ile her bir devirde daha fazla yakıt alınarak daha büyük bir güç elde edilebilir, fakat böylece verim düşmektedir.

1.3.2. Biyoetanolün Yakıt Olarak Kullanılması

Biyoetanol taşımacılık ve tarım sektöründe yaygın olarak içten yanmalı motorlarda kullanılmaktadır. Biyoetanol doğrudan benzinin yerine yüksek karışım oranlarında (E85 gibi) veya oktan yükseltici olarak düşük karışım oranlarında benzinle karıştırılarak (E10 gibi) kullanılabilir, bunun yanında biyoetanol ile dizel yakıtı karışımları çalışmalarında gelişmeler olmuştur. Dünyada biyoetanolün yakıt olarak kullanılması en fazla düşük karışım oranları şeklinde olmaktadır.

Her ne kadar biyoetanol Brezilya'da yıllardan beri % 96 biyoetanol, % 4 su hacim oranında kullanılsa da, dünyadaki biyoetanol tüketiminin çoğu susuzlaştırılmış biyoetanol şeklindedir. Benzin ve su tam olarak homojen bir karışım oluşturamadığı için susuzlaştırılmamış biyoetanol benzine karıştırıldığında bulanık bir görüntü oluşur ve benzin ve biyoetanol/su fazları ayrılır. Bu faz ayrılması motorlarda performans

düşüşü ve arızalara sebep olur. Bu yüzden benzine karıştırılacak biyoetanolün su içermemesi, yani susuzlaştırılması gerekir. Susuzlaştırılmış biyoetanolün (% 99 ve üzeri biyoetanol) benzine % 15'e varan oranlarda katılarak elde edilen yakıt buji ateşlemeli motorlarda herhangi bir uyarlama gerektirmeden kullanılabilir (Bulut, 2006).

Susuzlaştırma işlemi için iki yöntem vardır, duruma göre bu iki yöntemden birisi tercih edilir. Birinci yöntemde alkolde kalan % 4'lük suyu uzaklaştırmak amacıyla karışıma azeotrop noktayı kırmak için genellikle benzen karıştırılarak karışım tekrar damıtılır. Su-alkol-benzen üçlüsü damıtıldığında su bitinceye kadar su-benzen ve alkol karışımı işleme tabi tutulur. Daha sonra da benzen bitinceye kadar alkol-benzen karışımı geçer. Geriye saf alkol kalır. Laboratuvar ölçeğindeki saflaştırmalarda suyu uzaklaştırmak amacıyla kalsiyum oksit, kalsiyum ve magnezyum kullanılır. Bu yöntemin olumlu tarafı ucuz olmasıdır, fakat dikkat edilmesi gereken nokta benzenin kanserojen olmasından dolayı çok sıkı kontrol gerektiğidir. İkinci yöntemde su ve etil alkol moleküllerinin büyüklüklerinin farklı olmasından yararlanılarak karışım moleküler membran filtrelerden süzülerek etil alkol susuzlaştırılır. Bu yöntemde filtrasyon sisteminin maliyeti yüksektir, ancak çalıştırılması otomatik ve kolaydır (Bulut, 2006).

1.3.3. Biyoetanol Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Biyoyakıt bitkisel yağlardan, şeker pancarından, tahıllardan, organik atıklardan ve işlenmiş biyokütlelerden elde edilebilir. Kullanılan biyolojik hammaddenin önemli miktarda etanole dönüşebilen nişasta veya selüloz gibi içeriğe sahip olması gerekmektedir. Biyoetanol üretiminde kullanılan hammaddeler üç gruba ayrılmaktadır : (1) Sakkaroz içeren hammaddeler (şeker pancarı, şeker kamışı, sorgum vb.), (2) Nişastalı hammaddeler (buğday, mısır, arpa vb.), (3) Lignoselülozik biyokütle (odun, saman, ot vb.) (Çöpür ve ark., 2012).

Biyoetanol üretiminde en önemli sorun üretimde kullanılacak hammaddenin varlığıdır. Kullanılacak hammaddenin mevsimsel değişimi ve coğrafik konumu biyoetanol üretimi için önemlidir. Ayrıca hammadde maliyetlerindeki değişim biyoetanol üretim maliyetlerini büyük oranda etkilemektedir. Hammaddenin içeriği genel olarak etanol üretiminde verimliliği etkileyen ana etkenlerden biridir.

1.3.3.1. Sakkaroz İçeren Hammaddeler

Sakkaroz veya başka bir deyişle sukroz veya çay şekeri, $C_{12}H_{22}O_{11}$ formülüyle gösterilen ve bir glukoz ve bir fruktoz molekülünün bir araya gelmesiyle oluşan

disakkarittir (Anonim, 2011). Sakkaroz içeren hammaddeler, nişastalı hammaddelere veya lignoselülozik biyokütlelere göre sadece disakkarit yapısında olduğu için biyoetanole dönüşümünün daha kolay olmasından dolayı üretimde tercih edilmektedir. Çünkü bu hammaddeler ön işlem gerektirmez ve disakkaritler sadece maya hücreleri tarafından parçalanabilir (Cardona ve Sanchez, 2007).

Biyoetanol üretiminde kullanılan sakkaroz içeren hammaddeler başlıca şeker kamışı ve şeker pancarından oluşmaktadır (Çöpür ve ark., 2012). Avrupa ülkelerinde ise sakkaroz içeren hammaddeler olarak pancar atıkları biyoetanol üretimi için daha çok kullanılmaktadır (Cardona ve Sanchez, 2007). Bizim ülkemizde ise şeker fabrikalarında şeker pancarından şeker üretimi sonrasında kalan atıklardan (melas) fermantasyon işlemi ile etil alkol üretilmektedir.

Öte yandan sorgum ise kuraklığa dayanıklı önemli tarımsal ürünlerden biridir. Özellikle gelişmekte olan ülkeler için bu hammadde kaynağı hem biyoetanol üretiminde hem de kimyasal maddeler ve enerji üretiminde büyük potansiyele sahiptir.

1.3.3.2. Nişastalı Hammaddeler

Biyoetanol üretiminde kullanılabilecek diğer hammadde kaynakları nişasta içeren maddelerdir (Yoosin ve Sorapipatana, 2007). Nişasta bir homopolimer olarak tanımlanan biyopolimer olup, sadece tek bir monomer olan D-glukozdan oluşur (Pongsawatmanit ve ark., 2007). Nişastadan biyoetanol elde edebilmek amacıyla bu karbohidrat zincirinin koparılarak glukoz şurubunun elde edilmesi için mayalar kullanılmaktadır. Kuzey Amerika ve Avrupa ülkelerinde biyoetanol üretimi için bu hammadde kaynakları çoğunlukla kullanılmakla beraber genellikle bu amaç için mısır ve buğday tercih edilmektedir (Cardona ve Sanchez, 2007).

Nişasta kaynaklı biyoetanol endüstrisi yaklaşık 30 yıldır yaşamakta olup, bu süre içinde enzim verimliliğinde sağlanan gelişmelerin yanı sıra işlem süresi ve maliyetlerin düşürülmesi biyoetanol verimliliğini olumlu yönde etkilemiştir (Çöpür ve ark., 2012).

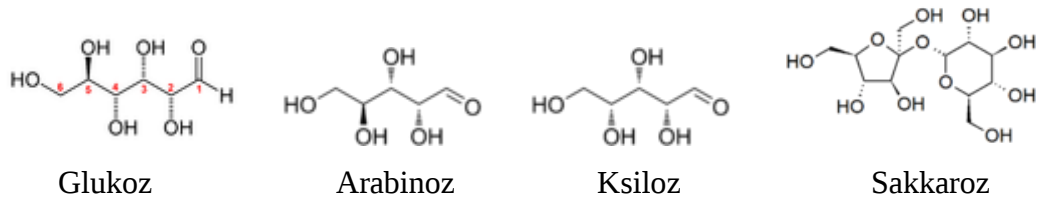
1.3.3.3. Lignoselülozik Hammaddeler

Bütün lignoselülozik biyokütlelerin genel yapısı üç temel polimerden oluşmaktadır (Shibuya ve Iwasaki, 1985; Kormelink ve Voragen, 1993): Selüloz ($C_6H_{10}O_5$)_n, hemiselüloz ($C_5H_8O_4$)_n ve lignin [$C_9H_{10}O_3$] (OCH_3)_{0.9-1.7}]_n.

Selüloz lignoselülozik biyokütlenin ana bileşeni olup odunun ağırlıkça % 40-50'sini oluşturmaktadır. Hücre çeperinin ana yapı elemanı olup, hücrelerin direnç

değerinden sorumludur. Selüloz β -1,4 bağı ile bağlı glukoz birimlerinden oluşmuştur. Binlerce glukoz birimlerinin bir araya gelmesiyle selüloz zincirleri meydana gelir. Selüloz zincirlerinin içerdikleri hidroksil grupları ile hidrojen köprü bağları oluşturarak bir araya gelmesiyle fibriller oluşmuştur (Granstorm ve ark., 2001). Bitkideki selüloz miktarı hücre çeper içeriğine bağlı olup bitki türleri ve çeşitleri arasında farklılık göstermektedir. Bitkinin yaşı ve bitki kısımları da selüloz miktarını etkilemektedir.

Hemiselülozlar yapı taşı olarak pentoz (ksiloz ve arabinoz), heksoz (mannoz, glukoz, galaktoz) ve üronik asitlerinden meydana gelen heterojen polimerlerdir. Hemiselüloz polimerlerinin içerikleri bitki türü ve dokusuna bağlıdır. Ksilanlar yapraklı ağaç odunlarında en çok bulunan selülozik olmayan polisakkaritlerdir. Ksilan ana zincirinin yaklaşık % 80'i ksiloz içermekte olup ana zincire O-2 ve/veya O-3 bağı ile bağlı arabinoz, ksiloz ve bazen de galaktoz artıklarını içeren oligomerik yan dallara rastlamak mümkündür. Bu yüzden ksilanlar doğrusal homoksilanlar, arabinoksilanlar, glukouronoksilanlar ve glukouronoarabinoksilanlar olarak sınıflandırılmaktadırlar. İğne yapraklı ağaçlarda ise galaktoglukomannanlar ve glukomannanlar temel hemiselüloz bileşenleri olup ksilanlar ise az miktarda bulunmaktadır. Hemiselülozlar lignoselülozik odunsu biyokütlenin yaklaşık % 30'unu meydana getiren selülozdan sonra gelen ikinci en önemli odunsu polisakkarit kısmıdır. Odun dışı bitkilerde ise hemiselüloz oranı biraz daha yüksek olabilmektedir. Mısır sapı, mısır koçanı, buğday sapı, pirinç sapı ve şeker kamışı gibi çeşitli tarımsal atıklarda hemiselüloz oranı % 40'lara varabilmektedir (Çöpür ve ark., 2012).



Şekil 1.1. Bazı karbohidratların yapı formülleri

Hemiselülozların biyolojik dönüştürülme işlemi hemiselüloz içeren biyokütlenin, yakıt ve kimyasallara dönüşümü, kağıt hamuru üretimi ve hayvan yemlerinin sindirilebilirliğini artırması gibi çeşitli agro-endüstriyel yöntemlerdeki pratik uygulamalarından dolayı son yıllarda oldukça önem kazanmıştır (Çöpür ve ark., 2012).

Dönüştürme işleminde kullanılan kimyasal maddelerin çevreye olan etkilerinden dolayı özellikle günümüzde hemiselülozu parçalayan veya hemiselülozun parçalanmasına yardımcı olan enzimler endüstriyel olarak kullanılmaya başlanmıştır ve konu ile ilgili çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir. Öte yandan hemiselülozik şekerler lignoselülozik maddenin etanol ve diğer fermantasyon ürünlerine dönüşümünde büyük önem taşımaktadır. Ksilan parçalayıcı enzimler son yıllarda çeşitli tarımsal ve orman atıklarının sakkarifikasyon işlemlerinde önemli ölçüde kullanılmaktadır. Hemiselülozların 15 diğer olası uygulamaları arasında odunun biyoliflendirilmesi, meyve ve sebze maserasyonu ve yüksek lifli ürünlerin üretilmesi gibi işlemler sayılabilir (Eggeman ve Elander, 2005).

Çoğu sert odun hemiselülozlarında en baskın pentoz şekeri ksilan iken, tarımsal atık hemiselülozlarında ise en baskın şeker arabinoz olabilmektedir. Bu da biyoetanol üretimi için kullanılan hammadde ve bu hammadde içeriğinin önemini göstermektedir. Lignin polisakkaritlerden sonra hücre çeperinde en çok bulunan dallanmış yapıdaki fenolik bileşendir. Lignin bütün vasküler bitkilerde hücre içi duvarında mevcuttur. Ligninin doğada oldukça çok bulunan ve ekonomik öneme sahip doğal hammadde olmasından dolayı yapısı ve biyosentezi konusunda birçok çalışma yapılmaktadır. Yumuşak odun ve sert odunların lignin içerikleri % 20-40 arasında değişirken bu oran şeker kamışı artığı veya sapı, mısır koçanı, fıstık kabuğu ve saman gibi otsu bitkilerde % 10-40 arasında kalmaktadır (Yaman, 2004). Kâğıt üretim işleminde, ligninin kimyasal olarak çözünmesiyle lifler bireysel hale getirilir öte yandan hayvan yemi olarak kullanılan bitkilerdeki lignin sindirimi belirgin bir şekilde azalmaktadır.

Lignin yapısı ve miktarı hem bitki grupları ve türleri arasında hem de bitkinin yaşı, hücre tipi ve tek bir hücrenin çeşitli kısımlarında farklılık göstermektedir. Ekin çeşitlerinde, toplam lignin miktarı % 15-26 arasında değişmektedir. Lignin hücre duvarının mikrobiyal saldırılara karşı dirençli olmasını sağlamaktadır. Lignin hücre duvarında diğer temel bileşenler ile de bağ yapmaktadır. Polisakkarit ve proteinlerle olan karşılıklı bağlar oldukça karmaşık üç boyutlu ağlar oluşturmaktadır. Fenolik bileşikler ve karbohidratlar arasındaki bu bağ liflerin bireysel hale getirilmeleri ve kullanımlarını zorlaştırmaktadır (Yaman, 2004).

1.3.4. Biyoetanol Üretim Prosesleri

Lignoselülozik biyokütlenin biyoetanole dönüşümü dört ana aşamadan

oluşmaktadır: Ön işlem, hidroliz, fermantasyon ve destilasyon.

1.3.4.1. Ön İşlemler

Lignoselülozik maddelerin biyodönüşümünde birinci adım boyut küçültme ve ön işlemdir (Yaman, 2004). Ön işlem selülozun dönüşümünde önemli bir araçtır. Ön işlem selülozik biyokütlenin yapısını değiştirerek enzimler açısından daha kolay erişilebilir bir yapıya dönüştürmektedir. Ayrıca selülaz üretici mikroorganizmalar tarafından karbohidratların fermente edilebilir şekerlere dönüşümünü kolaylaştırmaktadır. Ön işlemin başarılı olabilmesi için uygulanan ön işlem: (1) Şekerlerin formasyonunu arttırmalı ya da şekerleri daha sonraki hidroliz işlemleri için uygun yapıya dönüştürebilmeli, (2) karbohidratların parçalanmasını ve kaybını önlemeli, (3) sonraki hidroliz ve fermantasyon işlemlerinde yan ürün inhibitörlerinin oluşumunu engellemeli (4) maliyeti yüksek olmamalıdır.

Ön işlem aşaması asit veya enzim katalizörlü hidroliz işlemlerinin etkisini arttırmak amacıyla lignoselülozik yapının fiziksel bozulmasına fayda sağlamaktadır. Ön işlemler sonraki işlemlerin etkinliği ve konfigürasyonu için önemli olmakla beraber metodun ekonomikliğini de önemli ölçüde etkilemektedir. Günümüzde ön işlemlerin maliyet ve performansını değerlendirmek amacıyla tekno-ekonomik analizler yapılmaktadır (Hamelinck ve ark., 2005; Eggeman ve Elander, 2005; Chen ve ark., 2007). Yapılan çalışmalar karbohidratların biyoetanole dönüşümünde maliyet ve süreç yönünden en önemli faktörün ön işlemler olduğunu göstermiştir. Bu konuyla ilgili olarak ön işlemlerin maliyetini düşürücü birçok araştırma ve geliştirme (AR-GE) çalışması vardır (Çöpür ve ark., 2012). Maliyet araştırmaları ve etkin ön işlemler biyoetanol teknolojisinin temelini oluşturmaktadır (Hamelinck ve ark., 2005).

Ön işlemler; mekanik, buhar patlatılması, amonyak lif patlatılması (Çöpür ve ark., 2012), süperkritik CO₂ işlemi (Kim ve Hong, 2001), alkali veya asit ön işlemi (Champagne, 2007), ozon ön işlemi ve biyolojik ön işlem (Patel ve ark., 2007) yöntemlerini içermektedir.

Biyokütlenin ön parçalanmasında kullanılan işlemlerden biri buhar patlatılmasıdır. Metot buhar patlaması, sulu ayırma ve sıcak su sistemlerini içermektedir. Buhar patlatılması Kanada'daki Stake Teknoloji Ltd. tarafından geliştirilmiş olup, yüksek sıcaklık ve basınçta biyokütlenin ekstraksiyon işlemini içermektedir.

Buhar patlatılması ön işlemiyle hemiselülozun parçalanması ve çözülebilirliği

yüksek sıcaklık ve kısa reaksiyon süresi (270°C, 1 dk.) veya düşük sıcaklık, yüksek reaksiyon süresi (190°C, 10 dk.) işlemlerinin her iki şekliyle de sağlanabilir. Uygulama sonrasında basınç serbest bırakılarak hammaddede fazla kayıp olmaksızın, patlatma sonrası lifler bireysel hale dönüştürülmektedir. Uygulamada buhar lignoselülozik matriks içerisine işlemekte ve hemiselüloz hidrolizine kolaylaştırarak doğal asitlerin hemiselülozdan serbest kalmasını sağlamaktadır. Bu yöntem kavramsal olarak basit olmakla beraber hemiselülozlardan açığa çıkan şekerlerin verimi % 65’lerden daha düşüktür (Çöpür ve ark., 2012).

Buhar patlatılması ön işleminin lignoselülozik maddeler üzerine etkileri kısaca (Çöpür ve ark., 2012): (1) Selülozun amorf kısımlarını kristalleştirerek, selülozun kristalinitesini artırır, (2) hemiselülozlar kolaylıkla hidrolize edilebilir (3) delignifikasyonu artırır.

Buhar patlatılmasının en önemli avantajı mekanik liflendirme (% 70’ten fazla enerji gerektirir) ile karşılaştırıldığında daha düşük enerji gerektirmesi ve geri dönüşüm ve çevresel açıdan ortaya çıkabilecek maliyetleri azaltması olarak sayılabilir. Bu metodun tarımsal atıklar ve sert odunlar için maliyet açısından oldukça etkin olduğu düşünülebilir; fakat yumuşak odunlar için aynı durum geçerli değildir (Balat ve ark., 2008).

Amonyakla işlem görmüş liflerin soğuk buharla patlatılması (AFEX) ön işlemi liflerin sıvı amonyak ile muamelesini ve ardından soğuk buharla patlatılması işlemlerini içermektedir (Hamelinck ve ark., 2005). Bu metotta önceden ısıtılmış % 15- 30 rutubet içeriğindeki lignoselülozik madde 1-2 kg sıvı NH₃ ile muamele edilir. Oda sıcaklığındaki uygulamalar için 12 atm’i aşan basınçlar gerekmektedir. Metot basit ve işlem süresi kısadır. Bu sistem hiçbir şekeri direkt olarak serbest bırakmazken polimerlerin (selüloz ve hemiselüloz) enzimatik atağa karşı daha duyarlı hale gelmesini sağlar. AFEX yöntemi amonyağın yüksek maliyetinden dolayı yöntemi ekonomik hale getirmek için amonyağın geri kazanımını gerektirmektedir. Amonyağın geri kazanımında en önemli yol işlem sonrasında uygulanabilecek olan buharlaştırma işlemidir. AFEX ön işlemi düşük enzim yüklemesinde (<5 FPU/g biyokütle veya 20 FPU / g selüloz) işlem görmüş lignoselülozikler için teorik verimlere yakın maksimum hidroliz oranları sağlamaktadır. Asit ön işlemi lignoselülozik biyokütleden yüksek verimlerde şeker üretimini amaçlamaktadır. Asit ön işleminin sülfürik asit, hidroklorik

asit, perasetik asit, nitrik asit ve fosforik asit gibi çeşitli şekilleri vardır. Asit ön işleminde selülozu hidroliz etmek için seyreltik veya derişik asitler kullanılabilir. Bütün bu ön işlem yöntemleri arasında seyreltik asit ön işlemin en çok tercih edilen yöntemdir (Çöpür ve ark., 2012).

Genel olarak seyreltik asit ön işleminin iki farklı uygulanış şekli vardır: (1) Düşük katı madde oranı (%5-10 w/w) ve yüksek sıcaklıkta ($T > 433$ K, 160 °C) sürekli sistemler, (2) yüksek katı madde oranı (%10-40 w/w) ve düşük sıcaklıkta ($T < 433$ K, 160 °C) kesintili sistemler (Silverstein, 2004). İki sistem kıyaslandığında daha yüksek sıcaklık ve reaksiyon süresi ile pratikte çözülebilir ksilozların miktarının ve selülozların enzimatik yoldan sindirilebilirliğinin arttığı bulunmuştur (Çöpür ve ark., 2012). Örnek bir çalışmada, daha ılımlı sıcaklık koşullarında seyreltik asit ile ön işlemin ardından enzimatik yoldan fermente edilebilir şekerlere dönüşümün % 85-100 verimle gerçekleştiği mısır hammaddesi için gösterilmiştir (Saha ve Cotta, 2006). Buna göre ön işlem koşullarına ve kullanılan substrata bağlı olarak, seyreltik asit ön işlemin ile lignoselülozik hammaddeden % 80-95 verimle hemiselüozik şekerlerin elde edilebileceği bulunmuştur (Jeffries ve Jin, 2000; Karimi ve ark., 2006).

Sıcak yıkama prosesi, seyreltik asit ön işleminin bir çeşidi olup, yüksek sıcaklıklarda ayrışmayı ve ön işlem görmüş maddenin yıkanması işlemini içermektedir. Bu yıkama işlemi ise ön işlem koşullarında çözünmüş lignin veya ksilan kısımlarının tekrar çökmesini önlemek için yapılmaktadır. Çünkü, uygulama sonrasında lignin çökmesi ön işlem görmüş maddenin daha sonraki enzimatik hidrolizini olumsuz olarak etkilemektedir (Knauf ve Moniruzzaman, 2004). Uygulamadaki yüksek sıcaklık daha yüksek verimin yanında daha fazla seyreltik şeker çözeltisi oluşturmaktadır. Kesintili sistemle seyreltik asit hidrolizi ile odundaki selülozun yaklaşık % 50-55'i şekerlere dönüştürülebilmektedir. Kullanılan ön işleme bağlı olarak atık selüloz ve parçalanmış selüloz kısımlarının miktarı, yöntemin ekonomikliği üzerinde etkili olmaktadır. Alkali ön işlem, diğer ön işlem teknolojileri ile kıyaslandığında daha düşük basınç ve sıcaklık gerektirmektedir. Alkali ön işlemin çevre koşullarında uygulanabilir fakat işlem süresi saniye ve dakikalardan çok saat veya günlerle verilmektedir. Asit katalizörlü ön işlemde farklı olarak alkali ön işlemde bazı alkalilerin geri dönüşümü olmayan tuzlara dönüşümü veya ön işlem sırasında oluşan reaksiyonlarla biyokütle içine tuz gibi girmeleri yöntemin kullanılabilirliğini sınırlamaktadır (Silverstein, 2004).

Biyolojik ön işlemden lignoselülozik materyal içindeki lignini çözmek için mantarlar kullanılmaktadır. Biyodelignifikasyon olarak tanımlanan işlemde biyokütle içindeki ligninin mikroorganizmalar tarafından biyolojik parçalanması belirtilmektedir. Pahalı olması, uzun işlem süresi gerektirmesi, bazı yönleriyle yetersiz olması ve mikroorganizmaların lignin türevlerince zehirlenebilir yapıda olması gibi sebepler metodun kullanılabilirliğini sınırlamakla beraber ileride daha etkin bir metot olabileceği düşünülmektedir (Hamelinck ve ark., 2003; 2005). Bu ön işlem çeşidi oldukça kolay olmasına rağmen elde edilen verim düşük ve delignifikasyon oranı oldukça yavaştır.

1.3.4.2. Hidroliz

Ön işlemin ardından biyokütlenin fermente edilebilir şekerlere dönüşümünde gerekli olan ikinci adım su molekülüyle ana molekülün koparılmasını belirten hidroliz işlemidir (Balat ve ark., 2008).

$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \rightarrow nC_6H_{12}O_6$ reaksiyonunda gösterildiği gibi selüloz seyreltik asit, derişik asit veya enzim (selülaz) yoluyla katalizlenir. Selüloz polimerini glukoza hidrolizleyen metotlardan bir kısmı son birkaç yıl içinde geliştirilmiştir. Bu metotlar genellikle selülitik enzimleri veya farklı derişimlerde sülfürik asitleri hidroliz amacıyla kullanılmaktadır. Bu uygulamalarda enzim kullanımı durumunda maliyet artmaktadır ancak sülfürik asitin bu işlemde kullanımının daha ucuz olduğu görülmüştür. Buna rağmen uygulamada sülfürik asit kullanımının en önemli dezavantajı yüksek sıcaklık değerlerinin gerekliliğidir (Mosier ve ark., 2002). Ayrıca enzimatik uygulamada (pH 4,8 ve sıcaklık 318-323 K, 40-50 °C) daha yüksek verim elde edilebilmektedir. Alkali veya asit hidroliz işlemlerinin sebep olduğu korozyon sorunları bu uygulamaları sınırlamaktadır (Balat ve ark., 2008).

Öte yandan lignoselülozik biyokütle gama ışını, elektron ışını ya da mikrodalga ışını aracılığıyla da hidroliz edilebilir (Demirbaş, 2004; 2005). Lignoselülozik biyokütlenin hidrolizi saf selüloza göre glukan olmayan lignin ve hemiselüloz gibi bileşenlerden dolayı oldukça karmaşıktır (Zhang ve Lynd, 2004).

Asit hidrolizinde asit katalizörlü selüloz hidrolizi kompleks heterojen bir reaksiyondur. Bu hidroliz işlemi hidrolitik kimyasal reaksiyonlar kadar fiziksel bazı faktörleri de içermektedir. Monosakkarit ürünlerinin daha yoğun parçalanması ise istenilmeyen kimyasalların oluşumuna sebep olabilmektedir. Oluşması mümkün olan yan reaksiyonların sayısı, tamamıyla uygulanan asidin nüfuzuna bağlıdır. Diğer taraftan

asit hidrolizi sonrası uygulanan enzimatik hidroliz işlemi ile mısır sapında verimin % 100 oranında, meşe odununda ise % 90 oranında arttığı bulunmuştur (Çöpür ve ark., 2012).

Lignoselülozik biyokütle asit ile hidroliz edildiğinde, değişmeden kalan lignin ve selüloz kısımları yanında ksilanın ksiloza dönüştürüldüğü belirtilmektedir. Bu durum ksilanın selüloz ile kıyaslandığında amorf yapıda olması ve asit işlemi sonucunda hidroliz işlemine daha çok dayanıksız olması ile açıklanabilir. Şeker kamışı örneklerinde yapılan çalışmada asit hidrolizatlarının büyük ölçüde ksiloz içerdiği belirtilmektedir. Bunun yanında asit hidrolizi ksilozu hızlı bir şekilde furfural ve diğer kondensasyon yan ürünlerine dönüştürmektedir. Asit hidrolizinin yaygın olarak kullanılan iki şekli mevcut olup bunlar seyreltik asit ve derişik asit uygulamalarıdır (Çöpür ve ark., 2012).

Seyreltik asit hidrolizi yöntemi selüloz biyokütlesini biyoetanole dönüştürmede bilinen en eski yöntemdir. Seyreltik asit hidrolizinde hemiselüloz fraksiyonları, selüloz fraksiyonlarına göre daha düşük sıcaklıklarda depolimerize olmaktadır. Bu yöntemde hemiselülozdan ksiloz veya diğer şekerleri elde etmek için biyokütle seyreltik asitle muamele edilmektedir. Seyreltik asit hidrolizi % 1 sülfürik asit konsantrasyonunda, yüksek sıcaklıklarda (yaklaşık 488 K, 215 °C), kesintisiz üretim yapan kazanlar kullanılarak yapılmaktadır (Anonim, 2008b). Birçok seyreltik asit yöntemleriyle elde edilen şeker verimleri yaklaşık % 50 ile sınırlı kalmaktadır (Badger, 2002). Yapılan çalışmalar daha yüksek selüloz hidrolizi yanında glukozun bozunmasını azaltarak ekonomik bir şekilde verimin % 70'lerin üzerine çıkarılmasını amaçlamaktadır. Seyreltik asitlerin daha yüksek oranlarda kullanımı durumunda kristalin bölgeleri azalttığı; ancak glukozu parçaladıkları belirlenmiştir (Lee, 2005).

Seyreltik asit hidrolizi selüloz ve hemiselüloz arasındaki farklılıktan ötürü iki basamakta yapılmaktadır. Birinci basamakta daha düşük sıcaklıklarda hemiselüloz kısmının hidrolizi sağlanırken, ikinci basamakta daha yüksek sıcaklıklarda biyokütlenin selüloz kısmının hidrolizi yapılır (Demirbaş, 2006; 2007). Seyreltik asit yönteminin en büyük avantajı kesintisiz işlemi kolaylaştıran hızlı reaksiyon oranıdır. Bu yöntemin en büyük dezavantajı ise elde edilen düşük şeker verimidir. Ayrıca hızlı kesintisiz yöntemlerde daha iyi asit hidrolizini sağlayabilmek amacıyla hammaddenin boyut olarak küçültülmesi önemlidir (Badger, 2002).

Derişik asit hidrolizi yöntemi tamamen ve hızlı bir şekilde selülozun glukoz ve hemiselülozların çok az parçalanmasıyla 5-karbonlu şekerlere dönüşümünü sağlamaktadır. Yöntemin ekonomik uygulanabilirliğini sağlamak için gerekli olan faktörler şeker veriminin optimizasyonu ve asit geri kazanımının etkili şekilde yapılabilmesidir (Demirbaş, 2004; 2005). Derişik asit hidrolizi yönteminde reaksiyon süresi seyreltik asit yöntemine göre daha uzundur (Anonim, 2008a). Bu yöntemde 313-323 K, 40-50 °C sıcaklıkta 2-4 saat süreyle, % 70’lik sülfürik asit ile biyokütle reaktör içinde muamele edilmektedir. Bu yöntemde hidroliz işlemi sonrasında hammadde yıkanarak şekerlerin ayrılması sağlanmaktadır. Daha sonraki adımda ise selüloz kısımlarının depolimerize olmasını sağlamak için maddenin kalan kısmından su uzaklaştırıldıktan sonra 373 K, 100 °C, 50 dakika süreyle % 30-40 sülfürik asit çözeltisiyle muamele edilmektedir (Çöpür ve ark., 2012).

Derişik asit yönteminin en önemli avantajı yüksek şeker verimi sağlamasıdır. Derişik asit yöntemi, seyreltik asit yöntemine göre daha çok maliyet düşürücü potansiyele sahiptir (Demirbaş, 2005). Derişik sülfürik ya da hidroklorik asitle çalışmak zor olmakla beraber, kullanılan tüm asitlerin yöntemin ekonomikliğini sağlamak için geri dönüşebilir ve tekrar deriştirilebilir nitelikte olması gerekir (Jeffries ve Jin, 2000).

Bir diğer hidroliz yöntemi enzimatik hidroliz işlemi olup, enzimlerin bitki proteinlerinde bazı kimyasal reaksiyonlara yol açması ile gerçekleşmektedir. Bu metodun uygulanmasında son yıllarda iki teknolojik gelişme sağlanmış olup bunlar enzimatik ve direkt mikrobiyal dönüşüm metotlarıdır (Demirbaş, 2005).

Yirminci yüzyılın ortalarından itibaren selülaz enzim sistemleriyle, selüloz glikozidik bağlarının ayrılması önemli derecede dikkat çekmiş, özellikle selüloz içeren atıkların yararlı ürünlere dönüştürülmesinde selülozun parçalanması için alternatif bir seçenek olarak ilerleme göstermiştir. Selüloz türevlerinin tanımlanmasında olduğu kadar selüloz yapısının da aydınlatılmasında önemli katkı sağlamıştır. Ayrıca selülozun enzim yoluyla hidrolizi, düşük miktarda yan ürün oluşumu, düşük enerji gereksinimi ve ılımlı çalışma şartları sağlaması gibi avantajlara da sahiptir. Enzimli zincir bölünmesi pH sı 4–9 aralığında olan sulu sistemlerde, tercihen pH 5 civarında olan tamponlanmış sistemlerde, % 6 dan az konsantrasyonda selüloz içeren etkileşim maddesi ile ve etkileşim maddesinin % 1 düzeyinde enzim proteininin bulunduğu ortamlarda gerçekleştirilir (Okkay, 2007).

Enzimli parçalanma, enzim-etkileşim maddesi kompleksi vermek üzere bir denge reaksiyonu ve bu basamaktan sonra ürünün oluşumu ve enzim iadesiyle bağ bölünmesinin hız belirleme basamağından oluşur. Etkileşim maddesi ve enzim protein molekülleri arasındaki moleküller arasındaki kompleksin oluşum ve bozunma dengesi ayırma sabiti olan Michaelis- Menten sabiti ile karakterize edilir. Gerçekte enzimli hidroliz, asit hidrolizinden çok daha komplike bir mekanizma ortaya koyar. Kataliz iyi tanımlanmış tek bir kimyasal tür içermez fakat polimer zincirinde farklı etkiler gösteren sayısız aktif protein türü içeren çoğul enzim sisteminden ibarettir. Selülozun enzimli hidrolizinde selülaz kullanılmaktadır. Bazı mantarlar selülozu parçalayabilen enzimleri üretebilme yeteneğine sahiptirler. Bunlar; *Trichoderma reesei*, *Trichoderma viride*, *Trichoderma koningii*, *Trichoderma lignorum*, *Penicillium funiculosum*, *Fusarium solani*, *Sclerotium rolfsii* v.s. *Cellulomonas* ile *Clostridium thermocellum* gibi bakteriyel türlerde ayrıca selülaz üretebilirler. *Trichoderma reesei* ' den elde edilen selülaz en önemli olanıdır ve üzerinde yoğun olarak çalışılmıştır (Okay, 2007).

Selüloz hidrolizinde substratın lignin ve hemiselüloz içeriği, yüzey alanı ve selülozun kristallik derecesi gibi yapısal parametreler lignoselülozik maddelerin enzimatik hidroliz işlemini oldukça etkilemektedir. Enzimatik hidroliz işlemiyle lignoselülozlarda var olan glukanın yalnızca % 20'si çözülebilir hale getirilebilirken, yapılan ön işlemler sayesinde enzimatik etkinin artırılabilceği belirtilmiştir. Uygun koşullar altında ön işlemle selülozun neredeyse tamamı orjinal madde içinde kalmakta ve bu da enzimatik hidrolizi önemli ölçüde etkilemektedir (Zhang ve Lynd, 2004).

Selülozik substratın enzimatik hidrolizi süresince çeşitli faktörler selülaz karışımının katalitik aktivitesini sınırlamaktadır. Bu sınırlamaların enzim- ve substrat- ile ilgili faktörlerden kaynaklandığı düşünülmektedir (Lu ve ark., 2001). Selülazların tekrar kullanımını veya geri dönüşümünü sağlamak şu anki teknoloji ile zordur; çünkü lignoselülozik substratlar üzerine selülazların adsorbsiyonu ile ilgili bugüne kadar elde edilen bilgiler eksik ve yetersizdir (Lu ve ark., 2001). Diğer taraftan selülozun enzimatik parçalanması oldukça karmaşık bir işlem olmakla beraber, bu parçalanma işlemi enzimlerin hareketli bileşenleri olarak yer aldıkları katı-sıvı faz sınırında oluşmaktadır (Nutt, 2006). Selülaz enzim sistemleri çözünmez selülozik substrat üzerine etki ettiğinde eş zamanlı olarak üç süreç ortaya çıkmaktadır (Mosier ve ark., 2002): (1) çözünmemiş kalıntı selülozda kimyasal ve fiziksel değişiklikler, (2) selüloz

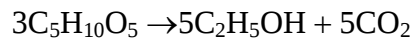
molekölünün yüzeyinden çözülebilir kısımların ayrılmasını içeren birincil hidroliz işlemi ve (3) çözülebilir ve düşük molekül ağırlıklı kısımların ve hatta glukozun hidrolizini kapsayan ikincil hidroliz işlemleridir. Selülozik maddelerin enzimatik hidroliz oranı oldukça hızlı bir şekilde düşmektedir. Genel olarak enzimatik selüloz parçalanması hızlı birincil faz, bunu takip eden ve substrat tamamen tükeninceye kadar devam eden daha yavaş ikincil faz süreçlerinin toplamıyla ifade edilebilir (Nutt, 2006).

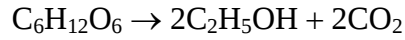
Asit veya alkali hidroliz işlemleriyle kıyaslandığında enzimatik işlem daha ılımlı koşullar altında (pH 4.8 ve sıcaklık 318-323 K, 45-50 °C) gerçekleştirilir ve kazanda korozyon sorunlarına sebep olmaz. Enzimatik hidroliz işlemi asit katalizörlü hidroliz işlemlerine göre daha iyi verim sağlamasından dolayı daha çok tercih edilmekte olup, metodun maliyet üzerindeki olumsuz etkileri ise son yıllarda üreticilerin üretimlerinde modern biyoteknolojiyi kullanmalarına bağlı olarak azaltılmaya çalışılmaktadır (Pan ve ark., 2005).

1.3.4.3. Fermantasyon

Alkolik fermantasyonda şekerler genel olarak monosakkaritler (glukoz ve fruktoz), kompleks enzim içeren maya varlığında, etanol ve karbondioksit verecek şekilde bozunurlar. Tamamen parçalanmada 100 g glukozdan 51,1 g etil alkol ve 48,9 g karbondioksit meydana gelir. 100 g sakkarozdan hidrolizle oluşan 2 molekül glukozdan 53,8 g ve 100 g nişastadan hidrolizasyonu izleyen işlemlerde oluşan n molekül glukozdan 56,8 g etanol olduğu teorik olarak hesaplanmıştır. Ancak, kullanılan mikroorganizma, hammaddenin bileşimi ve fermantasyon koşullarının, fermantasyon sırasında oluşan yan ürünlerin çeşidi ve miktarı üzerinde rol oynadığı anlaşılmıştır (Avcı, 2004).

Genellikle asit muamelesiyle hidroliz olmuş lignoselülozlardan elde edilen hidrolizatlar biyoetanol üretimi amacıyla daha çok maya gibi mikroorganizmalar ile muamele edilmektedirler. Lignoselüloz hidrolizatları glukoz haricinde ksiloz, mannoz, galaktoz, arabinoz ve oligosakkaritleri de içermekte olup, kullanılan mikroorganizmaların tüm bu şekerleri etkili bir şekilde fermente edebilme kapasitesine sahip olması gerekir. Aşağıda belirtilen reaksiyonlara bağlı olarak ksiloz ve glukozdan kg başına elde edilen maksimum teorik verim 0,51 kg biyoetanol ve 0,49 kg CO₂'dir (Hamelinck ve ark., 2003, 2005; Balat ve ark., 2008).





Diğer taraftan fermantasyon işleminde kullanılan bazı mikroorganizmalar fermente edilebilir şekerleri besin kaynağı olarak görebilmekte ve bunun sonucunda etil alkol ve diğer bazı yan ürünler meydana gelebilmektedir. Bu mikroorganizmalar daha fazla glukoz gibi 6- karbonlu şekerleri tüketmektedirler. Bundan dolayı yüksek glukoz içeriğine sahip selülozik biyokütlelerin biyoetanole dönüşümü daha kolay olmaktadır. Diğer taraftan etanolojenler olarak adlandırılan mikroorganizmaların, biyokütleden elde edilen şekerlerin yalnızca çok az bir kısmını biyoetanole dönüştürebildiği bulunmuştur (Soydan, 2012).

Fermantasyon işlemi için en fazla kullanılan mikroorganizmalardan biri de mayalardır. *Saccharomyces cerevisiae*, heksozlardan yüksek biyoetanol üretimi sağlaması ve lignoselülozik biyokütlenin asit hidrolizatlarında biyoetanol ve diğer inhibitör bileşiklere karşı yüksek toleransı sebebiyle biyoetanol üretiminde kullanılan en etkin maya türüdür; fakat bu maya ksiloz ve arabinoz gibi şekerleri etanole fermente edememektedir. *Pachysolen tannophilus*, *Pichia stipitis* ve *Candida shehate* mayaları ise doğal yapılarıyla ksilozu etanole fermente etme kapasitesine sahiptirler. Ksilozdan etanol üretiminde bu mayaların kullanımını; mayaların düşük etanol toleransı, uzun fermantasyon süresi, optimum seviyede oksijen ile besleme oranının kontrolündeki zorluk ve bunun yanında lignoselülozik maddenin ön işlem ya da hidrolizi boyunca oluşan inhibitörler gibi faktörler sınırlamaktadır. Ayrıca izomeraz enzimleri kullanılarak ksiloz ksiluloza dönüştürülebilir ve ksiluloz da ticari mayalar kullanılarak etanole dönüştürülebilir; fakat bu metot maliyet yönünden uygun değildir. Arabinoz ise hemiselüloz hidrolizatlarında kaynağa bağlı olarak mevcut olan bir başka 5-karbonlu şekerdir ve sadece birkaç maya türü arabinozu etanole fermente edebilir. Yani doğal olarak bulunan hiçbir maya türü bütün şekerleri etanole fermente edememektedir. Mikroorganizmaların biyoetanol fermantasyonu performans parametrelerine (sıcaklık aralığı, pH aralığı, alkol toleransı, gelişme oranı, verimlilik, ozmotik tolerans, özgüllük, verim, genetik stabilite ve inhibitör toleransı) ve diğer gereksinimlerine (mevcut ürünlerle uyum, metot ve donanım) bağlı olarak değişmektedir. Bir organizma hayatta kalabilmek için mutlaka pH dengesini sürdürebilmelidir, öyle ki çoğu bakteri 6,5-7,5 gibi dar bir pH aralığında gelişim gösterebilmektedir (Çöpür ve ark., 2012). Mayalar ve

mantarlar ise 3,5-5,0 gibi daha geniş bir pH aralığını tolere edebilmektedirler. Bundan başka organizmaların çoğu % 10-15 (w/v)'ten yüksek biyoetanol derişimlerini tolere edememektedirler (Anonim, 2008b).

Fermantasyon, uygulama ve işleyiş açısından genel olarak üçe ayrılır:

Kesikli fermantasyon; fermantasyon başlamadan önce reaktör içerisine tüm ortam bileşenlerinin ilave edilmesi ve fermantasyon sonunda tüm maddenin uzaklaştırılması ile işleyen sistemdir. Fermantasyon süresince reaktöre hiçbir bileşen ilave edilmez ya da ortamdaki hiçbir bileşen uzaklaştırılmaz. Endüstrideki uygulamaların büyük kısmında kesikli sistemler kullanılmaktadır.

Sürekli fermantasyon ilk olarak fermentöre gerekli bileşenler konularak işlemin başlatıldığı ve uygulama süresince ortama substrat ilave edilirken aynı zamanda oluşan ürünün de, birikim yapmaması için (inhibisyona neden olabilir) sürekli uzaklaştırılmasıyla, reaktör içinde dengenin sağlandığı sistemlerdir.

Yarı-kesikli fermantasyon; zorunlu olarak kesikli uygulama yapılmasına karşın, fermantasyon boyunca ya sürekli bir giriş ya da sürekli bir çıkışın olduğu sistemlerdir (Bayrakçı, 2009).

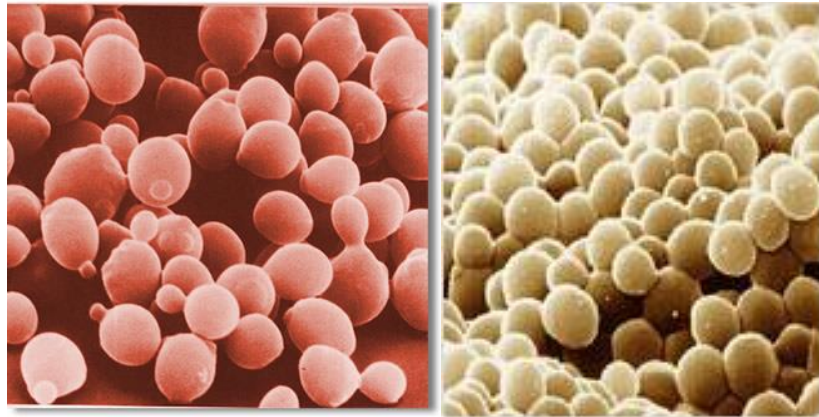
Fermantasyon işlemi kesintili ya da kesintisiz sistemlerden oluşabilmektedir. En uygun metodun seçilmesi ise mikroorganizmaların kinetik özelliklerine, lignoselülozik hidrolizatın tipine ve metodun ekonomikliğine bağlıdır. “Kesikli beslemeli-fed batch” (kültürün gelişimi için besin ilavesinin yapıldığı kesintili sistemler) fermantasyon reaktörleri kesintili ve kesintisiz metodların her ikisine göre sağladığı faydalarla endüstriyel olarak uygulama alanı bulmuştur (Çöpür ve ark., 2012). Fed-batch sistemi biyoreaktörde yüksek hücre yoğunluğuna ulaşmak için uygulanır. Çoğunlukla besin çözeltisi biyoreaktörün seyrelmesini engellemek için derişik halde uygulanır ve kontrollü olarak eklenen besin, kültürün gelişimini doğrudan etkiler. Bunun yanında sisteme yapılan besin ilavesi, çeşitli metabolitlerin (*Escherichia coli* için asetat, hücre kültürlerinde laktik asit, *S. cerevisiae*’de etanol gibi yan metabolitlerin oluşumu) aşırı birikimini önlemektedir. Genel olarak kültürün gelişimini sınırlayan glukoz olup, kültüre derişik glukoz şurubu olarak ilave edilmektedir (600-850 G/L). Fed-batch sisteminin batch (kesintili) sisteme göre en önemli avantajı hücre derişimini arttırması, kültürün yaşam sürecini uzatması ve yüksek derişimlere varmak için ürünlerin kümelenmesine izin vermesidir (Frison ve Memmert, 2002).

1.3.4.4. Destilasyon

Biyokütlenin hidrolizi ve fermantasyonunda ilerleyen teknolojik gelişmeler ve ticari uygulanabilirlik çalışmaları yanısıra, fermantasyon sonuunda elde edilen ürünlerin toplanması üzerine de gerekli çalışmaların yapılması önemlidir. Fermantasyon ürünleri çoğunlukla sudan daha uçucu olup, toplanmaları daha çok destilasyonla yapılmaktadır. Fermantasyon sonucu oluşan ve uçucu ürünleri içeren süspansiyon halindeki maddeden ürünlerin toplanmasında ticari olarak geliştirilmiş destilasyon teknolojisi oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Madson ve Lococo, 2000). Destilasyonla sıvı karışım içinde biyoetanol sudan ayrılabilir. İşlenmemiş biyoetanolün su içeriği ise genellikle % 80'den fazladır. Etanolü % 95,6 derişimine ulaştırmak için oldukça yüksek enerji gereksinimi vardır.

1.3.5. *Saccharomyces cerevisiae*

Saccharomyces cerevisiae çok eskiden beri ekmek ve bira yapımında kullanılan bir mayadır. Tomurcuklanarak çoğalan, yuvarlak biçimli, hücre çapları yaklaşık 5-10 µm olan ökaryotik bir mikroorganizmadır. Endüstride yaygın olarak kullanıldığından günümüzde hala önemini sürdürmektedir. *S. cerevisiae* türleri glukozu parçalamak için fruktoz-difosfat yolunu kullanırlar ve bu yol sonucunda bir molekül glukozdan iki molekül etanol üretirler.



Şekil 1.2. *Saccharomyces cerevisiae* 'nin mikroskobik görüntüleri (Bayrakçı, 2009)

Günümüzde yaklaşık 600 maya türü bilinmektedir. Genellikle mayanın alkol endüstrisinde üremesi ve fermantasyonu kesikli veya yarı kesikli olarak yapılmaktadır. Kesikli sistemde maya değişik yaşam evrelerinden geçer. Hücrenin tüm bu yaşamsal evreleri geçirebilmesi için enerjiye, bu yüzden besin maddesi ve bir son elektron

alıcısına ihtiyacı vardır. *S. cerevisiae*, bileşiminde çeşitli azotlu maddeler, karbohidratlar, yağlar, enzimler, vitaminler ve anorganik tuzlar bulunduğu için önemli bir besin kaynağıdır. Bunun yanında birçok enzim içerdiği için enzim teknolojisi bakımından da önem taşır. Tek hücreli canlılardan olan bu maya hücresi, klorofil içermez. Bu yüzden havada bulunan karbondioksitten faydalanarak şeker ve nişasta gibi maddeleri oluşturmazlar. Çoğu mikroorganizma için son elektron alıcısı oksijendir. Hücre içinde oksijen alımı bir difüzyon mekanizmasını izler. Düşük oksijen derişimleri altında oksijen alım hızı besin ortamındaki oksijen derişimiyle sınırlanır. Oksijen derişimindeki artışla, hız maksimum bir değere ulaşır. Bu kritik oksijen derişimi, *S. cerevisiae* türü için $\mu\text{mol/L}$ olarak belirlenmiştir (Bayrakçı, 2009).

1.3.6. Türkiye’de ve Dünyada Biyoetanolün Önemi

1970’lerin başında Brezilya’nın öncülüğünde başlayan biyoetanol üretimi ve otomobillerde kullanımı 1980’lerde ABD’nin de üretime katılımı ile büyük ivme kazanmıştır (Kavruk ve Atalay, 2007). Biyoetanol kullanımının yaygınlaşması tarım sektörü için yüksek katma değerli yepyeni bir sanayi uygulaması başlatmıştır. Biyoetanolün içeriğindeki % 35 oksijenden dolayı motorlarda benzinin yerine kullanıldığı oranda zehirli egzoz gazlarının emisyonunu azaltmaktadır. Biyoetanol kullanımının artması petrol ve petrol türevi ürünlerin ithalatını azalmaktadır. Özellikle yerli tarım ürünü kullanan ülkeler, biyoetanol üretimi ile yaratılan katma değerin tamamını ülkelerinde alıkoymaktadırlar. Yenilenebilir enerji kaynaklarının içinde en yüksek üretim potansiyeline sahip olan biyoetanol tüm anılan özellikleri açısından üretici ülkeler için stratejik önem arz etmektedir (Kavruk ve Atalay, 2007).

Biyoetanolün benzine karışım oranı % 10 düzeyinde olan ABD’de, E85 (% 85 biyoetanol+ % 15 benzin) uygulaması hedeflenmektedir. Ayrıca ABD’de, hava kirliliğinin azaltılması için biyoetanol kullanımı yasal düzenlemelerle zorunlu hale getirilmiştir (Kavruk ve Atalay, 2007). Hala şeker kamışından biyoetanol üretimi ile dünyadaki en düşük üretim maliyetine sahip olan Brezilya, 2006 yılında 13 milyon ton biyoetanol üretimi gerçekleştirmiştir. Biyoyakıt üretiminde Hindistan, ekolojisine uygun *Jatropha* bitkisine yoğunlaşmıştır. Bundan dolayı mevzuatını ve araştırmalarını bu doğrultuda düzenlemiştir (Anonim, 2007a). Uzakdoğu’da hızla artan biyoetanol üretiminde başı Çin çekmektedir. Hızla büyüyen Çin ekonomisinin enerji ihtiyacı da artmaktadır. Bu doğrultuda kendi kaynaklarına yönelik ulusal biyoyakıt politikasını

kararlılıkla uygulamaktadır (Anonim, 2007b). Diğer taraftan Japonya özellikle Brezilya'da üretim tesisleri satın almaktadır (Anonim, 2010a). Yeni Zelanda hemen hemen bütün peynir üretiminden gelen atık sularından biyoetanol üretmekte ve yoğun enerji talebi olan Japonya ve Singapur'a ihraç etmektedir (Anonim, 2010b).

Avrupa Birliği, 2003 yılında yayınladığı direktif ile 2010 yılında tüm üye ülkelerde biyoyakıt kullanımını % 5,75 (petrol eşdeğeri) olarak hedeflemiş ancak 2006 yılında yapılan değerlendirmeler sonucunda söz konusu hedefin yetersiz kalacağı tespit edilince, 8-9 Mart 2007'de toplanan Başkanlık Konseyi yeni bir direktif teklifini onaylayarak hem biyoyakıt kullanımını zorunlu kılmaya karar vermiş hem de yeni hedefi 2020 yılında % 10 olarak belirlemiştir. Avrupa Birliği, aynı çalışma neticesinde teknik alanda da biyoetanol kullanımının artmasını kısıtlayan benzin standartlarında revizyona gitmiştir. Avrupa Birliği'nde 2006 biyoetanol üretimi 2,7 milyon ton olmuştur. Avrupa Birliği stratejik öneme sahip biyoetanol üretiminde bir miktar geride kalmış olsa da, özellikle tarım sektörü büyük olan üye ülkelerin tamamında yeni üretim tesisleri inşa halindedir (Anonim, 2010c).

2004 yılından bu yana Türkiye'de üretilmekte olan biyoetanol halen yürürlükteki ÖTV uygulaması nedeniyle benzinlere % 2 oranında harmanlanabilmektedir. Önümüzdeki günlerde biyoetanol karışım oranına gelecek düzenlemelere bağlı olarak, ülkemizdeki tüketim miktarının artacağı beklenmektedir. Ayrıca dizel araçlarda % 15 oranına kadar biyoetanol kullanılmaya başlanılmıştır (Anonim, 2010d).

Türkiye, dünyanın sekizinci büyük tarım ürünleri üreticisi olarak yılda 19 milyon ton buğday ve 3,5 milyon ton mısır üretimini gerçekleştirmektedir. Bu tarım potansiyeline rağmen vergilendirme nedeni ile Türkiye yılda toplam 132000 m³'lük bir üretim kapasitesine sahiptir. Bu ise Avrupa Birliği toplamının yaklaşık % 5'ini ifade etmektedir (Anonim, 2010c).

Türkiye biyoetanol pazarının büyümesi, Avrupa Birliği'nde hedeflenen harmanlama oranına Türkiye'de de izin verilmesi ile olacaktır. Bu ise Türkiye'de ÖTV mevzuatının değiştirilmesi ile mümkündür. Türkiye'nin Avrupa Birliği'nin yeni tesis ettiği ve zorunlu olan % 10 biyoetanol kullanım hedefini yakalaması halinde ise yurt içi olası pazar büyüklüğü 345,000 m³/yıl olacaktır (Çöpür ve ark., 2012).

1.4. Çay

Çay "Theaceae" familyasının "Thea" cinsinden "sinensis" türünde genellikle çalı

formunda olan bir bitkidir (*Thea sinensis*). Günümüzde ticari amaçla üretimi yapılan ve birbirinden farklı üç tip çay vardır. Bu çaylar; siyah (fermente edilmiş), yeşil (fermente edilmemiş) ve oolong (yarı fermente, siyah çay ile yeşil çay arasında) çaydır. Dünya çapında üretilen çayın, yaklaşık % 76'sını siyah çay, % 22'sini yeşil çay ve % 2'sini oolong çay oluşturmaktadır. Çayın başlıca bileşenleri % 23-39 polifenol, % 4-10 polisakkarit, % 6-8 selüloz, % 4-6 lignin, % 3-5 karbohidrat, % 3-4 kafein ve % 2-4 aminoasit olarak sayılabilir. Türkiye'de çay bitkisi Doğu Karadeniz Bölgesi'nde, Gürcistan hududundan başlayan ve batıda Fatsa'ya kadar uzanan alan içerisinde yetiştirilmektedir. Dünyanın en önemli çay üreticisi ülkeler arasında Hindistan, Çin, Sri Lanka, Kenya ve Türkiye bulunmaktadır. FAO 2008 yılı istatistiklerine göre; Dünya'da çay tarım alanları 2.806.443 hektara, çay üretimi ise 3.749.780 ton'a (siyah çay, yeşil çay ve diğer çay çeşitleri) ulaşmıştır. Bu üretimin % 28,7'si Çin, % 25,9'u Hindistan, % 8,6'sı Kenya, % 8,6'sı Sri Lanka ve % 5,5'i Türkiye tarafından yapılmıştır. Türkiye, çay tarım alanlarının genişliği bakımından, dünyada üretici ülkeler arasında 7. Sırada (76 bin hektar), kuru çay üretimi yönünden 5. Sırada (211000 ton), yıllık kişi başına tüketim bakımından ise 4. Sırada (2,3 kg) yer almaktadır. ÇAYKUR' un 2009 yılı raporuna göre Ülkemize giren yabancı menşeli çaylar ile birlikte Türkiye'de yılda yaklaşık 225000 ton civarında çay tüketilmektedir (Anonim, 2009).

Çay bitkisi *Camellia sinensis* (L.) O. Kuntze olarak bilinir ve morfolojik farklılıklar gösteren 3 türü vardır. Bunlar Çin çayı (*Camellia thea sinensis*), Assam çayı (*Camellia thea assamica*), Kamboçya çayı (*Camellia thea cambodiensis*)'dir. Türk çayları esas olarak Çin- Hint melezidir. Çay filizlerinin soldurma, kıvrırma, oksidasyon ve kurutma işleminden geçirildikten sonra sıcak suda elde edilen ekstraktı (dem) beğenilen aromasıyla çay olarak tüketilmektedir. Temel aşamalarında bazı değişiklikler yapılarak farklı özelliklerde çay ürünleri de üretilebilir. Mamul çaylar üretim şekline göre, okside olmamış çaylar (yeşil ve beyaz çay), yarı okside çaylar (oolong çay) ve tam okside çaylar (siyah çay) olmak üzere üç ana gruba ayrılır. Ancak Türkiye'de en fazla tüketilen çay siyah çaydır (Çalıkoglu ve Bayrak, 2009).

5000 yıl önce ilk kez Çin'de keşfedilen çayın 30'dan fazla ülkede yetiştiriciliği yapılmaktadır. Dünyada üretilen çayın % 78'i siyah çay olarak batı ülkelerinde, % 20'si yeşil çay olarak Asya ülkelerinde ve % 2'lik kısmı da oolong çayı olarak Güney Çin'de tüketilmektedir.



Şekil 1.3. Çay bitkisi (Sarıca ve ark., 2008)

1.5. Nar

Nar (*Punica granatum*) Punicaceae familyasından çok yıllık bir bitki olup genellikle tropik ve subtropik bölgelerde, 1000 m rakıma kadar her yerde yetiştirilebilmektedir. Nar İran kökenli olup İran, Hindistan, Amerika, Yakın ve Uzakdoğu ülkelerinde yaygın olarak yetiştirilmektedir. Nar meyvesinin görünümü Şekil 1.3’ de verilmiştir.



Şekil 1.4. Nar meyvesinin genel görünümü (Gölükcü ve ark., 2007)

Dünyada yaklaşık 1000000 ton nar üretilmekte olup bu üretimin yaklaşık 500000 ton gibi önemli bir bölümü İran’ da yapılmaktadır (Anonymous, 2004). Türkiye ise nar üreten ülkeler arasında 80000 ton üretimiyle dünyada üçüncü sırada yer almaktadır (Anonim, 2004a).

Ülkemizdeki nar üretim miktarlarına bakıldığında; Akdeniz Bölgesi’ nin ilk

sırada yer aldığı, bunu sırasıyla Ege ve Güneydoğu Anadolu Bölgesi' nin izlediği görülmektedir. Türkiye' de toplam 6500 ha alanda nar üretimi yapılmaktadır (Özgüven ve Yılmaz, 2000). Antalya, İçel, Adana, Aydın, Denizli ve Muğla illeri nar üretiminde önemli olan illerdir. Üretim miktarı açısından 28000 tonla Antalya ilk sırada yer almakta, bunu 8300 ton ile İçel izlemektedir. Bu illerde bahçe sayısı ve üretim miktarı günden güne artmaktadır (Anonim, 2004a).

Ülkemizde üretilen narın % 11'i ihraç edilmekte olup, toplam ihracatın % 95'i (tamamına yakını Hicaznar) Antalya' dan yapılmaktadır. Antalya'da 2000 yılında yaklaşık 7 bin 500 ton olan nar üretimi 2005 yılında 30 bin tona ulaşmıştır. 2005 yılı verilerine göre 8 yaklaşık 2 bin ha'lık alanda 800 bin adet meyve veren, 650 bin adet meyve vermeyen nar ağacı bulunmakta olup ağaç başına ortalama verim 382 kg' dır. Meyve vermeyen ağaçların miktarı göz önünde tutulduğunda üretimin önümüzdeki yıllarda katlanarak artacağı kolaylıkla tahmin edilebilir (Anonim, 2005).

Son yıllardaki Türkiye' de nar yetiştiriciliğinde meydana gelen önemli gelişmelerin başlıca nedenleri arasında; meyvenin sağlık açısından öneminin anlaşılması sonucu insanların bu meyveye olan talebinin ve meyvenin ekonomik değerinin artması, üretimi yapılan nar çeşitlerinin piyasanın istediği özelliklerin hepsini birden taşımadığının görülmesi ile iç ve dış piyasada ihtiyaç duyulan yeni, kaliteli ve standart çeşitleri elde etmek için ıslah çalışmalarına başlanması sayılabilir. Bu amaçla, Akdeniz, Ege ve Güneydoğu Anadolu Bölgeleri' nde başlatılan seleksiyon çalışmalarıyla da kaliteli nar çeşitlerinin geliştirilmesi ve bu çeşitlerle ticari bahçelerin kurulması nar üretim alanları ve miktarlarının artmasında etkili olmuştur (Gölükcü ve ark., 2007).

Nar (*Punica granatum L.*) Punicaceae familyasına ait çok yıllık bir bitkidir. Narın bulunduğu familyanın diğer tek üyesi Yemen'e bağlı Socotra adasında bulunan *Punica protopunica* adlı endemik bir türdür. Nar çalı ya da ağaç formunda 5 metreye kadar büyüeyebilen yapraklarını döken bir bitkidir. Çiçekleri çift cinsiyetlidir. Yenilebilir çekirdekleri arıl denen pulp ile çevrelenmiş olup taneleri zar içinde düzensiz seksiyonlar halinde bütün meyveyi oluşturmaktadır (Seeram ve ark., 2006).

Nar ağacı, yapraklarını döken bir ağaç olup üstün özellikli narların yetişmesi için en uygun iklim olan Akdeniz iklimiyle benzerlik gösteren yörelere yayılmıştır. Nar bir

ılıman iklim bitkisi olup uygun olgunluğa erişebilmek için yüksek sıcaklık düzeylerine ihtiyaç duymaktadır.

Nar meyvesinin yenilebilir kısmı yaklaşık olarak bütün meyvenin ağırlıkça % 52'sini oluşturmaktadır. Yenilebilen kısımlarının % 78'i nar suyu geri kalan kısımları ise % 22'lik bir oranda bulunan ve odunsu bir yapıda olan çekirdek kısmıdır (Kulkarni ve Aradhya, 2005).

Nar meyvesinin çekirdekleri türüne bağlı olarak kilogram meyve ağırlığı başına 40 ile 100 gram arasında değişmektedir. Çekirdekler kuru madde üzerinden % 6,63-19,3 lipid içermektedir. Lipitlerin yanı sıra çekirdekte lignin, selüloz ve polisakkaritler de bulunmaktadır (Fadavi ve ark., 2006).

Konjuge linoleik asit de dahil olmak üzere konjuge çoklu doymamış yağ asitleri genellikle doğal kaynaklarda % 1'den az bulunmaktadır. Ancak bazı çekirdek yağlarında konjuge linolenik asitler (KLNA) toplam yağ asitlerinin % 40-80'lik bölümünü oluşturmaktadır. “Pot marigold (*Calendula officinalis*)”, “catalpa (*Catalpa ovata*)”, “tung (*Aleutrites fordii*)” ve nar meyvelerinin çekirdeklerinden elde edilen yağların konjuge linolenik asitin çeşitli izomerlerini içerdiği bulunmuştur (Suzuki ve ark., 2001).

Nar kabuğu yüksek oranda içerdiği fenolik bileşiklerden (özellikle tanninler) dolayı Ortadoğu'da antik çağlardan beri boyar madde olarak özellikle kumaş boyama işleminde kullanılmaktadır.

Nar bir taraftan çeşitli kültürlerde bolluk, bereket, doğurganlık gibi kavramlarla özdeşleştirilirken öte yandan da doğum kontrolünü sağlamak için kullanılmıştır.

Roma dönemi doğa araştırmacılarından Büyük Pliny'nin (Pliny the Elder) “Natural History” adlı eserinde nar kabuğunun parfüm yapımında kullanılan bileşenlerden biri olduğu belirtilmektedir. Tunç devri dinsel ikonlarında nar yeniden doğuşu ve bereketi simgelemekte fakat aynı dönemde nar kabuğunun oral kontraseptif olarak kullanılması da bir ironi oluşturmaktadır (Seeram ve ark., 2006).

Aynı meyve için hem doğurganlığın sembolü olarak nitelenmek hem de doğum kontrolünde kullanmak açıkça bir paradoks gibi gözükse de belirtilen özellikler meyvenin farklı kısımlarından ileri gelmektedir.

Narın kabuk rengi türüne göre sarıdan pembe ve parlak kırmızıya kadar değişik renkler almaktadır. Narın kabuk oranı türlere göre değişiklik göstermekteyse de

yaklaşık meyvenin % 40'lık kısmını kabuk oluşturmaktadır. Fenolik bileşikler açısından oldukça zengin olan nar kabuğu meyve suyu sektörünün çok değerli bir artık ürünü olup fonksiyonel bileşenler açısından büyük potansiyel oluşturmaktadır (Çam, 2009).

1.6. Defne

İngilizce de Bay laurel, Sweet laurel, Sweet bay veya Laurel, Arapça'da Rend Gar, Habbül Gar, Çince'de Ye gui, Fransızca'da Laurier, Laurier sauce, Almanca'da Lorbeer, Lorbeerbaum, İtalyanca'da Alloro, Lauro, Fince'de Laakeripuu, Laakerinlehti, Lehçe'de (Polonya) Wawrzyn Szlachetny, Rusça'da Lavr Brogorodny olarak bilinen defnenin ülkemiz literatüründeki ismi Akdeniz defnesi veya sadece defnedir (Anonim, 2004b).



Şekil 1.5. Defne ağacı (Anonim, 2008)

Lauraceae familyasından olan defne (*Laurus nobilis* L.) 3-10 m boyolanabilen sarı çiçekli, iki evcikli herdem yeşil orman ağaç veya ağaççığıdır. Bazı kaynaklarda çok uygun şartlarda 15-20 metreye kadar boylanabildiği ifade edilmektedir. Akdeniz iklimine özgün maki denilen bitki örtüsünün karakteristik bir türüdür ve Akdeniz Bölgesi'nin kıyı şeridini kapsayan birinci zonunu (Lauretum) isimlendirmektedir. Yaprakları dar eliptik bir yapıda 5–10 cm uzunlukta, 2–3 cm genişlikte basit derimsi kenarları dalgalı ve kısa saplıdır, her iki uca doğru sivrilmiştir. Üst yüzü parlak koyu yeşildir. Yapraklarının kısa ve kalın bir sapı vardır. Taze yapraklar ince, açık yeşil damarlı, kırmızıya çalan sarı renkte, daha sonra açık yeşil olup, aromatik kokusu azdır.

Taze sürgünler yeşil, sonraları kırmızı siyah ve tüysüzdür. Bir tespih tanesi büyüklüğünde ve yumurta biçiminde olan üzüksü meyveleri önceleri yeşil, olgunlaşınca koyu siyah renktedir. Uzunluğu en fazla 2 cm.'ye ulaşır. Meyveler yapraklarından daha çok yağ ihtiva eder. Meyveler Eylül sonu ve Ekim ayı içerisinde olgunlaşır ve parlak mavimsi siyah bir renk alır. Meyveleri % 17–25 oranlarında yağ ihtiva ederler (Anonim, 2008c).

Ana yayılış alanı Akdeniz Havzası ve Küçük Asya olan tür Türkiye’de bütün kıyı şeridinde doğal olarak bulunmaktadır. Hatay’dan başlayarak Kuzeydoğu Karadeniz’e kadar yayılış göstermekte ve subtropik iklimin etkisi oranında içerilere kadar gidebilmektedir. Akdeniz alt bölümünün belli başlı maki birliklerinden biri olarak belirlendiği Defne- Keçiboynuzu birliğinin 800 metreye kadar yükseldiğini ve Akdeniz kıyı kuşağı boyunca Anamur-Antalya arasında yaygın olan bu birliğin oldukça nemli ortamlarda yetiştiğini belirtmektedir (Atalay, 2002).

En yaygın olduğu iller Balıkesir, Bursa, İstanbul, Zonguldak, Kastamonu, Sinop, Trabzon, Rize, İzmir, Muğla, Antalya, Mersin, Hatay, ve Maraş olup, yayılış alanları 0–1200 m rakımları arasında değişmektedir. Türkiye için yapılan bir incelemede, defnenin toplam yayılış alanı 131,862 hektar, tahmini potansiyel verimi ise 12201326 kg/yıl olarak verilmiştir (Anonim, 2004b).

Türkiye başta olmak üzere Cezayir, Belçika, İtalya, Fransa, Yunanistan, Meksika, Fas, Portekiz, İspanya, Arnavutluk, Romanya vb. ülkelerde ve Ege Denizindeki Yunan adalarında yayılış göstermektedir. Bunun dışında yayılış alanları Libya’nın doğu sahilleri, Suriye’nin batısı, Kırım ve özetle hemen tüm batı Akdeniz havzasıdır. Rusya’nın Karadeniz kıyıları, Gürcistan ve İsrail de kültüre alınarak yetiştirilmektedir.

Defne tohumları güney bölgelerimizde Eylül ayı ortasından itibaren olgunlaşmaya başlamakta ve Kasım ortalarına kadar ağaç üzerinde kalabilmektedir. Kuzey ve güney bölgeler arasında tohum olgunlaşması itibarıyla yaklaşık 15 günlük bir zaman farkı bulunmaktadır. 3–4 sene kesilmeyen defne ocaklarda tohum teşekkülü olmaktadır. Olgunlaşan tohumlar zeytin siyahı bir renk almaktadır. Bin dane ağırlığı ortalama 655 gramdır (Anonim, 2008c).

Defnenin yaprakları Temmuz - Eylül ayları arasında uygun bir üretim tekniği olmamakla birlikte çoğunlukla, dalların gövdeyle birlikte kesilmesi biçiminde toplanmaktadır. Defnede özellikle yaprak üretimi önemlidir. Doğadan toplama

yöntemiyle ile üretilen defnenin kurutulan yaprakları, dallarından ve yabancı maddelerden arındırıldıktan sonra yaklaşık 60 ülkeye ihraç edilmektedir. Türkiye'nin doğal bitki ihracatı içindeki payı ise % 10'dur. Defne yaprağında toplam dünya pazar payının % 90'ı Türkiye'ye aittir (Konukçu, 2001).

Defne yaprak uçucu yağı geleneksel olarak bazı hastalıklarda kullanılmakta, romatizma ağrılarını dindirici ve midevi etkileri olduğu bildirilmektedir. Terletici, antiseptik ve midevi etkilere sahiptir. Kozmetik ve parfümeri sanayinde ise içerdiği eterik yağlar ve yüksek laurik asit nedeniyle de sabun yapımında ve odunsu parfüm bitkileri grubunda değerlendirilebileceğine dikkat çekilmektedir. Defne aynı zamanda dekoratif bir park bitkisi olup peyzaj düzenlemelerinde alle ağacı olarak kullanılabilir. Makasa geldiğinde kırılmak suretiyle istenilen şekil kolayca verilebildiğinden çit bitkisi şeklinde de faydalanılabilmektedir (Konukçu, 2001).

Yapraklar kuru meyvelerin ambalajlanmasında, balık ve konservede, kuru halde et yemeklerinde ve toz halde baharat olarak kullanılmaktadır. Defnenin parfümeri, sabun, gıda, ilaç ve cila ile kimya sanayinde geniş kullanım alanları vardır. Toplam defne üretiminin % 20'si sabun sanayinde kullanılmaktadır (Anonim, 2008c).

1.7. Kemometri

Dünyada ve ülkemizde modern analitik tekniklerin değişik araştırma alanlarında kullanımı hızla artmaktadır. Gelişen teknolojiye paralel olarak analitik cihazlardan elde edilen verilerin değerlendirilmesi ve yorumlanması deneysel çalışmaları yapmak kadar büyük önem taşımaktadır. Üretilen veriler çok değişkene bağlı olarak elde ediliyorsa uygun veri değerlendirme metotlarının kullanılması zorunlu olmaktadır. Bu metotlar arasında 1970'li yıllardan sonra araştırma ve endüstriyel alanlarda kullanılmakta olan kemometrik yöntemler büyük yer işgal etmektedir. Kemometri; bilgisayar, istatistik ve matematiksel yöntemlerin kimyasal verilere uygulanmasıdır. Ne var ki, tüm bu metotların limitleri ve varsayımları tam olarak anlaşılmadan kimyasal problemlerin çözümüne yönelik istatistiksel metotların kullanılması uygun olmamaktadır. Kimyasal veriler tek değişkenli olabildiği gibi çoğu zaman birçok değişkene bağlı olabilmektedir. Bu değişkenlerin her birinin analiz başlangıcında eşit öneme sahip olduğu önemle düşünülen bir noktadır. Çok değişkenli verilerin analizinde çoğu zaman kemometrik metotlar kullanılmaktadır (Demir, 1997).

Kemometri yöntemlerinde veriler genellikle matris formundadır. Satır ve

sütunlardan oluşan matris yapıları kimyasal verileri karakterize etmektedir. Matrixler vektörlerden oluşmaktadır. Vektörler küçük, koyu ve italik simgelerle gösterilirler. Matrisler ise büyük, koyu ve italik simgelerle ifade edilir. Çok değişkenli veri analizinde ham veri X simgesiyle gösterilir. Bu verinin boyutları $I \times J$ şeklinde ifade edilir. Burada I örneği, J ise değişkeni gösterir. Konsantrasyon vektörleri ise y simgesiyle gösterilir. Eğer birden fazla konsantrasyon vektörü varsa simge Y şeklini alır ve konsantrasyon matrisi olarak isimlendirilir (Demir, 1997).

1.7.1. Optimizasyon

Deneysel parametrelerin klasik yöntemlerle optimizasyonunda değişkenlerden biri sabit tutulurken diğer değişkenler farklı oranlarda alınarak bu değişkenlerin etkileri incelenir. Bu işlem her bir değişken için tekrarlanır. Fakat klasik yöntemlerde parametreler arasında da etkileşim olabileceği ve eğer etkileşim oluyorsa bu iki parametre arasındaki etkileşimin diğerlerini etkileyebileceği hesaplanamamaktadır. Bu nedenle bu yöntem yeterli değildir. Kemometrik tekniklerde ise; hangi parametreler etkilidir, bu parametrelerin etkisi ne kadardır ve bu parametrelerin etkileşim miktarları ne ölçüdedir gibi sorulara yanıt aranmaktadır. Bu amaca yönelik bir çok kemometrik optimizasyon tekniği geliştirilmiştir (Brereton, 1990).

Kemometrik optimizasyon tekniklerinde optimum koşulların sağlanabilmesi için deneysel dizaynlar oluşturulur. Bu dizaynlar deneysel çalışmanın planlı bir şekilde, zaman kaybı olmadan ve yeterli sayıda yapılmasını sağlar. Değişik amaçlara yönelik çeşitli deneysel dizayn yöntemleri vardır (Brereton, 1990).

Deneysel dizaynın önemi dört maddede açıklanabilir. Bunlar; tarama, optimizasyon, zaman tasarrufu ve modelleme olarak sıralanmaktadır. Bu tasarımlar deneysel çalışmalarda sonucu etkileyen önemli faktörleri belirlemek için kullanılır. Örneğin bir kimyasal reaksiyonun verimini etkileyen faktörler; kullanılan reaktif konsantrasyonu, katalizör konsantrasyonu, sıcaklık, pH, reaksiyon süresi, karıştırma hızı, vb. 10 faktör etkilediği dikkate alındığında bu faktörlerden hangileri önemlidir, hangileri elimine edilebilir ve hangileri ayrıntılı incelenmelidir gibi soruların cevapları “faktöriyel” ve “Plackett-Burman” tasarımları ile verilebilir. Optimizasyon çalışmalarında tarama tasarımları ile bulunan önemli faktörlerin optimum değerleri bulunarak reaksiyon sonunda ulaşılmak istenen verim iyileştirilebilir. En yaygın kullanılan optimizasyon yöntemleri “simplex optimizasyonu” ve “merkezi kompozit

tasarımı” dır. Deneysel çalışmalarda faktörlerin etkisi klasik yöntemle bir faktörün değerini değiştirme diğerlerini ise sabit tutma yöntemi ile de belirlenebilir. Ancak çok sayıda faktör incelendiğinde bu yöntem zaman alıcı ve maliyetli olmaktadır. Bu açıdan kemometrik optimizasyon zaman tasarrufu sağlamaktadır. Tarama tasarımı ve optimizasyon sonucu her bir faktörün etkisi matematiksel modelle ifade edilebilir. Böylece deneysel olarak bulunan sonucun yanında hesapla tahmini sonuç da bulunmuş olur. Beklenen sonucun deneysel olarak gerçekleştirilip gerçekleştirilemediği kontrol edilir (Demir ve Özdemir, 2012).

1.7.2. Deneysel Tasarım

1.7.2.1. Merkezi Kompozit Tasarım

Merkezi kompozit tasarımlar fraksiyonel faktöriyel tasarım, ful faktöriyel tasarım, star tasarım ve merkezi tekrar tasarım bileşiminden oluşmaktadır. Faktöriyel tasarımlar her bir faktörün etkilerini genel olarak inceleyen yöntemlerdir. Her bir faktörün optimum koşullarının bulunması merkezi kompozit tasarım yöntemi ile yapılır (Brereton, 1990). Yapılacak deney sayısı 1.7.2.1.’deki formüle göre belirlenir.

$$Deney\ sayısı = 2^k + 2k + 1 \quad (k: \text{faktör sayısı}) \quad (1.7.2.1)$$

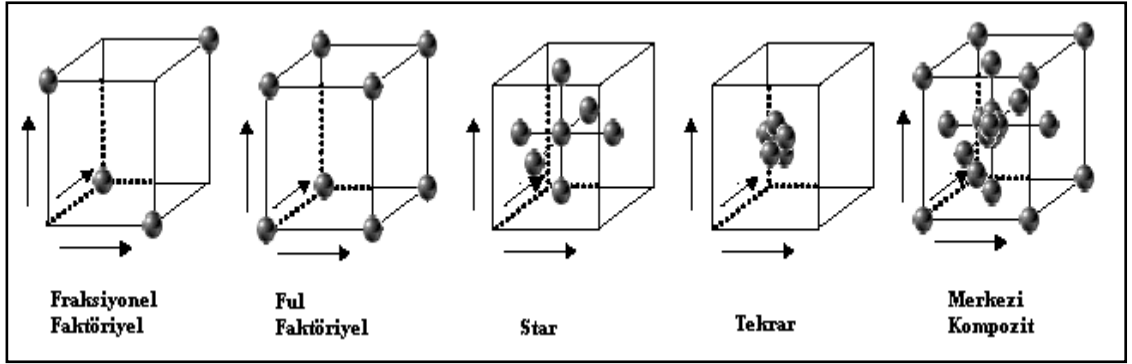
Formüldeki (1.7.2.1) 2^k full faktöriyel veya fraksiyonlu faktöriyel tasarımdaki deney sayılarını, $2k$ star tasarım deney sayısını ve 1 ise orta seviyedeki deney sayısını gösterir. 2^k daki seviyeler (-1) ve (+1), $2k$ ’dakiler $\pm\alpha$, 1’deki ise (0) dır. α değeri dairesel ve ortagonal dizayna göre farklı seviyeler alır. Şekil 1.5’de deneysel dizayn noktaları gösterilmiştir (Brereton, 1990).

Dairesel dizaynda α (1.7.2.2)’deki formüle göre hesaplanır.

$$\alpha = \mp \sqrt[4]{2^k} \quad (1.7.2.2)$$

Ortogonal dizaynda ise α (1.7.2.3)’deki formüle göre hesaplanır.

$$\alpha = \mp \sqrt{k} \quad (1.7.2.3)$$



Şekil 1.6. Merkezi kompozit tasarım noktaları (Her eksen bir faktöre karşılık gelmektedir) (Brereton, 2003)

Şekil 1.6’da belirtilen noktalar ile oluşturulan merkezi kompozit tasarım modeli Şekil 1.7’de gösterilmiştir.

Fraksiyonel faktöriyel					
1	1	1			
1	-1	-1			
-1	-1	1			
-1	1	-1			
Ful faktöriyel					
1	1	1			
1	1	-1			
1	-1	1			
1	-1	-1			
-1	1	1			
-1	1	-1			
-1	-1	1			
-1	-1	-1			
Star					
0	0	-1			
0	0	1			
0	1	0			
0	-1	0			
1	0	0			
-1	0	0			
0	0	0			
Tekrar deneyleri					
0	0	0			
0	0	0			
0	0	0			
0	0	0			
0	0	0			
0	0	0			
			Merkezi kompozit dizayn		
			1	1	1
			1	1	-1
			1	-1	1
			1	-1	-1
			-1	1	1
			-1	1	-1
			-1	-1	1
			-1	-1	-1
			0	0	-1
			0	0	1
			0	1	0
			0	-1	0
			1	0	0
			-1	0	0
			0	0	0
			0	0	0
			0	0	0
			0	0	0
			0	0	0
			0	0	0

Şekil 1.7. Merkezi kompozit tasarım şeması

Yapılan deneydeki parametrelerin etkisini belirlemek amacıyla aşağıda verilen

doğrusal denklemdeki b katsayıları hesaplanır.

$$y=b X \quad (1.7.2.4)$$

Bu denklemden b katsayısı;

$$b=(X'X)^{-1}X'y \quad (1.7.2.5)$$

formülünden hesaplanır. b katsayıları doğru denkleminde yerine konulduğunda aşağıdaki model denklemi elde edilir.

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3 \quad (1.7.2.6)$$

Elde edilen model denkleminin kısmi türevi alınarak deneyin optimum koşulları belirlenir.

1.7.2.2. Tam Faktöriyel Tasarım

Tam faktöriyel tasarım sonuç üzerine etki eden faktörlerin hangilerinin ne kadar etkili olduğunu anlamada kullanılan iki seviyeli bir tarama tasarımıdır. Örneğin, bir kimyasal reaksiyon pH ve sıcaklığa bağlı olarak değişiyorsa, iki seviyeli iki faktörlü bir deney tasarlanabilir. Deney sayısı 2^k formülü ile hesaplanır. Burada 2, seviye sayısı (-1 ve +1 olarak kodlanır), k ise faktör sayısıdır (burada 2 faktör var). Faktöriyel tasarımda, 2 faktör için deney sayısı 4 (2^2), 3 faktör için deney sayısı 8'dir (2^3). Tam faktöriyel tasarım tablosu hazırlamak için, her bir faktör için yüksek ve düşük seviyeler belirlenir. Yüksek seviye için (+1), düşük seviye için (-1) seviyelere göre tasarım tablosu oluşturulur (Brereton, 2003).

Deneysel tasarım tablosu hazırlandıktan sonra kodlanmış değerler yerine faktörlerin gerçek değerleri yerleştirilerek deneysel çalışma gerçekleştirilir.

Faktörler arasındaki etkileşimler de dikkate alınarak tasarım matrisi hazırlanır ve analiz edilir. Tasarım matrisi kullanılarak her bir faktör için Microsoft Excel, MINITAB veya Design Expert gibi hazır programlar kullanılarak katsayılar hesaplanabilir.

1.7.2.3. Fraksiyonel Faktöriyel Tasarım

Full faktöriyel tasarımda her bir faktörün ve etkileşimlerinin deney sonucuna etkileri incelenir. 2^k formülüne göre 7 faktör için 128 deney, 10 faktör için 1024 deney yapılması gerekir. Buradan görüldüğü gibi faktör sayısı arttıkça deney sayısı da çok fazla arttığı için bu yöntem pratik olmamaktadır (Demir ve Özdemir, 2012).

Birçok durumda faktörler arasındaki ikili, üçlü ve daha yüksek etkileşimler çok önemli olmayabilir. Bu durumda örneğin 7 faktör için 128'den daha az deney yaparak faktörlerin etkileri incelenebilir. Bu ise fraksiyonel faktöriyel tasarım ile gerçekleştirilir.

Bu deney yönteminde deney sayısı 2^{k-p} formülünden hesaplanır (Demir ve Özdemir, 2012).

Fraksiyonel faktöriyel tasarımıda deney sayısı azaltılırken bazı faktörler arası etkileşimler incelenemez. Belirlenen amaca göre full faktöriyel veya fraksiyonel faktöriyel tasarım kullanılmalıdır. Fraksiyonel faktöriyel tasarımın birçok avantajları olmakla beraber bazı eksiklikleri de vardır. Deneysel tasarım sadece iki seviyeli olduğu için parabolik terimler incelenememektedir. Tekrar edilen deneyler olmadığı için hata hesabı yapılamamaktadır. Deneysel tasarım sadece ikinin katları şeklindedir (Demir ve Özdemir, 2012).

1.7.2.4. Plackett-Burman Tasarımı

Çok sayıda faktörün etkisi incelenmek istendiğinde full faktöriyel ve fraksiyonel faktöriyel tasarım yöntemlerin pratik olarak uygulanması zorlaşmaktadır. Sadece faktörlerin kendi etkileri incelendiği, yani faktörler arasındaki etkileşimlerin önemli olmadığı durumlarda Plackett-Burman tasarımı pratik olarak uygulanabilir. Bu tasarımda geçerli olan deney sayısı, faktör sayısı ve üretici Çizelge 1.3’de gösterilmiştir.

Çizelge 1.3. Plackett-Burman tasarımı için üreticiler (Demir ve Özdemir, 2012).

Deney sayısı	Faktörler	Üretici
8	7	+++-+--
12	11	++-++++-+-
16	15	++++-+-+---
20	19	++-++++-+-+-----++-
24	23	++++-+-+---+-----

11 faktör ve 12 deneyi içeren Plackett Burman tasarımı Çizelge 1.4’de gösterilmektedir.

Çizelge 1.4. 11 faktör için Plackett Burman tasarımı (Demir ve Özdemir, 2012).

Deney	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	x ₅	x ₆	x ₇	x ₈	x ₉	x ₁₀	x ₁₁
1	+	+	-	+	+	+	-	-	-	+	-
2	-	+	+	-	+	+	+	-	-	-	+
3	+	-	+	+	-	+	+	+	-	-	-
4	-	+	-	+	+	-	+	+	+	-	-
5	-	-	+	-	+	+	-	+	+	+	-
6	-	-	-	+	-	+	+	-	+	+	+
7	+	-	-	-	+	-	+	+	-	+	+
8	+	+	-	-	-	+	-	+	+	-	+
9	+	+	+	-	-	-	+	-	+	+	-
10	-	+	+	+	-	-	-	+	-	+	+
11	+	-	+	+	+	-	-	-	+	-	+
12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Bu tasarımın bazı özellikleri vardır. Birinci satır aynı seviyeye sahiptir (-1 veya +1). İkinci satır üretici satırdır. Çizelge 1.3.'deki üreticilerden birisi kullanılır. Faktör sayısı her zaman tek sayı ve deney sayısı faktör sayısından bir fazladır. Üçüncü satır ikinci satırın bir yana kaydırılması ile elde edilir (Çizelge 1.4). Bütün faktörler için yüksek ve düşük seviye sayısı eşittir. Bu da kolonların birbiri ile ortogonal (kolonlar birbirinden bağımsız) olduğunu gösterir.

Plackett-Burman tasarımda faktör sayısı deney sayısından bir düşüktür. 11 faktör için 12 deney yapmak gerekir. Ancak gerçekte 10 faktör var ise 11. faktör sonuç üzerinde herhangi bir etkisi olmayan rastgele bir faktör seçilir. Bu faktöre dummy faktör denilir. Tasarım tablosuna kesim noktası (b_0) ilave edildiğinde kare matris elde edilir (Demir ve Özdemir, 2012).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Son on yılda Amerika Birleşik Devletleri'nde ve dünya genelinde biyoyakıtta olan ilgi artmıştır. Amerika Birleşik Devletleri'nde son birkaç yıldır mısırdan elde edilen biyokütle biyoetanol üretimi için temel ham maddelerden biri haline gelmiştir. Ancak biyoyakıt olarak gıdanın kullanılıp kullanılmayacağı tartışmaları alternatif gıda dışı kaynakların arayışına yol açmıştır. Sonuç olarak , endüstriyel araştırma çabaları düşük maliyetli tarımsal ve orman artıkları ağırlıklı lignoselülozik hammaddelere odaklanmıştır. Limayem ve Ricke'nin (2012) yaptığı çalışmada biyoetanol üretimi için lignoselülozik biyokütlenin durumu araştırılmıştır.

Tarımsal materyal olarak, bileşiminde şeker (meyve, şeker pancarı, melas, besi pancarı vb.) ve nişasta (patates, hububat vb.) bulunan ürünler söz konusudur. Gerektiğinde selülozlu ürünler ve hatta bira, şarap gibi alkollü içkiler de bu amaçla kullanılabilir. Proses; 1. Hammaddenin fermentasyona hazırlanması, 2. Saf maya katkısıyla fermentasyonun gerçekleştirilmesi, 3. Damıtma yöntemiyle alkolün ayrılması, 4. Arda kalan suyun ve bazı yan ürünlerin uzaklaştırılması amacıyla rektifikasyon ve dehidrasyon işlemlerinin uygulanması, şeklinde özetlenebilir. Etanol veya saf alkol, çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Bunların başında içki sanayi gelmektedir. Sürekli çalışan kolonlarda damıtma yöntemiyle elde edilen saf alkol (% 96-97 vol.), seyreltilerek ve içkiye özgü aromatik madde veya maddelerle tekrar damıtılarak özel içkilerin üretiminde, likörlerin hazırlanmasında önem taşımaktadır. Ayrıca; çözelti şeklinde ve dezenfeksiyon amacıyla laboratuvarlarda, tıpta, eczacılıkta, kolonya sanayi ve parfümeride, sirke üretiminde, boya sanayisinde, patlayıcı madde üretiminde kullanılmaktadır. Biyoetanol veya biyoalkol olarak tanımlanan susuz alkol ise motorlu araçlarda enerji kaynağı olarak önem taşımaktadır. Halen motorlu araçlarda benzine, kurşunsuz benzine ve süper benzine % 5-85 oranlarında katılmakta olup geleceğin akaryakıtı olarak görülmektedir. (Güven ve Güneşer, 2007).

Hızlı nüfus artışı ve endüstrileşmeden dolayı dünya çapında etanol ihtiyacı sürekli artmaktadır. Mısır ve şeker kamışı gibi klasik mahsüller temel gıda ve besin olduklarından dolayı biyoetanol üretiminin global ihtiyacını karşılayamamaktadır. Bu yüzden biyoetanol üretimi için tarımsal atıklar gibi lignoselülozik maddeler dikkat çekici hammaddelerdir. Tarımsal atıklar maliyet etkin, yenilenebilir ve boldur. Biyokütlenin taşınma, saklanma ve lignoselülozların delignifikasyonu için etkin ön

muamele işlemleri gibi sorunlara rağmen tarımsal atıktan biyoetanol eldesi umut vaat eden bir teknoloji olabilmektedir. Özel ön muamele yöntemleri enzimatik sakkarifikasyondan sonra fermente edilebilir şekerlerin konsantrasyonlarını arttırabilir. Bütün prosesi maliyet etkin yapabilmek için glukoz ve ksilozun etanole dönüşümünde bazı yeni fermantasyon teknolojilerine ihtiyaç vardır (Sarkar ve ark., 2012)

Lignoselülozik biyokütleden etanol yakıtı eldesi yenilenebilir ulaşım yakıtlarının üretimi için en önemli tek teknoloji olarak ortaya çıkmaktadır. Hammaddenin maliyeti biyokütleden etanol prosesini etkileyen önemli bir faktördür ve ucuz, dayanıklı biyokütle kaynaklarının bulunabilirliği evrensel bir sorundur. Bu bakış açısıyla lignoselülozik hammadde olası faydalar sunar. Lignoselülozik biyokütleden etanole dönüşen şeker ulaşım yakıtı ihtiyacı için en değerli çözüm sayılmaktadır. Ulaşım yakıtı olarak biyoetanol benzinden daha yüksek enerji veriminden dolayı dikkat çekicidir ve daha düşük emisyon üretir. Yenilenebilir biyokütle kaynaklarının ekonomik kullanımı için biyokütleden biyoetanol üretim teknolojisi çok iyi geliştirilmelidir. Lignoselülozik biyokütlenin etanole dönüşümü kapsamlı bir proses gerektirir ve hidroliz ve fermantasyon için birçok basamak içerir. Hammadde varlığı, ön muamele, sakkarifikasyon, fermantasyon ve etanol eldesi üretimi etkileyen faktörlerdir ve üretimin ekonomisini düzeltmek için araştırma-geliştirme çalışmalarına ihtiyaç vardır (Soccol ve ark., 2011).

Yenilenebilir kaynaklardan biyoyakıt eldesi dünya ekonomisi ve global iklim değişimini yavaşlatmak için önemlidir. Şu anda dünyadaki ulaşım sektöründe benzin ve dizelin kısmen yerini alan önemli miktarda biyoetanol ve biyodizel biyoyakıt olarak üretilir. Ancak bu biyoyakıtlar tüketilen toplam yakıtın küçük bir kısmını oluşturur. Ayrıca biyoetanol şeker kamışı ve mısırdan; biyodizel ise ekin ve bitkisel yağlardan elde edilir. Bu hammaddelerin üretimi sınırlı alanda gıda ve yem üretimine karşı yarışmaktadır. Şu anki teknolojileri kullanarak biyoyakıt üretiminde fazla bir artış mümkün değildir. Bu yüzden gelişmiş ya da 2. nesil biyoyakıt üretim teknolojilerini araştırmak önemlidir (Cheng ve Timilsina, 2011).

Etanolün bir yakıt katkı maddesi ya da yakıt kaynağı olarak doğrudan kullanımının popülerliği resmi düzenlemelerce bazı hususlarda çevresel ilgiyle birlikte yağa bağımlılığı azaltma isteğinden dolayı artmaktadır. Bunun sonucu olarak çeşitli ülkeler bu biyoyakıtın kullanımı için kendi pazarlarını geliştirmeye çalışmaktadırlar. Şu

anda, hemen hemen biyoetanolün tamamı tahıl ya da şeker kamışından üretilmektedir. Ancak bu çeşit hammadde temel gıdadır, diğer etkin ve ekonomik olarak uygulanabilir teknolojiler etanol üretimi için değerlendirilmelidir. Son olarak bu pazarı büyütme için mikroalg kullanımı ve immobilize hücrelerle sürekli sistemler gibi gelecek vaat eden stratejilere odaklı teknolojik eğilimler tartışılmaktadır (Mussatto ve ark., 2010).

Biyoetanol dünya çapında ulaşım için en büyük ölçüde kullanılan biyoyakıttır. Biyokütleden biyoetanol üretimi hem ham yağın sarfını hem de çevre kirliliğini azaltır. Biyoetanol çeşitli hammaddelerden üretilir. Bu hammaddeler zirai olarak üç grupta sınıflandırılır: Basit şekerler, nişasta ve lignoselüloz. Biyoetanol üretim maliyetini etkileyen hammaddelerin maliyeti oldukça değişkendir. Biyoetanol üretimindeki başlıca problem üretim için hammaddenin bulunabilirliğidir. Lignoselülozik biyokütle fazla bulunması ve düşük maliyetiyle en fazla umut vaat eden hammaddedir fakat lignoselülozik biyokütleden yakıt biyoetanolünün büyük ölçekli ticari üretimi henüz yapılmamıştır (Balat, 2011).

Başlıca selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluşan lignoselülozik maddeler enerji üretiminde umut vaat eden yenilenebilir hammaddeler arasındadır. Biyoetanol lignoselülozik maddelerden üretilen önemli bir biyoyakıttır. Biyoetanol üretimi üç basamaktan oluşan hidroliz-fermantasyon metodunu içerir: Fermente edilebilir şekerleri elde etmek için ön muamele, biyoetanol üretmek için fermentasyon ve oldukça konsantre biyoetanol elde etmek için ayırma işlemi. Ön muamele basamağı lignoselülozik maddelerin biyoprosesinin mali gelişiminde teknolojik bir engel olarak kabul edilmektedir. Mejia ve ark. (2011) lignoselülozik maddelerden biyoetanol üretimi için çeşitli olası ön muamele yöntemlerini araştırmışlardır. Her bir ön muamele yönteminin enerji gerekliliğini değerlendirmek için stokiyometrik ilişkiler ve verime bakılmıştır. Kimyasal maliyeti, su tüketimi, inhibitör bileşiminin sınırlamaları gibi diğer parametreler de dikkate alınmıştır. Hedef teknikler kullanılarak performans kriterleri belirlenmiştir ve bu kriterler alternatiflerin gerçek performansını değerlendirmek için kullanılmıştır. Verim sonuçlarından elde edilen hedef üretim değerleriyle ölçülen parametrelerin kombinasyonu en iyi ön muamele seçeneklerinin ve olanakların belirlenmesi için temel oluşturmuştur. Bu yaklaşım sınırlı bilgiyi kullanır fakat ön muamele seçeneklerinin sayısını azaltmak için güvenli sonuçlar sağlar.

Nüfusu çok, gelişmiş bir ülke olarak Çin; başta sıvı yakıt olmak üzere sürekli

artan enerji ihtiyacını karşılamakta ciddi bir sorunla karşı karşıyadır. Lignoselülozik maddeden biyoetanol üretimi Çin'deki birçok problemi çözmek için uygun ve olası bir yoldur ve Çin Hükümeti tarafından desteklenmektedir. Çin'de lignoselülozik etanol üretimi için birçok araştırma projesi yürütülmektedir. Fang ve ark. (2010) son araştırma faaliyetlerini ve Çin'de son on yıldaki lignoselülozik etanol üretimindeki gelişmeleri bir noktada toplamıştır. Çalışma sonucunda bir mısır koçanı biyorafineri prosesi sunulmuştur.

Li ve ark. (2009) eşzamanlı sakkarifikasyon ve kesikli ile kesikli-beslemeli fermantasyon (SSF) yöntemleriyle etanol üretimi için Bermuda çimeni, kamış ve kolzayı fosforik asit-asetonla ön muamele etmişlerdir. Kesikli SSF deneyleri % 3 daha düşük etkin selülozla yapıldığında 96 saat fermantasyondan sonra 16 g/L etanol elde edilmiştir. Kesikli SSF deneyleri daha fazla selüloz içeriğiyle yapıldığında (kamış ve Bermuda çimeni için % 10 ve % 5 kolza için) daha yüksek etanol konsantrasyonu ve verim (% 93'den fazla) elde edilmiştir. Daha fazla etanol konsantrasyonu için kesikli-beslemeli SSF yöntemi seçilmiştir. Daha fazla suda çözünmeyen katı (% 36'dan fazla) alındığında, 38°C'de etanol konsantrasyonu maya suşunu inhibe eden 56 g/L konsantrasyonuna ulaşmıştır. Sonuçlar ön muamelesi yapılan maddelerin biyoetanol üretimi için iyi hammadde olabildiklerini göstermiştir ve fosforik asit-aseton ön muamelesi verimli bir şekilde yüksek etanol konsantrasyonunu sağlayabilmiştir.

Kaparaş ve ark. (2009) bir biyorafineride buğday başağından biyoetanol, biyohidrojen ve biyogaz üretimini araştırmışlardır. İlk olarak selülozca zengin lif fraksiyonu ve hemiselülozca zengin sıvı fraksiyonu (hidrolizat) elde etmek için buğday başağı hidroliz edilmiştir. Selülozun enzimatik hidroliz ve takip eden fermantasyon sonucu 0,41 g etanol/g glukoz elde edilmiştir. Hidrolizatın fermantasyonundan 178,0 mL H₂/g-şeker de üretilmiştir. Biyoetanol ve biyohidrojen proseslerinden elde edilen eflüentler daha sonra sırasıyla 0,324 ve 0,381 m³/kg uçucu katı elde etmek üzere kullanılmıştır. Buna ek olarak altı farklı buğday başağından biyoyakıt üretim prosesi değerlendirildiğinde sadece altı karbonlu şekerlerin fermantasyonuyla elde edilen biyoetanol gibi mono-yakıt üretimine kıyasla; hem buğday başağından biyogaz üretimi hem de multi-yakıt üretiminin en verimli prosesler olduğu görülmüştür. Bu yüzden buğday başağından çoklu yakıt üretimi materyal ve enerji açısından verimi arttırabilir ve biyokütle kullanımı açısından daha ekonomik proses olabilir.

Li ve ark. (2010) mısır koçanındaki pentoz ve heksozdan etkin bir şekilde etanol elde etmek için bir birleşik biyodönüşüm prosesi geliştirmişlerdir. Mısır koçanı sulu amonyak (SAA) ile ıslatılarak ön muameleye tabi tutulmuş böylece katıdaki glukan ve ksilan (>% 80) açığa çıkarılmıştır. Ön muamelesi yapılmış karbonhidratça zengin mısır koçanı iki aşamalı eşzamanlı sakkarifikasyon ve fermantasyonla (TPSSF) etanole dönüştürülmüştür. İlk aşamada *Escherichia coli* KO11 kullanılarak pentoz dönüşümü yapılmıştır. Bunu takiben ikinci aşamada *Saccharomyces cerevisiae* D5A kullanılarak heksoz dönüşümü gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada ksilanaz ve endoglukanazın sinerjistik etkisiyle ksilanın % 88'i parçalanmıştır. Toplamda 12 saatte SAA ön muamelesi yapılmış ve TPSSF uygulanmıştır. Mısır koçanından 22,3 g/L olarak en yüksek etanol konsantrasyonu elde edilmiştir. Bu da % 84 verim demektir.

Faraco ve Hadar'ın (2011) yaptığı çalışma Akdeniz Havzası'ndaki lignoselülozik atıklardan elde edilen biyoetanol yakıt üretim potansiyeli hakkında genel bir bakış sağlar. Muamele edilen tahıl, zeytin ağacı, domates ve asma atıkları Fransa, İtalya, İspanya, Türkiye ve Mısır'da bolca bulunan lignoselülozik atıklardır. Diğer Akdeniz ülkelerinin tamamında yeterli miktarda tarımsal atık olmamasından dolayı etanol yakıt üretimi için hammadde olarak belediye katı atığının (MSW) selülozik içeriğinin kullanılması önerilmiştir. Yönetimi ciddi merak konusu olan ve Akdeniz Havzası'nda hala yıllık 180 Mton atığın % 50'sinden 30 Mton etanol maksimum olası üretim kapasitesiyle üretilmiştir.

Khraisheh ve Li (2010) hem enerji geliştirme hem de atık yönetimine göre biyoetanol kaynağı olarak belediye katı atığının (MSW) kullanımının olası etkilerini araştırmışlardır. Araştırmada Londra'daki atık incelenmiştir. Biyoetanol üretimi için biyokütle kaynağı olarak MSW'nin kullanılması üniversite laboratuvarlarında araştırılmıştır. Deneysel sonuçlar diğer biyokütlelerle kıyaslandığında oldukça yüksek % 85 civarındaki dönüşüm oranını göstermiştir. Enerji ihtiyacını karşılamak ve çevreyi kirlilikten korumak için ürün sağlayan bu teknolojinin hem enerji üretimi hem de atık yönetimindeki mümkün uygulamasını açıklamıştır. Atık yönetimi, iklim değişimi, su sorunları, arazi kullanımı, biyoçöğalma gibi ilgili çevresel sorunlar üzerindeki olası etkileri tartışılmıştır.

Wang ve ark. (2008) mutfak atığından eşzamanlı sakkarifikasyon ve fermantasyonla etanol üretimi için koşulları optimize etmek amacıyla merkezi kompozit

dizayn esaslı yüzey analizini kullanmışlardır. Etanol üretimi üzerindeki etkilerini test etmek için hem açık hem de kapalı fermantasyon gerçekleştirilmiştir. Sonuç ısı muamelesi olmadan yapılan açık fermantasyonun bozulmamış besinden dolayı daha iyi olduğunu göstermiştir. 33,05 g/L maksimum etanol konsantrasyonu 67,60 saat; 4,18 pH ve 35°C sıcaklık optimum koşullarında elde edilmiştir. İkinci sıra polinom modelleri değişkenler arasındaki ilişkiyi belirlemek için geliştirilmiştir. pH'ın doğrusal etkisi, zaman ve pH arasındaki çapraz etki, zaman ve pH arasındaki karesel etki etanol üretiminde üçlü etki göstermiştir. Optimum koşullardaki konformasyon, deney sonucu model tahminleriyle uyum göstermiştir (34,21 ile 33,05). Kuru atığın gramı başına 0,23 g etanol elde edilen teknolojinin mutfak atığından faydalanmak için ideal bir yöntem olduğu görülmüştür.

Evsel ve endüstriyel mutfaklardan çıkan gıda atıkları ürün maliyetini düşürmek için mikrobiyal fermantasyonlarda substrat olarak dikkat çekmektedir. Uncu ve Çekmecelioğlu (2011) mutfak atıklarının karışık karbohidrat bileşenlerinin eşzamanlı hidroliz ve takip eden fermantasyon potansiyelini belirlemişlerdir ve katı ağırlığı, ekmek mayasının aşı hacmi ve fermantasyon zamanının etanol üretimi üzerindeki etkilerini yüzey analiziyle değerlendirmişlerdir. Enzimatik hidroliz prosesi 6 saatte tamamlanmıştır. Fermantasyon deneyleri pH 4,5; 30°C'de yapılmıştır ve fermantasyon besinleri eklenmeksizin 150 rpm'de çalkalanmıştır. Modelin istatistiksel analizleri katı ağırlığı, aşı hacmi, fermantasyon zamanının doğrusal etkilerinin ve aşı hacminin ve fermantasyon zamanının kuadratik etkilerinin önemli olduğunu gösteren yüzey analizi yapılarak geliştirilmiştir. Araştırma deneyleri geliştirilen modelin % 90 doğrulukla etanol konsantrasyonunu tahmin etmede başarılı olarak kullanılabildiğini göstermiştir. Modele göre % 20 katı ağırlığı; % 8,9 aşı hacmi ve 58,8 saat fermantasyon sonucu 0,40 g/g ile elde edilen optimum etanol konsantrasyonu 32,2 g/L'dir. Sonuçlar fermantasyon besinleri olmaksızın çoklu karbonhidrat bileşenleri içeren mutfak atıkları kullanılarak üretim maliyetlerinin düşürülebildiğini göstermiştir.

Koike ve ark. (2009) atıktan yakıt etanolü metanolünün üretimi için eşzamanlı sakkarifikasyon ve fermantasyon (SSF) ve kuru metan fermantasyon basamağını içeren iki basamaklı fermantasyon prosesi geliştirmişlerdir. Çalışma için evlerden, kantinlerden alınan atıklar kullanılmıştır. Sakkarifikasyon yöntemi çalışılmıştır ve sonuçlar sıvılaştırma ön muamelesi ve selüloz-glukoamilaz kombinasyonunun

holoselüloz içeriği yüksek evsel atığın polisakkarit hidrolizi için etkin olduğunu göstermiştir ve SSF'nin atığın etanol fermantasyonu için uygun olduğu belirlenmiştir. Tekrarlı-kesikli SSF ile atığın etanol verimi 1,7'den 7,0 g/L/h'e yükselmiştir. 17,7 g/L/h olan yüksek etanol verimi kantin atığı kullanıldığında elde edilmiştir. Destilasyondan sonraki kalıntı kuru metan fermantasyonuna tabi tutulmuştur ve sonuçlar 1 g uçucu toplam katıdan 850 mL biyogaz elde edildiğini göstermiştir. Bu prosesle yaklaşık olarak atığın enerjisinin % 85'i etanol ve metan yakıtına dönüştürülmüştür.

Su ve ark. (2010) biyoetanol üretimi için sorgum likör atığının kullanılabilirliğini değerlendirmek için fiziksel muamele, mikrodalga radyasyon ön muamelesi, enzimatik hidroliz ve fermantasyonun etkisini araştırmışlardır. Bileşim analizi Kinmen sorgum likör atığı (KS) ve Chiayi sorgum likör atığının (CS) yaklaşık olarak % 17.2 ± 0.7 ve % 18.2 ± 0.6 selüloz, % 19.0 ± 0.6 ve % 21.6 ± 1.0 hemiselüloz, % 18.5 ± 0.8 ve % 20.6 ± 1.7 lignin, ve % 22.1 ± 0.7 ve % 23.3 ± 0.4 içerdiklerini göstermiştir. Mikrodalga radyasyon ön muamelesi ve KS ile CS'nin enzimatik hidrolizinden sonra indirgen şeker verimi 331,1 ve 341,3 mg/g olarak bulunmuştur. KS ve CS hidrolizatlarının *Saccharomyces cerevisiae* ile etanol verimi 0,13 ve 0,14 g/g olarak bulunmuştur. Bu ön muamele işlemi etanol fermantasyonu için lignoselüloz ve nişasta içeren hammadde kullanımına önerilebilir bir yol sağlamıştır.

Kurutulmuş ve öğütülmüş muz kabuğu hidrotermal sterilizasyon önışleminden sonra biyokütle (BP) eşzamanlı sakkarifikasyon ve fermantasyonla (SSF) etanol üretimi için kullanılmıştır. SSF kullanarak BP'den etanol üretiminde selülaz ve pektinaz konsantrasyonu, sıcaklık ve süre optimizasyonu için merkezi kompozit dizayn(CCD) kullanılmıştır. Varyans analizi etanol üretimi için tayin katsayısının (R^2) 0,92 gibi yüksek bir değer olduğunu gösterdi. 72 uluslararası ünite / gram pektin (IU / g-pektin), 37°C ve 15 saatte en yüksek etanol verimi elde edilmiştir. Oberoi ve ark.'nın (2011) yaptığı bu çalışmada, muz kabuklarından bugüne kadar bildirilmeyen ve 28,2 g/L etanol konsantrasyonu ve 2,3 g/L/h etanol verimliliği elde edilmiştir.

Hong ve Hyon (2011) gıda artıklarını bir amilolitik enzim kompleksi ile sakkarifikasyon (amyloglukozidaz, a-amilaz ve proteazdan oluşan bir karışım) ve *Saccharomyces cerevisiae* mayası ile fermantasyon (SSF) yoluyla eşzamanlı olarak etanole dönüştürmüşlerdir. 48 saatlik fermantasyonla 100 g dm^{-3} gıda artığından 36 g dm^{-3} etanol elde edilmiştir. SSF deneylerinde azot takviyesi olmaksızın 100 g dm^{-3}

gıda artığından 25 g dm^{-3} etanol üretilmiştir. Buna ek olarak, SSF ortamındaki maya ekstraktı dışında besin bileşenlerden hiçbirinin gıda artıklarından etanol üretimini etkilemediği bulunmuştur. Bu sonuç, gıda artıklarının etanol üretimi için iyi bir ekonomik biyokaynak olabileceğini göstermiştir.

Palm preslenmiş fiber (PPF) etanol üretimi için ucuz substrat olma potansiyeline sahip bir lignoselülozik maddedir. Boonsawang ve ark.'nın (2012) yaptığı çalışmada, alkali ön işlem görmüş PPF'nin enzimatik hidrolizi araştırılmıştır. Selüloz ve β -glukozidaz ile yapılan hidrolizde yalnız selülozla yapılabildiği göre daha fazla indirgen şeker elde edildiği bulunmuştur. Buna ek olarak, 6 saat ön işlem görmüş PPF'nin eşzamanlı sakkarifikasyon ve fermantasyon ile o etanol üretimi için optimum koşullar 100 kgxm^{-3} PPF konsantrasyonu, $6,0 \text{ FPU g}^{-1}$ selüloz, 10 U g^{-1} β -glukosidaz, $5,0 \text{ pH}$ ve 35°C 'dir. 24 saat içinde SSF ile optimum koşullarda etanol konsantrasyonu $10,4 \text{ kgxm}^{-3}$ ve etanol verimi 192 g kg^{-1} selüloz olarak elde edilmiştir. Son olarak, SSF'den önce ön işlem görmüş PPF'nin ön hidrolizinin etanol konsantrasyonu üzerindeki etkisi hidrolizin kesikli ve kesikli beslemeli modu ile incelenmiştir. Ön hidrolizin kesikli beslemeli modunun etanol verimini arttırmadığı bulunmuştur. Ancak, kesikli beslemeli ön hidrolizin 12 saatte SSF ile $12,1 \text{ kgxm}^{-3}$ olarak , en yüksek etanol üretimi sağlanmıştır. Ayrıca, etanol üretimi için SSF'den önceki kesikli beslemeli ön hidrolizin daha az enzim gerektirdiği ve artan PPF yüklemesini arttırdığı sonucuna varılmıştır.

Guo ve ark. (2010) tek karbon kaynağı olarak CO ile *Clostridium autoethanogenum* ile etanol üretimini optimize etmek için, ve Plackett-Burman ve merkezi kompozit tasarımları uygulamıştır. Optimum koşullar (g/L): NaCl 1,0, KH_2PO_4 0,1; CaCl_2 0,02, maya ekstraktı 0,15, MgSO_4 0,116, NH_4Cl 1,694 olarak bulunmuştur. Deneysel sonuçlar istatistiksel hesaplamalarla uyumlu bulunmuştur.

Peynir altı suyu tozu (CWP)'nin kuru ve konsantre formu olduğundan etanol üretimi için cazip bir hammadde ve fosfat, azot ve diğer temel besinlere ek olarak laktoz içermektedir. Dragone ve ark.'nın yaptığı (2011) çalışmada, *Kluyveromyces fragilis* ile etanol üretimi için fermantasyon ortamı olarak proteinsizleştirilmiş CWP'den yararlanılmıştır. Bireysel ve ilk laktoz konsantrasyonu, sıcaklık, inokulum konsantrasyonunun ayrı ayrı ve birleşik etkileri 23 full faktöriyel merkezi kompozit dizayn aracılığıyla incelenmiştir ve etanol üretimini arttırmak için optimum koşullar belirlenmiştir. İstatistiksel analize göre çalışma aralığı

içinde , sadece ilk laktoz konsantrasyonunun etanol üretimi üzerinde önemli bir etkisi olduğu bulunmuştur. Sonuçlar 200 kgxm⁻³ başlangıç laktoz konsantrasyonu, 1 kgxm⁻³ inokulum konsantrasyonu ve 35°C sıcaklığın CWP çözeltisinden etil alkol üretimi için en iyi olduğunu göstermiştir. Bu koşullar altında, 44 saat fermantasyonla 80,95 kgxm⁻³ etanol elde edilmiştir.

Balusu ve ark. (2005) *Clostridium thermocellum* SS19 ile selülozdan etanol üretimi için kritik ortam bileşenlerinin optimizasyonunu merkezi kompozit dairesel tasarıma dayalı yanıt yüzey yöntemini (RSM) kullanarak gerçekleştirmişlerdir (CCRD). Filtre kağıdı, mısır likörü, sistein hidroklorürü, magnezyum klorür ve demir sülfat model faktörler olarak kullanılmıştır. Beş bağımsız değişken arasında, magnezyum klorür dışında tüm besinler önemli bulunmuştur. Ortamdaki filtre kağıdı, mısır likörü, sistein hidroklorürü ve demir sülfatın optimum etanol üretimi için konsantrasyonları sırasıyla 45; 8,0; 0,25; ve 0,01 g / l olarak bulunmuştur. Organizma beslenme açısından iyileştirilmiş ortam içinde 0,41 g etanol/g substrat üretmiştir. Bu çalışma selülozik biyokütleden etanol üretimi için ortam bileşenlerinin istatistiksel optimizasyonu hakkında değerli bilgiler sağlar.

Anaerobik koşullar altında *Escherichia coli* tarafında gliserinin etanole biyotransformasyonu için kültür ortamı optimize edilmiştir. % 95 güven aralığında hangi faktörlerin önemli olduğunu belirlemek için bir Plackett-Burman tarama tasarımı kullanılmıştır. Seçilen bağımsız değişkenlerin optimum koşullarını belirlemek için bir tam faktöriyel ve yanıt yüzey modeli kullanılmıştır. Biyokütle büyümesi için optimum koşullarda gliserin tüketimi ve etanol üretimi yapılmış ve fermantasyon parametreleri hesaplanmıştır (Cofre' ve ark., 2012).

Xu ve Liu'nun (2009) yaptığı çalışmada by *Pichia stipitis* 58784 ile etanol üretmek için önceden kağıt yapımında faydalanan akçaağacın sıcak su ekstraktı kullanılmıştır. Tohum kültürü yaşı, fermantasyon süresi, inokulum miktarı, karıştırma hızı, ekstrakt yüzdesi, inorganik azot kaynağı (NH₄)₂SO₄ ve pH değeri gibi çeşitli faktörlerin etanol üretimi üzerine etkileri ortogonal deneylerle incelenmiştir. Ortogonal analizi optimum fermantasyonun 48 saatlik bir tohum kültürü, 120 saatlik fermantasyon, % 16 inokulum, 180 rpm, % 30 ekstrakt içeren, % 8 amonyum sülfat takviyesi ve pH 5'de elde edildiğini göstermiştir. Bu optimum koşul 800 mL ölçekli bir 1,3 L'lik bir fermentör içerisinde doğrulanmıştır. Etanol verimi 120

saat sonunda % 82,27'ye (20,57 g/L) ulaşmıştır.

Grahovac ve ark. (2012) şeker pancarı prosesinin ara ürünü olan meyve suyunun *Saccharomyces cerevisiae* mayasıyla fermantasyonunu çalışmışlardır. Meyve suyundan etanol üretimi deneysel olarak 1,5 L'lik bir biyoreaktörde kesikli fermantasyonla gerçekleştirilmiştir. Yanıt yüzey yöntemi kullanılarak fermantasyon sonuçları analiz edilmiştir. Maya hücre sayısı, etanol hacmi, toplam şeker miktarının etkilerini belirlemek için başlangıç şeker içeriği % 5-25 (w/v) aralığında 0-48 saat içinde fermantasyon süresi incelenmiştir. Elde edilen modeller farklı başlangıç şeker, fermantasyon süresi ve bu faktörlerin karşılıklı etkileşimlerinin daha iyi anlaşılmasına katkıda bulunmuştur. Sonuçlar optimum koşulların 46 saat fermantasyon süresi ve % 20,67 başlangıç şeker miktarı olduğunu göstermiştir.

Tarımsal atıklardan etanol üretimi alternatif bir enerji üretim sistemi sağlar. Etanol üretiminde kritik besin ve proses değişkenlerinin optimizasyonu için istatistiksel deneysel tasarımlar kullanılmıştır. Kritik besin ve proses değişkenleri başlangıçta Placket–Burman (PB) tasarımına göre seçilmiştir. Seçilmiş faktörler (inokulum seviyesi % 1-5; pH 4,5-7; sıcaklık 25-35°C ve üre konsantrasyonu 0,25-0,75 g/L) üç seviyeli dört faktörlü Box-Behnken tasarımına dayalı (BBD) yanıt yüzey yöntemi (RSM) ile optimize edilmiştir. Mikrodalga alkali ön işlemden geçirilmiş pirinç samanından inokulum seviyesi % 3, pH 5,75; 30°C sıcaklık ve üre konsantrasyonu 0,50 g/L optimum şartları altında maksimum etanol üretimi 13,2 g / L olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar besin ve proses değişkenlerinin optimizasyonu ile etanol üretiminin artabileceğini göstermiştir (Singh ve Bishnoi, 2012).

Bandaru ve ark. (2006) eşzamanlı sakkarifikasyon ve fermantasyon (SSF) için sıcaklık, pH ve ko-immobilize edilmiş amiloglukozidaz (AMG) ve *Zymomonas mobilis* ile sago nişastasından etanol fermantasyon süresi gibi koşullarını optimize etmek için istatistiksel deneysel tasarımı kullanmışlardır. 55,3 g/l olan maksimum etanol konsantrasyonu 150 g/L'lik bir nişasta konsantrasyonu kullanılarak elde edilmiştir. Optimum koşullar 32,4°C sıcaklık, 4,93 pH ve 17,24 saat fermantasyon süresi olarak saptanmıştır.

Saccharomyces cerevisiae ile etanol fermantasyonu için mısır likörü ve diğer düşük maliyetli besin kaynaklarını içeren bir ortam geliştirmek için istatistiksel deneysel tasarımlar kullanılmıştır. Kritik besinler başlangıçta Plackett-Burman

tasarımına göre seçilmiş ve üç seviyeli dört faktörlü Box-Behnken tasarıma dayalı yanıt yüzey yöntemiyle maksimum etanol üretimi için ortam bileşimi optimize edilmiştir (44,3 g/L CSL; 2,3 g/L üre; 3,8 g/L $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 0,03 g/L $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (Pereira ve ark., 2010).

Xua ve ark. (2011) fotoperiyot duyarlı sorgumu, etanol üretimi için rekabetçi bir biyokütle olarak, etanol verimini arttırmak için araştırmışlardır. Ön işlem değişkenleri (sıcaklık, sülfürik asit konsantrasyonu ve reaksiyon süresi) arasındaki ilişkiyi ve selüloz geri kazanımını incelemek için yanıt yüzey yöntemi kullanılmıştır. Ön işlem sıcaklığı, asit konsantrasyonu ve reaksiyon süresi arttıkça enzimatik hidroliz artmıştır. Bir model başarıyla toplam glikoz verimini maksimum % 82,2 olarak vermiştir. Fermantasyon koşulları da optimize edilerek optimum etanol verimi sabit sıcaklıkta eşzamanlı sakkarifikasyon ve fermantasyon ile 38°C'de elde edilmiştir. 50 mM asetat tamponunun hem enzimatik hidroliz etkinliğini hem de etanol verimini arttırmak için yardımcı olduğu görülmüştür. 38°C, 0,05 g maya/L ve 50 mM asetat tamponu koşullarında kuru kütle başına maksimum etanol verimi ortalama 0,21 g bulunmuştur.

Belediye katı atığından elde edilen bir ligno-selülozik konsantresi (MSW) etanol üretimi için fermente şeker üreten bir hammadde olma potansiyeli açısından araştırılmıştır. % 6 lignoselülozik MSW konsantresi içeren bir 100 ml tampon çözelti içinde 90 mg selülazla pH 4.8 de 40°C'de 12 saat enzimatik hidrolizle en fazla % 53 selüloz ve hemiselüloz bulunmuştur. Li ve ark.'nın (2012) bulgularına göre bir ton lignoselülozik konsantreden (MSW) 152 L etanol elde edilebilmiştir.

Lin ve ark. (2010) *Klebsiella oxytoca* THLC0409'u bir mikrofloradan izole etmiş ve Napiergrass toz etanole doğrudan dönüşümü için kullanmışlardır. Fermantasyon zamanı, sıvı ortamın başlangıç pH'ı, sıcaklık ve maya ekstraktı (YE) konsantrasyonunun etanol üretimine etkileri, Yanıt Yüzey Yöntemi (RSM) kapsamında Merkezi Kompozit Tasarım (CCD) ile çalışılmıştır.. Etanol konsantrasyonu ile ilgili iki seviyeli dört temel faktörlü model geliştirilmiştir. Yaklaşık 11 günlük bir fermantasyon süresi, 7,04 başlangıç pH'sı, 31°C sıcaklık ve 7,0 g/L YE konsantrasyonu ile 472 ppm maksimum etanol konsantrasyonuna ulaşılabilceğini regresyon analizi ortaya çıkarmıştır.

Düşük maliyetli, yenilenebilir ve şekerlerin yaygın kaynakları oldukları için

lignoselülozların yakıt ve kimyasalların üretimi için kullanımına olan ilgi artmaktadır. Yüksek ksilan ve glukan içeriğinden dolayı ksiloz ve yakıt etanol üretimi için mısır koçanı cazip bir hammadDEDİR. Cai ve ark.'nın (2012) yaptığı çalışmada, ksiloz üretimi için asit konsantrasyonu, işlem süresi ve sıcaklık bakımından mısır koçanının seyreltik H₂SO₄ önişlemini optimize etmek için yanıt yüzey yönteminin merkezi kompozit tasarımı kullanılmıştır. Geri kalan katının enzimatik hidrolizi yapılmıştır. En yüksek glukoz % 0,5 sülfürik asit ile 125°C'de 30 dakikada elde edilmiştir. Eşzamanlı sakkarifikasyon ve fermantasyonla % 70,4 teorik verimle 50,2 g/L etanol elde edilmiştir.

Gıda atığı kullanılarak enzimatik sakkarifikasyon ve etanol fermantasyonunu optimize etmek için 2³ faktöriyel merkezi kompozit tasarımına (CCD) dayanan yanıt yüzey yöntemi (RSM) uygulanmıştır. Optimum koşullar 5,20 sakkarifikasyon pH'ı, 46,3°C enzim reaksiyon sıcaklığı, % 0,16 'lık enzim konsantrasyonu (v / v), 6,85 fermantasyon pH'ı, 35,3°Cfermantasyon sıcaklığı ve 14 saat fermantasyon süresi olarak bulunmuştur. Modele göre optimum koşullardaki maksimum indirgen şeker ve etanol konsantrasyonu 117,0 g indirgen şeker/L ve 57,6g etanol/L olarak bulunmuştur. Deneysel sonuçların 120,1 g indirgen şeker/L ve 57,5g etanol/L ile modelle yakın uyum içinde olduğu görülmüştür (Kim ve ark., 2008).

Cheng ve ark.'nın (2011) yaptığı çalışmada, sülfite oranı (% 5-10), işlem süresi (1-2 saat), katı / sıvı oranı (6:1–10:1) ve sıcaklık (150-180°C) bakımından mısır koçanı artıklarının sülfite önişlemini optimize etmek için yanıt yüzey yönteminin merkezi kompozit tasarımı kullanılmıştır. Sülfite oranı % 7,1, sıvı/katı oranı 7,6:1, sıcaklık 156°C ve 1,4 saat olarak optimum koşullar elde edilmiştir. Eşzamanlı sakkarifikasyon ve fermantasyon (SSF) deneyleriyle bu şartlar altında ön işlem görmüş % 15 glukan kullanılarak 60,8 g etanol/L % 72,2 teorik verim ile elde edilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Çalışmada Kullanılan Maddeler

Bu araştırmada, demlenmiş çay atığı (DÇA), uçucu yağı alınmış defne yaprağı atığı (DYA), nar çekirdeği atığı (NÇA), nar kabuğu atığı (NKA) ve sabit yağı alınmış defne küspesi atığı (DKA) olmak üzere toplam 5 farklı atık türü biyoetanol hammaddesi olarak kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan DÇA Mustafa Kemal üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi çay ocağından, DYA ve DKA Antakya'daki küçük işletmelerden, NÇA ve NKA ise Antakya'da bulunan HATAŞ gıda fabrikasından 2011 yılının kasım ayında temin edilmiştir. Çalışmada kullanılan kuru ekmek mayası (*Saccharomyces cerevisiae*) Antakya'da bir yerel marketten alınmıştır.

Laboratuvarda gölgede kurumaya bırakılan hammaddeler daha sonra öğütülerek depolanmıştır. Şekil 3.1, 3.2, 3.3, 3.4 ve 3.5'de sırasıyla kurutulmuş DÇA, DYA, NÇA, NKA ve DKA'nın resimleri verilmiştir.



Şekil 3.1. Kurutulmuş DÇA



Şekil 3.2. Kurutulmuş DYA



Şekil 3.3. Kurutulmuş NÇA



Şekil 3.4. Kurutulmuş NKA



Şekil 3.5. Kurutulmuş DKA

3.1.1.1. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar

Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal Adı	Üretici Firma	Katalog No
Sülfürik asit (H_2SO_4)	MERCK	100748
Sodyum hidroksit (NaOH)	MERCK	106462

Çizelge 3.1. (Devam) Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler

D-Glukoz ($C_6H_{12}O_6$)	MERCK	108337
Asetik asit (CH_3COOH)	MERCK	100056
Sodyum asetat trihidrat ($NaCH_3COO.3H_2O$)	MERCK	106267
Potasyum Sodyum tartarat ($KNaC_4H_4O_6.4H_2O$)	MERCK	108087
Celluclast 1,5 L	SIGMA-ALDRICH	C2730
Novozyme 188	SIGMA-ALDRICH	C6105
Potasyum dihidrojen fosfat(KH_2PO_4)	MERCK	104873
Amonyum klorür (NH_4Cl)	MERCK	101141
Magnezyum sülfat heptahidrat ($MgSO_4.7 H_2O$)	MERCK	105885
Hidroklorik asit (HCl)	MERCK	109535
Etanol	MERCK	107017

3.1.2. Çalışmada Kullanılan Cihazlar

Çalışmada kullanılan cihazlar Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Çalışmada kullanılan cihazlar

Cihaz Adı	Marka	Model
GC-MS	Hewlett Packard	HP 6890-5972
UV-VIS spektrofotometre	HITACHI	U-1900
pH-metre	HACH sension 1	51700-23
Analitik terazi	Precisa	XB 220 A
Saf su cihazı	Human	New Human Power I
Laboratuvar tipi öğütücü	Braun	Multiquick 5
Derin donduruculu buzdolabı	Beko	D9420 NMK

Çizelge 3.2. (Devam) Çalışmada kullanılan cihazlar

Isıtıcıly manyetik karıştırıcı	Wisestir	MSH-20 A
Çalkalamalı inkübatör	JSR	JSSI-100C
Kaba terazi	OHAUS	N3D110
Etüv	Nüve	FN 400
Santrifüj	Nüve	NF 400
Termostatlı su banyosu	JSR	JSWB-22T

Şekil 3.6’da çalışmada kullanılan çalkalamalı inkübatörün resmi verilmiştir.



Şekil 3.6. Çalkalamalı inkübatör

3.2. Yöntem

3.2.1. Atık Numunelerinin Hazırlanması

Kasım 2011’de toplanan atık numuneleri laboratuvarıda gölgede kurumaya bırakıldıktan sonra hammadde olarak kullanılacak bu atıklar blenderdan geçirilmek suretiyle öğütölerek depolanmıştır.

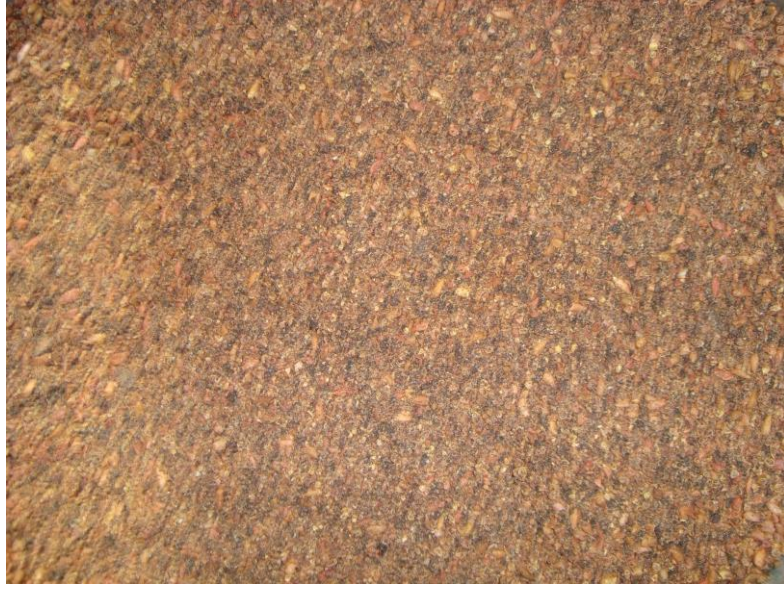
Şekil 3.6, 3.7, 3.8, 3.9 ve 3.10’da sırasıyla öğütölmüş DÇA, DYA, NÇA, NKA ve DKA’nın resimleri verilmiştir.



Şekil 3.7. Öğütülmüş DÇA



Şekil 3.8. Öğütülmüş DYA



Şekil 3.9. Öğütülmüş NÇA



Şekil 3.10. Öğütülmüş NKA



Şekil 3.11. Öğütülmüş DKA

3.2.2. Seyreltik Asit Ön İşlemi

Lignoselülozik yapıya sahip atıkların kompleks polimer yapılarının kırılarak selüloz, hemiselüloz ve ligninin açığa çıkmasını kolaylaştırmak, yapısal ve kompozisyon kaynaklı engelleri kaldırmak, enzimatik hidroliz ve fermente şeker verimini artırmak için DÇA, NÇA ve NKA'ya sakkarifikasyondan önce seyreltik asit ön işlemi uygulanmıştır. Bunun için 2,5 g atığa katı/sıvı oranı 1/20 olacak şekilde % 2' lik sülfürik asit çözeltisi eklenerek DÇA farklı sürelerde, NÇA ve NKA ise 30 dakika süreyle 121°C'ye ayarlanmış etüvde bekletilmiştir. Daha sonra mavi bant süzgeç kağıdından süzülen atıklar saf suyla yıkanarak 105°C'ye ayarlanmış etüvde kurutulmuştur. Kuruyan atıklar tartılarak sakkarifikasyon işlemi için ayrılmıştır. Bu işlemde elde edilen hidrolizatlar daha sonra kullanılmak üzere buzdolabında saklanmıştır.

3.2.3. Sakkarifikasyon

Bütün atıkların yapısındaki karbohidrat polimerlerinin basit şekerlere dönüştürülmesi amacıyla yapılan sakkarifikasyon işlemi için hammaddeler enzimatik hidrolize tabi tutulmuştur. Bunun için bütün atıklara katı/sıvı oranı 1/20 olacak şekilde 0,05 M sodyum asetat tamponu (pH 4,8) eklenmiştir. Farklı miktarlarda β -glukozidaz (Novozyme 188) ve selülaz (Celluclast 1,5 L) enzimlerinin yüklemesinin yapıldığı karışımlardan DÇA içeren karışım 50°C'de diğerleri ise farklı sıcaklıklarda 150 rpm'de

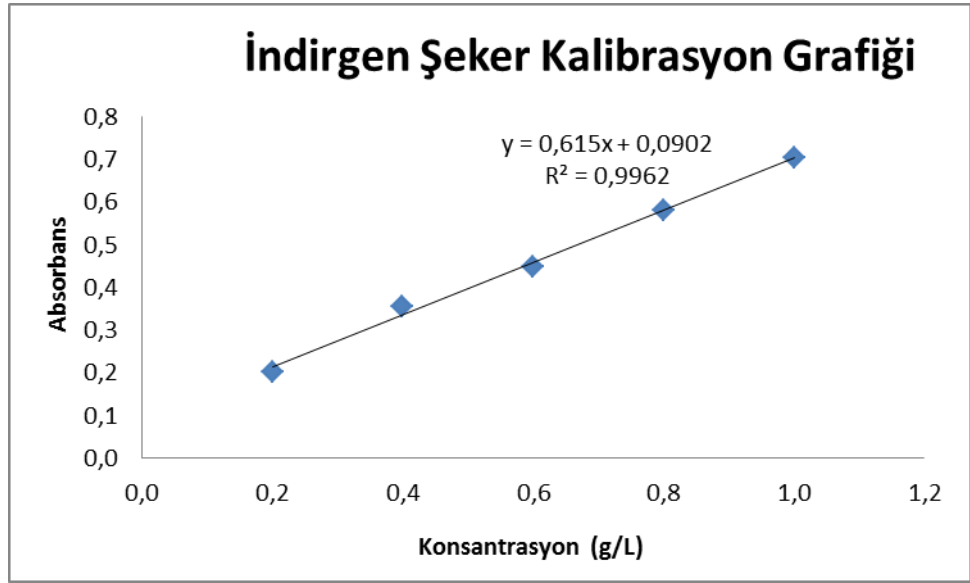
48 saat inkübe edilmiştir (Cara ve ark., 2008). Bu süre sonunda karışımlar mavi bant süzgeç kağıdından süzölmüştür. Seyreltik asit ön işlemi yapılan DÇA, NÇA ve NKA'dan elde edilen hidrolizatlar enzimatik hidrolizden elde edilen hidrolizatlarla birleştirilerek toplam hidrolizatlar oluşturulmuştur. DÇA, NÇA ve NKA'dan elde edilen toplam hidrolizatlar ile DYA ve DKA'nın enzimatik hidrolizinden elde edilen hidrolizatlar fermantasyon işlemi için ayrılmıştır.

3.2.4. İndirgen Şeker Konsantrasyonunun Belirlenmesi

DÇA, NÇA ve NKA'dan elde edilen toplam hidrolizatlar ile DYA ve DKA'nın enzimatik hidrolizinden elde edilen hidrolizatların indirgen şeker konsantrasyonu DNS (3,5-dinitrosalisilik asit) metodu kullanılarak belirlenmiştir. Toplam indirgen şeker glukoz standardı kullanılarak belirlenmiştir. İlk olarak her bir karışımdan 1 mL örnek alınarak 5000 rpm'de 10 dakika santrifüj edilmiştir. Üst sıvı faz indirgen şeker analizi için kullanılmıştır.

DNS çözeltisini hazırlamak için 1g DNS 20 mL 2 M NaOH'de çözülmüş ve 50 mL saf su ile karıştırılmıştır. Karışıma 30 g potasyum-sodyum tartarat eklenmiş ve karışım manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Çözeltinin açık sarı rengi görölünce çözelti saf su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır (Ceylan, 2005).

İndirgen şeker konsantrasyonunu belirlemek için 1 mL hidrolizat 3 mL DNS çözeltisiyle karıştırılmış ve karışım hemen kaynayan su banyosuna yerleştirilmiştir. 10 dakika sonra tüpler buz banyosunda 5 dakika bekletilerek reaksiyon sonlandırılmıştır. Spektrometrik ölçümlerden önce tüplere 8 mL saf su eklenerek tüpler karıştırılmıştır. Reaksiyondan önce DNS reaktifi sarı renklidir. DNS hidrolizata eklendikten ve kaynayan su banyosunda 10 dakika bekletildikten sonra çözeltinin rengi 3-amino-5-nitrosalisilik asidin oluşumunu gösteren kırmızı-kahverengiye dönmüştür. Spektrometrik ölçümler 540 nm'de yapılmıştır. İndirgen şeker konsantrasyonu UV/VIS spektrofotometresi ile ölçölen absorbans şiddeti kullanılarak hesaplanmıştır (Miller, 1959). Spektrometrik ölçümlerin kalibrasyon grafiğı glukoz standardı kullanılarak elde edilmiştir. Şekil 3.11'de indirgen şeker analizinde kullanılan kalibrasyon grafiğı görölmektedir.



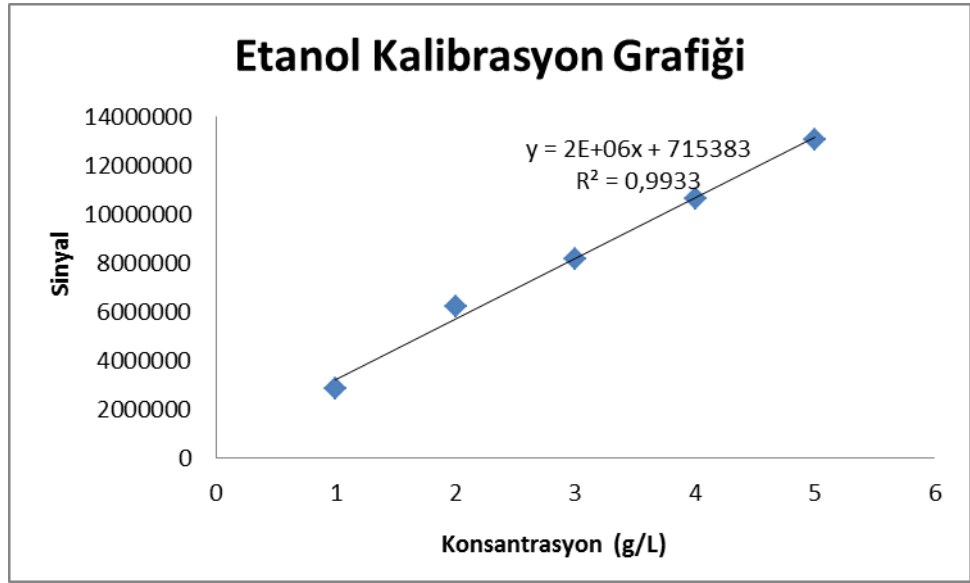
Şekil 3.12. İndirgen şeker analizinde kullanılan kalibrasyon grafiği

3.2.5. Fermantasyon

Sakkarifikasyon basamağında elde edilen şekerlerin fermantasyon işlemi *Saccharomyces cerevisiae* mayası ile anaerobik şartlarda bir inkübatörde kesikli sistemde yapılmıştır. Bu işlem sırasında ortamda besiyer olarak DÇA için farklı miktarlarda NH_4Cl diğer atıklar için ise 2 g/L NH_4Cl ve buna ek olarak bütün atıklar için 1 g/L KH_2PO_4 , 0,3 g/L $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ karışımı kullanılmıştır. DÇA'nın toplam hidrolizatının pH'ı 2 M NaOH ve 1 M HCl ile 4,8'e diğer atıkların hidrolizatları ise çeşitli pH değerlerine ayarlandıktan sonra bütün atıklara çeşitli miktarlarda kuru ekmek mayası (*Saccharomyces cerevisiae*) eklenmiş ve çeşitli sıcaklıklarda 48 saat inkübe edilerek fermantasyon prosesi gerçekleştirilmiştir.

3.2.6. Etanol Konsantrasyonunun Belirlenmesi

Fermantasyon işlemi gerçekleştirilen bütün karışımlardan 1 mL örnek alınarak 5000 rpm'de 10 dakika santrifüj edilmiştir. Süpernatantların etanol konsantrasyonunun ölçülmesi için GC-MS cihazı kullanılmıştır. Bunun için akış hızı 1 mL/dak. olan He taşıyıcı gazı ve HP-88 kolonu kullanılmıştır. 120°C olan fırın sıcaklığında her bir örnek için 8 dakikada analiz sonucu alınmıştır (Cara ve ark., 2008). Şekil 3.12'de görülen kalibrasyon grafiği kullanılarak her bir örnek için etanol konsantrasyonu belirlenmiştir.



Şekil 3.13. Etanol konsantrasyonunun belirlenmesinde kullanılan kalibrasyon grafiği

3.2.7. Deneysel Tasarım

3.2.7.1. Numuneler İçin Plackett-Burman Tasarımı

Biyoeetanol hammaddesi olarak kullanılan 5 farklı atık türünde sakkarifikasyonu ve fermantasyonu etkileyen önemli faktörleri bulmak için Plackett-Burman tasarımı kullanılmıştır. Bu amaçla Design Expert 7.0.0 Software (Stat-Ease, Inc., Minneapolis, USA) programı kullanılmıştır. Çizelge 3.3’de 7 faktörlü Plackett-Burman tasarımı verilmiştir.

Çizelge 3.3. 7 Faktörlü Plackett-Burman tasarımı

Deney No	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇
1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
2	1	1	1	-1	1	-1	-1
3	-1	1	1	1	-1	1	-1
4	-1	-1	1	1	1	-1	1
5	1	-1	-1	1	1	1	-1
6	-1	1	-1	-1	1	1	1
7	1	-1	1	-1	-1	1	1
8	1	1	-1	1	-1	-1	1

Çizelge 3.4’de numunelerin sakkarifikasyonunda kullanılan Plackett-Burman tasarımı için incelenen faktörler ve seviyeleri verilmiştir (Yan ve ark., 2011).

Çizelge 3.4. Numunelerin sakkarifikasyonunda kullanılan Plackett-Burman tasarımı için incelenen faktörler ve seviyeleri

Kod	Faktörler	-1	1
X ₁	H ₂ SO ₄ miktarı (%)	0,5	2,5
X ₂	Asit ön işlem süresi (dak.)	30	90
X ₃	Novozyme 188 miktarı (IU/g)	25	75
X ₄	Celluclast 1,5L miktarı (IU/g)	14	42
X ₅	Karıştırma Hızı (rpm)	100	200
X ₆	Sıcaklık (°C)	30	50
X ₇	Sakkarifikasyon Süresi (saat)	24	48

Çizelge 3.5’de numunelerin fermentasyonunda kullanılan Plackett-Burman tasarımı için incelenen faktörler ve seviyeleri verilmiştir (Singh ve Bishnoi, 2013).

Çizelge 3.5. Numunelerin fermentasyonunda kullanılan Plackett-Burman tasarımı için incelenen faktörler ve seviyeleri

Kod	Faktörler	-1	1
X ₁	NH ₄ Cl (g/L)	1	3
X ₂	KH ₂ PO ₄ (g/L)	0,5	1,5
X ₃	MgSO ₄ .7H ₂ O (g/L)	0,1	0,5

Çizelge 3.5. (Devam) Numunelerin fermantasyonunda kullanılan Plackett-Burman tasarımı için incelenen faktörler ve seviyeleri

X₄	Maya miktarı (g/L)	5	10
X₅	pH	4,0	5,5
X₆	Sıcaklık (°C)	30	40
X₇	Fermantasyon Süresi (saat)	24	48

3.2.8. Optimizasyon

3.2.8.1. Sakkarifikasyon Optimizasyon

Bütün atıkların sakkarifikasyonunun optimizasyon işlemi için 3 faktörlü 5 seviyeli merkezi kompozit dizayn uygulanmıştır. Çizelge 3.6'da DÇA sakkarifikasyon optimizasyon işlemi için kullanılan faktörler ve seviyeleri verilmiştir.

Çizelge 3.6. DÇA sakkarifikasyon optimizasyonunda kullanılan faktörler ve seviyeleri

Faktör	Kodlu Değer	-1,682	-1	0	1	1,682
X₁	Asit ön işlem süresi (dak.)	26	40	60	80	94
X₂	Novozyme 188 miktarı (IU/g)	20	32	50	68	80
X₃	Celluclast 1,5L miktarı (IU/g)	11	18	28	38	45

Çizelge 3.7'de bütün atıkların sakkarifikasyon optimizasyon işlemi için kullanılan kodlu veriler verilmiştir.

Çizelge 3.7. Bütün atıkların sakkarifikasyon optimizasyonunda kullanılan kodlu veriler

Deney No	X₁	X₂	X₃
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	-1,682	0	0
10	1,682	0	0

Çizelge 3.7. (Devam) Bütün atıkların sakkarifikasyon optimizasyonunda kullanılan kodlu veriler

11	0	-1,682	0
12	0	1,682	0
13	0	0	-1,682
14	0	0	1,682
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0
18	0	0	0
19	0	0	0
20	0	0	0

Çizelge 3.8’de DÇA sakkarifikasyon optimizasyon işlemi için kullanılan deneysel dizayn tablosu verilmiştir.

Çizelge 3.8. DÇA sakkarifikasyon optimizasyonunda kullanılan deneysel dizayn tablosu

Deney No	X₁ Asit ön işlem süresi (dak.)	X₂ Novozyme 188 miktarı (IU/g)	X₃ Celluclast 1,5L miktarı (IU/g)
1	40	32	18
2	80	32	18
3	40	68	18
4	80	68	18
5	40	32	38
6	80	32	38
7	40	68	38
8	80	68	38
9	26	50	28
10	94	50	28
11	60	20	28
12	60	80	28
13	60	50	11
14	60	50	45
15	60	50	28

Çizelge 3.8. (Devam) DÇA sakkarifikasyon optimizasyonunda kullanılan deneysel dizayn tablosu

16	60	50	28
17	60	50	28
18	60	50	28
19	60	50	28
20	60	50	28

Çizelge 3.9’da NÇA, NKA, DYA ve DKA’nın sakkarifikasyon optimizasyon işlemi için kullanılan faktörler ve seviyeleri verilmiştir.

Çizelge 3.9. NÇA, NKA, DYA ve DKA’nın sakkarifikasyon optimizasyon işlemi için kullanılan faktörler ve seviyeleri

Faktör	Kodlu Değer	-1,682	-1	0	1	1,682
X ₁	Novozyme 188 miktarı (IU/g)	20	32	50	68	80
X ₂	Celluclast 1,5L miktarı (IU/g)	11	18	28	38	45
X ₃	Sıcaklık (°C)	28	35	45	55	62

Çizelge 3.10’da NÇA, NKA, DYA ve DKA’nın sakkarifikasyon optimizasyon işlemi için kullanılan deneysel dizayn tablosu verilmiştir.

Çizelge 3.10. NÇA, NKA, DYA ve DKA’nın sakkarifikasyon optimizasyonunda kullanılan deneysel dizayn tablosu

Deney No	X ₁ Novozyme 188 miktarı (IU/g)	X ₂ Celluclast 1,5L miktarı (IU/g)	X ₃ Sıcaklık (°C)
1	32	18	35
2	68	18	35
3	32	38	35
4	68	38	35
5	32	18	55
6	68	18	55
7	32	38	55
8	68	38	55
9	20	28	45

Çizelge 3.10. (Devam) NÇA, NKA, DYA ve DKA'nın sakkarifikasyon optimizasyonunda kullanılan deneysel dizayn tablosu

10	80	28	45
11	50	11	45
12	50	45	45
13	50	28	28
14	50	28	62
15	50	28	45
16	50	28	45
17	50	28	45
18	50	28	45
19	50	28	45
20	50	28	45

3.2.8.2. Fermantasyon Optimizasyon

Bütün atıkların fermantasyonunun optimizasyon işlemi için 3 faktörlü 5 seviyeli merkezi kompozit dizayn uygulanmıştır. Çizelge 3.11'de DÇA fermantasyon optimizasyon işlemi için kullanılan faktörler ve seviyeleri verilmiştir.

Çizelge 3.11. DÇA fermantasyon optimizasyonunda kullanılan faktörler ve seviyeleri

Faktör	Kodlu Değer	-1,682	-1	0	1	1,682
X ₁	NH ₄ Cl (g/L)	0,3	1	2	3	3,7
X ₂	Maya miktarı (g/L)	3,3	5	7,5	10	11,7
X ₃	Sıcaklık (°C)	27	30	35	40	43

Çizelge 3.12'de bütün atıkların fermantasyon optimizasyon işlemi için kullanılan kodlu veriler verilmiştir.

Çizelge 3.12. Bütün atıkların fermantasyon optimizasyonunda kullanılan kodlu veriler

Deney No	X ₁	X ₂	X ₃
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	-1,682	0	0
10	1,682	0	0
11	0	-1,682	0
12	0	1,682	0
13	0	0	-1,682
14	0	0	1,682
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0
18	0	0	0
19	0	0	0
20	0	0	0

Çizelge 3.13’de DÇA fermantasyon optimizasyon işlemi için kullanılan deneysel dizayn tablosu verilmiştir.

Çizelge 3.13. DÇA fermantasyon optimizasyonunda kullanılan deneysel dizayn tablosu

Deney No	X ₁ NH ₄ Cl derişimi (g/L)	X ₂ Maya miktarı (g/L)	X ₃ Sıcaklık (°C)
1	1	5	30
2	3	5	30
3	1	10	30
4	3	10	30
5	1	5	40
6	3	5	40
7	1	10	40

Çizelge 3.13. (Devam) DÇA fermentasyon optimizasyonunda kullanılan deneysel dizayn tablosu

8	3	10	40
9	0,3	7,5	35
10	3,7	7,5	35
11	2	3,3	35
12	2	11,7	35
13	2	7,5	27
14	2	7,5	43
15	2	7,5	35
16	2	7,5	35
17	2	7,5	35
18	2	7,5	35
19	2	7,5	35
20	2	7,5	35

Çizelge 3.14’de NÇA, NKA, DYA ve DKA’nın fermentasyon optimizasyon işlemi için kullanılan faktörler ve seviyeleri verilmiştir.

Çizelge 3.14. NÇA, NKA, DYA ve DKA’nın fermentasyon optimizasyon işlemi için kullanılan faktörler ve seviyeleri

Faktör	Kodlu Değer	-1,682	-1	0	1	1,682
X ₁	Maya miktarı (g/L)	3,3	5	7,5	10	11,7
X ₂	Sıcaklık (°C)	27	30	35	40	43
X ₃	pH	3,45	4,00	4,80	5,60	6,15

Çizelge 3.15’de NÇA, NKA, DYA ve DKA’nın fermentasyon optimizasyon işlemi için kullanılan deneysel dizayn tablosu verilmiştir.

Çizelge 3.15. NÇA, NKA, DYA ve DKA'nın fermantasyon optimizasyonunda kullanılan deneysel dizayn tablosu

Deney No	X ₁ Maya miktarı (g/L)	X ₂ Sıcaklık (°C)	X ₃ pH
1	5	30	4
2	10	30	4
3	5	40	4
4	10	40	4
5	5	30	5,6
6	10	30	5,6
7	5	40	5,6
8	10	40	5,6
9	3,3	35	4,8
10	11,7	35	4,8
11	7,5	27	4,8
12	7,5	43	4,8
13	7,5	35	3,45
14	7,5	35	6,15
15	7,5	35	4,8
16	7,5	35	4,8
17	7,5	35	4,8
18	7,5	35	4,8
19	7,5	35	4,8
20	7,5	35	4,8

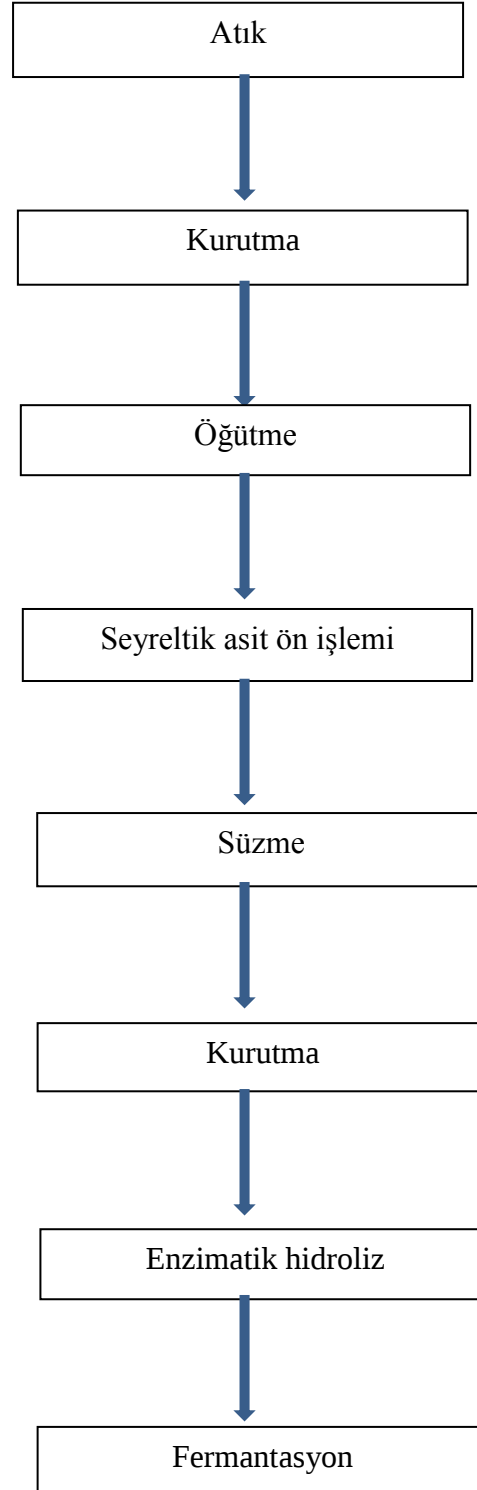
3.2.9. Optimum Koşullarda Şeker Üretimi

Bütün atıklara uygulanan sakkarifikasyon optimizasyon işlemi sonucunda sakkarifikasyon için optimum koşullar belirlenmiştir. Ayrıca maksimum miktarda şeker elde etmek için bu koşullarda şeker üretimi yapılmıştır.

3.2.10. Optimum Koşullarda Etanol Üretimi

Bütün atıklara uygulanan fermantasyon optimizasyon işlemi sonucunda

fermantasyon için optimum koşullar belirlenmiştir. Ayrıca maksimum miktarda etanol elde etmek için bu koşullarda etanol üretimi yapılmıştır.



Şekil 3.14. Atıktan biyoetanol üretim prosesi

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, demlenmiş çay atığı (DÇA), uçucu yağı alınmış defne yaprağı atığı (DYA), nar çekirdeği atığı (NÇA), nar kabuğu atığı (NKA) ve sabit yağı alınmış defne küspesi atığı (DKA) olmak üzere toplam 5 farklı atık türü biyoetanol hammaddesi olarak kullanılmıştır. Laboratuvarında gölgede kurutularak öğütülen hammaddelerin biyoetanol üretiminde kullanım potansiyeli araştırılmıştır. Bunun için öncelikle bütün atıklara sakkarifikasyon ve fermentasyon işlemleri uygulanmış ve daha sonra yapılan optimizasyon işlemiyle bütün atık türlerinden etanol elde etmek için gerekli optimum koşullar belirlenerek her atıktan maksimum miktarda etanol üretilmesi sağlanmıştır. Elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır.

4.1. Deneysel Tasarım Sonuçları

4.1.1. DÇA Sakkarifikasyonu İçin Plackett-Burman Tasarımı Sonuçları

Çizelge 4.1’de DÇA enzimatik sakkarifikasyon için Plackett-Burman tasarımı sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.1. DÇA enzimatik sakkarifikasyon için Plackett-Burman tasarımı sonuçları

Deney No	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	x ₅	x ₆	x ₇	İndirgen şeker konsantrasyonu (g/L)
1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	10,64
2	1	1	1	-1	1	-1	-1	31,60
3	-1	1	1	1	-1	1	-1	36,60
4	-1	-1	1	1	1	-1	1	26,20
5	1	-1	-1	1	1	1	-1	17,28
6	-1	1	-1	-1	1	1	1	21,08
7	1	-1	1	-1	-1	1	1	19,88
8	1	1	-1	1	-1	-1	1	24,00

DÇA enzimatik sakkarifikasyon için Plackett-Burman tasarımı sonuçlarına göre; X₁= Asit ön işlem süresi (dak.), X₂= Novozyme 188 miktarı (IU/g) ve X₃= Celluclast 1,5L miktarı (IU/g) faktörleri DÇA enzimatik sakkarifikasyonunu etkileyen en önemli

faktörler olarak bulunmuştur. Bu yüzden DÇA enzimatik sakkarifikasyon için merkezi kompozit dizaynda bu faktörler kullanılmıştır.

4.1.2. DÇA Fermantasyonu İçin Plackett-Burman Tasarımı Sonuçları

Çizelge 4.2’de DÇA’dan etanol üretimi için Plackett-Burman tasarımı sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.2. DÇA’dan etanol üretimi için Plackett-Burman tasarımı sonuçları

Deney No	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	x ₅	x ₆	x ₇	Etanol konsantrasyonu (g/L)
1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	7,78
2	1	1	1	-1	1	-1	-1	5,88
3	-1	1	1	1	-1	1	-1	7,57
4	-1	-1	1	1	1	-1	1	6,48
5	1	-1	-1	1	1	1	-1	6,32
6	-1	1	-1	-1	1	1	1	8,07
7	1	-1	1	-1	-1	1	1	5,95
8	1	1	-1	1	-1	-1	1	5,44

DÇA’dan etanol üretimi için Plackett-Burman tasarımı sonuçlarına göre; X_1 = NH₄Cl (g/L), X_2 = Maya miktarı (g/L), X_3 = Sıcaklık (°C) faktörleri DÇA fermantasyonunu etkileyen en önemli faktörler olarak bulunmuştur. Bu yüzden DÇA fermantasyonu için merkezi kompozit dizaynda bu faktörler kullanılmıştır.

4.2. Optimizasyon Sonuçları

4.2.1. Sakkarifikasyon Optimizasyon Sonuçları

4.2.1.1. DÇA Sakkarifikasyon Optimizasyon Sonuçları

Çizelge 4.3’de DÇA enzimatik sakkarifikasyon için merkezi kompozit dizayn sonuçları verilmiştir.

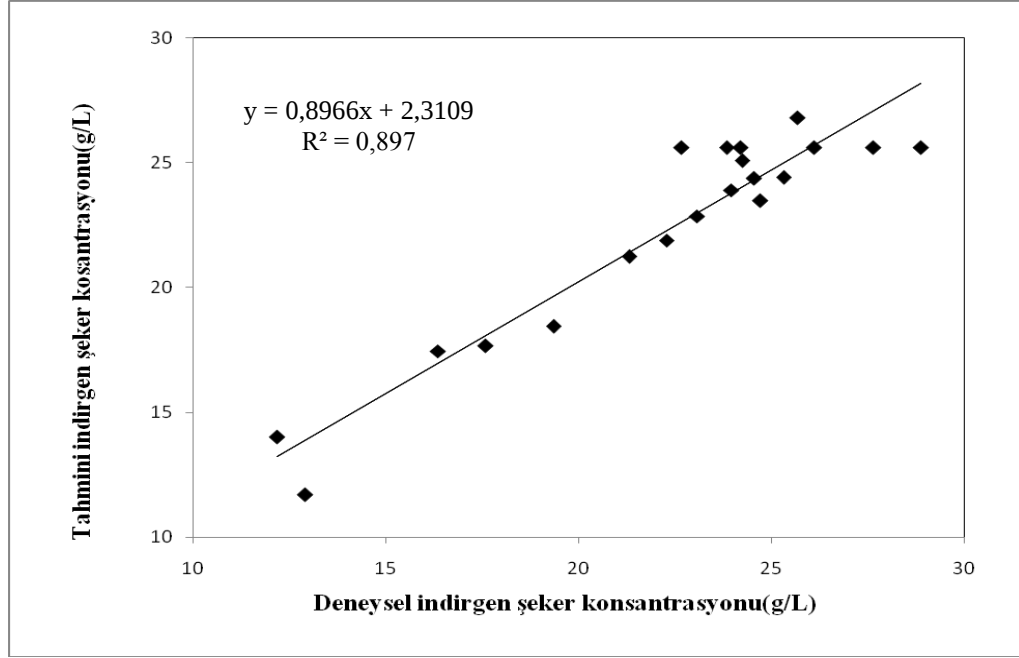
Çizelge 4.3. DÇA enzimatik sakkarifikasyon için merkezi kompozit dizayn sonuçları

Deney No	X ₁ Asit ön işlem süresi (dak.)	X ₂ Novozyme 188 miktarı (IU/g)	X ₃ Celluclast 1,5L miktarı (IU/g)	Deneysel indirgen şeker konsantrasyonu (g/L)	Tahmini indirgen şeker konsantrasyonu (g/L)
1	40	32	18	23,08	22,87
2	80	32	18	12,20	14,02
3	40	68	18	24,24	25,08
4	80	68	18	24,56	24,37
5	40	32	38	16,36	17,46
6	80	32	38	17,60	17,67
7	40	68	38	19,36	18,45
8	80	68	38	25,68	26,80
9	26,26	50	28	23,96	23,91
10	93,64	50	28	24,72	23,49
11	60	20	28	12,92	11,71
12	60	80	28	21,32	21,25
13	60	50	11	25,32	24,41
14	60	50	45	22,28	21,90
15	60	50	28	27,64	25,60
16	60	50	28	26,12	25,60
17	60	50	28	24,2	25,60
18	60	50	28	28,88	25,60
19	60	50	28	23,84	25,60
20	60	50	28	22,68	25,60

Aşağıda DÇA sakkarifikasyon optimizasyonda kullanılan y'nin indirgen şeker konsantrasyonunu, x₁'in asit ön işlem süresini, x₂'nin Novozyme 188 miktarını ve x₃'ün Celluclast 1,5 L miktarını gösterdiği model denklemi verilmiştir:

$$y = 25,60 - 0,13x_1 + 2,84x_2 - 0,75x_3 + 2,04x_1x_2 + 2,27x_1x_3 - 0,30x_2x_3 - 0,67x_1^2 - 3,22x_2^2 - 0,86x_3^2$$

Şekil 4.1’de DÇA için deneysel indirgen şeker konsantrasyonuna karşı tahmini indirgen şeker konsantrasyonu grafiği verilmiştir.



Şekil 4.1. DÇA için deneysel indirgen şeker konsantrasyonuna karşı tahmini indirgen şeker konsantrasyonu

DÇA enzimatik sakkarifikasyon için merkezi kompozit dizayn sonuçlarına göre optimum koşullar: Asit ön işlem süresi: 27dak., Novozyme 188 miktarı: 49 IU/g, Celluclast 1,5 L miktarı: 12 IU/g olarak bulunmuştur.

4.2.1.2. NÇA Sakkarifikasyon Optimizasyon Sonuçları

Çizelge 4.4’de NÇA enzimatik sakkarifikasyon için merkezi kompozit dizayn sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.4. NÇA enzimatik sakkarifikasyon için merkezi kompozit dizayn sonuçları

Deney No	X ₁ Novozyme 188 miktarı (IU/g)	X ₂ Celluclast 1,5L miktarı (IU/g)	X ₃ Sıcaklık (°C)	Deneysel indirgen şeker konsantrasyonu (g/L)	Tahmini indirgen şeker konsantrasyonu (g/L)
1	32	18	35	15,39	14,06
2	68	18	35	10,14	10,09
3	32	38	35	13,89	13,52
4	68	38	35	11,76	10,87

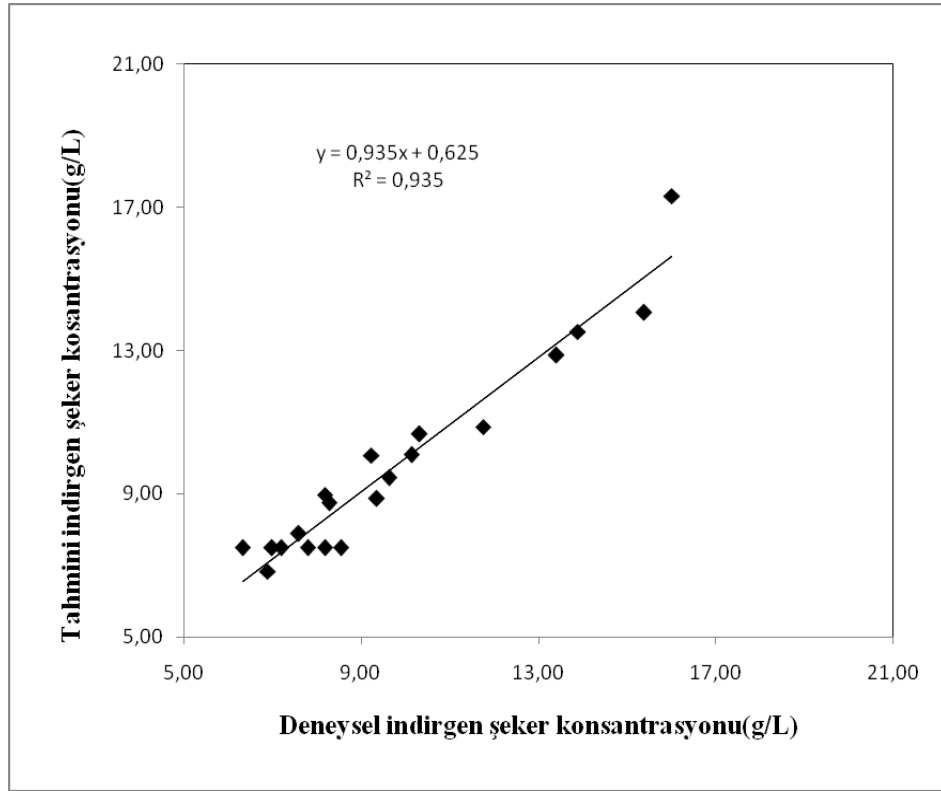
Çizelge 4.4. (Devam) NÇA enzimatik sakkarifikasyon için merkezi kompozit dizayn sonuçları

5	32	18	55	10,32	10,66
6	68	18	55	9,63	9,45
7	32	38	55	9,36	8,87
8	68	38	55	8,19	8,98
9	20	28	45	9,24	10,08
10	80	28	45	6,90	6,83
11	50	11	45	8,28	8,74
12	50	45	45	7,59	7,90
13	50	28	28	16,02	17,32
14	50	28	62	13,41	12,87
15	50	28	45	8,19	7,49
16	50	28	45	7,80	7,49
17	50	28	45	6,99	7,49
18	50	28	45	8,55	7,49
19	50	28	45	7,20	7,49
20	50	28	45	6,33	7,49

Aşağıda NÇA sakkarifikasyon optimizasyonda kullanılan y 'nin indirgen şeker konsantrasyonunu, x_1 'in Novozyme 188 miktarı, x_2 'nin Celluclast 1,5 L miktarını ve x_3 'ün sıcaklığı gösterdiği model denklemi verilmiştir:

$$y = 7,49 - 0,97x_1 - 0,25x_2 - 1,32x_3 + 0,33x_1x_2 + 0,69x_1x_3 - 0,32x_2x_3 + 0,34x_1^2 + 0,29x_2^2 + 2,69x_3^2$$

Şekil 4.2'de NÇA için deneysel indirgen şeker konsantrasyonuna karşı tahmini indirgen şeker konsantrasyonu grafiği verilmiştir.



Şekil 4.2. NÇA için deneysel indirgen şeker konsantrasyonuna karşı tahmini indirgen şeker konsantrasyonu

NÇA enzimatik sakkarifikasyon için merkezi kompozit dizayn sonuçlarına göre optimum koşullar: Novozyme 188 miktarı: 22 IU/g, Celluclast 1,5 L miktarı: 11 IU/g, Sıcaklık: 62°C olarak bulunmuştur.

4.2.1.3. NKA Sakkarifikasyon Optimizasyon Sonuçları

Çizelge 4.5’de NKA enzimatik sakkarifikasyon için merkezi kompozit dizayn sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.5. NKA enzimatik sakkarifikasyon için merkezi kompozit dizayn sonuçları

Deney No	X ₁ Novozyme 188 miktarı (IU/g)	X ₂ Celluclast 1,5L miktarı (IU/g)	X ₃ Sıcaklık (°C)	DeneySEL indirgen şeker konsantrasyonu (g/L)	Tahmini indirgen şeker konsantrasyonu (g/L)
1	32	18	35	17,20	15,55
2	68	18	35	9,13	8,40
3	32	38	35	18,17	17,42
4	68	38	35	14,66	12,02

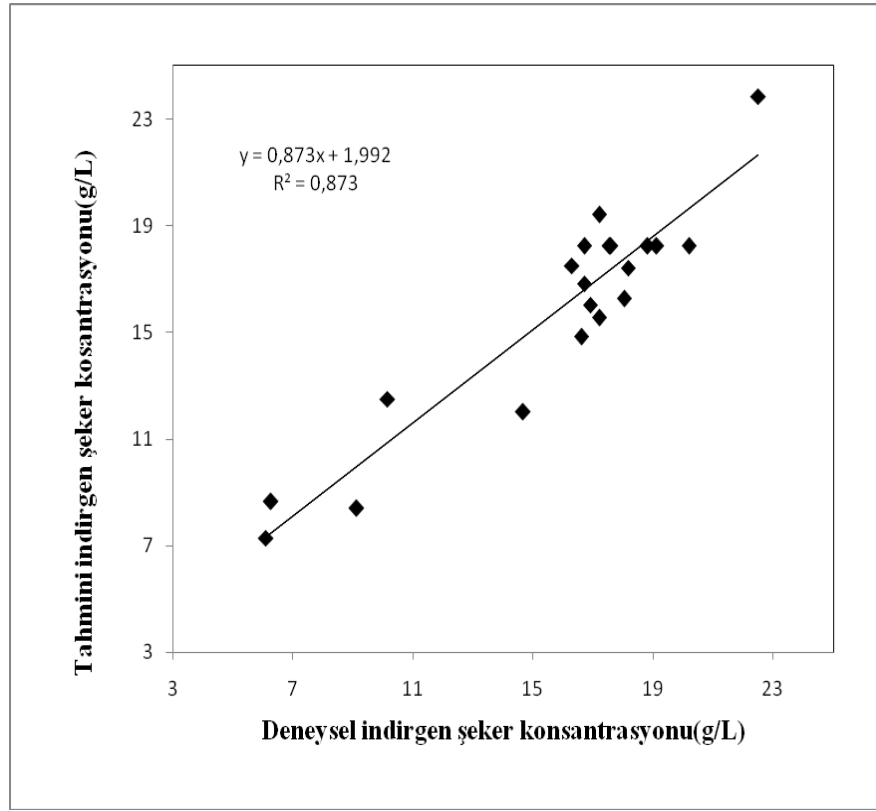
Çizelge 4.5. (Devam) NKA enzimatik sakkarifikasyon için merkezi kompozit dizayn sonuçları

5	32	18	55	16,71	16,83
6	68	18	55	18,04	16,27
7	32	38	55	16,61	14,82
8	68	38	55	16,90	16,03
9	20	28	45	16,30	17,51
10	80	28	45	10,15	12,51
11	50	11	45	6,11	7,29
12	50	45	45	6,27	8,65
13	50	28	28	17,20	19,41
14	50	28	62	22,50	23,85
15	50	28	45	17,59	18,23
16	50	28	45	18,81	18,23
17	50	28	45	20,19	18,23
18	50	28	45	16,71	18,23
19	50	28	45	17,55	18,23
20	50	28	45	19,12	18,23

Aşağıda NKA sakkarifikasyon optimizasyonda kullanılan y'nin indirgen şeker konsantrasyonunu, x_1 'in Novozyme 188 miktarı, x_2 'nin Celluclast 1,5 L miktarını ve x_3 'ün sıcaklığı gösterdiği model denklemi verilmiştir:

$$y = 18,23 - 1,49x_1 + 0,41x_2 + 1,32x_3 + 0,44x_1x_2 + 1,65x_1x_3 - 0,97x_2x_3 - 1,14x_1^2 - 3,63x_2^2 + 1,20x_3^2$$

Şekil 4.3'de NKA için deneysel indirgen şeker konsantrasyonuna karşı tahmini indirgen şeker konsantrasyonu grafiği verilmiştir.



Şekil 4.3. NKA için deneysel indirgen şeker konsantrasyonuna karşı tahmini indirgen şeker konsantrasyonu

NKA enzimatik sakkarifikasyon için merkezi kompozit dizayn sonuçlarına göre optimum koşullar: Novozyme 188 miktarı: 48 IU/g, Celluclast 1,5 L miktarı: 28 IU/g, Sıcaklık: 60°C olarak bulunmuştur.

4.2.1.4. DYA Sakkarifikasyon Optimizasyon Sonuçları

Çizelge 4.6’da DYA enzimatik sakkarifikasyon için merkezi kompozit dizayn sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.6. DYA enzimatik sakkarifikasyon için merkezi kompozit dizayn sonuçları

Deney No	X ₁ Novozyme 188 miktarı (IU/g)	X ₂ Celluclast 1,5L miktarı (IU/g)	X ₃ Sıcaklık (°C)	Deneysel indirgen şeker konsantrasyonu (g/L)	Tahmini indirgen şeker konsantrasyonu (g/L)
1	32	18	35	8,37	7,61
2	68	18	35	8,06	8,55
3	32	38	35	8,35	8,20

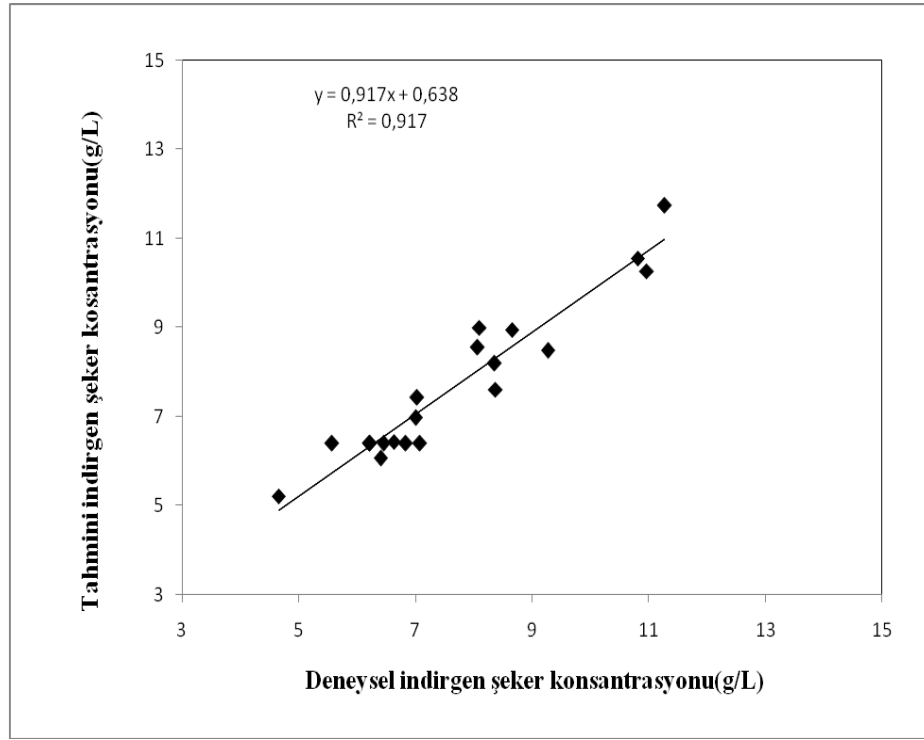
Çizelge 4.6. (Devam) DYA enzimatik sakkarifikasyon için merkezi kompozit dizayn sonuçları

4	68	38	35	10,81	10,56
5	32	18	55	7,02	7,43
6	68	18	55	8,65	8,95
7	32	38	55	6,40	6,06
8	68	38	55	8,09	9,00
9	20	28	45	4,65	5,22
10	80	28	45	9,27	8,48
11	50	11	45	6,63	6,44
12	50	45	45	7,00	6,97
13	50	28	28	11,27	11,74
14	50	28	62	10,96	10,27
15	50	28	45	6,83	6,40
16	50	28	45	6,21	6,40
17	50	28	45	6,21	6,40
18	50	28	45	5,57	6,40
19	50	28	45	6,45	6,40
20	50	28	45	7,07	6,40

Aşağıda DYA sakkarifikasyon optimizasyonda kullanılan y'nin indirgen şeker konsantrasyonunu, x_1 'in Novozyme 188 miktarı, x_2 'nin Celluclast 1,5 L miktarını ve x_3 'ün sıcaklığı gösterdiği model denklemi verilmiştir:

$$y = 6,40 + 0,97x_1 + 0,16x_2 - 0,44x_3 + 0,35x_1x_2 + 0,15x_1x_3 - 0,49x_2x_3 + 0,16x_1^2 + 0,11x_2^2 + 1,63x_3^2$$

Şekil 4.4'de DYA için deneysel indirgen şeker konsantrasyonuna karşı tahmini indirgen şeker konsantrasyonu grafiği verilmiştir.



Şekil 4.4. DYA için deneysel indirgen şeker konsantrasyonuna karşı tahmini indirgen şeker konsantrasyonu

DYA enzimatik sakkarifikasyon için merkezi kompozit dizayn sonuçlarına göre optimum koşullar: Novozyme 188 miktarı: 75 IU/g, Celluclast 1,5 L miktarı: 16 IU/g, Sıcaklık: 60°C olarak bulunmuştur.

4.2.1.5. DKA Sakkarifikasyon Optimizasyon Sonuçları

Çizelge 4.7’de DKA enzimatik sakkarifikasyon için merkezi kompozit dizayn sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.7. DKA enzimatik sakkarifikasyon için merkezi kompozit dizayn sonuçları

Deney No	X ₁ Novozyme 188 miktarı (IU/g)	X ₂ Celluclast 1,5L miktarı (IU/g)	X ₃ Sıcaklık (°C)	DeneySEL indirgen şeker konsantrasyonu (g/L)	Tahmini indirgen şeker konsantrasyonu (g/L)
1	32	18	35	37,12	36,77
2	68	18	35	31,34	31,23
3	32	38	35	34,32	34,92
4	68	38	35	37,52	36,21

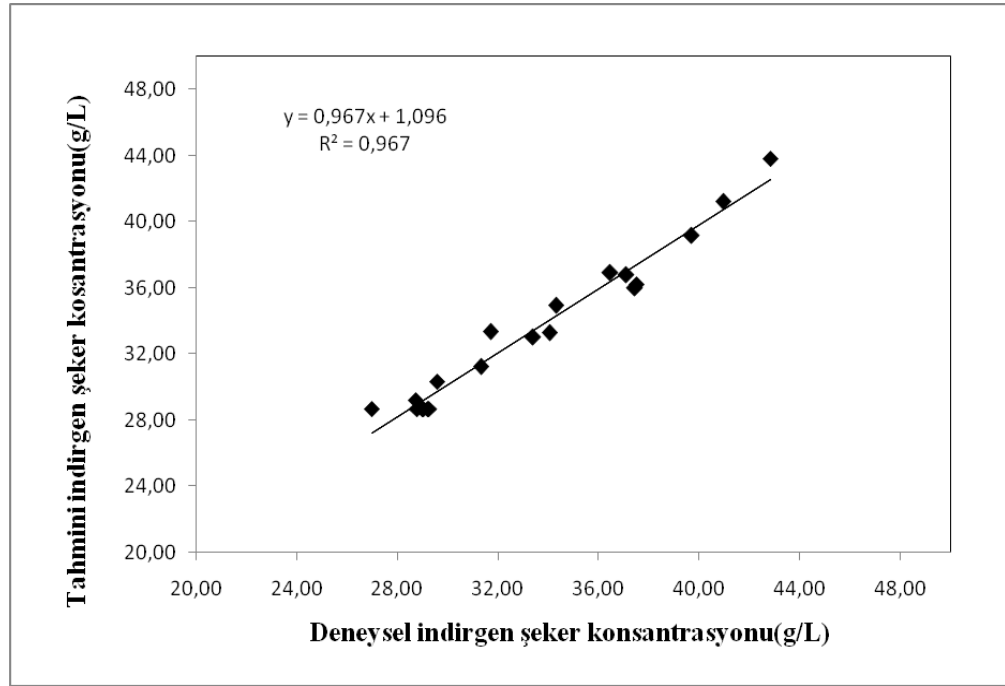
Çizelge 4.7. (Devam) DKA enzimatik sakkarifikasyon için merkezi kompozit dizayn sonuçları

5	32	18	55	36,48	36,90
6	68	18	55	37,46	35,97
7	32	38	55	34,06	33,28
8	68	38	55	39,72	39,18
9	20	28	45	33,40	33,04
10	80	28	45	31,72	33,34
11	50	11	45	28,74	29,22
12	50	45	45	29,58	30,36
13	50	28	28	40,96	41,22
14	50	28	62	42,84	43,83
15	50	28	45	26,98	28,68
16	50	28	45	29,20	28,68
17	50	28	45	28,80	28,68
18	50	28	45	29,06	28,68
19	50	28	45	29,00	28,68
20	50	28	45	29,26	28,68

Aşağıda DKA sakkarifikasyon optimizasyonda kullanılan y 'nin indirgen şeker konsantrasyonunu, x_1 'in Novozyme 188 miktarı, x_2 'nin Celluclast 1,5 L miktarını ve x_3 'ün sıcaklığı gösterdiği model denklemi verilmiştir:

$$y = 28,68 + 0,78x_3 + 1,71x_1x_2 + 1,15x_1x_3 + 1,59x_1^2 + 4,89x_3^2$$

Şekil 4.5'de DKA için deneysel indirgen şeker konsantrasyonuna karşı tahmini indirgen şeker konsantrasyonu grafiği verilmiştir.



Şekil 4.5. DKA için deneysel indirgen şeker konsantrasyonuna karşı tahmini indirgen şeker konsantrasyonu

DKA enzimatik sakkarifikasyon için merkezi kompozit dizayn sonuçlarına göre optimum koşullar: Novozyme 188 miktarı: 80 IU/g, Celluclast 1,5 L miktarı: 41 IU/g, Sıcaklık: 56°C olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.8’de bütün atıkların sakkarifikasyonu için bulunan optimum koşullar verilmiştir.

Çizelge 4.8. Bütün atıkların sakkarifikasyonu için bulunan optimum koşullar

Atığın Adı	Sakkarifikasyon İçin Optimum Koşullar
DÇA	Asit ön işlem süresi: 27dak.; Novozyme 188 miktarı: 49 IU/g; Celluclast 1,5 L miktarı: 12 IU/g
NÇA	Novozyme 188 miktarı: 22 IU/g; Celluclast 1,5 L miktarı: 11 IU/g; Sıcaklık: 62°C
NKA	Novozyme 188 miktarı: 48 IU/g; Celluclast 1,5 L miktarı: 28 IU/g; Sıcaklık: 60°C
DYA	Novozyme 188 miktarı: 75 IU/g; Celluclast 1,5 L miktarı: 16 IU/g; Sıcaklık: 60°C
DKA	Novozyme 188 miktarı: 80 IU/g; Celluclast 1,5 L miktarı: 41 IU/g; Sıcaklık: 56°C

Çizelge 4.9’da bütün atıkların sakkarifikasyon optimizasyonunda kullanılan model denklemleri verilmiştir.

Çizelge 4.9. Bütün atıkların sakkarifikasyon optimizasyonunda kullanılan model denklemleri

Atığın Adı	Sakkarifikasyon İçin Kullanılan Model Denklemi
DÇA	$y = 25,60 - 0,13x_1 + 2,84x_2 - 0,75x_3 + 2,04x_1x_2 + 2,27x_1x_3 - 0,30x_2x_3 - 0,67x_1^2 - 3,22x_2^2 - 0,86x_3^2$
NÇA	$y = 7,49 - 0,97x_1 - 0,25x_2 - 1,32x_3 + 0,33x_1x_2 + 0,69x_1x_3 - 0,32x_2x_3 + 0,34x_1^2 + 0,29x_2^2 + 2,69x_3^2$
NKA	$y = 18,23 - 1,49x_1 + 0,41x_2 + 1,32x_3 + 0,44x_1x_2 + 1,65x_1x_3 - 0,97x_2x_3 - 1,14x_1^2 - 3,63x_2^2 + 1,20x_3^2$
DYA	$y = 6,40 + 0,97x_1 + 0,16x_2 - 0,44x_3 + 0,35x_1x_2 + 0,15x_1x_3 - 0,49x_2x_3 + 0,16x_1^2 + 0,11x_2^2 + 1,63x_3^2$
DKA	$y = 28,68 + 0,78x_3 + 1,71x_1x_2 + 1,15x_1x_3 + 1,59x_1^2 + 4,89x_3^2$

4.2.2. Fermantasyon Optimizasyon Sonuçları

4.2.2.1. DÇA Fermantasyon Optimizasyon Sonuçları

Çizelge 4.10'da DÇA etanol fermantasyonu için merkezi kompozit dizayn sonuçları verilmiştir.

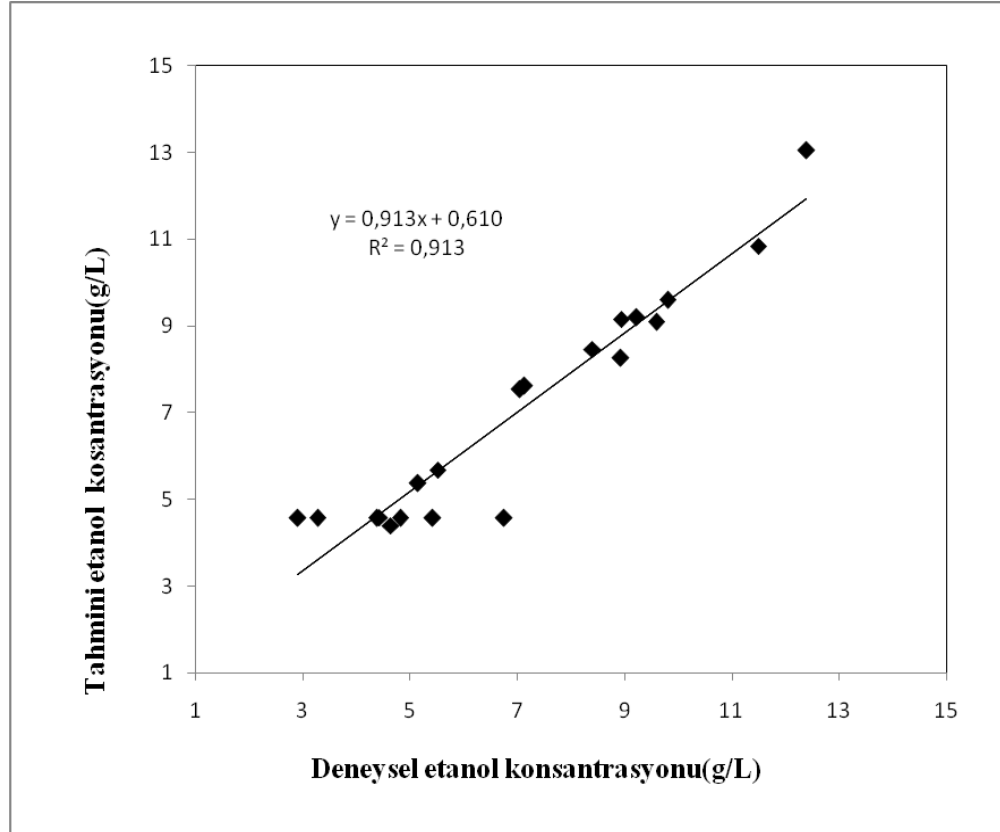
Çizelge 4.10. DÇA etanol fermantasyonu için merkezi kompozit dizayn sonuçları

Deney No	X ₁ NH ₄ Cl derişimi (g/L)	X ₂ Maya miktarı (g/L)	X ₃ Sıcaklık (°C)	Deneysel etanol konsantrasyonu (g/L)	Tahmini etanol konsantrasyonu (g/L)
1	1	5	30	11,50	10,84
2	3	5	30	8,40	8,47
3	1	10	30	9,81	9,60
4	3	10	30	8,93	8,26
5	1	5	40	5,15	5,37
6	3	5	40	4,64	4,40
7	1	10	40	9,60	9,09
8	3	10	40	8,94	9,15
9	0,3	7,5	35	7,14	7,62
10	3,7	7,5	35	5,52	5,68
11	2	3,3	35	4,43	4,58
12	2	11,7	35	7,05	7,53
13	2	7,5	27	12,40	13,06
14	2	7,5	43	9,23	9,20
15	2	7,5	35	4,82	4,58
16	2	7,5	35	4,38	4,58
17	2	7,5	35	6,75	4,58
18	2	7,5	35	5,42	4,58
19	2	7,5	35	3,28	4,58
20	2	7,5	35	2,91	4,58

Aşağıda DÇA fermantasyon optimizasyonda kullanılan y'nin etanol konsantrasyonunu, x_1 'in NH_4Cl derişimini, x_2 'nin maya miktarını ve x_3 'ün sıcaklığı gösterdiği model denklemi verilmiştir:

$$y = 4,58 + 0,88x_2 - 1,15x_3 + 1,24x_2x_3 + 0,73x_1^2 + 2,32x_3^2$$

Şekil 4.6'da DÇA için deneysel etanol konsantrasyonuna karşı tahmini etanol grafiğı verilmiştir.



Şekil 4.6. DÇA için deneysel etanol konsantrasyonuna karşı tahmini etanol konsantrasyonu

DÇA etanol fermantasyonu için merkezi kompozit dizayn sonuçlarına göre optimum koşullar: NH_4Cl derişimi: 2,7 g/L, Maya miktarı: 11,7 g/L, Sıcaklık: 43°C olarak bulunmuştur.

4.2.2.2. NÇA Fermantasyon Optimizasyon Sonuçları

Çizelge 4.11'de NÇA etanol fermantasyonu için merkezi kompozit dizayn sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.11. NÇA etanol fermentasyonu için merkezi kompozit dizayn sonuçları

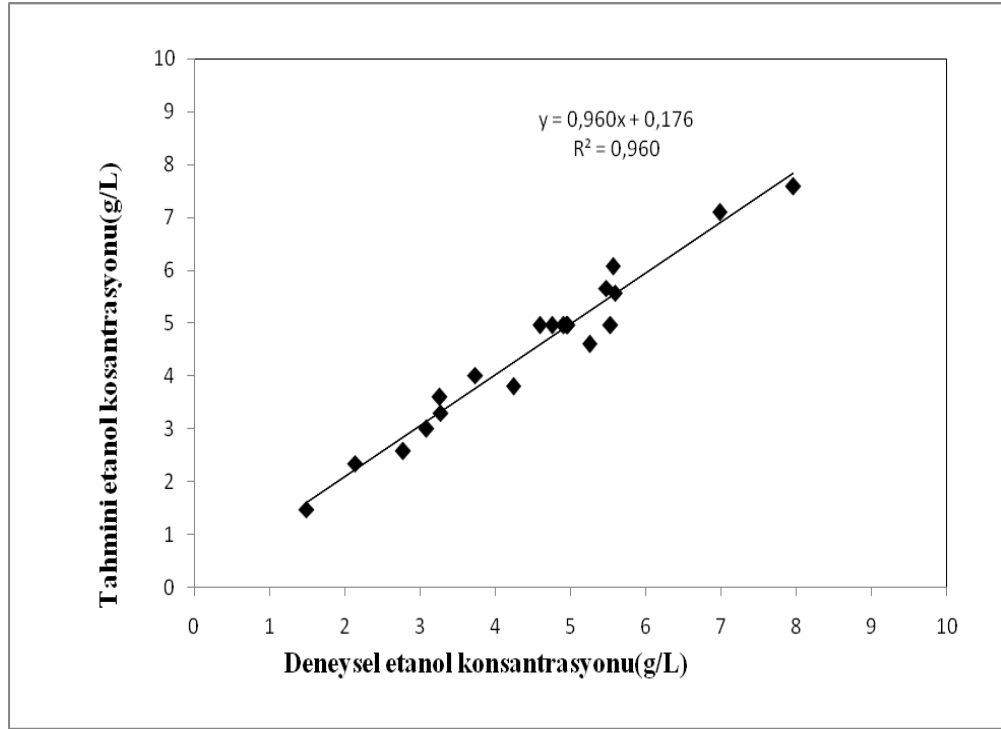
Deney No	X1 Maya miktarı (g/L)	X2 Sıcaklık (°C)	X3 pH	Deneysel etanol konsantrasyonu (g/L)	Tahmini etanol konsantrasyonu (g/L)
1	5	30	4	2,77	2,58
2	10	30	4	5,59	5,57
3	5	40	4	3,27	3,30
4	10	40	4	6,98	7,09
5	5	30	5,6	2,14	2,35
6	10	30	5,6	3,73	4,02
7	5	40	5,6	3,26	3,60
8	10	40	5,6	5,56	6,07
9	3,3	35	4,8	3,08	3,00
10	11,7	35	4,8	7,96	7,59
11	7,5	27	4,8	1,49	1,48
12	7,5	43	4,8	4,24	3,81
13	7,5	35	3,45	5,47	5,66
14	7,5	35	6,15	5,25	4,61
15	7,5	35	4,8	4,59	4,96
16	7,5	35	4,8	4,96	4,96
17	7,5	35	4,8	4,91	4,96
18	7,5	35	4,8	5,53	4,96
19	7,5	35	4,8	4,75	4,96
20	7,5	35	4,8	4,94	4,96

Aşağıda NÇA fermentasyon optimizasyonda kullanılan y'nin etanol konsantrasyonunu, x_1 'in maya miktarını, x_2 'nin sıcaklığı ve x_3 'ün pH'ı gösterdiği model denklemi verilmiştir:

$$y = 4,96 + 1,36x_1 + 0,69x_2 - 0,31x_3 + 0,20x_1x_2 - 0,33x_1x_3 + 0,13x_2x_3 + 0,12x_1^2 - 0,82x_2^2 + 0,06x_3^2$$

Şekil 4.7'de NÇA için deneysel etanol konsantrasyonuna karşı tahmini etanol

grafiği verilmiştir.



Şekil 4.7. NÇA için deneysel etanol konsantrasyonuna karşı tahmini etanol konsantrasyonu

NÇA etanol fermantasyonu için merkezi kompozit dizayn sonuçlarına göre optimum koşullar: Maya miktarı: 11,7 g/L, Sıcaklık: 37°C pH: 4,50 olarak bulunmuştur.

4.2.2.3. NKA Fermantasyon Optimizasyon Sonuçları

Çizelge 4.12’de NKA etanol fermantasyonu için merkezi kompozit dizayn sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.12. NKA etanol fermantasyonu için merkezi kompozit dizayn sonuçları

Deney No	X1 Maya miktarı (g/L)	X2 Sıcaklık (°C)	X3 pH	Deneysel etanol konsantrasyonu (g/L)	Tahmini etanol konsantrasyonu (g/L)
1	5	30	4	2,89	2,33
2	10	30	4	5,4	5,14
3	5	40	4	4,32	4,19
4	10	40	4	6,27	6,44

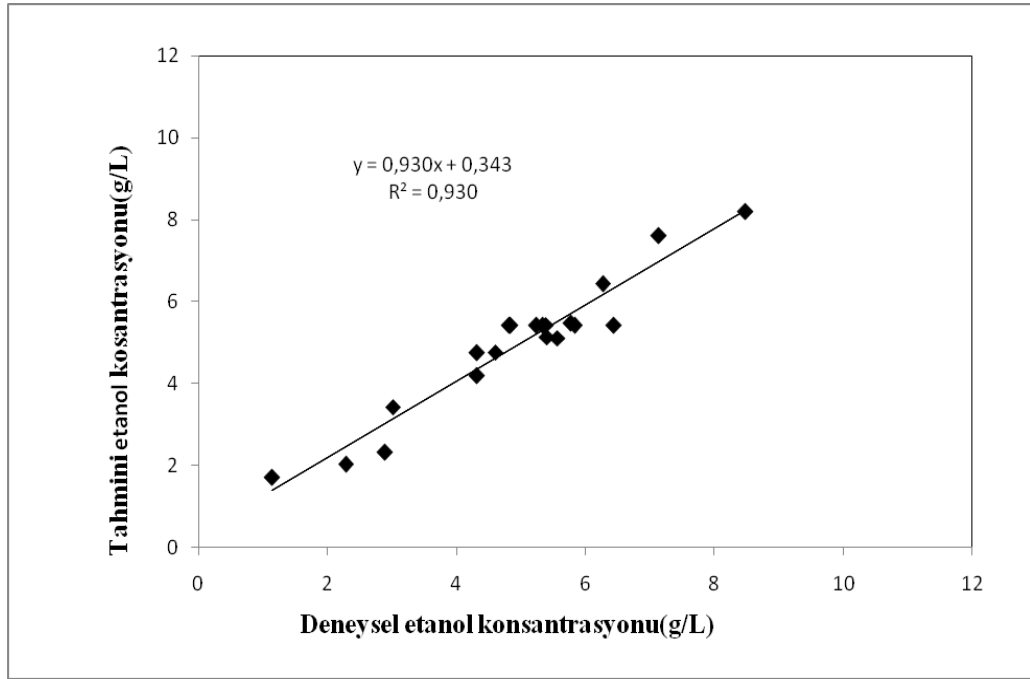
Çizelge 4.12. (Devam) NKA etanol fermantasyonu için merkezi kompozit dizayn sonuçları

5	5	30	5,6	2,28	2,02
6	10	30	5,6	5,39	5,43
7	5	40	5,6	4,6	4,77
8	10	40	5,6	7,14	7,61
9	3,3	35	4,8	3,01	3,43
10	11,7	35	4,8	8,48	8,19
11	7,5	27	4,8	1,14	1,72
12	7,5	43	4,8	5,56	5,12
13	7,5	35	3,45	4,32	4,74
14	7,5	35	6,15	5,77	5,48
15	7,5	35	4,8	4,83	5,41
16	7,5	35	4,8	5,33	5,41
17	7,5	35	4,8	4,82	5,41
18	7,5	35	4,8	5,24	5,41
19	7,5	35	4,8	6,44	5,41
20	7,5	35	4,8	5,83	5,41

Aşağıda NKA fermantasyon optimizasyonda kullanılan y 'nin etanol konsantrasyonunu, x_1 'in maya miktarını, x_2 'nin sıcaklığı ve x_3 'ün pH'ı gösterdiği model denklemi verilmiştir:

$$y = 5,41 + 1,41x_1 + 1,01x_2 + 0,22x_3 - 0,14x_1x_2 + 0,15x_1x_3 + 0,22x_2x_3 + 0,14x_1^2 - 0,71x_2^2 - 0,11x_3^2$$

Şekil 4.8'de NKA için deneysel etanol konsantrasyonuna karşı tahmini etanol grafiği verilmiştir.



Şekil 4.8. NKA için deneysel etanol konsantrasyonuna karşı tahmini etanol konsantrasyonu

NKA etanol fermantasyonu için merkezi kompozit dizayn sonuçlarına göre optimum koşullar: Maya miktarı: 11,7 g/L, Sıcaklık: 38°C pH: 5,22 olarak bulunmuştur.

4.2.2.4. DYA Fermantasyon Optimizasyon Sonuçları

Çizelge 4.13'de DYA etanol fermantasyonu için merkezi kompozit dizayn sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.13. DYA etanol fermantasyonu için merkezi kompozit dizayn sonuçları

Deney No	X1 Maya miktarı (g/L)	X2 Sıcaklık (°C)	X3 pH	Deneysel etanol konsantrasyonu (g/L)	Tahmini etanol konsantrasyonu (g/L)
1	5	30	4	0,26	0,05
2	10	30	4	1,06	1,71
3	5	40	4	0,78	1,05
4	10	40	4	1,92	2,18
5	5	30	5,6	1,42	1,56
6	10	30	5,6	2,79	2,92
7	5	40	5,6	3,48	3,23

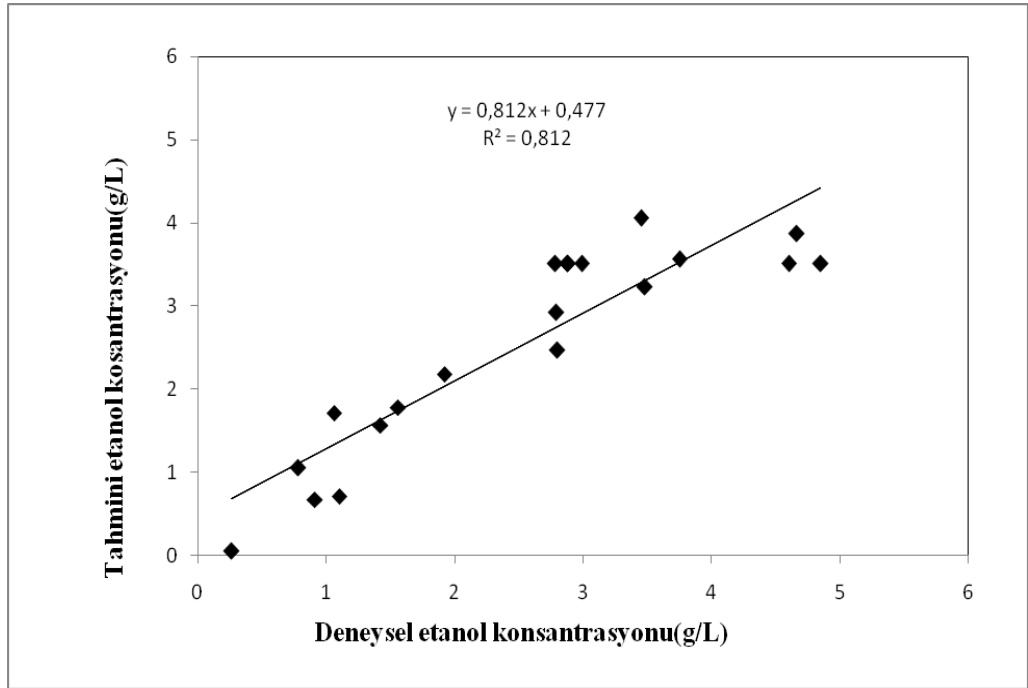
Çizelge 4.13. (Devam) DYA etanol fermantasyonu için merkezi kompozit dizayn sonuçları

8	10	40	5,6	3,45	4,06
9	3,3	35	4,8	1,56	1,78
10	11,7	35	4,8	4,66	3,87
11	7,5	27	4,8	0,91	0,67
12	7,5	43	4,8	2,8	2,47
13	7,5	35	3,45	1,1	0,71
14	7,5	35	6,15	3,75	3,57
15	7,5	35	4,8	2,99	3,51
16	7,5	35	4,8	2,88	3,51
17	7,5	35	4,8	2,88	3,51
18	7,5	35	4,8	2,78	3,51
19	7,5	35	4,8	4,6	3,51
20	7,5	35	4,8	4,85	3,51

Aşağıda DYA fermantasyon optimizasyonda kullanılan y 'nin etanol konsantrasyonunu, x_1 'in maya miktarını, x_2 'nin sıcaklığı ve x_3 'ün pH'ı gösterdiği model denklemi verilmiştir:

$$y = 3,51 + 0,62x_1 + 0,53x_2 + 0,85x_3 - 0,69x_2^2 - 0,49x_3^2$$

Şekil 4.9'da DYA için deneysel etanol konsantrasyonuna karşı tahmini etanol grafiği verilmiştir.



Şekil 4.9. DYA için deneysel etanol konsantrasyonuna karşı tahmini etanol konsantrasyonu

DYA etanol fermantasyonu için merkezi kompozit dizayn sonuçlarına göre optimum koşullar: Maya miktarı: 10,1 g/L, Sıcaklık: 37°C pH: 5,49 olarak bulunmuştur.

4.2.2.5. DKA Fermantasyon Optimizasyon Sonuçları

Çizelge 4.14’de DKA etanol fermantasyonu için merkezi kompozit dizayn sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.14. DKA etanol fermantasyonu için merkezi kompozit dizayn sonuçları

Deney No	X1 Maya miktarı (g/L)	X2 Sıcaklık (°C)	X3 pH	Deneysel etanol konsantrasyonu (g/L)	Tahmini etanol konsantrasyonu (g/L)
1	5	30	4	0,65	1,09
2	10	30	4	2,99	3,81
3	5	40	4	2,44	0,95
4	10	40	4	3,36	5,50
5	5	30	5,6	1,99	0,64
6	10	30	5,6	6,27	8,55
7	5	40	5,6	4,67	4,64

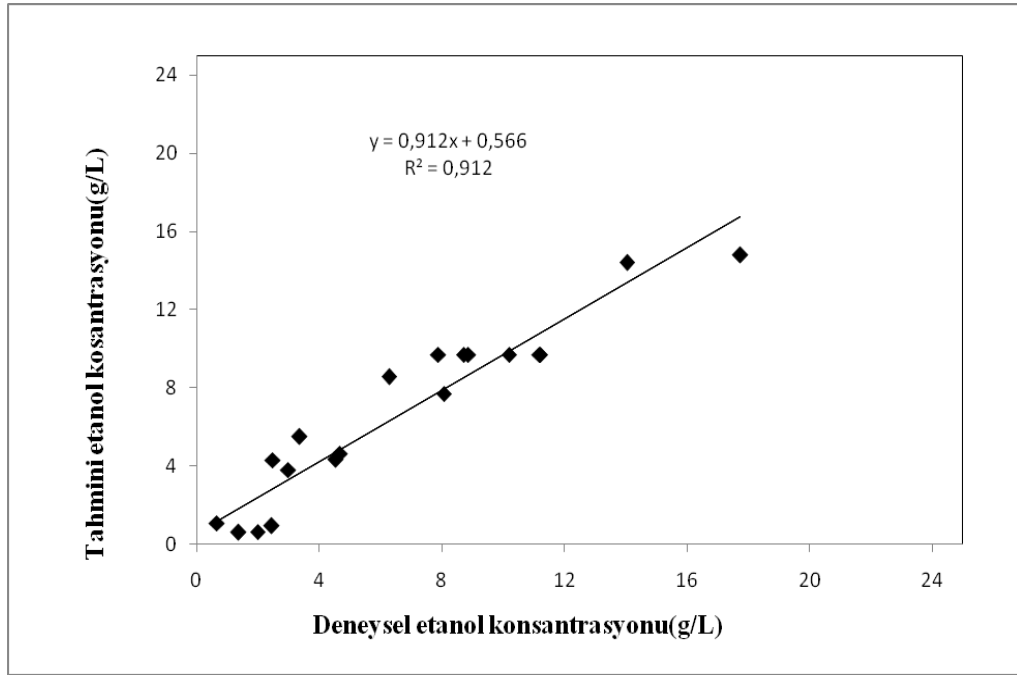
Çizelge 4.14. (Devam) DKA etanol fermantasyonu için merkezi kompozit dizayn sonuçları

8	10	40	5,6	14,04	14,39
9	3,3	35	4,8	2,48	4,31
10	11,7	35	4,8	17,74	14,80
11	7,5	27	4,8	0,47	-0,45
12	7,5	43	4,8	4,53	4,34
13	7,5	35	3,45	1,36	0,61
14	7,5	35	6,15	8,07	7,71
15	7,5	35	4,8	11,18	9,70
16	7,5	35	4,8	8,86	9,70
17	7,5	35	4,8	8,71	9,70
18	7,5	35	4,8	10,19	9,70
19	7,5	35	4,8	11,21	9,70
20	7,5	35	4,8	7,87	9,70

Aşağıda DKA fermantasyon optimizasyonda kullanılan y 'nin etanol konsantrasyonunu, x_1 'in maya miktarını, x_2 'nin sıcaklığı ve x_3 'ün pH'ı gösterdiği model denklemi verilmiştir:

$$y = 9,70 + 3,12x_1 + 1,42x_2 + 2,11x_3 + 0,46x_1x_2 + 1,30x_1x_3 + 1,04x_2x_3 - 0,05x_1^2 - 2,74x_2^2 - 1,96x_3^2$$

Şekil 4.10'da DKA için deneysel etanol konsantrasyonuna karşı tahmini etanol grafiği verilmiştir.



Şekil 4.10. DKA için deneysel etanol konsantrasyonuna karşı tahmini etanol konsantrasyonu

DKA etanol fermantasyonu için merkezi kompozit dizayn sonuçlarına göre optimum koşullar: Maya miktarı: 11,7 g/L, Sıcaklık: 38°C pH: 5,61 olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.15’de bütün atıkların fermantasyonu için bulunan optimum koşullar verilmiştir.

Çizelge 4.15. Bütün atıkların fermantasyonu için bulunan optimum koşullar

Atığın Adı	Fermantasyon İçin Optimum Koşullar
DÇA	NH ₄ Cl derişimi: 2,7 g/L; Maya miktarı: 11,7 g/L; Sıcaklık: 43°C
NÇA	Maya miktarı: 11,7 g/L; Sıcaklık: 37°C; pH: 4,50
NKA	Maya miktarı: 11,7 g/L; Sıcaklık: 38°C; pH: 5,22
DYA	Maya miktarı: 10,1 g/L; Sıcaklık: 37°C; pH: 5,49
DKA	Maya miktarı: 11,7 g/L; Sıcaklık: 38°C; pH: 5,61

Çizelge 4.16’da bütün atıkların fermantasyon optimizasyonunda kullanılan model denklemleri verilmiştir.

Çizelge 4.16. Bütün atıkların fermantasyon optimizasyonunda kullanılan model denklemleri

Atığın Adı	Fermantasyon İçin Kullanılan Model Denklemi
DÇA	$y = 4,58 + 0,88x_2 - 1,15x_3 + 1,24x_2x_3 + 0,73x_1^2 + 2,32x_3^2$
NÇA	$y = 4,96 + 1,36x_1 + 0,69x_2 - 0,31x_3 + 0,20x_1x_2 - 0,33x_1x_3 + 0,13x_2x_3 + 0,12x_1^2 - 0,82x_2^2 + 0,06x_3^2$
NKA	$y = 5,41 + 1,41x_1 + 1,01x_2 + 0,22x_3 - 0,14x_1x_2 + 0,15x_1x_3 + 0,22x_2x_3 + 0,14x_1^2 - 0,71x_2^2 - 0,11x_3^2$
DYA	$y = 3,51 + 0,62x_1 + 0,53x_2 + 0,85x_3 - 0,69x_2^2 - 0,49x_3^2$
DKA	$y = 9,70 + 3,12x_1 + 1,42x_2 + 2,11x_3 + 0,46x_1x_2 + 1,30x_1x_3 + 1,04x_2x_3 - 0,05x_1^2 - 2,74x_2^2 - 1,96x_3^2$

4.3. ANOVA Analizi ve Yüzey Yanıt Analizi Sonuçları

4.3.1. Sakkarifikasyon ANOVA Analizi ve Yüzey Yanıt Analizi Sonuçları

4.3.1.1. DÇA Sakkarifikasyon ANOVA Analizi ve Yüzey Yanıt Analizi Sonuçları

Çizelge 4.17’de DÇA enzimatik sakkarifikasyonun optimizasyonu için kuadratik polinom modelinin varyans analizi (ANOVA) verilmiştir.

Çizelge 4.17. DÇA enzimatik sakkarifikasyonun optimizasyonu için kuadratik polinom modelinin varyans analizi (ANOVA)

Kaynak	Karelerin toplamı	Serbestlik derecesi	Kare ortalaması	F-değeri	p-değeri (Prob > F)
Model	347,97	9	38,66	9,64	0,0007 ^a
Asit ön işlem süresi (x_1)	0,22	1	0,22	0,054	0,8208 ^b
Novozyme 188 miktarı (x_2)	109,82	1	109,82	27,37	0,0004 ^a

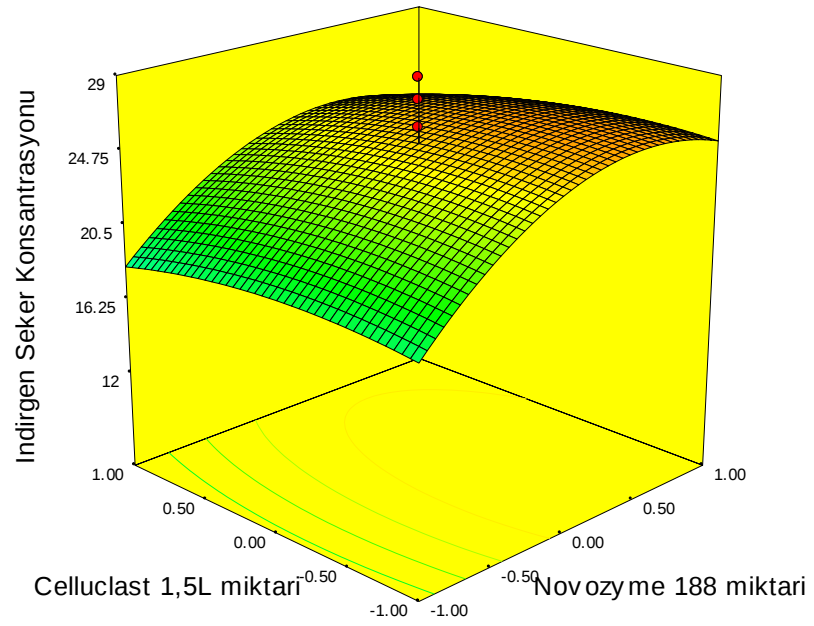
Çizelge 4.17. (Devam) DÇA enzimatik sakkarifikasyonun optimizasyonu için kuadratik polinom modelinin varyans analizi (ANOVA)

Celluclast 1,5L miktarı (x_3)	7,61	1	7,61	1,90	0,1986 ^b
x_1x_2	33,13	1	33,13	8,26	0,0166 ^a
x_1x_3	41,04	1	41,04	10,23	0,0095 ^a
x_2x_3	0,74	1	0,74	0,19	0,6758 ^b
x_1^2	6,50	1	6,50	1,62	0,2320 ^b
x_2^2	149,79	1	149,79	37,34	0,0001 ^a
x_3^2	10,72	1	10,72	2,67	0,1333 ^b
Residual	40,12	10	4,01		
Lack of fit	11,36	5	2,27	0,39	0,8347 ^b
Pure error	28,76	5	5,75		
Cor total	388,09	19			
$R^2 = 0,8966$					

^a “Prob > F” 0,05’den küçükse önemli

^b “Prob > F” 0,05’den büyükse önemsiz

Anova analiz sonuçlarının verildiği tablolara göre p değeri 0,05’ den küçük olan faktörler sakkarifikasyon işleminde önemli diğer faktörler ise önemsiz kabul edilmiştir. Buna göre DÇA enzimatik sakkarifikasyon optimizasyonu için önemli parametreler olarak belirlenen Novozyme 188 miktarı (x_2) ve Celluclast 1,5L miktarı (x_3) arasında çizilen yüzey yanıt grafiği Şekil 4.11’ de verilmiştir.



Şekil 4.11. DÇA örneğinde Novozyme 188 miktarı ile Celluclast 1,5L miktarı ve karşılıklı etkileşimlerinin indirgen şeker konsantrasyonuna etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği

Şekil 4.11’ de DÇA örneğinde Novozyme 188 miktarı ile Celluclast 1,5L miktarı ve karşılıklı etkileşimlerinin indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi görülmektedir. Şekil 4.11’e göre Novozyme 188 miktarı artarken indirgen şeker konsantrasyonu artmıştır. Ancak Celluclast 1,5L miktarı artarken indirgen şeker konsantrasyonu sabit kalmıştır.

4.3.1.2. NÇA Sakkarifikasyon ANOVA Analizi ve Yüzey Yanıt Analizi Sonuçları

Çizelge 4.18’de NÇA enzimatik sakkarifikasyonun optimizasyonu için kuadratik polinom modelinin varyans analizi (ANOVA) verilmiştir.

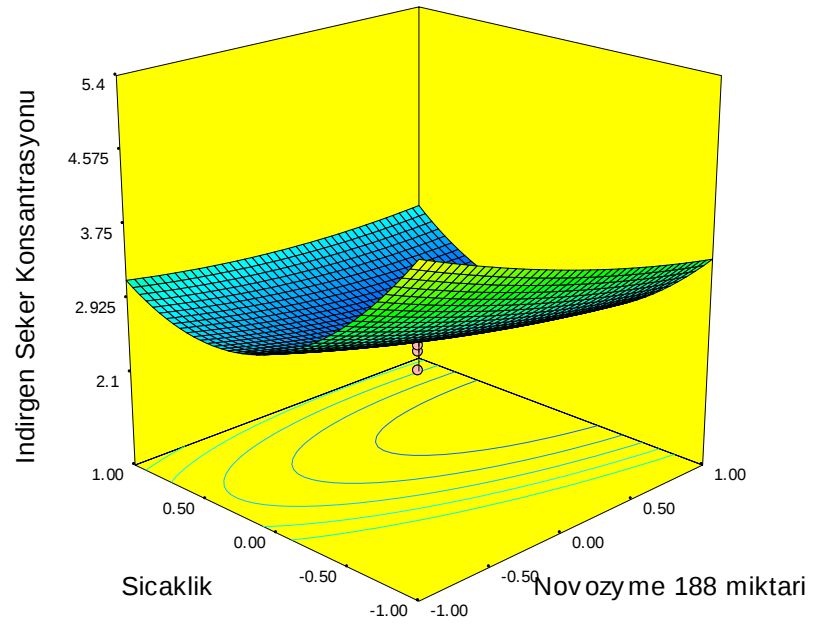
Çizelge 4.18. NÇA enzimatik sakkarifikasyonun optimizasyonu için kuadratik polinom modelinin varyans analizi (ANOVA)

Kaynak	Karelerin toplamı	Serbestlik derecesi	Kare ortalaması	F-değeri	p-değeri (Prob > F)
Model	147,38	9	16,38	16,23	< 0,0001 ^a
Novozyme 188 miktarı (x_1)	12,71	1	12,71	12,59	0,0053 ^a
Celluclast 1,5L miktarı (x_2)	0,87	1	0,87	0,86	0,3759 ^b
Sıcaklık (°C) (x_3)	23,91	1	23,91	23,69	0,0007 ^a
x_1x_2	0,87	1	0,87	0,86	0,3747 ^b
x_1x_3	3,81	1	3,81	3,77	0,0807 ^b
x_2x_3	0,79	1	0,79	0,79	0,3960 ^b
x_1^2	1,68	1	1,68	1,66	0,2261 ^b
x_2^2	1,24	1	1,24	1,23	0,2932 ^b
x_3^2	104,34	1	104,34	103,38	< 0,0001 ^a
Residual	10,09	10	1,01		
Lack of fit	6,71	5	1,34	1,98	0,2357 ^b
Pure error	3,39	5	0,68		
Cor total	157,47	19			
$R^2 = 0,9359$					

^a “Prob > F” 0,05’den küçükse önemli

^b “Prob > F” 0,05’den büyükse önemsiz

Anova analiz sonuçlarına göre NÇA enzimatik sakkarifikasyon optimizasyonu için önemli parametreler olarak belirlenen Novozyme 188 miktarı (x_1) ve Sıcaklık (x_3) arasında çizilen yüzey yanıt grafiği Şekil 4.12’ de verilmiştir.



Şekil 4.12. NÇA örneğinde Novozyme 188 miktarı ile sıcaklık ve karşılıklı etkileşimlerinin indirgen şeker konsantrasyonuna etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği

Şekil 4.12' de NÇA örneğinde Novozyme 188 miktarı ile sıcaklık ve karşılıklı etkileşimlerinin indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi görülmektedir. Şekil 4.12'ye göre Novozyme 188 miktarı artarken indirgen şeker konsantrasyonu sabit kalmıştır. Ancak sıcaklık artarken indirgen şeker konsantrasyonu önce azalmış sıcaklık belirli bir değere ulaştıktan sonra artmıştır.

4.3.1.3. NKA Sakkarifikasyon ANOVA Analizi ve Yüzey Yanıt Analizi Sonuçları

Çizelge 4.19'da NKA enzimatik sakkarifikasyonun optimizasyonu için kuadratik polinom modelinin varyans analizi (ANOVA) verilmiştir.

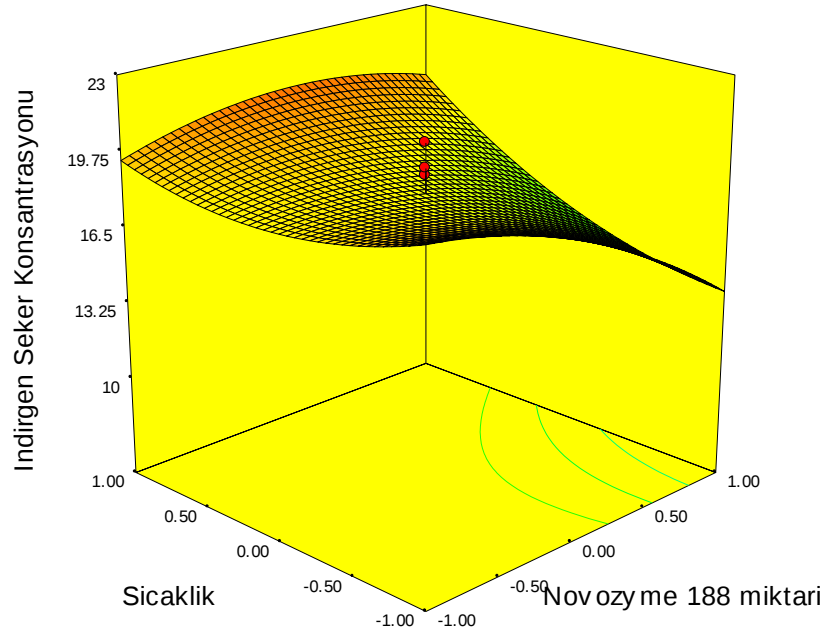
Çizelge 4.19. NKA enzimatik sakkarifikasyonun optimizasyonu için kuadratik polinom modelinin varyans analizi (ANOVA)

Kaynak	Karelerin toplamı	Serbestlik derecesi	Kare ortalaması	F-değeri	p-değeri (Prob > F)
Model	324,42	9	36,05	7,70	0,0019 ^a
Novozyme 188 miktarı (x_1)	30,18	1	30,18	6,44	0,0294 ^a
Celluclast 1,5L miktarı (x_2)	2,24	1	2,24	0,48	0,5051 ^b
Sıcaklık (°C) (x_3)	23,76	1	23,76	5,07	0,0480 ^a
x_1x_2	1,55	1	1,55	0,33	0,5780 ^b
x_1x_3	21,78	1	21,78	4,65	0,0565 ^b
x_2x_3	7,49	1	7,49	1,60	0,2348 ^b
x_1^2	18,67	1	18,67	3,98	0,0739 ^b
x_2^2	189,41	1	189,41	40,44	< 0,0001 ^a
x_3^2	20,90	1	20,90	4,46	0,0608 ^b
Residual	46,84	10			
Lack of fit	38,75	5		4,79	0,0554 ^b
Pure error	8,09	5			
Cor total	371,27	19			
$R^2 = 0,8738$					

^a “Prob > F” 0,05’den küçükse önemli

^b “Prob > F” 0,05’den büyükse önemsiz

Anova analiz sonuçlarına göre NKA enzimatik sakkarifikasyon optimizasyonu için önemli parametreler olarak belirlenen Novozyme 188 miktarı (x_1) ve Sıcaklık (x_3) arasında çizilen yüzey yanıt grafiği Şekil 4.13’ de verilmiştir.



Şekil 4.13. NKA örneğinde Novozyme 188 miktarı ile sıcaklık ve karşılıklı etkileşimlerinin indirgen şeker konsantrasyonuna etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği

Şekil 4.13’ de NKA örneğinde Novozyme 188 miktarı ile sıcaklık ve karşılıklı etkileşimlerinin indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi görülmektedir. Şekil 4.13’e göre Novozyme 188 miktarı artarken indirgen şeker konsantrasyonu azalmıştır. Ancak sıcaklık artarken indirgen şeker konsantrasyonu artmıştır.

4.3.1.4. DYA Sakkarifikasyon ANOVA Analizi ve Yüzey Yanıt Analizi Sonuçları

Çizelge 4.20’de DYA enzimatik sakkarifikasyonun optimizasyonu için kuadratik polinom modelinin varyans analizi (ANOVA) verilmiştir.

Çizelge 4.20. DYA enzimatik sakkarifikasyonun optimizasyonu için kuadratik polinom modelinin varyans analizi (ANOVA)

Kaynak	Karelerin toplamı	Serbestlik derecesi	Kare ortalaması	F-değeri	p-değeri (Prob > F)
Model	57,17	9	6,35	12,28	0,0003 ^a
Novozyme 188 miktarı (x_1)	12,84	1	12,84	24,81	0,0006 ^a
Celluclast 1,5L miktarı (x_2)	0,35	1	0,35	0,67	0,4329 ^b
Sıcaklık (°C) (x_3)	2,59	1	2,59	5,01	0.0491 ^a

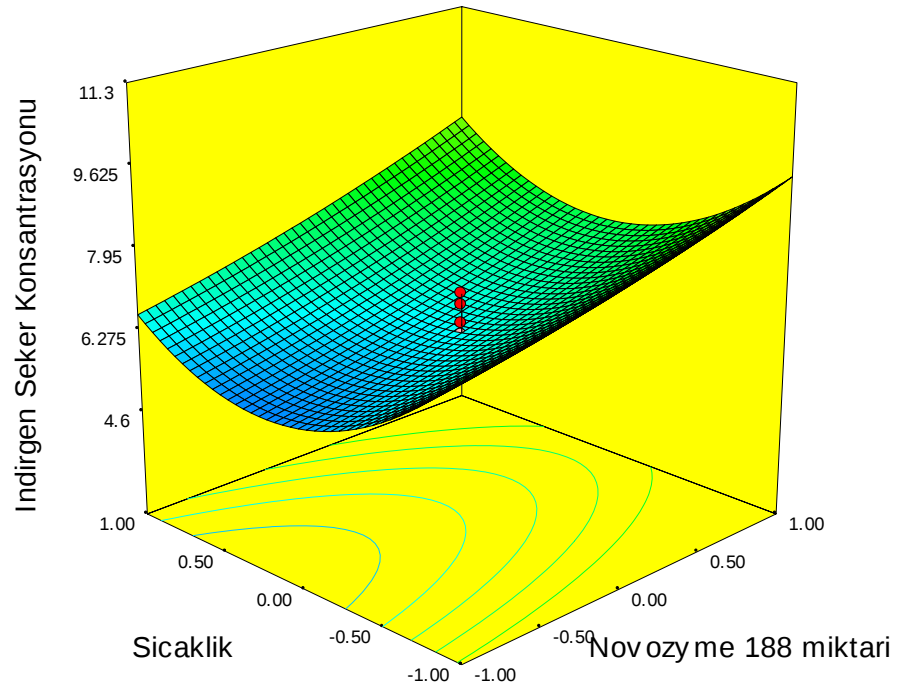
Çizelge 4.20. (Devam) DYA enzimatik sakkarifikasyonun optimizasyonu için kuadratik polinom modelinin varyans analizi (ANOVA)

x_1x_2	1,00	1	1,00	1,93	0,1944 ^b
x_1x_3	0,17	1	0,17	0,33	0,5780 ^b
x_2x_3	1,91	1	1,91	3,69	0,0836 ^b
x_1^2	0,37	1	0,37	0,72	0,4163 ^b
x_2^2	0,17	1	0,17	0,33	0,5764 ^b
x_3^2	38,27	1	38,27	73,97	< 0,0001 ^a
Residual	5,17	10	0,52		
Lack of fit	3,78	5	0,76	2,70	0,1494 ^b
Pure error	1,40	5	0,28		
Cor total	62,35	19			
$R^2 = 0.9170$					

^a “Prob > F” 0,05’den küçükse önemli

^b “Prob > F” 0,05’den büyükse önemsiz

Anova analiz sonuçlarına göre DYA enzimatik sakkarifikasyon optimizasyonu için önemli parametreler olarak belirlenen Novozyme 188 miktarı (x_1) ve Sıcaklık (x_3) arasında çizilen yüzey yanıt grafiği Şekil 4.14’ de verilmiştir.



Şekil 4.14. DYA örneğinde Novozyme 188 miktarı ile sıcaklık ve karşılıklı etkileşimlerinin indirgen şeker konsantrasyonuna etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği

Şekil 4.14' de DYA örneğinde Novozyme 188 miktarı ile sıcaklık ve karşılıklı etkileşimlerinin indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi görülmektedir. Şekil 4.14'e göre Novozyme 188 miktarı artarken indirgen şeker konsantrasyonu önce azalmış Novozyme 188 miktarı belirli bir değere ulaştıktan sonra artmıştır. Ancak sıcaklık artarken indirgen şeker konsantrasyonu artmıştır.

4.3.1.5. DKA Sakkarifikasyon ANOVA Analizi ve Yüzey Yanıt Analizi Sonuçları

Çizelge 4.21'de DKA enzimatik sakkarifikasyonun optimizasyonu için kuadratik polinom modelinin varyans analizi (ANOVA) verilmiştir.

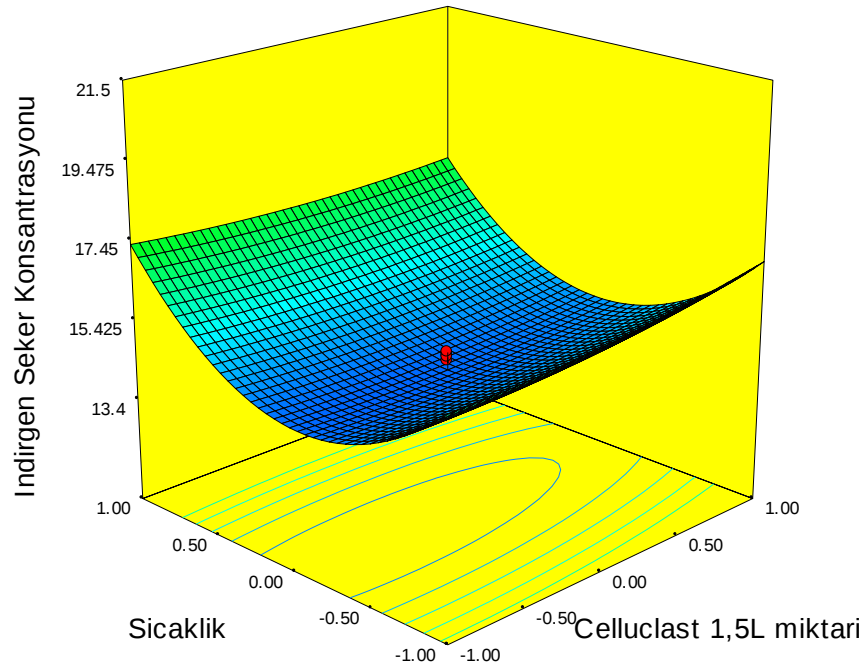
Çizelge 4.21. DKA enzimatik sakkarifikasyonun optimizasyonu için kuadratik polinom modelinin varyans analizi (ANOVA)

Kaynak	Karelerin toplamı	Serbestlik derecesi	Kare ortalaması	F-değeri	p-değeri (Prob > F)
Model	409,11	9	45,46	32,75	< 0,0001 ^a
Novozyme 188 miktarı (x_1)	0,11	1	0,11	0,080	0,7825 ^b
Celluclast 1,5L miktarı (x_2)	1,57	1	1,57	1,13	0,3123 ^b
Sıcaklık (°C) (x_3)	8,20	1	8,20	5,91	0,0354 ^a
x_1x_2	23,32	1	23,32	16,81	0,0021 ^a
x_1x_3	10,63	1	10,63	7,66	0,0199 ^a
x_2x_3	1,57	1	1,57	1,13	0,3130 ^b
x_1^2	36,57	1	36,57	26,35	0,0004 ^a
x_2^2	2,20	1	2,20	1,59	0,2365 ^b
x_3^2	345,32	1	345,32	248,82	< 0,0001 ^a
Residual	13,88	10	1,39		
Lack of fit	10,13	5	2,03	2,70	0,8347 ^b
Pure error	3,75	5	0,75		
Cor total	422,99	19			
$R^2 = 0,9672$					

^a “Prob > F” 0,05’den küçükse önemli

^b “Prob > F” 0,05’den büyükse önemsiz

Anova analiz sonuçlarına göre DKA enzimatik sakkarifikasyon optimizasyonu için önemli parametreler olarak belirlenen Celluclast 1,5L miktarı (x_2) ve Sıcaklık (x_3) arasında çizilen yüzey yanıt grafiği Şekil 4.15’ de verilmiştir.



Şekil 4.15. DKA örneğinde Celluclast 1,5L miktarı ile sıcaklık ve karşılıklı etkileşimlerinin indirgen şeker konsantrasyonuna etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği

Şekil 4.15’ de DKA örneğinde Celluclast 1,5L miktarı ile sıcaklık ve karşılıklı etkileşimlerinin indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi görülmektedir. Şekil 4.15’e göre Celluclast 1,5L miktarı artarken indirgen şeker konsantrasyonu önce azalmış Celluclast 1,5L miktarı belirli bir değere ulaştıktan sonra artmıştır. Ancak sıcaklık artarken indirgen şeker konsantrasyonu artmıştır.

4.3.2. Fermantasyon ANOVA Analizi ve Yüzey Yanıt Analizi Sonuçları

4.3.2.1. DÇA Fermantasyon ANOVA Analizi ve Yüzey Yanıt Analizi Sonuçları

Çizelge 4.22’de DÇA etanol fermantasyonunun optimizasyonu için kuadratik polinom modelinin varyans analizi (ANOVA) verilmiştir.

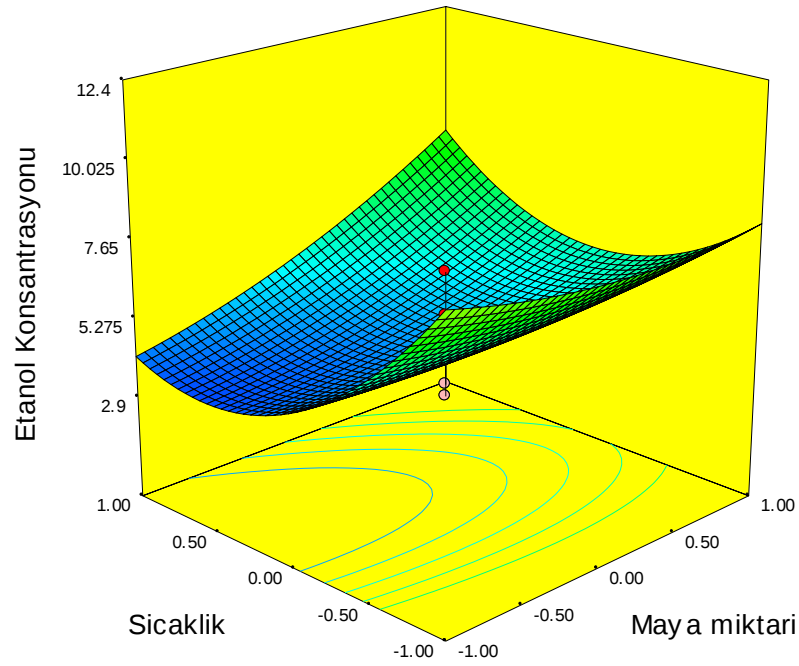
Çizelge 4.22. DÇA etanol fermantasyonunun optimizasyonu için kuadratik polinom modelinin varyans analizi (ANOVA)

Kaynak	Karelerin toplamı	Serbestlik derecesi	Kare ortalaması	F-değeri	p-değeri (Prob > F)
Model	128,77	9	14,31	11,66	0,0003 ^a
NH ₄ Cl (x ₁)	4,54	1	4,54	3,70	0,0833 ^b
Maya miktarı (x ₂)	10,54	1	10,54	8,59	0,0150 ^a
Sıcaklık (x ₃)	17,91	1	17,91	14,60	0,0034 ^a
x ₁ x ₂	0,54	1	0,54	0,44	0,5237 ^b
x ₁ x ₃	0,99	1	0,99	0,80	0,3908 ^b
y ₂ y ₃	12,28	1	12,28	10,01	0,0101 ^a
x ₁ ²	7,72	1	7,72	6,29	0,0310 ^a
x ₂ ²	3,95	1	3,95	3,22	0,1031 ^b
x ₃ ²	77,41	1	77,41	63,09	< 0,0001 ^a
Residual	12,27	10	1,23		
Lack of fit	2,28	5	0,46	0,23	0,9347 ^b
Pure error	9,99	5	2,00		
Cor total	141,03	19			
R ² = 0.9130					

^a “Prob > F” 0,05’den küçükse önemli

^b “Prob > F” 0,05’den büyükse önemsiz

Anova analiz sonuçlarının verildiği tablolara göre p değeri 0,05’ den küçük olan faktörler sakkarifikasyon işleminde önemli diğer faktörler ise önemsiz kabul edilmiştir. Buna göre DÇA etanol fermantasyon optimizasyonu için önemli parametreler olarak belirlenen Maya miktarı (x₂) ve Sıcaklık (x₃) arasında çizilen yüzey yanıt grafiği Şekil 4.16’ da verilmiştir.



Şekil 4.16. DÇA örneğinde maya miktarı ile sıcaklık ve karşılıklı etkileşimlerinin etanol konsantrasyonuna etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği

Şekil 4.16’ da DÇA örneğinde maya miktarı ile sıcaklık ve karşılıklı etkileşimlerinin etanol konsantrasyonuna etkisi görülmektedir. Şekil 4.16’ya göre maya miktarı artarken etanol konsantrasyonu artmıştır. Ancak sıcaklık artarken etanol konsantrasyonu önce azalmış sıcaklık belirli bir değere ulaştıktan sonra artmıştır.

4.3.2.2. NÇA Fermantasyon ANOVA Analizi ve Yüzey Yanıt Analizi Sonuçları

Çizelge 4.23’de NÇA etanol fermantasyonunun optimizasyonu için kuadratik polinom modelinin varyans analizi (ANOVA) verilmiştir.

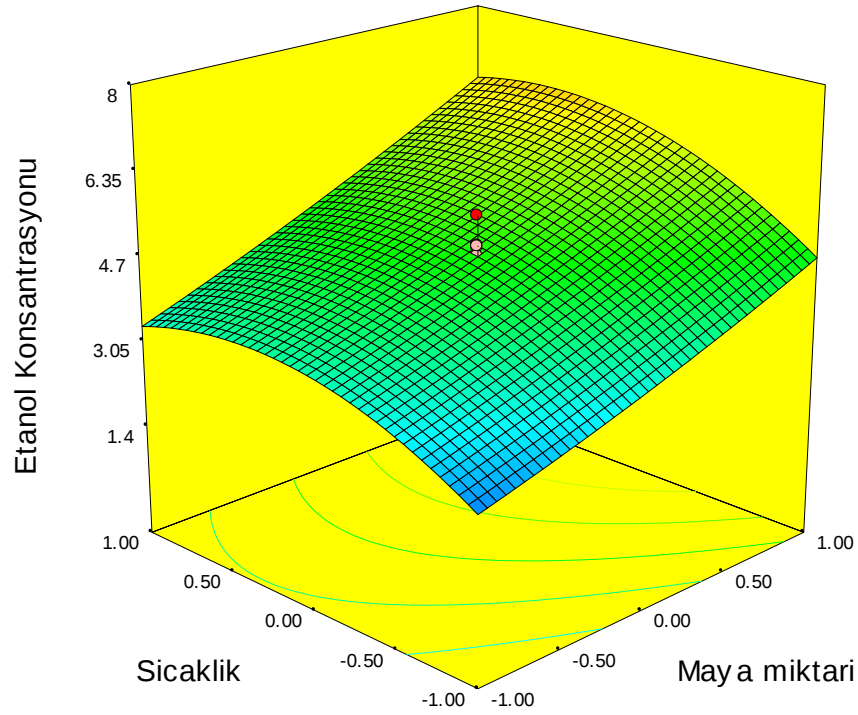
Çizelge 4.23. NÇA etanol fermantasyonunun optimizasyonu için kuadratik polinom modelinin varyans analizi (ANOVA)

Kaynak	Karelerin toplamı	Serbestlik derecesi	Kare ortalaması	F-değeri	p-değeri (Prob > F)
Model	45,15	9	5,02	27,33	< 0,0001 ^a
Maya miktarı (x_1)	25,41	1	25,41	138,43	< 0,0001 ^a
Sıcaklık (x_2)	6,56	1	6,56	35,74	0,0001 ^a
pH (x_3)	1,35	1	1,35	7,34	0,0219 ^a
x_1x_2	0,32	1	0,32	1,74	0,2161 ^b
x_1x_3	0,87	1	0,87	4,75	0,0544 ^a
x_2x_3	0,14	1	0,14	0,77	0,4022 ^b
x_1^2	0,20	1	0,20	1,11	0,3168 ^b
x_2^2	9,68	1	9,68	52,77	< 0,0001 ^a
x_3^2	0,056	1	0,056	0,31	0,5927 ^b
Residual	1,84	10	0,18		
Lack of fit	1,33	5	0,27	2,61	0,1575 ^b
Pure error	0,51	5	0,10		
Cor total	46,98	19			
$R^2 = 0,9609$					

^a “Prob > F” 0,05’den küçükse önemli

^b “Prob > F” 0,05’den büyükse önemsiz

Anova analiz sonuçlarına göre NÇA etanol fermantasyon optimizasyonu için önemli parametreler olarak belirlenen Maya miktarı (x_1) ve Sıcaklık (x_2) arasında çizilen yüzey yanıt grafiği Şekil 4.17’ de verilmiştir.



Şekil 4.17. NÇA örneğinde maya miktarı ile sıcaklık ve karşılıklı etkileşimlerinin etanol konsantrasyonuna etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği

Şekil 4.17’ de NÇA örneğinde maya miktarı ile sıcaklık ve karşılıklı etkileşimlerinin etanol konsantrasyonuna etkisi görülmektedir. Şekil 4.17’ye göre maya miktarı artarken etanol konsantrasyonu sabit kalmıştır. Ancak sıcaklık artarken etanol konsantrasyonu artmıştır.

4.3.2.3. NKA Fermantasyon ANOVA Analizi ve Yüzey Yanıt Analizi Sonuçları

Çizelge 4.24’de NKA etanol fermantasyonunun optimizasyonu için kuadratik polinom modelinin varyans analizi (ANOVA) verilmiştir.

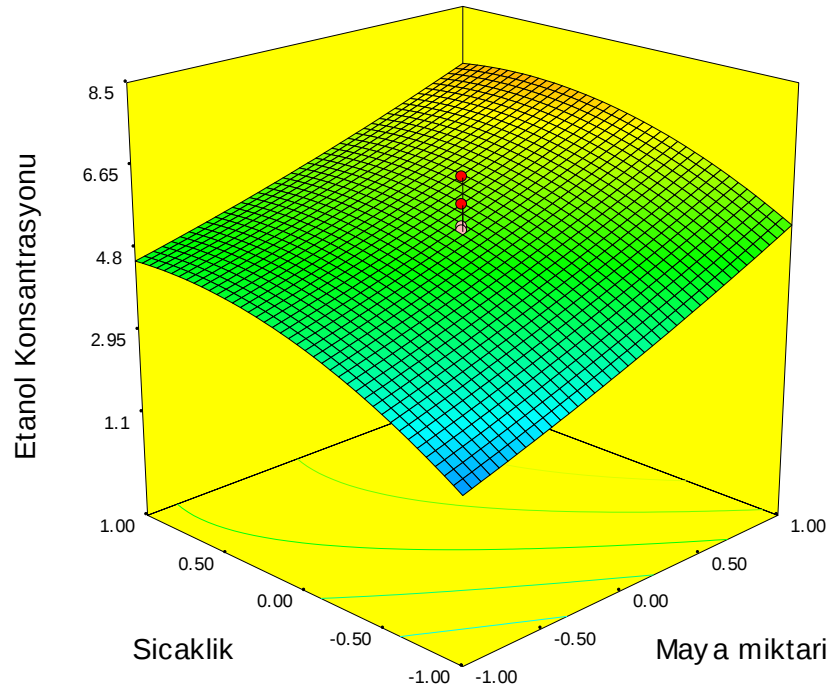
Çizelge 4.24. NKA etanol fermantasyonunun optimizasyonu için kuadratik polinom modelinin varyans analizi (ANOVA)

Kaynak	Karelerin toplamı	Serbestlik derecesi	Kare ortalaması	F-değeri	p-değeri (Prob > F)
Model	50,50	9	5,61	14,90	0,0001 ^a
Maya miktarı (x_1)	27,30	1	27,30	72,52	< 0,0001 ^a
Sıcaklık (x_2)	13,95	1	13,95	37,06	0,0001 ^a
pH (x_3)	0,65	1	0,65	1,71	0,2197 ^b
x_1x_2	0,16	1	0,16	0,42	0,5296 ^b
x_1x_3	0,18	1	0,18	0,47	0,5085 ^b
x_2x_3	0,39	1	0,39	1,04	0,3318 ^b
x_1^2	0,29	1	0,29	0,76	0,4033 ^b
x_2^2	7,18	1	7,18	19,07	0,0014 ^a
x_3^2	0,16	1	0,16	0,43	0,5250 ^b
Residual	3,76	10	0,38		
Lack of fit	1,81	5	0,36	0,92	0,5336 ^b
Pure error	1,96	5	0,39		
Cor total	54,26	19			
$R^2 = 0,9306$					

^a “Prob > F” 0,05’den küçükse önemli

^b “Prob > F” 0,05’den büyükse önemsiz

Anova analiz sonuçlarına göre NKA etanol fermantasyon optimizasyonu için önemli parametreler olarak belirlenen Maya miktarı (x_1) ve Sıcaklık (x_2) arasında çizilen yüzey yanıt grafiği Şekil 4.18’ de verilmiştir.



Şekil 4.18. NKA örneğinde maya miktarı ile sıcaklık ve karşılıklı etkileşimlerinin etanol konsantrasyonuna etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği

Şekil 4.18’ de NKA örneğinde maya miktarı ile sıcaklık ve karşılıklı etkileşimlerinin etanol konsantrasyonuna etkisi görülmektedir. Şekil 4.18’e göre maya miktarı artarken etanol konsantrasyonu sabit kalmıştır. Ancak sıcaklık artarken etanol konsantrasyonu artmıştır.

4.3.2.4. DYA Fermantasyon ANOVA Analizi ve Yüzey Yanıt Analizi Sonuçları

Çizelge 4.25’de DYA etanol fermantasyonunun optimizasyonu için kuadratik polinom modelinin varyans analizi (ANOVA) verilmiştir.

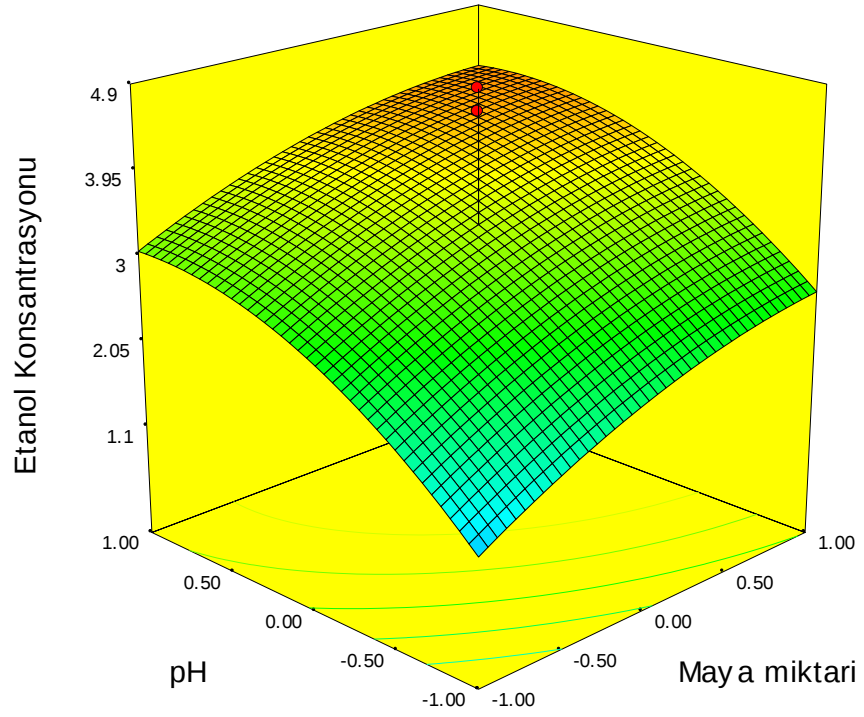
Çizelge 4.25. DYA etanol fermantasyonunun optimizasyonu için kuadratik polinom modelinin varyans analizi (ANOVA)

Kaynak	Karelerin toplamı	Serbestlik derecesi	Kare ortalaması	F-değeri	p-değeri (Prob > F)
Model	29,00	9	3,22	4,82	0,0109 ^a
Maya miktarı (x_1)	5,28	1	5,28	7,90	0,0184 ^a
Sıcaklık (x_2)	3,88	1	3,88	5,80	0,0368 ^a
pH (x_3)	9,81	1	9,81	14,68	0,0033 ^a
x_1x_2	0,14	1	0,14	0,21	0,6565 ^b
x_1x_3	0,045	1	0,045	0,067	0,8005 ^b
x_2x_3	0,22	1	0,22	0,34	0,5751 ^b
x_1^2	0,85	1	0,85	1,28	0,2848 ^b
x_2^2	6,80	1	6,80	10,18	0,0096 ^a
x_3^2	3,40	1	3,40	5,08	0,0478 ^a
Residual	6,68	10	0,67		
Lack of fit	2,11	5	0,42	0,46	0,7931 ^b
Pure error	4,58	5	0,92		
Cor total	35,69	19			
$R^2 = 0,8127$					

^a “Prob > F” 0,05’den küçükse önemli

^b “Prob > F” 0,05’den büyükse önemsiz

Anova analiz sonuçlarına göre DYA etanol fermantasyon optimizasyonu için önemli parametreler olarak belirlenen Maya miktarı (x_1) ve pH (x_3) arasında çizilen yüzey yanıt grafiği Şekil 4.19’ da verilmiştir.



Şekil 4.19. DYA örneğinde maya miktarı ile pH ve karşılıklı etkileşimlerinin etanol konsantrasyonuna etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği

Şekil 4.19’ da DYA örneğinde maya miktarı ile pH ve karşılıklı etkileşimlerinin etanol konsantrasyonuna etkisi görülmektedir. Şekil 4.19’a göre maya miktarı artarken etanol konsantrasyonu artmıştır. Benzer şekilde pH artarken de etanol konsantrasyonu artmıştır.

4.3.2.5. DKA Fermantasyon ANOVA Analizi ve Yüzey Yanıt Analizi Sonuçları

Çizelge 4.26’da DKA etanol fermantasyonunun optimizasyonu için kuadratik polinom modelinin varyans analizi (ANOVA) verilmiştir.

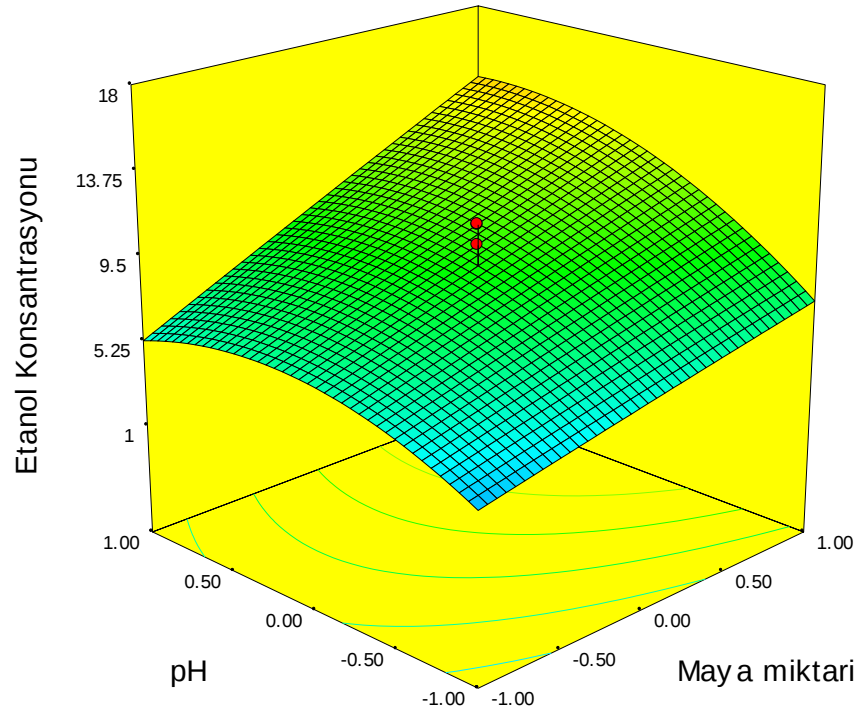
Çizelge 4.26. DKA etanol fermantasyonunun optimizasyonu için kuadratik polinom modelinin varyans analizi (ANOVA)

Kaynak	Karelerin toplamı	Serbestlik derecesi	Kare ortalaması	F-değeri	p-değeri (Prob > F)
Model	396,91	9	44,10	11,55	0,0003 ^a
Maya miktarı (x_1)	132,72	1	132,72	34,76	0,0002 ^a
Sıcaklık (x_2)	27,67	1	27,67	7,25	0,0226 ^a
pH (x_3)	60,80	1	60,80	15,92	0,0026 ^a
x_1x_2	1,68	1	1,68	0,44	0,5217 ^b
x_1x_3	13,49	1	13,49	3,53	0,0896 ^b
x_2x_3	8,59	1	8,59	2,25	0,1645 ^b
x_1^2	0,040	1	0,040	0,011	0,9203 ^b
x_2^2	108,46	1	108,46	28,40	0,0003 ^a
x_3^2	55,38	1	55,38	14,50	0,0034 ^a
Residual		10	3,82		
Lack of fit		5	5,69	2,92	0,1322 ^b
Pure error		5	1,95		
Cor total		19			
$R^2 = 0,9122$					

^a “Prob > F” 0,05’den küçükse önemli

^b “Prob > F” 0,05’den büyükse önemsiz

Anova analiz sonuçlarına göre DKA etanol fermantasyon optimizasyonu için önemli parametreler olarak belirlenen Maya miktarı (x_1) ve pH (x_3) arasında çizilen yüzey yanıt grafiği Şekil 4.20’ de verilmiştir.



Şekil 4.20. DKA örneğinde maya miktarı ile pH ve karşılıklı etkileşimlerinin etanol konsantrasyonuna etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği

Şekil 4.20’ de DKA örneğinde maya miktarı ile pH ve karşılıklı etkileşimlerinin etanol konsantrasyonuna etkisi görülmektedir. Şekil 4.20’ye göre maya miktarı artarken etanol konsantrasyonu sabit kalmıştır. Ancak pH artarken etanol konsantrasyonu artmıştır.

4.4. Optimum Koşullarda Şeker Üretimi Sonuçları

Bütün atıklar için bulunan optimum koşullarda şeker üretimi yapılmıştır. Bunun sonucunda elde edilen maksimum indirgen şeker konsantrasyonları Çizelge 4.27’de verilmiştir.

Çizelge 4.27. Bütün atıklar için elde edilen maksimum indirgen şeker konsantrasyonları

Atığın Adı	Deneyisel Maksimum İndirgen Şeker Konsantrasyonu (g/L)	Modele Göre Maksimum İndirgen Şeker Konsantrasyonu (g/L)	% Verim
DÇA	28,90	28,99	100
NÇA	16,10	16,40	98
NKA	22,96	22,95	100
DYA	11,30	11,82	96
DKA	43,36	45,58	95

Bütün atık türleri için elde edilen deneyisel maksimum indirgen şeker konsantrasyonları modele göre bulunan maksimum indirgen şeker konsantrasyonları ile uyum içindedir. Ayrıca en yüksek indirgen şeker konsantrasyonu 43,36 g/L olarak DKA'dan elde edilmiştir.

4.5. Optimum Koşullarda Etanol Üretimi Sonuçları

Bütün atıklar için bulunan optimum koşullarda etanol üretimi yapılmıştır. Bunun sonucunda elde edilen maksimum etanol konsantrasyonları Çizelge 4.28'de verilmiştir.

Çizelge 4.28. Bütün atıklar için elde edilen maksimum etanol konsantrasyonları

Atığın Adı	Deneyisel Maksimum Etanol Konsantrasyonu (g/L)	Modele Göre Maksimum Etanol Konsantrasyonu (g/L)	% Verim
DÇA	12,72	13,38	95
NÇA	8,02	8,16	98
NKA	9,16	8,68	100
DYA	4,88	4,63	100
DKA	19,09	18,03	100

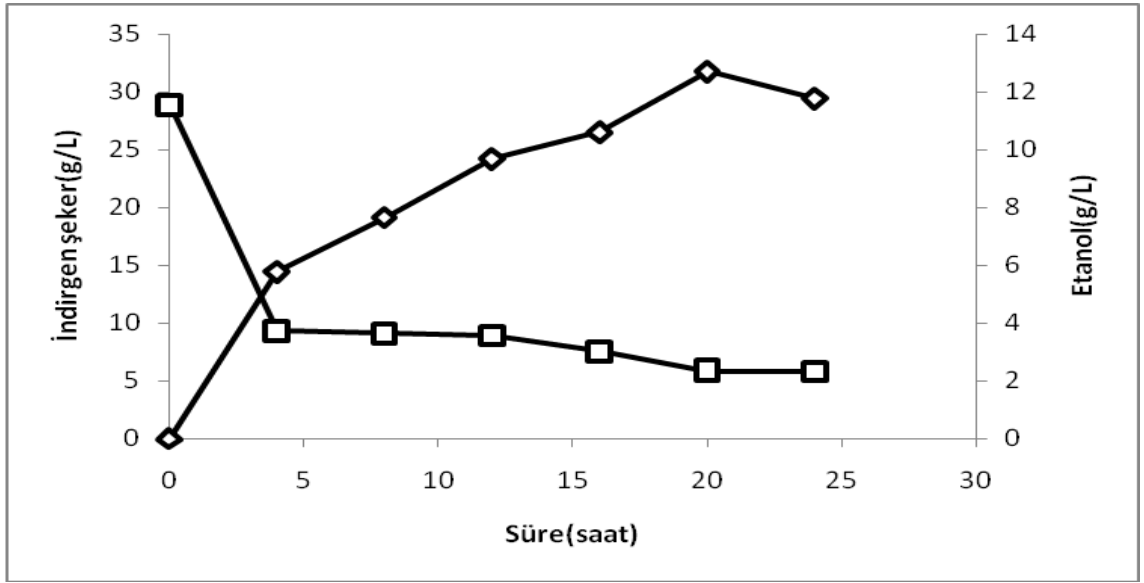
Bütün atık türleri için elde edilen deneyisel maksimum etanol konsantrasyonları modele göre bulunan maksimum etanol konsantrasyonları ile uyum içindedir. Ayrıca en yüksek indirgen etanol konsantrasyonu 19,09 g/L olarak DKA'dan elde edilmiştir.

Şekil 4.21’de bu çalışmadan ve literatürde yer alan farklı kaynaklardan elde edilen etanol miktarları verilmiştir. Etanol konsantrasyonları kıyaslandığında bu çalışmadan elde edilen deneysel sonuçların ne kadar önemli olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.29. Bu çalışmadan ve farklı kaynaklardan elde edilen etanol miktarları

Atığın Türü	Kaynak	Etanol Konsantrasyonu (g/L)
DÇA	Bu çalışma	12,72
NÇA	Bu çalışma	8,02
NKA	Bu çalışma	9,16
DYA	Bu çalışma	4,88
DKA	Bu çalışma	19,09
Tarımsal atık	Singh ve Bishnoi, 2012	13,2
Bermuda çimeni, kamış, kolza	Li ve ark., 2009	16
Tatlı patates	Duvernay ve ark., 2013	33,6

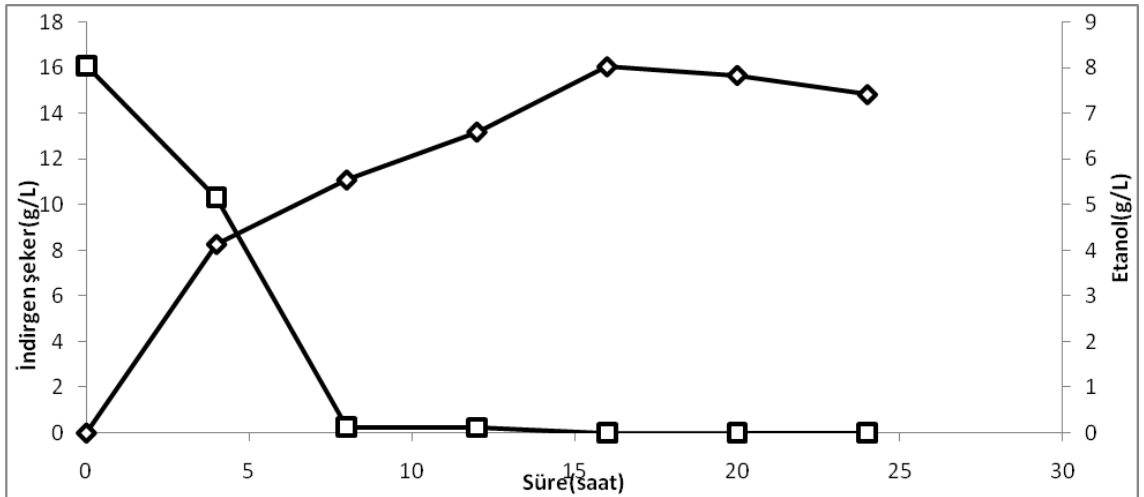
Şekil 4.21’de DÇA için zamana karşı azalan indirgen şeker ve artan etanol konsantrasyonu grafiği verilmiştir.



Şekil 4.21. DÇA için zamana karşı azalan indirgen şeker ve artan etanol konsantrasyonu

Şekil 4.21'de de görüldüğü gibi DÇA'dan maksimum etanol konsantrasyonunun elde edilmesi için gereken fermentasyon süresi 20 saattir.

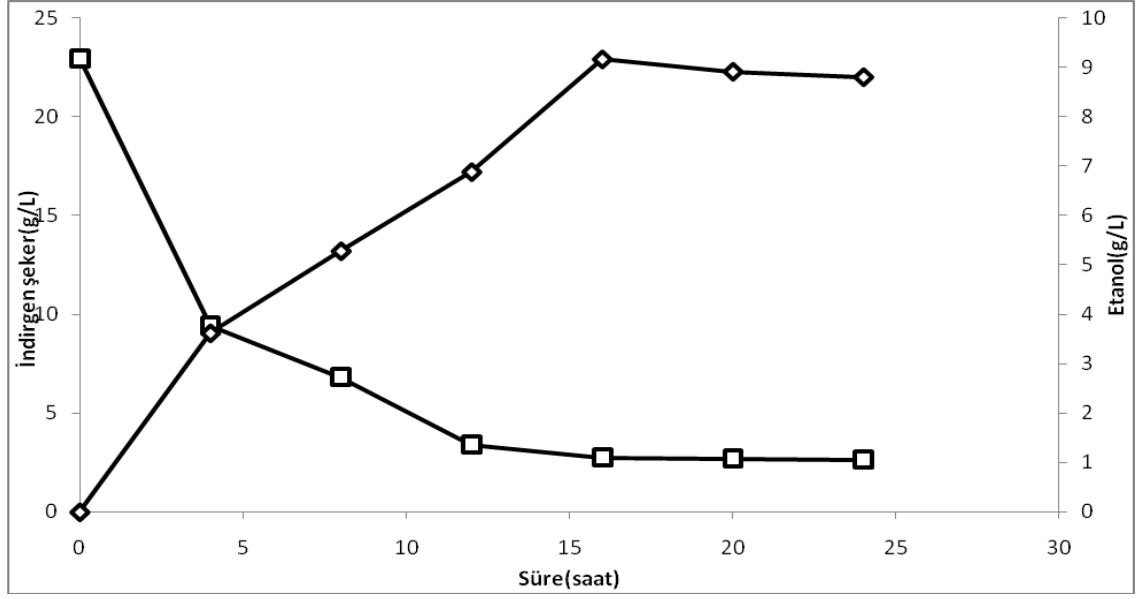
Şekil 4.22'de NÇA için zamana karşı azalan indirgen şeker ve artan etanol konsantrasyonu grafiği verilmiştir.



Şekil 4.22. NÇA için zamana karşı azalan indirgen şeker ve artan etanol konsantrasyonu

Şekil 4.22'de de görüldüğü gibi NÇA'dan maksimum etanol konsantrasyonunun elde edilmesi için gereken fermentasyon süresi 16 saattir.

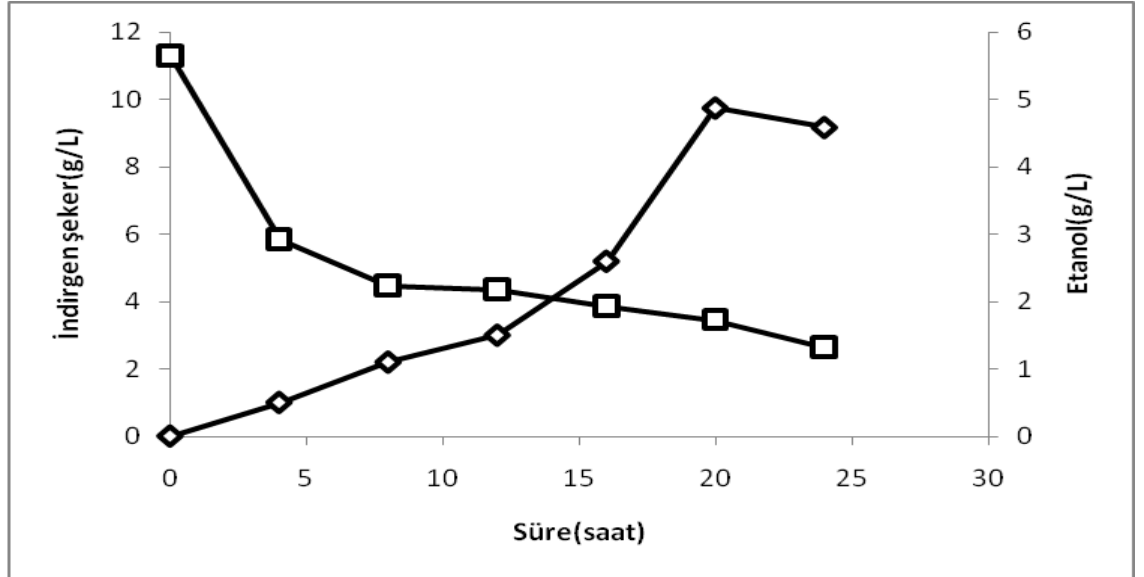
Şekil 4.23'de NKA için zamana karşı azalan indirgen şeker ve artan etanol konsantrasyonu grafiği verilmiştir.



Şekil 4.23. NKA için zamana karşı azalan indirgen şeker ve artan etanol konsantrasyonu

Şekil 4.23’de de görüldüğü gibi NKA’dan maksimum etanol konsantrasyonunun elde edilmesi için gereken fermentasyon süresi 16 saattir.

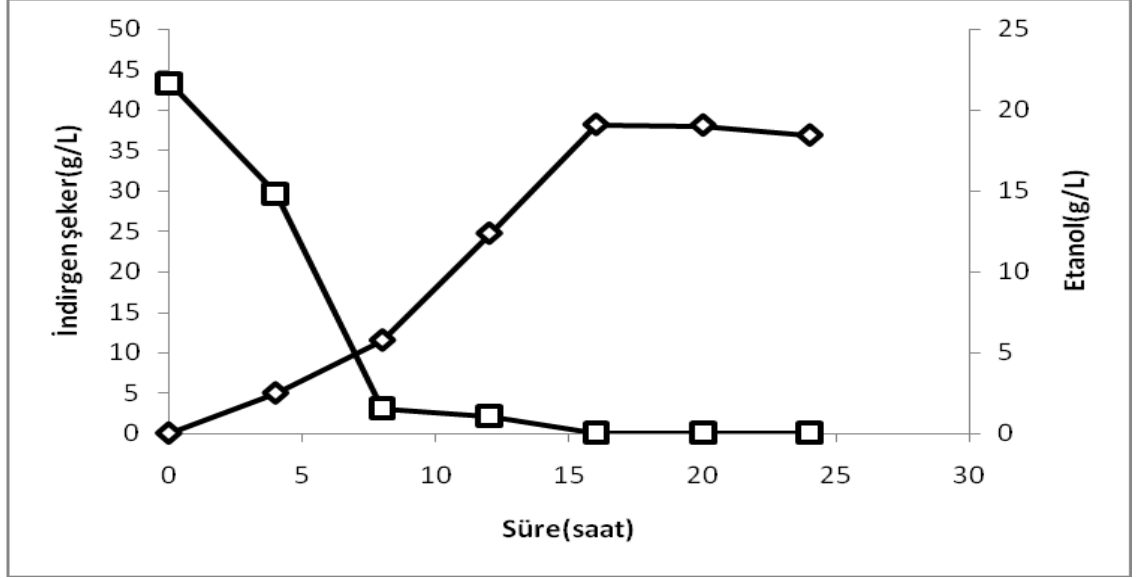
Şekil 4.24’de DYA için zamana karşı azalan indirgen şeker ve artan etanol konsantrasyonu grafiği verilmiştir.



Şekil 4.24. DYA için zamana karşı azalan indirgen şeker ve artan etanol konsantrasyonu

Şekil 4.24’de de görüldüğü gibi DYA’dan maksimum etanol konsantrasyonunun elde edilmesi için gereken fermentasyon süresi 20 saattir.

Şekil 4.25’de DKA için zamana karşı azalan indirgen şeker ve artan etanol konsantrasyonu grafiği verilmiştir.



Şekil 4.25. DKA için zamana karşı azalan indirgen şeker ve artan etanol konsantrasyonu

Şekil 4.25’de de görüldüğü gibi DKA’dan maksimum etanol konsantrasyonunun elde edilmesi için gereken fermentasyon süresi 16saattir.

Standart etanol ve bütün atıklardan elde edilen etanolün gaz kromatogramları ve kütle spektrumları EK 1 ve EK 2’de verilmiştir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yenilenebilir kaynaklardan elde edilen yakıtlara olan ilgi son on yılda özellikle fosil yakıtların tükenmesi ile ilgili endişeler nedeniyle büyük bir ilgi görmektedir. Sürekli artan maliyetler ve işlenmemiş yakıtların kullanımından kaynaklanan çevresel etkiler nedeniyle araştırmalar son yıllarda katlanarak artmıştır. Mısır, şeker kamışı ve tahıl gibi gıda kaynaklarından ticari ölçekte yenilenebilir yakıtlar elde edilebilmesine rağmen üretim maliyetlerini düşürebilecek hammaddelerin kullanımına ihtiyaç duyulmaktadır. Hammadde toplam üretim maliyetinin önemli bir bölümüne karşılık gelmektedir. Biyokütlenin etanole dönüştürülmesi sürecinde karbon içerikli atıklar gibi lignoselülozik tabanlı atık maddeler önemli bir kaynaktır. Karbon içerikli atıkların yenilenebilir yakıt üretiminde hammadde olarak kullanımı büyük ölçekte ve bölgesel elde edilebilirlik, düşük maliyet ve atık problemlerinin çözülmesi gibi avantajlar sağlayacaktır.

Birçok işletmenin atık maliyetinin düşürülmesi, enerjide dışa bağımlılığın azaltılması ve atıkların bölgesel ekosisteme olan olumsuz etkilerinin azaltılması amacıyla yapılan bu çalışmada karbon içerikli atık olarak demlenmiş çay atığı (DÇA), uçucu yağı alınmış defne yaprağı atığı (DYA), nar çekirdeği atığı (NÇA), nar kabuğu atığı (NKA) ve sabit yağı alınmış defne küspesi atığı (DKA) olmak üzere toplam 5 farklı atık türü biyoetanol üretimi amacıyla hammadde olarak kullanılmıştır. DÇA Türkiye genelinde bol miktarda bulunan önemli bir atık olduğu için araştırılmıştır. NÇA, NKA, DYA ve DKA ise Hatay yöresinde bulunan bölgesel atık olmaları sebebiyle hammadde olarak seçilmiştir. Bütün atıklar için yapılan ön denemeler sonucunda DÇA, NÇA ve NKA'ya seyreltik asit ön işlemi yapıldığında daha çok verim alındığı için bu atıklara seyreltik asit ön işlemi uygulanırken, DYA ve DKA'ya ise seyreltik asit ön işlemi yapıldığında daha az verim alındığı için bu atıklara seyreltik asit ön işlemi uygulanmamıştır. Çalışmamız iki ana bölümden oluşmuştur. İlk bölümde bütün atıklar için sakkarifikasyon işlemi uygulanarak optimum sakkarifikasyon koşulları kemometrik optimizasyon teknikleriyle ve ANOVA analizi ile belirlenmiştir. İkinci bölümde ise sakkarifikasyon işlemine tabi tutulan atıklardan elde edilen hidrolizatlara fermantasyon işlemi uygulanarak optimum fermantasyon koşulları da kemometrik optimizasyon teknikleriyle ve ANOVA analizi ile belirlenmiştir.

Standart etanol ile DÇA, NÇA, NKA, DYA ve DKA'nın gaz kromatogramları

karşılaştırıldığında standart etanolün gaz kromatogramında görülen alıkonma zamanı 6,5-7 dakika civarında olan pik bütün atıkların gaz kromatogramlarında da görüldüğünden bu atıklardan biyoetanolün elde edildiği anlaşılmıştır.

Standart etanol ile DÇA, NÇA, NKA, DYA ve DKA'nın kütle spektrumları karşılaştırıldığında standart etanolün kütle spektrumunda görülen etanole özgü m/z değeri (M-15)'e karşılık gelen (M-CH₃)⁺ yani 31 piki ve m/z değeri (M-1)'e karşılık gelen (M-H)⁺ yani 45 piki bütün atıkların kütle spektrumlarında da görüldüğünden bu atıklardan biyoetanolün elde edildiği ispatlanmıştır. Böylelikle kütle spektrumlarının gaz kromatogramlarını desteklediği görülmüştür.

DÇA, NÇA, NKA, DYA ve DKA'nın deneysel indirgen şeker konsantrasyonuna karşı tahmini indirgen şeker konsantrasyonu grafiklerinin R² değerlerinin sırasıyla 0,897; 0,935; 0,873; 0,917; 0,967 olarak 1'e yakın çıkması bütün atıklar için beklenen deneysel indirgen şeker konsantrasyonlarının elde edildiğini göstermiştir. Buna ek olarak deneysel ve modele göre bulunan maksimum indirgen şeker konsantrasyonları kullanılarak hesaplanan sakkarifikasyon verimlerinin bütün atıklar için % 95 ve üzerinde olduğu belirlenmiştir.

DÇA, NÇA, NKA, DYA ve DKA'nın deneysel etanol konsantrasyonuna karşı tahmini etanol konsantrasyonu grafiklerinin R² değerlerinin sırasıyla 0,913; 0,960; 0,930, 0,812; 0,912 olarak 1'e yakın çıkması bütün atıklar için beklenen deneysel etanol konsantrasyonlarının elde edildiğini göstermiştir. Bunun yanısıra deneysel ve modele göre bulunan maksimum etanol konsantrasyonları kullanılarak hesaplanan fermantasyon verimlerinin bütün atıklar için % 95 ve üzerinde olduğu belirlenmiştir.

Her atık için optimum koşullarda elde edilen maksimum indirgen şeker konsantrasyonları DÇA, NÇA, NKA, DYA ve DKA için sırasıyla 28,90; 16,10; 22,96; 11,30; 43,36 g/L olarak bulunmuştur. Buna göre en yüksek indirgen şeker konsantrasyonu 43,36 g/L olarak DKA'dan, en düşük indirgen şeker konsantrasyonu ise 11,30 g/L olarak DYA'dan elde edilmiştir.

Her atık için optimum koşullarda elde edilen maksimum etanol konsantrasyonları DÇA, NÇA, NKA, DYA ve DKA için sırasıyla 12,72; 8,02; 9,16; 4,88; 19,09 g/L olarak bulunmuştur. Buna göre en yüksek etanol konsantrasyonu 19,09 g/L olarak DKA'dan, en düşük etanol konsantrasyonu ise 4,88 g/L olarak DYA'dan elde

edilmiştir.

Bermuda çimeni kamış ve kolzadan 16 g/L'lik etanol üretimi (Li ve ark., 2009) ile tarımsal atıklardan elde edilen 13,2 g/L'lik etanol üretimi (Singh ve Bishnoi, 2012) bu araştırma sonucu elde edilen etanol miktarlarının anlam ve önemini gözler önüne sermektedir. Özellikle DYA dışındaki atıklardan elde edilen etanol miktarları literatürle mukayese götürür nitelikte ve niceliktedir. Ayrıca DKA'dan elde edilen etanol miktarı sözü geçen çalışmalardan daha fazlayken DYA dışındaki atıklardan da onlara benzer sonuçlar elde edildiği görülmektedir.

Tamamen zengin bir nişasta deposu olan gıda maddesi tatlı patatesten bile 33,6 g/L etanol (Duvernay ve ark., 2013) elde edildiği göz önüne alındığında bu çalışmada kullanılan ve sadece atık olarak bulunan bu hammaddelerden elde edilen etanol verimleri oldukça dikkat çekici ve önemlidir. Çünkü çöpe atılan bu atıklar gıda maddesi olmamalarının yanında biyoetanol üretiminde ayrı bir hammadde maliyeti de gerektirmez. Böylece daha ekonomik bir şekilde biyoetanol üretimi gerçekleştirilmiş olur.

Elde edilen deneysel sonuçlara göre başta DKA olmak üzere DÇA, NÇA ve NKA atıklarının biyoetanol üretiminde hammadde olarak kullanım potansiyelinin yüksek olduğu DYA'nın ise diğer atıklara göre daha düşük veriminden dolayı biyoetanol üretiminde hammadde olarak kullanım potansiyelinin düşük olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Bu atıkların enerji alanında değerlendirilmesiyle hem biyokütle kaynağı olarak ormanlara ve gıda maddelerine olan talebin azalacağı hem de var olan potansiyelleri ile enerji üretimi amaçlı kullanım alanlarında önemli bir boşluğu dolduracakları çok açıktır. Ayrıca hem atıkların sebep olduğu çevre kirliliği ciddi bir şekilde azalacak hem de bu atıklar değerlendirilerek katma değeri yüksek bir maddeye dönüştürülecek ve biyoyakıt üretiminde kullanılması sağlanacaktır.

Son zamanlarda yapılan çalışmalarda odun biyokütlesi yerine farklı hammadde kaynaklarından (nişasta içerikli tüm bitkisel kaynaklar, tarımsal atık, lignoselülozik madde gibi) biyoetanol üretimi üzerine birçok çalışma yapıldığı görülmektedir. Fosil kökenli yakıt kaynaklarının yerine günümüzde sağladığı avantajlarıyla özellikle enerji alanında bir devrim haline gelen biyoetanol üretiminin odun biyokütlesi yerine farklı

yenilenebilir hammadde kaynaklarından sağlanabiliyor olması özellikle bu alan ve ülke ekonomisi için çok önemlidir. Üretimde veya hammaddede yapılabilecek modifikasyonların biyoetanol verimi üzerindeki etkileri sürekli çalışılmalıdır. Tüm bu sebeplerden dolayı ülkemiz gibi gelişmekte olan ülkelerin bu kadar verim arttırıcı yaklaşımlara önem vermesi ve bu çalışmaları olabildiğince desteklemesi gerekmektedir.

DÇA, NÇA, NKA, DYA ve DKA atıklarından biyoetanol üretimi konusunda gerek Türkiye gerekse dünyada yapılan ilk ve tek çalışma olması; bu araştırmanın özellikle hem özgünlük hem de literatüre katkı bakımından ne kadar büyük bir önem arz ettiğini açıkça göstermektedir. Ayrıca bu araştırma sonuçlarının her geçen gün daha da ilgi çeken özellikle yenilenebilir enerji alanındaki çalışmalara önemli bir fayda sağlayacağını ve hem bu çalışmada kullanılan hem de benzer karbon içerikli atıkların biyoetanol üretiminde endüstriyel olarak daha büyük ölçekli kullanımına ışık tutacağını düşünmekteyiz.

KAYNAKLAR

- Acaroğlu, M., 2003. **Alternatif enerji kaynakları**. ISBN, 975-6574-25-9, 208-209 s.
- Anonim, 2004a. **Tarımsal yapı (üretim, fiyat, değer)**. Devlet İstatistik Enstitüsü, 14 s, Ankara.
- Anonim 2004b. **Türkiye Ormanlarında Odun Dışı Ürünler**. T. C. Çevre ve Orman Bakanlığı Orman Genel Müdürlüğü, 9 s, Ankara.
- Anonim 2005. **Tarımsal yapı (üretim, fiyat, değer)**. Devlet İstatistik Enstitüsü, 18s, Ankara.
- Anonim, 2007a. http://www.ethanolindia.net/biodiesel_india. Erişim tarihi: 15.03.2010
- Anonim, 2007b. <http://www.biofuelsbusiness.com/country.asp>. Erişim tarihi: 12.09.2010
- Anonim, 2008a. www.ethanol-gec.org/information/briefing/20a. Erişim tarihi: 13.11.2010
- Anonim, 2008b. www.p2pays.org/ref/38/37753. Erişim tarihi: 08.07.2010
- Anonim, 2008c. **El kitabı dizisi defne (*laurus nobilis*)**. T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı Ege Ormancılık Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, 6, 9, 26, 33, 34 s, İzmir.
- Anonim, 2009. **ÇAYKUR 2009 Yılı Raporu**.
- Anonim, 2010a. <http://www.enerji.gov.tr>. Erişim tarihi: 01.03.2012
- Anonim, 2010b. http://www.tarimmerkezi.com/yazar_kose.php?hid=29707. Erişim tarihi: 18.10.2011
- Anonim, 2010c. <http://www.gidasanayii.com>. Erişim tarihi: 21.11.2011
- Anonim, 2010d. <http://www.konyaseker.com.tr>. Erişim tarihi: 27.12.2011
- Anonymous, 2004. www.ibchamber.org. Erişim tarihi: 12.08.2010
- Atalay. İ., 2002. **Türkiye'nin Ekolojik Bölgeleri**. Orman Bakanlığı Yayın No: 163, 9 s, İzmir.
- Avcı, A., 2004. **Bazı thermoanaerobacter suşlarının etanol üretim oranlarının karşılaştırılması**. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, 32 s, Ankara.
- Badger, P. C., 2002. Ethanol from cellulose: a general review. **Trends In New Crops and New Uses**. VA: ASHS Press., 17–21, Alexandria.
- Balat, M., Balat, H. ve Öz, C., 2007. Progress in Bioethanol Processing. *Progress in Energy and Combustion Science*, 551-573.
- Balat, M., Balat, H. ve Öz, C., 2008. Progress in bioethanol processing. **Progress In Energy And Combustion Science**, (34): 551–573.
- Balat, M., 2011. Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway. **Energy Conversion and Management**, 52(2): 858-875.
- Balusu, R., Paduru, R. R., Kuravi, S. K., Seenayya, G. and Reddy, G., 2005. Optimization of critical medium components using response surface methodology for ethanol production from cellulosic biomass by *Clostridium thermocellum* SS19. **Process Biochemistry**, (40): 3025–3030.
- Bandaru, V. V. R., Somalanka, S. R., Menduc, D. R., Madicherla, N. R. and Chityala, A., 2006. Optimization of fermentation conditions for the production of ethanol from sago starch by co-immobilized amyloglucosidase and cells of *Zymomonas mobilis* using response surface methodology. **Enzyme and Microbial Technology**, (38): 209–214.

- Bayrakcı, A., 2009. **Değişik biyokütle kaynaklarından biyoetanolün elde edilmesi üzerine bir araştırma**. Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, 13, 23-24 s, İzmir.
- Boonsawang, P., Subkaree, Y. and Srinorakutara, T., 2012. Ethanol production from palm pressed fiber by prehydrolysis prior to simultaneous saccharification and fermentation (SSF). **Biomass and Bioenergy**, 1-6.
- Brereton, G. R., 1990. **Chemometrics Applications of Mathematics and Statistics to Laboratory Systems**. Ellis Horwood Limited, England. 307p.
- Brereton, G. R., 2003. **Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant**. John Wiley & Sons, Ltd, England. 489p.
- Bulut, B., 2006. **Tarıma dayalı alternatif yakıt kaynaklarından biyoetanol ve Türkiye için en uygun biyoetanol hammaddesi seçimi**. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, 15-32, 35-38 s, İstanbul.
- Cai, B., Ge, J., Ling, H., Cheng, K. and Ping, W., 2012. Statistical optimization of dilute sulfuric acid pretreatment of corncob for xylose recovery and ethanol production. **Biomass and Bioenergy**, (36): 250-257.
- Cara, C., Ruiz, E., Ballesteros, M., Manzanares, P., Negro J. M. and Castro, E., 2008. Production of fuel ethanol from steam explosion pretreated olive tree pruning. **Fuel**, (87): 692-700.
- Cardona, C. A. and Sanchez O. J., 2007. Fuel ethanol production: process design trends and integration opportunities. **Bioresource Technol.**, (98), 2415–2457.
- Ceylan, S., 2005. **Fermentation of enzymatically saccharified agricultural residues for ethanol production**. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, 33,34 s, İstanbul.
- Champagne, P., 2007. Feasibility of producing bio-ethanol from waste residues: a canadian perspective, resources. **Conserv. Recycl.**, (50): 211–230.
- Chen, Y., Sharma-Shivappa, R. R. and Chen, C., 2007. Ensiling agricultural residues for bioethanol production. **Appl. Biochem. Biotechnol.**, (143): 80–92.
- Cheng, J. and Timilsina, G., 2011. Status and barriers of advanced biofuel Technologies. **Renewable Energy**, 36 (12): 3541-3549.
- Cheng, K., Wang, W., Zhang, J., Zhao, Q., Li, J. and Xue, J., 2011. Statistical optimization of sulfite pretreatment of corncob residues for high concentration ethanol production. **Bioresource Technology**, (102): 3014–3019.
- Cofre', O., Ramí'rez, M., Go'mez, J. M. and Cantero, D., 2012. Optimization of culture media for ethanol production from glycerol by *Escherichia coli*. **Biomass and Bioenergy**, (37): 275-281.
- Çalıkoğlu, E. ve Bayrak, A., 2009. Çay işleme sırasında aroma maddelerindeki değişim. **Gıda**, 34 (2): 115-119.
- Çam, M., 2009. **Basınçlı solvent ekstraktörü kullanılarak nar kabuğu ve çekirdeğinin antioksidan bileşiklerin su ile ekstraksiyonu**. Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, 14, 18, 26, 27, 29, 30 s, İzmir.
- Çöpür, Y., Tozluoğlu, A. ve Özyürek, Ö., 2012. Selülozik biyoetanol üretim teknolojisi. **Ormancılık Dergisi**, 10-37.
- Demir, C., 1997. **Dedetection of Metabolites by GC-MS and Analysis of Mixtures by Chemometrics**. Doktora Tezi, Bristol, 236p.
- Demir, C. ve Özdemir, D., 2012. **Kemometri eğitimi ders notları**, 2-10, 17-21 s.
- Demirbaş, A., 2004. Ethanol from cellulosic biomass resources. **Int. J Gren. Ener.**, (1):

79–87.

- Demirbaş, A., 2005. Bioethanol from cellulosic materials: a renewable motor fuel from biomass. **Energy Sources.**, (27): 327–337.
- Demirbaş, A., 2006. Global biofuel strategies. **Energy Edu. Sci. Technol.**, (17): 32–63.
- Demirbaş, A., 2007. Progress and recent trends in biofuels. **Prog. Energy Combust Sci.**, (33): 1–18.
- Demirbaş, A., 2009. Biofuels from Agricultural Biomass. *Energy Sources Part A*, (31): 1573–1582.
- Dragone, G., Mussatto, S. I., Silva, J. B. A. and Teixeira, J. A., 2011. Optimal fermentation conditions for maximizing the ethanol production by *Kluyveromyces fragilis* from cheese whey powder. **Biomass and Bioenergy**, (35): 1977-1982.
- Duvernay, W. H., Chinn, M. S. and Yencho, G. C., 2013. Hydrolysis and fermentation of sweetpotatoes for production of fermentable sugars and ethanol. **Industrial Crops and Products.**, (42): 527– 537.
- Eggeman, T. and Elander, R. T., 2005. Process and economic analysis of pretreatment Technologies. **Bioresource Technol.**, (96): 2019–2025.
- Fadavi, A., Barzegar, M. and Azizi, M. H., 2006. Determination of fatty acids and total lipid content in oilseed of 25 pomegranates varieties grown in Iran. **Journal of Food Composition and Analysis**, (19): 676-680.
- Fang, X., Shen, Y., Zhao, J., Bao, X. and Qu, Y., 2010. Status and prospect of lignocellulosic bioethanol production in China, **Bioresource Technology**, 101(13): 4814-4819.
- Faraco, V. and Hadar, Y., 2011. The potential of lignocellulosic ethanol production in the Mediterranean Basin, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 15 (1): 252-266.
- Frison, A. and Memmert, K., 2002. Fed-batch process development for monoclonal antibody production with cellferm-pro. **Genetic Eng. News.**, (22): 66–67.
- Gölükcü, M., Tokgöz, H. ve Kıralan, M., 2007. **Ülkemizde yetiştirilen önemli (*punica granatum*) çeşitlerine ait çekirdeklerin bazı özellikleri ve yağ asidi bileşimleri**. TÜBİTAK Projesi, 7-8 s, Antalya.
- Grahovac, J., Dodic', J., Jokic', A., Dodic', S. and Popov, S., 2012. Optimization of ethanol production from thick juice: A response surface methodology approach. **Fuel**, (93): 221–228.
- Granstorm, T., Ojama, H. And Leisola, M., 2001. Chemostat study of xylitol production by *candida guilliermondii*. **Appl. Microbiol. Biotechnol.**, (55): 36–42.
- Guo, Y., Xu, J., Zhang, Y., Xu, H., Zhenhong Yuan, Z. and Li, D., 2010. Medium optimization for ethanol production with *Clostridium autoethanogenum* with carbon monoxide as sole carbon source. **Bioresource Technology**, (101): 8784–8789.
- Güven, S. ve Güneşer, O., 2007. Biyoetanol üretimi ve önemi. **Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi**, (1): 91-96.
- Hamelinck, C. N., Van Hooijdonk, G. and Faaij, A. P. C., 2003. **Prospects for ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance as development progresses scientific report-**, 35, Utrecht University, Utrecht.

- Hamelinck, C. N., Van Hooijdonk, G., and Faaij, A. P. C., 2005. Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle- and long-term. **Biomass Bioenergy**, (28): 384–410.
- Hong, Y. S. and Hyon Hee Yoon, H. H., 2011. Ethanol production from food residues. **biomass and bioenergy**, (35): 3271-3275.
- Jeffries, T. W., and Jin, Y. S., 2000. Ethanol and thermotolerance in the bioconversion of xylose by yeasts. **Adv. Appl. Microbiol.**, (47): 221–268.
- Karayılmazlar, S., Saraçoğlu, N., Çabuk, Y. ve Kurt, R., 2011. Biyokütlenin Türkiye’de enerji üretiminde değerlendirilmesi. **Bartın Orman Fakültesi Dergisi**, 13 (19): 63-75.
- Kaparaju, P., Serrano, M., Thomsen, A. and Kongjan, P., 2009. Angelidaki I. bioethanol, biohydrogen and biogas production from wheat straw in a biorefinery concept. **Bioresource Technology**, 100(9): 2562-2568.
- Karayılmazlar, S., Saraçoğlu, N., Çabuk, Y. ve Kurt, R., 2011. Biyokütlenin Türkiye’de enerji üretiminde değerlendirilmesi. **Bartın Orman Fakültesi Dergisi**, 13 (19): 63-75.
- Karimi, K., Emtiazi, G. and Taherzadeh, M. J., 2006. Ethanol production from dilute-acid pretreated rice straw by simultaneous saccharification and fermentation with *mucor indicus*, *rhizopus oryzae*, and *saccharomyces cerevisiae*. **Enzyme and Microbial Technology**, (40): 138–144.
- Kavruk, H. R. ve Atalay, A., 2007. Enerji tarımına geçiş sürecinde biyoyakıtlara bakış ve bakanlığımız politikaları. **4. Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu**, 71-80, TMMOB Makine Mühendisleri Odası, Kayseri Şubesi, 23-24 Kasım 2007, Kayseri.
- Khraisheh, M. and Li, A., 2010. Bioethanol from municipal solid waste (MSW): The environmental impact assessment. **Proceedings of the 2nd Annual Gas Processing Symposium**, 69-76.
- Kırımhan, S., 1981. **Organik atıklardan biyo-gaz üretimi**. Atatürk Üniversitesi Çevre Sorunları Araştırma Enstitüsü, Erzurum.
- Kim, K. H. and Hong, J., 2001. Supercritical CO₂ pretreatment of lignocellulose enhances enzymatic cellulose hydrolysis. **Bioresource Technol.**, (77): 139–144.
- Kim, K. J., Oh, B. R., Hyun-Jae, S., Eom, C. and Kim, S. W., 2008. Statistical optimization of enzymatic saccharification and ethanol fermentation using food waste. **Process Biochemistry**, (43): 1308-1312.
- Knauf, M. and Moniruzzaman, M., 2004. Lignocellulosic biomass processing: a perspective. **Int. Sugar J.**, (106): 147–150.
- Koçer, N. ve Ünlü, A., 2007. Doğu Anadolu Bölgesi’nin biyokütle potansiyeli ve enerji üretimi. **Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları**, 175-181.
- Koike, Y., An, M., Tang, Y., Syo, T., Osaka, N., Morimura, S. and Kida, K., 2009. Production of fuel ethanol and methane from garbage by high-efficiency two-stage fermentation process. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, 108 (6): 508-512.
- Konukçu, M. 2001. Ormanlar ve Ormancılığımız. Devlet Planlama Teşkilatı Yayınları, DPT Yayın No: 2630, 238 s., Ankara.
- Kormelink F. J. M. and Voragen A. G., 1993. Degradation of different [(glucurono)arabino]xylans by a combination of purified xylan-

- degrading enzymes. **Appl. Microbiol. Biotechnol.**, (38): 688–695.
- Kulkarni, A. P. and Aradhya, S. M., 2005. Chemical changes and antioxidant activity in pomegranate arils during fruit development. **Food Chemistry**, (93): 319–324.
- Lee, Y.J., 2005. **Oxidation of sugarcane bagasse using a combination of hypochlorite and peroxide**. Master's Thesis, Graduate Faculty of the Louisiana State University.
- Li, H., Kim, N.; Jiang, M., Kang, J. and Chang, H., 2009. Simultaneous saccharification and fermentation of lignocellulosic residues pretreated with phosphoric acid-acetone for bioethanol production, Simultaneous saccharification and fermentation of lignocellulosic residues pretreated with phosphoric acid–acetone for bioethanol production. **Bioresource Technology**, 100(13): 3245–3251.
- Li, X., Kim, T. and Nghiem, N., 2010. Bioethanol production from corn stover using aqueous ammonia pretreatment and two-phase simultaneous saccharification and fermentation (TPSSF). **BioresourceTechnology**, 101 (15): 5910–5916.
- Li, S., Zhang, X. and Andresen, J. M., 2012. Production of fermentable sugars from enzymatic hydrolysis of pretreated municipal solid waste after autoclave process. **Fuel**, (92): 84–88.
- Limayem, A. and Ricke, S. C., 2012. Lignocellulosic biomass for bioethanol production: Current perspectives, potential issues and future prospects. **Progress in Energy and Combustion Science**, (38): 449–467.
- Lin, C., Tran, D., Chi-Yung Lai, Pole I, Y. and Wu, C., 2010. Response surface optimization for ethanol production from Pennisetum Alopecoider by Klebsiella oxytoca THLC0409. **Biomass and Bioenergy**, (34): 1922–1929.
- Lu, Y., Yang, B. and Gregg, D., 2001. Cellulase adsorption and an evaluation of enzyme recycle during hydrolysis of steam-exploded softwood residues. **Appl. Biochem. Biotechnol.**, 98–100, 641–654.
- Madson, P. W. and Lococo, D. B., 2000. Recovery of volatile products from dilute high- fouling process streams. **Appl. Biochem. Biotechnol.**, 84–86, 1049–1061.
- Mejia, C., Gutierrez, A. and El-Halwagi, M. A., 2011. Comparison of pretreatment methods for bioethanol production from lignocellulosic materials.
- Miller, G. L., 1959. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination reducing sugar. **Analytical Chemistry**. 31, p.426–428.
- Mosier, N. S., Ladisch, C. M. and Ladisch, M. R., 2002. Characterization of acid catalytic domains for cellulose hydrolysis and glucose degradation. **Biotechnol. Bioeng.**, (79): 610–618.
- Mussatto, S., Dragone, G., Guimarães, P., Silva, J., Carneiro, L., Roberto, I., Vicente, A., Domingues, L. and Teixeira, J., 2010. Technological trends, global market, and challenges of bio-ethanol production. **Biotechnology Advances**, 28(6): 817–830.
- Nutt, A., 2006. **Hydrolytic and oxidative mechanisms involved in cellulose degradation**. Acta Universitatis Upsaliensis, Digital Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology 185, 51, Upsala.

- Oberoi, H. S., Vadlani, P. V., Saida, L., Bansal, S. and Hughes, J. D., 2011. Ethanol production from banana peels using statistically optimized simultaneous saccharification and fermentation process. **Waste Management**, (31): 1576–1584.
- Okkay, H., 2007. **Selülozik atıkların ultrasonik ön işlenmesi ve mikrodalga reaktörde hidrolizi**. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, 15-32, 18-19 s, Gebze.
- Özgüven, A. I. ve Yılmaz, C., 2000. Pomegranate Growing in Turkey (P. Melgarejo-Moreno, J.J. Martinez-Nicolas, J. Martinez-Tome, Editor). **Production, Processing and Marketing of Pomegranate in The Mediterranean Region: Advances in Research and Technology**. CIHEAM-IAMZ, 41-48, Zaragoza.
- Pan, X., Arato, C. and Gilkes, N., 2005. Biorefining of softwoods using ethanol organosolv pulping: preliminary evaluation of process streams for manufacture of fuelgrade ethanol and co-products. **Biotechnol. Bioeng.**, (90): 473–81.
- Patel, S. J., Onkarappa, R. and Ks, S., 2007. Fungal pretreatment studies on rice husk and bagasse for ethanol production. **Electron J. Environ. Agric. Food Chem.**, (6): 1921–1926.
- Pereira, F. B., Guimarães, P. M. R., Teixeira, J. A. and Domingues, L., 2010. Optimization of low-cost medium for very high gravity ethanol fermentations by *Saccharomyces cerevisiae* using statistical experimental designs. **Bioresource Technology**, (101): 7856–7863.
- Pongsawatmanit, R., Temsiripong, T. and Suwonsichon, T., 2007. Thermal and rheological properties of tapioca starch and xyloglucan mixtures in the presence of sucrose. **Food Res. Int.**, (40): 239–248.
- Ramírez, O. C. M., Gómez, J. M. and Cantero, D., 2012. Optimization of culture media for ethanol production from glycerol by *Escherichia coli*. **Biomass and Bioenergy**, (37): 275-281.
- Saha, B. C. and Cotta, M. A., 2006. Ethanol production from alkaline peroxide pretreated enzymatically saccharified wheat straw. **Biotechnol. Prog.**, (22): 449–453.
- Sarıca, Ş., Karataş, Ü. ve Diktaş, M., 2008. Çay (*camellia sinensis*); içeriği, metabolizma ve sağlık üzerine etkileri, antioksidan aktivitesi ve etlik piliç karma yemlerinde kullanımı. **GOÜ. Ziraat Fakültesi Dergisi**, 25 (2): 79-85.
- Sarkar, N., Ghosh, S., Bannerjee, S. and Aikat, K., 2012. Bioethanol production from agricultural wastes: An overview. **Renewable Energy**, 37 (1): 19-27.
- Seeram, N., Schulman, R. N. and Heber, D., 2006. **Pomegranates Ancient Roots to Modern Medicine**. Taylor & Francis Group, 244 , Boca Raton.
- Shibuya, N. and Iwasaki, T., 1985. Structural features of rice bran hemicellulose. **Phytochemistry**, (24): 285–289.
- Silverstein, R.A., 2004. **A comparison of chemical pretreatment methods for converting cotton stalks to ethanol**. Master's Thesis, North Carolina State University.
- Singh, A. and Bishnoi, N. R., 2012. Optimization of ethanol production from microwave alkali pretreated rice straw using statistical experimental designs

- by *Saccharomyces cerevisiae*. **Industrial Crops and Products**, (37): 334–341.
- Singh, A. and Bishnoi, N. R., 2013. Ethanol production from pretreated wheat straw hydrolyzate by *Saccharomyces cerevisiae* via sequential statistical optimization. **Industrial Crops and Products**, (41): 221-226.
- Soccol, C., Faraco, V., Karp, S., Vandenberghe, L., Soccol, V., Woiciechowski, A. and Pandey, A., 2011. Lignocellulosic bioethanol: Current status and future perspectives. **Biofuels**, 101-122.
- Soydan, D. K., 2012. **Buğday saplarından biyoetanol üretimi: Asit hidrolizi ve enzimatik hidrolizin etkisi**. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, 5 s, Gebze.
- Soyupak, S., 1981. Türkiye’de biyogaz üretimi için işlem geliştirme. **Uluslararası Biyogaz Semineri**, 236-254, Ankara.
- Stewart, G. G. and Russell, I., 1987. Biochemistry and genetics of carbohydrate utilization by industrial yeast strains. **Pure Appl. Chem.**, (59): 1493–1500.
- Su, M., Tzeng, W. and Shyu, Y., 2010. An analysis of feasibility of bioethanol production from Taiwan sorghum liquor waste. **Bioresource Technology**, 101 (17): 6669-6675.
- Sun, O., Uğurlu, S. ve Özer, E., 1980. **Kızılçam türüne ait biyolojik kütleinin saptanması**. O.A.E Yayınları. Teknik Bülten Serisi. No :107, 37-50 s, Ankara.
- Suzuki, R., Noguchi, R., Ota, T., Abe, M., Miyashita, K. and Kawada, T., 2001. Cytotoxic effect of conjugated trienoic fatty acids on mouse tumor and human monocytic leukemia cells. **Lipids**, (36): 477-482.
- Topal, M. ve Arslan, I. E., 2008. Biyokütle enerjisi ve Türkiye. **VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, UTES’2008**, 17-19 Aralık 2008: 241-247, İstanbul.
- Uncu, O. ve Cekmecelioglu, D., 2011. Cost-effective approach to ethanol production and optimization by response surface methodology. **Waste Management**, 31 (4): 636-643.
- Wang, Q., Ma, H., Xu, W., Gong, L., Zhang, W. and Zou, D., 2008. Ethanol production from kitchen garbage using response surface methodology. **Biochemical Engineering Journal**, 39 (3): 604-610.
- Xu, J., and Liu, S., 2009. Optimization of ethanol production from hot-water extracts of sugar maple chips. **Renewable Energy**, (34): 2353–2356.
- Xu Fang, X., Shen, Y., Zhao, J., Bao, X. and Qu, Y., 2010. Status and prospect of lignocellulosic bioethanol production in China. **Bioresource Technology**, 101 (13): 4814-4819.
- Xua, F., Theerarattananoona, K., Wua, X., Penaa, L., Shib, Y. C., Staggenborgc, S. and Wang, D., 2011. Process optimization for ethanol production from photoperiod-sensitive sorghum: Focus on cellulose conversion. **Industrial Crops and Products**, (34): 1212– 1218.
- Yaman, S., 2004. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. **Energy Convers. Manage.**, (45): 651–671.
- Yan, S., Li, J., Chen, X., Wu, J., Wang, P., Ye, J. and Yao, J., 2011. Enzymatical hydrolysis of food waste and ethanol production from the hydrolysate. **Renewable Energy**, (36): 1259-1265.
- Yoosin, S. and Sorapipatana, C., 2007. A study of ethanol production cost for gasoline substitution in Thailand and its competitiveness. **Thammasat**

- Int. J. Sci. Technol.**, (12): 69–80.
- Yorgun, S., Şensöz, S. ve Şölener, M., 1998. Biyokütle enerjisi potansiyeli ve değerlendirme çalışmaları. **Uzman Enerji**, (8): 44-48.
- Zarzycki, A. and Polska W., 2007. Bioethanol production from sugar beet- European and Polish perspective. **The First TOSSIE Workshop on Technology Improvement Opportunities in the European Sugar Industry**, January 25–26, Ferrara, Italy.
- Zhang, Y. H. P. and Lynd, L. R., 2004. Toward an aggregated understanding of enzymatic hydrolysis of cellulose: noncomplexed cellulase systems. **Biotechnol. Bioeng.**, (88): 797–824.

ÖZGEÇMİŞ

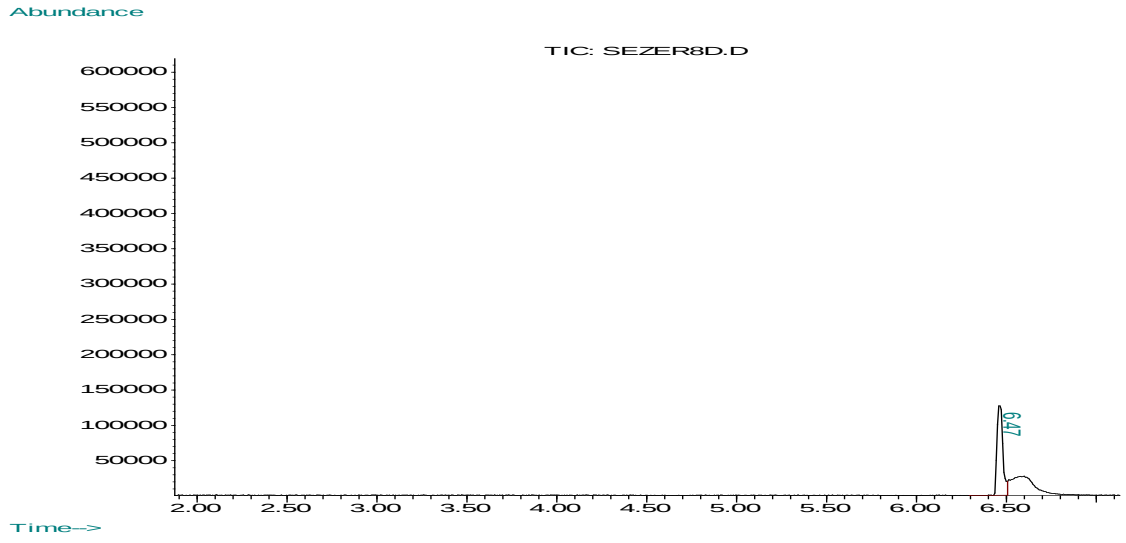
Yazar, 1979 yılında Gaziantep’te doğdu. İlk öğrenimini Şanlıurfa’nın Siverek ilçesinde, orta öğrenimini Hatay’da tamamladı. 2001 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nden hem bölüm hem de fakülte birincisi olarak mezun oldu. 2002 yılında Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü’nde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. 2004 yılında Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda yüksek lisans eğitimini tamamladı. 2010 yılında Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda doktora eğitime başladı. Halen Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü’nde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır.

EKLER

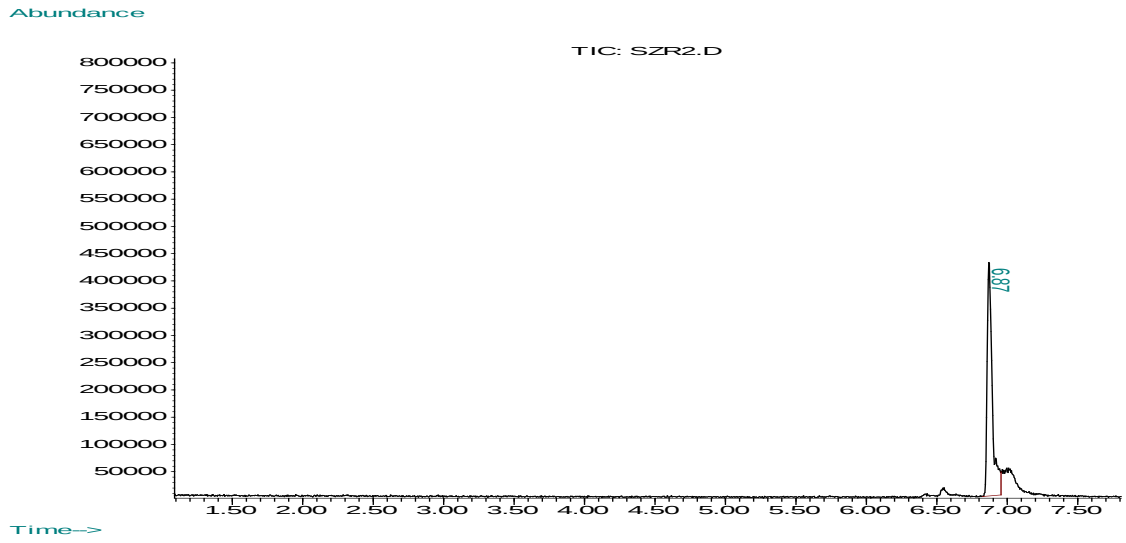
EK 1 Standart etanol ve bütün atıklardan elde edilen etanolün gaz kromatogramları

EK 2 Standart etanol ve bütün atıklardan elde edilen etanolün kütle spektrumları

EK 1 Standart etanol ve bütün atıklardan elde edilen etanolün gaz kromatogramları



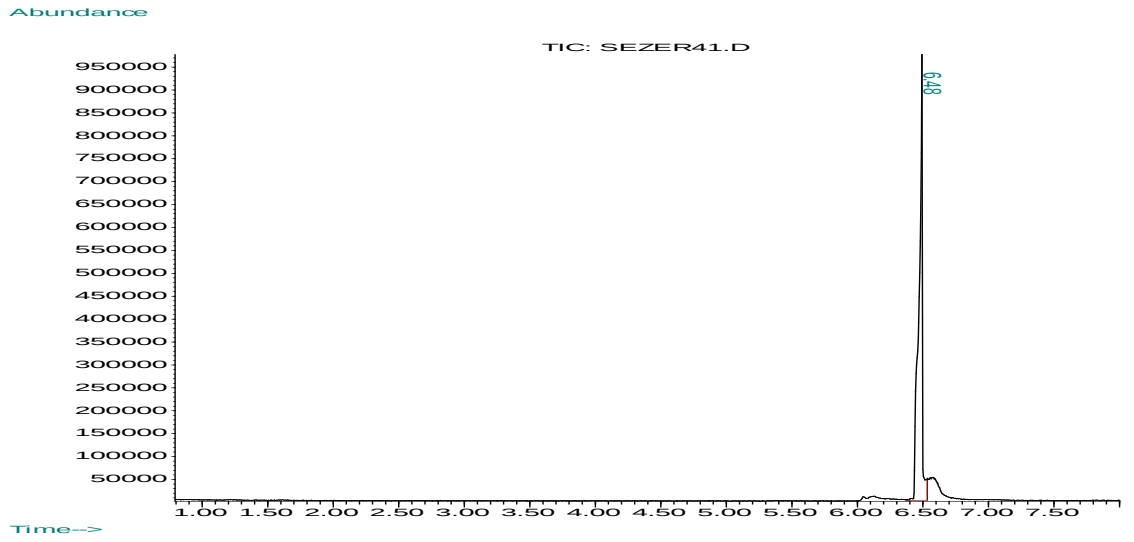
Standart etanolün gaz kromatogramı



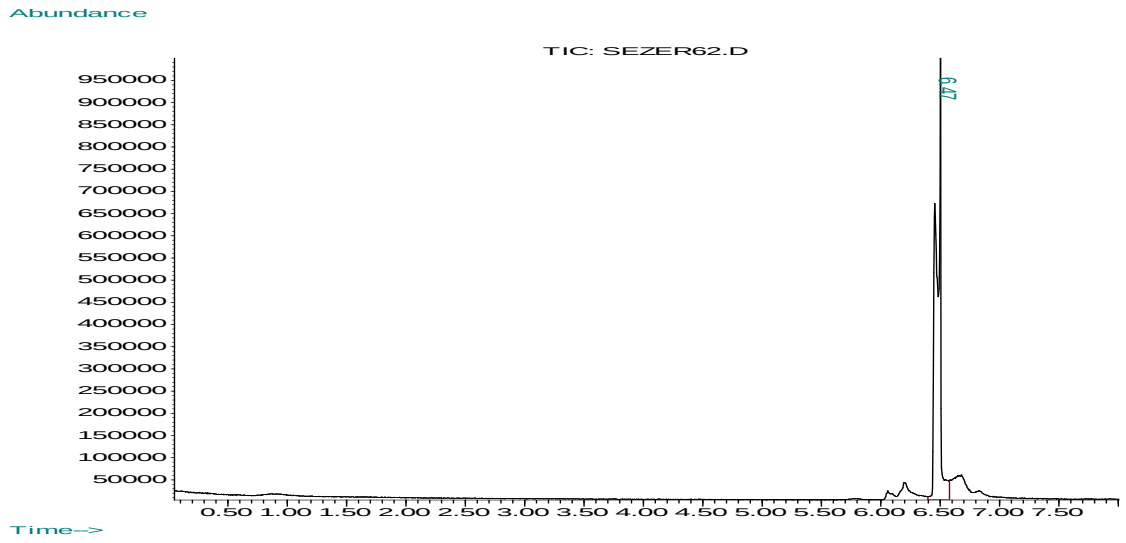
DÇA'dan elde edilen etanolün gaz kromatogramı



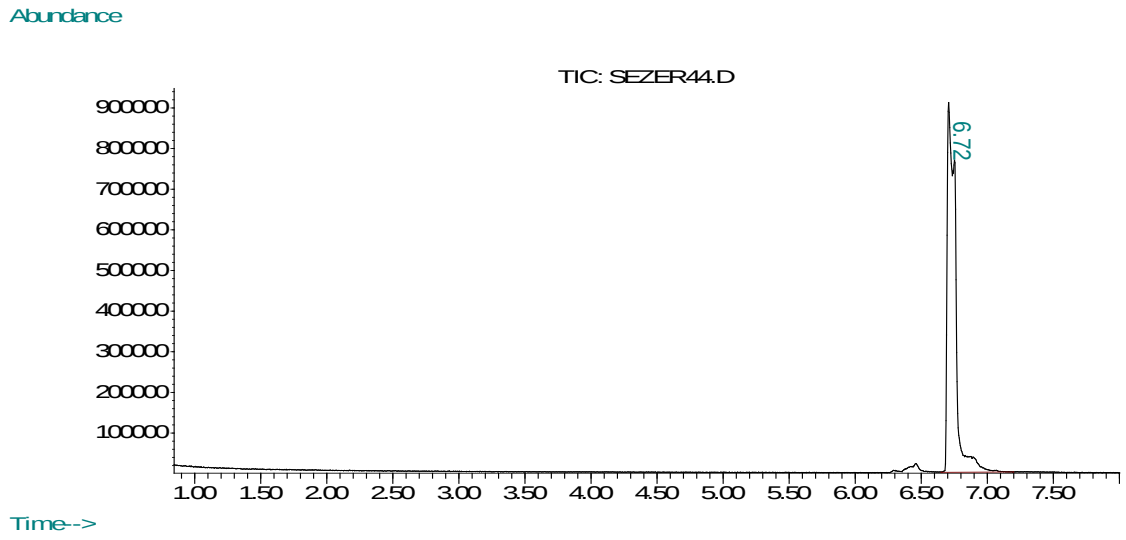
NÇA'dan elde edilen etanolün gaz kromatogramı



NKA'dan elde edilen etanolün gaz kromatogramı

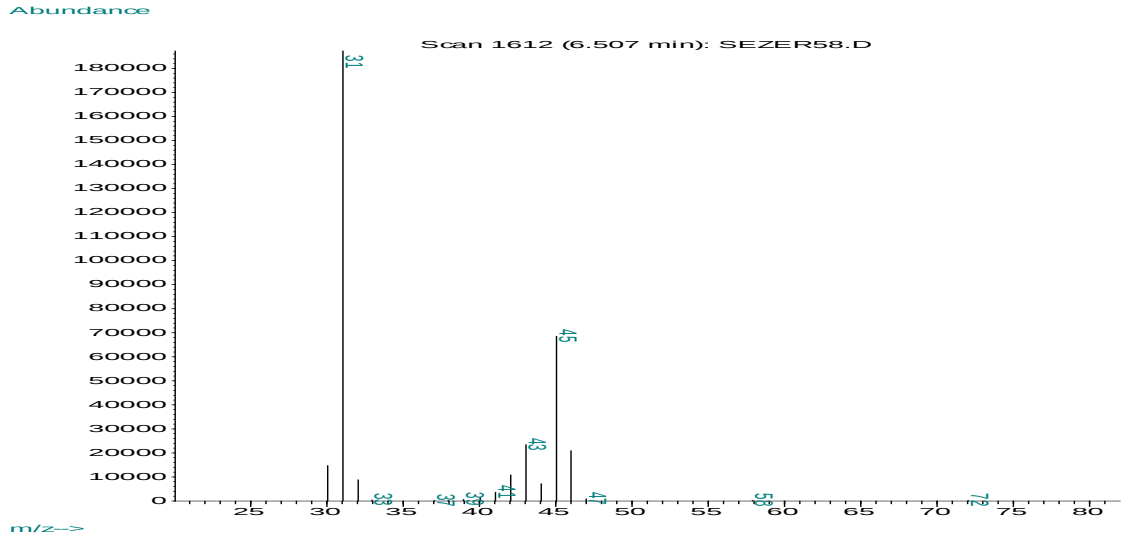


DYA'dan elde edilen etanolün gaz kromatogramı

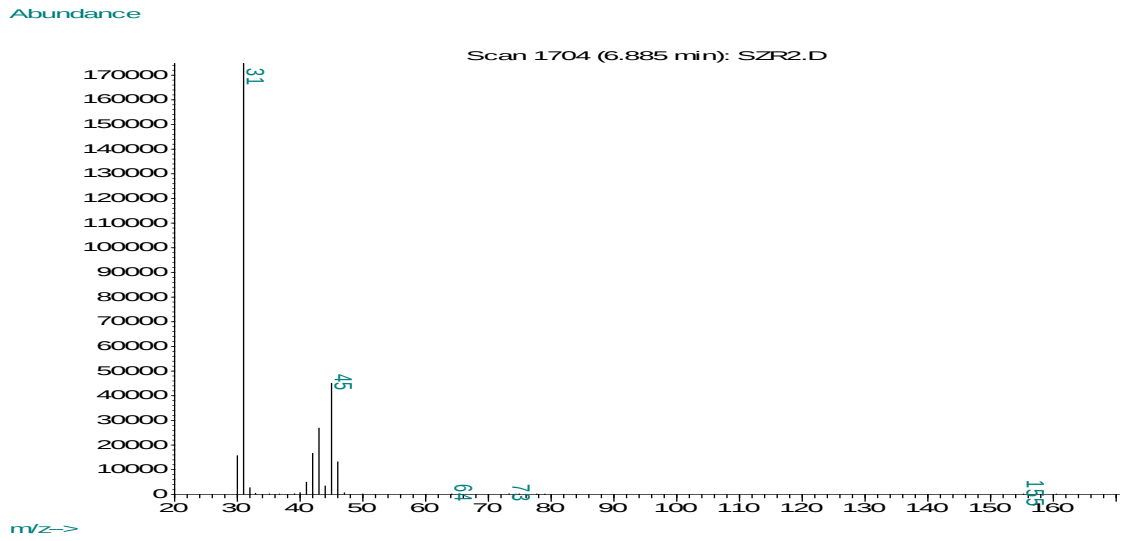


DKA'dan elde edilen etanolün gaz kromatogramı

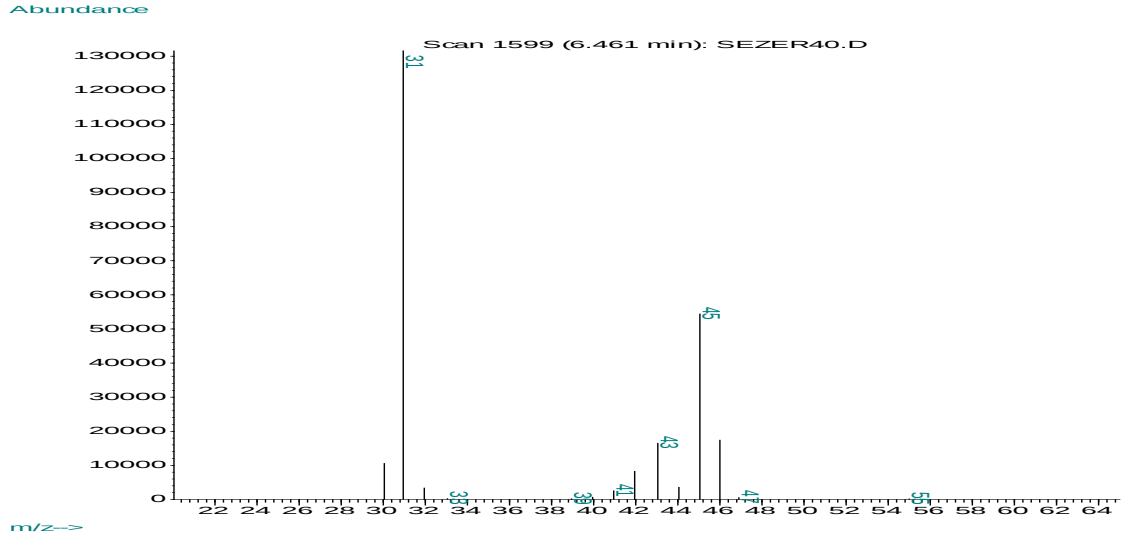
EK 2 Standart etanol ve bütün atıklardan elde edilen etanolün kütle spektrumları



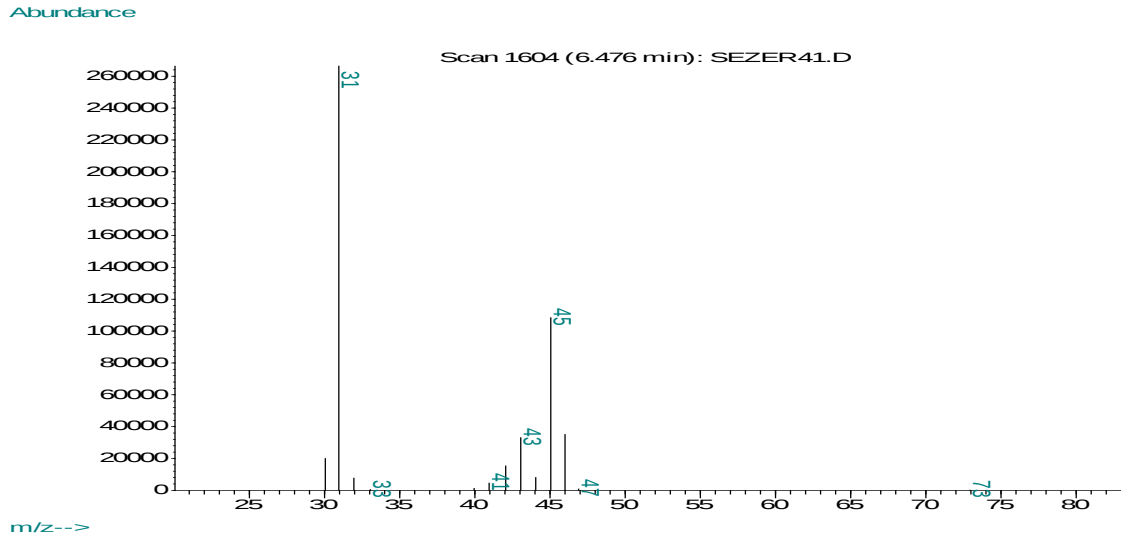
Standart etanolün kütle spektrumu



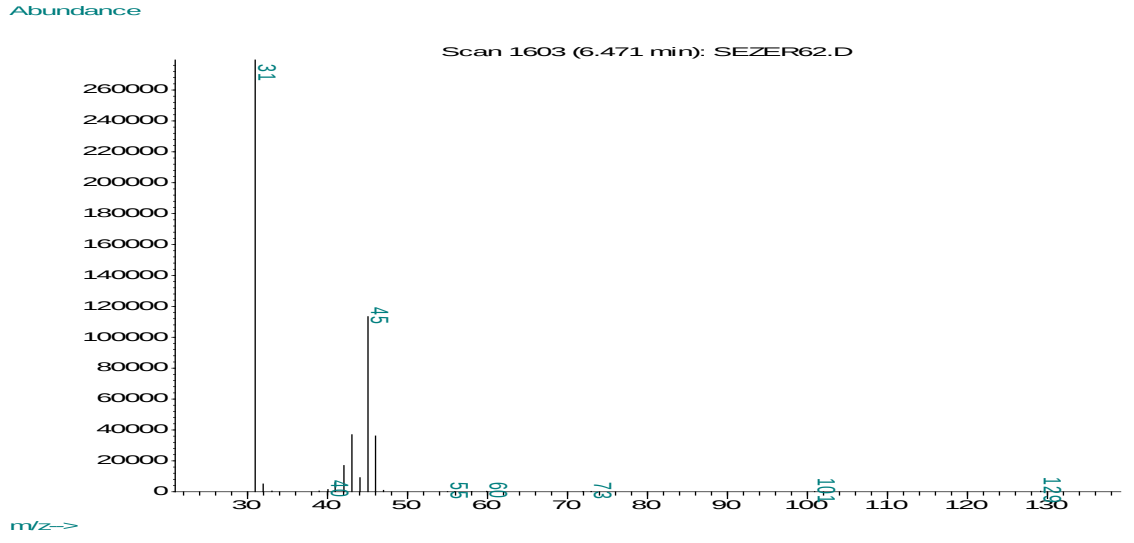
DÇA'dan elde edilen etanolün kütle spektrumu



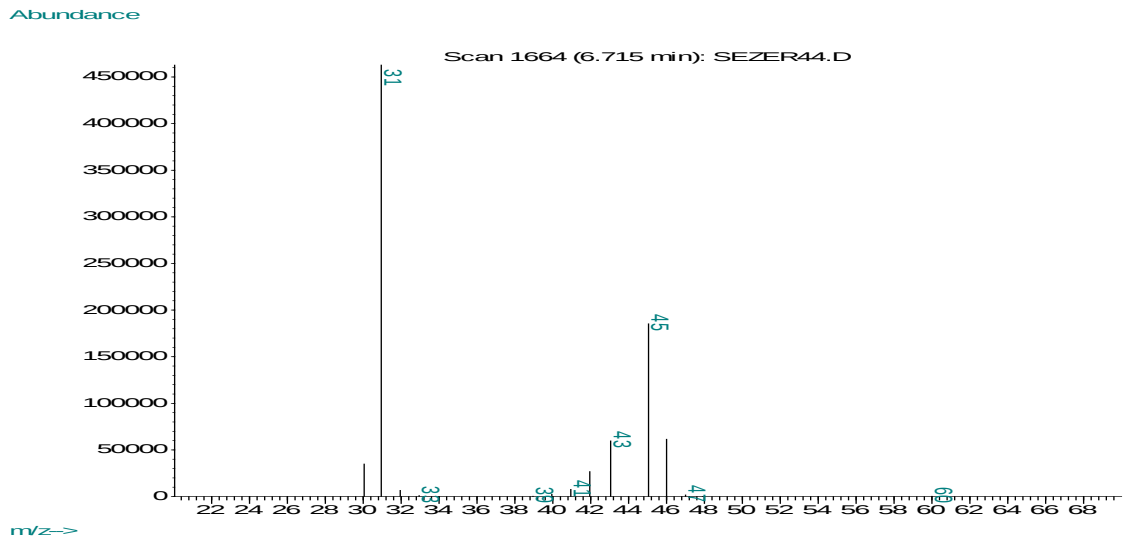
NKA'dan elde edilen etanolün kütle spektrumu



NKA'dan elde edilen etanolün kütle spektrumu



DYA'dan elde edilen etanolün kütle spektrumu



DKA'dan elde edilen etanolün kütle spektrumu