

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

**HAŞHAŞ SAPI (*Papaver somniferum* L.)  
HEMİSELÜLOZLARININ *N,N*-DİMETİLFORMAMİT/LİTYUM  
KLORÜR HOMOJEN SİSTEMİNDE ESTERİFİKASYONU**

**Hakkı TANRIVERDİ**

**Danışman: Prof. Dr. Mustafa CENGİZ**

**II. Danışman: Yrd. Doç. Dr. Samim YAŞAR**

**DOKTORA TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI  
ISPARTA – 2011**

## TEZ ONAYI

Hakkı TANRIVERDİ tarafından hazırlanan “**Haşhaş sapı (*Papaver somniferum L.*) hemiselülozlarının N,N- Dimetilformamit/lityum klorür homojen sisteminde esterifikasyonu**” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Süleyman Demirel Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Mustafa CENGİZ  
Süleyman Demirel Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı

II. Danışman : Yrd. Doç. Dr. Samim YAŞAR  
Süleyman Demirel Üniversitesi Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı

Jüri Üyeleri :  
Prof. Dr. Ahmet GÜLCE  
Selçuk Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Doç. Dr. Ayşegül UYGUN  
Süleyman Demirel Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı

Doç. Dr. Halil Turgut ŞAHİN  
Süleyman Demirel Üniversitesi Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı

Doç. Dr. Hasalettin DELİGÖZ  
Pamukkale Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı

Yrd. Doç. Dr. Tahir TİLKİ  
Süleyman Demirel Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı

**Prof. Dr. Mustafa KUŞCU**

**Enstitü Müdürü**

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER .....	i
ÖZET .....	ii
ABSTRACT .....	iii
TEŞEKKÜR .....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	v
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	vii
1. GİRİŞ .....	1
1.1. Geniş Yapraklı Ağaç Odunu Hemiselülozları .....	4
1.2. İğne Yapraklı Ağaç Odunu Hemiselülozları .....	7
1.3. Diğer Bitkilerde Hemiselülozlar .....	9
2. KAYNAK ÖZETLERİ .....	12
2.1. İzole edilen hemiselülozların karakterizasyonu .....	12
2.2. Doğal ve Modifiye Hemiselülozların Substitüsyon Derecesi (DS) ve Verim Yüzdeleri .....	14
2.3. Doğal ve Modifiye Hemiselülozların FT-IR Spektrumları .....	17
2.4. Doğal ve Modifiye Hemiselülozların <sup>1</sup> H-NMR Spektrumları .....	21
2.5. Doğal ve Modifiye Hemiselülozların Termal Özellikleri .....	23
3. MATERYAL VE YÖNTEM .....	26
3.1. Kullanılan Materyaller ve Kimyasal Maddeler .....	26
3.1.1. Materyal .....	26
3.1.2. Kimyasal maddeler .....	26
3.1.3. Kullanılan cihazlar .....	26
3.2. Yöntem .....	27
3.2.1. Nem tayini .....	27
3.2.2. Alkol ekstraksiyonu .....	27
3.2.3. Delignifikasyon .....	27
3.2.4. Klason lignini tayini .....	28
3.2.5. Hemiselüloz izolasyonu .....	28
3.2.6. Hemiselülozun esterleştirilmesi .....	30
3.2.7. Spektroskopik yöntemler .....	30
3.2.7.1. FT-IR (Fourier-transform infrared spectroscopy) .....	30
3.2.7.2. <sup>1</sup> H-NMR spektrofotometrisi .....	30
3.2.8. HPLC (High pressure liquid chromatography) .....	31
3.2.9. TG/DTA (Thermogravimetric/Differential Thermal Analyzer) .....	31
4. ARAŞTIRMA BULGULARI .....	32
5. TARTIŞMA VE SONUÇ .....	61
6. KAYNAKLAR .....	65
ÖZGEÇMİŞ .....	70

## ÖZET

### Doktora Tezi

#### HAŞHAŞ SAPI (*Papaver somniferum* L.) HEMİSELÜLOZLARININ *N,N*-DİMETİLFORMAMİT/LİTYUM KLORÜR HOMOJEN SİSTEMİNDE ESTERİFİKASYONU

Hakkı TANRIVERDİ

Süleyman Demirel Üniversitesi,  
Fen Bilimleri Enstitüsü,  
Kimya Anabilim Dalı

**Danışman: Prof. Dr. Mustafa CENGİZ**

70-75 °C sıcaklıkta 30 dakika süreyle trietilamin ve katalizör olarak 4-dimetilaminopiridin varlığında çeşitli açıl klorürler ile haşhaş sapı hemiselülozları *N,N*-dimetilformamit/lityum klorür sisteminde homojen reaksiyon şartlarında esterleşmiş hemiselülozlar hazırlanmıştır. Çalışmamızda ürünler, FT-IR, termal analiz, <sup>1</sup>H-NMR ve HPLC ile karakterize edilmiştir. Deneysel koşullarda esterlenmiş hemiselülozların substitusyon derecesi 0.023-1.18 arasında tespit edilmiştir. Hemiselüloz/asit klorür oranı 1:2, trietilamin %28 75 °C, 30 dakika optimum şartları altında doğal hemiselülozların hidroksil gruplarının ortalama %50 civarında esterlenmiştir. Moleküler ağırlık ölçümleri minimum bozulmayı ve hidroliz ürünlerini göstermiştir. Doğal hemiselülozların modifikasyonu ile ürünlerin termal kararlılıkları artış göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Hemiselülozların esterleştirilmesi, homojen çözelti, hemiselüloz çözücüsü

**2011, 70 sayfa**

## ABSTRACT

Ph.D. Thesis

### ESTERIFICATION OF POPPY STRAW (*Papaver somniferum* L.) HEMICELLULOSES IN THE *N,N*-DIMETHYLFORMAMIDE/LITHIUM CHLORIDE HOMOGENEOUS SYSTEM.

Hakkı TANRIVERDİ

Süleyman Demirel University  
Graduate School of Applied and Natural Sciences  
Chemistry Department

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa CENGİZ

The esterified hemicelluloses were prepared under homogeneous reaction conditions in the system *N,N*-dimethylformamide/lithium chloride by reacting the natural hemicelluloses with various acyl chlorides in the presence of 4-dimethylaminopyridine as a catalyst and triethylamine as a base within 30 min at 70–75°C. The products obtained were characterized by means of FT-IR, thermal analysis, <sup>1</sup>H-NMR and HPLC. The degree of substitution of esterified hemicelluloses was controlled between 0.023 and 1.18 as a function of experimental conditions. Under an optimum reaction condition hemicelluloses/acyl chloride molar ratio 1:2, 75°C, 30 min, about %50 hydroxyl groups in natural hemicelluloses were esterified. The molecular weight measurements showed a minimal degradation and hydrolysis of the products. The thermal stability of the products was also increased by modification.

**Key Words:** Esterification of hemicelluloses; homogeneous solution; hemicellulose solvent.

2011, 70 pages

## TEŞEKKÜR

Bu araştırma için beni yönlendiren, karşılaştığım zorlukları bilgi ve tecrübesi ile aşmamda yardımcı olan değerli Danışman Hocam Prof. Dr. Mustafa CENGİZ'e teşekkürlerimi sunarım. Literatür araştırmalarımnda ve deneysel çalışmalarımnda ve her konuda yardımını benden esirgemeyen değerli II. Danışman Hocam Yrd. Doç. Dr. Samim YAŞAR'a teşekkür ederim.

1488-D-07 No`lu Proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Hakkı TANRIVERDİ

ISPARTA, 2011

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Hemiselülozların şeker bileşenleri.....	3
Şekil 1.2. Geniş yapraklı ağaçlarda O-asetil-4-O-metilglukuronoksilanın kimyasal yapısı.....	5
Şekil 1.3. İğne yapraklı ağaçlarda O-asetil-galaktoglukomannanın kimyasal yapısı. .	7
Şekil 1.4. İğne yapraklı ağaçlarda arabino-4-O-metilglukuronoksilanın kimyasal yapısı.....	8
Şekil 3.1. Haşhaş sapı hemiselülozlarının ayrılmasının basamakları .....	29
Şekil 4.1. Haşhaş sapı hemiselülozlarının FT-IR spektrumu.....	35
Şekil 4.2. Bütiril klorür ile modifiye edilmiş haşhaş sapı hemiselülozunun FT-IR spektrumu.....	35
Şekil 4.3. Dekanoil klorür ile modifiye edilmiş haşhaş sapı hemiselülozunun FT-IR spektrumu.....	36
Şekil 4.4. Hekzanoil klorür ile modifiye edilmiş haşhaş sapı hemiselülozunun FT-IR spektrumu.....	36
Şekil 4.5. Lauroil klorür ile modifiye edilmiş haşhaş sapı hemiselülozunun FT-IR spektrumu.....	36
Şekil 4.6. Oktanoil klorür ile modifiye edilmiş haşhaş sapı hemiselülozunun FT-IR spektrumu.....	37
Şekil 4.7. Oleoil klorür ile modifiye edilmiş haşhaş sapı hemiselülozunun FT-IR spektrumu.....	37
Şekil 4.8. Palmitoil klorür ile modifiye edilmiş haşhaş sapı hemiselülozunun FT-IR spektrumu.....	37
Şekil 4.9. Propiyonil klorür ile modifiye edilmiş haşhaş sapı hemiselülozunun FT-IR spektrumu.....	38
Şekil 4.10. Stearoil klorür ile modifiye edilmiş haşhaş sapı hemiselülozunun FT-IR spektrumu.....	38
Şekil 4.11. Doğal haşhaş sapı hemiselülozlarının <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	40
Şekil 4.12. Bütiril klorür ile modifiye edilmiş hemiselülozun <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .	41
Şekil 4.13. Dekanoil klorür ile modifiye edilmiş hemiselülozun <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	42
Şekil 4.14. Hekzanoil klorür ile modifiye edilmiş hemiselülozun <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	43
Şekil 4.15. Lauroil klorür ile modifiye edilmiş hemiselülozun <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	44
Şekil 4.16. Oktanoil klorür ile modifiye edilmiş hemiselülozun <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	45

Şekil 4.17. Oleoil klorür ile modifiye edilmiş hemiselülozun <sup>1</sup> H-NMR spektrumu..	46
Şekil 4.18. Palmitoil klorür ile modifiye edilmiş hemiselülozun <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	47
Şekil 4.19. Propiyonil klorür ile modifiye edilmiş hemiselülozun <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	48
Şekil 4.20. Stearoil klorür ile modifiye edilmiş hemiselülozun <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	49
Şekil 4.21. Doğal haşhaş sapı hemiselülozlarının termogravimetrik diyagramı.....	50
Şekil 4.22. Bütiril klorür ile modifiye edilmiş haşhaş sapı hemiselülozunun termogravimetrik diyagramı.....	51
Şekil 4.23. Dekanoil klorür ile modifiye edilmiş haşhaş sapı hemiselülozunun termogravimetrik diyagramı.....	52
Şekil 4.24. Hekzanoil klorür ile modifiye edilmiş haşhaş sapı hemiselülozunun termogravimetrik diyagramı.....	53
Şekil 4.25. Lauroil klorür ile modifiye edilmiş haşhaş sapı hemiselülozunun termogravimetrik diyagramı.....	54
Şekil 4.26. Oktanoil klorür ile modifiye edilmiş haşhaş sapı hemiselülozunun termogravimetrik diyagramı.....	55
Şekil 4.27. Oleoil klorür ile modifiye edilmiş haşhaş sapı hemiselülozunun termogravimetrik diyagramı.....	56
Şekil 4.28. Palmitoil klorür ile modifiye edilmiş haşhaş sapı hemiselülozunun termogravimetrik diyagramı.....	57
Şekil 4.29. Propiyonil klorür ile modifiye edilmiş haşhaş sapı hemiselülozunun termogravimetrik diyagramı.....	58
Şekil 4.30. Stearoil klorür ile modifiye edilmiş haşhaş sapı hemiselülozunun termogravimetrik diyagramı.....	59

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Bazı lignoselülozik maddelerin kimyasal bileşenleri .....	1
Çizelge 4.1. Haşhaş saplarına ait monosakkarit bileşimi .....	32
Çizelge 4.2. Haşhaş sapı hemiselülozlarının şeker bileşimi .....	33
Çizelge 4.3. Modifiye edilmiş haşhaş sapı hemiselülozlarının DS değeri ve yüzde verimi .....	33
Çizelge 4.4. Doğal ve modifiye hemiselülozların termal analiz sonuçları .....	60

## 1. GİRİŞ

Biyokütle, farklı üretim alanlarında kullanılabilen ve polimerik materyallerinin geniş çeşitliliğinden dolayı en önemli doğal kaynaklar arasında yer almaktadır. Bu çeşitlilikler;

- Doğal polimerler (selüloz, hemiselüloz, lignin gibi),
  - Hidrolitik işlemler yoluyla serbest kalan polisakkaritlerin sentezi,
  - Fermantasyon ürünlerinden polimerlerin izolasyonu
- şeklindedir (Ebringerova vd., 2005).

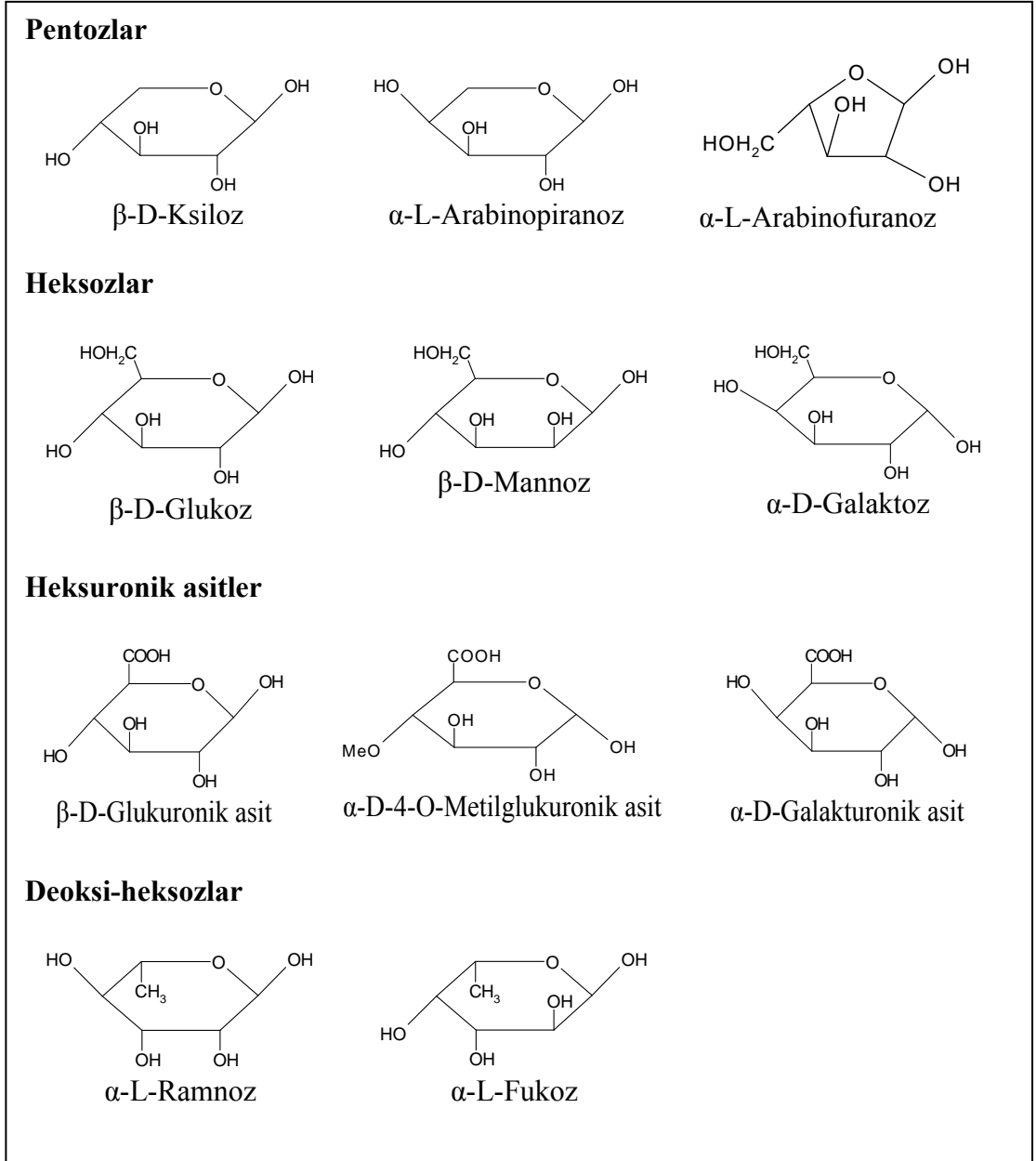
Bütün ağaç türlerinin odunlarının kimyasal yapısının ana bileşenleri karbonhidratlar (selüloz ve hemiselüloz) ve ligninden oluşmaktadır (Al Manasrah, 2008). Son yıllarda, bol miktarda bulunmaları ve yenilenebilir özelliğe sahip olmalarından dolayı lignoselülozik maddelerin kullanımına ilgi artmıştır. Bitkilerde bulunan karbonhidratların yapısı bitki türüne, yetiştirme koşullarına, kimyasal ve fiziksel işlem uygulamalarına ve hasat zamanına göre farklılıklar göstermektedir. Doğadaki bazı lignoselülozik maddeler ile bileşenleri Çizelge 1.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 1.1. Bazı lignoselülozik maddelerin kimyasal bileşenleri (Atchison, 1993; 1997; Mabee ve Roy, 1999)

Lif kaynakları	Selüloz (%)	Lignin (%)	Hemiselüloz (%)
Buğday Sapı	50 -52	16-20	26-30
Pamuk sapı	50.9	21-25	26.7
Yağ Keteni	47	23	25
Arpa Sapı	47-48	14-15	24-29
Yulaf Sapı	44-53	16-19	27-38
Çavdar Sapı	50-54	16-19	27-30
Şeker Kamışı	53-56	19-24	27-32
Pirinç Sapı	42-46	12-15	24-30
Kendir (bast)	61	10	23
Kendir (core)	34	21	38
Geniş Yapraklı Ağaçlar	40-50	20-30	25-30
İğne Yapraklı Ağaçlar	40-50	20-25	30-35

Selülozun yanı sıra odunda bulunan diğer polisakkaritler hemiselülozlardır (polyozlar). Hemiselülozlar yeryüzünde en çok bulunan yenilenebilir doğal kaynaklar arasında yer almaktadırlar (Al Manasrah, 2008) ve bütün bitki dokularında bulunduğu bilinmekte olup ana kimyasal bileşenlerden birisini teşkil etmektedir (Fengel ve Wegener, 1984). Hemiselülozlar, birçok lignoselülozik biyokütle de farklı yapı ve düzende oluşmaktadır (Al Manasrah, 2008). Hemiselülozlar, birçok bitkinin %25-30'unu oluşturmaktadır ve bitki türlerine göre bu miktar farklılık göstermektedir. Örneğin ağaçlar ve yıllık bitkiler %25-35 arasında hemiselüloz içermekteyken haşhaş sapında yaklaşık %24, buğday samanında ise %32 civarında hemiselüloz vardır. Odunun üç ana kimyasal bileşeni arasında yer alan hemiselülozlar selüloza oranla heterojen yapıya sahiptirler ve ısıya en duyarlı olan bileşiklerdir, 200 °C - 260 °C arasında bozunurlar (Fang vd., 1999).

Hemiselülozlar renksizdir ve nispeten kararlı karbonhidrat polimerleridir. Şeker birimlerinin çeşitli tiplerini kapsayan farklı yapılarla ve farklı oranlarda düzenlenen heteroglukanlardır. Hemiselülozlar tek bir şekerden (glukoz) türemişlerdir. Odun, hemiselülozun ana doğal kaynağıdır. Kuru odun kütlelerinin %20-30'unu hemiselüloz oluşturmaktadır. Odun hemiselülozları çeşitli bağlanmalardan ve dallanma tiplerinden odun dokularında oluşmaktadır. Hemiselüloz monomer birimleri, pentozlar ve heksozlar olarak iki gruba ayrılmaktadır ve başlıca galaktoz, glukoz ve mannoz (heksozlar) ile arabinoz ve ksiloz (pentozlar) içermektedirler. Yalnızca hemiselülozların farklılığı monomer ünitelerinin farklı olmasından kaynaklanmaz. Yapısal farklılıklar C2 ve C3'deki yan grup ve zincirlerden de kaynaklanmaktadır (Şekil 1). Hemiselülozdaki şeker birimleri D-ksiloz, L-arabinoz, D-glukoz, D-galaktoz, D-mannoz, D-glukuronik asit, 4-O-metil-D-glukuronik asit, D-galakturonik asit ve az miktarda L-ramnoz ve çeşitli O-metillenmiş nötral şekerlerdir. Hemiselüloz monomerleri Şekil 1.1'de gösterilmiştir (Al Manasrah, 2008).



Şekil 1.1. Hemiselülozların şeker bileşenleri (Fengel ve Wegener, 1984).

Hemiselülozlar diğer odun polimerleriyle karşılaştırıldığında kısmen düşük molekül zinciri yapısına sahiptirler. Hemiselülozların polimerizasyon derecesi (DP) 80 ile 200 arasında değişmektedir ve birimleri pentozan ve heksozanların genel formülleri sırasıyla  $(C_5H_8O_4)_n$  ve  $(C_6H_{10}O_5)_n$  olacak şekildedir (Al Manasrah, 2008). Hemiselülozlar oldukça hidrofilik yapıdadır ve odun hücresinde bir kısmı selüloza, bir kısmı lignine bağlı olacak şekilde lignin-polisakkarit kompleksleri oluşturmaktadırlar (James, 1960).

Hemiselülozların klasik sınıflandırması heksosanlar, pentosanlar ve poliuronitler şeklindedir. Bu tanımlama, hemiselülozların bünyesindeki şeker birimlerine karışmış farklı grupları dikkate almadan yapılan kaba bir sınıflandırmadır. Holoselülozdan ayrılabilen hemiselülozlar nonselülozik glikosanlar olarak adlandırılmaktadır ve ana bileşenlerine göre sınıflandırılması alışıl gelmiştir. Bu sistemde hemiselülozlar ksilan, mannan, galaktan vb. şeklinde gruplandırılmaktadır. Bütün bitki karbonhidratlarını kapsayan genel sınıflandırma, Aspinal (1973) tarafından sunulmuştur. Bu sistem aşağıdaki gruplardan oluşmaktadır:

- Selüloz
- Hemiselüloz
- Pektin maddeler; galakturonanlar, arabinanlar, galaktanlar ve arabinogalaktanlar I
- Diğer polisakkaritler; arabinogalaktanlar II, ksiloglukanlar
- Glikoproteinler

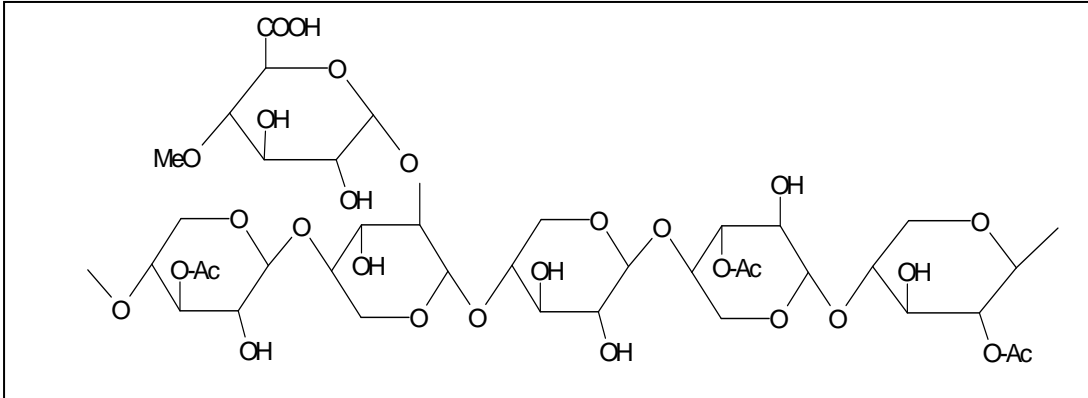
Geniş yapraklı ve iğne yapraklı ağaç odunlarındaki hemiselüloz bileşenleri, molekül zincirinin yapısında ve hemiselüloz yüzdesinde farklılıklar göstermektedir. Odunda bulunan nonglukozik şeker birimlerine dair iğne yapraklı ağaçların geniş yapraklı ağaçlara oranla daha çok mannoz ve galaktoz birimlerine sahip olduğu buna karşın geniş yapraklı ağaçların ise iğne yapraklı ağaçlardan daha fazla asetil grupları ve yüksek oranda ksiloz birimleri içerdiği söylenebilir (Fengel ve Wegener, 1984).

### **1.1. Geniş Yapraklı Ağaç Odunu Hemiselülozları**

Geniş yapraklı ağaçlardaki başlıca hemiselüloz ünitesi ksilandır (Kripalani vd., 1999). Son yıllarda özellikle ksilan doğal polimer yapısıyla uygulama alanlarında hammadde olarak ilgi çekmektedir. Bu hammadde kaynağının jel ve film özellikleri araştırılmakta (Henrich vd., 2006) gıda ambalaj ve yem sanayinde farklı amaçlarda yararlanılmakta (Biely 1985; Berovic ve Ostroversnik, 1997), atık arıtım ve değerlendirme işlemleri (Biely, 1985; Duarte ve Ferreira, 1994) ve kâğıt endüstrisinde (Techapun vd., 2003; Haarhoff vd., 1999) önemli rol oynamaktadır.

Ksilan, bazı deniz yosunlarında ve bitkilerde oldukça fazla bulunan hemiselülozdur. Ksilan, yıllık bitkilerin artıklarında toplam kütlenin %35–40 civarında, geniş yapraklı ağaçlarda % 10–35 civarında ve iğne yapraklı ağaçlarda % 10-15 civarında bulunmaktadır. Ksilanın yapısı selülozdan daha komplekstir. Ksilanda ana zincire bağlı olan yan grup ve zincirler arabinofuranoz, ramnoz, glukuronik asit ve asetil gruplarından oluşmaktadır (Henrich vd., 2006).

Ksilanlar genel olarak ana zinciri  $\beta$ -1-4 glikozidik bağlarla bağlanmış ksiloz birimlerinden oluşan hemiselülozlardır. Geniş yapraklı ağaçlarda ksilan zincirindeki, ksiloz birimlerine 4-O-metilglukuronik asit birimleri  $\alpha$  (1-2) glikozidik bağlarla düzensiz aralıklarla eklenirler (Timell 1964a). Ksiloz birimlerinin C2 ve C3 deki -OH gruplarının çoğuna O-asetil grupları katılmıştır. Geniş yapraklı ağaçlardaki O-asetil-4-O-metilglukuronoksilanın yapısı şekil 1.2’de verilmiştir (Fengel ve Wegener, 1984).



Şekil 1.2. Geniş yapraklı ağaçlarda O-asetil-4-O-metilglukuronoksilanın kimyasal yapısı (Fengel ve Wegener, 1984).

Çeşitli yapraklı ağaç türlerindeki ksilanların çoğunda Ksi:Me-GluU oranı 10:1 civarındadır. Örnek olarak ortalama her on ksiloz ünitesine bir 4-O-metilglukuronik asit yan grup olarak bağlanmıştır. Bazı tropikal geniş yapraklı ağaç odunlarında yapılan (*Shorea* ve *Dipterocarpus*) analiz sonucu Ksi:Me-GluU oranının 6:1 civarında olduğu görülmüştür (Fengel ve Wegener, 1984).

Geniş yapraklı ağaçlarda asetil gruplarının oranı ılıman bölgelerde kısmen değişiklik göstermektedir. Ksi:asetil molar oranı 1:0.5, 1:0.6 olarak belirlenmiştir. Asetil grupları C2 ve C3'e eşit bir şekilde dağılmıştır. Linderberg ve arkadaşları (1977) asetil grupları taşıyan ksiloz birimlerinin oranını tespit etmişlerdir. Huş ağacı ksilanında C2, C3, hem C2 ve hem de C3'de ksiloz:asetil grupları oranının 44:24:22:10 şeklinde olduğu görülmüştür (Fengel ve Wegener, 1984).

Geniş yapraklı ağaç odunu ksilanında iskelete C3'de yan zincirlerin bağlandığı ve ilerisinde iki veya üç dallanma gerçekleştirdiği belirlenmiştir (Koshijima vd., 1965). *Bombax malebaricum* odununda dallanmalar dışında ksilanda ve Ksi:Me-GluU oranı 11:1 olarak saptanmıştır (Fengel ve Wegener, 1984).

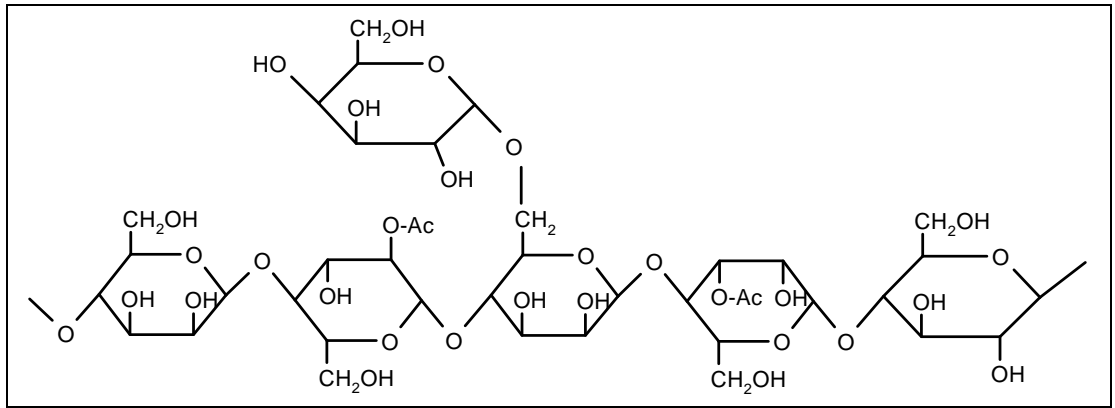
Ksilan molekülünün polimerizasyon derecesi (DP), odun türleri ve izolasyon şekline bağlı olarak 100 ve 200 civarında değişmektedir. Huş ağacı ksilanının fraksiyonları, DP'sinin 20 ile 200 arasında olduğunu sergilemektedir (LeBel vd., 1963). Huş ve kayın ağacından elde edilen ekstraktların fraksiyonlarında 4-O metil glukuronik asit ve ksiloz oranının farklılık gösterdiği belirlenmiştir (Fengel ve Przyklenk, 1976).

Geniş yapraklı ağaç hemiselülozlarında esas birim olan ksilanın yanı sıra az miktarda ramnoz ve galakturonik asit birimleri de bulunmaktadır (Shimizu ve Samuelson, 1973). Daha ileri çalışmalar ksilanların sonunun indirgenmesi ile ksiloz, ramnoz ve galakturonik asit ünitelerinin ard arda sıralanması kombinasyonundan oluştuğunu göstermektedir (Johansson ve Samuelson, 1977). Bu yapı, indirgenmiş ksiloz birimlerinin yer değiştirmesinden sonra galakturonik asitin sabit hale gelmesi ile ksilan molekülünün alkali direncini artırmaktadır (Andersson ve Samuelson, 1978).

Köklerde bulunan ksilanlar ağacın gövdesindekilerden açıkça farklılıklar göstermektedir. Bardalaye ve Hay (1974), kökte ksilan ana zinciri ksiloz ve glukoz birimlerinden oluşmuş heteropolimer bir yapıdadır ve ana iskeletine 4-O-metilglukuronik asit birimleri bağlanmıştır (Fengel ve Wegener, 1984).

## 1.2. İğne Yapraklı Ağaç Odunu Hemiselülozları

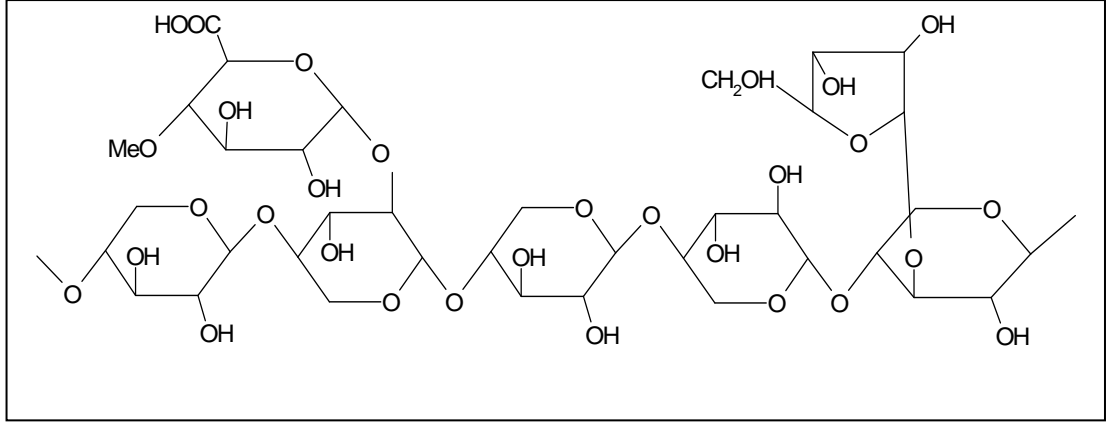
İğne yapraklı ağaç odunu hemiselülozlarını ana grup olarak galaktoglukomannan, glukomannan ve arabinoglukuronoksilan oluşturmaktadır. Diğer iğne yapraklı ağaç hemiselülozları arabinogalakatan, ksiloglukan ve diğer glukanolardır. Glukomannanlar iğne yapraklı ağaçlarda esas hemiselülozlardır. Şekil 1.3’de görüldüğü gibi ana molekül zinciri doğrusaldır veya D-mannopiranoz ve D-glukopiranoz birimleri  $\beta$ -1-4 ile bağlanmış ve dallanmalara sahiptirler (Fengel ve Wegener 1989, Sjöström 1993, Shimizu 2001). D-Galaktopiranoz birimleri  $\alpha$ -1-6 bağları ile yan zincirler olarak bağlanmıştır. Galaktoglukomannanlar düşük ya da yüksek miktarda galaktoz içermeleri itibariyle temel olarak ikiye ayrılmaktadır. Bu iki tipte sırasıyla galaktoz, glukoz ve mannoz oranları 0.1-0.2:1:3-4 ve 1:1:3 şeklindedir. Ana zincire C2 ve C3 atomlarına ortalama olarak her 3-4 heksoz biriminde O-asetil grupları katılmaktadır.



Şekil 1.3. İğne yapraklı ağaçlarda O-asetil-galaktoglukomannanın kimyasal yapısı (Fengel ve Wegener, 1984).

İğne yapraklı ağaç odunu hemiselülozu olan arabinoglukuronoksilanda ksilopiranoz birimleri  $\beta$ -1-4 bağlanarak ana zinciri oluşturmaktadır (Fengel ve Wegener, 1989; Sjöström, 1993; Shimizu, 2001). Yan zincirdeki tek birimler yaklaşık olarak bir birim her 5-6 ksiloz birimine  $\alpha$ -1-2 bağları ile bağlanmış 4-O-metil-D-glukuronik asit birimleridir ve ortalama bir birim her 5-12 ksiloz birimine L arabinoz birimleri olarak  $\alpha$ -1-3 bağları ile bağlanmıştır. Ksiloz birimlerine C2’de doğrusal zincirin aksine bazı dallanmalar rapor edilmiştir, ancak asetil gruplarına rastlanmamıştır (Laine, 2005).

Genel olarak iğne yapraklı ağaç ksilanları yapraklı ağaç ksilanlarından asetil gruplarının eksikliği ve glikozidik bağlarla ksilana bağlanan arabinofuranoz birimlerinin olması ile farklılık göstermektedir. Bundan dolayı iğne yapraklı ağaç ksilanları, Şekil 1.4’de görülen arabino-4-O-metilglukuronoksilan olarak adlandırılmaktadır (Fengel ve Wegener, 1984).



Şekil 1.4. İğne yapraklı ağaçlarda arabino-4-O-metilglukuronoksilanın kimyasal yapısı (Fengel ve Wegener, 1984).

İğne yapraklı ağaç ksilanlarında geniş yapraklı ağaç ksilanlarından daha yüksek oranda 4-O-metilglukuronik asit bulunmaktadır. İğne yapraklı ağaç ksilanlarında Ksi:Me-GluU oranı 3-4:1 (Sharkov vd., 1974) veya 5-6:1 şeklinde olduğu görülmüştür (Timell, 1967). Ksi:Ara oranının 6-10:1 aralığında olduğu belirlenmiştir. Ksi:Me-GluU: Ara iğne yapraklı ağaç ksilanları bileşenleri için ortalama oran 8:1.6:1 olduğu belirlenmiştir. DP değerleri 70–130 arasında olduğu için iğne yapraklı ağaç ksilanları yapraklı ağaç ksilanlarından daha kısa olarak göze çarpmaktadır (Zinbo ve Timell, 1967). Zincirler her molekülde belli belirsiz bir ya da iki kola ayrılmaktadır (Fengel ve Wegener, 1984).

Ladin’in alkali çözünür fraksiyonları, aynı zamanda iğne yapraklı ağaç ksilanların değişik oranlarda bileşenlerin karışımlarının olduğunu göstermiştir. Fraksiyonlar da Ksi:Me-GluU:Ara 10:3:1 ve 25:0.8:1 oranında tespit edilmiştir (Fengel, 1976). Zinbo ve Timell (1967), daha yüksek moleküler ağırlıklı fraksiyonlarda daha çok dallanmaya ve arabinoz birimlerine rastlamıştır (Fengel ve Wegener, 1984).

Yakın zamanda yapraklı ağaç ksilanlarının bazlara direnç gösteren ve son grup olarak tanımlanan şeker bölümleri Andersson ve arkadaşları (1983) tarafından Ladin odunu (*Picea abies*) ksilanlarında bulunmuştur (Fengel ve Wegener, 1984).

*Pinus pinaster*'den elde edilen arabino-4-O-metilglukuronoksilandaki yan grup olarak glukuronik asit birimleri tespit edilmiştir (Roudier, 1964).

### 1.3. Diğer Bitkilerde Hemiselülozlar

Farklı bitkilerde özellikle otlarda da ksilan bileşikleri bulunmuştur. Ksilanlardaki en temel yapı çayır çimenlerinde bulunmuştur, bu bitkide polimer, her bir molekülde bir dallanma olan  $\beta$ -1-4 glukozidik bağlarla bağlanmış ksilan zincirlerinden oluşmaktadır ve DP'si 65'dir (Croon ve Timell, 1960). Bambu, arpa gibi diğer otsu bitkiler arabino-4-O-metilglukuronoksilanlar içermektedir (Buchala, 1973; Buchala ve Wilkie, 1974). Buna ek olarak arpa (*Hordeum vulgare*) ve *Panicum maximum*'da DP'si 90 civarında olan ksilanda galaktoz üniteleri tespit edilmiştir. Maekawa (1976), bambu (*Phyllostachys reticulata*) ksilanında arabinoz ve 4-O-metilglukuronik asitlere ek olarak asetil grupları bulmuştur, bundan dolayı bambuların ksilanlarını yapraklı ağaç ksilanları ile iğne yapraklı ağaç ksilanları arasına koymaktadır (Fengel ve Wegener, 1984).

Timell (1961) tarafından tarçın eğrelti otundan (*Osmunda cinnamomea*) izole edilen arabino-4-O-metilglukuronoksilanın DP'si 120-130 olarak belirlenmiş ve Ksi:Me-GluU:Ara oranının 25:5:1 olduğu görülmüştür. 4-O-metilglukuronoksilanlar aynı zamanda öz sütü olan bitkilerde (*Asclepias syriaca*) ve pamukta da (*Ceiba pentandra*) tespit edilmişlerdir (Fengel ve Wegener, 1984).

Diğer tip ksilanlar deniz yosunlarında bulunmaktadır. *Rhodymenia palmata*'daki ksilanların  $\beta$ -(1-3) ve  $\beta$ -(1-4) bağlı ksiloz ünitelerinden oluşan doğrusal polimerler olduğu saptanmıştır (Björndal vd., 1965; Fengel ve Wegener, 1984).

Haşhaş stratejik, sosyolojik, ekonomik ve tıbbi bir kültür bitkisidir (AİTM, 2003). Haşhaş en fazla olarak Akdeniz iklim kuşağında yetişen bir yağ bitkisidir, çok soğuk ve çok sıcak bölgeler hariç her iklimde ve her tip arazide yetişmektedir (Derinkök, 2008). Türkiye’de haşhaş üretimi için 2000 yılında 27555 hektar, 2001 yılında 45836 hektar ve 2002 yılında 50741 hektar alana ekimi yapılmıştır (AİTM, 2003). Haşhaş bitkisinden elde edilen ürünler dekar başına 1,5 kilogram haşhaş yağı, 100 kilogram haşhaş tohumu ve 500 kilogram haşhaş sapıdır (Derinkök, 2008). Çalışmamızda kullanılan haşhaş sapı büyük miktarlarda elde edilmesine rağmen sadece yakıt olarak kullanılmaktadır, büyük bir biyokütleyle sahip haşhaş sapının endüstriyel anlamda yeni bir kullanım alanı oluşturulması gereksinimi bulunmaktadır.

Hemiselülozlar, biyopolimerlerin çok büyük yenilenebilir enerji kaynağı olarak ortaya çıkan yıllık ve çok yıllık bitkilerin biyokütlesinin ortalama %50’sini oluşturmaktadır (Fengel ve Wegener, 1984). Hemiselülozlar ağaçlar ve kara bitkilerinde çok büyük miktarlarda sentezlenen bir polisakkarittir. Yıllık bitkilerde hemiselüloz üretimi 60 milyar ton olarak ifade edilmiştir. Selülozdan sonra dünyada en fazla bulunan ikinci polimer olarak bilinmekte ve büyük bir yenilenebilir kaynak olarak tanımlanmaktadır (Xu vd., 2006).

Hemiselülozların uygulama alanlarından endüstriyel anlamda henüz faydalanılmamıştır. Son yıllarda hemiselülozlar endüstriyel şirketler, üniversiteler ve araştırma merkezleri tarafından yenilenebilir biyopolimer kaynağı olarak işaret edilmektedir. Doğal enerji kaynaklarının gelecekte azalması, petrol tabanlı ürünlerin çevre kirliliği oluşturması, sağlıklı yiyecekler ve alternatif ilaç talebi hemiselüloz içeren polisakkaritlerin araştırılmasında ana itici bir güç olmaktadır. Geçmişte hemiselüloz alanında araştırma faaliyetleri bitki biyokütlesini kimyasal madde, yakıt ve ısı enerjisi kaynağı olarak kullanmak üzere düzenlenmiştir. Fakat hemiselülozlar, besin ve gıda alanlarında faydalanılabilir olmaları nedeniyle yapısal farklılık ve çeşitliliklerinden dolayı, biyopolimer olarak dikkat çekmektedirler. (Ebringerova vd., 2005.)

Hemiselülozlerden hazırlanan yeni polimerlerin petrokimyasallardan üretilen polimerlerin yerine geçmesi, tarımsal atıklardan elde edilen polimerlerin ve yıllık yenilenebilir kullanımını amaçlayan bir araştırma programının önemli bir parçasıdır (Fang vd., 1999). Örneğin odunun yanısıra veya tahıl sapları da hemiselülozları termoplastik maddeler, boya yapımı, jelleştirici gibi kullanım alanları sunabilmektedir (Xu vd., 2006).

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

### 2.1. İzole edilen hemiselülozların karakterizasyonu

Son yıllarda teknolojinin ve nüfusun hızlı bir şekilde gelişmesinden dolayı oluşan enerji sıkıntısına çözüm bulunması için orman ve orman ürünlerinden faydalanılmaya başlanmıştır. Fakat artan talebi karşılayamayan orman kaynaklı hammaddelere alternatif olarak tarımsal atıkların da kullanılması araştırma konusu olmuştur. Özellikle oduna benzer bir biyokütleyle sahip bitkiler ve tarımsal atıklar, orman ürünlerinde kullanılmak üzere alternatif olarak yer almaya başlamıştır. (Öner ve Aslan, 2002).

Kullanılabilir özellikteki tarımsal atıklardan bir tanesi olan haşhaş sapında Cengiz vd. (1993) tarafından yapılan çalışmada %70.23 holoselüloz (selüloz ve hemiselüloz), %35.89  $\alpha$ -selüloz, %24.48 pentoz ve %23.19 lignin miktarı belirlenmiştir. Bazı yıllık bitki türleri için aynı çalışmada, holoselüloz miktarı buğday samanında %76.25, ayçiçeği sapında %74.03, tütün sapında %67.04, pentoz miktarı buğday samanında %30.67, ayçiçeği sapında %19.58, tütün sapında %17.52 ve  $\alpha$ -selüloz miktarı buğday samanında %38.90, ayçiçeği sapında %37.66, tütün sapında %37.50 olarak hesaplanmıştır.

Buğday samanından izole edilen hemiselülozların miktarı kuru kütlelerinin %37'sini oluşturmaktadır ve bünyesinde hemiselülozların yanında %86.5 pentozan, %4.8 üronik asit, ve %1.1 lignin bulundurmaktadır. Hemiselülozların şeker bileşenleri %81.2 ksiloz, %10.4 arabinoz, %4.5 glukoz, %2.9 galaktoz ve %1.1 ramnozdur. Ksiloz toplam şeker miktarının %80'inin üzerinde olması nedeniyle en fazla bulunan şekerdir (Sun vd., 1999). Fang vd. (1999) ise kuru buğday samanında hemiselüloz miktarını %32.6 bulmuştur. Şeker analizinde ksilozun baskın şeker olduğu görülmektedir, toplam şekerlerin %81.4'ünü ksiloz oluşturmaktadır. Arabinoz %10.1 ile ikinci sırada yer almaktadır. Glukoz %4.6, galaktoz %3.0 ve ramnoz %1.0 oranları ile diğer bileşenlerdir. 4-O-metil- $\alpha$ -D-glukopiranosilüronik asiti (MeGlcA) %5.2 olarak bulunmuştur.

Buğday samanının kuru kütlesinin %10 KOH ile 16 saat 22 °C'da %31.5 hemiselüloz elde edilmiştir. Ksiloz %78.7 ±1.3 oranı ile en çok bulunan şekerdir. Arabinoz %9.2 ± 0.4 ile ikinci ana şekerdir. Glukoz %4.0 ± 0.2, galaktoz %2.2 ± 0.1 ve ramnoz %1.0 ± 0.1 oranları ile diğer şeker bileşenleridir. Üronik asitler, esas olarak 4-O-metil-D-glukuronik asit şeklinde %4.2 ± 0.2 oranında bulunmuştur (Sun vd., 2002).

Çavdar samanının kuru kütlesinin, %10 KOH-%0.5 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.10H<sub>2</sub>O ile oda sıcaklığında 16 saat işleme tabi tutulduktan sonra %30.8 hemiselüloz elde edilmiştir. Nötral şeker kompozisyonunda toplam şekerin %78.3'ünü oluşturan ksiloz en baskın şeker olarak bulunmuştur. %12.4 arabinoz, %5.9 glukoz ve %2.5 galaktoz ile diğer bulunan şekerlerdir. %0.6 ramnoz ve %0.4 mannoz ise çok az miktarda bulunan şeker bileşenleridir. Üronik asitlerin, temel olarak MeGlcA şeklinde %5 bulunduğu tespit edilmiştir (Sun vd., 2000).

Şeker kamışı kuru posasının %34.7'si hemiselüloz olarak bulunmuştur. Şeker analizi yapıldığında, toplam şekerin %82.5'ini oluşturan ksiloz en çok bulunan şeker olarak dikkat çekmektedir. Arabinoz %9.7 ve galaktoz %5.8 ile diğer fazla bulunan şekerlerdir. Esas olarak 4-O-metil- $\alpha$ -D-glukopiranosilüronik asit olan üronik asitler %1.8, glukoz %1.4 ve mannoz %0.7 ile az miktarda bulunan diğer bileşenler olarak belirlenmiştir (Sun vd., 2003). Xu vd., (2004) asetillenmiş şeker kamışı posası hemiselülozunun analizi ve karakterizasyonu üzerine yaptıkları çalışmada, kuru şeker kamışı posasının %34.3'ünü hemiselülozların oluşturduğu göstermişlerdir. Hemiselülozların içeriği ise %88.6 pentozan, %1.8 üronik asit ve %1.0 lignin olarak tespit edilmiştir. Şeker analizine bakıldığında toplam şekerin %80.9'u ksilozdan, %9.3'ü arabinozdan, %5.6'sı galaktozdan meydana geldiği belirlenmiştir. Diğer bulunan şekerlerin ise %1.5'ini glukoz ve %0.8'ini mannozun oluşturduğu saptanmıştır. Üronik asitlerin çoğu 4-O-metil- $\alpha$ -D-glukopiranosilüronikasit olup ksiloz:arabinoz:galaktoz:MeGlcA:glukoz:mannoz molar oranı 83:10:5:1:1:0.7 şeklinde verilmiştir.

Diğer yandan Sun vd., (2004) şeker kamışı posasının kuru kütlesinin %34.3'ünü hemiselülozların oluşturduğunu belirlemişlerdir. Şeker analizinde ksiloz en çok bulunan şekerdir ve toplam şekerin %80.9'unu içermektedir. Arabinoz %9.3 ve

galaktoz %5.6 ile dikkat çeken ana şeker bileşenleridir. Esas olarak 4-O-metil- $\alpha$ -D-glukopiranosilüronik asit (MelcA) olan üronik asitler %1.8, glukoz %1.5 ve mannoz %0.8 olarak az miktarda bulunan bileşenlerdir. Ksiloz: arabinoz: galaktoz: MelcA: glukoz: mannoz molar oranı 83:10:5:1:1:0.7 şeklindedir.

## **2.2. Doğal ve Modifiye Hemiselülozların Substitüsyon Derecesi (DS) ve Verim Yüzdeleri**

Buğday sapında yapılan çalışmada substitüsyon derecesi (DS) 0.74 ile 1.49 arasında iken, ortalama verim yüzdesinin 75.4 ile 90 aralığında değiştiği görülmüştür. Sıcaklığın ve reaksiyon süresinin artması DS ve ortalama verim yüzdesini artırmaktadır. Yalnız 85 °C sıcaklık ve esterleştirme süresi 8 saat olduğunda DS 0.84 ve verim yüzdesi %77.4 olarak bulunmuş ve azalma tespit edilmiştir. Bunun nedeni ise makromoleküler hemiselülozların önemli derecede oligosakkaritlere bozunmasından kaynaklandığı belirlenmiştir (Sun vd., 1999).

Sun vd.'e, (2000) göre DS ve verim yüzdesi, tepkenlerin molar oranına, trietilamin (TEA) miktarına, reaksiyon süresi ve sıcaklığına bağlıdır. Tepkenlerin molar oranı 2:1'den 3:1'e, TEA konsantrasyonu %150'den 180'e, reaksiyon süresi 30'dan 40 dakikaya ve reaksiyon sıcaklığı 35 °C'dan 45 °C'a çıkartıldığında verim yüzdesi %44.6'dan %70.2'ye, DS ise 0.42'den 1.15'e artmıştır. En yüksek verim yüzdesi %87.8 ve DS 1.65 ile 75 °C'da 3 M stearoil klorür/ksiloz oranında, %240 TEA konsantrasyonu ve 40 dakika reaksiyon zamanı şartlarında elde edilmiştir.

Sun ve arkadaşlarının (2001), *N,N*-DMF/LiCl sisteminde buğday sapı hemiselülozunun suksinilasyonu üzerine yaptığı çalışmada suksinik anhidrit/anhidroksiloz molar oranının 1:1'den 5:1'e artırıldığında verim yüzdesinin %57.7'den %70.9'a DS değeri ise 0.6'dan 1.0'a çıktığı tespit edilmiştir. DS ve ürün miktarındaki bu artış hemiselülozik ve suksinik moleküllerinin yakınlığı ile ifade edilmiştir. Katalizör olarak kullanılan DMAP'nin miktarının 0.025 gramdan 0.05 grama çıkarıldığında ürün miktarının %70.3'ten %75.8'e, DS'nin ise 1.0'dan 1.2'ye arttığı görülmüştür. DMAP miktarının 0.05'ten 0.20 grama artırıldığında ürün miktarında %1.8, DS'de ise 0.1 oranında bir artış olduğu belirlenmiştir. Reaksiyon

sıcaklığı 40 °C'dan 60 °C, 100 °C ve 120 °C'a artırıldığında verim yüzdesinin %51.1'den sırasıyla %60.7, %76.9 ve %82.4'e, DS'nin ise 0.4'den 0.7, 1.2 ve 1.4'e yükseldiği belirlenmiştir. Fakat 140 °C gibi yüksek sıcaklıklara çıkıldığında hemiselülozun bozunması ve hidroliz reaksiyonlarının görülmesi nedeni ile DS ve ürün miktarında azalma görülmüştür. Reaksiyonun süresinin 2, 6 ve 12 saat süreleri için yapılan ölçümlerinde ürün miktarının sırasıyla %64.9, %69.7 ve %78.4 olduğu görülmüştür. Bu çalışmada en yüksek ürün %83.6 ve DS 1.5 ile 4:1 suksinik anhidrit/anhidroksiloz molar oranı, 0.05 g DMAP, 0.01 g LiCl, 12 saat ve 80 °C şartlarında bulunmuştur.

Buğday sapı üzerine yapılan çalışmada 25-28 °C arasındaki reaksiyon sıcaklığında en iyi DP 0.18–0.19 ve en iyi esterlenmiş ürün miktarı %45.1–45.5 olarak bulunmuştur. Reaksiyon sıcaklığı 28 °C'dan 35, 40 ve 45 °C'a artırıldığında DS'de sırasıyla 0.10, 0.13 ve 0.17 azalma meydana gelmiştir (Sun vd., 2002).

Sun vd. (2003), şeker kamışı posası üzerine yaptıkları çalışmada verim yüzdesi ve DS'nin, tepkenlerin molar oranına, reaksiyon sıcaklığı ve süresine, katalizör ve N-bromosuksinimit (NBS) derişimine bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Anhidrit:hemiselüloz molar oranı 1:1'den 6:1'e çıkarıldığında, verim yüzdesinin %45.5'den %59.6'ya, DS'nin ise 0.19'dan 0.66'ya arttığı görülmüştür. Khalil vd. (1995)'e göre verim yüzdesi ve DS'deki bu artışın anhidrit ve hemiselüloz moleküllerinin yakınlığı ile açıklamaktadırlar. Bu durumun aksine, anhidrit:hemiselüloz molar oranı 6:1'den 9:1'e çıkarıldığında, verim yüzdesinin %59.6'dan %59.1'e, DS'nin ise 0.66'dan 0.64'e azaldığı gözlenmiştir. Bu sonuç suksinik anhidrit ve hemiselüloz arasındaki yetersiz karışmadan kaynaklanmıştır ve yüksek derişimler için yeterli zamanda uygulanmamıştır.

Sun vd. (2003), yapmış oldukları çalışmada reaksiyon zamanı ile verim yüzdesi ve DS artışını, hemiselüloz ve suksinik anhidritin moleküllerinin çarpışma oranı ve süresinin artırılmasıyla sağlamışlardır. Yapılan çalışmada tepkenlerin molar oranı 6:1 olarak, %1 NBS konsantrasyonunda, reaksiyon sıcaklığı 50 °C'da iken reaksiyon süresinin sırasıyla 0.5, 1, 1.5, 2.5, 3, 4 ve 5 saat olarak uygulanmasında verim yüzdesi %56.2, %57.9, %58.2, %60.6, %61.7, %62.8 ile 65.7 ve DS değerleri 0.55,

0.60, 0.63, 0.69, 0.73, 0.76 ve 0.86 şeklinde bulunmuştur. Fakat 5 saatin üzerindeki uygulamalarda DS ve ürün miktarında bir artış gözlenmemiştir. Bhandari ve Singhal (2002)'ye göre bu durum, 5 saate kadar maksimum çarpışma meydana geldiğinden kaynaklanmaktadır. Yine aynı çalışmada katalizör olarak kullanılan NBS'nin etkisi incelendiğinde, NBS miktarı %0.5'den %2.0'a artırıldığında verim yüzdesi %60.1'den %70.7'ye, DS ise 0.68'den 1.03'e artmıştır. Fakat NBS %2.0'den %3.0'e artırıldığında, verim yüzdesi %70.7'den %60.9'a, DS'de 1.03'den 0.70'e düşmüştür. Reaksiyon sıcaklığı 25, 35 ve 50 °C olduğunda ürün miktarı %56.6, %58.2 ve %59.5 ve DS değerleri 0.56, 0.61 ve 0.66 olarak hesaplanmıştır. Sıcaklığın artışı ile verim yüzdesi ve DS'nin arttığı gözlenmiştir. Bu durumun aksine, sıcaklık 50 °C'dan 70 °C ve 85 °C'a çıkarıldığında verim yüzdesinin sırasıyla %59.5'den %57.6 ve %56.8'e, DS'nin ise 0.66'dan 0.59 ve 0.57'ye azaldığı görülmüştür. Sıcaklığın 70 °C ve 85 °C gibi yüksek değerlere çıkarıldığında reaksiyon hemiselülozun bozunması ile sonuçlanmıştır.

Asetillenmiş hemiselülozların DS ve verim yüzdesine reaksiyon zamanı ve reaksiyon sıcaklığının büyük bir etkisi bulunmaktadır. Genel olarak, reaksiyon sıcaklığının ve süresinin artması DS ve verim yüzdesini artırmaktadır. 70 °C ve 80 °C'da sırasıyla %72.1 verim yüzdesi ve 0.57 DS ile %76.9 verim yüzdesi ve 0.82 DS iken 35 °C'da ise verim yüzdesi %68.9 ve DS ise 0.41 olarak tespit edilmiştir. Bunların aksine reaksiyon sıcaklığı 80-100 °C'da iken hemiselüloz asetatların hidrolizi ve bozunması sonucunda verim yüzdesi ve DS değerlerinde azalma görülmüştür (Xu vd., 2004).

NBS kullanılarak şeker kamışı posası hemiselülozlarının oleoilleştirilmesi çalışmasında oleoil klorür/anhidroksiloz molar oranının 1:1'den 5:1'e artırılması oleoil klorür ve hemiselüloz moleküllerinin yakınlığının artmasından dolayı ürün miktarının %21.7'den %50.9'a, DS'nin ise 0.04'den 0.77'ye yükseldiği görülmüştür. Bu durumun aksine oleoil klorür:anhidroksiloz molar oranının 5:1'den 8:1'e artırılması ile ürün miktarı ve DS'de sırasıyla %50.9'dan %44.1'e, 0.77'den 0.60'ya azalma gözlenmiştir. Bununda hemiselüloz ve oleoil klorür fazının yetersiz karışmasından dolayı meydana geldiği belirtilmiştir. Katalizör olarak kullanılan NBS'nin %0.5'ten %1'e artırılmasında verim yüzdesinin %20.6'dan %27.7'ye,

DS'nin ise 0.02'den 0.19'a yükseldiği görülmüştür. NBS konsantrasyonu %1'den %3'e çıkarıldığında ürün miktarında %4'lük ve DS'de 0.1'lik çok hafif bir artış olmuştur. Reaksiyon sıcaklığı 30 °C'dan 85 °C'a çıkarıldığında ürün miktarı %27.2'den %55.7'ye, DS ise 0.18'den 0.89'a çıkmıştır. Fakat sıcaklığın 85 °C'dan 100 °C'a çıkarılması yüksek sıcaklıklarda doğal hemiselülozların bozunmasından dolayı verim yüzdesinde ve DS'de sırasıyla %1.7 ve 0.04 oranında küçük bir azalma görülmüştür. Reaksiyon zamanının 20 dakikadan 100 dakikaya artırılması, esterlenmiş ürünün %25.8'den %50.6'ya ve DS'nin 0.15'ten 0.77'ye yükselmesini sağlamıştır. Bu durum oleoil klorür moleküllerinin ve hemiselüloz moleküllerinin çarpışmasının artmasından kaynaklanmaktadır (Sun vd., 2004).

Hemiselülozdaki ksiloz/asetil klorür oranı 1:1 den 1:2 ve 1:3 e arttırıldığında asetillenmiş hemiselülozların verim yüzdesi sırasıyla %77.2 den 82.8 ve 86.6'ya çıkmıştır ve aynı şekilde DS'de de sırasıyla 0.83'ten 1.12 ve 1.31'e artış görülmüştür. Sun vd., (1999)'a göre başka bir açıdan ise DMF/LiCl çözücü sistemi içerisinde 48 saat süreyle uygun ısıtma şartları sağlandığında elde edilen asetillenmiş hemiselüloz, 70 °C'da DS'si 0.97 ve 85 °C'da DS'si 1.37 olarak bulunmuştur (Xu vd., 2008).

### **2.3. Doğal ve Modifiye Hemiselülozların FT-IR Spektrumları**

Doğal hemiselülozların FT-IR spektrumlarında 3449, 2925, 1640-1666, 1580, 1467, 1408-1427, 1346-1348, 1255-1262, 1172-1176, 1090, 1046-1056 ve 897-903  $\text{cm}^{-1}$ 'de absorpsiyonlar görülmektedir. 897-903  $\text{cm}^{-1}$ 'deki keskin bant, şeker birimleri arasında  $\beta$ -glukozidik bağlantılarının karakteristiğini belirtmiştir. Doğal hemiselüloz için 1580  $\text{cm}^{-1}$ 'deki absorpsiyon MeGlcA'nın karboksilik anyonunun C=O gerilmesine ait olduğu saptanmıştır. Doğal hemiselülozlarda 1408  $\text{cm}^{-1}$ 'deki yüksek şiddet CH ve OH bükülmesini temsil ettiği belirtilmiştir. Doğal hemiselülozların spektrumunda görülen 1046-1056  $\text{cm}^{-1}$ 'deki güçlü absorpsiyon bandının C-O bağı temsil ettiği ifade edilmiştir (Kacurakova vd., 1994). 1640  $\text{cm}^{-1}$ 'deki şiddetli bantın ise absorbe olmuş su ile ilgili olduğu belirtilmiştir. 1467 ve 1175  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki bölgenin C-H ve C-O bağlarının gerilme frekansları ile ilişkili olduğu açıklanmıştır. Hidrojen bağı

hidroksillerden dolayı güçlü geniş bir bantın  $3449\text{ cm}^{-1}$  ve simetrik C-H titreşim bandının  $2925\text{ cm}^{-1}$ 'ye ait olduğu belirtilmiştir (Sun vd.,1999; 2000; 2004; Fang vd., 1999; Xu ve Sun, 2004; Xu vd., 2008).

Sun vd. (1999)'da yaptıkları çalışmada asetillenmiş hemiselülozların spektrumunda,  $1752\text{ cm}^{-1}$ 'de C=O,  $1382\text{ cm}^{-1}$ 'de  $-\text{C}-\text{CH}_3$  ve  $1248\text{ cm}^{-1}$ 'de  $-\text{C}-\text{O}-$  bağlarının ester bantlarına ait olduğu saptanmıştır.  $2944\text{ cm}^{-1}$ 'de banttaki artış asetillenmiş hemiselülozun metil C-H gerilmesinden kaynaklandığı belirtilmiştir.

Fang vd. (1999), yapmış oldukları çalışmada türevlendirme işleminden sonra doğal hemiselüloz spektrumundaki orijinal bantların açıkça esterlenmiş üründe azaldığı tespit edilmiştir.  $1802\text{ cm}^{-1}$ 'de açıl klorür karbonil absorbansı,  $1749\text{ cm}^{-1}$ 'de ester karbonil absorbansı gözükmediği belirtilmiştir. Palmitoil ile türevlendirilmiş hemiselülozlarda,  $1749$ 'da C=O ester ve  $1248\text{ cm}^{-1}$ 'de C-O bağlarının türevlenmeyi kanıtladığı açıklanmıştır.  $1480$ ,  $1381$  ve  $1175\text{ cm}^{-1}$ 'de sırasıyla  $\text{CH}_2$ , C-H ve C-C bağı bantlarının gözükmediği ifade edilmiştir. Palmitoillemiş hemiselülozlar için metil ve metilen C-H gerilmesi  $2854$  ve  $2919\text{ cm}^{-1}$ 'de artan pikler olarak belirlenmiştir.

Gupta vd., (1987) yaptıkları çalışmada, türevlendirme ile doğal hemiselülozlardaki diğer bantlar esterlenme ürününe göre oldukça azalırken, C-O bağı temsil eden  $1056\text{ cm}^{-1}$ 'deki güçlü absorpsiyon bandında küçük bir azalma görüldüğü belirtilmiştir. Oktanoil ile türevlendirilmiş hemiselülozda  $1759$  (C=O- ester),  $1242$  ( $-\text{C}-\text{O}-$  gerilmesi), ve  $1162\text{ cm}^{-1}$ 'de (C-O-C titreşimi) üç önemli ester bandı görüldüğü ifade edilmiştir (Saikia vd., 1995). Modifiye olmuş hemiselülozlarda  $1467$  ve  $1374\text{ cm}^{-1}$ 'deki bantlar sırasıyla  $\text{CH}_2$  ve C-H gruplarına ait olduğu saptanmıştır. Esterlenmiş hemiselülozda  $2866$  ve  $2932\text{ cm}^{-1}$ 'de artan bantlar metil ve metilen C-H gerilmesinden kaynaklandığı belirlenmiştir.  $3400\text{ cm}^{-1}$ 'de ki hidroksil grubunun absorpsiyonunun azalması esterlenmenin olduğu açıklanmıştır (Sun vd., 2000).

Esterlenmiş hemiselülozların spektrumunda  $1752$  ve  $1169\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen iki önemli ester bandının oluşumu süksinlemenin oluştuğunu göstermiştir.  $1752\text{ cm}^{-1}$ 'deki bantın ester grubundaki karbonil bağlarının absorpsiyonuna ve  $1169\text{ cm}^{-1}$ 'deki bantın esterlerdeki (O=C-O-CHCH<sub>2</sub>-) C-O gerilmesine ait olduğu saptanmıştır. Doğal ve

türevlenmiş hemiselülozların spektrumlarında metil ve metilen C-H gerilmelerini 2972 ve 2879  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki pikler vermiştir, bu piklerin polimerin spektrumunda daha şiddetli olduğu belirtilmiştir. Polimerin spektrumunda serbest süksinik anhidritlerin polimere dönüşmesinden dolayı doğal hemiselülozlarda olan 1850 ve 1780  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler ester ürününde görülememiştir (Sun vd., 2001).

Doğal ve türevlendirilmiş hemiselülozların spektrumlarında C-O ve C-O-C glukozidik bağlanmadan kaynaklanan 1043  $\text{cm}^{-1}$ 'de güçlü bir bant görülmüştür. 1745 ve 1176  $\text{cm}^{-1}$ 'deki iki önemli ester bandının oluşumu türevlenmenin gerçekleştiğinin kanıtı olarak açıklanmıştır. 1745  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bantın karbonil grubundan kaynaklandığı belirtilmiştir. 1176  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bant esterlerde ( $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CHCH}_2-$ ) C-O gerilmesinden kaynaklandığı saptanmıştır. Metil metilen C-H gerilmesi 2932 ve 2866  $\text{cm}^{-1}$  arasında bant vermiştir ve türevlenmiş örnekte oldukça şiddetli olduğu belirlenmiştir (Sun vd., 2002).

Doğal ve esterlenmiş hemiselülozların FT-IR spektrumlarının her ikisinde de 1036  $\text{cm}^{-1}$ 'de polisakkaritlerin özelliğini gösteren bantın olduğu ve Sun vd., (1999)'a göre bu bantın C-O-C glukozidik bağlanmalardaki C-O gerilmesinden oluştuğu açıklanmıştır. 3436  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bant, doğal ve modifiye hemiselülozların spektrumlarında hidroksil gruplarından kaynaklanmıştır, ama bu bantın şiddetinin ester ürününde esterlenme reaksiyonundan dolayı azaldığı açıklanmıştır. Modifiye hemiselülozlarda 1745 ve 1169  $\text{cm}^{-1}$ 'de iki önemli ester bantı görüldüğü belirtilmiştir. Fringant vd., (1996)'a göre, 1745  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bant esterdeki karbonil bağlarının absorpsiyonundan, 1169  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bantın ise esterlerdeki  $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CHCH}_2-$  grubundaki C-O gerilmesinden oluştuğu saptanmıştır. Cui ve Oates (1997)'e göre 1660  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bantın moleküllerarası hidrojeni oluşturan karboksilik asitlerin gerilmesinden kaynaklandığı ifade edilmiştir. Bu sonuçlar DMF/LiCl homojen sisteminde esterlenmiş hemiselülozlarda monoester formasyonunun baskın olduğunu açıklamaktadır (Sun vd., 2003).

Esterlenmiş hemiselülozların FT-IR spektrumunda 1745, 2859 ve 2932  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen güçlü bantların sırasıyla ester karbonil grubu ve metil/metilen gruplarından oluştuğu saptanmıştır. Doğal hemiselülozlarda 3449  $\text{cm}^{-1}$ 'deki güçlü bantın ester

bağları oluşmasından dolayı esterleştirme reaksiyonlarından sonra azaldığı belirlenmiştir. Polimer spektrumunda  $1800\text{ cm}^{-1}$ 'de kaybolan pikin serbest oleoil klorüre ait olduğu saptanmıştır. Ester bağlarında  $-C-O-$ gerilmesine karşılık gelen  $1248\text{ cm}^{-1}$ 'deki ester bandının oluşumu türevlenme reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermiştir. Modifiye hemiselülozlarda  $C=C$  çift bağı  $1659\text{ cm}^{-1}$ 'de absorpsiyon vermiştir.  $1474$  ve  $1388\text{ cm}^{-1}$ 'de iki bantın sırasıyla  $CH_2-$  ve  $CH_3-$  gruplarına ait olduğu belirtilmiştir.  $1182\text{ cm}^{-1}$ 'de beliren bantın ester karbonil gerilmesi ile uyumlu esterlerden meydana çıktığı açıklanmıştır (Sun vd., 2004).

Asetillenmiş hemiselülozlarda  $1752$  ( $C=O$  ester),  $1374$  ( $-C-CH_3$ ) ve  $1228\text{ cm}^{-1}$ 'deki ( $-C-O-$  gerilmesi) bantları asetilasyonun gerçekleştiğini göstermektedir (Saikia vd., 1995). Asetillenmiş hemiselülozda  $2952\text{ cm}^{-1}$ 'deki bantta metil  $C-H$  gerilmesinden dolayı hafif bir artış görüldüğü saptanmıştır. Asetilasyondan sonra doğal hemiselülozlarda  $O-H$  gruplarının azalmasından dolayı  $3476\text{ cm}^{-1}$ 'de  $O-H$  absorpsiyon bandında dikkate değer azalma meydana geldiği belirtilmiştir (Xu ve Sun, 2004).

Modifiye hemiselülozlar ile karşılaştırıldığında, doğal hemiselülozların hidroksil grubunun  $3409\text{ cm}^{-1}$ 'deki karakteristik bantının şiddetinin bariz şekilde azaldığı açıklanmıştır. Bu azalmanın  $1740\text{ cm}^{-1}$ 'de karbon ile ester grubunun bandının oluşmasından kaynaklandığı belirtilmiştir. Lauroil klorür ile türevlenmiş hemiselülozlarda  $1172\text{ cm}^{-1}$ 'deki bantın  $C-O-C$  ester gerilme titreşiminden yükseldiği ifade edilmiştir. Ksiloz birimleri/asetil klorür oranı 1:1 ve 1:2 olan koşullarda asetillenmiş hemiselülozların yapıları benzer FT-IR spektrumları gösterdiği saptanmıştır. Her iki spektrumda da asetilasyonun oluştuğunu gösteren  $1748$  ( $C=O$  ester),  $1378$  ( $-C-CH_3$ ) ve  $1242\text{ cm}^{-1}$ 'de ( $-C-O$  gerilmesi) üç önemli ester bantının meydana geldiği açıklanmıştır (Saikia vd., 1995). DS değerindeki artış nedeniyle,  $1748$ ,  $1378$  ve  $1242\text{ cm}^{-1}$ 'deki ester bantları için olan üç sinyal, molar oranı 1:2'ye ait olan spektrumda, 1:1 olandan daha güçlü olarak saptanmıştır. Bu nedenle,  $3400\text{ cm}^{-1}$ 'deki reaksiyona girmemiş hidroksil bandı için absorbans, 1:2 oranında daha az olduğu belirtilmiştir (Xu vd., 2008).

#### 2.4. Doğal ve Modifiye Hemiselülozların <sup>1</sup>H-NMR Spektrumları

Doğal hemiselülozların <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda hemiselülozlarda anhidrosiloz birimindeki ekvatoryal protonlar 4.8-5.0 ppm'de, anhidrosiloz birimindeki diğer protonlar 3.4-4.6 ppm'de saptanmıştır. Doğal hemiselülozlarda 2.0 ppm'deki pikin 4-O-metilglukuronik asit gibi asit grubuna (CH-COOH) komşu karbondaki olan protonlardan meydana çıktığı belirtilmiştir (Sun vd., 2001; 2002).

Sun vd., (2001)'in yaptıkları çalışmada doğal ve esterlenmiş hemiselülozların <sup>1</sup>H-NMR'ı D<sub>2</sub>O'da uygulanmıştır. Esterlenmiş hemiselülozların spektrumunda anhidrosiloz birimindeki ekvatoryal ve diğer protonlar sırasıyla 4.8-5.0 ve 3.3-4.2 ppm'de oluşmuştur. Hemiselüloz ester grubuna ve karboksilik asite bağlı metilen protonlarına ait yeni pikler 3.0, 2.9, 2.8-2.5 ve 1.3-1.2 ppm'de görülmüştür.

Buğday sapı örneklerinin suksinilasyonu ile türevlenmiş örnekte doğal hemiselülozların <sup>1</sup>H-NMR'ında olduğu gibi 4.8-5.0 ve 3.3-4.5 ppm'deki pikler anhidrosiloz birimindeki sırasıyla ekvatoryal protonlara ve diğer protonlara ait olduğu saptanmıştır. Yang vd. (1996)'ya göre 2.7, 2.5, ve 2.4 ppm'deki yeni oluşan pikler ise türevlenmiş hemiselülozların ester grubu ve karboksilik asidi bağlayan metilen protonundan oluşmuştur (Sun vd., 2002).

Ester ürününün <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda karboksil gruplarına bağlanan (HO-CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) metilen protonlarına ait 1.50-1.59 ppm'de şiddetli yeni bir pik oluşmuştur. 1.8 ve 2.0 ppm'de oluşan yeni iki pikin, Aburto vd., (1997)'e göre ester gruplarını (-O-CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) bağlayan metilen protonlarından kaynaklandığı belirtilmiştir. Karboksilik asit H-bağında protonların 7.0 ppm'de küçük bir pik verdiği ifade edilmiştir. 3.0 ve 4.3 ppm arasındaki piklerin hemiselülozlardaki anhidrosiloz birimindeki protonları temsil ettiği belirtilmiştir. Doğal hemiselülozların <sup>1</sup>H-NMR analizinde, α-D-arabinofuranosil artığının uç anomerik protonu için sinyal 5.1 ppm'de ortaya çıkmıştır. 4.6 ppm civarındaki yaygın bantlar çözücü artığından kaynaklandığı açıklanmıştır. Bengtsson ve Aman (1990)'a göre hemiselülozlarda anhidrosiloz birimindeki protonlar 3.0- 4.2 ppm'de bulunmuştur. Doğal hemiselüloz ile esterlenmiş hemiselülozun <sup>13</sup>C-NMR'ı karşılaştırılan

spektrumlarında, 14.0 ve 35.7 ppm arasında metilen karbon atomlarına ait sekiz sinyal görüldüğü saptanmıştır. 162 ppm ve 170-179 ppm'ler arasında çeşitli bantların sırasıyla karbonil ester ve karboksilik asit gruplarının oluşumundan kaynaklandığı belirtilmiştir. 51.3 ve 59.8 ppm'deki sinyaller esterlerdeki –C-O grubuna ait olduğu ifade edilmiştir. 101, 76.4, 75.4, 75.1 ve 63.3 ppm'deki beş pik hemiselülozlardaki β-D-ksilopiranoz birimindeki karbon atomlarından kaynaklanmıştır (Sun vd., 2003).

NBS kullanılarak şeker sapı posası hemiselülozlarının oleilleme çalışmasında doğal hemiselülozların <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda hemiselülozlardaki anhidroksiloz birimlerinin ekvatoryal protonlarının sinyalinin 5.1 ppm'de olduğu belirlenmiştir. Anhidroksiloz birimindeki diğer protonlar ise 3.0-4.2 ppm'de saptanmıştır. Bengtsson ve Aman (1990)'ın çalışmasına göre 4.6 ppm civarındaki güçlü pikin su kirliliğine ait olduğu belirlenmiştir. DS'si 0.04 olan oleoil klorür ile esterlenmiş hemiselüloz örneğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda 1.6 ppm'deki pikin metilen alifatik protonlardan kaynaklandığı ve 1.1 ppm'deki küçük sinyalin metil protonlarına ait olduğu tespit edilmiştir. Wallis ve Wearne (1997)'ye göre esterlerdeki (CH<sub>2</sub>-C=O) karbonile komşu karbonlar üzerindeki protonlar gibi ek yapısal özelliklerden kaynaklanan sinyallerin 1.8 ve 2.0 ppm'de görüldüğü ifade edilmiştir. 3.0-4.4 ppm'deki piklerin ise hemiselülozun anhidroksiloz birimindeki protonlara karşılık geldiği belirtilmiştir. Yine aynı çalışmada doğal hemiselülozlar ile esterlenmiş hemiselülozların <sup>13</sup>C-NMR'ı karşılaştırıldığında, 13.9 ve 35.7 ppm arasında metil ve metilen gruplarına ilişkin güçlü sinyaller görülmüştür. 13.9 ve 14.0 ppm'deki piklerin zincirin sonundaki metilden dolayı arttığını ve metil grubuna daha uzakta metilen birimlerine bağlı olan diğer piklerin ise 18.5 ve 35.7 ppm'de oluştuğu belirtilmiştir (Musser ve Kipatrick, 1998). 162.3 ve 173.5 ppm arasındaki sinyallerin esterlenmiş hemiselülozdaki karbonil gruplarından kaynaklandığını açıklamıştır. Esterlerdeki 129.6 ppm'de görünen sinyalin doymamış karbon çift bağı (-CH=CH) temsil ettiği ifade edilmiştir. Esterlerde CH<sub>2</sub>-O- grubunun 59.6 ve 56 ppm'deki sinyalleri ile gerçekleştiği saptanmıştır. 101.7, 75.4, 73.9-74.0, 72.6-72.7 ve 63.1-63.2 ppm'deki pikler hemiselülozdaki β-D-ksilopiranoz birimlerindeki karbonlara aittir (Sun vd., 2004).

Imamura vd., (1994) ve Gabriellii vd., (2000)'e göre doğal hemiselülozların <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda β-D-ksilopiranoz birimlerindeki C-1, C-4, C-3, C-2 ve C-5'e ait pikler sırasıyla 102.4, 75.9, 75.1, 73.4 ve 63.3 ppm olarak tespit edilmiştir. 109.0, 86.4, 80.4, 78.3 ve 61.8 ppm'deki sinyallerin ise β-D-ksiloza bağlı α-L-arabinofuranosil artıklarındaki C-1, C-4, C-2, C-3 ve C-5'e ait olduğu belirlenmiştir. 72.0 ve 70.1 ppm'deki iki pik galaktoz artığına ait C-2 ve C-4 ile ilgili olduğu ifade edilmiştir. 172.9, 82.7 ve 59.4 ppm'de görülen sinyaller 4-O-metil-D-glukuronik asit artığına ait sırasıyla C-6, C-4 ve metoksil grubundan kaynaklanmıştır. Doğal hemiselülozların <sup>13</sup>C-NMR spektrumu ile karşılaştırıldığında, asetil esterden kaynaklanan 23.0 ve 169.3 ppm'de iki güçlü pikin oluşması türevlenmenin gerçekleştiğini göstermektedir. 99.9, 77.7, 74.9, 73.7 ve 62.4 ppm'de oluşan beş pikin ise hemiselülozun β-D-ksilopiranoz birimlerinin karbon atomlarından kaynaklandığı saptanmıştır (Xu ve Sun, 2004).

14.9 ve 38.4 ppm arasında lauroil ile esterlenmiş hemiselülozların <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda, doğal hemiselülozların spektrumuna göre metil ve metilen gruplarına ait daha güçlü sinyaller görülmüştür. Musser ve Kipatrick (1998) tarafından bu durum, 14.9 veya 25.1 ppm'deki pik artışının zincirin sonundaki metilden ve 22.4 ve 38.4 ppm arasındaki diğer piklerin, metil grubundan daha uzaktaki metilen birimlerinden kaynaklandığı belirtilmiştir. 170.6, 175.4 ppm arasındaki sinyallerin esterlenmiş hemiselülozlardaki karbonil gruplarına ait olduğu görülmüştür (Xu vd., 2008).

## **2.5. Doğal ve Modifiye Hemiselülozların Termal Özellikleri**

220 °C ile 400 °C arasındaki termal analizlerde doğal hemiselülozlar 280 °C, 350 °C ve 380 °C'da belirgin üç pik vermektedirler ve sırasıyla toplam kütle kaybı %38, %20 ve %2 şeklindedir. Asetillenmiş hemiselülozlar ise 345 °C'dan daha yüksek sıcaklıklarda yaklaşık %70 kütle kaybı ile termal bozunma sergilemişlerdir. Doğal hemiselülozlar için ilk bozunma sıcaklığı 220 °C iken esterlenmiş ürün için ise ilk bozunma sıcaklığı 260 °C'dir. Elde edilen pikler, doğal hemiselülozlardaki 220 °C - 400 °C aralığında yer alırken esterlenmiş hemiselülozlarda bu pikler 240 °C ve 480

°C aralığına kaymıştır. Bu sonuçlar esterlenmiş ürünlerin termal kararlılığını göstermektedir (Sun vd., 1999).

Doğal hemiselülozların termogravimetrik analizleri 280 °C ve 370 °C'da sırasıyla yaklaşık %40 ve %20 kütle kaybı olduğunu göstermiştir. Oktanoil ile türevlenmiş hemiselülozlarda sırasıyla 260 °C, 330 °C ve 370 °C'da toplam kütle kaybı sırasıyla %6, %40 ve %30 olarak bulunmuştur. Her iki örnekte 220 °C civarında bozunmaya başlamıştır. Doğal hemiselülozlar 400 °C'da tamamen tükenirken esterlenmiş hemiselülozlar ise 500 °C'da tamamen bitmiştir (Fang vd., 1999).

Sun vd. (2001)'e göre, ester polimerleri ortalama 205 °C sıcaklıkta, doğal hemiselülozlar ise 207 °C sıcaklıkta bozunmaya başlamıştır. Doğal hemiselülozlar için %50 kütle kaybı 335 °C'da olurken, DS değerleri 0.38, 0.68 ve 1.20 olan esterlenmiş üç polimer için sırasıyla 328 °C, 276 °C ve 276 °C'da gerçekleşmiştir. Bu sonuçlardan doğal hemiselülozların modifiye hemiselülozlardan daha kararlı olduğu görülmüştür. Termal dayanıklılıklarında ise ikisi arasında önemsiz bir fark gözlenmiştir. Fakat 200 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda esterlenmiş hemiselülozların termal dayanıklılıkları daha iyi sonuçlar vermiştir.

Doğal hemiselülozlar ve modifiye edilmiş polimerler; sırasıyla 207 °C ve 227 °C'a kadar kararlı olduğu belirtilmiştir. Doğal hemiselülozlarda 238 °C ve 328 °C'da kütle kaybı %90 iken türevlendirilmiş örnekte 250 °C ve 362 °C'da %50 şeklinde tespit edilmiştir. Bu değerler türevlendirilmiş hemiselülozların doğal hemiselülozlardan termal dayanıklılığının daha fazla olduğunu göstermiştir. Esterlenmiş polimerler 270 °C ve 362 °C'da görülen iki ekzotermik pik ve 326 °C'da küçük bir endotermik pik verirken, doğal hemiselülozlar 286 °C'da büyük bir ekzotermik pik göstermiştir. Söz konusu endotermik pikin polimerin kristal yapısının erimesinden kaynaklandığı ifade edilmiştir (Sun vd., 2002).

Doğal hemiselülozlarda ürün yüzdesi %45.5 ve DS 0.19 ile ürün yüzdesi %62.8 ve DS 0.76 olan iki ayrı polimerin TGA ve DSC eğrileri incelendiğinde, sırasıyla 200 °C, 196 °C ve 193 °C'da kararlı oldukları saptanmıştır. DS'ye bağlı olan termal bozunmanın söz konusu olduğu durumda, çok büyük kütle kaybı doğal

hemiselülozlarda 270 °C'da iken, DS'si 0.19 olan ester ürününde 241 °C'da ve diğer ester ürününde 230 °C olduğu görülmüştür. Doğal polimer, DS'si 0.19 ve DS'si 0.76 olan ester ürünlerindeki %50 kütle kaybı sırasıyla 400 °C, 276 °C ve 255 °C ayrışma sıcaklıklarında gerçekleşmiştir. Bu sonuçlar doğal hemiselülozların modifiye olmuş hemiselülozlardan daha termal kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir (Sun vd., 2003).

Hemiselülozların termal özellikleri üzerine oleoilasyonun etkisini incelemek için TGA ve DSC analizleri 20 °C ile 600 °C arasında yapılmıştır. Doğal hemiselülozlar, DS'si 0.04 ve 0.77 olan iki ayrı polimer örneği için ayrışmaya başlama sıcaklıkları sırasıyla 200 °C, 187 °C ve 202 °C'da ve maksimum kütle kaybı ise sırasıyla 259 °C, 227 °C ve 267 °C'da oluşmuştur. Doğal hemiselülozların modifiye hemiselülozlardan daha kararlı olduğu sonuçlardan anlaşılmıştır. DSC termogramlarında ise, 235 °C ve 600 °C arasında modifiye hemiselülozlar küçük ekzotermik pik vermekte iken, doğal hemiselülozların aynı sıcaklıkta daha geniş ekzotermik pik gösterdiği belirtilmiştir (Sun vd., 2004).

Doğal hemiselülozlar ve %1 DMAP çözücüsünde 80 °C'da 2 saat süreli reaksiyon şartlarında asetillenmiş polimer sırasıyla 300 °C ve 348 °C'da %60'luk kütle kaybına uğramışlardır. Bu sonuçlardan doğal hemiselülozlara göre DS'nin artmasına paralel olarak ester türevlenmesi, polimerin termal kararlılığının arttığını göstermiştir. Doğal hemiselülozlar 235 °C ve 600 °C arasında geniş bir ekzotermik pik verirken, asetillenmiş hemiselüloz örneği ise 314 °C ve 476 °C arasında daha küçük bir ekzotermik pik göstermiştir (Xu ve Sun, 2004).

Xu vd.'nin (2008), yaptıkları çalışmadaki TGA analizinde, DS değeri 0.81 olan modifiye hemiselüloz örneğinin %40 civarında kütle kaybına uğradığı 260 °C'da görülürken, doğal hemiselülozların aynı kütle kaybı 280 °C'da gerçekleşmiştir, bu sonuç, esterlenmiş hemiselüloz örneğinin ayrışma hızının doğal hemiselülozlardan daha yüksek olduğunu sergilemektedir.

### **3. MATERYAL VE YÖNTEM**

#### **3.1. Kullanılan Materyaller ve Kimyasal Maddeler**

##### **3.1.1. Materyal**

Haşhaş sapsarı Isparta'nın Gelendost ilçesinden temin edilmiştir. Toplanan haşhaş sapsarı hava kurusu olana kadar kurutulmuştur. Kuru örnekler yongalanarak S.D.Ü. Orman Fakültesi Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı değirmeninde öğütülmüş ve 40-100 mesh'lik elekler ile elenerek analiz için hazır hale getirilmiştir.

##### **3.1.2. Kimyasal maddeler**

Propiyonil klorür, bütiril klorür, hekzanoil klorür, oktanoil klorür, dekanoil klorür, lauroil klorür, palmitoil klorür, oleoil klorür, trietil amin, 4-dimetilaminopiridin (DMAP) ve lityum klorür Merck firmasından, stearoil klorür, sikloheksan, aseton ve asetik asit Fluka firmasından, Dimetil formamit (%99) Carlo-Erba firmasından, Etil alkol (%99), sodyum klorit ( $\text{NaClO}_2$ ) Sigma-Aldrich firması tarafından temin edilmiştir.

##### **3.1.3. Kullanılan cihazlar**

- pH metre (Hanna HI 221)
- UV/VIS (Perkin Elmer Lambda 20)
- Hassas Terazi (Denver TP 214)
- FT-IR Shimadzu (IR- Rrestige-21)
- TG/DTA (Thermogravimetric/Differential Thermal Analyzer) (PerkinElmer SII Diamond)
- NMR (BRUKER DPX-400)
- HPLC Shimadzu RI

## 3.2. Yöntem

### 3.2.1. Nem tayini

Isıya dayanıklı ve kütlesi sabit olan cam kap içine 1 gram örnek tartılmıştır. Etüvde  $105\pm 2$  °C sıcaklıkta 2 saat süre ile bekletilmiştir. Örnek desikatörde soğutulduktan sonra tartılmış ve tam kuru kütleleri bulunmuştur.

$$RM(\%) = \frac{YK - TKK}{TKK} \times 100 \quad (3.1)$$

RM: Rutubet Miktarı

YK: Yaş Kütle

TKK: Tam Kuru Kütle

### 3.2.2. Alkol ekstraksiyonu

Sokslet ekstraksiyon cihazı ile miktarı belli haşhaş sapı örneği, önce 2:1 oranında sikloheksan:etanol (6 saat) ile işleme tutulmuştur, daha sonra etanol ile yıkanmıştır. Ekstrakte edilen örnekler, hava kurusu hale gelinceye kadar serilerek kurutulmuştur. Nem oranı tayin edilen örnekler kavanozlara aktarılmıştır.

### 3.2.3. Delignifikasyon

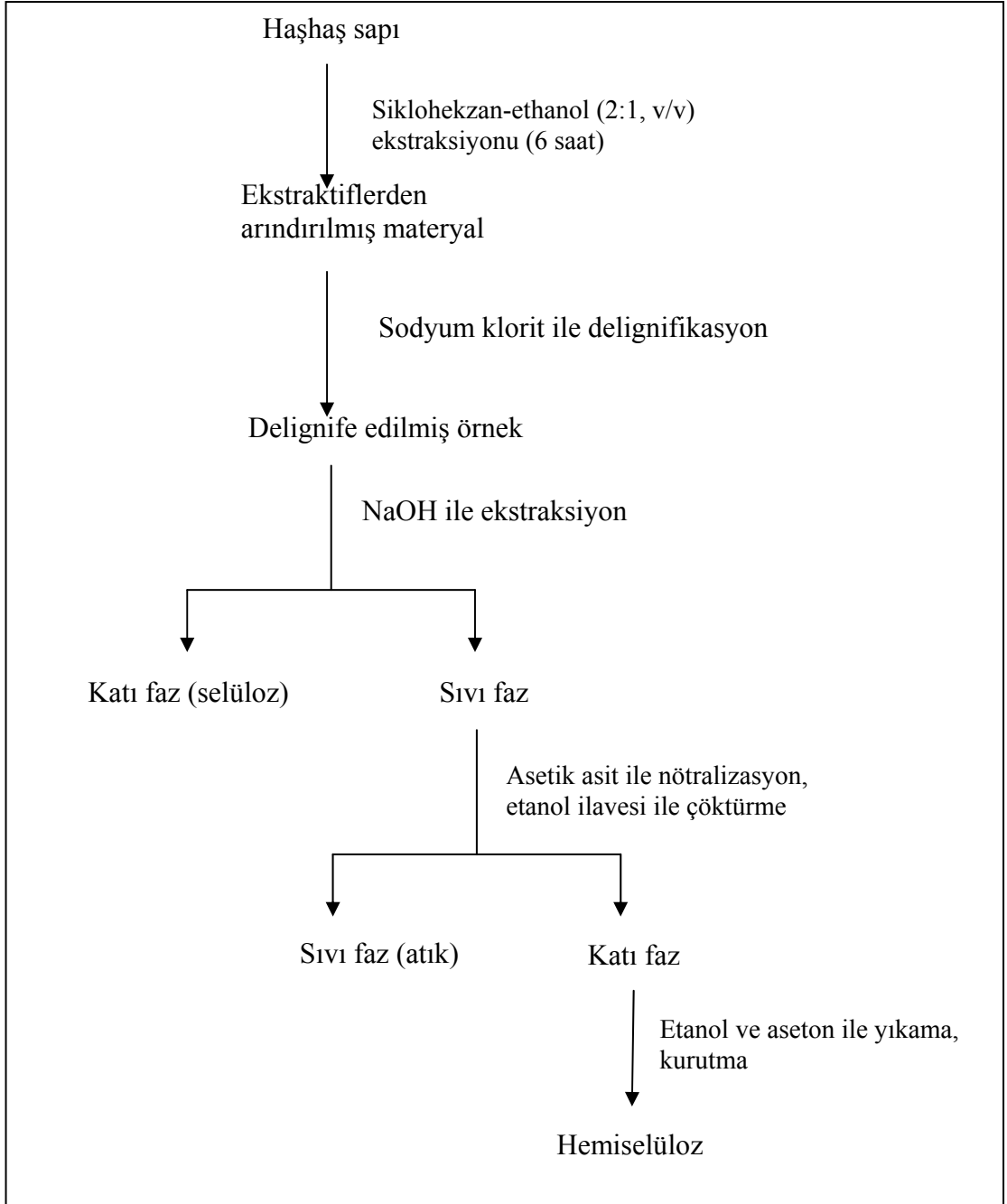
Nem miktarı bilinen, ekstraktan arınmış haşhaş sapı örnekleri 1 gram tam kuru maddeye denk gelecek şekilde tartılmış ve bir erlene alınmıştır. Üzerine 31 mL saf su, 0,15 gram (1mL)  $\text{NaClO}_2$  ve 0,05 mL asetik asit eklenmiştir. Erlenin ağzı hava almayacak şekilde sıkıca kapatılarak önceden 75 °C sıcaklığa ayarlanmış su banyosunda 1 saat bekletilmiştir. 1 saat sonunda yine aynı şekilde erlenin içerisine 0,15 gram (1mL)  $\text{NaClO}_2$  ve 0,05 mL buzlu asetik asit eklenilmiştir ve bu işleme her saat için 3 saat boyunca tekrar edilmiştir. 3. saat sonunda erlen alınarak sıcaklığı 10 °C'ın altına düşecek şekilde soğutulmuştur. Soğutma işleminden sonra çözelti vakumlu Gauche krozede süzülerek saf su ve 15 mL aseton ile yıkanmıştır. Son olarak 105 °C etüvde 2 saat boyunca kurumaya bırakılarak tartımı alınmıştır.

#### **3.2.4. Klason lignini tayini**

Nem miktarı bilinen, ekstraktan arınmış ve delignife edilmiş örnekler 1 g tam kuru maddeye denk gelecek şekilde tartılmış ve öncelikle 50 mL % 72'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile 20 °C'da 2 saat süreyle, daha sonra 200 mL saf su ilave edilip, 100 °C'da 5 dakika süreyle hidrolize edilmiştir. Soğutulup süzme işlemi sonucu, klason lignini kalıntı olarak, polisakkarit yapıtaşları (monosakkarit) ise hidrolizat içerisinde elde edilmiştir. 105±2 °C'da kurutulan ligninin miktarı, ekstraklanmış ve fırın kurusu odun yüzdesi olarak belirlenmiştir. Monomer yapıtaşlarına parçalanmış polisakkaritleri ve asit çözümlü lignin içeren asit hidrolizatı, karbonhidrat ve spektrometrik çözümlü lignin analizinde kullanılmak üzere saklanmıştır.

#### **3.2.5. Hemiselüloz izolasyonu**

Delignife edilmiş örnekten 5 gram tartılarak bir beher içine alınmıştır ve üzerine %17.5 100 mL NaOH eklenerek magnetik karıştırıcı ile 1 saat karıştırılmıştır. Daha sonra üzerine 100 mL saf su eklenerek 1 saat daha karıştırılmaya bırakılmıştır. 2 saat sonunda Gauche krozesi ile süzülerek katı ve sıvı kısım birbirinden ayrılmıştır. Katı kısmı oluşturan  $\alpha$ -selüloz oda sıcaklığında hava kurusu olana kadar kurutularak tartımı alınmıştır. Alkali çözelti ve suda çözümlü sıvı kısım üzerine asetik asit ilave edilerek pH: 6 olacak şekilde nötralize edilmiştir. Nötralize edilmiş sıvı kısmın üzerine hacminin 3 katı kadar etanol ilave edilerek hemiselüloz çöktürülmüştür. Çözeltinin soğuması için 1 gün süre ile buzlukta bekletilerek 14000 rpm 5 dakika santrifüj yardımı ile hemiselüloz ayrılmıştır. Hemiselülozların ayrılma basamağına kadar işlemler Şekil 3.1'de belirtilmiştir (Fang vd., 1999).



Şekil 3.1. Haşhaş sapı hemiselülozlarının ayrılmasının basamakları

### 3.2.6. Hemiselülozun esterleştirilmesi

0.3 gram hemiselüloz tartılarak beherin içine alınmıştır. Üzerine 15 mL saf su eklenmiştir ve 80 °C'da karıştırılarak hemiselülozun tamamen çözünmesi sağlanmıştır. Daha sonra üzerine 15 mL DMF eklenerek yaklaşık 5 dakika daha karıştırılmıştır ve çözelti damıtma düzeneğine alınarak destilasyonla vakum altında içerisindeki su uzaklaştırılmıştır. 0.075 gram LiCl, 0.05 gram DMAP, PC için 698 mL, OLC için 2.617 mL, LC için 1.900 mL, OC için 1.371 mL, BC için 0.837 mL, DC için 1.635 mL, HC için 1.105 mL, PAC için 2.427 mL ve SC için 2.423 gram olarak değişen miktarları ile 115 µL TEA ve 7.5 mL DMF üzerine eklenip karıştırılarak başka bir çözelti hazırlanmıştır. Sudan uzaklaştırılmış çözelti içerisine 70-75 °C'da karışmakta iken diğer çözelti yaklaşık 10 dakika içerisinde yavaş yavaş eklenmiştir. Oluşan reaksiyon karışımı 70-75 °C'da 15. 20. 25. ve 30. dakikalarda karıştırılarak yarım saat beklenilmiştir. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında soğutulmuş üzerine %95'lik 60 mL etanol yavaşça ilave edilmiştir ve elde edilen ürün Gauche kroze yardımıyla süzölmüştür. Süzme işlemiyle ayrılan katı kısım %99 etanol ve aseton ile tamamen yıkanmıştır. Ürün ilk önce 24 saat hava kurusuna bırakılmıştır ve sonra 24 saat 55 °C'da etüvde kurutulmuştur.

### 3.2.7. Spektroskopik yöntemler

#### 3.2.7.1. FT-IR (Fourier-transform infrared spectroscopy)

Örneklerin IR spektrumları Süleyman Demirel Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Araştırma Laboratuvarında Shimadzu IR Prestige-21 FT-IR spektrometresi ile alınmıştır.

#### 3.2.7.2. <sup>1</sup>H-NMR spektrofotometrisi

Örneklerin <sup>1</sup>H-NMR spektrumları TÜBİTAK Ankara Test ve Analiz Laboratuvarlarında Bruker Avance DPX-400 MHz FT-NMR spektrometresi ile D<sub>2</sub>O çözücüsü kullanılarak alınmıştır.

### 3.2.8. HPLC (High pressure liquid chromatography)

Örneklerin HPLC analizleri için Shimadzu sistem ve RI (Refractive Index) dedektör kullanılmıştır. Enjeksiyon hacmi 20 µL olarak uygulanmıştır. Akış hızı dakikada 0.8 ml olacak şekilde ayarlanmış ve mobil faz olarak CH<sub>3</sub>CN:H<sub>2</sub>O (75/25, v/v) kullanılmıştır. Kromatografik ayırma, 20 °C'da Luna NH<sub>2</sub> kolonu (250x4,6 mm; id 5 µm) kullanılmıştır. Örneklerimize ait asit hidrolizatlarının pH derecesi HPLC analizleri öncesinde baryum hidroksit ile 7 olacak şekilde ayarlanmıştır.

Asit hidrolizi işlemi için Dill ve arkadaşları (1984)'na ait asit hidrolizi yöntemi modifiye edilerek uygulanmıştır. 1 g tam kuru maddeye denk gelecek şekilde tartılan örnekler öncelikle 20 ml %72'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile 30 °C'da 2 saat süreyle hidrolize edilmiş, daha sonra 360 ml'ye saf su ile tamamlanarak, P-Selecta otoklavda 120 °C'da 30 dakika süreyle bekletilmiştir. Süzme işlemi sonucu, Klason lignini kalıntı olarak, polisakkarit birimleri (monosakkaritler) ise hidrolizat içerisinde elde edilmiştir. 105±2 °C'da kurutulan Klason lignini miktarı, ekstraklanmış ve fırın kurusu materyal yüzdesi olarak tespit edilmiştir. Monomer yapıtaşlarına parçalanmış polisakkaritleri içeren asit hidrolizatı, HPLC ile karbonhidrat analizinde kullanılmak üzere saklanmıştır.

### 3.2.9. TG/DTA (Thermogravimetric/Differential Thermal Analyzer)

Doğal hemiselülozlar ve esterlerinin termal bozunma ve kütle kayıpları kuru hava ortamında, 10 °C/dk ısıtma hızında PerkinElmer SII Diamond model termal analiz cihazı ile izlenmiştir.

#### 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Alkol ekstraksiyonu ile ekstraktiflerinden arındırılmış haşhaş sapı örneklerine uygulanan asit hidrolizi sonucu, tam kuru ekstraklanmış madde miktarı bazında klason lignin miktarı %23.13 olarak elde edilmiştir. Haşhaş sapı örneklerine uygulanan asit hidrolizi sonucu kalıntı lignin miktarı %4.07 olarak bulunmuştur.

Ekstraktan arındırılmış haşhaş sapı örneklerine asit hidrolizi uygulanması sonucu HPLC ile elde edilen monosakkarit birimlerinin miktarları fırın kuru ve ekstraklanmış materyal yüzdesi olarak Çizelge 4.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Haşhaş saplarına ait monosakkarit bileşimi (%)

Monosakkarit	Haşhaş sapı
Glukoz	46.04
Galaktoz	1.32
Ksiloz	19.68
Ramnoz	0.62
Arabinoz	1.66
Mannoz	1.08
Toplam	70.4

HPLC analizi izole edilen hemiselüloz örneği içinde yapılmıştır. Lignin miktarı da asit hidrolizi sonucu tespit edilmiştir ve hemiselüloz içerisinde %4.07 oranında kalıntı lignin bulunmuştur. HPLC ile hemiselülozların şeker bileşimi tespit edilerek Çizelge 4.2’de belirtilmiştir.

Çizelge 4.2. Haşhaş sapı hemiselülozlarının şeker bileşimi (%)

Monosakkarit	Haşhaş sapı
Glukoz	1.62
Galaktoz	5.33
Ksiloz	79.48
Ramnoz	2.50
Arabinoz	6.71
Mannoz	4.36
Toplam	100

Haşhaş sapı hemiselülozlarının esterlenmesi reaksiyonunda yüzde verim ve DS değerleri Çizelge 4.3’de belirtilmiştir. DS değeri 0.023-1.18 arasında değişirken, yüzde verim %29.78-67.01 arasında değişim göstermiştir. Yüzde verim ve DS değerleri için hemiselülozların tamamının iki defa türevlendiği tahmin edilerek %100 verim ve DS:2 olarak esas alınmıştır. Eğer hiçbir reaksiyonun gerçekleşmediği tahmin edilerek propiyonilasyon için %54.1, bütirilasyon için %48.8, hekzanoilasyon için %40.2 oktanoilasyon için %34.4, dekanoilasyon için %29.9, lauroilasyon için %6.6, palmitoilasyon için %21.7, stearoilasyon için %19.8 ve oleoilasyon için %20.0 esas alınmıştır (Fang vd., 1999)

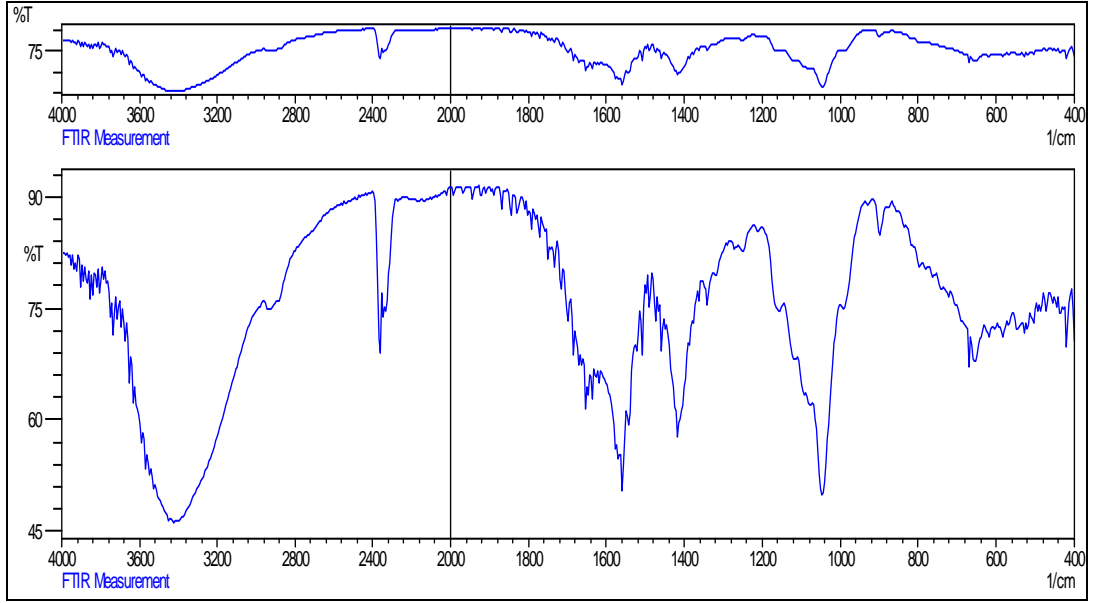
Çizelge 4.3. Modifiye edilmiş haşhaş sapı hemiselülozlarının DS değeri ve yüzde verimi

	Molar oran (hemiselüloz/ asit klorür)	Sıcaklık (°C)	Zaman (dak)	TEA (%)	Yüzde verim	DS
Bütiril klorür ile türevlenmiş örnek	1:2	75	30	28	66.28	0.68
Dekanoil klorür ile türevlenmiş örnek	1:2	75	30	28	51.25	0.61
Hekzanoil klorür ile türevlenmiş örnek	1:2	75	30	28	60.22	0.70
Lauroil klorür ile türevlenmiş örnek	1:2	75	30	28	42.89	0.44
Oktanoil klorür ile türevlenmiş örnek	1:2	75	30	28	35.15	0.023

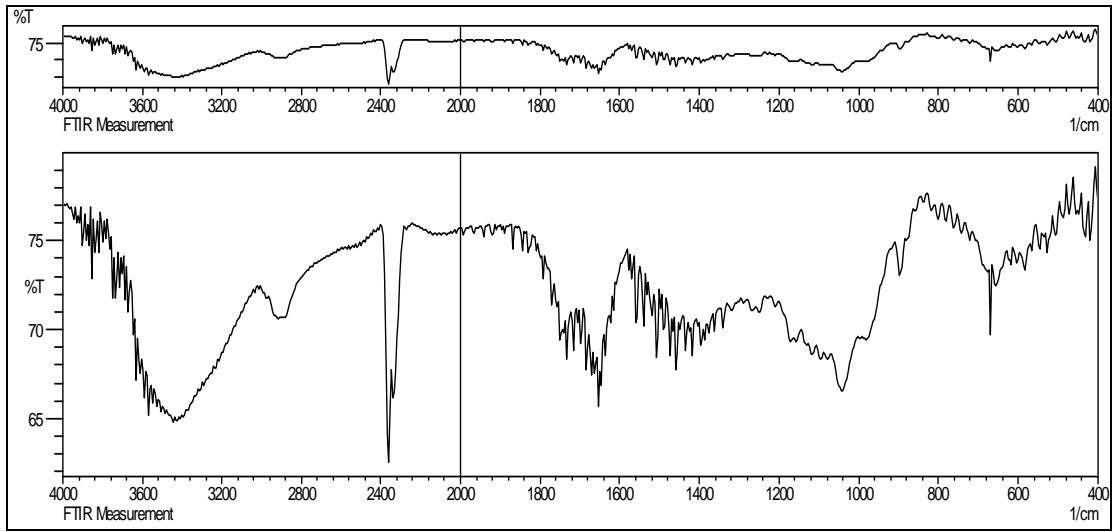
Çizelge 4.3. (devam)

Oleoil klorür ile türevlenmiş örnek	1:2	75	30	28	30.59	0.26
Palmitoil klorür ile türevlenmiş örnek	1:2	75	30	28	29.78	0.21
Propiyonil klorür ile türevlenmiş örnek	1:2	75	30	28	61.51	0.32
Stearoil klorür ile türevlenmiş örnek	1:2	75	30	28	67.01	1.18

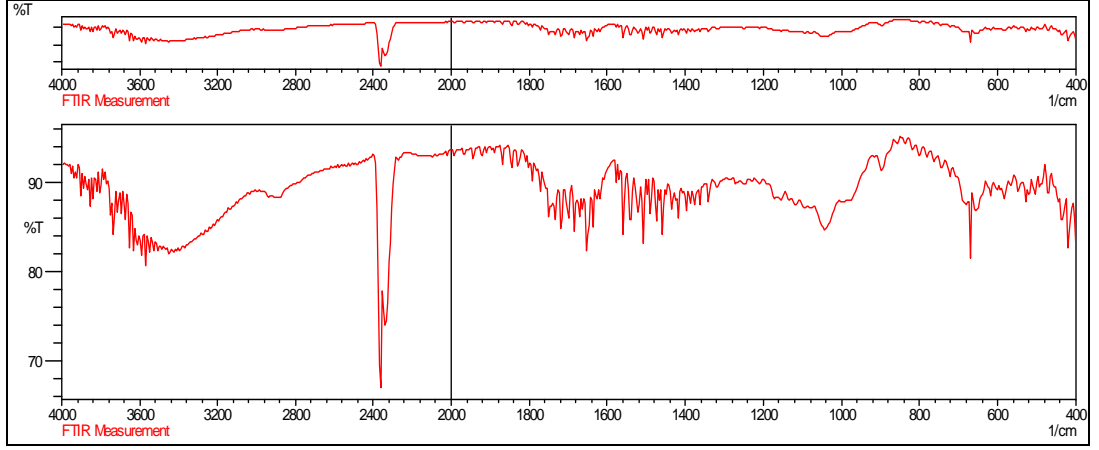
Doğal haşhaş sapı hemiselüloz ve modifiye hemiselüloz örneklerinin spektrumlarına bakıldığında, doğal hemiselülozun spektrumunda 1653, 1576, 1418, 1337, 1056 ve 897  $\text{cm}^{-1}$ 'de hemiselüloza özgü absorpsiyonlar görülmüştür (Şekil 4.1). 897  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik şeker birimleri arasındaki  $\beta$ -glukozidik bağlanmaları ifade etmiştir. Esterlenmiş haşhaş sapı hemiselüloz örneklerinin spektrumlarına bakıldığında, doğal haşhaş sapı hemiselülozuna özgü bantlarda belirli derecede azalma görülmüştür. Modifiye haşhaş sapı hemiselülozuna özgü bantlar bütiril klorür ile türevlenmiş örnek için 2923, 1793, 1734, 1473, 1380, 1252 ve 1171  $\text{cm}^{-1}$ , dekanoil klorür ile türevlenmiş örnek için 2919, 1792, 1750, 1488, 1380, 1252 ve 1172  $\text{cm}^{-1}$ , hekzanoil klorür ile türevlenmiş örnek için 2919, 1792, 1750, 1491, 1376, 1252 ve 1171  $\text{cm}^{-1}$ , lauroil klorür ile türevlenmiş örnek için 2923, 1800, 1750, 1484, 1376, 1249 ve 1172  $\text{cm}^{-1}$ , oktanoil klorür ile türevlenmiş örnek için 2923, 1800, 1750, 1488, 1376, 1249 ve 1171  $\text{cm}^{-1}$ , oleoil klorür ile türevlenmiş örnek için 2919, 1793, 1747, 1473, 1384, 1253 ve 1172  $\text{cm}^{-1}$ , palmitoil klorür ile türevlenmiş örnek için 2916, 1808, 1747, 1473, 1384, 1253 ve 1172  $\text{cm}^{-1}$ , propiyonil klorür ile türevlenmiş örnek için 2919, 1801, 1735, 1473, 1384, 1253 ve 1172  $\text{cm}^{-1}$ , stearoil klorür ile türevlenmiş örnek için 2916, 1801, 1750, 1473, 1376, 1253 ve 1175  $\text{cm}^{-1}$  olarak bulunmuştur (Şekil 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6, 4.7, 4.8, 4.9, 4.10). 1800  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki bant açıl klorür karbonil absorpsiyonunu, 1750  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki bant ester karbonil absorpsiyonu temsil etmiştir. Bu iki bantın görülmesi türevlenme reaksiyonunun gerçekleştiğini kanıtlamıştır. 1480, 1380 ve 1172  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki bantlar sırasıyla  $\text{CH}_2$ , C-H ve C-C bağlarının bantlarına ait olduğu bulunmuştur. Modifiye haşhaş sapı hemiselülozu için metil ve metilen C-H bağları için 2919  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki bantlar olarak belirlenmiştir.



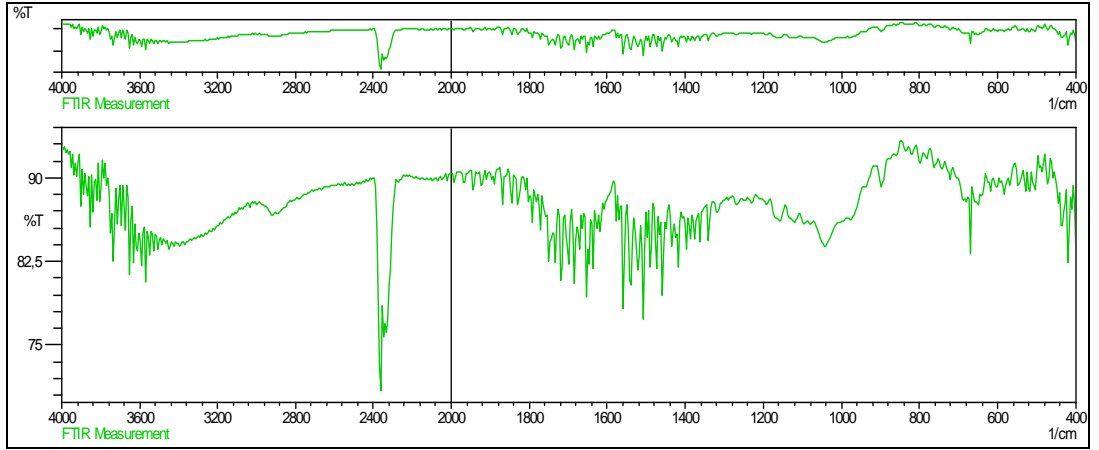
Şekil 4.1. Haşhaş sapı hemiselülozlarının FT-IR spektrumu



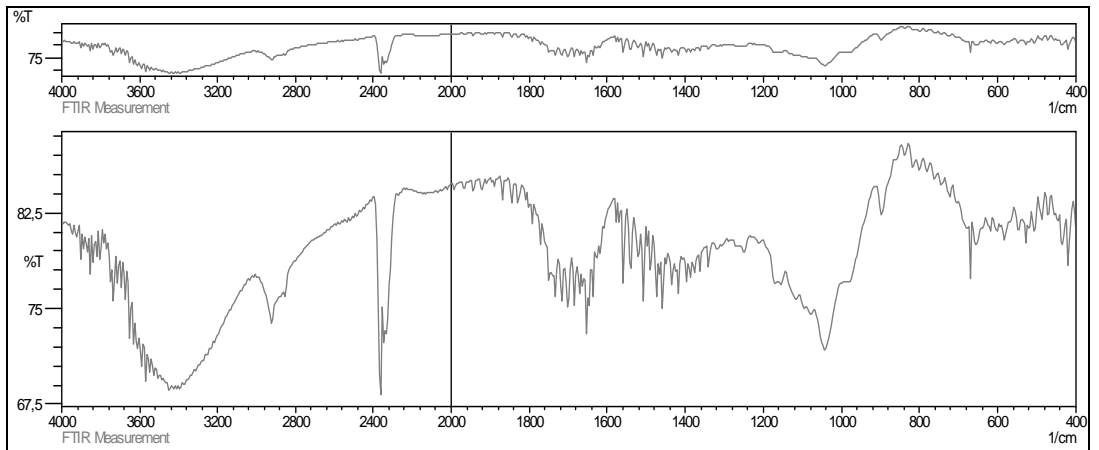
Şekil 4.2. Bütiril klorür ile modifiye edilmiş haşhaş sapı hemiselülozunun FT-IR spektrumu



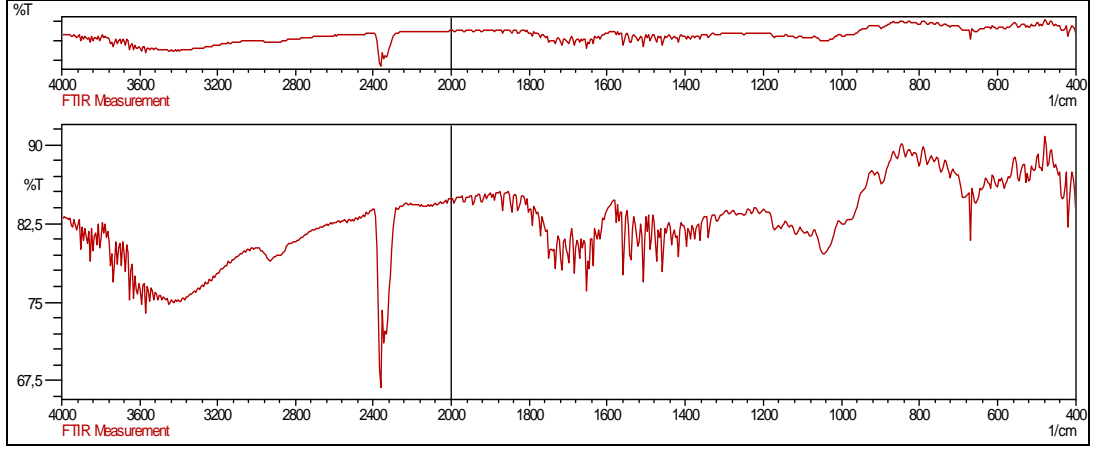
Şekil 4.3. Dekanoil klorür ile modifiye edilmiş haşhaş sapı hemiselülozünün FT-IR spektrumu



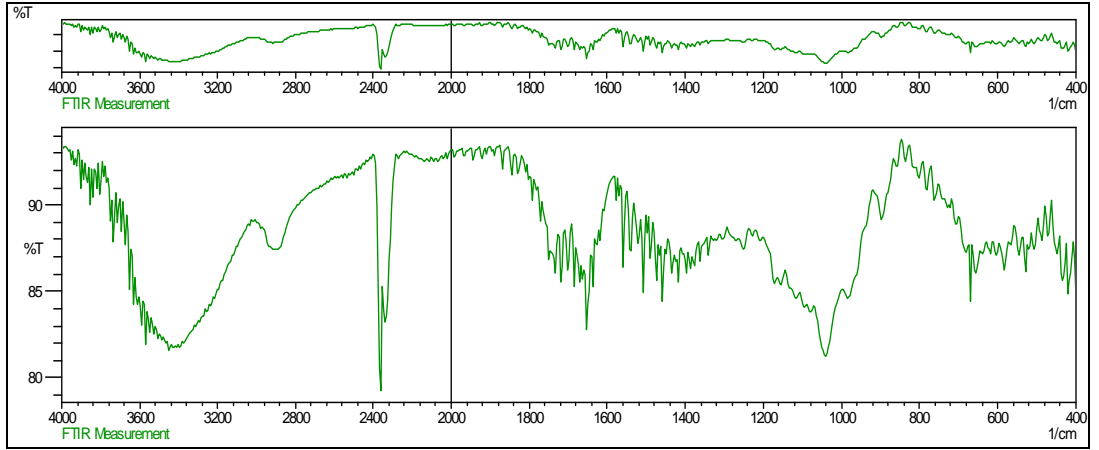
Şekil 4.4. Hekzanoil klorür ile modifiye edilmiş haşhaş sapı hemiselülozünün FT-IR spektrumu



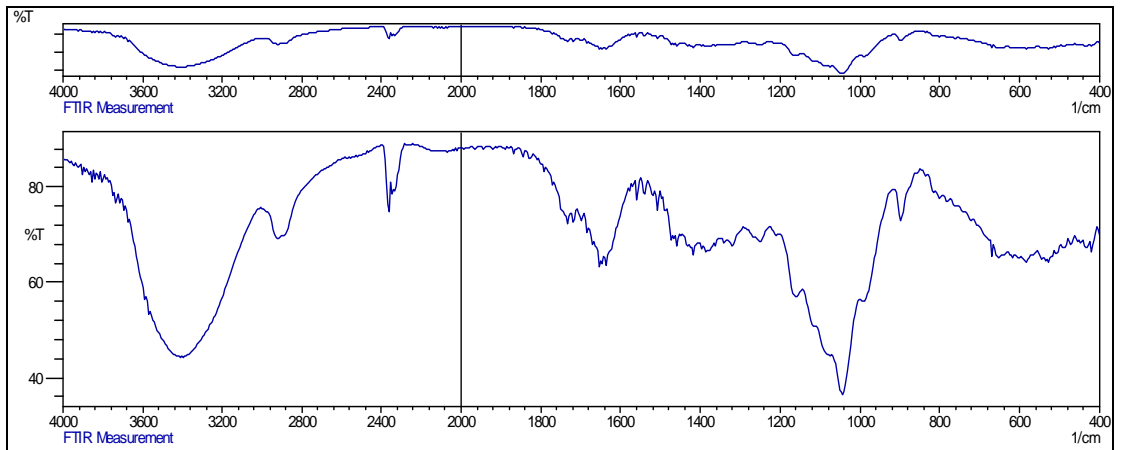
Şekil 4.5. Lauroil klorür ile modifiye edilmiş haşhaş sapı hemiselülozünün FT-IR spektrumu



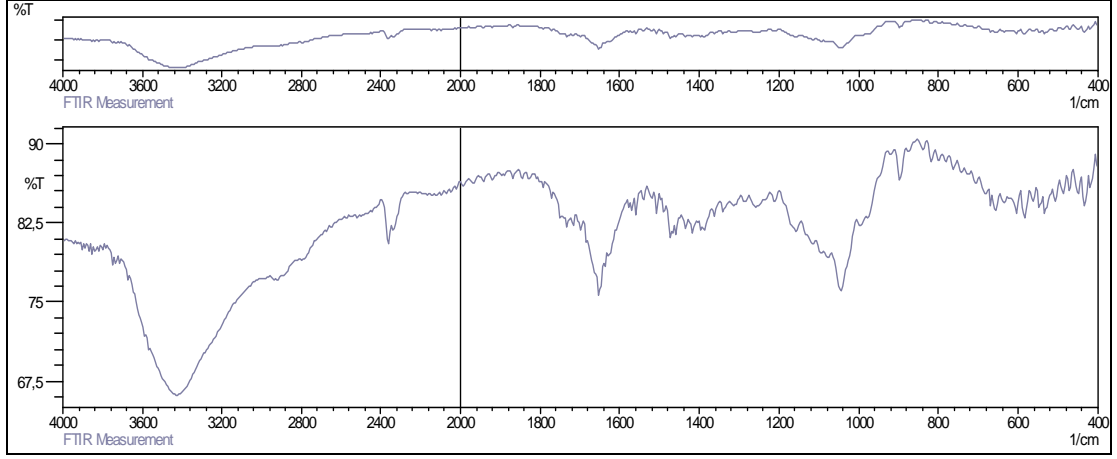
Şekil 4.6. Oktanoil klorür ile modifiye edilmiş haşhaş sapı hemiselülozunun FT-IR spektrumu



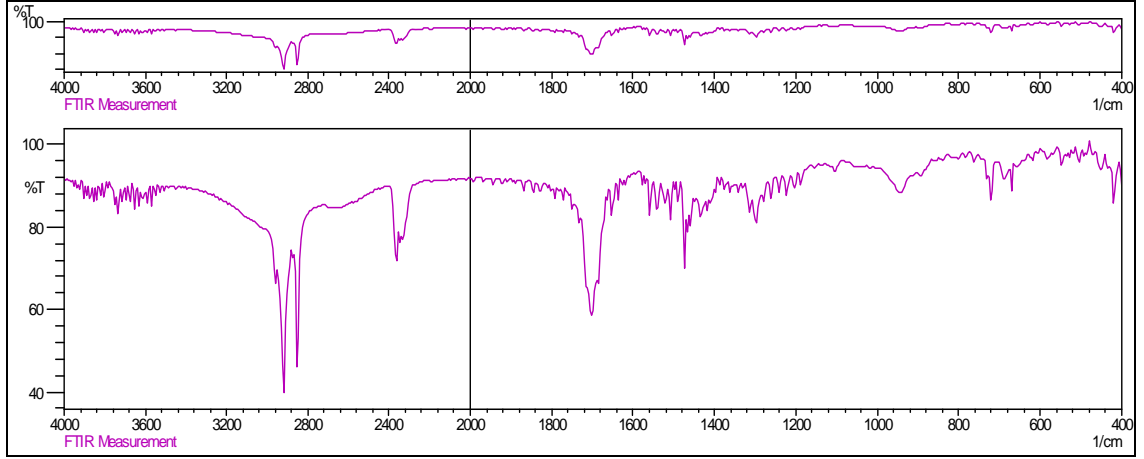
Şekil 4.7. Oleoil klorür ile modifiye edilmiş haşhaş sapı hemiselülozunun FT-IR spektrumu



Şekil 4.8. Palmitoil klorür ile modifiye edilmiş haşhaş sapı hemiselülozunun FT-IR spektrumu



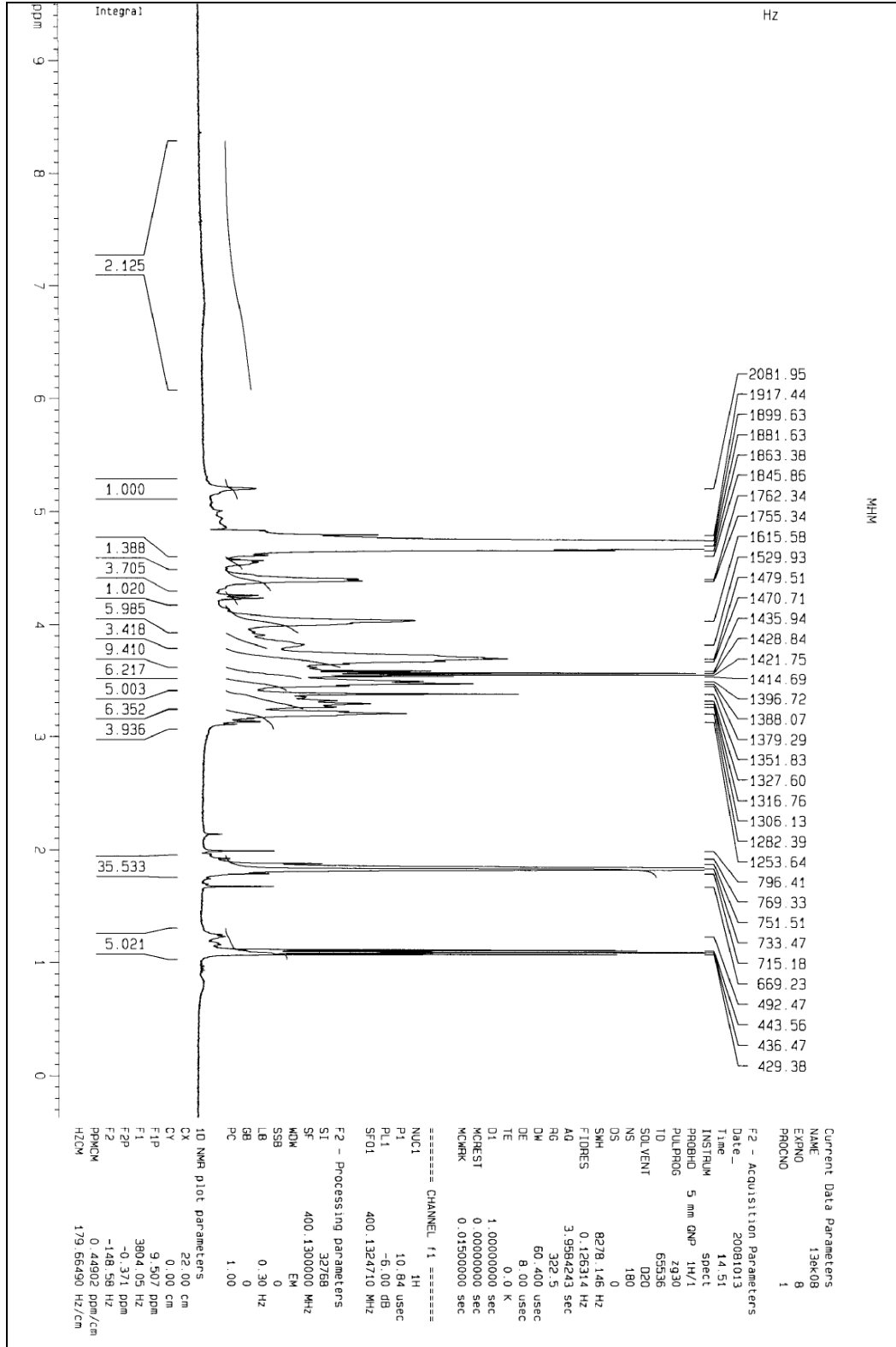
Şekil 4.9. Propiyonil klorür ile modifiye edilmiş haşhaş sapı hemiselülozünün FT-IR spektrumu



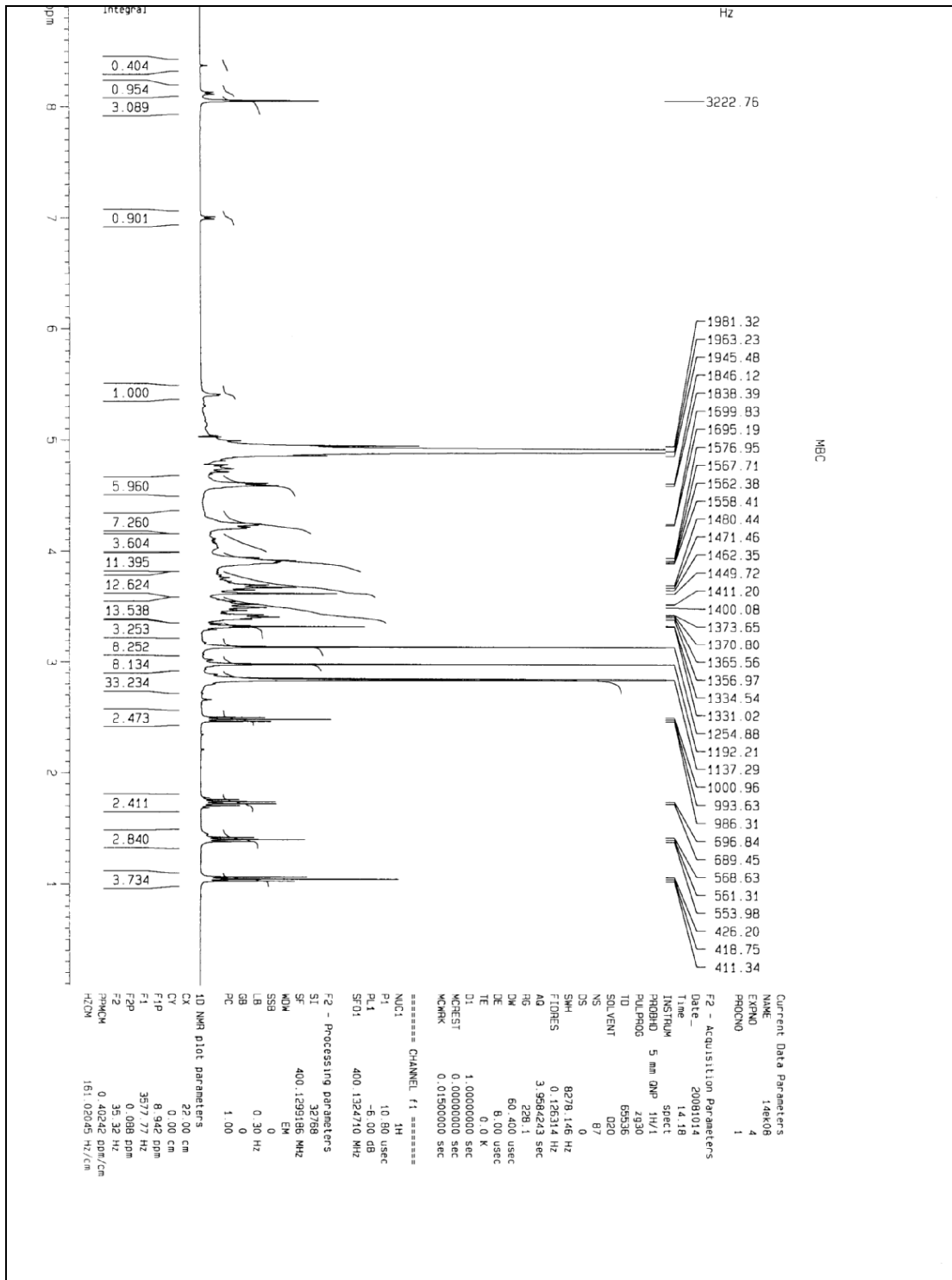
Şekil 4.10. Stearoil klorür ile modifiye edilmiş haşhaş sapı hemiselülozünün FT-IR spektrumu

Haşhaş sapının doğal hemiselülozünün ve modifiye hemiselülozünün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarına bakıldığında, doğal hemiselülozün spektrumunda 4.6-4.8 ppm'de anhidrosiloz biriminin ekvatorial protonlarının piklerini göstermiştir. Doğal haşhaş sapı hemiselülozunda anhidrosiloz birimlerinin diğer protonları 3.1-4.5 ppm'de saptanmıştır. 1.9 ppm'deki pik 4-O-metilglukuronik asit grubuna ( $\text{CH-COOH}$ ) komşu karbondaki protonlardan kaynaklanmıştır (Şekil 4.11). Türevlenmiş haşhaş sapı hemiselülozünün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarına bakıldığında anhidrosiloz birimlerindeki ekvatorial protonlara ve diğer protonlara ait pikler sırasıyla bütiril klorür ile türevlenmiş örnek için 4.8-5.0 ve 3.3-5.6 ppm, dekanoil klorür ile

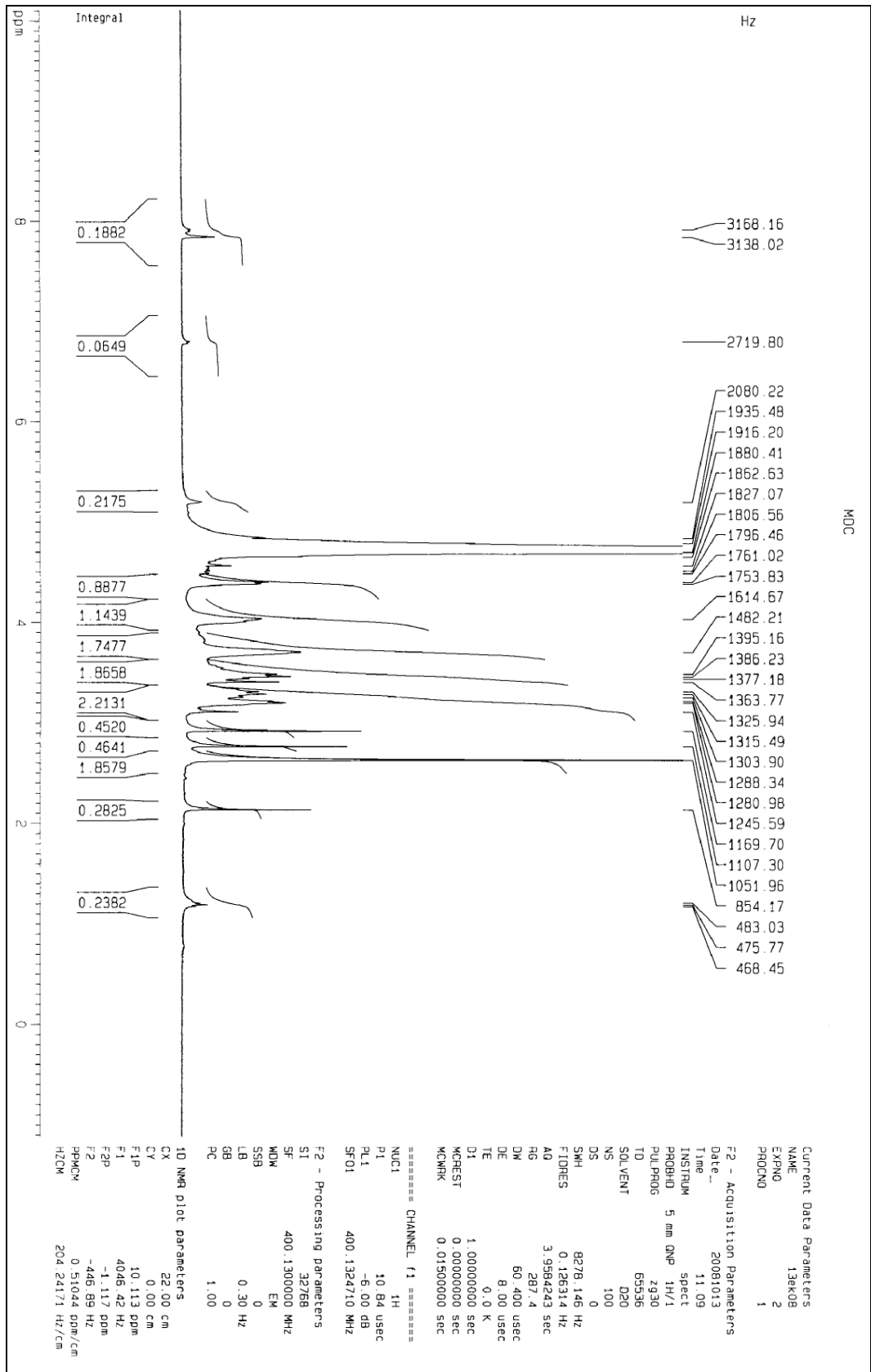
türevlenmiş örnek için 4.6-5.0 ve 3.1-4.4 ppm, hekzanoil klorür ile türevlenmiş örnek için 4.9-5.1 ve 3.2-4.6 ppm, lauroil klorür ile türevlenmiş örnek için 4.9-5.1 ve 3.3-4.6 ppm, oktanoil klorür ile türevlenmiş örnek için 4.6-4.8 ve 3.1-4.5 ppm, oleoil klorür ile türevlenmiş örnek için 4.8-5.0 ve 3.3-4.6 ppm, palmitoil klorür ile türevlenmiş örnek için 4.7-4.9 ve 3.1-4.5 ppm, propiyonil klorür ile türevlenmiş örnek için 4.8-5.0 ve 3.3-4.6 ppm, stearoil klorür ile türevlenmiş örnek için 4.6-4.9 ve 3.1-4.5 ppm olarak saptanmıştır. Bütiril klorür ile türevlenmiş örnek için 2.8, 3.0 ve 3.1 ppm'deki, dekanoil klorür ile türevlenmiş örnek için 2.6, 2.8 ve 3.0 ppm'deki, hekzanoil klorür ile türevlenmiş örnek için 2.9, 3.0 ve 3.1 ppm'deki, lauroil klorür ile türevlenmiş örnek için 2.8, 3.0 ve 3.1 ppm'deki, oktanoil klorür ile türevlenmiş örnek için 2.6, 2.8 ve 2.9 ppm'deki, oleoil klorür ile türevlenmiş örnek için 2.9, 3.0 ve 3.1 ppm'deki, palmitoil klorür ile türevlenmiş örnek için 2.6, 2.7 ve 2.9 ppm'deki, propiyonil klorür ile türevlenmiş örnek için 2.8, 3.0 ve 3.1 ppm'deki, stearoil klorür ile türevlenmiş örnek için 2.7, 2.8 ve 2.9 ppm'deki yeni oluşan pikler türevlenmiş hemiselülozun ester grubu ve karboksil grubunu bağlayan metilen protonundan kaynaklandığı saptanmıştır (Şekil 4.12, 4.13, 4.14, 4.15, 4.16, 4.17, 4.18, 4.19, 4.20).



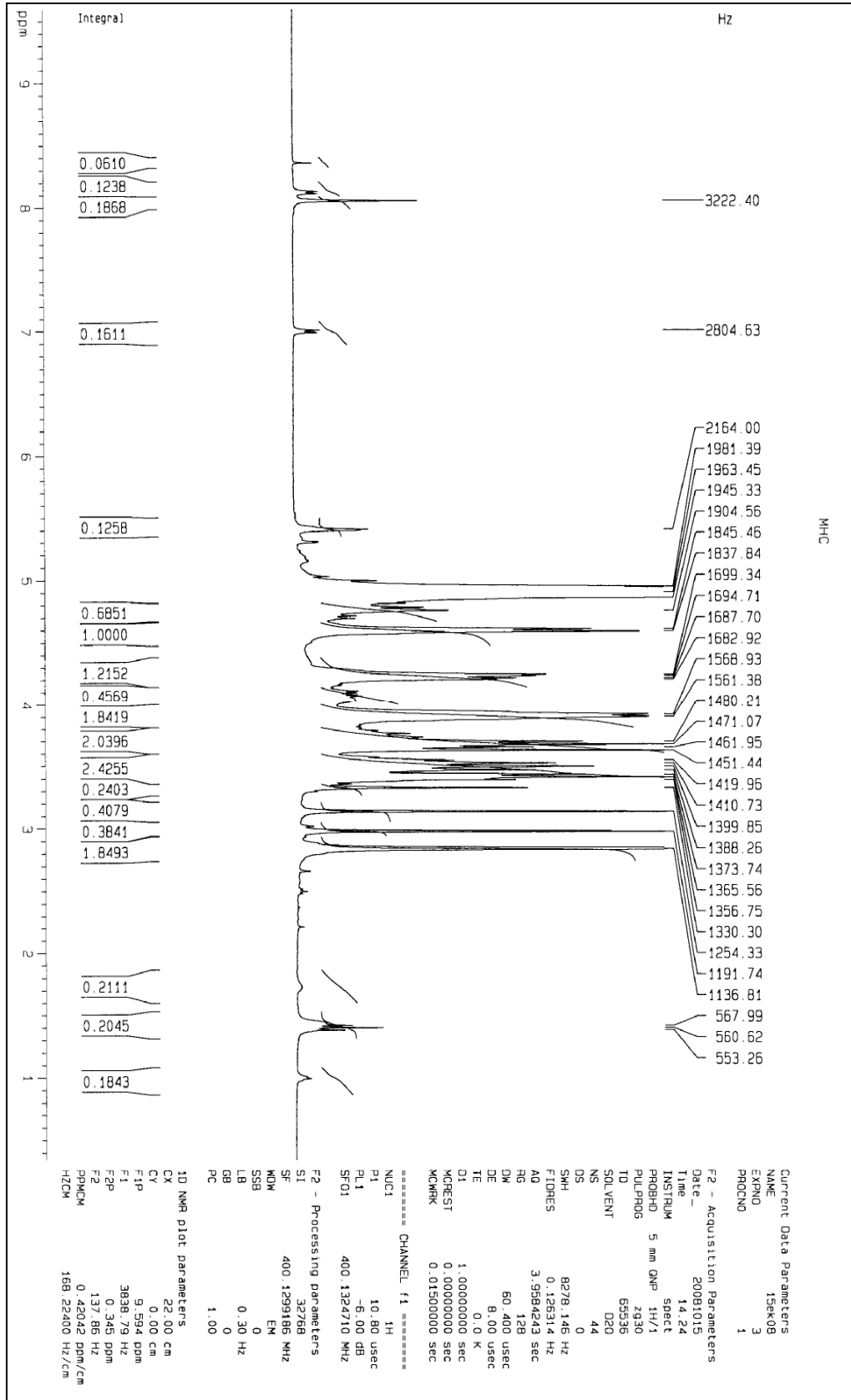
Şekil 4.11. Doğal haşhaş sapı hemiselülozlarının <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



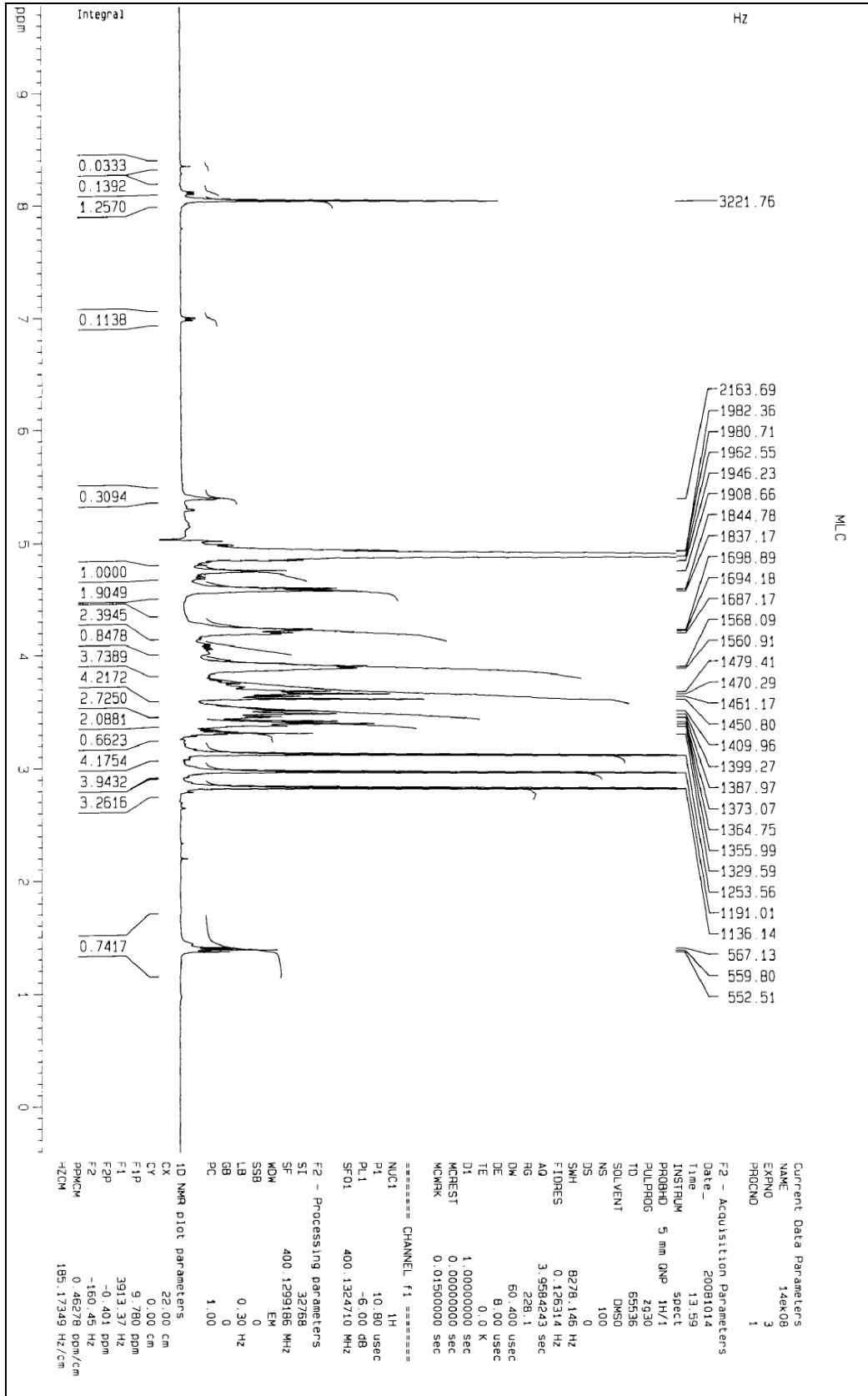
Şekil 4.12. Bütiril klorür ile modifiye edilmiş hemiselülozun <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



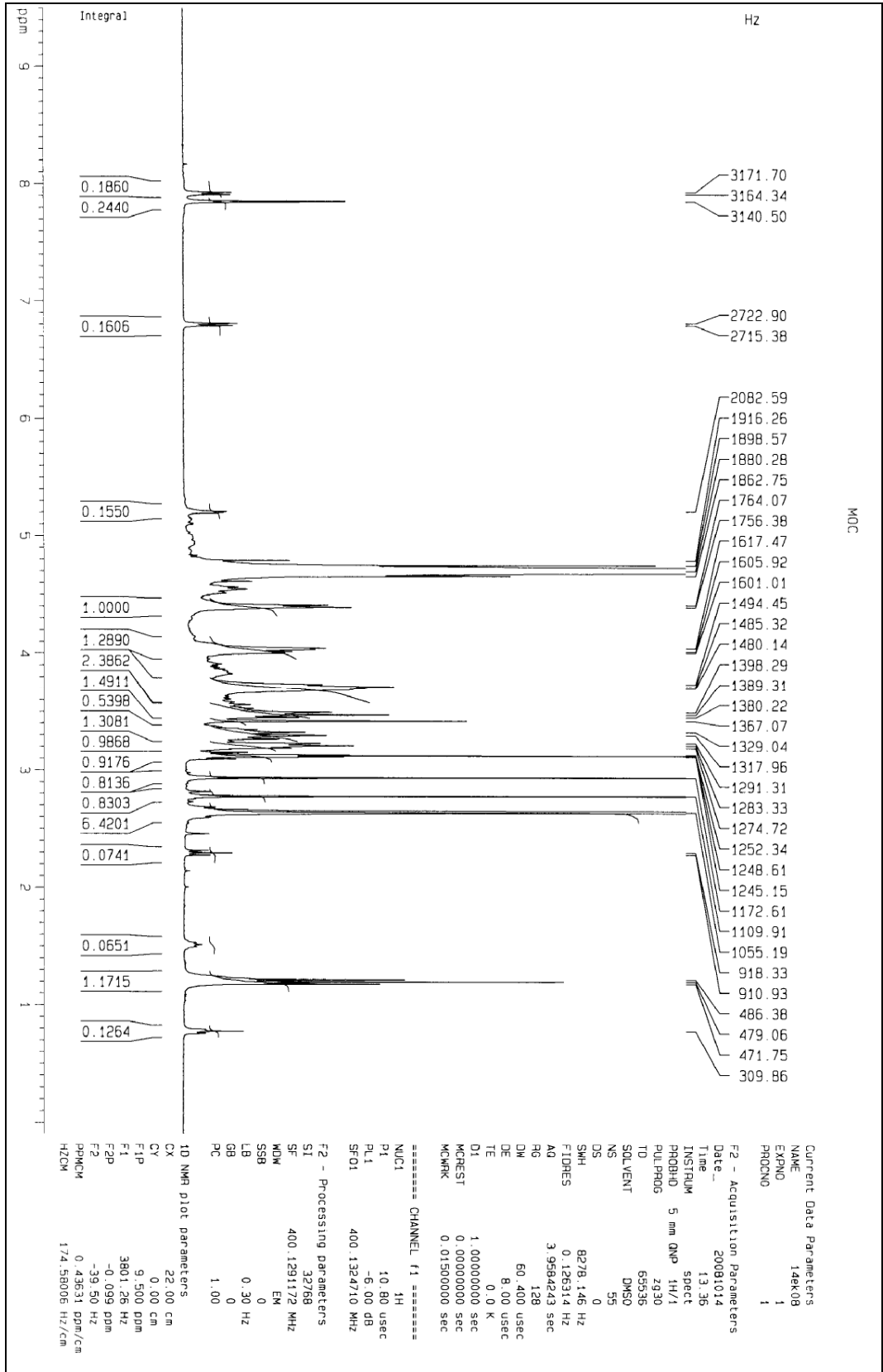
Şekil 4.13. Dekanoil klorür ile modifiye edilmiş hemiselülozün  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu



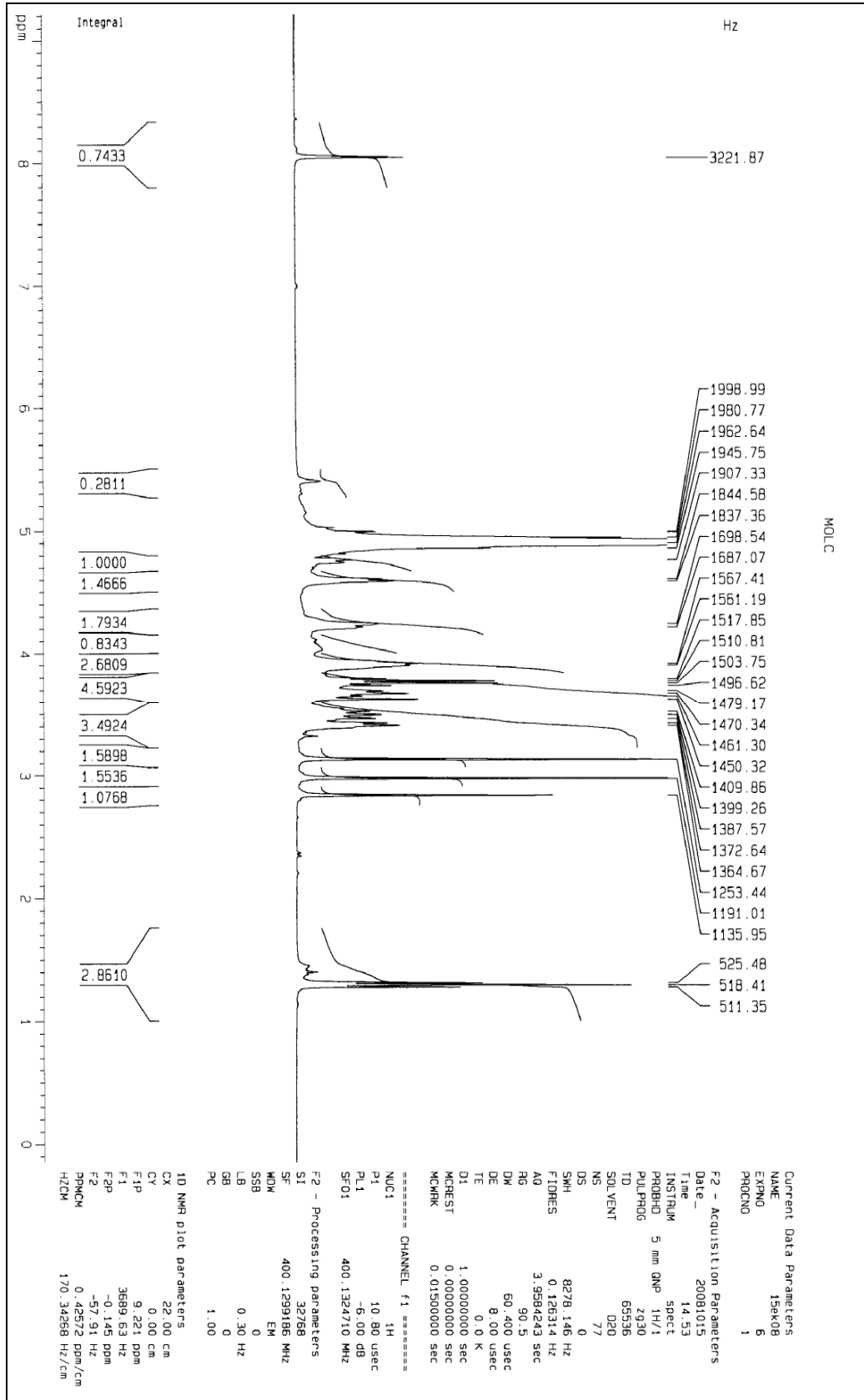
Şekil 4.14. Hekzanoil klorür ile modifiye edilmiş hemiselülozün  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu



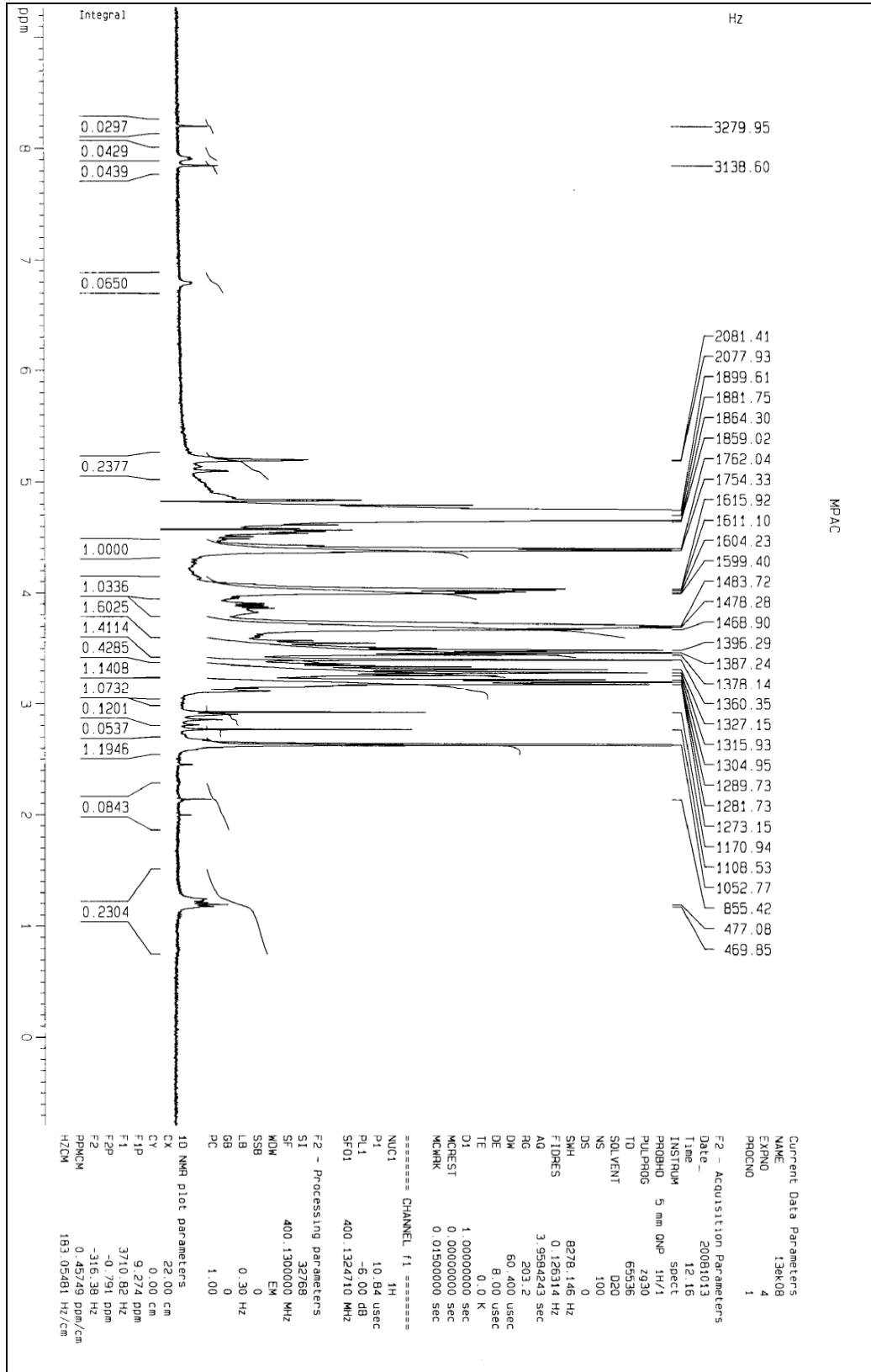
Şekil 4.15. Lauroil klorür ile modifiye edilmiş hemiselülozun <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



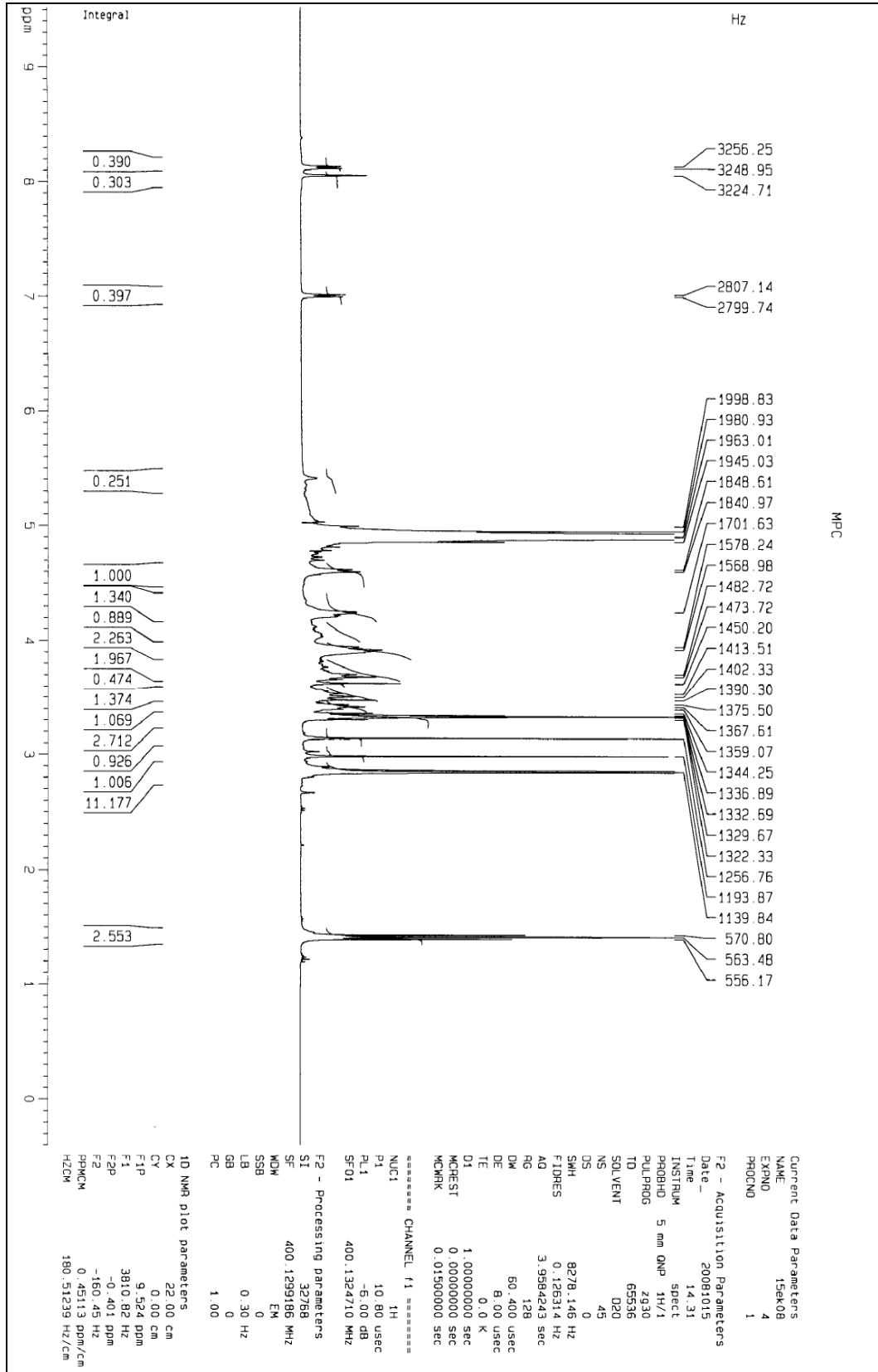
Şekil 4.16. Oktanoil klorür ile modifiye edilmiş hemiselülozün <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



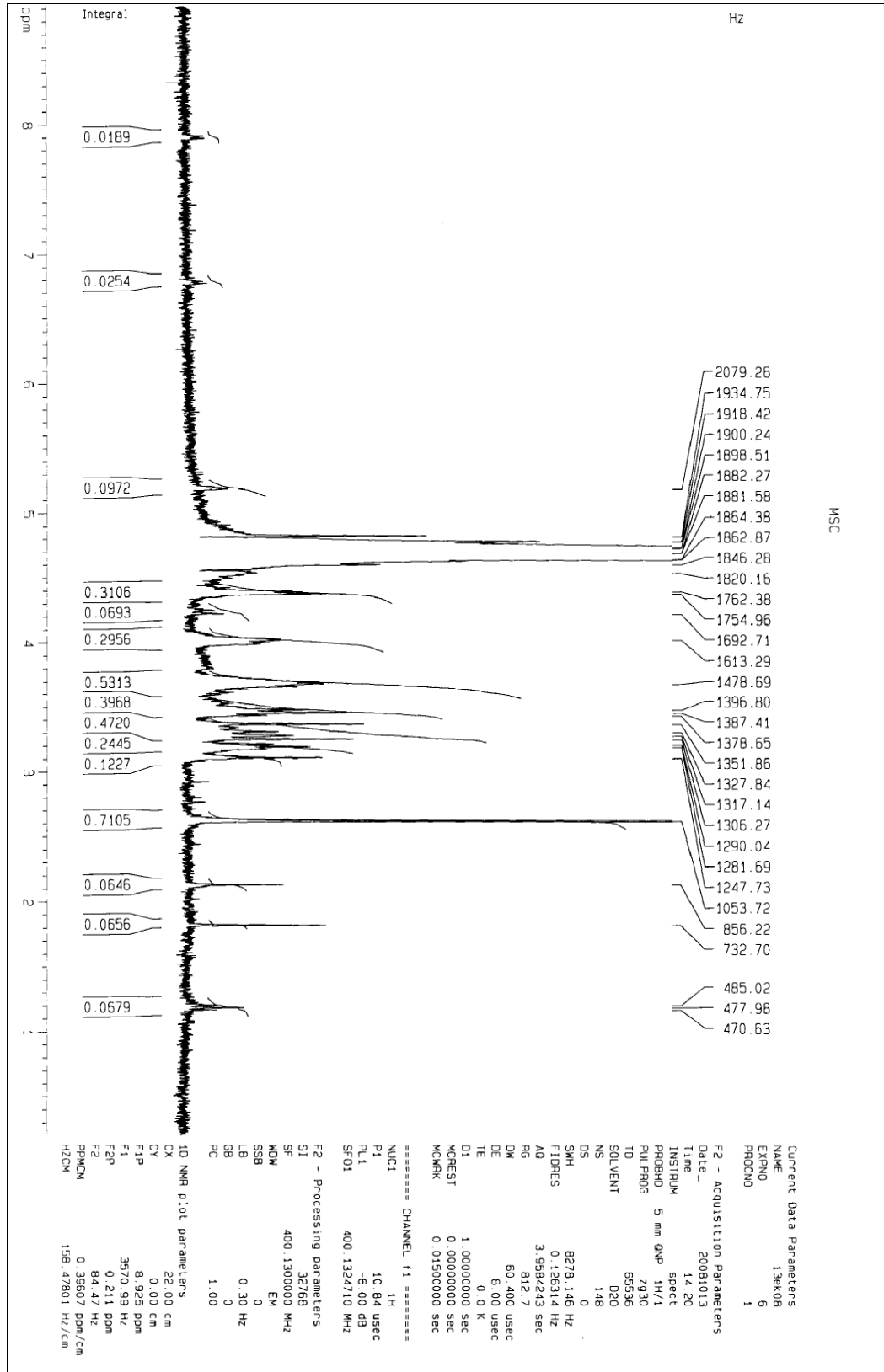
Şekil 4.17. Oleoil klorür ile modifiye edilmiş hemiselülozün  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu



Şekil 4.18. Palmitoil klorür ile modifiye edilmiş hemisülfözün <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

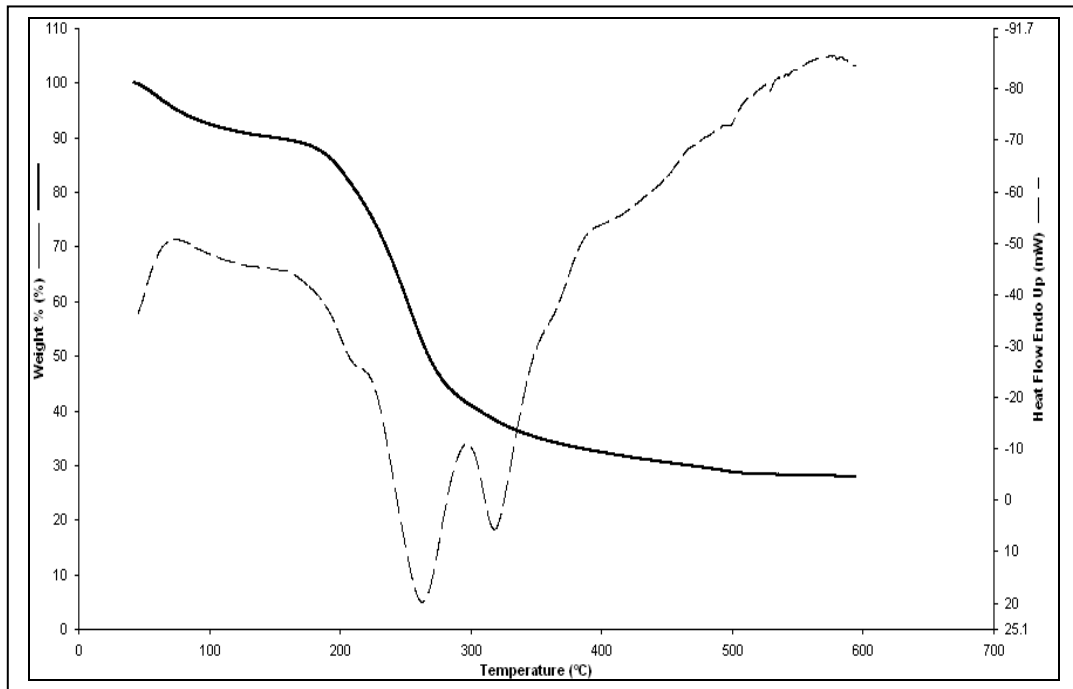


Şekil 4.19. Propiyonil klorür ile modifiye edilmiş hemiselülozün <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



Şekil 4.20. Stearoil klorür ile modifiye edilmiş hemiselülozun <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

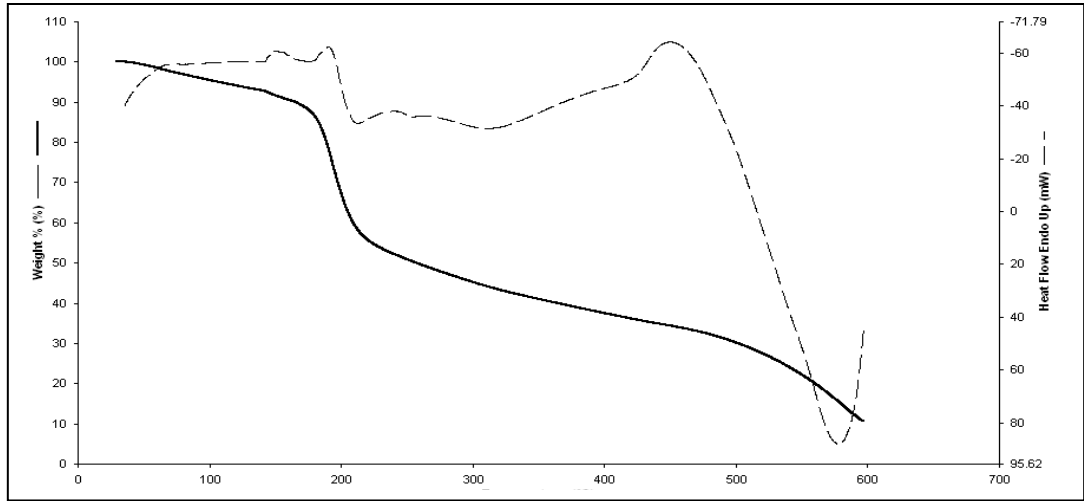
Doğal ve modifiye haşhaş sapı hemiselülozların termogravimetrik analiz diyagramları incelendiğinde birçoğunun benzer basamaklar üzerinden bozulduğu görülmüştür. Doğal hemiselülozun termogramına bakıldığında iki basamakta bozunma meydana gelmiştir ve 207 °C sıcaklığa kadar bozunmaya direnç gösterdiği görülmüştür. 207 °C sıcaklıkta doğal hemiselülozdaki absorbe olmuş sudan kaynaklanan % 12 kütle kaybına uğradığı görülmüştür. 287 °C sıcaklıkta %63'ü bozunmaya uğramıştır. 459 °C sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda fazla kütle kaybına uğramadığı dikkat çekmiştir. Maksimum bozunma sıcaklığı 253 °C'da tespit edilmiştir. Doğal hemiselülozlardaki ilk basamaktaki bozunmanın, ana molekül zincirini oluşturan ksiloz birimlerine bağlı yan grupların ayrışmasından kaynaklandığı, ikinci adımda gerçekleşen bozunmada ise ana zincir ksiloz birimleri arasındaki  $\beta$ -1-4 glukozidik bağların parçalanmasından oluştuğu düşünülmektedir. Doğal hemiselülozlar 600 °C civarında %28'i bozunmadan kalmıştır. Doğal haşhaş sapı hemiselüloz 73 °C'da küçük ve 296 °C'da dikkate değer iki ekzotermik pik vermiştir (Şekil 4.21).



Şekil 4.21. Doğal haşhaş sapı hemiselülozlarının termogravimetrik diyagramı.

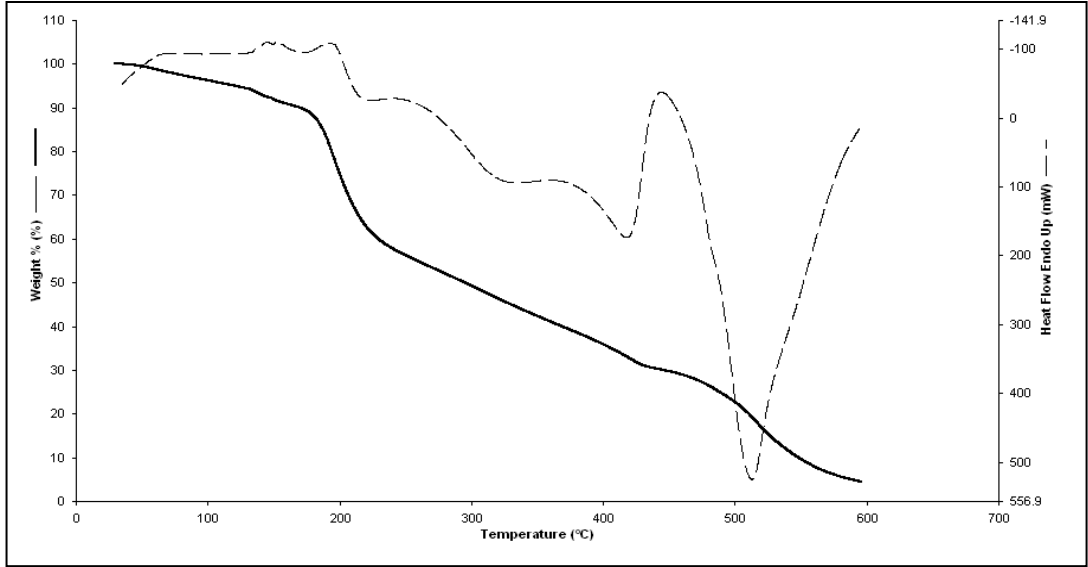
Bütiril klorür ile türevlenmiş haşhaş sapı hemiselülozu 181 °C'a kadar bozunmaya karşı direnç göstermiştir ve bu sıcaklığa kadar %10'u bozunmaya uğramıştır. Bu

kütle kaybı modifiye hemiselülozün yapısındaki nemden kaynaklanmaktadır. 215 °C'da %46 kütle kaybına uğramıştır. 518 °C sıcaklıkta ise %69'unun bozunduğu belirlenmiştir. Bütiril klorür ile türevlenmiş haşhaş sapı hemiselülozünün termogravimetrik bozunması iki basamakta meydana gelmiştir. Birinci basamakta gerçekleşen bozunma ana molekül zincirini oluşturan ksiloz birimlerine bağlı yan gruplar ve türevlenme ile oluşan açıl gruplarının ayrışmasından, ikinci basamakta gerçekleşen bozunma ise polimerik yapının monomerlerine ayrışmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bütiril klorür ile türevlenmiş haşhaş sapı hemiselülozu 600 °C'da %90'ı bozunmaya uğramıştır. 155 °C ve 200 °C'da iki küçük ekzotermik pik ve 450 °C'da ise büyük ekzotermik bir pik vermiştir. 500 °C sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda bozunmaya hızlı bir şekilde devam ettiği görülmüştür (Şekil 4.22).



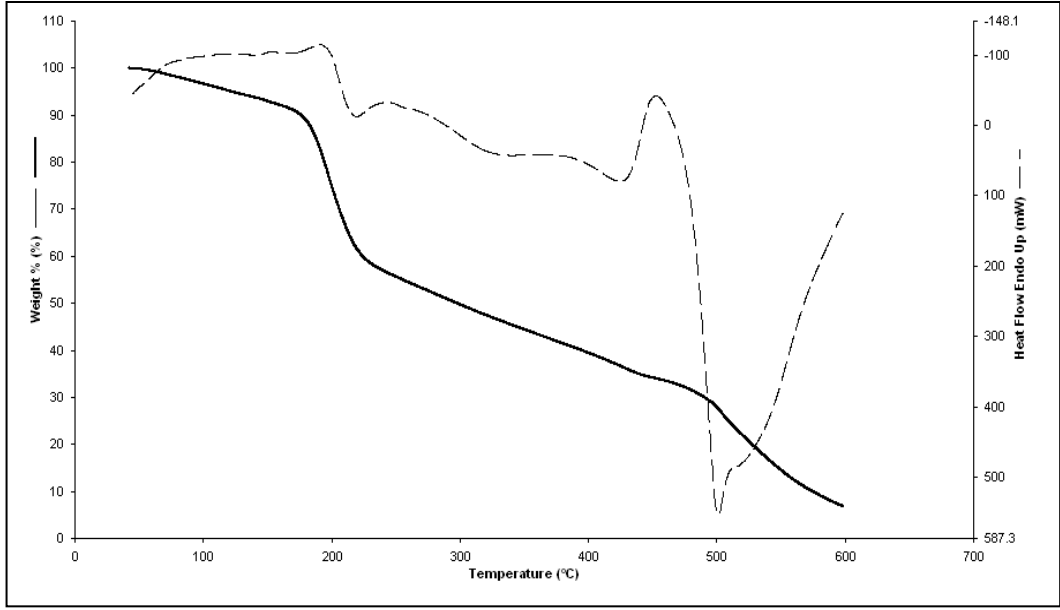
Şekil 4.22. Bütiril klorür ile modifiye edilmiş haşhaş sapı hemiselülozünün termogravimetrik diyagramı.

Dekanoil klorür ile esterlenmiş örnek iki adımda gerçekleşen bir bozunma sergilemiştir ve başlangıç bozunma sıcaklığı 185 °C olduğu belirlenmiştir. 185 °C ve 218 °C sıcaklıklar için kütle kaybı sırasıyla %10 ve %40 civarında olarak saptanmıştır. 600 °C civarında %96'sının bozunduğu görülmüştür. 152 °C ve 190 °C'da görülebilir iki ekzotermik pik 457 °C'da belirgin ekzotermik pik görülmüştür (Şekil 4.23).



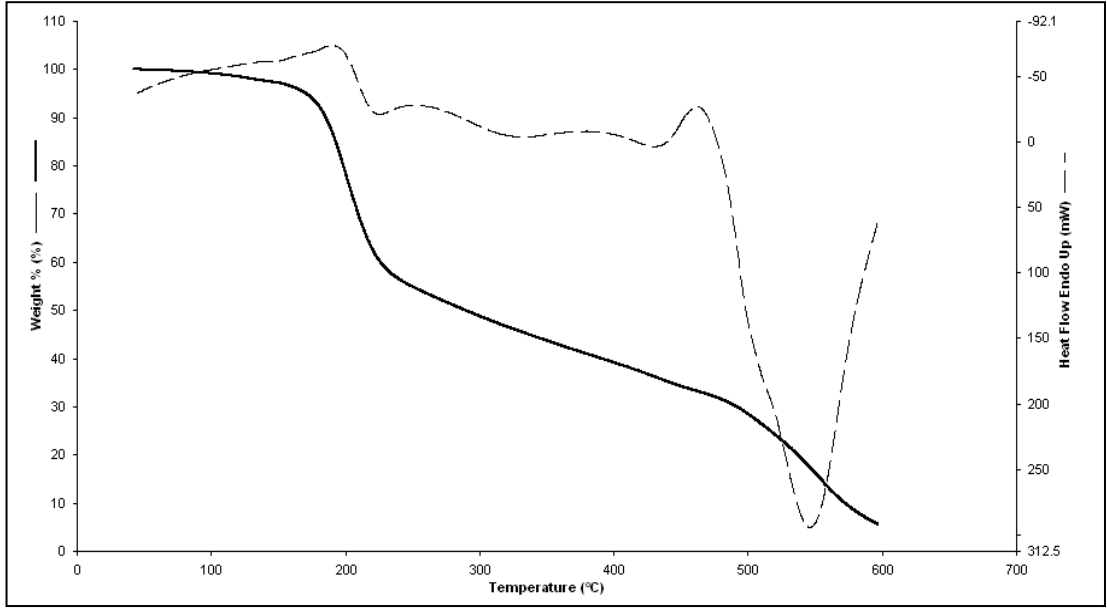
Şekil 4.23. Dekanoil klorür ile modifiye edilmiş haşhaş sapı hemiselülozunun termogravimetrik diyagramı.

Hekzanoil klorür ile modifiye edilmiş haşhaş sapı hemiselülozunun termogravimetrik diyagramı incelendiğinde 185 °C sıcaklığa kadar görülen %9 civarındaki kütle kaybı yapıdaki nemden kaynaklanmaktadır ve iki basamakta bozunma gerçekleştiği görülmüştür. 219 °C civarında hekzanoil klorür ile modifiye edilmiş haşhaş sapı hemiselülozunun %40'ının, 490 °C'da ise %68'inin bozunduğu belirlenmiştir. 209 °C ve 250 °C'da görülebilir iki ekzotermik pik 464 °C'da belirgin ekzotermik pik görülmüştür (Şekil 4.24).



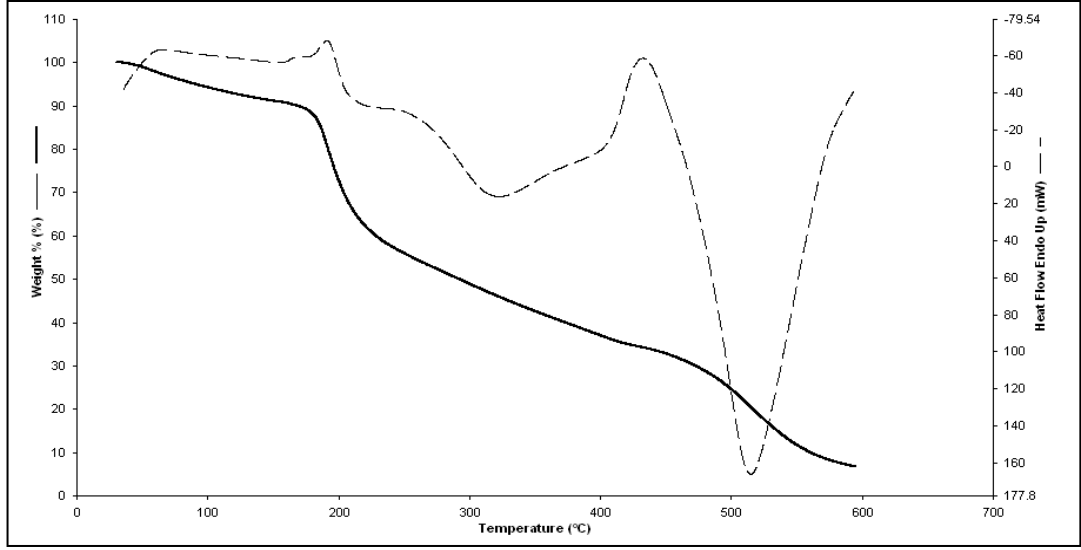
Şekil 4.24. Hekzanoil klorür ile modifiye edilmiş haşhaş sapı hemiselülozunun termogravimetrik diyagramı.

Lauroil klorür ile esterlenmiş örnek için iki basamakta meydana gelen bir bozunma tespit edilmiştir. 181 °C ve 225 °C sıcaklıklarında sırasıyla %3 ve %43 kütle kaybına uğradığı saptanmıştır. 504 °C’da %70 kütle kaybı saptanmıştır. Lauroil klorür ile modifiye edilmiş haşhaş sapı hemiselülozunun maksimum bozunma sıcaklığı 202 °C olarak tespit edilmiştir. Lauroil klorür ile esterlenmiş örneğin 600 °C civarında %6’sının bozunmadığı görülmüştür. 195 °C ve 464 °C’da belirgin iki ekzotermik pik verdiği görülmüştür (Şekil 4.25).



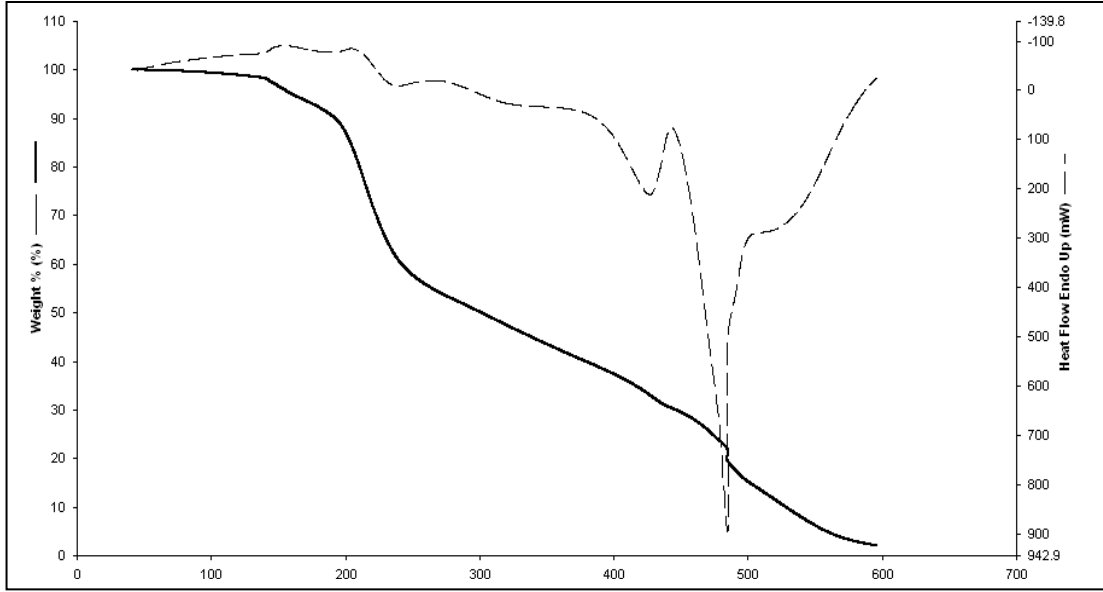
Şekil 4.25. Lauroil klorür ile modifiye edilmiş haşhaş sapı hemiselülozunun termogravimetrik diyagramı.

Oktanoil klorür ile türevlenmiş haşhaş sapı hemiselülozu iki basamakta bozunma sergilemiştir. 185 °C'a kadar bozunmaya karşı direnç göstermiştir ve bu sıcaklığa kadar %19 civarında kütle kaybına uğramıştır. 223 °C civarında %42'sinin kütle kaybına uğradığı ve 481 °C sıcaklıkta ise %68'inin bozunduğu belirlenmiştir. Oktanoil klorür ile türevlenmiş haşhaş sapı hemiselülozunun 600 °C için bozunmadan kalan kısmı %7 civarında olduğu tespit edilmiştir. 64 °C ve 200 °C'da iki küçük ekzotermik pik ve 436 °C'da ise büyük ekzotermik bir pik vermiştir (Şekil 4.26).



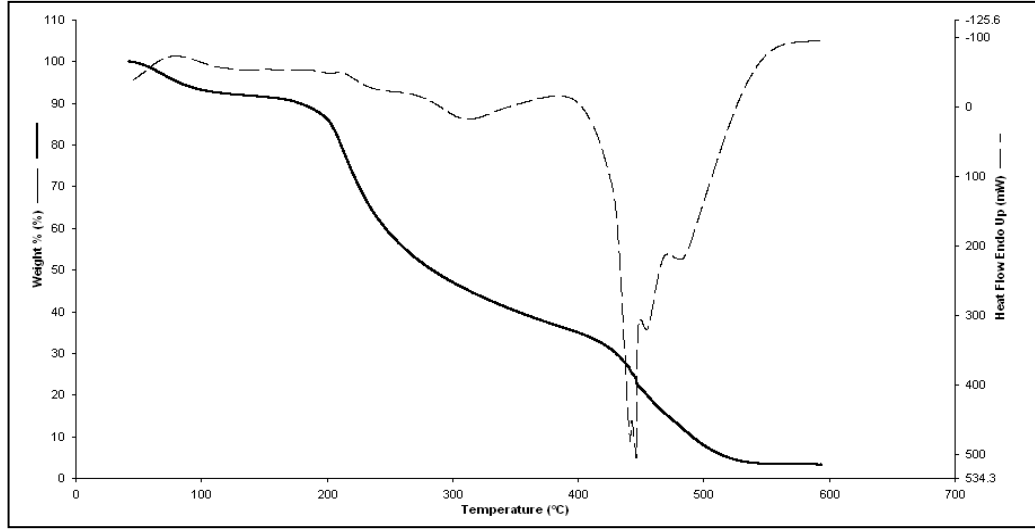
Şekil 4.26. Oktanoil klorür ile modifiye edilmiş haşhaş sapı hemiselülozunun termogravimetrik diyagramı.

Oleoil klorür ile esterlenmiş ürünün termal bozunması iki basamakta gerçekleşmiştir. 199 °C'a kadar %9 kütle kaybına uğramıştır ve bu sıcaklığa kadar kararlılık göstermiştir. 240 °C ve 488 °C için kütle kaybı sırasıyla %42 ve %78 olarak saptanmıştır. Maksimum bozunma sıcaklığı 213 °C olarak saptanmıştır. Oleoil klorür ile türevlenmiş haşhaş sapı hemiselülozunun 600 °C civarında %98'inin bozunmaya uğradığı tespit edilmiştir. 161 °C ve 241 °C için iki küçük ekzotermik pik ve 445 °C için belirgin ekzotermik bir pik görülmüştür (Şekil 4.27).



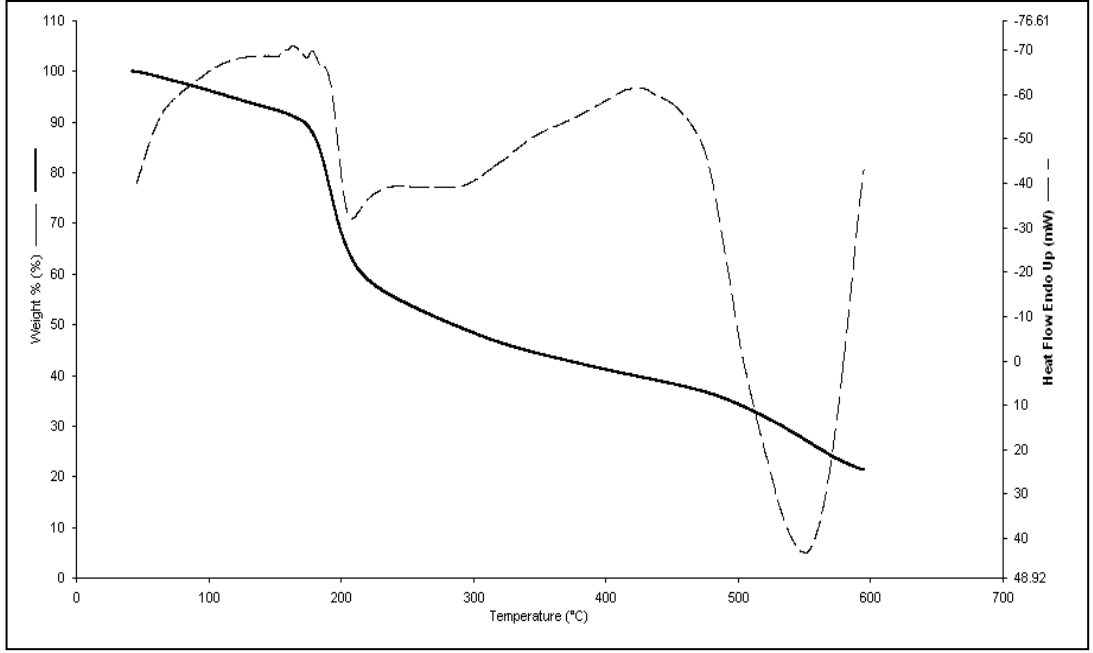
Şekil 4.27. Oleoil klorür ile modifiye edilmiş haşhaş sapı hemiselülozunun termogravimetrik diyagramı.

Palmitoil klorür ile türevlenmiş örneğin termogravimetrik diyagramı incelendiğinde bozunmasının iki basamakta olduğu görülmektedir. Birinci bozunma basamağında türevlenmiş örneğe bağlı yan gruplar ve türevlenme ile oluşan açıl gruplarının ayrışmasından, ikinci bozunma basamağında ise ksiloz birimleri arasındaki  $\beta$ -1-4 glukozidik bağların parçalanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 202 °C ve 430 °C için sırasıyla %10 ve %66'sının bozunmaya uğradığı görülmüştür. 82 °C ve 218 °C sıcaklıklarda iki küçük ekzotermik pik ve 391 °C sıcaklıkta büyük ekzotermik bir pik görülmüştür (Şekil 4.28).



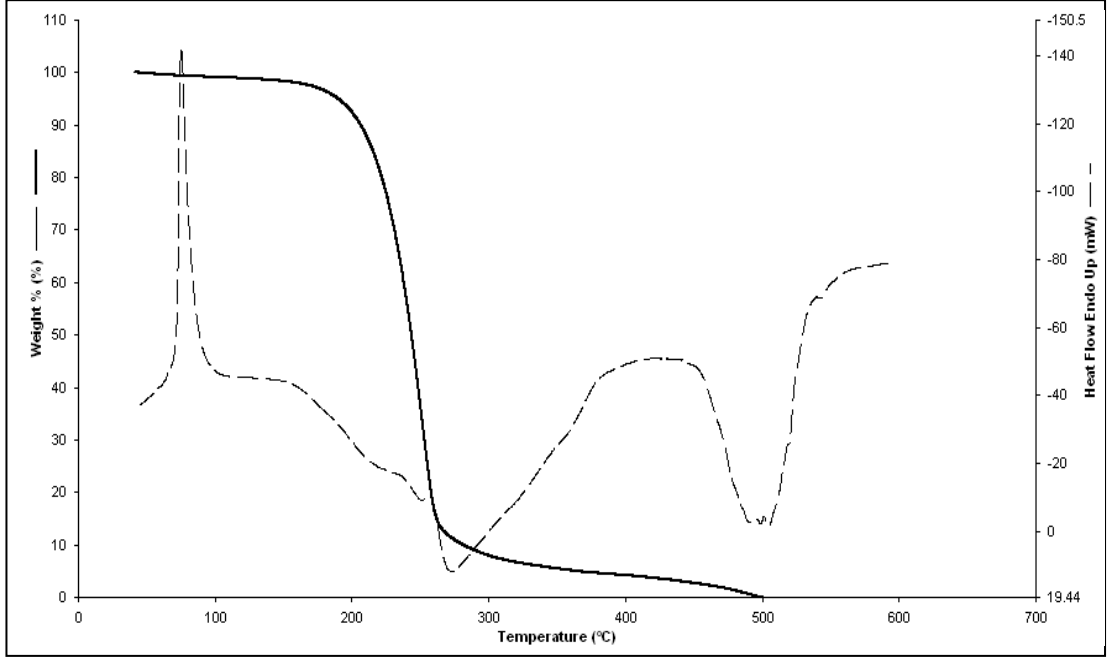
Şekil 4.28. Palmitoil klorür ile modifiye edilmiş haşhaş sapı hemiselülozunun termogravimetrik diyagramı.

Propiyonil klorür ile esterlenmiş ürünün termal bozunması iki basamakta gerçekleşmiştir. 179 °C'a kadar modifiye hemiselülozun yapısının bünyesinde olan nemden dolayı %9 kütle kaybı görülmektedir. 210 °C için %42 ve 488 °C için %63 kütle kaybına uğradığı belirlenmiştir. Propiyonil klorür ile esterlenmiş ürünün maksimum bozunma sıcaklığı 194 °C olarak saptanmıştır. 600 °C civarında %21'inin bozunmaya uğramadığı tespit edilmiştir. 164 °C ve 182 °C sıcaklıklarda iki küçük ekzotermik pik ve 427 °C sıcaklıkta belirgin ekzotermik bir pik görülmüştür (Şekil 4.29).



Şekil 4.29. Propiyonil klorür ile modifiye edilmiş haşhaş sapı hemiselülozunun termogravimetrik diyagramı.

Stearoil klorür ile türevlenmiş haşhaş sapı hemiselülozu 216 °C'a kadar bozunmaya karşı direnç göstermiştir, bu sıcaklıkta ise örneğin %3'ü bozunmaya uğramıştır ve bu kütle kaybı yapıdaki nem miktarından kaynaklanmaktadır. 261 °C'da örneğin %91 civarında kütle kaybına uğradığı belirlenmiştir. 500 °C sıcaklıkta ise tamamen tükendiği görülmüştür. 73 °C'da keskin bir ekzotermik pik ve 236 °C'da küçük bir ekzotermik pik ve 423 °C'da büyük ekzotermik bir pik vermiştir (Şekil 4.30).



Şekil 4.30. Stearoil klorür ile modifiye edilmiş haşhaş sapı hemiselülozunun termogravimetrik diyagramı.

Doğal ve modifiye hemiselülozlarının DS değerlerine karşılık başlangıç bozunma sıcaklığı ( $T_b$ ), maksimum bozunma sıcaklığı ( $T_m$ ) ve son bozunma sıcaklıkları ( $T_s$ ) ile 600 °C civarında bozunmaya uğramayan kısımları Çizelge 4.4’de verilmiştir. Modifiye edilmiş haşhaş sapı hemiselülozların termal kararlılıkları doğal hemiselülozlara göre azalma görülmektedir. Düşük DS’ye sahip türevlenmiş hemiselülozların termal kararlılığının doğal hemiselülozlara göre düşmesini nedeni polimer zincirleri arasındaki hidrojen bağları gibi molekül içi etkileşimlerin parçalanmasından kaynaklanmaktadır (Ren vd., 2008; 2009; Peng vd., 2010).

Çizelge 4.4. Doğal ve modifiye hemiselülozların termal analiz sonuçları

	DS	T <sub>b</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>s</sub> (°C)	600 °C'da bozunmadan kalan (%)
Doğal Hemiselüloz	-	207	253	287	28
Bütiril klorür ile türevlenmiş örnek	0.68	181	194	215	10
Dekanoil klorür ile türevlenmiş örnek	0.61	185	199	218	4
Hekzanoil klorür ile türevlenmiş örnek	0.70	185	200	218	7
Lauroil klorür ile türevlenmiş örnek	0.44	181	202	225	6
Oktanoil klorür ile türevlenmiş örnek	0.023	185	192	223	7
Oleoil klorür ile türevlenmiş örnek	0.26	199	213	239	2
Palmitoil klorür ile türevlenmiş örnek	0.21	202	438	430	3
Propiyonil klorür ile türevlenmiş örnek	0.32	179	194	210	21
Stearoil klorür ile türevlenmiş örnek	1.18	216	251	261	-

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Son yıllarda nüfus artışı ve teknolojideki gelişmeler, alternatif enerji kaynağı, kaynak bulma ve atıkların tekrar işleme potansiyelini arttırmıştır. Orman ürünlerine alternatif tarımsal atıkların değerlendirilmesi üzerine araştırmalar yapılmaktadır. Haşhaş sapı endüstriyel kullanımı olmayan büyük miktarda atılarak değerlendirilmeyen tarımsal bir üründür. Bitkilerin yaklaşık %30-35'ini hemiselülozlar oluşturması nedeniyle değerlendirilmesi endüstriyel açıdan önem taşımaktadır.

Sun vd.'e, (2000) göre DS ve verim yüzdesi, tepkenlerin molar oranına, trietilamin (TEA) miktarına, reaksiyon süresine ve sıcaklığına bağlı olarak yüzde verim %44.6-70.2 ve DS 0.42-1.15 arasında değiştiğini belirtmişlerdir. Farklı reaksiyon şartlarında yapılan çalışmalardan Sun ve arkadaşlarının (2001) buğday sapı hemiselülozları ile elde ettikleri verim yüzdesi %57.7-70.9, DS değeri 0.6-1.0, Sun vd. (2003) şeker kamışı posası hemiselülozları ile elde ettikleri verim yüzdesi %45.5-59.6, DS değeri 0.19-0.66, Sun vd. (2003)'nin diğer bir çalışmasında verim yüzdesi %56.2-65.7 ve DS değeri 0.55-0.86, Xu vd. (2004) ise, verim yüzdesi %72.1-76.9 ve DS değeri 0.57-0.82 olarak sunmuşlardır. Bu çalışmamızda verim yüzdesi %29.78-67.01 ve DS değerleri 0.023-1.18 arasında değişim göstermesiyle paralel sonuçlar elde edilmiştir.

Haşhaş sapından izole edilen hemiselülozların FT-IR spektrumları incelendiğinde, 897  $\text{cm}^{-1}$ 'de tespit edilen bant şeker birimleri arasındaki  $\beta$ -glukozidik bağlanmaları ifade etmektedir. 1576  $\text{cm}^{-1}$ 'deki absorpsiyon, MeGlcA'nın karboksilik anyonunun C=O gerilmesine aittir. CH ve OH bükülmesini temsil eden yüksek şiddetteki bant 1418  $\text{cm}^{-1}$ 'dir. 1653  $\text{cm}^{-1}$ 'deki şiddetli bantın ise absorbe olmuş sudan kaynaklanmaktadır. Bu pikler, Sun vd. (1999; 2000; 2004), Fang vd. (1999), Xu ve Sun, (2004), Xu vd. (2008)'in spektrumlarında elde edilen bantlarla uyum göstermektedir. 1056  $\text{cm}^{-1}$ 'deki C-O bağı temsil eden güçlü bant Kacurakova vd. (1994)'nin spektrumlarında da tespit edilmiştir.

Modifiye edilmiş haşhaş sapı hemiselülozlarının spektrumlarına bakıldığında, Fang vd. (1999) ve Gupta vd. (1987)'nin çalışmalarında belirtildiği gibi doğal hemiselüloza özgü piklerde azalma tespit edilmiştir. Türevlendirilmiş hemiselüloz örneklerinin spektrumlarında 1734-1750  $\text{cm}^{-1}$  civarında C=O, 1376-1384  $\text{cm}^{-1}$  civarında -C-CH<sub>3</sub> ve 1249-1253  $\text{cm}^{-1}$  civarında -C-O- bağlarının ester bantlarına ait olduğu saptanmıştır. Bu bantlar, Sun vd. (1999; 2000; 2001; 2002; 2003; 2004), Fang vd. (1999), Xu ve Sun (2004), Saikia vd. (1995) ve Xu vd. (2008)'nin çalışmaları ile paralellik sergilemektedir. Esterlenmiş hemiselülozlar için metil ve metilen C-H gerilmesinden kaynaklanan pikler 2854 ve 2919  $\text{cm}^{-1}$  arasında belirlenerek Sun vd. (1999; 2000; 2001; 2002; 2004), Fang vd. (1999)'nin spektrumları ile uyum göstermiştir. Fang vd. (1999), yapmış oldukları çalışmada 1802  $\text{cm}^{-1}$ 'de açıl klorür karbonil absorpsiyonunu gözlemişlerdir. Bu bant çalışmamızda 1793-1801  $\text{cm}^{-1}$  civarında görülmektedir. 1473-1491  $\text{cm}^{-1}$  arasında ve 1171-1175  $\text{cm}^{-1}$  arasında görülen bantlar sırasıyla CH<sub>2</sub> ve C-C bağlarının bantlarını temsil ederek Fang vd. (1999), Sun vd. (2001; 2002; 2003) ve Xu vd. (2008)'nin çalışmaları ile paralellik göstermiştir.

Sun vd. (2000; 2004), Xu ve Sun (2004) ve Xu vd. (2008), doğal hemiselülozda 3400  $\text{cm}^{-1}$  civarında görülen bandın hidroksil grubuna ait olduğunu ve bu absorpsiyonunun azalması esterlenmenin gerçekleştiğinin kanıtı olarak vurgulamışlardır. Çalışmamızda bu absorpsiyon bütiril klorür, oleoil klorür, palmitoil klorür ve propiyonil klorür ile modifiye edilmiş haşhaş sapı hemiselülozlarında azalma, dekanoil klorür, hekzanoil klorür, oktanoil klorür ve stearoil klorür ile modifiye edilmiş haşhaş sapı hemiselülozlarında belirgin bir azalma tespit edilmiştir. Cui ve Oates (1997), 1660  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bantın moleküllerarası hidrojeni oluşturan karboksilik asitlerin gerilmesinden kaynaklandığı ifade etmişlerdir, Sun vd. (2004), türevlendirilmiş hemiselülozlarda C=C çift bağı 1659  $\text{cm}^{-1}$ 'de absorpsiyon verdiğini sunmuşlardır. Çalışmamızda bu bantlar belirgin bir şekilde görülmemektedir.

Haşhaş sapının doğal hemiselülozlarının <sup>1</sup>H-NMR spektrumları incelendiğinde 4.6-4.8 ppm'de anhidrosiloz biriminin ekvatorial pikleri görülmüştür. Bu pikler, Sun vd. (2001; 2002; 2003)'nin spektrumlarında gözlenen pikler ile uyum göstermiştir.

Bengtsson ve Aman (1990), bu pikleri 3.0– 4.2 ppm’de belirtmiştir. Çalışmamızda anhidrosiloz birimlerinin diğer protonları 3.1-4.5 ppm’de saptanarak Sun vd. (2001; 2002; 2003; 2004)’nin spektrumlarındaki piklerle yakın sonuçlar elde edilmiştir. Sun vd. (2001; 2002), 4-O-metilglukuronik asit gibi asit grubuna (*CH-COOH*) komşu karbondan olan protonlardan kaynaklanan piki 2.0 ppm’de sunmuşlardır. Haşhaş sapı hemiselülozlarında ise bu pik 1.9 ppm’de görülmüştür.

Modifiye hemiselülozların <sup>1</sup>H-NMR spektrumları incelendiğinde farklı türevlendirilmiş örnekler için anhidrosiloz birimlerindeki ekvatorial protonlar ve diğer protonlara ait pikler sırasıyla 4.6-5.1 ppm ve 3.1-4.6 ppm arasında değişim göstermiştir. Sun vd. (2001)’in yapmış oldukları çalışmada esterlenmiş hemiselülozlar için bu pikler sırasıyla 4.8-5.0 ppm ve 3.3-4.2 ppm’de tespit etmeleri ve Sun vd. (2002)’nin buğday sapı örneklerinin suksinilasyonu ile yaptıkları çalışmada bu pikleri sırasıyla 4.8-5.0 ppm ve 3.3-4.5 ppm’de tespit etmeleri ile birbirine değerler görülmüştür.

Yapılan çalışmamızda türevlenmiş hemiselülozların ester grubu ve karboksil grubunu bağlayan metilen grubundan kaynaklanan pikler Sun vd. (2001)’nin çalışması ile uyumludur. Fakat Sun vd. (2003), karboksil gruplarına bağlanan metilen protonlarına ait pikleri 1.5-1.9 ppm’de, ester gruplarını bağlayan metilen protonlarından kaynaklanan pikleri 1.8-2.0 ppm’de sunmuştur. Bengtsson ve Aman (1990)’ın çalışmasında metilen alifatik protonlardan kaynaklanan 1.6 ppm’de bir pik ve 1.1 ppm’de metil protonlarına ait küçük bir sinyal tespit etmişlerdir. Ayrıca Bengtsson ve Aman (1990), su kirliliğine ait 4.6 ppm’deki güçlü bir piki belirtmişlerdir.

Doğal hemiselülozların termogravimetrik analizleri incelendiğinde toplam kütle kayıplarını, Sun vd. (1999), 280 °C, 350 °C ve 380 °C’da sırasıyla %38, %20 ve %2, Fang vd. (1999), 280 °C ve 370 °C’da sırasıyla yaklaşık %40 ve %20, Sun vd. (2001), 335 °C’da %50, Sun vd. (2002), 238 °C ve 328 °C’da %90 olarak sunmuşlardır. Yapılan çalışmamızda haşhaş sapı hemiselülozlarının 207 °C’da %12, 287 °C’da %63 ve 600 °C’da %72’sinin bozunduğu tespit edilmiştir. Elde edilen bu

sonuçlar doğal hemiselülozların termal kararlılıkları için paralel davranış sergilediklerini göstermektedir. Ayrıca Sun vd. (1999)'a göre doğal hemiselülozlar 280 °C, 350 °C ve 380 °C'da üç belirgin pik verdiğini tespit ederlerken bu yapılan çalışmada 73 °C'da küçük, 296 °C'da dikkate değer iki ekzotermik pik vermiştir.

Modifiye hemiselülozların termal analizlerinde Sun vd. (1999), asetilenmiş hemiselülozlar için 345 °C'dan daha yüksek sıcaklıklarda %70 kütle kaybı, Fang vd. (1999), 260 °C, 330 °C ve 370 °C'da toplam kütle kaybı sırasıyla %6, %40 ve %30, Sun vd. (2002), türevlendirilmiş örnekte 250 °C ve 362 °C'da %50, Sun vd. (2001), esterlenmiş üç farklı polimerler için %50 kütle kaybını sırasıyla 328 °C, 276 °C ve 276 °C'da olduğunu belirtmişlerdir. Bu alışmamızda esterlenmiş polimerlerin %40-50 kütle kaybı 220 °C civarı sıcaklıklarda meydana gelmesinden dolayı daha düşük termal kararlılığa sahiptir. Yine aynı şekilde esterlenmiş ürünlerin termal kararlılığı az da olsa doğal hemiselülozlardan daha düşük olduğu dikkat çekmektedir. Xu vd. (2008), esterlenmiş hemiselüloz örneğinin ayrışma hızının doğal hemiselülozlardan daha yüksek olduğunu, Sun vd. (2004), doğal hemiselülozların modifiye hemiselülozlardan daha kararlı olduğunu sunmuşlardır.

## 6. KAYNAKLAR

- Aburto, J., Thiebaud, S., Alric, I., Borredon, E., Bikiaris, D., Prinos, J., Panayiotou, C., 1997. Properties of octanoated starch and its blends with polyethylene. *Carbohydrate Polymers*, 34, 101–112.
- AİTM Afyonkarahisar İl Tarım Müdürlüğü 2003, [www.afyontarim.gov.tr/yapi](http://www.afyontarim.gov.tr/yapi). Erişim Tarihi: 29.02.2008.
- Al Manasrah M., 2008. Recovery of hemicelluloses from wood hydrolysates by membrane filtration. Master's Thesis, Lappeenranta University of Technology, 98 p.
- Andersson, S.I., Samuelson, O., 1978. Anion exchange chromatography of sugars and acid oligomers in pulp mill effluents. *Svensk Papperstidning*, 80(18), 591-596.
- Andersson, S. I., Samuelson, O., Ishihara, M., Shimizu, K., 1983. Structure of the reducing end-groups in spruce xylan. *Carbohydrate Research*, 111 (2), 283-288.
- Aspinall, D., 1973. Carbohydrate polymers of plant cell walls. In: *Biogenesis of plant cell wall polysaccharides*. Academic Press, New York, London, 95-115.
- Atchison, J.E., 1993. World Wide Capacities For Non-Wood Plant Fiber Pulping-Increasing Faster Than Wood Pulping Capacities. *Nonwood Plant Fiber*, Progress Report No.19. TAPPI, 1, 1991.
- Atchison, J.E., 1997. Data On Non-Wood Plant Fibers. In: *Pulp and Paper Manufacture*. (Ed. M.J. Kocurek and C.F.B. Stevens), CPPA., Montreal, Canada, pp. 157-169.
- Bardalaye, P. C., Hay G. W., 1974. Structural studies on the hemicelluloses of the roots of the sugar maple (*acer saccharum* marsh): Part 2. Two (4-O-methyl-D-glucurono)glucosylans from the sapwood of mature lateral roots. *Carbohydrate Research*, 37, 339-350.
- Bengtsson, S., Aman, P., 1990. Isolation and chemical characterization of water-soluble arabinosylans in rye grain. *Carbohydrate Polymers*, 12, 267-277.
- Berovic, M., Ostroversnik, H., 1997. Production of *Aspergillus niger* pectolytic enzymes by solid state bioprocessing of apple pomace. *Journal of Biotechnology*, 53 (1), 47-53.
- Bhandari, P.N., Singhal, R.S., 2002. Effect of succinylation on the corn and amaranth starch pastes. *Carbohydrate Polymers*, 48 (3), 233-240.
- Biely, P., 1985. Microbial xylanolytic systems. *Trends in Biotechnology*, Vol. 3, no. 11, pp. 286-290.
- Björndal, H., Eriksson, K.E., Garegg, P.J., Lindberg, B., Swan, B., 1965. Studies on the xylan from the red seaweed *Rhodomenia palmata*. *Acta Chemica Scandinavica*, 19 (1965), 2309–2315.

- Buchala, A. J., 1973. An arabinogalacto(4-O-methylglucurono) xylan from the leaves of *Hordeum vulgare*. *Phytochemistry*, 12 (6), 1373-1376.
- Buchala, A. J., Wilkie K. C. B., 1974. Total hemicelluloses from *Hordeum vulgare* plants at different stages of maturity. *Phytochemistry*, 13 (8), 1347-1351.
- Cengiz, M., As, N., Atay, R., 1993. A Study on Possibilities of Opium Poppy Stalk in Pulp and Paper Industry. *Doğa-Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 17, 1005-1014.
- Croon, I., Timell, T.E., 1960. Distribution of substituents in a partially methylated xylan. *Journal of the American Chemical Society*, 82 (1960), 3416-3418
- Cui, R., Oates, C.G., 1997. The effect of retrogradation on enzyme susceptibility of sago starch. *Carbohydrate polymers*, 32 (1), 65-72.
- Derinkök, M.C., 2008. İnternet sitesi. [www.hafif.org/yazi](http://www.hafif.org/yazi). Erişim Tarihi: 29.02.2008.
- Dill, I., Salnikow, J., Kraepelin, G., 1984. Hydroxyproline-rich protein material in wood and lignin of *Fagus sylvatica*. *Applied and Environmental Microbiology*, 48(6): 1259-1261.
- Duarte, J.C., Ferreira M.C., 1994. Aspergilli and lignocellulosics: Enzymology and biotechnological applications. *FEMS Microbiology Reviews*, 13 (2-3), 377 – 386.
- Ebringerova A., Hromakova Z., Heinze T., 2005. Hemicellulose. *Advance Polymer Science*, 186: 1-67.
- Fang, J. M., Sun, R., Fowler, P., Tomkinson, J., Hill, C. A. S., 1999. Esterification of Wheat Straw Hemicelluloses in the *N,N*-Dimethylformamide/Lithium Chloride Homogeneous System. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 74, 2301-2311.
- Fengel, D., 1976. Studies on the supermolecular structure of cell wall components. Part 5. Ultrastructure of the fractions from ion exchange chromatography and of isolated lignin. *Svensk. Papperstidn.* 79 (1), 24-28.29.
- Fengel, D., Przyklenk, M., 1976. Studies on the alkali extract from beech holocellulose. *Wood and Science Technology*, 10, 311-320.
- Fengel D., Wegener, G., 1984. Chemical composition and analysis of wood. In *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Walter de Gruyter, Berlin, pp 26-65
- Fengel, D., Wegener, G., 1989. *Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Walter de Gruyter Verlag, 612s. Berlin, New York.
- Fringant, C., Desbrieres, J., Rinaudo, M., 1996. Physical-Properties of Acetylated Starch-Based Materials - Relation with Their Molecular Characteristics. *Polymer*, 37 (13), 2663-2673.
- Gabriellii, I., Gatenholm, P., Glasser, W. G., Jain, R. K., Kene, L., 2000. Separation, characterization and hydrogel-formation of hemicellulose from aspen wood. *Carbohydrate Polymers*, 43 (4), 367-374.

- Gupta, S., Madan, R. N., Bansal, M. C., 1987. Chemical composition of pinus caribaea hemicellulose. *Tappi Journal*, 70, 113-114.
- Haarhoff, J., Moes, C.J., Cerff, C., vanWyk, W.J., Gerischer, G., Janse, B.J.H., 1999. Characterization and biobleaching effect of hemicellulases produced by thermophilic fungi. *Biotechnology Letters*, 21: 415–420.
- Henrich, K., Fischer, S., Schroder, N., Engelhardt, J., Drechsler, U., Loth, F., 2006. Derivatization and characterization of xylan from oat spelts. *Macromolecular Symposia*, 232,37-48.
- Imamura, T., Watanabe, T., Kuwahara, M., Koshijima, T., 1994. Ester linkages between lignin and glucuronic acid in lignin carbohydrate complexes from *Fagus crenata*. *Phytochemistry* 37, 1165-1173.
- James, P.C., 1960. *Pulp and Paper*. 2 Edition, Van Nostrand Reinhold, New York.
- Johansson, M. H., Samuelson, O., 1977. Reducing end groups in birch xylan and their alkaline degradation. *Wood and Science Technology*, 11, 251-253.
- Kacurakova, M., Ebringerova, A., Hirsch, J., Hramadkova, Z., 1994. Infrared study of Arabinoxylans. *Journal of Science Food Agriculture*, 66, 423-427.
- Khalil, M. I., Hashem, A., Hebeish, A., 1995. Preparation and characterization of starch acetate. *Starch/Starke* 47, 394-398.
- Koshijima, T., Timell, T. E., Zinbo, M., 1965. The number-average molecular weight of native hardwood xylans. *Journal of Polymer Science*, 11 (1), 265–279.
- Kripalani, R. H., Kulkarni, A., Sabade S. S., 1999. Indian Monsoon Variability in a Global Warming Scenario. *Natural Hazards* 29: 189–206.
- Laine, C., 2005. Structures of hemicelluloses and pectins in wood and pulp. Dissertation for the degree of doctor of Science in technology to be presented with due permission of the department of chemical technology for public examination and debate in the auditorium Ke2 (Komppa Auditorium) at Helsinki University of Technology, 63p.
- Lebel, R. G., Goring, D. A. I., Timell T. E., 1963. Solution properties of birch xylan. I. Measurement of Molecular Weight, 2 (1), 9 – 28.
- Lindberg, L.A., Palkama A., 1977. Electron microscopic demonstration of glycogen and phosphorylase activity in rat hepatocytes. *The Histochemical Journal*, 9, 277-284.
- Mabee, W.E., Roy, D.N., 1999. *The Use of Non-Wood Fibers in the Pulp and Paper Industry*. Faculty of Forestry, University of Toronto, Canada.
- Maekawa, F., 1976. Note on a New Species of *Hosta*. *J. Japanese Botany*, 51 (3),79–81.
- Musser B.J. and Kipatrick P.K., 1998. molecular characterization of wax isolated from a variety of crude oils. *Energy Fuels*, 12, 715-725.
- Öner N., Aslan, S., 2002. Titrek kavak (*Populus tremula* L.) odununun teknolojik özellikleri ve kullanım yerleri. *Süleyman Demirel Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi* A1, Isparta, 135-146 s.

- Peng, X., Ren, J., Sun, R.C., 2010. Homogeneous Esterification of Xylan-Rich Hemicelluloses with Maleic Anhydride in Ionic Liquid. *Biomacromolecules*, 11, 3519–3524.
- Ren, J., Xu, F., Sun, R.C., Peng, B., Sun, J., 2008. Studies of the Lauroylation of heat Straw Hemicelluloses under Heating. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56, 1251–1258.
- Ren, J., Peng, F., Sun, R.C., Zhang, X., 2009. Preparation and characterization of carbamoylethyl hemicelluloses. *e-Polymers*, no. 003, 1618-7229.
- Roudier, A.J., 1964. *Chimie et Biochimie de la Lignine, de la Cellulose et des Hémicelluloses*. Actes du Symposium International de Grenoble. Les Imprimeries Réunies, Chambéry (1964) pp. 113–125.
- Saikia, C. N., Ali, F., Goswami, T., Ghosh, A. C., 1995. Esterification of high R-cellulose extracted from *Hibiscus cannabinus* L. *Industrial Crops and Products*, 4, 233-239.
- Sharkov, V.F., Napartovich, A. P., 1974. Power output calculation for a gasdynamic CO<sub>2</sub> laser. *Teplofizika Vysokikh Temperatur*, 12, 659-661.
- Shimizu, K., Samuelson, O., 1973. Uronic acids in birch xylan. *Svensk Papperstidning*, 76, 150–155.
- Shimizu, K., 2001. Chemistry of hemicelluloses; in: *Wood and Cellulosic Chemistry*. 2nd Edition, N. Shiraishi, Marcel Dekker, New York, USA, pp. 177-214.
- Sjöström, E., 1993. *Wood Chemistry. Fundamentals and Applications*, 2nd edition, Academic Press, San Diego, CA, USA, 293 p.
- Sun, R.C., Fang, J.M., Tomkinson, J., Jones, G.L., 1999. Acetylation of wheat straw hemicelluloses in *N,N*-dimethylacetamide:LiCl solvent system. *Industrial Crops and Products*, 10, 209–218.
- Sun, R.C., Sun, X. F., Bing, X., 2002. Succinoylation of Wheat Straw Hemicelluloses with a Low Degree of Substitution in Aqueous Systems. *Journal of Applied Polymer Science*, 83, 757–766.
- Sun, R.C., Fang, J. M., Tomkinson, J., 2000. Characterization and Esterification of Hemicelluloses from Rye Straw. *Journal Agricultural Food Chemistry*, 48, 1247-1252.
- Sun, R.C., Sun, X.F., Zhang, F.Y., 2001. Succinoylation of wheat straw hemicelluloses *N,N*-DMF/LiCl systems. *Polymer International*, 50, 803-811.
- Sun, X.F., Sun, R.C., Sun, J.X., 2004. Oleoylation of sugarcane bagasse hemicelluloses using N-bromosuccinimide as a catalyst. *Journal of The Science of Food and Agriculture*, 84, 800-810.
- Sun, X.F., Sun, R.C., Tomkinson, J., Bairdd, M.S., 2003. Preparation of sugarcane bagasse hemicellulosic succinates using NBS as a catalyst. *Carbohydrate Polymers* 53, 483–495.
- Techapun, C., Sinsuwongwat, S., Poosaran, N., Watanabe M., Sasaki, K., 2001. Production of a cellulase-free xylanase from agricultural waste materials by a thermotolerant *Sterptomyces* sp. *Biotechnology Letters*, 23, pp. 1685–1689.

- Timell T. E., 1961. Constitution of an aldotetraouronic acid formed on enzymic hydrolysis of a 4-o-methylglucuronoxylan from the wood of white birch (*Betula Papyrifera* Marsh.). *Canadian Journal of Chemistry*, 40, 21-25.
- Timell, T. E., 1967. Recent progress in the chemistry of wood hemicelluloses. *Wood Science and Technology*, 1 (1), 45-70.
- Wallis, A.F.A., Wearne, R.H., 1997. characterization of resin in radiata pine woods, bisulfite pulps and mill pith samples. *Appiata*, 12, 715-725.
- Xu, F., Jiang, J.X., Sun, R.C., She, D., Peng, B., Sun, J.X., Kennedy, J.F., 2008. Rapid esterification of wheat straw hemicelluloses induced by microwave irradiation. *Carbohydrate Polymers*, 73 (4), 612-620.
- Xu, F., Sun, J., X., Liu, C., F., Sun, R., C., 2006. Comparative Study of Alkali- and Acidic Organic Solvent- Soluble Hemicellulosic Polysaccharides from Sugarcane Bagasse. *Carbohydrate Research*, 341, 253-261.
- Xu. F., and Sun, R.C., Sun, X. F., Geng, Z. C., Xiao, B., Sun, J.X., 2004. Analysis and characterization of acetylated sugarcane bagasse hemicelluloses. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 9: 229-244.
- Yang, C.O., Wang, X.L., 1996. Formation of cyclic anhydride intermediates and esterification of cotton cellulose by multifunctional carboxylic acids: an infrared spectroscopy study. *Textile Research Journal*, 66, 595-693.
- Zinbo M, Timell, T.E., 1967. Studies on a native xylan from Norway spruce (*Picea abies*). I. Isolation and Constitution. *Svensk Papperstidn* 70, 597-606.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Hakkı TANRIVERDİ  
Doğum Yeri ve Yılı: BURDUR 1978  
Medeni Hali : Bekar  
Yabancı Dili : İngilizce



### Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Gönen Anadolu Öğretmen Lisesi 1992-1996  
Lisans : S.Ü. Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği 1997-2001  
Yüksek Lisans : S.D.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü 2001-2004

### Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl:

1. Silopi Cumhuriyet İ.Ö.O 2001-2002
2. Aydoğmuş İ.Ö.O. 2002-2004
3. Yedişehitler İ.Ö.O. 2004-2006
4. Mürşide Ermumcu Anadolu Öğretmen Lisesi 2006-...

### Yayımları (SCI ve diğer makaleler):

1. Yaşar, S., Tanrıverdi, H., 2008. Delignifikasyon İşlemi Sonucu Kalıntı Lignin Miktarının Elde Edilen Holoselülozun Renk Değerleri Üzerine Etkisi. S.D.Ü. Orman Fakültesi Dergisi, 2:170-176.
2. Üner, B., Karaman, İ., Tanrıverdi, H., Özdemir, D., 2009. Prediction of Lignin and Extractive Content of Pinus nigra Arnold. var. Pallasiana Tree Using Near Infrared Spectroscopy and Multivariate Calibration. Journal of Wood Chemistry and Technology,29:1,24-42.
3. Yaşar, S., Guntekin, E., Cengiz, M., Tanrıverdi, H., 2010. The correlation of chemical characteristics and UF-Resin ratios to physical and mechanical properties of particleboard manufactured from vine prunings. Scientific Research and Essays 5(8): 737-741.