



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

ŞEKER PANCARI POSASININ BASINCA BAĞLI KOŞULLAR ALTINDA
ORGANİK ASİTLER İLE ÖN İŞLEM FAKTÖRLERİNİN OPTİMİZASYONU

NAGEHAN AKTER

Mart 2019

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

ŞEKER PANCARI POSASININ BASINCA BAĞLI KOŞULLAR ALTINDA
ORGANİK ASİTLER İLE ÖN İŞLEM FAKTÖRLERİNİN OPTİMİZASYONU

NAGEHAN AKTER

Yüksek Lisans Tezi

Danışman

Dr. Öğretim Üyesi Çağdaş GÖNEN

Mart 2019

151909004 numaralı Nagehan AKTER tarafından Dr. Öğr. Üyesi Çağdaş GÖNEN danışmanlığında hazırlanan “Şeker Pancarı Posasının Basınca Bağlı Koşullar Altında Organik Asitler İle Ön İşlem Faktörlerinin Optimizasyonu” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan :Dr. Öğr. Üyesi Çağdaş GÖNEN, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi

Üye : Doç. Dr. Ece Ümmü DEVECİ, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Hüdaverdi ARSLAN, Mersin Üniversitesi

ONAY:

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

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

Doç. Dr. Murat BARUT
MÜDÜR V.

TEZ BİLDİRİMİ

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



Nagehan AKTER



ÖZET

ŞEKER PANCARI POSASININ BASINCA BAĞLI KOŞULLAR ALTINDA ORGANİK ASİTLER İLE ÖN İŞLEM FAKTÖRLERİNİN OPTİMİZASYONU

AKTER, Nagehan

Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Dr. Öğretim Üyesi Çağdaş GÖNEN

Mart 2019, 88 sayfa

Enerji bağımsızlığı ve enerji güvenliği günümüzde ülkelerin ekonomik istikrarını sağlayabilmesi için büyük önem arz etmektedir. Ülkemizin fosil kaynaklı yakıtlar bakımından dışa bağılı oluşu, fosil türevli yakıtların tükenebilir oluşu ve çevresel sorunlara neden oluşu göz önünde bulundurulduğunda, yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelime ihtiyaç duyulduğu açıktır. Günümüzde yenilenebilir enerji kaynağı olan biyokütle enerjisi üzerine araştırmalar sürdürülmektedir. Bu çalışmada hammadde olarak kullanılan şeker pancarı posasına farklı organik asitler (maleik, oksalik, asetik, fumarik, sitrik) ve inorganik asit (sülfirik) ile basınçlı ve basınçsız koşullar altında farklı asit konsantrasyonu (%1, %3, %5) , farklı süreler (10 dk, 27,5 dk ,45 dk) ve farklı katı oranları (%3, %6,5, %10) ile muamele edilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda basınçsız koşullar altında toplam şeker ve indirgen şeker için optimum şartların %5 asit konsantrasyonu, 27,5 dk ve %10 katı konsantrasyonu olduğu gözlemlenmiştir. Bu şartlar için en uygun olan asit türünün asetik asit olduğu bulunmuştur. Yapılan deneyler sonucunda basınçlı koşullar altında toplam şeker için optimum şartların %5 asit konsantrasyonu, 27,5 dk ve %10 katı konsantrasyonu olduğu gözlemlenmiştir. Bu şartlar için en uygun olan asit türünün sülfirik asit olduğu bulunmuştur.

Anahtar Sözcükler: Lignoselülozik, biyokütle, organik asit, ön işlem, toplam şeker, indirgen şeker

SUMMARY

OPTIMIZATION OF PRETREATMENT FACTORS WITH ORGANIC ACIDS UNDER PRESSURE-DEPENDENT CONDITIONS OF SUGAR BEET PULP

AKTER, Nagehan

Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Supervisor: Dr. Öğretim Üyesi Çağdaş GÖNEN

March 2019, 88 pages

Energy independence and energy security are the most important issues for countries to achieve their economic stability. There is a need for renewable energy sources in terms of fossil fuels dependence on our country, exhaustion of fossil fuels and environmental pollution. Nowadays, there are various researches on bioenergy which is a renewable energy source. In this study, different organic acids (maleic acid, oxalic acid, acetic acid, fumaric acid, citric acid) and inorganic acid (sulfuric acid) used as a raw material and different acid concentrations (%1, %3, %5), different durations (10 min, 27,5 min, 45min) and different solid rates (%3, %6,5, %10) have been pre-treated. As a result of these experiments, the optimum conditions for total sugar under non-pressure conditions have been 5% acid concentration, 27.5 min and 10% solid concentration, respectively. Under these conditions, the most suitable acid type has been found as a acetic acid. As a result of the experiments, the optimum conditions for total sugar under pressure conditions have been found as 5% acid concentration, 27.5 min and 10% solid concentration, respectively. Under these conditions, the most suitable acid type has been found as a sulfuric acid.

Keywords: lignocellulosic, biomass, organic acid, pretreatment, total sugar, reduced sugar

ÖN SÖZ

Bu çalışmada hammadde olan şeker pancarı posasına çeşitli ön işlemler uygulanarak farklı organik asitlerle açığa çıkan toplam şeker ve indirgen şeker konsantrasyonunun araştırılması amaçlanmıştır. Optimum koşulların belirlenerek farklı organik asit türlerinin davranışlarının etkisi incelenmiştir. Çalışma kapsamında incelenen konuyla ilgili yapılması planlanan çalışmalar için yol gösterici olması amaçlanmıştır.

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca bana bilgi ve deneyimleriyle yol gösteren, her aşamada destek olan danışman hocam, Sayın Dr. Öğretim Üyesi Çağdaş GÖNEN'e en içten teşekkürlerimi sunarım. Çalışmam boyunca bilgi ve tecrübelerine başvurduğum, Sayın Doç. Dr. Ece Ümmü DEVECİ'ye minnettarlığımı belirtmek isterim. Laboratuvar çalışmalarım esnasında yardımını esirgemeyen Gülşah ATA'ya teşekkür ederim. Bununla birlikte tez yazım sürecinde manevi desteğini ve sabrını esirgemeyen nişanlım Erol ÖNAL'a da teşekkür ederim.

Bu tezi, sadece bu çalışmam boyunca değil, tüm eğitim hayatım boyunca beni daima destekleyen ve her zaman yanımda olan babam Hamit Hikmet AKTER'e, canım annem Güladiye AKTER'e ve bir yerlerden beni gördüğüne inandığım rahmetli dedem Hüseyin Avni AKTER'e, ithaf ediyorum.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
SUMMARY	v
ÖN SÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLolar DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xvi
BÖLÜM I GİRİŞ	1
BÖLÜM II LİTERATÜR ÖZETİ.....	3
2.1 Lignoselülozik ve Selülozik Maddeler	3
2.1.1 Lignoselülozik hammaddeler	3
2.1.2 Selüloz	4
2.1.3 Hemiselüloz	4
2.1.4 Lignin	4
2.2 Tarımsal Atıkların Değerlendirilme Yöntemleri	5
2.2.1 Doğrudan yakma	6
2.2.2 Gazifikasyon.....	7
2.2.3 Piroliz	7
2.2.3 Anaerobik parçalama.....	7
2.2.4 Kompostlaştırma.....	7
2.3 Enerji.....	7
2.3.1 Enerji güvenliği	8
2.3.2 Enerji sınıflandırması	8
2.3.2.1 Yenilenebilir enerji kaynakları.....	9
2.3.2.1.1 Güneş enerjisi	9
2.3.2.1.2 Hidroelektrik enerjisi (su gücü).....	9
2.3.2.1.3 Rüzgar enerjisi.....	9
2.3.2.1.4 Hidrojen enerjisi	10
2.3.2.1.5 Jeotermal enerji	10
2.3.2.1.6 Biyokütle enerjisi.....	10

2.4 Ön işlem Yöntemleri.....	11
2.4.1 Fiziksel ön işlem.....	13
2.4.2 Kimyasal ön işlem	13
2.4.2.1 Alkali ön işlem	13
2.4.2.2 Asit ile ön işlem.....	14
2.4.3 Termal/fiziko-kimyasal ön işlem.....	15
2.4.3.1 Otohüroliz	15
2.4.3.2 Buhar patlatma	16
2.4.3.3 Karbondioksit patlama	16
2.4.5 Biyolojik ön işlem	16
2.5 İstatistikî Deneysel Tasarım Yöntemleri	20
2.5.1 Faktöriyel tasarım.....	20
2.5.1.1 Tam faktöriyel tasarım	20
2.5.1.2 Taguchi yöntemi.....	21
2.5.2 Yüzey yanıt yöntemi ve optimizasyon	21
BÖLÜM III MATERYAL METOT	23
3.1 Hammadde Temini ve Hazırlanması	23
3.2 Fiziksel Ön işlemler	23
3.3 Kimyasal Ön işlemler	23
3.3.1 Asit ile ön işlem.....	23
3.4 Analiz için Örneklerin Hazırlanması	24
3.5 İndirgen Şeker Tayini	24
3.6 Toplam Şeker Tayini	26
3.7 İstatistikî Deneysel Tasarımlar	26
BÖLÜM IV BULGULAR VE TARTIŞMA	27
4.1 Asetik Asit ile Ön işlem Deneme Sonuçları	27
4.1.1 Asetik asit denemesi 1 atm koşullarında	27
4.1.2 Asetik asit denemesi basınçlı ortam (1,2atm) koşullarında.....	32
4.2 Fumarik Asit İle Ön işlem Deneme Sonuçları.....	35
4.2.1 Fumarik asit denemesi 1 atm koşullarında	36
4.2.2 Fumarik asit denemesi basınçlı ortam (1,2atm) koşullarında.....	40
4.3 Maleik Asit İle Ön işlem Deneme Sonuçları	44
4.3.1 Maleik asit denemesi 1 atm koşullarında	44
4.3.2 Maleik asit denemesi basınçlı ortam (1,2atm) koşullarında.....	48

4.4 Oksalik Asit İle Ön işlem Deneme Sonuçları.....	52
4.4.1 Oksalik asit denemesi 1 atm koşullarında	52
4.4.2 Oksalik asit denemesi basınçlı ortam (1,2atm) koşullarında.....	56
4.5 Sitrik Asit İle Ön işlem Deneme Sonuçları	60
4.5.1 Sitrik asit denemesi 1 atm koşullarında.....	60
4.5.2 Sitrik asit denemesi basınçlı ortam (1,2atm) koşullarında	64
4.6 Sülfürik Asit İle Ön işlem Deneme Sonuçları	68
4.6.1 Sülfürik asit denemesi 1 atm koşullarında.....	69
4.6.2 Sülfürik asit denemesi basınçlı ortam (1,2atm) koşullarında	72
BÖLÜM V SONUÇ.....	77
KAYNAKLAR	81
ÖZ GEÇMİŞ	88

TABLolar DİZİNİ

Tablo 2.1. Bazı lignoselülozik maddelerin selüloz, hemiselüloz ve lignin oranı	5
Tablo 2.2. Ön işlem metotlarıyla ilgili literatür çalışmaları	18
Tablo 3.1. Asit uygulamaları için deneysel tasarım deseni	24
Tablo 4.1. Asetik asit ile ön işlem deney desenine göre elde edilen toplam şeker ve indirgen şeker sonuçları	27
Tablo 4.2. Fumarik asit ile ön işlem deney desenine göre elde edilen toplam şeker ve indirgen şeker sonuçları	35
Tablo 4.3. Maleik asit ile ön işlem deney desenine göre elde edilen toplam şeker ve indirgen şeker sonuçları	44
Tablo 4.4. Oksalik asit ile ön işlem deney desenine göre elde edilen toplam şeker ve indirgen şeker sonuçları	52
Tablo 4.5. Sitrik asit ile ön işlem deney desenine göre elde edilen toplam şeker ve indirgen şeker sonuçları	60
Tablo 4.6. Sülfürik asit ile ön işlem deney desenine göre elde edilen toplam şeker ve indirgen şeker sonuçları	68
Tablo 5.1. Basınçsız koşullarda toplam şeker konsantrasyonu sonuçları.....	78
Tablo 5.2. Basıncılı koşullarda toplam şeker konsantrasyonu sonuçları.....	79
Tablo 5.3. Basınçsız koşullarda indirgen şeker konsantrasyonu sonuçları.....	79
Tablo 5.4. Basıncılı koşullarda indirgen şeker konsantrasyonu sonuçları.....	79

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Lignoselülozik biyokütlenin şematik gösterimi	3
Şekil 2.2. Lignin monomerinin yapısı	5
Şekil 2.3. Tarım arazilerinin kullanım yüzdeleri	6
Şekil 2.4. Ekosistemde su döngüsü.....	9
Şekil 2.5. Ön-muamelenin lignoselülozik yapıya potansiyel etkisinin şematik görüntüsü.....	12
Şekil 2.6. Ön-işlem metotlarının sınıflandırılması.....	12
Şekil 3.1. DNS analizi için kalibrasyon eğrisi	25
Şekil 3.2. Toplam şeker için kalibrasyon eğrisi.....	26
Şekil 4.1.a. Asetik asit 1 atm basınçta süre ve asit konsantrasyonunun toplam şeker konsantrasyonuna etkisi	28
Şekil 4.1.b. Asetik asit 1 atm basınçta katı oranı ve asit konsantrasyonunun toplam şeker konsantrasyonuna etkisi	29
Şekil 4.1.c. Asetik asit 1 atm basınçta süre ve katı oranının toplam şeker konsantrasyonuna etkisi	29
Şekil 4.2.a. Asetik asit 1 atm basınçta süre ve asit konsantrasyonunun indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi	30
Şekil 4.2.b. Asetik asit 1 atm basınçta katı oranı ve asit konsantrasyonunun indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi.....	31
Şekil 4.2.c. Asetik asit 1 atm basınçta süre ve katı oranının indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi	31
Şekil 4.3.a. Asetik asit 1,2 atm basınçta süre ve asit konsantrasyonunun toplam şeker konsantrasyonuna etkisi	32
Şekil 4.3.b. Asetik asit 1,2 atm basınçta katı oranı ve asit konsantrasyonunun toplam şeker konsantrasyonuna etkisi.....	33
Şekil 4.3.c. Asetik asit 1,2 atm basınçta süre ve katı oranının toplam şeker konsantrasyonuna etkisi	33
Şekil 4.4.a. Asetik asit 1,2 atm basınçta süre ve asit konsantrasyonunun indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi	34

Şekil 4.4.b. Asetik asit 1,2 atm basınçta katı oranı ve asit konsantrasyonunun indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi.....	34
Şekil 4.4.c. Asetik asit 1,2 atm basınçta süre ve katı oranının indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi	35
Şekil 4.5.a. Fumarik asit 1 atm basınçta süre ve asit konsantrasyonunun toplam şeker konsantrasyonuna etkisi	37
Şekil 4.5.b. Fumarik asit 1 atm basınçta katı oranı ve asit konsantrasyonunun toplam şeker konsantrasyonuna etkisi.....	37
Şekil 4.5.c. Fumarik asit 1 atm basınçta süre ve katı oranının toplam şeker konsantrasyonuna etkisi	37
Şekil 4.6.a. Fumarik asit 1 atm basınçta süre ve asit konsantrasyonunun indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi	39
Şekil 4.6.b. Fumarik asit 1 atm basınçta asit konsantrasyonu ve katı oranının indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi.....	39
Şekil 4.6.c. Fumarik asit 1 atm basınçta süre ve katı oranının indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi	39
Şekil 4.7.a. Fumarik asit 1,2 atm basınçta süre ve asit konsantrasyonunun toplam şeker konsantrasyonuna etkisi	41
Şekil 4.7.b. Fumarik asit 1,2 atm basınçta asit konsantrasyonu ve katı oranının toplam şeker konsantrasyonuna etkisi.....	41
Şekil 4.7.c. Fumarik asit 1,2 atm basınçta süre ve katı oranının toplam şeker konsantrasyonuna etkisi	41
Şekil 4.8.a. Fumarik asit 1,2 atm basınçta süre ve asit konsantrasyonunun indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi	43
Şekil 4.8.b. Fumarik asit 1,2 atm basınçta asit konsantrasyonu ve katı oranının indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi.....	43
Şekil 4.8.c. Fumarik asit 1,2 atm basınçta süre ve katı oranının indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi	43
Şekil 4.9.a. Maleik asit 1 atm basınçta süre ve asit konsantrasyonunun toplam şeker konsantrasyonuna etkisi	45
Şekil 4.9.b. Maleik asit 1 atm basınçta asit konsantrasyonu ve katı oranının toplam şeker konsantrasyonuna etkisi	45
Şekil 4.9.c. Maleik asit 1 atm basınçta süre ve katı oranının toplam şeker konsantrasyonuna etkisi	46

Şekil 4.10.a. Maleik asit 1 atm basınçta süre ve asit konsantrasyonunun indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi.....	47
Şekil 4.10.b. Maleik asit 1 atm basınçta asit konsantrasyonu ve katı oranının indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi	47
Şekil 4.10.c. Maleik asit 1 atm basınçta süre ve katı oranının toplam şeker konsantrasyonuna etkisi.....	47
Şekil 4.11.a. Maleik asit 1,2 atm basınçta süre ve asit konsantrasyonunun toplam şeker konsantrasyonuna etkisi.....	49
Şekil 4.11.b. Maleik asit 1,2 atm basınçta katı oranı ve asit konsantrasyonunun toplam şeker konsantrasyonuna etkisi	49
Şekil 4.11.c. Maleik asit 1,2 atm basınçta süre ve asit konsantrasyonunun toplam şeker konsantrasyonuna etkisi.....	49
Şekil 4.12.a. Maleik asit 1,2 atm basınçta süre ve asit konsantrasyonunun indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi.....	51
Şekil 4.12.b. Maleik asit 1,2 atm basınçta katı oranı ve asit konsantrasyonunun indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi	51
Şekil 4.12.c. Maleik asit 1,2 atm basınçta süre ve katı oranının indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi.....	51
Şekil 4.13.a. Oksalik asit 1 atm basınçta süre ve asit konsantrasyonunun toplam şeker konsantrasyonuna etkisi.....	53
Şekil 4.13.b. Oksalik asit 1 atm basınçta katı oranı ve asit konsantrasyonunun toplam şeker konsantrasyonuna etkisi	53
Şekil 4.13.c. Oksalik asit 1 atm basınçta süre ve katı oranının toplam şeker konsantrasyonuna etkisi.....	54
Şekil 4.14.a. Oksalik asit 1 atm basınçta süre ve asit konsantrasyonunun indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi.....	55
Şekil 4.14.b. Oksalik asit 1 atm basınçta katı oranı ve asit konsantrasyonunun indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi	55
Şekil 4.14.c. Oksalik asit 1 atm basınçta süre ve katı oranının indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi.....	56
Şekil 4.15.a. Oksalik asit 1,2 atm basınçta süre ve asit konsantrasyonunun toplam şeker konsantrasyonuna etkisi.....	57
Şekil 4.15.b. Oksalik asit 1,2 atm basınçta katı oranı ve asit konsantrasyonunun toplam şeker konsantrasyonuna etkisi	57

Şekil 4.15.c. Oksalik asit 1,2 atm basınçta süre ve katı oranının toplam şeker konsantrasyonuna etkisi.....	58
Şekil 4.16.a. Oksalik asit 1,2 atm basınçta süre ve asit konsantrasyonunun indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi	59
Şekil 4.16.b. Oksalik asit 1,2 atm basınçta katı oranı ve asit konsantrasyonunun indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi	59
Şekil 4.16.c. Oksalik asit 1,2 atm basınçta süre ve katı oranının indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi.....	59
Şekil 4.17.a. Sitrik asit 1 atm basınçta süre ve asit konsantrasyonunun toplam şeker konsantrasyonuna etkisi.....	61
Şekil 4.17.b. Sitrik asit 1 atm basınçta katı oranı ve asit konsantrasyonunun toplam şeker konsantrasyonuna etkisi	62
Şekil 4.17.c. Sitrik asit 1 atm basınçta süre ve katı oranının toplam şeker konsantrasyonuna etkisi.....	62
Şekil 4.18.a. Sitrik asit 1 atm basınçta süre ve asit konsantrasyonunun indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi.....	63
Şekil 4.18.b. Sitrik asit 1 atm basınçta katı oranı ve asit konsantrasyonunun indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi	64
Şekil 4.18.c. Sitrik asit 1 atm basınçta süre ve katı oranının indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi.....	64
Şekil 4.19.a. Sitrik asit 1,2 atm basınçta süre ve asit konsantrasyonunun toplam şeker konsantrasyonuna etkisi.....	65
Şekil 4.19.b. Sitrik asit 1,2 atm basınçta katı oranı ve asit konsantrasyonunun toplam şeker konsantrasyonuna etkisi	66
Şekil 4.19.c. Sitrik asit 1,2 atm basınçta süre ve katı oranı toplam şeker konsantrasyonuna etkisi.....	66
Şekil 4.20.a. Sitrik asit 1,2 atm basınçta süre ve asit konsantrasyonunun indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi.....	67
Şekil 4.20.b. Sitrik asit 1,2 atm basınçta katı oranı ve asit konsantrasyonunun indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi	67
Şekil 4.20.c. Sitrik asit 1,2 atm basınçta süre ve katı oranının indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi.....	68
Şekil 4.22.a. Sülfürik asit 1atm basınçta süre ve asit konsantrasyonunun toplam şeker konsantrasyonuna etkisi.....	70

Şekil 4.22.b. Sülfürük asit 1 atm basınçta katı oranı ve asit konsantrasyonunun toplam şeker konsantrasyonuna etkisi	70
Şekil 4.22.c. Sülfürük asit 1 atm basınçta süre ve katı oranının toplam şeker konsantrasyonuna etkisi.....	70
Şekil 4.23.a. Sülfürük asit 1 atm basınçta süre ve asit konsantrasyonunun indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi.....	71
Şekil 4.23.b. Sülfürük asit 1 atm basınçta katı oranı ve asit konsantrasyonunun indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi	72
Şekil 4.23.c. Sülfürük asit 1 atm basınçta süre ve katı oranının indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi.....	72
Şekil 4.24.a. Sülfürük asit 1,2 atm basınçta süre ve asit konsantrasyonunun toplam şeker konsantrasyonuna etkisi.....	73
Şekil 4.24.b. Sülfürük asit 1,2 atm basınçta katı oranı ve asit konsantrasyonunun toplam şeker konsantrasyonuna etkisi	74
Şekil 4.24.c. Sülfürük asit 1,2 atm basınçta süre ve katı oranının toplam şeker konsantrasyonuna etkisi.....	74
Şekil 4.25.a. Sülfürük asit 1,2 atm basınçta süre ve asit konsantrasyonunun indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi	75
Şekil 4.25.b. Sülfürük asit 1,2 atm basınçta katı oranı ve asit konsantrasyonunun indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi.....	75
Şekil 4.25.c. Sülfürük asit 1,2 atm basınçta süre ve katı oranının indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi.....	76

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

°C
Ca(OH)₂
CH₄
g
H
H₂SO₄
kHz
Kw
l
ml
MW
O

Açıklama

Santigrad derece
Kalsiyum hidroksit
Metan
Gram
Hidrojen
Sülfürik asit
Kilo hertz
Kilovat
Litre
Mililitre
Megawatt (megavat)
Oksijen

Kısaltmalar

BMP
MTEP
PST
TÜİK
UAKM
YYY

Açıklama

Biyolojik Metan Potansiyeli
Milyon Ton Eşdeğer Petrol
Potasyum Sodyum Tartarat
Türkiye İstatistik Kurumu
Uçucu Askıda Katı Madde
Yanıt Yüzey Yöntemi

BÖLÜM I

GİRİŞ

Dünya’da ve ülkemizdeki enerji kaynaklarının çoğunluğunu yenilenemeyen enerji kaynakları oluşturmaktadır. Nüfus artışı, sanayideki gelişme gibi sebeplerle enerjiye oluşan talep gitgide artmaktadır. Fosil yakıtların maliyeti Ortadoğu’da devamlı süren karışıklık sebebiyle sürekli dalgalanmaktadır. Diğer yandan fosil yakıtların kullanımının çevreye olumsuz etkisi de bilinmektedir. Tüm bu sebeplerden yola çıkarak mevcut şartlar ülkeleri alternatif enerji kaynakları arayışına yönlendirmiştir.

Bu alternatif kaynaklardan biri de yenilenebilir enerji türü olan biyokütle enerjisi (biyoenerji) dir. Dünyada biyokütle kaynaklarının çoğunluğunu tarımsal kökenli lignoselülozik hammaddeler oluşturmaktadır. Lignoselülozik hammaddeden enerji üretimi için birtakım çalışmalar yapılmaktadır. Bu hammaddeden enerji üretimi için ilk adım olarak karmaşık olan moleküler yapısını parçalamak gerekmektedir. Biyoenerji dönüşümü sağlanması temel polimerler olan selülozun fermente edilmeye uygun şekere dönüştürülmesiyle mümkün olabilmektedir. Bu amaçla hammaddeye uygulanan çeşitli ön işlem metotları bulunmaktadır. Literatürde çeşitli ön işlem metotları uygulanmıştır. Bu metotların bir çoğu asit veya baz kullanarak yüksek sıcaklıkta biyokütlenin yapısının parçalanmasını amaçlayan fiziksel ve fizikokimyasal ön işlemlerdir.

Bu bilgilerden yola çıkarak bu tezde hammadde olarak belirlenen şeker pancarı posasına farklı organik asitler (fumarik, maleik, oksalik, sitrik, asetik) ve inorganik asitle (sülfirik) çeşitli ön işlemler uygulanmıştır. Ayrıca, proses koşullarının (katı oranı, asit konsantrasyonu ve ön-işlem süresi), istatistiksel yanıt yüzey yöntemiyle (YYY) optimizasyonu da amaçlanmıştır. Bu hedef doğrultusunda, şeker pancarı posası örnekleri, ilk olarak basınçsız koşullarda sabit 100 ° C sıcaklık koşulları altında 3 farklı katı oranı (%3, %6,5, %10), asit konsantrasyonu (%1, %3, %5) ve süre ile (10, 27,5, 45 dk) muamele edilmiş, öncelikli olarak ön işlemin hammaddenin kompozisyonu üzerine etkileri araştırılmıştır.

İkinci olarak basınçlı (1,2 atm) koşulu altında otoklavda yine 3 farklı katı oranı (%3 %6,5 %10), asit konsantrasyonu (%1, %3, %5) ve süre ile (10, 27,5, 45 dk) ön işleme maruz bırakılmıştır.



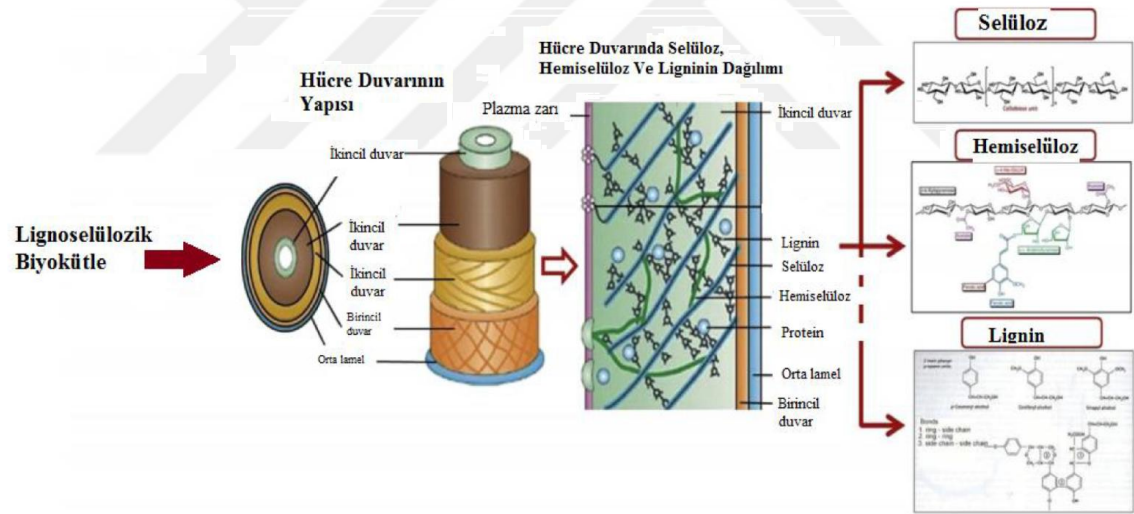
BÖLÜM II

LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Lignoselülozik ve Selülozik Maddeler

2.1.1 Lignoselülozik hammaddeler

Lignoselülozik biyokütle; üç temel bileşenden oluşmaktadır. Bunlar: selüloz, hemiselüloz ve lignindir (Brienzo vd., 2017). Lignoselülozik yapının %90'a yakını selüloz, hemiselüloz, ligninden kalan kısmı ise kül ve ekstraktlardan oluşmaktadır. Lignoselülozik yapı içerisindeki bileşenler bitki türü ve çevresel faktörlere göre değişiklik göstermektedir (Kumar vd., 2016). Şekil 2.1'de lignoselülozik biyokütlenin şematik gösterimi görülmektedir.



Şekil 2.1. Lignoselülozik biyokütlenin şematik gösterimi (Menon ve Rao, 2012)

Bitki türü ve çevresel faktörlere bağlı değişiklik gösterse bile lignoselülozik hammadde genel olarak %35-%50 selüloz, %20-35 hemiselüloz, %10-%25 ligninden meydana gelmektedir (Işıkgör ve Becer, 2015).

Kullanılabilir ve sürdürülebilir oluşu ormanları endüstride yüksek potansiyele sahip önemli bir lignoselülozik biyokütle haline getirmiştir. Ormancılığın kısıtlı olduğu

yerlerde tarımsal endüstriyel atıklar önemli bir biyokütle kaynağı olarak görülmektedir (Brodin vd., 2017).

Bir tarım ülkesi olan Türkiye tarımsal atıkların ve agroendüstriyel atıklarının kaynaklarına bol miktarda sahiptir. OECD ülkeleri arasında Türkiye, agroendüstriyel atıklardan hesaplanan toplam enerji potansiyelinde 9,5 milyon ton petrol eşdeğeriyle baştan dördüncü sırada yer almaktadır. Türkiye'de hububat bitkilerinin katı atık miktarı 39,2-52,3 milyon ton, mısır için 3,8-4,8 milyon ton, şeker pancarı için 1,3-1,5 milyon ton ve patates için de 522-617 bin ton kadardır (Topal ve Arslan, 2008).

2.1.2 Selüloz

Selüloz, lignoselülozik biyokütlenin temel bileşenidir. Selülozun yapısı hidrojen bağlarının glukoz birimlerini birbirine bağlaması sonucunda oluşmaktadır. Biyosferdeki organik karbonun yarısına yakını selüloz olarak bulunduğundan yakıt dönüşümü önemlidir (Işıkgör ve Becer, 2015).

2.1.3 Hemiselüloz

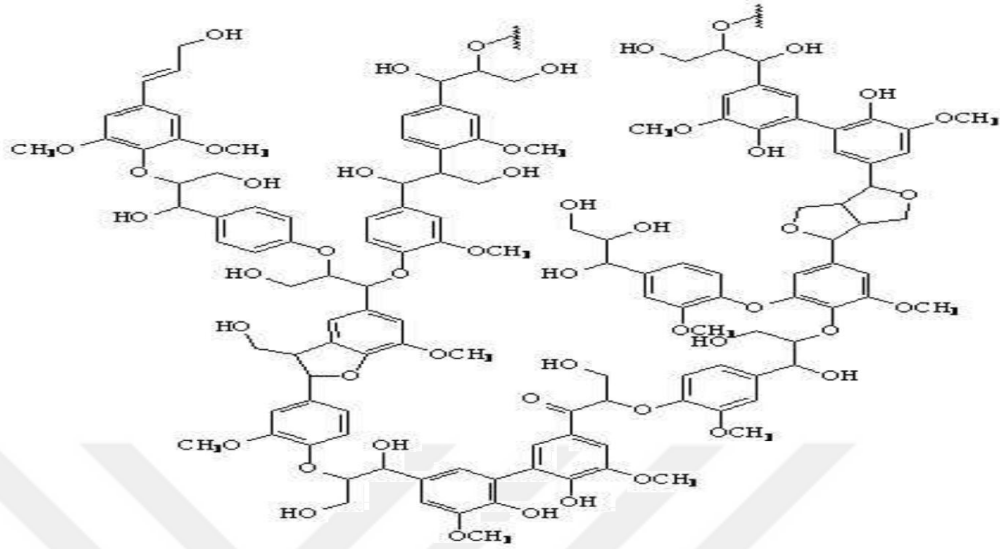
Hemiselülozlar, selülozdan sonra lignoselülozik biyokütle içerisinde en çok bulunan heteropolisakkaritlerdir (Farhat vd., 2017). Bunlar, pentoz (D-ksiloz ve L-arabinoz) ve heksoz (D-mannoz, D-glukoz ve D-galaktoz) şekerlerinden oluşur (Kumar vd., 2016). Bunlar, mannan, ksilan ve ksiloglukan olarak üç alt gruba ayrılır (Naidu vd., 2018).

2.1.4 Lignin

Lignin polifenolik bir moleküldür ve diğer polisakkaritlerin aksine üç boyutludur. Bu yapısı nedeniyle bağlayıcılık görevi göstermektedir. Lignini oluşturan monomerler, eter bağlarıyla selüloz ve hemiselülozla bağlanarak polimerleri oluştururlar. Lignin yapısı 280-500°C sıcaklık arasında bozunmaktadır. Bozunma sırasında çar oluşumu, selüloza nispeten daha fazladır (Demirbas, 2004).

Ayrıca, pek çok aromatik birimin büyük bir çeşitlilikle bir arada bulunduğu makro moleküllerde yapı nedeni ile hiçbir bileşen diğerine baskın çıkıp temel ürün halini

alamaz. Gaz ürün ise ligninin yaklaşık %10'unu oluşturup, metan, etan ve CO₂ içerir. Şekil 2.2'de lignin monomerinin yapısı görülmektedir.



Şekil 2.2. Lignin monomerinin yapısı (Demirbas, 2004)

Bazı lignoselülozik maddelerin selüloz, hemiselüloz ve lignin oranı Tablo 2.1'de verilmiştir (Demirbas, 1996).

Tablo 2.1. Bazı lignoselülozik maddelerin selüloz, hemiselüloz ve lignin oranı (Demirbas, 1996)

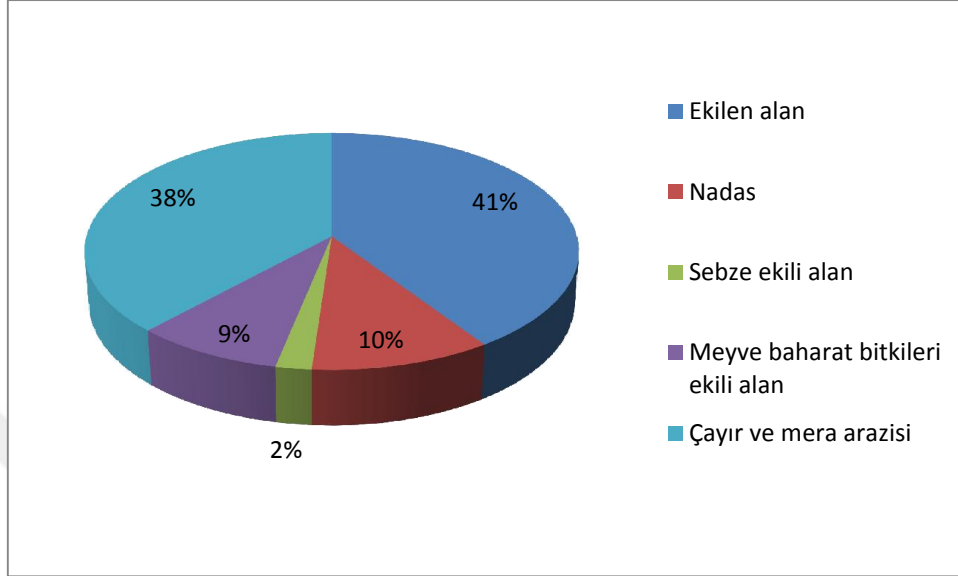
Lignoselülozik Madde	Selüloz (%)	Hemiselüloz (%)	Lignin (%)
Soya sapı	33,0	53,0	14,0
Tütünsapı	42,4	28,2	27,0
Mısırkoçanı	52,0	32,0	15,0
Ladinağacı	50,8	21,2	27,5
Fındikkabuğu	25,9	29,9	42,5
Çayatığı	30,2	19,9	40,0
Buğdaysapı	28,8	39,1	18,6

2.2 Tarımsal Atıkların Değerlendirilme Yöntemleri

Türkiye'de Tarımsal Atıkların Genel Durumu

Türkiye'nin toplam alanı yaklaşık olarak 78 milyon hektardır. Toplam tarım arazisi miktarı 38 milyon hektar olup bu miktarın yaklaşık olarak 4 milyon hektarı nadas alanıdır. TÜİK 2017 verilerine göre 15,53 milyon hektar alan tahıl ve diğer bitki

üretimlerine ayrılırken 798 bin hektar sebze üretimi için 3,3 milyon hektar, 5 bin hektarı süs bitkileri 14,6 milyon hektarı ise mera ve çayır alanı olarak kullanılmaktadır. Tarım arazilerinin kullanım yüzdeleri Şekil 2.3'te verilmiştir



Şekil 2.3. Tarım arazilerinin kullanım yüzdeleri (TÜİK, 2017)

Türkiye’de yıllık 50-65 milyon ton eşdeğer petrol (MTEP) tarımsal atık, 11,05 MTEP hayvansal atık üretilmesine karşın, bu atıkların yalnızca %60’ı enerji üretimi için değerlendirilebilir özelliktedir. Bu atıklardan elde edilecek enerji Türkiye’nin yıllık enerji tüketiminin %22-27’sine karşılık gelmektedir.

2.2.1 Doğrudan yakma

Soba, fırın, buhar türbini gibi çeşitli araçlar vasıtasıyla biyokütlenin doğrudan yakılıp ısı mekanik güç ya da elektrik enerjisine dönüştürülmesi işlemidir. Düşük kükürt ve kül içerdiğinden selülozik hammadde çevrecidir ve geleneksel yakıtların yanması sonucu oluşan NO_x , SO_x ve poliaromatik hidrokarbon salınımları oldukça azdır (Üçgül ve Akgül, 2010).

2.2.2 Gazifikasyon

Gazifikasyon, yüksek sıcaklık şartı altında karbon içeren biyokütlenin yanıcı bir gaza çevrilmesi işlemidir (Nacar vd.,2007).

2.2.3 Piroliz

Oksijensiz koşullar altında organik maddenin ısıtılarak katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülmesi işlemidir. Yavaş ve hızlı olmak üzere iki çeşidi vardır. Hızlı pirolizde organik madde yüksek sıcaklıklarda ısıtılıp katı,sıvı gaz ürünler elde edilir ürünlerin konsantrasyonu reaktör tipi, biyokütle türü, süre gibi çeşitli etkenlere bağlı değişir. H₂, CH₄, CO, CO₂ ve biyokütle çeşidine bağlı olarak diğer gazlar gaz ürünlerdendir. Asetik asit aseton gibi oda sıcaklığında sıvı halde bulunan ürünler hızlı pirolizin sıvı ürünlerindedir. Yüksek oranda karbon ve inert maddeler ise katı ürünlerdir.(Üçgül ve Akgül, 2010).

2.2.3 Anaerobik parçalama

Aneorobik parçalama, mikroorganizmaların oksijensiz ortamda biyokütleyi fermante ederek neredeyse her alanda kullanılabilen bir yakıt veya değerli bir gübre haline dönüştürmesi işlemidir. Bu metotla üretilen yakıtların en bilineni biyogazdır.

2.2.4 Kompostlaştırma

Kompostlaştırma temel olarak aerobik koşullar altında organik maddenin humus benzeri bir yapıya dönüştürülmesi işlemidir. Kompostlaştırma sürecinde mikroorganizmalar organik maddeyi parçalarken oksijen kullanırlar ve işlem sonucunda ortamda karbondioksit, ısı enerji ve su buharı açığa çıkmış olur (Rynk vd., 1992).

2.3 Enerji

Enerji bir işin yapılabilme yeteneği olarak tanımlanmaktadır. İnsanlığın temel ihtiyaçlarından biri olan enerji günlük yaşantımızın kesintisiz devam edebilmesi için

hayati öneme sahiptir. Kişi başına düşen enerji miktarı bir ülkenin kalkınmışlık düzeyinin de göstergesidir (Coşkun, 1982).

2.3.1 Enerji güvenliği

Enerji güvenliği kavramı ülkelerin ihtiyacı olan enerjinin sürekli olarak sağlanabilmesi anlamına gelmektedir. Enerjide dışa bağımlı olan ülkeler arz güvenliğinin sağlanması ve olası bir olumsuzluk durumunda hazırlıklı olmak amacıyla bir takım önlemler geliştirmiştir. Bu sebeple bu ülkelerin önemli miktarlarda hammadde depolama kapasitesi bulunmaktadır. Örneğin ABD sahip olduğu 417 adet depo sayesinde toplam doğalgaz tüketiminin %18'ini karşılamaktadır. Bir diğer büyük tüketici olan Rusya mevcut olan 23 deposuyla toplam tüketiminin %27'sini karşılayabilmektedir. Bu oran Almanya'da % 19, İtalya'da %30 ve Ukrayna'da %49 olarak görülmektedir.

Ülkemiz de son yıllarda bu duruma bağlı olarak çeşitli politikalar geliştirmektedir ve depolama projelerini hayata geçirmektedir. Bunlardan ilki 2007 yılında devreye alınmış olan Silivri, Kuzey Marmara ve Değirmenköy doğalgaz depolama tesisi olup 2,7 milyar m³ doğalgaz depolama kapasitesine sahiptir. Diğeri 2013 yılında başlayan Tuz Gölü Yer altı Doğalgaz Depolama Projesi olup, 1,2 milyar m³ doğalgaz depolama kapasitesine sahiptir. Boru Hatları İle Petrol Taşıma Anonim Şirketi (BOTAŞ) tarafından yürütülen bu iki projede de kapasite artırımı çalışmaları devam etmektedir ve toplamda 10 milyar m³ doğalgaz depolama hacmi ile toplam tüketimin yaklaşık %20'sinin karşılanması hedeflenmektedir.

2.3.2 Enerji sınıflandırması

Enerji, kullanım ve elde edilme yöntemlerine göre yenilenebilir ve yenilenemeyen olmak üzere iki ana sınıfta değerlendirilir.

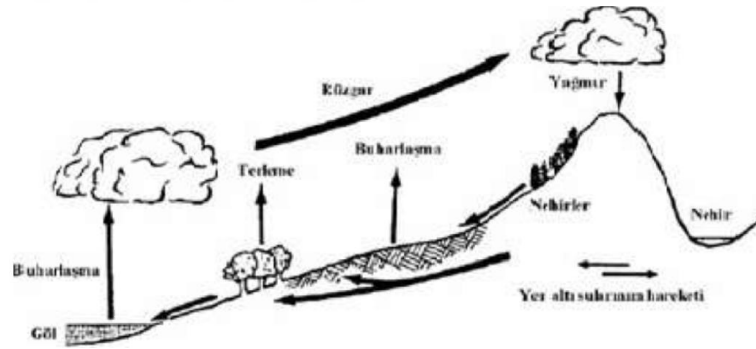
2.3.2.1 Yenilenebilir enerji kaynakları

2.3.2.1.1 Güneş enerjisi

Güneş enerjisi güneş ışığından enerji eldesini sağlayan bir teknolojidir. Güneşin çekirdeğine füzyon sonucu açığa çıkan enerji dünyamıza ulaşır. Güneş enerjisi günümüzde oda ısıtma, su kaynatma, fotovoltatik hücrelerde elektrik oluşturma, deniz suyunun tuzdan arıtılması gibi amaçlarla kullanılır (Adıgüzel, 2011).

2.3.2.1.2 Hidroelektrik enerjisi (Su gücü)

Hidroelektrik enerjisi hızla akan suyun döndürdüğü jeneratörler aracılığıyla üretilen enerji türüdür. Yeryüzünde deniz, göl akarsuların buharlaşması, buharlaşan bu suların yağmur ve kar olarak tekrar yeryüzüne ulaşması sebebiyle sürekliliği olan bir enerji çeşididir. Suyun potansiyel enerjisinin kinetik enerjiye dönüştürülmesiyle elektrik üretimi sağlanmaktadır. Ekosistemdeki suyun döngüsü Şekil 2.4'te verilmiştir (Adıgüzel, 2011).



Şekil 2.4. Ekosistemde su döngüsü (Adıgüzel, 2011)

2.3.2.1.3 Rüzgar enerjisi

Rüzgar enerjisi rüzgarı meydana getiren hava akımının kinetik enerjisidir. Bu enerjinin bir kısmı mekanik ve elektrik enerjisine dönüştürülebilir. Fosil yakıtların aksine çevreye zararlı gaz emisyonlarına sebep olmamakta bu sayede temiz çevre dostu bir enerji olarak karşımıza çıkmaktadır. Rüzgar enerjisinin tek dezavantajı gürültü kirliliği sorunudur (Adıgüzel, 2011).

2.3.2.1.4 Hidrojen enerjisi

Hidrojen temiz, depolanabilir, kolay taşınabilir ve ekonomik oluşu nedeniyle tercih edilen yenilenebilir enerji kaynaklarından biridir. Buna ek olarak fosil temelli birincil enerji kaynaklarının tamamıyla elde edilebilir ve diğer enerjilere dönüşebilir oluşu sebebiyle de önem arz etmektedir. Bu özellikleri hidrojen enerjisini geleceğin yakıtı haline getirmiştir. Ancak var olan koşullarda hidrojen diğer yakıt türlerine göre iki kat daha maliyetlidir. Hidrojenin yakıt olarak kullanılabilmesi maliyet azaltıcı teknolojilere bağlıdır (Peavey, 2002).

2.3.2.1.5 Jeotermal enerji

Jeo (yer)ve termal (ısı) kelimelerinden oluşmuş olan jeotermal terimi yer kabuğunun derinlerindeki ısı sayesinde oluşmuş çeşitli mineral ve kimyasallar içeren buhar,sıcak su ve gazlardır.

2.3.2.1.6 Biyokütle enerjisi

Biyokütle, doğrudan yanabilen ya da yakıtı dönüşebilen bitki, odun veya hayvan atıkları olarak tanımlanmaktadır (Fanchi, 2011)

Organik çöpler, tarla bitkileri, hayvansal atıklar kısaca yaşayan ve yaşamış olan her şey biyokütle olarak adlandırılır. Biyokütlenin günümüzde en yaygın kullanım şekli odunların ısı üretme amaçlı yakılmasıdır.

Fotosentez esnasında bitkilerin özellikle selüloz olarak depoladığı enerjinin kaynağı güneştir. Güneş enerjisinin biyokütle şeklinde depolanan enerjiye dönüşümü insan yaşamı için esastır. Fotosentezde organik maddeler sentezlenirken canlıların solunumu için ihtiyaç olan oksijeni atmosfere verir. Organik madde yakıldığında açığa çıkan karbondioksit ise bu ürünlerin oluşumuna katıldığı için biyokütleden enerji üretimi sırasında karbondioksit emisyonu bakımından çevre korunmuş olur (TÜGİAD, 2004).

Biyokütle yakma haricinde piroliz, havasız çürütme, hidroliz, fermantasyon, gazlaştırma, biyofotoliz, esterleşme reaksiyonu gibi çeşitli metotlarla da biyokütlenin

yakıt kalitesi geliştirilip biyogaz, biyodizel, biyoetanol gibi yakıtlarada dönüştürülebilmektedir (Şen, 2006).

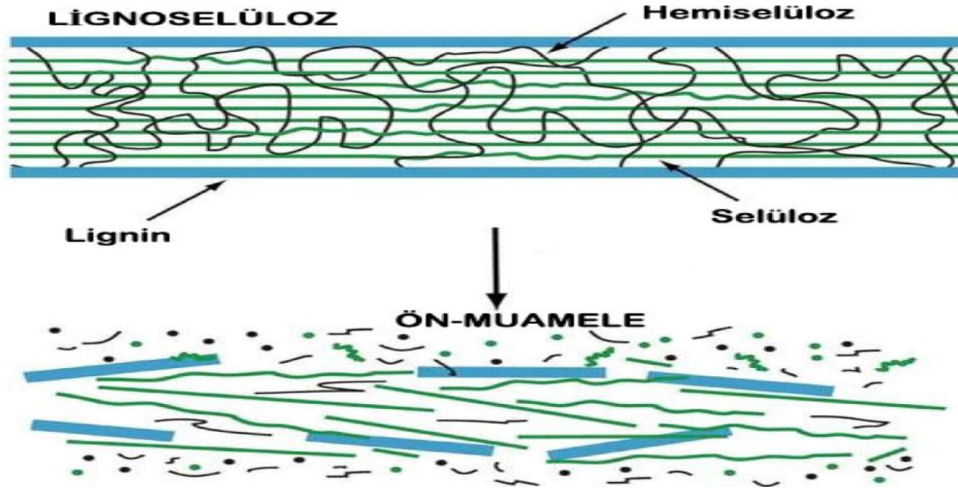
Biyokütle enerjisini modern ve klasik olmak üzere iki gruba ayırabiliriz. Hayvan atıkları ve odunun yakılmasıyla elde edilen enerji klasik biyokütle enerjisi, enerji ormanları enerji bitkileri orman atıklarından elde edilen etanol biyodizel gibi yakıtların eldesi ise modern biyokütle enerjisi olarak adlandırılabilir(TÜGİAD, 2004).

Özetle, biyokütle kaynaklı enerjilerin tercih edilme nedenleri şunlardır:

- Birçok sektörde artan enerji talebi
- Yenilenemeyen fosil yakıtların tükenmekte oluşu
- Fosil yakıtların yakılması sonucu atmosfere karbondioksit salınması
- Enerji güvenliği
- Tarımsal ekonominin geliştirilmesi (Adıgüzel, 2011).

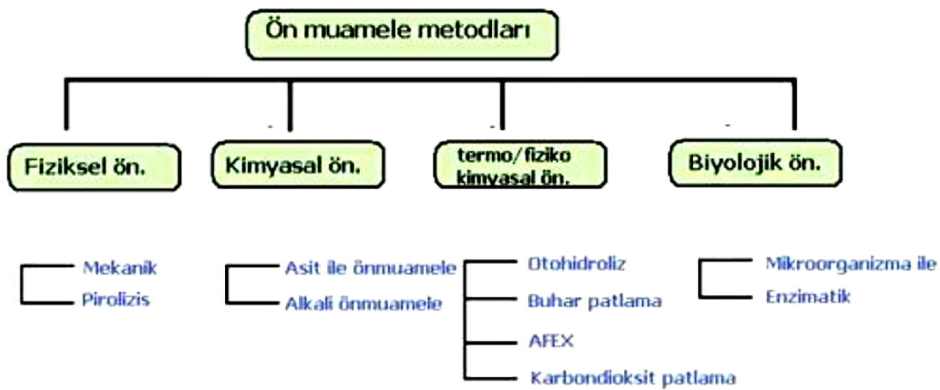
2.4 Ön İşlem Yöntemleri

Lignoselülozik hammaddelerin yapısı oldukça karmaşıktır ve enzimatik hidrolize dirençlidir. Bu sebeple enzimatik hidrolizden önce hammaddeye uygulanan ön işlemler önem arz eder. Selüloz hemiselüloz ve lignin bileşenlerini lignoselülozik materyalde birbirinden ayırmak için birçok ön muamele metodu bulunmaktadır (Saha, 2003). Lignoselülozik materyale uygulanan ön işlemlerin önemi uzun zamandır bilinir. Çeşitli ön işlem metotlarıyla biyokütlenin boyutu küçültülür, lignin ve hemiselüloz biyokütleden ayrılır, selülozun kristalize yapısı azaltılır ve biyokütle gözenekli hale getirilir (Usal, 2014). Şekil 2.5'te ön-muamelenin lignoselülozik yapıya potansiyel etkisi görülmektedir.



Şekil 2.5. Ön-muamelenin lignoselülozik yapıya potansiyel etkisinin şematik görüntüsü (Adıgüzel, 2013)

Biyokütleyle uygulanan ön işlemler esnasında dikkat edilmesi gereken hususlar vardır bunlar; fermantasyon ve hidroliz sırasında mikroorganizmalar için inhibitör etkisi oluşturabilecek yan ürünlerin ortaya çıkmasından kaçınılması, karbonhidrat kaybının minimum seviyede tutulması ve tüm bu işlemler uygulanırken maliyetin mümkün olduğunca minimum seviyede tutulmasıdır (Adıgüzel, 2013). Ön işlem teknolojilerinin genel amacı hidrolize engel teşkil edecek içeriksel yapıların ortadan kaldırılması selüloz ve hemiselülozdan fermente şeker oluşumu sağlanması ve böylece hidroliz veriminin artırılmasıdır. Ön işlem aşaması ürün verimini artırmak için önemlidir ve işlem maliyetinin %18'e yakını bu işlem basamağı oluşturmaktadır. Ön işlem yöntemleri kimyasal, fiziksel, biyolojik ve termo/fiziko kimyasal olmak üzere 4 gruba ayrılabilir (Şekil 2.6). Bu metotlar tek başına uygulanabileceği gibi birlikte de uygulanabilir. Bunun yanı sıra nötral, asidik ve bazik ön işlemler olarak da sınıflandırmak mümkündür (Adıgüzel, 2011).



Şekil 2.6. Ön-işlem metotlarının sınıflandırılması (Adıgüzel, 2011)

2.4.1 Fiziksel ön işlem

Fiziksel ön işlem bir araç vasıtasıyla mekanik olarak parçalama ya da piroliz yoluyla olmak üzere iki biçimde yapılabilir. Mekanik parçalama çeşitli şekillerde biyokütleyi ezerek toz haline getirmektir. İşlem sonucunda oluşan parçacık boyutu öğütme yöntemine göre yaklaşık ya 0-30 mm ya da 0,2-2 mm arasında olmaktadır. Bu işlemle biyokütlenin yüzey alanı artırılıp polimerizasyonu azaltmak amaçlanmaktadır. Başka bir metot olan “sıkma” ile de inhibitörlerin karıştırılması sağlanmaktadır ve işlem sonunda biyokütle yıkanarak inhibitörlerin bir kısmı fermantasyon öncesi süzölmüş olur. Sıkma metodu daha ziyade lignoselülozik biyokütlelerde kullanmak için elverişlidir. Piroliz işleminde ise biyokütle yaklaşık 300°C’lik sıcaklığa maruz bırakılması esasına dayanır böylelikle biyokütle bünyesinde bulunan selüloz gaz ürünler ve atık kömür üretmek için parçalanmış olur. Piroliz işlemi ardından atıklar seyreltik asit ile hidrolize olurlarsa selülozun glukoza dönüşüme yüzdesi %80-85 civarındadır. Bu işlem oksijenli ortamda gerçekleştirilir. İşlem süresince çinko klorit veya sodyum karbonat eklenirse, saf selülozun yıkımı daha düşük sıcaklıklarda da gerçekleştirilebilir (Adıgüzel, 2013).

2.4.2 Kimyasal ön işlem

Kimyasal ön işlem en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Etki oranının fazla olması ve düşük maliyeti ile de tercih sebebidir. Asit ve alkali olmak üzere 2'ye ayrılabilir.

2.4.2.1 Alkali ön işlem

Alkali ön işlemde hammadde hidrojen peroksit sodyum hidroksit gibi bazlarla ıslatılır ve sonrasında ısıtılır. Bu işlem esnasında çözünme parçalanma reaksiyonları meydana gelir. Bu reaksiyonlar sırasında lignoselülozik yapıların bünyesindeki hemiselüloz ve diğer bileşenlerin aralarındaki çapraz bağlar kopar. Biyokütlenin gözenekli yapısı artar ve bu şekilde yüzey alanı arttığı için ulaşılabilen etkin alan artar. Selülozun kristal yapısı ve polimerizasyonu azaltılır. Bu işlem genelde lignin içeren hammaddeler için kullanılır. Alkali ön işlem bir çeşidi de kireç prosesidir. Bu prosesin amacı karbonhidrat kaybını minimum seviyede tutarak lignini ayırmaktır. Bu yöntemde biyokütle kalsiyum hidroksit çeşitli basınç ve sıcaklıkta suya maruz bırakılır. Bu işlem genellikle 3 şekilde yapılır:

- Kısa süreli ön işlem: 6 saat, 100-160°C, oksijensiz, 200 psi basınç.
- Uzun süreli ön işlem: 8 hafta, 55-65°C, havasız (atmosferik basınç olmadan).
- Basit ön işlem: biyokütle hava basıncı ya da oksijensiz ortamda bir saat kaynamış suyun içine konur.

Bir başka alkali yöntem ise sulu amonyak çözeltisidir. Biyokütleyle yapılan amonyak uygulamasının amacı biyokütlenin delignifikasyonudur. Bu işlem tarımsal atıklar gibi düşük lignin içeriğine sahip hammaddeler için oldukça uygundur. Amonyakla ön işlem kendiliğinden sakkarifikasyon ve ko-fermantasyon için uygundur. Yapılan çalışmalara bakıldığında bu ön işlem yönteminin diğer biyoetanol üretim mekanizmalarıyla kullanılmasıyla mısır dalından %75 oranında biyoetanol elde edildiği görülmektedir (Adıgüzel, 2011).

2.4.2.2 Asit ile ön işlem

Asidik ön işlem yöntemi uygulamasında seyreltik veya derişik olmak üzere farklı konsantrasyona sahip asit biyokütlenin ön işlemleri için uygulanabilir. Her iki metotun da çeşitli avantajları vardır. Derişik asit ile işlemin avantajı reaksiyonun daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşebilmesidir. Reaksiyonun düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi sayesinde proses maliyeti azaltılmış olur. Ayrıca derişik asit işleminde ek bir hidroliz işlemine gerek kalmayabilir ancak işleminde kullanılan derişik asit toksik ve aşınmaya sebep olacak niteliktedir. Aşındırıcı niteliği sebebiyle ek ekipmanlara ihtiyaç vardır bu ekipmanlar da prosesin maliyetini oldukça artırmaktadır. Sülfürik asit ilavesi ile selülozun glukoza parçalanır ve hemiselülozun selülozdan ayrıştırılması sağlanmış olur. Sülfürik asitin ilavesi sonucu katılar içerisindeki selülozun sindirilebilirliği ve hemiselülozun selülozdan ayrıştırılması gerçekleşir. Seyreltik asit ile muamele oldukça geniş bir alanda uygulanmakta ve birçok çalışma bu metot üzerine kurulmaktadır. Uygulanan çalışmalar sonucunda %81'lik fosforik asidin ideal selüloz çözücülerinden olduğu bulunmuştur. Çünkü;

- Fosforik asitle çözünme düşük sıcaklıkta meydana gelmekte
- Sulu ortamda selülozu çözebilmekte
- İşlem uygulanan selüloz hidroliz işlemi için uygun bir amorf yapı oluşturmaktadır

- Fosforik asit atığı hidroliz ve fermantasyon basamaklarında inhibitör etkisi oluşturmamaktadır.

İşlem uygulanan selüloz oldukça reaktiftir. Buna paralel sonuçlar iyonik sıvıda da elde edilmiştir. Derişik inorganik asitler (sülfirik asit, hidroklorik asit, nitrik asit gibi) selüloz çözücüsü olarak bilinirler. İşlem görmüş selüloz fosforik ve sülfirik asitle muamele edildiğinde kristalize yapısından uzaklaşır. Bu metotun uygulanmasında bazı sınırlayıcı durumlar bulunur. Bunlar:

- Asitle çözünür şekerlerin ayrıştırılması
- Asitlerin tekrar kullanımı
- Asidin yeniden yoğunlaştırılmasıdır (Zhang vd., 2007).

2.4.3 Termal/fiziko-kimyasal ön işlem

Bu ön işlem metodu fiziksel ve kimyasal metotların bir çeşit birleşiminden oluşur. Bu yöntemin öne çıkan avantajı ise herhangi kimyasal bir katalizöre ihtiyaç duyulmamasıdır. Bu sayede kullanılması gereken ekipman sayısı ve işlem için yapılacak masraflar azalacağı için proses maliyetinin azaltılması sağlanacaktır. Buna ek olarak çevresel bakımdan da etkili metotlardır. Otohidroliz, buhar patlama, AFEX, karbondioksit patlaması yöntemleri bu çeşit ön işlemlere örnektir (Adıgüzel, 2011).

2.4.3.1 Otohidroliz

Otohidroliz metotunun özü biyokütleyle basınçlı su ile muamele etmektir. Bu yöntemin bir diğer ismi de hidrotermal ön işlemdir. Bu metotun en olumlu yanı ise herhangi bir kimyasal veya kataliste ihtiyaç duyulmaması bu sayede de maliyetin düşük olmasıdır. İşlem seyreltik asit ön işlemine benzer şekilde yürütülür. Metotun sıcaklığı 150-230°C, işlem süresi 15-180 dk arasında gerçekleşmektedir. Ön işlem esnasındaki sıvı/katı oranı çoğunlukla 15'tir. İşlem anında, hemiselülozlar hidrolize edilir. Dönüşüm oranı, %55-84 civarında sağlanır ortaya çıkan inhibitör yan ürün miktarı oldukça azdır (Adıgüzel, 2013).

2.4.3.2 Buhar patlatma

Buhar patlama yöntemi ticari ürünlerin eldesi amacıyla hemiselülozun hidrolizini gerçekleştirmek mantığına dayanır. Odun parçaları geniş bir tanka alınır ve herhangi bir kimyasal olmadan yüksek basınçlı buhar ile işlem uygulanır.

Belli bir sürenin sonunda, basıncın azaltılması amaçlı reaktör/tank hızlıca havalandırılır ve içerik farklı bir tanka konularak soğutulur. Buhar patlama metodu bir kimyasala ihtiyaç duymadan lignoselülozik biyokütlenin yüksek basınçlı buhar ile hızlıca ısıtılması esasına dayanır. Yüksek basınca maruz bırakılan biyokütle içerisindeki hemiselülozun hidrolizi sağlanır. Bu ön işlem anında açığa asetik asit çıkar ve hemiselülozun hidrolizini bu asidin sağladığı düşünülmektedir. Bu olay doğrudan olmasa dahi kimyasal bir proses içermektedir. Bu metot sırasında lignoselülozik parçaların boyutundaki değişim önemsizdir. İşlem esnasında H₂SO₄ (ya da SO₂) ya da CO₂ ilavesi, enzimatik hidrolizi oldukça artırır, inhibitör etki yapan bileşiklerin oluşumunu azaltır ve hemiselülozun tamamen uzaklaştırılmasını sağlar (Zhang, 2007).

2.4.3.3 Karbondioksit patlama

Karbondioksit patlatma ön işlemi karbondioksit ile karboksilik asit oluşturma esasına dayanmaktadır. Böylece biyokütlerdeki lignoselülozik yapı parçalanır. Bu yöntem ligninin giderimi için CO₂'nin süper kritik akışkan olarak kullanımı şeklinde gerçekleştirilir. Bu ön işlemin en önemli dezavantajı yüksek basınç gerektiriyor olmasıdır. Buhar patlama yöntemi ile kıyaslanırsa karbondioksit patlatma ön işleminde daha az toksik yan ürün açığa çıkarken daha fazla ürün elde edildiği görülmektedir. Diğer termokimyasal ön işlem metotlarına kıyasla daha az başarılı bir yöntemdir ve önemli dezavantajı prosesin maliyetinin yüksek olmasıdır (Adıgüzel, 2013).

2.4.5 Biyolojik ön işlem

Kahverengi, beyaz ve yumuşak çürükçül mantarlar kullanılarak gerçekleştirilen biyolojik metotlarda lignin ve hemiselüloz mikroorganizmalar vasıtasıyla parçalanır. Biyolojik ön işlem metotlarında kimyasal kullanılmaz bu sebeple çevre dostudur. Bu yöntem oldukça düşük sıcaklıklarda gerçekleşir bu sebeple proses maliyeti ve enerji

kullanımı düşük olur. Biyolojik ön işlem metotlarının endüstriyel kullanımı fazla değildir. Bu işlemin avantajı çevreye zararı olmayışı ve düşük maliyet ile gerçekleştirilebilir olmasıdır ancak hidroliz veriminin düşük olması önemli bir dezavantaj oluşturur. Biyolojik ön işlemlerde kahverengi, beyaz, yumuşak çürükçül mantarlar gibi mikroorganizmalar lignin ve hemiselülozun parçalamak amaçlı kullanılabilir. Kahverengi funguslar selüloza etki ederken, yumuşak çürükçüller hemiselüloza hem de lignine etki etmektedir. Beyaz çürükçül mantarlardan arasında en verimli olanı Basidiomiset'lerdir. Farklı çalışmaların sonuçlarına göre *Pleurotus ostreatus*, *Phanerochaete chrysosporium* ve *Pycnoporus cinnabarinus* gibi mikroorganizmaların biyokütlede 4-5 haftada %30-50 oranında verimi sağladığı gözlemlenmiştir. Diğer bir çalışmada ise odun parçalarındaki lignin parçalama ve selüloz verimini artırmak amacıyla farklı mutant suşlar geliştirilmiştir. Bermuda çimeninin biyolojik parçalanması 6 haftada *Ceriporiopsis subvermispora* ile %29-32 oranında, *Cyathus stercoreus* ile ise %63-77 oranında gerçekleştirilmiştir (Mosier, 2005). Beyaz çürükçül funguslardan *P. chrysosporium* karbon ve azotun yokluğunda ikincil metabolit olarak lignin degradasyon enzimi, lignin peroksidazlar ve manganaz bağımlı peroksidazlar açığa çıkarırlar. Bu enzimler bitkisel kökenli biyokütledeki hücre duvarının parçalanmasını sağlar. Aynı zamanda lakkazlar, polifenoloksidazlar, hidrojen peroksit üretici enzimler gibi lignini parçalayabilen başka enzimler de vardır. Enzimatik ön işlem yöntemleri ise sakkarifikasyon için çok fazla kullanılırlar. Selülozu basit şekere indirgemek amacıyla selülaz enzimleri kullanılır. Proses aşamasında pH çoğunlukla 4,8 ve sıcaklık ise 40-50°C arasında uygulanmaktadır. Asidik ya da bazik işlemlere kıyasla maliyet düşüktür. Selülaz enzimleri hemiselülozu parçalamaz özgünlükleri sayesinde yalnızca selüloz üzerinde etkiye sahiptirler (Adıgüzel, 2011).

Biyokütlenin sahip olduğu enerji potansiyeli önceki çalışmalarda gösterilmiştir. Ancak biyokütledeki lignoselülozik yapının sahip olduğu heterojenite ve kristalinite özelliklerinden dolayı, mikroorganizmalar tarafından direkt kullanımı ve parçalanabilirliği son derece düşüktür. Bu nedenle lignoselülozik yapı içeren biyokütlenin mikroorganizmalar tarafından kullanılabilir yapıya dönüştürülmesi için ön işleme tabi tutulmasına ihtiyaç vardır. Ön işlem metotlarıyla ilgili literatür çalışmaları Tablo 2.2'de verilmiştir.

Tablo 2.2. Ön işlem metotlarıyla ilgili literatür çalışmaları

Ön işlem metodu	Hammadde	Parçalanma Konsantrasyon	Biyogaz Verimi	Referans
Mekanik ön işlem	Alg <i>Laminaria spp.</i>	-	+%52	(Tedesco ve Barroso, 2014)
Ultrasonik ses	Süt sığırı gübresi ve gliserol	-	+%19	(Luste ve Luostarinen, 2011)
Isıl işlem	Süt sığırı gübresi	-	+%34	(Luste ve Luostarinen, 2011)
İyonik likit	İşlem görmemiş ağaç kalıntısı	%90	+%78	(Trinh ve Lee, 2015)
İyonik likit	Şeker kamışı küspesi	% 98,7		(Asakawa ve Kohara, 2015)
Alkali ön işlem	Makro alg	-	+%64	(Michalska ve Bizukoj, 2014)
Alkali ön işlem	Pirinç sapı	%66,8	564 ml/g UKM	(Gu ve Zhang, 2015)
Enzimatik hidroliz	Ulvarigida	-	%62,65	(Karray ve Hamza, 2015)

Georgia Antonopoulou vd., 2014 yılında yaptıkları çalışmada ön işlem yöntemi olarak çözünmüş amonyak çözeltisi ile bir araştırma yapmışlardır. Farklı kökenden üç farklı lignoselülozik biyokütlenin (anaerobik parçalanmasını biyogaz üretimi verimi değerlendirmek amacıyla, farklı organik yüklemelerde kesikli deneylerde değerlendirmişlerdir. Test edilen üç biyokütlelerin arasında, kavak talaşı yüksek lignin içeriği nedeniyle düşük metan verimi sergilemiştir. AAS ile ön işlem kavak, ayçiçeği saman ve otun nihai metan verimlerinde sırasıyla %148,7, %37,7 ve %,26,2 artış meydana getirmiştir.

2015 yılında Asakawa vd., yaptıkları çalışmada ön işlem yöntemi olarak için iyonik likit muamelesi yapmışlar, hammadde olarak şeker kamışı küspesi kullanmışlardır ve lignoselülozik enzimatik sakkarifikasyonu arttırmak için kolin asetat ([Cho] [OAc]) kullanılmıştır. Farklı ön işlemler olarak; alkali ön işlem, mikrodalga, fiziksel ufalama yöntemlerini kullanarak enerji verim yüzdesini karşılaştırmışlardır. Maksimum enerji verim yüzdesini 1 g ham küspe başına 0,355 g glikoz (110°C de 360 dakika) elde etmişlerdir. Ön işlem ile küspe selüloz içeriği % 98,7 glikoz dönüştürülmüştür.

Mitsuhiko Koyama vd., 2015 yılında yaptıkları çalışmada birbirinden farklı lignin içeriğine sahip iki sucul türün anaerobik parçalanmasında alkali termokimyasal ön işlemin etkisini araştırmışlardır. Ön işlem uygulanan *P. maackianus* için CH₄ verimi ön işlem uygulanmamış halinden %51 daha yüksek olmuştur. Bunun yanında, ön işlem

yapılmış E.Densa CH₄ verimi ön işlem yapılmamış halinden %24 daha yüksek olmuştur. Bu sonuçlar alkali termokimyasal ön işlemin lignince zengin makrofitlerin anaerobik sindirimi için etkili bir yöntem olabileceğini ortaya koymuştur.

Raida Karray vd., 2015 yılında yaptıkları çalışmada yeşil makro alg *Ulvarigida* biyogaz üretimi için hammadde olarak kullanmışlar asidik, termo alkali ultrasonik ses ve enzimatik hidroliz ön işlemlerini uygulamışlardır. İndirgenmiş şeker bu işlemler sonucu sırasıyla 3,62, 2,88, 2,53 ve 7,3 g / L olmuştur.

Anaerobik parçalanma sonra, diğer ön işlem yöntemlerine göre enzimatik hidroliz sonrası daha iyi verim elde etmişlerdir. Biyogaz üretimi %62,65 verime ulaşmıştır.

S. Tedesco vd., yaptıkları araştırmada fiziksel parçalayıcı ile organik hammaddenin mevcut yüzey alanın genişleterek biyolojik parçalanmasını artırmak amacıyla mekanik ön işlem uygulamışlardır. Biyokütle olarak *Laminariaspp.*'yi kullanmışlardır. En iyi biyogaz verimi makro algin 50°C de min. 10 dk. İşlenmesiyle elde etmişlerdir. Biyogaz veriminde ekstra %52 metan veriminde ise ekstra %53 konsantrasyon sağlanmıştır.

Ly Thi Phi Trinh vd., yaptıkları çalışmada hammadde olarak işlem görmemiş ağaç kalıntılarını kullanmış bu kalıntıları iyonik likit solüsyon 1-butil-3-metilimidazolyum klorür ([Bmim] Cl) ile ön işleme tabi tutup etkisini enzimatik hidroliz yoluyla gözlemlemişlerdir. Farklı sıcaklık aralıklarında ve farklı sürelerde uygulanan iyonik likit işleminden sonra yumuşak ağaç kalıntılarının yüzey morfolojileri yapıları ve bileşimleri önemli ölçüde değişim gösterdiği raporlanmıştır. Ön işlem sıcaklığı ve süresi artırıldığında biyokütle parçalanması önemli ölçüde artış göstermiştir. Bu koşullarda %90 daha fazla selüloz dönüşümü sağlanmış ve en yüksek glikoz verimi %78 olarak ölçmüşlerdir.

Yu Gu vd., yaptıkları çalışmada pirinç sapını hammadde olarak kullanmıştır. Ca(OH)₂ ile ön işlem uygulamış anaerobik parçalanma üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Ön işlem sonrası selüloz ve ksilozun enzimatik hidrolizde dönüşüm oranları %36 ve %22'den %66,8 ve % 50,2'ye yükselmiştir. En iyi biyogaz üretimi %8 ve %10'luk Ca(OH)₂ ile ön işlem uygulandığında sırasıyla 564,7 ml/g ve 574,5 ml/g UAKM değerine ulaşmıştır.

Sami Luste ve Sari Luostarinen yaptıkları çalışmada hammadde olarak süt sığırı gübresi kullanmış, ısıtma işlemi ve ultrasonik ses uygulaması ile ön işlemlerin metan verimi üzerine etkisini araştırmışlardır. Biyolojik metan potansiyeli (BMP) ultrasonik ses ön işlemi öncesi $210 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4/\text{ton}$ (UAKM) iken ultrasonik ses ön işlemi işlem sonrasında $250 \pm 10 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4/\text{ton}$ (UAKM) olarak belirlemişlerdir. Isıtma işlemi sonrası ise $280 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4/\text{ton}$ (UAKM)'ye ulaşmıştır.

Karina Michalska vd., yaptıkları çalışmada alkali ön işlemin lignoselülozik hammaddenin anaerobik parçalanması üzerine etkisini araştırmışlar ve çalışmalarında hammadde olarak enerji döngüsü için önemli iki bitki türü *Miscanthus giganteus* ve *Sida hermaphrodita* kullanmışlardır. NaOH ile alkali ön işlem uygulamış ön işlem öncesi ve sonrası metan ve biyogaz verimlerini karşılaştırmışlardır. En iyi sonuçlar *M. Giganteus* için biyogaz verimini yaklaşık % 64 olarak elde etmişlerdir.

2.5 İstatistiksel Deneysel Tasarım Yöntemleri

Deneysel tasarım birden çok bağımsız değişkenin bağımlı değişken üzerinde nasıl sonuç vereceğini inceleyen tekniktir. Bir başka deyişle deneyleri planlama stratejisi olarak düşünülebilir. Çeşitli faktörler ve onların sonuç ile olan etkileşimini analiz eden bir yöntemdir (Demir vd, 2015).

2.5.1 Faktöriyel tasarım

2.5.1.1 Tam faktöriyel tasarım

Tam faktöriyel tasarım, iki veya ikiden fazla faktörün etkilerini ve etkileşim etkilerini bir arada incelemek amacıyla kullanılan tasarımlardır (Şenoğlu ve Acıtaş, 2010).

Bu tasarım sayesinde faktörlerin yanıt değişkeni üzerindeki etkisi hesaplanırken bütün gözlemlerin kullanılması ve etkileşimler hakkında da bilgi elde edilebilmesi sağlanabilmektedir. Birden fazla faktörün yanıt değişkeni üzerindeki etkisinin, faktöriyel deneylerde faktör seviyelerinin muhtemel olan bütün kombinasyonları

denenmektedir ve son yıllarda endüstri alanı ve mühendislik alanı başta olmak üzere birçok alanda kullanılmaktadır (Gökçe ve Taşgetiren, 2009).

Tam faktöriyel deney tasarımında uygulandığı gibi faktörlerin bütün seviyelerinin kombinasyonları tek tek denenmek istenmediğinde kesikli deneysel tasarım metotları kullanılmaktadır. Bu yöntem sayesinde maliyet azalmakta ve zamandan tasarruf sağlamaktadır. Tasarım yapılırken maliyet ve harcanan zaman ile elde edilecek sonuçlar arasındaki bağlantı önem arz etmektedir. Bu sebeple zamandan kazanç sağlamak ve maliyet azaltma avantajları sebebiyle deney sayılarını azaltan bu metot kullanılmaktadır (Gökçe ve Taşgetiren, 2009).

2.5.1.2 Taguchi yöntemi

Taguchi metodunun özelliği deney tasarımının dengeli olmasıdır, faktörler birbirinden bağımsız olarak değerlendirilebilir ve bunun da tasarımda faktörlerin farklı seviyeleri için test edilen her şart altında eşit sayıda örnekleme yapılır. Taguchi tasarımı bu sistem üzerine kurulmuştur.

2.5.2 Yüzey yanıt yöntemi ve optimizasyon

Yanıt yüzey yöntemi süreçlerin geliştirilmesi, iyileştirilmesi ve en iyilenmesi için kullanılan istatistiksel ve matematiksel teknikler topluluğudur (Myers et al. , 2009). Bu yöntem, mevcut ürünlerin iyileştirilmesi haricinde yeni ürünlerin tasarımında, geliştirilmesinde ve formülasyonunda da önemli uygulamalara sahiptir. YYY'nin en geniş uygulama alanları bir süreç veya ürün performans göstergesi ya da kalite karakteristiğine etki eden çok sayıda değişkenin bulunduğu endüstrilerdir. Analizlerde kullanılan bu performans göstergeleri veya kalite karakteristiklerine yanıt (response) adı verilir. Endüstrilerde yaşanan gerçek problemlerin çözümünde genellikle birden çok yanıt yer almaktadır. Bu yanıt değişkenlerine etki eden girdiler bağımsız değişkenler olarak adlandırılır. Bu bağımsız değişkenler yanıt değişkeni için belirlenen hedef doğrultusunda deneyi gerçekleştiren kişi tarafından değiştirilerek sonuçları analiz edilir.

Khuri and Cornell (1996) 'a göre YYY iki amaç doğrultusunda gerçekleştirilmektedir:

- Bir veya daha fazla ölçülebilir yanıt değerleri arasındaki ilişkinin belirlenmesi, ölçülmesi ve yanıt ve yanıtları etkilediği belirlenen bir grup deneysel faktörün değerlerinin ayarlanması
- En iyi yanıt değerini veren deneysel faktör ayarlarının bulunması

YYY tekniğinin kapsadığı çalışmalar şu şekilde belirtilebilir:

- İlgilenilen yanıt değerinin yeterli ve güvenilir bir şekilde ölçülmesini sağlayacak deney setinin tasarlanması
- Model parametreleri ile ilgili hipotez testleri uygulanarak önceden tasarımı yapılan deneylerin gerçekleştirilmesi sonucunda toplanan verilere en çok uyan matematiksel modelin belirlenmesi
- En küçük veya en büyük yanıt değerini sağlayan en iyi optimum bağımsız değişken değerlerinin belirlenmesi

YYY tekniklerinde faktörler ve düzeyleri belirlenip uygulanacak olan deney planı oluşturulduktan sonra toplanan verilerin analizi için regresyon analizi sık kullanılan yöntemlerden biridir.

BÖLÜM III

MATERYAL METOT

3.1 Hammadde Temini ve Hazırlanması

Kullanılan hammadde olan şeker pancarı posası ön işlem uygulamalarından önce çeşme suyu ile yıkanmış 60 °C'de 48 saat kurutulmuştur. Hammaddeler +4°C'de muhafaza edilmiştir.

3.2 Fiziksel Ön işlemler

Kurutulmuş hammaddeler IKA MF 10 parçalayıcı ve MF 10.1 öğütme başlığı ile öğütülmüş ardından öğütülen hammaddeler parçacık boyutlarına ayrılması amacıyla elekten geçirilmiştir.

3.3 Kimyasal Ön işlemler

Yapılan tüm ön işlem deney desenleri Box-Behnken metodu ile tasarlanmış ve sonuçlar istatistiksel olarak yüzey yanıt yöntemi ile değerlendirilmiştir.

3.3.1 Asit ile ön işlem

Lignoselülozik hammaddeye asidik ön işlem uygulaması için asit derişimi, işlem süresi ve katı oranı parametreleri optimize edilmeye çalışılmıştır. Hedeflenen asidik ortamı oluşturmak için farklı derişimlerde asetik asit, fumarik asit, maleik asit, oksalik asit, sitrik asit, sülfirik asit çözeltileri hazırlanmıştır. Ön işlem uygulaması 100 ml hacminde erlenlerde yapılmıştır. Erlenler 100°C'de sabit sıcaklıkta basınçlı ve basınçsız koşullar altında 10, 27,5 ve 45 dk sürelerde %3, %6,5 ve %10 katı oranlarında ve %1, %3, %5 fumarik asit derişimleri ile ön işleme tabi tutulmuştur.

Basınçsız ortamda yapılan deneylerde sıcaklık 100°C'de sabit tutulmuş, basınç altında yapılan deneylerde ise örnekler otoklavda 1,2 atm basınç altında işleme tabi tutulmuştur.

Yukarıda bahsedilen faktörler ve deney seviyeleri ile Box-Behnken metodu ile bir deney deseni hazırlanmıştır. Deney deseni Tablo 3.1’de görülmektedir.

Tablo 3.1. Asit uygulamaları için deneysel tasarım deseni

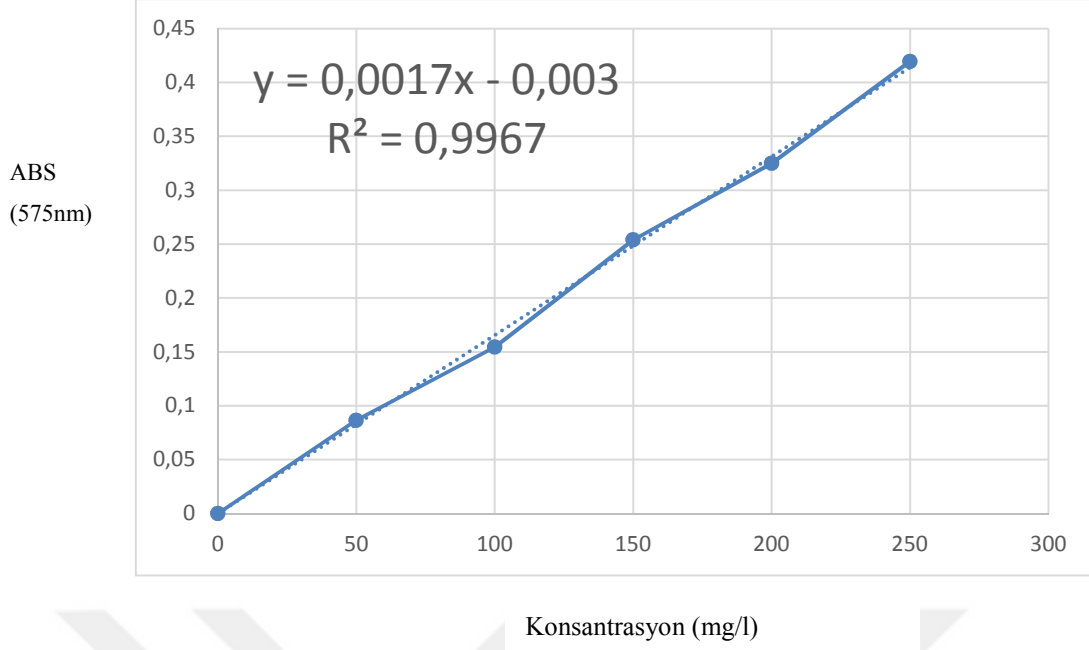
Deney No	Asit oranı (%)	Süre (dakika)	Katı oranı (%)
1	1	45	6,5
2	1	27,5	10
3	3	10	3
4	3	10	10
5	5	45	6,5
6	1	10	6,5
7	1	27,5	3
8	3	27,5	6,5
9	5	27,5	10
10	5	10	6,5
11	3	45	3
12	5	27,5	3
13	3	27,5	6,5
14	3	27,5	6,5
15	3	45	10
16	3	27,5	6,5
17	3	27,5	6,5

3.4 Analiz için Örneklerin Hazırlanması

Asidik şartlar ve sıcaklık altında ön işlem uygulanan örnekler işlem sonunda kaba filtre ile süzölmüş sonrasında 1000 rpm de 10 dk. santrifüjlenmiştir. Süre sonunda alınan örneklerde toplam şeker ve indirgen şeker tayini yapılmadan önce pH 6-8 aralığında nötralize edilmiştir. Nötralizasyon için 6 M'lık NaOH çözeltisi kullanılmıştır.

3.5 İndirgen Şeker Tayini

İndirgen şeker analizi için dinitrosalisilik asit metodu kullanılmıştır. Bu metot, aldehitlerin oksidasyonu ile oluşan indirgen şeker olarak bilinen serbest karbonil grupların 3,5-dinitrosalisilik asit ile indirgenmesi esasına dayanmaktadır. İndirgen şeker analizinde standart glikoz çözeltileri hazırlanarak kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Oluşturulan kalibrasyon eğrisi Şekil 3.1’de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. DNS analizi için kalibrasyon eğrisi

DNS çözeltisi

10 g DNS, 10 g NaOH, 2 g fenol, 0,5 g Na₂SO₃, 1000 ml distile suda çözülerek hazırlanmıştır.

Potasyum sodyum tartarat(PTS) çözeltisi

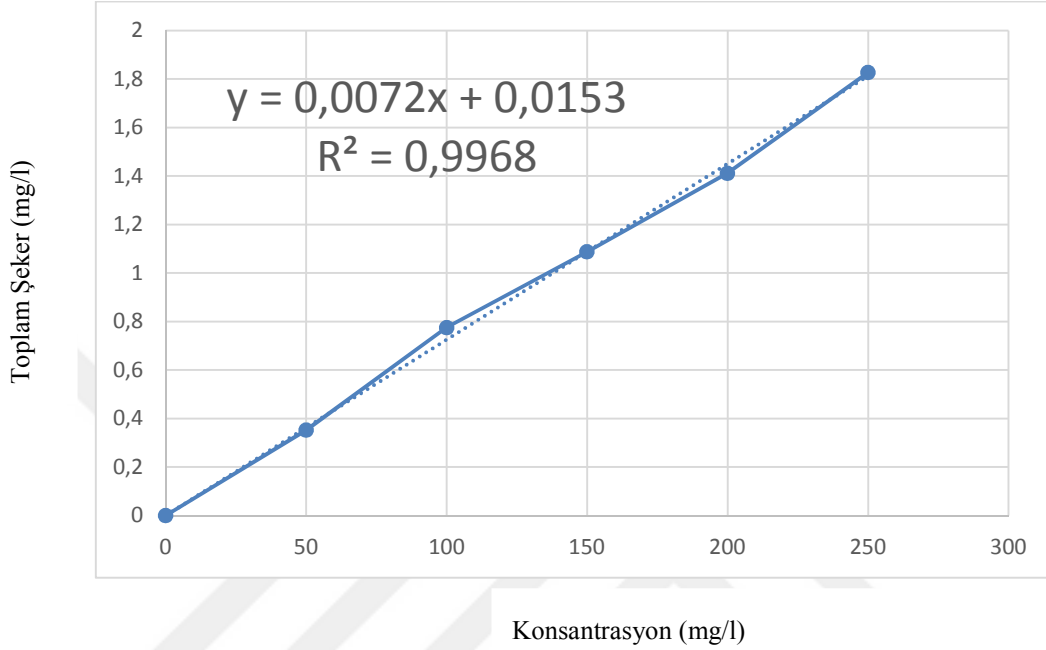
40 g PST 100 ml distile suda çözülmüştür.

Deneyin yapılışı

3 ml örnek üzerine 3 ml DNS ilave edilip vorteks ile karıştırılmıştır. Karışım 90°C'lik suda 15 dk bekletilmiştir. Oluşan karışımın renk stabilizasyonunu sağlamak için karışıma 1 ml PST eklenip tekrar vortekslenmiştir. Karışım buz banyosunda soğutulmuştur. Soğutulan numune spektrofotometreyle 575 nm dalga boyunda ölçülmüştür. Deneyler iki paralel olarak yapılmıştır.

3.6 Toplam Şeker Tayini

Toplam şeker tayini için standart glikoz kullanılarak kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Oluşturulan kalibrasyon eğrisi Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Toplam şeker için kalibrasyon eğrisi

Toplam şeker tayini fenol-sülfirik asit kalorimetrik yöntem ile yapılmıştır. 0,5 ml örnek üzerine 0,5 ml %5'lik fenol çözeltisi eklenerek vortekslenmiştir. Numune üzerine 2,5 ml %98'lik H₂SO₄ eklenmiş ve tekrar vortekslenmiştir. Oluşan çözelti 30dk bekletilmiş sonrasında spektrofotometrede 488 nm dalga boyunda ölçülmüştür. Deneyler iki paralel olarak yapılmıştır.

3.7 İstatistiksel Deneysel Tasarımlar

Deneysel tasarımların desenleri Design Expert yazılımı ile hazırlanmıştır. Deneme desenlerine göre elde edilen toplam şeker ve indirgen şeker yanıtları yine aynı yazılım ile değerlendirilmiş, matematiksel modeller elde edilerek optimizasyon işlemleri yapılmış ve 3 boyutlu grafikler çizilmiştir.

BÖLÜM IV

BULGULAR VE TARTIŞMA

Asetik asit, fumarik asit, maleik asit, oksalik asit, sitrik asit ve sülfürik asit ile deneysel tasarım yöntemi desenlerine göre yapılmış denemler ardından yapılan toplam şeker ve indirgen şeker analizlerinin sonuçları ve elde edilen istatistiki modeller ayrı ayrı bu bölümde açıklanmıştır.

4.1 Asetik Asit ile Ön İşlem Deneme Sonuçları

Basıncı ve normal basınç koşullarında asetik asit ile ön deneme çalışmaları yapılmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen toplam şeker ve indirgen şeker değerleri Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1. Asetik asit ile ön işlem deney desenine göre elde edilen toplam şeker ve indirgen şeker sonuçları

Deney No	Asit Kons. (%)	Süre (dakika)	Kati oranı (%)	Basıncsız deneme 1 atm		Basıncı deneme 1,2 atm	
				Toplam şeker (mg/L)	İndirgen şeker (mg/L)	Toplam şeker (mg/L)	İndirgen şeker (mg/L)
1	1	45	6,5	11134,72	123,82	13731,94	292,06
2	1	27,5	10	12620,83	235,29	15259,72	304,12
3	3	10	3	6815,28	85,88	10370,83	120,59
4	3	10	10	8294,44	92,65	12176,39	130,29
5	5	45	6,5	12315,28	200,88	15100,00	297,06
6	1	10	6,5	8148,61	89,12	10926,39	123,24
7	1	27,5	3	6412,50	79,41	9343,06	111,47
8	3	27,5	6,5	13676,39	287,94	16509,72	349,71
9	5	27,5	10	15106,94	303,24	16919,44	360,59
10	5	10	6,5	9690,28	116,76	12481,94	241,47
11	3	45	3	8426,39	109,12	11711,11	181,18
12	5	27,5	3	13856,94	288,24	16565,28	345,88
13	3	27,5	6,5	13870,83	288,53	16530,56	343,53
14	3	27,5	6,5	13919,44	287,06	16565,28	345,59
15	3	45	10	13947,22	132,35	13891,67	141,6
16	3	27,5	6,5	11134,72	286,18	16606,94	346,76
17	3	27,5	6,5	13919,44	287,06	16627,78	350,29

4.1.1 Asetik asit denemesi 1 atm koşullarında

Deneysel tasarımda belirtilen aralıkta denemeler yapılmıştır. Bu deneylerden elde edilen sonuçlar istatistiksel yazılım programında işlenmiştir ve matematiksel bir model

oluşturulmuştur. Basıncsız koşullarda yapılan asetik asit ön işlem denemeleri için ANOVA test sonuçları ve modelin fonksiyonu aşağıdaki gibidir.

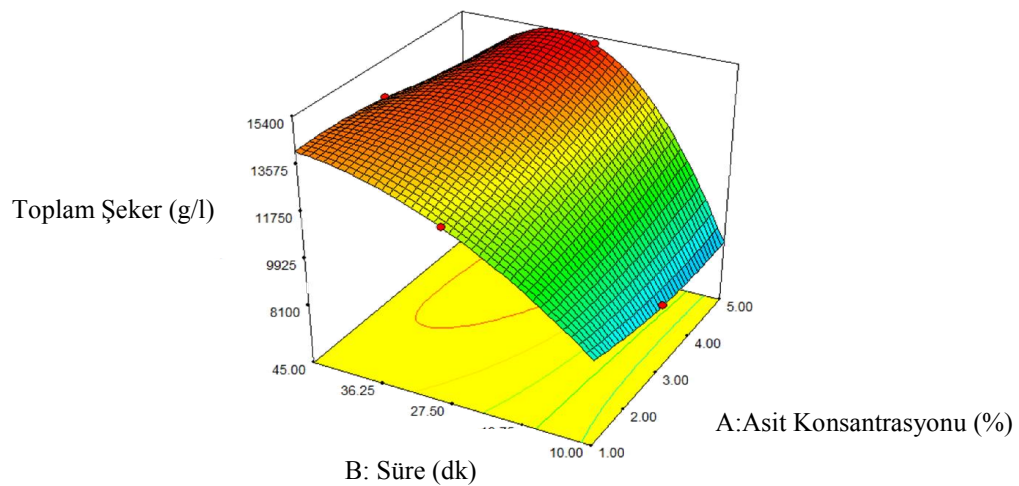
Buna göre istatistiksel model için p değeri 0,0371'dir, 3. dereceden model deneysel sonuçları temsil edebilmektedir ve modelin R² değeri 0,96'dır. İstatistiksel modele ait yanıt denklem aşağıdaki gibidir.

$$\text{Toplam Şeker} = +13304.17 + 2482.64 \times A + 1815.97 \times B + 1750.00 \times C - 90.28 \times A \times B - 1239.58 \times A \times C + 1010.42 \times B \times C - 176.74 \times A^2 - 2805.21 \times B^2 - 1128.13 \times C^2 - 413.19 \times A^2 \times B + 114.58 \times A^2 \times C - 1802.08 \times A \times B^2$$

A: Asit Konsantrasyonu B: süre C: Katı oranı

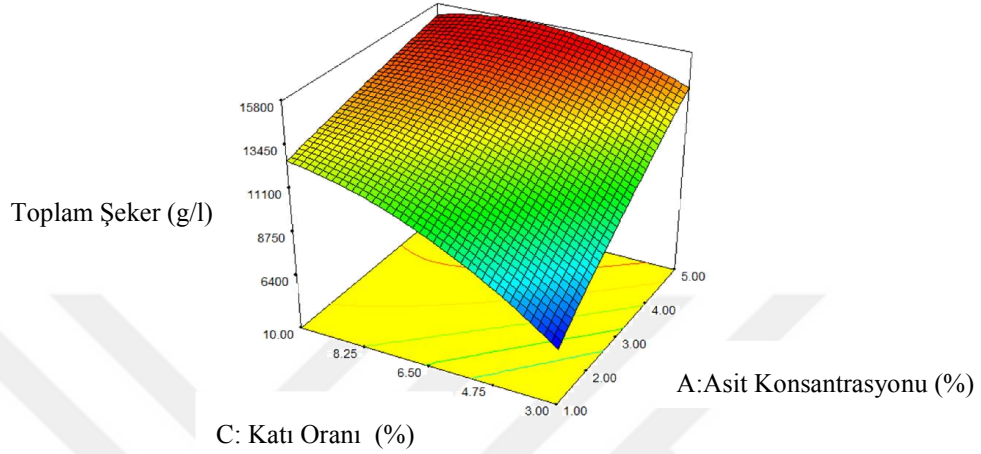
Toplam şeker elde edilmesinde basıncsız koşullardaki asetik asit denemesi için süre, asit dozu ve katı oranı faktörleri için optimizasyon grafikleri aşağıdaki gibidir.

Şekil 4.1.a'da görüldüğü gibi zaman faktörü uzadığında ve asetik asit konsantrasyonu arttığında toplam şeker konsantrasyonu 15,4 g/L konsantrasyona kadar çıkabilmiştir. Grafiğe bakıldığında asit konsantrasyonundaki değişimle toplam şeker konsantrasyonunda çok belirgin bir değişim olmamıştır ancak zaman faktörünün tek başına büyük etkisi olduğu grafikten açıkça görülmektedir.



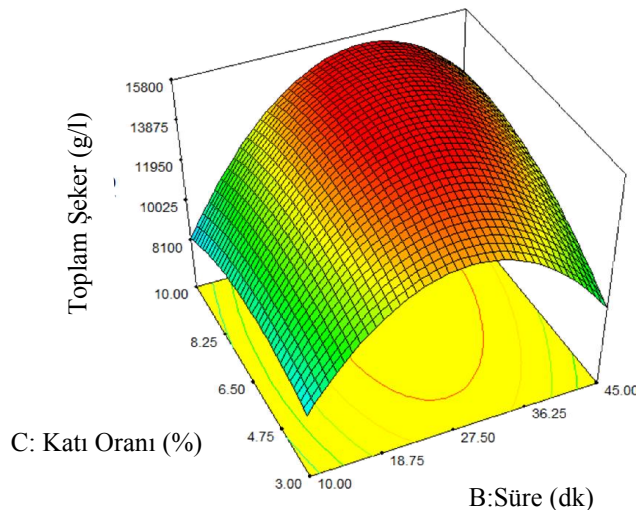
Şekil 4.1.a. Asetik asit 1 atm basınçta süre ve asit konsantrasyonunun toplam şeker konsantrasyonuna etkisi

Şekil 4.1.b’de görüldüğü gibi katı oranı ve asit yüzdesi artırıldığında toplam şeker konsantrasyonu 15,8 g/L’ye kadar çıkabilmiştir. Grafikten anlaşılacağı gibi asit konsantrasyonunun artışı tek başına toplam şeker konsantrasyonunda artışa neden olmuştur. Aynı şekilde katı oranı artışı da toplam şeker konsantrasyonunda artışa neden olmuştur.



Şekil4.1.b. Asetik asit 1 atm basınçta katı oranı ve asit konsantrasyonunun toplam şeker konsantrasyonuna etkisi

Şekil 4.1.c’de görüldüğü gibi optimum süre olan 27,5 dakikada toplam şeker konsantrasyonu 15,8 g/L konsantrasyona kadar çıkabilmiştir. Optimum süreden sonra süre artışıyla toplam şeker konsantrasyonunda düşüş olmuştur. Grafikten açıkça anlaşılacağı gibi katı oranı faktörü tek başına toplam şeker konsantrasyonunda belirgin bir artışa neden olmamıştır.



Şekil 4.1.c. Asetik asit 1 atm basınçta süre ve katı oranının toplam şeker konsantrasyonuna etkisi

Basınçsız koşullarda yapılan asetik asit ön işlem denemeleri için ANOVA test sonuçları ve modelin fonksiyonu aşağıdaki gibidir.

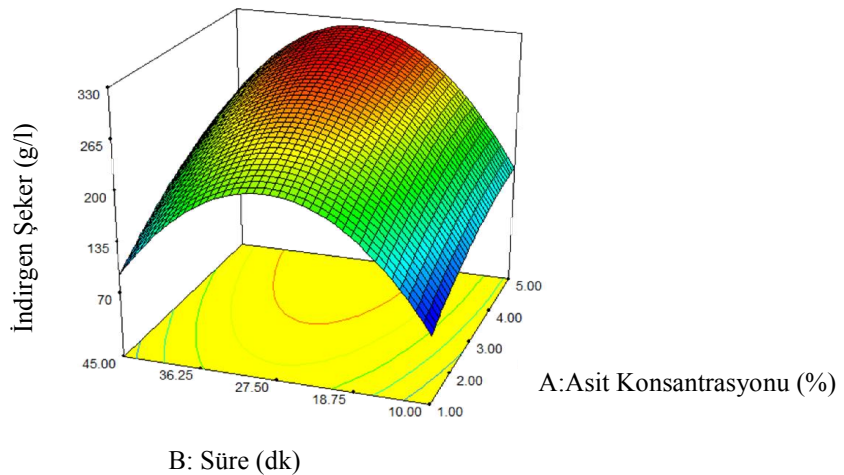
$$\text{İndirgen Şeker} = +287.35 + 47.68 \times A + 22.72 \times B + 25.11 \times C + 12.35 \times A \times B - 35.22 \times A \times C + 4.12 \times B \times C - 16.58 \times A^2 - 138.12 \times B^2 - 44.23 \times C^2$$

A: Asit Konsantrasyonu B: süre C: Katı oranı

Buna göre istatistiksel model için p değeri 0,0008'dir, 3. dereceden model deneysel sonuçları temsil edebilmektedir ve modelin R² değeri 0,95'tir.

İndirgen şeker elde edilmesinde basınçsız koşullardaki asetik asit denemesi için süre, asit dozu ve katı oranı faktörleri için optimizasyon grafikleri aşağıdaki gibidir. Şekil 4.2.a'da görüldüğü gibi indirgen şeker verimi için optimum süre 27,5 dakikadır. Optimum süre koşulları altında indirgen şeker konsantrasyonu 330 mg/L'ye kadar çıkabilmiştir. Grafikten açıkça anlaşıldığı gibi asit konsantrasyonundaki artış indirgen şeker konsantrasyonu üzerinde belirgin bir artışa neden olmamıştır.

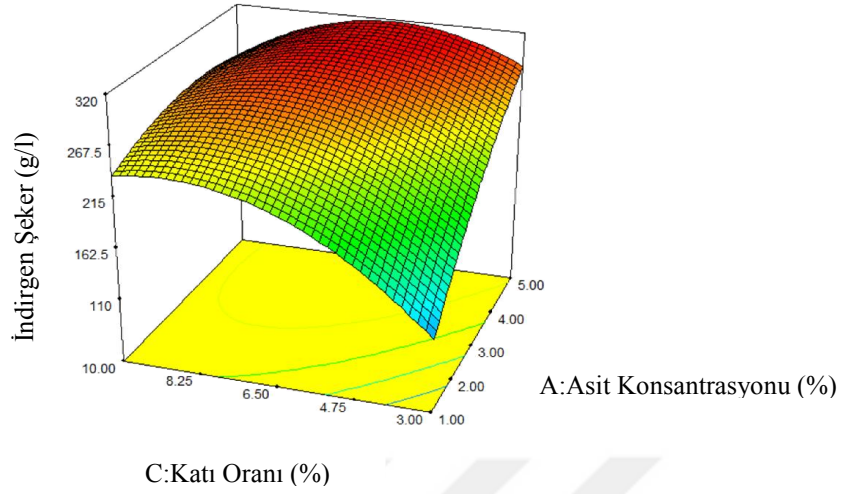
Şekil 4.2.a'da görüldüğü gibi katı oranı ve asit faktörleri artırıldığında indirgen şeker konsantrasyonu 330 mg/L'ye kadar çıkabilmiştir.



Şekil 4.2.a. Asetik asit 1 atm basınçta süre ve asit konsantrasyonunun indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi

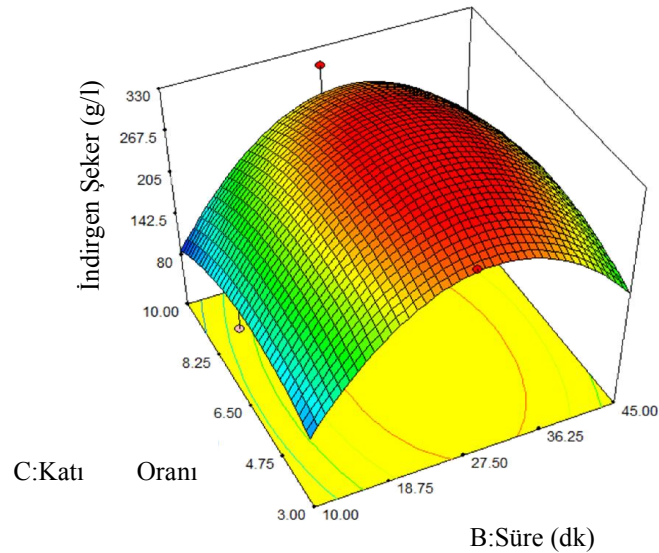
Şekil 4.2.b'de görüldüğü gibi katı oranı ve asit yüzdesi arttığında indirgen şeker konsantrasyonu 330 mg/L'ye kadar çıkabilmiştir. Grafikten açıkça anlaşılacağı gibi

asetik konsantrasyonu artmasıyla indirgen şeker konsantrasyonu artmıştır. Aynı şekilde katı oranı artışıyla indirgen şeker konsantrasyonunda artış olmuştur.



Şekil 4.2.b. Asetik asit 1 atm basınçta katı oranı ve asit konsantrasyonunun indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi

Şekil 4.2.c’de görüldüğü gibi optimum süre 27,5 dakikadır. Grafikten açıkça anlaşıldığı gibi katı oranının tek başına artışı indirgen şeker konsantrasyonunda belirgin bir değişime neden olmamıştır. Optimum sürede indirgen şeker konsantrasyonu 267,5 mg/L’ye kadar çıkabilmiştir.



Şekil 4.2.c. Asetik asit 1 atm basınçta süre ve katı oranının indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi

4.1.2 Asetik asit denemesi basınçlı ortam (1,2atm) koşullarında

Basınçlı koşullarda yapılan asetik asit ön işlem denemeleri için ANOVA test sonuçları ve modelin fonksiyonu aşağıdaki gibidir.

Toplam Şeker istatistiksel modele ait denklem aşağıdaki gibidir.

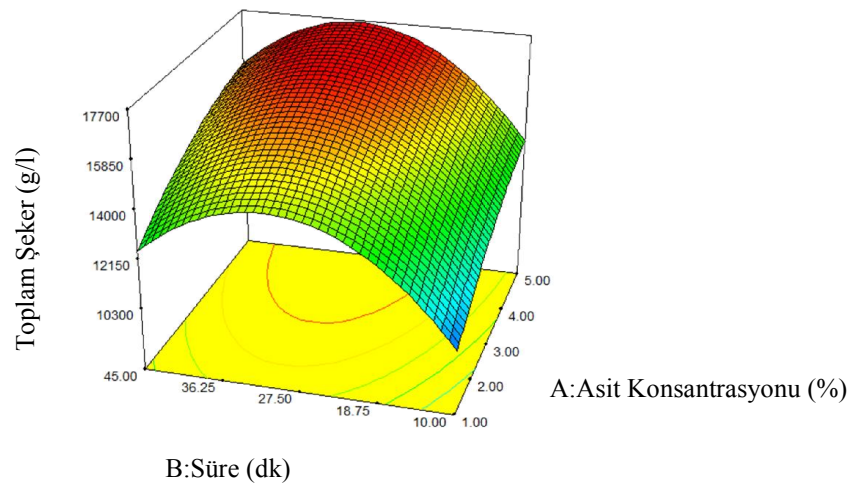
$$\text{Toplam Şeker} = +16568.06 + 1475.69 \times A + 1059.90 \times B + 1282.12 \times C - 46.87 \times A \times B - 1390.63 \times A \times C + 93.75 \times B \times C - 511.81 \times A^2 - 2996.18 \times B^2 - 1534.37 \times C^2$$

A: Asit Konsantrasyonu B: süre C: Katı oranı

Buna göre istatistiksel model için p değeri 0,0012'dir, 3. dereceden model deneysel sonuçları temsil edebilmektedir ve modelin R² değeri 0,94'tür.

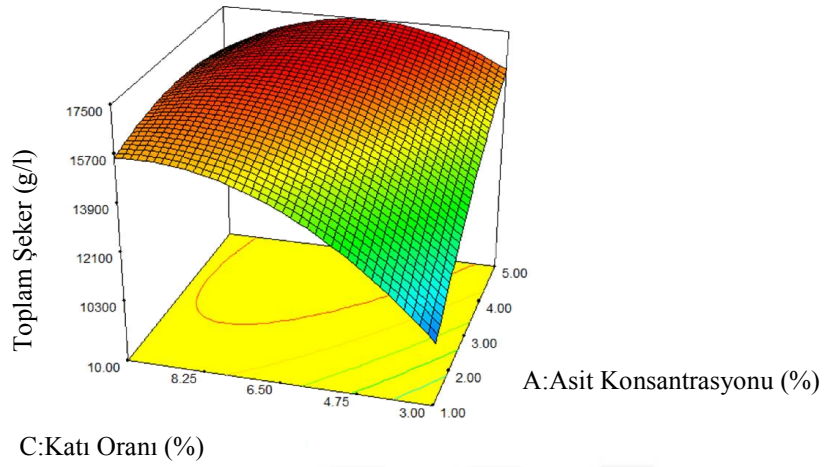
Toplam şeker elde edilmesinde 1,2 atmbasınç koşullardaki asetik asit denemesi için süre, asit dozu ve katı oranı faktörleri için optimizasyon grafikleri aşağıdaki gibidir.

Şekil 4.3.a'da görüldüğü gibi süre ve asit konsantrasyonu artırıldığında toplam şeker konsantrasyonu 17,7 g/L konsantrasyona kadar çıkabilmiştir. Grafikten açıkça anlaşılacağı gibi asit konsantrasyonunun artışı toplam şeker konsantrasyonunda belirgin bir artışa neden olmamıştır.



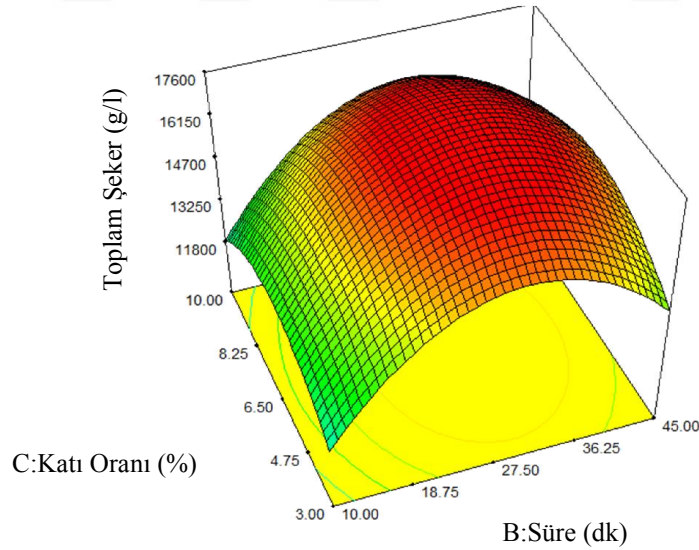
Şekil 4.3.a. Asetik asit 1,2 atm basınçta süre ve asit konsantrasyonunun toplam şeker konsantrasyonuna etkisi

Şekil 4.3.b'de görüldüğü gibi asit ve katı oranı faktörleri artırıldığında toplam şeker konsantrasyonu 17,5 g/L'ye kadar çıkmıştır.



Şekil 4.3.b. Asetik asit 1,2 atm basınçta katı oranı ve asit konsantrasyonunun toplam şeker konsantrasyonuna etkisi

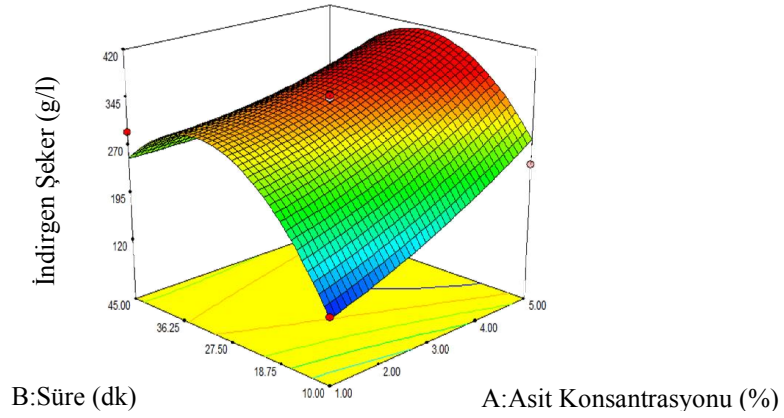
Şekil 4.3.c'de toplam şeker konsantrasyonu için optimum sürenin 27,5 dakika olduğu görülmektedir. Grafikten açıkça anlaşıldığı gibi katı oranındaki artışının toplam şeker konsantrasyonuna belirgin bir etkisi olmamıştır.



Şekil 4.3.c. Asetik asit 1,2 atm basınçta süre ve katı oranının toplam şeker konsantrasyonuna etkisi

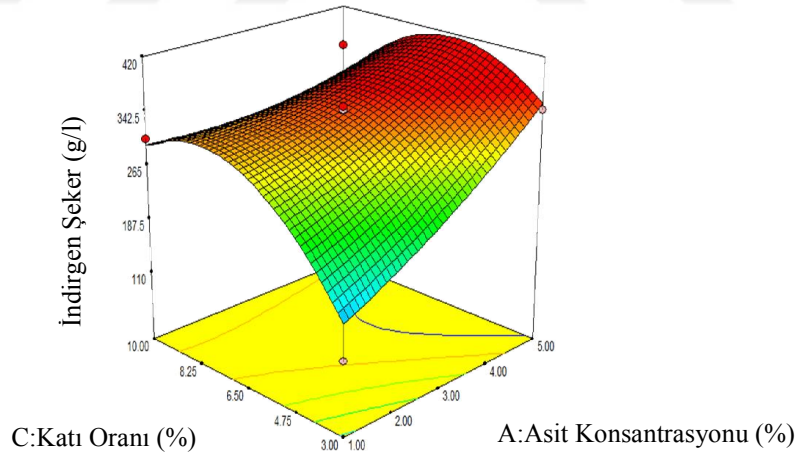
Şekil 4.4.a'da görüldüğü gibi süre ve asit dozu faktörleri artırıldığında indirgen şeker 420 mg/L'ye kadar çıkabilmiştir. Şekilden açıkça anlaşılacağı gibi asit

konsantrasyonunun tek başına artırılmasının indirgen şeker konsantrasyonuna önemli bir katkısı olmamıştır.



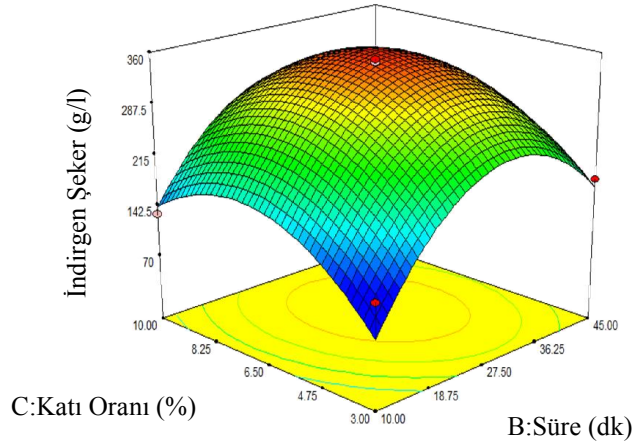
Şekil 4.4.a. Asetik asit 1,2 atm basınçta süre ve asit konsantrasyonunun indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi

Şekil 4.4.b’de görüldüğü gibi katı oranı ve asit konsantrasyonu artırıldığında indirgen şeker 420mg/L’ye kadar çıkabilmiştir. En yüksek doz katı oranı ve asit dozunda en yüksek konsantrasyon elde edilmiştir.



Şekil 4.4.b. Asetik asit 1,2 atm basınçta katı oranı ve asit konsantrasyonunun indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi

Şekil 4.4.c’de görüldüğü gibi katı oranı ve süre parametrelerinin artışı ile indirgen şeker 360 mg/L’ye kadar çıkabilmiştir. Katı oranı en yüksek ve süre 27,5 dk olduğunda konsantrasyon en yüksek seviyede olmuştur.



Şekil 4.4.c. Asetik asit 1,2 atm basınçta süre ve katı oranının indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi

4.2 Fumarik Asit İle Ön İşlem Deneme Sonuçları

Basıncı ve normal basınç koşullarında fumarik asit ile hammaddenin parçalanması için ön deneme çalışmaları yapılmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen toplam şeker ve indirgen şeker değerleri aşağıdaki Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.2. Fumarik asit ile ön işlem deney desenine göre elde edilen toplam şeker ve indirgen şeker sonuçları

Deney No	Asit Kons. (%)	Süre (dakika)	Katı oranı (%)	Basıncsız deneme 1 atm		Basıncı deneme 1,2 atm	
				Toplam şeker (mg/L)	İndirgen şeker (mg/L)	Toplam şeker (mg/L)	İndirgen şeker (mg/L)
1	1	45	6,5	4829,17	62,94	4155,56	59,706
2	1	27,5	10	6113,89	79,41	5648,61	73,529
3	3	10	3	2773,61	44,12	2384,72	35,588
4	3	10	10	3891,67	55,88	3023,61	47,059
5	5	45	6,5	5648,61	73,82	5391,67	68,235
6	1	10	6,5	3426,39	50,88	2593,06	42,647
7	1	27,5	3	2620,83	36,18	2183,33	37,059
8	3	27,5	6,5	6933,33	85,29	7822,22	85,294
9	5	27,5	10	7780,56	91,47	8058,33	95,882
10	5	10	6,5	4100,00	60,29	3468,06	50,000
11	3	45	3	2481,94	39,41	2356,94	41,765
12	5	27,5	3	2787,50	41,76	2294,44	41,176
13	3	27,5	6,5	6988,89	86,47	7731,94	85,000
14	3	27,5	6,5	6981,94	87,06	7704,17	84,412
15	3	45	10	5141,67	69,41	4322,22	62,941
16	3	27,5	6,5	7065,28	88,24	7620,83	82,941
17	3	27,5	6,5	7030,56	87,06	7683,33	85,000

4.2.1 Fumarik asit denemesi 1 atm koşullarında

Basıncısız koşullarda yapılan fumarik asit ön işlem denemeleri için ANOVA test sonuçları ve modelin fonksiyonu aşağıdaki gibidir.

$$\text{Toplam Şeker} = + 7000.00 + 415.80 \times A + 488.72 \times B + 1532.99 \times C + 36.46 \times A \times B + 375.00 \times A \times C + 385.42 \times B \times C - 622.74 \times A^2 - 1876.22 \times B^2 - 1551.56 \times C^2$$

A: Asit Konsantrasyonu B: süre C: Katı oranı

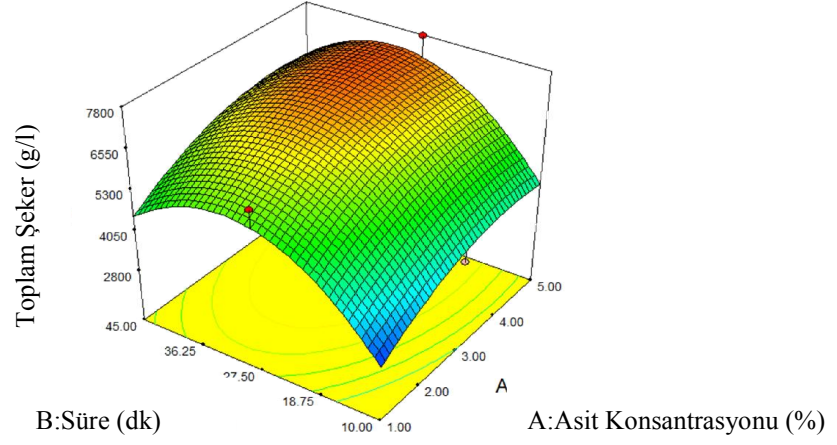
Buna göre istatistiksel model için p değeri 0,0016'dır, 3. dereceden model deneysel sonuçları temsil edebilmektedir ve modelin R² değeri 0,94'tür.

Ön işlem uygulamasında basıncısız koşullardaki fumarik asit denemesi için süre, asit dozu ve katı oranı faktörleri için optimizasyon grafikleri aşağıdaki gibidir.

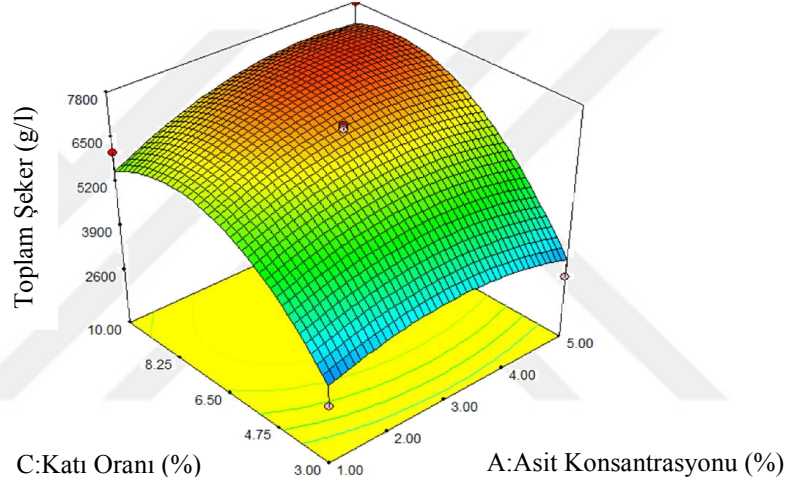
Şekil 4.5.a'da görüldüğü gibi asit konsantrasyonu ve süre faktörleri artırıldığında toplam şeker konsantrasyonu 7,8 g/L'ye kadar çıkabilmiştir. Grafikten açıkça anlaşılacağı gibi asit konsantrasyonundaki artışın toplam şeker konsantrasyonu üzerinde belirgin bir etkisi olmamıştır.

Şekil 4.5.b'de görüldüğü gibi katı oranı ve asit konsantrasyonu artırıldığında toplam şeker konsantrasyonu 7,8 g/L'ye kadar çıkabilmiştir. Grafikte açıkça görüldüğü gibi asit konsantrasyonundaki artışın toplam şeker konsantrasyonuna belirgin bir etkisi olmamıştır.

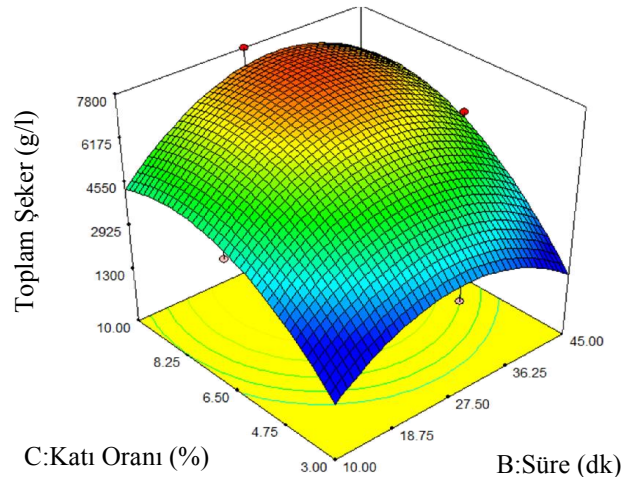
Şekil 4.5.c'de görüldüğü gibi katı oranı ve süre faktörleri artırıldığında toplam şeker konsantrasyonu 7,8 g/L'ye kadar çıkabilmiştir. Katı oranı ve süre faktörlerinin tek başına artışı konsantrasyonda belirgin bir artışa neden olmazken iki faktör birlikte artırıldığında konsantrasyonda artış meydana gelmiştir.



Şekil 4.5.a. Fumarik asit 1 atm basınçta süre ve asit konsantrasyonunun toplam şeker konsantrasyonuna etkisi



Şekil 4.5.b. Fumarik asit 1 atm basınçta katı oranı ve asit konsantrasyonunun toplam şeker konsantrasyonuna etkisi



Şekil 4.5.c. Fumarik asit 1 atm basınçta süre ve katı oranının toplam şeker konsantrasyonuna etkisi

Basınçsız koşullarda yapılan fumarik asit ön işlem denemeleri için ANOVA test sonuçları ve modelin fonksiyonu aşağıdaki gibidir.

$$\text{İndirgen Şeker} = +86.82 + 4.74 \times A + 4.30 \times B + 16.84 \times C + 0.37 \times A \times B + 1.62 \times A \times C + 4.56 \times B \times C - 7.42 \times A^2 - 17.42 \times B^2 - 17.20 \times C^2$$

A: Asit Konsantrasyonu B: süre C: Katı oranı

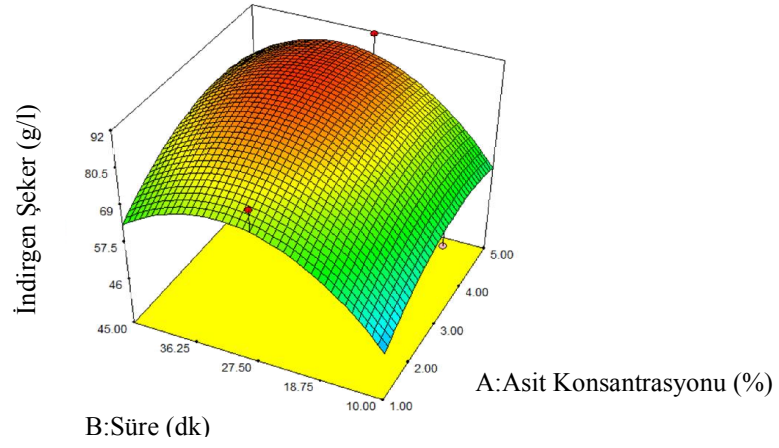
Buna göre istatistiksel model için p değeri 0,0017'dir, 3. dereceden model deneysel sonuçları temsil edebilmektedir ve modelin R² değeri 0,94'tür.

İndirgen şeker elde edilmesinde basınçsız koşullardaki fumarik asit denemesi için süre, asit dozu ve katı oranı faktörleri için optimizasyon grafikleri aşağıdaki gibidir.

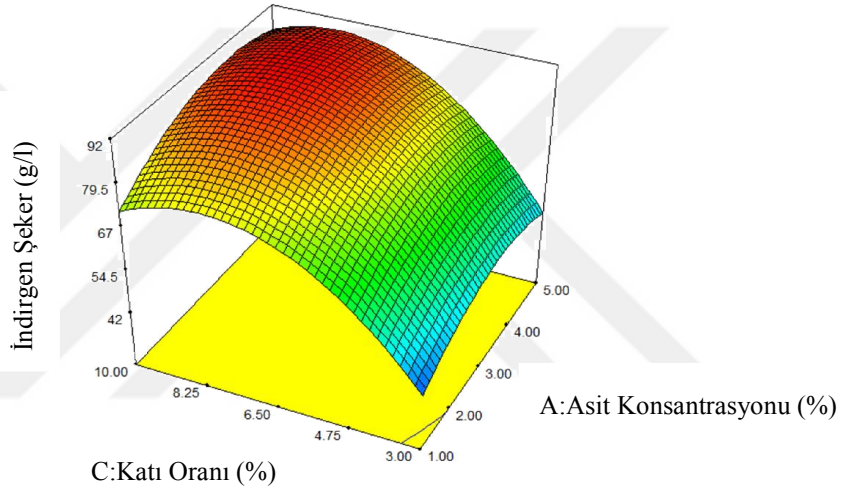
Şekil 4.6.a'da görüldüğü gibi süre ve asit konsantrasyonları artırıldığında indirgen şeker konsantrasyonu 92 mg/L'ye kadar çıkabilmiştir. Grafikten açıkça görüldüğü gibi asit konsantrasyonundaki artışın indirgen şeker konsantrasyonu üzerinde etkisi olmamıştır.

Şekil 4.6.b'de görüldüğü gibi katı yüzdesi ve asit konsantrasyonu faktörleri artırıldığında indirgen şeker konsantrasyonu 92 mg/L'ye kadar çıkabilmiştir. Grafikten açıkça anlaşılacağı gibi asit konsantrasyonunun indirgen şeker üzerinde belirgin bir etkisi olmamıştır.

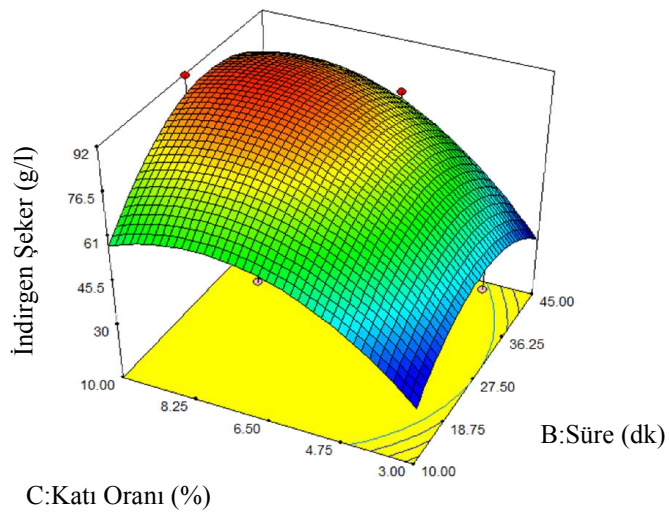
Şekil 4.6.c'de görüldüğü gibi katı oranı ve süre faktörleri artırıldığında indirgen şeker konsantrasyonu 92 mg/L'ye kadar çıkabilmiştir. Grafikten açıkça anlaşılacağı gibi süre faktörünün indirgen şeker konsantrasyonu üzerinde belirgin bir etkisi olmamıştır.



Şekil 4.6.a. Fumarik asit 1 atm basınçta süre ve asit konsantrasyonunun indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi



Şekil 4.6.b. Fumarik asit 1 atm basınçta asit konsantrasyonu ve katı oranının indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi



Şekil 4.6.c. Fumarik asit 1 atm basınçta süre ve katı oranının indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi

4.2.2 Fumarik asit denemesi basınçlı ortam (1,2 atm) koşullarında

Basınçlı koşullarda yapılan fumarik asit ön işlem denemeleri için ANOVA test sonuçları ve modelin fonksiyonu aşağıdaki gibidir.

$$\text{Toplam Şeker} = + 7712.50 + 578.99 \times A + 594.62 \times B + 1479.17 \times C + 90.28 \times A \times B + 574.65 \times A \times C + 331.60 \times B \times C - 1143.06 \times A^2 - 2667.36 \times B^2 - 2023.26 \times C^2$$

A: Asit Konsantrasyonu B: süre C: Katı oranı

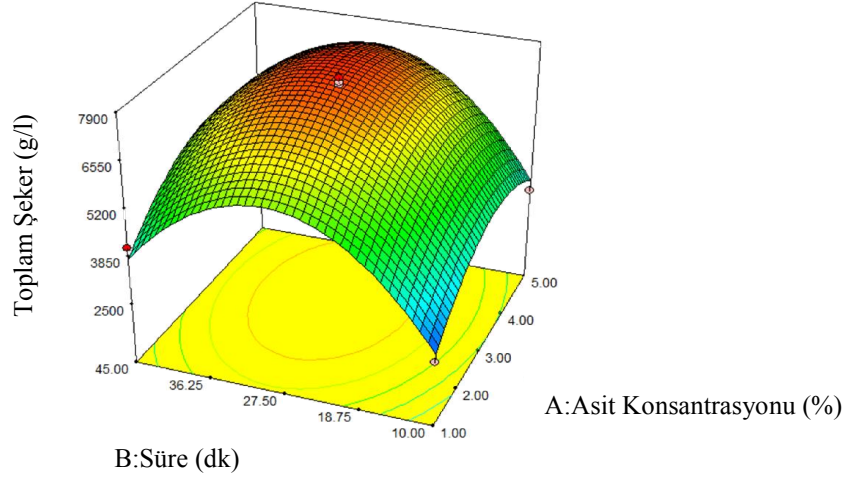
Buna göre istatistiksel model için p değeri 0,0027'dir, 3. dereceden model deneysel sonuçları temsil edebilmektedir ve modelin R² değeri 0,93'tür.

Toplam şeker elde edilmesinde 1,2 atm basınç koşullardaki fumarik asit denemesi için süre, asit dozu ve katı oranı faktörleri için optimizasyon grafikleri aşağıdaki gibidir.

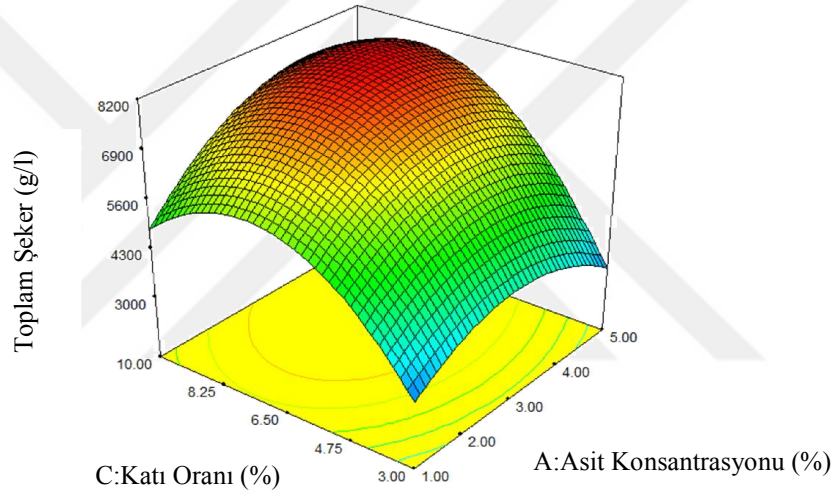
Şekil 4.7.a'da görüldüğü gibi süre ve asit konsantrasyonu artırıldığında toplam şeker konsantrasyonu 7,9 g/L'ye kadar çıkabilmiştir. Grafikten anlaşılabilceği gibi asit konsantrasyonunun toplam şeker konsantrasyonu üzerinde belirgin bir etkisi olamamıştır. Toplam şeker için optimum sürenin 27,5 dakika olduğu anlaşılmaktadır.

Şekil 4.7.b'de görüldüğü gibi asit ve katı oranı faktörleri artırıldığında toplam şeker konsantrasyonu 8,2 g/L'ye kadar çıkabilmiştir. Grafikten açıkça anlaşılabilceği gibi asit konsantrasyonunun tek başına toplam şeker konsantrasyonu üzerinde belirgin bir etkisi olmamıştır.

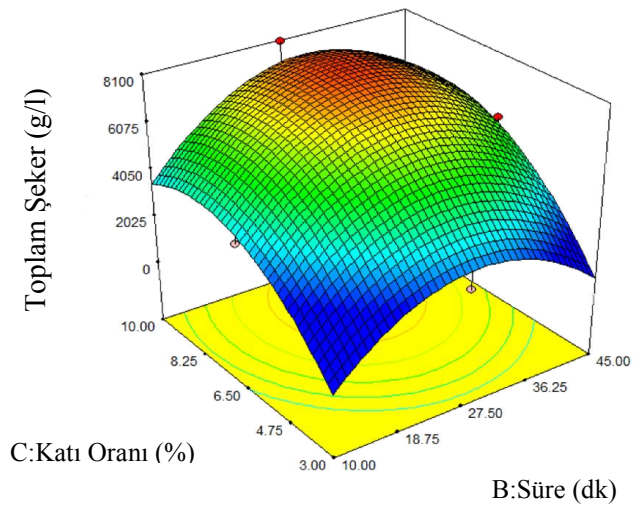
Şekil 4.7.c'de görüldüğü gibi süre ve katı oranı faktörleri artırıldığında toplam şeker konsantrasyonu 8,1 g/L'ye kadar çıkabilmiştir. Grafikte açıkça görüldüğü gibi zaman ve katı oranı faktörleri tek başına toplam şeker konsantrasyonuna belirgin bir etki etmemiştir.



Şekil 4.7.a. Fumarik asit 1,2 atm basınçta süre ve asit konsantrasyonunun toplam şeker konsantrasyonuna etkisi



Şekil 4.7.b. Fumarik asit 1,2 atm basınçta asit konsantrasyonu ve katı oranının toplam şeker konsantrasyonuna etkisi



Şekil 4.7.c. Fumarik asit 1,2 atm basınçta süre ve katı oranının toplam şeker konsantrasyonuna etkisi

Basınçlı koşullarda yapılan fumarik asit ön işlem denemeleri için ANOVA test sonuçları ve modelin fonksiyonu aşağıdaki gibidir.

$$\text{İndirgen Şeker} = + 84.53 + 5.29 \times A + 7.17 \times B + 15.48 \times C + 0.29 \times A \times B + 4.56 \times A \times C + 2.43 \times B \times C - 7.15 \times A^2 - 22.23 \times B^2 - 15.46 \times C^2$$

A: Asit Konsantrasyonu B: süre C: Katı oranı

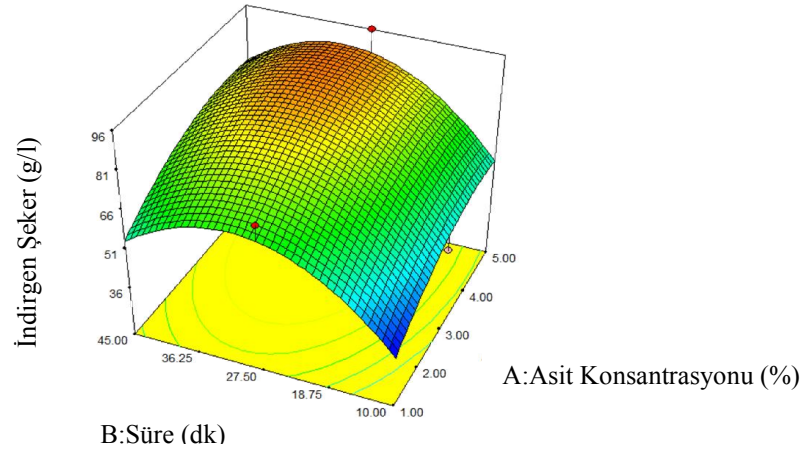
Buna göre istatistiksel model için p değeri 0,0027'dir, 3. dereceden model deneysel sonuçları temsil edebilmektedir ve modelin R² değeri 0,93'tür.

İndirgen şeker elde edilmesinde 1,2 atm basınç koşullardaki fumarik asit denemesi için süre, asit dozu ve katı oranı faktörleri için optimizasyon grafikleri aşağıdaki gibidir.

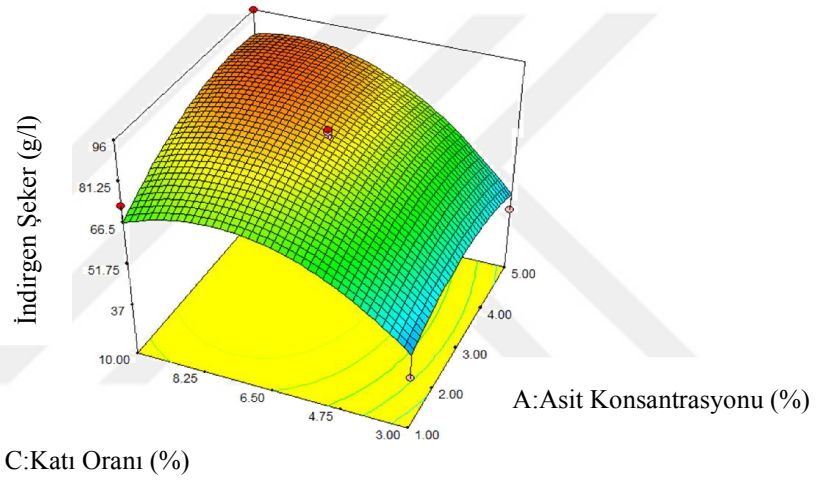
Şekil 4.8.a'da görüldüğü gibi süre ve asit konsantrasyonları artırıldığında indirgen şeker konsantrasyonu 96 mg/L'ye kadar çıkabilmiştir. Grafikten açıkça anlaşılacağı gibi asit konsantrasyonunun tek başına indirgen şeker konsantrasyonu üzerinde etkisi olmamıştır.

Şekil 4.8.b'de görüldüğü gibi katı oranı ve asit faktörleri artırıldığında indirgen şeker konsantrasyonu 96 mg/L'ye kadar çıkabilmiştir. Grafikten açıkça anlaşıldığı gibi asit konsantrasyonunun indirgen şeker konsantrasyonu üzerine belirgin bir etkisi olmamıştır.

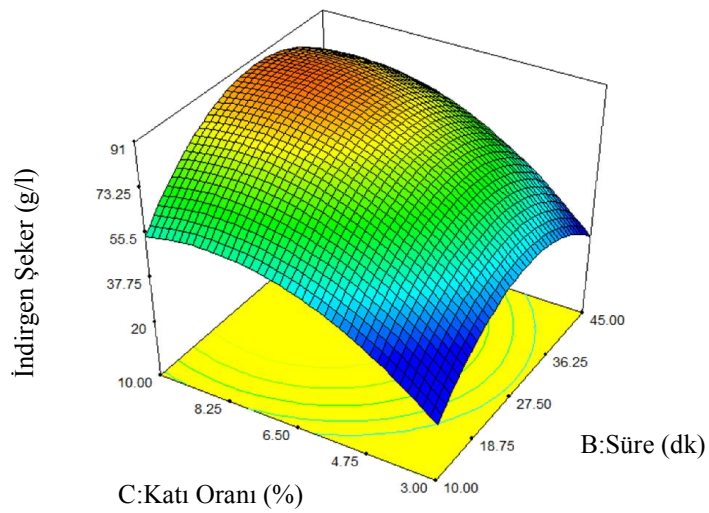
Şekil 4.8.c'de görüldüğü gibi süre ve katı oranı ve süre faktörleri artırıldığında indirgen şeker konsantrasyonu 91 mg/L'ye kadar çıkabilmiştir. Süre faktörünün indirgen şeker konsantrasyonu üzerinde belirgin bir etkisi olmamıştır.



Şekil 4.8.a. Fumarik asit 1,2 atm basınçta süre ve asit konsantrasyonunun indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi



Şekil 4.8.b. Fumarik asit 1,2 atm basınçta asit konsantrasyonu ve katı oranının indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi



Şekil 4.8.c. Fumarik asit 1,2 atm basınçta süre ve katı oranının indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi

4.3 Maleik Asit İle Ön İşlem Deneme Sonuçları

Basıncılı ve normal basınç koşullarında maleik asit ile ön deneme çalışmaları yapılmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen toplam şeker ve indirgen şeker değerleri aşağıdaki Tablo 4.3’de verilmiştir.

Tablo 4.3. Maleik asit ile ön işlem deney desenine göre elde edilen toplam şeker ve indirgen şeker sonuçları

Deney No	Asit Kons. (%)	Süre (dakika)	Katı oranı (%)	Basıncsız deneme 1 atm		Basıncılı deneme 1,2 atm	
				Toplam şeker (mg/L)	İndirgen şeker (mg/L)	Toplam şeker (mg/L)	İndirgen şeker (mg/L)
1	1	45	6,5	4224,17	16,471	5842,22	63,824
2	1	27,5	10	5763,06	55,882	8338,06	85,294
3	3	10	3	3025,56	26,176	4482,50	44,706
4	3	10	10	5320,00	51,176	5804,72	55,000
5	5	45	6,5	5549,17	55,764	6140,83	67,353
6	1	10	6,5	3645,00	28,235	5008,89	43,824
7	1	27,5	3	5420,00	50,000	3932,50	42,647
8	3	27,5	6,5	5965,83	61,765	8510,28	91,176
9	5	27,5	10	7388,06	69,706	8996,39	95,882
10	5	10	6,5	3935,28	33,824	5288,06	50,294
11	3	45	3	5558,89	48,176	5821,39	66,471
12	5	27,5	3	6706,11	76,176	4481,11	36,471
13	3	27,5	6,5	6140,83	65,000	8436,67	92,353
14	3	27,5	6,5	6164,44	65,588	8450,56	94,118
15	3	45	10	5976,94	82,647	5970,00	67,353
16	3	27,5	6,5	6196,39	65,000	8468,61	93,529
17	3	27,5	6,5	6221,39	67,059	8485,28	90,882

4.3.1 Maleik asit denemesi 1 atm koşullarında

Basıncsız koşullarda yapılan maleik asit ön işlem denemeleri için ANOVA test sonuçları ve modelin fonksiyonu aşağıdaki gibidir.

$$\text{Toplam Şeker} = + 6137.78 + 565.80 \times A + 672.92 \times B + 467.19 \times C + 258.68 \times A \times B + 84.72 \times A \times C - 469.10 \times B \times C - 225.21 \times A^2 - 1574.17 \times B^2 + 406.74 \times C^2$$

A: Asit Konsantrasyonu B: süre C: Katı oranı

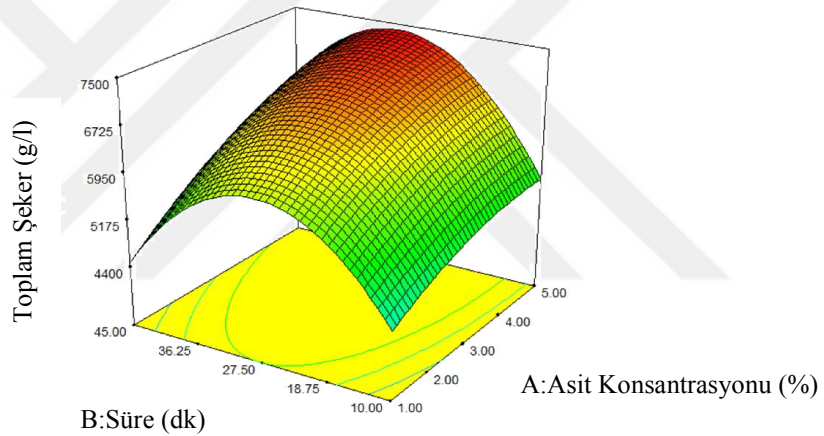
Buna göre istatistiksel model için p değeri 0,0003’tür, 3. dereceden model deneysel sonuçları temsil edebilmektedir ve modelin R² değeri 0,96’dır.

Toplam şeker elde edilmesinde basınçsız koşullardaki maleik asit denemesi için süre, asit dozu ve katı oranı faktörleri için optimizasyon grafikleri aşağıdaki gibidir.

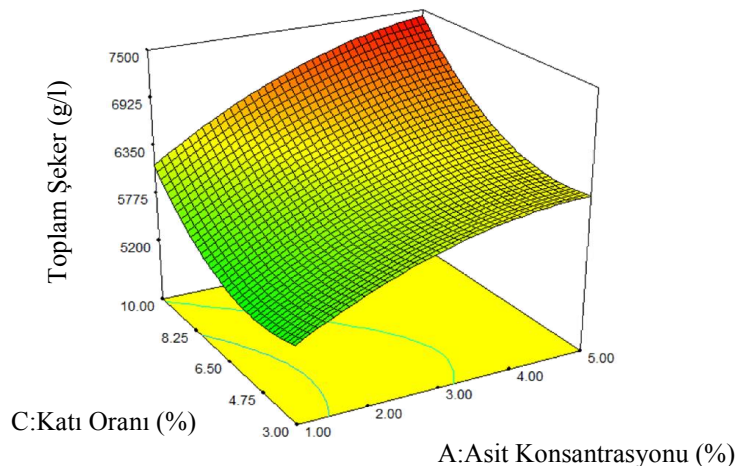
Şekil 4.9.a'da görüldüğü gibi süre ve asit konsantrasyonu faktörleri altında toplam şeker konsantrasyonu 7,5 g/L'ye kadar çıkabilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi asit konsantrasyonu tek başına belirgin bir değişime neden olmamıştır.

Şekil 4.9.b'de görüldüğü gibi katı oranı ve asit konsantrasyonu maksimum olduğunda toplam şeker 7,5 g/L'ye kadar çıkabilmiştir.

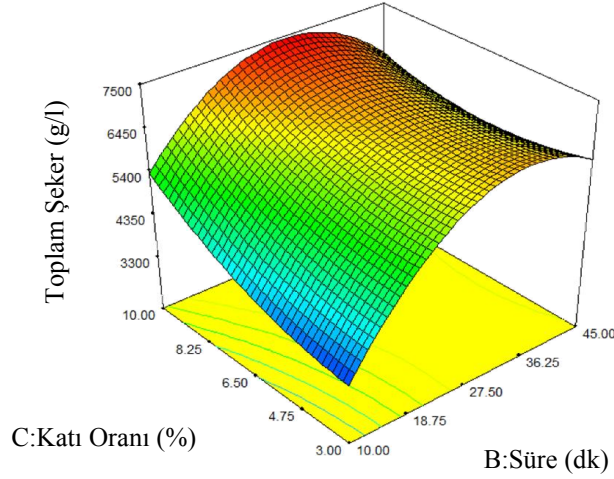
Şekil 4.9.c'de görüldüğü gibi 27,5 dakika ve % 10 asit konsantrasyonunda toplam şeker 7,5 g/L'ye kadar çıkabilmiştir.



Şekil 4.9.a.Maleik asit 1 atm basınçta süre ve asit konsantrasyonunun toplam şeker konsantrasyonuna etkisi



Şekil 4.9.b.Maleik asit 1 atm basınçta asit konsantrasyonu ve katı oranının toplam şeker konsantrasyonuna etkisi



Şekil 4.9.c. Maleik asit 1 atm basınçta süre ve katı oranının toplam şeker konsantrasyonuna etkisi

Basıncsız koşullarda yapılan maleik asit ön işlem denemeleri için ANOVA test sonuçları ve modelin fonksiyonu aşağıdaki gibidir.

$$\text{İndirgen Şeker} = + 109.03 + 73.35 \times A + 124.82 \times B - 46.76 \times C + 133.90 \times A \times B - 3.09 \times A \times C - 105.88 \times B \times C$$

A: Asit Konsantrasyonu B: süre C: Katı oranı

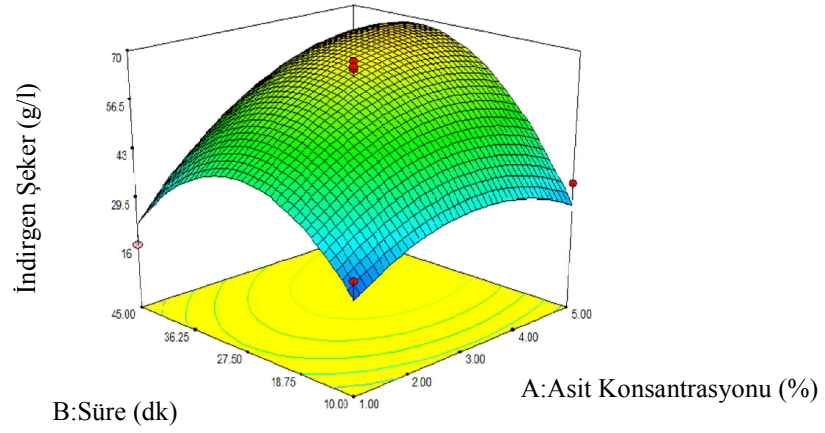
Buna göre istatistiksel model için p değeri 0,0082'dir, 3. dereceden model deneysel sonuçları temsil edebilmektedir ve modelin R^2 değeri 0,77'dir.

İndirgen şeker elde edilmesinde basınçsız koşullardaki asetik asit denemesi için süre, asit dozu ve katı oranı faktörleri için optimizasyon grafikleri aşağıdaki gibidir.

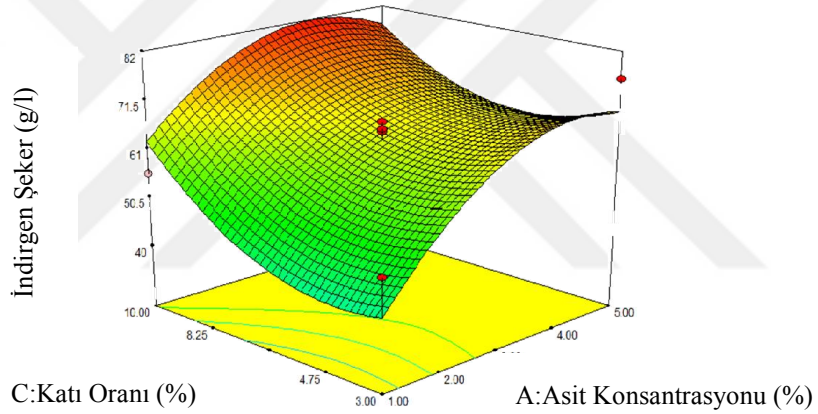
Şekil 4.10.a'da görüldüğü gibi süre ve asit konsantrasyonları artırıldığında indirgen şeker konsantrasyonu 70 mg/L'ye kadar çıkabilmiştir. Asit konsantrasyonundaki artışın tek başına önemli bir etkisi olmadığı açıkça anlaşılmaktadır.

Şekil 4.10.b'de görüldüğü gibi katı oranı ve asit dozu artırıldığında indirgen şeker konsantrasyonu 82 mg/L'ye kadar çıkabilmiştir. Katı oranı %10 ve asit dozu %3 olduğunda en yüksek indirgen şeker konsantrasyonu elde edilmiştir.

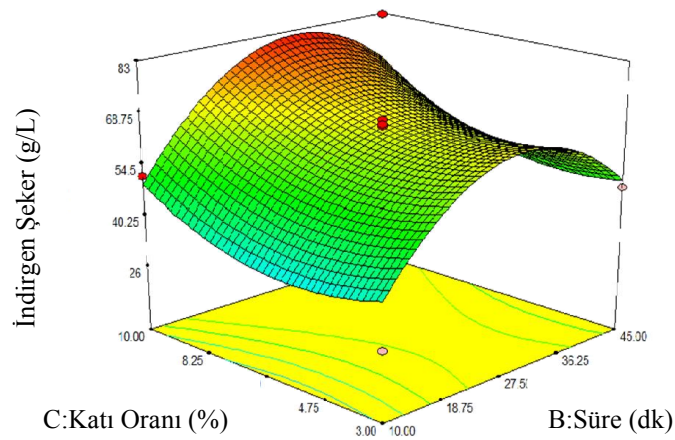
Şekil 4.10.c’de görüldüğü gibi katı oranı ve süre faktörleri artırıldığında indirgen şeker konsantrasyonu 82 mg/L’ye kadar çıkabilmiştir.



Şekil 4.10.a. Maleik asit 1 atm basınçta süre ve asit konsantrasyonunun indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi



Şekil 4.10.b. Maleik asit 1 atm basınçta asit konsantrasyonu ve katı oranının indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi



Şekil 4.10.c. Maleik asit 1 atm basınçta süre ve katı oranının toplam şeker konsantrasyonuna etkisi

4.3.2 Maleik asit denemesi basınçlı ortam (1,2atm) koşullarında

Basınçlı koşullarda yapılan maleik asit ön işlem denemeleri için ANOVA test sonuçları ve modelin fonksiyonu aşağıdaki gibidir.

$$\text{Toplam Şeker} = + 8470.28 + 223.09 \times A + 398.78 \times B + 1298.96 \times C + 4.86 \times A \times B + 27.43 \times A \times C - 293.40 \times B \times C - 991.46 \times A^2 - 1908.82 \times B^2 - 1041.81 \times C^2$$

A: Asit Konsantrasyonu B: süre C: Katı oranı

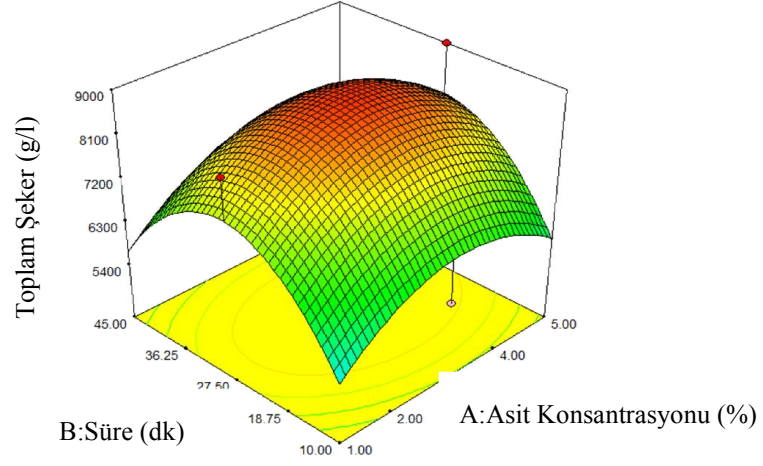
Buna göre istatistiksel model için p değeri 0,0272'dir, 3. dereceden model deneysel sonuçları temsil edebilmektedir ve modelin R² değeri 0,86'dır.

Toplam şeker elde edilmesinde 1,2 atm basınç koşullardaki maleik asit denemesi için süre, asit dozu ve katı oranı faktörleri için optimizasyon grafikleri aşağıdaki gibidir.

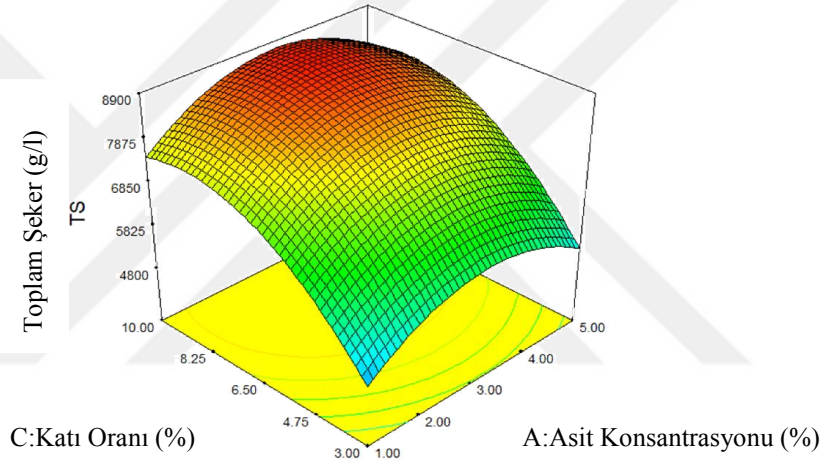
Şekil 4.11.a'da görüldüğü gibi 27,5 dakika ve %3 asit konsantrasyonunda toplam şeker konsantrasyonu 9 g/L'ye kadar çıkabilmiştir.

Şekil 4.11.b'de görüldüğü gibi asit yüzdesi ve katı oranı artırıldığında toplam şeker konsantrasyonu 8,9 g/L'ye kadar çıkabilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi asit konsantrasyonunun tek başına artışı toplam şeker konsantrasyonunda belirgin bir artışa neden olmamıştır.

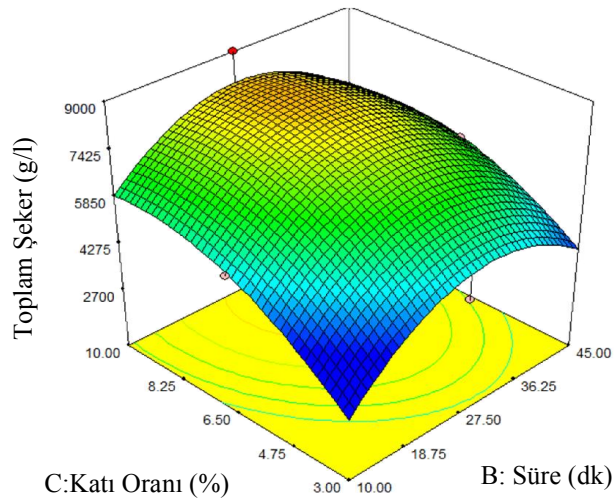
Şekil 4.11.c'de görüldüğü gibi katı oranı ve süre artırıldığında toplam şeker konsantrasyonu 9 g/L'ye kadar çıkabilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi katı oranının tek başına artışı toplam şeker konsantrasyonunda belirgin bir artışa neden olmamıştır.



Şekil 4.11.a. Maleik asit 1,2 atm basınçta süre ve asit konsantrasyonunun toplam şeker konsantrasyonuna etkisi



Şekil 4.11.b. Maleik asit 1,2 atm basınçta kati oranı ve asit konsantrasyonunun toplam şeker konsantrasyonuna etkisi



Şekil 4.11.c. Maleik asit 1,2 atm basınçta süre ve asit konsantrasyonunun toplam şeker konsantrasyonuna etkisi

Basıncılı koşullarda yapılan maleik asit ön işlem denemeleri için ANOVA test sonuçları ve modelin fonksiyonu aşağıdaki gibidir.

$$\text{İndirgen Şeker} = + 92.41 + 1.80 \times A + 8.90 \times B + 14.15 \times C - 0.74 \times A \times B + 4.19 \times A \times C - 2.35 \times B \times C - 14.70 \times A^2 - 21.39 \times B^2 - 12.64 \times C^2$$

A: Asit Konsantrasyonu B: süre C: Katı oranı

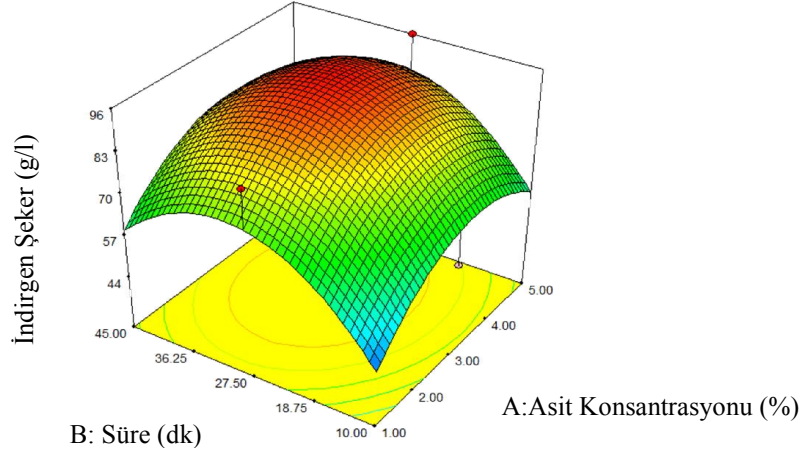
Buna göre istatistiksel model için p değeri 0,0276'dir, 3. dereceden model deneysel sonuçları temsil edebilmektedir ve modelin R² değeri 0,86'dır.

İndirgen Şeker elde edilmesinde 1,2 atm basınç koşullardaki asetik asit denemesi için süre, asit dozu ve katı oranı faktörleri için optimizasyon grafikleri aşağıdaki gibidir.

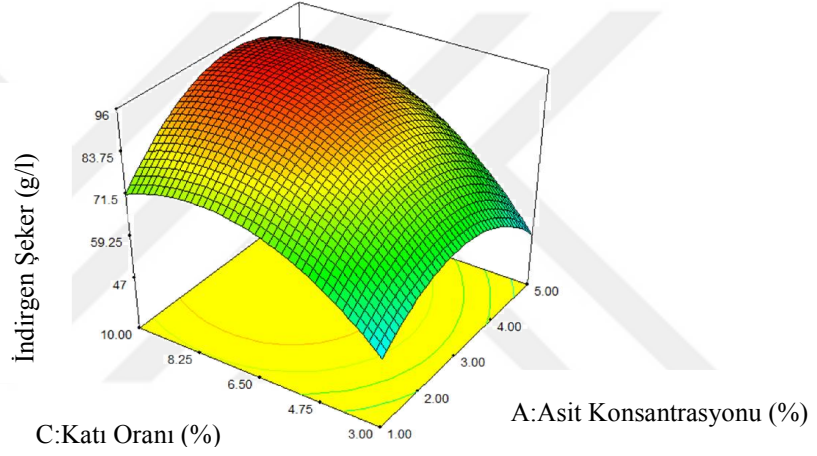
Şekil 4.12.a'da görüldüğü gibi asit konsantrasyonu ve süre artırıldığında indirgen Şeker konsantrasyonu 96 mg/L'ye kadar çıkabilmiştir. Asit konsantrasyonundaki artış indirgen Şeker konsantrasyonu üzerinde belirgin bir artışa neden olmamıştır.

Şekil 4.12.b'de görüldüğü gibi katı oranı ve asit konsantrasyonu artırıldığında indirgen Şeker konsantrasyonu 96 mg/L'ye kadar çıkabilmiştir. Asit konsantrasyonunun artışı indirgen Şeker konsantrasyonu üzerinde belirgin bir artışa neden olmamıştır.

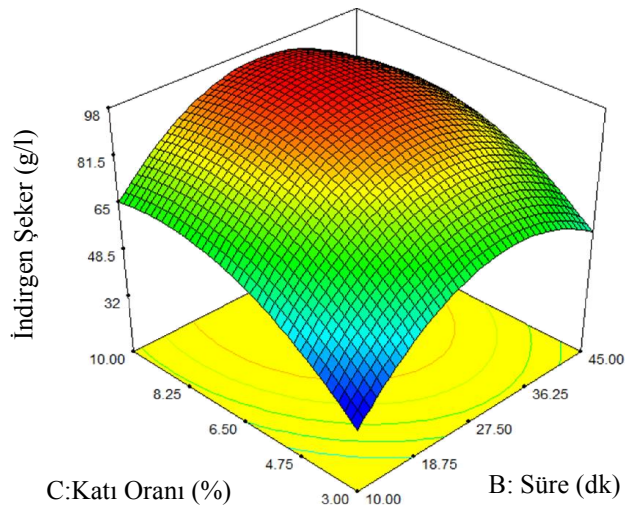
Şekil 4.12.c'de görüldüğü gibi katı oranı ve süre artırıldığında indirgen Şeker konsantrasyonu 96 mg /L'ye kadar çıkabilmiştir. Katı oranındaki artış indirgen Şeker konsantrasyonuna belirgin bir etki etmemiştir.



Şekil 4.12.a. Maleik asit 1,2 atm basınçta süre ve asit konsantrasyonunun indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi



Şekil 4.12.b. Maleik asit 1,2 atm basınçta katı oranı ve asit konsantrasyonunun indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi



Şekil 4.12.c. Maleik asit 1,2 atm basınçta süre ve katı oranının indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi

4.4 Oksalik Asit İle Ön İşlem Deneme Sonuçları

Basınçlı ve normal basınç koşullarında oksalik asit ile ön deneme çalışmaları yapılmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen toplam şeker ve indirgen şeker değerleri aşağıdaki Tablo 4.4’de verilmiştir.

Tablo 4.4.Oksalik asit ile ön işlem deney desenine göre elde edilen toplam şeker ve indirgen şeker sonuçları

Deney No	Asit Kons. (%)	Süre (dakika)	Katı oranı (%)	Basıncsız deneme 1 atm		Basınçlı deneme 1,2 atm	
				Toplam şeker (mg/L)	İndirgen şeker (mg/L)	Toplam şeker (mg/L)	İndirgen şeker (mg/L)
1	1	45	6,5	5391,67	69,41	5586,11	61,765
2	1	27,5	10	7280,56	81,47	7600,00	80,000
3	3	10	3	1620,83	44,12	1787,50	39,412
4	3	10	10	4183,33	55,29	3106,94	57,647
5	5	45	6,5	4676,39	65,59	7037,50	75,294
6	1	10	6,5	2815,28	52,35	2662,50	51,324
7	1	27,5	3	1481,94	44,12	1620,83	44,412
8	3	27,5	6,5	7315,28	73,82	8148,61	91,176
9	5	27,5	10	8148,61	78,24	8468,06	94,412
10	5	10	6,5	4676,39	52,06	4877,78	55,882
11	3	45	3	3162,50	50,00	3565,28	54,824
12	5	27,5	3	1613,89	49,41	1759,72	43,824
13	3	27,5	6,5	7391,67	74,41	8155,56	92,353
14	3	27,5	6,5	7440,28	75,88	8100,00	93,235
15	3	45	10	5551,39	58,53	5718,06	78,529
16	3	27,5	6,5	7502,78	77,94	8155,56	94,706
17	3	27,5	6,5	7426,39	78,82	8231,94	90,294

4.4.1 Oksalik asit denemesi 1 atm koşullarında

Basıncsız koşullarda yapılan oksalik asit ön işlem denemeleri için ANOVA test sonuçları ve modelin fonksiyonu aşağıdaki gibidir.

$$\text{Toplam Şeker} = + 7415.28 + 268.23 \times A + 685.76 \times B + 2160.59 \times C - 644.10 \times A \times B + 184.03 \times A \times C - 43.40 \times B \times C - 1011.81 \times A^2 - 2013.54 \times B^2 - 1772.22 \times C^2$$

A: Asit Konsantrasyonu B: süre C: Katı oranı

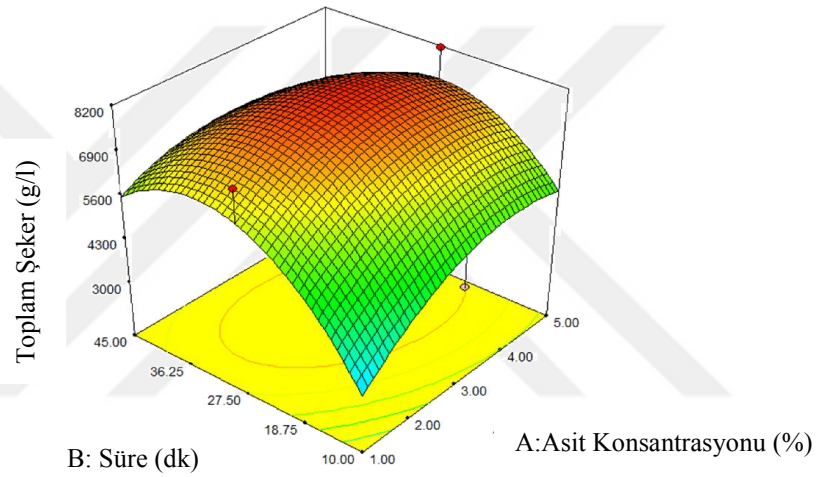
Buna göre istatistiksel model için p değeri 0,0038’dir, 3. dereceden model deneysel sonuçları temsil edebilmektedir ve modelin R² değeri 0,92’dir.

Toplam şeker elde edilmesinde basınçsız koşullardaki oksalik asit denemesi için süre, asit dozu ve katı oranı faktörleri için optimizasyon grafikleri aşağıdaki gibidir.

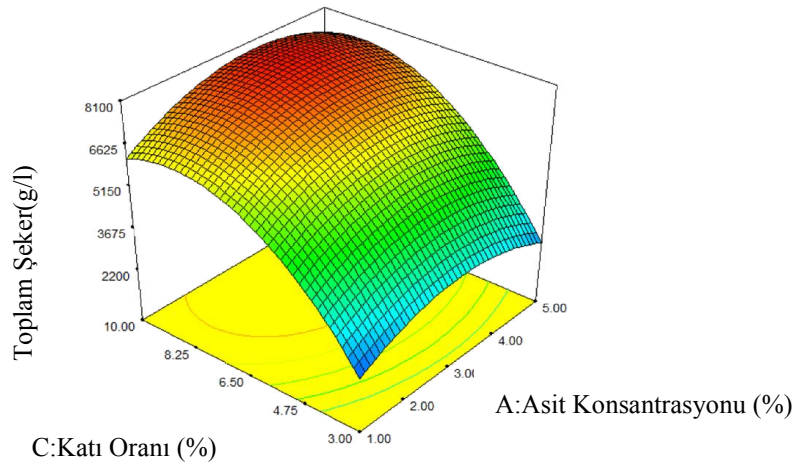
Şekil 4.13.a'da görüldüğü gibi süre ve asit konsantrasyonu artırıldığında toplam şeker konsantrasyonu 8,2 g/L'ye kadar çıkabilmiştir. Asit konsantrasyonundaki artış tek başına önemli bir etkisi olmamıştır.

Şekil 4.13.b'de görüldüğü gibi asit ve katı oranı faktörleri artırıldığında toplam şeker konsantrasyonu 8,1 g/L'ye kadar çıkabilmiştir. Asit konsantrasyonundaki artış tek başına toplam şeker konsantrasyonuna etki etmemiştir.

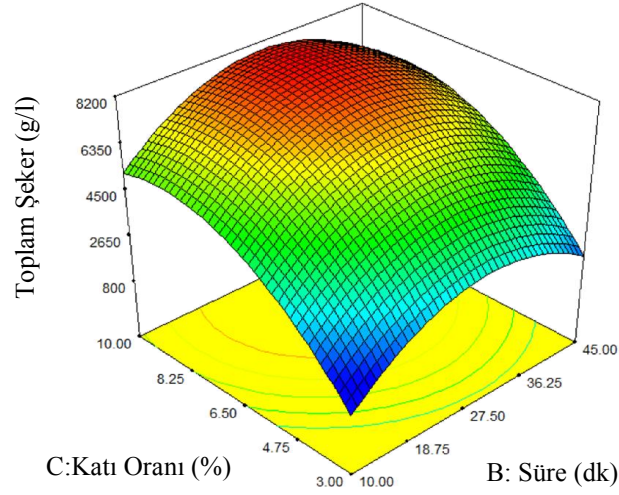
Şekil 4.13.c'de görüldüğü gibi katı oranı ve süre faktörleri artırıldığında toplam şeker konsantrasyonu 8,2 g/L'ye kadar çıkabilmiştir.



Şekil 4.13.a.Oksalik asit 1 atm basınçta süre ve asit konsantrasyonunun toplam şeker konsantrasyonuna etkisi



Şekil 4.13.b.Oksalik asit 1 atm basınçta katı oranı ve asit konsantrasyonunun toplam şeker konsantrasyonuna etkisi



Şekil 4.13.c.Oksalik asit 1 atm basınçta süre ve katı oranının toplam şeker konsantrasyonuna etkisi

Basıncısız koşullarda yapılan oksalik asit ön işlem denemeleri için ANOVA test sonuçları ve modelin fonksiyonu aşağıdaki gibidir.

$$\text{İndirgen Şeker} = + 76.18 - 0.26 \times A + 4.96 \times B + 10.74 \times C - 0.88 \times A \times B - 2.13 \times A \times C - 0.66 \times B \times C - 2.50 \times A^2 - 13.82 \times B^2 - 10.37 \times C^2$$

A: Asit Konsantrasyonu B: süre C: Katı oranı

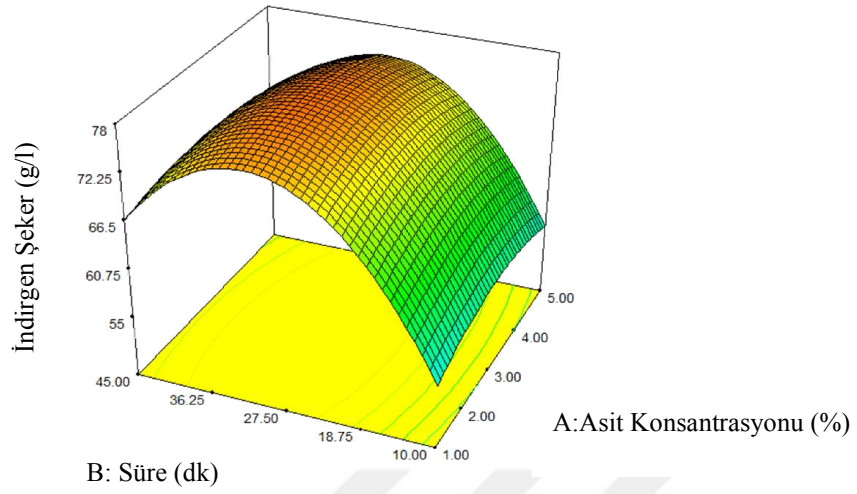
Buna göre istatistiksel model için p değeri 0,0167'dir, 3. dereceden model deneysel sonuçları temsil edebilmektedir ve modelin R^2 değeri 0,87'dir.

İndirgen şeker elde edilmesinde basınçsız koşullardaki oksalik asit denemesi için süre, asit dozu ve katı oranı faktörleri için optimizasyon grafikleri aşağıdaki gibidir.

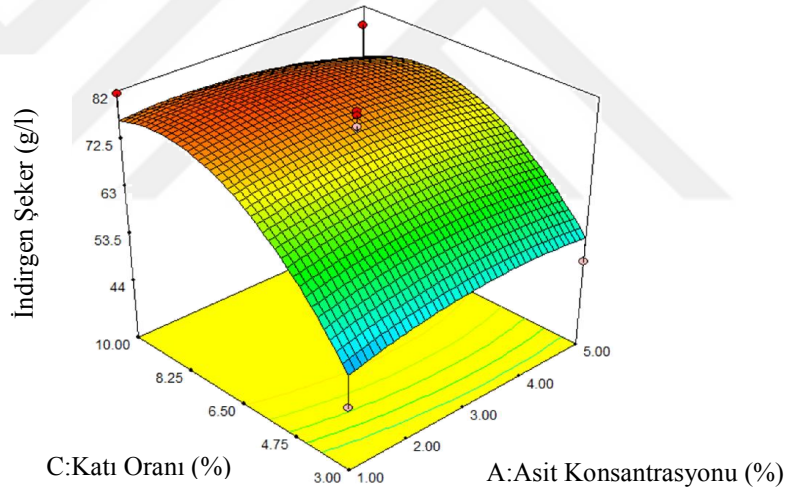
Şekil 4.14.a'da görüldüğü gibi asit konsantrasyonu ve süre faktörleri artırıldığında indirgen şeker konsantrasyonu 78 mg/L'ye kadar çıkabilmiştir. Grafikte açıkça görüldüğü gibi asit konsantrasyonundaki artışın indirgen şeker konsantrasyonu üzerinde belirgin bir etkisi olmamıştır.

Şekil 4.14.b'de görüldüğü gibi katı oranı ve asit konsantrasyonu artırıldığında indirgen şeker konsantrasyonu 82 mg/L'ye kadar çıkabilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi asit konsantrasyonundaki artışın indirgen şeker konsantrasyonuna belirgin bir etkisi olmamıştır.

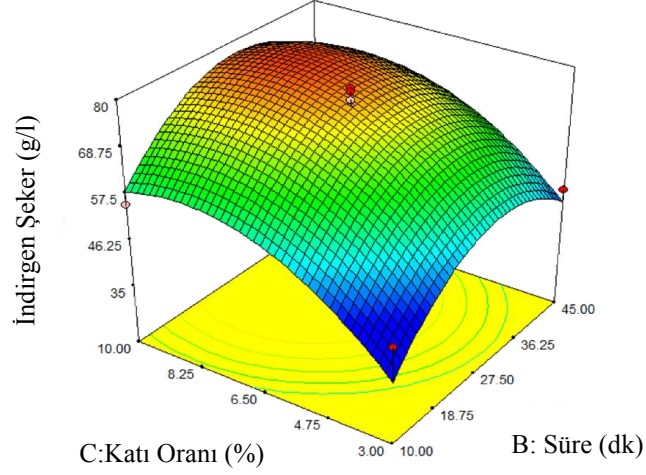
Şekil 4.14.c'de görüldüğü gibi süre ve katı oranı artırıldığında indirgen şeker konsantrasyonu 80 mg /L'ye kadar çıkabilmiştir.



Şekil 4.14.a. Oksalik asit 1 atm basınçta süre ve asit konsantrasyonunun indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi



Şekil 4.14.b. Oksalik asit 1 atm basınçta katı oranı ve asit konsantrasyonunun indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi



Şekil 4.14.c.Oksalik asit 1 atm basınçta süre ve katı oranının indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi

4.4.2 Oksalik asit denemesi basınçlı ortam (1,2atm) koşullarında

Basınçlı koşullarda yapılan oksalik asit ön işlem denemeleri için ANOVA test sonuçları ve modelin fonksiyonu aşağıdaki gibidir.

$$\text{Toplam Şeker} = + 8158.33 + 584.20 \times A + 1184.03 \times B + 2019.97 \times C - 190.97 \times A \times B + 182.29 \times A \times C + 208.33 \times B \times C - 899.83 \times A^2 - 2217.53 \times B^2 - 2396.35 \times C^2$$

A: Asit Konsantrasyonu B: süre C: Katı oranı

Buna göre istatistiksel model için p değeri 0,0100'dür, 3. dereceden model deneysel sonuçları temsil edebilmektedir ve modelin R^2 değeri 0,90'dır.

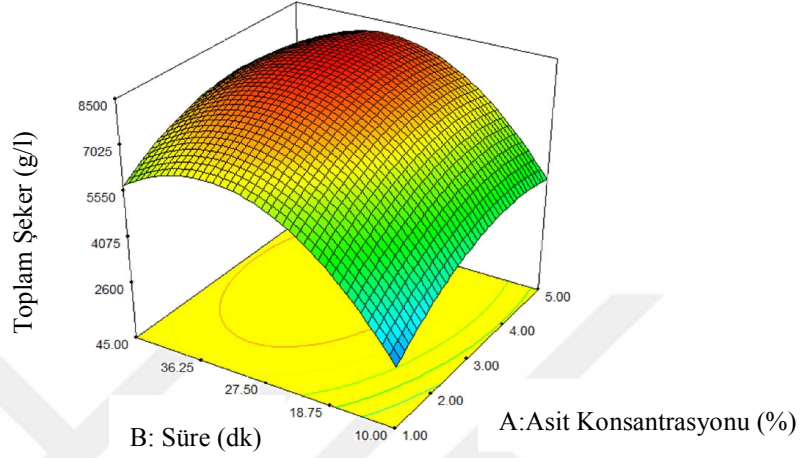
Toplam şeker elde edilmesinde 1,2 atm basınç koşullardaki oksalik asit denemesi için süre, asit dozu ve katı oranı faktörleri için optimizasyon grafikleri aşağıdaki gibidir.

Şekil 4.15.a'da görüldüğü gibi süre ve asit konsantrasyonu artırıldığında toplam şeker konsantrasyonu 8,5 g/L'ye kadar çıkabilmiştir. Asit konsantrasyonundaki artışın toplam şeker konsantrasyonu üzerine belirgin bir etkisi olmamıştır.

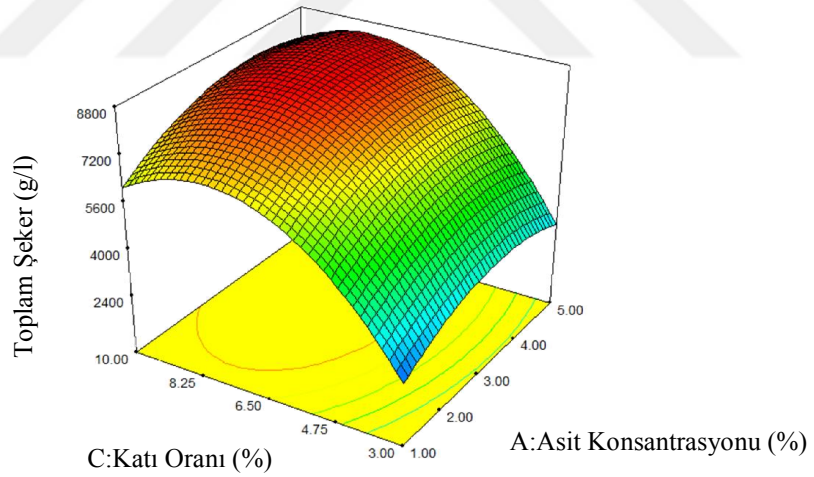
Şekil 4.15.b'de görüldüğü gibi katı oranı ve asit konsantrasyonları artırıldığında toplam şeker konsantrasyonu 8,8 g/L'ye kadar çıkabilmiştir. Grafikten anlaşıldığı gibi tek

başına asit konsantrasyonundaki artış toplam şeker konsantrasyonunda belirgin bir artışa neden olmamıştır.

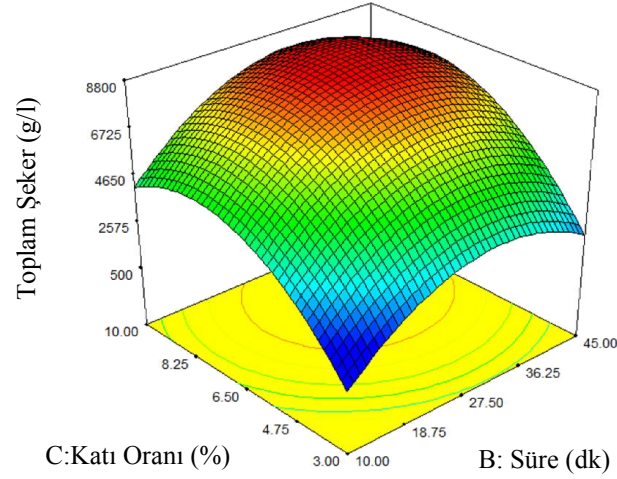
Şekil 4.15.c'de görüldüğü gibi katı oranı ve süre faktörleri artırıldığında toplam şeker konsantrasyonu 8,8 g/L'ye kadar çıkabilmiştir.



Şekil 4.15.a. Oksalik asit 1,2 atm basınçta süre ve asit konsantrasyonunun toplam şeker konsantrasyonuna etkisi



Şekil 4.15.b. Oksalik asit 1,2 atm basınçta katı oranı ve asit konsantrasyonunun toplam şeker konsantrasyonuna etkisi



Şekil 4.15.c. Oksalik asit 1,2 atm basınçta süre ve katı oranının toplam şeker konsantrasyonuna etkisi

Basıncılı koşullarda yapılan oksalik asit ön işlem denemeleri için ANOVA test sonuçları ve modelin fonksiyonu aşağıdaki gibidir.

$$\text{İndirgen Şeker} = + 92.35 + 3.46 \times A + 132.57 \times B - 113.01 \times C + 2.24 \times A \times B + 3.75 \times A \times C - 122.13 \times B \times C - 73.36 \times A^2 + 42.08 \times B^2 + 46.67 \times C^2 - 125.11 \times A^2 \times B + 134.56 \times A^2 \times C + 1.07 \times A \times B^2$$

A: Asit Konsantrasyonu B: süre C: Katı oranı

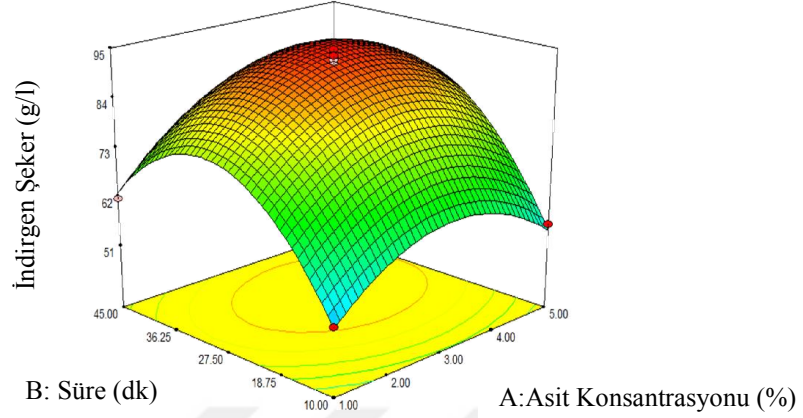
Buna göre istatistiksel model için p değeri 0,0001'dir, 3. dereceden model deneysel sonuçları temsil edebilmektedir ve modelin R² değeri 0,99'dur.

İndirgen şeker elde edilmesinde 1,2 atm basınç koşullardaki oksalik asit denemesi için süre, asit dozu ve katı oranı faktörleri için optimizasyon grafikleri aşağıdaki gibidir.

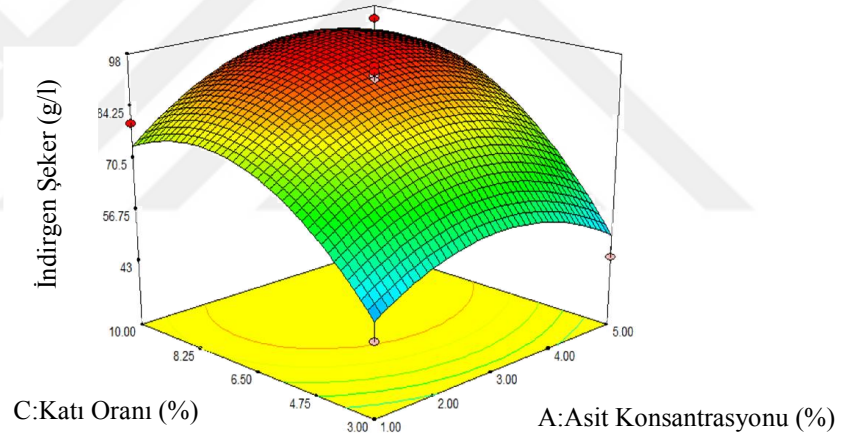
Şekil 4.16.a'da görüldüğü gibi asit konsantrasyonu ve süre artırıldığında indirgen şeker konsantrasyonu 95 mg/L'ye kadar çıkabilmektedir. Şekilden açıkça anlaşılacağı gibi asit konsantrasyonunun tek başına artışı konsantrasyona önemli bir etki sağlamamıştır.

Şekil 4.16.b'de görüldüğü gibi katı oranı ve asit konsantrasyonu artırıldığında indirgen şeker konsantrasyonu 96mg/L'ye kadar çıkabilmektedir. Asit konsantrasyonu veya katı oranının tek başına artışı indirgen şeker konsantrasyonuna önemli bir katkı sağlamamıştır.

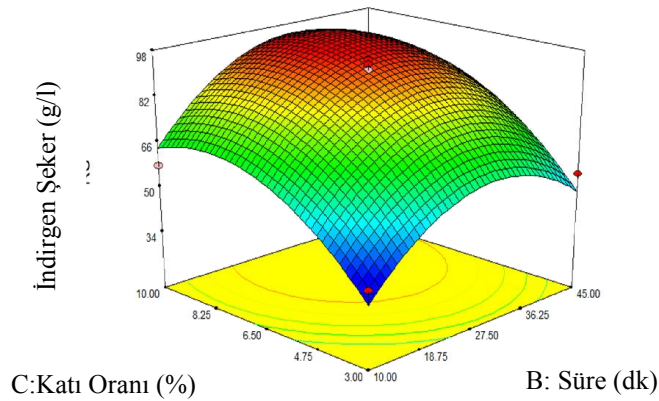
Şekil 4.16.c’de görüldüğü gibi katı oranı ve süre faktörleri artırıldığında indirgen şeker konsantrasyonu 96 mg/L’ye kadar çıkabilmiştir. Katı oranı ve süre faktörlerinin tek başına artışı indirgen şeker konsantrasyonunda önemli bir artışa neden olmamıştır.



Şekil 4.16.a. Oksalik asit 1,2 atm basınçta süre ve asit konsantrasyonunun indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi



Şekil 4.16.b. Oksalik asit 1,2 atm basınçta katı oranı ve asit konsantrasyonunun indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi



Şekil 4.16.c. Oksalik asit 1,2 atm basınçta süre ve katı oranının indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi

4.5 Sitrik Asit İle Ön İşlem Deneme Sonuçları

Basıncılı ve normal basınç koşullarında oksalik asit ile ön deneme çalışmaları yapılmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen toplam şeker ve indirgen şeker değerleri aşağıdaki Tablo 4.5’de verilmiştir.

Tablo 4.5.Sitrik asit ile ön işlem deney desenine göre elde edilen toplam şeker ve indirgen şeker sonuçları

Deney No	Asit Kons. (%)	Süre (dakika)	Katı oranı (%)	Basıncsız deneme 1 atm		Basıncılı deneme 1,2 atm	
				Toplam şeker (mg/L)	İndirgen şeker (mg/L)	Toplam şeker (mg/L)	İndirgen şeker (mg/L)
1	1	45	6,5	8329,17	84,12	9537,50	96,765
2	1	27,5	10	8697,22	91,47	8870,83	94,412
3	3	10	3	4190,28	57,06	5398,61	65,882
4	3	10	10	5697,22	75,88	6905,56	82,941
5	5	45	6,5	8884,72	90,00	9801,39	100,588
6	1	10	6,5	5426,39	64,12	6759,72	77,941
7	1	27,5	3	4002,78	53,24	6544,44	62,647
8	3	27,5	6,5	10100,00	97,06	10648,61	107,353
9	5	27,5	10	10412,50	103,24	10794,44	112,647
10	5	10	6,5	6863,89	80,29	7113,89	85,294
11	3	45	3	4086,11	54,12	5301,39	62,059
12	5	27,5	3	4086,11	54,41	10606,94	107,353
13	3	27,5	6,5	10065,28	98,24	10634,72	109,118
14	3	27,5	6,5	10100,00	98,53	10586,11	108,235
15	3	45	10	10100,00	88,24	9662,50	91,471
16	3	27,5	6,5	8398,61	97,65	10655,56	107,353
17	3	27,5	6,5	10197,22	98,82	10676,39	106,176

4.5.1 Sitrik asit denemesi 1 atm koşullarında

Basıncsız koşullarda yapılan sitrik asit ön işlem denemeleri için ANOVA test sonuçları ve modelin fonksiyonu aşağıdaki gibidir.

$$\text{Toplam Şeker} = + 9772.22 + 473.96 \times A + 1152.78 \times B + 2317.71 \times C - 220.49 \times A \times B + 407.99 \times A \times C + 1126.74 \times B \times C - 807.47 \times A^2 - 1588.72 \times B^2 - 2165.10 \times C^2$$

A: Asit Konsantrasyonu B: süre C: Katı oranı

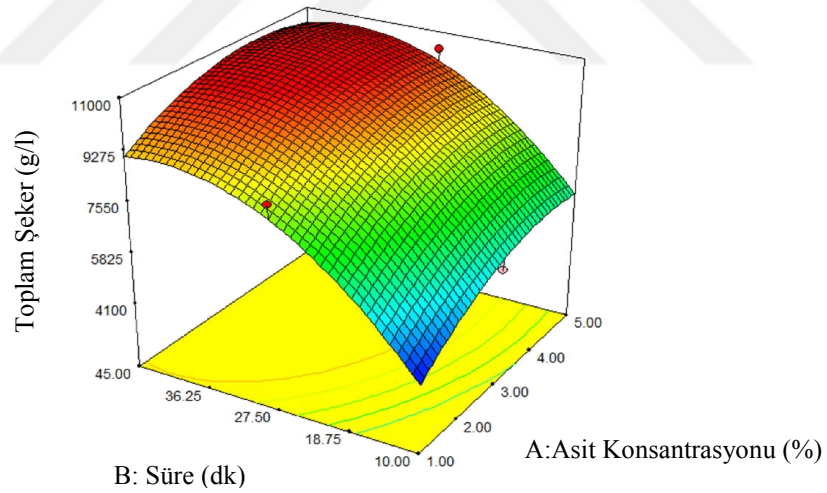
Buna göre istatistiksel model için p değeri 0,0004’tür, 3. dereceden model deneysel sonuçları temsil edebilmektedir ve modelin R² değeri 0,96’dır.

Toplam şeker elde edilmesinde basınçsız koşullardaki sitrik asit denemesi için süre, asit dozu ve katı oranı faktörleri için optimizasyon grafikleri aşağıdaki gibidir.

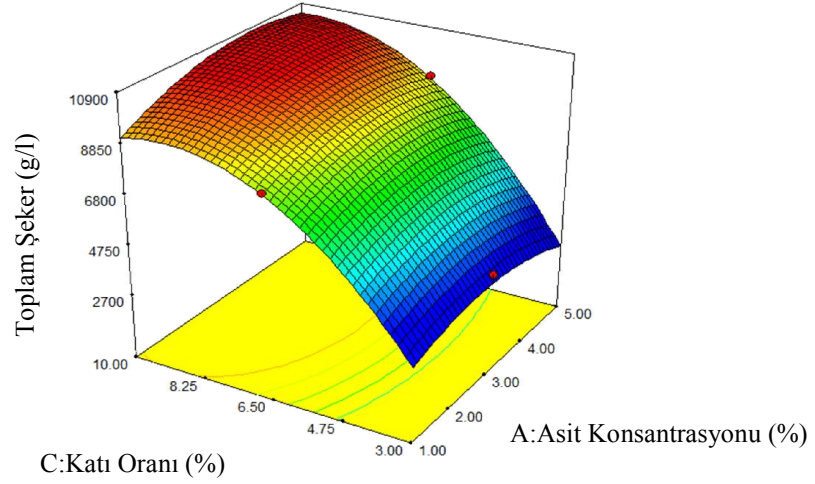
Şekil 4.17.a'da görüldüğü gibi zaman ve asit konsantrasyonu artırıldığında toplam şeker konsantrasyonu 11 g/L'ye kadar çıkabilmiştir. Grafikte açıkça görüldüğü gibi asit konsantrasyonundaki artışın toplam şeker konsantrasyonu üzerine belirgin bir etkisi olmamıştır.

Şekil 4.17.b'de görüldüğü gibi katı oranı ve asit konsantrasyonu artırıldığında toplam şeker konsantrasyonu 10,9 g/L'ye kadar çıkabilmiştir. Katı oranı toplam şeker konsantrasyonuna olumlu etki ederken asit konsantrasyonunun toplam şeker konsantrasyonu üzerinde önemli bir etkisi olmamıştır.

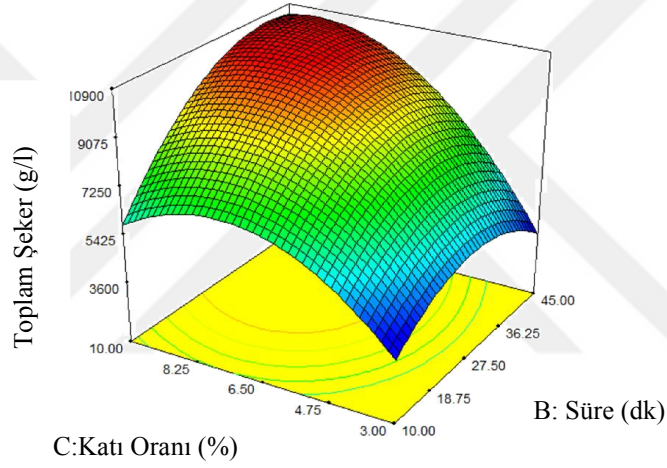
Şekil 4.17.c'de görüldüğü gibi katı oranı ve süre faktörleri artırıldığında toplam şeker konsantrasyonu 10,9 g/L'ye kadar çıkabilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi sürenin toplam şeker konsantrasyonuna belirgin bir etkisi olmamıştır.



Şekil 4.17.a. Sitrik asit 1 atm basınçta süre ve asit konsantrasyonunun toplam şeker konsantrasyonuna etkisi



Şekil 4.17.b. Sitrik asit 1 atm basınçta kati oranı ve asit konsantrasyonunun toplam şeker konsantrasyonuna etkisi



Şekil 4.17.c. Sitrik asit 1 atm basınçta süre ve kati oranının toplam şeker konsantrasyonuna etkisi

Basınçsız koşullarda yapılan sitrik asit ön işlem denemeleri için ANOVA test sonuçları ve modelin fonksiyonu aşağıdaki gibidir.

$$\text{İndirgen Şeker} = + 98.06 + 4.38 \times A + 4.89 \times B + 17.50 \times C - 2.57 \times A \times B + 2.65 \times A \times C + 3.82 \times B \times C - 5.83 \times A^2 - 12.60 \times B^2 - 16.64 \times C^2$$

A: Asit Konsantrasyonu B: süre C: Kati oranı

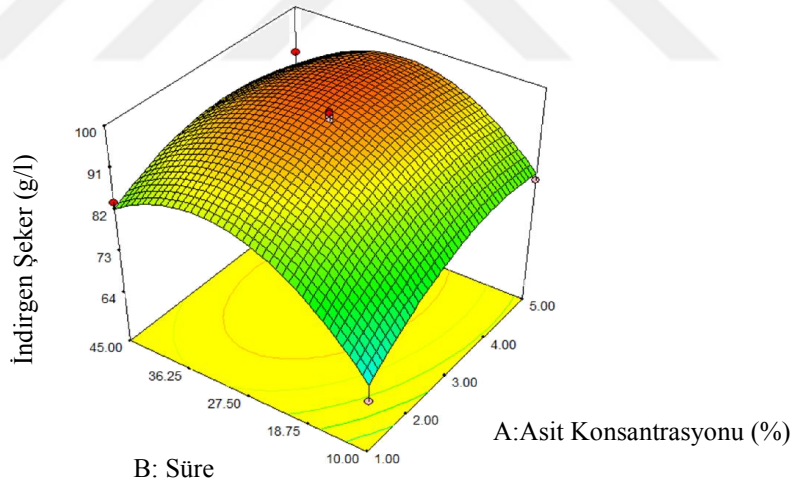
Buna göre istatistiksel model için p değeri 0,0004'tür, 3. dereceden model deneysel sonuçları temsil edebilmektedir ve modelin R^2 değeri 0,96'dır.

İndirgen şeker elde edilmesinde basınçsız koşullardaki sitrik asit denemesi için süre, asit dozu ve katı oranı faktörleri için optimizasyon grafikleri aşağıdaki gibidir.

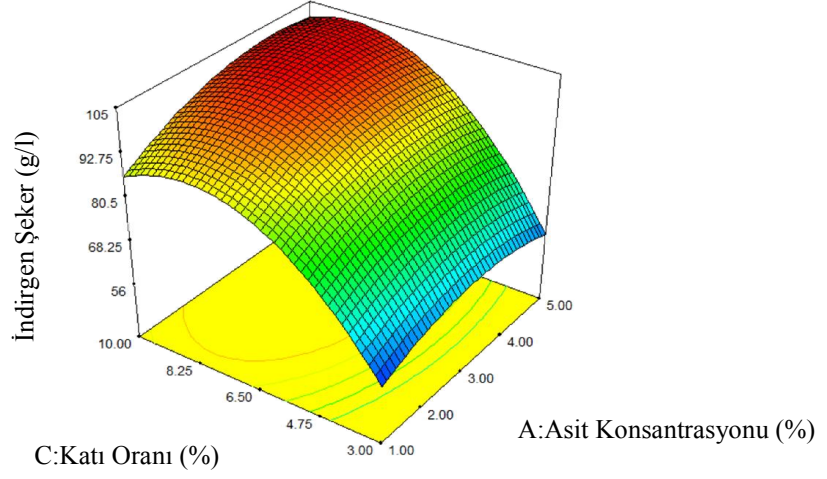
Şekil 4.18.a'da görüldüğü gibi süre ve asit konsantrasyonu artırıldığında indirgen şeker konsantrasyonu 100 mg/L'ye kadar çıkabilmiştir. Grafikten anlaşılacağı gibi asit konsantrasyonundaki artış indirgen şeker konsantrasyonu üzerinde belirgin bir artışa neden olmamıştır.

Şekil 4.18.b'de görüldüğü gibi katı oranı ve asit konsantrasyonu artırıldığında indirgen şeker konsantrasyonu 105 mg/L'ye kadar çıkabilmiştir. Grafikten açıkça anlaşılacağı gibi asit konsantrasyonunun indirgen şeker konsantrasyonu üzerine belirgin bir etkisi olmamıştır.

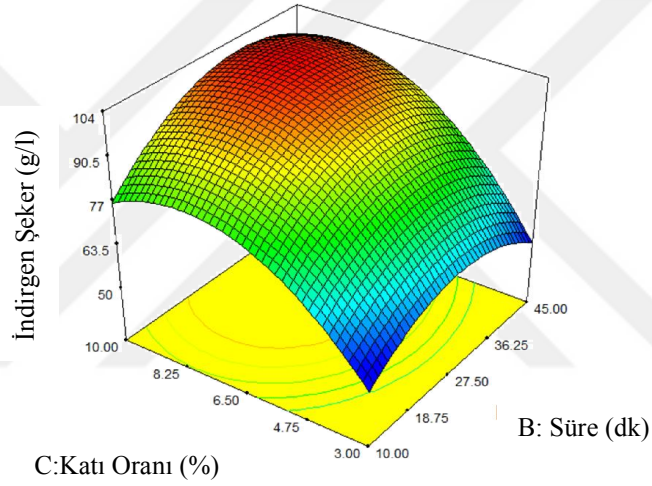
Şekil 4.18.c'de görüldüğü gibi katı oranı ve süre faktörleri artırıldığında indirgen şeker konsantrasyonu 104 mg/L'ye kadar çıkabilmiştir. Grafikten açıkça görüldüğü gibi süre faktörünün indirgen şeker konsantrasyonu üzerinde belirgin bir etkisi olmamıştır.



Şekil 4.18.a. Sitrik asit 1 atm basınçta süre ve asit konsantrasyonunun indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi



Şekil 4.18.b.Sitrik asit 1 atm basınçta katı oranı ve asit konsantrasyonunun indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi



Şekil 4.18.c. Sitrik asit 1 atm basınçta süre ve katı oranının indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi

4.5.2 Sitrik asit denemesi basınçlı ortam (1,2atm) koşullarında

Basınçlı koşullarda yapılan sitrik asit ön işlem denemeleri için ANOVA test sonuçları ve modelin fonksiyonu aşağıdaki gibidir.

$$\text{Toplam Şeker} = + 10640.28 + 825.52 \times A + 1015.63 \times B + 1047.74 \times C - 22.57 \times A \times B - 534.72 \times A \times C + 713.54 \times B \times C + 25.00 \times A^2 - 2362.15 \times B^2 - 1461.11 \times C^2$$

A: Asit Konsantrasyonu B: süre C: Katı oranı

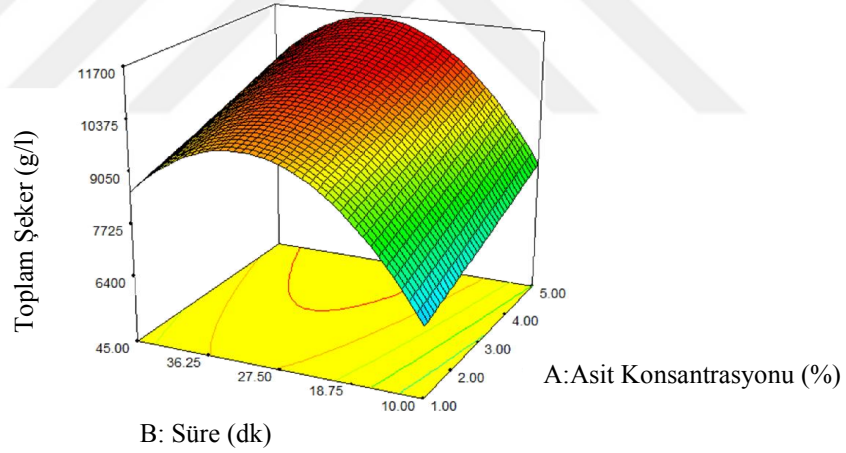
Buna göre istatistiksel model için p değeri 0,0066'dır, 3. dereceden model deneysel sonuçları temsil edebilmektedir ve modelin R^2 değeri 0,90'dır.

Toplam şeker elde edilmesinde 1,2 atm basınç koşullardaki sitrik asit denemesi için süre, asit dozu ve katı oranı faktörleri için optimizasyon grafikleri aşağıdaki gibidir.

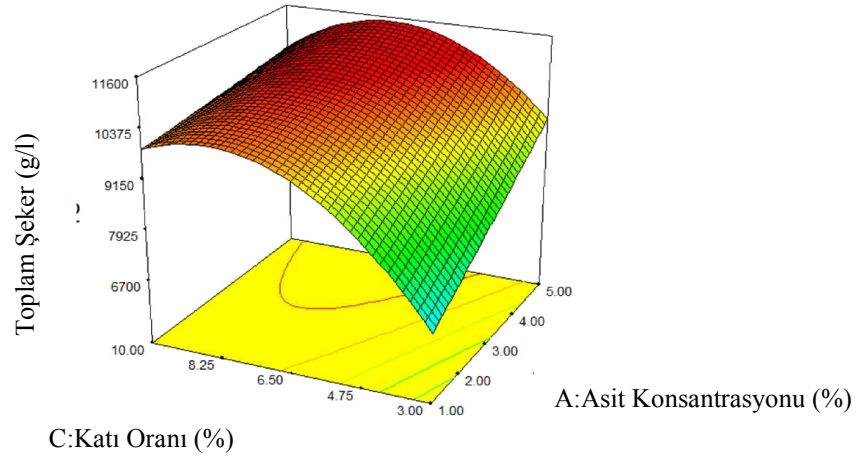
Şekil 4.19.a'da görüldüğü gibi süre ve asit konsantrasyonu artırıldığında toplam şeker konsantrasyonu 11,7 g/L'ye kadar çıkabilmiştir. Grafikten açıkça anlaşılacağı gibi asit konsantrasyonunun toplam şeker konsantrasyonu üzerine belirgin bir etkisi olmamıştır.

Şekil 4.19.b'de görüldüğü gibi katı oranı ve asit konsantrasyonu artırıldığında toplam şeker konsantrasyonu 11,6 g/L'ye kadar çıkabilmiştir.

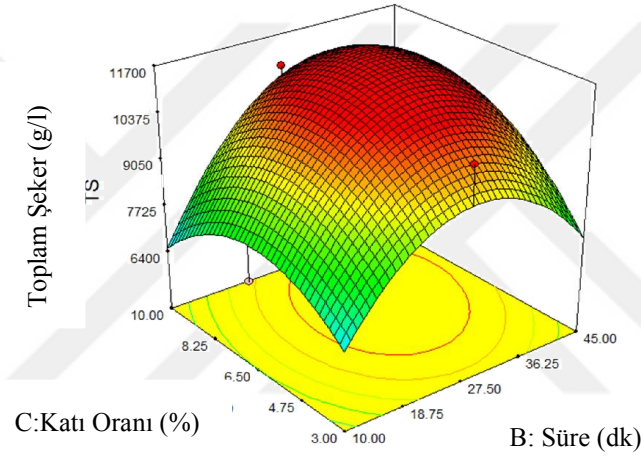
Şekil 4.19.c'de görüldüğü gibi katı oranı ve süre artırıldığında toplam şeker konsantrasyonu 11,7 g/L'ye kadar çıkabilmiştir. Grafikten anlaşılacağı gibi toplam şeker konsantrasyonu için optimum süre 27,5 dakikadır. Katı oranının tek başına artışı toplam şeker konsantrasyonuna belirgin bir etki etmemiştir.



Şekil 4.19.a. Sitrik asit 1,2 atm basınçta süre ve asit konsantrasyonunun toplam şeker konsantrasyonuna etkisi



Şekil 4.19.b. Sitrik asit 1,2 atm basınçta katı oranı ve asit konsantrasyonunun toplam şeker konsantrasyonuna etkisi



Şekil 4.19.c. Sitrik asit 1,2 atm basınçta süre ve katı oranı toplam şeker konsantrasyonuna etkisi

Basıncılı koşullarda yapılan sitrik asit ön işlem denemeleri için ANOVA test sonuçları ve modelin fonksiyonu aşağıdaki gibidir

$$\text{İndirgen Şeker} = + 107.65 + 9.26 \times A + 4.85 \times B + 10.44 \times C - 0.88 \times A \times B - 6.62 \times A \times C + 3.09 \times B \times C + 0.59 \times A^2 - 18.09 \times B^2 - 13.97 \times C^2$$

A: Asit Konsantrasyonu B: süre C: Katı oranı

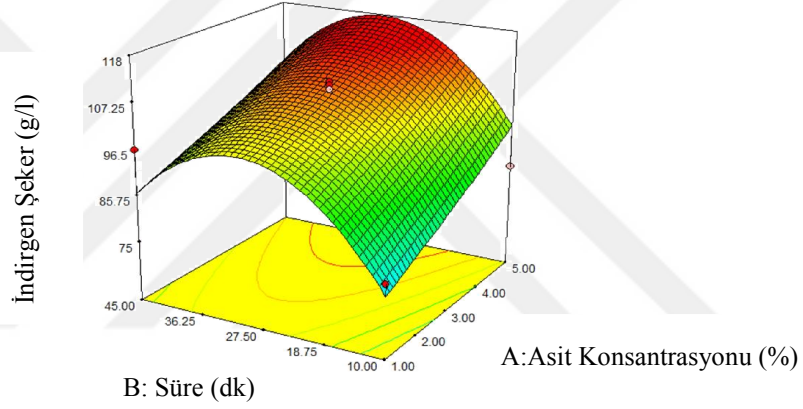
Buna göre istatistiksel model için p değeri 0,0080'dir, 3. dereceden model deneysel sonuçları temsil edebilmektedir ve modelin R^2 değeri 0,90'dır.

İndirgen şeker elde edilmesinde 1,2 atm basınç koşullardaki sitrik asit denemesi için süre, asit dozu ve katı oranı faktörleri için optimizasyon grafikleri aşağıdaki gibidir.

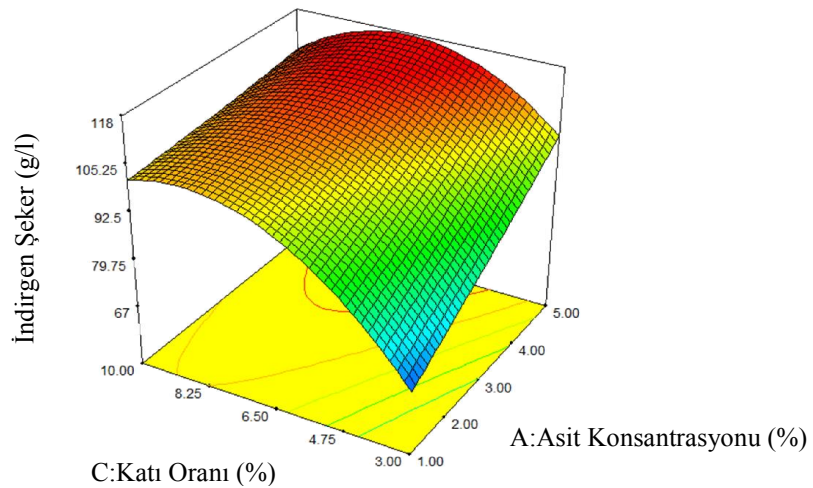
Şekil 4.20.a'da görüldüğü gibi süre ve asit konsantrasyonu faktörleri artırıldığında indirgen şeker konsantrasyonu 118 mg/L'ye kadar çıkabilmiştir. Grafikten anlaşılacağı gibi asit konsantrasyonunun tek başına artışının indirgen şeker konsantrasyonu üzerine belirgin bir etkisi bulunmamaktadır.

Şekil 4.20.b'de görüldüğü gibi katı oranı ve asit yüzdesi artırıldığında indirgen şeker konsantrasyonu 118 mg/L'ye kadar çıkabilmiştir.

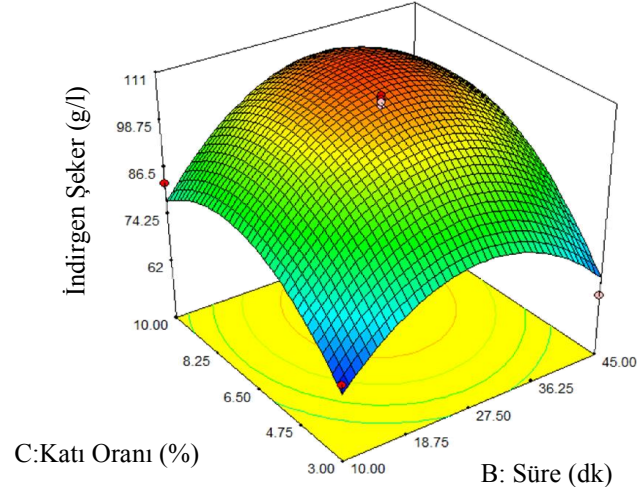
Şekil 4.20.c'de görüldüğü gibi katı oranı ve süre faktörleri artırıldığında indirgen şeker konsantrasyonu 111 mg/L'ye kadar çıkabilmiştir. Toplam şeker konsantrasyonu için optimum süre 27,5 dakikadır.



Şekil 4.20.a. Sitrik asit 1,2 atm basınçta süre ve asit konsantrasyonunun indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi



Şekil 4.20.b. Sitrik asit 1,2 atm basınçta katı oranı ve asit konsantrasyonunun indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi



Şekil 4.20.c. Sitrik asit 1,2 atm basınçta süre ve katı oranının indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi

4.6 Sülfürik Asit İle Ön İşlem Deneme Sonuçları

Basıncılı ve normal basınç koşullarında oksalik asit ile ön deneme çalışmaları yapılmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen toplam şeker ve indirgen şeker değerleri aşağıdaki Tablo 4.6’da verilmiştir.

Tablo 4.6. Sülfürik asit ile ön işlem deney desenine göre elde edilen toplam şeker ve indirgen şeker sonuçları

Deney No	Asit Kons. (%)	Süre (dakika)	Katı oranı (%)	Basıncısız deneme 1 atm		Basıncılı deneme 1,2 atm	
				Toplam şeker (mg/L)	İndirgen şeker (mg/L)	Toplam şeker (mg/L)	İndirgen şeker (mg/L)
1	1	45	6,5	26440,28	559,706	8745,83	85,29
2	1	27,5	10	29398,61	650,000	11204,17	93,82
3	3	10	3	15183,33	291,176	5447,22	64,12
4	3	10	10	25870,83	311,471	7766,67	79,41
5	5	45	6,5	28072,22	568,235	9954,17	89,71
6	1	10	6,5	23488,89	297,353	7037,50	75,59
7	1	27,5	3	13794,44	578,235	5100,00	58,82
8	3	27,5	6,5	30829,17	662,059	11731,94	97,06
9	5	27,5	10	32398,61	673,529	12593,06	109,71
10	5	10	6,5	26134,72	317,059	8141,67	79,41
11	3	45	3	26086,11	487,647	8030,56	78,24
12	5	27,5	3	15148,61	1170,294	5461,11	64,41
13	3	27,5	6,5	30787,50	660,588	11537,50	97,35
14	3	27,5	6,5	30787,50	662,647	11537,50	94,71
15	3	45	10	27127,78	550,000	8940,28	87,94
16	3	27,5	6,5	30850,00	664,412	11509,72	97,65
17	3	27,5	6,5	30926,39	661,176	11481,94	97,06

4.6.1 Sülfürik asit denemesi 1 atm koşullarında

Basınçsız koşullarda yapılan sülfirik asit ön işlem denemeleri için ANOVA test sonuçları ve modelin fonksiyonu aşağıdaki gibidir.

$$\text{Toplam Şeker} = + 30836.11 + 1078.99 \times A + 2131.08 \times B + 5572.92 \times C - 253.47 \times A \times B + 411.46 \times A \times C - 2411.46 \times B \times C - 2842.01 \times A^2 - 1960.07 \times B^2 - 5309.03 \times C^2$$

A: Asit Konsantrasyonu B: süre C: Katı oranı

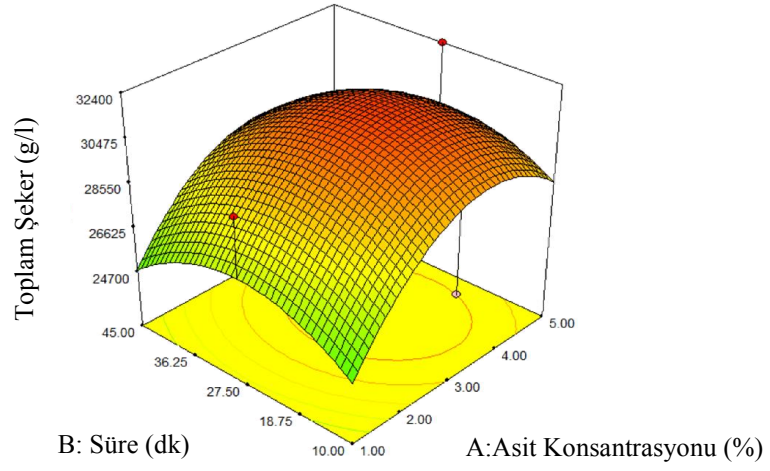
Buna göre istatistiksel model için p değeri 0,0122'dir, 3. dereceden model deneysel sonuçları temsil edebilmektedir ve modelin R² değeri 0,89'dır.

Toplam şeker elde edilmesinde basınçsız koşullardaki sülfirik asit denemesi için süre, asit dozu ve katı oranı faktörleri için optimizasyon grafikleri aşağıdaki gibidir.

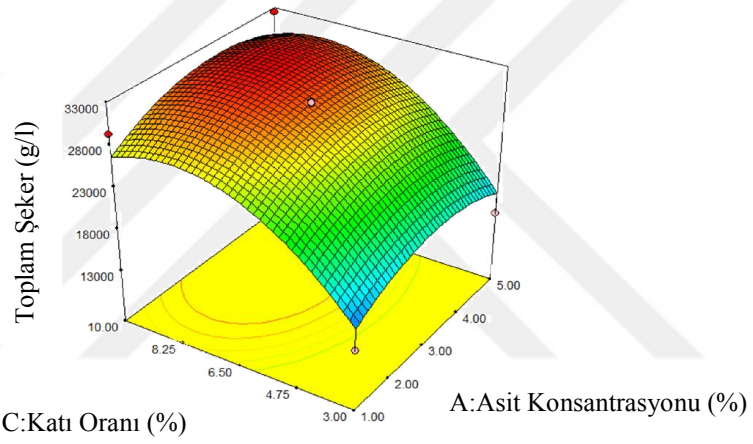
Şekil 4.21.a'da görüldüğü gibi süre ve asit dozu artırıldığında toplam şeker konsantrasyonu 32,4 g/L'ye kadar çıkabilmiştir. Grafikten anlaşıldığı gibi süre faktörünün toplam şeker konsantrasyonu üzerine belirgin bir etkisi olmamıştır.

Şekil 4.21.b'de görüldüğü gibi katı oranı ve asit faktörleri artırıldığında toplam şeker konsantrasyonu 33 g/L'ye kadar çıkmıştır. Grafikten görüldüğü gibi asit konsantrasyonunun toplam şeker üzerine belirgin bir etkisi olmamıştır.

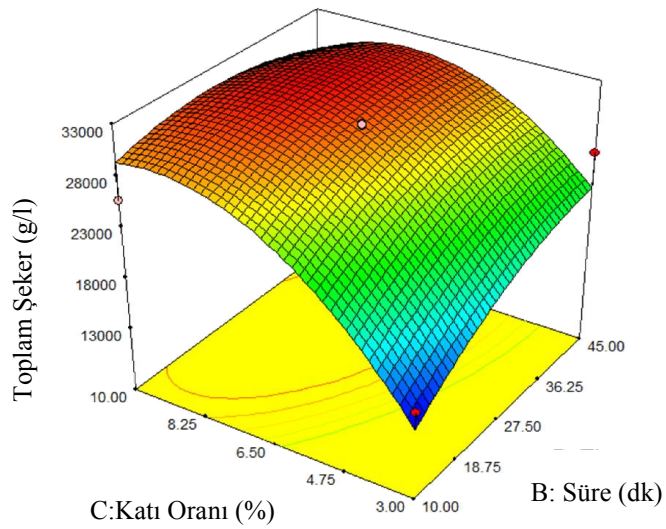
Şekil 4.22.c'de görüldüğü gibi süre ve katı oranı faktörleri artırıldığında toplam şeker konsantrasyonu 33 mg/L'ye kadar çıkabilmiştir. Grafikten açıkça anlaşılacağı gibi sürenin toplam şeker konsantrasyonu üzerine belirgin bir etkisi olmamıştır.



Şekil 4.22.a. Sülfürik asit 1atm basınçta süre ve asit konsantrasyonunun toplam şeker konsantrasyonuna etkisi



Şekil 4.22.b. Sülfürik asit 1 atm basınçta katı oranı ve asit konsantrasyonunun toplam şeker konsantrasyonuna etkisi



Şekil 4.22.c. Sülfürik asit 1 atm basınçta süre ve katı oranının toplam şeker konsantrasyonuna etkisi

Basıncısız koşullarda yapılan sülfirik asit ön işlem denemeleri için ANOVA test sonuçları ve modelin fonksiyonu aşağıdaki gibidir.

$$\text{İndirgen Şeker} = + 662.18 + 80.48 \times A + 118.57 \times B - 42.79 \times C - 2.79 \times A \times B - 142.13 \times A \times C + 10.51 \times B \times C + 65.68 \times A^2 - 292.26 \times B^2 + 40.16 \times C^2$$

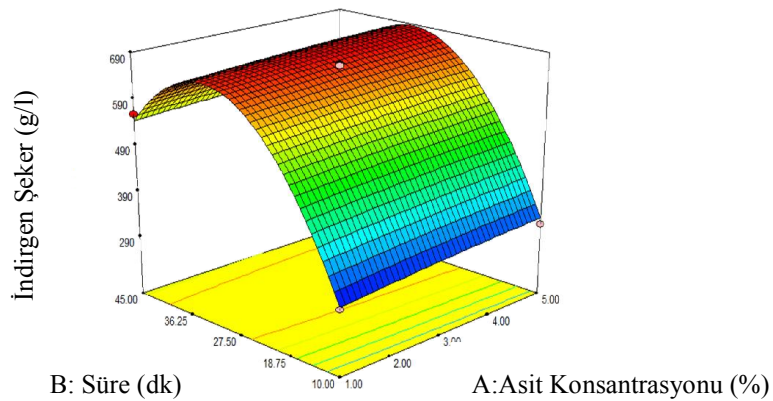
A: Asit Konsantrasyonu B: süre C: Katı oranı

Buna göre istatistiksel model için p değeri 0,0111'dir, 3. dereceden model deneysel sonuçları temsil edebilmektedir ve modelin R² değeri 0,89'dır. İndirgen şeker elde edilmesinde basıncısız koşullardaki sülfirik asit denemesi için süre, asit dozu ve katı oranı faktörleri için optimizasyon grafikleri aşağıdaki gibidir.

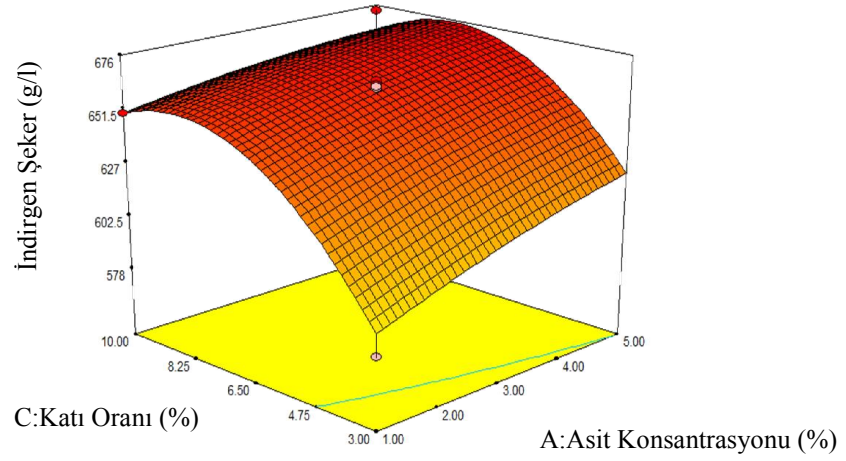
Şekil 4.23.a'da görüldüğü gibi süre ve asit dozu artırıldığında indirgen şeker konsantrasyonu 690 mg/L'ye kadar çıkabilmiştir. Şekilden açıkça anlaşılacağı gibi asit konsantrasyonunun tek başına artışının indirgen şeker konsantrasyonu üzerine önemli bir etkisi olmamıştır.

Şekil 4.23.b'de görüldüğü gibi katı oranı ve asit faktörlerinin İndirgen şeker konsantrasyonuna belirgin bir etkisi olmamıştır.

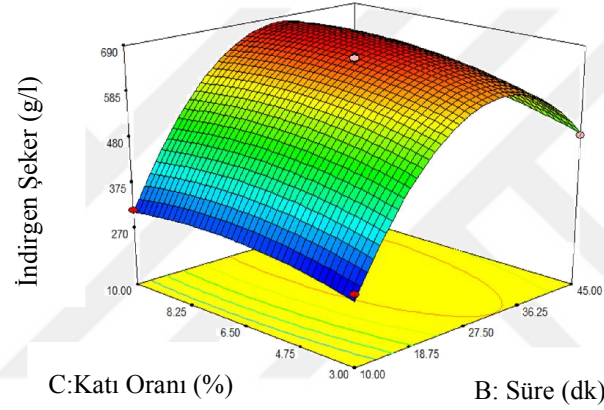
Şekil 4.23.c'de görüldüğü gibi süre ve katı oranı faktörleri artırıldığında indirgen şeker konsantrasyonu 690 mg/L'ye kadar çıkabilmiştir. Şekilden açıkça anlaşıldığı gibi katı oranının tek başına artışının indirgen şeker konsantrasyonuna önemli bir etkisi olmamıştır.



Şekil 4.23.a. Sülfirik asit 1 atm basınçta süre ve asit konsantrasyonunun indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi



Şekil 4.23.b. Sülfürik asit 1 atm basınçta katı oranı ve asit konsantrasyonunun indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi



Şekil 4.23.c.Sülfürik asit 1 atm basınçta süre ve katı oranının indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi

4.6.2 Sülfürik asit denemesi basınçlı ortam (1,2atm) koşullarında

Basınçlı koşullarda yapılan sülfürik asit ön işlem denemeleri için ANOVA test sonuçları ve modelin fonksiyonu aşağıdaki gibidir.

$$\text{Toplam Şeker} = + 30836.11 + 1078.99 \times A + 2131.08 \times B + 5572.92 \times C - 253.47 \times A \times B + 411.46 \times A \times C - 2411.46 \times B \times C - 2842.01 \times A^2 - 1960.07 \times B^2 - 5309.03 \times C^2$$

A: Asit Konsantrasyonu B: süre C: Katı oranı

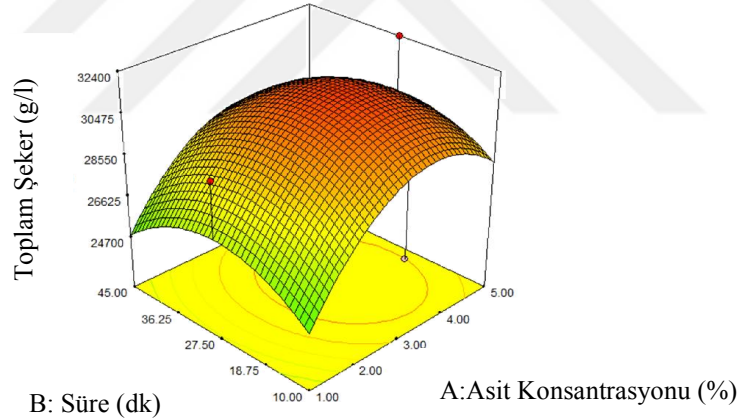
Buna göre istatistiksel model için p değeri 0,0122'dir, 3. dereceden model deneysel sonuçları temsil edebilmektedir ve modelin R² değeri 0,89'dır.

Toplam şeker elde edilmesinde 1,2 atm basınç koşullardaki sülfürik asit denemesi için süre, asit dozu ve katı oranı faktörleri için optimizasyon grafikleri aşağıdaki gibidir.

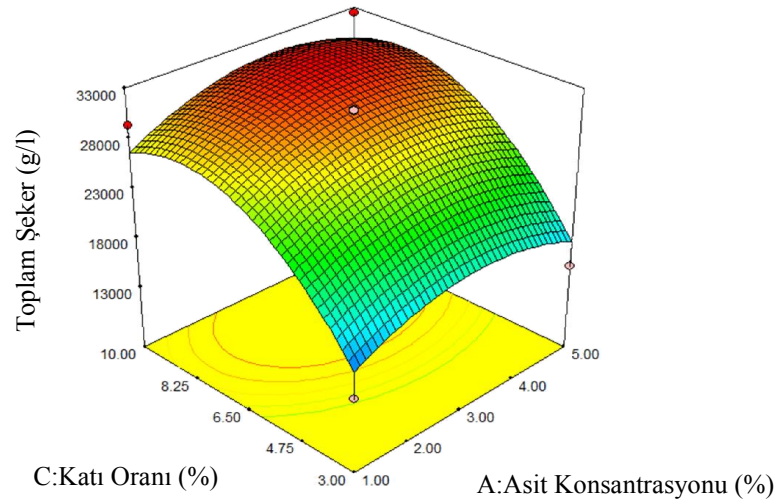
Şekil 4.24.a'da görüldüğü gibi süre ve asit dozu artırıldığında toplam şeker konsantrasyonu 32,4 g/L'ye kadar çıkabilmiştir. Grafikten açıkça anlaşılacağı gibi süre faktörünün toplam şeker konsantrasyonu üzerinde belirgin bir etkisi olmamıştır.

Şekil 4.24.b'de görüldüğü gibi katı oranı ve asit dozu artırıldığında toplam şeker konsantrasyonu 33g/L'ye kadar çıkabilmiştir. İki parametrenin de tek başına artışı toplam şeker konsantrasyonunda önemli bir artışa neden olmamıştır.

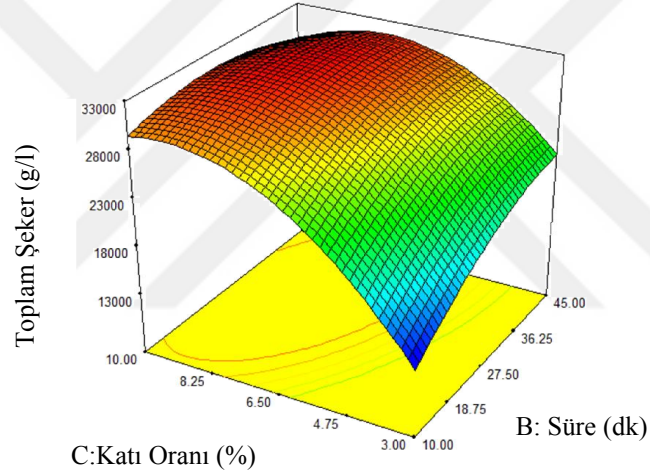
Şekil 4.24.c'de görüldüğü gibi katı oranı ve süre artırıldığında toplam şeker konsantrasyonu 33 g/L'ye kadar çıkabilmiştir. Açıkça görüldüğü gibi süre ve katı oranı tek başına artırıldığında toplam şeker konsantrasyonunda önemli bir artış gözlenmemiştir.



Şekil 4.24.a. Sülfürik asit 1,2 atm basınçta süre ve asit konsantrasyonunun toplam şeker konsantrasyonuna etkisi



Şekil 4.24.b. Sülfürik asit 1,2 atm basınçta katı oranı ve asit konsantrasyonunun toplam şeker konsantrasyonuna etkisi



Şekil 4.24.c.Sülfürik asit 1,2 atm basınçta süre ve katı oranının toplam şeker konsantrasyonuna etkisi

Basınçlı koşullarda yapılan sülfürik asit ön işlem denemeleri için ANOVA test sonuçları ve modelin fonksiyonu aşağıdaki gibidir.

$$\text{İndirgen Şeker} = + 662.18 + 80.48 \times A + 118.57 \times B - 42.79 \times C - 2.79 \times A \times B - 142.13 \times A \times C + 10.51 \times B \times C + 65.68 \times A^2 - 292.26 \times B^2 + 40.16 \times C^2$$

A: Asit Konsantrasyonu B: süre C: Katı oranı

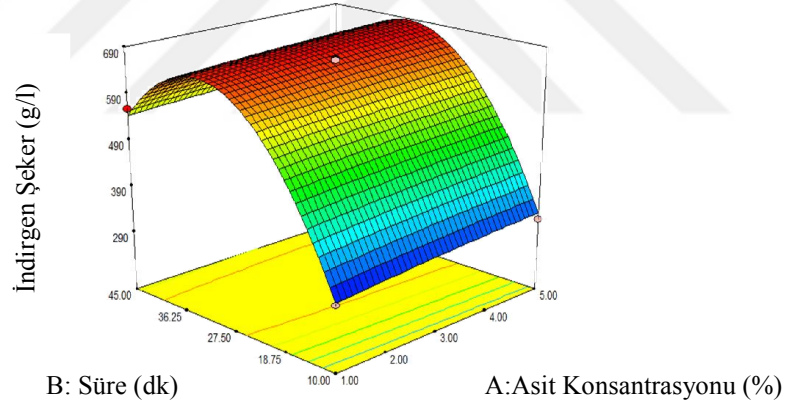
Buna göre istatistiksel model için p değeri 0,0111'dir, 3. dereceden model deneysel sonuçları temsil edebilmektedir ve modelin R^2 değeri 0,89'dır.

İndirgen şeker elde edilmesinde 1,2 atm basınç koşullardaki sülfürik asit denemesi için süre, asit dozu ve katı oranı faktörleri için optimizasyon grafikleri aşağıdaki gibidir.

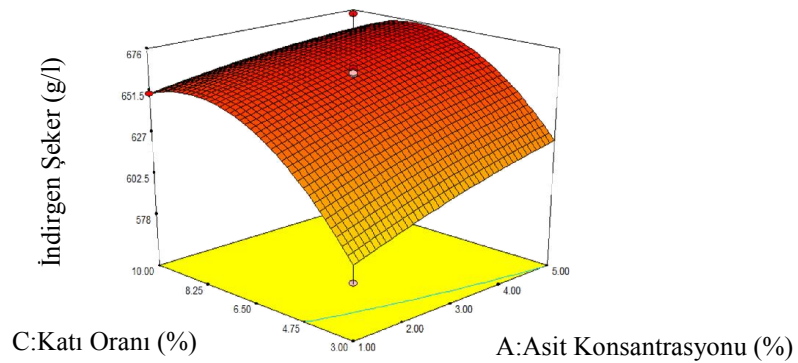
Şekil 4.25.a'da görüldüğü gibi süre ve asit dozu artırıldığında indirgen şeker konsantrasyonu 690 mg/L'ye kadar çıkabilmiştir. Şekilden açıkça anlaşılacağı gibi asit konsantrasyonunun tek başına artışının indirgen şeker konsantrasyonu üzerine önemli bir etkisi olmamıştır.

Şekil 4.25.b'de görüldüğü gibi katı oranı ve asit konsantrasyonu faktörleri indirgen şeker konsantrasyonunda belirgin bir artışa neden olmamıştır.

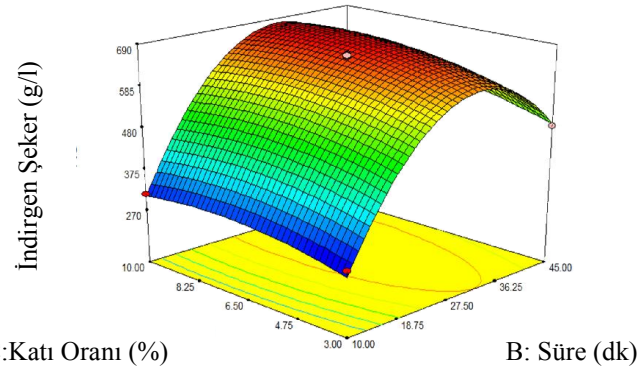
Şekil 4.25.c'de görüldüğü gibi süre ve katı oranı faktörleri artırıldığında indirgen şeker konsantrasyonu 690 mg/L'ye kadar çıkabilmiştir. Şekilden açıkça anlaşıldığı gibi katı oranının tek başına artışının indirgen şeker konsantrasyonuna önemli bir etkisi olmamıştır.



Şekil 4.25.a. Sülfürik asit 1,2 atm basınçta süre ve asit konsantrasyonunun indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi



Şekil 4.25.b. Sülfürik asit 1,2 atm basınçta katı oranı ve asit konsantrasyonunun indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi



Şekil 4.25.c. Sülfürik asit 1,2 atm basınçta süre ve kati oranının indirgen şeker konsantrasyonuna etkisi

BÖLÜM V

SONUÇ

Literatürde daha önce yapılan çalışmalarda en çok tercih edilen metot seyreltik sülfürik asitle, yüksek sıcaklıklarda yapılan ön-işlemdir (Mosier vd. 2005, Lawford vd. 2003, Wyman vd. 2005, Lyod ve Wyman 2005, Yang ve Wyman 2008; Zhu vd. 2009). Fakat, sülfürik asitle yapılan ön-işlemlerde hemiselülozun ve selülozun furfural gibi moleküllere ayrıştığı görülmektedir.

İnorganik asitlerle yapılan ön-işlemler sonucu oluşan bileşikler fermantasyonu inhibe etmekle beraber şeker kayıplarına da neden olabilmektedir. (Palmqvist ve Hahn-Hagerdal 2000, Cantarella vd. 2004, Klinke vd. 2004). Bu nedenlerle son zamanlarda farklı ön işlem yöntemleri araştırmak kaçınılmaz olmuştur.

Organik asitlerin, inorganik asitlere oranla daha avantajlı olduğu son zamanlarda yapılan çalışmalarda görülmüştür. Örneğin, Kootstra vd. (2009b ve 2009c), fumarik, maleik ve sülfürik asitin buğday samanı üzerindeki etkinliklerini incelemiş ve organik asitlerin mineral asitlere alternatif olabileceğini belirtmiştir. Buna ek olarak, organik asitlerle ön-işlem; akçağaç (Zhang vd. 2013), sert ağaçlar (Kim vd. 2013), karışık sert ağaçlar (Lim ve Lee 2013a), mısır atıkları (Lu ve Mosier 2007) gibi bazı lignoselülozik materyaller üzerinde denenmiş ve organik asitlerin lignoselülozik yapıyı parçalamada etkili bir ön işlem olduğu gözlenmiştir.

Organik asitler sülfürik aside kıyasla daha az koroziftir ve bu durum önemli bir avantajdır.

Bunlara ek olarak, organik asitlerle ön-işlem şeker degradasyonu ürünlerinin miktarını azalttığı rapor edilmiştir (Lu ve Mosier 2007). Bu bilgilerden yola çıkarak bu tezde hammadde olarak belirlenen şeker pancarı posasına farklı organik asitler (fumarik, maleik, oksalik, sitrik, asetik) ve inorganik asitle (sülfirik) çeşitli ön işlemler uygulanmıştır.

Basınçsız koşullarda organik asitler (fumarik, maleik, oksalik, sitrik, asetik) ve inorganik asit olan sülfirik asit denemelerinde en yüksek toplam şeker konsantrasyonu %5 asit konsantrasyonu, 27,5 dk ve %10 katı konsantrasyonu şartları altında asetik asitle elde edilmiştir (Tablo 5.1). Yine basınçsız koşullarda en yüksek indirgen şeker konsantrasyonu %5 asit konsantrasyonu, 27,5 dk ve %10 katı konsantrasyonu şartları altında asetik asitle elde edilmiştir (Tablo 5.3).

Basıncılı koşullarda organik asitler (fumarik, maleik, oksalik, sitrik, asetik) ve inorganik asit olan sülfirik asit denemelerinde en yüksek toplam şeker konsantrasyonu %5 asit konsantrasyonu, 27,5 dk ve %10 katı konsantrasyonu şartları altında sülfirik asitle elde edilmiştir (Tablo 5.2). Yine basınçlı koşullarda en yüksek indirgen şeker konsantrasyonu %5 asit konsantrasyonu, 27,5 dk ve %10 katı konsantrasyonu şartları altında sülfirik asitle elde edilmiştir (Tablo 5.4).

Genel Karşılaştırma

Basınçsız koşullarda toplam şeker konsantrasyonu

Tablo 5.1. Basınçsız koşullarda toplam şeker konsantrasyonu sonuçları

Kimyasal Türü	En yüksek toplam şeker konsantrasyonu (g/L)	Faktör değeri Asit konsantrasyonu (%)	Faktör değeri Zaman(dk)	Faktör değeri katı konsantrasyonu (%)
Asetik asit	15,1	5	27,5	10
Fumarik asit	7,8	5	27,5	10
Maleik asit	7,4	5	27,5	10
Oksalik asit	8,1	5	27,5	10
Sitrik asit	10,4	5	27,5	10
Sülfirik asit	12,5	5	27,5	10

Basıncılı koşullarda toplam şeker konsantrasyonu

Tablo 5.2. Basıncılı koşullarda toplam şeker konsantrasyonu sonuçları

Kimyasal Türü	En yüksek toplam şeker konsantrasyonu (g/L)	Faktör değeri Asit konsantrasyonu(%)	Faktör değeri Zaman (dk)	Faktör değeri katı konsantrasyonu (%)
Asetik asit	16,7	3	27,5	6,5
Fumarik asit	8	5	27,5	10
Maleik asit	8,99	5	27,5	10
Oksalik asit	8,4	5	27,5	10
Sitrik asit	10,7	5	27,5	10
Sülfirik asit	32,3	5	27,5	10

Basıncısız koşullarda indirgen şeker konsantrasyonu

Tablo 5.3. Basıncısız koşullarda indirgen şeker konsantrasyonu sonuçları

Kimyasal Türü	En yüksek indirgen şeker konsantrasyonu (mg/L)	Faktör değeri Asit konsantrasyonu (%)	Faktör değeri Zaman (dk)	Faktör değeri katı konsantrasyonu (%)
Asetik asit	303,24	5	27,5	10
Fumarik asit	88,24	3	27,5	6,5
Maleik asit	95,88	5	27,5	10
Oksalik asit	81,47	1	27,5	10
Sitrik asit	103,24	5	27,5	10
Sülfirik asit	109,71	5	27,5	10

Basıncılı koşullarda indirgen şeker konsantrasyonu

Tablo 5.4. Basıncılı koşullarda indirgen şeker konsantrasyonu sonuçları

Kimyasal Türü	En yüksek indirgen şeker konsantrasyonu (mg/L)	Faktör değeri Asit konsantrasyonu (%)	Faktör değeri Zaman (dk)	Faktör değeri katı konsantrasyonu (%)
Asetik asit	360,588	5	27,5	10
Fumarik asit	96	5	27,5	10
Maleik asit	95,8	5	27,5	10
Oksalik asit	94,70	3	27,5	6,5
Sitrik asit	112,6	5	27,5	10
Sülfirik asit	673,529	5	27,5	10

Bu sonuçlar, organik asitlerin ön işleminde oldukça etkili olduğunu göstermektedir. Mevcut uygulamalarda kullanılan mineral asitlerin selüloz ve hemiselülozun parçalanması esnasında fermantasyonu inhibe edecek furfural gibi bileşikler açığa çıkarması ve yüksek oranda korozifoluşu göz önünde bulundurulduğunda daha sonra yapılacak çalışmalarda detaylı maliyet analizi yapıldığı takdirde organik asitlerin mineral asitlere oranla daha avantajlı olduğu açıkça görülmektedir.



KAYNAKLAR

Adıgüzel, A.O.,“Lignoselülozik Biyokütleden Biyoetanol Üretimi”, Yüksek Lisans Semineri, *Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Mersin, s. 3-7, 2011.

Adıgüzel, A.O., “Biyoetanolün Genel Özellikleri ve Üretimi İçin Gerekli Hammadde Kaynakları”, Derleme / Review, *BEÜ Fen Bilimleri Dergisi*, 2(2), 204-220, Mersin, 2013.

Antonopoulou, G., Gavala, H. N., Skiadas, IV. and Lyberatos, G. "The Effect of Aqueous Ammonia Soaking Pretreatment on Methane Generation Using Different Lignocellulosic Biomasses", *Waste Biomass Valori*, 6, (3), 281-91, 2015.

Asakawa, A., Kohara, M., Sasaki, C., Asada, C. and Nakamura, Y. "Comparison of choline acetate ionic liquid pretreatment with various pretreatments for enhancing the enzymatic saccharification of sugarcane bagasse", *Ind Crop Prod*, 71, 147-52 2015.

Brienzo, M.,Fikizolo, S., Benjamin, Y., Tyhoda, L. and Görgens, J. “Influence of Pretreatment Severity on Structural Changes, Lignin Content and Enzymatic Hydrolysis of Sugarcane Bagasse Samples”, *Renewable Energy*, 104, 271-280, 2017.

Brodin, M., Vallejos, M., Opedal, M. T. and Area, M. C. “Lignocellulosics as Sustainable Resourcesfor Production of Bioplastics: A Review”, *Journal of Cleaner Production*, 162, 646-664, 2017.

Cantarella, M., Cantarella, L., Gallifuoco, A., Spera, A. and Alfani, F. “Effect of inhibitors released during steam-explosion treatment of poplar wood on subsequent enzymatic hydrolysis and SSF”,*Biotechnol. Prog*, 20; 200–206, 2004.

Çoskun, A., Enerji Tasarrufu Paneli, *İstanbul Ticaret Odası Yayın No:14*, 1982.

Demirbaş, A., “Yields of oil products from thermochemical biomass conversion processes” ,*Energy Conversion and Management*, 39, 685-690, 1996.

Demirbaş, A.,“Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues” ,*Journal of a Analytical and Applied Pyrolysis*, 72, 243-248, 2004.

Fanchi, J. R. And Fanchi, C. J. Energy in the 21st Century, *World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. 5 Toh Tuck Link*, Singapore 596224, 2011.

Farhat, W., Venditti, R., Quick, A., Taha, M., Mignard, N., Becquart, F. and Ayoub, A., “Hemicellulose Extraction and Characterization for Applications in Paper Coatings and Adhesives”, *Industrial Crops&Products*, 107, 370-377, 2017.

Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, “Deney Tasarımı Ders Notu”, <http://www.gyte.edu.tr/Dersler/103/CMB523/cmb523-7a.ppt>, 29.04.2009.

Genichi, T., Chowdhury, S. and Wu, Y. Taguchi’s Quality Engineering Handbook, *Architecture, (1st Ed.)*, Tokyo, Japan, 1120-1121, 2005.

Gökçe, B. ve Taşgetiren, S. “Kalite için deney tasarımı”, *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 6: 1, 71-83, 2009.

Gu, Y., Zhang, Y. and Zhou, X. "Effect of Ca(OH)₂ pretreatment on extruded rice straw anaerobic digestion", *Bioresource Technol*, 2015.

Işıkğör, F.H. and Becer, R. “Lignocellulosic Biomass: A Sustainable Platform for the Production of Bio-based Chemicals and Polymers”, *Polymer Chemistry*, 6, 4497, 2015.

Karina, M. and Ledakowicz, S. "Alkaline hydrogen peroxide pretreatment of energy crops for biogas production", *Chem Pap*, 68, ((7)), 913–22, 2014.

Karray, R., Hamza, M. and Sayadi, S. "Evaluation of ultrasonic, acid, thermo-alkaline and enzymatic pre-treatments on anaerobic digestion of *Ulva rigida* for biogas production", *Bioresource Technol*, 187, 205-13, 2015.

Kim, Y., Kreke, T. and Ladisch, M.R. "Reaction mechanisms and kinetics of Xylo-Oligosaccharide hydrolysis by dicarboxylic acids", *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 59; 1, 188-199, 2013.

Klinke, H.B., Thomsen, A.B. and Ahring, B.K. "Inhibition of ethanol-producing yeast and bacteria by degradation products produced during pre-treatment of biomass", *Appl. Microbiol. Biotechnol*, 66; 10–26, 2004.

Kootstra, A.M.J., Beftink, H.H., Scott, E.L. and Sanders, J.P.M. "Optimization of the dilute maleic acid pretreatment of wheat straw", *Biotechnology for Biofuels*, 2; 31-45, 2009a.

Kootstra, A.M.J., Beftink, H.H., Scott, E.L. and Sanders, J.P.M. "Comparison of dilute mineral and organic acid pretreatment for enzymatic hydrolysis of wheat straw", *Biochemical Engineering Journal*, 46; 126–131, 2009b.

Kumar, A., Gautam, A. and Dutt, D., "Biotechnological Transformation of Lignocellulosic Biomass into Industrial Products: An Overview", *Advances in Bioscience and Biotechnology*, 7, 149-168, 2016.

Lawford, H.G. and Rousseau, J.D. "Cellulosic fuel ethanol: Alternative fermentation process designs with wild-type and recombinant *Zymomonas mobilis*", *Appl. Biochem. Biotechnol*, 106; 457–469, 2003.

Lim, W.S. and Lee, J.W. "Effects of pretreatment factors on fermentable sugar production and enzymatic hydrolysis of mixed hardwood", *Bioresource Technology*, 130; 97–101, 2013a.

Lloyd, T.A. and Wyman, C.E. “Combined sugary yields for dilute sulfuric acid pretreatment of corns to verfollowed by enzymatic hydrolysis of theremaining solids”, *Bioresour Technol*, 96; 1967–1977, 2005.

Lu, Y. and Mosier, N.S. “Biomimetic catalysis for hemicellulose hydrolysis in cornstover”, *Agricultural and Biological Engineering, Biotechnology Progress*, 23; 116–123, 2007.

Luste, S. and Luostarinen, S. "Enhanced methane production from ultra sound pre-treated and hygienized dairy cattleslurry", *Waste Manage*, 31, 2174–9, 2011.

Menon, V. and Rao, M.,“Trends in Bioconversion of Lignocellulose: Biofuels”, *Platform Chemicals&Biorefinery Concept. Progress in Energy and Combustion Science*, 38(4), 522-550, 2012.

Mosier, N.,Wyman, C., Dale, B., Elander, R., Lee, Y.Y., Holtzapple M. and Ladisch M., “Features Of Promising Technologies For Pretreatment Of Lignocellulosic Biomass”, *Bioresource Technology*, 96: 673–686, 2005.

Mosier, N.,Wyman, C., Dale, B., Elander, R., Lee, Y.Y., Holtzapple, M. and Ladisch, M. “Features of promising Technologies for pretreatment of ligno cellulosic biomass”. *Bioresour Technol*, 96; 673–686, 2005.

Nacar, K. N. ve Ünlü, A. “Doğu Anadolu Bölgesinin Biokütle Potansiyeli ve Enerji Üretimi”, *Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları*, Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Elazığ, 2007.

Naidu, D.S., Hlangothi, S. P. and John, M. J.“Bio-Based Products from Xylan: A Review”, *Carbohydrate Polymers*, 179, 28-41, 2018.

Palmqvist, E. and Hahn-Hagerdal, B. “Fermentation of ligno cellulosic hydrolysates, II. Inhibitors and mechanisms of inhibition”, *Bioresour Technol.*,74; 25–33, 2000.

Peavey, M. A., *Fuel From Water: Energy Independence With Hydrogen*, 10th Edition, Merit Products, Inc., 2002.

Prasad, S., Singh, A. and Joshi, H.C., "Ethanol as an alternative fuel from agricultural, industrial and urban residues", *Resour. Conserv. Recy.*, 50, 1–39, 2007.

Rao, C. R. "Factorial Experiments Derivable from Combinatorial Arrangements of Arrays", *Journal of the Royal Statistical Society*, 9(1), 128–139, 1947.

Rynk, R., Kamp, M., Wilson, G.B., Singley, M.E., Richard, T.L., Kolege, J.J., Gounin, F.R., Laliberty, L.J., Kay, D., Murpy, D.W., Hoitinh, A.J. and Brinton, W.F., On farm composting handbook. *North East Regional Agricultural Engineering Service*, Ithaca, 186, 1992.

Saha, B. C., "Hemicellulosebioconversion", *J Ind Microbiol Biotechnol*, 30, 279 - 291, USA, 2003.

Şenoğlu, B. ve Acıtaş, Ş. İstatistiksel Deney Tasarımı Sabit Etkili Modeller, *Nobel Yayın Dağıtım*, 392, Ankara, 2010.

Taherzadeh M.J. and Karimi K., "Acid-Based Hydrolysis Processes for Ethanol from Lignocellulosic Materials: A Review", *Bioresources*, 2(3): 472-499, Iran, 2007.

Tedesco, S., Barroso, T. M. and Olabi, A. G. "Optimization of mechanical pre-treatment of Laminariaceae spp. biomass-derived biogas", *Renew Energ*, 62, 527-34, 2014.

Topal, M. ve Arslan, E. I., "Biyokütle Enerjisi ve Türkiye", *VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu*, İstanbul, 2008.

Trinh, L. T. P., Lee, Y. J., Lee, J. W. and Lee, H. J. "Characterization of ionic liquid pretreatment and the bioconversion of pretreated mixed softwood biomass", *Biomass and Bioenergy*, 81, 1-8, 2015.

Tuomela M., Vikman M., Hatakka A. and Itävaara M., “Biodegradation of Lignin in A Compost Environment: A Review”, *Bioresource Technology*, 72: 169-183, 2000.

TÜGİAD, Türkiye'nin Enerji Sorunları ve Çözüm Önerileri, *Ajans-Türk Basın ve Basım A.Ş.*, Ankara, 2004.

Tüzün, C. Organik Kimya, *Palme Yayınları*, Ankara, 1999.

Usal G., Buğday Tarlası Atıklarından Alkali Hidroliz İle Fenolik Maddelerin Üretimi Ve Üretim Koşullarının Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Tokat, 2014.

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

Weng, W. Yang, F. and Elsherbeni, A. Z. “Linear Antenna Array Synthesis Using Taguchi's Method: A Novel Optimization Technique in Electromagnetics”, *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 55(3), 723–730, 2007.

Wyman, C.E., Dale, B.E., Elander, R.T., Holtzapple, M., Ladisch, M.R. and Lee, Y.Y. Coordinated development of leading biomass pretreatment technologies”, *Bioresour. Technol.* 96; 1959–1966, 2005.

Yaman, S. “Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feed stocks”, *Energy Conversion & Management*, 45, 651-671, 2004.

Yang, B. and Wyman, C.E. “Pretreatment: The key to unlocking low-cost cellulosic ethanol”, *Biofuels Bioprod. Biorefining*, 2; 26–40, 2008.

Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee D.H. and Zheng, C. “Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis”, *Fuel*, 86, 1781-1788, 2007.

Yiğitoğlu M., İnal M. ve Gökgöz M., Alternatif Bir Enerji Kaynağı Olarak Biyoetanol, *Kırıkkale Üniversitesi Bilimde Gelişmeler Dergisi*, 1(1), 11-21, 2012.

Zhang, Y.H.P., Ding, S.Y., Mielenz, J.R., Elander, R., Laser, M., Himmel, M., Mc Millan, J.D. and Lynd, L.R., “Fractionating Recalcitrant Lignocellulose At Modest Reaction Conditions”, *Biotechnol. Bioeng.*,97:214–223, 2007.

Zhang, T., Kumar, R. and Wyman, C.E. Sugar yields from dilute oxalic acid pretreatment of maple wood compared to those with other dilute acids and hot water”, *Carbohydrate Polymers*, 92; 334–344, 2013.

Zhu, Z., Sathitsuksanoh, N., Vinzant, T., Schell, D.J., Mc Millan, J.D. and Zhang, Y.H.P. “Comparative study of corns to verpretreated by dilute acid and cellulose solvent-based ligno cellulose fractionation: Enzymatic hydrolysis, supra molecular structure, and substrate accessibility”, *Biotechnol. Bioeng.* doi:10.1002/bit.22307, 2009.

ÖZ GEÇMİŞ

Nagehan AKTER 22.06.1992 tarihinde Niğde’de doğdu. İlk ve ortaöğretimini Niğde’de tamamladıktan sonra 2011 yılında girdiği Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümünden 2015 yılında lisans derecesiyle mezun oldu. Eylül 2015’te Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesinde yüksek lisans eğitimine başladı. Mart 2018’de BOTAŞ’a (Boru Hatları ile Petrol Taşıma AŞ.) çevre mühendisi ve iş sağlığı güvenliği uzmanı olarak atandı. O tarihten beri çalışmaya devam etmektedir.



