



**T.C.  
DÜZCE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**BUHAR PATLATMA UYGULANMIŞ AYÇİÇEĞİ SAPLARINDAN  
ENZİMATİK HİDROLİZ YÖNTEMİYLE FERMENTE ŞEKER  
ÜRETİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**SELVA KÜTÜK**

**AĞUSTOS 2015**

**DÜZCE**

## **KABUL VE ONAY BELGESİ**

Selva KÜTÜK tarafından hazırlanan Buhar Patlatma Uygulanmış Ayçiçeği Saplarından Enzimatik Hidroliz Yöntemiyle Fermente Şeker Üretimi isimli lisansüstü tez çalışması, Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..... tarih ve ..... sayılı kararı ile oluşturulan jüri tarafından ..... Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans / Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Üye  
(Tez Danışmanı)  
Prof. Dr. Yalçın ÇÖPÜR  
Düzce Üniversitesi

Üye  
Yrd. Doç. Dr. Ayhan TOZLUOĞLU  
Düzce Üniversitesi

Üye  
Yrd. Doç. Dr. Sezgin Koray GÜLSOY  
Bartın Üniversitesi

Tezin Savunulduğu Tarih : 03.08.2015

### **ONAY**

Bu tez ile Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Selva KÜTÜK'ün Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans derecesini almasını onamıştır.

Prof. Dr. Haldun MÜDERRİSOĞLU  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## **BEYAN**

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün aşamalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve etik kurallar içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını beyan ederim.

15 Temmuz 2015

Selva KÜTÜK

## **TEŞEKKÜR**

Yüksek lisans öğrenimim ve bu tezin hazırlanmasında süresince gösterdiği her türlü destek ve yardımdan dolayı çok değerli hocam Prof. Dr. Yalçın ÇÖPÜR'e en içten dileklerle teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca değerli katkılarını esirgemeyen çalışma arkadaşlarım Yrd. Doç. Dr. Ayhan Tozluoğlu ve Arş. Gör. Ömer Özyürek'e ve çalışmamın uygulama kısmını destekleyen Düzce Üniversitesi'ne teşekkür ederim.

Bu çalışma boyunca yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen sevgili aileme ve arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

**15 Temmuz 2015**

**Selva KÜTÜK**

<b>TEŞEKKÜR SAYFASI .....</b>	<b>i</b>
<b>İÇİNDEKİLER .....</b>	<b>ii</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ .....</b>	<b>iii</b>
<b>ÇİZELGE LİSTESİ .....</b>	<b>iv</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ .....</b>	<b>v</b>
<b>ÖZET .....</b>	<b>1</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>2</b>
<b>EXTENDED ABSTRACT .....</b>	<b>3</b>
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>5</b>
<b>1.1. AMAÇ VE KAPSAM .....</b>	<b>5</b>
<b>1.2. YENİLENEBİLİR ENERJİ KAYNAKLARI .....</b>	<b>6</b>
<b>1.3. BİYOETANOL .....</b>	<b>8</b>
<b>1.4. BİYOETANOL ÜRETİMİNDE KULLANILAN HAMMADDELER.....</b>	<b>10</b>
<b>1.5. BİYOETANOL ÜRETİM METODLARI .....</b>	<b>11</b>
<b>2. MATERYAL VE YÖNTEM .....</b>	<b>19</b>
<b>2.1. MATERYALİN TEMİNİ VE ÖRNEK HAZIRLAMA .....</b>	<b>19</b>
<b>2.2. ÖN MUAMELELER .....</b>	<b>19</b>
<b>2.2.1. Buhar Patlatma .....</b>	<b>19</b>
<b>2.2.2. Kimyasal Ön Muameleler .....</b>	<b>20</b>
<b>2.3. ENZİMATİK HİDROLİZ .....</b>	<b>20</b>
<b>2.4. ANALİTİK METODLAR .....</b>	<b>21</b>
<b>2.5. İSTATİSTİK YÖNTEMLERİ .....</b>	<b>22</b>
<b>3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>23</b>
<b>4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>	<b>26</b>
<b>5. KAYNAKLAR .....</b>	<b>29</b>
<b>6. EKLER .....</b>	<b>33</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>38</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

	<b><u>Sayfa No</u></b>
Şekil 1.1. Dünya enerji tüketimi(1980-2030)	3
Şekil 1.2. Dünya enerji üretim ve tüketim değerleri	4
Şekil 1.3. Birincil enerji kaynaklarının tüketim paylarının değişimi (1990-2009)	4
Şekil 1.4. Dünyadaki biyoetanol üretimi (1975-2005)	7
Şekil 1.5. Biyokütleden biyoetanol üretiminde kullanılan prosesler	10
Şekil 1.6. Ön muamelenin biyokütle bileşenleri üzerindeki etkisi	11
Şekil 3.1. Kimyasal ön muamelelerin verime etkisi	23
Şekil 3.2. Kimyasal ön muamelelerin lignin miktarına etkisi	23
Şekil 3.3. Kimyasal ön muamelelerin glikoz miktarına etkisi	24
Şekil 3.4. Kimyasal ön muamelelerin ksiloz miktarına etkisi	25
Şekil 4.1. Enzimatik hidroliz sonrası glikoz dönüşümü	26
Şekil 4.2. Enzimatik hidroliz sonrası ksiloz dönüşümü	27

## ÇİZELGE LİSTESİ

	<b><u>Sayfa No</u></b>
Çizelge 1.1. Türkiye yenilenebilir enerji potansiyelleri ve kullanımı değerleri	5
Çizelge 1.2. Dünyadaki ilk 10 biyoetanol üreticisi ülke	7
Çizelge 1.3. Bazı tarım ürünleri ve etanol verimleri	8
Çizelge 2.1. Buhar patlatma parametreleri	17
Çizelge 2.2. Kimyasal ön muamelede kullanılan kimyasallar	17
Çizelge 2.3. Uygulanan kimyasal analizler ve kullanılan yöntemler	19
Çizelge 3.1. Ayçiçeği saplarının kimyasal bileşiminin literatürle kıyaslanması	21
Çizelge 3.2. Buhar patlatma ve kimyasal ön muamelenin glikoz, ksiloz ve lignin üzerindeki etkisi	22
Çizelge 4.1. Bazı tarım ürünleri ve etanol verimleri	28

## SİMGELER VE KISALTMALAR

B	bor
BP	buhar patlatma
CO <sub>2</sub>	karbondioksit
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	selüloz
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	glikoz
HPLC	yüksek performanslı sıvı kromatografisi
H <sub>2</sub> O	su
H <sub>2</sub> SO	sülfürik asit
İYA	iğne yapraklı ağaç
mM	milimolar
NaBH <sub>4</sub>	sodyum borhidrür
NaOH	sodyum hidroksit
pH	Asitlik veya bazlık derecesi
ppm	milyonda bir kısım
S	kükürt
TAPPI	Technical Association of the Pulp and Paper Industry
TEP	Bir ton ham petrolün enerji bazında eş değeri
UV	ultraviyole
%v/v	hacimce yüzde
wt	ağırlıksal oran
w/v	ağırlık/hacim
w/w	ağırlık/ağırlık
YA	yapraklı ağaç



## ÖZET

### BUHAR PATLATMA UYGULANMIŞ AYÇİÇEĞİ SAPLARINDAN ENZİMATİK HİDROLİZ YÖNTEMİYLE FERMENTE ŞEKER ÜRETİMİ

Selva KÜTÜK

Düzce Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof.Dr. Yalçın ÇÖPÜR

Temmuz 2015, 49 sayfa

Yenilenebilir enerji, sürekli devam eden doğal süreçlerdeki var olan enerji akışından elde edilen enerji olarak tanımlanmaktadır. Bu kapsamda dünyadaki enerji açığını azaltmak ve çevre kirliliğini en aza indirmek amacıyla yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelim artış göstermiştir. Biyoetanol üretimi ile kömür, petrol ve doğalgaz gibi fosil yakıtlara bağımlılıkta azalma olacağı düşünülmektedir. Bu çalışma kapsamında glikoz verimini daha fazla arttıracakları düşünülen  $\text{NaBH}_4$  kimyasal ön muamele işlemi ayçiçeği sapları üzerinde test edilmiştir. Ham numune, buhar patlatma işleminin ardından  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{NaOH}$  ve bu kimyasalların üç farklı konsantrasyonlarda karışımları ile ön muamele edilerek enzimatik hidroliz işlemine tabi tutulmuştur. Çalışma sonucunda elde edilen veriler  $\text{NaBH}_4$  ile ön muamele işlemine tabi tutulan örneklerde enzimatik hidroliz işlemi sonucunda glikoz ve ksiloz dönüşümlerinin %71,7 ve %59,7 (48 saat) olduğu belirlenmiştir. Diğer taraftan kimyasal ön muameleye tabi tutulmaksızın buhar patlatma işleminin lignini uzaklaştırmada (%21,2) en etkili yöntem olduğu görülmüştür.

**Anahtar sözcükler:** Ayçiçeği, buhar patlatma, ön muamele, enzimatik hidroliz, glikoz, ksiloz

## ABSTRACT

### ENZYMATIC HYDROLYSIS OF STEAM EXPLODED SUNFLOWER STALKS TO PRODUCE FERMENTABLE SUGARS

Selva KÜTÜK

Duzce University

Institute of Science and Technology, Forest Endustry Engineering

Master of Science Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Yalçın ÇÖPÜR

July 2015, 49 pages

Renewable energy is defined as energy derived from natural biomaterials. In this context, to reduce the energy deficit and to minimize the environmental pollution, the use of renewable energy sources must increase. It is expected to diminish the dependence on fossil fuels such as coal, petroleum products and gas by substituting them by biomaterials. The aim of this study is to examine the effect of NaBH<sub>4</sub> pretreatment on glucose conversion of sunflower stalks. In this study, sunflower stalks were steam exploded and then pretreated with NaBH<sub>4</sub>, NaOH and the mixtures of three different concentrations of these chemicals. The material then hydrolyzed with enzymes to convert polymers sugars to monomers. Results showed that SE+%2 NaBH<sub>4</sub> pretreatment was the most effective method gave the higher glucose and xylose conversion (71.71% and 59.7%; 48 hours). On the other hand, steam explosion alone was the most effective method for removing the highest amount (21.2%) of lignin.

**Keywords:** Sunflower, steam explosion, pretreatment, enzymatic hydrolysis, glucose, xylose

## **EXTENDED ABSTRACT**

### **ENZYMATIC HYDROLYSIS OF STEAM EXPLODED SUNFLOWER STALKS TO PRODUCE FERMENTABLE SUGARS**

Selva KÜTÜK  
Duzce University  
Institute of Science and Technology, Forest Endustry Engineering  
Master of Science Thesis  
Supervisor: Prof. Dr. Yalçın ÇÖPÜR  
July 2015, 44 pages

#### **1. INTRODUCTION:**

Renewable energy could be defined as obtaining energy from the existing natural materials. In this context, to reduce the deficit and to minimize the environmental pollution, renewable energy sources should be utilized in energy production. Producing energy from renewable sources, it is expected to diminish the dependence on fossil fuels such as oil and gas.

The focus of recent research on biomass to produce energy has a significant alternative potential. Wind and solar energy is also an energy source, but discrete, as long as there is sunlight or wind, energy could be produced. On the other hand, solid renewable biomass could be used to produce liquid and gaseous forms of energy. Consequently, the biggest potential is biomass to produce energy.

#### **2. MATERIAL AND METHODS:**

Sunflower stalks used in this study were obtained from Düzce region. Sunflower stalks were divided into pieces about 3 cm long (Duzce University, Faculty of Forestry Laboratory) and then the samples were air dried. Moisture content of the samples were determined (TAPPI T 264) and was stored at -5 ° C for subsequent treatments in locked plastic bags. 500 g of sample was steam exploded in the steam explosion chamber (high-pressure reactor). Steam explosion was made at 198 to 200 °C (15 bar pressure) for 5 minutes. After explosion, the moisture of the solid was determined. The yield was calculated and the resulting solid samples were stored at -20 °C for subsequent chemical

pre-treatment process.

After steam explosion, the material was chemically pretreated (10g) using 5 different solutions. The prepared solid/liquid ratio was 10% (w/v). The chemical pretreatments were performed at 121 °C (1034 bar) in an autoclave for 30 minutes. The liquid and solid parts were separated by filtering the material under vacuum.

### **3. RESULTS AND DISCUSSIONS:**

Results showed that SE+2% NaBH<sub>4</sub> pretreatment was the most effective method gave the highest glucose and xylose conversions (71.71% and 59.7%; 48 hours). On the other hand, steam explosion alone was the most effective method for removing the highest amount (21.2%) of lignin.

### **4. CONCLUSION AND OUTLOOK:**

NaBH<sub>4</sub> + NaOH mixture at low concentrations was observed to be highly effective on sugar conversion. On the other hand, NaOH a conventional chemical utilized in pretreatment should be studied in detail when utilized with NaBH<sub>4</sub>.

# 1.GİRİŞ

## 1.1. AMAÇ VE KAPSAM

Hızlı sanayileşme, nüfus artışı, kentleşme gibi faktörler her geçen gün enerji tüketiminde artışa neden olmaktadır. Yeterli enerjiyi kendi üretemeyen ülkeler daha bağımlı hale gelmektedir. Yakın gelecekte küresel enerji talebini karşılama konusunda ciddi bir sorun teşkil edeceği pek çok bilim adamı tarafından kabul edilmektedir [1]. Ayrıca fosil enerji kaynaklarının bu amaçla kullanımı çevre kirliliğine sebep olmakla beraber dünyada enerji tüketimi 1900'lü yılların başında  $2 \times 10^{18}$  J iken 1998 yılında 17 kat artarak  $3,4 \times 10^{20}$  J değerine ulaşmıştır. Dünyanın enerji tüketimi son yirmi yıl içerisinde beklenenden %57 daha fazla artmıştır [2]. Şekil 1.1'de dünyada hızla büyüyen küresel enerji ihtiyacına ilişkin bilgiler verilmiştir. Burada geçmiş otuz beş yılın tüketim bilgileri ve gelecek on beş yılın tahmin edilen tüketim değerleri verilmiştir.

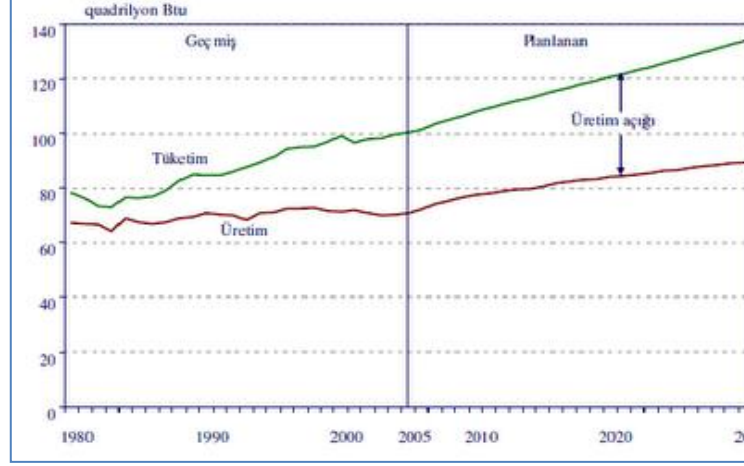


Şekil 1.1. Dünya enerji tüketimi(1980-2030) [3].

Geleneksel enerji kaynaklarından elektrik üretimi proseslerinde çevre kirliliği en büyük sorundur. Bu bağlamda dünyada yeni ve temiz enerji kaynaklarına olan ilgi giderek büyümektedir. EIA(Energy Information Administration) tarafından yapılan bir araştırmaya göre oluşturulan istatistiksel veriler doğrultusunda dünyanın toplam enerji üretim ve tüketimine ait eğriler Şekil 1.2'de gösterilmiştir.

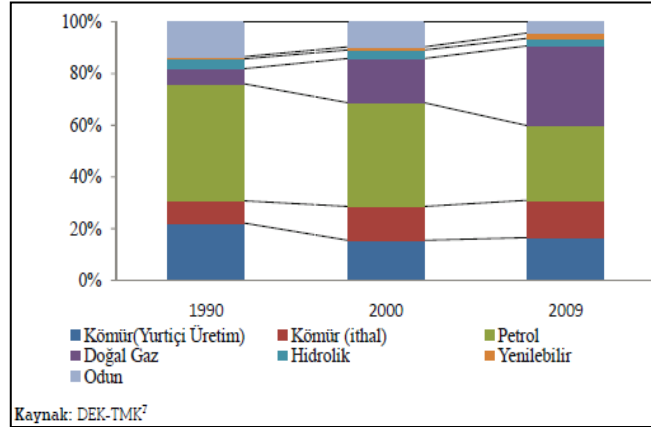
Öte yandan Türkiye'nin enerji üretimi ile tüketimi arasındaki fark giderek artış

göstermektedir. Birincil enerji tüketimi, 1990 yılında 53 milyon TEP'ten 2009 yılında 92 milyon TEP'e ulaşmıştır. Buna rağmen birincil enerji üretimi 1990 yılında 26 milyon TEP'ten 28 milyon TEP'e yükselmiştir. Enerji tüketimi %75 artarken üretim yalnızca %8 artmıştır.



Şekil 1.2. Dünya enerji üretim ve tüketim değerleri

Enerji tüketiminde ülkemizde yüksek potansiyele sahip linyit ve hidrolikte bir azalma meydana gelirken, ithalata dayalı petrol, doğalgaz ve kömür gibi enerji kaynaklarında artış görülmektedir. 1990-2009 yılları arasında petrol ve doğalgazın enerji tüketimindeki payı %10 artış göstermiştir (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. Birincil enerji kaynaklarının tüketim paylarının değişimi (1990-2009)

## 1.2 YENİLENEBİLİR ENERJİ KAYNAKLARI

Dünyada yaşanan enerji açığını kapatmak ve çevre kirliliğini en aza indirmek amacıyla yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelim artmıştır. Yenilenebilir enerji, sürekli devam eden doğal süreçlerdeki var olan enerji akışından elde edilen enerjidir. Yenilenebilir

enerji kaynakları kömür, petrol ve doğalgaz gibi fosil yakıtlara bağımlılığı azaltmada en kritik rolü üstlenmektedir. Türkiye’deki yenilenebilir enerji potansiyelleri ve kullanım değerleri Çizelge 1.1’de gösterilmiştir.

**Çizelge 1.1.** Türkiye yenilenebilir enerji potansiyelleri ve kullanımı değerleri

<b>Yenilenebilir Enerji Kaynakları</b>	<b>Yenilenebilir Enerji Potansiyeli (kWh/yıl)</b>	<b>Yenilenebilir Enerji Kullanımı (kWh/yıl)</b>
Güneş enerjisi	380 milyar	bilinmiyor
Rüzgar Enerjisi	148 milyar	1,3 milyar
Jeotermal Enerji	295 milyar	29 milyar
Hidrolik Enerji	129,5	45,3
Biyokütle Enerjisi (biyoyakıtlar dahil)	10 milyon	7 milyon

Güneş enerjisi güneş yüzeyindeki hidrojenin helyuma dönüşmesiyle gerçekleşen füzyon reaksiyonlarıdır. Bu enerji ısı, ışık ve elektrik şeklinde değerlendirilmektedir. Türkiye gibi çok güneş alan ülkelerde önemli bir enerji kaynağı olmakla birlikte tek dezavantajı gece üretim yapılamamasıdır. Rüzgar enerjisi günümüzde dünyanın elektrik ihtiyacının %2’sini karşılamaktadır. Rüzgar enerjisinden elektrik üretmek için rüzgar türbinleri, mekanik enerji yaratmak için yel değirmenleri kullanılır. Rüzgar türbini teknolojisinin diğer elektrik üretim tekniklerine nazaran çevreye zararlı etkisi çok azdır. Jeotermal enerji eski çağlardan beri ısınma ve pişirme amaçlı olarak kullanılmaktadır. Bu enerji kaynağı büyük bir enerji potansiyeline sahiptir. Isı veya elektrik üretimi için yer altında biriken ısıdan, kimyasallar içeren sıcak sudan ve buhardan önemli ölçüde faydalanılır. Endüstriyel alanda elektrik üretiminde ve sıcak su gereksiniminde kesintisiz olarak kullanılma imkanına sahiptir.

Hidroelektrik santraller şu anda Dünya’daki en büyük yenilenebilir enerji kaynağıdır ve dünya elektrik ihtiyacının yaklaşık beşte birini karşılamaktadır. Hidroelektrik santraller barajlı ve nehir tipi olarak iki şekilde enerji üretiminde rol oynar. Baraj tipi santrallerde depolanan su belli bir yükseklikten bırakılarak mekanik enerjiye dönüştürülür, nehir tipi santrallerde ise akan suyun kinetik enerjisi kullanılır. Bu enerji kaynağının en büyük dezavantajı ise ekolojik denge ve sosyal yaşam üzerinde olumsuz etkiler bırakmasıdır.

Yeni gelişen yöntemlerden biri de denizlerde ve okyanuslarda meydana gelen dalga ve

gel-git enerjisidir. Bu enerji çeşidi diğer enerji türleri ile kıyaslandığında büyük ölçüde keşfedilmemiş enerji türlerinden biridir. Bu yüzden dalga ve gel-git enerjisine yapılacak yatırımlar ve sonucunda da gemicilik ve balıkçılık sektörlerine olan etkisi ciddi şekilde araştırılmalıdır.

Biyokütle, alternatif enerji kaynakları içerisinde önemli ölçüde büyük bir potansiyele sahiptir. Rüzgar ve güneş enerjisi gibi kesikli bir enerji kaynağı olmayıp, güneş ışığı var olduğu sürece fotosentez yolu ile sürekliliğini koruyan, kolay depolanabilir, çevre ile dost, her ölçekte enerji verimi için uygun bir enerji kaynağıdır. Biyokütle kullanılarak farklı ihtiyaç alanlarına yönelik katı, sıvı, gaz formlarında değişik enerji ürünleri elde edilebilmektedir. Bu bağlamda yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilginin artması ile birlikte dünya genelinde en büyük karbon potansiyeline sahip fakat atıl durumda bulunan biyokütle enerji kaynakları önemli ölçüde Ar-Ge çalışmalarının odak noktası haline gelmiştir.

### **1.3 BİYOETANOL**

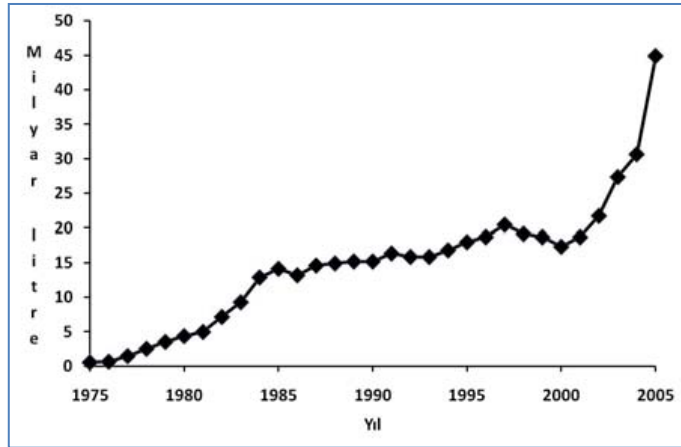
Biyoetanolün yakıt olarak motorlarda kullanımı otomobilin icadına kadar uzanmaktadır. A.B.D başta olmak üzere biyoetanol katkılı yakıt kullanımı 1970'lerin başından itibaren yaygınlaşmıştır. Günümüzde ise Brezilya'da yılda 20 milyon ton, A.B.D'de 32 milyon ton, Avrupa Birliği ülkelerinde 3,7 milyon ton biyoetanol üretimi gerçekleştirilmektedir. Çin'de dünyanın en büyük üretim tesisi 600,000 ton/yıl kapasite ile devreye girmiştir. Hindistan bazı eyaletlerinde biyoetanol kullanımını zorunlu hale getirmiştir. Bu ülkeler dışında Kanada ve Tayland'da da büyük ölçüde üretilmektedir. Brezilya'da tüketilen yakıtların %22'sini şeker kamışından üretilen alkol oluşturmaktadır. Ayrıca üretilen biyoetanolün m<sup>3</sup> maliyeti 160€, 1 m<sup>3</sup> susuz biyoetanolün fiyatı ise 220€'dur. A.B.D'de satılan benzinlerin %10'undan fazlası %10 oranında alkol içermektedir. Çizelge 1.2'de dünyada ilk 10 biyoetanol üreticisi ülke görülmektedir.

Dünya genelinde sürekli artan enerji talebi nedeniyle 2006 yılı itibariyle biyoetanol pazarı 50 milyar litreye ulaşmıştır (Şekil 1.4). Bu miktarın 2020 yılının sonuna kadar 150 milyar litreye ulaşacağı öngörülmektedir.



**Çizelge 1.2.** Dünyadaki ilk 10 biyoetanol üreticisi ülke [1].

Ülke	Yıllık Biyoetanol Üretimi, Milyon litre	Dünyadaki Üretim İçerisindeki %
Amerika Birleşik Devletleri	24600	49,6
Brezilya	19000	38,3
Avrupa Birliği	2159	4,4
Çin	1840	3,7
Kanada	800	1,6
Tayland	300	0,6
Kolombiya	284	0,6
Hindistan	200	0,4
Avustralya	100	0,2
Türkiye	60	0,1
<b>Dünya Geneli</b>	<b>49595</b>	<b>100,0</b>



**Şekil 1.4.** Dünyadaki biyoetanol üretimi (1975-2005) [1].

Türkiye, biyoetanol üretiminde dünyadaki ilk 10 ülkeden birisidir. Ülkemizin biyokütle potansiyeli yaklaşık 8.6 milyon TEP olmakla birlikte bunun 6 milyar TEP'i ısınma amaçlı kullanılmaktadır. Yerli kaynaklardan üretilebilecek biyoetanol potansiyelimiz ise 3,5 milyon ton/yıl olarak belirlenmiştir. Ayrıca tarıma elverişli olup kullanılmayan arazilerden üretilebilecek 3,5 milyon ton biyoetanol kaynağımız bulunmaktadır [3]. Günümüzdeki üretim potansiyeli biyoetanolün benzine alternatif olarak kullanılacak

ölçüde talebi karşılayamamaktadır. Türkiye’de yıllık biyoetanol üretimi Türkiye Şeker Fabrikaları tarafından karşılanmaktadır. Fakat ülkemizin toplam biyoetanol üretim kapasitesi Avrupa Komisyonu’nun EC 2003/30 sayılı kararı uyarınca benzine %5,75 oranında katkı sağlayacak seviyeye ulaşamamıştır. Bu bağlamda bu alanda yapılması gereken yatırımlar daha da önem arz etmektedir.

#### 1.4 BİYOETANOL ÜRETİMİNDE KULLANILAN HAMMADDELER

Biyoetanol, kökeni nişasta ve şeker olan tarımsal ürünlerden elde edilen oktan sayısı yüksek biyoyakıtlardan biridir. Oktan sayısı, benzinin vuruntu kalitesinin değerlendirilmesi için kullanılan bir ölçüttür. Biyoetanol, benzinle harmanlanarak kullanılabilen bir yakıttır. Benzinle karışım oranlarına göre çeşitli şekillerde sınıflandırılabilir.

Biyoetanol üretiminde şeker pancarı, şeker kamışı, mısır, buğday, tatlı sorgum, patates, odunsular, şekerli, nişastalı ve selüloz içerikli bitkiler ve atıklar kullanılabilir. Ancak yapılan araştırmalara göre en ekonomik biyoetanolün şekerpancarı, şekerkamışı, mısır ve buğdaydan üretildiği belirlenmiştir [4]. Bazı tarım ürünleri ve etanol verimleri Çizelge 1.3’te görülmektedir.

**Çizelge 1.3.** Bazı tarım ürünleri ve etanol verimleri

Ürün	Ürün Verimi (ton/hektar)	Ürün Etanol Verimi (litre/ton)	Etanol Üretimi (litre/hektar)
Şeker Kamışı	50-100	60-80	3500-7000
Şeker Pancarı	40-50	90-100	3800-4800
Mısır	4-8	360-400	1500-3000
Buğday	2-9	370-420	740-3800
Sorgum	4-15	330-370	1480-6300
Keçiboynuzu	8-10	150	1380

Kullanılan biyolojik hammaddenin maksimum düzeyde biyoetanolle dönüşebilen nişasta veya selüloz içeriğine sahip olması önemlidir [5]. Fakat kullanılacak hammaddenin yiyecek kaynaklarından temin edilmesi ekolojik döngü açısından önemli sorunları barındırmaktadır. Besin kaynaklarını azaltmaksızın atık haldeki, yakılmaya ya da

gömülmeye terk edilen sap, yaprak ve talaş kısımların bu alanda değerlendirilmesi tüm canlılar için bir avantaj teşkil etmektedir.

Lignoselülozik maddeler bol ve ucuz hammadde kaynağı oluşturmalarına rağmen etanol üretimi için uygulanan prosesler son derece maliyetlidir. Etanol üretimi için incelenen lignoselülozik maddelerden bazıları; ekin sapı, mısır koçanı, mısır sapı, su sümbülü, pirinç sapı ve ayçiçeği sapıdır.

Ayçiçeği saplarının yüksek miktarda indirgen şeker içermesi sebebiyle lignoselülozik bir hammadde olarak kullanılması yeni bir alternatif yaratmaktadır . Her yıl ülkemizde yaklaşık 950.000 ton ayçiçeği üretilmektedir. Bunun yaklaşık 550.000 tonu yağ fabrikasında sıkım artığı olarak ayrılmakta ve bu sıkım artıkları yakıt ve hayvan yemi olarak kullanılmaktadır [6].

Lignoselülozik maddeler selüloz, hemiselüloz, lignin, üronik asitler ve asetil gruplarından oluşmaktadır. Selülozik ve hemiselülozik kısımlar glikoz, mannoz, galaktoz, ksiloz ve arabinozdan oluşan monosakkaritleri içerirler. Lignoselülozik maddelerden etanol üretimi hemiselüloz yapının çeşitli önmuameleler ile sonrasında maya yardımıyla fermantasyon işlemi şeklinde gerçekleşir. Selüloz, lignoselülozik biyokütlenin ana bileşenidir ve ağırlıkça %40-50'sini oluşturmaktadır [7]. Hemiselülozlar 5 karbonlu pentoz, 6 karbonlu heksoz ve üronik asitlerden oluşan heterojen polimerlerdir. Lignoselülozik odunsu biyokütlenin yaklaşık %30'unu oluştururlar ve selülozdan sonra ikinci en önemli odun polisakkarit kısmıdır [8]. Yıllık bitkilerde bu oran %40'a kadar çıkabilir. Lignin, polisakkaritlerden sonra hücre çeperinde yüksek oranda bulunan fenolik bir bileşiktir. Odunsu bitkilerde içeriği %20-40 arasında değişirken, otsu bitkilerde %10-40 arasında değere sahiptir [9].

## **1.5 BİYOETANOL ÜRETİM METOTLARI**

Biyometanol üretimi dört aşamadan oluşmaktadır. Bu aşamalar; ön muamele, hidroliz, fermantasyon ve distilasyondur. Biyometanol üretimi Şekil 1.5'te gösterilmiştir.

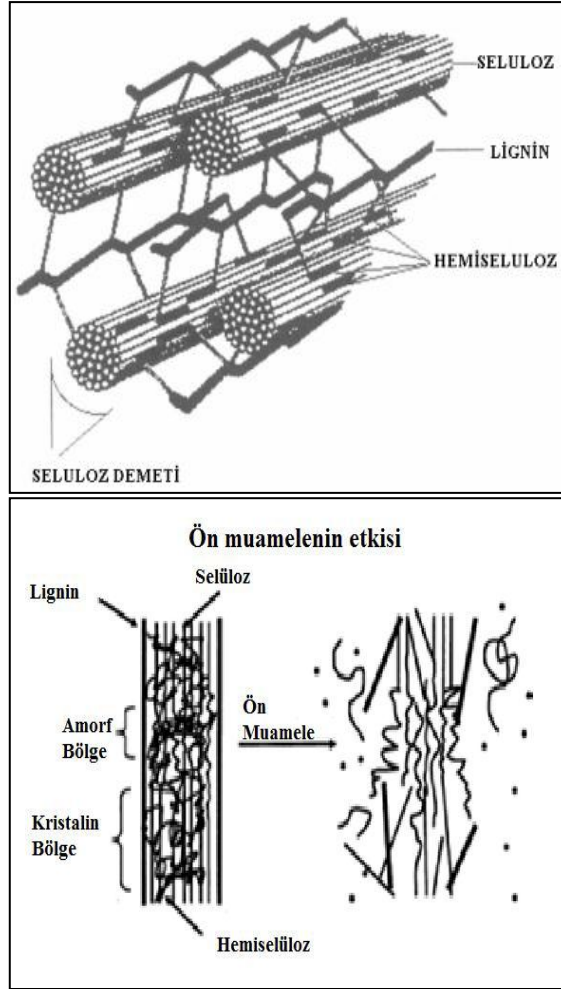


**Şekil 1.5.** Biyokütleden biyoetanol üretiminde kullanılan prosesler [10].

Biyokütlenin biyoetanolle dönüşümünde ilk adım *ön muameledir*. Ön muamelenin amacı, lignin ve hemiselülozları uzaklaştırmak, selülozun kristalliğini azaltarak malzemenin porozitesini arttırmaktır. Optimum şartlarda bir ön muamelenin özellikleri şu şekilde sıralanabilir [11]:

1. Şeker oluşumunu artırıcı veya sonraki enzimatik hidroliz aşamasında şeker dönüşümünü geliştirmeli
2. Karbonhidrat bozunumunu veya kaybını önlemeli
3. Sonraki hidroliz ve fermantasyon aşamalarında yan ürün olan inhibitörlerin oluşumunu engellemeli
4. Düşük maliyetli olmalıdır.

Ön muamele selüloz dönüşümü için önemli bir adımdır. Ön muamele işlemindeki amaç, selülozik biyokütle yapısını değiştirmek, selüloz moleküllerini enzimler tarafından daha ulaşılabilir hale getirmek ve karbonhidrat polimerlerini fermente şekerlere dönüştürmektir. Fakat selülozik biyokütlenin fermante şekerlere dönüştürülmesinde ön muamele işlemi en pahalı adımlardan biri olarak görülmektedir. Aynı zamanda ön muamele işlemi, prosesin verimini artırmada ve araştırma geliştirme doğrultusunda maliyet azaltmada etkili bir potansiyele sahiptir [12]. Şekil 1.6'da selüloz, hemiselüloz, lignin demetleri ve ön muamele etkisi görülmektedir.



**Şekil 1.6.** Ön muamelenin biyokütle bileşenleri üzerindeki etkisi

Ön muamele tipleri ; mekanik, buhar patlatma, süper kritik CO<sub>2</sub> muamelesi, ozon ön muamelesi, asit veya alkali ön muamelesi, amonyak lif patlatılması ve biyolojik ön muamele olarak sınıflandırılabilir.

Ön muamele teknolojileri arasında *buhar patlatma* cazip bir seçimdir. Buhar patlatma, kuru biyokütlenin yüksek sıcaklık ve basınçtaki buhar ile doyurularak bunun akabinde suyun ani buharlaşmasının biyokütleyle uyguladığı termo-mekanik gücün etkisiyle, biyokütlenin lifsel olarak birbirinden ayrılması ve ani bir serbest basınçla zorlanarak biyokütlenin küçük bir delikten geçmesi sürecini kapsar. Bu proses iki ayrı aşamada sonuçlanır:

1. Hemiselülozlardan gelen glikoz, ksiloz, galaktoz, mannoz ve arabinoz içeren sıvı faz (hidrolizat)
2. Lignin ve selüloz bakımından zengin ıslak katı faz.

Buhar patlatma ön muamelesi çoğunlukla işlenmiş odun, mısır sapı, fındık zürufu,

ayçiçeği sapı gibi katı atık materyallerden bütanol, etanol veya metan üretiminde lignoselülozik maddede bulunan karbonhidratları serbest bırakmak amacıyla kullanılan oldukça yaygın bir yöntemdir [13]. Buhar patlatma işlemi ile yüksek sıcaklık ve kısa reaksiyon süresi ya da düşük sıcaklık ve uzun reaksiyon süresi uygulandığında her iki şekilde de hemiselülozların degrade olması sağlanabilir [14]. Buhar patlatma ön muamelesinin en büyük avantajı, diğer ön muamele yöntemlerinden mekanik liflendirme ile kıyaslandığında enerji kullanımının daha az olması ve maliyetinin önemli ölçüde daha düşük olmasıdır [10].

*Öğütme (milling)*, mekanik bir ön muamele çeşidi olup amacı selüloz kristalliğini azaltmak ve boyut küçültmektir. Boyut küçültme işlemi biyokütlenin polimerizasyon derecesinin (DP) azalmasına neden olur. Öğütme işleminin dezavantajı zaman alıcı ve enerji gerektiren bir işlem olmasıdır. Ayrıca kimyasal ön muameleye göre de daha az etkilidir [15].

*Asit ön muamelesi*, lignoselülozik biyokütlenin içerisinde bulunan hemiselülozların çözünmesini sağlayarak selüloz moleküllerinin daha erişilebilir hale gelmesini amaçlar. Ön muamele seyreltik veya konsantre asitlerle yapılabilir [16]. Ön muamele sırasında gerçekleşen temel reaksiyon hemiselülozların özellikle de ksilan ve glukomannan hidrolizidir. Sülfürik asit [17], nitrik asit ve fosforik asit [18], perasetik asit [19] kullanılan asitlerden bazılarıdır. Genellikle seyreltik asit ön muamelesi tercih edilir. Seyreltik sülfürik asit ön muamelesi sonucunda önemli ölçüde selüloz hidrolizi ve yüksek reaksiyon hızı elde edilmiştir [20]. Seyreltik asit ön muamelesi, %80-95 oranında verim ile son yıllarda önemli ölçüde tercih edilen bir ön muamele yöntemidir [21]

Seyreltik asit ön muamelesi iki farklı şekilde uygulanabilir:

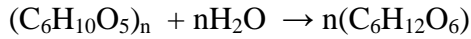
1. Düşük katı madde (%5-10 w/w) + Yüksek sıcaklık ( $T > 433$  K) sürekli sistemler
  2. Yüksek katı madde (%10-40 w/w) + Düşük sıcaklık ( $T > 433$  K) kesikli sistemler
- [22]

*Alkali ön muamelesi*, diğer kimyasal ön muamele yöntemleriyle karşılaştırıldığında en önemli özelliği, kullanılan alkalinin diğer bileşenlerde etki bırakmayarak lignini uzaklaştırabilme özelliğine sahip olmasıdır. Güçlü alkalilerle yapılan ön muamele; son grupların soyulma reaksiyonlarına, çözülmüş polisakkaritlerin degrade olmasına ve

ayrışmasına neden olabilir. Polisakkaritlerin asıl kaybı soyulma reaksiyonları ve hidrolitik reaksiyonlar sonucu meydana gelir [16]. Alkali ön muamelesinde en sık kullanılan kimyasal seyreltik sodyum hidroksittir [23]. Lignoselülozik materyalin seyreltik sodyum hidroksit ile ön muamelesi biyokütlenin şişmesine, kristallik derecesinin düşmesine, iç yüzey alanının artmasına ve lignin yapısının bozulmasına neden olur [24].

*Biyolojik ön muamele* işleminde lignini çözmek için mantarlar kullanılır. Biyolojik delignifikasyon ligninin mikroorganizmalar tarafından degradasyonu anlamına gelir. 1984 yılı itibariyle bu yöntemden ilk bahsedildiğinde, yüksek verim sağlanamaması, maliyetli oluşu, uzun işlem süresi gerektirmesi, mikroorganizmaların lignin türevlerince zehirlenebilir yapıda olması ve bazı yönlerden yetersizliği nedeniyle kullanılabilirliği sınırlı olarak kalmıştır. Fakat gelecekte bu işlemin muhtemelen daha yararlı olacağı düşünülmektedir. Bu nedenle çoğunlukla kimyasal ön muameleler ile biyolojik ön muamele kombinasyonları kullanılır. Buna rağmen düşük enerji kullanımı ve çevre dostu olması en büyük avantajlarından [25].

Biyoeanol üretiminde ön muameleden sonra ikinci temel adım su ilavesi ile parçalanma anlamına gelen *hidroliz* işlemidir [10]. İkinci ve önemli bir basamak olan hidroliz işleminde selüloz molekülleri glikoza dönüşür.



Bu reaksiyon seyreltik asit, konsantre asit yada enzimler (cellulase) ile katalizlenir. Hidroliz öncesi ön muamele verimi %20 civarında iken, hidroliz sonrası verimin %90'a ulaştığı gözlenmiştir [25].

*Asit katalizörlü hidroliz* işleminde, lignoselülozik biyokütle asit ile hidroliz edildiğinde değişmeden kalan lignin ve selüloz fraksiyonları olduğu gibi, ksilan da ksiloza dönüşmektedir. Bunun nedeni ksilanın kristalinitesinin ve polimerizasyon derecesinin (DP) selüloza göre daha düşük olmasıdır [26]. Asit hidrolizinin iki temel tipi vardır. Bunlar; seyreltik asit ve konsantre asit hidrolizidir.

*Seyreltik asit hidrolizi*, selülozu etanole dönüştürmek için kullanılan en eski yöntemlerden biridir [25]. Seyreltik asit hidrolizi iki aşamada gerçekleşir. Öncelikle hemiselülozların hidrolizi için düşük sıcaklıkta bir reaksiyon gerçekleşir, ardından daha yüksek sıcaklıklarda selülozun hidrolizi gerçekleşir. Bu işlemin en büyük dezavantajı

şeker veriminin düşük olması, en önemli avantajı da sürekli olarak işlemi kolay hale getiren hızlı reaksiyon oranına sahip olmasıdır [27].

*Konsantre asit hidrolizi*, seyreltik asit hidrolizine nazaran daha uzun reaksiyon süresi gerektirir. Fakat bu yöntemin en önemli avantajı yüksek şeker verimi sağlamasıdır. Bunun yanında maliyet düşürücü özelliği bulunmaktadır. Düşük basınç ve sıcaklıkta gerçekleşmesi, kullanılan malzemelerin pahalı olmasını gerektirmez, fiberglas gibi nispeten ucuz materyaller kullanılabilir. Buna ek olarak konsantre asitlerden özellikle sülfürik ve hidroklorik asit ile çalışmak oldukça zordur ve kullanılan asitlerin ekonomiklik açısından geri kazanılabilir nitelikte olması önem teşkil etmektedir [28].

Bir diğer hidroliz yöntemi *enzimatik hidroliz*dir. Enzimatik hidrolizi etkileyen en önemli etkenler; substratın lignin ve hemiselüloz içeriği, yüzey alanı, selülozun kristallik derecesidir. Enzimatik hidroliz oldukça özel bir enzim olan selülaz (cellulase) enzimi ile gerçekleştirilir [29]. Selülaz enzim sistemleri çözünmez selülozik substrata etki ettiğinde eş zamanlı üç süreç gözlenir [30].

1. Çözünmemiş kalıntı selülozda kimyasal ve fiziksel değişiklikler.
2. Selüloz molekülleri yüzeyinde çözünebilir kısımların birincil hidrolizi.
3. Çözülebilir ve düşük molekül ağırlıklı kısımların ikincil hidrolizi.

Hidroliz ürünleri genellikle glikoz içeren indirgen şekerlerdir. Enzimatik hidroliz asit ve alkali hidrolizine göre hafif koşulları (pH 4,8 ve 45-50°C sıcaklık), korozyon problemi olmaması ve maliyeti düşük olması nedeniyle daha çok tercih edilir.[14]. Enzimatik hidroliz ile lignoselülozik materyallerde bulunan glukanın yalnızca %20'si çözünebilir hale getirilebilir fakat ön muamele işlemleri ile bu oranın daha da artırılacağı gözlenmiştir [31]. Yüksek enzim maliyetine rağmen, daha ucuz enzimler geliştirildiği takdirde enzimatik hidrolizin yüksek verim, enerji ihtiyacının nispeten düşük olması, pahalı materyallere ihtiyaç duyulmaması ve ürün kontrolünün kolay olması gibi bir çok avantajı bulunmaktadır.

*Fermentasyon* prosesi etanol üretimindeki temel adımlardan üçüncüsüdür. Lignoselülozik biyokütleden elde edilen hidrolizatın maya gibi mikroorganizmalar vasıtasıyla muamelesiyle gerçekleştirilir. Hidrolizatın içerdiği glikoz, ksiloz, mannoz, galaktoz ve arabinoz moleküllerini fermente edebilecek kapasitede mikroorganizmaların kullanılması gerekir [32]. Son yıllarda fermentasyon işlemi amacıyla en fazla kullanılan



mikroorganizmalardan biri de *Saccharomyces cerevisiae*'dir. Bu maya türü heksozlardan biyoetanol üretiminde yüksek verim sağlamasına rağmen, ksiloz ve arabinoz gibi pentozları fermente edememektedir. *Pichiastipitis*, *Candidashehate* ve *Pachysolentannophilus* gibi mayalar ise ksilozu etanole dönüştürebilen mayalardandır [33]. Düşük etanol toleransı, uzun fermentasyon süresi, biyokütlenin hidrolizi ve ön muamelesi esnasında oluşan inhibitörlere karşı hassasiyet gibi dezavantajlar bu mayaların az tercih edilmesine neden olmaktadır. Sonuç olarak doğal halde bulunan hiçbir maya türü tüm şekerleri fermente edebilme kapasitesine sahip değildir. Fermentasyonda optimum şartların seçilebilmesi lignoselülozik biyokütle türüne, mikroorganizmaların kinetik özelliklerine ve yöntemin maliyetine bağlıdır [34].

Yapılan bir çalışmada, ayçiçeği saplarına 180-220°C aralığında buhar patlatma ön muamelesi uygulanmıştır. Optimum ön muamele sıcaklığını belirlemek için patlatılmış numuneye Cellulast(1,5 L) enzimi katalizörlüğünde enzimatik hidroliz işlemi uygulanmıştır. Selüloz ve hemiselülozların şekerlere dönüşüm oranı göz önünde bulundurularak ham numuneye oranla 220°C'de buhar patlatma ve 96 saat süreyle enzimatik hidroliz sonucu maksimum hidroliz verimi %72 olarak belirlenmiştir. Ayrıca ham numuneye nazaran glikoz veriminde 6,1 g /100 g'dan 16,7 g/100 g'a bir artış gözlenmiştir. Buhar patlatma sonrası elde edilen sıvı fraksiyondaki hemiselüloz türevi şekerlerin konsantrasyonu en yüksek 210°C'de belirlenmiştir [35]. Küresel ekonomi ve besin stoğu kullanımı göz önünde bulundurulduğunda fermantasyon verimi ve geri kazanımın artırılması hedeflenmiştir. Başka bir çalışmada ayçiçeği sapları küçük parçalara ayrılıp 0,02 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi ile muamele edilerek bir gece bekletilmiştir. Bu işlemin ardından 207°C'de 3 dakika süreyle buhar patlatma ön muamelesi uygulanmıştır. Elde edilen numuneye 50°C'de 4,8 pH değerinde (sitrata tamponu vasıtasıyla) numune/tampon oranı %6 (w/w) ve Cellulast (1,5 L)/numune oranı %2,67 olacak şekilde enzimatik hidroliz işlemi uygulanarak maksimum glikoz verimi %11,97 olarak bulunmuştur. Buhar patlatma ön muamelesi lignoselülozik hammaddenin mevcut ana polimerlerinin önemli oranda birbirinden ayrılmasını sağlamıştır. Selüloz ve hemiselüloz verimlerinin buhar muamelesinin şiddeti ile doğru orantılı olarak değiştiği saptanmıştır. Monomerik şeker içeriği de aynı şekilde patlatma şiddetine bağlıdır. Fraksiyonlaşmanın optimum olduğu şartlar 2,1 MPa basınç, 207°C sıcaklık ve 3 dakika reaksiyon süresidir. Buna ek olarak maya varlığında enzimatik hidroliz sonucu elde edilen etanol veriminin teorik verimden daha düşük olduğu ve bu nedenle optimum koşulların daha kapsamlı uygulanması uygun görülmüştür.

Bu çalışmadaki hipotezimiz; yüksek polisakkarit içeriğine sahip atık ayçiçeği saplarının içermiş oldukları şeker ünitelerini n muamele yardımıyla ve çeşitli kimyasallar kullanarak özellikle NaBH<sub>4</sub> etkisinin sonuçlarını inceleyerek ayırıtıp, sonrasında enzimatik hidroliz uygulanarak fermente şeker eldesidir. Amacımız ise; ekonomik değeri düşük veya yok olan ve yakılarak yok edilirken evre kirlenmesine neden olan ayçiçeği sapı atıklarının ekonomik değere dönüştürülmesi ve ülke ekonomisine kazandırılmasıdır.

## **2. MATERYAL VE YÖNTEM**

### **2.1 MATERYAL TEMİNİ VE ÖRNEK HAZIRLAMA**

Çalışmada kullanılan ayçiçeği sapları Düzce yöresinden temin edilmiştir. Ayçiçeği sapları Düzce Üniversitesi Orman Fakültesi örnek hazırlama laboratuvarında bahçe makası yardımıyla yaklaşık olarak 3 cm uzunluğunda parçalara ayrılmıştır. Ayrılan parçaların iç kısımlarındaki süngerimsi öz kısım kimyasal tüketimini azaltmak amacıyla bu çalışmada mümkün olduğunca yapıdan uzaklaştırılmış ve numuneler hava kurusu haline getirilmiştir. Numunelerin rutubet miktarları belirlenmiş (TAPPI T 264) ve kilitli plastik poşetlerde daha sonraki uygulamalar için muhafaza edilmiştir. Bu çalışmada ayçiçeği sapları buhar patlatma (steam explosion) ve kimyasal ön muamele işlemlerine tabi tutulmuşlardır.

### **2.2 ÖN MUAMELELER**

#### **2.2.1 Buhar Patlatma**

Buhar patlatma (BP) işlemi için 500 gr numune (tam kuru) buhar patlatma haznesine yerleştirilerek patlatma işlemi yüksek basınçlı reaktörde gerçekleştirilmiştir. Buhar patlatma 198-200°C sıcaklık ve 15 bar basınç altında 5 dakika sürede gerçekleştirilmiştir (Çizelge 2.1). İşlem sonunda vana açılarak basınç aniden düşürülüp materyalin alt kısımdaki haznede liflerin bireysel hale gelmesi sağlanmıştır.

Muamele sonunda alt haznenin tahliye vanası açılarak elde edilen sıvı kısım plastik şişelerde muhafaza edilmek üzere toplandıktan sonra patlatma işlemi gören katı kısım kilitli poşetlerde rutubeti dengeye gelene kadar (ortalama 24 saat) muhafaza edilmiştir. Daha sonra katı materyalde rutubet tayini yapılmıştır. Bu işlemin sonucunda verim hesabı yapılmış ve buhar patlatma sonucunda yapıdan ne kadar maddenin çözüldüğü ve uzaklaştığı hesaplanmıştır. Elde edilen katı numuneler sonraki kimyasal ön muamele işlemi için -20°C'de saklanmıştır.

**Çizelge 2.1.** Buhar Patlatma Parametreleri

<b>Hammadde</b>	<b>Maksimum Sıcaklığa Çıkış (dk.)</b>	<b>Bekleme Süresi (dk.)</b>	<b>Basınç (bar)</b>	<b>Son Sıcaklık (°C)</b>	<b>Son Basınç (bar)</b>
Ayçiçeği sapı	1,33	5	15	200	15,5

### 2.2.2 Kimyasal Ön Muameleler

Buhar patlatma işlemi sonrasında hava kurusu hale getirilen katı numunelerden 10 g. (fırın kurusu) alınmıştır. Kimyasal ön muamele işlemi Çizelge 2.2’de gösterildiği gibi 5 ayrı solüsyon kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan çözeltilerin katı madde/solüsyon oranı %10 (w/v) olacak şekilde düzenlenmiştir. Ön muamele işlemleri 121°C sıcaklık ve 15 psi (1.034 bar) basınç altında 30 dakika süreyle otoklav içerisinde gerçekleştirilmiştir. Süre sonunda numuneler vakum altında süzülerek katı kısım sıvı kısımdan ayrılmıştır. Enzimatik hidroliz aşamasına kadar, katı kısım kilitli plastik poşetlerde, sıvı kısım ise plastik şişelerde +4°C’de muhafaza edilmiştir.

Katı materyaller hava kurusu haline geldikten sonra rutubetleri belirlenerek (Tappi T 264) kimyasal ön muamele sonrası verimleri hesaplanmıştır. Bu işlemin ardından katı materyaller öğütülüp elenerek, elek üzerinde kalan 40 ve 60 mesh’lik kısımlar kilitli poşetlerde muhafaza edilmiştir. Rutubet miktarı belirlenen numuneler enzimatik hidroliz işlemleri için muhafaza edilmiştir.

**Çizelge 2.2.** Kimyasal Ön Muamelede Kullanılan Kimyasallar

<b>Kimyasal</b>	<b>Konsantrasyon (%w/v)</b>
NaBH <sub>4</sub> (A)	2
NaOH (B)	2
NaBH <sub>4</sub> + NaOH (C)	0,5
NaBH <sub>4</sub> + NaOH (D)	1
NaBH <sub>4</sub> + NaOH (E)	2

### 2.3 ENZİMATİK HİDROLİZ

Ham numuneye (HN) uygulanan buhar patlatma ve kimyasal ön muamele işlemlerinin

ardından elde edilen hava kurusu örnek öğütülerek 40 mesh'lik kısımdan tam kuru 1 g. olacak şekilde tartılmıştır. Tartılan bu materyallere Celluclast 1.5 (700 U/g) ve Novozym 188 (250 U/g) enzim karışımları (50 % v/v) % 2 katı madde oranı ile 50 ml 50mM sodyum asetat tamponuna % 0,02 (w/v) (0,0001 M) sodyum azid (mikrobiyal kontaminasyonu önlemek amacıyla) ilave edilerek pH 5,0 'de muamele edilmiştir. Enzimatik hidroliz, çalkantılı inkübatörde 42°C'de ve 100 rpm'de 72 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Uygulamanın 0, 6, 24, 48 ve 72. saatlerinde 1 ml örnek alınarak Eppendorf tüplere konulmuştur. Alınan örneklerdeki enzimlerin etkinliğini sonlandırmak amacıyla örnekler kaynayan su banyosunda 10 dakika süreyle bekletilmiştir. Bunun ardından santrifüj cihazında 10 000 rpm' de numune işleme tabi tutulup örnek içinde katı madde var ise dibe çökmesi sağlanmıştır. Örnekler gerekli analizler uygulanıncaya kadar derin dondurucuda -5°C'de bekletilmiştir.

## 2.4 ANALİTİK METODLAR

Ayçiçeği saplarına uygulanan kimyasal analizler ve metodlar Çizelge 2.3'te gösterilmiştir. Ham numune ve hidroliz sonrası elde edilen katı ve sıvı kısımlardaki şeker analizleri NREL yöntemine (Laboratory Analytical Procedures (LAP) from the National RenewableEnergy Laboratory) göre belirlenmiştir [36]. HPLC analizleri Agilent 1200 sistemi ve bu sisteme bağlı RID (refractive index detector) ile gerçekleştirilmiştir. Enjeksiyon hacmi 20 µL olarak uygulanmıştır. Mobil faz olarak 5mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılmış ve akış hızı dakikada 0,5 ml olacak şekilde ayarlanmıştır. Şekerlerin (sellobiyoz, glikoz, ksiloz ve arabinoz) kromatografik tayinleri amacıyla Shodex SH1011 No:H810110 kolonu kullanılmış ve kolon sıcaklığı 60°C olarak belirlenmiştir. Asitte çözünmeyen lignin içerikleri tartımla, asitte çözünen lignin içeriği ise 320 nm dalga boyunda saf su şahit olacak şekilde UV spektrofotometrede belirlenmiştir. İndirgen şekerler 540 nm dalga boyunda DNS (3,5 - Dinitro salisilik asit 2-hidroksi - 3,5 dinitro benzoik asit) metoduyla belirlenmiştir. Farklı sürelerde uygulanan enzimatik hidrolizden sonra indirgen şeker içeriği tam kuru maddeye oranla yüzde olarak hesaplanmıştır.

Ayrıca ham ve buhar patlatma uygulanmış numunelerde gerçekleştirilen diğer tüm analizler için, Wiley tipi değirmende öğütülen ayçiçeği sapları laboratuvar tipi sarsak elekte elenerek 60-80 mesh'lik elek üzerinde kalan kısımların rutubet miktarları

belirlenerek kilitli plastik poşetlerde saklanmıştır.

**Çizelge 2.3.** Uygulanan kimyasal analizler ve kullanılan yöntemler

<b>Kimyasal Analiz Adı</b>	<b>Kullanılan Yöntem</b>
Soğuk Su Çözünürlüğü	TAPPI T 207 om-88.
Sıcak Su Çözünürlüğü	TAPPI T 207 om 88.
%1'lik NaOH Çözünürlüğü	TAPPI T 212 om 88.
Alkol-Benzen Çözünürlüğü	TAPPI T 204 om 88.
Holoselüloz Tayini	Wise'ninklorit metodu [37].
Lignin	TAPPI T 222 om 98.
Kül	TAPPI T 211 om 85.

## **2.5 İSTATİSTİK YÖNTEMLERİ**

Yapılan ölçümler sonucunda elde edilen değerler iki yönlü ANOVA ( Two way ANOVA) ile MINITAB programında değerlendirilmiştir. İstatistiki analiz sonuçları (EK 1-9), da gösterilmiştir.

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Ayçiçeği saplarının kimyasal içerikleri Çizelge 3.1’de gösterilmiştir. Ayçiçeği saplarının alkol benzen çözünürlüğü, yapraklı ve iğne yapraklı ağaçların üst limitine yakın değerde fakat ekin sapı ile kıyaslandığında oldukça düşük orandadır. Ayçiçeği saplarının yapraklı ve iğne yapraklı ağaçlara nazaran daha yüksek oranda sıcak ve soğuk su çözünürlüğü gözlemlenmiştir [16]. Ayçiçeği saplarının selüloz (glikoz) oranı ekin sapına oranla fazla fark göstermemekle birlikte ekin sapının hemiselüloz (ksiloz+arabinoz) oranı ayçiçeği sapına göre daha yüksek oranda gözlemlenmiştir [38]. Buna karşın yapraklı ağaçların selüloz ve hemiselüloz oranı ayçiçeği sapına göre daha yüksek iken, iğne yapraklı ağaçların hemiselüloz oranı ayçiçeği sapına göre daha düşük oranda olduğu tespit edilmiştir [25]. HPLC analizi sonucunda ayçiçeği saplarının toplam şeker miktarı %45,5 (glikoz+ksiloz+arabinoz) olarak bulunmuştur. Fakat ekin sapının hemiselüloz içeriği de göz önünde bulundurulduğunda toplam şeker miktarı ayçiçeği sapına göre daha fazladır. Odunsu materyaller yıllık bitkilere oranla daha fazla lignin içeriğine sahipken diğer taraftan kül oranları düşüktür.

**Çizelge 3.1.** Ayçiçeği saplarının kimyasal bileşiminin literatürle kıyaslanması

<b>Kimyasal içerik (%)</b>	<b>Ayçiçeği sapı (%)*</b>	<b>Ekin sapı (%)**</b>	<b>Yapraklı ağaç (%)</b>	<b>İğne Yapraklı ağaç (%)</b>
Alkol benzen çözünürlüğü	8,8±0,04	19,1	2-6***	2-8***
Sıcak su çözünürlüğü	15,9±0,14	-	2-7***	3-6***
Soğuk su çözünürlüğü	9,1±0,28	-	4-6***	2-3***
%1'lik NaOH çözünürlüğü	45,0±0,42	-	14-20***	9-16***
Holoseüloz tayini	75,6±0,24	50,5	70-78***	63-70***
Asitte çözünmeyen lignin	12,8±0,35	23,8	26,7****	27,67****
Asitte çözünen lignin	1,5±0,01	3,80	-	-
Glikoz	32,4±0,36	29,6	41,6****	44,5****
Ksiloz	12,6±0,02	17,5	13,9****	6,3****
Arabinoz	-	2,10	0,94****	1,6****
Kül	10,2±0,1	9,00	2,15****	0,32****

\*: Tam kuru ağırlığa oranla yüzde değerler olup üç ölçümün ortalaması ve standart sapmasıdır. Değerlerde alkol benzen düzeltmesi yapılmıştır.

\*\*:[16]

\*\*\*: [38]

\*\*\*\*:[25]



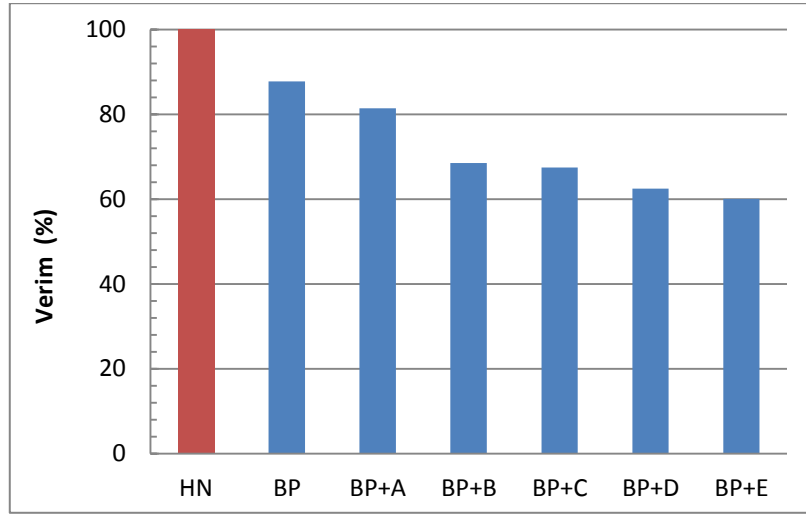
Bu çalışmada %2'lik NaOH ve NaBH<sub>4</sub> çözeltilerinin ayrı ayrı, NaOH ve NaBH<sub>4</sub> karışımlarının farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerinin kimyasal ön muamele sonrası yapısal içeriği incelenmiştir (Çizelge 3.2). NaBH<sub>4</sub>'ün bir katalizör etkisi göstererek seçici lignin delignifikasyonu sağlayan [39] aynı zamanda hemiselüloz degradasyonunu önleyen etkisi gözlemlenmiştir. Bu uygulamada elde edilen sonuçlara göre lignini uzaklaştırmada en etkin kimyasalın %2'lik NaOH çözeltisi olduğu, buna karşın %2'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisinin selüloz yapısı üzerindeki koruyucu etkisi literatüre paralel bir bulgu olacak şekilde gözlemlenmiştir [41].

**Çizelge 3.2.** Buhar patlatma ve kimyasal ön muamelenin glikoz, ksiloz ve lignin üzerindeki etkisi.

Örnek	Verim (%)	Glikoz (%)	Ksiloz (%)	Lignin (%)
HN	100	30,4±1,09	11,9±0,73	13,8±0,20
BP	87,8	34,2±1,66	10,1±0,48	21,2±0,23
BP+A	81,4	41,4±1,25	8,3±0,87	18,1±0,18
BP+B	68,5	29,8±1,31	4,5±0,35	14,6±0,97
BP+C	67,5	31,9±0,64	5,3±0,96	17,1±0,28
BP+D	62,5	27,8±0,37	4,1±0,81	13,5±0,79
BP+E	60,1	24,0±0,28	4,3±1,01	10,7±0,02

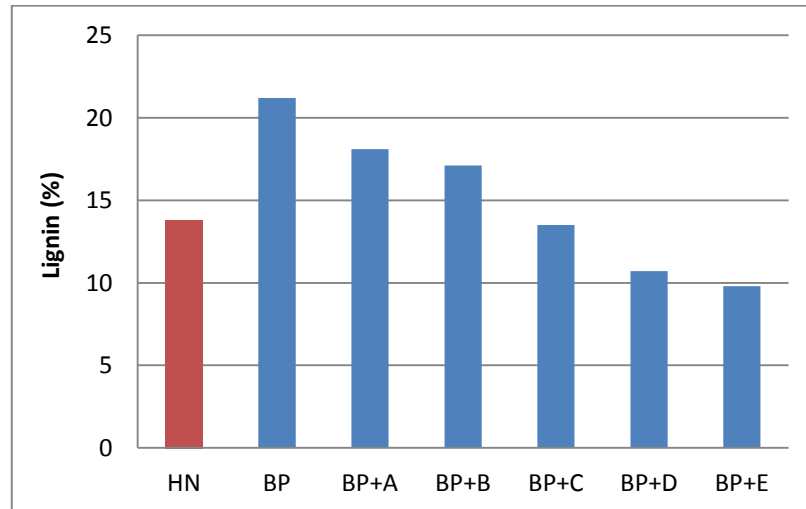
Materyale uygulanan işlemler sonucunda verim kaybı Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Buhar patlatma işlemi sonucunda elde edilen ayçiçeği saplarındaki katı madde geri kazanımı %87,8 (w/w) olarak bulunmuştur. Yapılan bir çalışmada [41] ekin saplarının %2'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile ön muamelesinin ardından katı madde geri kazanımı %79,4 (w/w); %2'lik NaOH çözeltisi ile ön muamelesinin ardından katı madde geri kazanımı %75,6 (w/w) olarak bulunmuştur. Yaklaşık %12,2'lik kütle kaybının yüksek sıcaklıkta buhar uygulaması ile lif yapısında bir kısım materyalin çözünmesi nedeniyle meydana geldiği düşünülmektedir. Buhar patlatma işlemi sonucunda katı maddeden ksiloz, lignin, ekstraktif vb. materyallerin uzaklaşmasına bağlı olarak yapıdaki glikoz ve lignin miktarının oransal artışı gözlemlenmiştir. Buhar patlatma işlemi sonucunda en yüksek katı madde geri kazanımı BP+A'da; buna karşın en fazla katı madde kaybı BP+E karışımında gözlemlenmiştir. Karışımlar kendi aralarında değerlendirildiğinde konsantrasyon arttıkça katı madde kaybında da artış meydana gelmiştir. BP+B ön muamelesinde gözlemlenen katı madde kaybı, BP+A ön muamelesine oranla oldukça yüksektir. BP+B ön muamelesinin bu şekilde sonuç vermesinin nedeni olarak; biyokütlerdeki selüloz ve hemiselülozların hidrojen bağlarına etki ederek kopması,

biyokütlenin prozitesinin artarak [22] selülozun şişmesi ve bir kısım lignin ve selülozları yapıdan çözerek uzaklaştırmış olması gösterilebilir [40].



Şekil 3.1. Kimyasal ön muamelelerin verime etkisi

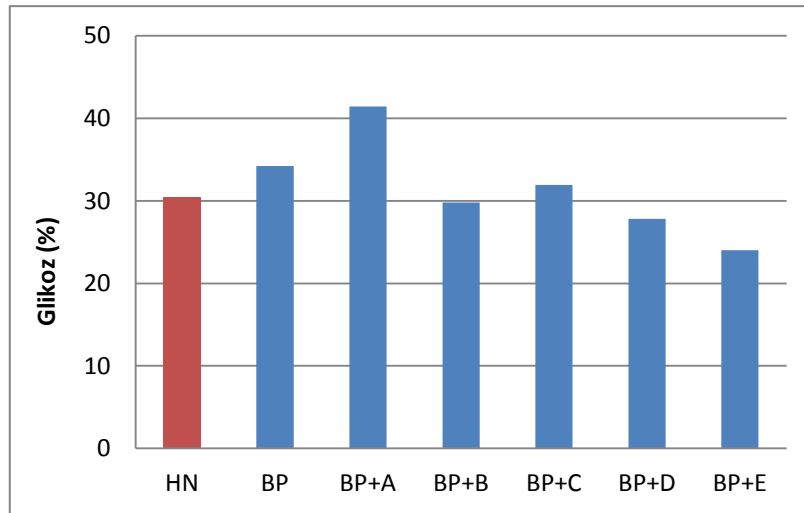
Buhar patlatma ön muamelesi, düşük molekül ağırlıklı karbonhidratları ve selülozları yapıdan uzaklaştırdığı için lignin oranı ham örneğe göre artış göstermiştir (bağlı fark=%53,6) (Şekil 3.2). Buhar patlatma sonrası uygulanan kimyasal ön muamelelerde lignini uzaklaştıran en etkili ön muamele BP+E olarak belirlenmiştir (bağlı fark=%31,5). Karışımlar kendi aralarında değerlendirildiğinde, konsantrasyon arttıkça ortamdan uzaklaşan lignin oranında da artış gözlemlenmiştir. BP+B ön muamelesi lignin miktarında ciddi bir azalmaya sebep olmuştur. NaOH, ligninde bulunan ester bağlarına etki ederek bir kısım lignin ve hemiselülozları yapıdan uzaklaştırmada önemli bir rol oynar [41].



### Şekil 3.2. Kimyasal ön muamelelerin lignin miktarına etkisi

Buhar patlatma sonrası gerçekleştirilen kimyasal ön muameleler kullanılan kimyasal türüne ve karışım konsantrasyonlarına bağlı olarak birbirinden farklı etkiler göstermiş olup uygulanan ön muamelelere bağlı olarak glikoz içeriğindeki değişim Şekil 3.3'te gösterilmiştir. BP+A ve BP+B ön muamele işlemleri karşılaştırıldığında BP+B uygulamasının numunelerden fazla oranda glikoz uzaklaştırdığı görülmektedir. Diğer taraftan BP+A ön muamelesinin karbonhidratları koruyucu etkisi belirgin bir şekilde gözlemlenmiştir [33].

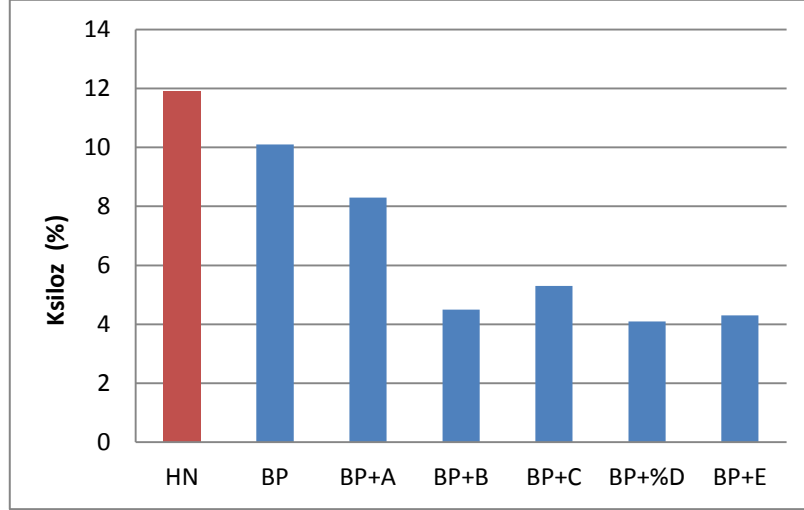
Ham numuneye oranla, buhar patlatma ön muamelesinin tek başına glikoz çözünürlüğüne çok fazla etkisi görülmemektedir (bağıl fark=%12,5). BP+A ön muamele işlemi glikoz çözünürlüğünde en etkin sonucu göstermektedir (bağıl fark=%21). BP+B ön muamelesi sonrasında ise ortamdaki uzaklaşan glikoz miktarında artış görülmüştür. Bu da BP+A ön muamelesinin glikoz koruyucu özelliğini ön plana çıkardığı düşünülmektedir. Karışımlar kendi aralarında incelendiğinde; konsantrasyon arttıkça glikoz çözünürlüğünde azalma meydana geldiği gözlemlenmiştir. Karışımlardan BP+C, BP+E karışımına göre glikoz çözünürlüğünde etkin bir rol oynamıştır.



### Şekil 3.3. Kimyasal ön muamelelerin glikoz miktarına etkisi

Buhar patlatma ön muamelesi sonrası yapıda kalan ksiloz oranı ham numuneye oranla azalma göstermiştir (bağıl fark=%17,8) (Şekil 3.4). BP+A ön muamele işlemi sonucunda ksiloz oranı diğer ön muamele işlemlerine nazaran önemli ölçüde

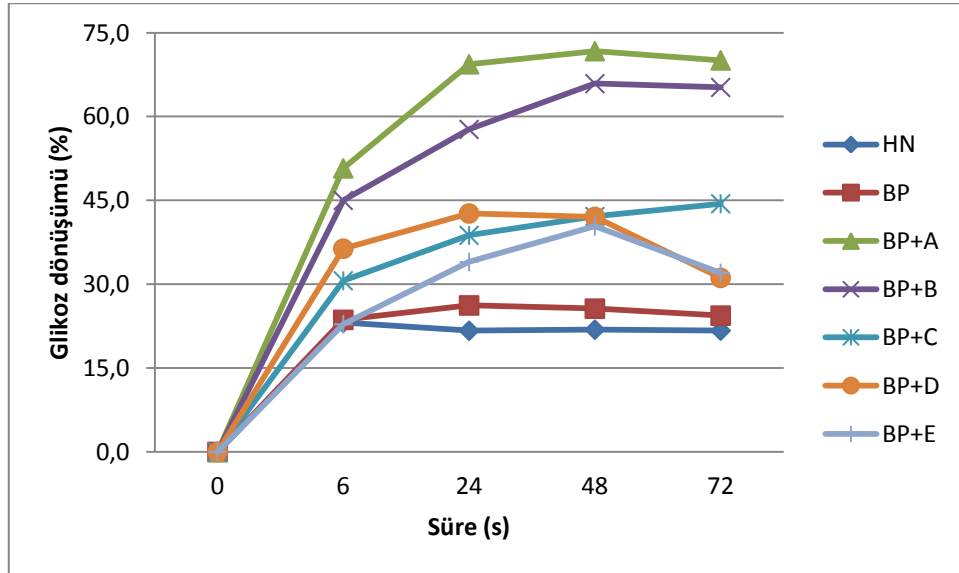
korunmuştur. Karışımlar kendi aralarında değerlendirildiğinde konsantrasyon artışının ksiloz çözünürlüğü üzerinde önemli bir etkisi bulunmazken az miktarda azalma gözlemlenmiştir. BP+B ve BP+A ön muameleleri karşılaştırıldığında BP+B ön muamelesinin yapıdan oldukça fazla oranda ksilozu uzaklaştığı gözlemlenmektedir (bağıl fark=%84.4) [41].



**Şekil 3.4.** Kimyasal ön muamelelerin ksiloz miktarına etkisi

#### 4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

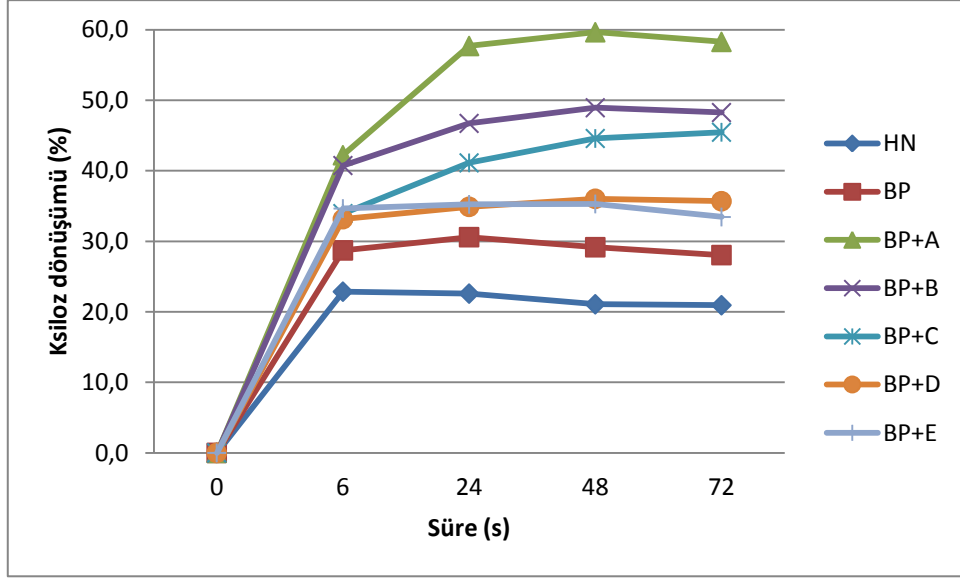
Enzimatik hidroliz süresince glikoz ve ksiloz konsantrasyonları Çizelge 4.1’de gösterilmiştir. Enzimatik hidroliz işlemi sonrası örneklerdeki tam kuru maddeye oranla glikoz dönüşümü Şekil 4.1’de gösterilmiştir. Cellulast 1.5 L ve Novozyme 188 enzim karışımına bağlı enzimatik hidroliz işlemi sonucu en yüksek glikoz dönüşümü BP+A ön muamelesi uygulanan numunede 48 saat sonunda (%71,7) gözlemlenmiştir. NaBH<sub>4</sub>+NaOH’ın düşük konsantrasyondaki karışımının diğer karışımlara oranla şeker dönüşümü üzerinde oldukça etkili olduğu gözlemlenmiştir. Yapılan bir çalışmada ekin saplarının %4’lük NaBH<sub>4</sub> ile 60 dakika ön muamelesi sonrasında gerçekleşen enzimatik hidroliz işleminde 72 saat sonunda glikoz dönüşümü %83,3; %2’lik NaOH ile 90 dakika ön muamelesi sonrasında glikoz dönüşümü %87,8 olarak bulunmuştur [41]. NaOH’ın enzimatik hidroliz üzerindeki etkileri bilinmektedir fakat NaBH<sub>4</sub>’ün glikoz dönüşümü üzerindeki etkisi konusunda daha detaylı çalışmalara gereksinim görülmektedir.



Şekil 4.1. Enzimatik hidroliz sonrası glikoz dönüşümü

Enzimatik hidroliz işlemi sonrası örneklerdeki tam kuru maddeye oranla ksiloz dönüşümü Şekil 4.2’de gösterilmiştir. Cellulast 1.5 L ve Novozyme 188 enzim karışımına bağlı enzimatik hidroliz işlemi sonucu en yüksek ksiloz dönüşümü BP+A ön muamelesi uygulanan numunede 48 saat sonunda (%59,7) gözlemlenmiştir [15].

Yapılan bir çalışmada ekin saplarının %4'lük NaBH<sub>4</sub> ile 60 dakika ön muamelesi sonrasında gerçekleşen enzimatik hidroliz işleminde 72 saat sonunda ksiloz dönüşümü %44,2; %2'lik NaOH ile 90 dakika ön muamelesi sonrasında ksiloz dönüşümü %43,8 olarak bulunmuştur. [41]. NaBH<sub>4</sub>+NaOH'ın düşük konsantrasyondaki karışımının diğer karışımlara oranla şeker dönüşümü üzerinde oldukça etkili olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.2. Enzimatik hidroliz sonrası ksiloz dönüşümü

**Çizelge 4.1.** Enzimatik hidroliz süresince glikoz ve ksiloz konsantrasyonları

Ön muamele şartları	0 saat		6 saat		24 saat		48 saat		72 saat	
	Glikoz(%)	Ksiloz(%)	Glikoz(%)	Ksiloz(%)	Glikoz(%)	Ksiloz(%)	Glikoz(%)	Ksiloz(%)	Glikoz(%)	Ksiloz(%)
HN	0	0	23,1	22,9	21,7	22,6	21,9	21,1	21,7	20,9
BP	0	0	23,6	28,7	26,2	30,6	25,6	29,2	24,4	28
BP+A	0	0	50,8	42,2	69,4	57,7	71,7	59,7	70,1	58,3
BP+B	0	0	45	40,8	57,7	46,7	65,9	48,9	65,2	48,3
BP+C	0	0	30,6	33,9	38,8	41,1	42,1	44,6	44,4	45,5
BP+D	0	0	36,4	33,2	42,7	34,9	42,1	36	31,1	35,7
BP+E	0	0	22,9	34,6	34	35,2	40,4	35,3	32	33,5

## 5. KAYNAKLAR

- [1] Shafiee S., Topal E., When will fosil fuel reserves be diminished?, *Energy Policy*, 37 (1) (2009), 181-187.
- [2] Melikođlu M., Albostan A., Türkiye’de biyoetanol üretimi ve potansiyeli, *Gazi Üniversitesi Müh. Mim. Fak. Dergisi*, 26 (1) (2011), 151-160.
- [3] Karadağ Ç., Gülsaç I., Ersöz A., Çalışkan M., Çevre dostu ve temiz: yenilenebilir enerji kaynakları, *Bilim ve Teknik*, 5 (498) (2011), 24-27.
- [4] Kavruk, H.R., Atalay A., Enerji Tarımına Geçiş Sürecinde Biyoyakıtlara Bakış ve Bakanlığımızın Politikaları, 4. *Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu*, TMMOB Makine Mühendisleri Odası, Kayseri, (2007), 71-80.
- [5] Malça J., Freire F., Renewability and life-cycle energy efficiency of bioethanol and bio-ethyl tertiary butyl ether (bioETBE): Assessing the implications of allocation, *Energy*, 31 (15) (2006), 3081-3470
- [6] Okur M.T., Saraçođlu N.E, Ethanol Production from Sunflower Seed Hull Hydrolysate by *Pichia stipitis* under Uncontrolled pH Conditions in a Bioreactor, 30 (5) (2006), 317-322.
- [7] Granstorm T., Ojama H., Leisola M., Chemostat study of xylitol production by *Candida guilliermondii*, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 55(1) (2001), 36-42.
- [8] McMillan J.D., *Pretreatment of Lignocellulosic Biomass*, 566, American Chemical Society, (1994)
- [9] Yaman S., Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks, *Energy Conversion and Management*, 45(5) (2004) 651-671.
- [10] Balat M., Balat H., Öz C., Progress in bioethanol processing, *Progress in energy and combustion science*, 34 (5) (2008), 551-573
- [11] Sun Y.E., Cheng J.J., Dilute acid pretreatment of rye straw and bermudagrass for ethanol production, *Bioresource Technology*, 96 (14) (2005), 1599–1606.



- [12] Mosier N., Wyman C., Dale B., Elander R., Lee Y.Y., et al., Features of promising Technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass, *Bioresource Technology*, 96 (6) (2005), 673-686.
- [13] Galbe M., Zacchi G., A review of the production of ethanol from softwood, *Appl. Microbiol. Technol.*, 59 (2002), 618-628.
- [14] Duff S.J.B., Murray W.D., Bioconversion of forest products industry waste cellulose to fuel ethanol: a review, *Bioresources Technology*, 55 (1996), 1-33.
- [15] Zheng Y., Zhongli P., Zhang R., Overview of biomass pretreatment for cellulosic ethanol production, *Int J Agric & Biol Eng*, 2 (3) (2009), 51-68.
- [16] Fengel D., Wegener G., *Wood Chemistry*, American Chemical Society, (1984)
- [17] Parajo J.C., Va'zquez D., Alonso J.L., Santos V., Domiguez H., Prehydrolysis of eucalyptus wood with dilute sulphuric acid: operation at atmospheric pressure, *Holz als Roh- und Werkstoff*, (51) (1993), 357-363.
- [18] Hussein M.Z.B., Rahman M.B.B.A., Yahaya A.H.J., Hin T.Y.Y., Ahmad N., Oil palm trunk as a raw material for activated carbon production, *Journal of Porous Material*, 8 (4) (2001), 327-334.
- [19] Teixeira L.C., Linden J.C., Schroeder H.A., Optimizing peracetic acid pretreatment conditions for improved simultaneous saccharification and co-fermentation (SSCF) of sugar cane bagasse to ethanol fuel, *Renewable Energy*, 16 (1-4) (1999), 1070-1073.
- [20] Esteghlalian A., Hashimoto A., Fenske J.J., Penner M.H., Modeling and optimization of the dilute-sulfuric-acid pretreatment of corn stover, poplar and switchgrass, *Bioresource Technology*, 59 (2-3) (1997), 129-136.
- [21] Howard R.L., Abotsi E., Van Rensburg E.L.J, Howard S., Lignocellulose biotechnology: issues of bioconversion and enzyme production, *African Journal of Biotechnology*, 2 (12) (2003), 602-619.
- [22] Silverstein R.A., Chen Y., Sharma-Shivappa R.R, Boyette M.D., Osborne J., A comparison of chemical pretreatment methods for improving saccharification of cotton stalks, *Bioresource Technology*, 98 (16) (2004), 3000-3011.
- [23] Lee Y.J., Oxidation of sugarcane bagasse using a combination of hypochlorite

- and peroxide, *Master's Thesis*, Department of food science, Graduate Faculty of the Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College, (2005).
- [24] Fan L.T., Gharpuray M.M., Lee Y.H., *Cellulose Hydrolysis*, Springer, (1987)
- [25] Hamelinck C.N., Van Hooijdonk G., Faaij A.P.C., Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle-, and long-term, *Biomass and bioenergy*, 28 (4) (2005), 384-410.
- [26] Rahman S.H.A., Choudhury J.P., Ahmad A.L., Kamaruddin A.H., Optimization studies on acid hydrolysis of oil palm empty fruit bunch fiber for production of xylose, *Bioresource Technology*, (98) (2007), 554-559.
- [27] Badger P.C., Ethanol from cellulose: a general review, in: JANICK J., WHIPKEY A., (eds), Trends in new crops and new uses. ALEXANDRIA, VA:ASHS Press; 17-21, (2002).
- [28] Jeffries T.W., Jin Y.S., Ethanol and thermotolerance in the bioconversion of xylose by yeasts, *Advances in Applied Microbiology*, (47) (2000), 221-268.
- [29] Beguin P., Aubert J.P., The biological degradation of cellulose, *FEMS Microbiology Reviews*, 13 (1994), 25-58.
- [30] Moiser N.S., Ladisch C.M., Ladisch M.R., Characterization of acid catalytic domains for cellulose hydrolysis and glucose degradation, *Biotechnology Bioengineering*, 79 (6) (2002), 610-618.
- [31] Zhang Y.H.P., Lynd L.R., Toward an aggregated understanding of enzymatic hydrolysis of cellulose: noncomplexed cellulase systems, *Biotechnology Bioengineering*, 88 (7) (2004), 797-824.
- [32] Katahira S., Mizuike A., Fukuda H., Kondo A., Ethanol fermentation from lignocellulosic hydrolysate by a recombinant xylose- and celooligosaccharide-assimilating yeast strain, *Appl Microbiol Biotechnol.*, (72) (2006), 1136-1143.
- [33] Wang Z., Keshwani D.R., Redding A.P., Cheng J.J., Sodium hydroxide pretreatment and enzymatic hydrolysis of coastal Bermuda grass, *Bioresource Technology*, 101(10) (2010), 3583-3585.
- [34] Chandel A.K., ES, C., Rudravaram R., Narasu M.L., Rao L.V., Ravindra P., Economics and environmental impact of bioethanol production Technologies: an

- appraisal, *Biotechnology molecular biology review*, 2 (1) (2007), 14-32.
- [35] Cara C., Ruiz E., Oliva J.M., Sáez F., Castro E., Conversion of olive tree biomass into fermentable sugars by dilute acid pretreatment and enzymatic saccharification, *Bioresource Technology*, 99 (6) (2008), 1869-1876.
- [36] Sluiter A., Hames B., Ruiz R., Scarlata C., Sluiter J., et al., Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass, *Technical report NRELL/TP-510-42618*, (2004).
- [37] Wise L.E., Karl H.L., *Cellulose and Hemicellulose in Pulp and Paper Science and Technology*, Mc Graw Hill Book Co., (1962).
- [38] Ruiz F., Bolado S., Gonzales-Benito G., Garcia-Cubero M.T., Benito G.G., Influence of process parameters on the enzymatic hydrolysis of steam exploded wheat straw, *Chemical Engineering Transactions* (17) (2009), 1131-1136.
- [39] Çöpür Y., Tozluoğlu A., The effects of AQ and BH<sub>4</sub> on bio-kraft delignification (*Ceriporiopsis subvermispora*) of brutia pine chips, *International Biodeterioration and Biodegradation* 60(2) (2007), 126-131.
- [40] Chen Y., Sharma-Shivappa R.R., Potential of Agricultural Residues and Hay for Bioethanol Production, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 142 (2007), 276-290.
- [41] Çöpür Y., Tozluoğlu A., Özyürek Ö., Sodium borohydrate (NaBH<sub>4</sub>) pretreatment for efficient enzymatic saccharification of wheat straw, *Bioresource Technology*, 107 (2012), 258-266.

## EKLER

### EK 1

Çizelge Ek 1: Farklı ön muamele işlemlerinin glikoz, ksiloz ve lignin üzerine etkisi

	Ön muamele tipi	Ortalama <sup>x</sup>	Standart Sapma	Minimum Değer	Maksimum Değer	Önemlilik Düzeyi <sup>y</sup>
Glikoz	HN	28,6 <sup>b</sup>	0,70	28,1	29,1	*
	BP	32,9 <sup>d</sup>	0,86	32,3	33,5	
	BP+A	41,7 <sup>c</sup>	0,13	41,6	41,8	
	BP+B	30,5 <sup>c</sup>	0,64	30,0	30,9	
	BP+C	32,6 <sup>d</sup>	0,54	32,2	33,0	
	BP+D	27,8 <sup>b</sup>	0,21	27,7	27,9	
	BP+E	24,2 <sup>a</sup>	0,02	24,2	24,2	
Ksiloz	HN	12,6 <sup>e</sup>	0,28	12,4	12,8	*
	BP	10,3 <sup>d</sup>	1,02	9,58	11,0	
	BP+A	8,70 <sup>c</sup>	0,51	8,34	9,06	
	BP+B	4,73 <sup>a</sup>	0,26	4,54	4,92	
	BP+C	6,74 <sup>b</sup>	0,19	6,61	6,87	
	BP+D	3,78 <sup>a</sup>	0,66	3,31	4,24	
	BP+E	4,06 <sup>a</sup>	0,70	3,56	4,55	
Lignin	HN	13,9 <sup>b</sup>	0,07	13,8	13,9	*
	BP	21,2 <sup>f</sup>	0,11	21,1	21,3	
	BP+A	18,1 <sup>e</sup>	0,11	18,0	18,2	
	BP+B	14,8 <sup>c</sup>	0,18	14,6	14,9	
	BP+C	17,0 <sup>d</sup>	0,06	16,9	17,0	
	BP+D	14,1 <sup>b</sup>	0,04	14,1	14,1	
	BP+E	10,7 <sup>a</sup>	0,04	10,7	10,7	

<sup>x</sup>: Ortalama değerleri 2 örneğin ortalamasını yansıtmaktadır .

<sup>y</sup>: Önemlilik düzeyi. \* p<0.001 ve glikoz, ksiloz ve lignin değerleri için aynı harfleri taşıyan (a, b, c, d, e, f) ön muamele yöntemleri arasında Duncan testi sonuçlarına göre istatistikî olarak fark yoktur.

## EK 2

Çizelge Ek 2: Ön muameleler sonrası glikoz içeriğindeki değişimlere ilişkin varyans analizi (ANOVA)

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi (P)
Gruplar arası	368,788	6	61,465	215,018	0,000
Gruplar içi	2,001	7	0,286		
Toplam	370,789	13			

## EK 3

Çizelge Ek 3: Ön muameleler sonrası ksiloz içeriğindeki değişimlere ilişkin varyans analizi (ANOVA)

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi (P)
Gruplar arası	137,796	6	22,966	66,887	0,000
Gruplar içi	2,403	7	0,343		
Toplam	140,200	13			

## EK 4

Çizelge Ek 4: Ön muameleler sonrası lignin içeriğindeki değişimlere ilişkin varyans analizi (ANOVA)

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi (P)
Gruplar arası	139,059	6	23,176	2429,015	0,000
Gruplar içi	0,067	7	0,010		
Toplam	139,126	13			

## EK 5

Çizelge Ek 5: Glikoz için Duncan Testi

Duncan <sup>a</sup>						
Örnek	N	Alfa için alt küme=0.05				
		1	2	3	4	5
BP+E	2	24,174				
BP+D	2		27,797			
HN	2		28,587			
BP+B	2			30,484		
BP+C	2				32,615	
BP	2				32,94	
BP+A	2					41,739
Önem Düzeyi(p)		1	0,183	1	0,562	1

## EK 6

Çizelge Ek 6: Ksiloz için Duncan Testi

Duncan <sup>a</sup>						
Örnek	N	Alfa için alt küme=0.05				
		1	2	3	4	5
BP+D	2	3,7780				
BP+E	2	4,0573				
BP+B	2	4,7290				
BP+C	2		6,7428			
BP+A	2			8,7033		
BP	2				10,2988	
HN	2					12,6010
Önem Düzeyi(p)		0,162	1,000	1,000	1,000	1,000

## EK 7

Çizelge Ek 7: Lignin için Duncan Testi

Lignin							
Duncan <sup>a</sup>							
Örnek	N	Alfa için alt küme=0.05					
		1	2	3	4	5	6
BP+E	2	10,6954					
HN	2		13,872				
BP+D	2		14,0838				
BP+B	2			14,7699			
BP+C	2				16,9839		
BP+A	2					18,0991	
BP	2						21,2015
Önem Düzeyi(p)		1	0,067	1	1	1	1

## EK 8

Çizelge Ek 8: Ön muamele ve süre faktörleri ve bunların karşılıklı etkileşiminin enzimatik hidroliz sonucundaki glikoz içeriğinde meydana gelen değişimlere ilişkin varyans analizi.

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi (P)
Ön muamele tipi	5121	6	376,83	11,71	0
Süre	9466,8	4	2002,58	62,22	0
Hata	1734,4	24	32,18		
Toplam	16322,2	34			

## EK 9

Çizelge Ek 9: Ön muamele ve süre faktörleri ve bunların karşılıklı etkileşiminin enzimatik hidroliz sonucundaki glikoz içeriğinde meydana gelen değişimlere ilişkin varyans analizi.

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi (P)
Ön muamele tipi	2261,0	6	376,83	11,71	0,000
Süre	8010,3	4	2002,58	62,22	0,000
Hata	772,4	24	32,18		
Toplam	11043,7	34			



## ÖZGEÇMİŞ

### *Kişisel Bilgiler*

Soyadı, adı : Kütük Selva  
Uyruğu : T.C  
Doğum tarihi ve yeri : 01.01.1986 İSTANBUL  
Telefon : 05347724899  
E-posta : selvakutuk@gmail.com

### *Eğitim*

<b>Derece tarihi</b>	<b>Eğitim Birimi</b>	<b>Mezuniyet</b>
Lisans	İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği	2009
Lise	Gölcük Anadolu Lisesi	2004

### *İş Deneyimi*

<b>Yıl</b>	<b>Yer</b>	<b>Görev</b>
2012-2015	Standard Profil A.Ş	Proje Sorumlusu
2010-2012	Düzce Üniversitesi	Burslu Proje Asistanı

### *Yabancı Dil*

İngilizce

### *Yayımlar*

1. “Enzymatic digestibility of tomato, pepper, and eggplant stalks mixture”, Yalçın Çöpür, Ömer Özyürek, Ayhan Tozluoğlu, Selva Kütük, BIORESOURCES, 7(3), 3252-3261, (2012)