

**HAŞHAŞ ENDÜSTRİSİ ATIKLARI VE YAN  
ÜRÜNLERİNDEN HEMİSELÜLOZ ELDESİ İÇİN  
KONTROLLÜ ANİ BASINÇ FARKI OLUŞTURMA VE  
ALKALİ ÖZÜTLEME SÜREÇLERİNİN  
OPTİMİZASYONU**

**Merve KÖLE**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı**

**Doç. Dr. Didem SUTAY KOCABAŞ**

**Haziran-2019**

**T.C.  
KARAMANOĞLU MEHMETBEY ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAŞHAŞ ENDÜSTRİSİ ATIKLARI VE YAN ÜRÜNLERİNDEN  
HEMİSELÜLOZ ELDESİ İÇİN KONTROLLÜ ANİ BASINÇ FARKI  
OLUŞTURMA VE ALKALİ ÖZÜTLEME SÜREÇLERİNİN OPTİMİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Merve KÖLE**

**Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı**

**Doç. Dr. Didem SUTAY KOCABAŞ**

**KARAMAN 2019**

## TEZ ONAYI

Merve KÖLE tarafından hazırlanan **Haşhaş Endüstrisi Atıkları ve Yan Ürünlerinden Hemiselüloz Eldesi için Kontrollü Ani Basınç Farkı Oluşturma ve Alkali Özütleme Süreçlerinin Optimizasyonu** adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman:

Doç. Dr. Didem SUTAY KOCABAŞ

İkinci Danışman:

Doç. Dr. Sibel YAĞCI

Jüri Üyeleri:

Doç. Dr. Didem SUTAY KOCABAŞ

Doç.Dr. Mustafa Esen MARTI

Dr.Öğr.Ü. Sümeyra Sultan TİSKE İNAN

İmza:



Tez Savunma Tarihi:18/06/2019

**Yukarıdaki sonucu onaylarım**

  
Doç.Dr. Kamil ARI  
Enstitü Müdürü

## TEZ BİLDİRİMİ

Yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

**Merve KÖLE**



## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### HAŞHAŞ ENDÜSTRİSİ ATIKLARI VE YAN ÜRÜNLERİNDEN HEMİSELÜLOZ ELDESİ İÇİN KONTROLLÜ ANİ BASINÇ FARKI OLUŞTURMA VE ALKALİ ÖZÜTLEME SÜREÇLERİNİN OPTİMİZASYONU

Merve KÖLE

Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Didem SUTAY KOCABAŞ  
İkinci Danışman: Doç. Dr. Sibel YAĞCI

Haziran, 2019, 68 sayfa

Lignoselülozik biyokütle, selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluşan yenilenebilir bir kaynaktır. Lignoselülozik biyokütlenin ön işlem teknikleri kullanılarak fraksiyonlarına ayrılması ve bu fraksiyonlar kullanılarak kimyasallar, materyaller ve enerji üretilmesi mümkündür. Bu çalışmada, lignoselülozik kaynaklar olan haşhaş fabrika atığı ve haşhaş saplarından hemiselüloz özütlenmesi için yeni bir işleme tekniği süreci geliştirilmiş ve optimize edilmiştir. Tasarlanan süreç, kontrollü ani basınç farkı oluşturma (KABFO) sistemi ve bunu takip eden alkali özütleme tekniğini kapsamaktadır. Çalışmada KABFO ve alkali özütleme yöntemi süreç parametreleri tepki yüzey metodolojisi ve Box-Behnken deney tasarımı ile optimize edilmiştir. Haşhaş fabrika atığı için optimum KABFO şartları 5 bar buhar basıncı, 540 saniye işlem süresi ve %9 nem olarak belirlenmiştir. Optimizasyonun ikinci aşaması olan alkali özütleme süreci için ise, optimum şartlar %22,58 (a/h) potasyum hidroksit (KOH), 1 saat işlem süresi ve 113,89 mL çöktürücü olarak tespit edilmiştir. Bu şartlar, KABFO süreci optimum şartlarıyla bileştirildiğinde, tüm optimizasyon süreci çıktısı olarak %26,37±0,08 hemiselüloz özütleme verimine ulaşılmıştır. Haşhaş sapı için optimum KABFO şartları 5 bar buhar basıncı, 540 saniye işlem süresi ve %7 nem olarak bulunmuştur. Optimum özütleme süreci şartları ise %22,17 (a/h) KOH, 7 saat işlem süresi ve 53,28 mL çöktürücü olarak tespit edilmiştir. Bu şartlarda %26,23±0,04 hemiselüloz özütleme verimine ulaşılmıştır.

Çalışma sonucunda, KABFO ve alkali özütleme ön işlem süreçlerin optimize edilmesi ile haşhaş fabrika atığında %104,7 haşhaş saplarında ise %49,7 hemiselüloz verim artışı sağlanmıştır. Hemiselüloz verim artışının yanı sıra, hem proses süresi kısaltılmış hem de kimyasal kullanımı azaltılarak, daha ekonomik ve daha çevreci bir süreç geliştirilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Kontrollü ani basınç farkı oluşturma, haşhaş fabrika atığı, haşhaş sapı, hemiselüloz, alkali özütleme, tepki yüzey metodolojisi.

## ABSTRACT

MSc Thesis

### OPTIMIZATION OF CONTROLLED INSTANT PRESSURE DROP AND ALKALINE EXTRACTION PROCESSES FOR THE PRODUCTION OF HEMICELLULOSE FROM WASTES AND BY-PRODUCTS OF POPPY INDUSTRY

Merve KÖLE

Karamanoğlu Mehmetbey University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Food Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Didem SUTAY KOCABAŞ  
Co-Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Sibel YAĞCI

June, 2019, 68 pages

Lignocellulosic biomass is a renewable source consisting of cellulose, hemicellulose and lignin. When lignocellulosic biomass is separated into main fraction using pretreatment techniques it is possible to produce chemicals, materials and energy from these fractions. In this study, a new processing technique for the extraction of hemicellulose from poppy factory waste and poppy stalks, which are lignocellulosic sources, was developed and optimized. The designed process involves the controlled instant pressure drop (DIC) system followed by an alkali extraction technique. The process parameters of DIC and alkali extraction methods were optimized by response surface methodology and Box-Behnken experimental design. The optimum DIC conditions for poppy factory waste are determined as 5 bar vapour pressure, 540 seconds processing time and %9 moisture. For the alkaline extraction process, which is the second stage of optimization, the optimum conditions were determined as %22.58 (w/v) potassium hydroxide (KOH), 1 hour processing time and 113.89 mL precipitation solution. When these conditions were combined with the optimum conditions of DIC process, 26.37±0.08% hemicellulose extraction yield was achieved as the output of the whole optimization process. The optimum DIC conditions for the poppy stalk are determined 5 bar vapour pressure, 540 seconds processing time and 7% moisture. The optimum extraction process conditions were determined as %22.17 (w/v) KOH, 7 hours processing time and 53.28 mL precipitation solution. At these conditions, 26.23±0.04% hemicellulose extraction yield was achieved.

As a result of the study, the yields of extracted hemicellulose by DIC and alkali extraction pretreatment processes from poppy factory waste and poppy stalks were increased 104.7% and 49.7%, respectively. Along with the increase in hemicellulose yield, both the process time is shortened and the use of chemicals has been reduced and a more economical and more environmentally friendly process has been developed.

**Keywords:** Controlled instant pressure drop, poppy factory waste, poppy stalks, hemicellulose, alkali extraction, response surface methodology

## ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının planlanmasında, araştırılmasında, yürütülmesinde ve sonuçlandırılmasında büyük emeği geçen, ilgi ve desteğini esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, danışman hocam Doç.Dr. Didem SUTAY KOCABAŞ'a ve eş danışman hocam Doç.Dr. Sibel YAĞCI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Tüm laboratuvar çalışmalarım boyunca güler yüzü ve içtenliği ile yardımlarını esirgemeyen hocam Arş.Gör. Eren YURTDAŞ'a, desteğini ve deneyimlerini hiçbir zaman esirgemeyen hocam Arş.Gör. Fuat GÖKBEL'e ve eğitim ve öğretim hayatım boyunca bana destek olan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmayı 2170336 numaralı proje kapsamında destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) teşekkürlerimi sunarım. Çalışmada kullanılan lignoselülozik hammaddelerin temini için yardımcı olan Toprak Mahsülleri Ofisi Genel Müdürlüğü Afyon Alkaloidler Fabrikası (Bolvadin, Afyon) yetkililerine de teşekkür ederim.

**Merve KÖLE**  
**Karaman-2019**

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>ÖNSÖZ</b> .....	<b>iii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iv</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>vi</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>viii</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	<b>x</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI</b> .....	<b>3</b>
2.1. Lignoselülozik Biyokütle .....	3
2.1.1. Selüloz .....	3
2.1.2. Lignin.....	4
2.1.3. Hemiselüloz .....	4
2.2. Lignoselülozik Biyokütlenin Kullanım Alanları.....	4
2.3. Lignoselülozik Biyokütleyle Uygulanan Ön İşlem Yöntemleri.....	6
2.3.1. Fiziksel Ön İşlemler.....	8
2.3.2. Fizikokimyasal Ön İşlemler.....	8
2.3.3. Biyolojik Ön İşlemler .....	10
2.3.4. Kimyasal Ön İşlemler .....	11
2.4. Haşhaşın Türkiye ve Dünyadaki Önemi .....	12
2.5. Kontrollü Ani Basınç Farkı Oluşturulması (KABFO) Yöntemi .....	15
2.5.1. KABFO Sistemi.....	15
2.5.2. KABFO ile İlgili Önceki Çalışmalar .....	16
2.6. Tepki Yüzey Metodolojisi (TYM).....	18
2.7. Çalışmanın Amacı.....	19
<b>3. MATERYAL VE METOT</b> .....	<b>20</b>
3.1. Materyal .....	20
3.2. Hammadde Analizleri .....	20
3.2.1. Nem Tayini .....	20
3.2.2. Kül Tayini .....	20



3.2.3.	Yağ Tayini .....	21
3.2.4.	Protein Tayini .....	21
3.2.5.	Ham Lif Tayini .....	21
3.3.	Kontrollü Ani Basınç Farkı Oluşturma (KABFO) Süreci Optimizasyonu Çalışmaları .....	22
3.3.1.	Haşhaş Fabrika Atığı İçin KABFO Süreci Optimizasyonu .....	23
3.3.2.	Haşhaş Sapı İçin KABFO Süreci Optimizasyonu .....	23
3.4.	Örneklerin Nemlendirilmesi.....	24
3.5.	KABFO İşleminin Uygulanması.....	24
3.6.	Hemiselüloz Özütlenmesi .....	25
3.7.	Alkali Özütleme Şartlarının Optimizasyonu .....	25
3.8.	İstatistiksel Analiz ve Optimizasyon.....	26
3.9.	Sonuçların Doğrulanması.....	26
3.10.	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) .....	27
3.11.	Süreç Akışı.....	27
<b>4.</b>	<b>BULGULAR .....</b>	<b>29</b>
4.1.	Hammadde Temel Bileşen Analizi Sonuçları .....	29
4.2.	Haşhaş Fabrika Atığından Hemiselüloz Elde Etmek için Optimizasyon Çalışmaları.....	30
4.2.1.	Haşhaş Fabrika Atığı için KABFO Sürecinin Optimizasyonu .....	30
4.2.2.	Haşhaş Fabrika Atığı Alkali Özütleme Şartlarının Optimizasyonu.....	37
4.2.3.	Haşhaş Fabrika Atığından Hemiselüloz Özütleme İşlemine Optimizasyon Süreçlerinin Katkısı.....	43
4.3.	Haşhaş Sapından Hemiselüloz Eldesi için Optimizasyon Çalışmaları .....	44
4.3.1.	Haşhaş Sapı için KABFO Süreci Optimizasyonu.....	44
4.3.2.	Haşhaş Sapı Alkali Özütleme Şartlarının Optimizasyonu .....	51
4.3.3.	Haşhaş Sapından Hemiselüloz Özütleme İşlemine Optimizasyon Süreçlerinin Katkısı .....	56
4.4.	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi Sonuçları .....	57
<b>5.</b>	<b>TARTIŞMA VE SONUÇ .....</b>	<b>59</b>
	<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>61</b>
	<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>68</b>

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b><u>Çizelge</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
Çizelge 2-1 Bazı ön işlem yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları .....	7
Çizelge 3-1 Haşhaş fabrika atığı KABFO süreci Box-Behnken deney tasarımı bağımsız değişkenleri ve seviyeleri .....	23
Çizelge 3-2 Haşhaş sapı KABFO süreci Box-Behnken deney tasarımı bağımsız değişkenleri ve seviyeleri.....	24
Çizelge 3-3 Alkali özütleme şartlarının optimizasyonu için çalışma aralıkları.....	26
Çizelge 4-1 Haşhaş temel bileşen analizleri .....	29
Çizelge 4-2 Haşhaş fabrika atığı için deney tasarımı ve hemiselüloz verimi sonuçları .	30
Çizelge 4-3 Haşhaş fabrika atığı hemiselüloz özütleme verimi modeli için tahmin edilen regresyon katsayıları .....	31
Çizelge 4-4 Haşhaş fabrika atığı varyans analizi (ANOVA) çizelgesi.....	32
Çizelge 4-5 Haşhaş fabrika atığından elde edilen hemiselüloz verimi üzerine nem değerinin etkisi.....	36
Çizelge 4-6 Haşhaş fabrika atığından elde edilen hemiselüloz verimi üzerine sürenin etkisi.....	37
Çizelge 4-7 Haşhaş fabrika atığından elde edilen hemiselüloz verimi üzerine buhar basıncının etkisi .....	37
Çizelge 4-8 Haşhaş fabrika atığı alkali özütleme şartları optimizasyonu deney tasarımı ve hemiselüloz verimi .....	38
Çizelge 4-9 Haşhaş fabrika atığı alkali özütleme şartları optimizasyonu modeli için tahmin edilen regresyon katsayıları .....	39
Çizelge 4-10 Haşhaş fabrika atığı alkali özütleme şartları optimizasyonu varyans analizi (ANOVA) çizelgesi.....	40
Çizelge 4-12 Haşhaş sapı için deney tasarımı ve hemiselüloz verimi sonuçları .....	45
Çizelge 4-13 Haşhaş sapı hemiselüloz özütleme verimi modeli için tahmin edilen ..... regresyon katsayıları .....	46
Çizelge 4-14 Haşhaş sapı varyans analizi (ANOVA) çizelgesi.....	47
Çizelge 4-15 Haşhaş sapından elde edilen hemiselüloz verimi üzerine sürenin etkisi... Çizelge 4-16 Haşhaş sapından elde edilen hemiselüloz verimi üzerine buhar basıncının etkisi .....	50 51

Çizelge 4-17 Haşhaş sapı alkali özütlemeye şartları optimizasyonu deney tasarımı ve hemiselüloz verimi.....	52
Çizelge 4-18 Haşhaş sapı alkali özütlemeye şartları optimizasyonu modeli için tahmin edilen regresyon katsayıları .....	53
Çizelge 4-19 Haşhaş sapı alkali özütlemeye şartları optimizasyonu varyans analizi (ANOVA) çizelgesi .....	54
Çizelge 4-20 Standart ve optimum özütlemeye şartlarında haşhaş sapından elde edilen hemiselüloz verimine KABFO işleminin etkisi.....	57



## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2-1 Lignoselülozik biyokütlenin yapısı .....	3
Şekil 2-2 Ksilozdan elde edilen ürünler ve biyo bazlı kimyasallar .....	5
Şekil 2-3 Ön işlemden önce ve sonra lignoselülozik biyokütlenin yapısı .....	6
Şekil 2-4 Yasal haşhaş ekim alanları .....	12
Şekil 2-5 Türkiye’de haşhaş ekimine izin verilen iller .....	13
Şekil 2-6 Laboratuvar ölçekli KABFO cihazının bölümleri.....	16
Şekil 3-1 Lignoselülozik kaynaklar .....	20
Şekil 3-2 Laboratuvar ölçekli KABFO cihazı .....	22
Şekil 3-3 Çalışmada izlenen yöntemin akış şeması .....	28
Şekil 4-1 Haşhaş fabrika atığı için hemiselüloz veriminin buhar basıncı ve işlem süresi ile değişimini gösteren izohips grafiği .....	33
Şekil 4-2 Haşhaş fabrika atığı için hemiselüloz veriminin nem ve işlem süresi ile değişimini gösteren izohips grafiği .....	34
Şekil 4-3 Haşhaş fabrika atığı için hemiselüloz veriminin buhar basıncı ve nem ile değişimini gösteren izohips grafiği.....	34
Şekil 4-4 Haşhaş fabrika atığı KABFO süreci optimizasyon grafiği.....	35
Şekil 4-5 Haşhaş fabrika atığı için hemiselüloz veriminin alkali konsantrasyonu ve süre ile değişimini gösteren izohips grafiği .....	41
Şekil 4-6 Haşhaş fabrika atığı için hemiselüloz veriminin alkali konsantrasyonu ve çöktürücü miktarı ile değişimini gösteren izohips grafiği .....	41
Şekil 4-7 Haşhaş fabrika atığı için hemiselüloz veriminin süre ve çöktürücü miktarı ile değişimini gösteren izohips grafiği.....	42
Şekil 4-8 Haşhaş fabrika atığı alkali özütleme şartları optimizasyon grafiği .....	42
Şekil 4-9 Haşhaş sapı için hemiselüloz veriminin buhar basıncı ve işlem süresi ile değişimini gösteren izohips grafiği.....	48
Şekil 4-10 Haşhaş sapı için hemiselüloz veriminin buhar basıncı ve nem ile değişimini gösteren izohips grafiği.....	48
Şekil 4-11 Haşhaş sapı için hemiselüloz veriminin işlem süresi ve nem ile değişimini gösteren izohips grafiği.....	49
Şekil 4-12 Haşhaş sapı optimizasyon grafiği.....	49

Şekil 4-13 Haşhaş sapı için hemiselüloz veriminin alkali konsantrasyonu ve süre ile değişimini gösteren izohips grafiği .....	55
Şekil 4-14 Haşhaş sapı için hemiselüloz veriminin alkali konsantrasyonu ve çöktürücü miktarı ile değişimini gösteren izohips grafiği .....	55
Şekil 4-15 Haşhaş sapı için hemiselüloz veriminin süre ve çöktürücü miktarı ile değişimini gösteren izohips grafiği .....	56
Şekil 4-16 Haşhaş sapı alkali özütleme şartları optimizasyon grafiği .....	56
Şekil 4-17 KABFO işleminin haşhaş fabrika atığı üzerine etkisini gösteren SEM görüntüleri; a) KABFO işlemi uygulanmamış örnek b) KABFO işlemi uygulanmış örnek .....	58
Şekil 4-18 KABFO işleminin haşhaş sapı üzerine etkisini gösteren SEM görüntüleri; a) KABFO işlemi uygulanmamış örnek b) KABFO işlemi uygulanmış örnek .....	58

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

### Simgeler

### Açıklama

a/a	ağırlık/ağırlık
a/h	ağırlık/hacim
g	gram
mg	miligram
mL	mililitre
MPa	megapaskal
s	saat
sn	saniye

### Kısaltmalar

### Açıklama

Adj MS	Düzeltilmiş ortalama kareler
Adj SS	Düzeltilmiş kareler toplamı
AFEX	Amonyak Lif Patlaması
ANOVA	Varyans Analizi
CO <sub>2</sub>	Karbondioksit
FTIR	Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektrometresi
GA	Gallik asit
GC-MS	Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometrisi
HCl	Hidroklorik asit
HMF	Hidroksimetilfurfural
HNO <sub>3</sub>	Nitrik asit
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Hidrojen peroksit
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sülfürik asit
KABFO	Kontrollü Ani Basınç Farkı Oluşturma
KOH	Potasyum hidroksit
NaOH	Sodyum hidroksit
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopisi
TMO	Toprak Mahsülleri Ofisi
TYM	Tepki Yüzey Metodolojisi

## 1. GİRİŞ

Türkiye bir tarım ülkesidir ve ülkemizde her yıl milyonlarca ton tarımsal atık ortaya çıkmaktadır. Bu tarımsal atıkların çoğunluğu lignoselülozik karakterde olup, genellikle hayvan yemi gibi düşük katma değerli ürünler olarak değerlendirilmekte, bir kısmı ise tarlada yakılarak çevreye zarar vermektedir. Atıkların değerlendirilmesi hem çevre hem de ekonomi için oldukça önemlidir. Son yıllarda dünyadaki ekonomik problemler ve çevresel kirlilik konuları ciddi olarak ele alınmakta ve lignoselülozik biyokütlenin değerlendirilmesine yönelik araştırmalara ilgi artmaktadır.

Dünyanın yasal haşhaş ekimi alanının yaklaşık %50'si Türkiye'de bulunmaktadır (TMO, 2017). Haşhaş tohumları gıda endüstrisinde kullanılırken, kapsüller ilaç endüstrisi için önemlidir. Haşhaş hasadının ardından tarlada kalan yıllık toplam haşhaş sapı kalıntı miktarı 100.000 tonu geçmesine rağmen haşhaş sapsarı henüz endüstriyel olarak kullanılmamıştır (Arslan ve Şahin, 2016). Haşhaş sapı, bitkinin hasadından sonra tarlada kalan ve atık olarak adlandırılan kısımdır. Haşhaş fabrika atığı, fabrikada haşhaş kapsüllerinden alkaloid özütleme yapıldıktan sonra kalan küspedir. Çalışmamızda bu iki lignoselülozik biyokütlenin değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

Yenilenebilir kaynaklardan çevre dostu süreçlerle üretilen fonksiyonel materyaller, son zamanlarda düşük maliyet ve biyobozunabilirlik gibi özelliklerinden dolayı büyük ilgi görmektedir (Xu ve ark., 2017). Lignoselülozik biyokütlenin, biyoetanol ve biyokaynaklı malzeme hammaddesi olarak kullanımı yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Lignoselülozik biyokütle selüloz, hemiselüloz ve ligninden meydana gelmektedir (Kumar ve ark., 2009). Bu bileşenleri birbirinden ayırmak için bazı ön işlemlere ihtiyaç duyulmaktadır (Chen ve ark., 2017). Ön işlemler biyoproseslerde en pahalı adım olup, toplam üretim maliyetinin yaklaşık %20'sini oluşturmaktadır (Yang ve Wyman, 2007). Dolayısıyla, biyokütlenin ön işlemleri için alternatif ekonomik süreçlerin geliştirilmesi ve optimize edilmesi, endüstriyel uygulamalar için büyük ekonomik öneme sahiptir.

Bu çalışmada kontrollü ani basınç farkı oluşturma (KABFO) yöntemi ile alkali ile ön işlem teknikleri birlikte kullanılarak bir ön işlem süreci geliştirilmiştir. KABFO yöntemi maddelerin kısa sürede yüksek basınçlı buhar ile işlendikten sonra basıncın vakum

basıncına anlık düşürülmesiyle gerçekleştirilen bir gıda işleme yöntemidir (Nouvinaire ve ark., 2008). KABFO işlemi sırasında işlenen maddedeki su fazı çok kısa bir sürede buharlaşarak ürününün yapısal özellikleri değişmekte ve gözenekli bir yapı oluşmaktadır. Böylece materyalin su tutma, kuruma ve özütleme özellikleri gelişmektedir (Haddad ve ark., 2006). KABFO işlemi sırasında gerçekleşen ani basınç düşüşü ile hücre duvarlarının kırılması ve yapıda meydana gelen genleşme sayesinde maddelerin özütleme işlemi sonunda verim artışı elde edilmektedir (Rezzoug ve ark., 1998). Bu nedenle çalışmamızda haşhaş fabrika atığı ve haşhaş sapından hemiselüloz özütlenmesi işlemine KABFO yönteminin etkisi incelenmiştir.

Lignoselülozik biyokütleden elde edilen hemiselüloz, yenilenebilir ve katma değeri yüksek biyo-temelli ürünlerin üretimi için büyük öneme sahiptir. Amacımız haşhaş atıklarını değerlendirmek için en kısa işlem süresinde en az kimyasal kullanımı ile en yüksek hemiselüloz verimine ulaşmaktır. Böylece hem tarlada yakılarak çevreye zarar veren haşhaş atıkları değerlendirilecek, hem ön işlem maliyeti düşürülecek, hem de katma değeri yüksek ürünler üretebilmek için yüksek verimde hemiselüloz özütlenecektir.

Ön işlem maliyetini düşürerek en ılımlı şartlarda (en kısa süre ve en az kimyasal kullanımı) en yüksek hemiselüloz verimine ulaşmak için KABFO süreci ve alkali özütleme şartları optimize edilmiştir. Optimizasyon işlemi Tepki Yüzey Metodolojisi (TYM) ve Box-Behnken deney tasarımı ile üç değişken ve üç seviyede gerçekleştirilmiştir. KABFO sürecinde en önemli bağımsız değişkenler olan nem içeriği, reaktör buhar basıncı ve işlem süresi istatistiksel olarak optimize edilmiştir. KABFO süreci optimize edildikten sonra, yine en ılımlı şartlarda en yüksek hemiselüloz verimine ulaşmak için alkali özütleme şartları optimize edilmiştir.

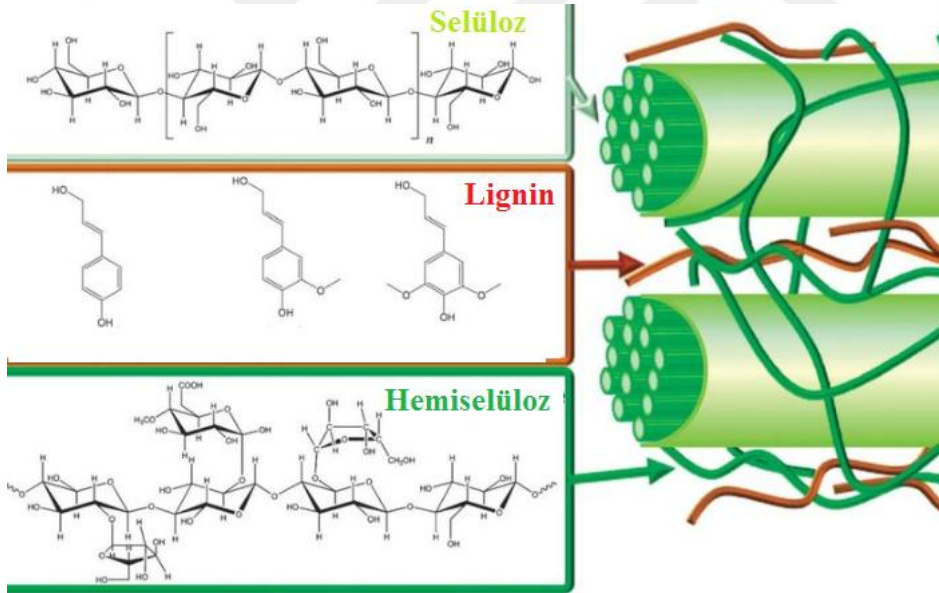
Sonuç olarak çalışmamızın amacı, ekonomik değeri olmayan ve çoğunlukla tarlada yakılarak çevreye zarar veren haşhaş atıklarını değerlendirmek üzere hemiselüloz özütlemektir. Hemiselüloz özütlemek için literatürde varolan ön işlem tekniklerine alternatif olarak yeni bir teknik olan KABFO ve alkali özütleme tekniği kullanılmıştır. KABFO süreci ve alkali özütleme yöntemi işlem parametreleri optimize edilerek daha az kimyasal ve enerji kullanımı ile daha az işlem süresinde en yüksek hemiselüloz verimine ulaşılmıştır.



## 2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1. Lignoselülozik Biyokütle

Biyokütle; tarım, orman, gıda ve enerji atıklarından oluşan yenilenebilir bir kaynaktır (Bamdad ve ark., 2018). Lignoselülozik biyokütle, selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluşan çok heterojen bir yapıya sahiptir (Palonen ve ark., 2004). Polimer yapıdaki karbonhidratlar olan selüloz ve hemiselülozun, hidrojen bağları ve kovalent bağlar ile lignine bağlanması sonucu lignoselülozik yapılar oluşmaktadır (Şekil 2-1) (Yang ve ark., 2007). Bu bileşenlerin biyokütlerdeki miktarı bitki türüne ve genetik ve çevresel faktörlere göre farklılık göstermektedir (Kumar ve ark., 2016). Lignoselülozik biyokütle bol miktarda elde edilebildiğinden dolayı biyoyakıt ve biyomalzemelerin üretimi için çok ilgi çekici substratlar olarak kabul edilmiştir (Cebreiros ve ark., 2017).



Şekil 2-1 Lignoselülozik biyokütlenin yapısı (Alonso ve ark., 2012)

#### 2.1.1. Selüloz

Selüloz, birbirine  $\beta$ -(1,4) glikozidik bağlar ile bağlanmış D-glikoz alt birimlerinden oluşan ve biyokütlerde yüksek miktarda bulunan lineer polimerdir (Naidu ve ark., 2018). Bitki biyokütlesi, doğal halde moleküller arası hidrojen bağları ile bir arada tutulan selüloz molekülü (%40-50) içermektedir. Moleküller ve moleküller arası hidrojen

bağları selülozun sertliğini arttırarak selülozu, çoğu organik çözücüye karşı oldukça dirençli ve yüksek oranda çözünmez hale getirmektedir (Anwar ve ark., 2014).

### **2.1.2. Lignin**

Lignin, bir bitki hücresi duvarındaki polisakkaritleri bir arada tutan tutkal olarak kabul edilir (Sannigrahi ve ark., 2010). Lignin, genellikle biyokütlenin ağırlıkça %10-25'ini oluşturan en karmaşık fraksiyondur. Uzun zincirli, çoğunlukla eter bağlarıyla bağlanan ve fenil-propan birimlerinden oluşan heterojen bir polimerdir (Anwar ve ark., 2014). Daha spesifik olarak, *p*-kumaril alkol, koniferil alkol ve sinapil alkol en sık karşılaşılanlardır (Harmsen ve ark., 2010). Lignin, polisakkaritlerden sonra hücre çeperinde en fazla miktarda bulunan, dallanmış yapıdaki fenolik polimerdir. Lignin doğada oldukça fazla miktarda bulunması ve ekonomik değere sahip bir hammadde olmasından dolayı, yapısı ve biyosentezi üzerine son zamanlarda birçok çalışma gerçekleştirilmektedir (Çöpür ve ark., 2011).

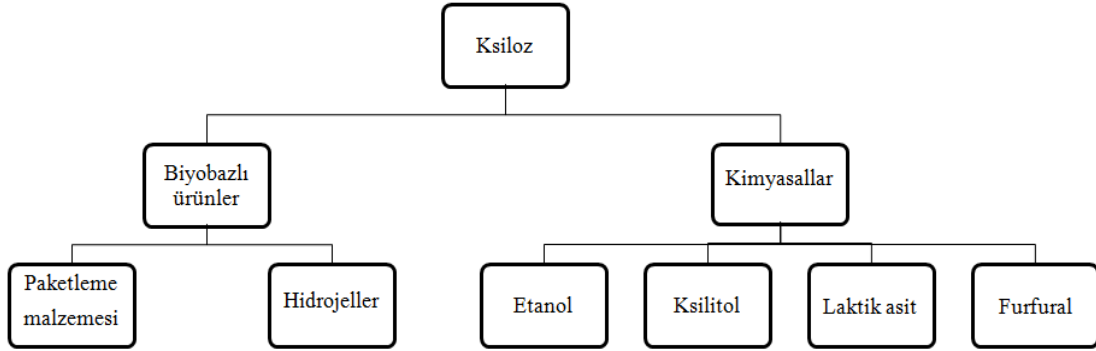
### **2.1.3. Hemiselüloz**

Lignoselülozik biyokütlenin en bol bulunan ikinci bileşeni olan hemiselüloz, kimyasal olarak, beş ve altı karbonlu monosakkarit birimlerinden oluşan bir heterojen polisakkarittir (Wen ve ark., 2011). Hemiselülozu selülozdan ayıran başlıca özellik, hemiselülozun farklı şekerlerden oluşan kısa yan zincirli dallara sahip olmasıdır. Bu monosakkaritler arasında pentozlar (ksiloz, arabinoz), heksozlar (glikoz, mannoz ve galaktoz) ve üronik asitler bulunur. Bu monosakaritler, asit veya alkali koşullarda kolayca hidroliz edilebilen çeşitli eter bağları ve zayıf hidrojen bağları ile birbirine bağlanır (Kumar ve ark., 2009). Otlar ve samanlar arabinoz, galaktoz ve ksiloz içerirken, sert ve yumuşak ağaçlar mannoz bileşeni içerir (Anwar ve ark., 2014). Pentoz ve heksozlar biyoyakıtlara dönüştürülebilen ve yenilenebilir şeker kaynaklarıdır. Çoğu hemiselüloz araştırması, biyokütlenin %8-25'inden oluşan ana şeker olan ksilan üzerine odaklanmıştır (Alonso ve ark., 2012).

## **2.2. Lignoselülozik Biyokütlenin Kullanım Alanları**

Dünyada tarım sektöründen her yıl yaklaşık 5 milyar ton biyokütle kalıntısı açığa çıkmaktadır. Bu tarımsal atıklar değerli bir karbonhidrat kaynağıdır ve bu nedenle

biyobazlı malzemelerin geliştirilebileceği uygun bir hammadde olarak düşünülmektedir. Lignoselülozik biyokütle atıklarından özütlenen hemiselüloz, kimyasalların üretimi, ambalaj malzemeleri ve biyomedikal uygulamalar gibi birçok potansiyel fayda sağlamaktadır (Naudi ve ark., 2018). Hemiselülozun yapı taşı olan ksilozdan elde edilen ürünler Şekil 2-2’de verilmiştir.



**Şekil 2-2** Ksilozdan elde edilen ürünler ve biyo bazlı kimyasallar (Naudi ve ark., 2018)

Lignoselülozik atıklardan elde edilen hemiselülozlar etanol, aseton, bütanol ve ksilitol üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ksilanın endüstriyel ölçekte mevcut kullanımı, ksiloz, ksilitol ve furfurala dönüşümünü içerir. Ksilitol, ksilanın hidrolizi, elde edilen ksilozun kristalleşmesi ve hidrojenasyon ile üretilmektedir (Sun ve ark., 2005). Yapılarında yüksek oranda ksiloz şekeri bulunan lignoselülozik biyokütle, ksilitol üretimi için hammadde görevi görür. Ksilitol, düşük enerji değerine sahip olması nedeniyle gıda endüstrisinde şeker yerine kullanılan bir pentozdur. Ksilitol, yüksek tatlandırıcı özellikleri ve mikrobiyal çoğalma inhibisyon kapasitesi nedeniyle ilaç ve gıda endüstrisinde önemli uygulamalara sahiptir (Irmak ve ark., 2017).

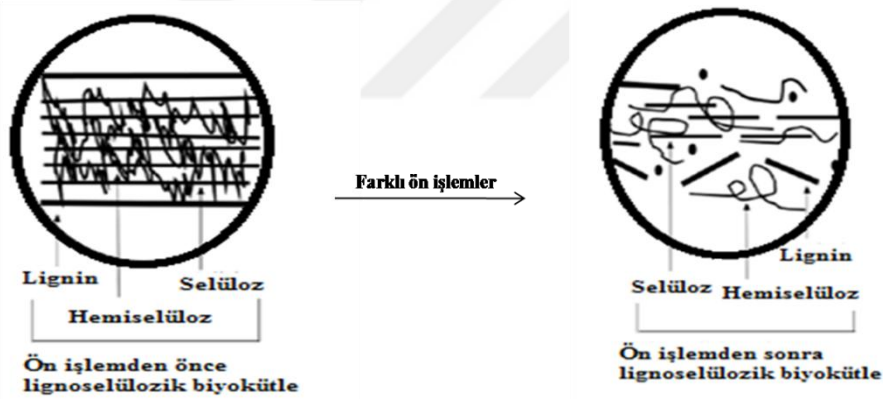
Organik asitler, doğal ürünler veya mikroorganizmaların ana metabolik maddeleridir ve diğer önemli kimyasalların sentezi için son derece faydalı ürünlerdir. Organik asitler, glikoz, ksiloz ve sükroz gibi şekerler veya lignoselülozik biyokütle kullanılarak üretilir. Sitrik asit, asetik asit, süksinik asit, glukonik asit, oksalik asit, laktik asit, malik asit, bütirik asit, fumarik vb. gibi farklı organik asitler, lignoselülozik biyokütlenin substrat olarak kullanıldığı mikrobiyal fermentasyon yoluyla üretilmektedir (Kumar ve ark., 2016).

Lignoselülozik atıkların özütlenmesi sonucu elde edilen selüloz biyoetanol üretimi için önemli bir kaynaktır. Biyoetanol üretimi için kimyasal bileşiminde nişasta, şeker veya

selüloz içeren bitkiler gereklidir. Petrolün gün geçtikçe tükenmesi, petrol fiyatlarındaki artış ve çevreci bir yakıt olması nedeniyle biyoetanolün üretimi önem kazanmaktadır. Ayrıca hemiselüloz biyobozunur bir polimer olduğundan dolayı çevre dostu plastiklerin üretimi için de uygundur (Bahçegül, 2011).

### 2.3. Lignoselülozik Biyokütleye Uygulanan Ön İşlem Yöntemleri

Lignoselülozik yapıda hemiselüloz, selüloz ve lignine bağlı şekilde bulunmakta ve bu bileşenleri birbirinden ayırmak için ön işlemlere ihtiyaç duyulmaktadır (Hansen ve Plackett, 2008). Bu ön işlemler, biyoproseslerde en pahalı adımlardan biridir. Toplam üretim maliyetinin yaklaşık %20'sinin ön işlem kaynaklı olması, biyokütlenin değerli ürünlere dönüşmesinin önünde bir engel teşkil etmektedir (Yang ve Wyman, 2007). Ön işlem yöntemleri, daha fazla araştırma ve geliştirme yoluyla etkinliğin iyileştirilmesi ve maliyetlerin düşürülmesi açısından büyük potansiyele sahiptir (Kumar ve ark., 2009). Ön işlem, lignoselülozun mikro yapısını, makro yapısını ve kimyasal bileşimini değiştirir (Şekil 2-3).



**Şekil 2-3** Ön işlemden önce ve sonra lignoselülozik biyokütlenin yapısı (Hassan ve ark., 2018)

Ön işlem ile selülozu çevreleyen lignin ve hemiselüloz bağları kırılır ve selülozun kullanılabilirliğini arttırmak için selülozun kristal yapısı değiştirilir. (Chen ve ark., 2017). Ön işlem; biyokütlenin kullanılabilirliğini arttırmalı, karbonhidratın bozulmasını veya kaybını önlemeli, sonraki hidroliz ve fermantasyon işlemlerini engelleyen yan ürünlerin oluşumunu önlemeli ve maliyet açısından etkili olmalıdır (Harmsen ve ark., 2010). Günümüzde yaygın olarak kullanılan ön işlem yöntemleri geniş ölçüde fiziksel, kimyasal, fiziko-kimyasal ve biyolojik ön işleme yöntemlerine ayrılabilir (Ren ve ark.,

2015). Kullanılmakta olan bazı ön işlem yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları Çizelge 2-1’de verilmiştir.

**Çizelge 2-1** Bazı ön işlem yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları

<b>Ön İşlem Yöntemi</b>	<b>Avantajları</b>	<b>Dezavantajları</b>	<b>Kaynak</b>
<b>Mekanik Parçalama</b>	Kolay kullanım Selüloz kristalliliğinde azalma Yüzey alanı artışı Polimerizasyon derecesinde azalma	Yüksek enerji tüketimi Ligninin yapıdan uzaklaşmaması	Zabed ve ark., 2016
<b>AFEX</b>	Selüloz kristalliliğinde azalma Hemiselülozu ve lignini yapıdan ayırma Düşük inhibitör oluşumu	Yumuşak odun bazlı biyokütle için düşük verim Çevresel kaygılar	Zabed ve ark., 2016
<b>CO<sub>2</sub> Patlaması</b>	Düşük inhibitör oluşumu Erişilebilir yüzey alanını artırma	Lignin ve hemiselülozun işlemde etkilenmemesi	Bhowmick ve ark., 2018
<b>Biyolojik</b>	Düşük enerji kullanımı Düşük toksik bileşik ve atık madde oluşumu Düşük fermantasyon inhibitörü oluşumu	Uzun süren işlem süresi	Bhutto ve ark., 2017
<b>Buhar Patlatması</b>	Düşük maliyetle hemiselülozların bozulması ve ligninin dönüşümü	Ligninin yapıdan tamamen uzaklaşmaması Ksilan fraksiyonunun bir kısmının yıkımı Mikroorganizmaları inhibe eden bileşik oluşumu	Bhowmick ve ark., 2018
<b>Asit ile Hidroliz</b>	Yüksek glukoz verimi Hemiselüloz hidrolizi	Yüksek asit maliyeti İnhibitör oluşumu Korozyona sebep olduğu için dayanıklı ekipman maliyeti	Brodeur ve ark., 2011
<b>Alkali ile Hidroliz</b>	Düşük inhibitör oluşumu Lignini etkili şekilde yapıdan uzaklaştırma	Yüksek alkali maliyeti Ligninin yapısının değişmesi	Brodeur ve ark., 2011

### 2.3.1. Fiziksel Ön İşlemler

Fiziksel ön işlem, öğütme veya öğütme yoluyla biyokütle büyüklüğünün ve kristalliliğin parçalanmasını içerir. Fiziksel ön işlemler için enerji gereksinimleri son partikül boyutuna ve lignoselülozik malzemenin kristalliliğindeki azalmaya bağlıdır (Brodeur ve ark., 2011).

*Mekanik Parçalama:* Selüloz kristalinitesini azaltmak için, lignoselülozik materyallerin ufalanması veya öğütme ile parçalanması işlemleri uygulanabilir. Materyallerin boyutu, genellikle parçalama sonrası 10-30 mm ve öğütme işleminden sonra 0,2-2 mm'dir (Kumar ve ark., 2009). Mekanik ön işlem genellikle bir sonraki işleme aşamasından önce yapılır ve istenen parçacık boyutu bu sonraki adımlara bağlıdır. Sermaye maliyetleri, işletme maliyetleri, ölçeklenebilirlik ve ekipmanın amortismanı gibi mekanik ön işleme faktörleri çok önemlidir (Harmsen ve ark., 2010).

### 2.3.2. Fizikokimyasal Ön İşlemler

Fizikokimyasal ön işlemler hem kimyasal hem de fiziksel süreçleri birleştiren ön işlem yöntemleridir ve en çok kullanılanları aşağıdaki gibidir (Menon ve Rao, 2012).

*Piroliz:* Piroliz yöntemi biyokütlenin havasız ortamda yüksek sıcaklıklara ısıtılmasıyla sıvı, katı ve gaz fraksiyonlarına dönüştürülmesi işlemidir. Bu işlem, lignoselülozik biyokütleyi biyoyakıtlara veya kimyasallara daha hızlı dönüştürebilir (Hassan ve ark., 2018). Piroliz işlemi sırasında selüloz, 300°C'nin üzerine ısıtıldığında hızlı bir şekilde ayrışabilir ve gaz halindeki ürünler salınır ancak bu işlem düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilirse selülozun ayrışma hızı yavaşlar. Katalizör olarak çinko eklenirse, reaksiyon düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilir ve uygun miktarda oksijen ilave edilirse hidroliz reaksiyonu hızı artar. Piroliz işleminden sonra ortaya çıkan atık maddeler asit ile hidroliz edilirse, selülozun %80-85'i glukoza dönüştürülebilmektedir (Chen ve ark., 2017).

*Buhar patlaması:* Bu işlem sırasında, buhar biyokütle malzemesine nüfuz eder ve kimyasal bir otohroliz reaksiyonunu başlatır. Bazen, işlemin verimliliğini arttırmak için sülfürik asit gibi kimyasallar eklenebilir (Arni, 2018). Dezavantajları ise lignin-karbonhidrat yapısının kısmen yıkımı, yüksek sıcaklık (200°C) ve basınç (3 MPa'ya

kadar) kullandığı için yüksek enerji tüketmesi, ayrıca etanol prosesinde kullanılan mikroorganizmalara olumsuz etki eden ürünlerin oluşabilmesidir (Adıgüzel, 2013; Smichi ve ark., 2015).

Buhar patlaması işlemi sırasında mikrobiyal büyümeyi, enzimatik hidrolizi ve fermantasyonu engelleyebilecek inhibitör maddeler oluşabileceğinden dolayı ön işlem uygulanmış numune su ile yıkanarak istenmeyen bileşiklerin yapıdan uzaklaşması sağlanır. Yıkama sırasında suda çözünebilen hemiselülozların da uzaklaşması bu işlemin dezavantajıdır (Adıgüzel, 2013).

*Amonyak Lif Patlaması (Ammonia Fiber Explosion, AFEX):* Amonyak lif patlaması, lignoselülozik yapıda fizikokimyasal değişiklik yaratır. AFEX, lignoselülozik materyalin yüksek sıcaklık ve basınçta sıvı amonyağa maruz bırakılıp ardından basıncın hızlıca azaltıldığı fizikokimyasal ön işlemlerin bir türüdür. AFEX yüksek basınçta çalışan buhar patlatma yöntemine benzer, ancak 90°C civarındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilir (Agbor ve ark., 2011).

Yüksek basınçlı işlem kullanımı ekipman maliyetini yükseltir. Reaktörün çalışması ve amonyak geri kazanımında basınç dalgalanmaları olduğundan, prosesin büyütülmesi için teknik zorluklarla karşılaşabilir (Kim ve ark., 2016). Bu yöntem yüksek lignin içeren lignoselülozlu biyokütle ön işleminde daha düşük etkiye sahiptir (Agbor ve ark., 2011).

*CO<sub>2</sub> Patlaması (CO<sub>2</sub> Explosion):* CO<sub>2</sub> patlaması ön işlemi bazı açılardan, buhar patlaması ve AFEX ön işlemine benzemektedir. Bu yöntem buhar patlama ön işleminden daha düşük sıcaklık gerektirirken, AFEX'den daha maliyetlidir. Bununla birlikte yöntemin uygulanabilmesi için diğer patlayıcı yöntemlere benzer şekilde, yüksek basınç gereklidir (Shirkavand ve ark., 2016).

CO<sub>2</sub> patlaması, lignoselülozlu biyokütlenin sindirilebilirliğini artırmak için basınç altında süperkritik CO<sub>2</sub> kullanımını içerir. Bu işlem yüksek basınçta (6,9-27,6 MPa) gerçekleşir. CO<sub>2</sub>, yüksek basınçta biyokütleyle nüfuz eder ve suda çözüldükten sonra, CO<sub>2</sub>'nin hemiselülozun hidrolizinde yardımcı olan karbonik asiti oluşturur. Basınçlı gazın salınması, erişilebilir yüzey alanını artırarak biyokütlenin doğal yapısının bozulmasına neden olur (Agbor ve ark., 2011).

Düşük karbondioksit maliyeti, düşük sıcaklık gereksinimi, yüksek kapasite ve toksin oluşmaması avantaj sağlarken, yüksek basınç koşullarını tolere edebilen yüksek reaktör maliyeti yöntemin büyük ölçekte uygulanmasında büyük bir engeldir (Kumar ve Sharma, 2017).

Sıvı sıcak su: Bu yöntem herhangi bir katalizör veya kimyasal madde eklenmesini gerektirmeyen hidrotermal ön işlemlerden biridir. Sıcaklık 170 ila 230°C aralığında ve basınç (5 MPa) olarak kullanılır (Maurya ve ark., 2015). Yüksek basınç altında su, biyokütleye nüfuz eder, selülozu nemlendirir ve hemiselülozların çoğunu ve ligninin küçük bir kısmını yapıdan uzaklaştırır. İşlem sırasında pH değerinin nötr degerde olması, fermentasyon inhibitörlerinin oluşumunu en aza indirir (Jönsson ve Martin, 2016).

Mikrodalga: Bu yöntem ışınlama, kolay kullanım, düşük enerji ihtiyacı, kısa sürede yüksek ısıtma kapasitesi, minimum inhibitör üretimi gibi çeşitli nedenlerden dolayı lignoselülozik hammadde ön işlemlerinde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Daha etkili bir parçalama için alkali reaktiflerin eklenmesi tercih edilir (Kumar ve Sharma, 2017). Mikrodalga ön işlemleri lignin ve hemiselülozların ayrışmasını tetikleyerek lignoselülozik malzemelerin enzimatik ulaşılabilirliğini artırmaktadır (Maurya ve ark., 2015).

### **2.3.3. Biyolojik Ön İşlemler**

Biyolojik ön işlemlerde, lignoselülozik biyokütlede lignin ve hemiselülozları depolimerize etmek için kahverengi, beyaz ve yumuşak çürükçül mantarlar benzeri mikroorganizmalar kullanılır. Kahverengi çürükçül esas olarak selüloza etki ederken, beyaz ve yumuşak çürükçül hem selüloza hem de lignine etki eder (Bhutto ve ark., 2017). Lignoselülozik biyokütle doğada genellikle bakteri ve funguslar tarafından parçalanır. Lignoselülozik biyokütleyi bileşenlerine ayırmak için çoğunlukla selülaz, ksilanaz, peroksidaz ve lakkaz enzimleri kullanılırken,  $\beta$ -ksilosidaz,  $\alpha$ -L-arabinofuranosidaz,  $\alpha$ -D-glukuronosidaz, asetil ksilan esteraz ve hidrokisisinnamil asit esteraz gibi diğer enzimler de kullanılabilir (Adıgüzel, 2013). Biyokütlenin doğası ve bileşiminin yanı sıra, kullanılan mikroorganizma türü, inkübasyon sıcaklığı, pH, inkübasyon süresi, inokulum konsantrasyonu, nem içeriği ve havalandırma oranı gibi



diğer proses parametreleri biyolojik ön işlemin performansını etkilemektedir (Bhutto ve ark., 2017).

#### 2.3.4. Kimyasal Ön İşlemler

Kimyasal ön işlem, yaygın olarak kullanılan çeşitli ön işlem kategorileri arasında en çok incelenen tekniktir. Kimyasal hidroliz, selüloz ve hemiselüloz polimerlerini lignoselülozik biyokütleden geri kazanmak için kullanılan önemli bir ön işlem yöntemidir (Anwar ve ark., 2014).

Organosolvent: Organosolvent ön işlemini lignoselülozik maddenin 30-60 dakika boyunca 160-200°C'de metanol, etanol, aseton, etilen glikol veya bunların su ile karışımının kullanımını içeren bir özütleme yöntemidir (Jørgensen ve ark., 2007; Chen ve ark., 2017). Bu yöntemde hemiselülozların çoğunluğu yapıdan uzaklaştırılır ve yüksek kalitede lignin izole edilebilir (Jørgensen ve ark., 2007). Lignin ve hemiselüloz bağlarını kırmak için inorganik asit katalizörleri (HCl veya H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) içeren organik veya sulu bir organik çözücü karışımı kullanılır (Sun ve Cheng, 2002). Bu işlemin en önemli avantajı kullanılan çözücülerin reaktörden boşaltılması, buharlaştırılması, yoğunlaştırılması ve geri kazanılmasıdır (Taherzadeh ve Karimi, 2008).

Asit ile hidroliz: Lignoselüloziklerin asit ön işlemlerinde asit, yapısal karbonhidratları hidroliz eder ve lignini ayrıştırır. Sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), hidroklorik asit (HCl) ve nitrik asit (HNO<sub>3</sub>) en yaygın kullanılan reaktiflerdir (Shirkavand ve ark., 2016). Bu kimyasal ön işlem genellikle, biyokütleyle konsantre veya seyreltilmiş asitlerin (genellikle %0,2-2,5 arasında) eklenmesinin ardından 130°C ile 210°C arasındaki sıcaklıklarda sürekli karıştırılmasından oluşur. Ön işlem şartlarına bağlı olarak, hidroliz işlemi birkaç dakika ya da birkaç saat kadar sürebilir (Brodeur ve ark., 2011).

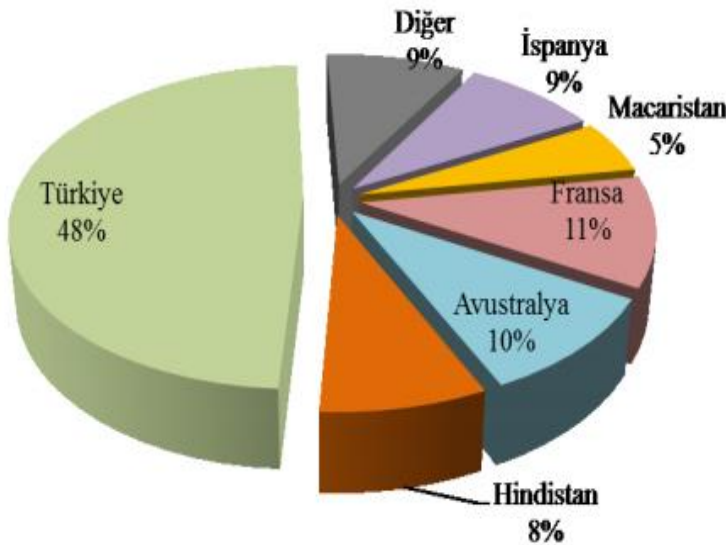
Alkali ile hidroliz: Alkali hidroliz işlemi, selüloz, hemiselüloz, lignin ve diğer bileşenlerle çapraz bağlanan moleküller arası ester bağlarını kırar ve ligninin büyük bir kısmını uzaklaştırmak için etkili bir yöntemdir (Arni, 2018). Bu yöntemin selülozun kimyasal olarak iyice bozulmasına neden olduğu bilinmektedir. Alkali hidroliz işleminde, hemiselülozlar ve diğer bileşenler arasındaki çapraz bağların bozulmasına neden olan sabunlaşma reaksiyonları meydana gelir ve böylece biyokütlenin gözenekliliği artar. Alkali ön işlem, düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilir ve karmaşık

reaktörler gerektirmez (Mood ve ark., 2013). Bu çalışmada potasyum hidroksit (KOH) ile alkali özütleme ön işlem tekniği kullanılmıştır.

#### 2.4. Haşhaşın Türkiye ve Dünyadaki Önemi

Haşhaş (*Papaver somniferum Linnaeus*), 60-200 cm boyunda, Ranunculales'in Papaveraceae familyasından yıllık otsu bir bitkidir (Arslan ve Şahin, 2016). Haşhaşın Hititlerden beri Anadolu'da tarımı yapılmaktadır ve Osmanlı İmparatorluğu döneminde ana gelir kaynaklarından biri olarak görülmüştür (Gümüşçü ve ark., 2008). Haşhaş günümüzde birçok amaç için kullanılmaktadır. Bitkinin kapsül kısımları alkaloid elde etmek için, tohumu ise yağ elde etmek için kullanılmaktadır (Gümüşçü ve Gümüşçü, 2015).

Dünyada haşhaş üretimi, Birleşmiş Milletler Teşkilatı denetiminde izne bağlı olarak Türkiye, Hindistan, Avustralya, Fransa, İspanya ve Macaristan'da yapılmaktadır. Birleşmiş Milletler Örgütü tarafından belirlenen geleneksel haşhaş üreticilerinden Türkiye, %48'lik payla haşhaş üretiminde dünyada ilk sırada yer almaktadır (Şekil 2-4) (Keskin ve ark., 2015; TMO, 2017).



Şekil 2-4 Yasal haşhaş ekim alanları (TMO, 2017)

Yasal olarak Türkiye'de şu an sadece 13 ilde haşhaş üretimi izne bağlı olarak yapılmaktadır (Yıldırım ve ark., 2015). Bu iller Şekil 2-5'te verilmiştir. En yüksek haşhaş üretimi yapılan illerin başında Afyon, Konya, Isparta, Kütahya ve Burdur gelmektedir (TMO, 2017).



**Şekil 2-5** Türkiye’de haşhaş ekimine izin verilen iller (TMO, 2017)

Haşhaş bitkisinin hasat edilmesi sonrasında bitkinin yaklaşık %50’lik bir bölümünü sap kısmı oluşturmaktadır (Cengiz ve ark., 2010). Hasattan sonra tarlada kalan haşhaş sapsarı genellikle yakılarak bertaraf edilmektedir. Haşhaş hasadının ardından kalan toplam haşhaş sapı miktarı yıllık 100.000 tonu geçmesine rağmen haşhaş sapsarı henüz endüstriyel olarak kullanılmamıştır (Arslan ve Şahin, 2016). Haşhaş sapsarı, hem yakılarak çevreye zarar vermemesi için hem de bol miktarda bulunduğu ve ucuz bir lignoselülozik hammadde kaynağı olduğundan dolayı fraksiyonlarına ayrılarak, bu biyokütleyle değer kazandırılabilir.

Bu çalışmada haşhaşın hem tarımsal üretimi hem de endüstriyel işlenmesinden elde edilen atıklar değerlendirilmiştir. Tarlada kalan haşhaş sapsarı ve morfini ekstrakte edilen haşhaş kapsülü fabrika atığından hemiselüloz özütlenmesi için ön işlem süreci geliştirilerek optimize edilmiştir.

Cengiz ve ark. (2010) yaptıkları bir çalışmada haşhaş atıklarından alkali hemiselüloz özütleme işlemine hidrojen peroksitin katkısını incelemiştirler. Farklı konsantrasyonlarda alkali ve hidrojen peroksit (0,5-3 M NaOH ve %0,5-3 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ile hemiselüloz özütlenmiştir. Haşhaş sapsından hemiselüloz özütlemek için %0,5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanıldığında %12,3 hemiselüloz elde edilirken, %2 ve %3 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> uygulandığında hemiselüloz miktarında sırasıyla %0,8 ve %0,71 verim sağlamıştır. Hemiselülozların haşhaş atıklarından özütlenmesi için düşük konsantrasyonda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> katkısının, etkili olduğu görülmüştür.

Uzunlu ve ark. (2014) haşhaş saplarından glukoz eldesi için seyreltik alkali (NaOH) özütleme tekniğini çalışmışlardır. Haşhaş sapının en yüksek glukoz verimi için seyreltilmiş alkali ön işlem koşulları TYM kullanılarak optimize edilmiştir. NaOH konsantrasyonu %1-3,5 (a/h), ön işlem sıcaklığı 50-100°C ve ön işlem süresi 10-110 dakikadır. En yüksek lignin uzaklaştırması (%43,43) 90 dakika boyunca 90°C ve %3,50 NaOH ön işleme koşullarında elde edilmiştir. Enzimatik hidrolizden sonra en yüksek glukoz verimi için optimum ön işlem koşullarının, %2,40 NaOH, 70 dk ve 80°C olduğu bulunmuştur. Bu koşullar altında, deneysel glukoz ve ksiloz verimleri, 499,35 mg glukoz/g glukan ve 498,66 mg ksiloz/g ksilan olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlar haşhaş sapının yüksek şeker içeriğinden dolayı etanol üretimi için önemli bir kaynak olduğunu göstermiştir.

Hoşgün ve Bozan (2014), Uzunlu ve ark.'nın (2014) çalışmış olduğu haşhaş saplarından glukoz eldesi için seyreltik alkali (%3 a/h NaOH) özütleme tekniğine ek olarak asit özütleme (%1 h/h H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) tekniğini çalışmışlardır. Haşhaş saplarının seyreltilmiş alkali (NaOH) ve asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ön işlemleri 120°C'de 30 dakika süreyle gerçekleştirilmiştir. Toplam şeker geri kazanımı, artan NaOH konsantrasyonu ile artarken, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonu, toplam şeker verimini etkilememiştir. Asit hidrolizine kıyasla, alkali ön işlemin, enzimatik biyobozunurluğu arttırdığı görülmüştür.

Hopa ve ark. (2016) Afyon Alkaloid Fabrikası'nın ana atık ürünü olan haşhaş kapsülünün pirolizi yoluyla biyoyakıt üretiminin uygulanabilirliğini araştırmışlardır. Piroliz, azot atmosferi altında 400-550°C aralığında gerçekleştirilmiştir. Biyo-yağın kimyasal bileşenleri, Fourier dönüşümü kızılötesi spektrometresi (FTIR) ve gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS) ile tanımlanmıştır. Haşhaş kapsül hamurundan elde edilen biyoyakıt, petrol fraksiyonlarına yakın kalorifik bir değere sahip olduğundan, gelecek vaat eden bir alternatif enerji kaynağı olarak düşünülmektedir.

Literatürde haşhaş atıklarının değerlendirilmesi üzerine çok az sayıda çalışma olup, bu tez çalışmasına benzer çalışma bulunmamaktadır. Cengiz ve ark. (2010) haşhaş atıklarından alkali hemiselüloz özütleme işlemine hidrojen peroksitin etkisini incelemişlerdir ancak çalışmamızda haşhaş fabrika atığı ve haşhaş sapı kullanılmış olup, uygulanan yöntem de tamamen farklıdır. Uygulanan yöntem, KABFO yöntemi ve

özütleme işlemi için kullanılan alkali tekniktir. Ayrıca literatürden farklı olarak KABFO ve alkali özütleme süreci işlem parametreleri istatistiksel yöntemle optimize edilmiştir.

## 2.5. Kontrollü Ani Basınç Farkı Oluşturulması (KABFO) Yöntemi

### 2.5.1. KABFO Sistemi

Orijinal adı Détente Instantanée Contrôlée (DIC) olan bu yöntem, ilk olarak 1988 yılında La Rochelle Üniversitesi'nde (Fransa) bulunan LMTAI (Laboratoire Maitrise Des Technologies Agro-Industrielles) araştırma grubu tarafından çalışılmış ve 1993 yılında patenti alınmış bir üretim tekniğidir (French patent no. 9309726, Allaf ve ark., 1993). KABFO işlemi, biyolojik maddelerin kısa sürede ve yüksek basınçlı buharla işlendikten sonra basıncın vakum basıncına anlık düşürülmesiyle gerçekleştirilen bir yöntemdir (Nouviaire ve ark., 2008). KABFO işlemi sırasında işlenen maddedeki su fazının çok kısa bir sürede buharlaşması sonucunda ürününün yapısal özellikleri değişir ve gözenekli bir yapı oluşur. Ayrıca anlık basınç farkından dolayı işlenen materyalde duyuşsal ve tekstürel (dokusal) özelliklerin yanı sıra kimyasal ve mikrobiyolojik kriterler açısından da avantajlı sonuçların oluşmasını sağlar. KABFO sürecinde önceden ıslatılmış numuneye kısa sürede (~10-600 saniye), yüksek sıcaklık ve basınçta (2-8 bar) buhar verilerek işlem sonunda numunenin bulunduğu ortam basıncı çok kısa bir sürede (anlık, ~0.1 saniye) vakum basıncına (~50-100 mbar) kadar düşürülür. Böylece, işlenen numunenin yapısal özellikleri (su tutma kapasitesi, kuruma ve özütleme gibi özellikleri) gelişir (Haddad ve ark., 2006). İşlem birkaç saniye içinde tamamlanır ve bu işlem sırasında numune sıcaklığı çok hızlı bir şekilde düşer. Böylece üründe yüksek ısının meydana getirebileceği kalite kayıpları azalmaktadır (Haddad ve ark., 2001). Laboratuvar ölçekli bir KABFO sistemi Şekil 2-6'da gösterilmiş ve bu sistemin bölümlerine ait detaylar aşağıda verilmiştir (Evcı ve Yağcı, 2013; Smichi ve ark., 2015).

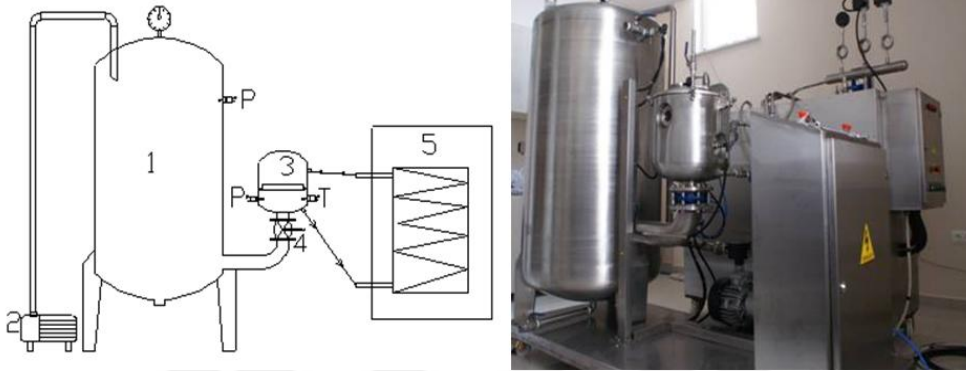
**Vakum tankı:** Reaktörde anlık bir basınç farkı oluşturabilmek için bir vakum tankı bulunmaktadır.

**Vakum pompası:** Vakum tankında vakum basıncını oluşturmak için bulunmaktadır.

**Paslanmaz çelik reaktör:** Reaktör numunenin yüksek sıcaklık ve basınç altında işlendiği bölümdür.

**Oransal vana:** Reaktör ve vakum deposu arasındaki bağlantıyı sağlayan ve işlem bittiğinde çok hızlı bir şekilde ( $\sim 0,2$  sn) açılabilen vana'dır.

**Buhar jeneratörü:** Reaktör ile bağlantısı bulunan ve reaktöre basınçlı buhar sağlayan bölümdür.



**Şekil 2-6** Laboratuvar ölçekli KABFO cihazının bölümleri: 1-vakum tankı, 2-vakum pompası, 3-reaktör, 4-anlık açılabilen oransal vana, 5-buhar jeneratörü, P: basınç sensörü, T: sıcaklık sensörü

### 2.5.2. KABFO ile İlgili Önceki Çalışmalar

Rochova ve ark. (2008) KABFO işlemi ile süperkritik CO<sub>2</sub> özütleme yönteminin soya fasülyesi üzerine etkisini incelemişlerdir. KABFO işlemi, 1 dakika boyunca 3 bar basınçta ve daha sonra 2 dakika boyunca 7 bar basınçta gerçekleştirilmiştir. Soya fasülyesinin iç yapısı, numunenin kısa bir süre doymuş buharla ısıtılması ve daha sonra buharın hızlı bir şekilde boşaltılması sonucu anlık kontrollü basınç düşme işlemi nedeniyle genleşmiştir. Basınç düşüşünün neden olduğu genleşme, soya fasülyesinden yağ özütleme oranını önemli ölçüde arttırmıştır.

KABFO yönteminin ön işlem olarak kullanılması, işlenen maddelerden çeşitli bileşenlerin özütlenmesi için birçok avantaj sağlamaktadır (Kristiawan ve ark., 2008; Amor ve Allaf, 2009). Amor ve Allaf (2009) tarafından yapılan bir araştırmada bamya çiçeğine (*Hibiscus sabdariffa*) KABFO işlemi uygulanmasının antosiyanin özütleme verimine etkisi incelenmiştir. Çalışmada elde edilen veriler, KABFO ön işleminin bamya çiçeğinde bulunan antosiyaninleri özütleme verimi üzerinde büyük bir etkisi olduğunu göstermiştir. Uygun bir deneysel tasarım sayesinde, KABFO çalışma

parametreleri optimize edilerek (0,18 MPa buhar işleme basıncı ve 18 saniye ısı işlem süresi) toplam antosiyanin verimlerinde %135'e varan bir artış olduğu belirtilmiştir.

Allaf ve ark. (2013) biberiye yapraklarından antioksidan bileşikleri özütlemek ve bu işlem sırasında ortaya çıkan kokuyu gidermek için KABFO yöntemini kullanmışlardır. Antioksidanların doğal bir üründen ekstraksiyonu sırasında uçucu bileşikler de ekstrakte edilmekte ve sonuçta nihai ekstrakt kalitesi düşmektedir. Bu nedenle, bir deodorizasyon adımı gerekmektedir. Çalışmada KABFO yöntemi ile deodorizasyon işlemi ve hidrodamıtma deodorizasyon işlemi karşılaştırılmıştır. KABFO'da 3 dakika (buhar basıncı 6 barda sabit tutulmuş), hidrodamıtma ile 4 saat işlem görmüş biberiye yapraklarından uçucu yağların özütleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Deodorizasyon işlemi yapılmış yapraklardan antioksidan özütlemesi yapılmıştır. KABFO ile işlenmemiş biberiye yapraklarından 6,74 mg/g rozmarinik asit (adaçayı, biberiye gibi otlarda bulunan polifenol) özütlenirken, KABFO ile işlenmiş biberiye yapraklarından 12,76 mg/g rozmarinik asit özütlenmiştir. Sonuç olarak KABFO işleminin biberiye antioksidanlarının çözücü ekstraksiyonunu iyileştiren etkili bir deodorizasyon yöntemi olduğunu ortaya konmuştur.

Messaoudi ve ark. (2015) okaliptus bitkisi atığı ve halep çamı kozalağından biyoetanol üretimi için KABFO yönteminin ön işlem olarak kullanımını araştırmışlardır. İşlem parametreleri TYM ile optimize edilerek, KABFO yöntemi ile işlenen örnekler ticari selüloz ile enzimatik hidrolize tabi tutulmuştur. KABFO ön işleminin, polisakkaritlerin enzimatik hidroliz için erişilebilirliğini arttırmak için hücre duvarlarının parçalanmasını sağladığı düşünülmektedir. KABFO işlemi uygulanmış biyokütlenin enzimatik sakarifikasyon verimi, 4 saatlik hidroliz sonrasında okaliptüs bitkisi ve halep çamı kozalağında sırasıyla %50 ve %40 iken, seyreltik asit ön işlemi ile 48 saat sonra sırasıyla %50 ve %60 şeker verimine ulaşılmıştır. Okaliptus bitkisi ve halep çamı kozalağı için en uygun koşullarda elde edilen şeker verimleri sırasıyla %87 ve %74 iken, etanol verimleri sırasıyla 37,5 ve 33,3 g etanol/100 g olarak belirtilmiştir. Bu sonuçlara göre, uygulanan KABFO sürecinin biyoetanol üretimi için lignoselülozlu biyokütle ön işleminde etkili yeni bir teknoloji olarak kullanılabilceği sonucuna varılmıştır.

Smichi ve ark. (2015) lignoselülozik biyokütle içeriği yüksek olan *Ratema raetam* bitkisinin biyoetanol üretimi için sakarifikasyonu amacıyla KABFO yöntemi ile ön işlemini incelemiştir. TYM ile işlem parametrelerini optimize ederek, şeker üretimini maksimize etmek ve bozunma verilerini en aza indirmek için KABFO yöntemi ile birlikte seyreltik asit ile hidroliz yöntemi kullanılmıştır. İşlenmiş *Ratema raetam* bitkisinin enzimatik sakarifikasyonundan sonra elde edilen en yüksek glikoz verimi 18 mg/g kuru biyokütle olarak tespit edilmiştir. KABFO ön işlemi sırasında asetik asit ve 5-hidroksimetilfurfural (HMF) ürün oluşumu tespit edilmemiştir. Elde edilen sonuçlar, KABFO yöntemi kullanarak *Ratema raetam* bitkisi ile üretilen monomerik şeker verimlerinin attığını göstermektedir.

Ranjbar ve ark. (2016) fenolik bileşiklerin nar kabuğundan özütleme verimini arttırmak için ön işlem olarak KABFO yöntemini kullanmışlardır. KABFO işlem parametrelerini optimize etmek için TYM kullanılmıştır. Optimum KABFO şartları 3 bar, 60 s olarak bulunmuştur. KABFO uygulandıktan sonra, toplam fenolik madde içeriği ve inhibisyon yüzdesi olarak antioksidan aktivite sırasıyla %38,77 mg GA/g'dan 46,02 mg GA/g'a ve %62,10'dan %74,12'ye yükseltilmiştir. Değerli bileşiklerin ekstraksiyon verimlerinin artırılması için bu yöntemin uygun olduğu tespit edilmiştir.

Çalışmamızda literatürden farklı olarak daha önce çalışılmamış olan haşhaş fabrika atığı ve haşhaş sapı ve yeni bir teknik olan KABFO yöntemi kullanılmıştır. Hem hammadde hem de kullanılan yöntem ile ilgili literatürde sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Literatürde KABFO yönteminin alkali özütleme tekniği ile birlikte kullanılarak haşhaş atıklarından hemiselüloz eldesi üzerine bir çalışma bulunmamaktadır.

## **2.6. Tepki Yüzey Metodolojisi (TYM)**

Tepki yüzey metodolojisi (TYM), birkaç bağımsız değişkenin bir arada çalışılmasından kaynaklanan problemlerin modellenmesi ve analizi için kullanılan matematiksel ve istatistiksel tekniklerin optimizasyonu için kullanılan bir yöntemdir (Barwal ve Chaudhary, 2016). Bu yöntem Box ve Wilson tarafından 1951 yılında bulunmuştur. Box ve Wilson'dan (1951) bu yana, hem birinci hem de ikinci dereceden modeller için tepki yüzey tasarımları alanında önemli ilerlemeler kaydedilmiştir (Myers ve ark., 2004).



TYM genel olarak optimizasyon çalışmaları için ve özellikle gıda işlemede yaygın olarak uygulanan istatistiksel bir yöntemdir. Genellikle, bir yanıt (tepki) yüzeyini ilgili bir özel bölge üzerinde haritalamak ve çalışma koşullarını seçmek için TYM kullanılır (Majdi ve ark., 2019). TYM'nin kullanıldığı denemelerde işlem sırası; bağımsız değişkenlerin seçimi, deneme deseninin çıkarılması, model denkleminin çıkarılması, model denkleminin uygunluğunun test edilmesi ve denemenin grafiksel gösterimi şeklindedir (Değirmencioglu ve Yazgi, 2006).

## 2.7. Çalışmanın Amacı

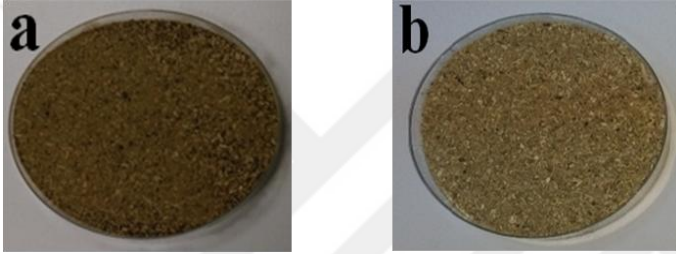
Dünyada üretilen tarımsal atık miktarının sistematik bir takibi yoktur ve bilinen miktarlar, hasat edilen mahsulün verimine dayanılarak tahmin edilmektedir. Tarımsal atıkların yakılması ise gereksiz CO<sub>2</sub> üreterek çevreye zarar vermektedir. Tarımsal atıklar değerli bir lignoselülozik kaynaktır ve biyo-bazlı malzemelerin üretilebileceği bir hammadde olarak düşünülmektedir (Naidu ve ark., 2018). Bu atıklardan, katma değerli biyolojik ve kimyasal ürünler elde edebilmek için ön işlemler gerekmektedir. Ön işlemler, biyoproseslerde en pahalı adımlardan birisi olup, ön işlemler için alternatif ekonomik süreçlerin geliştirilmesi ve optimize edilmesi, endüstriyel uygulamalar için büyük ekonomik öneme sahiptir. Lignoselülozik biyokütle ön işlemler ile ana fraksiyonlarına ayrıldığında, farklı ürünlerin elde edilmesi mümkündür (Kumar ve ark., 2016).

Bu çalışmanın temel amacı, haşhaş atıklarını değerlendirerek katma değeri yüksek ürünlere dönüştürülebilmesi için yeni bir işleme tekniği sürecinin geliştirilmesi ve optimize edilmesidir. Bu teknik KABFO ve alkali özütleme tekniğini kapsamaktadır. Haşhaş atıklarının değerlendirilmesi üzerine literatürde hemiselüloza odaklanan bir çalışma bulunmamaktadır. Ayrıca kullandığımız KABFO tekniği de literatürde sınırlı sayıda çalışmada kullanılmış olup, alkali özütleme tekniği ile birleştirilerek hemiselüloz özütleme üzerine bir çalışma mevcut değildir. Bu çalışmada KABFO süreci işlem parametreleri (buhar basıncı, işlem süresi ve nem içeriği) ve alkali özütleme şartları (KOH miktarı, özütleme süresi ve çöktürücü miktarı) optimizasyonu çalışılmıştır. Sonuç olarak hem literatürde sınırlı sayıda çalışılmış olan haşhaş fabrika atığı ve haşhaş sapı kullanılmış, hem de KABFO süreci alkali özütleme tekniği birlikte kullanılarak yeni bir teknik geliştirilerek optimize edilmiştir.

### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3.1. Materyal

Bu çalışmada kullanılan haşhaş fabrika atığı ve haşhaş sapı (Şekil 3-1), Toprak Mahsülleri Ofisi Genel Müdürlüğü Afyon Alkaloidler Fabrikası (Bolvadin, Afyon) aracılığıyla temin edilmiştir. Haşhaş fabrika atığı, fabrikada haşhaş kapsüllerinden alkaloid özütleme yapıldıktan sonra kalan kısımdır. Haşhaş sapı ise haşhaş bitkisinin hasadı yapıldıktan sonra tarlada atık olarak kalan kısımdır. Her iki lignoselülozik kaynak çekiçli değirmende öğütülmüş ve 2 mm'lik elekten geçirilerek kullanılmıştır.



Şekil 3-1 Lignoselülozik kaynaklar, a) haşhaş fabrika atığı, b) haşhaş sapı

#### 3.2. Hammadde Analizleri

Kullanılan lignoselülozik kaynaklar, temel bileşenler (protein, yağ, kül, nem ve ham lif miktarları) açısından analiz edilmiştir (AOAC, 1998).

##### 3.2.1. Nem Tayini

Numunelerin nem miktarı hızlı nem ölçer cihazı (Ohaus Mb45, İsviçre) ile 105°C'de, 3 paralel analiz yapılarak tespit edilmiştir.

##### 3.2.2. Kül Tayini

Kül tayini için sabit tartıma getirilmiş krozelere yaklaşık 3-4 g numune tartılmış ve kül fırınında (Nüve MF 110, Türkiye) 700°C'de 2 saatlik yakma işlemi uygulanmıştır. Numunelerdeki kül miktarları (%) Eşitlik 1 kullanılarak belirlenmiştir.

$$\text{Kül miktarı (\%)} = \frac{(m_3 - m_1)}{m_2} \times 100 \quad (1)$$

$m_1$  = Sabit tartıma getirilen krozenin kütlesi (g)

$m_2$  = Tartılan örnek kütlesi (g)

$m_3$  = Yakmadan sonraki kroze+ kül kütlesi (g)

### 3.2.3. Yağ Tayini

Yağ tayini için sabit tartıma getirilmiş cam beherler içerisine 8-10 g numune eklenmiştir. Numune üzerine çözücü olarak hekzan ilave edilmiş ve Soksalet Cihazı (Gerhardt SE-416, Almanya) ile işlem gerçekleştirilmiştir. İşlem sonunda, hekzan yardımı ile çözülmüş yağdan hekzanı tamamen uzaklaştırmak için etüvde 105 °C'de kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra tartım yapılarak yağ miktarı (%) Eşitlik 2'deki gibi hesaplanmıştır.

$$\text{Yağ miktarı (\%)} = \frac{(m_3 - m_1)}{m_2} \times 100 \quad (2)$$

$m_1$  = Sabit tartıma getirilen krozenin kütlesi (g)

$m_2$  = Tartılan örnek kütlesi (g)

$m_3$  = Kurutmadan sonraki cam beher+yağ kütlesi (g)

### 3.2.4. Protein Tayini

Protein tayini, Protein Tayin Cihazı (Velp Scientifica Nitrogen Analyzer Dumas NDA 701, İtalya) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cihazın çalışma prensibi, yakma sonrası gaz fazına geçen azotun ölçülmesine dayanmaktadır. Protein miktarı, bulunan azot miktarı ile protein çevirme faktörünün çarpılması ile elde edilmiştir. Yaklaşık 0,1 g örnek tartılmış ve analiz sonucunda azot miktarı (%) bulunmuştur. Protein düzeltme faktörü olarak 6,25 kullanılmıştır (Eklund ve Ågren, 1975; Srinivas ve Rao, 1981).

### 3.2.5. Ham Lif Tayini

Ham lif miktarı tayini Selüloz Tayin Cihazı (ANKOM 2000I, USA) ile yapılmıştır. Örneğin koyulacağı boş filtre torba tartılmış ve içerisine yaklaşık 1 g numune eklenmiştir. İşlem sırasında asit olarak  $H_2SO_4$ , baz olarak NaOH çözeltileri kullanılmıştır. Önce NaOH ile 40 dakika yıkama yapılmış, 10 dakika durulama işleminden sonra  $H_2SO_4$  ile 40 dakika daha yıkama yapılmıştır. İşlem sonrasında kartuşlar aseton içerisinde bekletilmiş ve etüvde 105°C'de 2 saat kurutulmuştur. Kül

fırınında 700°C’de 4 saatlik yakma işlemi uygulanarak kül miktarı hesaplandıktan sonra Eşitlik 3’e göre ham lif miktarı (%) hesaplanmıştır.

$$\text{Ham lif miktarı (\%)} = \frac{m_3 - (m_2 \times c_1)}{m_2} \times 100 \quad (3)$$

$m_1$ : Örneğin koyulduğu boş filtre kağıdı kütlesi (g)

$m_2$ : Tartılan örnek kütlesi (g)

$m_3$ : Kül miktarı (%)

$c_1$ : Kütle doğrulanan boş torba faktörüdür (işlemden geçen boş torbanın yanmasıyla kalan kütle/boş torbanın ilk kütlesine oranıdır)

### 3.3. Kontrollü Ani Basınç Farkı Oluşturma (KABFO) Süreci Optimizasyonu Çalışmaları

Kontrollü ani basınç farkı oluşturma (KABFO) sürecinde kullanılan cihaz, 2011-2013 yılları arasında Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümünde yürütülen TÜBİTAK projesi (TOVAG-1100784) kapsamında tasarımı ve imalatı yapılmış laboratuvar ölçekli bir cihazdır (Şekil 3-2). Cihazdaki tüm değişkenlerin kontrolü, PLC programı ile manüel veya otomatik olarak yapılabilmektedir.



Şekil 3-2 Laboratuvar ölçekli KABFO cihazı

Çalışmada kullanılan haşhaş fabrika atığı ve haşhaş sapından en yüksek hemiselüloz verimini elde etmek için KABFO süreci istatistiksel olarak optimize edilmiştir. KABFO süreci optimize edildikten sonra alkali özütleme yöntemi parametrelerinin optimizasyonu yapılmıştır.

### 3.3.1. Haşhaş Fabrika Atığı İçin KABFO Süreci Optimizasyonu

KABFO sürecinde en önemli bağımsız değişkenler nem içeriği, reaktör buhar basıncı ve işlem süresidir. Bu değişkenlerin en yüksek hemiselüloz verimi elde edilecek koşul için optimizasyonu TYM ve Box Behnken deney tasarımı ile gerçekleştirilmiştir. Bağımsız değişkenlerin çalışma aralıkları, (-1, 0, +1) Çizelge 3-1’de sunulmaktadır. Alt sınır (-1) buhar basıncı 2 bar olarak çalışılmış olup, üst sınır (+1) buhar basıncı (5 bar), sistemin ulaşabildiği en yüksek basınç değeridir. İşlem süresi alt sınır (-1), 60 s ve üst sınır (+1) 540 s olarak çalışılmıştır. Alt sınır (-1) nem değeri (%9), numunenin oda koşullarında başlangıç nemi olup, üst sınır nem değeri (%75), numunenin ulaşabildiği en yüksek nem değeridir. Deney tasarımı 15 deney setinden oluşmakta olup her biri 3 tekrarlı olmak üzere toplamda 45 deney gerçekleştirilmiştir. Uygulanan KABFO işlemi sonunda numunelerden standart koşullarda (Bölüm 3.6) hemiselüloz özütlenmiş ve deney tasarımının çıktısı olan hemiselüloz verimi (%), a/a) tespit edilmiştir. Elde edilen veriler Minitab 17 (ABD) programı ile analiz edilmiştir.

**Çizelge 3-1** Haşhaş fabrika atığı KABFO süreci Box-Behnken deney tasarımı bağımsız değişkenleri ve seviyeleri

Bağımsız değişken kodu	Bağımsız değişken adı	Seviye		
		-1	0	+1
$X_1$	Buhar basıncı (bar)	2	3,5	5
$X_2$	İşlem süresi (saniye)	60	300	540
$X_3$	Nem miktarı (%)	9	42	75

### 3.3.2. Haşhaş Sapı İçin KABFO Süreci Optimizasyonu

Haşhaş üretiminden geriye kalan ve atık olan sap kısımlarından da hemiselüloz eldesinin optimizasyonu çalışmıştır. Bu amaçla nem içeriği, reaktör buhar basıncı ve işlem süresinin optimizasyonu, TYM ve Box Behnken deney tasarımı ile gerçekleştirilmiştir. Bağımsız değişkenlerin çalışma aralıkları Çizelge 3-2’de sunulmuştur. Buhar basıncı (bar) ve işlem süresi (saniye) çalışma aralıkları haşhaş fabrika atığında çalışılan değerler ile aynıdır. İki numunenin nem değerleri farklı olduğundan dolayı, çalışma aralıkları da farklıdır. Alt sınır (-1) nem değeri (%7), numunenin oda koşullarında başlangıç nemi olup, üst sınır nem değeri (%85),

numunenin ulaşabildiği en yüksek nemdir. Hemiselüloz özütlenmesi ve verimi (% a/a) haşhaş fabrika atığında için kullanılan yöntemle hesaplanmıştır.

**Çizelge 3-2** Haşhaş sapı KABFO süreci Box-Behnken deney tasarımı bağımsız değişkenleri ve seviyeleri

Bağımsız değişken kodu	Bağımsız değişken adı	Seviye		
		-1	0	+1
$X_1$	Buhar basıncı (bar)	2	3,5	5
$X_2$	İşlem süresi (saniye)	60	300	540
$X_3$	Nem miktarı (%)	7	46	85

### 3.4. Örneklerin Nemlendirilmesi

Haşhaş fabrika atığı ve haşhaş sapı öğütüldükten sonra oda koşullarında nem değerleri sırasıyla %9 ve %7 olarak ölçülmüştür. Yapılan ön denemeler sonucunda haşhaş fabrika atığının ulaşabileceği en yüksek nem değeri %75, haşhaş sapının ise %85 olarak bulunmuştur. Nem parametresi için çalışma aralığı en alt ve en üst nem değerlerine göre belirlenmiştir. Haşhaş fabrika atığı için çalışılan nem değerleri (-1, 0 ve +1 noktaları) %9, %42 ve %75, haşhaş sapı için ise %7, %46 ve %85 olarak belirlenmiştir. Belirlenen bu nem değerlerine ulaşmak için Eşitlik 4'te verilen formül kullanılarak 10 g numuneyi nemlendirmek için eklenecek su miktarı hesaplanmıştır. Gerekli su miktarı kilitli poşet içerisindeki numuneye püskürtülerek oda sıcaklığında bir gece bekletilmiştir. Nem değerini doğrulamak için hızlı nemölçer cihazında 105°C'de nem ölçülmüş ve hedeflenen nem değeri elde edildikten sonra ileri çalışmalara geçilmiştir.

$$V_{su} = \frac{m_n \times (R_2 - R_1)}{R_1} \quad (4)$$

$V_{su}$ : İlave edilecek su hacmi (mL)

$m_n$ : Nemlendirilecek numune kütlesi (g)

$R_1$ : Başlangıç nemi (%)

$R_2$ : Ulaşılmak istenen son nem (%)

### 3.5. KABFO İşleminin Uygulanması

Her bir deneme öncesinde istenilen nem değerine getirilen numune, numune kabına koyulduktan sonra reaktöre yerleştirilmiştir. Vakum tankı manüel olarak çalıştırılmış ve sistemde 100 mbar'lık vakum oluşturulmuştur. Sisteme belirlenen sürelerde ve

seviyelerde doymuş buhar verilmiştir. İşlem süresi tamamlandığında vakum tankı ile reaktör arasında bulunan oransal vana anlık bir şekilde (0,2 saniye) açılarak süreç sonlandırılmıştır. KABFO süreci ile işlenen örneklerden standart koşullarda hemiselüloz özütlenmiştir.

### 3.6. Hemiselüloz Özütlenmesi

Hemiselüloz özütlenmesi için Zilliox ve Debeire (1997) tarafından raporlanmış olan alkali özütleme yöntemi kısmen değiştirilerek kullanılmıştır. KABFO işleminin hemiselüloz özütleme verimine etkisini görebilmek için KABFO işlemi uygulanmamış (öğütüldükten sonra hiçbir işlem görmemiş) numuneden alkali özütleme yöntemi ile elde edilen hemiselüloz ile farklı koşullarda KABFO sürecinde işlenen numunelerden elde edilen hemiselüloz verimleri karşılaştırılmıştır.

KABFO işlemi uygulanmamış 5 g katı numune 125 mL saf su içerisinde oda sıcaklığında 15 dakika karıştırılmış ve süre sonunda süzülerek sulu kısım uzaklaştırılmıştır. KABFO uygulanan numuneler reaktörden ıslak çıktığı için bu numunelere yıkama işlemi yapılmamıştır. Daha sonra numune üzerine 42,5 mL %24'lük (a/h, 4,28 M) KOH çözeltisi eklenmiş ve manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma işleminden sonra süspansiyon filtre bezi ile süzülüş ve elde edilen sıvı kısım 5000 g'de 5 dakika santrifüjlenerek katı partiküller uzaklaştırılmıştır. Bazik karaktere sahip bu sıvıdan hemiselüloz fraksiyonunun çöktürülerek ayrılması için 125 mL etanol-asetik asit (10:1, h/h) eklenerek süspansiyon santrifüj edilmiştir. Çöken kısım hemiselüloz fraksiyonu olup, oda koşulunda sabit tartıma getirilmiştir. Elde edilen hemiselüloz kütlesi, başlangıç katı numune kütlesine oranlanarak katı fraksiyonun hemiselüloz verimi (%) Eşitlik 5'te ifade edildiği şekilde hesaplanmıştır.

$$\text{Hemiselüloz verimi (\%)} = \frac{\text{Özütlenen hemiselüloz kütlesi (g)}}{\text{Başlangıç katı numune kütlesi (g)}} \quad (5)$$

### 3.7. Alkali Özütleme Şartlarının Optimizasyonu

Lignoselülozik biyokütlerde hemiselüloz, selüloz ve lignine bağlı şekilde bulunduğu için bileşenleri birbirinden ayırmak için ön işlemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Ayırma işlemi için seçilecek ön işlem yöntemi, hem düşük maliyetli olmalı, hem de diğer ön işlem

yöntemlerine göre daha az kimyasal kullanımı gerektiren çevreci bir yöntem olmalıdır. Çalışmada kullanılan her iki hammadde için de KABFO süreci optimize edildikten sonra, alkali özütleme şartlarının optimizasyonu yapılmıştır. Bu optimizasyonun amacı, en ılımlı koşullarda yani en düşük alkali konsantrasyonunda en az miktarda çöktürücü (etanol:asetik asit) kullanarak en kısa sürede en yüksek hemiselüloz verimine ulaşmaktır. Bu sayede hem maliyet düşürülecek hem de daha az kimyasal kullanımı/daha az atık hedefine yaklaşılabilecektir. Bu aşamada, optimum KABFO şartlarında, en önemli alkali özütleme parametreleri olan alkali (KOH) konsantrasyonu, özütleme süresi ve çöktürücü miktarı optimize edilmiştir. Her iki hammadde için de aynı özütleme koşulları çalışılmış olup, çalışılan aralıklar Çizelge 3-3'te verilmiştir. 15 deney seti 3 tekrarlı olarak çalışılmış ve en yüksek hemiselüloz verimi için süreç optimize edilmiştir.

**Çizelge 3-3** Alkali özütleme şartlarının optimizasyonu için çalışma aralıkları

Bağımsız değişken kodu	Bağımsız değişken adı	Seviye		
		-1	0	+1
$X_1$	Alkali konsantrasyonu (%)	5	15	25
$X_2$	Süre (saat)	1	4	7
$X_3$	Çöktürücü miktarı* (mL)	25	75	125

\*Çöktürücü miktarı 5 g numune için verilmiştir.

### 3.8. İstatistiksel Analiz ve Optimizasyon

Model verileri kullanılarak en yüksek hemiselüloz verimi sağlayan koşulun tespiti için Minitab 17 programı (ABD) ile optimizasyon çalışması yapılmıştır. Deneysel verilerin TYM ile analizi için Eşitlik 6'da sunulan tam kuadratik model kullanılmıştır.

$$Y = b_0 + \sum b_i X_i + \sum b_{ii} X_i^2 + \sum b_{ij} X_i X_j \quad (6)$$

Y: tepki (hemiselüloz verimi, %);  $b_0$ : kesişim noktası;  $b_i$ : lineer katsayılar;  $b_{ii}$ : kuadratik katsayılar;  $b_{ij}$ : etkileşim katsayıları; X: bağımsız değişkenlerin kodlanmış seviyesi.

### 3.9. Sonuçların Doğrulanması

Kullanılan modelin ve bu modelden elde edilen sonuçların deneysel olarak doğrulanması (verifikasyonu) için optimum koşullarda hemiselüloz özütleme



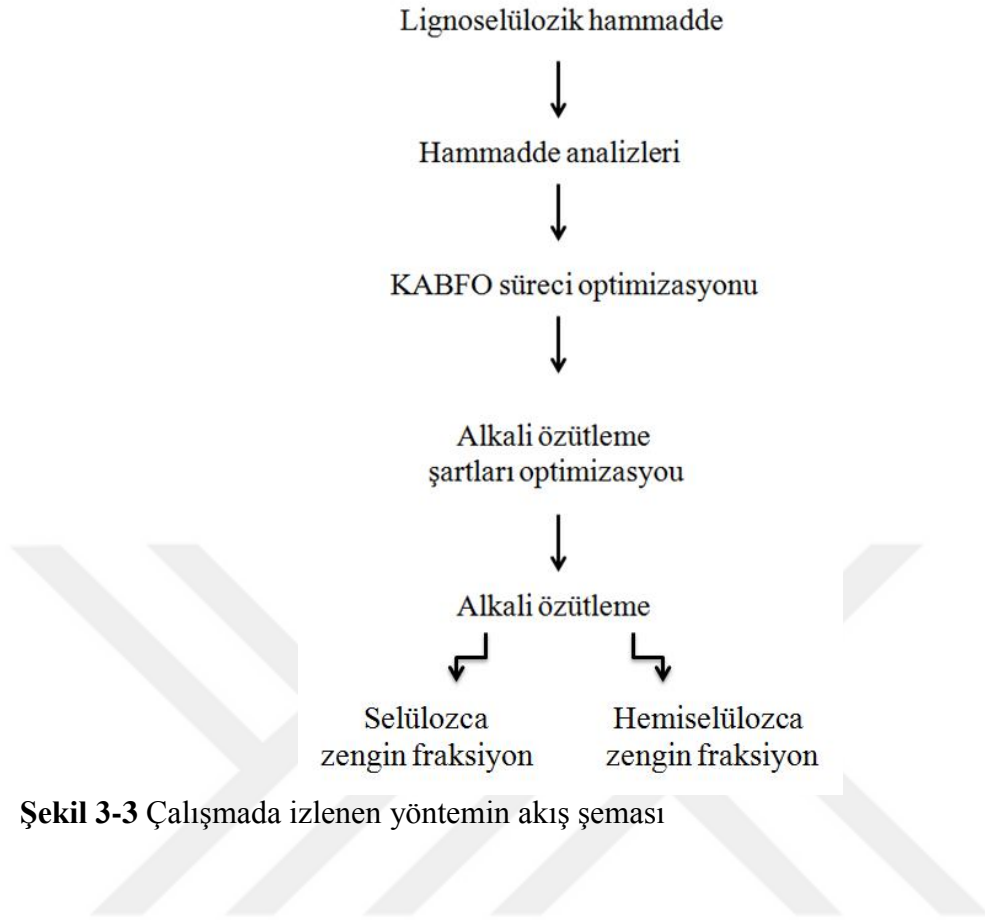
denemeleri 2 tekrarlı olarak yapılmış ve modelden elde edilen teorik sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

### **3.10. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)**

Haşhaş fabrika atığı ve haşhaş sapına uygulanan KABFO ve alkali ön işlem tekniklerinin biyokütlede neden olduğu morfolojik değişimler, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi (BİLTEM) bünyesinde bulunan Hitachi SU 5000 FE-SEM model cihaz ile tespit edilmiştir. Numuneler iletken olmadığı için analiz öncesi altın ile kaplanmış ve 3-15 kV voltaj altında 500-1500x büyütme ile analiz edilmiştir.

### **3.11. Süreç Akışı**

Çalışmada izlenen yöntemin akış şeması Şekil 3-3'te verilmiştir. Çalışmada kullanılan haşhaş fabrika atığı ve haşhaş sapının öğütme işleminde sonra hammadde analizleri yapılmıştır. Daha sonra çalışmanın ilk aşaması olan KABFO süreci şartları, en yüksek hemiselüloz verimine ulaşmak için optimize edilmiştir. Çalışmanın ikinci aşaması alkali özütleme süreci şartları optimizasyonudur. Burada amaç en düşük maliyet ve en az kimyasal kullanımı ile en az sürede en yüksek hemiselüloz verimine ulaşmaktır. Bu nedenle, KABFO sürecinin optimum şartlarında işlenen örnek, alkali özütleme süreci optimizasyonunda kullanılmıştır. Tüm bu süreçlerin çıktısı olarak çalışmanın hedef ürünü olan hemiselülozca zengin fraksiyon ve yan ürün olarak selülozca zengin fraksiyon elde edilmiştir.



Şekil 3-3 Çalışmada izlenen yöntemin akış şeması

## 4. BULGULAR

### 4.1. Hammadde Temel Bileşen Analizi Sonuçları

Lignoselülozik biyokütlenin bileşimi (nem, kül, yağ, protein ve ham lif) çevre, iklim şartları, hasat zamanına göre farklılık göstermekte olup bu çalışmada kullanılan haşhaş fabrika atığı ve haşhaş sapı için sonuçlar Çizelge 4-1’de sunulmuştur. Sonuçlar kütlece yüzde (%) olarak verilmiştir.

**Çizelge 4-1** Haşhaş temel bileşen analizleri

Bileşen	Haşhaş fabrika atığı	Haşhaş sapı
Nem (%)	8,64±0,00	6,97±0,00
Kül (%)	3,29±0,01	3,19±0,03
Yağ (%)	0,81±0,03	0,29±0,00
Protein (%)	5,38±0,48	4,94±0,59
Ham lif (%)	39,65±0,92	61,0±1,98
Diğer karbonhidratlar (%)*	42,23	23,61

\*Diğer karbonhidratlar, toplam kuru maddeden diğer bileşenlerin (nem, kül, yağ, protein ve ham lif) çıkarılmasıyla hesaplanmıştır.

Dinçtürk ve Cengiz (2007) yapmış oldukları çalışmada haşhaş sapında kül oranını %3,23, nem oranını ise %3,45 olarak bulmuşlardır. Cengiz ve ark. (2010) tarafından yapılan bir çalışmada haşhaş atıklarının kül miktarı %3,23 olarak bulunmuştur. Uzunlu ve ark. (2014) haşhaş saplarını kullanarak yapmış oldukları çalışmada kül miktarını %9,01 olarak bulduklarını bildirmişlerdir. Uzunlu ve ark. (2014) tarafından çalışmada haşhaş sapının nem miktarı %5, kül miktarı ise %9 olarak bulunmuştur. Arslan ve Şahin (2016) haşhaş sapının nem değerini %3,23 olarak belirtmişlerdir.

Literatürdeki sonuçlarla karşılaştırıldığında, çalışmamızda bulunan değerlerden kül miktarının Dinçtürk ve Cengiz’in (2007) bulduğu sonuç ile benzerlik gösterdiği görülmektedir. Yağ değerleri literatüre oranla düşük, nem miktarı değerleri ise daha yüksek çıkmış olup hammadde özellikleri hasat zamanı, iklim şartlarına, göre farklılık göstermektedir. Bitkinin sap kısmı tek yıllık odunsu bir yapıda olduğundan dolayı lignoselülozik açıdan zengin olduğu düşünülmektedir. Buna bağlı olarak ham lif miktarı, haşhaş sapında fabrika atığından daha yüksek bulunmuştur.

## 4.2. Haşhaş Fabrika Atığından Hemiselüloz Elde Etmek için Optimizasyon Çalışmaları

### 4.2.1. Haşhaş Fabrika Atığı için KABFO Sürecinin Optimizasyonu

Haşhaş fabrika atığından en yüksek verimle hemiselüloz özütlenmesi için KABFO süreci optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Süreç, TYM ve Box-Behnken deney tasarımı ile modellenmiştir. Tasarım 15 deney setinden oluşmakta olup, her biri 3 tekrarlı olmak üzere toplamda 45 deney gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda parçacık büyüklüğü 2 mm olarak sabit tutulmuştur. Bağımsız değişkenler buhar basıncı, işlem süresi ve nem içeriğidir. Bağımlı değişken (tepki) ise hemiselüloz verimidir (% , a/a). Deney tasarımı ve elde edilen hemiselüloz verimi (% , a/a) sonuçları Çizelge 4-2’de sunulmuştur.

**Çizelge 4-2** Haşhaş fabrika atığı için deney tasarımı ve hemiselüloz verimi sonuçları

Set numarası	Bağımsız Değişkenler						Hemiselüloz verimi (Tepki) (% , a/a)
	Buhar basıncı (bar)		İşlem süresi (saniye)		Nem (%)		
	$X_1$		$X_2$		$X_3$		
	Kod	Değer	Kod	Değer	Kod	Değer	
1	0	3,5	+1	540	+1	75	14,74
2	0	3,5	-1	60	-1	9	14,20
3	-1	2	+1	540	0	42	14,86
4	0	3,5	0	300	0	42	14,08
5	+1	5	0	300	+1	75	17,41
6	+1	5	0	300	-1	9	24,82
7	0	3,5	0	300	0	42	13,63
8	-1	2	-1	60	0	42	13,46
9	+1	5	+1	540	0	42	22,17
10	+1	5	-1	60	0	42	16,82
11	0	3,5	+1	540	-1	9	20,03
12	-1	2	0	300	-1	9	14,90
13	-1	2	0	300	+1	75	14,52
14	0	3,5	0	300	0	42	13,69
15	0	3,5	-1	60	+1	75	15,91

Sonuçlar %13,63 ile %24,82 aralığında değişmekte olup, en yüksek hemiselüloz verimine 6. deney setinde (5 bar buhar basıncı, 300 s işlem süresi ve %9 nem koşulunda) ulaşılmıştır. Sonuçlar Minitab 17 (ABD) programında, tam kuadratik (full-quadratic) model ile analiz edilmiş ve istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. İkinci derece polinom modeli ile yapılan regresyon analizi sonuçları Çizelge 4-3'te verilmiştir. Katsayıların önemini ve değişkenler arasındaki etkileşimi belirlemek için T ve  $p$  değerleri kullanılmıştır. Genel olarak düşük  $p$  değeri ( $<0,05$ ) ve yüksek T değerinde katsayının önemi de yüksektir. Çizelgede görüldüğü gibi tüm lineer terimler düşük  $p$  değerine sahiptir ( $p<0,05$ ). Bu durum lineer terimlerin model üzerinde istatistiksel açıdan önemli bir etkisi olduğunu göstermektedir. Kuadratik etkileşimlerden Buhar basıncı\*Buhar basıncı, Nem\*Nem, Buhar basıncı\*Nem ve İşlem süresi\*Nem terimleri düşük  $p$  değerleri ile model denkleminde önemli etkiye sahiptir.  $p$  değeri  $>0,05$  olan İşlem süresi\*İşlem süresi ve Buhar basıncı\*İşlem süresi terimleri ise önemsiz olarak bulunmuştur.

**Çizelge 4-3** Haşhaş fabrika atığı hemiselüloz özütleme verimi modeli için tahmin edilen regresyon katsayıları

Kodlar	Terimler	Etki	Katsayı	SE katsayı	T	$p$
	Sabit		18,59	0,479	28,99	0,000
$X_1$	Buhar basıncı	6,083	-4,72	0,295	10,31	0,000
$X_2$	İşlem süresi	3,065	-1,33	0,295	5,20	0,003
$X_3$	Nem	-3,465	0,01	0,317	-5,47	0,003
$X_1 * X_1$	Buhar basıncı*Buhar basıncı	4,720	1,05	0,433	5,46	0,003
$X_2 * X_2$	İşlem süresi*İşlem süresi	1,335	1,16	0,433	1,54	0,183
$X_3 * X_3$	Nem*Nem	3,943	1,61	0,487	4,05	0,010
$X_1 * X_2$	Buhar basıncı*İşlem süresi	1,975	2,74	0,416	2,38	0,063
$X_1 * X_3$	Buhar basıncı*Nem	-3,728	-0,04	0,441	-4,23	0,008
$X_2 * X_3$	İşlem süresi*Nem	-3,712	-2,21	0,441	-4,21	0,008

Modelin ve regresyon katsayısının önemi varyans analizi (ANOVA) ile test edilmiştir. Yapılan Anova testi sonucunda F değeri ve  $p$  Çizelge 4-4'te görülmektedir. Analiz sonucunda model için çok düşük  $p$  değeri ( $p < 0,05$ ) ve yüksek F değeri (25,76) tespit edilmiştir. Model uygunsuzluğu (*lack of fit*) değerinin  $p$  değeri, beklendiği gibi  $p > 0,05$  olması (0,051) nedeniyle bu değer önemsiz bulunmuştur.

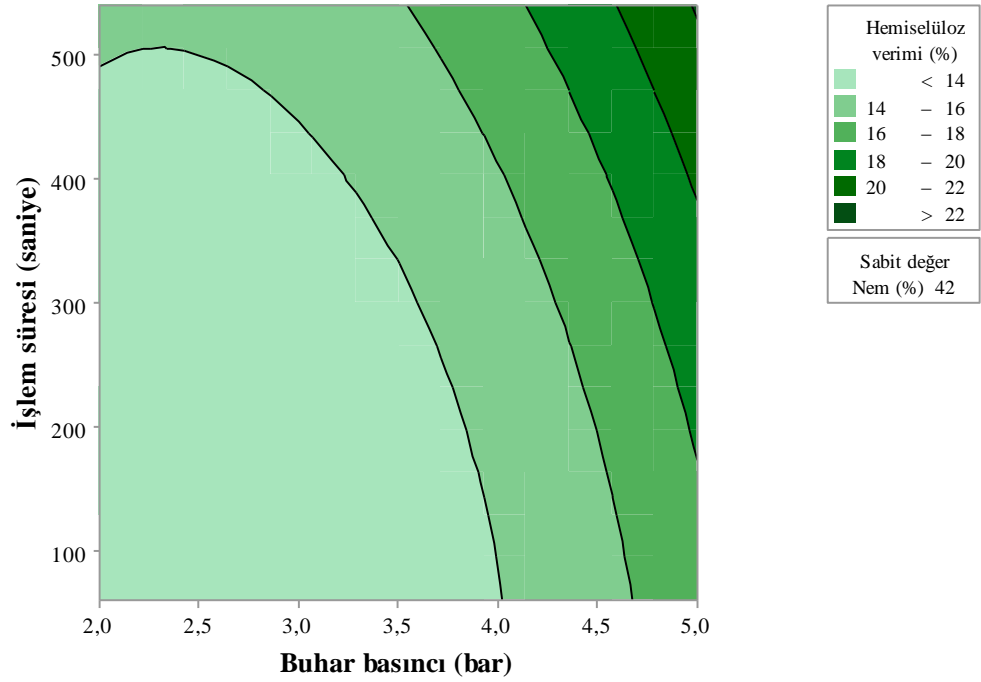
**Çizelge 4-4** Haşhaş fabrika atığı varyans analizi (ANOVA) çizelgesi

	Serbestlik derecesi	Adj SS	Adj MS	F	$p$
Model	9	160,106	17,7895	25,76	0,001
<i>Lineer</i>	3	112,806	37,6020	54,44	0,000
Buhar basıncı (bar)	1	73,467	73,4668	106,37	0,000
İşlem süresi (saniye)	1	18,647	18,6468	27,00	0,003
Nem (%)	1	20,692	20,6924	29,96	0,003
<i>Kuadratik</i>	3	30,253	10,0842	14,60	0,007
Buhar basıncı (bar)*Buhar basıncı (bar)	1	20,565	20,5647	29,77	0,003
İşlem süresi (saniye)*İşlem süresi (saniye)	1	1,645	1,6451	2,38	0,183
Nem (%)*Nem (%)	1	11,340	11,340	16,42	0,010
<i>Etkileşim</i>	3	28,506	9,5020	13,76	0,008
Buhar basıncı (bar)*İşlem süresi (saniye)	1	3,901	3,9006	5,65	0,063
Buhar basıncı (bar)*Nem (%)	1	12,355	12,3552	17,89	0,008
İşlem süresi (saniye)*Nem (%)	1	12,250	12,250	17,74	0,008
Hata	5	3,453	0,6907		
Model uygunsuzluğu	3	3,334	1,1113	18,62	0,051
Saf hata	2	0,119	0,0597		
Toplam	14	163,559			

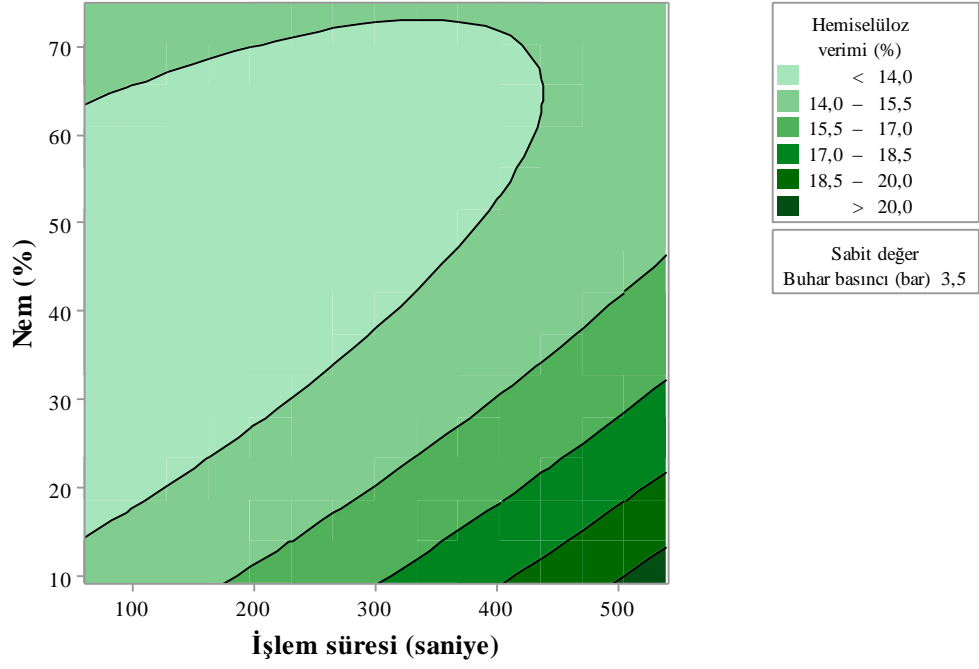
$$R^2 = \%97,89 \quad R^2(\text{adjusted}) = \%94,09 \quad R^2(\text{predicted}) = \%67,22$$

Kullanılan modelin uygunluğunu tespit etmek için regresyon katsayısı ( $R^2$ ), düzeltilmiş regresyon katsayısı ( $R^2$ -adjusted) ve tahmin edilen regresyon katsayısı ( $R^2$ -predicted) değerleri hesaplanmıştır. Regresyon katsayısı %97,89, düzeltilmiş regresyon katsayısı değeri %94,09 tahmin edilen regresyon katsayısı değeri %67,22 olarak bulunmuştur. Bu durum tepkideki (hemiselüloz verimi) toplam değişkenliğin %97,89 oranında kullanılan model eşitliği ifade edilebileceğini göstermektedir.

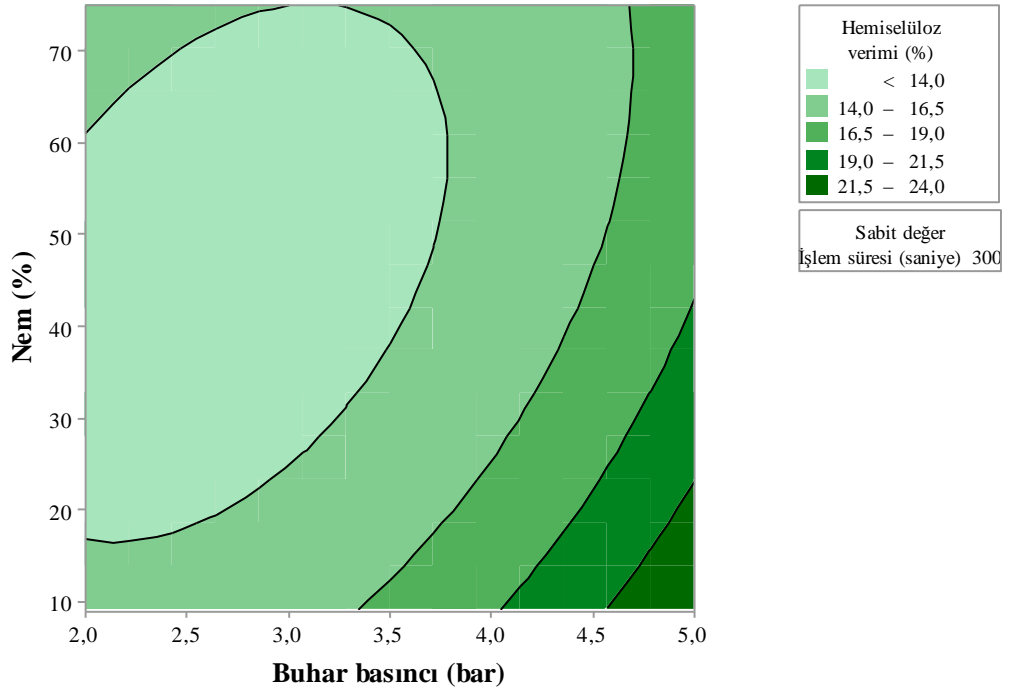
Hemiselüloz verimi üzerine etki eden bağımsız değişkenlerin etkisini belirlemek için izohips grafikleri çizilmiştir (Şekil 4-1, 4-2 ve 4-3). Koyu yeşil alan en yüksek hemiselüloz verimini göstermekte olup, bu grafiklerden hemiselüloz verimini artırmak için düşük nem içeriği, yüksek buhar basıncı ve uzun süre gerektiği anlaşılmaktadır. Nem içeriğinin artması verim üzerine olumsuz etki göstermektedir.



**Şekil 4-1** Haşhaş fabrika atığı için hemiselüloz veriminin buhar basıncı ve işlem süresi ile değişimini gösteren izohips grafiği



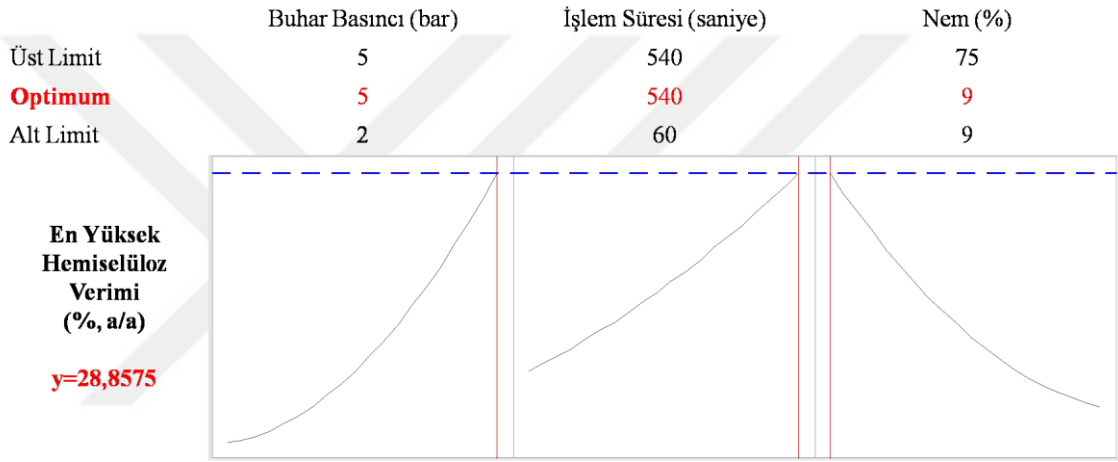
**Şekil 4-2** Haşhaş fabrika atığı için hemiselüloz veriminin nem ve işlem süresi ile değişimini gösteren izohips grafiği



**Şekil 4-3** Haşhaş fabrika atığı için hemiselüloz veriminin buhar basıncı ve nem ile değişimini gösteren izohips grafiği



Model verileri en yüksek hemiselüloz verimini sağlayan koşulu belirlemek için optimize edildiğinde optimum nokta olarak 5 bar buhar basıncı, 540 saniye işlem süresi ve %9 nem koşulları elde edilmiştir (Şekil 4-4). Elde edilen bu optimum noktada ulaşılması gereken teorik hemiselüloz verimi modelden istatistiksel olarak %28,86 olarak hesaplanmıştır. Deneysel olarak yapılan doğrulama çalışmaları sonucunda ise KABFO işlemi uygulanmış örnekten alkali özütleme sonucunda %27,22±0,16 hemiselüloz verimi elde edilmiştir. Bu deneysel sonuç, teorik verim ile istatistiksel olarak %95 güven aralığında uyumludur.



Şekil 4-4 Haşhaş fabrika atığı KABFO süreci optimizasyon grafiği

Rezzoug ve ark. (1998) KABFO işlemi sırasında gerçekleşen ani basınç düşüşü ile hücre duvarlarının kırıldığını ve meydana gelen genişleme sayesinde maddelerin özütlemeye uygun hale getirilmelerinin mümkün olabileceğini belirtmişlerdir. Çalışmamızda KABFO işleminin hemiselüloz özütleme işlemine etkisini gözlemlemek için KABFO işlemi uygulanmadan (öğütme işlemi hariç hiçbir işlemde geçirilmemiş örnek) standart alkali özütleme şartlarında özütlenen hemiselüloz ile KABFO işlemi uygulanarak özütlenen hemiselüloz verimleri karşılaştırılmıştır. KABFO işlemi uygulanmamış haşhaş fabrika atığından %24 KOH, 24 saat süre ve 125 mL çöktürücü ile (5 g örnek için) hemiselüloz özütlendiğinde %12,88±0,62 hemiselüloz verimine ulaşılmıştır. Optimize edilen süreç şartlarında KABFO uygulanmış örnekten ise aynı alkali özütleme şartlarında %27,22±0,16 verim elde edilmiştir. Bu çalışmada, KABFO işlemi uygulanmış ve uygulanmamış örnekten elde edilen hemiselüloz verimi karşılaştırıldığında Rezzoug ve ark.'nın (1998) belirtmiş olduğu yargının doğruluğu görülmektedir.

Bağımsız değişkenlerin hemiselüloz verimine etkisi ayrı ayrı da incelenmiştir. Nem değerinin hemiselüloz verimine etkisini gösteren sonuçlar Çizelge 4-5'te verilmiştir. Çizelge 4-5'te 5. ve 6. deney setleri karşılaştırıldığında buhar basıncı ve işlem süresi sabit tutularak nem değerinin değişmesi ile ulaşılan hemiselüloz veriminindeki farklılık görülmektedir. Nem değerinin artması hemiselüloz verimini %24,82'den %17,41'e düşürmüştür. Bu durum optimum noktanın en düşük nem değeri olan %9 olarak tespit edilmesini de açıklamaktadır.

**Çizelge 4-5** Haşhaş fabrika atığından elde edilen hemiselüloz verimi üzerine nem değerinin etkisi

<b>Set numarası</b>	<b>Buhar basıncı (bar)</b>	<b>Süre (saniye)</b>	<b>Nem (%)</b>	<b>Hemiselüloz verimi (a/a, %)</b>
5	5	300	75	17,41±1,56
6	5	300	9	24,82±0,10

Literatürde de yüksek nem değerinin olumsuz etkilerini raporlayan çalışmalar mevcuttur. Evcı ve Yağcı (2013) KABFO yöntemi ile ürettikleri nohut çerezi çalışmasında, numunenin nem içeriği %50'ye ayarlandığında reaktörde pişme işlemi sırasında numunenin parçalandığını ve şeklini kaybettiğini gözlemlemişlerdir. Louka ve Allaf (2004) sebzelere (patates, havuç ve soğan) uyguladıkları KABFO işleminde, sebzelerin nem içeriği %15 iken genleşme oranının arttığını, nem değeri %50'ye yaklaştıkça genleşmenin belirgin bir şekilde azaldığını tespit etmişlerdir. Messaoudi ve ark. (2015) okaliptus bitkisi atığı ve halep çamı kozalağına KABFO işlemi uyguladığında, numunenin nem içeriğindeki artışın (%50 den %150'e kadar), sakkarifikasyon veriminde bir düşüş ile sonuçlandığını gözlemlemişlerdir.

İşlem süresinin hemiselüloz verimine etkisini gösteren sonuçlar Çizelge 4-6'da verilmiştir. 9. ve 10. deney setleri karşılaştırıldığında, buhar basıncı ve nem değeri sabit iken işlem süresinin artışının hemiselüloz verimi üzerine olumlu yönde etki ettiği görülmektedir. Sisteme verilen buhar, daha uzun süre uygulandığında, örneğe buharın daha fazla nüfuz etmesi sağlanmış ve gözeneklilik artarak ulaşılabilir yüzey alanı da artmıştır. Bu durum daha fazla hemiselüloz özütlenmesini sağlamış olup, optimum noktanın da en uzun süre olan 540 saniye olarak tespit edilmesini de açıklamaktadır.

**Çizelge 4-6** Haşhaş fabrika atığından elde edilen hemiselüloz verimi üzerine sürenin etkisi

Set numarası	Buhar basıncı (bar)	Süre (saniye)	Nem (%)	Hemiselüloz verimi (a/a, %)
9	5	540	42	22,17±0,00
10	5	60	42	16,82±0,07

Buhar basıncının hemiselüloz verimine etkisi Çizelge 4-7’de 3. ve 9. deney setleri karşılaştırılarak incelenmiştir. İşlem süresi ve nem sabit iken buhar basıncının artması ile hemiselüloz verimi %14,86’dan %22,17’ye çıkmıştır. Ayrıca optimum nokta, en yüksek buhar basıncı olan 5 bar olarak tespit edilmiştir. Buhar basıncının düşük  $p$  değeri ( $p<0,05$ ) ile modelde anlamlı bir etkisi olduğu da görülmektedir.

**Çizelge 4-7** Haşhaş fabrika atığından elde edilen hemiselüloz verimi üzerine buhar basıncının etkisi

Set numarası	Buhar basıncı (bar)	Süre (saniye)	Nem (%)	Hemiselüloz verimi (a/a, %)
3	2	540	42	14,86±0,46
9	5	540	42	22,17±0,00

#### 4.2.2. Haşhaş Fabrika Atığı Alkali Özütleme Şartlarının Optimizasyonu

KABFO süreci optimize edildikten sonra, alkali özütleme şartları optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu optimizasyonun amacı; alkali özütleme şartlarını optimize ederek, en ılımlı koşullarda yani en düşük alkali konsantrasyonunda, en az miktarda çöktürücü (etanol:asetik asit) kullanarak en kısa sürede en yüksek hemiselüloz verimine ulaşmaktır. Numuneye optimum şartlarda KABFO işlemi uygulandıktan sonra alkali özütleme şartlarının en önemli parametreleri olan alkali konsantrasyonu (%5-25 KOH), süre (1-7 saat) ve çöktürücü miktarı (25-125 mL) optimize edilmiştir. Böylece daha az kimyasal kullanımı ve daha az atık ile en yüksek hemiselüloz verimine ulaşılması hedeflenmiştir. KABFO sürecinin optimizasyonu sonucunda en yüksek hemiselüloz verimine ulaşılan 5 bar buhar basıncı, 540 saniye işlem süresi ve %9 nem koşullarında yaklaşık 400 g haşhaş fabrika atığı işlenmiş ve bu numune alkali özütleme şartlarının

optimizasyonu işleminde kullanılmıştır. Alkali özütleme şartları optimizasyon işlemi için 15 deney noktası 3 tekrarlı olarak çalışılmıştır. Bu koşullar ve bu koşullarda gerçekleştirilen özütleme deneyleri sonucunda elde edilen hemiselüloz verimi (% a/a) değerleri Çizelge 4-8’de verilmiştir. Sonuçlar %3,45 ile %26,81 aralığında olup, en yüksek hemiselüloz verimine 13. deney setinde %25 KOH, 1 saat ve 75 mL çöktürücü koşullarında ulaşılmıştır.

**Çizelge 4-8** Haşhaş fabrika atığı alkali özütleme şartları optimizasyonu deney tasarımı ve hemiselüloz verimi

Set numarası	Bağımsız Değişkenler						Hemiselüloz verimi (Tepki) (%, a/a)
	Alkali konsantrasyonu (%)		Süre (saat)		Çöktürücü miktarı (mL)		
	$X_1$		$X_2$		$X_3$		
	Kod	Değer	Kod	Değer	Kod	Değer	
1	-1	5	0	4	-1	25	3,45
2	0	15	-1	1	+1	125	25,97
3	+1	25	0	4	+1	125	26,32
4	0	15	0	4	0	75	23,90
5	0	15	0	4	0	75	23,79
6	-1	5	+1	7	0	75	7,13
7	0	15	+1	7	+1	125	20,01
8	0	15	-1	1	-1	25	19,57
9	-1	5	0	4	+1	125	6,97
10	-1	5	-1	1	0	75	5,21
11	+1	25	0	4	-1	25	24,58
12	0	15	0	4	0	75	24,40
13	+1	25	-1	1	0	75	26,81
14	+1	25	+1	7	0	75	26,50
15	0	15	+1	7	-1	25	20,60

İkinci derece polinom modeli ile yapılan regresyon analizi sonuçları Çizelge 4-9’da sunulmuştur. Çizelge 4-9’da görüldüğü gibi lineer terimlerden alkali konsantrasyonu ve çöktürücü miktarı düşük  $p$  değerine sahip iken ( $p < 0,05$ ), süre için  $p > 0,05$ ’dir. Bu

durum lineer terimlerden alkali konsantrasyonu ve çöktürücü miktarının model üzerinde istatistiksel açıdan önemli bir etkisi olduğunu göstermektedir. Kuadratik etkileşimlerden Alkali konsantrasyonu\*Alkali konsantrasyonu, Çöktürücü miktarı\*Çöktürücü miktarı ve Süre\*Çöktürücü miktarı terimleri düşük  $p$  değerleri ile model denkleminde önemli etkiye sahiptir.  $p$  değeri  $>0,05$  olan Süre\*Süre, Alkali konsantrasyonu\*Süre, Alkali konsantrasyonu\*Çöktürücü miktarı terimleri ise önemsiz olarak bulunmuştur.

**Çizelge 4-9** Haşhaş fabrika atığı alkali özütleme şartları optimizasyonu modeli için tahmin edilen regresyon katsayıları

Kodlar	Terimler	Etki	Katsayı	SE katsayı	T	$p$
	Sabit		-19,20	0,613	39,23	0,000
$X_1$	Alkali konsantrasyonu	20,362	3,233	0,375	27,14	0,000
$X_2$	Süre	-0,829	1,641	0,375	-1,11	0,319
$X_3$	Çöktürücü miktarı	2,767	0,1949	0,375	3,69	0,014
$X_1*X_1$	Alkali konsantrasyonu*Alkali konsantrasyonu	-13,825	-0,069	0,552	-12,52	0,000
$X_2*X_2$	Süre *Süre	-1,409	-0,078	0,552	-1,28	0,258
$X_3*X_3$	Çöktürücü miktarı*Çöktürücü miktarı	-3,576	-7,15	0,552	-3,24	0,023
$X_1*X_2$	Alkali konsantrasyonu*Süre	-1,116	-0,0186	0,531	-1,05	0,341
$X_1*X_3$	Alkali konsantrasyonu*Çöktürücü miktarı	-0,890	-8,90	0,531	-0,84	0,440
$X_2*X_3$	Süre *Çöktürücü miktarı	-3,495	-0,012	0,531	-3,29	0,022

Varyans analizi (ANOVA) Çizelge 4-10'da görülmektedir. Analiz sonucunda model için çok düşük  $p$  değeri ( $p<0,05$ ) ve yüksek F değeri (102,89) tespit edilmiştir. Model uygunsuzluğu (lack of fit) değerinin  $p$  değeri,  $p>0,05$  olması (0,056) nedeniyle model uygunsuzluğu değeri önemsiz bulunmuştur. Bu sonuçlara bakılarak kullanılan modelin istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmektedir.

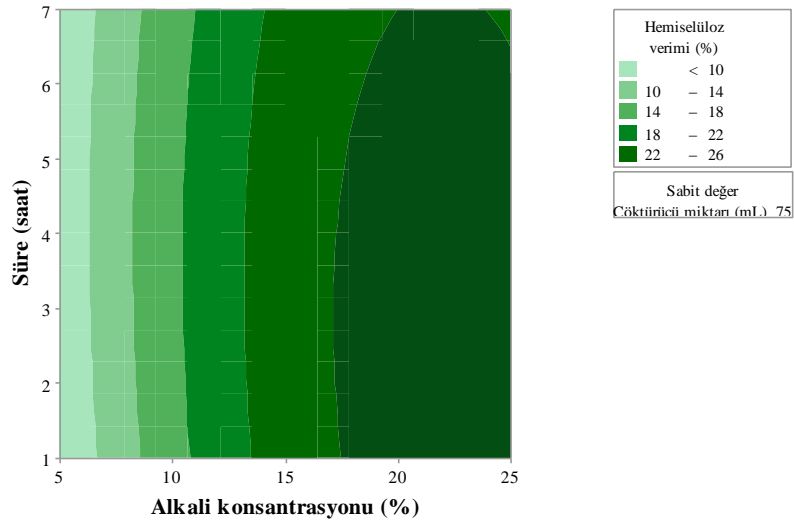
**Çizelge 4-10** Haşhaş fabrika atığı alkali özütleme şartları optimizasyonu varyans analizi (ANOVA) çizelgesi

	Serbestlik Derecesi	Adj SS	Adj MS	F	p
Model	9	1042,47	115,830	102,89	0,000
<i>Lineer</i>	3	845,92	281,972	250,48	0,000
Alkali konsantrasyonu (%)	1	829,22	829,222	736,60	0,000
Süre (saat)	1	1,38	1,376	1,22	0,319
Çöktürücü miktarı (mL)	1	15,32	15,318	13,61	0,014
<i>Kuadratik</i>	3	182,30	60,767	53,98	0,000
Alkali konsantrasyonu (%) * Alkali konsantrasyonu (%)	1	176,42	176,416	156,71	0,000
Süre (saat) * Süre (saat)	1	1,83	1,834	1,63	0,258
Çöktürücü miktarı (mL) * Çöktürücü miktarı (mL)	1	11,80	11,801	10,48	0,023
<i>Etkileşim</i>	3	14,25	4,751	4,22	0,078
Alkali konsantrasyonu (%) * Süre (saat)	1	1,25	1,245	1,11	0,341
Alkali Konsantrasyonu (mL) * Çöktürücü miktarı (mL)	1	0,79	0,792	0,70	0,440
Süre (saat) * Çöktürücü miktarı (mL)	1	12,22	12,215	10,85	0,022
Hata	5	5,63	1,126		
Model uygunsuzluğu	3	5,42	1,806	17,08	0,056
Saf hata	2	0,21	0,106		
Toplam	14	1048,10			

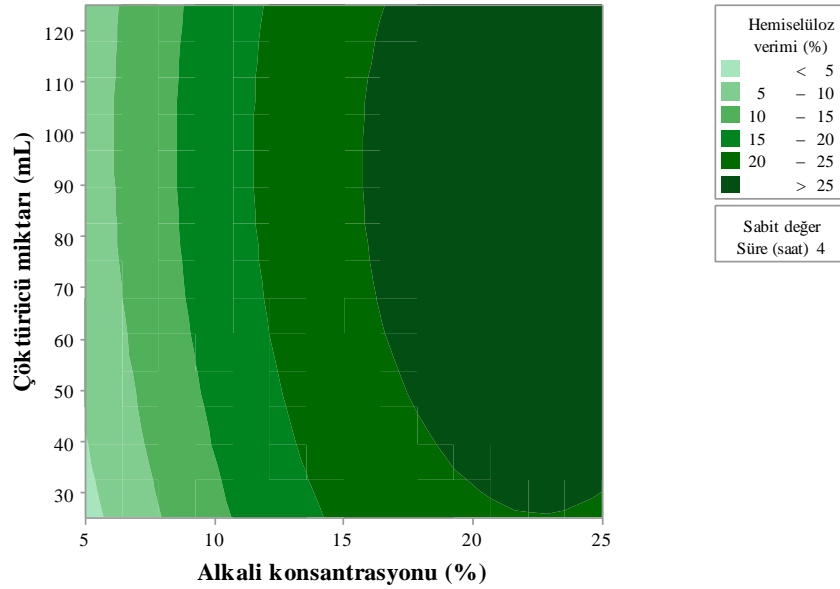
$R^2 = \%99,46$        $R^2$  (adjusted) = %98,50       $R^2$  (predicted) = %91,68

Yapılan analiz sonucunda  $R^2$  %99,46 düzeltilmiş  $R^2$  değeri %98,50, tahmin edilen  $R^2$  değeri %91,68 olarak bulunmuştur. Bu değer hemiselüloz verimindeki toplam değişkenliğin %99,46 oranında kullanılan model eşitliği ifade edilebileceğini göstermektedir.

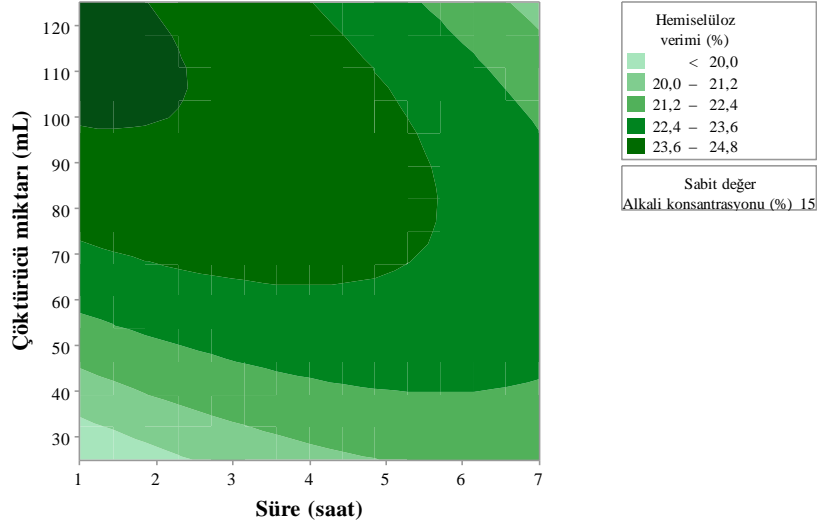
Optimum alkali özütlemeye şartlarında hemiselüloz verimi üzerine etki eden bağımsız değişkenlerin etkisini belirlemek için izohips grafikleri çizilmiştir (Şekil 4-5, 4-6, ve 4-7). Koyu yeşil alan en yüksek hemiselüloz verimini göstermekte olup, bu grafiklere göre hemiselüloz verimini artırmak için en yüksek çöktürücü miktarı, en kısa süre ve en yüksek alkali konsantrasyonunda çalışılması gerektiği anlaşılmaktadır.



**Şekil 4-5** Haşhaş fabrika atığı için hemiselüloz veriminin alkali konsantrasyonu ve süre ile değişimini gösteren izohips grafiği



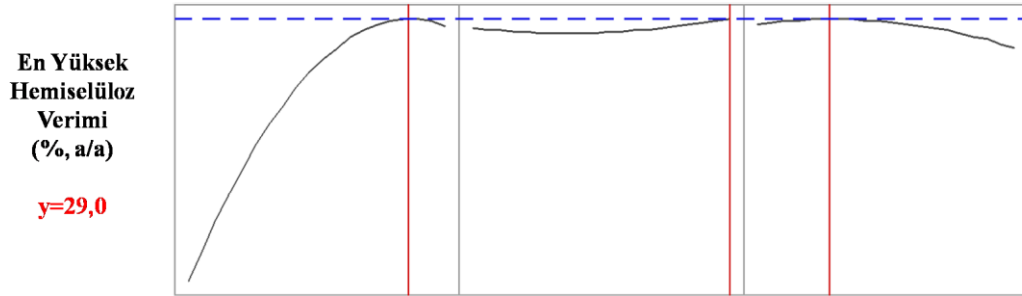
**Şekil 4-6** Haşhaş fabrika atığı için hemiselüloz veriminin alkali konsantrasyonu ve çöktürücü miktarı ile değişimini gösteren izohips grafiği



**Şekil 4-7** Haşhaş fabrika atığı için hemiselüloz veriminin süre ve çöktürücü miktarı ile değişimini gösteren izohips grafiği

Model verileri en yüksek hemiselüloz verimini sağlayan koşulu belirlemek için optimize edildiğinde optimum nokta olarak %22,58 KOH, 1 saat özütleme süresi ve %113,89 mL çöktürücü bulunmuştur (Şekil 4-8).

	Alkali konsantrasyonu (%)	İşlem Süresi (saat)	Çöktürücü Miktarı (mL)
Üst Limit	25	7	125
<b>Optimum</b>	<b>22,5758</b>	<b>1</b>	<b>113,8889</b>
Alt Limit	5	1	25



**Şekil 4-8** Haşhaş fabrika atığı alkali özütleme şartları optimizasyon grafiği

Elde edilen bu optimum noktada ulaşılması gereken teorik hemiselüloz verimi model denkleğinden %29,0 olarak hesaplanmıştır. Deneysel olarak yapılan çalışmalar sonucunda ise KABFO işlemi uygulanmış örnekten alkali özütleme sonucunda %26,37±0,08 hemiselüloz elde edilmiştir. Bu değer, %95 güven aralığı dışındadır ancak yapılan deneysel çalışmalar sonucunda ulaşılan en yüksek verimdir. Aynı şartlarda KABFO işlemi uygulanmamış örnek ekstrakte edildiğinde ise ortalama %8,94±0,68



hemiselüloz elde edilmiştir. Böylece KABFO işlemi ile daha fazla hemiselüloz özütlenilebileceği sonucuna varılmıştır.

#### 4.2.3. Haşhaş Fabrika Atığından Hemiselüloz Özütleme İşlemine Optimizasyon Süreçlerinin Katkısı

Haşhaş fabrika atığından KABFO işlemi uygulanmadan standart alkali özütleme şartlarında (%24 KOH, 24 saat süre ve 125 mL çöktürücü) elde edilen hemiselüloz verimi %12,88±0,62'dir (Çizelge 4-11). Çalışmanın ilk aşaması olan KABFO süreci optimizasyonu sonucunda optimum nokta 5 bar buhar basıncı, 540 saniye işlem süresi ve %9 nem değeri bulunmuştur. Bu şartlarda KABFO işlemi uygulanmış örnekten standart alkali özütleme şartlarında %27,22±0,16 hemiselüloz özütlenmiştir.

**Çizelge 4-11** Standart ve optimum özütleme şartlarında haşhaş fabrika atığından elde edilen hemiselüloz verimine KABFO işleminin etkisi

	Hemiselüloz verimi (% , a/a)	
	KABFO uygulanmamış örnek	KABFO uygulanmış örnek
<b>Standart özütleme şartları</b> (%24 KOH, 24 saat, 125 mL çöktürücü)	12,88±0,62	27,22±0,16
<b>Optimum özütleme şartları</b> (%22,58 KOH, 1saat, 113,89 mL çöktürücü)	8,94±0,68	26,37±0,08

Çalışmanın ikinci aşaması olan alkali özütleme parametreleri optimize edildiğinde standart özütleme koşullarına göre KOH miktarı, süre ve çöktürücü miktarında azalma görülmüştür. Optimum alkali özütleme şartları %22,58 KOH, özütleme süresi 1 saat ve çöktürücü miktarı 113,89 mL olarak bulunmuştur. Bu şartlarda KABFO işlemi uygulanmamış haşhaş fabrika katı atığında %8,94±0,68 hemiselüloz özütlenmiştir. Optimum KABFO şartlarında KABFO uygulanmış örnek, optimum alkali özütleme şartları ile ekstrakte edildiğinde %26,37±0,08 hemiselüloz verimine ulaşılmıştır.

Sonuç olarak, KABFO uygulanmadan, standart özütleme şartlarında (%24 KOH, 24 saat süre ve 125 ml çöktürücü) yapılan fraksiyonlama ile %12,88±0,62 hemiselüloz verimine ulaşılırken, KABFO ve özütleme süreçleri optimize edilerek, hem hemiselüloz verimi %26,37±0,08'ye yükseltilmiştir. Böylece hemiselüloz veriminde %104,74

oranında artış sağlanmıştır. Ayrıca özütleme koşulları daha ılımlı hale getirilmiştir. Optimizasyon sonucunda kullanılan KOH miktarı %24'den %22,58'e, işlem süresi 24 saatten 1 saate, çöktürücü miktarı ise 125 mL'den 113,89 mL'ye düşürülmüştür. Böylece KOH miktarından %6,29 ve çöktürücü solüsyonu miktarından %8,89 tasarruf sağlanmıştır. Bu durum daha az kimyasal kullanımı ve daha kısa sürede hem standart koşullarda elde edilen hemiselüloz verimine ulaşılabileceğini hem de maliyetin düşürülebileceğini gösterilmiştir.

### **4.3. Haşhaş Sapından Hemiselüloz Eldesi için Optimizasyon Çalışmaları**

#### **4.3.1. Haşhaş Sapı için KABFO Süreci Optimizasyonu**

Çalışmada kullanılan diğer lignoselülozik kaynak, haşhaş bitkisinin hasadından sonra tarlada kalan ve ekonomik değeri olmayan haşhaş sapıdır. Haşhaş sapından hemiselüloz eldesi için KABFO süreci optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Deney tasarım 15 deney setinden oluşmakta olup her biri 3 tekrarlı olmak üzere toplamda 45 deney gerçekleştirilmiştir.

Deney tasarımı ve elde edilen hemiselüloz verimi (% a/a) sonuçları Çizelge 4-12'de sunulmuştur. Sonuçlar %16,4 ile %26,2 arasında değişmekte olup, en yüksek hemiselüloz verimine 14. deney setinde 5 bar buhar basıncı, 300 saniye işlem süresi ve %7 nem koşulunda ulaşılmıştır.

İkinci derece polinom modeli ile yapılan regresyon analizi sonuçları Çizelge 4-13'te verilmiştir. Çizelgede görüldüğü gibi tüm lineer ve kuadratik terimler düşük  $p$  değerine sahiptir ( $p < 0,05$ ). Bu durum tüm terimlerin model üzerinde istatistiksel açıdan önemli bir etkisi olduğunu göstermektedir.

Kullanılan modelin (tam kuadratik) ve regresyon katsayısının önemi varyans analizi (ANOVA) ile test edilmiştir. Yapılan Anova testi sonucunda F değeri ve  $p$  Çizelge 4-14'te görülmektedir. Analiz sonucunda model için çok düşük  $p$  değeri ( $p < 0,05$ ) ve yüksek F değeri (79,22) tespit edilmiştir. Modelin uygunsuzluğuna ait  $p$  değeri 0,677 olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlara bakılarak, geliştirilen modelin uygunluğu istatistiksel olarak desteklenmektedir.

**Çizelge 4-12** Haşhaş sapı için deney tasarımı ve hemiselüloz verimi sonuçları

Set numarası	Bağımsız Değişkenler						Hemiselüloz verimi (Tepki) (%, a/a)
	Buhar basıncı (bar)		İşlem süresi (saniye)		Nem (%)		
	$X_1$		$X_2$		$X_3$		
	Kod	Değer	Kod	Değer	Kod	Değer	
1	0	3,5	0	300	0	46	17,00
2	0	3,5	0	300	0	46	16,40
3	-1	2	0	300	-1	7	18,40
4	+1	5	-1	60	0	46	20,02
5	+1	5	+1	540	0	46	25,20
6	-1	2	-1	60	0	46	16,40
7	0	3,5	-1	60	-1	7	17,20
8	0	3,5	0	300	0	46	17,40
9	+1	5	0	300	+1	85	20,02
10	0	3,5	+1	540	-1	7	23,60
11	0	3,5	-1	60	+1	85	18,20
12	-1	2	0	300	+1	85	18,60
13	-1	2	+1	540	0	46	18,80
14	+1	5	0	300	-1	7	26,20
15	0	3,5	0	300	+1	85	17,80

Yapılan analiz sonucunda  $R^2$  değeri %99,30 düzeltilmiş  $R^2$  değeri %98,05 ve tahmin edilen  $R^2$  değeri %93,93 olarak bulunmuştur. Bu sonuç, verilerin kullanılan tam kuadratik modelle uyumlu olduğunu, hemiselüloz verimindeki toplam değişkenliğin %99,30 oranında geliştirilen model eşitliği ile ifade edilebileceğini göstermiştir.

Hemiselüloz verimi üzerine etki eden bağımsız değişkenlerin etkisini belirlemek için izohips grafikleri incelenmiştir (Şekil 4-9, 4-10 ve 4-11). Bu grafiklerden hemiselüloz verimini artırmak için düşük nem içeriği, yüksek buhar basıncı ve uzun süre gerektiği anlaşılmaktadır. Nem içeriğinin artması verim üzerine olumsuz etki gösterirken, işlem süresinin ve buhar basıncının birlikte artışı olumlu etki etmektedir.

**Çizelge 4-13** Haşhaş sapı hemiselüloz özütleme verimi modeli için tahmin edilen regresyon katsayıları

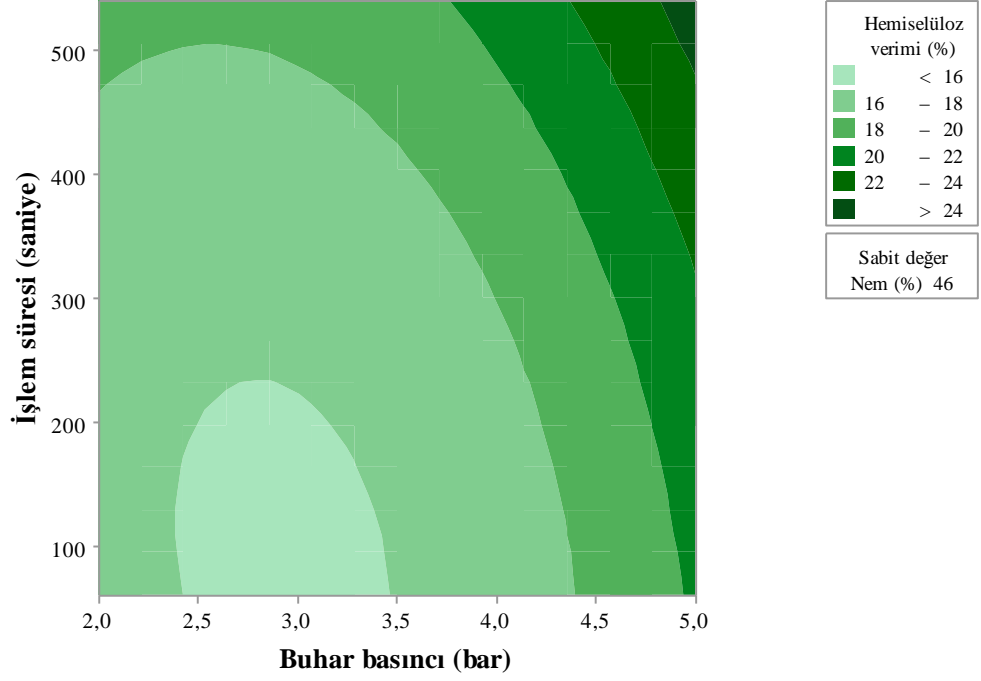
<b>Kodlar</b>	<b>Terimler</b>	<b>Etki</b>	<b>Katsayı</b>	<b>SE katsayı</b>	<b>T</b>	<b>p</b>
	Sabit		22,35	0,252	67,20	0,000
$X_1$	Buhar basıncı	4,979	-5,26	0,155	16,09	0,000
$X_2$	İşlem süresi	3,437	8,55	0,155	11,11	0,000
$X_3$	Nem	-2,730	0,02	0,151	-9,03	0,000
$X_1 * X_1$	Buhar basıncı*Buhar basıncı	4,867	1,08	0,228	10,69	0,000
$X_2 * X_2$	İşlem süresi*İşlem süresi	1,567	1,36	0,228	3,44	0,018
$X_3 * X_3$	Nem*Nem	2,816	9,75	0,216	6,52	0,001
$X_1 * X_2$	Buhar basıncı*İşlem süresi	1,300	1,81	0,219	2,97	0,031
$X_1 * X_3$	Buhar basıncı*Nem	-3,021	-0,03	0,213	-7,09	0,001
$X_2 * X_3$	İşlem süresi*Nem	-3,313	-1,82	0,213	-7,77	0,001

KABFO işlemi optimizasyonu sonucunda optimum nokta olarak 5 bar buhar basıncı, 540 saniye işlem süresi ve %7 nem koşulları elde edilmiş olup, bu noktada ulaşılması gereken teorik hemiselüloz verimi modelden %30,98 olarak hesaplanmıştır (Şekil 4-12). Bu şartlarda KABFO işlemi uygulanmış örnekten deneysel olarak yapılan çalışmalar sonucunda  $29,18 \pm 0,22$  hemiselüloz verimi elde edilmiştir. Teorik ve deneysel olarak elde edilen bu değerlerin %95 güven aralığında uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.

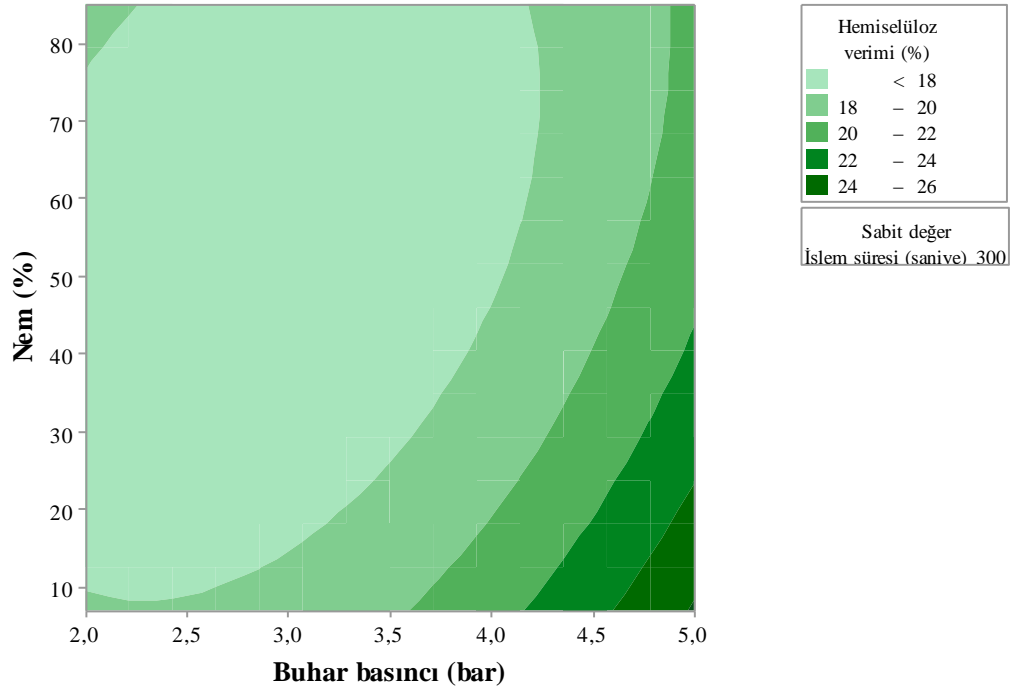
**Çizelge 4-14** Haşhaş sapı varyans analizi (ANOVA) çizelgesi

	<b>Serbestlik Derecesi</b>	<b>Adj SS</b>	<b>Adj MS</b>	<b>F</b>	<b>p</b>
Model	9	136,419	15,1577	79,22	0,000
<i>Lineer</i>	3	88,738	29,5793	154,60	0,000
Buhar basıncı (bar)	1	49,525	49,5255	258,84	0,000
İşlem süresi (saniye)	1	23,597	23,5974	123,33	0,000
Nem (%)	1	15,615	15,6150	81,61	0,000
<i>Karesi</i>	3	29,049	9,6831	50,61	0,000
Buhar basıncı (bar)*Buhar basıncı (bar)	1	21,863	21,8626	114,26	0,000
İşlem süresi (saniye)*İşlem süresi (saniye)	1	2,266	2,2656	11,84	0,180
Nem (%)*Nem (%)	1	8,124	8,1241	42,46	0,001
<i>Etkileşim</i>	3	22,860	7,6200	39,83	0,001
Buhar basıncı (bar)*İşlem süresi (saniye)	1	1,690	1,6900	8,83	0,031
Buhar basıncı (bar)*Nem (%)	1	9,610	9,6100	50,23	0,001
İşlem süresi (saniye)*Nem (%)	1	11,560	11,5600	60,42	0,001
Hata	5	0,957	0,1913		
Model uygunsuzluğu	3	0,450	0,1500	0,59	0,677
Saf hata	2	0,507	0,2533		
Toplam	14	137,376			

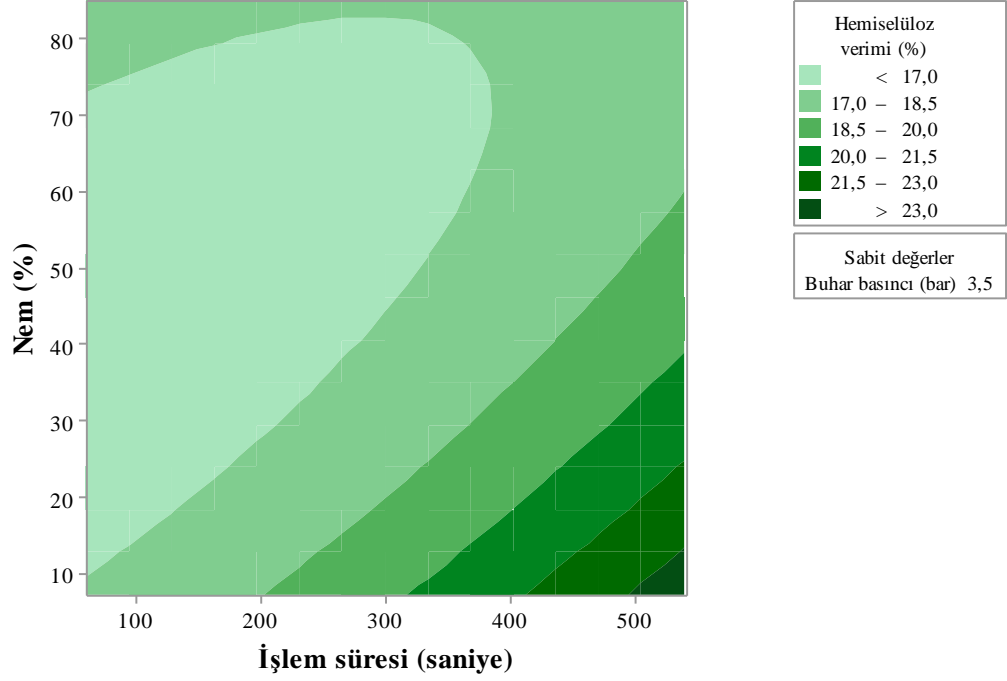
$R^2 = \%99,30$   $R^2$  (adjusted)= %98,05  $R^2$  (predicted)= %93,93



**Şekil 4-9** Haşhaş sapı için hemiselüloz veriminin buhar basıncı ve işlem süresi ile değişimini gösteren izohips grafiği

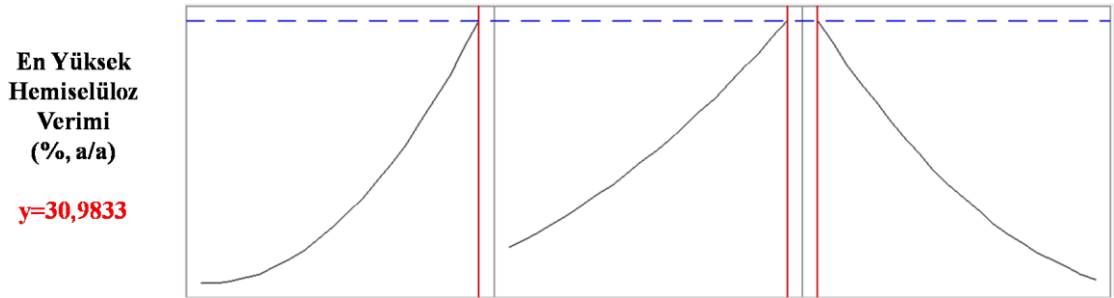


**Şekil 4-10** Haşhaş sapı için hemiselüloz veriminin buhar basıncı ve nem ile değişimini gösteren izohips grafiği



**Şekil 4-11** Haşhaş sapı için hemiselüloz veriminin işlem süresi ve nem ile değişimini gösteren izohips grafiği

	Buhar Basıncı (bar)	İşlem Süresi (saniye)	Nem (%)
Üst Limit	5	540	85
<b>Optimum</b>	<b>5</b>	<b>540</b>	<b>7</b>
Alt Limit	2	60	7



**Şekil 4-12** Haşhaş sapı optimizasyon grafiği

KABFO işleminin haşhaş sapından hemiselüloz özütlenmesine etkisini görebilmek için, KABFO işlemi uygulanmamış (öğütme işlemi hariç hiçbir işlemde geçirilmemiş) haşhaş sapından elde edilen hemiselüloz ile KABFO işlemi uygulanarak elde edilen hemiselüloz verimi karşılaştırılmıştır. KABFO işlemi uygulanmamış haşhaş sapından %24 KOH ile 24 saat boyunca hemiselüloz özütlendiğinde, 125 mL çöktürücü ile (5 g örnek için) %17,52±0,60 hemiselüloz elde edilmiştir. KABFO sürecinin optimizasyonu

sonucunda ise optimum nokta olan 5 bar buhar basıncı, 540 saniye işlem süresi ve %7 nem koşullarında KABFO işlemi uygulanmış haşhaş sapından aynı şartlarda %29,18±0,22 hemiselüloz verimi elde edilmiştir.

Her iki numunede de (haşhaş fabrika atığı ve haşhaş sapı) optimum KABFO şartları en yüksek buhar basıncı, en uzun süre ve en düşük nem değeri olarak bulunmuştur. Messaoudi ve ark. (2015) okalıptus bitkisi atığı ve halep çamı kozalağından biyoetanol üretimi için KABFO yönteminin kullanımında selülozun fermente edilebilir şekerlere dönüştürerek etanol üretimi için öngörülen optimum ön işlem koşullarını, %70 nem içeriği (deney tasarımındaki -1 noktası), 7 bar buhar basıncı ve 360 saniye olarak belirtmişlerdir. Dolayısı ile KABFO yönteminin ön işlem tekniği olarak, yüksek buhar basıncı, düşük nem ve en uzun sürede daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

KABFO işlemindeki bağımsız değişkenlerden işlem süresinin hemiselüloz verimine etkisini incelemek için 4. ve 5. deney setleri karşılaştırılmıştır (Çizelge 4-15). Buhar basıncı ve nem sabit iken işlem süresinin değişmesi ile ulaşılan hemiselüloz verimi de değişmiştir. İşlem süresinin 60 saniyeden 540 saniyeye uzatılması, hemiselüloz verimini %20,2'den %25,2'ye çıkarmıştır. Louka ve Allaf (2004) farklı sebzelere uygulanan KABFO işlemi sırasında, 2-3 bar gibi düşük reaktör basınçlarında işlem süresinin uzamasının sebzelerin genleşmesini artırdığını, ancak reaktör basıncı 6 bara kadar artınca sebzelerdeki genleşme oranının işlem süresinin uzamasıyla azaldığını belirlemişlerdir. Bu çalışmada ise 5 bar reaktör basıncı ve en yüksek sürede (540 saniye) daha fazla hemiselüloz elde edilmiştir.

**Çizelge 4-15** Haşhaş sapından elde edilen hemiselüloz verimi üzerine sürenin etkisi

<b>Set Numarası</b>	<b>Buhar Basıncı (bar)</b>	<b>Süre (saniye)</b>	<b>Nem (%)</b>	<b>Hemiselüloz Verimi (a/a, %)</b>
4	5	60	46	20,2±0,10
5	5	540	46	25,2±0,24

Hemiselüloz verimi üzerine buhar basıncının etkisini görebilmek için 3. ve 14. deney setleri karşılaştırılmıştır (Çizelge 4-16). İşlem süresi ve nem değeri sabitken, sisteme verilen buhar basıncı artırılınca hemiselüloz verimi %18,4'den %26,2'ye çıkmıştır. Bu durum optimum noktanın en yüksek buhar basıncı olarak tespit edilmesini de



açıklamaktadır. Nouviare ve ark. (2008) reaktöre uygulanan buhar basıncının numunenin yapısal, mekanik ve pişme özelliklerini etki ettiğini belirtmişlerdir.

**Çizelge 4-16** Haşhaş sapından elde edilen hemiselüloz verimi üzerine buhar basıncının etkisi

Set Numarası	Buhar Basıncı (bar)	Süre (saniye)	Nem (%)	Hemiselüloz Verimi (a/a, %)
3	2	300	7	18,4±0,08
14	5	300	7	26,2±0,27

#### 4.3.2. Haşhaş Sapı Alkali Özütleme Şartlarının Optimizasyonu

En ılımlı şartlarda (en az maliyetle, en az kimyasal kullanımı ve en az atık oluşturarak) en yüksek hemiselüloz verimine ulaşmak için alkali özütleme şartları optimize edilmiştir. KABFO sürecinin optimizasyonu sonucunda bulunan 5 bar buhar basıncı, 540 saniye işlem süresi ve %7 nem koşulların yaklaşık 400 g haşhaş sapı işlenerek alkali özütleme şartları optimizasyonu işleminde kullanılmıştır. Alkali özütleme şartları optimizasyonu için çalışılan parametreler ve aralıklar iki numune için de aynıdır. Hemiselüloz verimi sonuçları %13,09 ile %26,95 arasında değişmektedir (Çizelge 4-17). En yüksek hemiselüloz verimine (%26,95) 9. deney setinde %25 KOH, 1 saat ve 75 mL çöktürücü koşullarında ulaşılmıştır.

İkinci derece polinom modeli ile yapılan regresyon analizi sonuçları Çizelge 4-18'de verilmiştir. Lineer terimlerden alkali konsantrasyonu, çöktürücü miktarı ve süre düşük  $p$  değerine sahiptir. Bu durum lineer terimlerin model üzerinde istatistiksel açıdan önemli bir etkisi olduğunu gösterir. Kuadratik etkileşimlerden Alkali konsantrasyonu\*Alkali konsantrasyonu, Çöktürücü miktarı\*Çöktürücü miktarı ve Alkali konsantrasyonu\*Çöktürücü miktarı terimleri düşük  $p$  değerleri ile model denkleminde önemli etkiye sahiptir.  $p$  değeri  $>0,05$  olan Süre\*Süre, Alkali konsantrasyonu\*Süre, Süre\*Çöktürücü miktarı terimleri ise önemsiz olarak bulunmuştur.

Varyans analizi (ANOVA) sonucunda model için çok düşük  $p$  değeri ( $p<0,05$ ) ve yüksek F değeri (190,86) tespit edilmiştir (Çizelge 4-19). Model uygunsuzluğu (lack of fit) değerinin  $p$  değeri, beklendiği gibi  $p>0,05$  olması (0,229) nedeniyle önemsiz

bulunmuştur. Bu sonuçlar ışığında kullanılan modelin istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmektedir.

**Çizelge 4-17** Haşhaş sapı alkali özütleme şartları optimizasyonu deney tasarımı ve hemiselüloz verimi

Set numarası	Bağımsız Değişkenler						Hemiselüloz verimi (Tepki) (% a/a)
	Alkali konsantrasyonu (%)		Süre (saat)		Çöktürücü miktarı (mL)		
	$X_1$		$X_2$		$X_3$		
	Kod	Değer	Kod	Değer	Kod	Değer	
1	0	15	0	4	0	75	24,09
2	-1	5	+1	7	0	75	14,83
3	+1	25	+1	7	0	75	26,40
4	+1	25	0	4	-1	25	25,37
5	-1	5	-1	1	0	75	13,09
6	-1	5	0	4	-1	25	11,48
7	0	15	+1	7	+1	125	24,28
8	0	15	0	4	0	75	23,74
9	+1	25	-1	1	0	75	26,95
10	0	15	-1	1	-1	25	22,51
11	+1	25	0	4	+1	125	25,04
12	0	15	+1	7	-1	25	24,50
13	-1	5	0	4	+1	125	15,05
14	0	15	-1	1	+1	125	24,00
15	0	15	0	4	0	75	24,33

Kullanılan modelin uygunluğunu tespit etmek için regresyon katsayısı ( $R^2$ ), düzeltilmiş regresyon katsayısı ( $R^2$ -adjusted) ve tahmin edilen regresyon katsayısı ( $R^2$ -predicted) değerleri hesaplandığında. regresyon katsayısı %99,71, düzeltilmiş regresyon katsayısı değeri %99,19 tahmin edilen regresyon katsayısı değeri %95,19 olarak bulunmuştur. Bu sonuç, verilerin kullanılan tam kuadratik modelle uyumlu olduğunu, hemiselüloz verimindeki toplam değişkenliğin %99,71 oranında geliştirilen model eşitliği ile ifade edilebileceğini göstermiştir.

**Çizelge 4-18** Haşhaş sapı alkali özütlemeye şartları optimizasyonu modeli için tahmin edilen regresyon katsayıları

<b>Kodlar</b>	<b>Terimler</b>	<b>Etki</b>	<b>Katsayı</b>	<b>SE katsayı</b>	<b>T</b>	<b>p</b>
	Sabit		-0,9882	0,272	88,53	0,000
$X_1$	Alkali konsantrasyonu	12,328	2,1026	0,166	37,05	0,000
$X_2$	Süre	0,865	0,3162	0,166	2,60	0,048
$X_3$	Çöktürücü miktarı	1,127	0,0893	0,166	3,39	0,019
$X_1 * X_1$	Alkali konsantrasyonu*Alkali konsantrasyonu	-8,323	-0,0419	0,245	-16,99	0,000
$X_2 * X_2$	Süre *Süre	0,852	-0,0437	0,245	1,74	0,143
$X_3 * X_3$	Çöktürücü miktarı *Çöktürücü miktarı	-1,313	-2,496	0,245	-2,68	0,044
$X_1 * X_2$	Alkali konsantrasyonu*Süre	-1,145	-0,0212	0,235	-2,43	0,059
$X_1 * X_3$	Alkali konsantrasyonu *Çöktürücü miktarı	-1,950	-1,950	0,235	-4,14	0,009
$X_2 * X_3$	Süre* Çöktürücü miktarı	-0,855	-2,85	0,235	-1,82	0,129

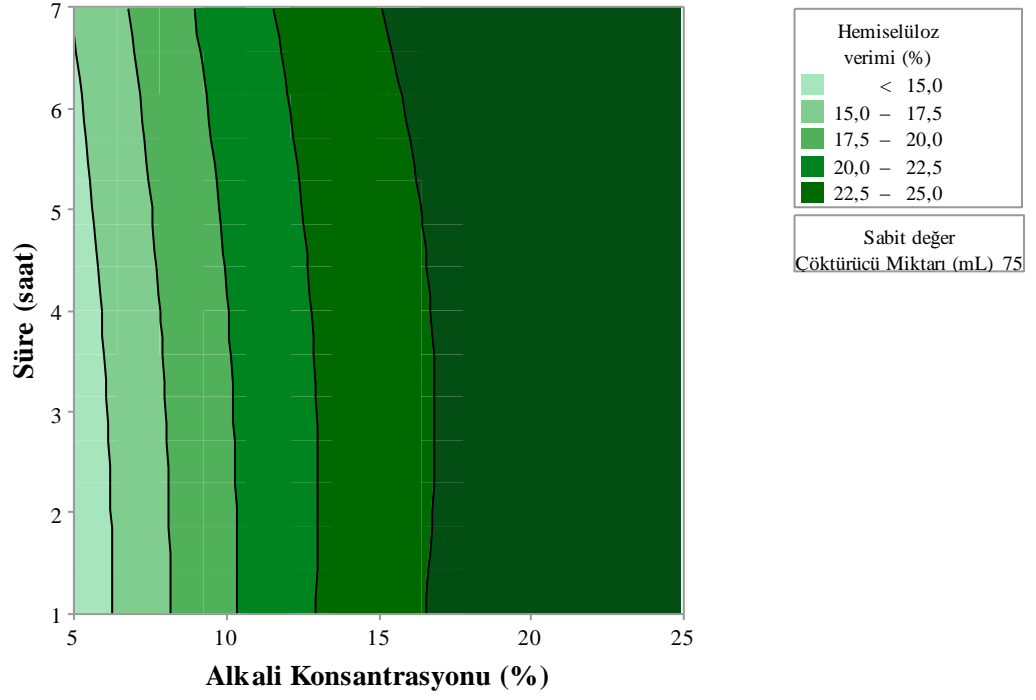
Optimum alkali özütlemeye şartlarında hemiselüloz verimi üzerine etki eden bağımsız değişkenlerin etkisini belirlemek için izohips grafikleri çizilmiştir (Şekil 4-13, 4-14 ve 4-15). Bu grafikler, hemiselüloz verimini artırmak için en yüksek çöktürücü miktarı ve en yüksek alkali konsantrasyonu gerektiğini göstermektedir.

Alkali özütlemeye şartlarının optimizasyonu sonucunda optimum nokta olarak %22,17 KOH, 7 saat ve %53,28 mL çöktürücü şartları bulunmuş ve bu optimum noktada ulaşılması gereken teorik hemiselüloz verimi modelden %26,90 olarak hesaplanmıştır (Şekil 4-16). Deneysel olarak yapılan çalışmalar sonucunda KABFO işlemi uygulanmış örnekten alkali özütlemeye ile %26,23±0,04 hemiselüloz verimi elde edilmiştir. Bu sonuç %95 güven aralığında uyumludur.

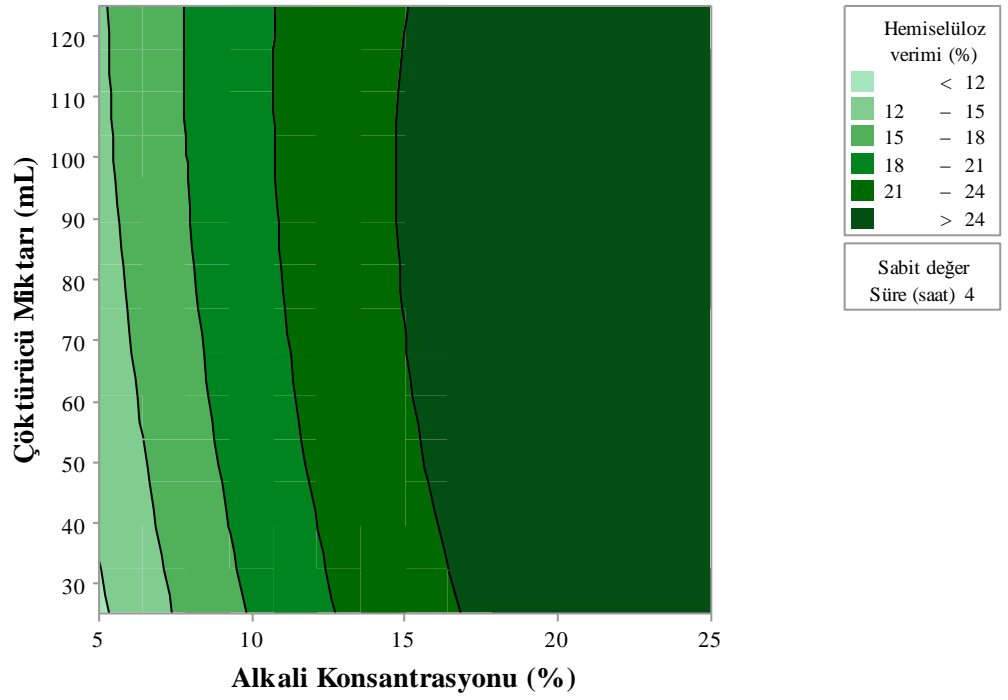
**Çizelge 4-19** Haşhaş sapı alkali özütleme şartları optimizasyonu varyans analizi (ANOVA) çizelgesi

	<b>Serbestlik Derecesi</b>	<b>Adj SS</b>	<b>Adj MS</b>	<b>F</b>	<b>p</b>
Model	9	380,401	42,267	190,86	0,000
<i>Lineer</i>	3	307,973	102,658	463,55	0,000
Alkali konsantrasyonu (%)	1	303,935	303,935	1372,42	0,000
Süre (saat)	1	1,496	1,496	6,76	0,048
Çöktürücü miktarı (mL)	1	2,543	2,543	11,48	0,019
<i>Kuadratik</i>	3	66,583	22,194	100,22	0,000
Alkali konsantrasyonu (%) *Alkali konsantrasyonu (%)	1	63,949	63,949	288,76	0,000
Süre (saat)*Süre (saat)	1	0,670	0,670	3,02	0,143
Çöktürücü miktarı (mL)*Çöktürücü miktarı (mL)	1	1,592	1,592	7,19	0,044
<i>Etkileşim</i>	3	5,845	1,948	8,80	0,019
Alkali konsantrasyonu (%) *Süre (saat)	1	1,311	1,311	5,92	0,059
Alkali Konsantrasyonu (mL)*Çöktürücü miktarı (mL)	1	3,803	3,803	17,17	0,009
Süre (saat)*Çöktürücü miktarı (mL)	1	0,731	0,731	3,30	0,129
Hata	5	1,107	0,221		
Model uygunsuzluğu	3	0,981	0,310	3,53	0,229
Saf Hata	2	0,176	0,088		
Toplam	14	381,508			

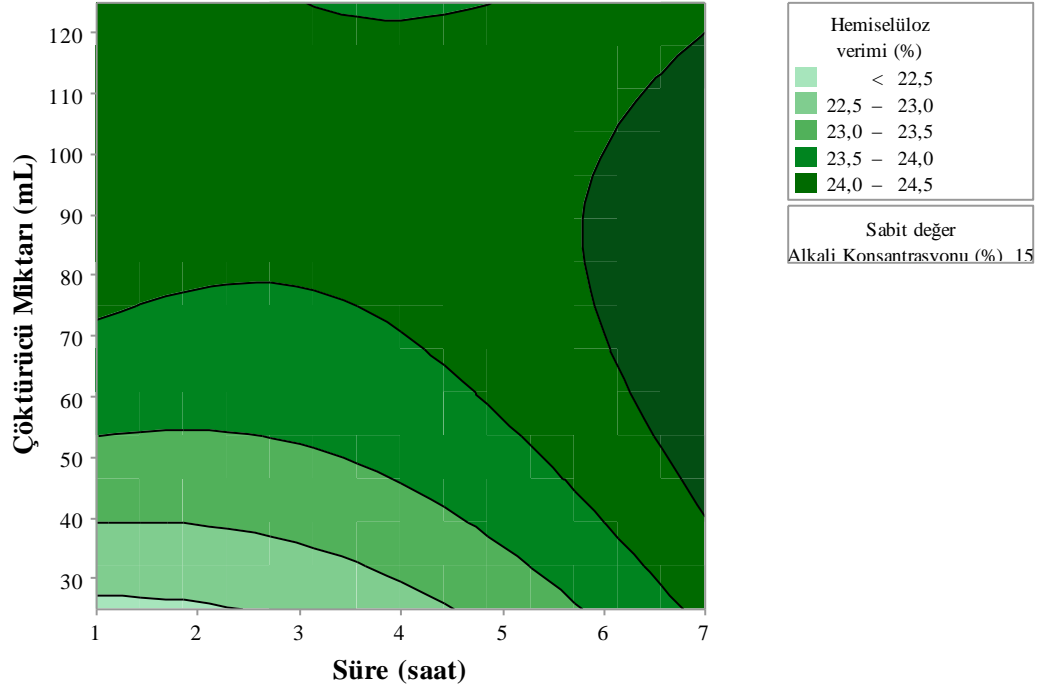
$R^2 = \%99,71$   $R^2$  (adjusted) = %99,19  $R^2$  (predicted) = %95,99



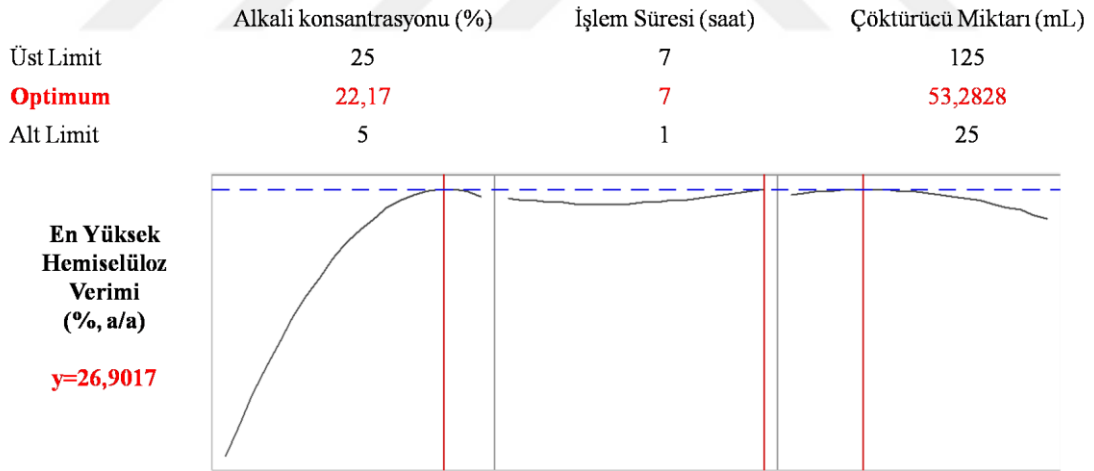
**Şekil 4-13** Haşhaş sapı için hemiselüloz veriminin alkali konsantrasyonu ve süre ile değişimini gösteren izohips grafiği



**Şekil 4-14** Haşhaş sapı için hemiselüloz veriminin alkali konsantrasyonu ve çöktürücü miktarı ile değişimini gösteren izohips grafiği



**Şekil 4-15** Haşhaş sapı için hemiselüloz veriminin süre ve çöktürücü miktarı ile değişimini gösteren izohips grafiği



**Şekil 4-16** Haşhaş sapı alkali özütleme şartları optimizasyon grafiği

### 4.3.3. Haşhaş Sapından Hemiselüloz Özütleme İşlemine Optimizasyon Süreçlerinin Katkısı

Haşhaş sapından hemiselüloz özütlemek için KABFO süreci optimizasyonu ve alkali özütleme şartlarının optimizasyonu sonucu elde edilen veriler Çizelge 4-20’de sunulmuştur. Çizelgede görüldüğü gibi standart özütleme şartlarında (%24 KOH, 24 saat süre ve 125 mL çöktürücü) KABFO işlemi uygulanmamış haşhaş sapında

%17,52±0,60 olan hemiselüloz verimi, KABFO sürecinin optimizasyonu sonucunda %29,18±0,22'e çıkmıştır.

**Çizelge 4-20** Standart ve optimum özütleme şartlarında haşhaş sapından elde edilen hemiselüloz verimine KABFO işleminin etkisi

	Hemiselüloz verimi (% a/a)	
	KABFO uygulanmamış örnek	KABFO uygulanmış örnek
<b>Standart özütleme şartları</b> (%24 KOH, 24 saat süre ve 125 mL çöktürücü)	17,52±0,60	29,18±0,22
<b>Optimum özütleme şartları</b> (%22,17 KOH, 7 saat ve %53,28 mL çöktürücü)	10,06±0,24	26,23±0,04

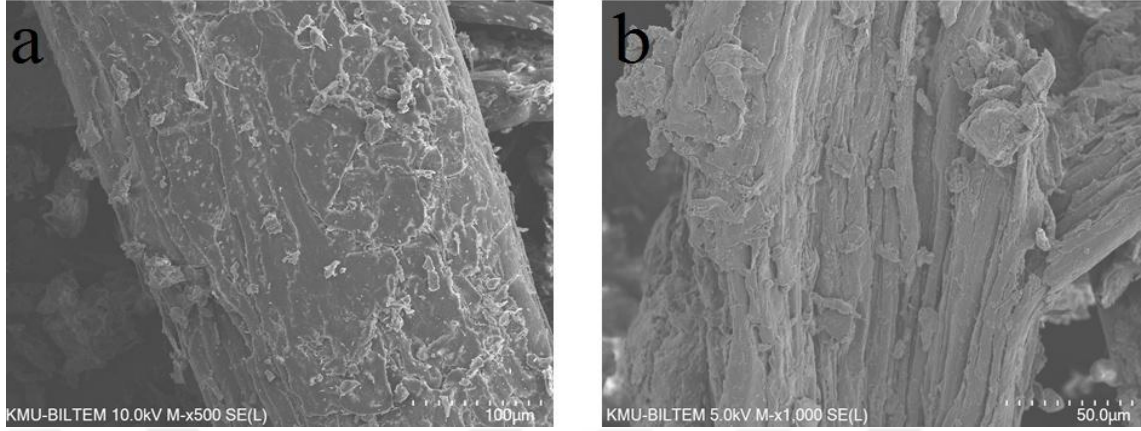
Alkali özütleme şartları optimize edildiğinde, optimum şartlar %22,17 KOH, 7 saat özütleme süresi ve 53,28 mL çöktürücü miktarı olarak bulunmuştur. Bu şartlarda KABFO işlemi uygulanmamış haşhaş sapında %10,06±0,24 hemiselüloz özütlenmiştir. KABFO ve özütleme süreçleri optimize edildiğinde ise %26,23±0,04 hemiselüloz elde edilmiştir.

KABFO ön işlem tekniğinin kullanılması ve süreçlerin optimize edilmesi ile, hem kullanılan KOH miktarı %24'ten %22,17'e, hem çöktürücü solüsyonu 125 mL'den 53,28 mL'ye hem de proses süresi 24 saatten 7 saate düşürülmüştür. Hemiselüloz veriminde ise yaklaşık %49,71 oranında artış sağlanmıştır. Böylece kullanılan KOH miktarından %7,6 ve çöktürücü solüsyonu miktarından %57,4 tasarruf sağlanmıştır. Ayrıca, işlem süresi de 24 saatten 7 saate düşürülmüştür.

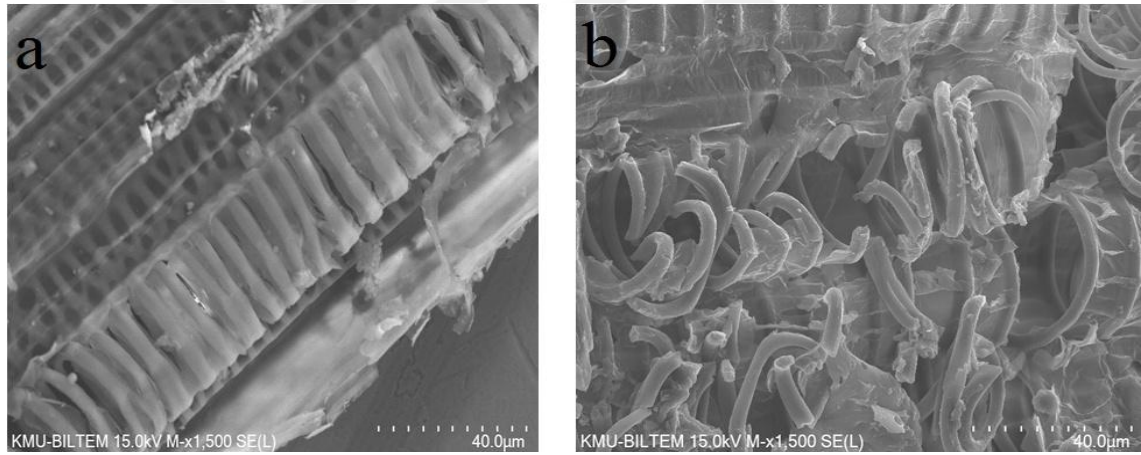
#### 4.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi Sonuçları

KABFO yönteminin haşhaş fabrika atığı ve haşhaş sapı morfolojisi üzerine etkisi Şekil 4-17 ve Şekil 4-18'de sunulmuştur. KABFO işlemi uygulanmadan önce ve uygulandıktan sonraki örnekler karşılaştırılmıştır. Şekil 4-17a'da KABFO işlemi uygulanmamış haşhaş fabrika atığı görüntüsü sunulmuştur. Şekil 4-17b'de ise optimum KABFO şartlarında (5 bar buhar basıncı, 540 saniye, %9 nem) işlem görmüş haşhaş fabrika atığı görülmektedir. KABFO işlemi uygulanmamış haşhaş fabrika atığının

görüntüsü daha düzenli iken işlem görmüş örnekte ani basınç düşüşü ile meydana gelen genişmeden dolayı yapı değişmiştir.



**Şekil 4-17** KABFO işleminin haşhaş fabrika atığı üzerine etkisini gösteren SEM görüntüleri; a) KABFO işlemi uygulanmamış örnek b) KABFO işlemi uygulanmış örnek



**Şekil 4-18** KABFO işleminin haşhaş sapı üzerine etkisini gösteren SEM görüntüleri; a) KABFO işlemi uygulanmamış örnek b) KABFO işlemi uygulanmış örnek

Şekil 4-18a'da KABFO işlemi uygulanmamış haşhaş sapı görülmektedir. Şekil 4-18b'de ise optimum KABFO şartlarında (5 bar buhar basıncı, 540 saniye, %7 nem) işlem görmüş haşhaş sapı görüntüsü verilmiştir. KABFO uygulanmamış numune düzenli bir görüntüye sahipken, işlem görmüş olan numunede yapı bozulmuştur. KABFO işlemi sonrasında morfolojik yapılarıdaki değişimler nedeniyle ve artan ulaşılabilir yüzey alanı etkisiyle daha yüksek hemiselüloz özütlemeye verimine ulaşılmıştır.



## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Lignoselülozik biyokütle gıda olarak tüketilmeye uygun olmayan tarımsal veya endüstriyel atıklar olarak tanımlanmaktadır. Bu atıklar genellikle tarlada yakılarak çevreye zarar vermekte ya da hayvan yemi olarak kullanılmaktadır. Lignoselülozik biyokütle fraksiyonlarına ayrıldığında (selüloz, hemiselüloz ve lignin) katma değeri yüksek ürünlere dönüştürülebilmektedir. Son zamanlarda lignoselülozik biyokütleden özellikle biyoplastik ve biyoetanol üretimi oldukça yaygındır. Çalışmamızda lignoselülozik kaynak olarak haşhaş fabrika atığı ve haşhaş sapı kullanılmıştır. Lignoselülozik biyokütleyi fraksiyonlarına ayırarak değerli ürünler üretmek için literatürde raporlanmış çeşitli ön işlem yöntemleri bulunmaktadır. Ön işlem seçimi etkili bir ayırma yapabilmek için oldukça önemlidir. Ayrıca ön işlem seçerken en önemli sorun maliyettir. Endüstriyel süreçlerde en düşük maliyetle en yüksek ürün verimine ulaşmak temel amaç olduğu için çalışmamızda yeni bir teknik olan KABFO yöntemi ile varolan alkali özütleme tekniği birleştirilerek kullanılmıştır. KABFO yöntemi diğer ön işlem tekniklerine göre daha az enerji tüketen ve daha az kimyasal kullanımını sağlayan çevreci bir yöntemdir.

KABFO yönteminde bağımsız değişkenler olarak buhar basıncı, işlem süresi ve nem değeri çalışılmıştır. Bağımlı değişken (tepki) ise hemiselüloz verimidir. Optimizasyon sonucunda haşhaş fabrika atığı için optimum süreç şartları 5 bar buhar basıncı, 540 saniye işlem süresi ve %9 nem değeri olarak tespit edilmiştir. En düşük alkali konsantrasyonunda, en kısa sürede ve en az miktarda çöktürücü kullanarak en yüksek hemiselüloz verimine ulaşmak için alkali özütleme şartları optimize edilmiştir. Bu aşama sonunda optimum özütleme süreci şartları %22,58 KOH, 1 saat işlem süresi ve 113,89 mL çöktürücü olarak tespit edilmiştir. Bu şartlar, KABFO süreci optimum şartlarıyla birleştirildiğinde, %26,37±0,08 hemiselüloz özütleme verimine ulaşılmıştır.

KABFO ve alkali özütleme şartlarının optimizasyonu sonucunda hemiselüloz veriminde %104,7 oranında artış sağlanmıştır. Ayrıca KOH miktarından %6,29, çöktürücü solüsyonu miktarından %8,89 tasarruf sağlanmış ve özütleme süresi 24 saatten 1 saate düşürülmüştür. Bu durum daha az kimyasal kullanımı ve daha az işlem süresi ile birlikte hemiselüloz veriminin arttığını, dolayısı ile maliyetin düşürülebileceğini göstermektedir.

Haşhaş sapı için optimum nokta olarak 5 bar buhar basıncı, 540 saniye işlem süresi ve %7 nem değeri olarak bulunmuştur. Alkali özütleme süreci optimum şartlar ise %22,17 KOH, 7 saat işlem süresi ve 53,28 mL çöktürücü olarak bulunmuştur. Bu şartlarda gerçekleştirilen özütleme sonucunda %26,23±0,04 hemiselüloz verimi elde edilmiştir.

KABFO ön işlem tekniğinin kullanılması ve süreçlerin optimize edilmesi ile, kullanılan KOH miktarı %24'ten %22,17'e, çöktürücü solüsyonu 125 mL'den 53,28 mL'ye proses süresi 24 saatten 7 saate düşürülmüştür. Hemiselüloz veriminde ise %49,7 oranında artış sağlanmıştır. Böylece kullanılan KOH miktarından %7,6 ve çöktürücü solüsyonu miktarından %57,4 tasarruf elde edilmiştir.

KABFO yöntemi sayesinde her iki hammadde için de optimizasyon yapıldığında hem son ürünümüz olan hemiselülozun verimi artmış, hem kullanılan kimyasalların miktarından tasarruf sağlanmış, hem de proses süresi kısaltılmıştır. Endüstriyel ölçekte düşünüldüğü zaman, daha az enerji ve kimyasal kullanımı sonucu daha düşük maliyetle ve daha yüksek verimle ürün üretilebilmesi için süreç geliştirilmiştir.

Sonraki çalışmalarda çalışma parametreleri/aralıkları değiştirilerek (örneğin KABFO yöntemi parametrelerinden işlem süresi artırılarak ve/veya özütleme sıcaklığının hemiselüloz verimine etkisini belirlemek için alkali özütleme şartlarına ek olarak sıcaklık parametresi eklenerek) hemiselüloz verimindeki değişiklikler belirlenebilir ve elde edilen selüloz ve hemiselüloz fraksiyonlarından ürün denemeleri yapılabilir. Hemiselüloz kullanılarak lif katkılı unlu mamüller, yoğurt, meşrubat gibi gıdalar üretilebilir. Ayrıca elde edilen hemiselüloz, doğaya zarar veren plastikler yerine biyobozunur plastik üretiminde kullanılmak için de uygun bir kaynaktır. Hemiselülozun ksilanaz ile enzimatik parçalanması sonucunda ortaya çıkan monomer şekerlerden biyoetanol ve ksilitol gibi ürünler üretmek de mümkün olabilir.

## KAYNAKLAR

- Adıgüzel, A.O., 2013. Lignoselülozik Materyallerden Biyoetanol Üretimi için Kullanılan Ön-İşlem ve Hidroliz Yöntemleri. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 17(3), 381-397.
- Agbor, V.B., Cicek, N., Sparling, R., Berlin, A. ve Levin, D.B., 2011. Biomass Pretreatment: Fundamentals Toward Application. *Biotechnology Advances*, 29, 675-685.
- Allaf, K., Louka, N., Bouvier, J.M., Parent, F., Forget, M., 1993. Procédé De Traitement De Produits Biologiques En Vue De La Modification De Leur Texture, Installations Pour La Mise En Oeuvre D'un Tel Procédé Et Produits Ainsi Réalisés. French patent no.930,9720. International extension no PCT/FR94/00975.
- Allaf, T., Tomao, V., Ruiz, K., Bachari, K., El Maataoui, M. ve Chemat F., 2013. Deodorization by Instant Controlled Pressure Drop Autovaporization of Rosemary Leaves Prior to Solvent Extraction of Antioxidants. *LWT - Food Science and Technology*, 51, 111-119.
- Alonso, D.M., Wettstein, S.G. ve Dumesic, J.A., 2012. Bimetallic Catalysts for Upgrading of Biomass to Fuels and Chemicals. *Chemical Society Reviews*, 41, 8075-8098.
- Amor B.B. ve Allaf, K., 2009. Impact of Texturing Using Instant Pressure Drop Treatment Prior to Solvent Extraction of Anthocyanins from Malaysian Roselle (*Hibiscus sabdariffa*). *Food Chemistry*, 115, 820-825.
- Anwar, Z., Gulfranz, M. ve Irshad, M., 2014. Agro-Industrial Lignocellulosic Biomass A Key to Unlock the Future Bio-Energy: A Brief Review. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 7, 163-173.
- AOAC, 1998. Official Methods of Analysis. 17. Basım, Association of Official Analytical Chemists, Gaithersburg, MD, ABD
- Arni, S.A., 2018. Extraction and Isolation Methods for Lignin Separation from Sugarcane Bagasse: A review. *Industrial Crops & Products*, 115, 330-339.
- Arslan, M.B. ve Şahin, H.T. 2016. Properties of Particleboards Produced from Poppy (*Papaver somniferum L.*) Stalks. *Journal of Advances in Biology&Biotechnology*, 6, 1-6.
- Bahçegül, E., 2011. Tarımsal Atıkların Çevre Dostu Plastiklere Dönüşümü. *Bilim ve Teknik*, Sayı: 521.

- Bamdad, H., Hawboldt, K. ve Macquarrie, S., 2018. A Review on Common Adsorbents for Acid Gases Removal: Focus on Biochar. *Renewable and Sustainable Energy Review*, 81(2), 1705-1720.
- Barwal, A. ve Chaudhary R., 2016. Application of Response Surface Methodology to Optimize the Operational Parameters for Enhanced Removal Efficiency of Organic Matter and Nitrogen: Moving Bed Biofilm Reactor. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(10), 9944–9955.
- Bengisu, G., 2014. Alternatif Yakıt Kaynağı Olarak Biyoetanol. *Alinteri*, 27 (B), 43-52.
- Bhowmick, G.D., Sarmaha, A.K. ve Sen, R., 2018. Lignocellulosic Biorefinery as a Model for Sustainable Development of Biofuels and Value Added Products. *Bioresource Technology*, 247, 1144–1154.
- Bhutto, A.W., Qureshi, K., Harijan, K., Abro, R., Abbas, T., Bazmi, A.A., Karim, S. ve Yu G., 2017. Insight into Progress in Pre-treatment of Lignocellulosic Biomass. *Energy*, 122, 724-745.
- Brodeur, G., Yau, E., Badal, K., Collier, J., Ramachandran, K.B. ve Ramakrishnan S., 2011. Chemical and Physicochemical Pretreatment of Lignocellulosic Biomass: A Review. *SAGE-Hindawi Access to Research Enzyme Research*, 17, 1-17.
- Box, G.E.P. ve Wilson, K.B., 1951. On the Experimental Attainment of Optimum. *Journal of the Royal Statistical Society*, 13(1), 1-45.
- Cebreiros, F., Guigou, M.D. ve Cabrera, M.N., 2017. Integrated Forest Biorefineries: Recovery of Acetic Acid as a By-product from Eucalyptus Wood Hemicellulosic Hydrolysates by Solvent Extraction. *Industrial Crops & Products*, 109, 101-108.
- Cengiz, M., Dinçtürk, Ö.D. ve Şahin, H.T., 2010. Fractional Extraction and Structural Characterization of Opium Poppy and Cotton Stalks Hemicelluloses. *Pharmacognosy Magazine*, 6(24), 315-319.
- Chen, H., Liu, J., Chang, X., Chen, D., Xue, Y., Liu, P., Lin, H. ve Han, S., 2017. A Review on the Pretreatment of Lignocellulose for High-value Chemicals. *Fuel Processing Technology*, 160, 196–206.
- Çöpür, Y., Tozluoğlu, A. ve Özyürek Ö., 2011. Selülozik Biyoetanol Üretim Teknolojisi. *Ormancılık Dergisi*, 7(1), 10-37.
- Değirmencioğlu, A. ve Yazgı, A., 2006. Tepki Yüzeyleri Metodolojisi Optimizasyon Esaslı Çalışmalara İlişkin Teorik Esaslar ve Tarımsal Mekanizasyon Uygulamaları. *Tarım Makinaları Bilimi Dergisi*, 2 (2), 111-115.
- Dinçtürk, D.Ö. ve Cengiz, M., 2007. Haşhaş Sapı ve Pamuk Sapı Hemiselülozlarının Alkali H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> İle Fraksiyonel Özütleme ve Bileşim Karakterizasyonu. *Yüksek Lisans Tezi*, Süleyman Demirel Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Isparta.

- Eklund, A. ve Agren, G., 1975. Nutritive Value of Poppy Seed Protein. *Institute of Medical Chemistry*, 52, 188–190.
- Evcil T. ve Yağcı, S., 2013. Nohuttan Çerez Gıda Üretiminde Kontrollü Ani Basınç Farkı Oluşturma Tekniğinin Uygulanması. *Yüksek Lisans Tezi*, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Karaman.
- Gümüştü, A., Arslan, N. ve Sarihan, E.O., 2008. Evaluation of Selected Poppy (*Papaver somniferum L.*) Lines by Their Morphine and Other Alkaloids Contents. *European Food Research*, 226, 1213-1220.
- Gümüştü, A. ve Gümüştü, G., 2015. Climate Change and Effect on Yield Components of Opium Poppy. *Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü Dergisi*, 24(1), 79-84.
- Haddad, J., Louka, N., Gadouleau, M., Juhel, F. ve Allaf, K., 2001. Application of the New Process of Controlled Instantaneous Pressure Drop (DIC) to the Drying/Texturization of Fish: Effects on Physicochemical Characteristics of the Final Product. *Sciences Des Aliments*, 21(5), 481-498.
- Haddad, J., Muzquiz, M. ve Allaf, K., 2006. Treatment of Lupin Seed Using the Instantaneous Controlled Pressure Drop Technology to Reduce Alkaloid Content. *Food Science and Technology International*, 12(5), 365-370.
- Hansen, N.M.L. ve Plackett, D., 2008. Sustainable Films and Coatings from Hemicelluloses: A Review. *Biomacromolecules*, 9, 1493-1505.
- Harmsen, P.F.H., Huijgen, W.J.J., Lopez, L.M.B. ve Bakker, R.R.C., 2010. Literature Review of Physical and Chemical Pretreatment Processes for Lignocellulosic Biomass. *Biosynergy*, 10-13.
- Hassan, S. S., Williams, G. A. ve Jaiswal, A. K., 2018. Emerging Technologies for the Pretreatment of Lignocellulosic Biomass. *Bioresource Technology*, 262, 310-318.
- Hopa, D.Y., Yılmaz, N., Alagöz, O., Dilek, M., Helvacı, A. ve Durupınar, Ü., 2016. Pyrolysis of Poppy Capsule Pulp for Bio-Oil Production. *Waste Management & Research*, 1-6.
- Hoştün, E.Z. ve Bozan, B., 2014. Comparison of High Temperature Alkali and Acid Pretreatment for the Enzymatic Saccharification of Poppy Stalks. *Chemical Engineering Transactions*, 37, 373-378.
- Irmak, S., Canisag H., Vokoun, C. ve Meryemoglu, B., 2017. Xylitol Production from Lignocellulosics: Are Corn Biomass Residues Good Candidates. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 11, 220-223.

- Jönsson, L.J. ve Martin, C., 2016. Pretreatment of Lignocellulose: Formation of Inhibitory By-Products and Strategies for Minimizing Their Effects. *Bioresource Technology*, 199, 103-112.
- Jørgensen, H., Kristensen, J.B. ve Felby, C., 2007. Enzymatic Conversion of Lignocellulose into Fermentable Sugars: Challenges and Opportunities. *Biofuels, Bioproducts Biorefining*, 1, 19-134.
- Keskin, H., Kucuktuvek, M. ve Guru, M., 2015. The Potential of Poppy (*Papaver Somniferum Linnaeus*) Husk for Manufacturing Wood-Based Particleboards. *Construction and Building Materials*, 95, 224-231.
- Kim, J.S., Lee, Y.Y. ve Kim, T.H., 2016. A Review on Alkaline Pretreatment Technology for Bioconversion of Lignocellulosic Biomass. *Bioresource Technology* 199, 42-48.
- Kristiawan, M., Sobolik, V., Al-Haddad, M. ve Allaf, K., 2008. Effect of Pressure-drop Rate on the Isolation of Cananga Oil Using Instantaneous Controlled Pressure-drop Process. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 47 (1), 66-75.
- Kumar, P., Barrett, D.M., Delwiche, M.J. ve Stroeve, P., 2009. Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production. *Industrial&Engineering Chemistry Research*, 48(8), 3713-3729.
- Kumar, A., Gautam, A. ve Dutt, D., 2016. Biotechnological Transformation of Lignocellulosic Biomass into Industrial Products: An Overview. *Advances in Bioscience and Biotechnology*, 7, 149-168.
- Kumar, A.K. ve Sharma, S., 2017. Recent Updates on Different Methods of Pretreatment of Lignocellulosic Feedstocks: A Review. *Bioresources Bioprocessing*, 4(1), 1-7.
- Louka, N. ve Allaf, K., 2004. Expansion Ratio and Color Improvement of Dried Vegetables Texturized by a New Process Controlled Sudden Decompression to the Vacuum Application to Potatoes, Carrots and Onions. *Journal of Food Engineering*, 65(2), 233-243.
- Majdi, H., Esfahani, J.A. ve Mohebbi, M., 2019. Optimization of Convective Drying by Response Surface Methodology. *Computers and Electronics in Agriculture*, 156, 574-584.
- Maurya, D.P., Singla, A. ve Negi, S., 2015. An Overview of Key Pretreatment Processes for Biological Conversion of Lignocellulosic Biomass to Bioethanol. *3 Biotechnology*, 5, 597-609.
- Menon, V. ve Rao, M., 2012. Trends in Bioconversion of Lignocellulose: Biofuels, Platform&Biorefinery Concept. *Progress in Energy and Combustion Science*. 38, 522-550.

- Messaoudi, Y., Smichi N., Allaf T., Allaf K. ve Gargouri, M., 2015. Effect of Instant Controlled Pressure Drop Pretreatment of Lignocellulosic Wastes on Enzymatic Saccharification and Ethanol Production. *Industrial Crops and Products*, 77, 910-919.
- Mood, H.S., Golfeshan, H.A., Tabatabaei, M., Jouzani, S.G., Najafi, H.G., Gholami, M. ve Ardjmand, M., 2013. Lignocellulosic Biomass to Bioethanol, a Comprehensive Review with a Focus on Pretreatment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 27, 77-93.
- Myers, R.H., Montgomery, D.C., Vining, G.G., Borrer, C.M. ve Kowalski, S.M., 2004. Response Surface Methodology: A Retrospective and Literature Survey. *Journal of Quality Technology*, 36(1), 53-77.
- Naidu, D.S., Hlangothi, S.P. ve John, M.J., 2018. Bio-Based Products from Xylan: A Review. *Carbohydrate Polymers*, 179, 28-41.
- Nouviaire, A., Lancien, R. ve Maache-Rezzoug, Z., 2008. Influence of Hydrothermal Treatment on Rheological and Cooking Characteristics of Fresh Egg Pasta. *Journal of Cereal Science*, 47, 283-291.
- Palonen, H., Tjerneld, F., Zacchi, G. ve Tenkanen, M., 2004. Adsorption of *Trichoderma reesei* CBH I and EG II and Their Catalytic Domains on Steam Pretreated Softwood and Isolated Lignin. *Journal of Biotechnology*, 107, 65-72.
- Ranjbar, N., Eikani, M.H., Javanmard, M. ve Golmohammad, F., 2016. Impact of Instant Controlled Pressure Drop on Phenolic Compounds Extraction from Pomegranate Peel. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 37, 177-183.
- Ren, N., Zhao, L., Chen, C., Guo, W. ve Cao, G., 2015. A Review on Bioconversion of Lignocellulosic Biomass to H<sub>2</sub>: Key Challenges and New Insights. *Bioresource Technology*, 215, 92-99.
- Rezzoug, S.A, Baghdadi, M.W., Louka, N. ve Allaf, K., 1998. Study of a New Extraction Process; Controlled Instantaneous Decompression Application to the Extraction of Essential Oil from Rosemary Leaves. *Flavour Fragrance Journal*, 13, 251-258.
- Rochova, K., Sovová H., Sobolík, V. ve Allaf, K., 2008. Impact of Seed Structure Modification on the Rate of Supercritical CO<sub>2</sub> Extraction. *Journal of Supercritical Fluids*, 44(2), 211-218.
- Sannigrahi, P., Pu, Y., ve Ragauskas, A., 2010. Cellulosic Biorefineries Unleashing Lignin Opportunities. *Current Opinion in Environmental Sustainability*, 2, 383-393.

- Shirkavand, E., Baroutian, S., Gapes, D.J. ve Young, B.R., 2016. Combination of Fungal and Physicochemical Processes for Lignocellulosic Biomass Pretreatment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 54, 217-234.
- Smichi, N., Messaoudi, Y., Gelicus, A., Allaf, K. ve Gargouri, M., 2015. Optimization of DIC Technology as a Pretreatment Stage for Enzymatic Saccharification of *Ratema raetam*. *Fuel Processing Technology*, 138, 344-354.
- Srinivas, H. ve Rao, M.S.N.I., 1981. Studies on the Proteins of Poppy Seed (*Papaver somniferum L.*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 29, 1232-1235.
- Sun, Y. ve Cheng, J., 2002. Hydrolysis of Lignocellulosic Materials for Ethanol Production: A Review. *Bioresource Technology*, 83, 1-11.
- Sun, J.X., Mao, F.C., Sun, X.F. ve Sun, R., 2005. Comparative Study of Hemicelluloses Isolated with Alkaline Peroxide from Lignocellulosic Materials. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 24(3), 239-262.
- Taherzadeh, M.J. ve Karimi, K., 2008. Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production: A Review. *International Journal of Molecular Sciences*, 9, 1621-1651.
- TMO, 2017. Toprak Mahsulleri Ofisi Genel Müdürlüğü, 2017 Yılı Haşhaş Sektör Raporu. [www.tmo.gov.tr/Upload/Document/hashassektrraporu.pdf](http://www.tmo.gov.tr/Upload/Document/hashassektrraporu.pdf) Son erişim tarihi: 15 Kasım 2018.
- Uzunlu, N., Hoşgün, E.Z. ve Bozan, B., 2014. Optimization of Alkaline Pretreatment for Enzymatic Saccharification of Poppy Stalks. *Bioresources*, 9(2), 2824-2834.
- Wen, J.L., Xiao, L.P., Sun, Y.C., Sun, S.N., Xu, F., Sun, R.C. ve Zhang, X.L., 2011. Comparative Study of Alkali-soluble Hemicelluloses Isolated from Bamboo (*Bambusa rigida*). *Carbohydrate Research*, 346, 111-120.
- Xu, J., Hou, H., Liu, B. ve Hu, J., 2017. The Integration of Different Pretreatments and Ionic Liquid Processing of Eucalyptus: Hemicellulosic Products and Regenerated Cellulose Fibers. *Industrial Crops and Products*, 101, 11-20.
- Yang, B. ve Wyman, C.E., 2007. Pretreatment: The Key to Unlocking Low-cost Cellulosic Ethanol. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2, 26-40.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H. and Zheng, C., 2007. Characteristics of Hemicellulose, Cellulose and Lignin Pyrolysis. *Fuel*, 86, 1781-1788.
- Yıldırım, M.U., Demircan, M., Özdemir, F.A. ve Sarıhan, E.O., 2015. İklim Değişikliğinin Haşhaş (*Papaver somniferum L.*) Üretim Alanlarına Etkisi. *II. Tarla Bitkileri Kongresi, Çanakkale*.



Zabed, H., Sahu, J.N., Boyce, A.N. ve Faruq, G., 2016. Fuel Ethanol Production from Lignocellulosic Biomass: An Overview on Feedstocks and Technological Approaches. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 66, 751-774.

Zilliox, C. ve Debeire P., 1997. Hydrolysis of Wheat Straw by a Thermostable Endoxylanase: Adsorption and Kinetic Studies. *Enzyme and Microbial Technology*, 22, 58-63.



## ÖZGEÇMİŞ

### **Kimlik Bilgileri:**

Adı Soyadı: Merve KÖLE

E-posta: merve.kole@hotmail.com

Adresi: Ermenek Mahallesi Kuleli Sokak No:62 Muratpaşa / ANTALYA

### **Eğitim:**

Lise: Saime Salih Konca Lisesi/Antalya (2007-2011)

Lisans: Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü/Karaman

Yüksek Lisans: Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı/Karaman

**Yabancı Dil ve Düzeyi:** İngilizce/İyi

**İş Deneyimi:** Dotem Yemekçilik/Karaman (2017-2018)

**Deneyim Alanları:** Sorumlu Gıda Mühendisi

**Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi:** TÜBİTAK-1002 2017O336/30.000 TL

**Tezden Üretilmiş Yayınlar:** -

**Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar:**

International Science and Academic Congress-19, 19-20 Nisan 2019, KONYA

Sözlü Sunum: Haşhaş Sapı Atıklarından Hemiselüloz Eldesi İçin Kontrollü Ani Basınç

Farkı Oluşturma (KABFO) ve Alkali Özütleme Süreçlerinin Optimizasyonu