

## LİGNOSELÜLOZİK BİYOKÜTLENİN ÖNİŞLEM YÖNTEMLERİ

Ezgi Rojda TAYMAZ<sup>1</sup>, Mehmet Emin USLU<sup>1\*</sup>

### ÖZET

Önişlem teknolojisi lignoselülozik biyokütleyi kullanılabilir kimyasala dönüştürmek için kullanılan bir yöntemdir. Bu işlem temel olarak etanol ve biyogaz üretimini geliştirmek için kullanılır. Önişlem temel olarak lignoselülozun işlenebilirliğini arttırmak için uygulanır. Lignoselülozik biyokütle içinde farklı oranlarda selüloz, hemiselüloz, lignin, organik ve inorganik bileşenler bulunmaktadır. Farklı prosesler açısından bu bileşenlerin uzaklaştırılması gerekebilir. Bu süreçte önişlem uygulanmalıdır. Farklı lignoselülozik biyokütle, sonraki hidroliz ve fermentasyon aşamalarına bağlı olarak çeşitli önişlemler gerektirir. Fiziksel, kimyasal, fiziko-kimyasal ve biyolojik olmak üzere dört farklı önişlem yöntemi vardır. Bu makalede bu yöntemler incelenmiştir. Avantaj ve dezavantajları üzerinde durulmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Lignoselüloz, Lignoselülozun Bileşenleri, Önişlem Teknikleri

### ABSTRACT

Pretreatment technology is a method used to convert lignocellulosic biomass into usable chemicals. These processes are mainly used to improve ethanol and biogas production. The pretreatment is mainly applied to improve the processability of lignocellulose. There are different amounts of cellulose, hemicellulose, lignin, organic and inorganic components in lignocellulosic biomass. These components may need to be removed for different processes. Pretreatment should be applied in this process. Different lignocellulosic biomass requires various pretreatment processes depending on subsequent hydrolysis and fermentation steps. There are four different pretreatment methods: physical, chemical, physico-chemical and biological. In this article these methods has been investigated and advantages disadvantages have been emphasized.

**Keywords:** Lignocellulose, Components of Lignocellulose, Pretreatment Techniques

### 1. GİRİŞ

Önişlem, karbonhidratların, özellikle lignoselülozun, farklı yöntemler ile kullanılabilir hale geldiği bir işlemdir (Şekil 1). Bu yöntemler temel olarak etanol ve biyogaz üretimini geliştirmekle birlikte içeriğindeki farklı doğal bileşiklerin elde edilmesi için kullanılır. Bununla birlikte, hayvan yemi üretiminde, tüm biyokimyasalların lignoselülozlardan üretim verimini arttırmak için veya ilaç üretiminde de kullanılabilir. Bu önişlem, öğütme gibi fiziksel bir işlem olabilir; bunun yanı sıra kimyasal, fiziko-kimyasal, biyolojik veya bu işlemlerin bir arada kullanılması da olabilir (Karimi ve ark.,2016).

<sup>1</sup> Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Biyomühendislik Bölümü, Manisa.

<sup>1\*</sup> [emin.uslu@cbu.edu.tr](mailto:emin.uslu@cbu.edu.tr), yazışmaların yapılacağı yazar.



Şekil 1. Lignoselüloziklerin önişleminin farklı amaçlar için analizi (Karimi ve ark.,2016 (uyarlanmıştır)).

## 2. LİGNOSELÜLOZUN YAPISI

Lignoselülozların içeriğinde %40-50 selüloz, %25-30 hemiselüloz, %15-20 lignin ve pektin, az miktarlarda azot bileşikleri ve inorganik bileşikler bulunmaktadır. Kısaca bitkisel örneklerin içeriğinde bulunan lignoselüloz bileşenleri Tablo 1'de özetlenmiştir (Knauf ve Moniruzzaman,2004).

Tablo 1: Odunsu bitkilerin içeriğinde bulunan selüloz, hemiselüloz ve ligninin oranları (Parisi, 1989. (uyarlanmıştır))

BİYOKÜTLE	SELÜLOZ (%)	HEMİSELÜLOZ (%)	LİGNİN (%)
AĞAÇLAR	40-50	20-30	25-35
ŞEKER KAMIŞI	40	30	20
MISIR KOÇANI	40-50	30-40	15-20
BUĞDAY SAPI	45	35	15
ÜZÜM POSASI	25-35	20-25	30-35

B- (1 → 4) -glikosidik bağlarla birbirine bağlanan glikoz polimerinin lineer bir syndiotaktik (alternatif uzaysal düzenlemesi) olan selüloz, yeryüzünde en çok bulunan polimerdir. Selüloz biyoyumlu, hidrofilik, reaktif hidroksil grupları, stereorelasiye gibi birçok faydalı özelliğe sahiptir. Bu polimer, yüksek sıcaklıkta veya bir katalizör ile etkileşime girmediği sürece suda çözünmez. Düzenli sıralı polimer zincirleri ve kristal yapısı nedeni ile stabil özellik göstermektedir. Bu nedenle yapısı hücre duvarının çerçevesini belirler (Karimi ve Taherzadeh,2016).

Hemiselüloz farklı polisakaritlerden oluşur, içeriğinde düz ve dallı zincirler dahil farklı sayıda asetil ve metil bağ içerir. Bu polisakarit, düşük bir polimerizasyon derecesine sahiptir ve kristalli bölgelere sahip değildir; bu nedenle, arabinoz, ksiloz, galaktoz, fukoz, mannoz, dekstroz veya glukuronit gibi monosakaritlere nispeten kolay bir şekilde indirgenir (Jönsson ve Martín,2016).

Lignin, hidroliz işlemi engelleyen kompleks bir hidrofobik, ayrıca çapraz bağlı aromatik bir polimerdir (Balat,2011). Yüksek kristalleşme bölgesi; selüloz, hemiselüloz ve lignin molekülleri arasında farklı bağlanma kuvvetleri; yüksek polimerizasyon derecesi; selüloz yüzeyindeki gözenek yapısı; lignin ve hemiselülozliklere karşı koruma etkisinin üzerine, hücre duvarlarının stabil ve bozunması zor olduğu belirlenmiştir. Selüloz, hemiselüloz ve

lignin, çok düzenli bir kristal yapıya sahip bitki hücresi duvarını oluştururlar, bu nedenle, herhangi birinin bozunması bütün iç yapıyı etkiler (Behera ve ark., 2014).

Önişlem yöntemleri (Tablo 2), lignoselülozun mikro yapısını, makro yapısını ve kimyasal bileşimini değiştirir. Önişlem, ayrışma sırasında lignoselülozun doğal makro moleküler yapısını , mikrobiyal bozulmaya karşı duyarlı hale gelecek şekilde değiştirir (An ve ark.,2015). Bu işlemlerde, selülozu çevreleyen lignin ve hemiselüloz bozulur, lignin çıkarılır, ve selülozun kristal yapısı değiştirilir (Michalska ve ark.,2012).

Önişlem yöntemlerinin standartları aşağıdaki gibidir (Alvira ve ark.,2010):

- (1) İndirgeyici şekerin kayıplarından ve bozulmasından kaçınmak;
- (2) Selülozun veya lignoselülozik şeker fermantasyonunun hidrolizinin geliştirilmesi;
- (3) Fermantasyon ve sakrifikasyon işlemlerine elverişli olmayan ürünlere zarar vermekten kaçınmak;
- (4) Çevreyi kirleten veya ekipmanı aşırı derecede aşındıran kimyasal reaktiflerin kullanılmasından kaçınmak;
- (5) Katı kalıntı oluşumunu azaltın veya atık oluşumunu önlemek için malzemeyi tamamen kullanılması; ve
- (6) Kontrol maliyetleri ile ekonomik fizibilite riskini azaltılması.

Tablo 2: Lignoselülozlar için farklı önışlem yöntemlerinin karşılaştırılması (An ve ark.,2015 (uyarlanmıştır)).

ÖNİŞLEM YÖNTEMLERİ		AVANTAJLARI	DEZAVANTAJLARI
<b>FİZİKSEL ÖNİŞLEM</b>	Mekanik parçalanma Mikrodalga Ultrasonik Yüksek enerjili elektron radyasyonu Yüksek sıcaklıktaki piroliz	Parçacık boyutunu ve selüloz kristallenmesini azaltır Basit kullanım, enerji tasarruflu, kısa sürede Selülozun erişilebilirliğini ve reaktivitesini artırır Selülozun hızla ayrıştırılması	Lignin ve hemiselülozların uzaklaştırılmaması, yüksek enerji Yüksek fiyat Enzimatik hidroliz negatif Enerji tüketimi, düşük verimlilik
<b>KİMYASAL ÖNİŞLEM</b>	Konsantrasyon asit Seyreltik asit Alkali ön işleme Yükseltgenme ön işleme Organosolv ön işleme İyonik sıvı ön işleme	Yüksek şeker dönüşümü Hızlı Geri dönüşüm asidi gerekmez Oda sıcaklığında, lignin parçalanıyor Saf lignin, selüloz ve hemiselüloz elde edilir	Yüksek toksik ve aşındırıcı, aşındırıcı ekipman yüksek maliyetli Yüksek sıcaklık ve basınç da inhibitör oluşumu Daha az şeker bozulması Yüksek fiyat
<b>FİZİKO-KİMYASAL ÖNİŞLEM</b>	Buhar patlama AFEX yöntemi CO2 patlaması Elektriksel kataliz	Lignin dönüşümü, hemiselülozların çözünmesi, Maliyeti düşük Selülozun yüzey alanını artırır, İnhibisyon bileşiklerini üretmemek, Lignini etkili bir şekilde giderir	Yüksek sıcaklık ve basınç Yüksek fiyat, Ham yüksek lignin içerikli materyal için verimli değildir Yüksek basınç, lignin ve hemiselülozları etkilemez Düşük verim
<b>BİYOLOJİK ÖNİŞLEM</b>		Lignin ve hemiselülozu indirger Düşük enerji tüketimi	Düşük hidroliz oranı

### 3. LİGNOSELÜLOZ İÇİN ÖNİŞLEM YÖNTEMLERİ VE MEKANİZMALARI

Önışlem, lignoselülozun kompleks bileşenlerinin ayrılmasını veya çözünmesini sağlar, lignoselülozlardan elde edilmek istenen biyolojik malzemeye giden kritik bir adımdır. Önışlem yöntemi seçiminde, hammaddelerin, enzimlerin ve organizmaların uyumluluğu göz önünde bulundurulmalıdır. Bu işlemler genellikle fiziksel, kimyasal, fiziko-kimyasal, biyolojik yöntemler ve bunların kombinasyonları olarak sınıflandırılabilir Genel olarak, fiziksel ve kimyasal önışlemlerin sonuçları iyidir, ancak ekipman gereksinimi vardır ve ciddi çevresel kirlilik yaratmaktadır. Biyolojik yöntem daha az enerji tüketir ve diğer yöntemlere göre daha az kirliliğe yol açar, ancak maliyeti yüksektir ve uzun zaman gerektirir (Monlau ve ark.,2013).

### **3.1. Fiziksel Önişlem Yöntemleri**

Genel olarak, fiziksel önişlem yöntemleri, mekanik parçalama, mikrodalga işleme, ultrasonik işlem ve yüksek enerjili elektron radyasyonu yöntemini içerir. Bu yöntemler daha az çevre kirliliğine neden olur ve süreç de oldukça basittir, ancak üretim maliyetini artıran yüksek enerji ve güç gerektirir (Sun ve Cheng,2002).

#### **3.1.1. Mekanik parçalama önişlemi**

Mekanik parçalara ayırma yöntemi; kuru kırma, ıslak kırma, titreşimli bilyalı öğütme ve sıkıştırmayı içerir. Bu yöntem, sonraki süreci daha kolay ve daha etkili hale getirmek için diğer yöntemlerden önce yaygın olarak kullanılır (Taherzadeh ve Karimi,2008).

#### **3.1.2. Mikrodalga önişlemi**

Yüksek sıcaklık ve yüksek basınç koşullarında lignoselülozik biyokütlenin asit veya baz ile önişlemi oldukça limitlidir, çünkü yüksek enerji gerektirir. Bununla birlikte, mikrodalga teknolojisi, selülozun elde edilmesini artırabilir. Bu teknoloji basit bir kullanıma sahiptir, enerji açısından verimlidir. Ayrıca, kimyasal reaksiyonlarda başarılı bir şekilde uygulanmıştır (Omar ve ark.,2011).

#### **3.1.3. Ultrasonik önişlemi**

Ultrason, selülozun kristal yapıdaki bölgelerini açabilir, lignin moleküllerini parçalayabilir ve kimyasal aktivitesini önemli ölçüde geliştirebilir. Bununla birlikte, selülozun ince yapısı üzerindeki etkisi sınırlıdır. Ultrasonik işlem hemiselülozu da parçalayabilir. Bugüne kadar, az sayıda bilim adamı bu araştırma alanına odaklanmıştır. Ancak, bazı araştırmalar, biyokütlenin ultrasonik önişleminin selülozun sakkarifiye edilmesini etkili bir şekilde artırdığını bildirmiştir (Bosma ve ark.,2003).

#### **3.1.4. Yüksek enerjili elektron radyasyonu önişlemi**

Yüksek enerjili radyasyon tedavisi, malzemede yayılan ışınlarla gerçekleştirilir. Bu yöntemin avantajları: selüloz kaybının az olması, hidroliz ve ham maddelerin dönüşüm oranlarının azaltılması, nemin artması, daha az kirlilik yaratmasıdır. Yüksek yoğunluklu radyasyon kullanıldığında selüloz yapısında bu işlem yüksek derecede hasar ile sonuçlanır. Bununla birlikte, yüksek enerjili elektron radyasyonu yöntemi maliyetlidir, bu nedenle büyük ölçekli endüstriyel üretimi zordur (Mosier ve ark.,2005).

#### **3.1.5. Yüksek sıcaklıktaki piroliz önişlemi**

Piroliz işlemi, piroliz ve sıcak suyun ayrışmasına dayanır. Piroliz sırasında, selüloz 300°C'nin üzerine ısıtıldığında hızla ayrışabilir, böylece gaz halindeki ürünler serbest kalır. Ek olarak, selülozun ayrışma hızı düşük sıcaklıkta yavaştır (Mosier ve ark.,2005).

### **3.2. Kimyasal Önişlem Yöntemleri**

#### **3.2.1. Asit ile önişlem**

Asit önişleminde, inorganik asitler (sülfürik, nitrik, hidroklorik ve fosforik asitler) ve organik asitler (formik, asetik ve propiyonik asitler) kullanılır. İşlevleri esas olarak ligninin ayrılması, uzaklaştırılması ve bitkisel liflerin hidrolize edilmesine bağlıdır. Bu nedenle, bu işlem temel olarak selüloz ve hemiselülozun hidrolizini ifade eder (Martínez ve ark.,2015).

#### **3.2.2. Baz ile önişlem**

Bas önişlemi esas olarak, ligninin alkali çözeltisindeki çözünürlüğüne bağlıdır. NaOH, KOH, Ca(OH)<sub>2</sub> ve amonyumhidroksit, lignoselülozun baz ile önişlemi için uygundur. Bu işlem oda sıcaklığında ve doğal atmosferik basınçta günlerce süren bir işlemdir ve normal olarak asit önişleminden daha az şeker bozunması meydana getirir. Ek olarak, bu yöntem, tarımsal atıklarda daha iyi sonuç göstermektedir (Yan ve ark.,2015).

#### **3.2.3. Yükseltgenme önişlemi**

Yükseltgenme önişlemi, lignoselülozun oksidan tarafından bozulmasını ifade eder ve çok az araştırılmıştır. Bu süreç temelde ozonoliz, ıslak oksidasyon ve fotokataliz içerir (García-Cubero ve ark.,2009).

### **3.3. Fiziko-kimyasal Önişlem Yöntemleri**

#### **3.3.1. Buhar patlaması önişlemi**

Buhar patlaması işlemi, en yaygın kullanılan fiziko-kimyasal önişlem yöntemlerinden biridir. Saniyelerden birkaç dakikaya kadar yüksek sıcaklıkta buhar ile hidrotermal bir yöntemdir. Buhar ve sıvı maddenin çıkışı, düşük basınç nedeniyle hızlı bir şekilde soğur (Alvira ve ark.,2016).

#### **3.3.2. AFEX önişlemi**

AFEX, yüksek sıcaklıkta (90-100 ° C) ve yüksek basınçta (1-5 MPa) sıvı susuz amonyağa hammadde önişlemi yapmak için buhar patlaması ve bazik işlem metotlarının bir kombinasyonudur. Basınç derhal serbest bırakılır ve daha sonra hızlı bir sıcaklık değişimi, hasarlı yapı ve selülozun buruşmuş yüzey alanı ve enzimin erişilebilirliğinin artmasıyla sonuçlanan amonyak buharlaştırılır (Mes-Hartree ve ark.,1988).

### **3.4. Biyolojik Önişlem Yöntemleri**

Biyolojik önişlem, lignini parçalamak için temel olarak bazı bakteri ve mikropları kullanır. İşlemden lignini parçalayan enzimler üretilir. Dolayısıyla, bu yöntem, ligninin parçalanmasında etkilidir. Lignini parçalamak için sıklıkla mantarlar kullanılır. Bunlar arasında, beyaz mantarlar lignin üzerinde en çok istenilen bozunma gücüne sahiptir (Rouches ve ark.,2016).

### 3.5. Birleşik Önişlem Yöntemleri

Tek bir operasyonda teknolojik sorun, çevre kirliliği, yüksek enerji tüketimi, uzun reaksiyon süresi, reaksiyon ekipmanının korozyon direncinin yüksek olması ve amaçlanan etkiyi yerine getiremeyen endüstriyel üretim gereksiniminin olmaması gibi riskler olabilir. Mekanik kırma-kimyasal, fiziksel veya biyolojik işleme, mekanik kırma-elektronik radyasyon-alkali işleme, mekanik kırma-mikrodalga-kimyasal işleme ve mekanik kırma-kimyasal işleme-buhar patlaması dahil olmak üzere birleşik önişlem yöntemleridir. Bu yöntemler, enzimatik hidrolizin etkinliğini önemli ölçüde arttırabilen, farklı lignoselülozik malzemelere göre birkaç önişlem yönteminin avantajlarını birleştirmektedir (Li ve ark.,2015).

## 4. SONUÇ

Lignoselülozik biyokütle, selülozun, hemiselülozların ve ligninin kompakt bir şekilde bir araya gelmesi sonucu oluşan sert bir hammaddedir. Lignoselülozun verimli hidrolizi için yani bu kompakt yapıyı kırmak için önişlem gereklidir. Farklı önişlem yöntemlerinin uygulanabilirliği, maliyetleri ve çevresel bakış açıları dikkate alınarak bu derleme düzenlenmiştir. Literatür çalışmalarına dayanarak, her yöntemin kendi avantajları ve dezavantajları vardır. Coğrafi koşullar ve teknolojinin kullanılabilirliği, bu süreçleri daha düşük maliyetli ve verimli hale getirmek için teknolojik ilerleme ile daha fazla araştırma yapılması gerekmektedir.

## 5. KAYNAKLAR

- (1) Alvira P., E. Tomás-Pejó, M. Ballesteros, M. Negro (2010). Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: a review, *Bioresource Technology*, 101 , pp. 4851-4861
- (2) Alvira P., M.J. Negro, I. Ballesteros, A. González, M. Ballesteros (2016). Steam explosion for wheat straw pretreatment for sugars production, *Bioethanol*, 2 , pp. 66-75
- (3) An Y., M.-H. Zong, H. Wu, N. Li (2015). Pretreatment of lignocellulosic biomass with renewable cholinium ionic liquids: biomass fractionation, enzymatic digestion and ionic liquid reuse, *Bioresource Technology*, 192 , pp. 165-171
- (4) Balat M. (2011). Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: a review, *Energy Conversion and Management*, 52 , pp. 858-875
- (5) Behera S., R. Arora, N. Nandhagopal, S. Kumar (2014). Importance of chemical pretreatment for bioconversion of lignocellulosic biomass, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 36 , pp. 91-106
- (6) Bosma R., W.A. van Spronsen, J. Tramper, R.H. Wijffels (2003). Ultrasound, a new separation technique to harvest microalgae, *Journal of Applied Phycology*, 15 , pp. 143-153
- (7) Christophe Plomion, Gregoire Leprovost, Alexia Stokes (2001). “Wood Formation in Trees”, *Plant Physiology*, cilt 127, ss. 1513–1523
- (8) GarcíaCuberoM.T., G. GonzálezBenito, I. Indacochea, M. Coca, S. Bolado (2009). Effect of ozonolysis pretreatment on enzymatic digestibility of wheat and rye straw, *Bioresource Technology*, 100 , pp. 1608-1613
- (9) Jönsson L.J., C. Martín (2016). Pretreatment of lignocellulose: formation of inhibitory by-products and strategies for minimizing their effects, *Bioresource Technology*, 199, pp. 103-112
- (10) Karimi K., M.J. Taherzadeh (2016). A critical review of analytical methods in pretreatment of lignocelluloses: composition, imaging, and crystallinity, *Bioresource Technology*, 200 , pp. 1008-1018
- (11) Knauf M., M. Moniruzzaman (2004). Lignocellulosic biomass processing: a perspective, *International Sugar Journal*, 106, pp. 147-150
- (12) Li D., Y. Tan, Y. Zhou, S. Pathak, A.Y. Sendjaja, M. Abdul Majid, P. Chowdhury, W.J. Ng (2015). Comparative study of low-energy ultrasonic and alkaline treatment on biosludge from secondary industrial wastewater treatment, *Environmental Technology (United Kingdom)*, 36 , pp. 2239-2248
- (13) Martínez P.M., R. Bakker, P. Harmsen, H. Gruppen, M. Kabel (2015). Importance of acid or alkali concentration on the removal of xylan and lignin for enzymatic cellulose hydrolysis, *Industrial Crop and Production*, 64 , pp. 88-96
- (14) Mes-Hartree M., B. Dale, W. Craig (1988). Comparison of steam and ammonia pretreatment for enzymatic hydrolysis of cellulose, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 29 , pp. 462-468
- (15) Michalska K., K. Miazek, L. Krzystek, S. Ledakowicz (2012). Influence of pretreatment with Fenton's reagent on biogas production and methane yield from lignocellulosic biomass, *Bioresource Technology*, 119 , pp. 72-78
- (16) Monlau F., A. Barakat, E. Trably, C. Dumas, J.-P. Steyer, H. Carrère (2013). Lignocellulosic materials into biohydrogen and biomethane: impact of structural features and pretreatment, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 43 , pp. 260-322



- (17) Mosier N., C. Wyman, B. Dale, R. Elander, Y. Lee, M. Holtzapple, M. Ladisch (2005). Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass, *Bioresource Technology*, 96 , pp. 673-686
- (18) Omar R., A. Idris, R. Yunus, K. Khalid, M.A. Isma (2011). Characterization of empty fruit bunch for microwave-assisted pyrolysis, *Fuel*, 90 , pp. 1536-1544
- (19) Parisi, F. (1989) . “Advances in lignocellulosic hydrolysis and in the utilisation of the hydrolysates”, *Advances Biochemical Engineering*, 38, 53-87.
- (20) Rouches E., S. Zhou, J. Steyer, H. Carrere (2016). White-rot fungi pretreatment of lignocellulosic biomass for anaerobic digestion: impact of glucose supplementation, *Process Biochemistry*.
- (21) Sun Y., J. Cheng (2002). Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review, *Bioresource Technology*, 83 , pp. 1-11
- (22) Taherzadeh M.J., K. Karimi (2008). Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: a review, *International Journal of Molecular Sciences*, 9 , pp. 1621-1651
- (23) Yan Z., J. Li, S. Chang, T. Cui, Y. Jiang, M. Yu, L. Zhang, G. Zhao, P. Qi, S. Li (2015). Lignin relocation contributed to the alkaline pretreatment efficiency of sweet sorghum bagasse, *Fuel*, 158 , pp. 152-158