

Kayısı Çekirdeği Kabuğu ve Çay Atığından Makromoleküllerin İzolasyon Verimi Üzerine Alkali Ön İşlem Parametrelerinin Etkisi

Zeynep CEYLAN¹, Şeyda TAŞAR^{1,*}, Fatih KAYA¹, Ahmet ÖZER¹

¹ Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, TÜRKİYE

Geliş / Received: 11/03/2020, Kabul / Accepted: 20/11/2020

Öz

Bu çalışmada çay posası (çay demleme atığı) ve kayısı çekirdeği biyokütle kaynağı olarak kullanıldı. Alkali ön işlem süreci ile temel bileşenler izole edilmeye çalışıldı. Alkali ön işlem süreç parametrelerinin izolasyon verimleri üzerine etkisi incelendi. Etkisi incelenen parametreler; alkali konsantrasyonu (10 g/L - 40 g/L), hidrojen peroksit konsantrasyonu (% 1 - % 5) ve temas süresi (3-8 saat)'dir. TGA, H-NMR ve XRD analizleri ile izole edilen temel bileşenler karakterize edildi.

Optimum temas süresi ve alkali konsantrasyonu sırasıyla 6 saat ve 20 g/L olarak belirlendi. Hemiselüloz, selüloz ve ligninin optimum koşullarda (hammaddeye bağlı olarak) izolasyon verimliliği, çay posası için sırasıyla %36, %25, %23 ve kayısı çekirdeği için %26, %34, %24 olarak belirlendi. Hidrojen peroksit konsantrasyonunun hemiselüloz ve selüloz izolasyon verimliliğini belirli bir konsantrasyona kadar arttırdığı; ancak hidrojen peroksit oranı kritik değeri aştığında temel bileşenlerin bozulduğu tespit edildi. Çay posası ve kayısı çekirdeği hemiselülozlarının H-NMR analizi sonucunda, izole hemiselülozik fraksiyonun anhidro ksiloz birimleri, 4-O-metil glukuronik asit içerdiği anlaşıldı. İzole edilmiş selülozik fraksiyonların % 60-55 aralığında bir kristallik derecesine sahip oldukları bulundu. Hemiselüloz ve selülozun FTIR analizi sonucunda izolasyonun etkili bir şekilde yapılamadığı bulunmuştur. Selülozik fraksiyonların ksilan kalıntıları ve hemiselüloz fraksiyonlarının ligninin aromatik iskeletini içerdiği tespit edildi.

Anahtar Kelimeler: Alkali ön işlem parametreleri, hemiselüloz, selüloz, lignin, karakterizasyon.

The Effect of Alkaline Pretreatment Parameters on the Isolation Efficiency of Macromolecules from Apricot Kernel Shell and Tea Waste

Abstract

In this study, the tea pulp and apricot kernel was used as biomass resource. The effect of the alkali pretreatment parameter's on the isolation efficiency of the main components was investigated. The investigated parameters in the study are the concentration of alkaline (10 g/L -40 g/L), the concentration of hydrogen peroxide (1% - 5%) and the contact time (3-8 hour). FTIR, TGA, H-NMR and XRD analyzes were performed during the characterization of main components.

The optimum contact time and alkaline concentration were determined as 6 h, and 20 g/L, respectively. The isolation efficiencies of hemicellulose, cellulose and lignin at optimum conditions (based on raw material) were determined as 36%, 25%, 23% for the tea pulp and 26%, 34%, 24% for apricot kernel, respectively. It has been determined that the hydrogen peroxide concentration increases the hemicellulose and cellulose isolation efficiency up to a certain concentration, but when the hydrogen peroxide ratio was exceeded the critical value the basic components were degraded. As a result of the H-NMR analysis of tea pulp and apricot kernel hemicelluloses revealed that the isolated hemicellulosic fraction contained anhydro xylose units, 4-O-methyl glucuronic acid. It has been found that the isolated cellulosic fractions have a degree of crystallinity in the range of 60 - 55%. As a result of FTIR analysis of hemicellulose and cellulose, it was found that isolation could not be performed effectively. It was determined that the cellulosic fractions contained xylan residues and the hemicellulose fractions contained aromatic skeleton of the lignin.

Keywords: Alkaline pretreatment parameters, hemicellulose, cellulose, lignin, characterization.

1. Giriş

Türkiye zengin tarımsal ürün çeşitliliğine sahip bir ülkedir ve tarımsal faaliyetler sonucunda yüksek miktarda tarımsal atık açığa çıkmaktadır. Tarımsal atıkların kuru bazda hesaplanan toplam kalıntı miktarının yaklaşık 96 Milyon ton olduğu ve bunun yıllık enerji eşdeğerinin ise yaklaşık 40 MTPE olduğu tespit edilmiştir (BEPA 2020). Tarımsal atıklar önemli bir biyokütle kaynağıdır. Hem rezervleri yüksektir hem de insanlar için gıda işlevleri yoktur. Tarımsal faaliyetlerden daha fazla gelir sağlamak, çevreyi ve doğayı korumak hatta sosyo-ekonomik gelişmeyi hızlandırmak için bu tarımsal atıkların değerlendirilmesi önem arz etmektedir. Bu atıkların toplanması ve imha edilmesi ek maliyetler yaratmakla birlikte, tarımsal atıkların büyük bir kısmı ekonomik bir katma değere dönüştürülemeyip genellikle hayvan yemi ya da gübre olarak kullanılmaktadır. Tarımsal atıklar, fosil esaslı kaynaklar yerine kullanılarak yüksek katma değerli biyo-ürünlerin üretiminde kullanılabilir potansiyele sahiptir. Petrol rafinerilerinin bir benzeri olan biyo-rafinerilerde, biyokütle kaynakları organik asitler ve çözücüler, esterler, monomerler ve polimerler gibi pek çok değerli kimyasal maddelerin üretimi için hammadde olarak kullanılabilir. Bu kapsamda son yıllarda bu tür atık biyokütle kaynaklarından biyogaz, biyodizel, hidrojen, etanol vb. gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının üretilmesi hız kazanmıştır (Barakat vd. 2014, Singh vd. 2014, Zheng vd. 2014).

Bitki hücre duvarının matrisini oluşturan selüloz, hemiselüloz ve lignin birbiriyle etkileşim halindedir. Hemiselüloz ve selüloz arasında hidrojen bağları, hemiselüloz ve lignin arasında kovalent (eter ve ester) bağlar bulunmaktadır. Alkali ortamda hemiselüloz

ve selüloz arasındaki hidrojen bağları kırılarak hemiselüloz çözelti ortamına alınabilir. Selüloz ise alkali çözeltilerde çözünmeden katı bakiyede kalır (Sun vd., 1999; 2002; 2004a-b; Lan vd., 2011; Xu 2006; Xiao Feng vd 2011).

Lignoselülozik yapının temel bileşenlerinden biri olan selüloz tekstil, kağıt, mobilya, ilaç, kozmetik ve gıda sanayinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Sun vd. 1997, Usal 2014). Gıdaların ve tıbbi tabletlerin üretiminde selülozun toz formu kullanılırken, pasta ve krema gibi ürünlerde viskoziteyi düzenleyici ve emülgatör olarak değerlendirildiğinden selülozun jel formu kullanılmaktadır (Laka ve Chernyavskaya 2007, Usal 2014). Ayrıca selüloz, glikoza hidrolize edilerek mikrobiyal veya kimyasal yöntemlerle başta etanol olmak üzere bütanol, organik asitler, aseton, gliserin gibi çeşitli ürünlere dönüştürülebilmektedir (Howard vd. 2003, Sasaki vd. 2012, Usal 2014).

Hemiselüloz, selülozdan sonra lignoselülozik yapının ikinci önemli bileşenidir ve genellikle ağaçlar ve karada yetişen bitkilerinin yapısında büyük oranda bulunmaktadır (Varol 2007, Mohan vd., 2006, Taşar 2011). Dünya üzerinde yıllık hemiselüloz üretiminin ortalama 60 milyar ton olduğu ifade edilmektedir. Hemiselüloz kağıt pulpunun delignifikasyonu, meyve suyu klarifikasyonu, bira kıvamının ayarlanması gibi alanlarda değerlendirilmektedir. Hemiselülozun parçalanma ürünleri olan ksiloz, glikoz, galaktoz, arabinoz ve mannoz; etil alkol, ksilitol, laktik asit, glikol, prebiyotik gibi değerli kimyasalların üretiminde kullanılmaktadır (Peng vd, 2012, Usal 2014). Hemiselüloz özellikle son yıllarda, çevre dostu biyobozunur polimerik mamullerin üretiminde (gıda ambalajlanmasında ve alışveriş poşetleri) öne

çıkılmaktadır. Tek yıllık bitkilerin hasat atıkları ve diğer biyokütle atıklarından izole edilerek kazanılan hemiselülozün biyoplastik üretiminde değerlendirilmesine yönelik araştırmalar önem kazanmıştır (Yang vd. 2011, Salam vd. 2011, Karaaslan vd. 2011, Peng vd. 2011, Dax vd. 2014)

Lignin, selüloz ve hemiselülozdan sonra en bol bulunan üçüncü doğal polimer olup hücre duvarına direnç ve sağlamlık katan yapı taşıdır ve biyolojik saldırılara karşı selüloz ve diğer polisakkaritlerden daha dirençlidir. Lignin, karbon lifler, polimer tamamlayıcı, yapıştırıcı, yüzey aktif madde ve reçine üretiminde kullanılmaktadır (Silva vd. 2013, Usal 2014). Ligninin hidroliz ürünü olan fenolik bileşiklerin özellikle ilaç, gıda ve kozmetik sanayisinde yaygın olarak kullanıldığı bilinmektedir. Son yıllarda fenolik bileşiklerin insan sağlığı üzerindeki olumlu etkilerinin öne çıkması nedeniyle, atık biyokütle bünyesinde mevcut bulunan ligninin değerlendirilmesi oldukça popüler hale gelmiş ve buna yönelik yapılan araştırmalara hız verilmiştir (Buranov ve Mazza 2008, Usal 2014).

Bu çalışmada iki farklı biyokütle atığından, ön işlem süreçlerine bağlı olarak hemiselüloz, selüloz ve ligninin kazanım verimleri belirlenmeye çalışılmıştır. Elde edilen makro moleküller enstrümantal analiz metotları ile (FTIR, TGA, XRD ve NMR analizleri) karakterize edilmiştir.

2. Materyal ve Metot

İki farklı atığın sürdürülebilir biyo-rafineri yaklaşımıyla katma değeri yüksek ürünlere dönüşüm potansiyellerinin incelendiği bu çalışma, üç temel işlem adımı dikkate alınarak yürütülmüştür;

- (i) Bitkisel atıkların temini ve karakterizasyonu
- (ii) Bitkisel atıkların alkali-oksidatif metotla temel bileşenlerine fraksiyonlanması
- (iii) Temel bileşenlerin karakterizasyonu.

Bitkisel Atıkların Temini ve Karakterizasyonu

Tablo 1’de kimyasal bileşimi sunulan, kayısı çekirdeği kabuğu Elazığ kapalı çarşıdan, çay posası (çay demleme sonrasında demlikte kalan posa) Fırat Üniversitesi bünyesindeki kantinlerden toplanarak temin edilmiştir. Atmosferik şartlarda polietilen brandalar üzerinde ön kurutma işlemi tamamlanan biyokütle atıkları daha sonra 80 °C’de 48 saat süre ile etüvde kurutuldu. Gıda öğütücüsü (Renas marka) kullanılarak öğütülen atıklar ve laboratuvar ölçekli vibrasyonlu bir elek serisi kullanılarak fraksiyonlarına ayrıldı.

Tablo 1. Atık biyokütle türlerinin kimyasal analizi (% ağırlıkça)

Kimyasal Analiz	Çay posası	Kayısı çekirdeği K.
Ekstraktif madde	10.03±0.35	5.074±0.16
Hemiselüloz	37.20±1.86	30.16±1.51
Selüloz (farktan hesaplandı)	24.93±0.40	33.87±0.61
Lignin	24.42±0.36	30.15±0.39
Kül	3.420±0.03	0.750±0.01
Holonselüloz (Selüloz+Hemiselüloz)	62.13±3.11	64.03±3.2

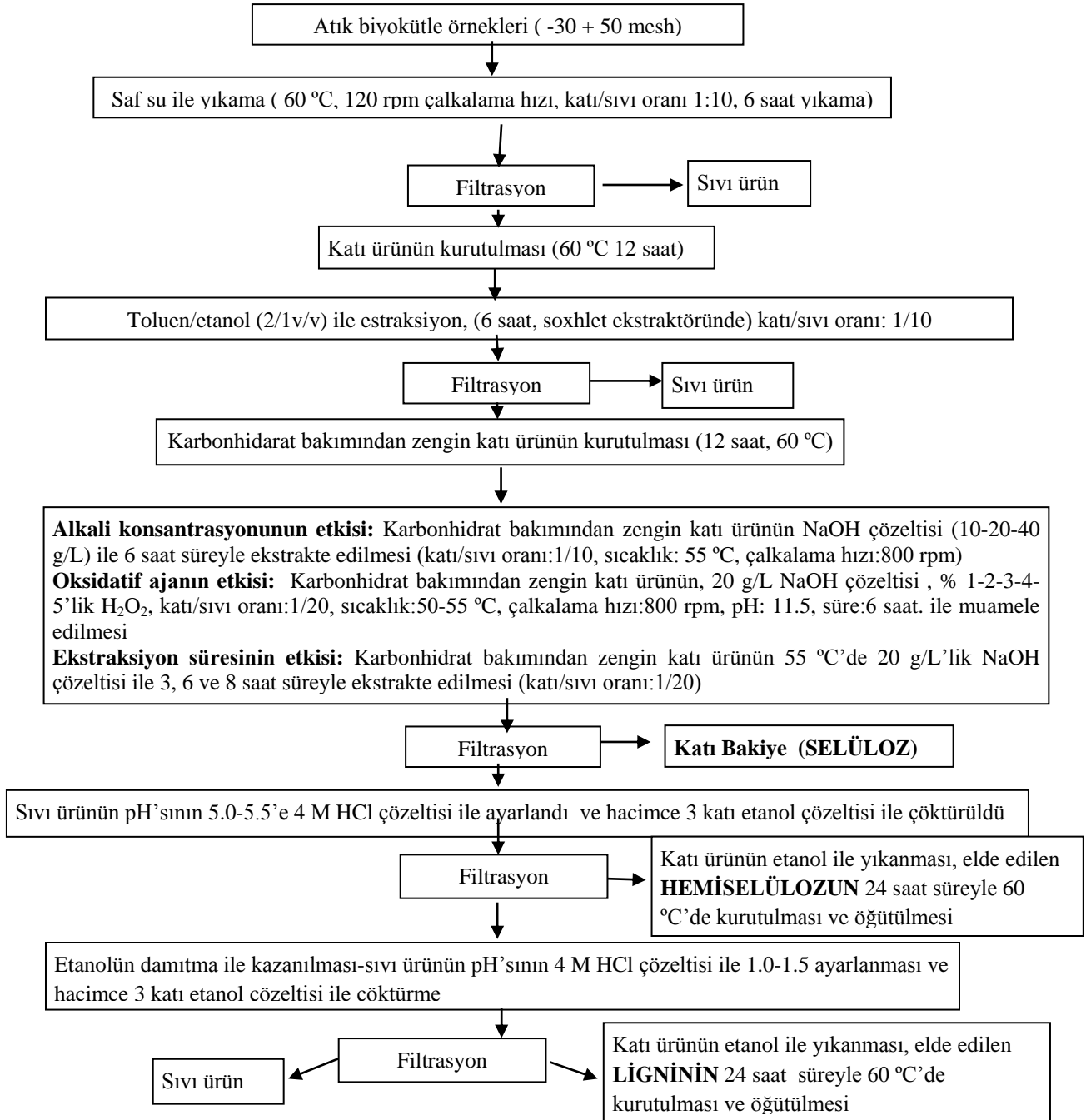
Bitkisel atıkların temel bileşenlerine ayrıştırılması ve temel bileşenlerin karakterizasyonu

Şekil 1’de yürütülen çalışmada biyokütlenin temel bileşenlerine ayrıştırılmasında kullanılan metodun şematize edilmiş akış şeması ve incelenen parametreler sunulmuştur.

Şekil 1’de özetlenen metodoloji ile ayrıştırılan selüloz ve hemiselülozun yapısı

FTIR analizleri ile ortaya konulmaya çalışılmıştır. Analizler Fırat Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünde yer alan Shimadzu IRSipirit FTIR spektrofotometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Temel bileşenlerin ısıl davranışları TGA/DSC analizleri ile belirlenmiştir. İner gaz olarak azot gazının kullanıldığı analizler, 25-900 °C sıcaklık aralığında, 10 °C/dak ısıtma hızında yürütülmüştür.

Temel bileşenlerin yapısını daha ayrıntılı olarak ortaya koyabilmek amacı ile izole edilerek kazanılan selüloz örnekleri XRD, hemiselüloz örnekleri ise H-NMR ile analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizler İnönü üniversitesi merkez laboratuvarından hizmet alımı yoluyla gerçekleştirilmiş ve elde edilen tüm spektrumlar ve difraktomlar literatür ışığında yorumlanmıştır.



Şekil 1. Temel bileşenlerin alkali-oksidatif proseslerle ayrıştırılmasına ilişkin işlem adımları.

3. Bulgular

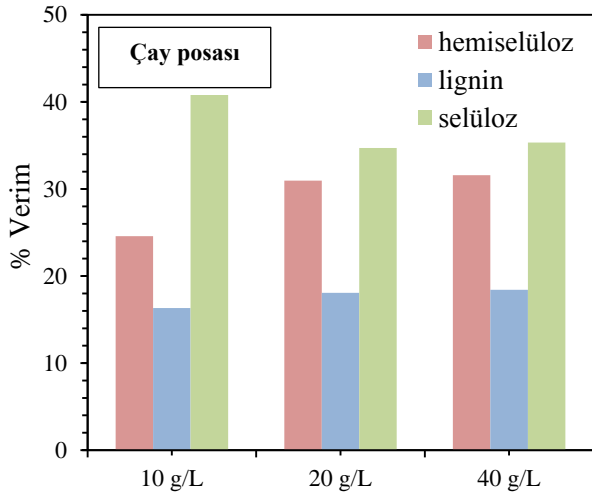
Temel bileşenlerin izolasyon verimi üzerine alkali konsantrasyonunun etkisini ortaya koymak amacıyla yapılan deneylerin sonuçları Şekil 2’de verilmiştir. İlgili şekil incelendiğinde her iki atık biyokütle için de, alkali konsantrasyonunun artması ile hemiselüloz ve lignin izolasyon verimlerinin arttığı görülmektedir.

Çay posası için, alkali konsantrasyonunun 10 g/L’den 20 g/L’ye artırılması ile hemiselüloz izolasyon verimi (çay posası temelli) % 24.58’den % 30.97’e, lignin izolasyon verimi ise % 16.33’den % 18.0’e yükselmiştir. Benzer bir eğilim kayısı çekirdeği kabuğu içinde söz konusudur. Alkali konsantrasyonu 10 g/L’den 20 g/L’ye yükseltildiğinde kayısı çekirdeği kabuğu bünyesindeki hemiselüloz izolasyon veriminde yaklaşık % 7, lignin izolasyon veriminde ise % 4 artış gözlemlenmiştir. NaOH konsantrasyonunun artmasıyla, ön işlemde sonra geri kazanılan

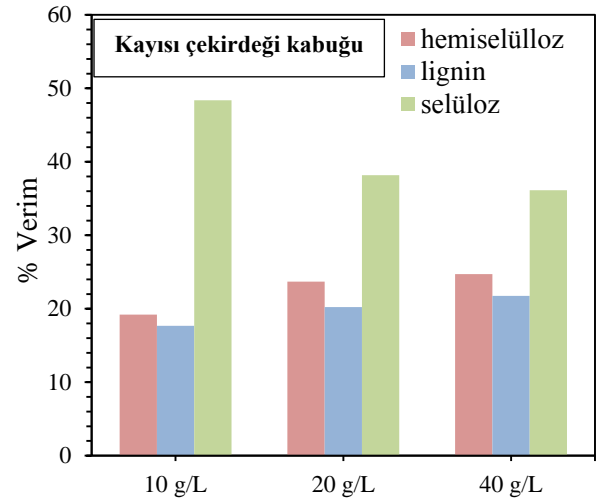
selülozik kısmın miktarında azalım gözlenmiştir. Bu azalma, kazanılan hemiselüloz ve lignin fraksiyonlarının artışı ile uygunluk göstermektedir.

Alkali konsantrasyonunun 40 g/L’ye yükseltilmesi hemiselüloz ve lignin izolasyon verimi üzerinde kayda değer bir artışa yol açmamıştır. Ayrıca alkali konsantrasyonunun 20 g/L değerinden 40 g/L’ye çıkarılması durumunda elde edilen temel bileşenlerin FTIR analizinde, hemiselüloz ve ligninin ana yapısının bozunduğu saptanmıştır.

Bu durumun NaOH konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak temel bileşenlerin yapısındaki bağların kırılmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Bu sebeple optimum alkali konsantrasyonu 20 g/L olarak belirlenmiş ve diğer parametrelerin etkisi 20 g/L’lik alkali konsantrasyonunda incelenmiştir.



Alkali konsantrasyonu



Alkali konsantrasyonu

Şekil 2. Alkali (NaOH) konsantrasyonunun temel bileşenlerin izolasyon verimi üzerine etkisi (NaOH çözelti konsantrasyonu: 10-20-40 g/L, temas süresi: 6 saat, katı/sıvı oranı:1/10, sıcaklık: 55 °C, çalkalama hızı:800 rpm)

Alkali ortamda yürütülen delignifikasyon prosesinde, ligninin izolasyonunu kolaylaştırmak için oksidatif ajan olarak kullanılan hidrojen peroksit (H_2O_2)'in konsantrasyonuna bağlı olarak değişen izolasyon verimleri Şekil 3'de sunulmuştur.

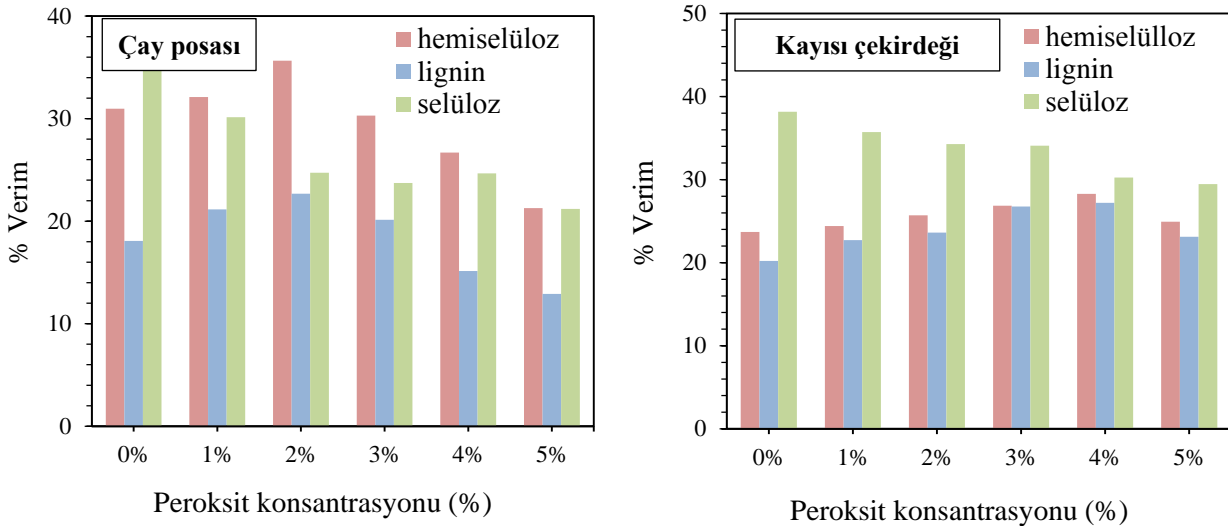
Şekil 3 irdelendiğinde oksidatif ajanın (hidrojen peroksit ilavesinin) hemiselüloz ve ligninin çözünürlüğünü arttırdığı görülmektedir. Ayrıca hidrojen peroksitli ortamda yapılan deneyler sonucunda elde edilen hemiselülozun lignin kalıntısı içermediği için daha açık renkli olduğu gözlemsel olarak da ortaya tespit edilmiştir.

Peroksit konsantrasyonunun hemiselüloz ve selüloz izolasyon verimini belli bir konsantrasyona kadar arttırdığı, ancak kritik peroksit konsantrasyonunun üzerindeki konsantrasyonlarda temel bileşenlerin degradasyona uğradığı için izolasyon verimlerinde ani bir düşüş gözlemlendiği tespit edilmiştir.

% 2'lik peroksit varlığında 20 g/L alkali konsantrasyonunda çalışıldığında çay posası bünyesindeki hemiselülozun % 95.83'ünün ligninin ise % 92.87'ünün izole edilerek kazanılabildiği belirlenmiştir. Atık çay posası bazında bu oranlar aynı sıra ile % 35.65 ve % 22.68'dir.

Kayısı çekirdeği kabuğu için ise, % 4'lük peroksit varlığında maksimum izolasyon verimine ulaşıldığı, hemiselülozun % 93.80'nin ve ligninin % 90.22'nin kazanılabildiği tespit edilmiştir. Kayısı çekirdeği kabuğu baz alındığında kazanım oranları aynı sıra ile % 28.29 ve % 27.20 olarak hesaplanmıştır.

Kritik hidrojen peroksit konsantrasyonunun çay posası için % 2 ve kayısı çekirdeği kabuğu için % 4 olduğu tespit edilmiştir. Çalışmanın geri kalan kısmı kritik peroksit konsantrasyonu dikkate alınarak yürütülmüştür.



Şekil 3. Peroksit (H_2O_2) konsantrasyonunun temel bileşenlerin izolasyon verimine etkisi (Alkali konsantrasyonu: 20 g/L NaOH, peroksit konsantrasyonu: % 1-2-3-4-5'lik H_2O_2 , katı/sıvı oranı:1/20, sıcaklık: 55 °C, çalkalama hızı:800 rpm, pH: 11.5, süre:6 saat)

İzolasyon temas süresi ile temel bileşenlerin kazanım verimlerinin değişimi Şekil 4’de özetlenmiştir.

Temel bileşenlerin izolasyon verimleri ile ekstraksiyon süresi arasında doğrusal bir ilişkinin olmadığı saptanmıştır. Çay posası için, 6 saatlik reaksiyon süresine kadar, hemiselüloz ve lignin kazanım verimlerinin temas süresi arttıkça arttığı, ancak 6 saatlik muamele süresinin üzerine çıkıldığında kazanım verimlerinin düştüğü belirlenmiştir.

Çay posası için alkali oksidatif muamele süresi 3 saatten 6 saate yükseltildiğinde hemiselüloz izolasyon verimi (çay posası temelli) % 30.61’den % 35.65’e, lignin izolasyon verimini % 18.46’dan % 22.68’e yükselmiştir. Atık çay posasının bünyesindeki hemiselüloz ve lignin miktarı temel alındığında, izolasyon verimleri hemiselüloz için % 82.28’den % 95.83’e, lignin için % 75.59’den % 92.87’e yükselmiştir.

Kayısı çekirdeği kabuğu için ise, 6 saatlik muamele süresinin üzerine çıkıldığında

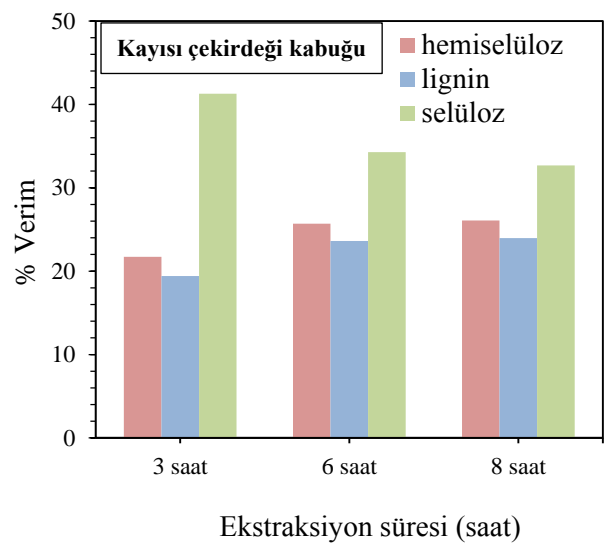
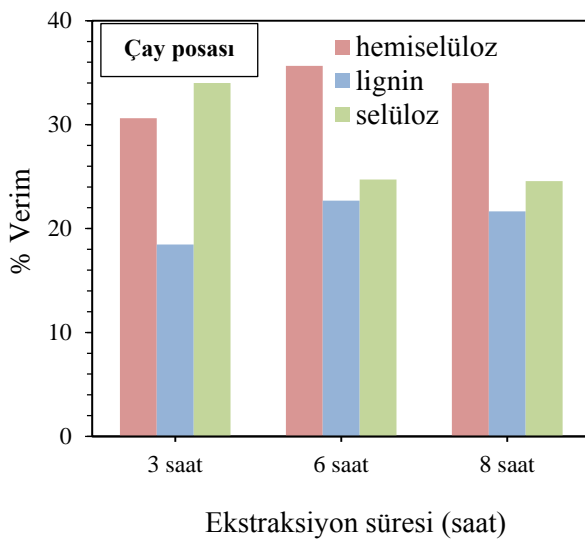
izolasyon verimlerinin azalmadığı, ancak kayda değer bir artış olmadığı saptanmıştır.

Kayısı çekirdeği kabuğu için, muamele süresi 3 saatten 6 saate yükseltildiğinde hemiselüloz izolasyon verimi (çay posası temelli) % 21.71’den % 25.70’e, lignin izolasyon verimini % 19.42’den % 23.62’e yükselmiştir. Aynı şekilde kayısı çekirdeği kabuğunun toplam hemiselüloz ve lignin miktarı temel alındığında ise, izolasyon verimleri hemiselüloz için % 71.98’den % 85.21’e, lignin için % 64.41’den % 78.34’e yükselmiştir.

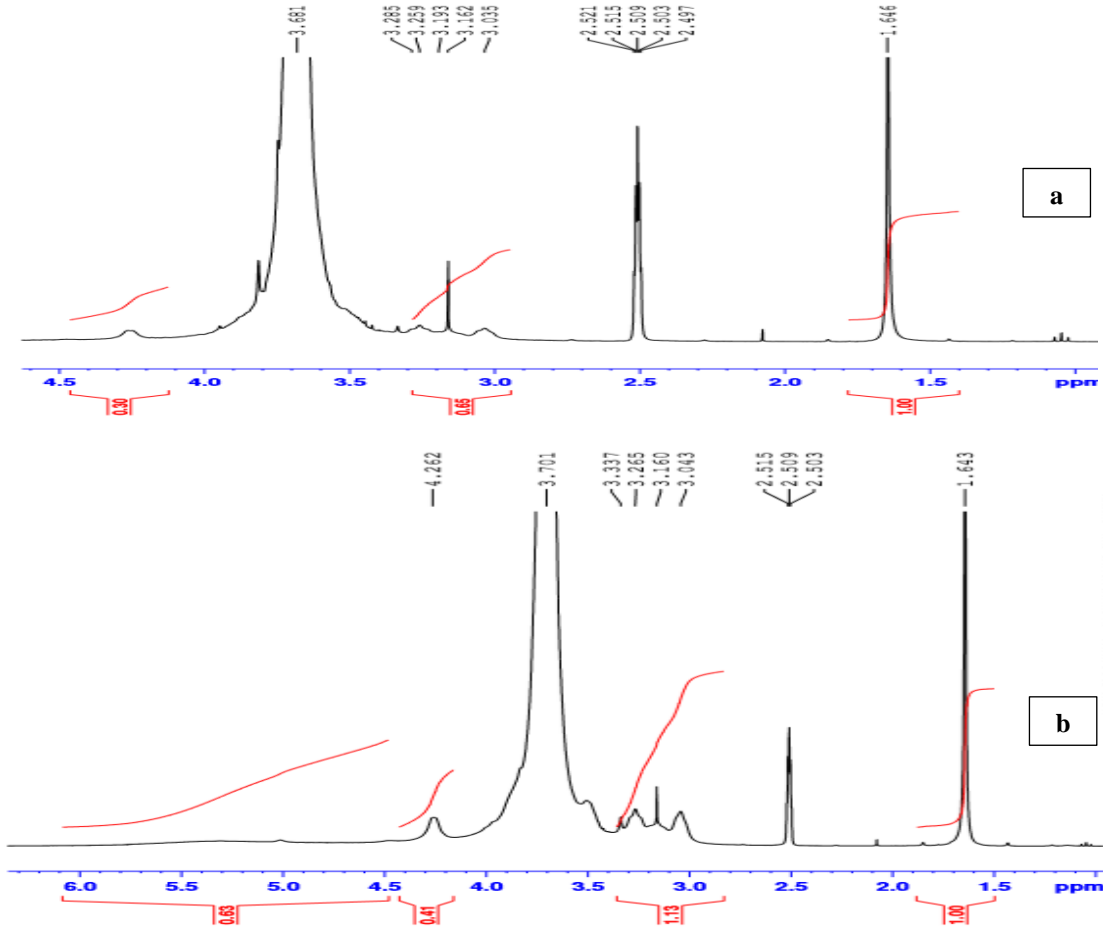
Optimum ekstraksiyon süresi her iki biyokütle türü içinde 6 saat olarak belirlenmiştir.

Temel Bileşenlerin Karakterizasyonu

Optimum şartlarda izole edilerek kazanılan kayısı çekirdeği kabuğu ve çay posası hemiselülozlarının H-NMR spektrumları Şekil 5’de sunulmuştur.



Şekil 4. Ekstraksiyon süresinin temel bileşenlerin izolasyon verimine etkisi (sıcaklık: 55 °C, alkali konsantrasyonu: 20 g/L’lik NaOH, süre: 3, 6 ve 8 saat, katı/sıvı oranı:1/20)



Şekil 5. Atık biyokütle örneklerinden izole edilen hemiselülozlarının H-NMR spektrumu (a) çay posası (b) kayısı çekirdeği kabuğu

Çay posası ve kayısı çekirdeği kabuğu hemiselülozlarının H-NMR spektrumları irdelendiğinde, 4.0-4.5 ppm'de anhidrosiloz biriminin ekvatorial protonlarının pikleri göze çarpmaktadır. 3.2-4.4 ppm'deki kimyasal kaymalar hemiselülozun anhidrosiloz birimlerinin diğer protonlarından kaynaklanmaktadır.

2.1-2.08 ppm'de belirlenen şiddeti düşük pikler ise 4-O-metilglukuronik asit grubuna (CH-COOH) komşu karbondaki protonlardan; 1.64'deki rezonans ve 1,1'deki zayıf tepe noktaları ise, hemiselülozlar üzerinde birkaç asetil grubunun metil protonlarından kaynaklanmaktadır.

Bu rezonansa asetil gruplarındaki ester bağlarının bozulmasının yol açtığı düşünülmektedir. 2.5 ppm'deki kuvvetli sinyal, artık çözücüden (DMSO) ve kayısı çekirdeği kabuğunda gözlemlenen 5.0 ppm'deki pik, 4-O-metil-D-glukuronik asidin anomerik protonlarından kaynaklanmaktadır.

Elde edilen H-NMR spektrumlarında literatüre sunulan spektrumlarında gözlemlenen hemiselüloz örneklerinin temel piklerini taşımaktadır ve literatürde sunulan önceki çalışmalar ile uyum içerisindedir (Taşar 2018; Sun vd 2004; Lan vd 2011).

Çay posası ve kayısı çekirdeği kabuğundan alkali ön işlem ile kazanılan hemiselüloz ve

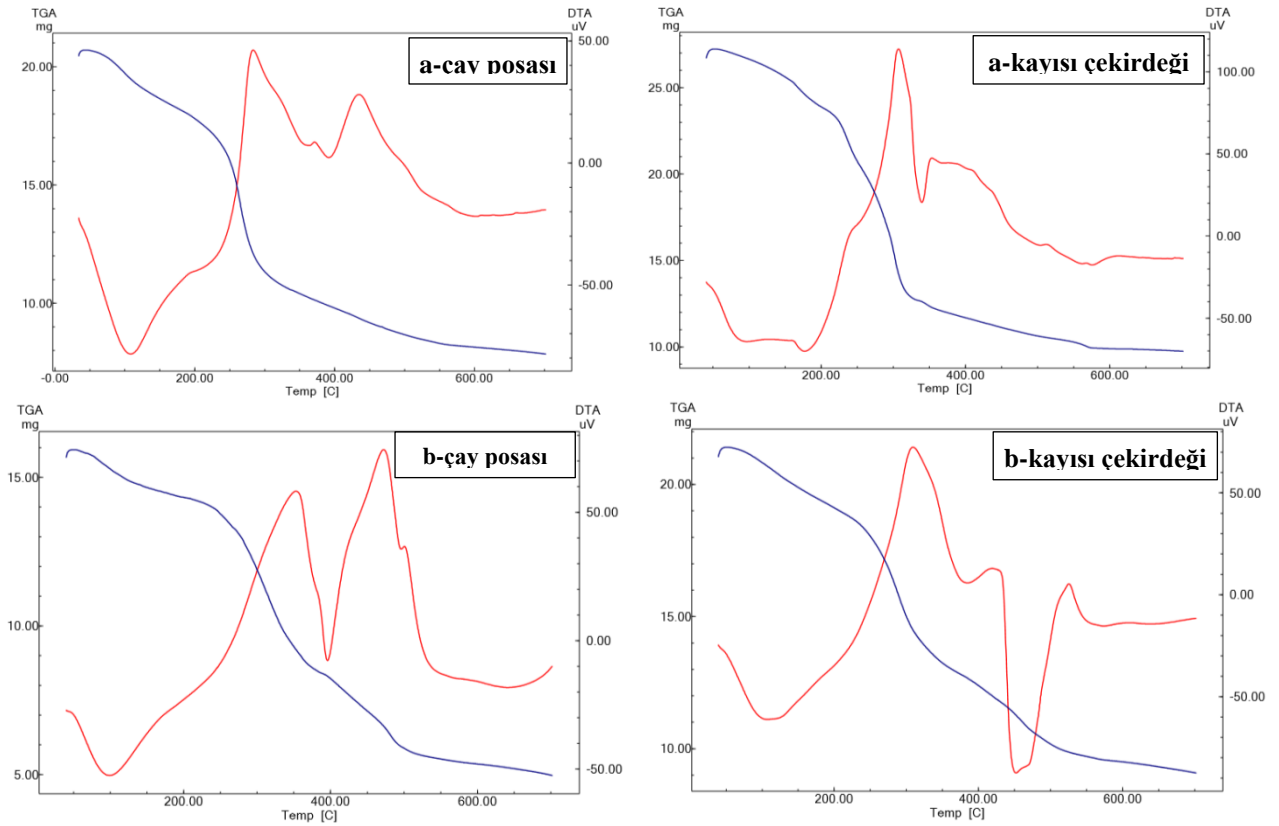
selüloz örneklerinin TGA ve DTA termogramları Şekil 6'da sunulmuştur.

TGA/DTA termogramı irdelendiğinde, bozunma hızları birbirinden farklı ağırlık kaybı bölgelerinin varlığı göze çarpmaktadır.

İlk ağırlık azalması bölgesi 50-105 °C sıcaklık aralığında gözlemlenen hemiselüloz ve selüloz örneklerinin bünyesindeki nemin uzaklaştığı bölgedir. Higroskopik yapıya sahip olduğu bilinen hemiselüloz makro molekülünün ve selüloz örneklerinin bünyesindeki nemin uzaklaştığı ilk ağırlık azalması basamağı ile ikinci bozunma basamağının birleştiği, ham numunelerde nem uzaklaşma bölgesi ardından gözlenen düz platonun makro moleküllerin termogramlarında olmadığı saptanmıştır. Bu nedenle ikinci bozunma basamağının

başlama sıcaklığı 105 °C ve bitiş sıcaklıkları biyokütle türüne bağlı değişim göstermekle birlikte izole edilen hemiselüloz ve selüloz örnekleri için yaklaşık olarak 300-320 °C aralığındadır. Literatürde farklı izolasyon şartlarında kazanılan hemiselüloz fraksiyonları için bu aralık 280-320 °C olarak ifade edilmiştir (Ruiz vd., 2013). Bu yönü ile elde edilen termogramlar literatürde sunulan çalışmalar ile uyum içerisindedir.

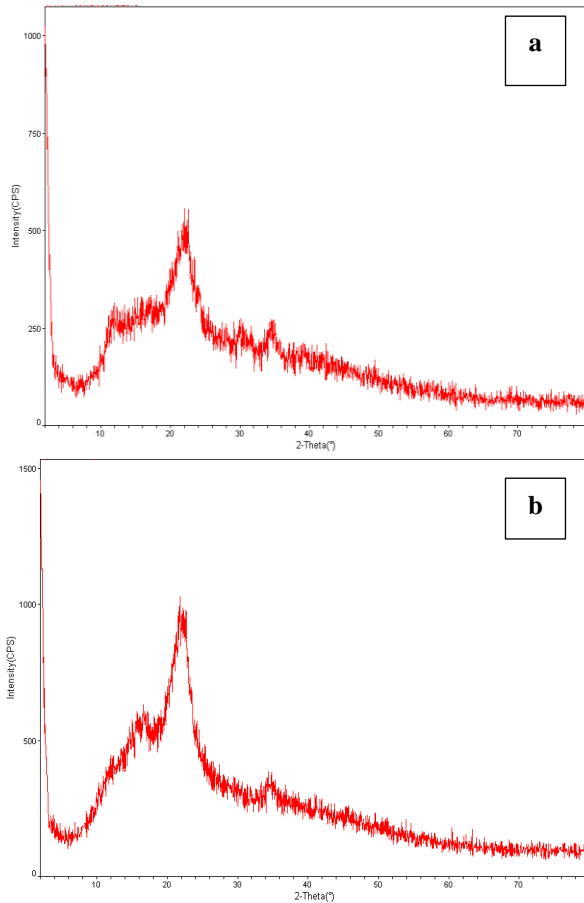
Hızlı ağırlık kaybının gözlemlendiği ikinci ağırlık kaybı bölgesinin ardından, ona oranla ağırlık kaybının daha yavaş olduğu üçüncü ağırlık kaybı bölgesi göze çarpmaktadır. Üçüncü ağırlık kaybı bölgesinin ikinci bozunma basamağının bitimi ile başladığı ve hemiselüloz örnekleri için 600 °C, selüloz örnekleri için ise 500 °C kadar sürdüğü tespit edilmiştir.



Şekil 6. Atık biyokütle örneklerinden izole edilen fraksiyonların TGA/DTA termogramı (a) hemiselülozik fraksiyon (b) selülozik fraksiyon

Kristal ve amorf bölgelerden oluştuğu bilinen selüloz makro molekülünün kristalinite değerini ortaya koymak için X-ışını kırınım (XRD) metodu kullanılmıştır. Selülozun kristal bölgesinin difraktogramında keskin kırınım pikleri oluşturduğu, amorf bölgelerin ise daha dağınık pikler verdiği görülmüştür. Şekil 7’de atık biyokütle örneklerinden elde edilen selülozların X-ışını difraktogramı verilmiştir.

Difraktomlardan kristalinite derecesinin hesaplamasında 2θ açısının en büyük olduğu $2\theta=22.4^\circ$ hesaplama yapılırken kullanılmış, lineer bölgeler hesaplama dışında bırakılmıştır.



Şekil 7. Atık biyokütle örneklerinden izole edilen selülozik fraksiyonların XRD difraktogramı (a) çay posası (b) kayısı çekirdeği kabuğu

Alkali metotla elde edilen selüloz makro molekülünün kristalinite dereceleri çay posası için % 57.69, kayısı çekirdeği kabuğu için % 55.66, olarak hesaplanmıştır.

Kurtuluş (2010) çalışmasında buğday samanından elde ettiği selülozun kristalinite değerini % 57.84 olarak bildirmiştir. Atık biyokütlerden kazanılan selülozların kristalinite derecesi literatür ile uyum göstermektedir. Fakat, elde edilen selüloz selülozların kristalinite derecesi ticari selülozların kristalinite derecesi olarak kabul edilen % 65-83 aralığının altındadır (Teeäär vd., 1987; Leppänen vd., 2009; Nada vd., 2009; Goh vd., 2012). Bu sonuç elde edilen selülozların amorf yapılarının ticari selülozdan daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.

Bu durum biyokütlenin alkali ön işlemi sırasında selülozun kristalinite derecesinin azaldığı, amorf yapısının arttığı şeklinde yorumlanmıştır. Genel olarak kimyasal ön işlem süreçleri ile elde edilen selülozik fraksiyonun, alkali ön işlem şartlarına bağlı olarak kristalinite değerinin düştüğü literatürde de ifade edilmektedir (Öztürk vd., 2010; Kurtuluş, 2010). Bu yönü ile elde edilen kristalinite değerleri literatürle uygunluk göstermektedir.

4. Sonuç

Gerçekleştirilen çalışma ile gıda atık niteliği taşıyan biyokütle kaynaklarının katma değeri yüksek ürünlere dönüştürülmesi amacı ile, ön işlem süreç parametrelerinin temel bileşenlerin izolasyon verimi ve yapısı üzerine etkileri araştırılmıştır.

Yapılan çalışma sonucunda, atık biyokütle kaynaklarının alkali ön işlem süreçleri ile değerlendirilebilmesinin mümkün olduğu ve elde edilen birincil ürünlerin (hemiselüloz,

selüloz ve lignin), ikincil ürünlere dönüştürülebilir potansiyeline sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

Sürdürülebilir enerji kaynaklarına sahip olmanın ulusal bir politika olduğu günümüzde, fosil enerji kaynaklarına alternatif olarak atık biyokütle kaynaklarının değerlendirilebildiği proseslerin geliştirilmesi, ülke ekonomisinin gelişmesine ve ulusal refahın artmasına katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Bu yönüyle yapılan çalışmanın sonuçlarının enerji ve belirli kimyasalların ithalatı konusunda dışa bağımlılığın önüne geçilmesi yönünde katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

5. Kaynaklar

Barakat A., Chuetor S., Monlau F., Solhy A., Rouau X., 2014. Eco-friendly dry chemo-mechanical pretreatments of lignocellulosic biomass: Impact on energy and yield of the enzymatic hydrolysis *Applied Energy*, 113, 97–105.

Buranov, A. U. ve Mazza, G., 2008. Lignin in straw of herbaceous crops. *Industrial Crops and Products*, 28, 237-259.

Dax, D., Chávez, M.S., Xu, C., Willför, S., Mendonca, R.T., Sánchez, J. 2014. Cationic hemicellulose-based hydrogels for arsenic and chromium removal from aqueous solutions, *Carbohydrate Polymers*, 111, 797–805.

Goh, W.N., Rosma, A., Kaur, B., Fazilah, A., Karim, A.A., Bhat, R. 2012. Microstructure and physical properties of microbial cellulose produced during fermentation of black tea broth (Kombucha). II. *Int. Food Res. J.* 19(1): 153-158.

Howard, R.L., Abotsi, A., Jansen, E.L. ve Howard, S., 2003. Lignocellulose biotechnology: issues of bioconversion and enzyme production. *African Journal of Biotechnology*, 2(12), 602-619.

Karaaslan, M.A., Tshabalala, M.A., Yelle, D.J., Buschle-Diller, G. 2011. Nanoreinforced biocompatible hydrogels from wood hemicelluloses and cellulose whiskers, *Carbohydrate Polymers*, 86, 192–201.

Kurtuluş M, 2010. Lignoselülozik materyallerden termokatalitik işleme suda çözündürülen polisakkaritlerin moleküler yapılarının incelenmesi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı.

Laka, M. ve Chernyavskaya, S., 2007. Obtaining microcrystalline cellulose from softwood and hardwood pulp. *Bioresources*, 2 (3), 583-589.

Lan, W., Liu, C.-Fu., Sun, R.C. 2011. Fractionation of Bagasse into Cellulose, Hemicelluloses, and Lignin with Ionic Liquid Treatment Followed by Alkaline Extraction, *J. Agric. Food Chem.*, 59, 8691–8701

Leppänen, K., Anderson, S., Torkkeli, M., Knaapila, M., Kotelnikova, N., Serimaa, R., 2009. Structure of cellulose and microcrystalline cellulose from various species, cotton and flax studied by x-ray scattering. *Cellulose*, 16: 999-1015.

Mohan, D., Pittman, C.U. ve Steele, P.H. 2006. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review, *Energy and Fuels*, 20, 848-889.

Nada, A.M.A., El-Kady, M.Y., El-Sayed, E.S., Amine, F.M., 2009. Preparation and

- characterization of microcrystalline cellulose (MCC). *BioResources*, 4,1359-1371.
- Öztürk, İ., Irmak, S., Hesenov, A., Erbatur, O., 2010. Hydrolysis of kenaf (*Hibiscus cannabinus* L.) stems by catalytical thermal treatment in subcritical water. *Biomass and Bioenergy*, 1-8.
- Peng, X.W., Ren, J.L., Zhong, L.X., Peng, F., Sun, R.C. 2011. Xylan-rich hemicelluloses-graft-acrylic acid ionic hydrogels with rapid responses to pH, salt, and organic solvents, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59,8208–8215.
- Peng, F., Peng, P., Xu, F. ve Sun R-C., 2012. Fractional purification and bioconversion of hemicelluloses. *Biotechnology Advances*, 30, 879-903.
- Ruiz, H.A., Cerqueira, M.A., Silva, H.D. Rodríguez-Jasso R.M., Vicente A.A., Teixeira J.A. 2013. Biorefinery valorization of autohydrolysis wheat straw hemicellulose to be applied in a polymer-blend film, *Carbohydr. Polym.*, 92, 2154-2162
- Salam, A., Venditti, R.A., Pawlak, J.J., El-Tahlawy, K. 2011. Crosslinked hemicellulose citrate–chitosan aerogel foams, *Carbohydrate Polymers*, 84, 1221–1229.
- Sasaki, C., Sumimoto, K., Asada, C. ve Nakamura, Y., 2012. Direct hydrolysis of cellulose to glucose using ultra-high temperature and pressure steam explosion. *Carbohydrate Polymers*, 89, 298-301.
- Singh R., Shukla A., Tiwari S., Srivastava M., 2014. A review on delignification of lignocellulosic biomass for enhancement of ethanol production potential, *Renewable Sustainable Energy Rev.* 32, 713– 728.
- Silva, C.G., Grelier, S., Pichavant, F., Frollini, E., Castellan, A., 2013. Adding value to lignins isolated from sugarcane bagasse and *Miscanthus*. *Industrial Crops and Products*, 42, 87-95.
- Sun, R., Lawther, J.M. ve Banks, W.B., 1997. A tentative chemical structure of wheat straw lignin. *Industrial Crops and Products*, 6, 1-8.
- Sun, J.X., Sun, X.F., Zhao, H., Sun, R.C. 2004a. Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse, *Polymer Degradation and Stability*, 84, 331-339.
- Sun, R., Lawther, J.M., Banks, W.B., 1999. Fractional and structural characterization of wheat straw hemicelluloses. *Carbohydrate Polymers* 49, 415-423
- Sun, R. and Hughes, S. 1998. Fractional extraction and physico-chemical characterization of hemicelluloses and cellulose from sugar beet pulp, *Carbohydrate Polymers*, 36, 293–299.
- Sun, J., X., Mao, F., C., Sun, X., F., Sun, R., C., 2004b. Comparative Study of Hemicelluloses Isolated with Alkaline Peroxide from Lignocellulosic Materials. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 24, 239-262.
- Sun, R.C., Tomkinson, J., 2002. Characterization of hemicelluloses obtained by classical and ultrasonically assisted extractions from wheat straw. *Carbohydr. Polym.* 50, 263–271.
- Taşar Ş, 2018, Atık Çay Posasından Biyobozunur Ve Antimikrobiyal Polimerik Jel-Film Üretimi Ve Karakterizasyonu, Doktora tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

- Taşar Ş., 2011, Mobilya fabrikası atık tozunun pirolizi, Yüksek Lisans tezi, Fırat Üniversitesi, Fenbilimleri Enstitüsü.
- T. C. Ministry of Energy and Natural Resources General Directorate of Energy Affairs, Biomass Energy Potential Atlas, <https://bepa.enerji.gov.tr/> [accessed 26 June 2020]
- Teeäär, R., Serimaa, R., Paakkari, T., 1987. Crystallinity of cellulose, as determined by cp/mas nmr and xrd methods. *Polym. Bull.*, 17: 231-237.
- Usal G., 2014, Buğday tarlası atıklarından alkali hidroliz ile fenolik bileşiklerin üretimi ve üretim koşullarının optimizasyonu, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- Varol E. A., 2007. Farklı Biyokütlelere Değişik ısıtma işlemler Uygulanması ve Elde Edilen Ürün Özelliklerinin Belirlenmesi, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fenbilimleri Enstitüsü.
- Yang, J.Y., Zhou, X.S., Fang, J. 2011. Synthesis and characterization of temperature sensitive hemicellulose-based hydrogels, *Carbohydrate Polymers*, 86(3), 1113–1117.
- Xiao-Feng Sun, Zhanxin Jing, Paul Fowler, Yaoguo Wu, M. 2011. Rajaratnam Structural characterization and isolation of lignin and hemicelluloses from barley straw, *Industrial Crops and Products*, 33, 588–598
- Xu, F., Sun, J., X., L.iu, C., F., Sun, R., C., 2006. Comparative Study of Alkali- and Acidic Organic Solvent-Soluble Hemicellulosic Polysaccharides from Sugarcane Bagasse. *Carbohydrate Research*, 341, 253-261.
- Zheng Y., Zhao J., Xu F., Li Y., 2014. Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production, *Progress in Energy and Combustion Science*, 42, 35-53.