
Derleme / Review

Biyoetanolün Genel Özellikleri ve Üretimi İçin Gerekli Hammadde Kaynakları

Ali Osman ADIGÜZEL^{*1}

¹Mersin Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümü, Çiftlikköy, Mersin

Özet

Günümüzde, enerjinin büyük bir bölümü petrol, kömür ve doğal gaz gibi fosil yakıtlardan elde edilmektedir. Fakat dünya nüfusu ve ihtiyaçlarına paralel olarak artan enerji tüketiminden dolayı fosil yakıt miktarı giderek azalmaktadır. Ayrıca, fosil yakıtlardan salınan gazlar asit yağmurları, iklim değişikliği, sera gazı emisyonunda artış gibi çevresel problemlere de sebep olmaktadır. Bundan dolayı, güneş, rüzgâr, biyokütle gibi yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilgi artmıştır. Biyokütleden elde edilen biyoetanol ise özellikle artan petrol fiyatları ve hammadde potansiyeli göz önünde bulundurulduğunda hem daha ekonomik hem de sürdürülebilir enerji kaynağı olarak kullanılabilir. Biyoetanol üretimi için gerekli biyokütle türü toplama, depolama, ön- muamele, hidroliz, fermentasyon gibi etmenlere bağlı olarak değişmektedir.

Anahtar Kelimeler: Biyoetanol, Biyokütle, Yenilenebilir enerjiler.

General Characteristics and Necessary Feedstock Sources for The Production of Bioethanol

Abstract

Today, a large part of energy are obtained from fossil fuels such as coal, petroleum and natural gas. However, the amount of fossil fuel has been declining steadily due to increased energy consumption in parallel with world population and its needs. Also, gases emitted from fossil fuels causes environmental problems such as acid rains, climate change, increasing greenhouse gases. Therefore, the interest on renewable energy sources like solar, wind and biomass has increased. Considering the potential of increasing oil prices and raw material potential, bioethanol derived from biomass can be used as both more economical and sustainable energy source. Type of biomass for production of bioethanol is variable depending on factors such as collection, storage, pre-treatment, hydrolysis and fermentation.

Keywords: Bioethanol, Biomass, Renewable fuels.

1. Giriş

Dünya üzerinde enerji elde etmek için kullanılan kaynaklar çeşitlilik göstermektedir. Bu kaynakların kullanım oranları örneğin Amerika Birleşik Devletleri (ABD)'nde %40 petrol, %23 doğal gaz, %22 kömür, %8 nükleer enerji, %7 yenilenebilir enerji şeklindedir. Yenilenebilir kaynakların ise %1'i güneş enerjisi, %5'i jeotermal enerji, %5'i rüzgâr enerjisi, %36'sı su gücü ve %53'ü ise biyoyakıtlardan elde edilen enerjidir [1].

Fosil yakıt kullanımının sera gazı emisyonu, küresel ısınma, hava kirliliği, asit yağmurları gibi etmenler üzerinde olan ekolojik dezavantajları ciddi şekilde göze çarpmaktadır [2, 3, 4]. British Petroleum (BP)'un 2013'de yayınladığı bir rapora göre petrol, doğal gaz, kömür rezervleri sırasıyla yaklaşık olarak 227 milyar ton, 187.3 trilyon metreküp ve 861 milyar tondur (1 varil: 0.136 ton, 1 m³:

* Sorumlu yazar: adiguzel.ali.osman@gmail.com

0.0008427 ton) [5]. Bu gibi veriler göz önünde bulundurularak petrolün 41, doğal gazın 64, kömürün ise 155 yıl içerisinde tükeneceği belirtilmektedir [6]. Petrol kaynaklarının azalmasından dolayı dünya paradoksal bir durumla karşı karşıya kalmıştır. Çünkü petrol kullanımı bugün itibariyle dün olduğundan çok daha fazladır. Buna rağmen petrol rezervlerinin yeni araştırmalar sonucu dönem dönem artışı ya da azalışı söz konusudur. Yeni bulgular sonucunda elde edilen petrol kaynakları, felaket (kıyamet) habercilerine karşı bir takım avantajlar sağlasa da sonuç olarak petrolün azalmaya başladığı gerçeği kaçınılmaz olarak su yüzüne çıkmış durumdadır. Bu gerçek ise artan enerji talebi dikkate alındığında petrol fiyatlarının önümüzdeki yıllarda artacağını göstermektedir [7].

Petrol kullanımı 1979'daki İran devrimi ve 1980'deki İran-İrak savaşından kaynaklı olarak bir miktar azalmışsa da daha sonraları gittikçe artmıştır [8]. Sayısal verilere bakıldığında, 1980'de günde 63 milyon varil petrol tüketilirken 1983'te 59 milyon varile düşmüştür. Fakat 2005 yılında ise petrol tüketimi 84 milyon varil olmuştur. Uluslararası Enerji Ajansı (IEA)'nın yayınladığı rapora göre ise 2011'de petrol talebi günlük 87.8 milyon varile çıkmıştır [9]. Özellikle de Çin ve Hindistan gibi ekonomik açıdan hızla gelişen ülkelerin artan petrol talebinden dolayı, petrol fiyatlarının önümüzdeki günlerde daha keskin şekilde yükseleceği tahmin edilmektedir. Bu etki günümüzde dahi görülmektedir. Petrolün varil fiyatı bugün yer yer 100 ABD dolarını aşmaktadır [10].

Kömür, petrol ve doğalgaz santrallerinin kuruldukları bölgelere verdikleri tahribatların yanında, küresel olarak tüm dünyayı tehdit eden etkileri de bulunmaktadır. Fosil yakıtlar yakıldığında atmosfere yayılan karbon dioksit, kükürt dioksit, azot oksit, toz ve kurum yakın çevreyi kirletip ölümlere yol açarken, karbon dioksit ve benzeri sera gazları ise küresel iklim değişikliğine yol açmakta ve tüm dünya ülkelerinde yaşamı tehdit etmektedir [11, 12]. İstatistiksel olarak, fosil yakıtlardan kaynaklanan net sera gazı emisyonu %82, yani ortalama yıllık 7 milyar ton karbon salınımına tekabül etmektedir [13, 14]. Endüstri Devriminden günümüze kadar atmosferde biriken fosil yakıt kaynaklı karbon miktarı ise yaklaşık 270 milyar tondur [13].

2. Biyoetanol, Özellikleri ve Avantajları

Biyoetanol, farklı biyokütle hammaddelerinden dönüştürme teknolojisiyle elde edilen sıvı, biyolojik yakıttır. Kimyasal formülü CH_3-CH_2-OH 'dır [12]. Biyoetanol; yenilenebilir, biyolojik temelli, sera gazı salınımına az etki eden, çevre dostu bir yakıt olmasından kaynaklı fosil yakıtların alternatifi olarak dikkat çekmektedir [15, 16]. Biyoetanol; yüksek oktan sayısına, geniş yanabilme sınırına, yüksek yanma hızına ve benzinden daha yüksek buharlaşma öz ısısına sahiptir [17]. Bu özellikler biyoetanolle yüksek sıkıştırma (basınç) oranı, kısa yanma zamanı gibi avantajlar sağlamaktadır. Biyoetanolün fiziksel ve kimyasal özelliklerine bakacak olursak; özgül ağırlığı 0.79 kg/dm^3 , buhar basıncı 50 mmHg, kaynama sıcaklığı $78.5 \text{ }^\circ\text{C}$, dielektrik katsayısı 24.3, moleküler ağırlığı 46.1'dir. Biyoetanolün enerji yoğunluğu ise benzinden daha düşüktür. Eşit miktarda benzinin sahip olduğu enerjinin yalnızca %66'sına sahiptir. Ayrıca, düşük buhar basıncı, yüksek aşındırma oranı ve ekosisteme toksik etkide bulunma gibi dezavantajları da mevcuttur [18]. Biyoetanol, %35 oranında oksijen içeren bir yakıttır ve yanmadan kaynaklanan azot oksit (NO_x) emisyonu düşüktür [19]. Yakıtın kalitesi oktan sayısına göre ölçülür ve oktan sayısı erken ateşlemeyi engellemeyi durdurur. Yüksek oktan sayısı genellikle içten yanmalı motorlar için tercih edilir. Biyoetanol gibi oksijenli yakıtlar uygun bir vuruşta önleyici özellik sağlar. Aynı zamanda, oksijen içeriklerinden kaynaklı olarak yakıt daha etkili yanmakta ve egzoz gazından çıkan parçacık ve hidrokarbon oranı azalmaktadır. Biyoetanol, fosil yakıtların aksine şekerlerin fermantasyonuyla üretilen yenilenebilir bir enerji kaynağıdır [20]. Etanol ABD'de genellikle benzine karıştırılarak kullanılmaktadır. Bitkisel temelli üretilen etanol ABD'de 1980'lerden bugüne %10 oranında benzinle karıştırılarak kullanılmaktadır. Bunun sonucunda ise bugün ABD'deki ulaşım sektöründe tüketilen etanol miktarı yıllık 4540 milyon litredir. Bu rakam ise toplam tüketilen benzinin ancak %1'ine tekabül etmektedir [21]. "Biyoyakıt Geliştirme Senaryosu" na göre dünya genelinde benzin kullanımı 2015 yılında %15, 2020 yılında ise %20 oranında azaltılacaktır [22].

Biyoetanolün avantajları ise şu şekilde sıralanabilir. Yerli, yenilenebilir bir yakıt kaynağıdır. Fosil kökenli yakıtlara olan bağımlılığı azaltır. Temiz bir yakıt kaynağıdır. Düşük maliyet ile yakıt oktan sayısını artırır. Genelde bütün araçlarda kullanılabilir. Üretimi ve muhafaza edilmesi ve taşınması diğer yenilenebilir enerji kaynaklarına göre daha kolaydır [23]. Biyoyakıtlar fosil yakıtlardan % 40-80 daha az sera gazı yayar. Zararlı sera gazı emisyonlarını, küresel ısınmayı azaltır [24]. Asit

yağmurlarını azaltır. Daha az su kirliliği ve daha az atık oluşturur. Net ve pozitif enerji dengesine sahiptir. Tarımsal alanlarda yaşayan insanlar için yeni bir istihdam sağlar [25].

3. Biyoetanolün Tarihçesi ve Biyoetanol Üretiminde Günümüzdeki Durum

Biyoetanol terimi, sentetik olarak fosil yakıtlardan elde edilen etanolün aksine biyokütleden biyolojik olarak elde edilen etanolü ifade etmek için kullanılır. Sentetik etanolün üretim yoğunluğu biyoetanolle karşılaştırıldığında daha düşük miktardadır. Biyoetanol genel olarak taşıma/araç yakıtı olarak kullanılır. Etanolün taşıma için kullanımı 20. yy'ın başlarında ortaya çıkmıştır. Fakat İkinci Dünya Savaşı'ndan sonra biyoetanol kullanımından uzaklaşmıştır. Biyoetanol birinci petrol krizi ile daha sonra tekrar gündeme gelmiştir. 1975'de Brezilya hükümeti sponsorluğunda şeker kamışından biyoetanol üretim programı başlatılmıştır [26]. Bundan dolayı, Brezilya'da biyoetanol endüstrisi oldukça geniş hale gelmiştir. ABD'de ise geniş ölçekli olarak mısırdan biyoetanol üretimi 1978'de başlamıştır. Bu iki ülkenin ardından ise Kanada, Avustralya, Çin, Fransa, İspanya ve İsveç'de biyoetanol üretimine başlamıştır. Yenilenebilir Yakıt Topluluğunun araştırmalarına göre ABD'de 2002'deki yıllık etanol kapasitesi 2.9×10^9 'dur. Bu değer bize yıllık kapasitenin 2000 yılına göre 10^9 oranında arttığını göstermektedir [27]. 2005'de ise dünya genelindeki biyoetanol üretimi toplam 46 milyar litredir. Dünya genelindeki biyoetanolün %1'i Afrika, %9'u Avrupa, %14 ü Asya, %38'i Kuzey ve Orta Amerika ve %38'i ise Güney Amerika'da üretilmektedir [28].

Türkiye'de ise biyoetanol üretim kapasitesi çok olmasına rağmen yalnızca 3 firma tarafından üretim yapılmaktadır. Bunlar; (Tarımsal Kimya Teknolojileri Sanayi ve Ticaret A.Ş. (TARKİM), Tezkim Tarımsal Kimya İnşaat Sanayi Ve Ticaret A.Ş. (TEZKİM) ve Konya Şeker Sanayi ve Ticaret A.Ş.'dir. Bu şirketlerin biyoetanol üretim kapasiteleri toplamda 149.5 milyon litredir. Fakat net ticareti yapılabilen miktar 70 milyon litredir [29]. Konya Şeker fabrikasında hammadde kaynağı olarak melas kullanılırken diğerlerinde mısır ve buğday kullanılmaktadır [30]. 27.09.2011 Tarihli resmi gazetede yayımlanan T.C. Enerji Piyasası Düzenleme Kurulu (EPDK) kararına göre yerli tarım ürünlerinden üretilen biyoetanol 1 Ocak 2013'den itibaren en az %2, 1 Ocak 2014'den itibaren ise %3 oranında ilave edilmek zorundadır ve üretilen biyoetanolün %2'lik kısmı özel tüketim vergisinden (ÖTV) muaftır. Ülkemizde üretilen biyoetanolün benzine karıştırılma oranının %3 olması halinde ise Türkiye'nin petrol ithalatının 385, %5 olması halinde ise 596 milyon dolar azalabileceği belirtilmektedir [31].

4. Biyoetanol Üretimi İçin Kullanılan Hammadde Kaynakları ve Üretim Prosesleri

Biyoetanol üretimi için kullanılan hammadde kaynağı temel olarak biyokütledir. Biyokütlenin kelime anlamı ise "canlı olan herhangi bir şey" ya da "organik şeyler" dir [32]. Aynı zamanda, "çok kısa süre önce canlı olan fakat şu an canlılığını yitirmiş maddeler" de bu tanıma dâhil edilmektedir. Ağaçlar, bitkisel ürünler, tarımsal atıklar, küspe ve hayvansal atıkların tümü bir çeşit biyokütledir. Biyokütle, insanlar tarafından çeşitli şekilde kullanılmaktadır. Yakılarak ısınmak, yakıt üretimi, hedef bir sanayi ürünü elde etme ve gıda olarak kullanılabilir [33]. Biyokütle, enerjisini güneşten almaktadır. Bitkiler, güneşten aldıkları enerjiyi yapraklarında ve köklerinde depolar ve daha sonra bu enerji değişik işlemlerle dönüşüme uğratılabilir [34]. Biyoetanol, biyokütleden kullanılabilir karbonhidratların fermantasyonuyla üretilir. Biyokütle içindeki basit şekerler aşağıdaki tepkime yoluyla biyoetanol ve karbondioksit dönüştürülür. $C_nH_{2n}O_n$ (şeker) $\rightarrow n/3 C_2H_5OH + n/3 CO_2 + ısı$ [35].

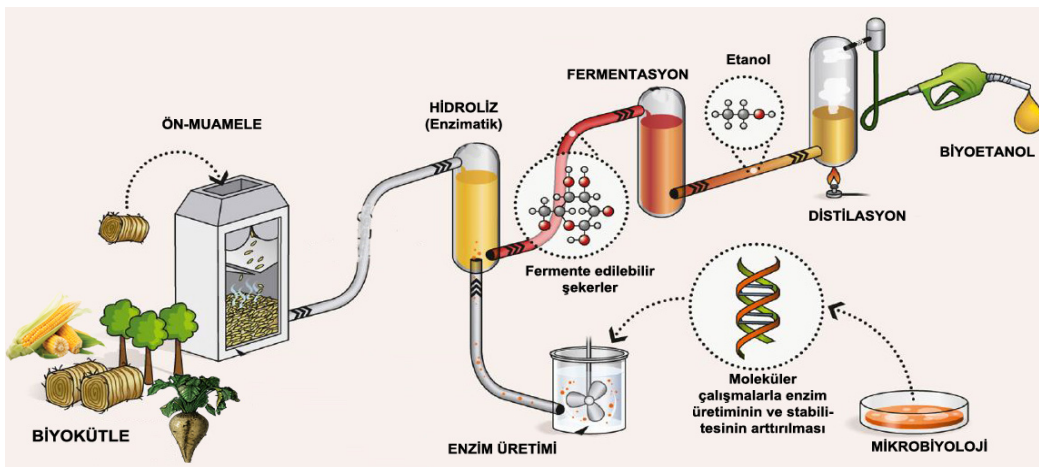
Tüm karbonhidrat molekülleri biyoetanol üretiminde kullanılabilir [36]. Fakat bugün daha çok primer kaynaklar olarak adlandırılan şeker, nişasta, selüloz ve hemiselülozun kullanımı yaygındır. Primer biyokütle kullanımının çeşitli faydaları olsa da sosyal, ekonomik ve çevresel açıdan bazı dezavantajlara da sahiptirler. En temel dezavantajı gıda fiyatları üzerindeki olumsuz etkisidir. Çünkü biyoyakıt üretimi için kullanılacak hammadde büyük ölçüde gıda üretiminden kaydırılacaktır. Bu durumda, piyasadan talep edilen gıda hammaddesinin miktarı artarken, piyasaya arz edilen miktarı azalacağından gıda hammadde fiyatları artabilir [37]. Bundan dolayı, son yıllarda yapılan araştırmalar daha çok gıda fiyatlarına etkisinin çok az olacağı öngörülen lignoselülozik atıklardan biyoetanol elde etmeye yöneliktir [38].

Biyoetanol üretimi için kullanılan hammaddeler genel olarak 3 sınıfa ayrılabilir; sukroz içeren, nişasta içeren ve lignoselülozik hammaddeler [39]. Bunların dışında kalan ve son yıllarda çeşitli çalışmalara konu olmuş başka bir hammadde kaynağı ise mikroalglerdir (Şekil 1).

Biyotanol üretimi genellikle dört basamakta gerçekleştirilir; ön-muamele, hidroliz, fermentasyon ve distilasyon (Şekil 2). Her bir basamakta uygulanacak yöntemler hammaddenin ve öncesi ile sonrasında uygulanacak yöntemlerin ihtiyaçlarına göre değişkenlik göstermektedir. Proses sırasında ilk olarak biyokütlenin ön-muamelesi gerçekleştirilir. Ön muamelenin temel amacı hidroliz basamağında elde edilecek ürün verimini arttırmaktır [40]. Hammadde kaynağı olarak nişastalı ya da sukroz içeren bitkisel ürünler kullanıldığında basit şekilde boyut azaltma ya da öğütme gibi fiziksel ön-muamele metodları yeterli olabilmektedir. Ayrıca bu gibi hammaddeler kullanıldığı takdirde hidrolizden önce bir sıvılaştırma işlemi de gerçekleştirilebilir. Bununla birlikte, biyotanol üretimi için hammadde kaynağı olarak lignoselülozik maddeler kullanıldığında fiziksel yöntemlere ilave olarak sodyum hidroksit (NaOH), sülfürik asit (H₂SO₄), hidroklorik asit (HCl), ozon, kireç ve amonyum gibi kimyasalların ayrı ayrı ya da birlikte değişik oranlarda kullanıldığı kimyasal ön-muamelelere, beyaz çürükçül mantarlar gibi lignin üzerine etki eden mikroorganizmalar ya da bunların enzimlerinin (lakkazlar ve çeşitli peroksidazlar...vb) kullanıldığı biyolojik ön-muamelelere ve otohizoliz, buhar patlama, karbondiyoksit patlama ve amonyum lif patlaması (AFEX) gibi termo/fiziko kimyasal ön-muamelelere ihtiyaç duyulmaktadır. Hidroliz aşamasında, bitkisel polimerler (nişasta, selüloz, hemiselüloz...vb) kimyasal ya da enzimatik (amilazlar, selülozlar, hemiselülozlar...vb) yöntemlerle fermentasyon basamağında kullanılacak mikroorganizmanın fermente edebileceği daha basit şekerlere dönüştürülmektedir [41]. Fermentasyon basamağında ise ön muamele ve hidroliz sonucu oluşan şekerler *Saccharomyces*, *Zymomonas*, *Candida* ve *Kluveromyces* gibi mikroorganizmalar tarafından etanole dönüştürülürler [42,43,44].



Şekil 1. Biyotanol üretimi için kullanılabilir hammadde kaynakları



Şekil 2. Biyotanol üretim basamakları

Fermentasyon ve hidroliz basamakları genellikle birbirinden ayrı yapılmaktadır (Separate Hydrolysis and Fermentation: SSF). Fakat hidroliz ve fermentasyonun birlikte gerçekleştirildiği (Simultaneous saccharification and fermentation: SSF) üretim yöntemi de mevcuttur. Her iki üretim yönteminin birbirine göre avantajları ve dezavantajları mevcuttur. SHF'de hidroliz sırasında oluşabilecek glukoz ve selobiyoz gibi son ürünlerin ortamda birikmesi hidroliz verimliliğini azaltırken SSF'de enzimatik aktivite sonucu oluşan ürün doğrudan fermentasyon için kullanılacağından böyle bir durum söz konusu değildir. SHF'de son ürün inhibisyonunun önlenmesi için ortama β -glukosidaz enzimleri ilave edilmelidir ki bu da üretim maliyetini arttırıcı bir etmen olacaktır. SSF'nin diğer avantajları kontaminasyon riskinin azlığı ve fermentasyon için ilave ekipmanlar gerektirmemesinden kaynaklı kurulum ve işletme maliyetinin daha düşük oluşudur [45]. SSF'nin temel dezavantajı ise pH, sıcaklık gibi etmenlerin her iki basamak için ortak olarak optimize edilememesidir [46].

4.1. Sukroz İçeren Hammaddeler

Saccharum officinarum (şeker kamışı), *Beta vulgaris var. saccharifera* (şeker pancarı), Sweet sorghum (sorgum) ve çeşitli meyveler bu sınıfa örnek olarak verilebilir. Dünya üzerindeki şeker üretiminin 2/3'ü şeker kamışından 1/3'ü ise şeker pancarından sağlanmaktadır [47]. Bu iki ürün coğrafik olarak farklı bölgelerde üretilmektedir. Şeker kamışı tropikal ve yarı tropikal bölgelerde üretilirken, şeker pancarı ise yalnızca ılıman iklime sahip bölgelerde üretilmektedir.

Şeker kamışının biyoetanol hammaddesi olarak en yaygın kullanıldığı ülke Brezilya'dır. Hektar başına 32 ton kuru ağırlıkta şeker kamışı üretilmektedir [18]. Ek olarak, şeker kamışı üretiminde %27'lik pay ve 495 milyar ton üretim kapasitesi ile birinci sırada yer alan Brezilya'da şeker kamışına ilaveten küspesinden de biyoetanol elde edilmektedir. Yıllık elde edilen küspe miktarı 186 milyon tondur. 10 Milyon ton kuru biyokütleden 2 milyar litre biyoetanol elde edilebileceği göz önünde bulundurulduğunda bu miktar oldukça önemlidir.

Şeker kamışından elde edilen alkolün fermentasyonunda bakterilerden daha çok özellikle mayalar tercih edilir. Çünkü mayalar hem hücre içine hemde hücre dışına invertaz enzimi salgılar. Bu enzim sukrozu daha sonra fermente olacak olan glukoz ve fruktoza parçalar.

Avrupa ülkelerinde ise en çok kullanılan sukroz içeren hammadde kaynağı pancar melasıdır [39]. Şeker pancarı ürünleri hemen hemen tüm Avrupa ülkelerinde bol miktarda yetiştirilmektedir. Şeker pancarının gelişim evresi kısa sürede tamamlanmaktadır. Yüksek ürün verimi, iklim toleransı, düşük su ve gübre gereksinimi gibi avantajları mevcuttur. Şeker kamışı ve şeker pancarı karşılaştırıldığında şeker pancarının su ve gübre ihtiyacı % 35-40 daha azdır. Bir hektar şeker kamışından elde edilen monosakkarit miktarı bir hektar şeker pancarından elde edilenden daha fazladır[48].

Sorgum, kuraklığa karşı dirençlilik, aşırı tuzlu ve sulu çevrelere tolerans gibi önemli özelliklere sahiptir. Ayrıca, su tutma kapasitesine sahiptir ve yüksek alkali içeriğe sahip topraklarda da gelişebilir [49]. Yüksek fotosentetik etkiye sahip bir C4 bitkisidir. Sorgum, gelişmekte olan ülkelerde biyoetanol üretiminde tercih edilmeye başlamıştır ve hektar başına 8000 L biyoetanol elde edilebilir [50].

4.2. Nişastalı Hammadde Kaynakları

Nişasta glukoz birimlerinin glikozidik bağla bağlanmasından meydana gelen bir polimerdir. Bu glikozidik bağlar yüksek pH'larda kararlı iken düşük pH'larda parçalanabilmektedir. Polimerik zincirin sonunda latent bir aldehit grubu bulunmaktadır. Fotosentezin karanlık evresi süresince özellikle yapraklardaki plastitlerde olmak üzere amiloplast, yumru, tohum ve köklerde depo materyali olarak sentezlenir [51]. Ticari olarak önemli olan nişasta granülleri 2-100 μm 'dir [52]. İki tip glukoz birimleri içerir; amiloz ve amilopektin [53].

Amiloz yaklaşık 6.000 glukoz biriminin α -1.4 glikozidik bağla bağlanmasından meydana gelir. Amilozun dallanma uzunluğu nişastalı bitki türlerinin hepsinde farklılık gösterir. Örneğin patates ve tropikal bitkilerde 1.000-6.000 uzunluğunda bulunurken buğday ve mısırdaki 100-200'dür [54].

Amilopektin ise α -1.4 bağlı 10-60 glukoz biriminden meydana gelen kısa lineer zincirlere ek olarak 10-45 glukoz birimli α -1.6 bağlanma yapısında yan-zincirler içermektedir. Nişastanın değişik yöntemlerle parçalanması sonucunda farklı mikroorganizmaların fermentasyonda kullanabileceği monomerler meydana gelmektedir.

Patates, buğday, pirinç, tritikale, mısır, arpa, manyok, başlıca nişasta içeren hammaddeler arasında yer almaktadır [55]. Bunların arasında en çok kullanılan patatestir [56].

i. Patates: Patates, özellikle Almanya ve Doğu Avrupa'da etanol üretimi için kullanılmaktadır. Ortalama bir patatesin %75'i su %25'i kuru maddedir (Çizelge 1). Nişastaya ek olarak sukroz, glukoz ve furukoz gibi şekerler de ihtiva etmektedir. Şeker ve nişasta içeriği patatesin olgunlaşmasına, iklime, depolama koşullarına bağlıdır. Depolama sırasındaki nişasta kaybı ise 6 ay sonunda %6; 8 ay sonunda ise %16.5'dir.

Çizelge 1. Biyokütle olarak kullanılan patates ve pirincin yapısında bulunan maddeler ve oranları

Patates	Yüzde (%)	Pirinç	Yüzde(%)
Su	72-80	Su	13.7
Nişasta	12-21	Saf protein	11.6
Şeker (indirgenmiş)	0.07-1.5	Saf yağ	1.7
Dekstrin ve pektin	0.2-1.6	Karbonhidrat	69
Beş karbonlu bileşikler	0,75-1	Saf fiber	2.1
Azotlu bileşikler	1.2-3.2	Kül	1.9
Yağ	0.1-0.3		
Saf fiber	0.5-1.5		
Kül	0.5-1.5		

Patatesteki pektin içeriği, üretilen alkollü karışımdaki metanol miktarına etki eder. Patatesin küçük boyutlara mekanik olarak ayrılması sırasında pektin esteraz enzimi aktif hale gelerek pektindeki metil ester bağlarını yıkar. Parçalanmış patatese yüksek basınçta ısıtma uygulandığında pektin esteraz aktivitesini kaybeder. Böylece patatesin fermentasyonu ile elde edilen ham distilasyon ürünündeki metanol miktarı korunur [57].

Patates yumruları sonbahar sonunda tarladan kaldırılır ve yıl içinde kullanılabilmesi için depolanır. Depolama süresi birkaç aydan bir yıla kadar uzayabilir. Bu esnada patatesin nem oranının yüksekliği, canlı oluşu ve bundan dolayı oksijene gereksinim duyduğu, bunun sonucu olarak ortama su ve CO₂ verdiği göz önünde bulundurulmalıdır. Bununla birlikte depodaki yumrulardaki kayıpların genellikle bakteriyel ya da fungal kökenli olduğu unutulmamalıdır. Yumruların çürümesine yol açan bakterilerin başında *Erwinia*, *Corynebacterium* türleri ve *Streptomyces scabies* gelmektedir [58]. Fungal patates zararlıları ise *Phytophthora erythroseptica*, *Phytophthora infestans*, *Phoma* ve bazı *Fusarium* türleridir [59].

ii. Buğday: Buğday tanesinin nişasta içeriği %60-61'dir [60]. Teorik olarak 100 kg buğdaydan 38 L etanol elde edilir. Buğdayın %15'i tohum zarfı, %83'ü endosperm, %2'si embriyodan meydana gelir. Bu bileşenlerin bulundurduğu protein, yağ, karbonhidrat ve kül miktarı farklıdır (Çizelge 2). Eğer kullanılan buğdaydaki ham protein oranı %13'ün üstündeyse fermentasyon problemi yaşanabilir. Buğdaydaki yüksek protein miktarı köpük oluşumuna neden olur. Bunun giderilmesi için ilave bir proses olarak köpük kırıcılar kullanılır.

Çizelge 2. Buğdayın bileşenleri ve içerdikleri polimer oranları (%)

Bileşen	Protein	Kül	Yağ	Karbonhidrat
Tohum zarfı	7-12	5-8	1	80-88
Alevron tabaka	24-26	10-12	18-10	52-58
Endosperm	10-14	0.4-0.6	1.8-1.2	83-87
Germ	24-28	4-5	8-12	55-64

iii. Pirinç: Pirincin nişasta içeriği buğdayla kıyaslandığında yalnızca %2-4 kadar azdır. Yani kuru materyalin %90'a yakını nişastadan oluşmaktadır [61]. Fermentasyon sonucunda 100 kg pirinçten 37 L alkolün elde edilebileceği belirlenmiştir. Pirinç yapısında pentosanları da bulundurur. Pentosanlar parçalama sırasında viskoziteyi arttıracak için fermentasyonu etkiler. Bundan dolayı içerdiği pentosanların miktarının en düşük olacağı koşullarda ekimi ve toplanması yapılmalıdır.

iv. Triticale: Triticale, buğday ve pirincin hibritidir ve birkaç yıldır değişik kimyasalların üretiminde kullanılan oldukça önemli bir hammadde kaynağıdır. Nişasta içeriği neredeyse %60'dır. Triticale ununun içerdiği polisakkarit oranı %68.4'tür [62]. Fakat 100 kg'dan ancak 38-40 L alkol elde edilmektedir. Pentosanları içermediği için fermentasyon sırasında viskozite problemi

yaşanmamaktadır. Triticalenin yüksek verimliliği ve kısmen kurak bölgelere adaptasyonu makarnalık buğdaydan, düşük verim fakat ekstrem soğuk, kuraklık, asit topraklara adaptasyonu ve farklı coğrafya ve iklimler de yetiştirilme özelliği çavdardan gelmektedir. Temel dezavantajı dış kabuk bulundurmasıdır. Çünkü dönüştürme işlemleri sırasında kabuk ve içeriğinin ayrıştırılması ek bir maliyet getirecektir[63].

v. Mısır: Mısır daha çok ABD ve Güney Amerika'da kullanılan hammadde kaynağıdır [64]. Mısırın hammadde olarak kullanımı nişasta ve endosperme bağlıdır. Yüksek içerikli endosperm, parçalama sırasında problemlere sebep olmaktadır. Mısırın nişasta içeriği çoğunlukla %62-65'dir. Mısırın 100 kg'ından 40 L alkol elde edilebilmektedir. Mısır, 4-5 ay içinde 2.5-4 m uzayabilen, 6.000-10.000 tohum verebilen bir bitkidir [65]. Mısır, dünyanın en çok üretilen tahıllı iken ekili alan bakımından 2. sırada gelmektedir.

vi. Arpa: Arpa genellikle maltlama amaçlı kullanılmaktadır. Dünyanın en eski kültür bitkisidir [66]. Nişasta içeriği ortalama %55'dir. Kabukla sarılmış tohumlar bulundurur. Tohum içindeki glukan sayısı oldukça yüksektir. Genellikle pH 5.3-8 olan topraklarda yetiştirilir [67]. Teorik olarak 100 kg arpadan 35 L alkol elde edilir. Ekiliş alanı açısından dünyada 3. sırada yer almaktadır. Türkiye'de ise buğdaydan sonra en fazla ekim alanına sahip olan üründür [68].

vii. Manyok: Manyok, köklerinde nişasta bulunduran tropikal bir bitki olup, %58-63 oranında nişasta ve şeker, %9-12 ham protein, %11-12 oranında su içermektedir. Azot içeriği oldukça düşüktür [69]. Manyok kökü, manyok nişastası ve manyok unu gibi manyok temelli ürünlerin içerikleri farklıdır (Çizelge 3). Manyok toksik seviyede siyanojenik glukozidleri içerir. Örneğin siyanid asit içeriği fazladır [70]. Bu madde fermentasyon mikroorganizmasının gelişimini engelleyeceğinden bu etkiyi ortadan kaldırmak için ortama sodyum tiyosülfat ilave edilir. Ek olarak, manyok unu ve manyok nişastası %20 oranında kum bulundurulabilir. Bu durumda bu kumlar çökerek dipte mikrobiyal (özellikle maya gelişimi) büyümeye olanak sağlar ve bu kontrolsüz büyüme neticesinde fermentasyon tankı zarar görür.

viii. Diğer Nişasta Kaynakları: Yukarıda bahsi geçen nişasta içeren hammaddelerin dışında insan eli ile ekimi yapılmayan, fakat doğada bulunabilen nişasta içeriği bol olan hammaddeler de mevcuttur. Bunlara örnek olarak *Asphodelus aestivus* (çiriş otu) verilebilir. Çiriş otu ise zambakgillerden olup, köklerinden çiriş elde edilen çok yıllık iki ayrı bitkinin ortak adıdır (*Eremurus spectabilis* ve *Asphodelus aestivus/Asphodelus microcarpus*). Hayat döngüsünde iki önemli evre vardır. Bunlar, yaprakların meydana geldiği zamandan senesense kadarki aktif faz ve kurak dönemlerdeki dormant fazdır. Yaklaşık 1 m yükseklikteki bitkinin şerit yaprakları ve pembemsi beyaz renkli çiçeklerin oluşturduğu çiçek salkımları vardır. Çiriş otunun kökü toprak altında 10-20 cm uzunluğundadır ve nişasta, lipit, çözünebilir şekerler (glukoz, sukroz, fruktoz) içerir [71]. Güneşte kurutulan kökler toz haline getirilerek elde edilen çiriş, tutkal olarak veya tekstilde apreleme amacıyla kullanılır. Akdeniz ekosistemine uygun bir yayılış gösterir [72]. Anadolu'da çok yaygındır. Polycarpou tarafından, %10.1 oranında nişasta içekli çiriş otu yumruları önce sıvılaştırılmış (95 °C'de pişirme) daha sonra hidrolize (α -amilaz ve glukoamilaz) edilmiştir. Hidrolizatın 3 günlük fermentasyonu sonucunda 1 kg yumru başına 49.52 ml/kg lık alkol verimi elde edilmiştir [71].

Çizelge 3. Manyok kökü, manyok nişastası ve manyok unu gibi manyok temelli ürünlerin içerikleri

Bileşen	Manyok kökü	Manyok nişastası	Manyok unu
Su	70.3	12.6	14
Protein	1.1	0.6	1.2
Yağ	0.4	0.2	0.4
Fiber	1.1	0.2	2
Nişasta	21.5	-	74.3
Kül	0.5	0.3	1.4
Azotsuz bileşikler (nişasta dâhil)		86.1	81

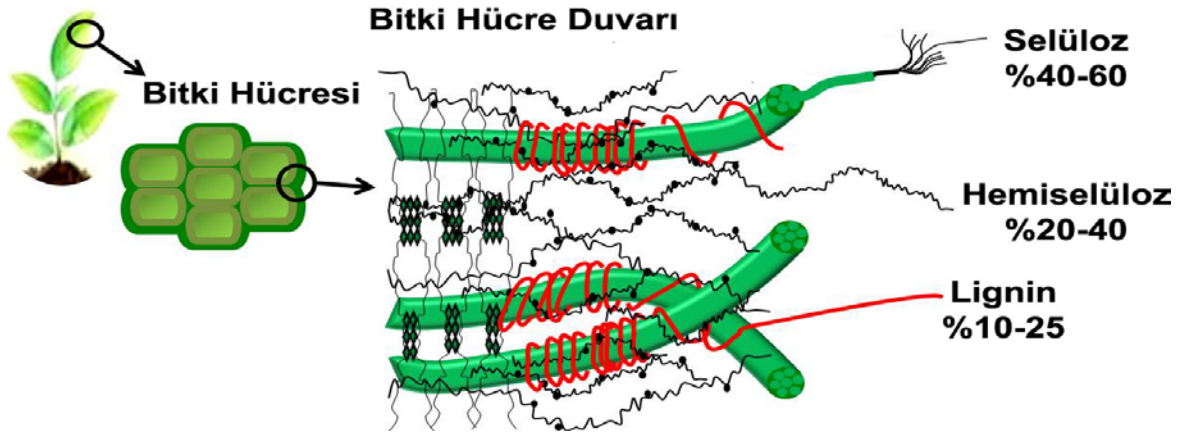
Yaygın adı **sago palmiyeleri** olarak bilinen 2 tropikal tür *Metroxylon sagu* ve *Metroxylon rumphii*'de nişasta temelli hammadde olarak kullanılabilir [73]. İçerdiği nişasta oranı %20'dir. Güneydoğu Asya'da yaygın olarak bulunan bu iki türün kültüvasyonu ise en fazla Endonezya'da yapılmaktadır [74]. Bir hektar ekili araziden 15 ağaç gövdesi elde edilmekte, elde edilen her ağaçta ise 150 kg nişasta bulunmaktadır. Bir hektardan elde edilecek potansiyel alkol 1.350 L'dir. Güney batı

Etiyopya ve Kuzey Uganda'da ise nişasta temelli hammadde olarak yalancı muz ismiyle anılan *Musa ensete* yetiştirilmektedir.

4.3. Lignoselülozik Hammaddeler

Lignoselülozik materyal orman atıkları, kentsel katı atıklar, atık kâğıt ve bitkisel atıklardan ucuz şekilde elde edilebilirler [75]. Lignoselülozik biyokütle tipik olarak gıda olarak tüketilmeye müsait olmayan bitki materyallerinden oluşur. İçeriğinde temel polisakarit olarak selüloz, hemiselüloz, fenolik bir polimer olan ve aynı zamanda bitkiye yapısal sağlamlık kazandıran ligninin olduğu bilinmektedir[76]. Bazı kaynaklarda ise genel olarak dört gruba ayrılırlar; ormansal atıklar, şehirsal katı atıklar, atık kâğıtlar ve tarım alanlarında kalan atıklar. Lignoselülozik hammadde kullanımının avantajı ucuz ve bol miktarda bulunabilir olmasıdır. Dezavantajı ise tarım arazileri ve ormanlık alanlardaki lignoselülozik materyalin kullanılması erozyona neden oluşu ve topraktaki organik materyal miktarını azaltmasıdır[77].

Lignoselülozik materyaller yapılarında buldukları temel bileşen olan selüloz, hemiselüloz ve ligninin özelliğine göre çeşitlilik gösterirler [78]. Tipik olarak biyokütle %40-60 selüloz, %20-40 hemiselüloz ve %10-25 lignin içermektedir (Şekil 3). Lignoselüloz içerisindeki ekstraktlar ve mineraller kuru biyokütlenin ağırlığının %10'u kadardır. Akçaağaç, kavak, kızıl akçaağaç, okalıptus, meşe ağacı, karakavak gibi sert odunlu materyallerde selüloz %39-54, hemiselüloz %14-37 ve lignin %17-30 oranında bulunmaktadır. Köknar, çam gibi yumuşak odunlu materyallerde ise selüloz %41-50, hemiselüloz %11-27, lignin %20-30 oranında bulunmaktadır. Farklı tarımsal atıkların içeriğine baktığımızda ise genel olarak selüloz %32-47, hemiselüloz %19-27, lignin ise %5-24 oranında bulunmaktadır. Lignoselüloz içerisinde bulunan diğer maddeler (ekstraktifler) ise organik çözümler ya da suda çözünebilir maddelerdir. Bunlar lignoselülozik maddenin çok küçük bir parçasını oluşturmaktadır (%1-5). Bu maddeler hem lipofilik hem de hidrofilik bileşenlerdir. Ekstraktif maddeler 4 büyük sınıfa ayrılabilirler: (a) terpenoidler ve steroidler, (b) yağlar ve mumlar, (c) fenolik bileşikler ve (d) inorganik bileşenlerdir.



Şekil 3. Bitki hücre duvarı bileşenleri

4.3.1. Selüloz

Bitkiler tarafından sentezlenen ve doğada en fazla bulunan karbonhidrattır [79]. Yılda 1×10^8 tonu kâğıt sanayinde kullanılmak üzere yaklaşık $1,5 \times 10^{12}$ ton selüloz ham fibriler materyal formunda tüketilmektedir [80]. Selüloz, bitki hücre duvarının temel bileşenidir ve oranı bitkiye bağlı olarak değişmektedir. Selüloz aynı zamanda fungus, bakteri, alg ve bazı deniz hayvanlarının yapısında da bulunmaktadır[81]. Selüloz, yüzlerce ya da binlerce glukoz molekülünden oluşan büyük bir polimerdir. Selülozdaki moleküler bağlar katı, yüksek derecede kararlı ve kimyasal ajanlara karşı dirençli lineer zincirler oluşturur[82]. Selüloz, dallanmamış lineer bir polimerdir. Selüloz molekülünün uzunluğu, içerisindeki glukan birimlerinin sayısı ile belirlenmektedir ve buna polimerizasyon derecesi denilmektedir. Selüloz, birbirine β -1,4 glukozidik bağlarla bağlanmış β -D-glukopiranozil ünitelerinden oluşan lineer bir polimerdir [83]. Selülozun polimerizasyon derecesi bitkinin tipine bağlıdır ve 2000-27000 glukan birimi arasında değişiklik gösterir [84]. Selüloz

zincirlerinin birbirine bağlanması hidrojen bağları ve Van Der Waals etkileşimleriyle gerçekleşmektedir. Bu bağlanmaların sonucunda selülozun kristalin yapısı meydana gelmektedir.

Lignoselüloz biyorafinerlerinde kullanılacak olan selüloz solventleri düşük sıcaklıklarda çözünebilmeli, düşük fiyatlı ya da yüksek geri dönüşümlü olmalı, kalıcı olmalı ve buharlaşmamalı, termokararlı olmalı, kimyasal açıdan kararlı olmalı, enzimatik hidroliz ve mikrobiyal fermantasyon basamaklarına toksik etki göstermemeli, yüksek miktarda çözünme kapasitesine ve katı lignoselülozik bileşim içinde hızlı difüzyon oranına sahip olmalıdır [85].

4.3.2. Hemiselüloz

Lignoselüloz içerisindeki bir başka karbonhidrat bileşiği ise hemiselülozdur. Hemiselüloz içeriği türden türe değişmekte ve değişik oranlarda glukoz, ksiloz, arabinoz, galaktoz, fruktoz, mannoz ve glukronik asit içermektedir. Hemiselüloz, selüloz fibrilleriyle hidrojen bağları oluşturur. Böylece, bitki hücre duvarının iskeletini oluştururlar [86]. Selülozun aksine hemiselüloz kimyasal olarak homojen değildir. Sert odunlarda bulunan hemiselülozlar bol miktarda ksilan içerirken, yumuşak odunlarda bulunan hemiselülozlar ise daha çok glukomannan içermektedir [87]. Çoğu bitkide ksilanlar bir tür heteropolisakkarittir. Bunlar β -D- ksilopiranoz birimlerinin 1.4 bağlı homopolimerik zincirlerini içerirler. Ksilozun aksine ksilanlar; arabinoz, glukronik asit ya da glikronik asitin 4-O-metil eteri ve asetik, ferulik ve p-kumarik asit içerirler. Dallanma içerikleri ve sıklıkları ise ksilan kaynağına bağlıdır [88]. Ksilan omurgası (iskeleti) O-asetil, α -L-arabinofranozil, α -1.2 bağlı glukronik ya da 4-O- metil glukronik asiti yer değişimli olarak içerir. Bundan dolayı ksilanlar; lineer homoksilan, arabinoksilan, glukronoksilan ve glukronoarabinoksilan olarak kategorilendirilebilir. Çim, tahıl, yumuşak odunlu ya da sert odunlu bitkiler gibi farklı kaynaklardan elde edilen ksilanlar farklı içerik taşımaktadır. Hus ağacı ksilanı; %89.3 ksiloz, %1 arabinoz, % 1.4 glukoz ve %8.3 anhidroüronik asit içerir [89]. Pirinç kepeğindeki ksilan; %46 ksiloz, % 44.9 arabinoz, %6.1 galaktoz, %1.9 glukoz ve %1.1 anhidroüronik asit içerir [90]. Buğdayda ise arabinoksilan; %65.8 ksiloz, %33.5 arabinoz, %0.1 mannoz, %0.1 galaktoz ve %0.3 glukoz içerir. Mısır fibrilleri ksilanları ise β -1.4 bağlı ksiloz kalıntıları içerir [91]. Mısır fibrillerindeki ksilanın yapısında ise %48-54 ksiloz, %33-35 arabinoz, %5-11 galaktoz ve % 3-6 glukronik asit bulunmaktadır [92]. Sert odunlu bitkilerdeki ksilanlarının polimerizasyon derecesi yumuşak odunlardakinden daha yüksektir [93]. Hemiselüloz, amorf yapıdan kaynaklı olarak su içerisinde çözünebilir ve şişirilebilir [94].

4.3.3. Lignin

Lignin, Latince de odun anlamına gelen “lignum” kelimesinden türetilmiştir ve selülozdan sonra en bol bulunan polimerlerden biridir. Tipik bir odun fibrilinde lignin, orta lamelde, primer ve sekonder hücre duvarında bulunmaktadır [95]. Lignin bir glikozit olup kolay biçimde glukoz ve aromatik bir alkole ayrıştırılabilir. Bu glikozit koniferil olarak adlandırılır. Bu bileşikten türeyen alkole de buna uygun olarak koniferil alkol denilmiştir [96]. Ayrıca, ligninin temel yapı taşı bir aromatik çekirdek ile bir propan zincirinden oluşmaktadır. Ligninin temel yapı taşı fenil propan olarak adlandırılmaktadır [97]. Bu fenil propan üyeleri de çeşitli tarzlarda birbirine bağlanarak lignini meydana getirirler.

Lignin, bitkilerdeki odunsu dokularda yer alan temel yapısal bileşenlerden bir tanesidir [98]. Birçok bitki yapısal olarak sertliği arttırmak için odunun ağırlığının %30-40'ı kadar lignine sahiptir. Lignin bol miktarda çapraz bağa sahiptir ve kimyasal parçalanmaya oldukça dirençlidir. Ligninin kimyasal yapısına ilişkin mevcut bilgiler oldukça fazla olmasına rağmen yapısıyla ilgili net bir açıklama henüz tam olarak mevcut değildir. Bununla birlikte, heterojen bir yapıya sahip olduğu da bilinmektedir. Bu heterojen yapı fenil propanoid birimlerin (aromatik halka + 3 karbonlu alkil zinciri) çeşitli karbon-karbon bağlarıyla bağlanmasından oluşmaktadır. Ligninin biyosentezi 3 sinnamil alkol öncüsü ile başlamaktadır. Bunlar; p-hidroksi sinnamil alkol (kumeril alkol), koniferil alkol ve sinapil alkoldür [99]. Bu öncülerin bitki hücre duvarındaki lignin içeriğinde bulunma oranı ise bitkinin türüne bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Bu öncüllerin her biri bitkilerde bolca bulunan peroksidaz, fenolaz, tirozinaz enzimleri tarafından C-4 hidroksil gruplarında bulunan bir fenoksi radikalın oluşumu ile aktive edilir [100].

Yumuşak odunlardaki lignin genellikle koniferil alkol içermektedir. Bununla birlikte eser miktarda p-kumaril asit içerdiği de tespit edilmiştir. Sinapil alkol ise içermemektedirler. Bu tip lignin daha çok primitif gymnospermlerde görülmektedir. Aynı zamanda bazı tropikal sert odunlarda da görülmektedir. Sert odunlardaki lignin ise hem koniferil hemde sinapil alkölü bol miktarda

çermektedir. Bazılarında ise eser miktarda p-kumaril alkol görülmektedir. Bunlar daha çok angiospermlerde bulunmaktadır. Çimenlerde bulunan lignin ise üç öncülün tümünü de yapısında bulundurmaktadır. Bu tip lignin monokotiledon angiospermlerde, palmiye ağacında, muzda bulunmaktadır. Çimlerdeki ligninin yapısında en fazla bulunan bileşen ise koniferil alkoldür.

Ligninin bitki hücreesindeki yapısal görevleri hücre duvarına sertlik vermek, odun dokusu içerisindeki farklı hücrelerin birbirine yapışmasını sağlamak, hücre duvarını hidrofobik yapmak, odunu mikrobiyal parçalanmadan korumaktır. Ligninin yapısı bu fonksiyonların yerine getirilmesi için çok uygundur. Aromatik halkalar ve hidroksil grupları kovalent olmayan dipol aromatik etkileşimlerin ve selüloz, hemiselüloz ile arasında hidrojen bağlarının oluşmasını sağlar. Ayrıca, yapısında bulunan dallanmalardan kaynaklı ise yapının bükülmesi engellenir [101].

Lignin; kenetleyici ajan olarak bitki gübreleri, temizleyici bileşikler, ısıtma-soğutma sistemlerinde su işlemcileri olarak, çimento sanayinde, yol yapımında, petrol kuyuları sondaj çamurunda, hayvan yeminin topaklandırılmasında, deri tabaklamasında, seramik üretiminde, boya üretiminde, haşere öldürücü ilaçlarda, boru hatlarında, döküm kalıplama çubuklarının üretiminde, harç ve beton için katkı olarak, kontraplak üretiminde kullanılmaktadır. Bunların dışında, ligninin daha farklı endüstriyel alanlarda kullanımı da söz konusudur.

Lignini tek karbon ve enerji kaynağı olarak kullanan mikroorganizma henüz bulunmamaktadır. Bundan dolayı da lignini parçalayan mikroorganizmaların izolasyonu da zorlaşmaktadır [102].

Pirinç samanının NaOH ile ön-muamelesi, enzimatif hidrolizi (40 U/g) ve *Saccharomyces cerevisiae* MTCC173 ve *Zymomonas mobilis* MTCC 2428'den meydana gelen karışık kültürün fermentasyonu sonucunda 40,1 g/L etanol elde edilmiştir [103]. Mısır atığının hidrotermal ön-muamelesi (sıvı/katı: 10, 200 °C, 5 dk) ve enzimatif hidrolizi (β -glukosidaz) sonucunda her 1 g mısır atığından yaklaşık 550 mg fermente edilebilir şeker elde edilmiştir. Elde edilen şekerin rekombinant *Escherichia coli* FBR5 ile fermentasyonu (pH 5,5, 37 °C, 74 saat) sonucunda her 1 gram kullanılabilir şekerden 0.49 g, her 1 g mısır atığından ise 0.27 g etanol elde edilmiştir [104]. Sorgum küspesine yapılan farklı ön-muamelelerin enzimatif hidroliz ve etanol üretimi üzerine etkilerinin gözlemlendiği bir çalışmada en iyi sonuç hammaddenin NaOH (%2) ile 5 dk muamele edilip 121 °C'de 60 dk otoklavlanmasından sonra oda sıcaklığında %5'lik hidrojen peroksit çözeltisinde 24 saat bekletilmesi ile elde edilmiştir [105]. Palmiyelerin boş meyve demetlerinin %1'lik sülfirik asit ile 3dk 190 °C'de mikrodalga parçalayıcısında ön-muamelesi sonucunda enzimatif hidroliz sonucu oluşan glukoz miktarında %88.5 oranında artış meydana gelmiştir. Ayrıca, elde edilen glukozun *S. cerevisiae* ile fermentasyonu sonucunda elde edilecek etanol veriminin teorik olarak %52,5 arttığı gözlemlenmiştir [106].

4.4. Mikroalgal Hammadde Kaynakları

Mikroalgler, toprak dışındaki her yerde gelişebilirler, ürün elde etme süreleri diğer hammadde kaynakları ile karşılaştırıldığında daha kısadır (yaklaşık 1-10 gün) ve yıl içerisinde çok sayıda ürün elde edilebilir. İçerdikleri karbonhidrat %10-25, yağ ise %15-77'dir (Tablo 4). Bu özelliklerinden dolayı hammadde kaynağı olarak kullanılmaya çok elverişlidir. Buna ilaveten, mikroalgler büyüme için CO₂'ye ihtiyaç duyar ve atmosfere salınan gazların bazılarını ise absorblar [107]. Mikroalglerden etanol elde etme prosesi lignoselülozik hammaddenin dönüştürme prosesi ile benzerdir. Fakat mikroalgler lignin içermediğinden, proseteki ön-muamele; lignoselülozik hammaddelere uygulanan ön-muamele işlemine oranla daha basittir.

Mikroalgleri hammadde kaynağı olarak kullanmanın bazı avantajı mevcuttur. Bunlar; hızlı büyüme oranı, kısa ürün elde etme zamanı, CO₂ absorblama potansiyelidir. Bir ton alg büyütme için gerekli CO₂ ihtiyacı 1.8 tondur.

Mikroalg üretim sistemleri genel olarak dış mekân ve iç mekân sistemleri olarak ikiye ayrılır. Dış mekân üretim sistemleri olarak doğal gölet, havuz ve tanklar kullanılırken; iç mekân sistemleri olarak küçük ölçekli torbalar, tübiller ve düz levha fotobiyoreaktörleri kullanılmaktadır [108]. Bazı tübüler fotobiyoreaktörlerin dış mekân sistemleri olarak kullanımı da söz konusu olabilmektedir (Şekil 4).

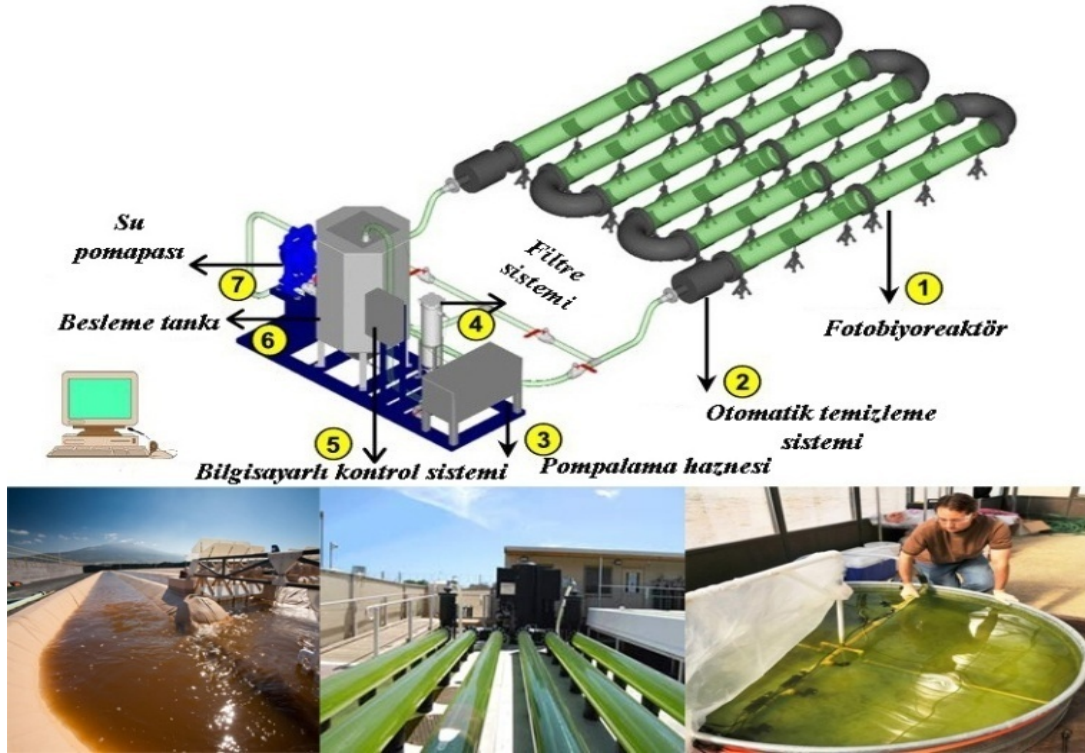
Chlamydomonas reinhardtii cw15'in 2 atm'de sülfirik asit ile hidrolizasyonu sonucunda elde edilen glukozun *S.cerevisiae* ile fermentasyonu sonrasında 0.44 (g/g) etanol elde edilmiştir [109].

Chlorococcum humicola'nın (15 g/L) %1'lik (v/v) sülfirik asit ile 140 °C'de 25 dk ön-muamelesi ve *S.cerevisiae* ile fermentasyonu sonrasında 7.20 g/L biyoetanol üretilmiştir [110].

Mikroalg üretimi ile ilgili çalışmalar Türkiye'de de mevcuttur. Bu çalışmalardan birinde evsel atık su arıtma tesisinden elde edilen arıtım deşarj suyu ile hem ham madde olarak kullanılmak üzere alg üretimi, hem de azot, fosfat giderimiyle deşarj suyunun verildiği alıcı ortamlarda ötrofikasyon olasılığının azalmasına çalışmaktadır.

Çizelge 4. Bazı mikroalg türlerinin içerdiği karbonhidrat oranları

Alg Türü	Karbonhidrat içeriği (%)
<i>Scenedesmus obliquus</i>	10-17
<i>Scenedesmus quadricauda</i>	-
<i>Scenedesmus dimorphus</i>	21-52
<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	17
<i>Chlorella vulgaris</i>	12-17
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	26
<i>Spirogyra sp.</i>	33-64
<i>Dunaliella bioculata</i>	4
<i>Dunaliella salina</i>	32
<i>Euglena gracilis</i>	14-18
<i>Prymnesium parvum</i>	25-33
<i>Tetraselmis maculata</i>	15
<i>Porphyridium cruentum</i>	40-57
<i>Spirulina platensis</i>	8-14
<i>Spirulina maxima</i>	13-16
<i>Synechococcus sp.</i>	15
<i>Anabaena cylindrical</i>	25-30



Şekil 4. Biyofotoreaktörler

5. Sonuç

Son günlerde artan petrol ihtiyacı ve fiyatları, sürdürülebilir yaşam üzerine yapılan araştırmalar, petrol rezervlerinin azalması, dışa bağımlılık gibi nedenlerden dolayı birçok ülkede hükümetler fosil yakıt kullanımı yerine yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmektedir. Bir ülkenin coğrafik ve ekonomik koşulları genellikle su gücü, jeotermal enerji, rüzgâr enerjisi ve biyokütle enerjisi gibi yenilenebilir kaynakların hangisinin tercih edileceğini etkilemektedir. Ülkemiz coğrafik koşulları, orman arazileri, ekili araziler ve lignoselülozik atık potansiyelleri düşünüldüğünde biyokütle temelli biyoetanol petrole alternatif olarak düşünülebilir. Bu nedenle, hammadde kaynağının ve buna göre uygun ön-muamele, hidroliz ve fermentasyon işlemlerinin doğru seçimi biyoetanol üretim maliyetini düşürebilir ve ürün verimliliğini arttırabilir.

Tüm bunlar göz önünde bulundurulduğunda, ülkemizde biyokütle temelli biyoetanolün petrole alternatif olarak ya da petrol ile daha yüksek oranda karıştırılarak kullanılması ülkemizin dışa bağımlılığını azaltacak, organik atıklar ve tarımsal arazilerinin daha iyi değerlendirilmesini sağlayacak, insanların enerjiye erişim ucuzlayacak ve tarımsal kökenli farklı bir iş sahası ile istihdam sağlanmış olacaktır.

Kaynaklar

1. Horn G. M. 2010. *Biofuels. Energy Today's*, Chelsea Club House, 48s. New York.
2. Searchinger T., Heimlich R., Houghton R. A., Dong F., Elobeid A., Fabiosa J., Tokgoz S., Hayes D., Yu T. H. 2008. Use of U.S. Croplands for Biofuels Increases Greenhouse Gases Through Emissions from Land –Use Change”, *Science*, 319: 1238-1240.
3. Gouveia L., Oliveira A. C. 2009. Microalgae as a Raw Material for Biofuels Production, *J. Ind. Microbiol Biotechnol.*, 36: 269-274.
4. Demirbaş A. 2005. Bioethanole from Cellulosic Materials: a Renewable Motor Fuel from Biomass, *Energy Sources*, 27: 327-337.
5. British Petroleum Company, *BP Statistical Review of World Energy 2013*, 2013. London Bp. Plc., 45s, London.
6. Goldemberg J. 2007. Ethanol For A Sustainable Energy Future, *Science*, 315: 808-810.
7. Shafiee S., Topal E. 2009. When Will Fossil Fuel Reserves Be Diminished?, *Energy Policy*, 37: 181-189.
8. Bielecki J., 2002. Energy Security: Is The Wolf At The Door?, *The Quarterly Review Of Economics And Finance*, 42: 235-250.
9. Pandey A. 2009. *Handbook of Plant-Based Biofuels*, Taylor & Francis Group, 297s. New York.
10. Soetaert W., Vandamme E. J. 2008. *Biofuels*, John Wiley & Sons, 297s. Wiltshire.
11. Ayres R. U., Walter J. 1991. The Greenhouse Effect: Damages, Costs and Abatement, *Environmental And Resource Economics*, 1: 237-270.
12. Gençoğlu M.T. Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Türkiye Açısından Önemi, http://perweb.firat.edu.tr/personel/yayinlar/fua_612/612_502.pdf (Erişim tarihi: 17.09.2013).
13. Lal R. 2004. Soil Carbon Sequestration Impacts on Global Climate Change and Food Security, *Science* 304: 1623-1627.
14. Eissen M, Metzger J.O., Schmidt E., Schneidewind U. 2002. 10 Years After Rio-Concepts on The Contribution of Chemistry to a Sustainable Development, *Angew Chem Int Ed Eng*, 41: 415-436.
15. Hill J. Nelson E., Tilman D., Polasky S., Affiliations A. 2006. Environmental, Economic, and Energetic Costs and Benefits of Biodiesel and Ethanol Biofuels, *PNAS*, 103(30): 11206-11210.
16. Najafi G., Ghobadian B., Tavakoli T., Yusaf T. 2009. Potential of Bioethanol Production from Agricultural Wastes in Iran, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13: 1418-1427.
17. Hahn-Hägerdal B., Galbe M., Gorwa-Grauslund M. F., Lidén G., Zacchi G. 2006. Bio-Ethanol-The Fuel of Tomorrow From the Residues of Today, *Trends in Biotechnology*, 24(10): 549-556.

18. Balat M., Balat H., Öz C. 2008. Progress in Bioethanol Processing, Progress in Energy and Combustion Science, 34: 551-573.
19. Balat M., Balat H. 2009. Recent Trends in Global Production Utilization of Bio-Ethanol Fuel, Applied Energy, 86: 2273-2282.
20. Lin Y., Tanaka S. 2006. Etanol Fermentation from Biomass Resource: Current State and Prospect, Appl. Microbiol. Biotechnol, 69: 627-642.
21. Wang M., Saricks C., Santini D. 1999. Effects of Fuel Ethanol Use on Fuel-Cycle Energy and Greenhouse Gas Emissions, Argonne National Laboratory, Argonne, 1-32.
22. Chen H., Qiu W. 2010. Key Technologies for Bioethanol Production from Lignocellulose, Biotechnology Advances, 28: 556-562.
23. Melikoğlu M., Albostan A. 2011. Türkiye’de Biyoetanol Üretimi Ve Potansiyeli, Gazi Üniversitesi Mühendislik- Mimarlık Fakültesi Dergisi, 26(1): 151-160.
24. Claassen P. A. M., van Lier J. B., Contreras A. M. P., van Niel E.W.J., Sijtsma L., Stams A.J.M., de Vries S.S., Weusthuis R.A. 1999. Utilisation of Biomass for The Supply of Energy Carriers, Appl Microbiol Biotechnol, 52: 741-755.
25. Acaroğlu M. 2008. Türkiye’de Biyokütle, Biyoetanol ve Biyomotorin Kaynakları ve Biyoyakıt Enerjisinin Geleceği, V Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, pp 351-362. 17-19 Aralık, İstanbul.
26. Rosilla-Calle F., Cortez L. A. B. 1998. Towards Proalcool II- A Review of the Brezillian Bioethanol programme, Biomass and Bioenergy, 14(2): 115-124.
27. Mosier N., Wyman C., Dale B., Elander R., Lee Y.Y., Holtzapple M., Ladisch M. 2005. Features Of Promising Technologies for Pretreatment Of Lignocellulosic Biomass, Bioresource Technology, 96: 673-686.
28. “Bioethanol in Europe: Overview and Comparison of Production Process”, Rapport 2GAVEO601, [http://aoatools.aa.u.gr/pilotec/files/bibliography/Bioethanol%20in%20Europe,%20overview%20and%20comparison\(SenterNovem\)-0720881920/Bioethanol%20in%20Europe,%20overview%20and%20comparison\(SenterNovem\).pdf](http://aoatools.aa.u.gr/pilotec/files/bibliography/Bioethanol%20in%20Europe,%20overview%20and%20comparison(SenterNovem)-0720881920/Bioethanol%20in%20Europe,%20overview%20and%20comparison(SenterNovem).pdf)
29. Acaroğlu M., Aydoğan H. 2012. Biofuels Energy Sources and Future of Biofuels Energy in Turkey, Biomass and Bioenergy, 36: 69-76.
30. Ar F. F. 2012. Biyoetanol Kullanım Zorunluluğunun Türk Ekonomisinde Yaratacağı Etkiler, Türkiye 12. Enerji Kongresi, Kasım 14-16, Ankara.
31. Polat F., Aksu T. 2009. Yenilenebilir Enerji Kaynağından Potansiyel Yem Kaynağına Giden Yol: Damıtık Tahıllar I- Damıtık Tahılların Elde Edilişi ve Nitelikleri, Atatürk Üniversitesi Vet Bil Derg, 4(3): 197-208.
32. Kamm B., Kamm M. 2004. “Principles of Biorefineries”, Appl. Microbiol. Biotechnol., 64: 137-145.
33. The Need Project. 2008. Biomass, *Elementary Energy Infobook*, 10-11.
34. Overend R. P.1989. Biomass for Energy, Energy Studies Review, 1(1): 16-27.
35. Ditl P., Skrivanek K. 2008. The Limits of Renewable Energy Sources in The Czech Republic” Czasopismo Techniczne 5: 57-66.
36. Çaylak B., Vardar Sukan F. 1998. Comparison of Different Production Process for Bioethanol, Turk J Chem, 22: 351-359.
37. Bilgin D., Kıymaz T., Çağatay S. 2009. Dünya Biyo-Enerji Piyasalarında Hedefler ve Dünya Gıda Fiyatları Üzerine Olası Etkileri, Anadolu Uluslararası İktisat Kongresi, Haziran 17-19, Eskişehir.
38. Jönsson L. J., Alriksson B., Nilvebrant N. O. 2013. Bioconversion of Lignocellulose: Inhibitors and Detoxification, 6(16): 1-10.

39. Balat M. 2010. Production of Bioethanol from Lignocellulosic Materials Via the Biochemical Pathway: A Review”, Energy Conversion and Management, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890410003791> (Erişim tarihi: 17.09.2013).
40. Conde-Mejía C., Jiménez-Gutiérrez A., El-Halwagi M. 2012. A Comparison of Pretreatment Methods for Bioethanol Production From Lignocellulosic Materials, Process Safety and Environmental Protection, 90: 189-202.
41. Adıgüzel A. O. 2013. Lignoselülozik Materyallerden Biyoetanol Üretimi İçin Kullanılan Ön-Muamele ve Hidroliz Yöntemleri, SAÜ. Fen Bil. Der., 17(3): 381-397.
42. Gray K. A., Zhao L., Eptage M. 2006. Bioethanol, Current Opinion in Chemical Biology, 10:141-146.
43. Grba S., Tomas V. S., Stanzer D., Vahèia N., Škrilin A. 2002. Selection of Yeast Strain *Kluyveromyces marxianus* for Alcohol and Biomass Production on Whey, Chem. Biochem. Eng. Q., 16 (1): 13-16.
44. Patle S., Lal B. 2007. Ethanol Production From Hydrolysed Agricultural Wastes Using Mixed Culture of *Zymomonas mobilis* and *Candida tropicalis*, Biotechnol Lett, 29: 1838-1843.
45. Junchen L., Irfan M., Lin F. 2012. Bioconversion of agricultural waste to ethanol: A potential source of energy, Archives Des Sciences, 65(12): 626-642.
46. Viikari L., Alapuranen M., Puranen T., Vehmaanperä J., Siika-aho M. 2007. Thermostable Enzymes in Lignocellulose Hydrolysis, Adv Biochem Engin/Biotechnol, 108: 121-145.
47. Linoj K. N. V., Dhavala P., Goswami A., Maithel S. 2006. Liquid Biofuels in South Asia: Resources and Technologies, Asian Biotechnol Develop Rev, 8: 31-49.
48. Renouf M. A., Wegener M. K., Nielsen N. K. 2008. “An Environmental Life Cycle Assessment Comparing Australian Sugarcane with US Corn and UK Sugar Beet as Producers of Sugars for Fermentation, Biomass And Bioenergy, 32: 1144-1155.
49. Almadores A., Hadi M. R. 2009. Production of Bioethanol from Sweet Sorghum: A review, African Journal of Agricultural Research, 4(9): 772-780.
50. Bennet A. S., Anex R. P. 2009. Production, Transportation and Milling Costs of Sweet Sorghum as a Feedstock for Centralized Bioethanol Production in the Upper Midwest, Bioresource Technology, 100: 1595-16047.
51. Ölçer H., Akin B. 2008. Starch: Biosynthesis, Granule Structure and Genetic Modifications, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 16: 1-12.
52. Roby J. F. 1998. *Essentials of Carbohydrate Chemistry*, Springer, 399s. New York.
53. Yamada R., Bito Y., Adachi T., Tanaka T., Ogino C., Fukuda H., Kondo A. 2009. Efficient Production of Ethanol from Raw Starch by A Mated Diploid *Saccharomyces Cerevisiae* with Integrated α -Amylase and Glucoamylase Genes, Enzyme and Microbial Technology, 44: 344-349.
54. Van der Maarel M. J. E. C., van der Veen B., Uitdehaag J. C. M., Leemhuis H., Dijkhuizen L. 2002. Properties and Applications of Starch-Converting Enzymes Of The α -Amylase Family, Journal of Biotechnology, 94: 137-155.
55. Mabee W. E. Saddler J. N. 2010. Bioethanol from Lignocellulosics: Status and Perspectives in Canada, Bioresource Technology, 101: 4806-4813.
56. Roehr M. 2001. *The Biotechnology Of Ethanol*, Wiley-VCH, 232s. Weinheim.
57. Boettger A., Roesner R., Pieper H. J. 1995. Untersuchungen zur Inhibierung von Pektinesterase durch Tenside und Gerbstoffe bei der industriellen Alkoholgewinnung aus Kartoffeln, Proc, DECHEMA- Jahrestagungen, 1: 324-325.
58. Xu G.-W. Gross D. C. 1986. Selection of Fluorescent Antagonistic to *Erwinia carotovora* and Suppressive of Potato Seed Piece Decay, Phytopathology, 76(4): 414-422.

59. Atallah Z. K., Stevenson V. R. 2008. A Methodology to Detect and Quantify Five Pathogens Causing Potato Tuber Decay Using Real-Time Quantitative Polymerase Chain Reaction, *Phytopathology*, 96(9): 1037-1045.
60. Morris P. C., Bryce J. H. 2000. *Cereal Biotechnology*, CRC Press, 1-16, Cambridge.
61. Zhou Z., Robards K., Helliwell S., Blanchard C. 2002. Composition and Functional Properties of Rice, *International Journal of Food Science and Technology*, 37: 849-868.
62. Doxastakis G., Zafiriadis I., Irakli M., Marlani H., Tananaki C. 2002. Lupin, Soya and Triticale Addition to Wheat Flour Doughs and Their Effect on Rheological Properties, *Food Chemistry*, 77: 219-227.
63. Meral R., Saydan Kamberoğlu G. 2012. Tahıllardan Etanol Üretimi, *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 2(3): 61-68.
64. Angenent L. T. 2007. Energy Biotechnology: Beyond the General Lignocellulose-to-Ethanol Pathway”, *Current Opinion in Biotechnology*, 18: 191-192.
65. Özcan M. 2009. Modern Dünyanın Vazgeçilmez Bitkisi Mısır: Genetiği Değiştirilmiş (Transgenik) Mısırın Tarımsal Üretim Katkısı, *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 2(2): 01-34.
66. Altan A., Yağcı S., Maskan M., Göğüş F. 2006. Arpanın Ürün Bazında Değerlendirilmesi, *Türkiye 9. Gıda Kongresi Bildir Özetleri Kitabı*, pp496-498, 24-26 Mayıs, Bolu.
67. Valenzuela H., Smith j. 2002. Barley, *Sustainable Agriculture Green Manure Crops*, 3: 1-3.
68. Yılmaz N. 2007. Arpa, *T.E.A.E-Bakış*, 9(2): 1-4.
69. Lin Y., Tanaka S. 2006. Ethanol Fermentation from Biomass Resources: Current State and Prospects, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 69: 627-642.
70. Meryandini A., Melani V., Sunarti T. C. 2011. Addition of Cellulolytic Bacteria to Improved the Quality of Fermented Cassava Flour, *African Journal of Food Science and Technology*, 2(2): 030-035.
71. Polycarpou P. 2009. Bioethanol Production from *Asphodelus aestivus*, *Renewable Energy*, 34: 2525-2527.
72. Sawidis T., Kalyva S., Delivopoulos S. 2005. The Root-Tuber Anatomy of *Asphodelus aestivus*, *Flora*, 200: 332-338.
73. Kaya M., Kammesheidt L., Weidelt H.-J. 2002. The Forest Garden System of Saparua Island, Central Maluku, Indonesia and Its Role in Maintaining Tree Species Diversity, *Agroforestry Systems*, 54: 225-234.
74. Kuroda K.-I., Ozawa T., Ueno T. 2001. Characterization of Sago Palm (*Metroxylon sagu*) Lignin by Analytical Pyrolysis, *J Agric Food Chem*, 49: 1840-184.
75. Taherzadeh M. J., Karimi K. 2007. Acid-Based Hydrolysis Processes for Ethanol from Lignocellulosic Materials: A Review”, *Bioresources*, 2(3): 472-499.
76. Sluiter J. B., Ruiz R. O., Scarlata C. J., Sluiter A. D., Templeton D. V. 2010. Compositional Analysis of Lignocellulosic Feedstocks. 1. Review and Description of Methods, *J Agric Food Chem*, 58: 9043-9053.
77. Kim S., Dale B. E. 2004. Global Potential Bioethanol Production from Wasted Crops and Crop Residues, *Biomass and Bioenergy*, 26: 361-375.
78. Tuomela M., Vikman M., Hatakka A., Itävaara M. 2000. Biodegradation of Lignin in A Compost Environment: A Review, *Bioresource Technology*, 72: 169-183.
79. Winger M., Christen M., van Gunsteren V. F. 2009. On the Conformational Properties of Amylose and Cellulose Oligomers in Solution, *International Journal of Carbohydrate Chemistry*, 1-8.
80. Tolonen L. K., Zuckerstätter G., Penttilä P. A., Milacher V., Habicht V., Serimaa R., Kruse A., Sixta H. 2011. Structural Changes in Microcrystalline Cellulose in Subcritical Water Treatment, *Biomacromolecules*, 12: 2544-2551.

81. O'sullivan A. C. 1997. Cellulose: The Structure Slowly Unravels”, Cellulose, 4: 173-207.
82. Lee K.Y., Quero F., Blaker J. J., Hill C. S. A., Eichhorn S. J., Bismarck A. 2011. Surface Only Modification of Bacterial Cellulose Nanofibres with Organic Acids, Cellulose 18: 595-603.
83. Fahma F., Iwamoto S., Hori N., Iwata T., Takemura A. 2011. Effect of Pre-Acid-Hydrolysis Treatment on Morphology and Properties of Cellulose Nanowhiskers from Coconut Husk, Cellulose, 18: 443-450.
84. Morohoshi N. 1991. Chemical Characterization of Wood and Its Components, Wood And Cellulosic Chemistry, 331-392.
85. Zhang Y. H. P. 2008. Reviving The Carbohydrate Economy Via Multi-Product Lignocellulose Biorefineries, J Ind Microbiol Biotechnol, 35: 367-375.
86. Mosier N., Wyman C., Dale B., Elander R., Lee Y. Y., Holtzapple M., Ladisch M. 2005. Features of Promising Technologies for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass, Bioresource Technology, 96: 673-686.
87. McMillan J. D. 1993. Pretreatment Of Lignocellulosic Biomass - Himmel, M. E., Baker, J. O., Overend, R. P., “Enzymatic Conversion Of Biomass For Fuel Production”, American Chemical Society, s292-323, Washington.
88. Aspinall G. O. 1980. Chemistry of Cell Wall Polysaccharides, - Preiss, J., “The Biochemistry Of Plants (A Comprehensive Treatise), Vol 3. Carbohydrates: Structure And Function”, Academic Press, 473-500, New York.
89. Kormelink F. J. M., Voragen A. G. J. 1993. Degradation of Different [(Glucurono)Arabino] Xylans by A Combination of Purified Xylan-Degrading Enzymes, Appl Microbiol Biotechnol, 38: 688-695.
90. Shibuya N., Iwasaki T. 1985. Structural Features of Rice Bran Hemicellulose, Phytochemistry, 24: 285-289..
91. Saha B. C., Bothast R. J. 1999. Pretreatment and Enzymatic Saccharification of Corn Fiber.”, Appl. Biochem. Biotechnol. 76: 65-77.
92. Dominguez J. M., Gong S. G., Tsao G. T. 1996. Pretreatment of Sugar Cane Bagasse Hemicellulose Hydrolyzate for Xylitol Production by Yeast, Appl Biochem Biotechnol, 5(58): 49-56.
93. Saha B. C. 2003. Hemicellulose Bioconversion, J. Ind Microbiol Biotechnol, 30: 279-291.
94. Demirbaş A. 2009. “Biofuels, Securing the Planet’s Future Energy Needs”, Springer Verlag London Limited, ISBN 978-1-84882-010-4.
95. Kuru A. 2009. Termofilik Streptomyces Sp.NT508 Suşundan İzole Edilen Peroksidaz ve Endoksilanaz Enzimlerinin Karakterizasyonu, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 142s, Mersin.
96. Kurtuluş M. 2010. Lignoselülozik Materyallerden Termokatalitik İşleme Suda Çözündürülen Polisakkaritlerin Moleküler Yapılarının İncelenmesi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 91s, Adana.
97. Hofrichter M. 2002. Review: Lignin Conversion by Manganese Peroxidase (MnP), Enzyme and Microbial Technology, 30: 454-466.
98. Cosgrove D. J. 2005. Growth of The Plant Cell Wall, Nature Reviews Molecular Cell Biology, 6: 850-861.
99. Adıgüzel A. O. 2012. Kimyasal Ön-İşlemlerden Geçirilmiş Lignoselülozik Atıkların *Streptomyces Sp.* AOA40 Enzimleriyle Şeker Şurubuna Dönüştürülmesi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 158s, Mersin.
100. Bugg T. 2004. *Introduction to Enzyme and Coenzyme Chemistry*, Blackwell Publishing Ltd, 292s, Great Britain,
101. Ek M., Gellerstedt G., Henriksson G. 2009. *Wood Chemistry and Wood Biotechnology*, Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, 308s, Göttingen.

102. Erbil N., Coruk G., Dığrak M. 2006. Kahraman Maraş Civarındaki Ekstrem Ortamlardan İzole Edilen Bakterilerde Lignin Biyodegradasyonunun Araştırılması, Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 18(4): 485-492.
103. Das A., Paul T., Jana A., Halder S. K., Ghosh K., Maity C., Mohapatra P. K. D., Pati B. R., Mondal K. C. 2013. Bioconversion of Rice Straw to Sugar Using Multizyme Complex of Fungal Origin And Subsequent Production of Bioethanol by Mixed Fermentation of *Saccharomyces cerevisiae* MTCC 173 and *Zymomonas mobilis* MTCC 2428, Industrial Crops and Products 46: 217-225.
104. Saha B. C., Yoshida T., Cotta M. A., Sonomoto K. 2013. Hydrothermal Pretreatment and Enzymatic Saccharification of Corn Stover for Efficient Ethanol Production, Industrial Crops and Products 44: 367-372.
105. Cao W., Sun C., Liu R., Yin R., Wu X. 2012. Comparison of the Effects of Five Pretreatment Methods On Enhancing the Enzymatic Digestibility and Ethanol Production From Sweet Sorghum Bagasse, Bioresource Technology, 111: 215-221.
106. Jung Y. H., Kim I. J., Kim H. K., Kim K. H. 2013. Dilute Acid Pretreatment of Lignocellulose for Whole Slurry Ethanol Fermentation, Bioresource Technology, 132: 109-114
107. Singh A., Nigam P. S., Murphy J. D. 2011. Renewable Fuels From Algae: An Answer to Debatable Land Based Fuels, Bioresource Technology, 102: 10-16.
108. Gouveia V., Oliveira A. C. Microalgae as A Raw Material for Biofuels Production”, J Ind Microbiol Biotechnol, 36: 269-274.
109. Scholz M. J., Riley M. R., Cuello J. L. 2013. Acid Hydrolysis and Fermentation of Microalgal Starches to Ethanol by the Yeast *Saccharomyces cerevisiae*, Biomass and Bioenergy, 48:58-65.
110. Harun R., Danquah M. K. 2011. Influence of Acid Pretreatment on Microalgal Biomass for Bioethanol Production, Process Biochemistry, 46(1): 304-309.