

# İKİ BASAMAKLI TEPKİME İLE SIVI ÖZÜTLEMELİ YÖNTEM KULLANARAK FINDIK TOHUM KABUKLARINDAN FURFURAL ÜRETİMİ İÇİN EN UYGUN KOŞULLARIN İSTATİSTİK YÖNTEM İLE BELİRLENMESİ

**S. Ferda MUTLU**

Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Gazi Üniversitesi, 06570 Maltepe, Ankara  
[fmumlu@gazi.edu.tr](mailto:fmumlu@gazi.edu.tr)

(Geliş/Received: 02.05.2008 ; Kabul/Accepted: 25.01.2010)

## ÖZET

Fındık tohum kabukları pentozan içeriklerinin % 25-30 arasında olması nedeniyle furfural üretimine uygun bir tarım artığıdır. Bu çalışmada iki basamaklı tepkime ile fındık tohum kabuklarından o-nitrotoluen özütlemeli yöntemle furfural üretimi gerçekleştirilerek, furfural üretim hızını ifade eden istatistiksel bir model geliştirilmiştir. Furfural üretiminin ilk basamağında öğütülerek elenmiş fındık tohum kabukları seyreltik sülfürik asit ile suyun kaynama sıcaklığında 4 saatlik bir tepkime sonucunda pentozlarına hidrolizlenmiş, ikinci basamakta pentozların yüksek sıcaklıkta dehidrasyonu ile furfurala dönüşümleri gerçekleştirilmiştir. Üretilen furfural periodik çalkalama ile o-nitrotoluen fazına özütlenmiştir. İki bağımsız değişken; sülfürik asit derişimi (% 3-7 g/100 mL) ve sıcaklık (160-190°C) aralıkları seçilerek Box-Wilson deneysel tasarım yöntemi ile deneyler tasarlanmıştır. Geliştirilen model kullanılarak en yüksek furfural üretim hızı (0.3079 g furfural / saat-g ksiloz); sıcaklık ve asit yüzdesinin sırası ile 177.7 °C ve % 4.00 (g/100mL) değerlerinde elde edilmiştir ve bu koşullarda fındık kabuğundaki pentozanların furfurala en yüksek dönüşüm verimi % 60 olarak belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Furfural, fındık kabuğu, özütleme, istatistik yöntem.

## DETERMINATION OF THE OPTIMUM CONDITIONS WITH STATISTICAL METHOD FOR THE PRODUCTION OF FURFURAL FROM HAZELNUT SHELLS WITH USING TWO STEP REACTIONS AND LIQUID EXTRACTION METHOD

### ABSTRACT

Hazelnut seed shells are suitable agricultural waste for furfural production because of its 25-30 percent pentosan content. In this research production of furfural from hazelnut shells by using two steps reactions with o-nitrotoluene extraction method and a statistical model was developed to express the furfural production rate. In the first step of furfural production, milled and sieved hazelnut shells were hydrolysed with dilute sulphuric acid to its pentoses at boiling point of water during 4 hours. In the second step, pentoses were converted to furfural by means of a high temperature dehydration process. Produced furfural was extracted with periodic agitation to o-nitrotoluene phase. Experimental design was carried out by using Box-Wilson experimental design method for two independent variables, namely sulphuric acid concentration and temperature whose ranges were selected as (3-7 %) and (160-190°C) respectively. Optimum conditions for the maximum furfural production rates (0.3079 g furfural / h-g xylose) were found as 177.7 °C and at 4.00 % (g/100 mL) sulphuric acid concentration by using developed model and maximum furfural conversion yield of hazelnut pentosans were found as 60 % at these optimum conditions.

**Keywords:** Furfural, hazelnut shell, extraction, statistical method.

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

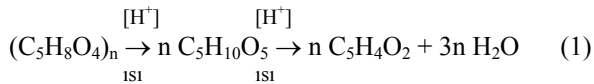
Son yirmi yıl içinde özellikle fosil yakıt rezervlerinin tükenmekte olması ve artan fiyatları nedeni ile yenilenebilir kaynaklardan kimyasal madde üretimine ilgi artmıştır. Tarımsal ve orman süreçlerinde oluşan kalıntılar enzim ve asit-katalizli hidroliz kullanılarak elde edilebilen etanol, indirgen şekerler ve furfural gibi kimyasal maddelerin üretiminde potansiyel kaynak oluşturlar.

Furfural ve türevleri olası bazı uygulamaları nedeni ile önemli kimyasallardır. Furfural petrol rafinasyonunda seçici çözücü olarak doymamış hidrokarbonların doymuş hidrokarbonlardan ayrılmasında; benzin, madeni yağ, dizel yakıtlarda ve çok kullanılan furfural alkol gibi türevlerinin üretiminde kullanılır. Özellikle furfural alkol furan reçinelerinin temel bileşenidir [1, 2, 3]. Kimya sanayinde furfural üretimi için uygun bir yapay üretim yolu yoktur. Sonuç olarak pentozan içeriğince zengin bitki kalıntılarında üretimi uygundur [4, 5, 6].

Tüm pentozan içeren lifli bitkisel kalıntılar furfural üretimi için kuramsal olarak hammadde kaynağı oluşturlarsa da, sanayide üretimi için pentozan içeriği % 18-20 den fazla olmalıdır [3]. Hammaddede bulunan pentozanların ancak üçte biri, günümüzde kullanılan üretim süreçlerinde furfurala dönüştürülebilmektedir [6]. Sanayide kullanılan süreçlerde değişik hammaddelerin ortalama pentozan içerikleri ve furfural verimleri Tablo 1'de verilmektedir [7, 8, 9].

Pentozan içeren hammaddelerden furfurala dönüşüm iki basamakta gerçekleşir. İlk basamak asit – katalizli hidrolizden oluşmakta ve pentoz zinciri yüksek sıcaklıkta, sulu ortamda monomerik pentozlarına hidrolizlenmektedir. İkinci basamakta daha yüksek sıcaklıkta pentozlardan bir su ayrılarak furfurala dönüştürülür. İlk basamak hızlı ve yüksek verimliken, dehidrasyon basamağı sırasında ksilozun halkalaşmasıyla oluşan furfuralın bir kısmının bozunması ve kondensasyon yan tepkimeleri ile üretim veriminde düşmeler gerçekleşir [6].

Aşağıda pentozanların pentoz ve furfurala dönüşüm tepkimeleri verilmektedir (1).



Pentozanların furfurala dehidrasyonunun ayrıntılı mekanizması Feather ve ark. [10] tarafından verilmiş ve yeni bir yorum Carrasco ve Vedernikov ve ark. tarafından önerilmiştir [7]. Furfural verimini arttırmak için asit derişimi ve sıcaklığı artırırken, tepkime süresini kısaltmayı önermiştir. Lignoselülozik maddelerden furfural eldesi için alışlagelmiş tepkime koşulları ; yüksek sıcaklıklar (140 – 180 °C), yüksek

basınçlar (3.5 – 10 bar) ve değişik tepkime süreleri (3 - 10 saat) [6], sülfürik asit ve Ti, Zn veya Al tuzları en çok kullanılan katalizörlerdir [7].

**Tablo 1.** Bazı hammaddelerin furfural verimi (Furfural yield of some raw materials)

Hammadde	%Pentozan (Kuru Bazda)	Sanayi süreçlerinde % furfural verimi
Mısır Koçanı	30-40	10
Fındık Kabuğu	25-30	-
Pamuk Çekirdeği Kabuğu	27	8-9
Ayçiçeği Tohum Kabuğu	28-30	8-9
Sert Odunlar	21-24	6-8
Şeker Pancarı Küspesi	25-27	8-9
Pirinç Kabuğu	16-18	6

Furfuralın üretiminde iki tip üretim teknolojisi vardır. Tek basamak teknolojisinde, pentozanların ksiloza depolimerizasyonu ve ksilozun furfurala dehidrasyonu aynı anda gerçekleşir. İki basamak teknolojisinde, ılımlı koşullarda pentozanların depolimerizasyonu ve çözünmesi gerçekleştirilir. Diğer basamakta ksiloz dehidrasyonla furfurala dönüştürülür. İki basamak teknolojisinin üstünlüğü, kalıntı lignoselülozik maddenin daha az parçalanması sağlanarak, daha sonra diğer kimyasal maddelerin (glikoz, etanol, fenol vb.) üretiminde kullanılabilir. Fakat ksilozun dehidrasyonunu içeren ikinci kademedeki furfuralın bozunma tepkimesi engellenemez [6].

Sproull ve ark. [11] iki – kademe teknolojisini 100°C sıcaklıkta, %5'lik sülfürik asit ile mısır koçanı pentozan hidrolizini 4 saatlik bir tepkime süresince gerçekleştirmişlerdir. Bu tepkime sonucu hemiselülozların % 95'inin hidrolizlendiğini belirlemişlerdir. Ayrıca bu çalışmada mısır koçanından elde ettikleri furfuralın sulu çözeltisinden tepkime sırasında su ile karışmayan bir organik çözücü ile özütlenmesini araştırmışlardır. Çalışmada 30 değişik çözücü denenmiş, bunlardan o-nitrotoluenin en kararlı ve uygun çözücü olduğunu belirlemişlerdir. Bunun nedenleri ;

- 1- Furfural için o-nitrotoluen suya göre yüksek dağılım katsayısına sahiptir (170°C'da 8.4)
- 2- Çözücünün furfuraldan daha yüksek kaynama noktası (222°C, 162°C) damıtma ile kolay ayırma sağlamaktadır.
- 3- Yoğunluğun sudan yeterince farklı olması sudan kolayca ayırmayı sağlamaktadır. Ayrıca karışımdaki polar bileşenler; su, ksiloz ve sülfürik asit o-nitrotoluende çözünmezler.

Türkiye'de fındık üretimi 825 bin tonu bulmaktadır [13]. Fındık kabuklarının pentozan içerikleri % 25-30 arasında değişmekte ve önemli bir pentozan kaynağı oluşturmaktadırlar [6, 8].

## 2. MATERYAL VE METOT (MATERIAL AND METHOD)

### 2.1. Hidroliz Basamağı (Hydrolysis Step)

Düzce fındık üreticilerinden sağlanan fındık kabukları 1 mm elek geçişi olan çekiçli değirmende öğütülerek, 24/42 mesh elek arasında kalan kısmı hidroliz deneylerinde kullanılmak üzere ayrılmıştır. Fındık kabuklarının sıvı/katı oranı 5 ml / g olarak alınmıştır [14, 15]. Hidroliz işlemi 1.5 cm çaplı, 16 cm boyunda vida kapaklı cam tüplerde gerçekleştirilmiştir. Fındık kabukları kuru temelde 2'şer gram tartılarak cam tüplere aktarılmış, üzerlerine önceden belirlenen deney koşullarında 10'ar ml derişimleri Tablo 2'de verilen sülfürik asit çözeltileri eklenmiş ve teflon bantla yalıtılarak vidalı kapakları kapatılmıştır. Tüpler kaynar su banyosunda 98-100°C sıcaklıkta 15 dakikada bir çalkalanarak 4 saat tutulmuşlardır [15, 16]. Hidroliz tepkimesi sonunda oluşan çözelti süzülerek ikinci basamakta furfural üretiminde kullanılmak üzere saklanmıştır.

### 2.2. Furfural Üretimi (Furfural Production)

İkinci basamakta 1.5 cm çapında 8 cm boyundaki çelik tüpler kesikli reaktör olarak kullanılmıştır. Hidroliz basamağından elde edilen asidik hidroliz çözeltilerinden 2'şer ml alınarak reaktörlere aktarılmıştır. Üzerlerine 4'er ml o-nitrotoluen eklenerek teflon contalı vidalı reaktör kapakları kapatılmıştır. Reaktörler çalışma sıcaklığında dengeye getirilmiş fırın içindeki çalkalamalı sisteme yerleştirilmiş, 1 saatlik tepkime süresi boyunca 2 dakikada bir çalkalama yapılarak o-nitrotoluen fazına su fazında oluşan furfuralın özütlenmesi sağlanmıştır. Tepkime süresi sonunda reaktör içindeki sulu faz ve o-nitrotoluen fazı ayrılarak, alt fazı oluşturan o-nitrotoluen fazında furfural derişim tayinleri yapılmıştır.

### 2.3. Analiz Yöntemleri (Analysis Methods)

Fındık kabuklarında nem tayini 105°C'da etüvde sabit tartıma getirilerek [17], pentozan tayini TAPPI standart yöntemi [18] ile, indirgen şeker tayinleri 3,5 Dinitrosalisilik asit yöntemi [19] kullanılarak, furfural tayinleri ise TAPPI standart yöntemi [18] ile furfural o-nitrotoluen fazından su fazına çekilerek gerçekleştirilmiş, aynı yöntem kalibrasyon eğrisinin çizilmesinde de uygulanmıştır.

### 2.4. Cevap Yüzey Yöntemi ve Deneysel Tasarım (Response Surface Method and Experimental Design)

Cevap yüzeyleri yöntemi (CYY) çok değişkenli problemlerin çözümünde çok kullanılan, etkin bir yöntemdir ve çok çeşitli deneylemede bir çok bağımlı değişkenin optimizasyonunu sağlar. CYY'nin amacı verilen sistemde optimum çalışma koşullarının belirlenmesi veya ilgilenilen özgül bir bölgede bir

veya daha fazla bağımlı değişkenin bağımsız değişkenlerinden nasıl etkilendiğini belirlemektir. CYY'nde birinci adım bağımlı değişkenle (cevap) bağımsız değişken (faktör) arasındaki gerçek fonksiyonel bağıntının uygun yaklaşımının belirlenmesidir. Eğer gerçek cevap yüzeyi hakkında yeterince bilgi yoksa, ilk olarak birinci derece eşitlik (2) de verilen modele uygun olduğu kabul edilir. Eğer bu model uygun olmazsa, eşitlik (3) de verilen ikinci derece model uygulanır [20, 21].

$$Y = f(x) = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{j=1}^k \sum_{i=1}^k \beta_{ij} X_i X_j \quad (2)$$

$$Y = f(x) = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{j=1}^k \sum_{i=1}^k \beta_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 \quad (3)$$

Bu çalışmada ikinci derece modeli cevap değerlerine uygulanmıştır. Değişkenlerin araştırılan aralığı ve seviyeleri Tablo 2'de verilmiştir. Sıcaklık ( $X_1$ , °C), yüzde asit ( $X_2$ , g/100mL) bağımsız değişkenler olarak seçilmişlerdir. Deneysel tasarımda deney değişkenleri kodlu değerler cinsinden şu eşitlik (4) ile hesaplanmıştır:

$$x_i = \frac{X_i - X_{ort}}{\Delta X_i} \quad (4)$$

$X_i$  i'nci bağımsız değişkenin kodlu değeridir,  $X_{ort}$  i'nci bağımsız değişkenin merkez noktasında (ortalama) gerçek değeridir ve  $\Delta X_i$  adım aralığıdır. Özgül olarak bağımsız değişkenlerin kodlu değerleri aşağıdaki şekilde hesaplanırlar:

$$x_1 = \frac{X_1 - 175}{15} \quad x_2 = \frac{X_2 - 5}{2}$$

Bağımsız değişkenlerin sayısal değerleri Tablo 2'de verilmektedir. "Design Expert" (sürüm 7.0.1 Stat-Ease, Inc., Minneapolis, USA) programı, regresyon, grafiksel ve istatistiksel analiz için kullanılmıştır.

**Tablo 2.** Fındık kabuğu için deneysel tasarımda bağımsız değişkenlerin gerçek ve kodlu değerleri (For hazelnut real and coded values of independent variables in experimental design)

Kodlu değerler	-1.414	-1	0	1	1.414
$X_1$ (°C)	153.8	160	175	190	196.2
$X_2$ (g/100 mL)	2.17	3	5	7	7.83

$X_1$  = sıcaklık,  $X_2$  = sülfürik asit yüzdesi

## 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

Fındık kabuklarında yapılan analiz sonucunda pentoz içeriklerinin % 26.5 olduğu belirlenmiştir. Box-Wilson deneysel tasarım yöntemi ile belirlenen 14 adet deneyin sıcaklık ve asit derişimleri ile, her

deneyin sonunda elde edilen furfural üretim hızları ve aşağıda verilen model denkleğine göre Design-Expert paket programı ile katsayıları (5) eşitliğine göre hesaplanan furfural üretim hızları Tablo 3'de verilmiştir

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_{12} X_1 X_2 + b_{11} X_1^2 + b_{22} X_2^2 \quad (5)$$

Heaplanan model denkleğinin katsayıları ve ilgili p değerleri Tablo 4'de görülmektedir.

Buna göre model denkleği;

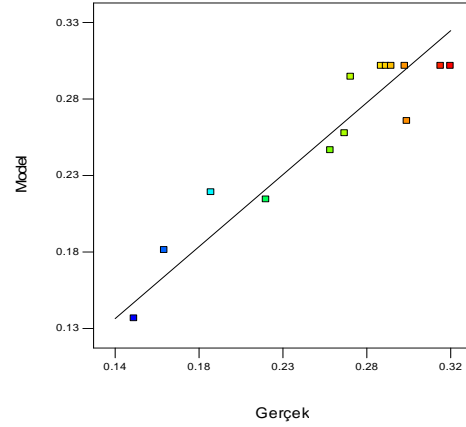
$$Y = 0.30 - 0.011 X_1 - 0.030 X_2 - 0.049 X_1 X_2 - 0.036 X_1^2 - 0.039 X_2^2 \quad (6)$$

(6) eşitliği ile verildiği gibidir. **p** değerlerinin 0.05'den küçük olması katsayıların önemli olduğunu gösterir. **p** değerlerinin 0.1'den büyük olması ise ilgili katsayının ihmal edilebileceğini göstermektedir. Buna göre model denkleği (7) eşitliğinde verilen duruma indirgenir.

$$Y = 0.30 - 0.030 X_2 - 0.049 X_1 X_2 - 0.036 X_1^2 - 0.039 X_2^2 \quad (7)$$

Model eşitliğinden elde edilen sonuçlar, furfural üretim hızı üzerine önemli temel etkinin asit derişimi ( $X_2$ ) ve asit derişimi sıcaklık etkileşiminden ( $X_1 X_2$ ) kaynaklandığını göstermektedir.

Şekil 1'de fındık kabuklarından üretilen furfuralın üretim hızı ile modelden elde edilen furfural üretim hızları karşılaştırılmaktadır. Model için hesaplanan regresyon katsayısı  $R^2 = 0.8878$ 'dir ve



**Şekil 1.** Deneysen ve modelden bulunan furfural üretim hızlarının karşılaştırılması (Comparison of experimental and model values of furfural production rates)

gerçek değerler ile modelden elde edilen değerlerin uygunluğunu göstermektedir. Şekil 2'de fındık kabuklarından üretiminde; sıcaklığa karşı asit derişiminin grafiğinde furfuralın eş derişim eğrileri gösterilmektedir. En yüksek furfural üretim hızına ulaşılan 0.3079 g furfural / saat. g ksiloz noktasının, 177.7°C sıcaklık ve 4.00 g / 100 ml sülfürik asit derişiminde gerçekleşebileceği görülmektedir. Şekil 3'de verilen üç boyutlu cevap yüzeyi grafiğinde de optimum furfural üretim koşulları daha açık bir şekilde görülmektedir.

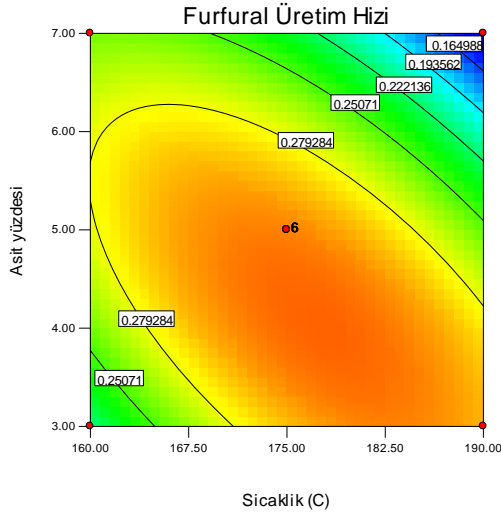
Fındık kabuklarında bulunan pentozanların, suyun kaynama sıcaklığında (98-100°C), % 4 asit derişiminde, 4 saatte kuramsal dönüşüme göre % 85'inin pentozlara hidrolizlenebildiği belirlenmiştir. Elde edilen bu hidroliz çözeltisindeki pentozların

**Tablo 3.** Fındık kabuğu için deneysel tasarım değerleri ve deneysel ve modelden elde edilen değerlerin karşılaştırılması (Experimental design values for hazelnut shells and comparison of experimental and model values)

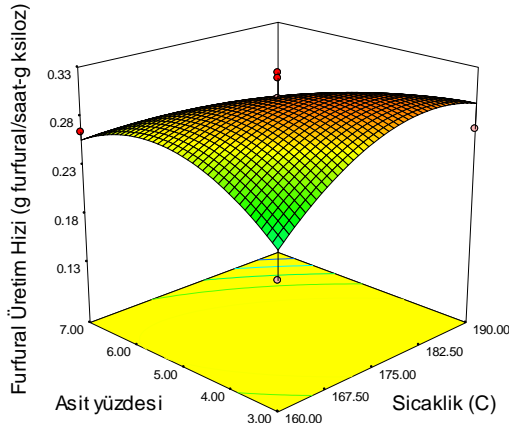
Deney nu.	Kodlu değerler		Gerçek değerler		Furfural üretim hızı (g/h.g ksiloz)	
	$X_1$	$X_2$	$X_1$ (°C)	$X_2$ (% asit)	Deneysel	Model
1	1	1	190	7,00	0,1471	0,1693
2	1	-1	190	3,00	0,2687	0,2591
3	-1	1	160	7,00	0,2654	0,2928
4	-1	-1	160	3,00	0,1904	0,1860
5	1,414	0	196,2	5,00	0,2212	0,1898
6	0	1,414	175	7,83	0,1642	0,1778
7	-1,414	0	153,8	5,00	0,2573	0,2521
8	0	-1,414	175	2,17	0,3002	0,2876
9	0	0	175	5,00	0,2991	0,3015
10	0	0	175	5,00	0,2915	0,3015
11	0	0	175	5,00	0,3192	0,3015
12	0	0	175	5,00	0,2858	0,3015
13	0	0	175	5,00	0,2886	0,3015
14	0	0	175	5,00	0,3247	0,3015

**Tablo 4.** Hesaplanan modelinin katsayıları ve **p** değerleri (Calculated model coefficients and p values)

	$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_{12}$	$b_{11}$	$b_{22}$
Katsayı	0.30	- 0.011	- 0.030	- 0.049	- 0.036	- 0.039
p değeri	0.0012	0.2197	0.0081	0.0036	0.0040	0.0023



**Şekil 2.** Sıcaklık ve asit derişiminin furfural üretim hızı üzerine etkisini gösteren eş derişim eğrileri (Contour plots of concentration that shows effect of temperature and acid concentration)



**Şekil 3.** Furfural üretim hızı cevap yüzeyleri (Response surface of furfural production rate)

belirlenen en uygun sıcaklık olan 177.7°C'da furfurala en yüksek dönüşümleri ise 80 dakikalık tepkime süresince gerçekleşmiş ve kuramsal dönüşümün % 70.5'idir. Böylece toplam dönüşüm veriminin % 60 olduğu hesaplanmıştır. Fındık kabukları ile bugüne kadar furfural üretimi konusunda bir çalışma yapılmamış olduğu için dönüşüm verimini Tablo-1'de verilen farklı tarım atıklarının furfurala dönüşüm verimleri ile karşılaştırabiliriz. Elde edilen dönüşüm verimleri sanayi süreçlerinde % 10'u geçmemektedir.

Yapılan araştırmalarda ise tarım atıklarının furfurala dönüşüm verimlerinin % 60'ın altında kaldığı görülmektedir [6,7]. Bu nedenle çalışmamızda elde edilen % 60'lık dönüşüm verimi bugüne kadar yapılan diğer çalışmalarda elde edilen değerlerden yüksektir.

#### 4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Model eşitliğinden elde edilen sonuçlar, furfural üretim hızı üzerine önemli temel etkinin asit derişimi ve asit derişimi sıcaklık etkileşiminden kaynaklan-

dığını göstermektedir. Furfurala dönüşüm basamağında o-nitrotoluenle özütleme yapılması pentozanların furfurala dönüşüm verimini sanayide ve literatürde elde edilen değerlere göre yükseltmiş ve % 60'a ulaştırmıştır. Bu çalışmada iki basamakta elde edilen sonuçların tek basamaklı dönüşümden elde edilecek sonuçlarla karşılaştırılması yararlı olacaktır.

#### TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışma Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Müdürlüğü tarafından desteklenen 06/2003-23 numaralı proje kapsamında gerçekleştirilmiştir.

#### KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Dunlop, A.P., Furfural. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, cilt 11, John Wiley & Sons, New York, syf. 501-510, 1984.
2. Mishra, D. K., Mishra, B. K., Lenka, S. ve Nayak, P. L. (1966). "Polymer from renewable resources, VII. Thermal properties of the semi-interpenetrating polymer networks composed of castor oil polyurethans and cardanol-furfural resin.", *Polymer Eng. Sci.*, Cilt 36, 1047-1051, 1966.
3. Devlet Planlama Teşkilatı, Furan ve türevleri kimyasal madde araştırması, T. C. Başbakanlık D.P.T. Müsteşarlığı Araştırma Grubu Başkanlığı, Ankara, 4-31, 1990.
4. Avignon, G., Jaeggle, W., Steinmueller, H. Ve Steiner, T., Combined process for thermally and chemically treating lignocellulose-containing biomass and for producing furfural, U.S. Patent 4,971,657, 1990.
5. Quin, Z.Z., Eluting medium from furfural residues. *Pap. Making*, Cilt 2, 53-54, 1991.
6. Zeitsch, K. J., **The chemistry and technology of furfural and its many by-products. Sugar-series**, 13, Elsevier Science, Netherland, 2000.
7. Mansilla, H.D., et. Al., "Acid-catalysed hydrolysis of rice hull: evaluation of furfural production", *Bioresource Technol.*, Cilt 66, 189-193, 1998.
8. Demirtaş, A., "Properties of charcoal derived from hazelnut shell and the production of briquetts using pyrolytic oil", *Energy*, Cilt 24, 141-150, 1999.
9. Mutlu, S. F., **Ayçiçeği tohum kabuklarının ve saplarının enzimatik yöntemlerle şekere dönüşümü**, Doktora tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 1990.
10. Feather, M. S., Harris, D. W. ve Nicholas, S. B., "Routes of conversion of D-xylose, hexuronic acids and L-ascorbic acid to 2-furaldehyde", *J. Org. Chem.* Cilt 37, 1606-1608, 1972.
11. Sproull, D., Bienkowski, R., Tsao, T., "Production of furfural from corn stover

- hemicellulose”, **Biotechnol. & Bioeng. Symp.Ser.** Cilt 15, 561-577, 1985.
12. T.C. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, İstatistikler, Ürün Raporları, Yağlı Tohumlar, 2006.
  13. <http://www.fiskobirlik.com.tr/default.asp?lang=tr&sayfa=icerik&cat=subpage&id=153>, 2009.
  14. Arı, S., **İki kademeli tepkime ile ayçiçeği tohum kabuklarından sıvı özütlemeli yöntemle furfural üretimi için en uygun sıcaklık ve asit derişiminin belirlenmesi**, Yüksek lisans tezi, G. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 2004.
  15. Mutlu, S.F., “**Ayçiçeği Tohum Kabukları ve Fındık Tohum Kabuklarından Furfural Üretimi**”, Gazi Üniversitesi Araştırma Fonu, BAP, 06/2003-23 No. lu proje, 2006.
  16. Arslan, Y., **Fındık kabuğunun etil alkol üretiminde kullanılabilirliği” Doktora tezi**”, G. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.
  17. Smith, R. J., “Water determination in plant matter”, **Meth. Carbohyd. Chem.**, Cilt 5, 185-187, 1964.
  18. TAPPI, Pentosans in wood and pulp, Tappi Standart, 23, 1978.
  19. Miller, G. L., “Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar”, **Anal. Chem.**, Cilt 31, 426-428, 1959.
  20. Box, G.E.P., Hunter, J. S., **Statistics for experiments**. New York; Wiley, 91- 334, 1978.
  21. Khuri, A. I., Cornell, J. A., **Responses surfaces: Design and Analysis**, New York: Marcel Dekker, 1987.