ŞEKER PANCARI KÜSPESİNDEN HEMİSELÜLOZ ÖZÜTLENMESİ KOŞULLARININ OPTİMİZASYONU VE HEMİSELÜLOZ TEMELLİ BİYOBOZUNUR FİLM ÜRETİMİ

İmran Yazgı YAZAN
Yüksek Lisans Tezi
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı
Doç.Dr. Didem SUTAY KOCABAŞ
Mayıs, 2018

T.C.
KARAMANOĞLU MEHMETBEY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ŞEKER PANCARI KÜSPESİNDEN HEMİSELÜLOZ ÖZÜTLENMESİ KOŞULLARININ OPTİMİZASYONU VE HEMİSELÜLOZ TEMELLİ BİYOBOZUNUR FİLM ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İmran Yazgı YAZAN

Anabilim Dalı: Gıda Mühendisliği

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Didem SUTAY KOCABAŞ

KARAMAN-2018

Bu çalışma Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 16-YL-16 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

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

İmran Yazgı YAZAN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ŞEKER PANCARI KÜSPESİNDEN HEMİSELÜLOZ ÖZÜTLENMESİ KOŞULLARININ OPTİMİZASYONU VE HEMİSELÜLOZ TEMELLİ BİYOBOZUNUR FİLM ÜRETİMİ

İmran Yazgı YAZAN

Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Didem SUTAY KOCABAŞ

Mayıs, 2018, 81 sayfa

Hemiselülozlar, lignoselülozik biyokütleden elde edilen ve farklı endüstriyel alanlarda kullanılma potansiyeline sahip biyopolimerlerdir. Bu çalışmada, lignoselülozik biyokütle olarak endüstriyel bir yan-ürün olan şeker pancarı küspesi kullanılmıştır. Şeker pancarı küspesinden alkali ön-işlem yöntemi ile hemiselülozca zengin fraksiyonun özütlenmesi için süreç koşulları dört parametreli Box-Behnken deney tasarımı ve Yanıt Yüzey Yöntemi kullanılarak optimize edilmiştir. Özütleme için en uygun koşullar; %22,73 (a/h) potasyum hidroksit, %3,82 (h/h) hidrojen peroksit, 448,5 W mikrodalga şiddeti ve 37,1°C sıcaklık olarak tespit edilmiştir. Optimizasyon sonucunda belirlenen koşullarda gerçekleştirilen özütleme ile en yüksek hemiselüloz verimi %28,33 (a/a) olarak belirlenmiştir. Bu sonucun, istatistiksel olarak geliştirilen model eşitliği ile hesaplanan %28,78 (a/a) özütleme verimi değeri ile %95 güven aralığında uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Gerçekleştirilen alkali ön-işlemin biyokütle morfolojisi üzerinde önemli bir etkisi olduğu da SEM analizi ile gözlemlenmiştir.

Çalışmanın bir sonraki aşamasında hemiselüloz-temelli biyofilm üretimi için denemeler gerçekleştirilmiştir. Deney tasarımına uygun şekilde 27 farklı koşulda elde edilen hemiselüloz fraksiyonları kullanılarak çözücü buharlaştırma tekniğiyle biyofilm üretimi denenmiştir. Uygun biyofilmlerin üretilebildiği koşullar seçilmiş ve %5-15 (a/a) aralığında plastikleştiriciler (sorbitol, gliserol, ksilitol, sitrik asit) eklenerek biyofilm üretimi gerçekleştirilmiştir. En uygun biyofilmlerin merkez nokta ve optimum noktada özütlenmiş hemiselülozlara %10 (a/a) ksilitol ve %10 sitrik asit (a/a) eklenerek elde edildiği tespit edilmiştir. Bu koşullarda üretilen biyofilmler, çalışmanın son aşamasında, kalınlık, nem, renk, suda çözünürlük, su buharı iletim hızı ve su buharı geçirgenliği açısından karakterize edilmiştir. Çalışmalar sonucunda şeker pancarı küspesinin potansiyel bir hemiselüloz kaynağı olduğu ve özütlenen hemiselülozların biyobozunur film üretimi için uygun olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Şeker Pancarı Küspesi, Hemiselüloz, Optimizasyon, Yanıt Yüzey Yöntemi, Biyobozunur, Biyofilm, Plastikleştirici, Karakterizasyon

ABSTRACT

Ms Thesis

OPTIMIZATION OF HEMICELLULOSE EXTRACTION CONDITIONS FROM SUGAR BEET PULP AND PRODUCTION OF HEMICELLULOSE-BASED BIODEGRADABLE FILMS

İmran Yazgı YAZAN

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Didem SUTAY KOCABAŞ

May, 2018, 81 pages

Hemicelluloses are biopolymers obtained from lignocellulosic biomass and having potency to be used in different industrial fields. In this study, sugar beet pulp, an industrial by-product, was used as lignocellulosic biomass. The process conditions for the extraction of hemicellulose-rich fraction from the sugar beet pulp by alkali pretreatment method are optimized by using four parameter Box-Behnken experimental design and Response Surface Methodology. Optimal conditions for extraction were predicted as; 22.73% (w/v) potassium hydroxide, 3.82% (v/v) hydrogen peroxide, 448.5 W microwave intensity and 37.1°C temperature. The highest hemicellulose yield was found to be 28.33% (w/w) by the extraction performed on the conditions determined as a result of the optimization. This result was found to be compatible with the extraction yield value of 28.78% (w/w) calculated by the statistically developed model equation, within 95% confidence interval. It was observed by SEM analysis that the alkali pretreatment had a remarkable effect on biomass morphology.

In the next phase of the study, experiments were carried out for hemicellulose-based biofilm production. Biofilm production was tried by solvent casting technique using hemicellulose fractions obtained at 27 different conditions in accordance with the experimental design. Conditions for producing appropriate biofilms were selected and biofilm production was performed by adding plasticizers (sorbitol, glycerol, xylitol, citric acid) in the range of 5-15% (w/w). It has been found that the most suitable biofilms are obtained by adding 10% (w/w) xylitol and 10% citric acid (w/w) to the hemicelluloses extracted at the center point and optimum point. The biofilms produced at these conditions are characterized in terms of thickness, humidity, color, water solubility, water vapor transmission rate and water vapor permeability, in the last phase of the study. As a result of the studies it was determined that sugar beet bagasse is a potential hemicellulose source and that the extracted hemicelluloses are suitable for biodegradable film production.

Keywords: Sugar Beet Pulp, Hemicellulose, Optimization, Response Surface Methodology, Biodegradable, Biofilm, Plasticizer, Characterization

ÖN SÖZ

Tez konusunun belirlenmesi, çalışmanın yürütülmesi ve tez yazımı aşamasında bilgilerini, tecrübelerini ve değerli zamanlarını esirgemeyerek beni yönlendiren danışman hocam sayın Doç. Dr. Didem SUTAY KOCABAŞ'a, tüm çalışmalarım boyunca güler yüzü ve samimiyetiyle yardımlarını esirgemeyen hocam sayın Arş. Gör. Eren YURTDAŞ'a ve hayatım boyunca bana destek olan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez kapsamındaki deneysel çalışmalar için araştırma laboratuvarlarındaki tüm olanakları kullanımıma açan Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü'ne ve SEM analizleri için Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'ne teşekkür ederim.

Ayrıca, bu tez çalışmasını 16-YL-16 numaralı proje kapsamında destekleyen Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne de teşekkürlerimi sunarım.

İmran Yazgı YAZAN

Mayıs, 2018

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET i

ABSTRACT ii

ÖN SÖZ iii

ÇİZELGELER DİZİNİ vi

ŞEKİLLER DİZİNİ vii

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ viii

1. GİRİŞ 1

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI 3

2.1. Biyokütle 3

2.2. Lignoselülozik Biyokütle 4

2.2.1. Selüloz 6

2.2.2. Lignin 6

2.2.3. Hemiselüloz 7

2.3. Lignoselülozik Biyokütle Üretim Miktarları ve Kullanım Alanları 8

2.4. Biyorafineri 11

2.5. Türkiye ve Dünyada Biyokütle Miktarları İçinde Şeker Pancarının Yeri 12

2.6. Lignoselülozik Biyokütleye Uygulanan Ön-İşlemler 12

2.6.1. Fiziksel Ön-İşlem 13

2.6.2. Biyolojik Ön-İşlem 14

2.6.3. Fizikokimyasal Ön-İşlem 15

2.6.4. Kimyasal Ön-İşlem 17

2.7. Yanıt Yüzey Yöntemi 20

2.8. Biyobozunur Polimerler 22

2.8.1. Biyobozunurluk 27

2.8.2. Gıda Ambalajı ve Biyoplastikler 29

2.8.3. Hemiselüloz Bazlı Biyobozunur Plastik Üretimi 30

2.8.4 Biyoplastiklerin Endüstriyel Uygulamaları 32

3. MATERYAL VE METOT 35

3.1.Materyal 35

3.1.1. Hammadde Analizleri 35

3.2. Şeker Pancarı Küspesinden Hemiselüloz Özütlenmesi Koşullarının Optimizasyonu 37
3.2.1. İstatistiksel Analiz ve Optimizasyon 38
3.2.2. Sonuçların Doğrulanması 39
3.3. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)..... 39
3.4. Hemiselüloz Temelli Biyobozunur Film Üretimi 39
3.4.1. Plastikleştirici Katkılı Biyobozunur Film Üretimi 40
3.5. Biyobozunur Filmlerin Karakterizasyonu 40
3.5.1. Kalınlık 40
3.5.2. Nem Tayini 40
3.5.3. Renk Tayini 41
3.5.4. Suda Çözünürlük 41
3.5.5. Su Buharı İletim Hızı ve Su Buharı Geçirgenliği 42
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 43
4.1. Hammadde Analizi Sonuçları 43
4.2. Hemiselüloz Özütlenmesi İçin Optimum Koşulların Belirlenmesi 44
4.3. Ön-İşlem Yönteminin Biyokütle Morfolojisine Etkisinin Belirlenmesi 52
4.4. Hemiselüloz Bazlı Biyobozunur Filmlerin Üretimi 54
4.4.1. Plastikleştiricilerin Etkisi 57
4.5. Biyobozunur Filmlerin Karakterizasyonu 61
4.5.1. Kalınlık 62
4.5.2. Nem Tayini 63
4.5.3. Renk Özellikleri 64
4.5.4. Suda Çözünürlük 67
4.5.5. Su Buharı İletim Hızları ve Su Buharı Geçirgenlikleri 69
5. SONUÇ 72
6. KAYNAKLAR 74
ÖZGEÇMİŞ 81

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 2.1 : Lignoselülozik biyokütlenin çeşitli türlerinde bulunan selüloz, hemiselüloz ve lignin miktarları 5
Çizelge 2.2 : Hemiselülozdan üretilen filmlerin bazı avantaj ve dezavantajları 31
Çizelge 3.1 : Box-Behnken deney tasarımı için bağımsız değişkenler ve seviyeleri 37
Çizelge 4.1 : Şeker pancarı küspesi hammadde analiz sonuçları 43
Çizelge 4.2 : Deney tasarımı ve hemiselüloz özütleme verimi sonuçları 45
Çizelge 4.3 : Hemiselüloz özütleme verimi modeli için tahmin edilen regresyon katsayıları 46
Çizelge 4.4 : Varyans analizi (ANOVA) 47
Çizelge 4.5 : Optimum nokta değerleri ve sayısal karşılıkları 49
Çizelge 4.6 : Optimizasyon öncesi ve sonrası hemiselüloz verim değerleri 49
Çizelge 4.7 : Hemiselüloz verimi üzerine mikrodalga şiddetinin etkisi 50
Çizelge 4.8 : Biyofilm örneklerine ait kalınlık sonuçları 62
Çizelge 4.9 : Biyofilm örneklerine ait nem tayini sonuçları 63
Çizelge 4.10 : Biyofilm örneklerine ait renk tayini sonuçları 65
Çizelge 4.11 : Filmlerin su buharı iletim hızları ve su buharı geçirgenlikleri 69

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.1 : Lignoselülozik biyokütlenin şematik gösterimi …..……. 4
Şekil 2.2 : Çeşitli hemiselülozları oluşturan şekerler ...……... 7
Şekil 2.3 : Lignoselülozik biyokütlenin katma değerli ürünlere dönüştürülmesi ... 9
Şekil 2.4 : Ön-işlemin biyokütle üzerine etkisi ……..….. 13
Şekil 2.5 : Sentez yöntemi ve kaynaklarına bağlı olarak biyobozunur polimerler.. 23
Şekil 3.1 : Kalınlık ölçümü yapılan noktalar ……..……... 41
Şekil 4.1 : Bağımsız değişkenlerin ikili etkileşimlerini gösteren kontur plotlar …. 48
Şekil 4.2 : Optimizasyon sonuç grafiği …..……. 49
Şekil 4.3 : Ön-işlem yönteminin biyokütle morfolojisi üzerine etkisini gösteren SEM görüntüleri a) Şeker pancarı küspesi, b) standart koşulda, c) standart koşul+H_2O_2 uygulaması sonrası, d) standart koşul+mikrodalga uygulaması sonrası elde edilen biyokütle ……..…… 53
Şekil 4.4 : Optimizasyon çalışmasına ait hemiselülozlardan üretilen biyofilmler …….. 54
Şekil 4.5 : Sorunsuz ve sorunlu biyofilmlere ait örnekler …..…… 55
Şekil 4.6 : En iyi özellik gösteren biyofilmlere ait örnekler …..……. 55
Şekil 4.7 : Kırılganlığı yüksek olan a) 15. ve b)16. deney setlerine ait biyofilm örnekleri …….. 56
Şekil 4.8 : Şeker pancarı küspesinden merkez noktada özütlenen hemiselülozlardan elde edilmiş plastikleştirici katkılı biyofilmler ……. 58
Şekil 4.9 : Şeker pancarı küspesinden optimum noktada özütlenen hemiselülozlardan elde edilmiş plastikleştirici katkılı biyofilmler ……. 59
Şekil 4.10 : Optimum koşullarda özütlenmiş hemiselülozlara; a) %5, b) %10, c) %15 gliserol katkılanarak üretilmiş biyofilmler ……..…. 60
Şekil 4.11 : %15 sitrik asit içeren; a) merkez noktada, b) optimum koşullarda özütlenen hemiselülozlara ait biyofilm örnekleri ……..... 60
Şekil 4.12 : Merkez nokta koşullarında özütlenmiş ve a) %10 (a/a) ksilitol, b) %10 (a/a) sitrik asit eklenerek, optimum nokta koşullarında özütlenmiş ve c) %10 (a/a) ksilitol, d) %10 (a/a) sitrik eklenerek üretilmiş hemiselüloz filmlerine ait örnekler ……..…… 61
Şekil 4.13 : *L* a* b** renk düzlemi …… 64
Şekil 4.14 : H_2O_2 konsantrasyonunun biyofilmlerin rengi üzerine etkisi; a) %0, b) %3, c) %6 H_2O_2 (h/h) ……..……. 65
Şekil 4.15 : Rengi koyu olan 6, 7, 11 ve 13 numaralı setler ……... 66
Şekil 4.16 : Merkez (a) ve optimum (b) noktada özütlenen hemiselülozlardan üretilen biyofilmlerinin suda çözünürlük özellikleri 67

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	**Açıklama**
a/a	Ağırlık/Ağırlık
a/h	Ağırlık/Hacim
CO_2	Karbondioksit
g	Gram
H_2O_2	Hidrojen peroksit
KOH	Potasyum hidroksit
m	Metre
mm	Milimetre
µm	Mikrometre
st	Saat
W	Watt

Kısaltmalar

AFEX	Amonyak lif patlaması
ANOVA	Varyans analizi
DP	Polimerizasyon derecesi
PE	Polietilen
PHA	Polihidroksialkonoat
PLA	Polilaktik asit
PUR	Poliüretan
SEM	Taramalı elektron mikroskopisi
TPS	Termoplastik nişasta
WVTR	Su buharı iletim hızı
WVP	Su buharı geçirgenliği

1. GİRİŞ

Geleneksel olarak paketleme malzemesi olarak kullanılan petrokimya temelli sentetik plastikler, insanlık için kritik bir rol oynamaktadır. Düşük maliyetli, dayanıklı ve her şekle sokulabilir olsalar da, biyolojik olarak yok olmamaları ve yenilenemeyen kaynaklardan üretilmeleri nedeniyle ortaya çıkan çevresel kaygılar, biyolojik olarak bozunabilir ambalaj malzemelerine olan ilgiyi artırmıştır (Du ve ark., 2018).

Biyobozunma, doğaya bırakılan bir maddenin zamanla çeşitli mikroorganizmalar tarafından yapıtaşlarına ayrılması ve yok edilmesidir. Sentetik plastiklerin büyük bir kısmı doğada bolca bulunan karbon ve hidrojen gibi elementlerin oluşturduğu moleküllerden meydana gelmesine rağmen, bu yapılar içindeki atomlar birbirine farklı şekillerde bağlanmaktadır ve pek çok mikroorganizma bu bağları kırabilecek enzimlere sahip değildir. Bu yüzden mikroorganizmalar bu tip polimerik yapılardan herhangi bir enerji ya da yapıtaşı elde edememektedirler. Doğal polimerler için ise bu durum geçerli değildir; mikroorganizmalar biyopolimerleri parçalayabilecek enzimlere sahiptir (Bahçegül, 2011). Dolayısıyla, fosil yakıtlara olan bağımlılığın azaltılabilmesi ve sürdürülebilir materyal üretimine geçebilmek için yenilikçi süreç teknolojileri ile biyolojik bazlı polimerlerin geliştirilmesine olan ilgi giderek artmaktadır (Rhim ve ark., 2013).

Gıda ambalajı, gıda bilimi, işleme ve muhafazasının birleşimidir ve gıdaların uzun mesafelere güvenli bir şekilde taşınmasını sağlamak için önemlidir. Modern toplumlarda gıda ambalajının temel fonksiyonu, gıda maddelerini dışarıdan gelen hasar ve kirlenmelere karşı korumaktır. Gıda ambalajı gıdaların kimyasal, biyolojik ve fiziksel bozulmalarını geciktirerek ürünlerin kalitesini artırmakta ve raf ömrünü uzatabilmektedir. Ayrıca gıdanın gaza, neme ve ışığa maruz kalmasını da engellemektedir (Trinetta, 2016).

Ambalajlama uygulamaları için en çok çalışılan biyo-temelli polimerler nişasta ve selüloz türevleridir (Rhim ve ark., 2013). Nişasta yenilenebilir ve dayanımı yüksek bir kaynak olarak düşünüldüğünde uygun bir hammadde olmakla birlikte, nişastanın

kullanılması dünyada giderek artan açlık sorunuyla birlikte büyük bir sorun oluşturmaktadır. Bu açıdan biyobozunur plastiklerin gıda işlevi olmayan kaynaklardan elde edilmesi önemli hale gelmektedir (Bahçegül, 2011). Petrol ve diğer fosil esaslı kaynakların alternatifleri de uygun olmadığından, biyokütle bu konuda geleceğin hammaddesidir (Rissanen ve ark., 2016). Bu bağlamda, tarımsal atıklar gibi lignoselülozik kaynakların kullanımı, bu kaynakların yenilenebilir olması, bileşenlerinin biyolojik olarak parçalanabilmesi ve insani gıda uygulamalarının olmaması nedeniyle ilginç bir alternatif haline gelmektedir (Egüés ve ark., 2014). Lignoselülozik biyokütle bileşeni olarak hemiselülozlar, selülozdan sonra, doğada en çok bulunan bitki polisakkaritleridir ve iyi bariyer ve mekanik özelliklere sahip yenilenebilir filmler için ümit verici hammaddelerdir (Svärd ve ark., 2015).

İdeal biyobozunur ambalaj malzemeleri, genellikle biyopolimerler olarak adlandırılan, yenilenebilir biyolojik kaynaklardan elde edilmektedir ve ömürlerinin sonunda biyolojik olarak parçalanabilmektedir. Biyopolimerler, biyolojik olarak bozunmayan ve yenilenemeyen plastik ambalaj malzemelerinin yerine çevre dostu bir alternatif olarak düşünülmektedir. Biyopolimer ambalajlama malzemeleri aynı zamanda gaz ve çözünen maddelere bariyer oluşturabilmekte ve gıdaların kalitesini arttırıp raf ömrünü uzatabilmektedir (Rhim ve ark., 2013).

Bu çalışmada biyokütle olarak şeker pancarı küspesi kullanılmıştır. Ülkemizdeki 33 şeker fabrikasında yıllık 2 milyon tonun üzerinde şeker üretimi sonucunda 3 milyon tondan fazla şeker pancarı küspesi açığa çıkmaktadır. Elde edilen küspeler büyük oranda hayvancılık sektöründe kullanılmakta, kuru ve yaş olarak keçi, koyun, süt ve besi sığırlarının beslenmesinde kullanılmaktadır. Şeker pancarı küspesi bol ve ucuz bir yem kaynağı olmakla birlikte katma değeri oldukça düşük bir atıktır. Tüm bu açılardan düşünüldüğünde şeker pancarı küspesinin katma değeri yüksek ürünlere dönüştürülmesi önemli hale gelmektedir. Bu nedenle bu tez çalışmasında şeker pancarı küspesinden hemiselüloz özütlenmesi koşulları optimize edilmiştir. Hemiselüloz, birçok endüstriyel uygulama için potansiyele sahip bir üründür. Bu çalışmada, elde edilen hemiselülozlar ve plastikleştirici maddeler kullanılarak biyofilmler üretilmiş ve bu biyofilmler karakterize edilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Biyokütle

Biyokütle, yüz yıldan daha kısa süre içerisinde yenilenebilen, bitkiler, tarım ve orman ürünleri, bitkisel yağ atıkları ile tarımsal hasat atıklarını içeren bütün organik maddelerden oluşan kaynaklardır (Saraçoğlu, 2017). Ekonomik kalkınma ile birlikte, enerji krizi ve çevre kirliliği konuları dünyadaki en önemli problemler arasında yer almaktadır. Yenilenemeyen kaynakların artan tüketimi, yenilenebilir enerji talebini daha da tetiklemektedir. Yüksek miktarda rezervleri olan biyokütle en büyük potansiyele sahip yenilenebilir kaynaklardan biri olarak düşünülmektedir (Yu ve ark., 2018).

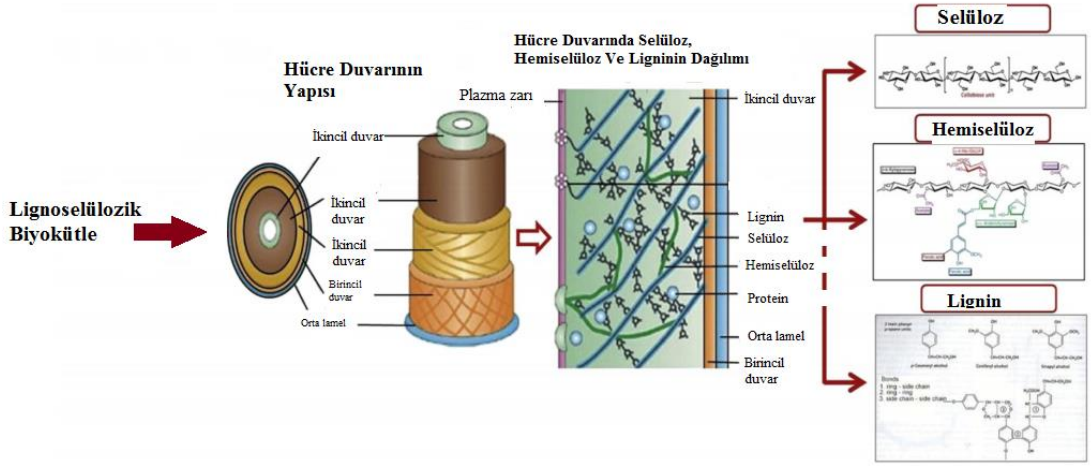
Biyokütle; tükenmeyen bir kaynak olması, her yerde yetiştirilebilmesi, kırsal alanlar için sosyo-ekonomik gelişime yardımcı olması nedeniyle uygun ve önemli bir enerji kaynağı olarak görülmektedir. Biyokütle enerjisini klasik ve modern olarak iki sınıfa ayırmak mümkündür. Orman, tarım ve hayvan atıklarından oluşan kaynakların kullanılması ile elde edilenler klasik biyokütle enerjisi olarak tanımlanırken, enerji bitkileri, enerji ormanları ve ağaç endüstrisi atıklarından elde edilen biyodizel, biyoetanol gibi çeşitli yakıtlar, modern biyokütle enerjisinin kaynağı olarak tanımlanmaktadır. Modern biyokütle enerjisinin kullanımı ülke ekonomisi ve çevre kirliliği açısından önem taşımaktadır. Pekçok ülke kendi ekolojik koşullarına göre en uygun ve ekonomik tarımsal ürünlerden enerji kaynağı sağlamaktadır. Türkiye de bu potansiyele sahip ülkeler arasındadır (Topal ve Arslan, 2008). Birçok yerde üretilebilmesi, sosyoekonomik gelişmeler üzerinde önemli etkiler yaratması, çevre kirliliğine neden olmaması, diğer enerji kaynaklarına görece daha az sera etkisine neden olması, atmosferde CO_2 dengesinin sağlanması, asit yağmurlarına neden olmaması biyokütle enerjisinin avantajları arasındadır (Saraçoğlu, 2017).

Dünyada tarım sektöründeki faaliyetler sonucunda yılda yaklaşık 5 milyar ton atık oluştuğu hesaplanmıştır. Atık biyokütlenin tarlalarda bırakılması veya yakılması sonucunda başta CO_2 olmak üzere, zararlı kimyasalların açığa çıktığı bilinmektedir. Dolayısıyla atık biyokütlenin birçok biyo-temelli ve katma değeri yüksek son ürünün

eldesi için de hammadde olarak kullanılması, son yıllarda önemi artan bir konu olarak karşımıza çıkmaktadır (Naidu ve ark., 2018).

2.2. Lignoselülozik Biyokütle

Lignoselülozik biyokütle; lignin, selüloz ve hemiselüloz olarak isimlendirilen üç ana bileşenden oluşmaktadır (Brienzo ve ark., 2017). Şekil 2.1'de lignoselülozik biyokütlenin şematik gösterimi verilmiştir. Lignoselülozik biyokütlede kuru maddenin yaklaşık %90'ı selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluşurken geri kalanı kül ve ekstraktlardan oluşmaktadır. Mevcut bileşenlerin biyokütledeki miktarı bitki türüne bağlıdır ve genetik ve çevresel faktörlerinden etkilenmektedir (Kumar ve ark., 2016).



Şekil 2.1. Lignoselülozik biyokütlenin şematik gösterimi (Menon ve Rao, 2012)

Çizelge 2.1'de lignoselülozik biyokütlenin çeşitli türlerinde bulunan selüloz, hemiselüloz ve lignin miktarları gösterilmiştir (Işıkgör ve Becer, 2015; Kumar ve ark., 2016). Lignoselülozik biyokütle genel olarak %35-50 selüloz, %20-35 hemiselüloz ve %10-25 ligninden oluşmaktadır ve biyokütledeki bu bileşenlerin miktarı bitki türüne göre değişiklik göstermektedir (Işıkgör ve Becer, 2015).

Çizelge 2.1. Lignoselülozik biyokütlenin çeşitli türlerinde bulunan selüloz, hemiselüloz ve lignin miktarları (Işıkgör ve Becer, 2015; Kumar ve ark., 2016)

Lignoselülozik Materyal	**Lignin (%, a/a)**	**Hemiselüloz (%, a/a)**	**Selüloz (%, a/a)**	**Kaynak**
Bambu	21-31	15-26	26-43	Kumar ve ark., 2016
Muz atıkları	14	14.8	13.2	Kumar ve ark., 2016
Arpa samanı	14-15 6,3-9,8	24-29 24-33	31-34 36-43	Kumar ve ark., 2016 Işıkgör ve Becer, 2015
Hindistan cevizi kabuğu	18	26	48	Kumar ve ark., 2016
Mısır koçanı	4,5-6,6 6,1-15,9	38-42 31,9-36	35 33,7-41,2	Kumar ve ark., 2016 Işıkgör ve Becer, 2015
Mısır sapı	17 7-18,4	24 16,8-35	43 35-39,6	Kumar ve ark., 2016 Işıkgör ve Becer, 2015
Pamuk atığı	-	16	78	Kumar ve ark., 2016
Keten samanı	22	27	29	Kumar ve ark., 2016
Çimenler	10-30	25-50	25-40	Işıkgör ve Becer, 2015
Sert ağaç kökü	18-25	24-40	40-55	Kumar ve ark., 2016
Yapraklar	0	80-85	15-20	Kumar ve ark., 2016
Darı kabuğu	14	27	35	Kumar ve ark., 2016
Yulaf samanı	16-19 10-15	27-38 20-26	31-37 31-35	Kumar ve ark., 2016 Işıkgör ve Becer, 2015
Kavak ağacı	26 15,5-16,3	17 26,2-28,7	35 50,8-53,3	Kumar ve ark., 2016 Işıkgör ve Becer, 2015
Pirinç kabuğu	14	24	31	Kumar ve ark., 2016
Çeltik samanı	18 17-19	24 23-25,9	32,1 29,2-34,7	Kumar ve ark., 2016 Işıkgör ve Becer, 2015
Çavdar sabanı	16-19	27-30	33-35	Kumar ve ark., 2016
Yumuşak ağaç gövdesi	25-35 19-24	25-35 27-32	45-50 32-44	Kumar ve ark., 2016
Şeker kamışı küspesi	18,4 24 15-25	26,9 25 28-32	38,1 43 25-45	Kumar ve ark., 2016 Işıkgör ve Becer, 2015
Ayçiçeği atığı	17,4-18,4	11,9-13	43,4-48	Kumar ve ark., 2016
Buğday kepeği	3-10 16-21 7,7	22-25 26-32 30,8	7-11 29-35 41,3	Kumar ve ark., 2016
Buğday samanı	15 17 14,5 12-16	50 23 24,8 23-30	30 33 36 35-39	Kumar ve ark., 2016 Kumar ve ark., 2016 Kumar ve ark., 2016 Işıkgör ve Becer, 2015

Yüksek derecede kullanılabilir ve sürdürülebilir olmaları nedeniyle, ormanlar birçok endüstri sektöründe potansiyele sahip önemli bir lignoselülozik biyokütle kaynağını oluşturmaktadır. Buna ek olarak, ormancılık kaynaklarının veya kalıntılarının sınırlı olduğu yerlerde, tarımsal endüstriyel atıklar (örneğin şeker kamışı küspesi, tahıl samanları ve diğerleri) biyokütlenin önemli birer kaynağıdır (Brodin ve ark., 2017).

2.2.1. Selüloz

Lignoselülozik biyokütlenin ana bileşeni selülozdur. Molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları glukoz birimlerini sıkıca bağlayarak selülozun yapısını oluşturmaktadır. Biyosferdeki organik karbonun yaklaşık yarısı selüloz yapısında bulunduğu için, selülozun yakıtlara ve değerli kimyasallara dönüştürülmesi büyük önem taşımaktadır (Işıkgör ve Becer, 2015).

Selüloz, β-1,4 glikozidik bağları ile birleşen D-glukoz ünitelerinden oluşmakta ve yinelenen her glukoz birimi komşu glikoz birimine 180° dönerek bağlanmaktadır. Selüloz zincirlerinde hem hidrojen hem de Van der Waals bağları mevcuttur (Naidu ve ark., 2018).

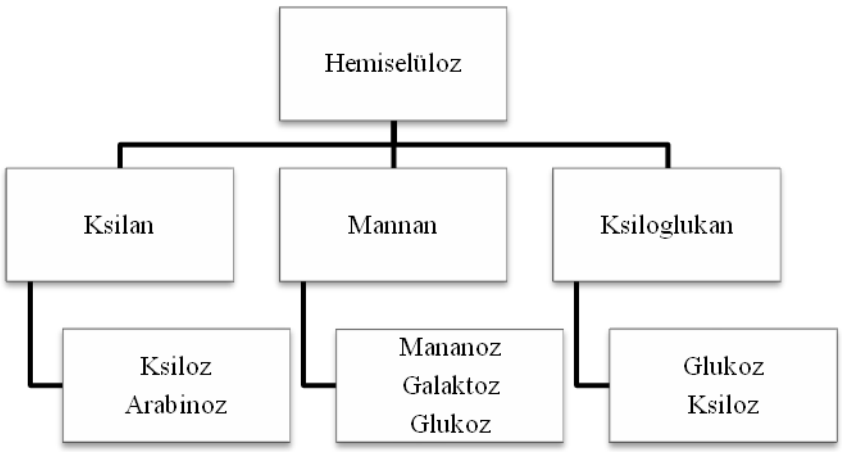
2.2.2. Lignin

Lignin, bitki türlerine bağlı olarak lignoselülozik biyokütlenin %10-20'sini oluşturmaktadır. Çeşitli bağ türleriyle bir araya gelen fenilpropan birimlerinden oluşmaktadır ve hemiselüloz ile selüloza yakından bağlıdır (Naidu ve ark., 2018). Lignin, lignoselülozik biyokütle içinde selüloz ve hemiselülozlar arasındaki boşluğu doldurur ve bir tutkal gibi davranarak onları bir arada tutar, dahası, hücre duvarını geçirimsiz hale getirir (Kumar ve ark., 2016). Lignoselülozik biyokütlenin yapısal bütünlüğünü ve sertliğini sağlamaktan sorumlu olduğu gibi, biyokütlenin şişmesini önlemeye de yardımcı olmaktadır (Maurya ve ark., 2015). Lignin hidrofobiktir ve suyun hücre duvarlarından girmesini önler; böylece selüloz ve hemiselüloz korunmaktadır (Mokhothu ve John, 2015). Bununla birlikte lignin, kimyasal ve enzimatik bozunmaya karşı çok dirençlidir ve lignoselülozik biyokütleyi bakteriyel saldırıdan korumakla yükümlüdür (Naidu ve ark., 2018). Yumuşak ağaçların sert ağaçlara oranla daha yüksek lignin içeriği bulunurken, sert ağaçlarda daha fazla miktarda holoselüloz bulunmaktadır (Kumar ve ark., 2016).

2.2.3. Hemiselüloz

Hemiselülozlar, lignoselülozik biyokütle içerisinde bulunan hetero-polisakkaritlerdir ve selülozdan sonra lignoselülozik biyokütlenin en bol bulunan, yenilenebilir bileşenleridir (Farhat ve ark., 2017). Hemiselülozlar, pentoz (D-ksiloz ve L-arabinoz) ve hekzoz şekerlerden (D-mannoz, D-glukoz ve D-galaktoz) oluşan, ksilozca zengin, dallı heteropolimerlerdir ve ana heteropolimer olarak ksilan, mannan, arabinan ve galaktandan oluşmaktadır. Hemiselülozlar, doğada selülozdan sonra en çok bulunan yenilenebilir ikinci polisakkarittir (Kumar ve ark., 2016). Hemiselülozların ortalama polimerizasyon derecesi (DP) 80-200 arasındadır. Hemiselülozlar, selüloz fibrilleri ile yakından ilişkili olup, bitki dokusuna sertlik kazandıran selüloz fibrillerinin arasında ve çevresinde bir tabaka olarak rol almaktadır (Peng ve She, 2014).

Hemiselülozların mannanlar, ksilanlar ve ksiloglukanlar olmak üzere üç ana alt grubu mevcuttur (Şekil 2.2) (Naidu ve ark., 2018). Ksilan, hemiselülozun doğada en yüksek miktarda bulunan alt grubudur. Ksilanın yapısı, β-1-4 bağlı D-ksilopiranoz kalıntılarından ve asetil, arabinosil ve glukuronozil kalıntılarını içeren dallardan oluşan doğrusal bir omurgaya dayanmaktadır (Egúes ve ark., 2014). Ksilanların düşük veya orta derecedeki bağıl nemliliklerde oksijen bariyeri özellikleri oldukça iyidir (Gordobil ve ark., 2014).



Şekil 2.2. Çeşitli hemiselülozları oluşturan şekerler (Naidu ve ark., 2018)

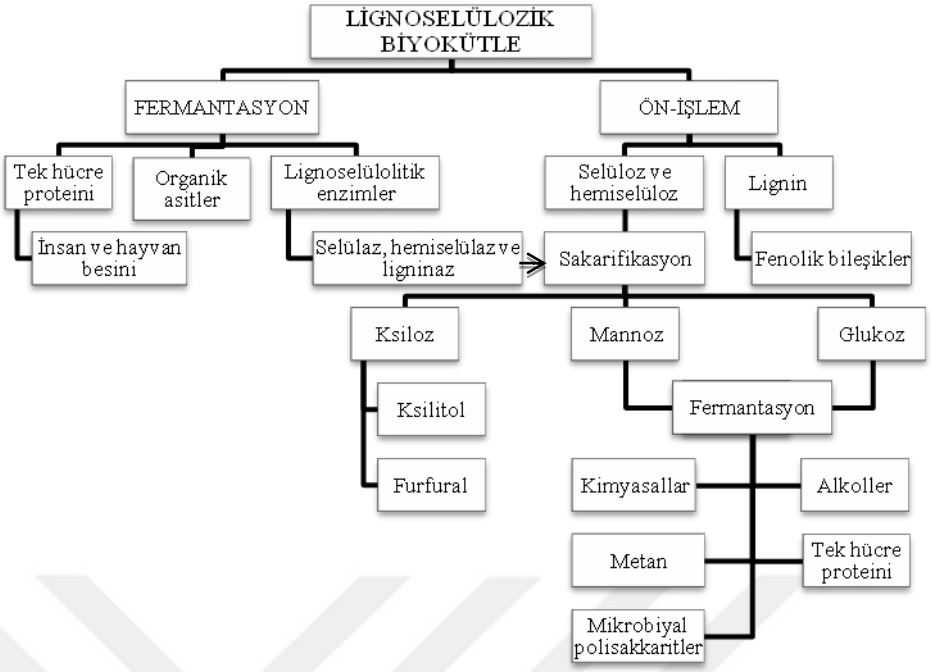
Mannanlar, mannoz ünitelerinin meydana getirdiği bir omurgadan oluşan hemiselülozdur. Mannanların dört alt grubu vardır; doğrusal mannan, glukomannanlar, galaktomannanlar ve galaktoglukanezanlar. Ksiloglukan, hücre duvarı kuru kütlesinin %20'sine kadar olan, otsu olmayan bitkilerde en bol miktarda bulunan hemiselülozdur. Ksiloglukanlar, β-1-4 bağlı glikoz kalıntılarından oluşan selüloz benzeri bir omurgadan oluşmaktadır (Naidu ve ark., 2018).

Bahsedildiği gibi hemiselülozlar, bitki hücre duvarında bulunan heterojen polisakkaritler olup hidrojen bağı ile selüloza ve kovalent bağ ile lignine bağlanmaktadır. Bu bağlar hemiselülozların hücre duvarı matrisinden ayrılmasını kısıtlamaktadır. Bu nedenle, yüksek saflık ve verimle hemiselülozları çıkarmak için yöntem geliştirmek gereklidir (Sun ve ark., 2013).

2.3. Lignoselülozik Biyokütle Üretim Miktarları ve Kullanım Alanları

Biyokütlenin önemli bir grubu olan lignoselülozik biyokütle, yenilenebilir ve katma değeri yüksek biyo-temelli ürünlerin üretimi için büyük bir potansiyele sahiptir (Kumar ve ark., 2016). Lignoselülozik biyokütleden elde edilen şekerler kullanılarak katma değerli ürünlerin üretilme potansiyeli Şekil 2.3'te özetlenmiştir. Lignoselülozik biyokütleden ön-işlem ve fermantasyon teknikleriyle tek hücre proteini, organik asitler, enzimler, fenolik bileşikler, gaz ve sıvı yakıtlar gibi farklı ürünlerin elde edilmesi mümkündür.

Bir tarım ülkesi olan Türkiye tarımsal atıkların ve ürün atıklarının kaynaklarına bol miktarda sahiptir. OECD ülkeleri arasında Türkiye, ürün atıklarından hesaplanan toplam enerji potansiyelinde 9,5 milyon ton petrol eşdeğeriyle baştan dördüncü sırada yer almaktadır. Türkiye'de hububat bitkilerinin katı atık miktarı 39,2-52,3 milyon ton, mısır için 3,8-4,8 milyon ton, şeker pancarı için 1,3-1,5 milyon ton ve patates için de 522-617 bin ton kadardır (Topal ve Arslan, 2008).



Şekil 2.3. Lignoselülozik biyokütlenin katma değerli ürünlere dönüştürülmesi (Kumar ve ark., 2016)

Biyoetanol, kimyasal bileşiminde nişasta, şeker veya selüloz içeren bitkilerin üretim sürecinde hammadde olarak kullanıldığı ve yakıt amacıyla kullanılabilen bir biyoyakıt türüdür. Dünyada biyoetanol üretimi için kullanılan hammaddeler iklim ve arazi koşullarına bağlı olarak değişse de şeker kamışı ve mısır en çok tercih edilenlerdir. Avrupa'da buğday ve şeker pancarı, ABD'de mısır ve Brezilya'da şeker kamışı biyoetanol üretiminde kullanılan hammaddelerdir (Saraçoğlu, 2017).

Son zamanlarda selülazlar, ksilanazlar, lignazlar, pektinazlar ve proteazlar gibi endüstriyel enzimlere olan talep, çeşitli endüstrilerdeki geniş uygulamaları nedeniyle artmıştır. Buğday kepeği, buğday samanı, pirinç kepeği, pirinç samanı, şeker kamışı küspesi, mısır koçanı ve diğer tarımsal atıklar gibi farklı lignoselülozik biyokütleler endüstriyel enzimlerin üretimi için kullanılmaktadır. Ayrıca bu enzimler, lignoselülozik biyokütlenin hidroliz edilmesi için de kullanılmaları nedeniyle önemlidir. Karbonhidratlar (selüloz ve hemiselülozlar) selülazlar ve ksilanazlar tarafından glikoz, ksiloz, mannoz, arabinoz ve galaktoz gibi monomer şekerlere hidroliz edilmektedir. Bu monomer şekerler, etanol, ksilitol, biyobütanol, biyolojik hidrojen, mikrobiyal

polisakkaritler, organik asitler ve tek hücre proteinleri gibi farklı endüstriyel ürünlerin üretimi için karbon kaynakları olarak kullanılmaktadırlar (Kumar ve ark., 2016).

Dünya genelinde nüfusun sürekli artması nedeniyle, protein açısından zenginleştirilmiş gıda arzının arttırılmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Tek hücre proteinleri küresel gıda problemlerini çözebilecek alternatiflerdir. Terim olarak tek hücre proteini, kurutulmuş mikrobiyal hücreleri, algleri, bakteri, mantarları ve mayaları içeren saf mikrobiyal kültürlerden elde edilen toplam proteini ifade etmektedir. Tek hücre proteinleri insan gıda takviyesi veya hayvan yemi olarak kullanılmaktadır. Lignoselülozik atıklar, tek hücre proteinlerinin üretimi için düşük maliyetli substratlardandır (Kumar ve ark., 2016).

Türkiye'de bol miktarda bulunan, ekonomik değeri olmayan ve lignoselülozik biyokütle kaynağı olan tarımsal atıklar ksilitol üretimi için de ideal bir kaynaktır. Ksilitol meyve ve sebzelerde doğal olarak bulunan, tatlılık derecesi sukroza eşit, beş karbonlu bir şeker alkolüdür. Hemiselülozik hidrolizattan elde edilen ksilozun biyoteknolojik veya kimyasal yöntemlerle ksilitole indirgenmesiyle üretilmektedir. Ksilitolün pek çok faydasının yanında, kullanımının sınırlı olması üretim maliyetinin yüksek olmasından kaynaklanmaktadır (Uysal ve ark., 2015).

Organik asitler, mikroorganizmaların metabolik aktivitelerinin başlıca doğal ara maddesidir. Organik asitler, diğer önemli kimyasalların sentezi için son derece yararlı ürünlerdir. Sitrik asit, asetik asit, okzalik asit, laktik asit, malik asit gibi organik asitler glikoz, ksiloz ve sukroz gibi şekerler kullanılarak veya lignoselülozik biyokütleden hidrolizat kullanarak mikrobiyel fermantasyon ile üretilebilmektedir (Kumar ve ark., 2016).

Ekzopolissakkaritler, yararlı mikroorganizmalar tarafından üretilip hücre dışına salgılanan, yeni ve eşsiz fiziksel özelliklerinden dolayı farklı endüstrilerde kullanım potansiyeline sahip polissakkaritlerdir (Kumar ve ark., 2016; Soyuçok ve ark., 2016). Mikrobiyel polisakkaritler, gıda, petrol ve ilaç endüstrisi gibi farklı sektörlerde uygulamalara sahiptir. Üretim maliyetlerinin yüksek olması nedeniyle polimer pazarının henüz küçük bir bölümünü oluşturmaktadır. Mikrobiyel polisakkaritlerin maliyetini

azaltmak için düşük maliyetli fermantasyon substratları gerekmektedir ve lignoselülozik biyokütle, fermantasyon için potansiyel bir kaynaktır (Kumar ve ark., 2016).

2.4. Biyorafineri

Biyorafineri, biyokütlenin ürünlere veya enerjiye sürdürülebilir şekilde işlenmesi süreci olarak tanımlanabilir. Biyoekonomi kavramı, biyokütle kaynaklarını (gıda sanayi yan ürünleri gibi) kendi molekül yapı sınıflarına (polisakkaritler, proteinler, fenolik bileşikler ve trigliseritler) ayıran ve daha sonra biyomalzemeler gibi katma değerli ürünlere dönüştüren teknolojileri kapsamakta ve atık üretimini azaltarak biyokütlenin ekonomik değerini en üst düzeye çıkarmak için entegre bir şekilde enerji taşıyıcıları oluşturmaktadırlar (Pereira ve ark., 2017).

Biyorafineri tipleri esas olarak hammaddenin orijinine ve doğasına bağlıdır. Bunlar tarım, ormancılık, endüstriyel atık, gıda atıkları, hayvan atıkları, atık su, plastik kaynaklı atıklar olarak sınıflandırılabilir. Atıkların sürdürülebilir biçimde işlenmesi, sınırlı bütçeler, altyapı ve tesisler nedeniyle gelişmekte olan ülkelerin çoğunda hâlâ emekleme aşamasındadır. Organik atıkların yüksek miktarlarda açığa çıkması ve çöp sahalarına atılması, olumsuz çevresel, ekonomik ve sosyal sorunlara neden olmaktadır (Nizami ve ark., 2017).

Biyorafineri yaklaşımının genel hedefi; biyokütle hammaddelerinden farklı teknoloji kombinasyonlarıyla oluşturulan özel bir süreçle çeşitli ürünlerin üretilmesidir. İdeal olarak bir biyorafineri, biyokütleden yakıt, güç, materyal ve kimyasallar üretmek için biyokütle dönüşüm süreci ile entegre olmalıdır. Bir biyorafineri için önemli ve gerekli olan süreç adımları vardır. Bunlardan birincisi, hammadde seçimini takiben, biyokütleyi daha ileri seviyelerde işlemek için uygun hale getirmek amacıyla ön-işleme tabi tutmaktır. Bu adım genel olarak ön-muamale, ön-arıtma veya ön-işlem olarak adlandırılır. Ön-işlemin ardından biyokütle bileşenleri biyolojik, fiziksel, termal, kimyasal ya da bir veya birkaçının bir arada kullanıldığı işlemlere tabi tutulur. Bu adımın çıktıları ileri işleme amaçlı kimyasal yapıtaşlarına dönüştürülebilirler. Ek olarak ticari kullanım için hazır özel polimerlere (yakıt/enerji kaynağı veya kompozit malzemeler) dönüşüm işleme seçenekleri de mevcuttur (Fitzpatrick ve ark., 2010).

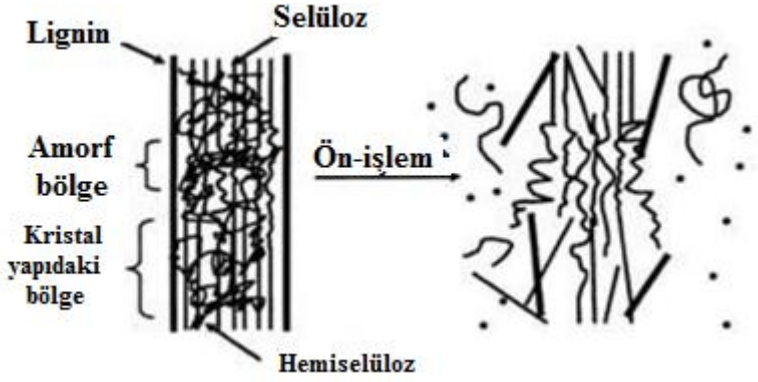
2.5. Türkiye ve Dünyada Biyokütle Miktarları İçinde Şeker Pancarının Yeri

Dünyada her yıl yaklaşık 50 milyar ton petrole eşdeğer olan, enerjiye dönüştürülen tarımsal biyokütle atığının, fosil yakıtın yerini alabileceği, sera gazlarının emisyonlarını azaltabileceği ve gelişmekte olan ülkelerde halen elektriğe erişimi olmayan 1,6 milyar insana yenilenebilir enerji sağlayabileceği öngörülmektedir. Hammadde olarak biyokütle atıklarının, büyük ölçekli sanayi ve topluluk düzeyindeki işletmeler için cazip potansiyele sahip olduğu düşünülmektedir (Anonim, 2009).

Türkiye'de Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı verilerine göre ülkemizde yıllık bitkisel üretim miktarı 176.313.301 ton olup yıllık bitkisel atık miktarı 96.451.594 tondur. Bitkisel atıkların enerji eşdeğeri 39.877.285 ton eşdeğer petrol/yıl olarak belirlenmiştir. Toplam bitkisel atık miktarı içinde şeker pancarı bitkisinin atık miktarı Türkiye genelinde yılda 778.691,84 ton olarak verilmiştir (Anonim, 2018). Bu atıkların toplanması, imha edilmesi ek maliyetler yaratmakta, atıklar ekonomik bir değere sahip ürüne dönüştürülememekte ve genellikle hayvan yemi olarak kullanılmaktadır. Bu kullanımın dışında kalan tarımsal atıklar ise çoğunlukla ya tarlada yakılmakta ya da çürümeye bırakılmaktadır. Atıkların yakılmasıyla ekosistem zarar görmekte, çürümeye bırakılan atıkları da belli parazitler kışları konakçı olarak kullanmakta ve gelecek yıllardaki üretime hastalık taşımaktadır. Bu nedenlerle, atık biyokütlenin değerlendirilerek katma değeri yüksek ürünlere dönüştürülmesi önem arz etmektedir (Bahçegül, 2011).

2.6. Lignoselülozik Biyokütleye Uygulanan Ön-İşlemler

Lignoselülozik biyokütleye uygulanan ön-işlem tekniklerinin temel amacı, hidroliz işlemi için biyokütleden yapısal engelleyicileri ayırmak ve lignoselülozik yapıyı gevşetmektir (Şekil 2.4). Ön-işlem, elde edilen ürün miktarının arttırılması için önemli bir basamaktır (Adıgüzel, 2013). Ön-işlem metotları fiziksel, kimyasal, biyolojik ve termo/fiziko kimyasal olarak 4 sınıf içinde katagorize edilebilmektedir (Fitzpatrick ve ark., 2010).



Şekil 2.4. Ön-işlemin biyokütle üzerine etkisi (Adıgüzel, 2013)

Hemiselüloz ve lignin arasındaki ester ve eter bağlarının yanı sıra hemiselüloz birimleri arasındaki hidrojen bağları, hemiselülozun bitki materyalinden ekstrakte edilmesini (özütlenmesini) zorlaştırmaktadır. Biyokütle ön-işlem yönteminin seçilmesinde hemiselüloz fraksiyonunun korunması, bozunma fraksiyonlarının oluşmasının önlenmesi, düşük enerji ve maliyet gibi birkaç önemli faktör bulunmaktadır. Her özütleme yönteminin avantajları ve dezavantajları mevcuttur. Yüksek saflıkta hemiselüloz ve yüksek verim sağlayan bir yöntem tercih edilmelidir. Özütlenen hemiselülozun belirli özelliklerinin kullanılan özütleme yöntemine bağlı olduğu da bildirilmiştir (Naidu ve ark., 2018).

Selüloz, hemiselüloz ve lignin bileşenlerini ayrı fraksiyonlar haline getirmek, çözünürleştirmek, hidroliz etmek ve ayırmak için kullanılan çeşitli fiziksel, fiziko-kimyasal, kimyasal ve biyolojik ön-işlem yöntemleri mevcuttur (Maurya ve ark., 2015). Bu ön-işlem yöntemlerinden herhangi biri ya da birkaç tanesi beraberce kullanılabilmektedir (Adıgüzel, 2013).

2.6.1. Fiziksel Ön-İşlem

Yaygın olarak kullanılan fiziksel ön-işlem yöntemlerinden biri mekanik ezmedir. Mekanik ezme, çeşitli şekillerde yapılan öğütme ve parçalama işlemi yardımıyla biyokütleyi ince bir toz haline dönüştürmektedir. Sonuçta oluşan parçalar kullanılan öğütme metoduna göre genellikle 0,2-30 mm arasında olmaktadır. Mekanik ön-işlemin

amacı, ulaşılabilen yüzey alanı oranını arttırmak, selülozun DP değerini düşürmek ve lignoselülozik biyokütlenin parçalara ayrılmasını sağlamaktadır (Adıgüzel, 2013). Lignoselülozik materyallerin sindirilebilirliğini sıradan bilyalı değirmene kıyasla arttırmak için farklı öğütme yöntemleri kullanılabilmektedir. Bu öğütme işlemleri, istenen parçacık boyutunun elde edilmesinde yüksek enerji tüketimi nedeniyle genellikle ekonomik olarak mümkün değildir (Maurya ve ark., 2015).

Kullanılan bir başka teknik olan ekstrüzyon işleminde ise selülozun fiziksel ve kimyasal modifikasyonu için malzemeler 300°C'den daha yüksek bir sıcaklıkla muamele edilmekte, ardından karıştırma ve kesme işlemi uygulanmaktadır. Bu yöntemde fiziksel ve termal işlemler bir arada kullanılmaktadır. Vida hızı ve varil sıcaklığının lignoselülozik yapıda bozulmaya, fibrilasyona ve liflerin kısalmasına neden olduğu, ardından karbonhidratların enzimatik saldırıya uygunluk seviyesinin yükseldiği düşünülmektedir (Maurya ve ark., 2015).

2.6.2. Biyolojik Ön-İşlem

Biyolojik ön-işlem uygulamalarında lignoselülozik yapıyı parçalayabilen mikroorganizmalardan ve/veya enzimlerden yararlanılmaktadır. Bu teknik düşük enerji ve kimyasal kullanımı ve diğer biyosüreç adımlarıyla entegre kullanılabilmesi açısından önemli avantajlar sunmaktadır (Fitzpatrick ve ark., 2010).

Lignoselülozik materyallerin biyolojik olarak ön-işleminin çevre dostu olduğu iddia edilmektedir çünkü ne enerji olarak ne de kimyasal olarak yoğun değildir. Biyolojik ön işlem, polisakkarit sindirilebilirliğini artırabilen bir suş gerektirmektedir. Selülozu ve hemiselülozu kaybetmeden büyük miktarda lignini azaltabilen az sayıda suş bulunmaktadır. Mikroorganizma seçimi de, süreçte seçilen lignoselülozik biyokütleye bağlıdır (Machado ve Ferraz, 2017).

Ligninin parçalanması için konvansiyonel fiziko-kimyasal yöntemler büyük miktarda enerji girişi gerektirmekte ve ayrıca kirliliğe neden olmaktadır. Bu nedenle, lignoselülozik biyokütlenin biyolojik olarak ön işleme tabi tutulması, verimli, çevre

dostu ve ucuz bir alternatif olarak düşünülmektedir (Maurya ve ark., 2015). Yaygın olarak kullanılan mikroorganizmalar genelde fungal (küf) suşlar olup, doğada yaygın olarak bulunmakta ve topraktan, canlı bitki veya lignoselülozik atık materyallerden izole edilebilmektedir (Vats ve ark., 2013).

2.6.3. Fizikokimyasal Ön-İşlem

Fiziko-kimyasal işlemler fiziksel ve kimyasal işlem tekniklerini birleştirmektedir. Çoğu zaman, daha hafif kimyasal koşullar kullanılmakta ancak yüksek basınç ve sıcaklık gibi daha zor çalışma koşulları gerektirdiği için bu teknikleri uygulamak ek maliyet içermektedir (Fitzpatrick ve ark., 2010). Başlıca fizikokimyasal ön işlemler; buharla patlatma, sıvı sıcak su, amonyak lif patlaması, karbondioksit patlaması, oksidatif önişlem, ıslak oksidasyon ve mikrodalga ön-işlemleridir.

Buharla patlatma lignoselülozik malzemeleri üç ana makromoleküler bileşene ayırmak ve selülozun enzimatik hidrolizini artırmak için en başarılı ön-işlem yöntemlerinden biridir (Stoffel ve ark., 2017). Bu teknik lignoselülozik biyokütlenin ön-işlemi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemde, parçalanmış biyokütle birkaç saniye ile birkaç dakika arasında yüksek basınçlı doymuş buharla muamele edilir ve daha sonra basınç aniden azaltılır (Maurya ve ark., 2015). Mekanik etkiler basıncın aniden azalması nedeniyle ortaya çıkar ve basıncın düşürülmesi sonucu meydana gelen patlama selüloz demetlerinin ve ligninin parçalanmasına yardımcı olur. Çalışma sıcaklıkları genellikle 160-240°C aralığındadır ve basınçlar 0,7-4,8 MPa arasında değişmektedir. Buharla patlatma işleminin etkinliğinde önemli olan çalışma faktörleri; zaman, sıcaklık ve parçacık boyutudur (Naidu ve ark., 2018). Buharla patlatma işlemleri, diğer ön-işlem tekniklerine kıyasla dikkat çekici özelliklere sahiptir. Bunlar, enzimatik hidrolizin önemli ölçüde iyileştirilmesi, daha düşük çevresel etki, daha düşük maliyet, daha fazla enerji verimliliği, daha az tehlikeli süreç kimyasalları ve koşullarıdır (Maurya, 2015). Buharla patlatma metodunda büyük miktarda araştırma ve geliştirme yapılmıştır ve bugün, buharla patlatma metodunun çok çeşitli lignoselülozik hammaddelerden hemiselüloz özütleme (ekstraksiyon) işlemi için düşük maliyetli ve etkili bir ön-işlem olduğu olarak bilinmektedir (Carvalho ve ark., 2018).

Lignoselülozik biyokütleden hemiselülozun sıcak su ile özütlenmesi diğer kimyasallara olan ihtiyacın düşük olması nedeniyle yeşil bir işlemdir. Hemiselüloz suda çözünür ve hemiselülozun çoğu sıcak su kullanılarak özütlenir. Sıcak su biyokütledeki eter bağlarını parçalayabilir, bu nedenle hemiselülozu özütleme için kullanılabilir hale getirir. Kullanılan kimyasalların azaltılması bakımından yeşil olarak değerlendirilen bu işlemler, kullanılan sıcaklıkların 80 ila 190°C arasında olması ve aynı zamanda bu sıcaklıklarda suyun sıvı halde kalmasını sağlamak için işlemin basınç altında gerçekleşmesi gerekliliği nedeniyle yüksek enerjiye ihtiyaç duymaktadır (Naidu ve ark., 2018). Yüksek basınçlı su lignoselülozik biyokütleye nüfuz eder, selülozu nemlendirir ve hemiselülozların çoğunu, ligninin ise küçük bir bölümünü biyokütleden ayırır. Bu yöntem için herhangi bir kimyasal katalizöre gerek duyulmadığından korozyona dirençli materyallere ihtiyaç yoktur, dolayısıyla maliyet açısından caziptir (Jönsson ve Martin, 2016).

Amonyak lif patlaması (AFEX) yönteminde, lignoselülozik biyokütle 30-60 dakika boyunca yüksek basınç altında ılımlı bir sıcaklıkta (90-100°C) sıvı amonyakla doyurulur ve hızlı bir şekilde basınç kaldırılır. Bu şekilde bir patlama etkisi yaratılır. Ön-işlem sırasında kullanılan amonyağın geri dönüştürülebilir ve yeniden kullanılabilir olması, süreç sonunda hidroliz ve fermantasyon basamakları sırasında kullanılacak olan mikroorganizmaların çoğalmasına engel olmaması, AFEX'in avantajlarıdır (Adıgüzel, 2013). Yüksek lignin içeriğine sahip biyokütle için çok etkili olmaması ve yüksek miktarda kullanılan amonyağın maliyeti yöntemin dezavantajları arasındadır (Maurya ve ark., 2015).

Mikrodalga ışınlama, yüksek ısıtma verimliliği ve kolay uygulanabilir olması nedeniyle yaygın olarak kullanılan bir ön-işlem tekniğidir. Bu işlem, lignin ve hemiselülozları parçalayarak selülozun enzimatik ulaşılabilirliğini arttırmakta ve lignoselülozik yapıyı değiştirebilmektedir. Bu yöntemin ana avantajı, kısa reaksiyon süreleri ve reaksiyon karışımının homojen şekilde ısıtılmasıdır (Maurya ve ark., 2015). Bu tez çalışmasında da, hemiselüloz özütlenmesinin veriminin artırılması için mikrodalga uygulamasından yararlanılmıştır.

Oksidatif ön-işlem, biyokütlenin ozon, hidrojen peroksit (H_2O_2) veya oksijen gibi oksitleyici ajanlarla muamele edilmesini kapsamaktadır (Badiei ve ark., 2014). Lignoselülozik biyokütleyi ön-işleme tabi tutmak için oksidanların kullanılması, selüloz kristalinitesinin azalmasını ve karbonhidratlar ile lignin arasındaki bağın parçalanmasını sağlamaktadır (Jönsson ve Martin, 2016). H_2O_2 en çok kullanılan oksitleyici maddedir. Araştırmalar, ligninin yaklaşık %50'sinin ve hemiselülozun çoğunun çözünmesinin, 25-30°C'de, %1-2 (a/a) H_2O_2 çözeltisinde elde edildiğini göstermiştir (Maurya ve ark., 2015). Bu tez çalışmasında da hemiselüloz özütleme veriminin artırılması için denenen süreç parametrelerinden biri de H_2O_2 olarak belirlenmiştir.

Islak oksidasyon ön-işlemi 195°C civarındaki sıcaklıklarda 10 ila 20 dakika arasında gerçekleştirilmekte ve lignoselülozik biyokütlenin kurutulması ve öğütülmesi ile başlamaktadır. İşlem, fermantasyon yan ürünlerini azaltmak için su ve sodyum karbonat eklenerek devam etmektedir. Ardından, su içinde çözülmüş bileşiklerin oksitlenmesi için sisteme hava gönderilir. Bu yöntemin avantajı, hemiselülozun çözünür hale getirilmesi, ligninin çıkarılması ve lignoselülozik materyallerin fraksiyonlarına ayrılmasıdır (Badiei ve ark., 2014). Islak oksidasyon, yüksek lignin içeriğine sahip olan biyokütlenin ön işleme tabi tutulması için uygun bir işlem olarak kabul edilmektedir ve bu ön-işlem tekniğinde sıcaklık, reaksiyon süresi ve oksijen basıncı en etkili parametrelerdir. Islak oksidasyonda daha az inhibitörün oluşması ve ligninin etkili giderilmesi avantaj olmakla birlikte, işlemin temel dezavantajı, yüksek sıcaklık ve basıncın korunması ve H_2O_2 gibi güçlü oksitleyici ajanların bulunmasıdır. Bu gereklilikler bakım masraflarının yüksek olmasına ve büyük ölçekli reaktörlere ihtiyaç duyulmasına neden olmaktadır. Bu nedenle bu yöntemin biyokütleyi büyük ölçekli olarak ön-işleme tabi tutmak için uygulanması sınırlıdır. Oksijen ve katalizör maliyeti, bu işlemin bir başka dezavantajıdır (Maurya ve ark., 2015).

2.6.4. Kimyasal Ön-İşlem

Kimyasal yöntem, ön-işlem için kullanılan en yaygın metotlardandır. Yaygın kullanılmasının nedeni süreç maliyetinin düşük ve uygulamanın verimli olmasıdır

(Adıgüzel, 2013). Kimyasal ön işlemler için uygulanan başlıca teknikler: alkali ve asit özütleme, ozonlama, organosolvent ve iyonik sıvılardır.

Alkali özütleme için kalsiyum hidroksit, sodyum hidroksit, potasyum hidroksit veya amonyum hidroksit gibi kimyasallar yaygın kullanılmaktadır. Özütleme sırasında, hemiselüloz ve lignin arasındaki ester bağları hidroliz edilmekte, böylece hemiselüloz lignoselülozik matristen serbest bırakılmakta ve özütlemeye uygun hale gelmektedir (Naidu ve ark., 2018). Sürecin başlıca avantajı ligninin biyokütleden verimli bir şekilde uzaklaştırılmasıdır (Maurya ve ark., 2015). Diğer ön-işlem yöntemlerine kıyasla, alkali özütleme daha hafif çalışma koşulları (düşük sıcaklıklar ve basınçlar) gerektirmektedir (Badiei ve ark., 2014). Bu işlem, hemiselülozlarda bulunan asetil ve ürik asit gruplarını ortadan kaldırmakta, böylece hemiselülozu parçalayan enzim erişilebilirliğini arttırmaktadır (Maurya ve ark., 2015). Alkali işlemin, hücre duvarını bozduğu ve hücre duvar matrisindeki hidrojen bağlarını, kovalent bağları ve ester bağlarını parçaladığı iyi bilinmektedir. Genellikle, alkali kuvvetinin artması, lignoselülozik matriste kompakt olarak yerleştirilmiş hemiselülozların daha fazla salınmasına neden olabilmektedir. Bunun nedeni, alkali konsantrasyonunun, hemiselülozik polimerlerin moleküler boyutunu etkili bir şekilde azaltması ve karbonhidratlar ile lignin arasındaki bağları kesintiye uğratabilmesidir (Sun ve ark., 2013). Alkali hidrolizde, alkali kimyasal lignoselülozik biyokütlede şişmeye neden olarak iç yüzey alanında artış sağlamakta, böylece lignin ile karbonhidratlar arasındaki yapısal bağlar kopmaktadır. Alkaliye H_2O_2 gibi bir oksidan eklenmesi ligninin ayrıştırılmasını destekleyerek alkali ön-işlemin performansını geliştirebilmektedir. H_2O_2 düşük sıcaklıkta hızlı etkiye sahip olduğundan sodyum hidroksit katalizli işlemler üzerinde teknolojik ve ekonomik avantajlar sunmaktadır (Carvalheiro ve ark., 2008). Bu tez çalışmasında da hemiselüloz özütlenmesi için alkali ön-işlem tekniğinden yararlanılmış, alkali kimyasal olarak potasyum hidroksit (KOH) kullanılmıştır. Hemiselüloz verimini artırmak ve ligninden kaynaklanan koyu rengin giderilmesinin sağlanması için alkali-ön işlem, H_2O_2 ile desteklenmiştir.

Asit ön-işlem yöntemleri ise konsantre veya seyreltik asitler ile yapılabilmektedir ancak konsantre asitler zehirli, aşındırıcı ve tehlikeli olduğundan, korozyona karşı dayanıklı ekipman gerektirmektedir (Maurya ve ark., 2015). Konsantre asitler çoğunlukla selüloz

ve hemiselülozu gidermekte, böylece lignin bakımından zenginleştirilmiş katı bir faz oluşmaktadır. Bu işlem için sülfirik asit yaygın olarak kullanılmaktadır. Asitin geri kazanımı, konsantre asit ön işlemlerinin ekonomik olarak uygulanabilirliği için önemli bir adımdır ve nötralizasyon maliyetleri, bu ön işlemlerin genel kullanımını engellemektedir. Ekipman korozyon problemleri de ek bir dezavantajdır. Seyreltik sülfürik asit işlemleri (%0,5-1,5 asit; 121-160°C sıcaklık), endüstriyel uygulama için en çok tercih edilenlerdir çünkü hemiselülozdan oldukça yüksek şeker verimlerine ulaşılmaktadır. Konsantre asit hidrolizi ile karşılaştırıldığında, bu ön-işlem, hidroliz tanklarında, borularda çok daha az korozyon problemi ve daha düşük bozunma ortaya çıkarmaktadır (Carvalheiro ve ark., 2008). Asit ile ön-işlem tekniğinde hidroksi metil furfural gibi fermantasyon inhibitörleri yüksek konsantrasyonda üretilmekte ve böylece bu yöntemin etkinliği azalmaktadır. Yöntem, lignin biyokütleden uzaklaştırmadığından, düşük lignin içeriğine sahip biyokütle için uygundur (Badiei ve ark., 2014).

Ozonloma ön-işleminde biyokütle, güçlü bir oksitleyici ajan olan ozonla (O_3) işlemden geçirilmektedir. Biyokütlenin nem içeriği ve türü ozonolizi önemli ölçüde etkilemektedir (Maurya ve ark., 2015). Bu işlemin temel avantajı hidroliz ve fermantasyon basamaklarında toksik madde oluşumunun çok az olması ve sürecin oda sıcaklıklarında gerçekleştirilebilmesidir (Adıgüzel, 2013).

Organosolvent ön-işlem yönteminde lignini ayırmak ve hemiselülozu hidroliz etmek için, etanol, metanol, aseton ve etilen glikol veya bunların su ile karışımı gibi organik çözücüler kullanılmaktadır. İşlemin sıcaklığı, biyokütle ve katalizör türüne bağlı olarak yaklaşık 200°C veya daha düşüktür. Yüksek kaliteli lignin, organosolv ön-işleminde üretilmekte ve kimyasalların üretimi için kullanılabilmektedir (Badiei ve ark., 2014). Bu ön-işlem yönteminin başlıca avantajları, çözücülerin kolayca geri dönüştürülmesi ve hemiselüloz geri kazanım oranlarının yüksek olmasıdır (Naidu ve ark., 2018). Bu tür özütlemenin ana sorunları, çözücülerin yüksek maliyetli ve yanıcı olması, bu nedenle ek güvenlik tedbirlerine uyulması gerekliliğidir (Maurya ve ark., 2015). Maliyeti düşürmek için işlemde kullanılan çözücülerin reaktörden boşaltılması, buharlaştırılması, yoğunlaştırılması ve geri dönüştürülmesi gerekmektedir. Ayrıca solventler organizmaların büyümesini, enzimatik hidrolizi ve fermantasyonu engelleyebileceğinden, sistemden çıkarılması gerekmektedir (Sun ve Cheng, 2002).

İyonik sıvılar, farklı sertlikte çeşitli biyokütleleri çözebilmekte ve bu nedenle lignin ve selülozun seçici çözücüleri olarak kullanılmaktadırlar. Bu yöntemde biyokütle, çözücüde 90-130°C arasında ve ortam basıncında çözünür hale getirilmekte, ardından biyokütlenin çökeltilmesi için su ilave edilmekte ve işlem çökeltinin yıkanmasıyla bitirilmektedir (Badiei ve ark., 2014). Su, metanol ve etanol gibi antisolventler, çözünebilir biyokütlenin rejenerasyonu için kullanılmakta ve sonra fermente edilebilir şekerler üretmek için enzimatik hidrolize tabi tutulmaktadır. İyonik sıvılar klorit, format, asetat veya alkil fosfonat gibi anyonların varlığı nedeniyle yüksek sıcaklıklarda selüloz ile hidrojen bağı oluşturma kabiliyetine sahiptir (Maurya ve ark. 2015). Lignin ve hemiselülozun yapısı, iyonik sıvılar ile muamele edildikten sonra değişmeden kalmaktadır. Bu yöntem değişmeden kalan ligninin seçici özütlenmesine izin vermektedir; çünkü lignin, çözücüler içinde çözünürken, selüloz düşük çözünürlük göstermektedir. Bu oluşum, ligninin ayrılması ve alkali ya da asidik reaktifler ve inhibitör bileşiği oluşumu olmadan, oda sıcaklığında ve basınç altında selüloza erişilebilirliğin artması ile sonuçlanabilmektedir. Bu çözücüler pahalıdır; bununla birlikte, çözücülerin buhar basıncının düşük olması nedeniyle, geri kazanım maliyetleri yüksek değildir (Badiei ve ark., 2014). İyonik sıvılar önemli bozulmalara yol açmadan lignoselüloz bileşenleri arasındaki kovalent olmayan bağları parçalamaktadır. Enerji tasarruflu geri dönüşüm yöntemlerinin geliştirilmesi, hemiselüloz ve ligninin ön-işlem sıvılarından geri kazanılması için etkin stratejilerin uygulanması, iyonik sıvıların büyük ölçekli uygulamaları için gereklidir. İnhibitörlerin oluşumu sınırlı olsa da, ön-işlem uygulanan malzemelerde kalan az miktarda iyonik sıvılar, enzimler ve fermantatif mikroorganizmalar için potansiyel olarak toksiktir (Jönsson ve Martin, 2016).

2.7. Yanıt Yüzey Yöntemi

Yanıt yüzey yöntemi, "Denemelerin Optimum Koşullara Ulaşması" ismi ile 1951 yılında Box ve Wilson tarafından geliştirilmiş ve tanımlanmıştır (Box ve Wilson, 1951). Yöntem ilk olarak kimya endüstrisine uygulanmıştır. Myers ve Montgomery ise yanıt yüzey yöntemini, süreçlerin geliştirilmesi ve optimizasyonu için gerekli istatistiksel ve matematiksel tekniklerin birlikte kullanıldığı bir yöntem olarak tanımlamıştır (Koç ve Ertekin, 2009).

Yanıt yüzey metodolojisi deneysel metotlar vasıtasıyla optimum çalışma koşullarını keşfetmek için kullanılan yöntemler grubunu kapsamaktadır. Genel olarak bu, bir sonraki adıma yön vermek için bir deneyin sonuçlarını kullanarak çeşitli deneyler yapmayı gerektirmektedir (Lenth, 2009). Deneysel çalışmanın ortak amacı genelde, çalışılan bağımsız değişkenler ile sistemin yanıtı arasındaki ilişkinin belirlenebilmesine yöneliktir (Değirmencioğlu ve Yazgı, 2006).

Gıda mühendisliğinde optimizasyon, proseslerde işlem verimi ve ürün kabulünün yüksek olması için kullanılan önemli bir araçtır. Yanıt yüzey yöntemi, optimizasyonu da içeren istatistiksel bir tekniktir. Prosesi etkileyen parametreler bağımsız değişkenler, yanıtlar ise bağımlı değişkenler olarak adlandırılmaktadır (Koç ve Ertekin, 2009).

Optimizasyon, sürecin belirlenen yanıtlar doğrultusunda, bağımsız değişkenlerin birbirleriyle olan etkileşimleri ve bu bağımsız değişkenlerin yanıta olan etkileri de göz önünde bulundurularak bir araya getirilip uygulanması işlemidir. Herhangi bir optimizasyon yöntemi, genellikle hedef fonksiyonu adı verilen önceden tanımlanmış kriterleri (örneğin; ürün kalitesi veya kâr) maksimize veya minimize etmek için, bağımsız değişkenler adı verilen, belirlenen koşulların değiştirilmesini içermektedir (Koç ve Ertekin, 2009). Yanıt yüzey yönteminde işlem basamakları aşağıdaki gibi tanımlanmıştır (Değirmencioğlu ve Yazgı, 2006):

- Bağımsız değişkenlerin seçimi
- Deneme deseninin çıkarılması
- Denemelerin gerçekleştirilmesi
- Model denklemin çıkarılması
- Model denklemin uygunluğunun test edilmesi
- Denemenin grafiksel gösterimi
- Optimum değer için bağımsız değişkenlerin belirlenmesi
- Optimum değerlerle denemelerin yapılması
- Sonuçların doğrulanması

Yanıt yüzey yöntemi sayesinde sistemin yanıtını etkileyen çok sayıda değişken bir arada, eşzamanlı olarak incelenebilmekte ve sürecin işlem parametrelerindeki değişime

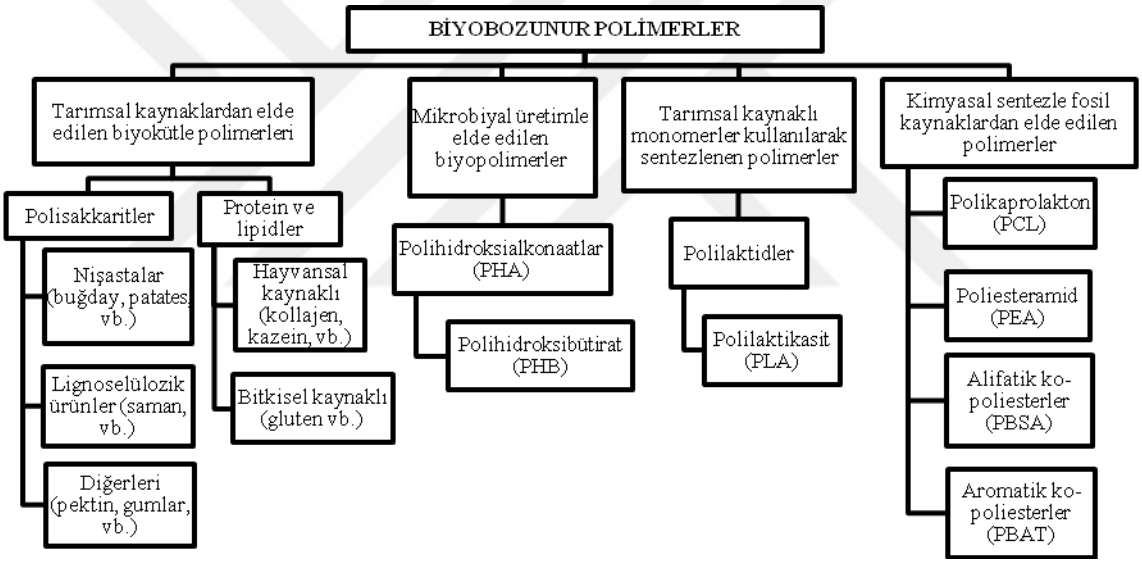
verdiği yanıt en az sayıda deneme yapılarak en iyi şekilde tanımlanabilmektedir. Gıda işlemede yanıt yüzey yönteminin diğer optimizasyon yöntemleri arasında öne çıkmasının en önemli iki nedeni; farklı gıda üretim süreçlerinde başarıyla uygulanabilmesi ve çok fazla yanıt dikkate alınarak optimum noktanın belirlenmesine olanak sağlamasıdır (Koç ve Ertekin, 2009).

2.8. Biyobozunur Polimerler

Toplumlar biyolojik temelli ve sürdürülebilir bir ekonomiye doğru ilerlemekte olup, bu amaç doğrultusunda biyolojik kaynakların uygun ve sürdürülebilir kullanımına büyük önem verilmektedir (Brodin ve ark., 2017). Dahası, sürdürülebilirlik konusunda farklı seviyelerde genel bir farkındalık yaratılmıştır. Hammadde düzeyinde, geri dönüştürülmüş materyallerin kullanılması ya da yenilenebilir kaynakların kullanılması, CO_2 emisyonlarının ve fosil kaynaklara bağımlılığın azaltılması için önemli stratejilerdendir (Peelman ve ark., 2013). Bu bağlamda yenilenebilir kaynaklardan biyolojik olarak parçalanabilir ambalajların geliştirilmesi, sentetik plastiklerden kaynaklanan çevresel problemlerin çözümü için önemli bir unsurdur (Wu ve ark., 2018).

Biyobozunur polimerler, parçalanma sürecinde en az bir basamağın, doğal organizmaların metabolizması vasıtasıyla gerçekleştiği ve sonucunda parçalanma ürünü olarak CO_2, su, inorganik bileşikler ve biyokütlenin elde edildiği polimerlerdir. Bu süreçteki en büyük pay sahibi faktör mikroorganizmaların enzimatik etkisidir (Peelman ve ark., 2013; Rhim ve ark., 2013). Biyolojik olarak parçalanabilir filmler hazırlamak için hammadde olarak kullanılan biyopolimerler yenilenebilir, bol ve düşük maliyetli olmalıdır. Bazı durumlarda atıklardan da elde edilebilmektedirler (Cazon ve ark., 2017). Bununla birlikte, biyopolimerler nispeten zayıf mekanik ve bariyer özelliklerine sahiptir ve bu endüstriyel kullanımlarını sınırlamaktadır. Biyopolimerler ile ilgili performans, işleme ve maliyet olmak üzere üç farklı problem mevcuttur. Bu faktörler birbiriyle ilişkili olmakla birlikte, "performans ve işleme" nedeniyle ortaya çıkan problemler, biyolojik olarak parçalanabilen tüm polimerler için kökenlerine rağmen ortaktır (Rhim ve ark., 2013).

Biyopolimer esaslı ambalaj malzemelerinin doğasında olan eksikliklerin nanokompozit teknolojiyle aşılabileceği ileri sürülmüştür (Rhim ve ark., 2013). Nanokompozit ambalajlar polimer bir matris ve bu matrise gömülü dolgu malzemesinden oluşmaktadır. Bu dolgu maddeleri nanoboyutta bir metal-metal oksit, nanotüpler, nanolifler veya nanokiller olabilmektedir. Plastik veya film içinde disperse edilen nano-parçacıklar oksijen, CO_2 ve nemin gıdaya geçmesini önleyecek önemli bir bariyer oluşturmakta ve bu sayede koku, oksijen ve su buharı geçirgenliği düşük, uzun süre tazeliğin korunduğu, hafif gıda ambalajlarının geliştirilmesini sağlamaktadır (Çelik ve Tümer, 2016). Biyobozunur polimerler, sentez yöntemi ve kaynaklarına bağlı olarak dört kategoride sınıflandırılabilmektedir (Şekil 2.5) (Dursun ve ark., 2010; Vieira, ve ark., 2011).



Şekil 2.5. Sentez yöntemi ve kaynaklarına bağlı olarak biyobozunur polimerler (Dursun ve ark., 2010; Vieira ve ark., 2011)

Birinci nesil kompostlanabilir biyoplastikler, polilaktik asit (PLA), nişasta (termoplastik nişasta) ve selüloza dayanan bileşikler (örneğin selüloz asetat ve selüloz ksantat/selofan), biyolojik esaslı plastiklerin başlıca kategorilerini temsil etmektedir (Brodin, ve ark., 2017).

Polilaktik asit (PLA)

Polilaktik asit (PLA), yenilenebilir kaynaklardan üretilen, biyolojik olarak parçalanabilir termoplastik poliester ailesinden olan bir polimerdir ve düşük yoğunluklu polietilen, yüksek yoğunluklu polietilen, polistiren ve polietilenetereftalat yerine ticari kullanım için en umut verici materyal olarak görülmektedir. PLA, mısır ya da diğer karbonhidrat kaynaklarının dekstroza ve ardından da fermantasyonla laktik asite dönüştürmesiyle üretilmektedir. Laktik asit monomerlerinin doğrudan çoğaltılması veya laktitin halka-polimerizasyonu yoluyla PLA çökelekleri elde edilmektedir (Peelman ve ark., 2013).

Ayrıştırma ve geri kazanım masrafları, hammadde konsantrasyonunun artmasıyla azaltılabilir ancak bu durum fermantasyon ve enzimatik hidroliz maliyetlerinin de artmasını gerektirmektedir. PLA termoplastiktir ve enjeksiyon kalıplama, üfleme kalıplama, köpürme, film ekstrüzyon ve elyaf ekstrüzyon gibi ısıyla şekillendirme için modifiye sanayi ekipmanı kullanılarak son ürünlere dönüştürülebilmektedir. PLA'nın işlem sıcaklıkları, geleneksel termoplastiklerle karşılaştırıldığında düşüktür (Brodin ve ark., 2017).

Polihidroksialkanoatlar (PHA)

Polihidroksialkanoat (PHA) ailesi, farklı mikroorganizmalar tarafından üretilen, biyolojik olarak parçalanabilir geniş poliesterler sınıfının termoplastik polimerleridir. Polimer, fermantasyon yoluyla farklı biyoteknolojik tekniklerle mikroorganizmalardan üretilmekte ve daha sonra kloroform, metilen klorür veya propilen klorür gibi çözücüler kullanılarak elde edilmektedir (Peelman ve ark., 2013; Brodin ve ark., 2017). Karbon kaynağına bağlı olarak, mikroorganizma seçimi, süreç koşulları ve katkı maddeleri, çeşitli bileşimler ve farklı özelliklerde (kristallik, zincir uzunluğu, kırılganlık ve elastikiyet gibi) olan polimerler elde edilir. Ekipman, PHA üretimindeki ana maliyettir ancak düşük maliyetli kimyasallar veya enzimlerin seçimi etkin bir iyileştirmedir (Brodin ve ark., 2017).

PHA’lar, mikrobiyal kaynaklı olmaları, yüksek işlevselliği (ayarlanabilir mekanik ve fiziksel özellikleri) ve düşük çevresel etkileri (biyolojik olarak bozunabilir olması ve toksik olmaması) gibi özellikleri sayesinde sürdürülebilir polimer üretimi için umut verici adaylardır (Dietrich ve ark., 2017). Bu biyobazlı polimerler, sadece biyolojik olarak parçalanabilirlikleri nedeniyle değil, aynı zamanda petrol türevli plastiklere benzer termoplastik özelliklerinden dolayı da dikkat çekmektedir (Dahiya ve ark., 2018). Özellikleri kırılgan termoplastiklerden yapışkan elastomerlere kadar değişmekte ve bu özelliklerin kontrolü substrat, bakteri ve fermantasyon koşullarının seçimi ile sağlanabilmektedir. Esneklik özellikleri ile PHA'lar, küresel polimer pazarının üç ana polimeri olan polipropilen, polietilen ve polistireni potansiyel olarak ikame edebilirler (Dietrich ve ark., 2017).

PHA’lar, geleneksel plastiklere benzer özelliklere sahip oldukları için biyolojik olarak parçalanabilen önemli bir plastik türüdür. Biyolojik olarak tamamen parçalanabilir, eritilebilir ve şekillenebilirler. Bu sayede tüketici ürünlerinde kullanım için ideal hale getirilmektedirler (Alshehrei, 2017). PHA'ların potansiyel biyoplastik uygulamaları arasında ambalaj, tekstil ve tıbbi implantlar bulunmaktadır (Brodin ve ark., 2017).

Polietilen

Polietilen (PE), etilenin polimerizasyonu ile üretilen alifatik bir poliolefendir ve küresel plastik pazarının %30'undan fazlasını temsil etmektedir. Biyokütle temelli etanolden üretilen biyoetilen, petrokimya hammaddesinden elde edilen etilenle kimyasal açıdan aynı avantajlara sahiptir. Bununla birlikte, şeker bazlı etanolden etilenin genel üretim süreci optimize edilmelidir. Biyoetanol için geliştirilmiş en iyi üretim yolları, sakkarozun fermantasyonu ve nişasta biyokütlesinin fermentasyonunu takiben hidrolizdir. Bu işlem için orman esaslı lignoselülozik biyokütle de kullanılabilir ancak biyokütlenin etanol öncüllerine dönüştürülmesi daha zor ve masraflıdır (Brodin ve ark., 2017).

Selüloz

Doğada en yaygın bulunan polimerdir. Selüloz iyi mukavemete, tokluğa, şeffaflığa ve yüksek yüzey parlaklığına sahiptir. Selüloz ksantat (Selofan), alkali ile işlem görmüş selüloza karbon disülfür ilave edilmesiyle oluşur (Peelman ve ark., 2013; Brodin ve ark., 2017). Selüloz ksantattan üretilen filmler gıda paketlemesinde sıkça kullanılan şeffaf filmlerdir. Selüloz asetat, optik olarak berrak ve basılı haldeki filmler, sıvı kristal ekranlar (LCD) için polarize filmler olarak, fotografik filmlerde ve güneş gözlüklerinde film tabanı olarak kullanılmaktadır. Birçok mikroorganizma selülozu parçalayabilen enzimlere sahip olduğu için selüloz biyolojik olarak parçalanabilir olarak kabul edilmektedir (Brodin ve ark., 2017).

Nişasta

Nişasta, yaygın olarak bulunan ve kolaylıkla biyolojik olarak parçalanabilen doğal bir kaynaktır. Plastik benzeri nişasta temelli film üretmek için yüksek su içeriği ve plastikleştirici maddeler (gliserol, sorbitol vb.) gereklidir. Bu plastikleştirilen malzemeler (termal ve mekanik enerji uygulanan) termoplastik nişasta (TPS) olarak adlandırılır ve polistiren için alternatif oluştururlar. Nişasta bazlı termoplastik malzemeler, köpük, film şişirme, enjeksiyonlu kalıplama, şişirme ve ekstrüzyon uygulamaları için endüstriyel seviyede başarıyla uygulanmıştır (Peelman ve ark., 2013).

Lignin temelli biyoplastikler

Lignin, çapraz bağlı fenolik polimerdir ve yapıştırıcı görevi görerek hücre duvarının bileşenlerini birbirine bağlar. Düşük maliyetli bir katkı maddesi olarak lignin için potansiyel bir gelişme, poliüretan (PUR) formülasyonlarında petrol türevi bileşiklerin yerini alması ve böylece PUR'un termal ve mekanik özelliklerini iyileştirmek için kullanılmasıdır. PUR, mobilya/yatak takımları, inşaat, otomotiv ve elektronik ürünler olmak üzere ağır plastik, kaplama, köpük ve bağlayıcılar gibi çok çeşitli uygulamalarda

kullanılmaktadır. İyi özelliklere sahip PUR'leri elde etmek için katı lignin poliolleri esnek gövde yapısındaki poliollerle birleştirmek gerekmektedir (Brodin ve ark., 2017).

2.8.1. Biyobozunurluk

Sentetik plastiklerin imhası, günümüzün en büyük sorunlarından biridir. Endüstriyel polimerler sahip oldukları yüksek potansiyel ve üstün özelliklerinin yanında, büyük bir miktarının doğada parçalanmadan kalması sonucu kirlilik oluşturmakta ve maliyetli parçalanma işlemleri sonucunda yok edilebilmektedir (Yoruç ve Uğraşkan, 2017). Plastikler, özellikle ambalaj uygulamalarında günlük hayatta en çok kullanılan polimerler olmasına rağmen, CO_2 emisyonları ve biyolojik olarak bozunmamaları nedeniyle çevrede uzun süreli birikimlere neden olmaktadır. Bu dezavantajları, biyobozunur olmayan sentetik plastiklerin kullanılmasının önemli sakıncalarıdır. Günümüzde, dünya genelinde her yıl yaklaşık 34 milyon ton plastik atık ortaya çıkmakta ve bunların %93'ü kara ve denizlerde birikmektedir (Emadian ve ark., 2017).

Bir dizi mikroorganizma uygun koşullar altında farklı plastik türlerini bozma yeteneğine sahiptir ancak bu plastiklerin sertliği ve suda çözünür olmaması nedeniyle biyolojik ayrışma işlemi yavaştır (Alshehrei, 2017). Bu yüzden son araştırmalar, gıda ürünleri için yenilebilir, biyolojik olarak parçalanabilir, çevre dostu ambalajların geliştirilmesine odaklanmıştır (Atares ve Chiralt, 2016).

Biyobozunma, doğaya bırakılan bir maddenin zamanla çeşitli mikroorganizmalar tarafından yapıtaşlarına ayrılması ve tüketilmesidir. Plastikler polimer, birbirlerine sıkı bağlarla bağlanmış binlerce monomerin bir araya gelmesiyle oluşan kimyasal yapılardır. Biyobozunma için ön koşul, mikroorganizmaların monomer yapılar arasındaki kuvvetli bağları parçalayabilecek enzimlere sahip olmasıdır. Aynı zamanda mikroorganizmanın bu yapıyı parçalamaktan dolayı bir kazanç sağlaması gerekmektedir (Bahçegül, 2011).

Biyobozunma, canlı organizmalar tarafından salgılanan enzimlerin varlığında, karbon içeren kimyasal bileşikleri ayrıştıran bir işlemdir (Çelik ve Tümer, 2016). Ortamın pH değeri, nemi, oksijen miktarı ve sıcaklığı gibi çevresel koşullar biyobozunma derecesinde önemli bir rol oynamaktadır (Emadian ve ark., 2017). Polimerlerin biyolojik olarak parçalanması, hidroliz ve oksidasyon yoluyla ilerleyebilen karmaşık bir süreçtir (Rhim ve ark., 2013). Bakteriler, küfler ve aktinomisetler gibi mikroorganizmalar hem doğal hem de sentetik plastiğin bozunmasına katılmaktadırlar. Plastikler genellikle aerobik olarak doğada, anaerobik olarak depolama alanlarında parçalanırlar. Karbondioksit ve su, aerobik biyolojik bozunum sırasında üretilirken, anaerobik biyolojik bozunma, karbon dioksit, su ve metan üretmektedir (Alshehrei, 2017).

Aerobik biyobozunumda mikroorganizmalar oksijen kullanarak organik maddeleri daha küçük organik bileşikler haline getirmektedirler. CO_2 ve su bu sürece ait yan ürünlerdir. Anaerobik biyobozunma ise, oksijen olmadığında organik kirleticilerin mikroorganizmalar tarafından parçalanmasıdır. Bazı anaerobik bakteriler organik kimyasalları daha küçük bileşikler haline getirmek için elektron alıcısı olarak nitrat, sülfat, demir, manganez ve karbon dioksit kullanmaktadırlar. Mikroorganizmalar, polimerleri doğrudan kullanamazlar çünkü polimer molekülü uzun ve suda çözünür değildir. Bu tür malzemeleri bir karbon ve enerji kaynağı olarak kullanmak için mikroorganizmalar, polimerleri hücreler dışında depolimerleştiren ekstraselüler (hücre dışı) enzimler salgılayan bir strateji geliştirmişlerdir (Alshehrei, 2017).

Lignoselülozik biyokütlenin bozunmasından sorumlu birçok mikroorganizma izole edilmiş ve lignoselülozik organizmalar olarak tanımlanmıştır. Mikroorganizmaların çoğu selüloz ve hemiselülozu kullanabilirken, çok daha küçük bir grup lignini parçalama yeteneğine sahiptir. Biyokütlenin parçalanması, hücre dışı olarak gerçekleşmektedir. Bu işlemde iki tip hücredışı enzimatik sistem görev almaktadır: biri polisakkarit bozunmasından sorumlu olan hidrolazları üreten hidrolitik sistem, diğeri de lignini parçalayan oksidatif ve hücre dışı ligninolitik sistemdir. Selüloz ve hemiselüloz biyodegradasyonu için benzer enzimler söz konusu olsa da, selüloza kıyasla daha fazla heterojenliği nedeniyle, hemiselülozun tamamen bozunması için daha fazla enzim

gereklidir. Tam bir bozulma, çeşitli hidrolitik enzimlerin sinerjik etkisini gerektirmektedir (Sánchez, 2009).

2.8.2. Gıda Ambalajı ve Biyoplastikler

Geleneksel olarak ambalaj malzemesi olarak kullanılan sentetik plastikler ucuz ve dayanıklı olmaları, pek çok farklı uygulama alanında kullanılabilmeleri ve birçok değişik şekle sokulabilmeleri gibi özellikleri nedeniyle yaşantımızın her alanında yer almaktadır (Bahçegül ve ark., 2014). Plastik ambalaj, gıda ambalajlamada en büyük paya sahip olduğu için plastik atık yönetimiyle ilgili küresel problemlerin de önemli bir parçasıdır. Gelişmekte olan ülkelerdeki kentleşme ve beslenme değişikliği, işlenmiş gıdalara olan bağımlılığın artmasına yol açtığından, bu problemin boyutu muhtemelen artacaktır. Atık yönetimi açısından bakıldığında ise, yüksek bariyer özelliğine sahip, çok tabakalı, biyolojik olarak bozunabilir gıda ambalajlamasının, geri dönüşümsüz ve bozunmaz olan mevcut çok katmanlı paketleme için yararlı bir alternatif olabileceği düşünülmektedir (Dilkes-Hoffman ve ark., 2018).

Polilaktik asit, polietilen gibi bileşenler içerebilen, bitki materyalinden veya doğal bileşenlere biyolojik olarak ayrışma kabiliyetine sahip olan maddelerden türetilen plastikler, biyoplastikler olarak adlandırılmaktadır. Biyoplastikler hem biyolojik olarak bozunabilmekte (materyali bakteri, küf ya da algler sayesinde parçalayan doğal bir mekanizma) hem de kompostlanabilmektedirler (materyali karbondioksit, su ve inorganik bileşikler haline getirebilen mekanizma) (Harding ve ark., 2017). Sentetik plastiklerin kaybolması ve doğaya karışması için ise yüzlerce yıl geçmesi gerekmektedir. Biyoplastiklerin doğadan kaybolmaları ise önemli ölçüde daha az zaman almakta ve petrol temelli sentetik plastikler gibi çevreye zarar vermemektedirler (Pathak ve ark., 2014).

Biyoplastikleri geleneksel plastiklerden üstün kılan özellikleri; kolay bir şekilde bozunmaları, fosil yakıtlara olan bağımlılığı azaltmaları, toksik etki bırakmamaları, geri dönüşümlerinin daha kolay olması, üretimlerinde daha az enerjiye ihtiyaç duyulması, yenilenebilir ve ekolojik olmaları şeklinde özetlenebilmektedir (Özdemir ve Erkmen., 2013). Petrol temelli plastiklerin uzun süren dayanıklılıkları doğal çevreye büyük zarar

vermektedir. Bunun yanısıra plastiklerin imalatı sırasında da doğaya ve insan sağlığına zararlı birçok madde ortaya çıkmaktadır. Biyoplastikler ise biyolojik kütlelerden, ağaçlar, sebzeler, hatta tamamen biyolojik olarak parçalanabilen atıklardan, dolayısıyla tamamen yenilenebilir kaynaklardan üretilmektedirler (Pathak ve ark., 2014). Biyoplastikler, tarımsal artıkların yönetimi, kaynakların korunmasının sağlanması ve çevrenin kalitesinin korunması için hayati bir strateji olarak düşünülmektedir. Bu çevre dostu polimerler, güvenilirlikleri, düşük üretim maliyetleri ve biyolojik bozunabilirlikleri nedeniyle petrol bazlı sentetik polimerlerin kullanımını hızla azaltmakta ve yerine geçmektedir (Mostafa ve ark., 2015).

2.8.3. Hemiselüloz Bazlı Biyobozunur Plastik Üretimi

Hemiselüloz doğada selülozdan sonra en çok bulunan ikinci polimer olmasına rağmen kullanım alanı oldukça kısıtlıdır. Hemiselüloz biyobozunur bir polimer olduğundan çevre dostu plastiklerin üretimi için uygun bir adaydır. Hemiselüloz temelli filmler düşük oksijen geçirgenlikleri nedeniyle belirli gıda ambalaj uygulamalarında ihtiyaç duyulan önemli oksijen bariyerleridir. Tarımsal atıklardan hemiselüloz temelli biyofilm üretmek için en önemli aşama ise, lignoselülozik biyokütleden hemiselülozun ayrıştırılmasıdır. Bunun için bazı ön-işlem teknikleri kullanılmaktadır (Bahçegül ve ark., 2014).

Hemiselüloz esaslı folyolar ve kaplamalar, gıda ambalajında, tıp endüstrisinde ve ilgili alanlarda çok yönlü uygulamalarından dolayı önemli derecede dikkat çekmektedir. Ne yazık ki hemiselülozlar doğada hidrofiliktir. Dolayısıyla hemiselüloz temelli biyofilmler genelde hidroskopiktir ve bu durum yüksek rutubetli ortamlarda pratik uygulamalarını sınırlamaktadır (Zhang ve ark., 2018). Hemiselülozlardan üretilen filmlerin bazı avantaj ve dezavantajları Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Hemiselülozlardan biyofilm üretimiyle ilgili birçok bilimsel çalışma bulunmaktadır. Örneğin 2017'de Mendes ve ark. tarafından yapılan hemiselüloz filmlerin ve onların karışımlarının hazırlanması ve değerlendirilmesi ile ilgili bir çalışmada, hem hemiselülozlardan hem de bunların karışımlarıyla oluşturulan filmlerin gıda

ambalajlama uygulamaları ile ilgili tatmin edici özelliklere sahip olduğu ileri sürülmüştür. Bu malzemelerin, kullanışlı, yenilebilir, sürdürülebilir, biyolojik olarak parçalanabilir, toksik olmayan ve çevreye duyarlı oldukları belirtilmiştir. Ayrıca bu çalışmada herhangi bir kimyasal reaksiyona ihtiyaç duyulmadan ucuz ve güvenilir karışımlar oluşturulmuş olup, bu karışımlardan elde edilen filmlerin tek başına hemiselülozlardan üretilenlere göre daha geniş bir özellik yelpazesine sahip olduğu belirtilmiştir (Mendes ve ark., 2017).

Çizelge 2.2. Hemiselülozdan üretilen filmlerin bazı avantaj ve dezavantajları (Dursun ve ark., 2010)

Avantajlar	**Dezavantajlar**
• Biyobozunur olması • Çok düşük oksijen geçirgenliğine sahip olması • Yenilenebilir kaynaklardan üretilmesi • Kullanılan kaynakların ekonomik değerinin çok az olması veya hiç olmaması • Gıdaların görünüş, koku ve aroma gibi karakteristik özelliklerini geliştirmesi • Ambalaj hacmini, ağırlığını ve atığını azaltması • Uzun raf ömrü sağlaması	• Dayanıksız olması (suya ve ağırlığa) • Renginin tam şeffaf olmaması (kaynağına göre krem renginden siyaha değişir) • Üretim sürecinin zahmetli ve maliyetli olması

Lucena ve ark., (2017) tarafından yapılan çalışmada ise mısır koçanından elde edilen ksilan ve ksilan-jelatin karışımı filmler gıda paketlemeleri için geliştirilmiştir. Oluşturulan filmler kalınlık, suda çözünürlük gibi fiziksel özellikler bakımından değerlendirilmiştir. Sonuçlarda ksilan miktarı arttıkça film kalınlıklarının arttığı ve suda çözünürlüğün düştüğü gözlemlenmiştir. Çalışmada ksilan ve suda çözünürlük arasındaki ilişki olumlu bir gelişme olarak kabul edilmiş olup ksilan miktarını ayarlayarak, her uygulama için arzulanan çözünürlükte filmler üretmenin mümkün olabileceği belirtilmiştir. Ayrıca filmlerin biyobozunurluğu da değerlendirilmiş olup 15 gün sonra

tam bozunmanın gerçekleştiği görülmüştür. Sonuç olarak ksilandan üretilen filmlerin paketleme endüstrisinde çevreyi kirletmeyen yeni bir hammadde olarak kabul edilebilir olduğu saptanmıştır.

Pereira ve ark. (2017) tarafından yapılan bir çalışmada buğday samanı, hemiselüloz ve selüloz nanokristalleri için kaynak olarak kullanılmıştır. Filmler farklı miktarlarda selüloz nanokristalleri ve sitrik asit eklenmesi ile oluşturulmuştur. Çalışmada elde edilen hemiselüloz verimi ağırlıkça %16,7 bulunmuştur. Bu verim, hidrojen peroksit oranının daha yüksek kullanılmasından dolayı ligninin daha fazla uzaklaştırılmasına bağlı olarak önceki çalışmada rapor edilenin altında bulunmuştur. Filmlere sitrik asit eklenmesinin su buharı geçirgenliğini azalttığı bildirilmiştir. SEM görüntüleri, sitrik asit varlığında kontrol filminin pürüzsüz yüzeyine kıyasla pürüzlü yüzeylerin oluşumunun arttığını göstermiştir. Sonuçta sitrik asitin çapraz bağlayıcı rolü, artmış su direnci ile kanıtlanmış ancak sitrik asit ilavesinin de çekme mukavemetinde azalmaya neden olduğu bildirilmiştir.

2012 yılında Hanım ve Siti-Norsafurah tarafından yapılan bir diğer çalışmada da şeker kamışı küspesinden üretilen hemiselüloz filmlerin kalınlığı, suda çözünürlüğü, su buharı aktarım hızı, yüzey yapısı ve rengi gibi fiziksel özellikleri araştırılmış olup biyolojik olarak parçalanabilir filmlerin üretimi için iyi bir potansiyele sahip olduğu belirtilmiştir (Hanım ve Siti-Norsafurah, 2012).

2.8.4 Biyoplastiklerin Endüstriyel Uygulamaları

Tarımsal atıklardan (saman atığı) biyopolimer üretimi günümüzde İsveç'te faaliyet gösteren Xylophane AB isimli firma tarafından 2004 yılından bu yana gerçekleştirilmektedir. Firma, tarımsal atıklardan özütleme yoluyla ksilan elde etmektedir. Ksilan temelli biyopolimer (Skalax) üçlü kompozit malzemede en iç kısımda kullanılmaktadır. Bunun temel nedeni, ürünün yüksek oksijen bariyeri özelliğidir.

Ülkemizde Coca-Cola Firması sürdürülebilir ambalaj yaklaşımıyla bitki temelli hammaddeden yapılmış, tamamen geri dönüştürülebilir ilk içecek şişesi olma özelliğini taşıyan BitkiŞişe'yi Türkiye'de kullanmaya başlamıştır. BitkiŞişe™ şeker kamışı bitkisinin yenilikçi bir teknoloji ile işlenmesi sonucunda elde edilen hammaddenin PET şişelerde %30'a varan oranda kullanılması ile üretilmekte ve şirket bu ürünün tamamen geri dönüştürülebilme özelliğine sahip olduğunu belirtmektedir. Şirket; bitki şişenin görünümü, işlevi ve verdiği his ile ürettiği diğer şişeler ile aynı özellikte olduğunu ve 2009 yılı itibarıyla birçok pazara sunduğu 35 milyarı aşkın BitkiŞişe ile 315 bin tona yakın CO_2 emisyonun bertaraf edilmesini sağladığını öne sürmektedir. Bu rakam 67.000 aracın bir yılda atmosfere yaydığı karbondioksit gazına eşdeğerdir (Anonim, 2018).

Ağustos 2002'de Odebrecht Grubu ve Mariani Grubu'ndan altı şirketin birleşmesiyle kurulan Braskem firması şu anda Amerika'da termoplastik reçinelerin en büyük üreticisi ve ABD'deki en büyük polipropilen üreticisidir. Birlikte, %100 yenilenebilir kaynaklardan (şeker kamışı etanolü) üretilen yeşil polietilen de dahil ederek endüstrideki en kapsamlı portföylerden birini oluşturmaktadırlar. Bu firma şeker kamışını kullanarak elde ettiği etanolden yüksek yoğunluklu polietilen ve düşük yoğunluklu polietilen üretmektedir. İlk olarak ticari ölçekte 2010 Eylül'de üretilen Yeşil Polietilen ürünü Braskem firmasının biyopolimer alanında dünya lideri olmasını sağlamıştır. Pazar bu ürüne özellikle yenilenebilir kaynaklardan (şeker kamışı etanolü) üretilmiş olduğundan (fosil kaynakları yerine) ve aynı zamanda geleneksel PE ile aynı performans özelliklerini koruduğundan değer vermektedir. Bu da ürünün çok çeşitli uygulamalarda kullanılabilmesine olanak sağlamaktadır (Anonim, 2013).

Poli laktik asit (PLA), mısır, şeker kamışı ve buğday gibi nişasta zengini bitkisel kaynaklardan üretilen, laktik asitin polimerleşmesiyle oluşan biyobozunur bir polimerdir (Üner ve Koçak, 2012). PLA, yenilenebilirlik, biyouyumluluk, üretimde düşük enerji kullanımı ve kolay işlenebilirlik olarak ifade edilemkte olan dört temel avantaja sahiptir (Rasal ve ark., 2010). En geniş uygulama alanı, tıp alanındaki cerrahi dikişlerdir. PLA'nın, cerrahide yara iyileşmesi süresince yarayı bir arada tutmak ve gereken desteği sağlamak için kullanılan cerrahi amaçlı dikişteki kullanımı Federal Drug Administration (FDA) tarafından onaylanmıştır. Medikal uygulamalarda kullanılan biyopolimerler bulundukları dokuya uyumlu olmak zorundadırlar. PLA'nın

medikal uygulamaları insan vücuduyla olan uyumluluğuna ve biyobozunur olmasına dayanmaktadır. Bunun yanında PLA kendine otomotiv alanında da ticari olarak uygulanabilme imkânı bulmuştur (Üner ve Koçak, 2012).

Nişasta doğada yaygın bulunan bir karbonhidrat türüdür ve bitkilerin yapraklarından, çiçeklerinden, meyvelerinden, tohumlarından ve köklerinden elde edilebilmektedir. Kağıt endüstrisinde tutkal ve kaplama malzemesi, plastik ambalajlarda biyobozunurluk için takviye, köpük ve film formunda günlük gıda ürünlerinin ambalajlanmasında, inşaat sektöründe çevre dostu yalıtım köpüğü olarak kullanılmaktadır (Yoruç ve Uğraşkan, 2017).

3. MATERYAL VE METOT

Bu tez çalışması toplamda üç aşamada gerçekleştirilmiştir. 1. aşamada, şeker pancarı küspesinden hemiselüloz özütlenmesi için alkali ön-işlem yöntemi koşulları Box-Behnken deney tasarımı ve yanıt yüzey yöntemi kullanılarak optimize edilmiştir. 2. aşamada, özütlenen hemiselüloz fraksiyonundan plastikleştiriciler de kullanılarak biyobozunur filmler üretilmiştir. 3. aşamada ise biyofilmlerin karakterizasyonu çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

3.1. Materyal

Çalışmada kullanılan şeker pancarı küspesi Konya bölgesinden elde edilmiştir. Şeker pancarı küspesi öncelikle oda sıcaklığında kurutulmuş ve daha sonra partikül boyutu 2 mm olacak şekilde öğütülmüştür. Özütleme için potasyum hidroksit (KOH) (Merck, Almanya) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) (VWR chemicals, %30'luk, Belçika); çökeltme işlemi için asetik asit (VWR chemicals, Belçika) ve etanol (Tekkim Kimya, %96'lık, Türkiye) kullanılmıştır. Plastikleştirici madde olarak sorbitol, ksilitol (Sigma, Almanya), gliserol (Sigma-Aldrich, Almanya) ve sitrik asit (Merck, Almanya) kullanılmıştır. Hammadde analizleri için NaOH (Merck, Almanya), H_2SO_4 (Merck, Almanya) ve hekzan (VWR chemicals, Belçika) kullanılmıştır.

3.1.1. Hammadde analizleri

Öğütülmüş şeker pancarı küspesi nem, ham selüloz, yağ, protein ve kül içeriği bakımından incelenmiştir. Nem tayini 0,5 g numune ile 105°C'de 3 tekrarlı olarak nem tayin cihazında (Ohaus MB 45, İsviçre) gerçekleştirilmiştir.

Ham selüloz tayini için ANKOM^{2000} Fiber Analyzer (ANKOM Teknoloji) cihazı kullanılmış ve deneyler 3 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir. Örneğin koyulacağı boş filtre torba tartılmış (m_0), torbalar, içine 1 g numune koyularak ağzı ısıtıcıda

yapıştırılarak kapatılmıştır. Numune ağırlığı kaydedilmiştir (m_1). Her tepsiye ikisi içinde numune bulunan, biri boş olmak üzere üçer adet torba yerleştirilmiştir. Bu şekilde hazırlanmış numuneler hazneye yerleştirilmiş ve "crude fiber" metodu seçilerek analize başlanmıştır. Önce bazla (NaOH) 40 dk yıkama yapılmış, 10 dakika durulama işleminden sonra asitle (H_2SO_4) 40 dk daha durulama yapılmıştır. Sonra asetonda 3-5 dakika bekletilmiş ve 102±2°C'lik fırında kurutulmuştur. Örnekler sabit tartıma gelince son ağırlık (m_2) tespit edilmiştir. Ham lif miktarı (%) Eşitlik 3.1 ile hesaplanmıştır:

$$Ham\ lif\ miktarı\ (\%) = \frac{m_2 - (m_0\ x\ c_1)}{m_1}\ x\ 100 \qquad \text{Eşitlik 3.1}$$

Eşitlikte;

c_1 : Külle doğrulanan boş torba faktörüdür (işlemden geçen boş torbanın yanmasıyla kalan kütle/boş torbanın ilk kütlesi)

Şeker pancarı küspesinin yağ analizi 3 tekrarlı olarak soksalet yöntemiyle Soxtherm cihazında (Gerhardt, Almanya) gerçekleştirilmiştir. Numuneler 15-20 g aralığında tartılmış ve ilk kütleleri (m_0) belirlenmiştir. Darası alınmış krozelerin (m_1) içine örnekler yerleştirilmiş ve üzerine 150 ml hekzan ilave edilmiştir. Numuneler Soxtherm cihazında ekstrakte edilmiştir. İşlem tamamlandıktan sonra krozeler 103±2°C'de etüvde kurutulmuş ve son kütleleri (m_2) belirlenmiştir. Yağ miktarı (%) Eşitlik 3.2 ile hesaplanmıştır.

$$Yağ\ miktarı\ (\%) = \frac{m_2 - m_1}{m_0}\ x\ 100 \qquad \text{Eşitlik 3.2}$$

Protein tayini 4 tekrarlı olarak Dumas Azot Tayini (Model NDA 701) cihazı (Velp Scientifica, İtalya) kullanılarak belirlenmiştir. Cihazın çalışma prensibi, yakma sonrası gaz fazına geçen azotun ölçülmesine dayanmaktadır. Protein miktarı, bulunan azot miktarı ile protein çevirme faktörünün (6,25) çarpılması ile elde edilmektedir. Toz haline getirilmiş numunelerden 0,1 g tartılmış, kütle cihaza kaydedilmiş ve kapsül

görünümünde kapatılarak cihaza verilmiştir. Analiz bitiminde, sonuçlar azot oranı (%) olarak alınmıştır.

Numunelerin kül miktarı toplam kül tayini metoduyla belirlenmiştir. Temizlenmiş ve sabit tartıma getirilmiş krozelerin darası alınmış (m_0) ve içine 3-3,5 g numune (m_1) eklenmiştir. Krozeler kül fırınına yerleştirilerek gri-beyaz kül olana kadar bekletilmiştir. Daha sonra fırından çıkartılıp desikatör içinde soğutulmuş ve tartılmıştır (m_2). Kül miktarı (%) Eşitlik 3.3 ile hesaplanmıştır.

$$Kül\ miktarı\ (\%) = \frac{m_2_m_0}{m_1}\ x\ 100 \qquad \text{Eşitlik 3.3}$$

3.2. Şeker Pancarı Küspesinden Hemiselüloz Özütlenmesi Koşullarının Optimizasyonu

Bu aşamada Zilliox ve Debeire (1997) tarafından raporlanmış olan hemiselüloz özütleme metodu genişletilerek şeker pancarı küspesi için optimize edilmiştir. Bu amaçla, 4 parametreli Box-Behnken deney tasarımı kullanılmıştır. Seçilen 4 parametre; alkali konsantrasyonu (X_1), hidrojen peroksit konsantrasyonu (X_2), sıcaklık (X_3) ve mikrodalga uygulaması (X_4) olup, daha önceki çalışmalar sonucunda önemli oldukları belirlenmiş olan parametrelerdir. Box-Behnken deney tasarımı için kullanılan bağımsız değişkenlere, -1,0,+1 seviyeleri için karşılık gelen değerler Çizelge 3.1'de sunulmuştur. Toplamda 27 set deney her biri 2'şer paralel olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Çalışılan 27 setten 3 tanesi merkez noktasıdır.

Çizelge 3.1. Box-Behnken deney tasarımı için bağımsız değişkenler ve seviyeleri

Bağımsız Değişken Kodu	Bağımsız Değişken Adı	Seviye		
		-1	0	1
X_1	Alkali (KOH) konsantrasyonu (%, a/h)	10	20	30
X_2	Hidrojen peroksit konsantrasyonu (%, h/h)	0	3	6
X_3	Sıcaklık (°C)	25	40	55
X_4	Mikrodalga uygulaması (W)	0	300	600

Tüm setler için 10'ar g kuru küspe kullanılmıştır. Küspeler ilk aşamada 250 ml saf su içine aktarılmış ve manyetik karıştırıcıda 400 rpm hızda 15 dakika karıştırılmıştır. Mikrodalga uygulaması kullanılan setler için bu aşamadan sonra küspeler mikrodalga fırınında (Samsung, Malezya) 2 dakika süreyle mikrodalgaya (0, 300, 600 W) maruz bırakılmıştır. Daha sonra küspe filtrasyonla ayrılıp, 120 ml'lik KOH (%10, 20, 30) ve hidrojen peroksit (%0, 3, 6) içeren özütleme çözeltisine aktarılarak 24 saat boyunca su banyosunda belirli sıcaklıkta (25, 40, 55°C) inkübe edilmiştir.

24 saat özütleme işleminden sonra süspansiyon filtre bezi ile süzülmüştür. Filtrasyondan sonra elde edilen filtrat, içinde çözünmüş olan hemiselülozları çökeltmek için astik asit-etanol çözeltisi (1:10, h/h) kullanılmıştır. Asetik asit-etanol çözeltisi hacimce filtratın 2,5 katı kadar ilave edilmiştir. Daha sonra çökelmiş hemiselülozların bulunduğu sıvı 7000 rpm'de 12 dakika süreyle santrifüjlenmiştir. Oluşan çökelek kısım hemiselülozca zengin fraksiyondur ve petri kaplarına alınarak oda sıcaklığında kurutulmuştur. Hemiselülozlar sabit tartıma geldikten sonra Eşitlik 3.4 kullanılarak özütleme verimi hesaplanmıştır.

$$Hemiselüloz\ özütleme\ verimi\ (\%) = \frac{m_1}{m_0}\ x\ 100 \qquad \text{Eşitlik 3.4}$$

Eşitlikte; m_0: başlangıç hammadde miktarı (g); m_1: özütlenen hemiselüloz miktarı (g) olarak belirtilmiştir.

3.2.1. İstatistiksel Analiz ve Optimizasyon

Test edilen özütleme koşullarında (*bağımsız değişkenler*) elde edilen hemiselüloz verim değerleri (%) (*yanıtlar*) Minitab 17 programı (ABD) ile istatiksel olarak analiz edilmiştir. Model verileri kullanılarak en yüksek hemiselüloz verimi sağlayan koşulun tespiti için optimizasyon çalışması yapılmıştır. Deneysel verilerin yanıt yüzey yöntemiyle analizi için Eşitlik 3.5'te sunulan tam kuadratik (*full-quadratic*) model kullanılmıştır.

$$Y = b_o + \sum b_i X_i + \sum b_{ii} X_i^2 + \sum b_{ij} X_i X_j \qquad \text{Eşitlik 3.5}$$

Eşitlikte; Y: yanıt (hemiselüloz verimi, %); b_o: kesişim noktası; b_i: lineer katsayılar; b_{ii}: kuadratik katsayılar; b_{ij}: etkileşim katsayıları; X: bağımsız değişkenlerin kodlanmış seviyesi olarak belirtilmiştir.

3.2.2. Sonuçların Doğrulanması

Tespit edilen modelin doğrulanması (verifikasyonu) için optimum koşullarda hemiselüloz özütleme denemeleri 3 tekrarlı olarak yapılmış ve modelden elde elden teorik sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

3.3. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)

Şeker pancarı küspesine uygulanan ön-işlem tekniklerinin biyokütlede neden olduğu morfolojik değişimler Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (DAYTAM) bünyesinde bulunan SEM ile incelenmiştir. Numuneler iletken olmadığı için analiz öncesi altın ile kaplanmış ve ZEISS SIGMA 300 model SEM cihazı ile 3 kV voltaj altında analiz edilmiştir.

3.4. Hemiselüloz Temelli Biyobozunur Film Üretimi

Bu aşamada, istatistiksel optimizasyon basamağında çalışılan her bir deney setinden (27 deney seti) elde edilen hemiselülozlardan biyofilm üretimi gerçekleştirilmiştir. Denenen her bir koşulda hemiselüloz temelli film üretimi için tarama yapılması ve biyofilm üretimine uygun hemiselülozların tespit edilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla, hemiselülozlardan 1'er g tartılmış ve 20 ml saf su içerisinde çözdürülmüştür. Çözelti, 9 cm'lik plastik petri kaplarına dökülerek çözücü buharlaştırma (*solvent-casting*)

tekniğiyle 23°C sıcaklık ve %50 nem koşulunu sağlayan inkübatörde (Nüve, Türkiye) biyofilmler üretilmiştir.

3.4.1. Plastikleştirici Katkılı Biyobozunur Film Üretimi

Elde edilen biyofilmlerin hem hemiselüloz veriminin yüksek olduğu, hem de film oluşturma özelliklerinin iyi olduğu özütleme koşulları belirlenmiştir. Bu filmlere fiziksel özelliklerini iyileştirmek amacıyla plastikleştirici özellik gösteren sorbitol, ksilitol, gliserol ve sitrik asit ilavesi yapılmıştır. Plastikleştirme etkisi gösteren kimyasallar, çözelti petriye dökülmeden önce hemiselülozun ağırlıkça %5, 10, 15'i oranında eklenmiştir. Çözeltiler 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra plastik petri kaplarına dökülerek çözücü buharlaştırma tekniğiyle 23°C'de %50 nem koşulunu sağlayan inkübatörde biyofilmler elde edilmiştir.

3.5. Biyobozunur Filmlerin Karakterizasyonu

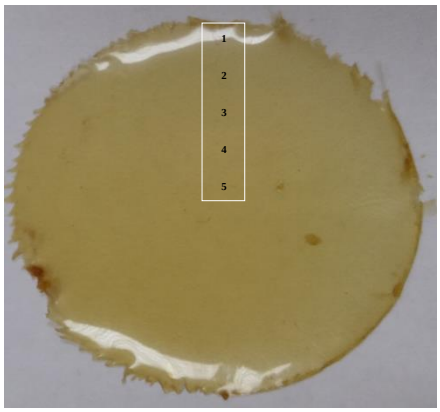
Karakterizasyon çalışmaları; baz (plastikleştirici eklenmemiş) ve en iyi sonuçları veren %10 (a/a) ksilitol ve %10 (a/a) sitrik asit eklenmiş koşullarda üretilen biyofilmlerle karşılaştırmalı olarak yapılmıştır.

3.5.1. Kalınlık

Filmlerin kalınlıkları mikrometre (Mitutoyo, Japonya) ile 5 farklı noktadan 2 tekrarlı olarak 0,0001 g hassasiyetle ölçülmüştür. Ölçüm yapılan noktalar Şekil 3.1'de gösterilmiştir.

3.5.2. Nem Tayini

Elde edilen filmlerin nemleri nem tayin cihazında (Ohaus, İsviçre) 0,5 gr numune ile 105°C'de 3 tekrarlı olarak ölçülmüştür.



Şekil 3.1. Kalınlık ölçümü yapılan noktalar

3.5.3. Renk Tayini

Renk tayini, Hunter Lab cihazı (HunterLab ColorFlex, ABD) ile yapılmıştır. Filmlerin rengi 5 farklı noktadan 2 tekrarlı olarak ölçülmüş ve sonuçlar (L^*,a^*,b^*) ortalama değer ± standart sapma olarak verilmiştir.

3.5.4. Suda Çözünürlük

Suda çözünürlük deneyleri Hanım ve Siti-Norsafurah (2012) tarafından raporlanan yöntem kısmen değiştirilerek 3 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla filmlerin orta kısmından 3x3 cm²'lik parçalar kesilmiştir. Kesilen numuneler 70°C' lik etüvde (Nüve, Türkiye) sabit tartıma getirilmiş ve ilk tartım (m_0) elde edilmiştir. Sabit tartıma getirilmiş numuneler çalkalıyıcıda (IKA, İtalya) 15 ml saf su içerisinde 5, 15 ve 25 dk boyunca 170 rpm'de karıştırılmış ve ardından santrifüj edilmiştir. Çökelen kısım 70°C'lik etüvde sabit tartıma getirilerek son tartım (m_1) elde edilmiştir. Eşitlik 3.6 kullanılarak suda çözünürlük değerleri (%) hesaplanmıştır.

$$Suda\ çözünürlük\ (\%) = \frac{m_0 - m_1}{m_0}\ x\ 100 \qquad \text{Eşitlik 3.6}$$

3.5.5. Su Buharı İletim Hızı ve Su Buharı Geçirgenliği

Su buharı iletim hızını (WVTR) ve su buharı geçirgenlik (WVP) değerlerini ölçmek için, Saxena ve Ragauskas (2009) tarafından raporlanan yöntem kısmen değiştirilerek kullanılmıştır (ASTM E 96-955). Çalışmalar için 100 ml'lik cam kaplar kullanılmış ve deneyler 3 tekrarlı olarak yapılmıştır. Kapların içine 30 ml saf su koyulmuş ve kapların ağız kısmına epoksi yapıştırıcı sürülerek filmlerle kapatılmıştır. Örneklerin ilk kütlesi belirlendikten sonra 23°C'de %50 nem koşulunu sağlayan test kabininde inkübe edilmiştir. 7 gün boyunca 24 saatlik zaman aralıklarıyla tartım yapılmış ve örneklerden zaman içerisindeki kütle kaybı gözlenmiştir. Elde edilen kütle kaybı verileri zamana karşı grafiğe geçirilmiştir. WVTR hesaplaması için Eşitlik 7 kullanılmıştır. Eşitlik 3.7'de kullanılan alan, 100 ml'lik cam kapların ağzına kapatılan, buhar geçişinin olduğu filmlerin alanı (m^2) olup; eğim, zamana karşı kütle kaybı grafiğinden elde edilmiştir (g/st).

$$Su\ buharı\ iletim\ hızı\ (WVTR) = \frac{Zamana\ karşı\ kütle\ grafiğinin\ eğimi\ (g/st)}{Buhar\ geçişi\ olan\ numune\ alanı\ (m^2)}$$ Eşitlik 3.7

Filmlerin WVP değeri ise Eşitlik 3.8'e göre hesaplanmıştır. Su buharı geçirgenliği hesaplamasında film kalınlığı da kullanıldığından, filmlerin kalınlığa bağlı karakterizasyonu için gerçekçi bilgi vermektedir.

$$Su\ buharı\ geçirgenliği\ (WVP) = \frac{WVTR\left(\frac{g}{st\ m^2}\right) x\ \ell\ (mm)}{\Delta P\ (kPa)}$$ Eşitlik 3.8

Eşitlikte; *WVTR*: su buharı iletim hızı; ΔP: kap dışında, filmin yüzeyindeki su buharının kısmi basıncı (P_0) ile kap içinde bulunan saf suyun kısmi buhar basıncı (P_i) arasındaki fark; ℓ, biyofilmlerin kalınlığıdır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Hammadde Analizi Sonuçları

Şeker pancarı küspesi, temel olarak fabrikalarda şeker üretiminden geriye kalan lignoselülozik bir biyokütledir. Bileşimi, şeker pancarının çeşidine, kökenine, pancar dokusunun gelişim evresine bağlı olarak değişmektedir. Esas olarak, % 20-25 (a/a) kuru madde içeriğine sahiptir. Ortalama %7,0-13,2 protein, %1,0-2,0 yağ, %3,6-8,4 kül içermektedir (Leijdekkers, 2015).

Bu çalışmada, hemiselülozların elde edildiği şeker pancarı küspesinin yağ, nem, ham selüloz, protein ve kül içeriği 3 tekrarlı olarak analiz edilmiş ve analiz sonuçları Çizelge 4.1'de sunulmuştur.

Çizelge 4.1. Şeker pancarı küspesi hammadde analizi sonuçları

Bileşen	**Bileşim (%)**
Yağ	0,41 ± 0,04
Nem	4,55 ± 0,2
Ham selüloz	31,54 ± 5,08
Protein	4,72 ± 0,35
Kül	3,87 ± 0,04
Diğer karbonhidratlar	54,91

Olmos ve Hansen (2012) tarafından yapılan çalışmada şeker pancarı küspesinde ham protein, Kjeldahl yöntemiyle %9,23 (a/a) olarak tespit edilmiştir. Çalışmada ham lif miktarı %18,79 (a/a), kül miktarı ise %4,66 (a/a) bulunmuştur. Sun ve Hughes (1998) tarafından yapılan bir çalışmada ise şeker pancarı küspesinin yağ, protein ve kül içeriği sırasıyla %1,44; %10,29 ve %3,68 (a/a) olarak bulunmuştur. Şeker pancarı ile ilgili literatürdeki çalışmalar incelendiğinde, bu çalışmada bulunan değerlerden kül miktarı ile büyük paralellik gösterdikleri görülmüştür. Yağ ve protein miktarı değerleri literatüre oranla daha düşük; ham selüloz miktarı değerleri ise daha yüksek çıkmıştır.

Bu durum, çalışılan şeker pancarı küspesi tipinin hayvan yemi olarak besleyicilik değerinin bağıl olarak düşük olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla, kullanılan şeker pancarı küspesinin hayvan yemi yerine biyoplastik üretiminde kullanılmasının anlamlı olacağı sonucuna varılmıştır.

4.2. Hemiselüloz Özütlenmesi İçin Optimum Koşulların Belirlenmesi

Bu çalışmada şeker pancarı küspesinden hemiselüloz özütleme süreci koşullarıyla, özütlenen hemiselülozun verimi arasındaki ilişki yanıt yüzey metodolojisi ile modellenmiş ve en yüksek hemiselüloz verimi elde edilen optimum özütleme koşulu (optimum nokta) belirlenmiştir. Şeker pancarı küspesi kullanılarak, 27 set deney 2 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir. Deney tasarımı ve elde edilen hemiselüloz özütleme verimi sonuçları Çizelge 4.2'de sunulmuştur. Yapılan denemeler sonunda %2,17-%27,46 aralığında hemiselüloz özütleme verimi değerleri tespit edilmiştir.

Değişkenlerin ve birbirleriyle etkileşimlerinin verim üzerine etkilerini değerlendirmek için T ve p (olasılık) değerleri incelenmiştir (Çizelge 4.3). Teorik olarak, T değeri büyük ve p değeri küçük (<0,05) olan durumlarda katsayının önemi de yüksek olarak değerlendirilmektedir. Çizelge 4.3'te sunulduğu üzere, sabit terim ve tüm lineer parametreler düşük (<0,05) p değerlerine sahip olup, yanıt üzerindeki etkilerinin önemli olduğu tespit edilmiştir. Lineer parametreler içerisinde en yüksek katsayılar sırasıyla H_2O_2 ve KOH konsantrasyonuna ait olup, yüksek katsayı değerleri nedeniyle denenen 4 bağımsız değişken arasında, yanıt üzerine en yüksek etkiyi bu iki parametrenin gösterdiği belirlenmiştir. Kuadratik terimlerden; KOH*KOH, H_2O_2*H_2O_2 ve Sıcaklık*Sıcaklık terimlerinin küçük p (<0,05) değerlerine sahip olduğu bulunmuş ve bu nedenle önemli terimler olarak değerlendirilmiştir. Mikrodalga*Mikrodalga teriminin etkisi ise 0,085'lik p değeri nedeniyle önemsizdir. Etkileşim terimleri içinde; KOH*H_2O_2, KOH*Sıcaklık ve Sıcaklık*Mikrodalga sahip oldukları 0,05'ten küçük p değerleri nedeniyle önemli etkiye sahip terimler olarak değerlendirilmiştir. p değerleri 0,05'ten yüksek olan terimler (KOH*Mikrodalga, H_2O_2*Sıcaklık, H_2O_2*Mikrodalga) model denkliğinde kullanılmamıştır. Önemli regresyon parametreleri kullanılarak Eşitlik 4.1'de sunulan model eşitliği elde edilmiştir.

Çizelge 4.2. Deney tasarımı ve hemiselüloz özütleme verimi sonuçları

Set no	Bağımsız değişkenler								Hemiselüloz verimi (%)
	KOH konsantrasyonu (%)		H_2O_2 konsantrasyonu (%)		Sıcaklık (°C)		Mikrodalga (W)		
	X_1		X_2		X_3		X_4		*Yanıt (Y)*
	Kod	Değer	Kod	Değer	Kod	Değer	Kod	Değer	
1	+1	30	0	3	+1	55	0	300	**24,02**
2	0	20	0	3	-1	25	+1	600	**22,88**
3	0	20	+1	6	0	40	+1	600	**25,44**
4	0	20	0	3	0	40	0	300	**26,11**
5	-1	10	0	3	0	40	+1	600	**21,33**
6	0	20	-1	0	0	40	-1	0	**10,90**
7	0	20	-1	0	-1	25	0	300	**9,14**
8	0	20	0	3	-1	25	-1	0	**14,07**
9	-1	10	0	3	0	40	-1	0	**15,85**
10	+1	30	0	3	-1	25	0	300	**22,01**
11	0	20	-1	0	+1	55	0	300	**5,55**
12	0	20	0	3	+1	55	-1	0	**18,11**
13	-1	10	-1	0	0	40	0	300	**2,17**
14	+1	30	-1	0	0	40	0	300	**20,56**
15	-1	10	0	3	+1	55	0	300	**4,03**
16	0	20	+1	6	+1	55	0	300	**18,95**
17	0	20	+1	6	0	40	-1	0	**18,94**
18	-1	10	+1	6	0	40	0	300	**23,54**
19	0	20	-1	0	0	40	+1	600	**20,37**
20	0	20	+1	6	-1	25	0	300	**21,23**
21	0	20	0	3	0	40	0	300	**26,83**
22	+1	30	+1	6	0	40	0	300	**21,38**
23	0	20	0	3	0	40	0	300	**27,46**
24	+1	30	0	3	0	40	-1	0	**24,82**
25	-1	10	0	3	-1	25	0	300	**14,40**
26	+1	30	0	3	0	40	+1	600	**24,64**
27	0	20	0	3	-1	55	+1	600	**10,61**

Çizelge 4.3. Hemiselüloz özütleme verimi modeli için tahmin edilen regresyon katsayıları

İsimlendirme	Kod	Katsayı	T	p
Sabit	-	26,80	17,17	<0,001
KOH	X_1	4,675	5,99	<0,001
H_2O_2	X_2	5,067	6,49	<0,001
Sıcaklık	X_3	-1,871	-2,40	0,034
Mikrodalga	X_4	1,882	2,41	0,033
KOH*KOH	X_1*X_1	-3,35	-2,86	0,014
H_2O_2*H_2O_2	X_2*X_2	-5,92	-5,06	<0,001
Sıcaklık*Sıcaklık	X_3*X_3	-7,56	-6,46	<0,001
Mikrodalga*Mikrodalga	X_4*X_4	-2,19	-1,87	0,085
KOH*H_2O_2	X_1*X_2	-5,14	-3,80	0,003
KOH*Sıcaklık	X_1*X_3	3,09	2,29	0,041
KOH*Mikrodalga	X_1*X_4	-1,42	-1,05	0,315
H_2O_2*Sıcaklık	X_2*X_3	0,33	0,24	0,812
H_2O_2*Mikrodalga	X_2*X_4	-0,74	-0,55	0,593
Sıcaklık*Mikrodalga	X_3*X_4	-4,08	-3,02	0,011

Hemiselüloz verimi (%) = 26,80 + 4,675 X_1 + 5,67 X_2 - 1,871 X_3 + 1,882X_4 -3,35 X_1^2 - 5,92 X_2^2 - 7,56 X_3^2 - 5,14 X_1X_2 + 3,09 X_1X_3 - 4,08 X_3X_4 Eşitlik 4.1

Varyans analizi (ANOVA) sonuçları ise Çizelge 4.4'te sunulmuştur. Analiz sonucunda, modelin korelasyon katsayısı (R^2) %93,49, R^2-adj. değeri ise %85,90 olarak tespit edilmiştir. Bu sonuç, verilerin kullanılan tam kuadratik modelle uyumlu olduğunu, yanıttaki toplam değişkenliğin %93,49 oranında geliştirilen model eşitliği ile ifade edilebileceğini göstermiştir. Analiz sonucunda model eşitlik için çok düşük p (<0,001) ve yüksek F (12,32) değerleri tespit edilmiştir. Modelin uygunsuzluğu (lack of fit), p değerinin 0,051 olması nedeniyle önemsiz bulunmuştur. Bu sonuçlar da, geliştirilen modelin uygunluğunu istatistiksel olarak desteklemektedir.

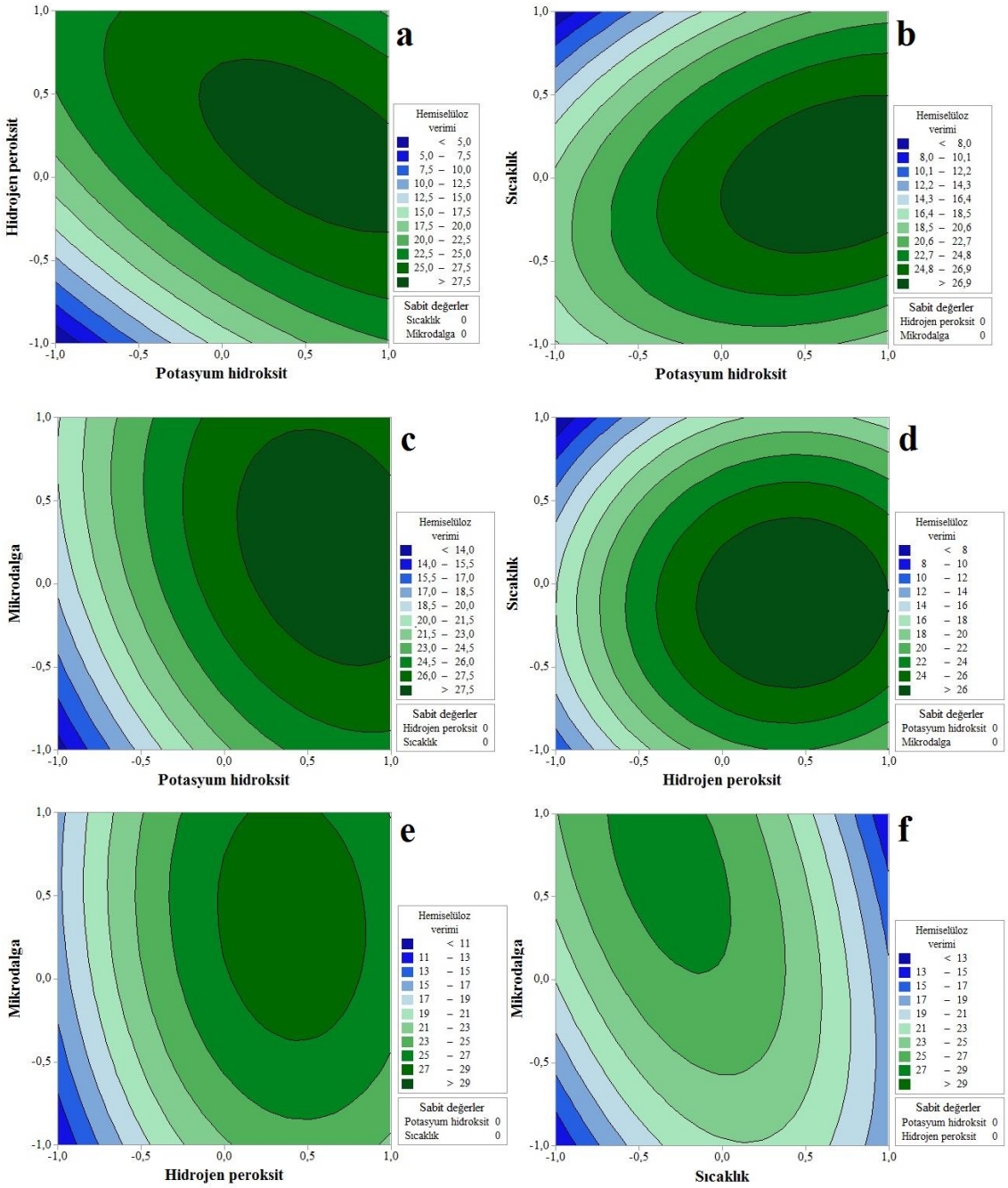
Çizelge 4.4. Varyans analizi (ANOVA)

Kaynak	**DF**	**Seq SS**	**Contrubition**	**F**	**p**
Model	14	1259,4	93,50%	12,32	0,000
Lineer	4	654,8	48,61%	22,43	0,000
Kuadratik	4	383,52	28,47%	13,13	0,000
Etkileşim	6	221,04	16,41%	5,05	0,008
Hata	12	87,6	6,50%		
Model uygunsuzluğu (*Lack of fit*)	10	86,69	6,44%	19	0,051
Saf hata	2	0,91	0,07%		
Toplam	26	1347	100,00%		

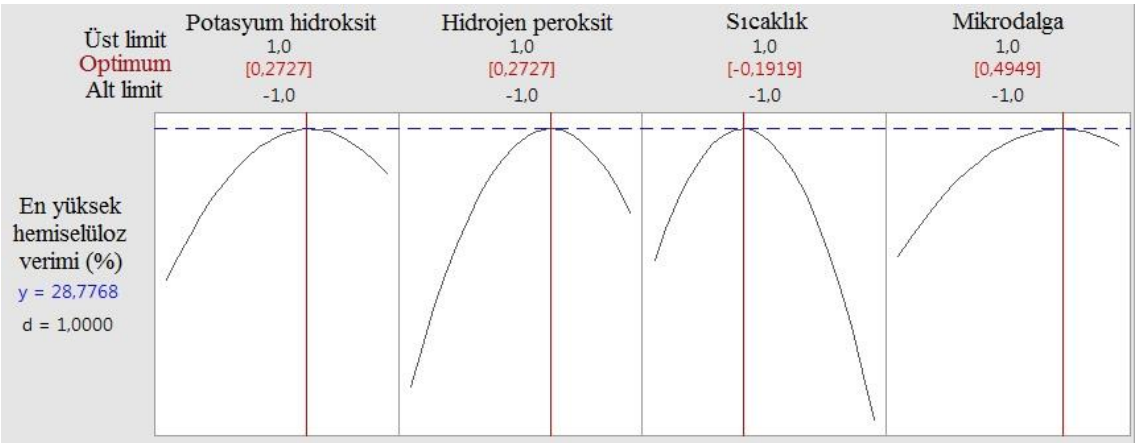
S= 2,70288; R-Sq= %93,49; R-Sq(adj)= %85,9

Bağımsız değişkenlerin hemiselüloz verimi üzerindeki etkisini gösteren kontur (izohips) eğrileri Şekil 4.1'de verilmiştir. Her bir kontur plot, iki değişkenin verim üzerindeki etkisini gösterirken, diğer değişkenler merkez noktada (sıfır seviyesinde) sabit tutulmuştur. Grafikler incelendiğinde, merkez noktanın üstündeki KOH (Şekil 4.1 a,b,c), H_2O_2 (Şekil 4.1 a,d,e) ve mikrodalga şiddeti (Şekil 4.1 c,e,f) koşulunda hemiselüloz özütleme veriminin en yüksek noktaya ulaştığı görülmektedir. Buna karşılık, en yüksek tepkinin (hemiselüloz verimi) elde edildiği sıcaklık değeri, merkez noktanın hemen altında tespit edilmiştir (Şekil 4.1 b,d,f).

Model verileri, en yüksek hemiselüloz verimi sağlayan koşulun tespiti için optimize edildiğinde Şekil 4.2'de verilen optimizasyon grafiğine ve optimum nokta değerlerine ulaşılmıştır. Elde edilen optimum nokta değerleri ve sayısal karşılıkları Çizelge 4.5'te sunulmuştur. Tespit edilen bu optimum noktada ulaşılması gereken teorik hemiselüloz verimi model denkliğinden %28,78 olarak hesaplanmıştır. Deneysel olarak yapılan tekrarlı özütlemeler sonucunda ise %28,33 hemiselüloz verimine ulaşılmıştır. Teorik ve pratik değerlerin %95 güven aralığında uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.1. Bağımsız değişkenlerin ikili etkileşimlerini gösteren kontur plotlar



Şekil 4.2. Optimizasyon sonuç grafiği

Çizelge 4.5. Optimum nokta değerleri ve sayısal karşılıkları

Parametre	**Optimum nokta değeri**	**Karşılığı**
Alkali (KOH) konsantrasyonu	0,2727	%22,73
Hidrojen peroksit konsantrasyonu	0,2727	%3,82
Sıcaklık	-0,1919	37,1°C
Mikrodalga şiddeti	0,4949	448,5 W

Çizelge 4.6'da ise optimum ve merkez nokta koşulları ve bu koşullarda ulaşılan deneysel hemiselüloz özütleme verimleri karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Optimizasyon çalışması sonucu merkez noktaya göre yaklaşık %5,7'lik verim artışı sağlanmıştır. H_2O_2 ve mikrodalga uygulanmayan koşullarda ise verim %10,9'dur (Set 6). Bu sete göre ise %160'lık verim artışı söz konusudur.

Çizelge 4.6. Optimizasyon öncesi ve sonrası hemiselüloz verim değerleri

	KOH (%, a/h)	**H_2O_2 (%, h/h)**	**Sıcaklık (°C)**	**Mikrodalga (W)**	**Hemiselüloz verimi (%, a/a)**
6. Set	20	-	40	-	10,90
Merkez Nokta	20	3	40	300	26,80
Optimum Nokta	22,727	3,8181	37,12	448,47	28,33

Mikrodalga uygulamasının artması hemiselüloz verimini olumlu etkilemiştir. Mikrodalga, yüksek frekanslı bir elektromanyetik radyasyondur. Biyokütledeki bozulmayan yapıların bozulmasını ve sindirilebilirliğin arttırılmasını sağlayan üniform ve hızlı bir ısıtma sağlamaktadır (Kamalini ve ark., 2018). Hemiselüloz verimi üzerine mikrodalga şiddetinin etkisi Çizelge 4.7'de örneklendirilmiştir. Çizelge 4.7'de görüldüğü gibi 4 parametreden 3'ü aynı olup sadece mikrodalga derecesi artırıldığında verim yaklaşık olarak 6 ve 19. setlerde %87; 8 ve 2. setlerde %63; 9 ve 5. setlerde %35 artış göstermiştir.

Çizelge 4.7. Hemiselüloz verimi üzerine mikrodalga şiddetinin etkisi

Deney seti	KOH (%, a/h)	H_2O_2 (%, h/h)	Sıcaklık (°C)	Mikrodalga (W)	Hemiselüloz verimi (%, a/a)
6	20	0	40	0	10,9
19	20	0	40	600	20,37
8	20	3	25	0	14,07
2	20	3	25	600	22,88
9	10	3	40	0	15,86
5	10	3	40	600	21,34

Olmos ve Hansen (2012) tarafından yapılan çalışmada yağı alınmış şeker pancarı küspesinin hücre duvarı bileşenlerini belirlemek için "deterjent fiber" yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem, üç fraksiyonun ardışık özütlenmesi ve ayrılmasına dayanmaktadır. Çalışmada kurutulmuş şeker pancarı küspesinin hemiselüloz verimi %30,6 olarak bulunmuştur. Bizim sonuçlarımız da (%28,33) bu değere yakındır.

Yine başka bir çalışmada şeker pancarı küspesinin yağı, proteini ve pektini ayrılmıştır (Sun ve Hughes, 1998). Daha sonra iki farklı yol izlenmiş olup, birincisinde lignin ayırma işlemi yapılmış, ikincisinde lignin ayırma işlemi yapılmadan analize devam edilmiştir. Elde edilen ligninli ve ligninsiz şeker pancarı küspesinden 4 farklı özütleme koşulunda hemiselülozlar üretilmiştir. Koşullardan ikisinde ligninli şeker pancarı küspesi 15°C'de 16 saat özütlemeye maruz bırakılmış, alkali olarak ilkinde %10 KOH, ikincisinde %7,5 sodyum hidroksit (NaOH) kullanılmıştır. Diğer iki koşulda ise lignini alınmış şeker pancarı küspesi kulllanılmış, özütleme süresi 2 saate düşürülmüş, alkali

oranları ilkinde %24 KOH'a, ikincisinde %17,5 NaOH'a çıkarılmıştır. %10 KOH ve %7,5 NaOH kullanılan özütleme şartlarında hemiselüloz verimi sırasyla %10,38 ile %10,96 bulunmuş ve %10,96 dört koşul içerisinde en yüksek verim olarak rapor edilmiştir. Bizim çalışmamızda merkez ve optimum koşullarda elde edilen verim, sırasıyla %26,5 ve %28,33'tür. Bu sonuç Sun ve Hughes'in (1998) çalışmasından oldukça yüksektir. Bu durumun H_2O_2 ve mikrodalga uygulamasına bağlı olduğu düşünülmüştür. Çalışmalarımızda H_2O_2 ve mikrodalga uygulanmayan 6. deney seti koşulunda ulaşılmış olan %10,9'luk verim değeri Sun ve Hughes'in (1998) çalışmasında raporlanmış olan sonuca paralel olup, bu düşünceyi desteklemektedir.

Zhu ve ark. (2016) tarafından yapılan çalışmada şeker kamışı küspesinden şeker üretimi için, mikrodalga destekli, asit (H_2SO_4) ve alkali (NaOH) ön-işlem kullanılmıştır. Ön-işlem, asit ve alkalinin farklı iki konsantrasyonuyla, 320 W mikrodalga şiddetinde farklı sürelerde (3,5,7 ve 10 dk) tutularak gerçekleştirilmiştir. Çalışmada zaman artışıyla örneğe daha fazla ısı aktarımının sağlandığı belirtilmiştir. Sonuçta her iki NaOH konsantrasyonunda, hemiselülozu oluşturan toplam şeker miktarının 7 dakikaya kadar mikrodalga maruziyetinde arttığını ve daha sonra azaldığını göstermiştir. 0,4 M NaOH kullanılan koşul, 0,2 M NaOH'den daha yüksek bir şeker salınımı ile sonuçlanmıştır. Ayrıca alkali ön-işlemde asit ön-işleme göre lignin daha fazla uzaklaştırılmıştır. Örneğin mikrodalgaya maruz bırakılma süresi 3 dakikadan 7 dakikaya çıkarıldığında ise lignin miktarı azalmıştır.

Liu ve ark. (2018) tarafından yapılan çalışmada sert ağaç kabukları kullanılmıştır. Mikrodalga destekli alkali ön-işlem yönteminin hemiselüloz verimi üzerindeki etkileri incelenmiş ve hemiselülozların alkali ön-işlemle ayrılmasının mikrodalgayla beraber önemli ölçüde arttığı tespit edilmiştir. Çalışmada mikrodalganın lignoselülozik yapıyı önemli ölçüde bozduğu, hemiselülozların çıkarılması ve ayrılması için iç yapıya alkali solüsyonunun nüfuzunu önemli ölçüde arttırdığı belirtilmiştir. Hemiselüloz verimi alkali kullanılmayan koşulda 50°C'de %0,2 ve 80°C'de %0,92; %4 alkalide 50°C'de %2,75; 80°C'de %4,33 bulunmuştur. Çalışmada en yüksek verim %12,05 olup bu sonuç %4 alkali, 80°C sıcaklık koşulunda elde edilmiştir.

Literatürdeki çalışmalara benzer şekilde bizim çalışmamızda da alkali konsantrasyonunun artmasıyla hemiselüloz veriminde önemli derecede artış görülmüştür. Örneğin; diğer koşullar eşit olup, KOH konsantrasyonu %10'dan %30'a çıkarıldığında (sırasıyla 15. ve 1. deney seti) hemiselüloz verimi %4,03'ten %24,02'ye çıkmıştır (Çizelge 4.2). Benzer şekilde 25. ve 10. deney koşullarının sonucunda da görüldüğü üzere alkali konsantrasyonunun %10'dan %30'a çıkarılmasıyla, hemiselüloz veriminde yaklaşık %53'lük artış görülmüştür. Bununla birlikte çalışmamızda kullandığımız H_2O_2 de, hemiselüloz verimini artırmıştır. 7. ve 20. setlerde görüldüğü gibi H_2O_2 kullanılmayan deney koşulunda hemiselüloz verimi %9,14 iken, %6 H_2O_2 eklenmesiyle verim %21,23 olmuştur. Çizelge 4.3 incelendiğinde de KOH ve H_2O_2 değişkenlerinin en yüksek katsayıya sahip oldukları, dolayısıyla tepki (hemiselüloz verimi) üzerinde en yüksek etkiyi gösterdikleri görülmektedir. Bunların yanı sıra, mikrodalga uygulamasının da hemiselüloz özütleme verimi üzerinde etkili olduğu belirlenmiştir. Çizelge 4.2'de sunulmuş olan 5. ve 9. deney setleri karşılaştırıldığında, mikrodalga uygulanmayan koşulda verim değeri %15,85 iken, aynı koşullarda mikrodalga uygulandığında verim değeri %21,33'e yükselmiştir.

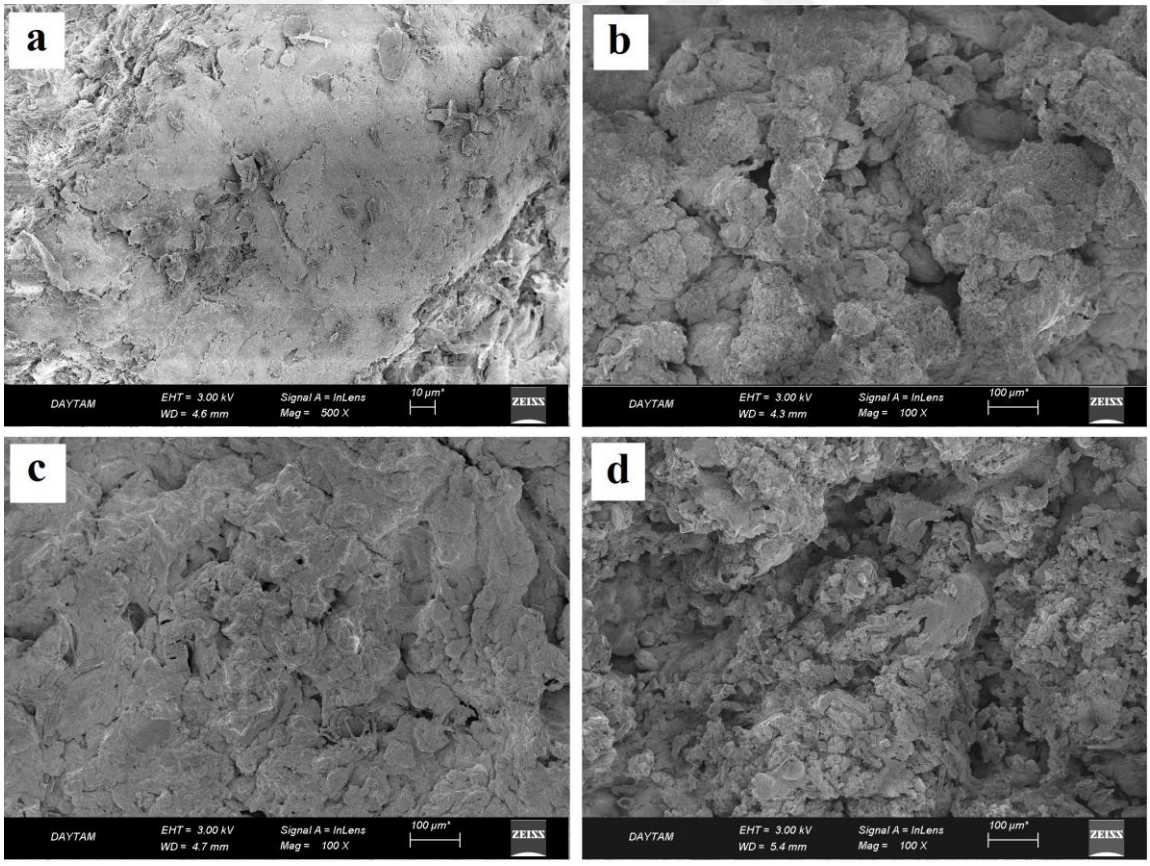
Çalışmada kullanılan şeker pancarı küspesinden özütlenen hemiselüloz verimini karşılaştırabilmek amacıyla, hemiselüloz verimi yüksek bir biyokütle olan mısır koçanından da merkez ve optimum nokta koşullarında özütleme yapılmıştır. Sonuçta merkez noktada %35,55 ve optimum noktada %36,59 hemiselüloz verimine karşılık şeker pancarı küspesinden özütlenen hemiselüloz verimleri (merkez nokta: %26,80; optimum nokta %28,33) başarılı bulunmuştur.

4.3. Ön-İşlem Yönteminin Biyokütle Morfolojisine Etkisinin Belirlenmesi

Ön-işlem yönteminin biyokütle morfolojisi üzerine etkisi Şekil 4.3'te sunulmuştur. Şekil 4.3-a'da, şeker pancarı küspesine (ham lignoselülozik biyokütle) ait SEM görüntüsü görülmektedir. Şekil 4.3-b'de şeker pancarı küspesinin H_2O_2 ve mikrodalga uygulanmadan (6. deney setinden, verim: %10,90) standart koşullarda özütlemeye tabi tutulması sonucu elde edilen görüntü sunulmuştur. Şekil 4.3-c'de standart koşullara ek olarak H_2O_2 uygulaması yapılmış (17. deney seti, verim: %18,94) özütleme sonucu

biyokütle görüntüsü verilmiştir. Şekil 4.3-d'de ise standart koşullara ek olarak mikrodalga uygulamasının gerçekleştirildiği 19. deney setine (verim: %20,37) ait ön-işlem sonrası biyokütle SEM görüntüleri sunulmuştur.

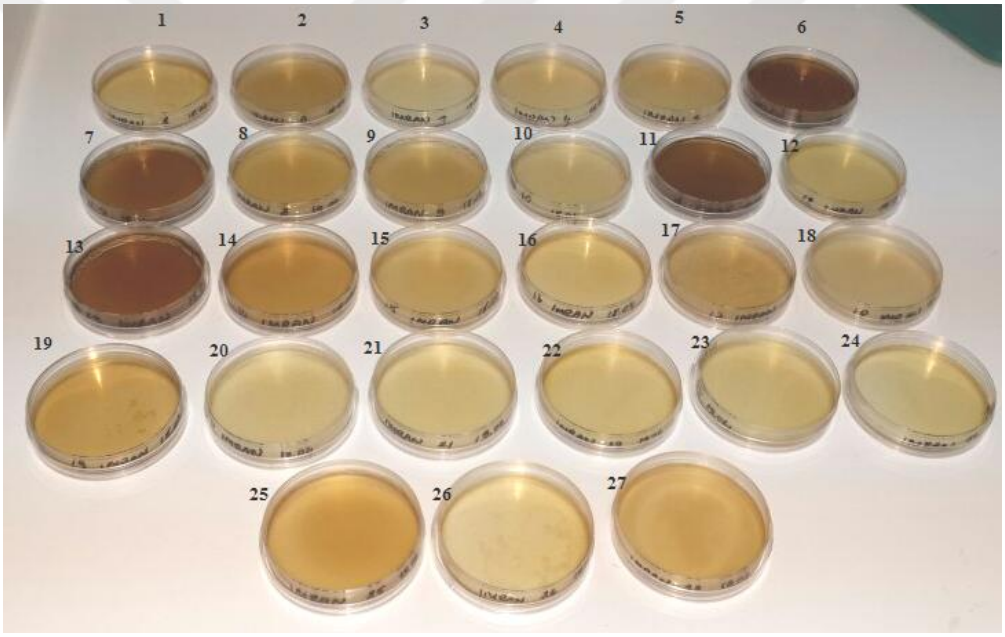
Şekil 4.3-a ve b'de verilmiş olan görüntülerde görüldüğü üzere, alkali özütleme sonrası biyokütle morfolojisinde hemiselülozca zengin fraksiyonun ayrılmasına bağlı olarak morfolojik değişim gözlemlenmiştir. Alkali ön-işlem uygulamasına H_2O_2 ve mikrodalga eklendikçe morfolojik değişimin artmakta olduğu, en yüksek morfolojik bozunmanın mikrodalga uygulamasının kullanıldığı koşulda gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Bu durum, elde edilen hemiselüloz verimi değerleriyle de desteklenmektedir. Standart koşullarda yapılan alkali özütleme ile ulaşılan verim değeri %10,90 iken, H_2O_2 uygulaması eklendiğinde verim değeri %18,94'e, mikrodalga uygulaması eklendiğinde ise %20,37'ye çıkmıştır.



Şekil 4.3. Ön-işlem yönteminin biyokütle morfolojisi üzerine etkisini gösteren SEM görüntüleri. a) Şeker pancarı küspesi, b) standart koşulda, c) standart koşul+H_2O_2 uygulaması sonrası, d) standart koşul+mikrodalga uygulaması sonrası elde edilen biyokütle

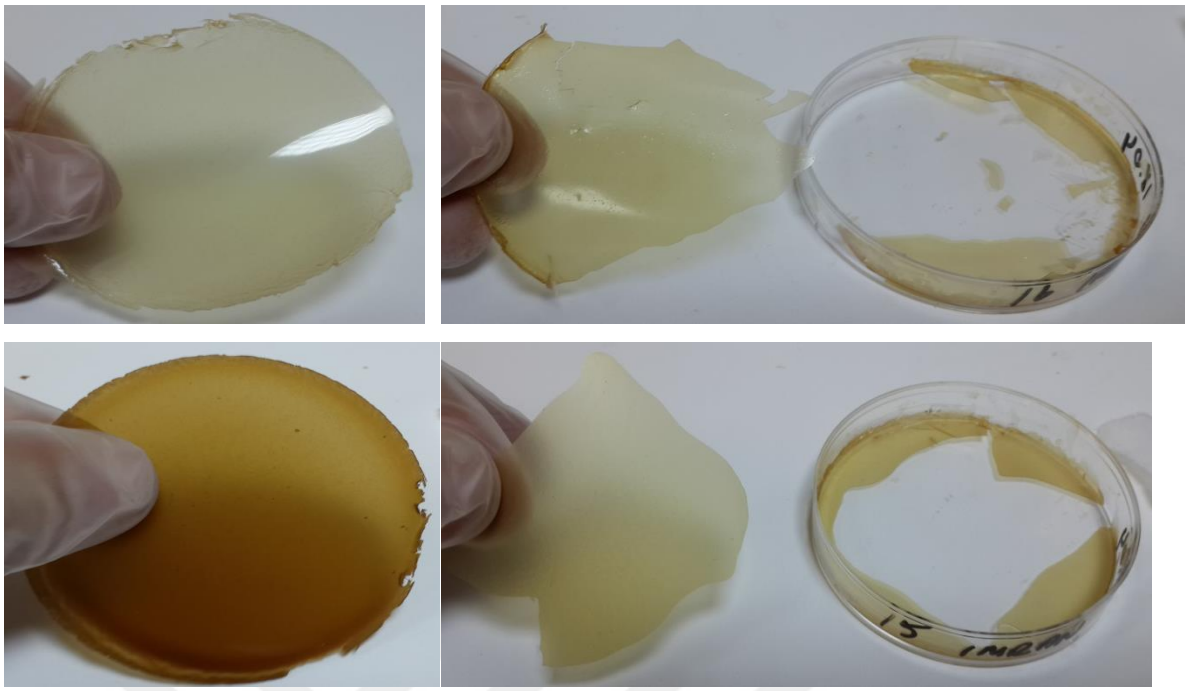
4.4. Hemiselüloz Bazlı Biyobozunur Filmlerin Üretimi

Optimizasyon çalışmaları sonucunda şeker pancarı küspesinden 27 set deney koşulunda hemiselülozlar elde edilmiştir. Her deney koşuluna ait hemiselüloz kullanılarak, çözücü buharlaştırma tekniğiyle 23°C'de %50 nem koşulunu sağlayan inkübatörde biyofilmler üretilmiştir. Elde edilen biyofilmler Şekil 4.4'te sunulmuştur. Filmlerden bazıları petri kaplarından sorunsuz şekilde ayrılırken, bazıları yapışarak hiç çıkmamış, bazıları ise gevreklik nedeniyle kırılarak çıkmıştır. Elde edilen sorunsuz ve sorunlu biyofilmlere ait örnekler Şekil 4.5'te sunulmuştur.

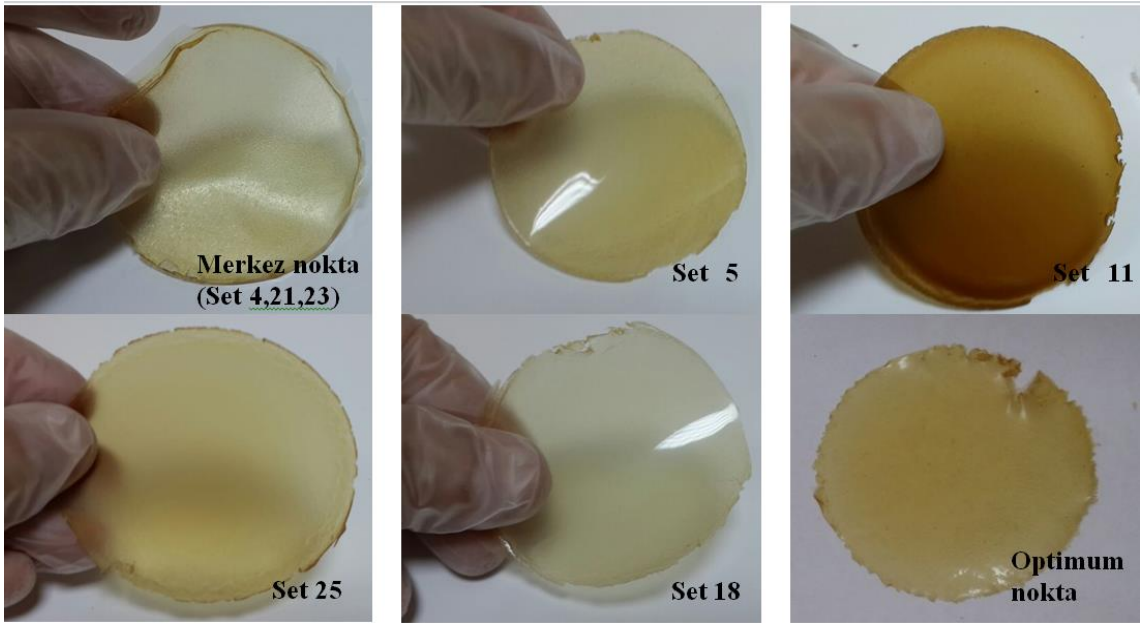


Şekil 4.4. Optimizasyon çalışmasına ait hemiselülozlardan üretilen biyofilmler

Biyofilmler kırılganlık, renk, yapışkanlık özellikleri bakımından değerlendirilmiş ve değerlendirmeler sonucunda en iyi özellik gösteren filmler merkez ve optimum nokta koşulları ile 5, 11, 12, 15, 16, 18 ve 25. deney setlerinden elde edilen hemiselülozlar kullanılarak üretilen filmler olarak belirlemiştir. Şekil 4.6'da en iyi özellik gösteren biyofilmler örneklendirilmiştir.



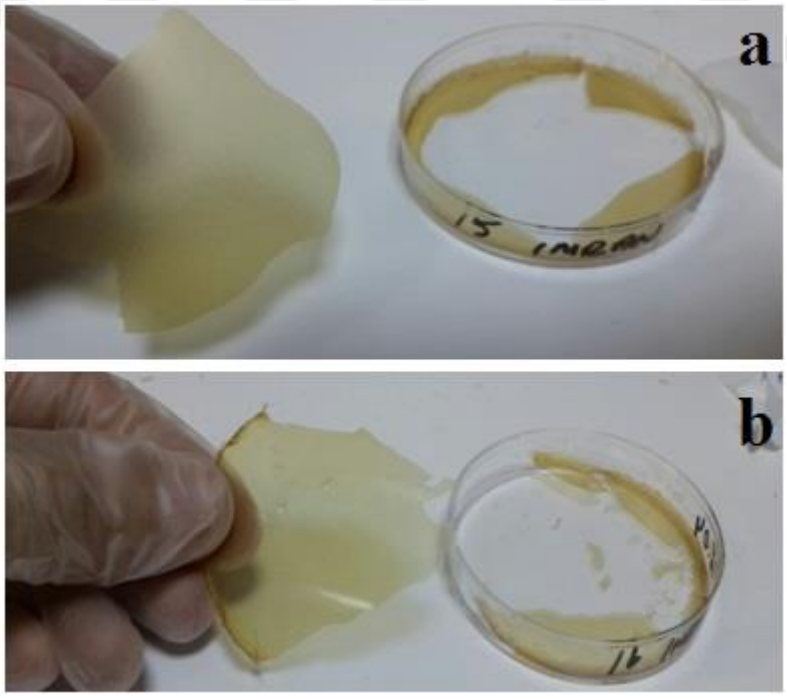
Şekil 4.5. Sorunsuz ve sorunlu biyofilmlere ait örnekler



Şekil 4.6. En iyi özellik gösteren biyofilmlere ait örnekler

Filmler incelenerek en uygun filmler ile karakterizasyon çalışmalarına devam edilmiştir. Bu amaçla, filmlerden 15 ve 16. setler kırılma eğilimi yüksek olduğu için, 11, 12 ve 25. setler hemiselüloz verimi düşük (sırasıyla % 5,55-18,11-14,4) olduğu için elenmiştir. 5. ve 18. setler sırasıyla %21,33 ve %23,54 hemiselüloz verimi ve iyi fiziksel özellik (yumuşak, homojen, kırılgan değil) göstermelerine rağmen verimleri merkez ve optimum noktaya kıyasla düşük olduğu için karakterizasyon çalışmalarına dahil edilmemiştir.

Kırılganlığın arttığı biyofilmlerin ait olduğu deney setleri 15, 16 ve 27 olarak belirlenmiştir. Sıcaklığın +1 seviyesinde (55°C) olduğu deney setlerinde kırılganlık yüksektir. Ayrıca deney setleri arasında 27. set diğerlerine göre daha fazla kırılganlık göstermiştir. Bu da 600 W mikrodalgaya maruz kalmasından dolayı sıcaklık artışıyla ilişkilendirilmiştir. Şekil 4.7'de kırılganlığı yüksek olan 15. ve 16. deney setlerine ait biyofilm örnekleri sunulmuştur.



Şekil 4.7. Kırılganlığı yüksek olan a) 15. ve b)16. deney setlerine ait biyofilm örnekleri

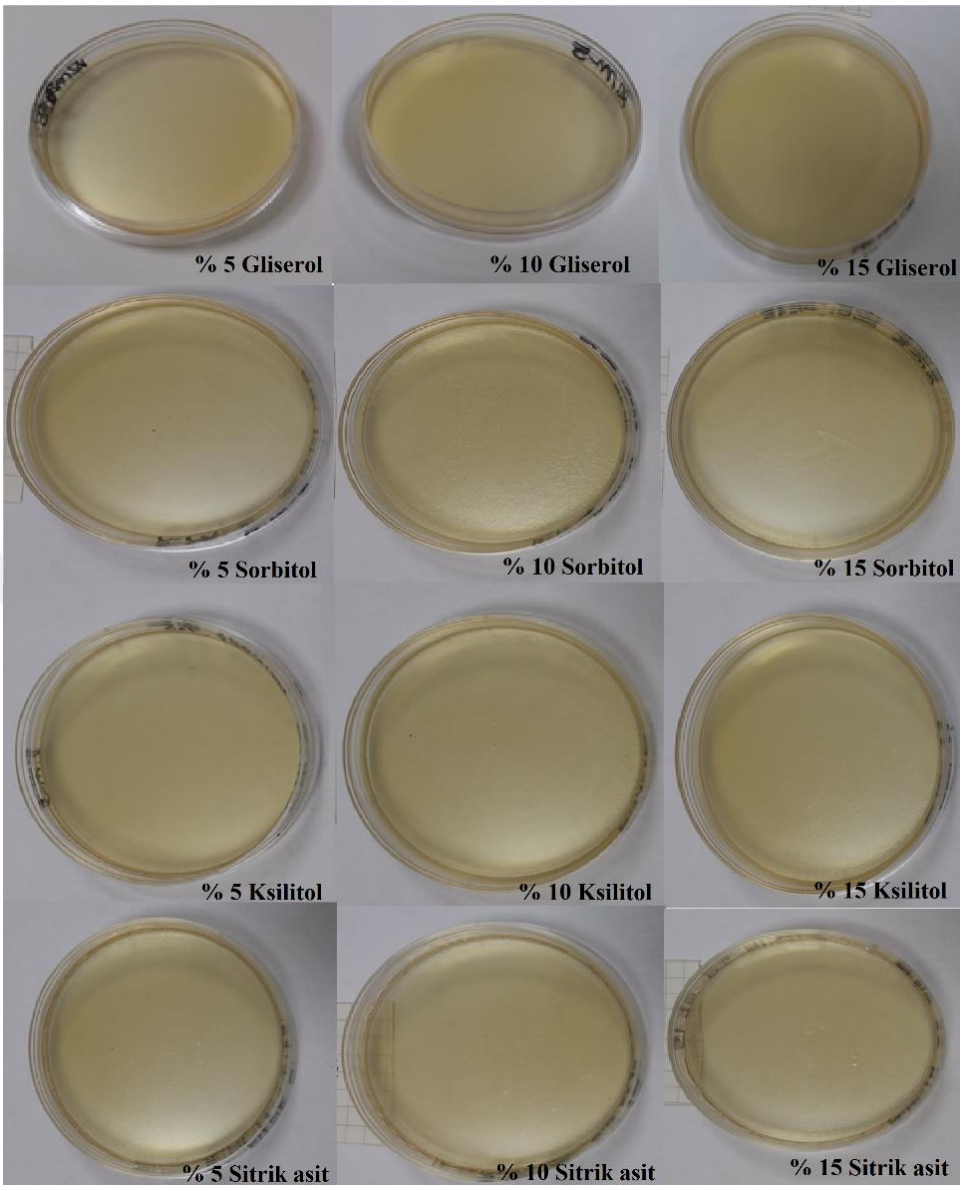
Hem hemiselüloz veriminin yüksek olduğu, hem de biyofilm oluşturma özelliklerinin iyi olduğu koşullar merkez nokta ve optimum nokta olarak belirlenmiş olup, bu hemiselüloz fraksiyonlarıyla deneylere devam edilmiştir.

4.4.1. Plastikleştiricilerin Etkisi

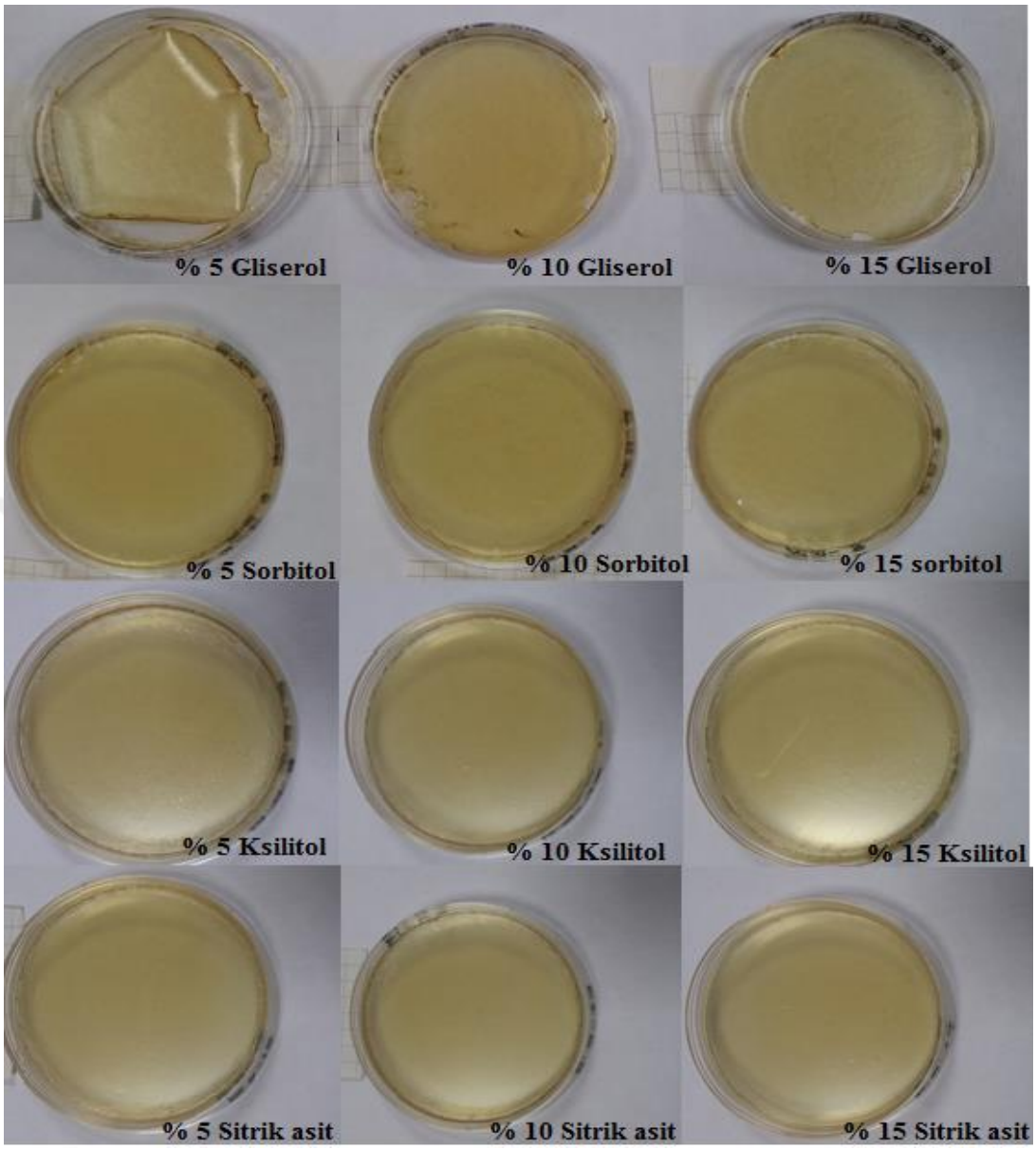
Optimizasyon sonucunda 27 set deney koşulundan elde edilen hemiselülozlarla üretilen filmler incelenmiş, hemiselüloz veriminin yüksek olduğu ve iyi fiziksel özelliklere sahip filmlerin üretildği koşulların merkez ve optimum nokta olduğu belirlenmiştir. Merkez ve optimum nokta koşullarında farklı konsantrasyonlarda (%5, 10, 15) plastikleştirici maddeler (gliserol, sorbitol, ksilitol ve sitrik asit) eklenerek filmler üretilmiştir. Şekil 4.8 ve 4.9'da sunulduğu üzere, ilave edilen plastikleştiriciye göre farklı gevreklik ve yapışkanlık özelliklerine sahip filmler elde edilmiştir.

Plastikleştiricilerin filmler üzerindeki nihai rolü, güçlü moleküller arası etkileşimleri azaltarak malzemenin esnekliğini ve işlenebilirliğini arttırmaktır. Sonuç olarak, plastikleştirilmiş filmlerin esnekliğini, genişleyebilirliğini geliştiren polimerik zincirlerin hareketliliği artmaktadır. Kullanılan plastikleştiricinin türü ve konsantrasyonu, filmlerin fiziksel, termal, mekanik ve bariyer özellikleri üzerinde önemli etkiye sahiptir (Sanyang ve ark., 2015).

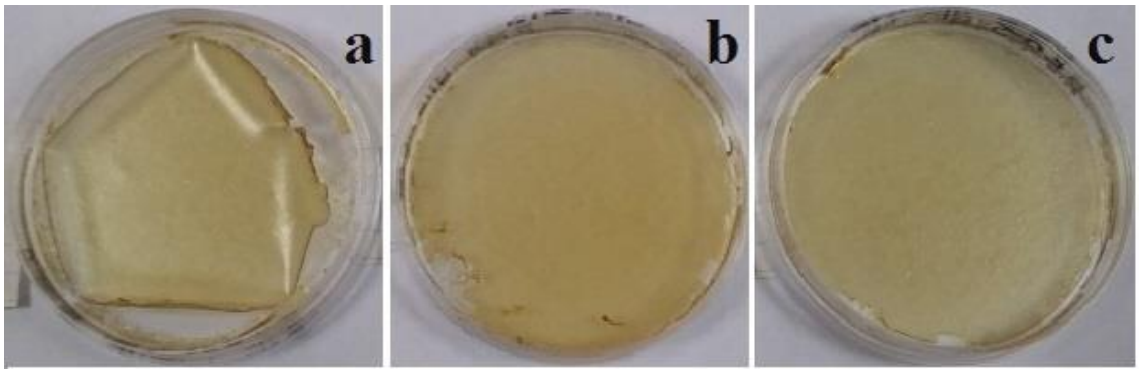
Küspe için hem merkez hem de optimum noktalarda gliserol yüzdesi arttıkça filmlerin yapışkanlıkları artmış ve petri kaplaından ya zor ayrılmış ya da hiç ayrılmamıştır. Şekil 4.10'da optimum nokta için gliserol eklenmiş örnekler sunulmuştur. Gao ve ark. (2017) tarafından yapılan bir çalışmada aljinat filmlere gliserolün etkisi incelenmiş olup gliserol oranı arttıkça su içeriğinin de arttığı belirlenmiştir. Bu durum gliserolün yapışkanlığı artırmasında etken olabilir. Ayrıca Mendes ve ark.'nın (2017) bir çalışmasında hidrofilik özellikte olan ve molekül ağırlığı düşük olan gliserolün polimer-polimer etkileşimlerini azaltığını, bu nedenle polisakarit zincirleri arasına kolayca girdiğini ve suyun filme daha fazla nüfuz etmesine neden olduğunu bildirmiştir.



Şekil 4.8. Şeker pancarı küspesinden merkez noktada özütlenen hemiselülozlardan elde edilmiş plastikleştirici katkılı biyofilmler

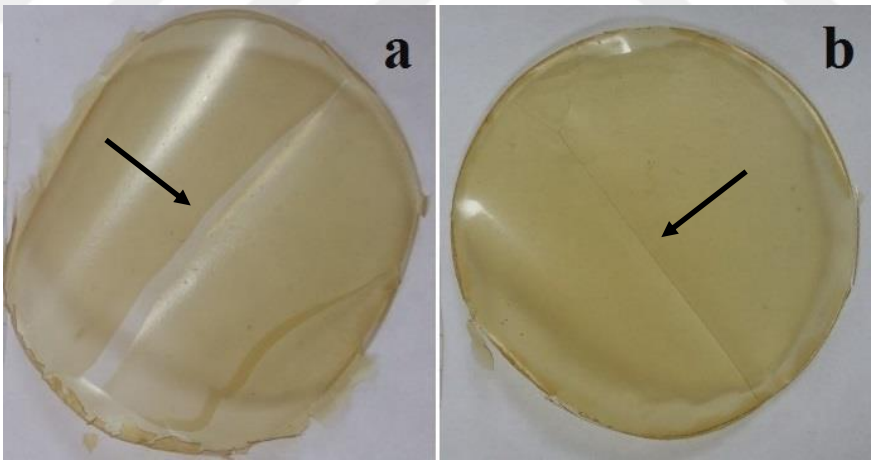


Şekil 4.9. Şeker pancarı küspesinden optimum noktada özütlenen hemiselülozlardan elde edilmiş plastikleştirici katkılı biyofilmler



Şekil 4.10. Optimum koşullarda özütlenmiş hemiselülozlara; a) %5, b) %10, c) %15 gliserol katkılanarak üretilmiş biyofilmler

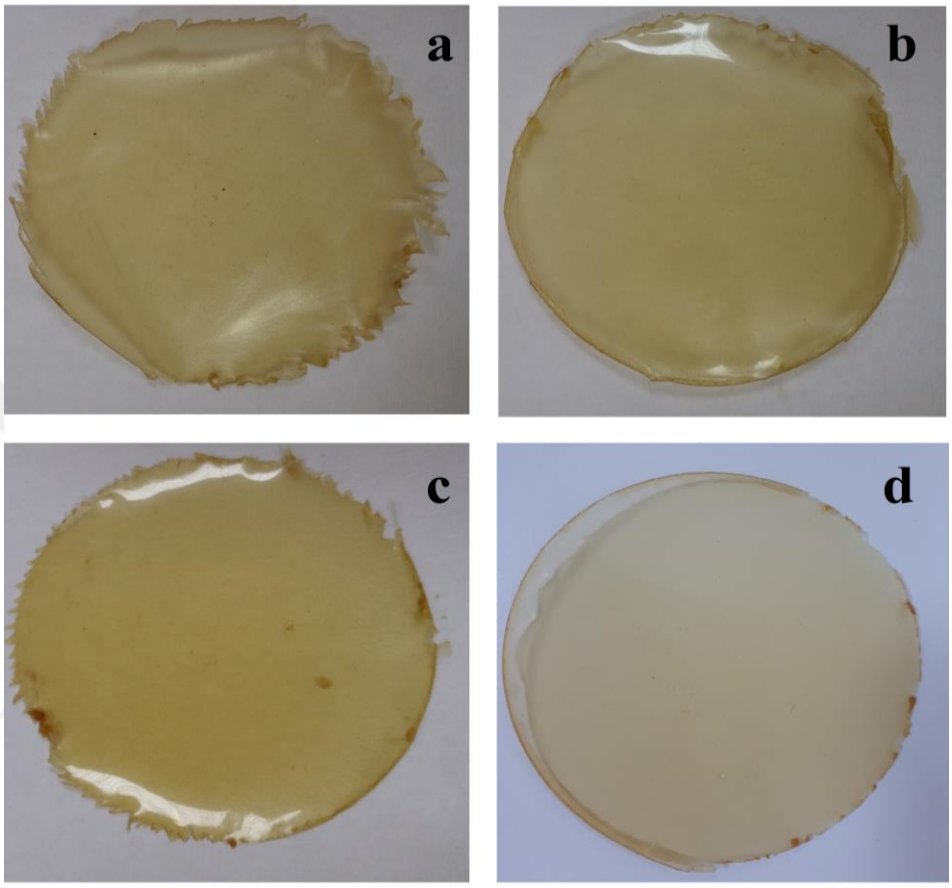
Şeker pancarı küspesinden özütlenen hemiselülozlara ait sitrik asit eklenmiş filmlerde en yüksek katkı oranı olan %15'te kırılganlık artmıştır. Bu kırılma, oda sıcaklığında bekledikçe zaman içerisinde meydana gelmiştir (Şekil 4.11).



Şekil 4.11. % 15 sitrik asit içeren; a) merkez noktada, b) optimum koşullarda özütlenen hemiselülozlara ait biyofilm örnekleri

İncelemeler sonucunda en iyi film özellikleri gösteren plastikleştirici koşulları %10 (a/a) ksilitol ve %10 (a/a) sitrik asit olarak belirlenmiştir. Karakterizasyon çalışmaları baz (plastikleştirici eklenmemiş) ve %10 (a/a) ksilitol ile %10 (a/a) sitrik asit (g

plastikleştirici/g hemiselüloz) koşulunda elde edilen biyofilmlerle yapılmıştır. Elde edilen plastikleştirici katkılı biyofilmlere ait örnekler Şekil 4.12'de sunulmuştur.



Şekil 4.12. Merkez nokta koşullarında özütlenmiş ve a) %10 (a/a) ksilitol, b) %10 (a/a) sitrik asit eklenerek, optimum nokta koşullarında özütlenmiş ve c) %10 (a/a) ksilitol, d) %10 (a/a) sitrik eklenerek üretilmiş hemiselüloz filmlerine ait örnekler

4.5. Biyobozunur Filmlerin Karakterizasyonu

Plastikleştirici eklenmemiş, % 10 (a/a) ksilitol ve % 10 (a/a) sitrik asit eklenmiş filmler kalınlık, nem, renk, suda çözünürlük, su buharı iletim hızı ve su buharı geçirgenliği özellikleri açısından karakterize edilmiştir.

4.5.1. Kalınlık

Film kalınlığı, filmin hem mekanik hem de geçirgenlik özelliklerine etki eden önemli bir parametredir (Adilah ve ark., 2018). Şeker pancarı küspesi hemiselülozlarından üretilen biyofilm örnekleri için kalınlık sonuçları Çizelge 4.8'de sunulmuştur. Film kalınlıkları arasında ortalamada anlamlı bir değişiklik gözlenmemiştir. Mendes ve ark. (2017) film yapım sürecinin tekdüzeliğini, hassasiyetini ve doğruluğunu değerlendirmek için kalınlık kontrolünün önemli bir parametre olduğunu bildirmiştir. Ayrıca ambalajlama filmlerinin kalınlığı, gıda ürünlerinin korunması için çok önemlidir. Filmlerin kalınlığı azaldıkça, gaz geçirgenliği ve haşere direnci azalabilmektedir (Balqis ve ark., 2017).

Çizelge 4.8. Biyofilm örneklerine ait kalınlık sonuçları

Plastikleştirici koşulu	**Kalınlık (µm)**	
	Merkez nokta hemiselülozundan üretilmiş biyofilmler	**Optimum nokta hemiselülozundan üretilmiş biyofilmler**
Plastikleştirici eklenmemiş	110,7 ± 5,7	108,1 ± 0,6
%10 (a/a) ksilitol eklenmiş	105,5 ± 2,6	109,4 ± 0,9
%10 (a/a) sitrik asit eklenmiş	117,3 ± 9,9	107,5 ± 5,2

Hanım ve Siti-Norsafurah (2012) tarafından yapılan çalışmada şeker kamışı küspesinden elde edilen filmlerin fiziksel özellikleri incelenmiştir. Çalışmada film oluşturma sürecinde hemiselülozlar saf su içinde %10 (a/h) oranında kullanılmıştır. 4 farklı koşulda film üretilmiş ve filmlerin en kalını 150 µm, en incesi 130 µm olarak raporlanmıştır. Bizim çalışmamızda film oluşturmak için katı madde (hemiselüloz veya hemiselüloz+plastikleştirici madde) oranı saf su içinde plastikleştirici eklenmemiş olanlarda %5 (a/h), plastikleştirici eklenmiş olanlarda %5,5 (a/h) oranında kullanılmış ve elde edilen filmlerin en kalını 117 µm, en incesi 105 µm olarak ölçülmüştür. Film kalınlık değerleri kullanılan hemiselüloz kuru ağırlığına bağlı olup, genellikle 100-150 µm aralığında çalışılmaktadır.

Mendes ve ark. (2017) çalışmalarında hemiselüloz ve karışımları hazırlanmış ve 7 farklı koşulda film elde edilmiştir. Film oluşumu sırasında katı madde %1 (a/h) oranında

kullanılarak, solüsyon 9 cm çapında 1,5 cm yüksekliğindeki petri kaplarına 30'ar g dökülmüştür. Sonuç olarak bu çalışmada 61 μm'den 78 μm'ye kadar değişen kalınlıkta filmler elde edilmiştir. Mendes ve ark.'nın (2017) çalışmasına kıyasla bizim çalışmamızda, aynı boyuttaki petri kaplarına daha yüksek katı madde konsantrayonu (%5 ile %5,5 (a/h)) kullanılırken, daha düşük solüsyon miktarı (20'şer g) kullanılmıştır.

4.5.2. Nem Tayini

Şeker pancarı küspesi hemiselülozlarına %10 (a/a) ksilitol ve %10 (a/a) sitrik asit eklenerek biyofilmler üretilmiş ve filmlerin nem içerikleri analiz edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.9. Biyofilm örneklerine ait nem tayini sonuçları

Plastikleştirici koşulu	**Nem miktarı (%)**	
	Merkez nokta hemiselülozundan üretilmiş biyofilmler	**Optimum nokta hemiselülozundan üretilmiş biyofilmler**
Plastikleştirici eklenmemiş	10,27 ± 0,53	9,18 ± 0,17
%10 (a/a) ksilitol eklenmiş	10,41 ± 0,31	8,02 ± 0,33
%10 (a/a) sitrik asit eklenmiş	9,05 ± 0,64	7,97 ± 0,29

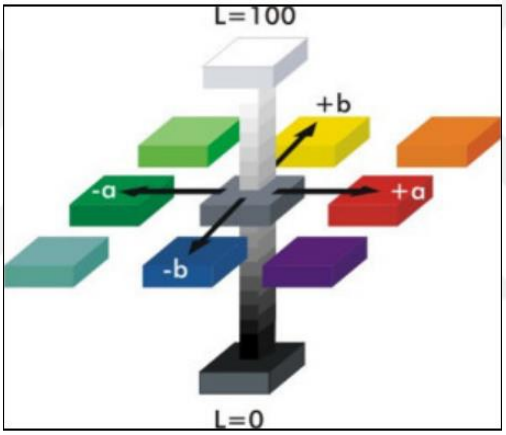
Optimum noktada elde edilen biyoflmlerin nem miktarları merkez noktada elde edilen biyofilmlerin nem miktarlarından daha düşük çıkmıştır. Optimum nokta koşullarında merkez noktaya kıyasla KOH yaklaşık %14, H_2O_2 % 27 fazla kullanılmıştır. Mikrodalga şiddeti merkez noktada 300 W iken optimum noktada 448,27 W olmuş, %49'luk artış göstermiştir. KOH, H_2O_2 ve mikrodalga şiddetindeki bu artış hemiselüloz veriminde yaklaşık %7'lik bir artışla sonuçlanmıştır.

Hem optimum hem de merkez deney koşullarında sitrik asit eklenmiş biyofilmlerin nem miktarları diğerlerine göre daha düşük çıkmıştır. Bu filmlerde zamanla meydana gelen kırılmalar düşük nem miktarlarıyla ilişkilendirilebilir. Aynı zamanda merkez noktada ksilitol ve sitrik asit eklenmiş biyofilmler aynı koşulda optimum nokta biyofilmlerine

göre daha yapışkan özellik göstermekte ve petriden daha zor ayrılmaktadır. Bu durum da yüksek nem değerine bağlanabilir.

4.5.3. Renk Özellikleri

Şeker pancarı küspesi hemiselülozlarından elde edilen biyofilmlerin renk değerleri Çizelge 4.10'da verilmiştir. *L* değerinde 0 ve 100 (siyah ve beyaz) arasındaki aydınlık değerini ifade etmektedir. ($_{+}a$) kırmızı, (-*a*) yeşil ve ($_{+}b$) sarı, (-*b*) mavi yönü temsil etmektedir (Hanım ve Siti-Norsafurah, 2012). Şekil 4.13'te *L*a*b** renk düzlemi verilmiştir.

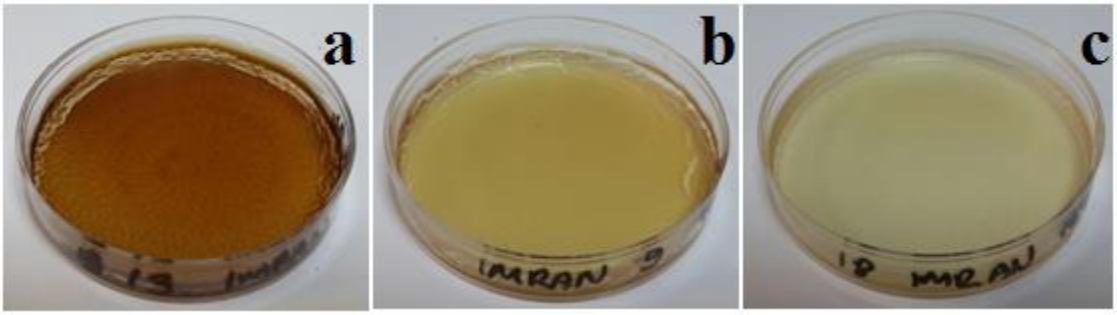


Şekil 4.13. *L* a* b** renk düzlemi (Özcan, 2008)

Optimum nokta biyofilmlerinin *b** değerleri merkez nokta biyofilmlerine kıyasla daha yüksektir. Bu durum sarı yönü ifade eder ki bu durum hemiselülozların özütlenmesinde kullanılan H_2O_2 miktarının daha yüksek olmasıyla ilişkilendirilebilir. Özütlemede kullanılan H_2O_2 konsantrasyonunun (sırasıyla %0,3,6 h/h) filmlerin rengi üzerine etkisi Şekil 4.14'te gösterilmektedir. Görüldüğü üzere H_2O_2 konsantrasyonu arttıkça, filmlerin rengi açılmaktadır.

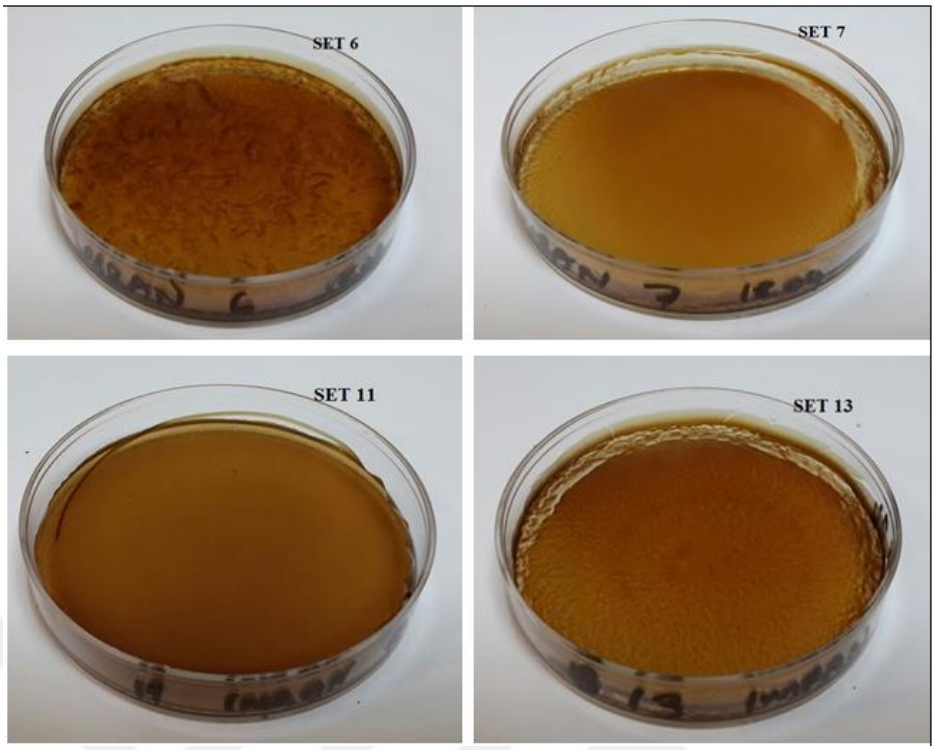
Çizelge 4.10. Biyofilm örneklerine ait renk tayini sonuçları

Hemiselüloz film koşulu	***L****	***a****	***b****
Optimum nokta - plastikleştirici eklenmemiş	27,75 ± 0,44	0,75 ± 0,03	8,47 ± 0,12
Optimum nokta - %10 (a/a) ksilitol eklenmiş	28,77 ± 0,11	0,64 ± 0,08	8,27 ± 0,01
Optimum nokta - %10 (a/a) sitrik asit eklenmiş	27,37 ± 0,16	0,45 ± 0,05	7,32 ± 0,18
Merkez nokta - plastikleştirici eklenmemiş	29,72 ± 0,39	0,22 ± 0,04	6,49 ± 0,15
Merkez nokta - %10 (a/a) ksilitol eklenmiş	28,75 ± 0,67	0,10 ± 0,05	6,06 ± 0,44
Merkez nokta - %10 (a/a) sitrik asit eklenmiş	27,61 ± 0,67	-0,32 ±0,06	4,57 ± 0,11



Şekil 4.14. H_2O_2 konsantrasyonunun biyofilmlerin rengi üzerine etkisi; a) %0, b) %3, c) %6 H_2O_2 (h/h)

27 set deneyden elde edilen hemüselülozlara ait biyofilmler (Şekil 4.4) içinden 6, 7, 11 ve 13 numaralı setlerin (Şekil 4.15) renklerinin diğerlerine göre daha koyu olduğu gözlemlenmiştir. Renkteki bu koyuluğun sebebi, bu deney setlerinde H_2O_2 kullanılmamasıyla ilişkilendirilebilir. Bununla birlikte hemiselüloz-temelli filmlerin koyu rengini yüksek yüzdelerde lignin içeriğinin etkilediği Hanım ve Siti-Norsafurah (2012) tarafından yapılan çalışmada da belirtilmiştir. Özütlemede kullanılan H_2O_2'nin renk üzerindeki bu etkisi, ligninin giderilmesiyle ilgilidir. H_2O_2 kullanılmayan setlerde elde edilen filmlerin rengi yüksek lignin içeriğine bağlı olarak koyudur.



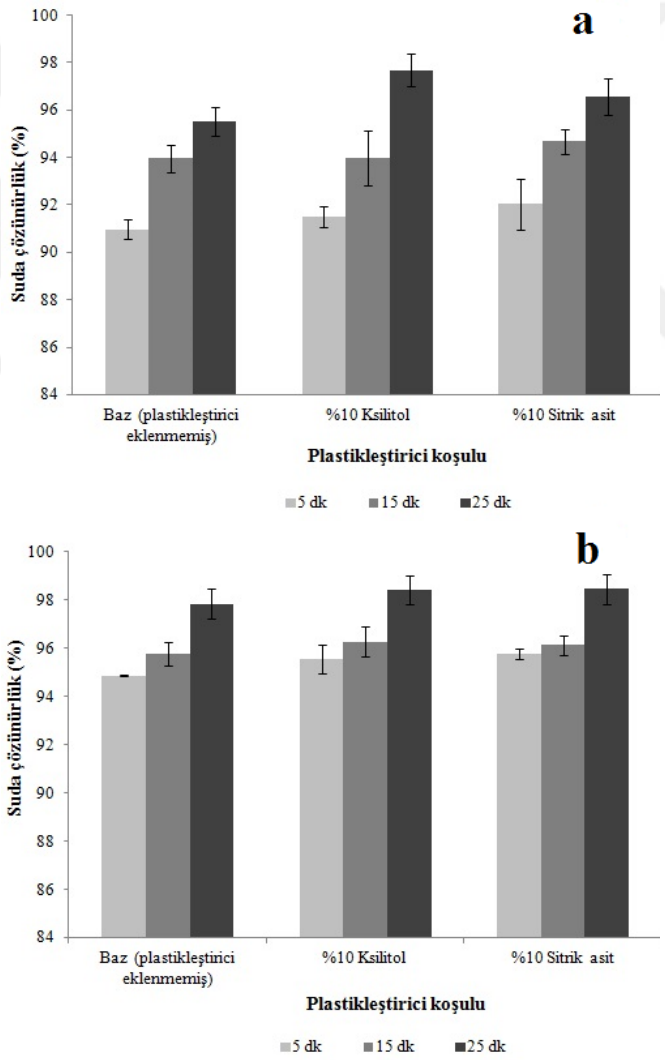
Şekil 4.15. Rengi koyu olan 6,7,11 ve 13 numaralı setler

Egüés ve ark. (2013) tarafından yapılan çalışmada, farklı hemiselüloz özelliklerinin film oluşum özellikleri üzerine etkisi incelenmiş olup, mısır koçanı, pamuk atıkları, zeytin ve elma ağacı budama parçaları gibi atıklardan üretilen ligninli ve ligninsiz hemiselülozlar film yapımında kullanılmıştır. Sonuç olarak ligninli olan biyofilmlerin renklerinin daha koyu olduğu gözlemlenmiştir.

Liu ve ark. (2016) tarafından yapılan bir çalışmada ise, hemiselüloz özütleme üzerinde lignin ve yapısal olmayan bileşenlerin (yağda çözünen bileşenler ve suda çözünen makromoleküller) etkisi araştırılmıştır. Her ne kadar yapısal olmayan bileşenler hemiselülozun çözülmesi üzerinde daha az etkili olsalar da, hemiselüloz özütlerinin renk değerini etkilemişlerdir. Lignin ise hemiselülozun çözünmesini sınırlamış ve hemiselüloza bağlanması ve lignin-karbonhidrat kompleksleri oluşturmasıyla hemiselülozu koyulaştırmıştır. Yapısal olmayan bileşenlerin ve ligninin biyokütleden uzaklaştırılmasının hemiselülozun daha kaliteli olmasını sağlayabileceği çalışmada öne sürülmüştür.

4.5.4. Suda çözünürlük

Filmlerin suda çözünürlüğü, gıda ambalajı uygulamaları için önemli bir özelliktir. Potansiyel uygulamalar ürünün bütünlüğünü korumak için suda çözünmezlik özelliği gerektirebilmektedir. Bununla birlikte, gıda kaplaması gibi bazı uygulamalarda, ürünün tüketilmesinden önce suda çözünme kabiliyeti fayda sağlayacaktır (Kayserilioğlu ve ark., 2003). Şeker pancarı küspesi hemiselülozlarından elde edilen biyofilmlerin suda kalma sürelerine göre çözünürlükleri (%) Şekil 4.16'da verilmiştir.



Şekil 4.16. Merkez (a) ve optimum (b) noktada özütlenen hemiselülozlardan üretilen biyofilmlerinin suda çözünürlük özellikleri

Filmlere plastikleştirici eklenmesiyle suda çözünürlüğün arttığı gözlemlenmiştir. Sitrik asite (20°C'de 73 g/100 ml H_2O) göre ksilitol suda daha kolay çözünen bir maddedir (20°C'de 160 g/100 g H_2O). Şekil 4.16'da görüldüğü gibi hem optimum nokta hem de merkez nokta için %10 (a/a) ksilitol eklenmiş filmlerin daha yüksek çözünürlüğe sahip olması ksilitolün yüksek çözünürlüğüne bağlanabilir.

Sitrik asit ucuz ve toksik olmayan bir kimyasaldır (Reddy ve Yang, 2010). Reddy ve Yang (2010) yaptıkları çalışmada sitrik asitin nişastayı çapraz bağlayabildiğini, mekanik özellikleri geliştirdiğini ve suda çözünürlüğünü düşürdüğünü bildirmişlerdir. Bu çalışmada çapraz bağlanmış nişasta filmleri, 50°C'de 35 gün tutulduktan sonra bile yalnızca yaklaşık %25 oranında bir ağırlık kaybına sahipken, çapraz bağlanmamış filmlerin yaklaşık %75'i kaybolmuştur.

Bizim çalışmamızda en düşük çözünürlüğe plastikleştirici eklenmemiş filmler sahiptir. Plastikleştiricilerin suda çözünürlüğü artırdığı diğer bazı çalışmalarda da bildirilmiştir.

Hanım ve Siti-Norsafurah (2012) tarafından yapılan çalışmada şeker kamışı küspesi hemiselülozları alkali özütleme ve çökeltme işlemi sırasında dört farklı etanol çözeltisi kullanılarak elde edilmiştir. Elde edilen hemiselülozlar film oluşturma sürecinde saf su içinde %10 (a/h) oranında kullanılmıştır. Suda çözünürlük analizi için filmler 10 g su içerisinde karıştırma yapılmadan 1 saat bekletilmiştir. Sonuçta filmlerin suda çözünürlükleri %36,9 ile %67,1 arasında değişmiştir. Bizim çalışmamızda suda çözünürlük analizi için filmler 15 ml saf su içerisinde farklı sürelerde (5, 15, 25 dk) karıştırılmıştır ve suda çözünürlük değerleri % 90,98-98,41 arasındaki oranlarla Hanım ve Siti-Norsafurah'ın (2012) çalışmasına göre yüksek bulunmuştur.

Yine kırmızı pirinç unu ve nişastasından biyobozunur filmler elde edilmiş ve fiziksel özellikleri karşılaştırılmıştır. Çalışmada filmler 24 saat su içinde kalmış ve çözünürlükleri %21 ile %24,6 arasında değişmiştir (Vargas ve ark., 2017). Sonuç olarak şeker pancarı küspesinden elde edilen hemiselüloz filmlerin suda çözünürlük oranları yüksek olup geliştirilmesi gereken bir özelliktir.

4.5.5. Su Buharı İletim Hızları ve Su Buharı Geçirgenlikleri

Su buharı geçirgenliği (WVP) malzemenin bir özelliği değil, performans değerlendirmesidir ve belirli nem koşulları ve sıcaklık altında, iki yüzey arasındaki birim buhar basıncı farkı ile oluşan, malzeme birim alanından su buharı geçişinin zamana oranı olarak tanımlanmaktadır (Miranda ve ark., 2004). Ambalaj malzemelerinin gıda ile çevre arasındaki nem transferini engelleme ya da en aza indirgeme yeteneği, etkili gıda ambalajı için çok önemli bir özelliktir. Bu nedenle, ambalaj malzemesinin su buharı geçirgenliği (WVP) mümkün olduğu kadar düşük olmalıdır (Sanyang ve ark., 2015; Seligra ve ark., 2016).

Şeker pancarı küspesinden merkez ve optimum nokta koşullarında özütlenen hemiselülozlara ksilitol ve sitrik asit ilave edilmesiyle üretilen biyofilmlerin su buharı iletim hızları (WVTR) ve su buharı geçirgenlikleri (WVP) Çizelge 4.11'de verilmiştir.

Çizelge 4.11. Filmlerin su buharı iletim hızları ve su buharı geçirgenlikleri

Plastikleştirici koşulu	**WVTR (g st^{-1} m^{-2})**		**WVP (g mm st^{-1} m^{-2} kPa^{-1})**	
	Merkez nokta hemiselülozundan üretilmiş biyofilmler	**Optimum nokta hemiselülozundan üretilmiş biyofilmler**	**Merkez nokta hemiselülozundan üretilmiş biyofilmler**	**Optimum nokta hemiselülozundan üretilmiş biyofilmler**
Plastikleştirici eklenmemiş	26,2 ± 0,9	25,6 ± 0,6	2,08 ± 0,10	1,98 ± 0,08
%10 (a/a) ksilitol eklenmiş	27,7 ± 0,4	26,8 ± 0,2	2,10 ± 0,03	2,08 ± 0.01
%10 (a/a) sitrik asit eklenmiş	25,9 ± 0,9	25,9 ± 0,2	2,17 ±0.09	2,00 ± 0,01

Bir gıda paketleme filminin başlıca işlevlerinden biri, gıda bileşenleriyle çevre arasındaki nem akışını sınırlamaktır. Düşük geçirgenlik, gıda ambalajlama filmleri için daha iyidir. Ksilan ve polivinil alkolün, plastikleştirici bir madde olarak sitrik asit ile oluşturulan kompozit filmlerinin mekanik özelliklerinin incelendiği bir çalışmada sitrik asit çözeltideki toplam kuru maddede %0 ve %50 oranında kullanılmıştır. Çalışmada sitrik asit eklenen polivinil alkol-ksilan biyofilmlerinin su buharı iletim hızlarının düştüğü ifade edilmiştir (Wang ve ark., 2014).

Merkez noktada özütlenen hemiselülozlara ait biyofilmlerde en düşük su buharı iletim hızı, plastikleştirici olarak sitrik asit eklenmiş olanlarla gözlemlenmiştir Daha önce yapılan çalışmalarda sitrik asitin polisakkarit filmlerin çapraz bağlama ajanı olarak su buharı geçirgenliğini azalttığı bildirilmiştir (Pereira ve ark., 2017).

Miranda ve ark. (2004) tarafından yapılan çalışmada üç ayrı plastikleştirici maddeyle (polietilen glikol 200, sorbitol ve gliserol) kitosan filmleri elde edilmiştir. Çalışmada, plastikleştirici maddelerin eklenmesi ile filmlerin su buharı geçirgenliğini azaltmak ve mekanik özelliklerini iyileştirmek amaçlanmıştır. Sonuçlarda baz filminin WVP değerlerine (1,28 g.mm/st.m^2.kPa) kıyasla polietilen glikol ve sorbitol eklenmiş filmlerin geçirgenlikleri (sırasıyla 1,55 ve 1,50 g.mm/st.m^2.kPa) artmıştır. WVP değerindeki bu artış, plastikleştirici eklendiğinde, serbest hacmin artmasına bağlanmıştır. Kitosan filmlerine gliserol eklenmesi durumunda elde edilen daha düşük WVP değeri (1,44 g.mm/st.m^2.kPa) ise sorbitol veya polietilen glikol ile karşılaştırıldığında molekülün boyutu ve çözünürlüğü nedeniyle matriste daha fazla miktarda su tutulabildiği ile açıklanmıştır.

Sanyang ve ark. (2015) tarafından yapılan çalışmada, şeker hurma nişastası bazlı filmler üretilirken, filmlere gliserol, sorbitol ve gliserol-sorbitol (1:1) karışımı her bir plastikleştiricinin filmler üzerindeki etkisini araştırmak için eklenmiştir. Plastikleştiriciler %0,15,30,45 (a/a) olmak üzere farklı konsantrasyonlarda kullanılmıştır. Çalışmada plastikleştirici konsantrasyonları %15'ten %45'e çıkarıldığında WVP değerlerinde yükselme görülmüştür. WVP değerleri %15 ve %45 konsantrasyonda sırasıyla gliserol için $5.820x10^{-10}$ ve $8.700x10^{-10}$ g s^{-1} m^{-1} Pa^{-1}; sorbitol için $4,855x10^{-10}$ ve $6,180x10^{-10}$ g s^{-1} m^{-1} Pa^{-1} olarak verilmiştir.

Seligra ve ark., (2016) tarafından yapılan çalışmada Cassava nişastasına gliserol ve sitrik asit eklenerek filmler üretilmiştir. İlk aşamada sadece nişastanın ağırlıkça %30'u kadar gliserol eklenmiş, iknci aşamada ise nişastanın ağırlıkça %10'u kadar sitrik asit ilave edilmiştir. WVP değerleri birinci ve ikinci aşama için sırasıyla $2,8x10^{-10}$ ve $1,8x10^{-10}$ g s^{-1} m^{-1} Pa^{-1} olarak verilmiş dolayısıyla sitrik asitin filmlere eklenmesi su buharı geçirgenliğini düşürmüştür.

Göksu ve ark. (2007) tarafından yapılan çalışmada pamuk sapı ksilanından kompozit filmler oluşturulmuş, mekanik ve fiziksel özellikleri araştırılmıştır. Çalışmada ligninin film oluşturma üzerine etkisi belirtilmiş olup ksilanda yaklaşık %1 lignin (a/a) olmasının, film oluşumu için yeterli olduğu tespit edilmiştir. Su buharı iletim hızları, filmleri daha kalın yapan ksilan konsantrasyonunun artmasıyla azalmıştır. Ek bir plastikleştirici olarak gliserol ilavesi, daha yüksek WVTR'ye ve daha düşük suda çözünürlük değerlerine sahip, daha gerilebilir filmler elde edilmesini sağlamıştır.

Reddy ve Yang (2010) sitrik asitle çapraz bağlı filmlerin, çapraz bağlı olmayan filmlere kıyasla, su buharı geçirgenliğinin biraz daha düşük olduğunu belirtip sonuçları sırasıyla. 31±0,8 ve 33±0,5 g st^{-1} m^{-2} olarak vermiştir. Bu düşüşün nedeni çapraz bağlamanın daha sıkı bir yapı oluşumuna, dolayısıyla moleküllerin hareketini kısıtlamasına bağlanmıştır. Diğer bir çalışmada ise hemiselüloz filmlerin oluşumunda sitrik asitin kullanılması hem plastikleştirici hem de çapraz bağlayıcı etki göstermiş olup sitrik asit oranı arttıkça su buharı geçirgenliği ve suda çözünürlük azalmıştır (Azeredo ve ark., 2015). Çalışmada sitrik asitin en çarpıcı etkisi, %20 sitrik asit eklenmesiyle 5 kat düşen çözünürlük olduğu belirtilmiştir. Çapraz bağlanma, polisakkarit moleküllerini birbirine bağlamakta, daha iyi moleküllerarası etkileşim sağlamakta ve su alımını azaltmaktadır. Hidroksil gruplarının hidrofobik ester grupları ile ikame edilmesi, sitrik asit içeriğinin WVP ve suda çözünürlük üzerindeki etkilerine katkıda bulunabilmektedir.

Saxena ve Ragauskas (2009) tarafından yapılan çalışmada ksilan düşük dozda selüloz lifleri ile birleştirilerek fiziksel özellikleri geliştirilmiş filmler elde edilmiştir. Sülfonatlı selüloz liflerinin dahil edilmesinin, WVTR'yi azalttığı bulunmuştur. Örneğin, %10 sülfonatlı selüloz liflerinin ksilan filmlere eklenmesi WVTR değerini, kontrol filmindeki (selüloz lifi eklenmemiş ksilan filmi) 304 g/ $st.m^2$ değerine karşılık 174 $g/st.m^2$ değerine düşürmüştür.

Bizim çalışmamızda da filmlere plastikleştirici eklenmesiyle WVP değerleri artış göstermiştir. Genel olarak merkez nokta hemiselülozundan üretilmiş biyofilmlerin WVP değerlerinin optimum noktaya kıyasla daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Optimum noktada ise ksilitole göre sitrik asit eklenerek üretilen biyofilmlerin WVP değerleri daha düşük bulunmuştur.

5. SONUÇ

Lignoselülozik materyaller ve tarımsal atıklar doğada en yaygın olarak bulunan ve yenilenebilir özelliğe sahip biyokütle tipleridir. Lignoselülozik materyaller doğada var olduğu şekliyle kullanılabildiği gibi, endüstriyel süreçlerden yan-ürün ve/veya atık olarak da elde edilebilmektedir. Lignoselülozik biyokütle temel olarak üç ana bileşenden; selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluşmaktadır ve her bir bileşen katma değeri yüksek ürünlere dönüştürülebilme potansiyeline sahiptir. Dolayısıyla, gıda olarak kullanımı olmayan ve yenilebilir atık/yan-ürün olarak açığa çıkan biyokütlelerin endüstriyel süreçlerde işlenerek katma değeri yüksek ürünlerin üretilmesi son yıllarda önemi artan bir konudur. Bu noktalardan hareketle bu tez çalışmasında biyokütle olarak şeker fabrikalarının yan-ürünü olarak açığa çıkan şeker pancarı küspesi seçilmiştir. Ülkemizde yıllık 2 milyon tonun üzerinde pancar şekeri üretimi sonucunda 3 milyon tondan fazla şeker pancarı küspesi açığa çıkmaktadır. Şeker pancarı küspesi hayvan yemi olarak kullanılan ve ekonomik değeri çok düşük olan bir biyokütledir. Yapılan hammadde analizlerinde, çalışmada kullanılan şeker pancarı küspesinin yağ ve protein miktarı değerlerinin literatüre oranla daha düşük; ham selüloz miktarı değerlerinin ise daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Dolayısıyla, kullanılan şeker pancarı küspesinin besleyicilik değerinin alternatiflerine oranla daha düşük olması nedeniyle, hayvan yemi yerine biyoplastik üretiminde kullanılmasının anlamlı olacağı sonucuna varılmıştır.

Bu çalışmada şeker pancarı küspesinden hemiselülozca zengin fraksiyonun alkali yöntemle özütlenmesi koşulları istatistiksel olarak optimize edilmiş, özütlenen hemiselülozlar kullanılarak biyofilm üretimi gerçekleştirilmiş ve üretilen biyofilmler karakterize edilmiştir.

Tez çalışmasının ilk basamağı olan istastistiksel optimizasyon çalışmasında potasyum hidroksit (KOH) konsantrasyonu, hidrojen peroksit (H_2O_2) konsantrasyonu, sıcaklık ve mikrodalga şiddeti bağımsız değişkenler olarak seçilmiş, Box-Behnken deney tasarımı ve Yanıt Yüzey Yöntemi kullanılmıştır. Optimizasyon sonucunda geliştirilen modelin %95'lik güven aralığında süreci ifade ettiği saptanmıştır. Optimum koşulda deneysel olarak tespit edilen hemiselüloz verimi (tepki) %28,33 (a/a) olup, modelden hesaplanan %28,78'lik (a/a) verim değeri ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Standart özütleme

koşuluna ek olarak H_2O_2 ve mikrodalga uygulamasının verim üzerinde yüksek derecede etkili olduğu belirlenmiştir. Optimum noktadaki %28,33 (a/a) verim değerine karşılık H_2O_2 ve mikrodalga uygulanmayan koşullarda verim değeri %10,9 (a/a) olarak tespit edilmiştir. Bu durum, SEM görüntüleri ile de desteklenmiştir. Dolayısıyla, tez kapsamında geliştirilen optimum özütleme süreci ile, standart koşulda elde edilen verimin yaklaşık 2,6 katı verime ulaşılmıştır. Bu sonuç, potansiyel endüstriyel uygulamalar için önemli bir iyileştirme olarak değerlendirilmiştir.

Tez çalışmasının bir sonraki aşamasında hemiselüloz-temelli biyofilm üretimi gerçekleştirilmiş, son aşamada ise, biyofilmler karakterize edilmiştir. Günümüzde gıda ambalajlama teknikleri gıda güvenliği ve ambalaj malzemelerinin çevreye olan etkileri açısından dikkat çekmektedir. Yaygın olarak kullanılan ve biyobozunur özelliğe sahip olmayan sentetik plastiklerden üretilen ambalajlar doğaya yüksek miktarlarda salınmakta ve her geçen gün artan çevre kirliliğine neden olmaktadır. Bu nedenle, doğada yok olan ambalaj malzemelerinin üretimi tüm dünyada dikkat çeken ve endüstriyel uygulamaları yaygınlaşmakta olan bir konudur. Bu bağlamda, bu çalışmada şeker pancarı küspesinden özütlenen hemiselülozlar kullanılarak, plastikleştiricilerin de yardımıyla, biyobozunur filmler üretilmiş ve karakterize edilmiştir.

Denenen koşullar içerisinde en uygun biyofilm üretiminin merkez ve optimum noktalarda özütlenen hemiselülozlara %10 (a/a) ksilitol ve %10 (a/a) sitrik asit katkılanarak gerçekleştiği belirlenmiştir. Özütleme sürecinde H_2O_2 kullanılan hemiselülozlardan üretilen ve yaklaşık 100-120 μm kalınlığa sahip olan bu biyofilmlerin, açık renkli olmaları nedeniyle daha kabul edilebilir oldukları değerlendirilmiştir. Üretilen biyofilmlerin suda çözünürlük değerlerinin plastikleştirici katkılanması nedeniyle arttığı ve suda 5 dk inkübasyon sonucu %90'ın, 25 dk inkübasyon sonucu ise %96'nın üzerinde çözünme gerçekleştiği tespit edilmiştir. Bu durum, doğada bozunma süresinin kısalması açısından bir avantaj olmakla birlikte, gıda ambalajının suya dayanımı açısından bir dezavantajdır. İlerleyen zamanlarda, şeker pancarı küspesinden özütlenen hemiselülozlardan üretilecek biyofilmlerin su dayanımının artırılmasına, su buharı geçirgenlik değerlerinin düşürülmesine ve biyofilmlerin gıda muhafazasındaki performanslarının ölçülmesine yönelik çalışmalar gerçekleştirilebileceği öngörülmektedir.

6. KAYNAKLAR

Adıgüzel, A.O., 2013. Lignoselülozik Materyallerden Biyoetanol Üretimi İçin Kullanılan Ön-Muamele ile Hidroliz Yöntemleri. *SAÜ. Fen Bil. Dergisi*, 17(3), 381-397.

Adilah, A. N., Jamilah, B., Noranizan, M.A. ve Nur-Hanani, Z.A., 2018. Utilization of Mango Peel Extracts on the Biodegradable Films for Active Packaging. *Food Packaging and Shelf Life*, 16, 1–7.

Alshehrei, F., 2017. Biodegradation of Synthetic and Natural Plastic by Microorganisms. *Journal of Applied & Environmental Microbiology*, 5, 8-19.

Anonim, 2009. Converting Waste Agricultural Biomass into a Resource. UNEP, 437p., Japonya.

Anonim, 2013. Açúcar Caravelas Apresenta Novas Embalagens de Plástico Verde. *http://www.braskem.com/site.aspx/plasticoverde*- (Erişim Tarihi: 02.02.2018).

Anonim, 2018. Gelecek İçin Bir Damla Fazlası. *http://www.damlasu.com.tr/tr/bitkisise/*- (Erişim Tarihi: 02.02.2018).

Anonim, 2018. T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, Yenilenebilir Enerji Genel Müdürlüğü, Biyokütle Enerjisi Potansiyeli Atlası (BEPA). *http://bepa.yegm.gov.tr/* (Erişim Tarihi: 05.03.2018).

Atares, L. ve Chiralt, A., 2016. Essential Oils as Additives in Biodegradable Films and Coatings for Active Food Packaging. *Trends in Food Science & Technology*, 48, 51-62.

Azeredo, H. M. C., Vrettou, C. K., Moates, G. K., Wellner, N., Cross, K., Pereira, P. H.F. ve Waldron, K. W., 2015. Wheat Straw Hemicellulose Films as Affected by Citric Acid. *Food Hydrocolloids*, 50, 1-6.

Badiei, M., Asim, N., Jahim, J. M. ve Sopian, K., 2014. Comparison of Chemical Pretreatment Methods for Cellulosic Biomass. *APCBEE Procedia 9*, 170-174.

Bahçegül, E., 2011. Tarımsal Atıkların Çevre Dostu Plastiklere Dönüşümü. *Bilim ve Teknik*, 521,68-73.

Bahçegül, E., Toraman, H., Erdemir, D., Akınalan, B., Özkan, N. ve Bakır, U., 2014. An Unconventional Approach for Improving the Integrity and Mechanical Properties of Xylan Type Hemicellulose Based Films. *RSC Advances*, 4, 34117-34126.

Balqis, A. M. I., Nor Khaizura, M.A.R., Russly, A.R. ve Nur Hanani, Z.A., 2017. Effects of Plasticizers on the Physicochemical Properties of Kappa-Carrageenan Films Extracted from *Eucheuma cottonii*. *International Journal of Biological Macromolecules*, 103, 721-732.

Box, G. E. P. ve Wilson, K. B., 1951. On the Experimental Attainment of Optimum. *Journal of the Royal Statistical Society*, 13(1), 1-45

Brienzo, M., Fikizolo, S., Benjamin, Y., Tyhoda, L. ve Görgens, J., 2017. Influence of Pretreatment Severity on Structural Changes, Lignin Content and Enzymatic Hydrolysis of Sugarcane Bagasse Samples. *Renewable Energy*, 104, 271-280.

Brodin, M., Vallejos, M., Opedal, M. T. ve Area, M. C., 2017. Lignocellulosics as Sustainable Resources for Production of Bioplastics: A review. *Journal of Cleaner Production*, 162, 646-664.

Carvalheiro, F., Duarte, L. ve Girio, F., 2008. Hemicellulose Biorefineries: A Review on Biomass Pretreatments. *Journal of Scientific and Industriel Research*, 67, 849-864.

Carvalho, A. F. A., Marcondes, W. F., Neto, P. O., Pastore, G. M., Saddler, J. N. ve Arantes, V., 2018. The potential of Tailoring the Conditions of Steam Explosion to Produce Xylo-Oligosaccharides from Sugarcane Bagasse. *Bioresource Technology*, 250, 221–229.

Cazon, P., Velazquez, G., Ramirez, J. A., & Vazquez, M., 2017. Polysaccharide-Based Flms and Coatings for Food Packaging: A Review. *Food Hydrocolloids*, 68, 136-148.

Çelik, İ. ve Tümer, G., 2016. Gıda Ambalajlamada Son Gelişmeler. *Akademik Gıda*, 14(2), 180-188.

Dahiya, S., Kumar, A. N., Sravan, J. S., Chatterjee, S., Sarkar, O. ve Mohan, S. V., 2018. Food Waste Biorefinery: Sustainable Strategy for Circular Bioeconomy. *Bioresource Technology*, 248, 2-12.

Değirmencioğlu, A. ve Yazgı, A., 2006. Tepki Yüzeyleri Metodolojisi "Optimizasyon Esaslı Çalışmalara İlişkin Teorik Esaslar ve Tarımsal Mekanizasyon Uygulamaları". *Tarım Makinaları Bilimi Dergisi*, 2 (2),111-115.

Dietrich, K., Dumont, M. J., Rio, L. F. D. ve Orsat, V., 2017. Producing PHAs in the Bioeconomy - Towards a Sustainable Bioplastic. *Sustainable Production and Consumption*, 9, 58-70.

Dilkes-Hoffman, L. S., Lane, J. L., Grant, T., Pratt, S., Lant, P. A. ve Laycock, B., 2018. Environmental Impact of Biodegradable Food Packaging When Considering Food Waste. *Journal of Cleaner Production*, 180, 325-334.

Du, J., Li, C., Zhao, Y. ve Wang, H., 2018. Hemicellulose Isolated from Waste Liquor of Viscose Fiber Mill for Preparation of Polyacrylamide-Hemicellulose Hybrid Films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 108, 1255–1260.

Dursun, S., Erkan, N. ve Yeşiltaş, M., 2010. Doğal Biyopolimer Bazlı (Biyobozunur) Nanokompozit Filmler ve Su Ürünlerindeki Uygulamaları. *Journal of Fisheries Sciences.com*, 4(1), 50-77.

Egüés, I., Eceiza, A. ve Labidi, J., 2013. Effect of Different Hemicelluloses Characteristics on Film Forming Properties. *Industrial Crops and Products*, 47, 331- 338.

Egüés, I., Stepan, A. M., Eceiz, A., Toriz, G., Gatenholm, P. ve Labidi, L., 2014. Corncob Arabinoxylan for New Materials. *Carbohydrate Polymers*, 102, 12–20.

Emadian, S. M., Onay, T. T. ve Demirel, B., 2017. Biodegradation of Bioplastics in Natural Environments. *Waste Management*. 59, 526-536.

Farhat, W., Venditti, R., Quick, A., Taha, M., Mignard, N., Becquart, F. ve Ayoub, A., 2017. Hemicellulose Extraction and Characterization for Applications in Paper Coatings and Adhesives. *Industrial Crops & Products*, 107, 370-377.

Fitzpatrick, M., Champagne, P., Cunningham, M. ve Whitney, R., 2010. A Biorefinery Processing Perpective: Treatment of Lignocellulosic Materials for the Production of Value-Added Products. *Bioresource Technology*, 101, 8915-8922.

Gao, C., Pollet, E. ve Averous, L., 2017. Properties of Glycerol-Plasticized Alginate Films Obtained by Thermo-Mechanical Mixing. *Food Hydrocolloids*, 63, 414-420.

Gordobil, O., Urruzola, I. E. ve Labidi, J., 2014. Xylan–Cellulose Films: Improvement of Hydrophobicity, Thermal and Mechanical Properties. *Carbohydrate Polymers*, 112, 56–62.

Göksu, E.I., Karamanlıoğlu, M., Bakır, U., Yılmaz, L. ve Yılmazer, Ü., 2007. Production and Characterization of Films from Cotton Stalk Xylan. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55, 10685-10691.

Hanım, S. S. ve Siti-Norsafurah, A. M., 2012. Physical Properties of Hemicellulose Films from Sugarcane Bagasse. *Procedia Engineering*, 42, 1390-1395.

Harding, K. G., Gounden, T. ve Pretorius, S., 2017. "Biodegradable" Plastics: A Myth of Marketing?. *Procedia Manufacturing*, 7, 106-110.

Işıkgör, F.H. ve Becer, R., 2015. Lignocellulosic Biomass: A Sustainable Platform for the Production of Bio-based Chemicals and Polymers. *Polymer Chemistry*, 6, 4497.

Jönsson, L. J. ve Martin, C., 2016. Pretreatment of Lignocellulose: Formation of Inhibitory By-products and Strategies for Minimizing Their Effects. *Bioresource Technology*, 199, 103-112.

Kamalini, A., Muthusamy, S., Ramapriya, R., Muthusamy, B. ve Arivalagan Pugazhendhi, A., 2018. Optimization of Sugar Recovery Efficiency Using Microwave Assisted Alkaline Pretreatment of Cassava Stem Using Response Surface Methodology and Its Structural Characterization. *Journal of Molecular Liquids*, 254, 55–63.

Kayserilioğlu, B. Ş., Bakır, U., Yılmaz, L. Ve Akkaş, N., 2003. Use of Xylan, An Agricultural By-Product, in Wheat Gluten Based Biodegradable Films: Mechanical, Solubility and Water Vapor Transfer Rate Properties. *Bioresource Technology,* 87, 239-246.

Koç, B. ve Ertekin, F., 2009. Yanıt Yüzey Yöntemi ve Gıda İşleme Uygulamaları. *Gıda*, 20(3), 1-8.

Kumar, A., Gautam, A. ve Dutt, D., 2016. Biotechnological Transformation of Lignocellulosic Biomass in to Industrial Products: An Overview. *Advances in Bioscience and Biotechnology*, 7, 149-168.

Leijdekkers, M., 2015. Characterization of Sugar Beet Pulp Derived Oligosaccharides. *PhD Thesis, Wageningen University*. Wageningen.

Lenth, R. V., 2009. Response-Surface Methods in R, Using RSM. *Journal of Statistical Software*, 32(7), 1-17.

Liu, K.X., Li, H. Q., Zhang, J., Zhang, Z.G. ve Xu, J., 2016. The Effect of Non-Structural Components and Lignin on Hemicellulose Extraction. *Bioresource Technology*, 214, 755-760.

Liu, Y., Sun, B., Zheng, X., Yu, L. Ve Lib, J., 2018. Integrated Microwave and Alkaline Treatment for the Separation Between Hemicelluloses and Cellulose from Cellulosic fibers. *Bioresource Technology*, 247, 859–863.

Lucena, C.A.A., Costa, S. C., Eleamen, G. R. A., Mendonça, E. A. M. ve Oliveira E. E., 2017. Development of Xylan and Xylan/Gelatin Biofilms for Production of Biodegradable Packages. *Polimeros*, 27, 35-41.

Machado, A. S. ve Ferraz, A., 2017. Biological Pretreatment of Sugarcane Bagasse with Basidiomycetes Producing Varied Patterns of Biodegradation. *Bioresource Technology*, 225, 17–22.

Maurya, D. P., Singla, A. ve Negi, S., 2015. An Overview of Key Pretreatment Processes for Biological Conversion of Lignocellulosic Biomass to Bioethanol. *3 Biotech*, 5, 597-609.

Mendes, F.R.S., Bastos, M. S.R., Mendes, , L.G., Silva, A. R.A ., Sousa,F. D., Monteiro-Moreira, A. C.O., Cheng, H. N., Biswas, A. ve Moreira, R. A., 2017. Preparation and Evaluation of Hemicellulose Films and Their Blends. *Food Hydrocolloids*, 70, 181-190.

Menon, V. ve Rao, M., 2012. Trends in Bioconversion of Lignocellulose: Biofuels, Platform Chemicals & Biorefinery Concept. *Progress in Energy and Combustion Science*, 38(4), 522-550.

Miranda, S. P., Garnica, O., Lara-Sagahon, Virginia ve Cardenas, G., 2004. Water Vapor Permeability and Mechanical Properties of Chitosan Composite Films. *Journal of the Chilean Chemical Society,* 49,173-178.

Mokhothu, T. H. ve John, M. J., 2015. Review on Hygroscopic Aging of Cellulose Fibres and Their Biocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 131, 337-354.

Mostafa, N.A., Farag A.A., Abo-dief, H. M. ve Tayeb, A. M., 2015. Production of Biodegradable Plastic from Agricultural Wastes. *Arabian Journal of Chemistry*, 1-8.

Naidu, D.S., Hlangothi, S.P. ve John, M.J., 2018. Bio-Based Products from Xylan: A Review. *Carbonhydrate Polymers*, 179, 28-41.

Nizami, A. S., Rehan, M., Waqas, M., Naqvi, M., Ouda, O.K.M., Shahzad, K., Miandad, R., Khan, M.Z., Syamsiro, M., Ismail, I.M.I. ve Pant, D., 2017. Waste Biorefineries: Enabling Circular Economies in Developing Countries. *Bioresource Technology*, 241, 1101-1117.

Olmos, J. C. Ve Hansen, M. E. Z., 2012. Enzymatic Depolymerization of Sugar Beet Pulp: Production and Characterization of Pectin and Pectic-Oligosaccharides as a Potential Source for Functional Carbohydrates. *Chemical Engineering Journal*, 192, 29-36.

Özcan, A., 2008. Kağıt Yüzey pürüzlülüğünün L*a*b* Değerleri Üzerine Etkisinin Belirlenmesi. *İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 14, 53-61.

Özdemir, N. ve Erkmen, J., 2013. Yenilenebilir Biyoplastik Üretiminde Alglerin Kullanımı. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 3 (8), 89-104.

Pathak, S., Sneha, C. ve Mathew, B., 2014. Bioplastics: Its Timeline Based Scenario & Challenges. J*ournal of Polymer and Biopolymer Physics Chemistry*, 2(4), 84-90.

Peelman, N., Ragaert, P., Meulenaer, B.D., Adons, D., Peeters, R., Cardon, L., Impe, F. V. ve Devlieghere, F., 2013. Application of Bioplastics for Food Packaging. *Trends in Food Science & Technology*, 32,128-141.

Pereira, P.H.F., Waldron, K.W., Wilson, D.R., Cunha, A.P., Brito, E.S., Rodrigues, T.H.S., Rosa, M.F. ve Azeredo, H.M.C., 2017. Wheat Straw Hemicelluloses Added with Cellulose Nanocrystals and Citric Acid. Effect on Film Physical Properties. *Carbohydrate Polymers*, 164, 317-324.

Peng, P. ve She, D., 2014. Isolation, Structural Characterization, and Potential Applications of Hemicelluloses from Bamboo: A Review. *Carbonhydrate Polymers*, 112, 701-720.

Rasal, R. M., Janorkar, A. V. ve Hirt, D. E., 2010. Poly (lactic acid) Modifications. *Progress in polymer science*, 35, 338-56.

Reddy, N. ve Yang, Y., 2010. Citric Acid Cross-linking of Starch Films. *Food Chemistry*, 118, 702–711.

Rhim, J.W., Park, H.M. ve Ha, C.S., 2013. Bio-nanocomposites for Food Packaging Applications. *Progress in Polymer Science*, 38, 1629-1652.

Rissanen, J.V., Murzin, D.Y., Salmi, T. Ve Grénman H., 2016. Aqueous Extraction of Hemicelluloses from Spruce - From Hot to Warm. *Bioresource Technology*, 199, 279-282.

Sánchez, C., 2009. Lignocellulosic Residues: Biodegradation and Bioconversion by Fungi. *Biotechnology Advances*, 27, 185-194.

Sanyang, M. L., Sapuan, S. M., Jawaid, M., Ishak, M. R. ve Sahari, J., 2015. Effect of Plasticizer Type and Concentration on Tensile, Thermal and Barrier Properties of Biodegradable Films Based on Sugar Palm (*Arenga pinnata*) Starch. *Polymers*, 7, 1106-1124.

Saraçoğlu, S., 2017. Yenilenebilir Enerji Kaynağı Olarak Biyokütle Üretiminin Dünyada ve Türkiye'de Durumu. *Fiscaoeconomia*, 3, 126-155.

Saxena, A. ve Ragauskas, A. J., 2009. Water Transmission Barrier Properties of Biodegradable Films Based on Cellulosic Whiskers and Xylan. *Carbohydrate Polymers*, 78, 357-360.

Seligra, P. G., Jaramillo, C. M., Fama, L. ve Goyanes, S., 2016. Biodegradable and Non-Retrogradable Eco-Films Based on Starch-Glycerol with Citric Acid as Crosslinking Agent. *Carbohydrate Polymers*, 138, 66-74.

Stoffel, R. B., Neves, P. V., Felissia, F. E., Ramos, L. R., Gassa, L. M. ve Area, M. C., 2017. Hemicellulose Extraction from Slash Pine Sawdust by Steam Explosion with Sulfuric Acid. *Biomass and Bioenergy*, 107, 93-101.

Soyuçok, A., Ekiz, T. ve Kılıç, G. B., 2016. Ekzopolisakkaritlerin Özellikleri ve Gıda Sanayindeki Önemi. *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 332-344.

Sun, R. ve Hughes, S., 1998. Fractional Extraction and Physico-Chemical Characterization of Hemicelluloses and Cellulose from Sugar Beet Pulp. *Carbohydrate Polymers*, 36, 293–299.

Sun, Y. ve Cheng, J., 2002. Hydrolysis of Lignocellulosic Materials for Ethanol Production: a Review. *Bioresource Technology*, 83, 1–11.

Sun, S.L., Wen, J.L., Ma, M.G. ve Sun, C.R., 2013. Successive Alkali Extraction and Structural Characterization of Hemicelluloses from Sweet Sorghum Stem. *Carbohydrate Polymers*, 92, 224-2231.

Svärd, A., Brännvall, E. ve Edlund, U., 2015. Rapeseed Straw as a Renewable Source of Hemicelluloses: Extraction, Characterization and Film Formation. *Carbohydrate Polymers*, 133,179-186.

Topal, M. ve Arslan, E. I., 2008. Biyokütle Enerjisi ve Türkiye. *VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu*, İstanbul.

Trinetta, V., 2016. Definition and Function of Food Packaging. *Reference Module in Food Sciences.* ECOLAB R&D Campus, Eagan, MN, Amerika, 1-2.

Uysal, R. S., Sabancı, S., Sapçı, B. ve Akpınar, Ö., 2015. Lignoselülozik Materyallerden Ksilitol Üretimi ve Kullanım Alanları. *Akademik Gıda*, 13, 140-148.

Üner, İ. ve Koçak, E. D., 2012. Poli(laktik asit)'in Kullanım Alanları ve Nano Lif Üretimdeki Uygulamaları. *İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 79-88.

Vargas, C. G., Costa, T.M.H., Rios, A.O. ve Flores, S.H., 2017. Comparative Study on The Properties of Films Based on Red Rice (*Oryza glaberrima*) Flour and Starch. *Food Hydrocolloids*, 65, 96-106.

Vats, S., Maurya, D. P., Shaimoon, M., Agarwal, A. ve Negi, S., 2013. Development of a Microbial Consortium for Production of Blend of Enzymes for Hydrolysis of Agricultural Wastes into Sugars. *Journal of Scientic and Industrial Research*, 72, 585–590.

Vieira, M. G. A., Silva, M. A., Santos, L. O. ve Beppu, M. M., 2011. Natural-based Plasticizers and Biopolymer Films: A Review. *European Polymer Journal*, 47, 254-263.

Wang, S., Ren, J., Li, W., Sun, R. ve Shijie Liu, S., 2014. Properties of Polyvinyl Alcohol/Xylan Composite Films with Citric Acid. *Carbohydrate Polymers*, 103, 94- 99.

Wu, S., Wang, W., Yan, K., Ding, F., Shi, X., Deng, H., Du, Y., 2018. Electrochemical Writing on Edible Polysaccharide Films for Intelligent Food Packaging. *Carbohydrate Polymers* 186, 236–242.

Yoruç, A.B.H. ve Uğraşkan, V., 2017. Yeşil Polimerler ve Uygulamaları. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 17, 318-337.

Yu, H., Wu, Z. ve Chen, G., 2018. Catalytic Gasification Characteristics of Cellulose, Hemicellulose and Lignin. *Renewable Energy*, 1-10.

Zhang, X., Liu, C., Zhang, A. ve Suna, R., 2018. Synergistic Effects of Graft Polymerization and Polymer Blending on the Fexibility of Xylan-Based Films. *Carbohydrate Polymers*, 181, 1128–1135.

Zhu, Z., Rezende, C. A., Simister, R., McQueen-Mason, S.J., Macquarrie, D. J., Polikarpov, I. ve Gomez, L. D., 2016. Efficient Sugar Production from Sugarcane Bagasse by Microwave Assisted Acid and Alkali Pretreatment. *Biomass and Bioenergy*, 93 269-278.

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

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : İmran Yazgı YAZAN
Doğum Tarihi ve Yer : 18.07.1989 / HATAY-DÖRTYOL
Medeni Hali : Bekar
Yabancı Dili : İngilizce
Telefon : 553 481 68 58
e-mail : imranyazgiyazan@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi / Karaman	2018
Lisans	Selçuk Üniversitesi / Konya	2012
Lise	Yunuskent Lisesi / Karaman	2006

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2015-Devam	ANI Bisküvi Gıda Sanayi ve Ticaret / Karaman	Süreç Mühendisi

Kongre

Tarih-Yer	Konferans	Bildiri Başlığı
26-27 Nisan 2018 Ankara / Türkiye	International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (EURASIANBIOCHEM 2018)	Optimization of Hemicellulose Extraction Conditions from Sugar Beet Bagasse and Production of Hemicellulose-Based Biodegradable Films