



# Kahramanmaraş Sutcu Imam University

## Journal of Engineering Sciences



Geliş Tarihi : 11.11.2019  
Kabul Tarihi : 04.12.2019

Received Date : 11.11.2019  
Accepted Date : 04.12.2019

### MISIR KOÇANINDA SÜLFÜRİK ASİT, HİDROJEN PEROKSİT VE ULTRASES DALGA ÖN İŞLEMLERİ İLE ÇÖZÜNMÜŞ ŞEKER ÜRETİMİNİN OPTİMİZASYONU

### OPTIMIZATION OF SOLUBLE SUGAR PRODUCTION OF CORN COB BY SULFURIC ACID, HYDROGEN PEROXIDE AND ULTRASES DALGA PRETREATMENT

Ece Ümmü DEVECİ \*<sup>1</sup> (ORCID: 0000-0002-7551-188X)

Çağdaş GÖNEN <sup>1</sup> (ORCID: 0000-0002-8554-8125)

Gözde ÇETİN <sup>1</sup> (ORCID: 0000-0003-4612-6170)

<sup>1</sup> Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 51240 Niğde, Türkiye

\*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Ece Ümmü DEVECİ, ecedeveci@gmail.com

#### ÖZET

Bu çalışmada, Niğde ve çevre illerden temin edilen mısır koçanlarında, biyoyakıt potansiyelinin artırılmasında fizikokimyasal ( $H_2O_2$ ,  $H_2O_2+US$ ,  $H_2O_2$ ,  $H_2O_2+US$ ) ön işlemlerin etkisi belirlenmiştir. Uygulanan ön işlemlerin optimizasyonu için istatistikî metot RSM (Response Surface Methods) Box-Behnken tasarımı kullanılmıştır. Tasarımda beklenen yanıtlar Toplam Şeker (TŞ) ve İndirgen Şeker (İŞ) konsantrasyonudur. Model sonuçlarına göre;  $H_2SO_4$  ön işlemleri için 13,13 g/L maksimum TŞ, %3 asit konsantrasyonu, 100°C ve 180 dakika koşullarında; 7,7g/L maksimum İŞ ise %5 asit konsantrasyonu, 100°C ve 180 dakikada elde edilmiştir.  $H_2SO_4$ -US ön işlemleri için 10,72g/L g/L maksimum TŞ, %3 asit konsantrasyonu, 100 kJ/kg DM US dozu ve 30 dakika koşullarında; 3,16g/L'ye maksimum İŞ ise %4,24 asit konsantrasyonu, 100 kJ/kg DM US dozu ve 27,7 dakikada elde edilmiştir.  $H_2O_2$  ön işleminde 1,70 g/L maksimum TŞ %0,15  $H_2O_2$ , 0,38 mesh ve %1,98 katı oranı koşullarında; 1,24 g/L'ye maksimum İŞ %0,10  $H_2O_2$ , 0,61 mesh ve %2 katı oranı koşullarında elde edilmiştir.  $H_2O_2$ -US ön işlemleri için 5,70 g/L maksimum TŞ %1  $H_2O_2$ , 60 kJ/kg DM US dozu ve 5 dakika koşullarında; 1,11 g/L maksimum İŞ %0,1  $H_2O_2$ , 20 kJ/kg DM US dozu ve 17,5 dakika koşullarında elde edilmiştir. Çalışma sonucunda, lignoselülozik yapı çözünebilir yapıya dönüştürülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Biyoyakıt Potansiyeli, Mısır Koçanı, İndirgen Şeker, Toplam Şeker.

#### ABSTRACT

In this study, the effect of physicochemical ( $H_2SO_4$ ,  $H_2SO_4 + US$ ,  $H_2O_2$ ,  $H_2O_2 + US$ ) pretreatments on increasing the biofuel potential of corn cobs obtained from Niğde and surrounding provinces was determined. The statistical method RSM (Response Surface Methods) Box-Behnken design was used to determine the optimization of the applied pretreatments. The responses used in the design are Total Sugar (TS) and Reducing Sugar (RS) concentration. According to model results; 13.13 g/L maximum TS was achieved 3%acid concentration, 100 ° C and 180 min; maximum RS concentration of 7.7 g/L was achieved at 5 %acid concentration, 100°C and 180 min for  $H_2SO_4$  pretreatment. 10.72 g /L maximum TS was achieved 3%acid concentration, 100 kJ/kg DM US dose and 30 min conditions; maximum RC concentration 3,16 g/L was obtained that an acid concentration of 4.24%, a US dose of 100 kJ/kg DM, and 27.7 minutes for  $H_2O_2$ -US pretreatment. 1.70 g/L maximum TS was reach that 0.15% $H_2O_2$ , 0.38 mesh and 1.98%solids conditions; 1.24 g/L maximum was achieved under conditions of 0.10% $H_2O_2$ , 0.61 mesh and 2%solids for  $H_2O_2$ pre-treatment. 5.70 g/L maximum TS was obtained under condition 1% $H_2O_2$ , 60 kJ/kg DM US dose and 5 min, 1.11 g/L maximum RC was obtained under 0.1% $H_2O_2$ , US dose of 20 kJ/kg DM and 17.5 minutes for  $H_2O_2$ -US pretreatment. As a result of this study, the lignocellulosic structure was converted to soluble structure.

**Keywords:** Biofuel oil potential, Corncob, Reduced Sugar, Total Sugar.

## GİRİŞ

Dünyada fosil yakıt rezervlerinin azalması, değişken yakıt fiyatları, çevresel etkilerin artışı ve buna bağlı olarak oluşan çevre ve siyasi baskılar alternatif enerji kaynaklarını daha dikkat çekici hale getirmiştir (Behera vd., 2011; Rankovic vd., 2009). Paris iklim zirvesinde alınan kararlara ve ortak antlaşmalara göre fosil yakıtların kontrol altına alınması gerekmektedir. Ayrıca sera etkisinin yanı sıra petrol kaynakları azalmakta ve buna bağlı olarak fiyat artmaktadır. Tüm bu durumlar güneş, rüzgâr, dalga ve biyokütle gibi yenilenebilir enerji kaynakları üzerine ilgiyi her geçen gün arttırmaktadır (BP, 2002; Sinha ve Pandey, 2009). British Petroleum (BP) tarafından yayınlanan bir rapora göre petrol, doğal gaz, kömür rezervleri sırasıyla yaklaşık olarak 227 milyar ton, 187,3 trilyon metreküp ve 861 milyar tondur (1 varil: 0,136 ton, 1 m<sup>3</sup>: 0,0008427 ton). Dünya nüfusunun artışı da göz önüne alındığında kömürün 155 yıl içinde petrol ve doğal gazın ise sırasıyla 41 ve 64 yıl içinde yok olacağı bildirilmiştir (BP, 2013).

Tarımsal üretim faaliyetleri ve günlük yaşamımız sırasında oluşan biyoküteller, yenilenebilir bir enerji kaynağı olup çevre dostudur. Biyokütlenin bulunduğu fiziksel haline göre katı, sıvı ve gaz biyokütle olarak üç kısma ayrılmaktadır. Katı biyokütle kömürü, gaz biyokütle biyogaz veya doğal gazı örnek verirken sıvı biyokütle "biyoyakıt" olarak isimlendirilen biyoetanol, biyodizel, biyometanol, biyodimetiler, biyoiltersiyer, bütiller ve bitkisel yağlar en güzel örnek oluşturabilir (Goldemberg, 2007). Son yirmi yılda lignoselülozik etanol üretimi alternatif biyoyakıt üretiminde popüler bir konu olup konuyla ilgili birçok kapsamlı araştırma vardır (Alvira vd., 2010; Karunanithy ve Muthukumarappan, 2011; Karunanithy ve Muthukumarappan, 2011; Kuhar vd., 2008). Biyokütle esaslı süreçlerin birbiri içinde bütünleşmesi, hammadde modellerinin üretimi için sürdürülebilir gelişme olasılığını sağlayacak bir model oluşturmaktadır. Bu durum, lignoselülozik biyokütlenin petrol bazlı yakıt alternatifini olarak tespit edilmiştir (Behera vd., 2014).

Lignoselülozik atıklar (LSA) selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluşmaktadır. Bu yapı içerik olarak kül, protein, pektin vb. diğer malzemeleri de içermekte olup, lignoselülozik içerikler, farklılık gösterebilir (Sanchez, 2009). Bitki hücre duvarı selüloz, hemiselüloz, ligninin birleşmesinden oluşur ve bu yapı içerisinde bulunan karbonhidratlar enzimatik hidroliz ve fermentasyon gibi önışlemlerle kullanılabilir hale getirilirler (Radeva vd., 2012). Lignoselülozik kaynaklar buldukları kaynaklara göre kategorize edilebilir; endüstriyel kaynaklar (talaş, kağıt fabrikası atıkları, gıda sanayi artıkları, vb.), ormancılık atıkları (otlar, sert ve yumuşak ağaç vb.), tarım artıkları (kabuk, mısır koçanı, sap, gıda dışı tohumlar vb), evsel atıklar (mutfak atıkları, kanalizasyon, atık kağıtlar, vb.) ve belediye katı atıklarıdır (Borrion vd., 2012; Talebnia vd., 2010; Wang vd., 2013).

Ticari olarak üretilen biyoyakıtların başında gelen biyoetanolün üretiminde mayalar kullanılmakta olup en sık kullanılan mayalar *Saccharomyces cerevisiae*, *Pichia stipitis* ve *Kluyveromyces marxianus*'dir. Üretim verimliliğinin yüksek tutulması ve mikroorganizmaların dayanıklılığının sağlanması için bir destek malzeme üzerine tutturularak immobilize edilmektedir. Bu şekilde ürün inhibisyonu azalmakta ve ürünün ortamdan uzaklaştırılması kolaylaşmaktadır (Gouveia ve Oliveira, 2009).

### 1.1 Lignoselülozik Atıklar

Biyokütle; hidrojen, azot, karbon, oksijen ve iz miktarda diğer elementlerden meydana gelen organik maddelerdir. Diğer bir bakışla doğada bulunan sürdürülebilirliği olan bitkiler ve bitki atıkları, hayvansan atıklar, tarım ürünleri ve artık/atıkları, insanların tüketimleri sonucu ortaya çıkan organik içerikli atıklar vb. ürünler biyokütleyi genel manada tanımlamaya yardımcı olmaktadır. Biyokütle enerjisi ise, bu kaynaklardan farklı yöntemlerle elde edilen enerji olarak belirtilebilir (Koçar vd., 2010).

Biyokütle kaynaklarını klasik ve modern olarak ikiye ayırmak mümkündür. Klasik biyokütle kaynakları ormancılık ürünleri, bitkiler ve hayvan atıkları olarak modern kaynaklar ise, enerji ormancılığı ve tarım ürünleri, tarımsal ürün artıkları ve organik endüstriyel atıklardır. Bu materyaller lignoselülozik maddeler olarak tanımlanmakta ve yapıları incelendiğinde selüloz, hemiselüloz, lignin, içerdikleri görülmektedir. Selüloz ve hemiselüloz kısımları glikoz, mannoz, galaktoz, ksiloz ve arabinozdan oluşan monosakkaritleri içermektedirler. Tablo 1.'de bazı lignoselülozik maddelerin içerikleri gösterilmiştir.

**Tablo 1.** Bazı lignoselülozik maddeler ve bileşenleri (Parisi, 1989)

Biyokütle	Selüloz(%)	Hemiselülöz (%)	Lignin (%)
Şeker kamışı	40	30	20
Yaprakları dökülen ağaçlar	40	30	20
Mısır Koçanı	45	35	15
Buğday Sapı	30	50	15
Kozaklı Ağaçlar	40-50	20-30	25-35

Buğdaygiller ailesinde yer alan mısır, tek yıllık bir sıcak iklim tahıl bitkisi olmakla birlikte tropik ve subtropik ılıman iklim kuşağında yetiştirilen mısır, dünyanın hemen her yerinde tarımı yapılabilen bir tahıldır. Dünya üzerinde toplam 1,5 milyar hektar tarım arazisinin tahmini olarak 712 milyon hektarlık tahıl ekimi yapılırken, bu arazilerin 183 milyon hektarında mısır bitkisi ekimi yapılmaktadır. Mısırın tahıl ekiliş alanı içindeki payı %25,7'dir (FAO,2014).

Ülkemizde mısır bitkisi buğday ve arpadan sonra en çok ekim alanına sahip bitkidir. Mısır üretiminin Türkiye'deki durumu ile ilgili veriler Tablo 2'de verilmiştir. Mısır tarımı Akdeniz Bölgesi, Karadeniz Bölgesi, Marmara, Ege ve Güneydoğu Anadolu Bölgeleri içinde yaklaşık 60 ilimizde yapılmaktadır (Tablo 3.).

**Tablo 2.** Türkiye'de Mısır Ekim Alanı, Üretim ve Verimi (TUİK Bitkisel Üretim İstatistikleri Raporu, 2018)

Yıl	Ekilen alan(ha)	Üretim (ton)	Verim (kg/ha)	Yıl	Ekilen alan(ha)	Üretim (ton)	Verim (kg/ha)
1961	705.000	1.017.000	1,44	2010	593.552	4.310.000	7,26
1970	646.000	1.040.000	1,61	2011	585.713	4.200.000	7,17
1980	583.000	1.240.000	2,13	2012	622.600	4.600.000	7,39
1990	514.665	2.100.000	4,08	2013	659.222	5.900.000	8,95
2000	552.820	2.300.000	4,16	2014	655.663	5.950.000	9,07
2005	600.000	4.200.000	7,00	2015	686.169	6.400.000	9,33
2006	528.284	3.811.000	7,21	2016	679.537	6.400.000	9,42
2007	516.960	3.535.000	6,84	2017*	639.084	5.900.000	9,23
2008	593.710	4.274.000	7,2	2018	615.000	5.600.000	9,10
2009	591.279	4.250.000	7,19	*TUİK / **TMO TAHMİNİ			

**Tablo 3.** Bölgelere Göre Mısır Ekiliş Alanları Ve Üretimi (Mısır Raporu 2018 / TMO)

BÖLGELER	2014		2015		2016		2017	
	Alan(da)	Üretim (ton)	Alan(da)	Üretim (ton)	Alan(da)	Üretim (ton)	Alan(da)	Üretim (ton)
Marmara	636.925	575.971	621.512	560.791	621.512	560.791	638.541	555.180
Karadeniz	625.993	236.176	656.617	259.171	656.617	259.171	646.288	264.552
İç Anadolu	822.955	828.922	1.004.226	997.578	1.004.226	997.578	1.107.041	1.059.606
Ege	726.518	756.876	740.826	775.132	740.826	775.132	630.914	643.874
Akdeniz	2.001.230	2.053.274	2.016.399	2.148.250	2.016.399	2.148.250	1.866.909	1.942.990
G.D Anadolu	2.027.000	1.916.125	1.173.109	1.630.385	.723.109	1.630.385	1.459.065	1.404.125
Doğu Anadolu	41.078	32.696	37.503	28.693	37.503	28.693	42.084	29.673
<b>Toplam</b>	<b>6.881.699</b>	<b>6.400.000</b>	<b>6.800.192</b>	<b>6.400.00</b>	<b>6.800.192</b>	<b>6.400.000</b>	<b>6.390.842</b>	<b>5.900.000</b>

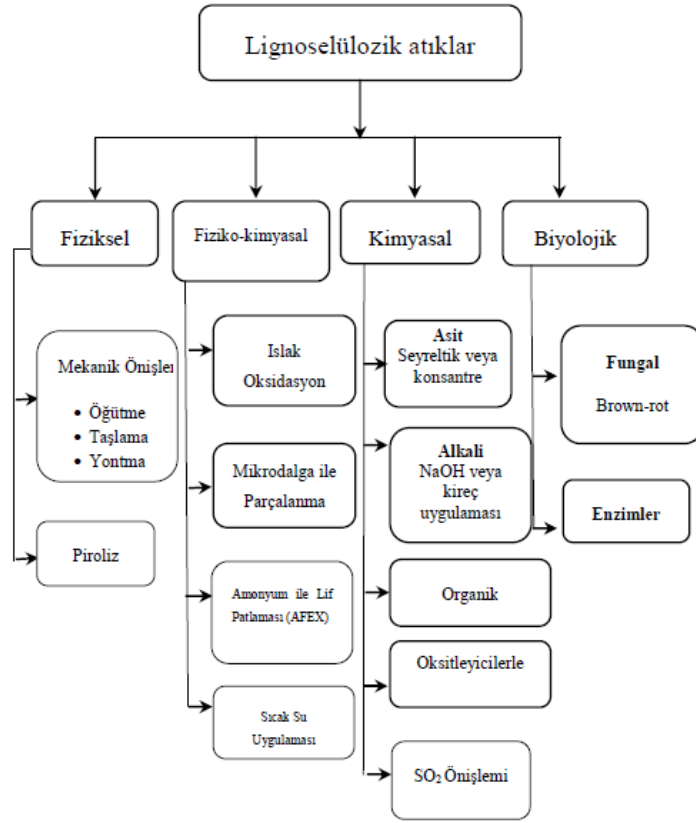
Mısır bitkisi ekim alanının geniş olması, kolay ulaşılabilir olması ve biyoetanol üretimi potansiyelinin de yüksek olması sebebi ile hammadde olarak tercih edilmiştir. Lignoselülozik hammaddelerin biyoetanol üretim potansiyeli bazı hammaddeler için Tablo 4.'de gösterilmiştir.

**Tablo 4.** Biyoetanol üretim hammaddeleri ve etanol üretim potansiyelleri (Balat vd., 2007).

Hammadde	Biyoetanol Üretim Potansiyeli (L/ton)
Mısır	360
Şeker kamışı	70
Şeker pancarı	110
Buğday	340
Arpa	250
Pirinç	430

## 1.2 Lignoselülozik Atıklarda Ön İşlemler

Biyoyakıt üretimi yapılacak olan agro endüstriyel atığın ön işleminden geçmeden önce %nem içeriğine bağlı olarak sıcak hava ile kurutma, güneşte kurutma, vakumla kurutma gibi işlemlerle kurutulmuş depolanması gerekmektedir (Üçgül, 2010). Ön işlemin temel amacı, hidroliz işlemi için yapısal ve içeriksel inhibitörleri biyokütleden ayırmak, lignoselülozik yapıyı gevşetmek ve böylece enzimatik hidroliz oranını ve selüloz ya da hemiselülozdan fermente edilebilir şeker oluşumu miktarını arttırmaktır (Adıgüzel, 2013).



Şekil 1. Lignoselülozik atıklara uygulanabilecek önışlemlerin bazıları

Üretim potansiyelini yakından ilgilendirmesi nedeniyle biyoyakıt potansiyelinin artırılması için önışlemler çok önemlidir. Tüm sistem maliyeti düşünıldüğünde toplam proses maliyetinin %18'i önışlem basamağı için kullanılmaktadır. Önışlem metotları fiziksel, kimyasal, biyolojik ve termo/fiziko olmak üzere dört sınıfta kategorize edilirken bu yöntemler tek başına kullanıldığı gibi birkaç tanesi bir arada olan önışlemlerde kullanılabilir. Asit, baz veya peroksit gibi nötr önışlemler de ayrı değerlendirilirken fiziksel ve termo/fiziko yöntemlerle birlikte kullanılabilir. Lignoselülozik yapıya uygulanan tüm önışlemler Şekil 1.'de verilmiştir

## MATERYAL VE METOT

### 2.1 Mısır Koçanları için Deneysel Metot ve Uygulanan Önışlem

Mısır koçanları, Niğde iline komşu olan Adana ili kırsal alanında yetişen mısırların fabrikasyon uygulamaları sonucunda oluşan atıklardan temin edilmiştir. Temin edilen bu atıklar 50 °C'de 48 saat kurutulmuş ardından değirmende parçalama işleminin yapılmış ve mısır tozu, 0,2 gözlü bir elek ile elenerek meshlerine göre ayrılmış ve + 4°C'de saklanmıştır. Tüm deneyler 250 ml'lik roch şişelerinde sabit %1 katı konsantrasyonu kullanılan koşullarda yürütülmüştür. Tüm deneyler 250 rpm çalkalama hızında sıcaklık kontrollü çalkalamalı etüvde yürütülmüştür. Ultrases dalga deneyleri ise Hielscher UP400S cihazı ile yapılmıştır. Tüm örnekler analizler için filtrelenmiş ve 10.000 rpm'de 10 dakika santrifüjlenmiştir. Elde edilen süpernatantlarda toplam şeker ve indirgen şeker analizleri yapılmıştır.

### 2.2 İstatistiksel Metot

Tüm ön işlem deneyleri için Box Behnken istatistiksel tasarım yöntemi kullanılmıştır. Bu istatistiksel tasarım demeleri etkileyen her faktörün minimum, orta ve maksimum seviyelerinden oluşmak üzere 3 seviyede tasarlanmıştır. Box Behnken tasarımının en önemli avantajları, çok sayıda deneyin azaltılmasını ve faktör limitlerinin kolayca ayarlanabilmesidir. Ayrıca, bu yöntem zaman ve paradan tasarruf sağlar. Laboratuvar koşullarında hazırlanan mısır koçanları H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılan önışlemlerde, kimyasal doz, zaman ve sıcaklık; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-US kullanılan önışlemlerde ultrases dalga ve kimyasal dozu ile zaman tasarımının faktörleri ve düşük (-1), orta (O) ve maksimum (+1) olan tüm seviyelerdir ve değerleri Tablo 5 ve Tablo 6. da verilmektedir.

Tablo 5. Asit Ön İşlemi İçin Bağımsız Değişkenler, Kodları ve Faktör Değerleri

STD	Asit %	Sıcaklık °C	Zaman (dakika)	Asit %	Sıcaklık °C	Zaman (dakika)
1	-1	-1	0	1	50	105
2	+1	-1	0	5	50	105
3	-1	+1	0	1	100	105
4	+1	+1	0	5	100	105
5	-1	0	-1	1	75	30
6	+1	0	-1	5	75	30
7	-1	0	+1	1	75	180
8	+1	0	+1	5	75	180
9	0	-1	-1	3	50	30
10	0	+1	-1	3	100	30
11	0	-1	+1	3	50	180
12	0	+1	+1	3	100	180
13	0	0	0	3	75	105
14	0	0	0	3	75	105
15	0	0	0	3	75	105
16	0	0	0	3	75	105
17	0	0	0	3	75	105

**Tablo 6.** Asit- Ultrases dalga İçin Bağımsız Değişkenler, Kodları Ve Faktör Değerleri

STD	US Kj/kgDM	Asit %	Zaman (dakika)	US Kj/kgDM	Asit %	Zaman (dakika)
1	-1	-1	0	100	1	17,5
2	+1	-1	0	60	3	17,5
3	-1	+1	0	60	3	17,5
4	+1	+1	0	100	5	17,5
5	-1	0	-1	60	3	17,5
6	+1	0	-1	100	3	5
7	-1	0	+1	20	3	30
8	+1	0	+1	60	3	17,5
9	0	-1	-1	20	3	5
10	0	+1	-1	20	5	17,5
11	0	-1	+1	20	1	17,5
12	0	+1	+1	60	5	30
13	0	0	0	60	3	17,5
14	0	0	0	60	1	30
15	0	0	0	60	1	5
16	0	0	0	60	5	5
17	0	0	0	100	3	30

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılan önişlemede, kimyasal doz, mesh ve katı oranı; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> –US kullanılan önişlemede ise ultrases dalga ve kimyasal dozu ile zaman, tasarımın faktörleri ve düşük (-1), orta (0) ve maksimum (+1) olan tüm seviyelerdir ve değerleri Tablo 7. ve Tablo 8.'de verilmiştir.

**Tablo 7.** H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> İçin Bağımsız Değişkenler, Kodları Ve Faktör Değerleri

STD	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> %	Mesh	Katı oranı (%)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> %	Mesh	Katı oranı (%)
-----	---------------------------------	------	----------------	---------------------------------	------	----------------

1	1	1	1	0,55	1.00	2
2	-1	-1	0	0,10	0.20	1,25
3	0	0	0	0,55	0.60	1,25
4	1	1	0	1,00	1.00	1,25
5	0	-1	1	0,55	0.20	2
6	0	0	0	0,55	0.60	1,25
7	1	-1	0	1,00	0.20	1,25
8	0	0	0	0,55	0.60	1,25
9	0	-1	-1	0,55	0.20	0,5
10	0	0	0	0,55	0.60	1,25
11	-1	0	-1	0,10	0.60	0,5
12	-1	1	0	0,10	1.00	1,25
13	-1	0	1	0,10	0.60	2
14	1	0	1	1,00	0.60	2
15	0	1	-1	0,55	1.00	0,5
16	1	0	-1	1,00	0.60	0,5
17	0	0	0	0,55	0.60	1,25

**Tablo 8.** H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ultras ses dalga için Bağımsız Değişkenler, Kodları Ve Faktör Değerleri

STD	US Kj/kgDM	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> %	Zaman (dakika)	US Kj/kgDM	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> %	Zaman (dakika)
1	0	0	0	60,00	0.55	17,50
2	0	0	0	60,00	0.55	17,50
3	-1	0	-1	20,00	0.55	5,00
4	0	0	0	60,00	0.55	17,50
5	0	-1	-1	60,00	0.10	5,00
6	1	0	1	100,00	0.55	30,00
7	0	0	0	60,00	0.55	17,50
8	0	1	1	60,00	1.00	30,00
9	-1	1	0	20,00	1.00	17,50
10	-1	-1	0	20,00	0.10	17,50
11	-1	0	1	20,00	0.55	30,00
12	1	1	0	100,00	1.00	17,50
13	0	1	-1	60,00	1.00	5,00
14	0	-1	1	60,00	0.10	30,00
15	1	0	-1	100,00	0.55	5,00
16	0	0	0	60,00	0.55	17,50
17	1	-1	0	100,00	0.10	17,50

Toplam şeker konsantrasyonu ve indirgenmiş şeker konsantrasyonunun yanıtı için her bir işlemde kullanılan faktörler Box-Behnken deneysel yöntemiyle optimize edilmiştir. Box Behnken deneysel tasarımı için istatistiksel bir model oluşturmak için Design Expert yazılımı kullanılmıştır.

### 2.3 Analitik Metod

Tüm deneyde kullanılan kimyasallar, sülfirik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Sigma, %98), asetik asit (CH<sub>3</sub>COOH, Merck), fenol (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O, Merck), potasyum sodyum tartarat (KNaC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O, Merck), dinitrosalisilik asit (DNS) ((O<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-2-(OH)CO<sub>2</sub>H, Merck), ve sodyum hidroksit (NaOH, Merck)'dir. Analitik spektrofotometrik ölçümler için WTW Spectroflex 6100 VIS kullanılmıştır.

Çalışmada parçalanmanın belirlenmesi için ve istatistiki yanıtlar için toplam ve indirgenmiş şeker analizleri yapılmıştır. Toplam şeker analizi Dubois vd. yöntemine göre 488 nm'de (DuBois, vd., 1956), indirgenmiş şeker analizi ise Miller vd. yöntemine göre 575 nm'de yapılmıştır (Miller, 1959). Tüm deneyler 2 tekrarlı ve 3 paralel yapılmıştır.

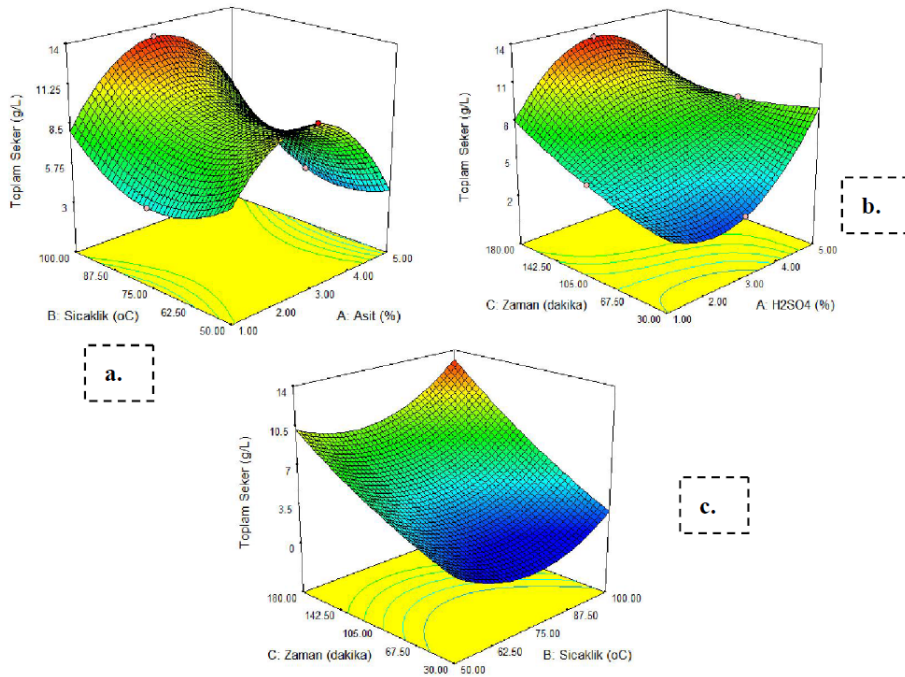
## BULGULAR VE TARTIŞMA

Mısır koçanının hammadde olarak kullanıldığı önışlem parçalama denemelerinde toplam şeker konsantrasyonunun maksimum değerini bulmak için etkili faktörler kimyasal (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) oranı, sıcaklık ve zamandır. Bu faktörleri optimize etmek için Box-Behnken istatistiki deneysel tasarım yöntemi kullanılmıştır.

### 3.1 Asit önışlemi

Mısır koçanlarının kimyasal önışlem uygulanması yanıtları için istatistiki desene göre yapılan analiz (ANNOVA) sonucunda modelin  $R^2$  değeri toplam şeker üretim denemeleri için 0,9975'dir. Şekil 2a'da sıcaklık  $100^\circ\text{C}$  ve  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oranı %3 olduğunda en yüksek toplam şeker konsantrasyonu 13,13 g/L olarak belirlenmiştir. Şekilde gösterildiği gibi toplam şeker konsantrasyonu sıcaklık düştükçe azalmakta ancak asit oranı %3'ün altında olduğunda 1,45 g/L ve %3'ün üstünde olduğunda 3,01 g/L'ya gerilemektedir. Şekil 2b, zaman ve asit oranının etkisini göstermektedir. Bu buna göre, reaksiyon süresi uzadıkça ve asit oranı yükseldikçe toplam şeker değeri artmaktadır. 180 dakika ve asit oranı en yüksek seviyede iken maksimum toplam şeker konsantrasyonu 13,13 g/L'dir. Zaman ve asit derişimi faktörü değişimi toplam şeker üretimi üzerinde belirgin bir etkiye sahiptir. Şekil 2c verildiği üzere zamanın artışı ve sıcaklığın artışı toplam şeker içeriğini arttırmaktadır. Ancak bu desene göre sıcaklığın ve zamanın en yüksek olduğu evrede maksimum toplam şeker içeriği %3'lük asit oranında belirlenmiştir. Asit ve Ultrases dalga + Asit ön işleme denemelerindeki tüm çalışmada mısır koçanın katı konsantrasyonu %1 (w/v) olarak sabit tutulmuştur.

Literatürde yapılan incelemeler sonucunda, lignoselülozik içerik mısır sapında eğer düşük seviyede olursa, sıcaklık seviyesinin bozunma için yeterli olduğunu belirtilmektedir. Üretilen toplam şeker miktarı lignoselülozik içerikle ve kullanılan lignoselülozik yapının bağlı olduğu bitkinin tür ve yetiştirme yeri ile bağlantılıdır (Brodeur, vd., 2011). Barışık vd.(2016) tarafından yapılan çalışmada sıcaklık arttıkça asit etkisinin arttığı bildirilmiştir. Barışık vd.(2016)'nin raporunda önışlem için, Box-Behnken yöntemi ile saman örneklerine uygulanmıştır. Maleik asit için optimum işlem koşulları,  $210^\circ\text{C}$ , %1,08 asit konsantrasyonu ve 19,8 dakika; süksinik asit  $210^\circ\text{C}$ , %5 asit konsantrasyonu ve 30 dakika; oksalik asit  $210^\circ\text{C}$ , %3,6 asit konsantrasyonu ve 16,3 dakika olarak belirlenmiştir. Optimum koşullarda elde edilen etanol konsantrasyonları, sırasıyla maleik, süksinik ve oksalik asit önışlemleri için 12,9, 10,3 ve 12,9 g/L'dir. Bu sonuçlar, lignoselülozik yapının organik asitler ayrışmasının etkin olduğunu göstermektedir. Öte yandan, maleik ve oksalik asitler, süksinik aside kıyasla daha etkili olduklarını göstermektedir. Bu çalışmada mısır koçanları için  $\text{H}_2\text{SO}_4$  önışleminde optimum sıcaklık  $100^\circ\text{C}$ , ultrases dalga ve asit işleminin kullanıldığı optimum belirlenmemiş olup  $100^\circ\text{C}$ 'ye kadar ulaşılmadığı belirtilmiştir.

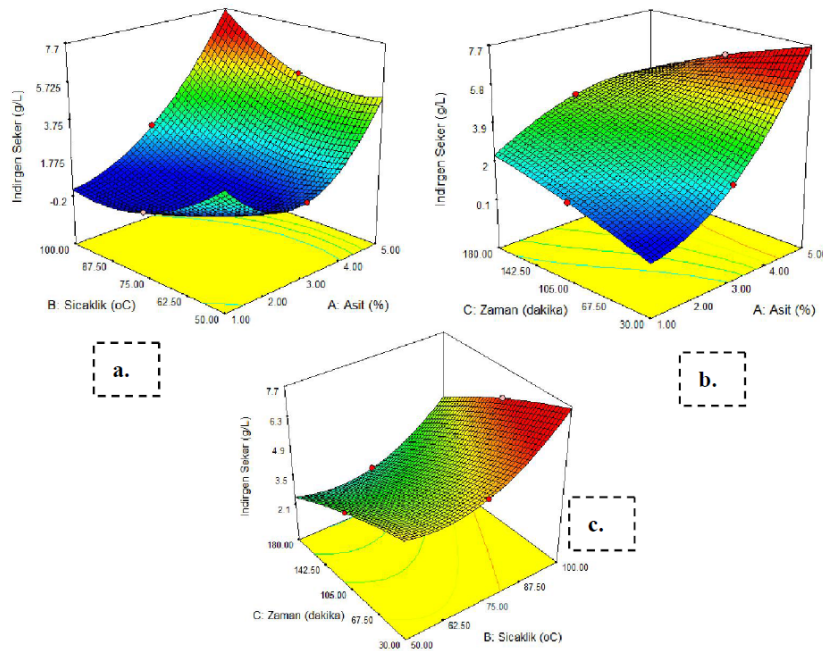


**Şekil 2.** Asit ile önışlem denemelerinde Toplam şeker (g/L) için RSM yanıt grafiği a) sıcaklık ( $^\circ\text{C}$ ) ve asit oranı (%), b) zaman (dakika) ve asit oranı (%) c) zaman (dakika) ve sıcaklık ( $^\circ\text{C}$ ) etkileşimleri

İndirgenmiş şeker üretimi için Box Behnken deneysel tasarımına göre yanıt model anlamlıdır ve modelin ANNOVA testine göre  $R^2$  değeri 0,9974'dür. İndirgenmiş şeker konsantrasyonu, maksimum 7,7 g/L'ye kadar ulaşabilir. Maksimum indirgenmiş şeker konsantrasyonunu etkileyen bağımsız değişken değerlerine bakıldığında sıcaklık ve asit oranının artışı indirgen şeker değerini arttırmaktadır. Sıcaklığın minimum  $50^\circ\text{C}$  ve asidin %1 olduğu koşullarda indirgen şeker değerine bir değişim gözlenmiş ancak maksimize olamamıştır (Şekil 3a). Asit derişiminin %5, sıcaklığı  $99,04^\circ\text{C}$  ve zamanın 44,26 dakikada indirgen şeker değeri 7,26 mg/L'dir.

Literatürdeki diğer çalışmaların sonuçlarına bakıldığında; kimyasal önışlem, lignoselülozlarda selülozik bileşenlerin lignin ve / veya hemiselülozları çıkararak selülozun biyolojik olarak parçalanabilirliğini arttırmak ve polimerizasyon derecesini (DP) ve kristalliğini azaltmak için en umut verici yöntemlerden biri haline gelmiştir (Agbor, vd., 2011; Mtui, 2009). Asit oranı şeker konsantrasyonu üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Gütsch vd. (2012), Mavi okaliptüs ahşabının ön tedavisi sırasında katalitik aktiviteleri için üç farklı asit (asetik (0,02-0,15 M), oksalik (0,01-0,1 M) ve sülfürik asit (0,01-0,1 M) üzerinde çalışılmıştır. Gütsch vd. (2012) yaptıkları deneyde, reaktör, minimum ısıtma süresi (yaklaşık 30 dakika) içinde ön hidroliz sıcaklığına (120-200 °C) kadar ısıtılmış, sıcaklık, ön hidroliz süresi (10-120 dakika) boyunca sabit kalmıştır. (Gütsch, vd., 2012). Bu çalışmanın sonucu olarak, Mavi okaliptüs ahşabı için deney koşulunda dönüşüm oranı %95'e kadar çıkmıştır. Yu vd. (2012), adım değişimli bir akış reaktöründe (184 °C, 20 ml / dakika, 8 dakika ve 10 ml / dakika, 10 dakika) tatlı sorgum küspesi için toplam ksiloz geri kazanımının %79,6 olduğunu ve toplam partiküllü karıştırılmış reaktörde okaliptüs odun yongaları için %84,4'lük ksiloz iyileşmesi (184 °C, %5 ağ / hac, 18 dakika) olduğunu raporlamışlardır. (Yu, vd., 2012). Wang vd (2009)'nin bir başka çalışmasında, ladin yongaları 180°C'de %1,84 asit ile muamele edilmiş ardından dondurma işlemi yapılmış ve elde edilen sonuçlarda selüloz dönüşümünün %40 olduğu bildirilmiştir (Wang Gleisner, 2009). Bu tez çalışmasında, dönüşüm oranı %5 asit, 100 °C ve 180 dakika reaksiyon süresi sonunda toplam şeker için %99, indirgen şeker için %77 olarak belirlenmiştir.

Şekil 3b'den asit oranının artışı ve zamanın ilerlemesi ile indirgenmiş şeker konsantrasyonunun önemli ölçüde etkilendiği açıkça görülmektedir. Şekil 3c'den, indirgenmiş şeker konsantrasyonu için zaman ve sıcaklık faktörleri ile olan etkileşim oldukça önemlidir. Sıcaklığın orta noktasında 75 °C, %1 asit ortamı ve 180 dakika reaksiyon zamanında yaklaşık 2.93 g/L'lik indirgenmiş şeker miktarı gözlemlendi. İndirgen şeker üretim modelinin sayısal optimizasyonu 7,25 g/L'lik indirgen şeker üretimini maksimize etmek için sıcaklık, asit oranı ve zaman değerinin faktörlerinin sırasıyla 99,04 °C, %5 ve 44,26 dk olması gerektiğini göstermektedir.



Şekil 3. Asit ile önışlem denemelerinde İndirgen şeker (g/L) için RSM yanıt grafiği a) sıcaklık (°C) ve asit oranı (%), b) zaman (dk) ve asit oranı (%) c) zaman (dk) ve sıcaklık (°C) etkileşimleri

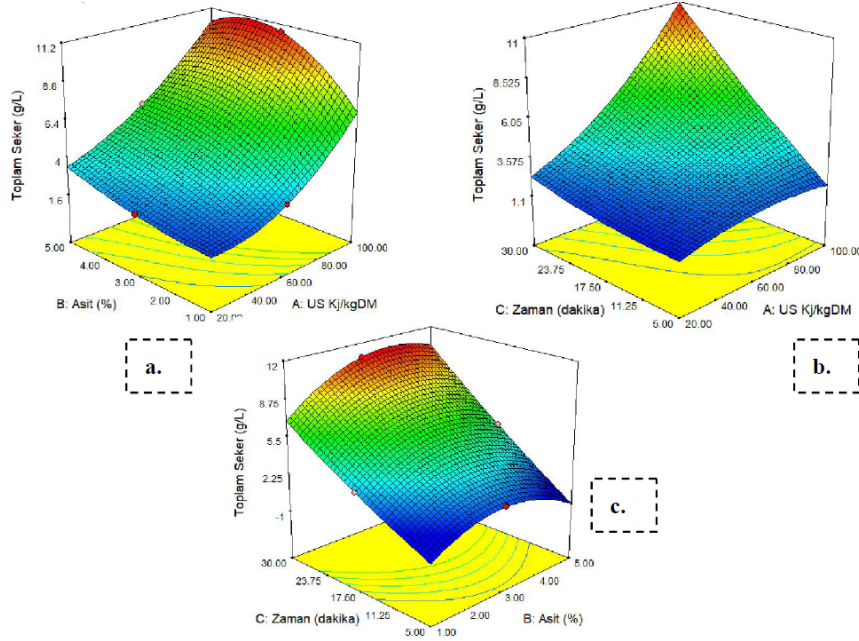
### 3.2 Ultrases dalga+asit önışlemi

Mısır koçanlarına ikinci uygulanan ön işlem ultrases dalga ve asit uygulaması ile gerçekleştirilmiştir. Ultrasound ve asit uygulaması fizikokimyasal bir önışlem olarak bilinmektedir. Ultrases dalga ve sülfürik asit ile yapılan önışlem çalışmalarının optimizasyon çalışmasının sonuçları aşağıdaki grafiklerde açıklanmaktadır. Toplam şeker ve indirgen şeker konsantrasyon değerlerinde meydana gelen değişim incelenmiştir. İstatistiksel deneysel tasarıma göre yanıt fonksiyonu olan matematiksel model anlamlıdır. Toplam şeker üretimi için Box Behnken istatistiksel modeli ANNOVA testi yapılmıştır ve modelin R<sup>2</sup> değeri 0,9975'dir.

Şekil 4a, asit konsantrasyonu ve ultrason güç değişimine bağlı olarak toplam şeker konsantrasyonunu göstermektedir. Artan ultrases dalga gücünün ve asit derişimi toplam şeker derişimini arttırmaktadır. Her iki faktörün ortak etkisi göz önüne alındığında, şeker konsantrasyonunda çok daha büyük bir artış görülmektedir. En

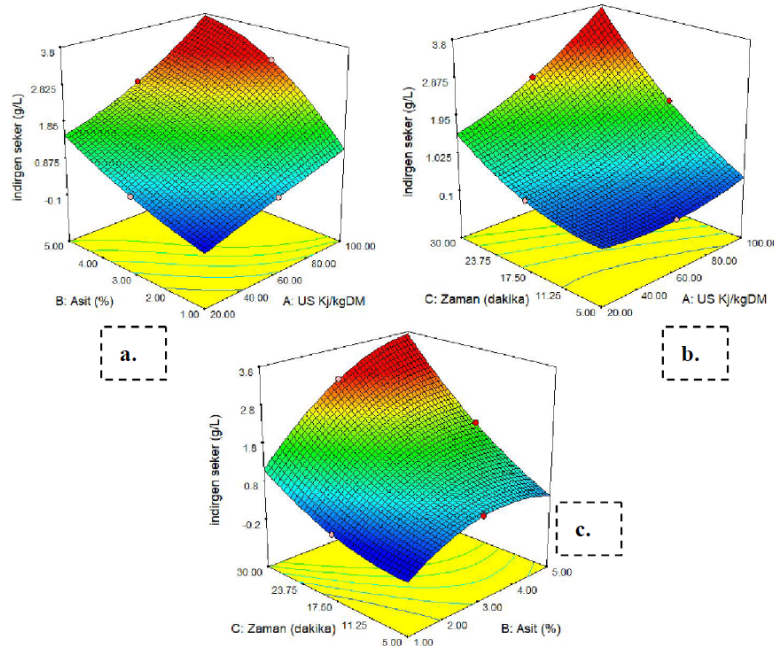


yüksek toplam şeker konsantrasyonu 10,72 g/L idi. Bu değer 30 dakikalık bir reaksiyon süresi sonunda asit konsantrasyonunun %3 ve ultrason gücünün 100 kJ/kgDM olduğu noktada elde edilmiştir. Şekil 4b, zaman ve ultrason güç faktörlerinin etkisini gösteren bir grafikdir. Grafiğin bir önceki grafiğe benzer şekilde, ultrason gücündeki artış da toplam şeker konsantrasyonunda bir artışa neden olmuştur. Zaman faktörü incelendiğinde, reaksiyon süresinin uzamasıyla elde edilen toplam şeker konsantrasyonu da artmıştır. Her iki faktörün etkisi incelendiğinde, toplam şeker konsantrasyonu çok daha yüksek seviyelere ulaşarak 10,72 g/L olmuştur. Asit konsantrasyonunun ve reaksiyon süresinin grafiği Şekil 4c'de gösterilmektedir. Grafikte asit konsantrasyonunun ve reaksiyon süresinin beraberce pozitif etkiye sahip olduğu açıkça görülmektedir. 100 KJ/kgDM'lik bir ultrason gücünde %3 asit ve ve 30 dakikalık zamanda maksimum toplam şeker değeri olan 10,72 g/L'ye ulaşılabildiği belirlenmiştir. Bu çalışmada elde edilen toplam şeker değeri sıcaklığın etkili olduğu toplam şeker değerinden düşük bir değere sahiptir.



**Şekil 4.** Ultrases dalga ve sülfürik asit ön işlemleri Toplam şeker (g/L) için RSM yanıt grafiği a) Asit (%) ve US (Kj/kgDM), b) zaman (dk) ve US (Kj/kgDM), c) zaman (dk) ve Asit (%) etkileşimleri

Optimizasyon çalışmalarında indirgen şeker konsantrasyonu yanıtlarının diyagramları Şekil 5'de verilmiştir. İstatistiksel tasarıma göre elde edilen matematiksel model anlamlıdır ve toplam şeker üretimi için Box Behnken modeli ANNOVA testine göre  $R^2$  değeri 0,9964'dür. Bu deneye etki eden faktörler asit konsantrasyonu, ultrases dalga gücü ve reaksiyon zamanıdır. Asit konsantrasyonunun ve ultrases dalga gücünün artışı ile maksimum indirgen şeker derişimi 3,15 g/L'ye ulaşılmıştır (Şekil 5a). Benzer şekilde, Şekil 5b, reaksiyon süresinin ve ultrason güç değişimi göstermiştir. İndirgen şeker konsantrasyonunun, faktörlerinin maksimum seviyelerinde en üst değere geldiği görülmektedir. Şekil 5c'de, reaksiyon süresi ve asit konsantrasyonundaki değişikliklere göre indirgenmiş şeker konsantrasyonları gösterilmektedir. %4,24 asit konsantrasyonu, 100 KJ/kgDM ultrases dalga dozu ve en uzun reaksiyon süresi olan 27,7 dakika zamanında 3.16 g/L'ye maksimum indirgen şeker değerine ulaşmıştır.

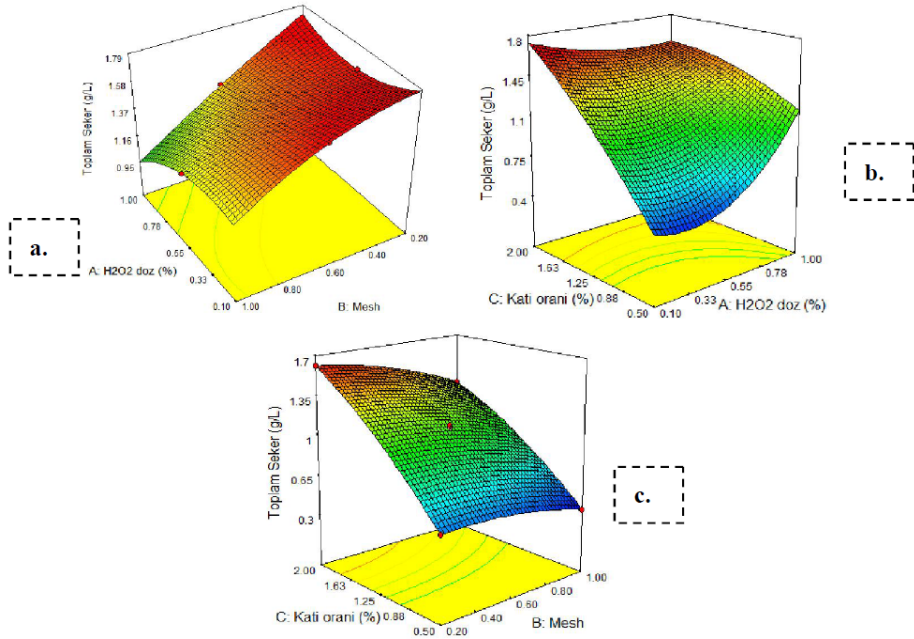


Şekil 5. Ultrases dalga ve sülfürik asit ön işleme indirgen şeker (g/L) için RSM yanıt grafiği a) Asit (%) ve US (Kj/kgDM), b) zaman (dk) ve US (Kj/kgDM), c) zaman (dk) ve Asit (%) etkileşimleri

### 3.3 Peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ön işleme

Mısır koçanlarına uygulanan diğer bir ön işleme peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) kimyasal ön işlemdir. Yapılan ön işleme ait optimizasyon sonuçları aşağıdaki grafiklerde açıklanmaktadır. Toplam şeker ve indirgen şeker konsantrasyon değerlerinde meydana gelen değişim incelenmiştir. İstatistiki tasarıma göre, toplam şeker ve indirgen şeker yanıtları ile elde edilen matematiksel model anlamlıdır ve yapılan ANNOVA testlerine göre toplam şeker konsantrasyonu ve indirgen şeker konsantrasyonu modelleri için R<sup>2</sup> değerleri 0,9993 ve 0,9984 olarak bulunmuştur.

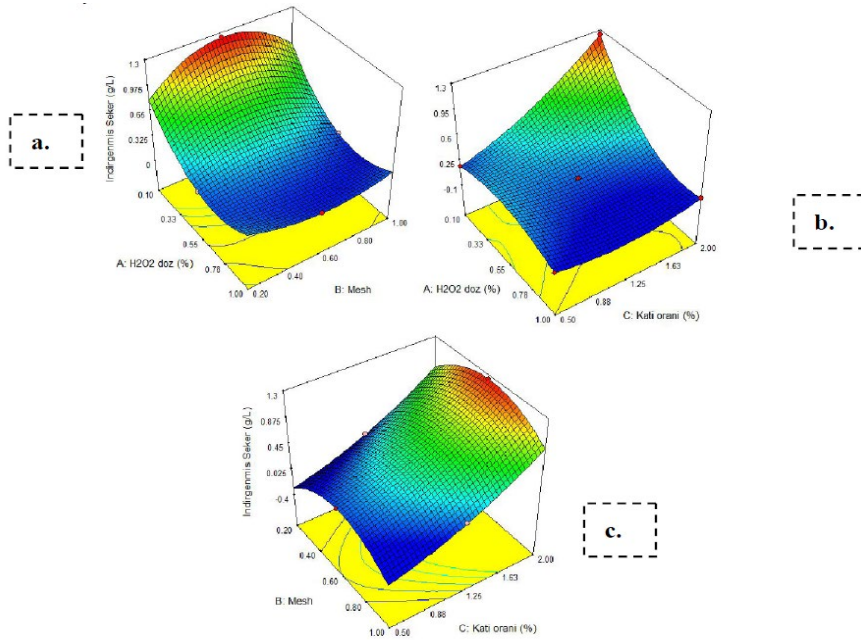
Desene göre kullanılan faktörler peroksit konsantrasyonu, katı yüzdesi ve mesh'dir. Şekil 6a'da görüldüğü üzere uygulanan peroksitin çok etkili olmadığı ancak mesh büyüklüğünün azalması yani tanecik boyutunun azalması ile toplam şeker değerinde artış gözlenmiştir. Katı oranının %1,98, peroksit konsantrasyonunun %0,15 ve mesh'in 0,38 olduğu denemede maksimum toplam şeker konsantrasyonu 1,70 g/L bulunmuştur. Şekil 6b'de minimum mesh'de (0,20) peroksit konsantrasyonu %0,55 ve katı dozu %2,0 olan koşulunda toplam şeker derişimi maksimize edilmiş olup 1,61 g/L bulunmuştur. Katı oranı ve peroksit konsantrasyonu arttıkça toplam şeker derişimi artmaktadır. Şekil 6c'de katı oranı ile mesh arasındaki ilişki incelenmiş olup, perosit dozu %0,55 de tutulduğunda meshin katı oranı kadar etkili olmadığı belirlenmiştir. Katı oranının %2 ve mesh 0,2 olduğu koşulda toplam şeker 1,61 g/L'ye kadar çıkabilmiş olup, minimum şeker derişimi de mesh büyüklüğü 1,00 ve katı oranı %0,5 olan koşulda 0,39 g/L olarak bulunmuştur



Şekil 6. Peroksit ön işlem denemeleri Toplam şeker (g/L) için RSM yanıt grafiği a) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (%) ve Mesh, b) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (%) ve Katı Oranı (%), c) Mesh ve Katı Oranı (%) etkileşimleri.

Şekil 7’de peroksit kullanılan denemelerde indirgen şeker konsantrasyonu değişimi gösterilmiştir. Şekil 7a’ya göre peroksit konsantrasyonu değişiminin herhangi bir etkisi bulunmamakta ancak mesh arttıkça indirgen şeker konsantrasyonu artmaktadır. Şekil 7b’e göre katı konsantrasyonu arttıkça ve peroksit konsantrasyonu indirgen şeker konsantrasyonu artmaktadır. Şekil 7c’ye göre ise indirgen şeker konsantrasyonu katı artışı ile artmakta ancak mesh herhangi bir etkisi bulunmamaktadır.

Katı oranının %2, peroksit konsantrasyonunun %0,10 ve mesh’in 0,60 olduğu ortamda maksimum indirgen şeker konsantrasyonu 1,24 g/L olarak bulunmuştur. Katı oranının %2, mesh 0,61 ve peroksit dozu %0,10 olduğu koşulda indirgen şeker konsantrasyonu 1,24 g/L’e maksimize edilmiş olup minimum indirgen şeker değeri derişimi 0,60 mesh, %1 peroksit ve %0,5 katı oranında 0,069 g/L olarak belirlenmiştir.



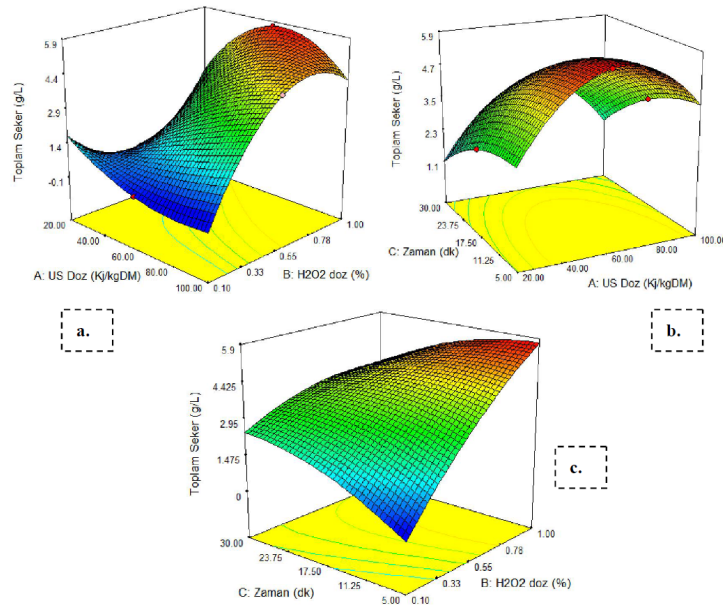
Şekil 7. İndirgenmiş şeker (g/L) için RSM yanıt grafiği a) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (%) ve Mesh, b) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (%) ve Katı Oranı (%), c) Mesh ve Katı Oranı (%) etkileşimleri

### 3.4 Ultrases dalga+Peroksit ( $H_2O_2$ ) Ön İşlem

Mısır koçanlarına uygulanan diğer ön işlem ise ultrases dalga ve peroksit uygulamasıdır. Ultrases dalga gücü, katı dozu ve peroksit derişiminin faktör olarak belirlendiği çalışmada toplam şeker ve indirgen şeker konsantrasyonları optimize edilerek maksimum üretim koşulları belirlenmiştir. İstatiksel tasarıma göre, toplam şeker ve indirgen şeker için elde edilen matematiksel model anlamlıdır ve ANNOVA testine göre modelin  $R^2$  değeri toplam şeker konsantrasyonu için 0,9685 ve indirgen şeker konsantrasyonu için 0,9837'dir.

Şekil 8'de peroksit ve ultrases dalga toplam şeker konsantrasyonuna etkisinin grafikleri verilmiştir. Bu desen grafiklerine göre Şekil 8a'da görüldüğü üzere uygulanan peroksitin oldukça etkili olduğu belirlenmiştir. Şekil 8b'de ise sabit peroksit konsantrasyonunda uygulanan doz 60 kJ/kgDM olduğunda toplam şeker konsantrasyonunun maksimum seviyeye ulaştığı zamanda etkisinin kısmen etkili olduğu belirlenmiştir. Şekil 8c'de görüldüğü üzere toplam şeker konsantrasyonu üzerine peroksitin dozunun etkili olduğu ve peroksit arttıkça ve zaman azaldıkça toplam şeker konsantrasyonunun arttığı ve maksimum toplam şeker konsantrasyonuna ulaştığı belirlenmiştir.

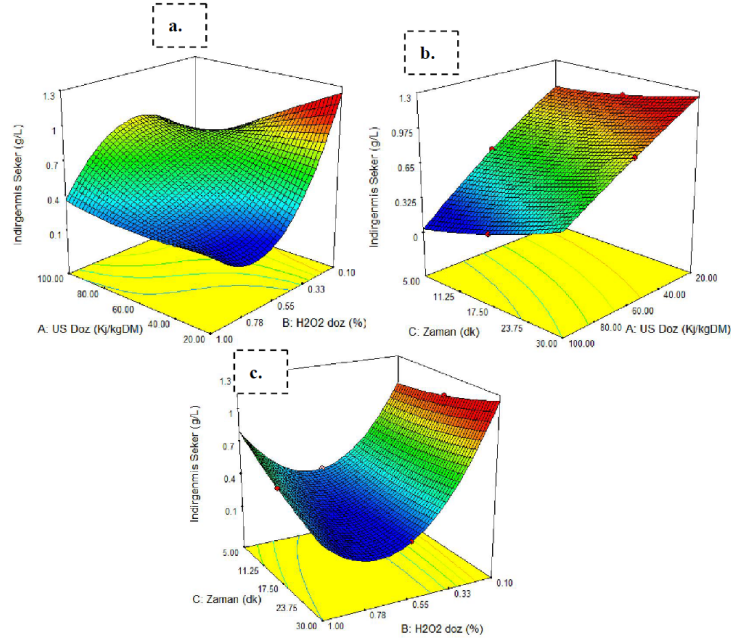
Reaksiyon zamanının 5 dakika olarak belirlendiği koşulda, peroksit konsantrasyonunu %1,00 ve ultrases dalga gücünün 60 kJ/kgDM olduğu koşulda toplam şeker derişimi 5,70 g/L olarak belirlenmiştir. Ultrason dozunun maksimum 100 kJ/kgDM olarak belirlendiği koşulda Peroksit dozunun %0,55 ve süre 30 dakika uygulandığında toplam şeker konsantrasyonu 5,70 g/L olarak bulunmuştur.



Şekil 8. Ultrases dalga ve peroksit ön işleme için; Toplam şeker (g/L) için RSM yanıt grafiği a)  $H_2O_2$  (%) ve US (Kj/kgDM), b) zaman (dk) ve US (Kj/kgDM), c) zaman (dk) ve  $H_2O_2$  (%) etkileşimleri

Şekil 9'da peroksit ve ultrases dalga indirgen şeker üzerine etkisinin belirlendiği desen grafikleri verilmiştir. Bu desen grafiklerine göre 9a'da ultrases dalga'nın minimum değerinde etkili olduğu ancak peroksit dozunun arttıkça indirgen şeker konsantrasyon değerinin arttığı belirlenmiştir. Şekil 9b'de ise zamana bağlı olarak ultrases dalga'nın etkisine bakılmıştır. Bu grafiğe göre zamanın etkisinin az olduğu ancak ultrases dalga dozu azaldıkça indirgen şeker değerinin arttığı belirlenmiştir. Şekil 9c'de ultrases dalga dozunun sabit tutulduğu ortamda zamanın herhangi bir etkisinin olmadığı ancak peroksit dozunun azaldıkça indirgen şeker değerinin arttığı belirlenmiştir. Bu durum indirgen şeker değerinde peroksitin ultrases dalga birlikte etkisinin az olduğu, indirgen şeker oluşumunun ultrases dalga etkisi ile bozulduğu belirlenmiştir.

Bu nedenle asit ve ultrases dalga uygulanan ortamlarda indirgen şeker değeri ultrases dalga peroksit uygulayan ortamlara göre daha yüksektir.  $H_2O_2$ -US ön işlemi için 1,11 g/L maksimum indirgen şeker %0,1  $H_2O_2$ , 20 kJ/kgDM US dozu ve 17,5 dakika koşullarında elde edilmiştir. Ultrases dalgaun peroksitle uygulandığı ortamlarda toplam şeker değeri peroksitin tek başına uygulandığı ortamda elde edilen toplam şeker değerinden oldukça yüksektir.



**Şekil 9.** Ultrases dalga ve peroksit ön işleme için; İndirgenmiş Şeker (G/L) İçin RSM Yanıt Grafiği A) US (Kj/Kgdm) ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (%), B) Zaman (Dk) Ve US (Kj/Kgdm), C) Zaman (Dk) ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (%)

Ebringerová ve Hromádková tarafından yürütülen çalışmada, ultrasonun mısır koçanı hemiselülozik ekstraksiyonu üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmada, ilk aşamada H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-alkali ön işleminde doğrudan ekstraksiyon, ikinci aşamada ultrason ile H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-alkali uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, sadece H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-alkali ön işlem uygulandığı denemenin sonuçlarına kıyasla, toplam karbonhidrat içeriğinin tüm ultrases dalga sonuçlarında %10-40 oranında arttığı raporlanmıştır (Ebringerová ve Hromádková, 2002). Jacquemin vd. (2012), buğday samanı ve kepeklerin hemiselülozlarını, çevresel karakterizasyonlar (su tüketimi, karbondioksit emisyonları) ile birleştirilen fraksiyonel ve teknik yönler (verim, saflık) birleştirilerek çevre dostu bir proses geliştirmeyi amaçlayarak ultrason etkisi araştırılmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre, arabiyonaz şekeri içeriği ultrason uygulamaları ile %34,1 oranında arttırmıştır (Jacquemin vd., 2012). Hromádková vd. (1999) tarafından yapılan çalışmada alkali ekstraksiyon ultrason uygulaması ile desteklendiğinde, mısır koçanlarından xylan ekstraksiyonunun %21,9 ve %36,8 xylan içeriğine yükseldiğini tespit etmiştir (Hromádková vd., 1999). Zhang vd. (2008) tarafından yapılan çalışmada ise lignoselülozlu biyokütlenin ultrases dalga ön işleminde önce ve sonra, hammadde yapısının ve müteakip şekerleşme hızındaki farklılıkları karşılaştırılmıştır (Zhang, vd., 2008). Çalışma sonucunda ultrases dalga titreşim enerjisinin, ham madde parçacıklarının yüzey konformasyonunu değiştirmek için çok düşük olduğunu belirtilmiştir. Ultrases dalga ön işlem, lignin bozunması ve enzimatik sakarifikasyon oranları etkili bir şekilde geliştirilmiştir.

## DEĞERLENDİRME

Şeker pancarı, mısır koçanı ve şeker kamışı gibi tarımsal endüstriyel atıklar aynı zamanda lignoselülozik atık olup, ormancılık artıkları için de biyoyakıt potansiyelinin artırılması amacıyla fizikokimyasal veya kimyasal ön işleme uygulanmaktadır. Seçilen ön işleme, atık özelliklerinden dolayı çok önemlidir.

Bu çalışmada, Box Behnken'in yüzey yanıt yöntemi ile şeker oluşumunu en üst düzeye çıkarmak amacıyla mısır koçanının lignoselülozik ve selülozik yapısını parçalamak için H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hidrolizi ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ultrases dalgaun birlikte kullanıldığı ön işlemler uygulanmıştır. Şeker konsantrasyonunu maksimize etmek için etki eden faktörlerin optimizasyonu amaçlanmıştır. Sıcaklık, asit konsantrasyonu ve reaksiyon süresi faktörleri farklı seviyelerde uygulanmıştır. Modele göre, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hidrolizi uygulanan ön işleminde 10,84 g/L'nin maksimum toplam şeker konsantrasyonu, %1,67 asit konsantrasyonu, 100° C ve 180 dakika koşullarında elde edilebilir. Maksimum indirgenmiş şeker konsantrasyonu 5,5 g/L'ye %5 asit, 48,08 dakika ve 84,14 °C sıcaklık olan koşulda ulaşabilir.

Box Behnken'in yüzey yanıt yöntemi ile şeker oluşumunun en üst düzeye çıkarmak amacıyla mısır koçanının lignoselülozik ve selülozik yapısını parçalamak için H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> alkali hidrolizi ile ultrases dalgaun birlikte kullanıldığı ön işleme uygulanmıştır. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- ultrases dalga hidrolizi uygulanan ön işleminde 99 Kj/kgDM US dozunda, %3,62 asit oranı ve 29,97 dakikada 10,76 g/L maksimum toplam şeker konsantrasyonuna ulaşırken, 97,18 Kj/kgDM US dozu, %3,23 asit ve 29,76 dakikada 2,97 g/L maksimum indirgenmiş şeker derişimine sahip olmaktadır.

**Tablo 9.** H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-US Toplam Şeker Sonuç Değerlendirmesi

Ön İşlem	Sıcaklık	Zaman (Dk)	Konsantrasyon %	Us Dozu Kj/Kgdm	Toplam Şeker (g/L)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/L)	100°C	180 dk	%3	-	13,13
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -US(g/L)	Oda sıcaklığı	30 dk	%3	100 kJ/kgDM	10,72

**Tablo 10.** H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-US Toplam Şeker Sonuç Değerlendirmesi

Ön İşlem	Mesh	Katı Oranı	Zaman (Dk)	Konsantrasyon %	Us Dozu Kj/Kgdm	Toplam Şeker (g/L)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g/L)	0,38	%1,98		%0,15	-	1,70 g/L
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -US(g/L)			5 dk	%1	60 kJ/kgDM	5,70 g/L

Şeker konsantrasyonunu maksimize etmek için mesh, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu ve reaksiyon süresinin faktörleri seçilmiştir. Deneysel tasarımdan elde edilen matematiksel modele göre, 1,74 g/L'nin maksimum toplam şeker konsantrasyonu,%0,98 perkoksit, 0,22 mesh ve %1,92 katı oranının olduğu koşullarda ulaşılırken, 1,24 g/L maksimum indirgen şeker derişimine %0,10 peroksit, 0,65 mesh ve %2 katı oranının olduğu koşulda ulaşılmıştır.

Ultrases dalgaun peroksit önışlemine etkisinin belirlendiği bu modele göre, 5,72 g/L'nin maksimum toplam şeker konsantrasyonu, 66,33 Kj/kgDM US dozunda, %1 peroksit ve 6,73 dakika olduğu koşullarda ulaşılırken, 1,21 g/L maksimum indirgen şeker derişimine 22,93 Kj/kgDM US dozunda, %0,10 peroksit ve 29,19 dakika olduğu koşulda ulaşılmıştır. Asit ve peroksit kullanılan yöntemlerle ultrases dalgaun birlikte kullanıldığı yöntemler karşılaştırıldığında asit ve peroksit kullanılan yöntemlerde yüksek zaman ve sıcaklık verilerinde yüksek toplam ve indirgen şekere ulaşılırken, ultrases dalga birlikte kullanılan önışlemlerde daha kısa zamanda yüksek verilere ulaşıldığı belirlenmiştir (Tablo 9, Tablo 10, Tablo 11 ve Tablo 12). Bu nedenle ultrases dalga uygulanan önışlemlerde kısa zamanda daha yüksek toplam ve indirgen şeker derişimine ulaşılmıştır.

**Tablo 11.** H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-US İndirgen Şeker Sonuç Değerlendirmesi

Ön İşlem	Sıcaklık	Zaman (Dk)	Konsantrasyon %	Us Dozu Kj/Kgdm	İndirgen Şeker (g/L)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/L)	100°C	180	%5	-	7,7 g/L
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -US(g/L)	Oda sıcaklığı	27,7	%4,24	100 kJ/kgDM	3,16 g/L

**Tablo 12.** H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-US İndirgen Şeker Sonuç Değerlendirmesi

Ön İşlem	Mesh	Katı Oranı	Zaman (Dk)	Konsantrasyon %	Us Dozu Kj/Kgdm	İndirgen Şeker (g/L)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g/L)	0,61	%2		%0,10	-	1,24 g/L
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -US(g/L)			17,5	%0,1	20 kJ/kgDM	1,11 g/L

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından FEB2015/42-BAGEP kodlu projesi olarak desteklenmiştir.

## KAYNAKLAR

Adıgüzel, A. O., (2013), Lignoselülozik materyallerden biyoetanol üretimi için kullanılan ön-muamele ve hidroliz yöntemleri. *SAU J. Sci.*, 17(3): p. 381-397.

Alvira, P., Tomás-Pejó E., Ballesteros M., Negro M.J., (2010), Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A Review. *Bioresource Technology*, 101(13): p. 4851-4861.

Badiesi, M., Asim N., Jahim J.M., Sopian K., (2014), Comparison of Chemical Pretreatment Methods for Cellulosic Biomass. *APCBEE Procedia*, 9: p. 170-174.

Balat, M., Balat, H., Öz, C., (2007), Progress in bioethanol processing, *Progress in Energy and Combustion Science*, 551-573.

- Behera, S., Arora, R., Nandhagopal N., Kumar S., (2014), Importance of chemical pretreatment for bioconversion of lignocellulosic biomass, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 36: p. 91-106.
- Behera, S., Mohanty R.C., Ray R.C. (2011), Ethanol production from mahula (*Madhuca latifolia* L.) flowers with immobilized cells of *Saccharomyces cerevisiae* in *Luffa cylindrica* L. sponge discs. *Applied Energy*, 88(1): p. 212-215.
- Bertheta M.A., Angellier-Coussya H., Machado D., Hilliou L., Staebler A., Vicente A., Gontard N., (2015), Exploring the potentialities of using lignocellulosic fibres derived from three food by-products as constituents of biocomposites for food packaging. *Industrial Crops and Products*, 69: p. 110-122.
- Borrion, A.L., McManus M.C., Hammond G.P.. (2012), Environmental life cycle assessment of bioethanol production from wheat straw. *Biomass & Bioenergy*, 47: p. 9-19.
- BP Statistical Review of World Energy What's new in renewables. *International Gas Engineering and Management*, 42(9): p. 25-25, 2002.
- Chandra, R.P., Bura, R., Mabee, W. E., Berlin, A., Pan, X., Saddler, J. N. (2007), Substrate pretreatment: The key to effective enzymatic hydrolysis of lignocellulosics. *Biofuels*, 108: p. 67-93.
- Chang, V.S., Holtzapple M.T.. (2000), Fundamental factors affecting biomass enzymatic reactivity. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 84-6: p. 5-37.
- Deniz E., Yeşilören, G., İşçi N. Ö., (2015), "Türkiye'de Gıda Endüstrisi Kaynaklı Biyokütle ve Biyoyakıt Potansiyeli". *Gıda*, 40(1): p. 47-54.
- Drapcho M.C., Nghim N.P., Walker T. (2008), *Biofuels Engineering Process Technology*. McGraw-Hill, New York.
- FAO, (2014),. Food and Agriculture Organization of the United Nations Web Page, AQUASTAT database. <http://fao.org/nr/aquastat> [Erişim: 15 Agustus 2019].
- Gizlenci, Ş., Acar M. Şahin, M. (2012) Türkiye'de Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının (Biyodize, biyoetanol, Biyokütle) Projeksiyonu. *Tarım Makinaları Bilimi Dergisi*, 8(3): p. 337-344.
- Goldemberg, J., (2007) Ethanol for a sustainable energy future. *Science*, 315(5813): p. 808-810.
- Gouveia, L. and Oliveira. A.C., (2009) Microalgae as a raw material for biofuels production. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 36(2): p. 269-274.
- Guerrero, A.B., (2017), Ballesterosb, I., Ballesteros M., Optimal conditions of acid-catalysed steam explosion pretreatment of banana lignocellulosic biomass for fermentable sugar production". *J. Chem Technol Biotechnol*, 92: p. 2351-2359.
- Haque, M.A., Nath Barman D, Kang TH, Kim MK, Kim J, Kim H, Yun HD. (2012), Effect of Dilute Alkali on Structural Features and Enzymatic Hydrolysis of Barley Straw (*Hordeum vulgare*) at Boiling Temperature with Low Residence Time. *Journal of Microbiology and Biotechnology*, 22(12): p. 1681-1691.
- Harmsen, P.F.H, Huijgen, W, Bermudez, L, Bakker, R., (2010), Litaratüre Review of Physical and Chemical Pretreatment Proceses for Lignocellulosic Biomass. *Biosynerg*, 10(013).
- Isroi, R.M., Syamsiah S., Niklasson C., Cahyanto M.N., Ludquist K., Taherzadeh M.J., (2011), Biological Pretreatment of Lignocelluloses with White-Rot Fungi and Its Applications: A Review. *Bioresources*, 6(4): p. 5224-5259.
- Jovana R., Jelena D., Siniša D., Stevan P., (2009), Bioethanol Production from Intermediate Products of Sugar Beet Processing with Different Types of *Saccharomyces Cerevisiae*. *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, 15(1): p. 13-16.
- Karunanithy, C., Muthukumarappan K., (2011a), Influence of extruder and feedstock variables on torque requirement during pretreatment of different types of biomass - A response surface analysis. *Biosystems Engineering*, 109(1): p. 37-51.
- Karunanithy, C., Muthukumarappan. K., (2011b), Optimization of alkali soaking and extrusion pretreatment of prairie cord grass for maximum sugar recovery by enzymatic hydrolysis. *Biochemical Engineering Journal*, 54(2): p. 71-82.

- Kim, J.S., Lee Y.Y., Kim T.H., (2016), A review on alkaline pretreatment technology for bioconversion of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 199: p. 42-48.
- Kuhar, S., Nair L.M., Kuhad R.C., (2008), Pretreatment of lignocellulosic material with fungi capable of higher lignin degradation and lower carbohydrate degradation improves substrate acid hydrolysis and the eventual conversion to ethanol. *Canadian Journal of Microbiology*, 54(4): p. 305-313.
- Mood S.H., Golfeshan A.H., Tabatabaei M., Jouzani G.J., HassanNajafi G., Gholami M., Ardjmand M, (2013), Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 27: p. 77-93.
- Mosier, N., Wyman, C., Dale, B., Elander, R., Lee, Y. Y., Holtzapple, M., Ladisch, M. et al., (2005), Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 96(6): p. 673-686.
- Parisi, F. (1989), Advances in lignocellulosic hydrolysis and in the utilization of the hydrolysates, *Advances in Biochemical Engineering* 38 53–87.
- Radeva G., Valchev I., Petrin S., Valcheva E., Tsekova P. (2012), Comparative Kinetic Analysis of Enzyme Hydrolysis of Steam-Exploded Wheat Straw. *Cellulose Chemistry and Technology*, 46(1-2): p. 61-67.
- Sanchez, C., (2009), Lignocellulosic residues: Biodegradation and bioconversion by fungi. *Biotechnology Advances*, 27(2): p. 185-194.
- Saritha, M., A. Arora, Lata, (2012), Biological Pretreatment of Lignocellulosic Substrates for Enhanced Delignification and Enzymatic Digestibility. *Indian Journal of Microbiology*, 52(2): p. 122-130.
- Singh R., Shukla A., Tiwari S., Srivastava M., (2014), A review on delignification of lignocellulosic biomass for enhancement of ethanol production potential. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 32: p. 713-728.
- Singh, P., Suman, A., Tiwari, P., Arya, N., Gaur, A., Shrivastava, A. K., (2008), “Biological pretreatment of sugarcane trash for its conversion to fermentable sugars”. *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, 24(5): p. 667-673.
- Sinha, P. Pandey A., (2009), Improved hydrogen production by lab isolate: a novel organism for waste management and source of renewable energy. *New Biotechnology*, 25: p. S273-S273.
- Sun, Y. Cheng. YJ., (2002), Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a Review. *Bioresource Technology*, 83(1): p. 1-11.
- Talebniya, F., Karakashev D., Angelidaki I., (2010), Production of bioethanol from wheat straw: An overview on pretreatment, hydrolysis and fermentation. *Bioresource Technology*, 101(13): p. 4744-4753.
- Toprak Mahsulleri Ofisi, 2018-Hububat Sektör Raporu
- Türkiye İstatistik Kurumu (TUİK), (2018), Bitkisel üretim istatistikleri raporu.
- Usal G., (2014), Buğday Tarlası Atıklarından Alkali Hidroliz İle Fenolik Maddelerin Üretimi ve Üretim Koşullarının Optimizasyonu, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi *Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı*, Tokat.
- Üçgül. İ., Akgül G., (2010), Biomass Technology. *Journal of Yekarum*, 1(1): p. 3-11.
- Wang, L., Littlewood J., Murphy R.J., (2013), Environmental sustainability of bioethanol production from wheat straw in the UK. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 28: p. 715-725.
- Wong, A., Zhang, H., Kumar A., (2016), Life cycle water footprint of hydrogenation-derived renewable diesel production from lignocellulosic biomass. *Water Research*, 102: p. 330-345.