

İZMİR KATİP ÇELEBİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HEMİSELÜLOZ KÖKENLİ SÜRDÜRÜLEBİLİR BİYOKOMPOZİT
FİLMLEİN ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sezen IRMAK
(Y150102003)

Biyokompozit Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nihat Sami ÇETİN

HAZİRAN 2019

İKÇÜ, Fen Bilimleri Enstitüsünün Y150102003 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Sezen IRMAK, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “HEMİSELÜLOZ KÖKENLİ SÜRDÜRÜLEBİLİR BİYOKOMPOZİT FİLMLEİN ÜRETİMİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :

Prof. Dr. Nihat Sami ÇETİN
İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi

Jüri Üyeleri :

Doç. Dr. Kutlay SEVER
İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi

Dr. Öğretim Üyesi Korkmaz YILDIRIM
Aydın Adnan Menderes Üniversitesi

Teslim Tarihi : 10.06.2019
Savunma Tarihi : 26.06.2019

Aileme,

ÖNSÖZ

Tez konumun belirlenmesi, çalışmalarımın yürütülmesi ve yazım aşamasında her türlü desteğini ve değerli zamanlarını esirgemeyerek beni yönlendiren danışman hocam Prof. Dr. Nihat Sami ÇETİN başta olmak üzere;

Yüksek lisans eğitimim boyunca görüşlerinden ve değerli bilgilerinden yararlandığım hocam Prof. Dr. Nilgöl ÇETİN'e, tez çalışmam süresince yardım ve desteklerinden dolayı Arş. Gör. Ayberk AYDOĞMUŞ'a ve deneysel çalışmalarım esnasında numunelerin TGA analizlerini yapan Uzman Saadet GÜLER'e teşekkürlerimi sunarım.

Beni bu günlere getiren, hayatım boyunca önemli kararlarımda bana destek olan aileme çok teşekkür ederim.

Ayrıca, bu tez çalışmasına 2017-TYL-FEBE-0038 numaralı proje kapsamında destek olan İzmir Kâtip Çelebi Üniveristesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne de teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2019

Sezen IRMAK

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
TABLO LİSTESİ	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xix
ABSTRACT	xxi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1 Lignoselülozik Biyokütle	4
2.2 Lignoselülozik Biyokütle Yapısı.....	6
2.2.1 Selüloz.....	8
2.2.2 Lignin	10
2.2.3 Hemiselülozlar	12
2.2.3.1 Hemiselüloz tipleri ve yapıları	14
2.2.3.2 Hemiselülozların izolasyon yöntemleri	16
2.2.3.3 Hemiselülozların uygulama alanları	18
2.2.4 Ekstraktif Maddeler.....	20
2.3 Dünyada ve Türkiye’de Lignoselülozik Biyokütle Potansiyeli	21
2.3.1 Sisal lifi (<i>Agave sisalana</i>)	23
2.3.2 Kavak ağacı (<i>Populus euramericana</i>).....	24
2.3.3 Kenevir lifi (<i>Cannabis sativa</i> L.)	26
3. LİTERATÜR TARAMASI	29
3.1 Hemiselüloz Kökenli Filmler	29
4. MATERYAL ve METOD	35
4.1 Materyal	35
4.2 Metod	35
4.2.1 Kimyasal analizler.....	35
4.2.2 Nem tayini	36
4.2.3 Sokslet ekstraksiyonu.....	37
4.3 Hemiselüloz Kökenli Film Üretimi.....	39
4.3.1 Hemiselüloz izolasyonu	39
4.3.2 Plastikleştirici içermeyen hemiselüloz filmleri.....	41
4.3.3 Polietilen glikol (PEG) ile plastikleştirilmiş hemiselüloz filmleri.....	41
4.3.4 PVA (Polivinil alkol) ile plastikleştirilmiş hemiselüloz filmleri	43
4.3.5 Borik Asit katkılı PVA ile plastikleştirilmiş hemiselüloz filmleri.....	44
4.4 Hemiselüloz Karakterizasyonu	45
4.4.1 Hemiselüloz Verimi	45
4.4.2 Sudaki çözünürlük.....	45
4.4.3 Su içeriği	45
4.4.4 Fourier dönüşümlü infrared spektrofotometre (FTIR).....	45
4.5 Hemiselüloz Film Karakterizasyonu	46
4.5.1 Kalınlık ölçümü.....	46
4.5.2 Nem içeriğinin belirlenmesi.....	46
4.5.3 Su Buharı Geçirme Hızı Ölçümü	46

4.5.4 Termogravimetrik analiz (TGA)	47
4.5.5 Diferansiyel ıramalı kalorimetre (DSC) analizi	48
4.5.6 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi.....	48
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	50
5.1 Kimyasal Analizlere Ait Bulgular	50
5.2 Su Buharı Geçirme Hızı Ölçümü	54
5.3 Filmlerin Nem İçeriğine Ait Sonuçlar	56
5.4 FTIR Analizlerine Ait Bulgular.....	58
5.4.1. Sisal lifinin FTIR analizi	58
5.4.2. Kenevir lifinin FTIR analizi.....	62
5.4.3. Melez Kavak unu FTIR analizi	65
5.5. DSC Analizi Sonuçları	68
5.5.1 Sisal lifi hemiselülozu kökenli filmlerin DSC analizleri	69
5.5.2 Kenevir lifi hemiselozu kökenli filmlerin DSC analizleri	72
5.5.3 Melez Kavak hemiselozu kökenli filmlerin DSC analizleri.....	72
5.6 TGA Analizlerine Ait Bulgular	74
5.7 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi.....	77
5.7.1. Sisal lifi filmlerinin SEM görüntüleri	77
5.7.2. Kenevir lifi filmlerinin SEM görüntüleri	79
5.7.3. Melez Kavak filmlerinin SEM görüntüleri	81
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	84
KAYNAKLAR.....	86
ÖZGEÇMİŞ.....	98

KISALTMALAR

AX	: Arabino Ksilan
BA	: Borik Asit
PEG	: Polietilen Glikol
PVA	: Polivinil Alkol
EVOH	: Etilen vinil alkol
NaOH	: Sodyum hidroksit
HCl	: Hidroklorik asit
CMC	: Karboksimetil selüloz
DP	: Polimerleşme derecesi
FT-IR	: Fourier Transform Infrared (Kızılötesi) Spektroskopisi
TGA	: Termo Gravimetrik Analiz
LCC	: Lignin Karbonhidrat Kompleksleri
UTS	: Nihai Gerilme Mukavemeti
DMSO	: Dimetil Sülfoksit
WTVR	: Su buharı geçirgenlik hızı oranı
RH	: Bağlı nem
MUP	: Nem alımı
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
DSC	: Diferansiyel Fotokalorimetre
T_g	: Camı geçiş sıcaklığı
T_m	: Erime sıcaklığı
T_c	: Kristalizasyon sıcaklığı
ΔH_e	: Erime entalpisi

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1: Lignoselülozik Kaynaklarda Selüloz, Hemiselüloz ve Lignin İçeriği ...	7
Tablo 2.2 : Selüloz ve hemiselüloz özelliklerinin karşılaştırılması	13
Tablo 2.3 : Odunun yapısındaki ana hemiselülozlar	13
Tablo 2.4 : Bazı lignoselülozik kaynakların bileşenleri	14
Tablo 2.5 : Türkiye'de bir yıldaki hububat ve diğer ürünlerin üretim miktarları ...	21
Tablo 2.6 : Lif bitkileri ekim alanı, üretim ve verim durumları.....	22
Tablo 2.7 : Sisal lifinin kimyasal bileşimi.....	24
Tablo 2.8 : I-214 Melez Klonu Odununun Fiziksel Özellikleri	25
Tablo 2.9 : Dünya çapında lif bitkileri üretimi.....	26
Tablo 2.10 : Dünyada Kenevir ekiliş, üretim ve verim durumu	27
Tablo 4.1 : Sisal lifi kökenli hemiselüloz film bileşen koşulları.....	42
Tablo 4.2 : Melez Kavak unu kökenli hemiselüloz film bileşen koşulları.....	42
Tablo 4.3 : Kenevir lifi kökenli hemiselüloz film bileşen koşulları.....	43
Tablo 4.4 : Sisal lifi ve Melez Kavak kökenli hemiselüloz film bileşen koşulları .	44
Tablo 4.5 : Kenevir lifi kökenli hemiselüloz film bileşen koşulları.....	44
Tablo 5.1 : Lignoselülozik hammaddelerin kimyasal içerikleri.....	50
Tablo 5.2 : Hemiselülozların su içerikleri.....	51
Tablo 5.3 : Hemiselülozların sudaki çözünürlük değerleri.	51
Tablo 5.4 : Farklı biyokütle türlerinden elde edilen filmlerin su buharı transfer oranları.	55
Tablo 5.5 : Sisal lifi hemiselülozu kökenli filmlerin TGA değerleri.	75
Tablo 5.6 : Kenevir lifi hemiselülozu kökenli filmlerin TGA değerleri.	76

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 :	Lignoselülozik biyokütle kaynakları ve ürünleri	4
Şekil 2.2 :	Lignoselülozik liflerin sınıflandırılması	5
Şekil 2.3 :	Bitki hücre duvarının yapısal düzenlenmesi	7
Şekil 2.4 :	Selüloz, hemiselüloz ve ligninin yapılarının şematik görünümü	8
Şekil 2.5 :	Selüloz zincirinin yapısı	9
Şekil 2.6 :	Ligninin üç fenil alkol monomerinin yapısı	10
Şekil 2.7 :	Ligninin yapısı	11
Şekil 2.8 :	Hemiselüloz monomerleri	12
Şekil 2.9 :	Yapraklı ağaç odunu ve iğne yapraklı ağaç odununda bulunan ksilan türlerinin yapısı	15
Şekil 2.10 :	a) d-galakto-d-mannan (GaM) b) d-glikoz-d-mannan'ın birincil yapısı	16
Şekil 2.11 :	Hemiselüloz uygulamaları	18
Şekil 2.12 :	Ekstraktf madde moleküllerinden bazıları	20
Şekil 2.13 :	Sisal bitkisi ve lifleri	23
Şekil 2.14 :	Kenevir lifi bitkisi ve lifi	27
Şekil 4.1 :	Laboratuvar tipi öğütücü.....	36
Şekil 4.2 :	Sokset ekstraksiyon düzeneği.....	37
Şekil 4.3 :	Holoselüloz tayini görünüşü.....	38
Şekil 4.4 :	Vakumlu huni ile filtreleme işlemi.....	38
Şekil 4.5 :	Sisal lifi/Kenevir Lifi/Melez Kavak odunu hemiselülozlarının izole basamakları	39
Şekil 4.6 :	Hemiselüloz tayini görünüşü.....	40
Şekil 4.7 :	Hemiselüloz tayini için gauche krozesi ile süzme işlemi.....	40
Şekil 4.8 :	Soğuk etanol ile hemiselülozun çöktürülmesi ve santrifüj ile ayrılması.....	41
Şekil 4.9 :	PEG ile hazırlanan hemiselüloz filmleri: (a) Sisal, (b) Kenevir, (c) Melez Kavak.....	42
Şekil 4.10:	PVA ile hazırlanan hemiselüloz filmleri: (a) Sisal, (b) Melez Kavak, (c) Kenevir.....	43
Şekil 4.11 :	Shimadzu FTIR 8400s cihazı.....	46
Şekil 4.12 :	Su buharı geçirgenlik test düzeneği şematik gösterimi.....	47
Şekil 4.13 :	WVTR hesaplamaları için grafik.....	47
Şekil 4.14 :	Perkin Elmer, STA 8000 TGA cihazı.....	48
Şekil 4.15 :	TA DSC Q2000 cihazı.....	48
Şekil 4.16 :	Carl Zeiss 300 VP modeli Taramalı Elektron Mikroskopu.....	49
Şekil 5.1 :	Hemiselüloz konsantrasyonunun saf filmlerinin sudaki çözünürlükleri üzerindeki etkisi.....	52

Şekil 5.2 :	PEG ve PVA'nın hemiselüloz filmlerin sudaki çözünürlükleri üzerindeki etkisi.	53
Şekil 5.3 :	Hemiselüloz miktarının filmlerin kalınlığı üzerine etkisi.	53
Şekil 5.4 :	Hemiselüloz konsantrasyonunun filmlerinin su buharı aktarım hızına etkisi.	55
Şekil 5.5 :	PVA'nın hemiselüloz filmlerin su buharı aktarım hızı üzerine etkisi.	56
Şekil 5.6 :	Hemiselüloz kökenli filmlerin nem alımı.	57
Şekil 5.7 :	Sisal lifinin FTIR spektrumları.	59
Şekil 5.8 :	Metod 2'ye göre elde edilen Sisal lifi hemiselülozları FTIR spektrumları.	61
Şekil 5.9 :	Metod 1 ve Metod 2'ye göre üretilen Sisal lifi hemiselülozları FTIR spektrumları.	62
Şekil 5.10 :	Kenevir lifinin FTIR spektrumları.	62
Şekil 5.11 :	Metod 2'ye göre elde edilen Kenevir lifi hemiselülozları FTIR spektrumları.	64
Şekil 5.12 :	Metod 1 ve Metod 2'ye göre üretilen Kenevir lifi hemiselüloz FTIR spektrumları.	64
Şekil 5.13 :	Melez Kavak ununun FTIR spektrumları.	65
Şekil 5.14 :	Metod 2'e göre elde edilen Melez Kavak unu hemiselüloz FTIR spektrumları.	67
Şekil 5.15 :	Metod 1 ve Metod 2'ye göre üretilen Melez Kavak unu hemiselüloz FTIR spektrumları.	68
Şekil 5.16 :	Sisal hemiselülozlarının PEG ile plastikleştirilen filmlerine ait DSC eğrileri.	69
Şekil 5.17 :	Sisal hemiselülozlarının PEG ile plastikleştirilen filmlerine ait DSC eğrileri.	70
Şekil 5.18 :	Sisal hemiselülozlarının PVA ile plastikleştirilen ve Borik Asit katkı filmlerine ait DSC eğrileri.	71
Şekil 5.19 :	Kenevir hemiselülozlarının PVA ile plastikleştirilen ve Borik Asit katkı filmlerine ait DSC eğrileri.	72
Şekil 5.20 :	Melez Kavak hemiselülozlarının PEG ile plastikleştirilen filmlerine ait DSC eğrileri.	73
Şekil 5.21 :	Melez Kavak hemiselülozlarının PVA ile plastikleştirilen ve Borik Asit katkı filmlerine ait DSC eğrileri.	74
Şekil 5.22 :	Sisal lifi hemiselülozları kökenli filmlerin TGA eğrileri.	75
Şekil 5.23 :	Kenevir lifi hemiselülozu kökenli filmlerin TGA eğrileri.	76
Şekil 5.24 :	Melez Kavak hemiselülozu kökenli filmlerin TGA eğrileri.	77
Şekil 5.25 :	Saf halde Sisal lifi hemiselülozu kökenli sürekli filmin a) x200 büyütme b) x1000 c) x 2000 büyütmedeki SEM görüntüleri.	78
Şekil 5.26 :	Plastikleştirici olarak PEG kullanılarak hazırlanmış Sisal hemiselülozu esaslı filmin a-) x200 büyütme b) x1000 büyütmedeki SEM görüntüleri.	78
Şekil 5.27 :	a) Saf PVA ile oluşturulan film b) Plastikleştirici olarak PVA kullanılarak hazırlanmış Sisal hemiselülozu esaslı filmin x500 c) x1000 büyütme d) Borik asit katkı filmin x1000 büyütmedeki SEM görüntüleri.	79
Şekil 5.28 :	Plastikleştirici kullanılmadan Kenevir lifi hemiselülozu esaslı filmin a-) x200 büyütme b) x1000 büyütmedeki SEM görüntüleri.	80

Şekil 5.29 :	a) Plastikleştirici olarak PVA kullanılarak hazırlanmış Kenevir hemiselülozu esaslı filmin x500 b) x1000 büyütme c) Borik Asit katkılı filmin x1000 büyütmedeki SEM görüntüleri.....	80
Şekil 5.30 :	Plastikleştirici kullanılmadan hazırlanan Melez Kavak hemiselülozu esaslı filmin a-) x200 büyütme b) x1000 büyütmedeki SEM görüntüleri.	81
Şekil 5.31 :	Plastikleştirici olarak PEG kullanılarak hazırlanmış Melez Kavak hemiselülozu esaslı filmin a-) x200 büyütme b) x1000 büyütmedeki SEM görüntüleri.	82
Şekil 5.32 :	a) Saf PVA ile oluşturulan film b) Plastikleştirici olarak PVA kullanılarak hazırlanmış Melez Kavak hemiselülozu esaslı filmin x500 c) x1000 büyütme d) borik asit katkılı filmin x1000 e) x5000 büyütmedeki SEM görüntüleri.....	83

HEMİSELÜLOZ KÖKENLİ SÜRDÜRÜLEBİLİR BİYOKOMPOZİT FİMLERİN ÜRETİMİ

ÖZET

Dünyada fosil kaynakların kullanılması sonucu ortaya çıkan çevresel sorunlar ile birlikte sürdürülebilir olmayan kaynakların tükenmeye başlaması; yenilenebilir kaynaklardan elde edilen çevreye duyarlı alternatif kompozit malzemelerin geliştirilmesi en önemli araştırma konularından biri haline gelmiştir. Bunun yansısı dünya nüfusunun artışına bağlı olarak yenilenebilir kaynaklardan biyobozunabilen gıda ambalaj materyaline talep hızlı bir artış göstermektedir. Lignoselülozik biyokütle; sürdürülebilir olması ve düşük maliyetli olması nedeniyle, fosil kaynakların yerine geçebilecek en umut vadeden kaynaktır.

Bu çalışmada, Sisal (*Agave sisalana*) ve Kenevir (*Cannabis sativa*) lifleri ile Melez Kavak (*Populus euroamericana*) unundan %17,6 NaOH'lık alkali özütleme yöntemi ile izole edilen hemiselülozların film oluşturma kabiliyetleri ve ambalaj malzemesi olarak kullanılabilmesi için potansiyel bariyer özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

İzole edilen hemiselülozlar farklı oranlarda, PVA, PEG ve Borik Asit katkısı ile çözelti dökme metodu ile biyobozunur filmlerin üretiminde kullanılmıştır. Farklı biyokütlelerden elde edilen hemiselülozik filmler; termal ve morfolojik özellikleri, su buharı geçirgenlik hızları ve sudaki çözünürlükleri bakımından kıyaslanmıştır.

Saf halde elde edilen filmler kırılğan yapıya sahip iken PEG ve PVA kullanılarak yapılan filmlerin kalitesi daha iyi olmuştur. Filmlerin TGA analizleri incelendiğinde %50'lik kütle kaybı 284–400°C aralığında meydana geldiği tespit edilmiştir. Bozunma sıcaklığı filmlerin bileşenindeki BA içeriğine bağlı olarak artış göstermiştir. DSC çalışması sonucu filmlere ait değerlerde PVA ve BA ilavesinin filmlerin erime sıcaklıklarını (T_m) arttırdığı saptanmıştır. Filmlerin morfolojik yapısı incelendiğinde saf haldeki hemiselüloz filmlerin yüzeylerinin homojen olmadığı ve Borik asit katkılı filmlerde BA'in çözelti içerisinde tam olarak çözünmediği, gelişigüzel dağıldığı görülmüştür. Son olarak, filmlerin sudaki çözünürlüğü ve su buharı aktarım hızının oldukça yüksek olduğu saptanmıştır.

Anahtar kelimeler : Hemiselüloz, Lignoselülozik Biyokütle, Plastikleştirici, Alkali ekstraksiyon, Biyobozunur film.

PRODUCTION OF THE HEMICELLULOSE BASED SUSTAINABLE BIOCOMPOSITE FILMS

ABSTRACT

Along with the environmental problems arising from the use of fossil resources, depletion of unsustainable resources, developing environment-friendly alternative composite materials produced from renewable resources has been one of the most important research topics in the World. Besides that, depending on the increase in the world population, demand for biodegradable food packaging material from renewable resources increases rapidly. Lignocellulosic biomass is the most promising resource to replace fossil resources due to its sustainability and low cost.

In this study, it is aimed to investigate the film formation capabilities of hemicelluloses isolated with the method of alkaline extraction of NaOH %17,6 from Hybrid Poplar (*Populus euroamericana*) flour with Sisal (*Agave sisalana*) and Hemp (*Cannabis sativa*) fibers, and their potential barrier properties to be used as packaging material.

The isolated hemicelluloses, with additions of PVA, PEG, and Boric Acid in different ratios, are used in the production of biodegradable films via the method of solvent casting. Hemicellulosic films obtained from different biomasses are compared in terms of their thermal and morphological properties, water vapor permeability rates, and solubility in water.

While the films obtained in the pure form had a fragile structure, the quality of the films made using PEG and PVA was better. When the TGA analyses of the films were examined, it was found that the 50% mass loss was in the range of 284-400 °C. The decay temperature increased due to the BA content in the component of the films. As a result of DSC study, it was determined that, in the values of films, the addition of PVA and BA increased the melting temperatures (T_m) of the films. When the morphological structure of the films were examined, it was observed that the surfaces of hemicellulose films in pure form were not homogeneous, and in Boric acid-doped films, BA was not dissolved completely in solution, but distributed randomly. Finally, it was determined that the solubility of the films in water and the water vapor transmission rate of the films were quite high.

Keywords : Hemicellulose, Lignocellulosic Biomass, Plasticizier, Alkaline Extraction, Biodegradable film.

1. GİRİŞ

Petrol kökenli polimerler pek çok alanda kullanılabilmeleri, istenilen şeklin verilebilmesi, ucuz ve dayanıklılıklarının yüksek olması nedeniyle hayatımızın her alanında var olmaktadır. Bu polimerlerle olan temas süresini biz belirleyecek olsak bile, doğal çevre söz konusu olduğunda sentetik polimerlerle olan temas süresi çok uzun olmaktadır [1].

Gündelik hayatta sıklıkla kullandığımız petrol kökenli polimerik malzemelerin doğada uzun sürede bozunması çevreyi ve insan sağlığını tehdit etmektedir. Yenilenebilir kaynaklar, dünyada fosil yakıtlarının kullanılması sonucu ortaya çıkan çevresel sorunların yanında, sürdürülebilir olmayan kaynakların tükenmeye başlaması nedeni ile en önemli araştırma konularından biri haline gelmiştir. Petrol esaslı ürünlerin gerek kullanım sırasındaki gerekse kullanımdan sonraki olumsuz çevresel etkileri alternatif çevre dostu ürünlerin gelişimini de beraberinde getirmiştir.

Sürdürülebilir biyopolimer kaynağı olarak lignoselülozik biyokütle, son yıllarda kimyasallar, enerji, malzeme ve yakıt üretiminde petrol kökenli kaynakların yerine en umut verici alternatiflerden biri olarak görülmektedir [2]. Son yıllarda, petrol, doğalgaz ve kömür gibi fosil kaynaklı kaynaklardaki kayda değer düşüş ve bu kaynakların kullanımı ile ilgili çevresel kaygılar araştırmacıların yenilenebilir hammaddelere odaklanmasına yol açmıştır.

Dünya nüfusunun artışına bağlı olarak yenilenebilir kaynaklardan biyobozunabilen gıda ambalaj materyaline talep hızlı bir artış göstermektedir. Ticari olarak kullanılan polietilen ve polipropilen gibi polimerlerin kullanımı ve atıklarının uzun süre çevrede yok olmaması nedeni ile çeşitli sorunlar doğurmaktadır. Gelecekteki ambalaj malzemelerinde aranacak en önemli özellik biyobozunurluluk olacaktır. Bu malzemelerde aranan diğer önemli özellikler düşük gaz ve rutubet geçirgenliğinin yanında yüksek mekanik özellikleri ve gıda bileşenlerine karşı dirençli başta gelmektedir.

Hemiselülozlar odunda selüloz ve lignin ile birlikte bulunan, özellikleri açısından mükemmel bir ambalaj malzemesi özelliği taşıyan heterojen yapıda kısa zincirli biyopolimerlerdir. Genel olarak lignoselülozik malzemenin % 20 ile 30'unu oluşturmakta selülozdan sonra en yaygın bulunan doğal polimerdir. Biyokütlerde miktar olarak fazla olmasına rağmen selüloz kadar kullanım alanı yaygın değildir. Bununla birlikte hala endüstriyel potansiyeli tam olarak keşfedilmemiştir. Lignoselülozik kaynakları yüksek verimde değerlendirebilmek için uygulama alanı kısıtlı olan hemiselülozlardan faydalanmak için çalışmalar artmaktadır [3].

Günümüzde polisakkarit, lipid ya da protein kökenli biyopolimerlerden film üretimi üzerine çalışmalar artış göstermektedir. Optimize edilmiş özelliklere sahip biyopolimer kökenli bariyer özellikleri olan filmler gıda endüstrisinde özel bir ilgi alanı oluşturmaktadır. Polisakkarit ve protein kökenli gıda ürünlerinin üzerine yenilebilir kaplamalar yapılması oldukça iyi bilinmesine rağmen, uygulamada henüz tam olarak yaygınlaşmamıştır. Var olan alüminyum ve sentetik polimer (örneğin polipropilen, polistiren) yerine doğal biyopolimer kökenli filmlerin gıda paketlenme sektöründe kullanımını üzerine artan yoğun bir ilgi vardır. Bu ürünlerin sadece yenilenebilir olmaları değil aynı zamanda diğer geleneksel ambalaj malzemelerinin istenmeyen dezavantajlarından (örneğin alüminyum bariyerlerin kötü mekanik özellikleri ve yüksek fiyatları gibi) dolayı bu bariyerlerin biyopolimerler kullanılarak üretilmesi önem taşımaktadır. Bu tür bariyer filmlerinde aranan en önemli özellik, düşük oksijen geçirgenliğinin yanında iyi mekanik direnç ve uygun derecede esnekliktir. Düşük su geçirgenliği de sıklıkla aranan özellik olup polisakkarit ve protein kökenli bariyerler için en önemli dezavantajdır.

Birçok doğal polisakkarit türü bariyer film üretimi için önerilmiş ve farklı nişasta, nişasta türevleri, selüloz türevleri, kitosan, algler, pektinler ve doğal oluşan birçok sakız bu amaçla denenmiştir. Genelde karışım içerisinde uygun esnekliğin kazandırılması için polietilen glikol (PEG) gibi plastikleştiricilerin katılımı yapılmıştır. Polisakkarit ve proteinler için en yaygın kullanılan plastikleştirici sudur. Polisakkarit filmlerin mekanik özelliklerin iyileştirilmesi için yapılan bir yaklaşım başka bir polisakkarit veya polisakkarit türevi katılmasıdır. Bu amaçla en fazla çalışılanlar karboksimetil selüloz (CMC) veya kitosan ilavesidir. Genel olarak polisakkaritler güzel film oluşturabilme özelliğinin yanında oldukça iyi oksijen

geçirmez özellikleri ile bariyer film yapımında da büyük bir potansiyel oluşturmaktadır.

Polisakkaritler, lipidler, proteinler veya şeker monomerlerinin türevleri gibi yenilenebilir malzemelerden üretilen biyolojik olarak parçalanabilir filmler hakkında çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Selülozdan sonra bitkiler arasında en çok bulunan ikinci polimer olan hemiselülozlar, selülozla karşılaştırıldığında sanayide sınırlı uygulamalara sahiptir. Bu nedenle, hemiselüloz esaslı, biyolojik olarak parçalanabilir filmler üzerine yapılan araştırmalar, hemiselülozun kullanım alanlarını genişletebilir.

Hemiselüloz esaslı, biyolojik olarak parçalanabilir film üretimi için lignoselülozik atıkların hammadde olarak kullanılması, bu lignoselülozik atıkların bolluğu, düşük maliyeti ve erişilebilirliğinden dolayı pek çok avantaja sahiptir.

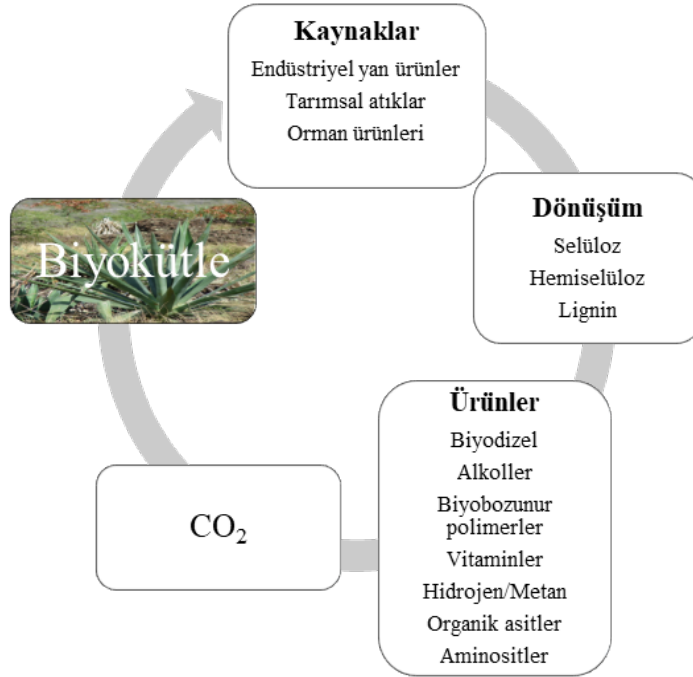
Bu çalışmada üç farklı lignoselülozik biyokütleden; gövde lifi olarak Kenevir (*Cannabis sativa*), yaprak lifi olarak Sisal (*Agave sisalana*) ve hızlı gelişen ağaç türlerinden Melez Kavak (*Populus euroamericana*) ağacından izole edilen hemiselülozların film oluşturma kabiliyeti ve ambalaj sektörü için kullanımının incelenmesi amaçlanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Lignoselülozik Biyokütle

Biyokütle canlı veya yakın geçmişte yaşayan organizmalardan türetilen biyolojik materyal olarak tanımlanabilir. Bu terim sıkça bitki veya bitki esaslı malzemeleri belirtir. Lignoselülozik biyokütle ise, bitki hücreleri tarafından sentezlenen; selüloz, hemiselüloz ve lignin ile diğer küçük bileşenlerden oluşan doğal bir kompozittir [4-5]. Biyokütlenin yapısında ağırlıkça değişik oranlarda hemiselüloz (%20-40), selüloz (%40-60) ve lignin (%10-25) bulunmaktadır [6].

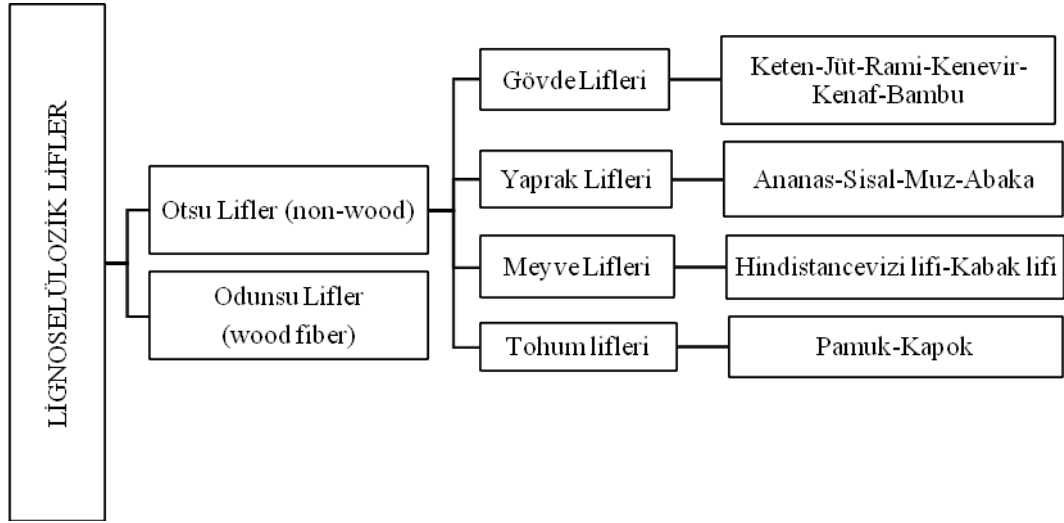
Şekil 2.1'de görüldüğü gibi lignoselülozik biyokütle; alkoller, organik asitler, vitaminler, amino asitler, enzimler ve biyolojik olarak parçalanabilir polimerler gibi değerli kimyasal ürünlere dönüştürülebilir [7-8]. Son yıllarda, lignoselülozik biyokütle, düşük maliyeti, bol olması ve karbon-nötr yapısı nedeniyle biyo-rafineri endüstrisi için umut verici bir hammadde haline gelmiştir.



Şekil 2.1 : Lignoselülozik biyokütle kaynakları ve ürünleri [7-8].

Özellikle mısır ve şeker pancarı, dünya çapında en fazla kullanılan tarımsal bitkilerden olup milyonlarca ton atık üretirler. Mısırdaki, hasat edilen mısırın neredeyse yarısı atık olarak kabul edilir. Aynı durum diğer bitkiler için de geçerlidir. Son yıllara kadar bu atıklar hayvan yemi olarak kullanılmış veya sadece atılmıştır. Bununla birlikte, yapılan araştırmalara göre, bilim adamları, tarımsal gıda sanayi atıklarında değerli bileşenleri kullanmak için yeni yöntemler geliştirmiştir [9].

Lignoselülozik kaynak olarak bilinen doğal lifler; hayvansal ve bitkisel lifler olmak üzere 2 grupta incelenebilir. Hemiselüloz kökenli filmlerin üretiminde lignoselülozik lifler kullanılmaktadır. Bu lifler genel olarak odunsu lifler ve otsu lifler olarak iki gruba ayrılır. Liflerin elde edildikleri bitki bölgesine göre sınıflandırılması Şekil 2.2’de gösterilmiştir. Çalışmalarda kullanılan Jüt, Rami, Kenevir, Sisal, Bambu, Hindistan cevizi, Kapok gibi lifler; genellikle Güney Amerika, Afrika ve Hindistan gibi bölgelerde yaygın olarak yetiştirilen liflerdir ve ilgili araştırmaların bu bölgelerde yoğunlaştığı görülmektedir [10].



Şekil 2.2 : Lignoselülozik liflerin sınıflandırılması [11].

Doğal liflerin endüstriyel uygulamalar için avantajları arasında; yenilenebilir, biyobozunur ve kaynak açısından düşünüldüğünde üretimlerinin sınırsız olmaları sayılabilir. Üretimleri için gerekli yatırım maliyetlerinin düşük olması özellikle işçilik maliyetleri düşük olan tarım ülkeleri açısından büyük bir avantajdır. Ayrıca doğal lif takviyeli kompozitler açısından düşünüldüğünde kullanım ömürleri dolduğunda yanma veya depolama esnasında salınan karbon dioksit değerinin, yaşam döngüsü boyunca asimile edilene göre daha az olması da önemlidir [12-13-14].

Lignoselülozik liflerin tüm bu avantajlarından dolayı hemiselüloz bazlı biyobozunur ambalaj filmlerin üretimi bakımından gelecek vaat ettikleri söylenebilir.

Lignoselülozik liflerin endüstriyel uygulamalar için dezavantaj olarak kabul edilebilecek özellikleri ise darbe dayanımı göz önüne alındığında mukavemetlerinin düşük olması, elde edildikleri bitkilerin yetiştirme koşullarına bağlı olarak özelliklerinin değişkenlik göstermesi, liflerin şişmesine sebebiyet veren nem absorpsiyonu özellikleri, liflerin hasat zamanına göre dayanımlarının değişken oluşu ve işleme sıcaklıkları bakımından yetersiz olmaları sayılabilir [13-14-15].

Lignoselülozik biyokütle, çeşitli fiziksel ve kimyasal basamaklardan sonra başlıca selüloz, hemiselüloz ve lignin olmak üzere bileşenlerine ayrılabilir. Bu bileşenler, fosil kökenli yakıtların, polimerlerin ve diğer çeşitli kimyasalların yerini alan değerli ürünler haline dönüştürülebilir. Enzimatik hidrolizi takiben, selüloz monomerlerine dönüştürülür, ardından glikoz, etil alkol ve diğer biyolojik bazlı kimyasallara, örneğin laktik asit, süksinik asit vb. gibi fermente edilebilir. Hemiselülozlar, selüloza benzer şekilde basit şekerlere ayrılır ve fermantasyon ile ksilitol, etanol ve organik asitlere dönüştürülebilir. Öte yandan, üçüncü bileşen lignin, polimer, tutkal, bağlayıcılar ve karbon elyafının üretimi için bir hammadde olarak kullanılabilir [16].

2.2 Lignoselülozik Biyokütle Yapısı

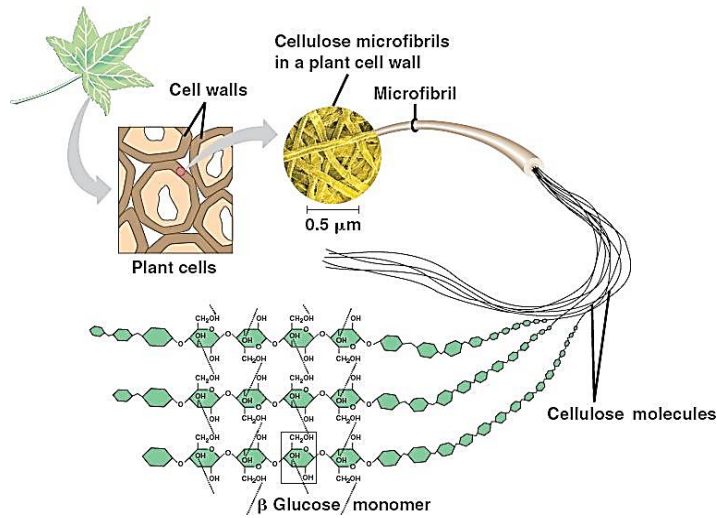
Lignoselülozik biyokütle selüloz, hemiselüloz ve lignin olmak üzere üç ana biyopolimerden oluşmakla birlikte az miktarda pektin, inorganik bileşikler, protein, kül, mumlar ve lipidler gibi ekstraktları içerir. Lignoselülozun tam bileşimi bitki kaynağına ve büyüme koşullarına bağlı olarak değişkenlik gösterir. Tipik olarak, belirli bir lignoselülozik biyokütle türü, %40-50 selüloz, %20-40 hemiselülozdan oluşurken, lignin içeriği yaklaşık %18-35 arasında değişir [4;17]. Lignoselülozik bileşenlerin ortak tarımsal kaynaklar içindeki bileşimleri Tablo 2.1’de görülebilir.

Tablo 2.1: Lignoselülozik Kaynaklarda Selüloz, Hemiselüloz ve Lignin İçeriği [18-19-20-21-22].

Lignoselülozik İçerik	Selüloz (%)	Hemiselüloz (%)	Lignin (%)
Yapraklı Ağaç	40-55	24-40	18-25
İğne Yapraklı Ağaç	45-50	25-35	25-35
Jüt	61-71.5	13.6-20.4	12-13
Keten	71	18.6-20.6	2.2
Kenevir	70.2-74.4	17.9-22.4	3.7-5.7
Rami	68.6-76.2	13.1-16.7	0.6-0.7
Kenaf	31-39	21.5	15-19
Buğday Samanı	30	50	15
Sisal	67-78	10-14.2	8-11
Pamuk Tohumu	80-95	5-20	0
Mısır Koçanı	31.5	41.2	4.4
Ayçiçek Sapı	54.5	9.7	13.9
Kavak Talaşı	55.8	14.9	20.2

Tablo 2.1'e göre, bazı türler selülozca zenginken diğerleri bol miktarda hemiselüloz veya lignin içerir. Örneğin, mısır koçanı ve pamuk tohumu daha fazla miktarda selüloza sahipken, buğday samanı daha fazla oranda hemiselüloza sahiptir [18-19].

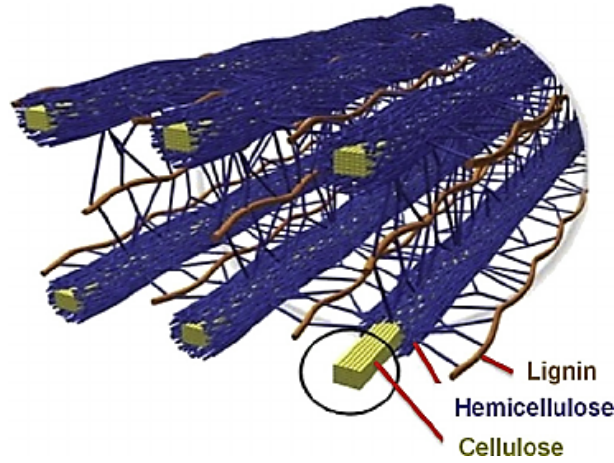
Bitki hücre duvarları karmaşık yapılıdır. Bu yapıda; selüloz polimerleri katı demetler oluşturur ve her demet hemiselüloz ile çevrelenir ve mikrofibriller adı verilen daha büyük yapılar oluşturur. Lignin, bu mikrofibrilleri bir arada tutan temel "tutkal" olarak kabul edilir ve bu polimerler, birlikte lignoselülozik biyokütlenin önde gelen bileşeni olan bitki hücre duvarını oluştururlar [23]. Bitki hücre duvarının yapısı Şekil 2.3'te görülmektedir.



Şekil 2.3 : Bitki hücre duvarının yapısal düzenlenmesi [24].

Bitki hücre duvarını oluşturan bileşenlerden biri hemiselülozlar olup molekül başına 500-3000 arasında şeker birimi olan glikoz, ksiloz, mannoz, galaktoz gibi farklı monomerleri içeren dallanmış heteropolimerler iken selüloz, yalnızca glikoz ünitelerinden oluşan uzun ve doğrusal bir polimerdir [4;23]. Öte yandan lignin, göreceli olarak hidrofobik ve aromatik bir yapıdadır.

Selüloz, bitki hücre duvarlarının önemli bir yapısal bileşenidir ve mekanik mukavemetten sorumlu olup hemiselülozlar ise makromoleküller yapıda genellikle tekrar eden pentoz ve heksoz polimerlerinden oluşur. Hemiselülozlar selülozdan daha düşük bir molekül ağırlığına sahip olup lignin ve selüloz liflerini birbirine bağlar. Lignin ise en karmaşık bileşendir. Selüloz ve hemiselüloz liflerini bir arada tutar ve bu liflerin etrafında, bitkiye destek ve direnç verir. Şekil 2.4'te verilen bu üç bileşenin bağlantılarını göstermektedir.



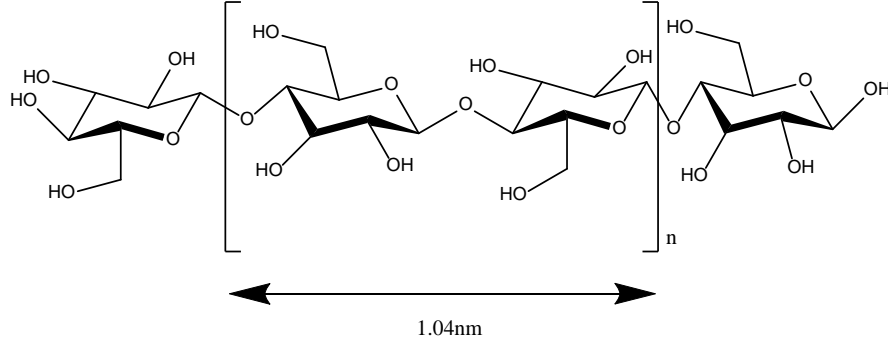
Şekil 2.4 : Selüloz, hemiselüloz ve ligninin yapılarının şematik görünümü [25].

2.2.1 Selüloz

Selüloz, lignoselülozlık biyokütlenin ana bileşeni olarak dünyadaki en bol bulunan biyopolimer olmakla birlikte tekstil ve kağıt endüstrisi için de temel yapı taşıdır. Bitki hücre duvarlarının ortak bileşeni olan selülozun varlığı ilk olarak 1838 yılında Anselm Payen tarafından tanımlanmıştır ve bitkilerin hücre duvarının tek bir kimyasal maddeden oluşmadığını fark etmiştir [26].

Selüloz, liner zincir üzerinde yinelenen sellobiyoz (β -D-glikoz dimerinden) birimlerinden oluşan bir homopolisakkarittir. Selüloz zincirinin doğrusal yapısı, moleküler içi ve moleküller arası hidrojen bağlarının oluşumuna izin verir. Bu

kuvvetli bağlar selülozun yapısını kristal yapar; bunun sayesinde de suda şişmeye karşı dirençli ve yaygın çözücüler içerisinde eriyip çözünmeyen bir yapı olmasını sağlar. Hidrotermal koşullarda selülozun kristal yapısı su ile hidrolize olarak hidrojen köprü bağlarını parçalayabilir ve böylece glikoz monomerlerine dönüştürülebilir. Selüloz zincirinin yapısı Şekil 2.5'te gösterilmektedir.



Şekil 2.5 : Selüloz zincirinin yapısı [27].

Ticari selüloz üretimi pamuk gibi doğal olarak oldukça saf kaynaklar üzerine yoğunlaşmaktadır. Selülozun hidrolizi genellikle 210-220°C'nin üzerinde gerçekleşmektedir.

Selüloz hidroskopik bir biyopolimer olup, normal atmosfer koşullarında yaklaşık %8-14 oranında su absorbe eder. Suda şişmesine rağmen, çözünmez. Ancak seyreltik asit çözeltilerinde yüksek sıcaklıklarda çözünür. Hidroksi bağlarının parçalanabileceği konsantre asitlerde çözünür, ancak hidrolizle ciddi bozunum meydana gelebilir [5]. Alkali çözeltiler, selülozun şişmesine ve selülozun düşük molekül ağırlıklı monomerlerine parçalanmasına neden olabilir [28]. Ayrıca çinko klorür gibi sulu tuz solüsyonları kısmi miktarlarda selülozu çözmektedir [29]. Selülozlar sıcaklıkla eriyemezler ancak, ayrışma 180°C'de başlar [30].

Selülozun birçok özelliği, bir polimer molekülü oluşturan glikoz birimleri sayısı olarak tanımlanan polimerizasyon derecesine (DP) dayanır. Genellikle mevcut birim sayısı 800-10000 olmasına rağmen selülozun polimerizasyon derecesi 17000 kadar çıkabilmektedir [4;18].

Selüloz zincir uzunluğu ve yüksek molekül ağırlığı nedeni ile suda ve çoğu çözücüde çözünmemektedir [31]. Aynı zamanda selülozun bu özelliği mikrobiyal bozunmaya karşı dirençli olmasını sağlamaktadır [32].

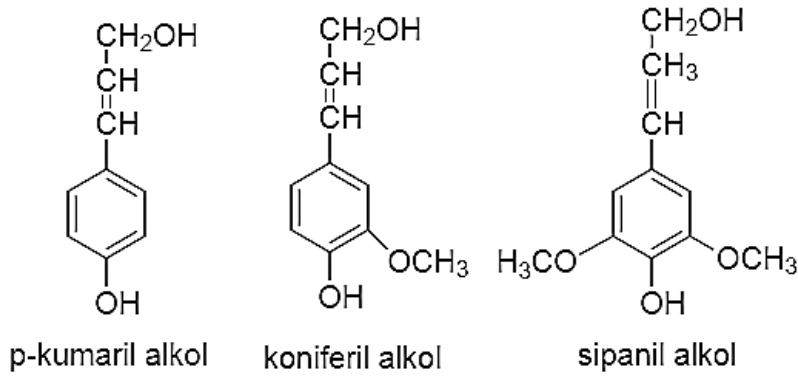
Selülozun hidrofobik yüzeyi, enzimlerin ve diğer parçalanma ürünlerinin difüzyonunu önleyen yoğun bir su tabakası oluşturur [33].

Selüloz; kağıt, lif, tekstil, kozmetik ve ilaç gibi birçok endüstride çok yönlü uygulama alanlarına sahiptir [34]. Kağıt ve karton üretimi için selüloz ana kaynaktır. Selülozun bir kısmı liflerin ve filmlerin imalatı için kullanılır. Selüloz ve türevleri, farklı fiziko-kimyasal ve mekanik özelliklere sahip selüloz eterleri ve esterleri, farmasötik (eczacılığa ait) ürünlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Biyo yapıştırıcılar, sıvı haldeki koyulaştırma ajanları, stabilizatörler, granüller, tabletlerdeki bağlayıcılar, jelleştirici ajanlar ve dolgu maddeleri uygulama alanları içerisindedir [34].

2.2.2 Lignin

Lignin, fenil propanoid ünitelerin polimerizasyonu ile oluşan en kompleks bileşen olup selüloz ve hemiselülozun aksine, lignoselülozdaki polisakkarit olmayan kısmıdır.

Lignin monomerleri üç fenil alkoldür; Şekil 2.6'da şematik gösterimde koniferil alkol (guaiasil propanol), kumaril alkol (p-hidroksifenil propanol) ve sinapil alkol (siringil alkol) yapıları bulunmaktadır. Alkil-alkil, alkil-aril ve aril-aril eter bağları bu fenolik monomerleri birbirine bağlar.



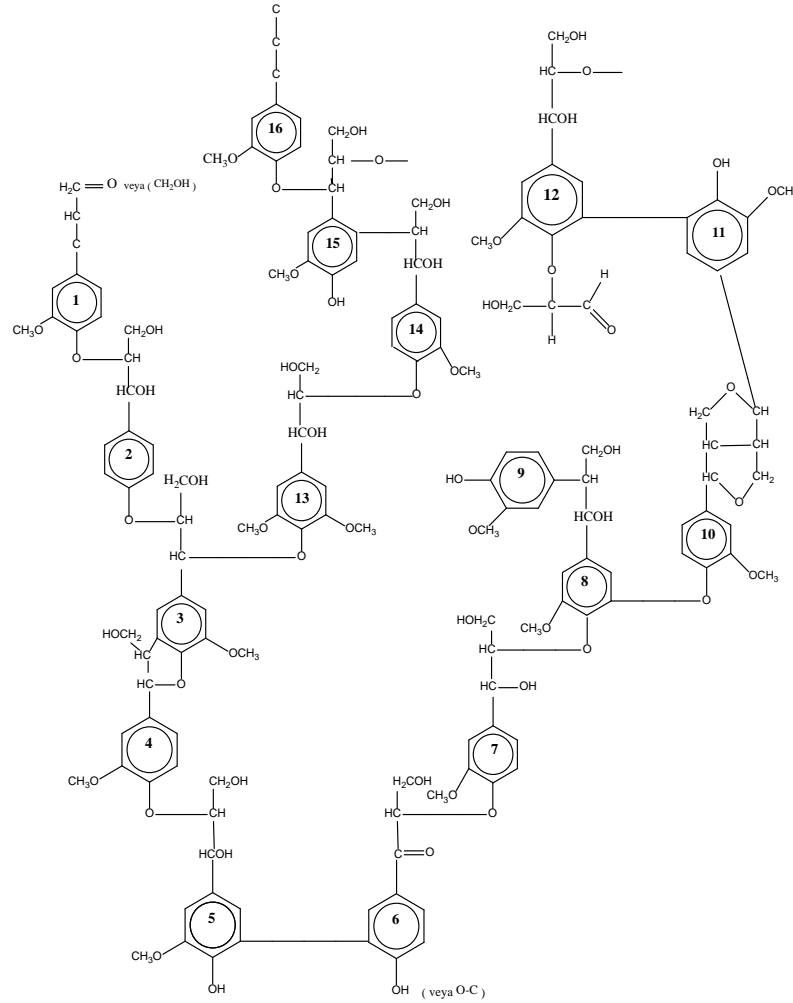
Şekil 2.6 : Ligninin üç fenil alkol monomerinin yapısı [5].

Genel olarak, lignoselülozik biyokütlede lignin miktarı; %25-35 oranında iğne yapraklı ağaçlarda, %18-25 oranında yapraklı ağaçlarda ve %17-24 oranlarında tek yıllık otsu bitilerde değişkenlik gösterir. Ligninin bileşimi, iğne yapraklı ağaçlar (gymnosperm) ve yapraklı ağaçlar (angiosperm) için farklıdır. İğne yapraklı ağaç odunu lignini, %90'dan fazla koniferil alkolden oluşur ve geri kalan kısmı çoğunlukla

p-kumaril alkol üniteleridir. Bunun aksine, yapraklı ağaç lignininde sinapil ve koniferil alkol ünitelerinin oranları değişir [5;29]. Farklı biyokütle türlerinin bileşenlerindeki çeşitlilik, deligifikasyon kimyası üzerinde büyük bir etkiye sahiptir.

Lignin, aromatik yapıya sahip hidrofobik bir polimerdir, ancak kesin yapısı hala bilinmemektedir [23]. Lignin, etanol ve metanol gibi alkollerde, sikloheksanon ve metil etil keton gibi ketonlarda veya dietil eter gibi eterler de çözünebilmektedir [35-36].

Diğer polisakaritlerin aksine üç boyutlu bir yapıya sahiptir. Bu yapısı sayesinde bitki hücreleri arasında bağlayıcı olarak davranır ve dış etkenlere karşı direnç sağlar. Yüksek sıcaklıklar, ligninin alkali veya asidik çözeltilerle depolimerizasyon reaksiyonlarını kolaylaştırır [5;37]. Şekil 2.7’de lignin monomerinin yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.7 : Ligninin yapısı [5].

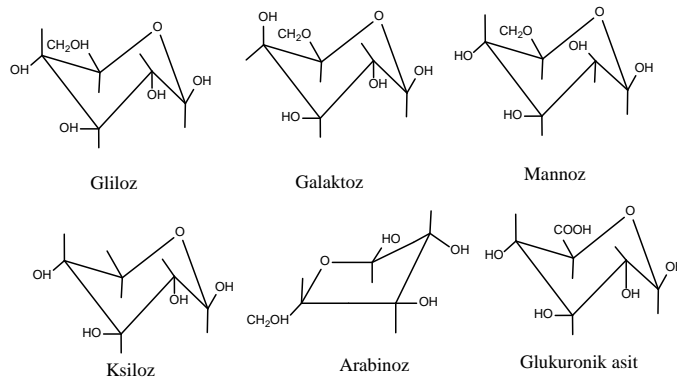
Bir bitkinin lignin içeriği, biyokütle uygulamaları hakkında bilgi verir. Potansiyel lignin uygulamaları içerisinde; epoksi reçineler, fenolik toz reçineler, poliüretan ve poliizosiyanat köpükler gibi malzemelerin üretimi sayılabilir. İyi bir absorban olması, iyi reolojik özellikleri, yapışkan ve kolloidal özelliklere sahip olması nedeniyle, yönlendirilmiş yonga levha üretiminde fenolik bağlayıcıların yerine kullanılabilirler [38-39].

Lignin'in ilişkili olduğu bir diğer özellik de filmlerin oksijen bariyer özelliğidir. Ryberg ve ark., tarafından yürütülen bir çalışmada, lignin içeren hemiselüloz esaslı kaplamalar polietilen tereftalat filmleri üzerine uygulanmış ve delignifikasyon yapılmış hemiselüloz ile elde edilen kaplamalara kıyasla oksijen geçirgenliğini 5 kattan daha fazla azalttığı tespit edilmiştir [40]. Ligninin bu yeni özelliği, film özelliklerini gıda ambalajında kullanımları açısından arttırmakta ve delignifikasyon adımı olmaksızın hemiselüloz üretimi cazip bir yöntem haline gelmektedir.

2.2.3 Hemiselülozlar

Hemiselülozlar, selülozdan sonra doğada en çok bulunan ikinci polisakaritlerdir ve polyoz olarak da bilinirler. Hemiselülozlar genellikle kuru biyokütle ağırlığının %25-35'ini oluştururlar [41]. Suda çözünmeyen ve kimyasal olarak homojen olmayan heteropolisakaritlerdir. Bununla birlikte, seyreltik asitlerle hidrolize edilebilirler veya alkali ile ayrılabilirler.

Hemiselülozların monomerleri; glikoz, manoz, galaktoz, ksiloz, arabinoz, 4-O-metil glukuronik asit ve galakturonik asit kalıntıları gibi çeşitli polimerize monosakaritlerin bir karışımıdır. Şekil 2.8'de hemiselülozun başlıca monomerleri görülmektedir.



Şekil 2.8 : Hemiselüloz monomerleri [42].

Hemiselüloz ve selüloz arasındaki en dikkat çekici fark hemiselülozun çeşitli şeker monomerlerinden oluşan kısa dallara sahip olmasıdır. Hemiselülozlarda ana zincire β -(1,4)-glikozidik ve β -(1,3)-glikozidik bağlarla bağlanmış yapılar bulunur [43]. Hemiselülozlar, yan zincirlerin bulunduğu yaklaşık 100-200 polimerizasyon derecesi nedeniyle selülozdan daha düşük molekül ağırlığına sahiptir [4;18;43-44]. Tablo 2.2'de, selüloz ve hemiselülozların karşılaştırma çizelgesi verilmiştir.

Tablo 2.2 : Selüloz ve hemiselüloz özelliklerinin karşılaştırılması [45].

	Selüloz	Hemiselüloz
Monomer	Glikoz	Şeker
Polimer zincir uzunluğu	Uzun (5 μ m)	Kısa
Molekül ağırlığı (MW)	Yüksek (1000 birim)	Düşük (100 birim)
Polimer topolojisi	Düz	Dallanmış
Yan grup dallanması	Yan grup yok	C ₂ , C ₃ , ve C ₆
Polimer morfolojisi	Kristalin + Amorf	Amorf
Çözünürlük	Düşük	Yüksek
Reaktivite	Düşük reaktif	Yüksek reaktif

Hemiselülozlar bitki türüne göre çeşitli şeker birimlerinden oluşan heterojen bir yapıya sahiptir. Ksilanlar (β -1,4-bağlantılı D-ksiloz üniteleri), mannanlar (β -1,4 bağlı D-mannoz üniteleri), galaktanlar (β -1,3-bağlı β -galaktoz üniteleri) ve arabinenler (β -1,5-bağlı L-arabinoz birimleri) olarak kategorize edilebilirler [46]. Hemiselülozların genel yapısı ve monomerleri arasındaki bağlar, hemiselülozların üç boyutlu konformasyon ve çözünürlük gibi bazı özelliklerini tanımlar.

Tablo 2.3 : Odunun yapısındaki ana hemiselülozlar [46].

Hemiselüloz Tipleri	Yapraklı Ağaç Odunu	İğne Yapraklı Ağaç Odunu
Metilglukuronoksilan	80-90	5-15
Arabinometilglukuronoksilan	0.1-1	15-30
Glukomannan	1-5	1-5
Galaktoglukomannan	0.1-1	60-70
Arabinogalaktan	0.1-1	1-15
Diğer galaktanlar	0.1-1	0.1-1
Pektinler	1-5	1-5

Hemiselülozlar bitki hücresi duvarının %20-40'ını oluşturur. İğne yapraklı ağaçlar (gymnosperm), yapraklı ağaçlar (angiosperm), çim ve tahılların (gramineae) bileşenlerinin oranları değişir. Yapraklı ağaç ve iğne yapraklı ağacın ana hemiselülozları Tablo 2.3'te verilmektedir.

Tablo 2.4 : Bazı lignoselülozik kaynakların bileşenleri [47].

	Selüloz (%)	Hemiselüloz (%)	Lignin (%)	Pektin (%)
Keten	71	18.6-20.6	2.2	2.3
Kenevir	70-74	17.9-22.4	3.7-5.7	0.9
Jüt	61-71.5	13.6-20.4	12-13	0.2
Rami	68.6-76.2	13.1-16.7	0.6-0.7	1.9
Sisal	66-78	10-14	10-14	10
Muz	63-64	10	5	
Hindistan cevizi lifi	32-43	0.15-0.25	40-45	3.4
Tahıl samanı	38-45	15-31	12-20	8

Bazı lignoselüloz liflerin bileşenleri Tablo 2.4'te gösterilmektedir. Ksilan, iğne yapraklı ağaçlarda ana hemiselüloz tipi olup yaklaşık %20 oranında bulunurken, yapraklı ağaçlarda ise galaktoglukomannan (GGM) önde gelen hemiselüloz tipi olup %25-35 civarında bulunmaktadır [4;48].

Monosakarit türleri ve hemiselüloz miktarı bir bitkiden diğerine büyük ölçüde değişir. Sıklıkla, aynı bitki içerisinde iki veya daha fazla hemiselüloz tipi birlikte bulunmakla birlikte bitkinin farklı bölümlerinde (lifler, dallar, kökler ve çekirdek) kompozisyon değişiklikleri vardır. Üstelik hemiselülozların kompozisyonu odun kesim zamanına (yaz odunu, ilkbahar odunu, öz odun ve diri odun) göre değişkenlik gösterir [49].

Bilim adamları hemiselülozların uygulama potansiyelini daha önce belirtmiş olmalarına rağmen, endüstriyel ölçekte kapsamlı bir şekilde işlenememiştir. Bununla birlikte, gelecekte enerji kaynaklarının yetersizliği, petrol kökenli ürünlere bağlı çevre sorunları hemiselülozların ve diğer polisakaritlerin araştırılmasına yönelik araştırmaları arttırmaktadır [50].

2.2.3.1 Hemiselüloz tipleri ve yapıları

Ksilan, mannan, arabinan ve galaktan tipi hemiselülozlar mevcut olup, ksilanlar ve mannalar, doğada en bol bulunan hemiselüloz türleridir.

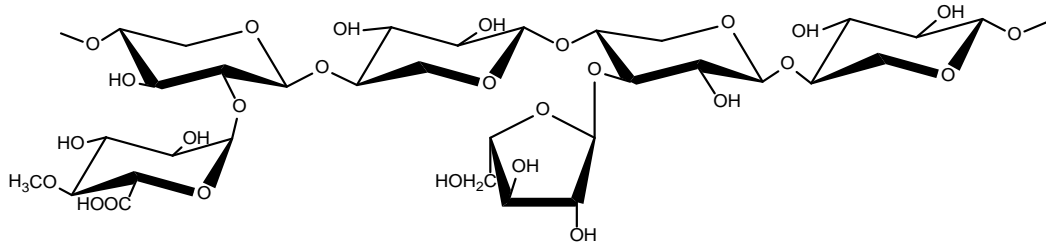
Ksilanlar

Ksilanlar selülozdan sonra doğada en çok bulunan polisakkarit olarak kabul görmüştür [51-52]. Ksilanların dünyadaki tüm yenilenebilir biyolojik kütlelerin üçte birine karşılık geldiği düşünülmektedir [3].

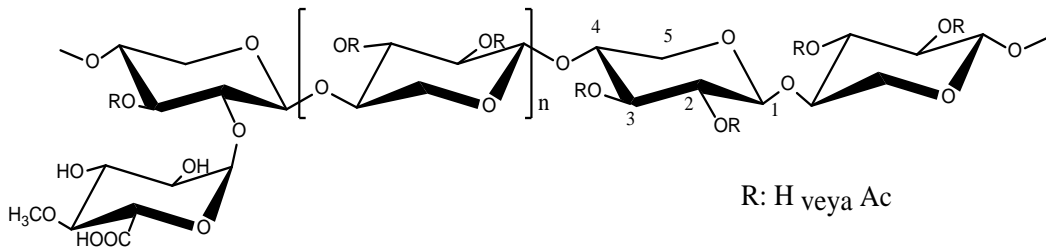
Ksılanın ana şeker bileşeni D-ksiloz monomeridir. Bu ksılanın tümü β (1→4) bağlı D-ksilosil birimlerinden oluşan bir yapıya sahiptir. Yapıda lignoselülozik biyokütle kaynaklı ve ekstraksiyon tipi ile değişkenlik gösteren arabinosil, asetil ve glukuronosil bileşenleri ile süstitüe edilebilen yan dallar mevcuttur [46]. Örneğin Sisal lifi hemiselülozları; %60.5 glukun, %15.6 ksılan, %0.1 mannan, %0.2 arabinan, %0.4 galaktan içereken Kenevir lifleri; %70.2 glukun, %1.1 ksılan, %5.4 mannan, %0.5 arabinan ve %1.9 galaktan içermektedir [53].

Ksılanlar, lignoselülozik kökenli kaynakların ekstraksiyonuyla elde edilebilir. Alkalin, amonyak veya dimetil sülfoksit (DMSO) ekstraksiyonunun yanı sıra buhar muamelesi gibi farklı yöntemlerle izole edilebilirler [54-55].

Buğday, mısır, pirinç, yulaf gibi yıllık bitkilerin ksılanları çoğunlukla glukuronoarabinoksılanlardan oluşur [18;56]. Kavak, huş ve meşe gibi yapraklı ağaç türlerinde ise glukuronoksılanlar ve ikinci olarak onları takip eden glukomannanlar en bol bulunan ksılan tipleridir [18;57]. En önemli ksılanlar, Şekil 2.9'da verilen O-asetil-4-O-metil-D-glukuronoksılanlar ve L-arabino (4-O-metil-D-glukurono) ksılanlar olarak sınıflandırılmıştır [58].



İğne Yapraklı Ağaç-Arabino glukuronoksılan



R: H veya Ac

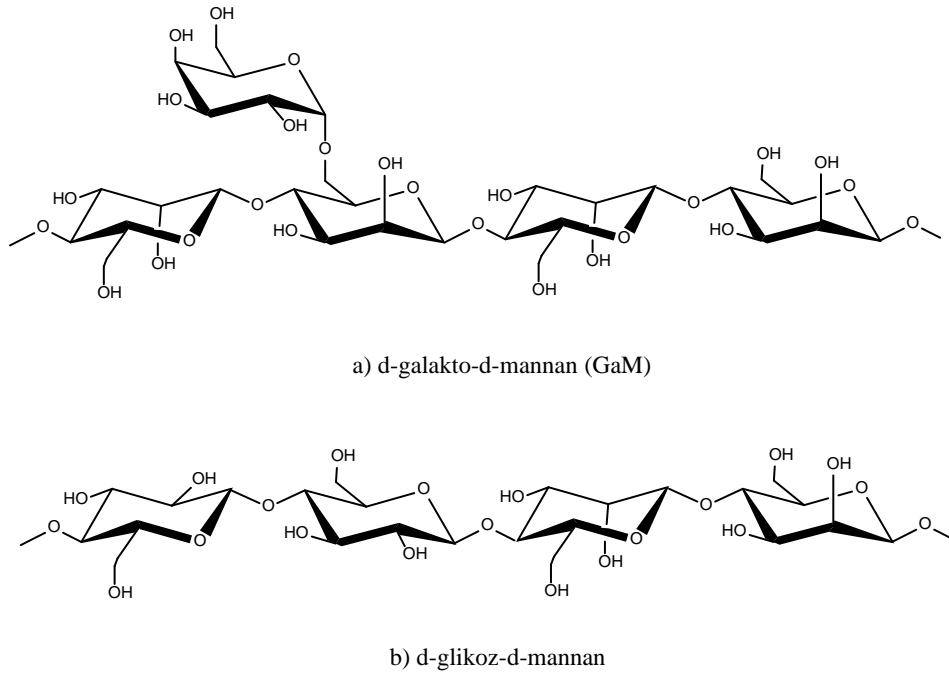
Yapraklı Ağaç-Glukuronoksılan

Şekil 2.9 : Yapraklı ağaç odunu ve iğne yapraklı ağaç odununda bulunan ksılan türlerinin yapısı [23].

Ksilanların endüstride farklı uygulamaları vardır. Örneğin ksilanların otohidroli ile üretilen ksilooligosakkaritler, gıda ve kozmetik sektörlerinde kullanılmaktadır [59]. Son yıllarda, ksilanlardan biyolojik olarak parçalanabilen film ve kaplama malzemesi üretimi, özellikle gıda paketlenme uygulamaları için onları uygun kılan iyi oksijen bariyer özelliklerinden dolayı gündemdedir [7].

Mannanlar

Göknar, çam ve ladin gibi iğne yapraklı ağaçlarda; önde gelen hemiselüloz tipi glikomannanlar, özellikle galaktoglukomannan, kuru odunun %20'sini oluştururken, arabinogalaktanların ve ksilanların miktarları ise daha azdır [57]. Glukomannanlar, bazı mannozil ünitelerine bağlanan D-galaktoz yan gruplarına sahip O-asetillenmiş β -(1,4) bağlı glukomanan yapısından oluşur [44;60]. D-galakto-d-mannan ve D-gluko-d-mannan'ın yapıları Şekil 2.10'da gösterilmektedir.



Şekil 2.10 : a) d-galakto-d-mannan (GaM) b) d-glikoz-d-mannan'ın birincil yapısı [61].

2.2.3.2 Hemiselülozların izolasyon yöntemleri

Bazı kimyasalların hammaddesi ve saf biyopolimer olan hemiselülozların lignoselülozik biyokütle bileşenlerinden ayrılması çok önemlidir. Ancak, biyokütlenin ayrıştırılması kolay değildir. Lignin ile karbonhidratlar (selüloz ve hemiselüloz) arasında çapraz bağlantılı bir ağ oluşturan kovalent bağlar nedeniyle,

sıradan çözücüler içerisinde çözünmesi mümkün değildir [19]. Bu nedenle, karmaşık yapıyı açmak veya dönüşümleri kolaylaştırmak için birkaç ön-muamele yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemler;

- Fiziksel (pulverizasyon, ışınlama)
- Kimyasal (alkali, asit, organosolv, amonyak patlaması)
- Fizikokimyasal (buhar patlaması, CO₂ patlaması, ıslak oksidasyon),
- Biyolojik (enzimoliz),
- Elektrikli veya bunların bazı kombinasyonları [19].

Ayrırma yöntemleri genelde mekanik ve kimyasal işlemler içeren çok adımlı prosedürlerdir. Hemiselülozlar; alkali, asitli sıcak su, amonyak-dimetil sulfoksit (DMSO) ekstraksiyonu, buhar veya mikrodalga kullanılarak ısı fraksiyonlamayı içeren çeşitli tekniklerle izole edilebilmektedir [49;61].

Bu yöntemler lignoselülozik kaynaklara uygulandığından, ana zincirin hidroliz riski daima mevcuttur. Daha iyi ekstraksiyon işlemi için lignoselülozik kaynak öğütülerek kir ve tozdan arındılır. Mekanik muameleyi takiben, genellikle ligninin giderilmesi gelir. Bu işlem, yaklaşık 75°C'de NaClO₂ (asit klorit) ve glasiyal asetik asit muamelesiyle yapılan dehidrasyon olarak adlandırılır [62]. Delignifikasyon işlemi bir miktar hemiselülozun bozulmasına neden olabilir. Lignin ayrıldıktan sonra ürüne holoselüloz adı verilir. Hemiselüloz ayrılması için delignifikasyon zorunlu bir prosedür değildir, bazı durumlarda lignin hemiselüloz ile kalabilir ve polisakarit için yeni özellikler sağlar.

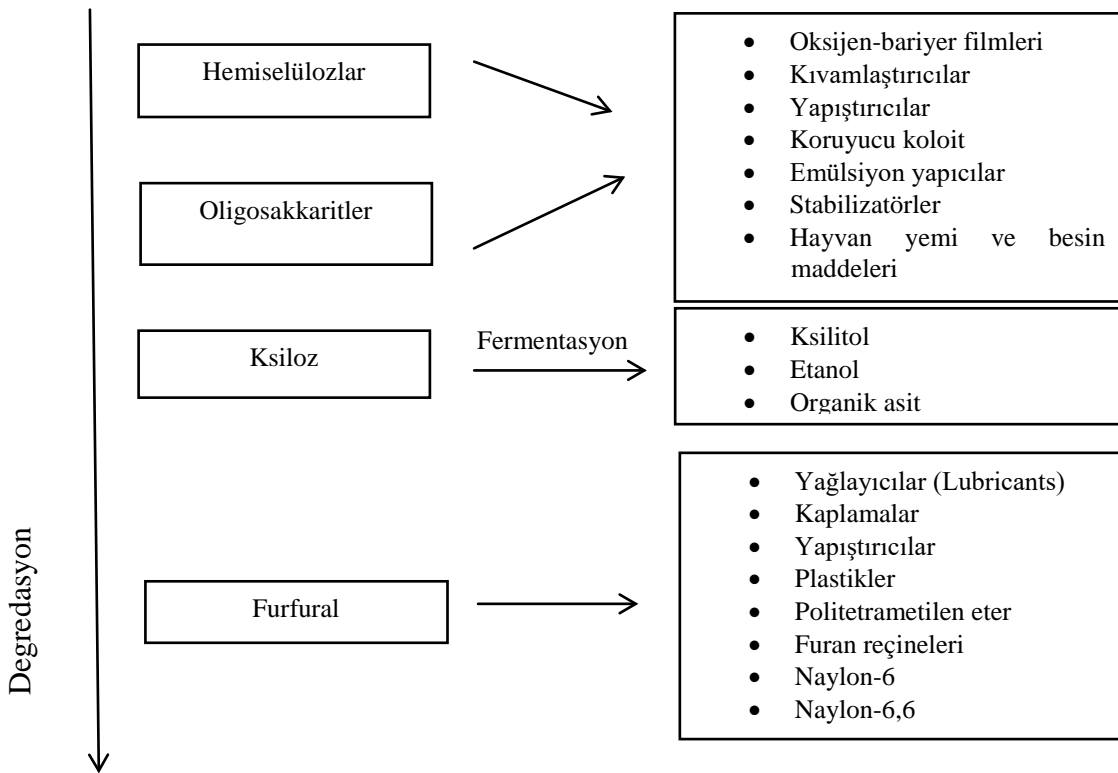
İzolasyon yöntemlerinden biri, hemiselülozları asitli sıcak suyla özütleme yöntemidir. Bu yöntemi kullanırken, hemiselüloz zincirinin bozunması ve furfural oluşumu meydana gelebilir [49]. Odun yongalarının su ile emprenye edilip birkaç dakika boyunca sıcak su buharı ile maruz bırakılması işlemi lignoselüloziklerin ayrılmasının bir başka yoludur [49]. Mikrodalga ışınlama, alternatif hemiselüloz izolasyon tekniğidir. Bu yöntemde; suyun içerisine daldırılan odun ve saman gibi lignoselülozik kaynaklar daha sonra yaklaşık 200°C'de yarım saat kadar ısı ile parçalara ayrılır ve hemiselülozların eldesi gerçekleşir [60;63].

Hemiselülozların izolesinde en başarılı yöntem, alkali ortamda ekstre etmedir. Hemiselülozlar etkili bir şekilde NaOH (sodyum hidroksit) veya KOH (potasyum hidroksit) gibi alkali çözeltilerde ekstrakte edilmektedir.

2.2.3.3 Hemiselülozların uygulama alanları

Çevre dostu ve sürdürülebilir olmaları nedeni ile lignoselülozik biyokütleler fosil kökenli ürünlerin yerine geçebilecek düzeyde gelecek vaat etmektedirler. Bu kaynaklardan üretilen polimerler biyolojik olarak parçalanabilir ve geri dönüştürülebilirler.

Bitki hücre duvarlarında en bol ikinci polimer olan hemiselülozlar, hidroliz, fermantasyon ve bozunma yoluyla yeşil polimerler, çeşitli kimyasallar, şeker, etanol ve organik asitler gibi değerli ürünlerin üretimi için cazip bir kaynak durumundadır [49]. Şekil 2.11’de hemiselülozun uygulama alanları gösterilmektedir.



Şekil 2.11 : Hemiselüloz uygulamaları [16].

Hemiselülozlar; yapışkanlar, koyulaştırıcı emülsiyon yapıcılar, koruyucu kolloidler ve stabilizatör olarak kullanılırken [64], oligosakaritler hayvan yemi üretiminde katkı maddesi olarak kullanılırlar [65-66].

Hemiselüloların ana şeker monomeri olan ksiloz, şeker hastaları için sükroz yerine kullanılan bir tür tatlandırıcı olan ksilitole fermente edilebilir [67-68]. Furfural, hemiselüloz bakımından zengin lignoselülozun kimyasal olarak parçalanması ile elde edilir ve kaplamalar, yağlayıcılar, reçineler ve yapışkanlar için kullanılan değerli bir

çözücüdür. Aynı zamanda Nylon-6 ve Nylon-6.6 üretiminde kullanılan başlangıç malzemesidir [64;69].

Kimyasal kağıt hamuru endüstrisinde; hemiselüloz biyopolimeri, katkı maddesi olarak kağıt hamuru içerisinde tutulduğunda kağıtların mekanik özelliklerini ve verimini arttırdığı tespit edilmiştir [70-71].

Gıda sektöründe, hemiselülozlar suda çözünürlüğü, zehirli olmayışı, biyo uyumlu oluşu ve jel oluşturma kabiliyeti nedeniyle uzun süredir kullanılmaktadır. Örneğin; guar zankı, keçiyoynuzu zankı ve konjak glukomannan gibi mannanlar; ticari tatlandırıcı ajanlar, koyulaştırıcılar ve emülsiyon yapıcı olarak kullanılmaktadır [72].

Biyomedikal alanı, bu polisakkaritin film ve jel oluşturuıcı özellikleri ile ilgilenir. Bu alanda hemiselüloz filmler, kontrollü ilaç verme tedavisinde yara örtüsü olarak ve ksiloglukan jelleri için keşfedilmiştir [73-74].

Bu yenilenebilir biyopolimerin bilinen en önemli özellikleri, etkili bariyer ve film oluşturma kabiliyetidir. Örneğin, arabinoksiklan ambalaj uygulamaları için büyük bir potansiyele sahipken protein köpüğünü korumak için kullanılmıştır [27;75]. Benzer şekilde, paketlenme amaçlı filmlerinin hazırlanması için bir mannan ailesinden olan konjak glukomannan veya galaktoglukomannan hemiselülozu kullanılmıştır [76-77]. Ksilanlar ve mannanların film oluşturma kabiliyeti ve biyolojik olarak parçalanabilirliği onları özellikle gıda ambalajı olarak kullanılan petrol kökenli malzemelere alternatif haline getirmektedir. Hemiselülozları bu amaç için uygun hale getiren özellikler; düşük oksijen ve gaz geçirgenliği, termal davranış ve yüksek çekme mukavemeti gibi özellikleridir [48].

Gıda ambalajı için gereklilikler;

- Gıdayı dış ortamdan (gazlar, kokular, su, yağ, su buharı, toz, mikroorganizmalar, titreşimler, basınç kuvvetleri) korumak için,
- Gıda ambalajı malzemesi işlenebilir, ısıya dayanıklı, geri dönüştürülebilir ve düşük fiyatlı olmalıdır.

Bu parametreler beslenme konusunda insan sağlığının güvenliği için daha iyi bir gıda koruması gerektiğini desteklemektedir. Meyveler, sebzeler ve çeşitli gıdalarda mikrobiyal bozunmaya, renk değişikliklerine ve çürümesine neden olan oksijenin geçirgenliği ambalaj filmleri sayesinde engellenmektedir [78]. Ambalaj malzemeleri,

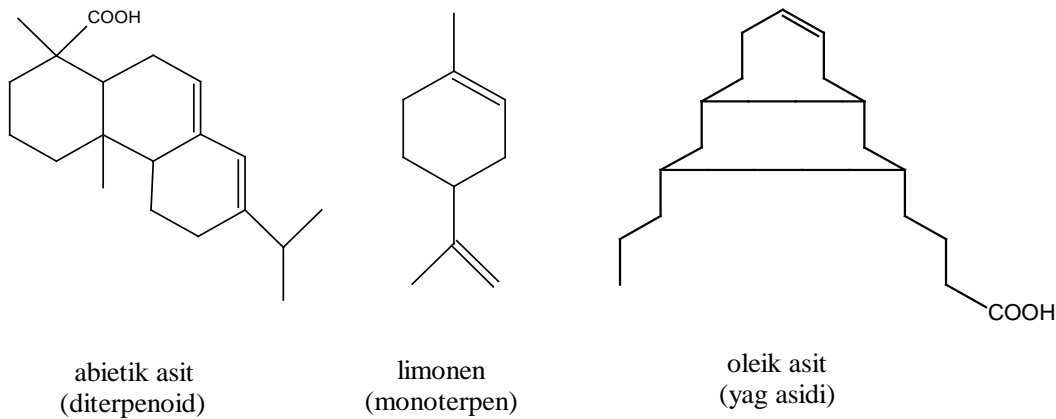
gıda ürünlerinin besin değerini korumak için bahsedilen biyolojik, kimyasal ve fiziksel etkilerden gıdaların korunması açısından vazgeçilmez bir gerekliliktir.

2.2.4 Ekstraktif Maddeler

Tüm odun ve bitki türleri, selüloz, hemiselülozlar ve lignine ek olarak az miktarda ekstraktif maddeler içerir. Lignoselülozik kaynağın su ve organik çözücülerde çözünebilir kısmına ekstraktif maddeler denilmektedir. Türleri ve ağaçtaki yerine bağlı olarak miktarları birçok odun türünde kuru odun ağırlığının yüzde bir kaç kadar iken bazı tropik türlerde bu oran odun ağırlığının %20-40'ına kadar yükselebilmektedir [79].

Ekstraktifler alifatik (uçucu yağlar, mumlar), fenolik (lignanlar, polifenoller ve basit fenoller gibi) ve terpenik (oksijenli terpenler, uçucu terpenler vs.) gibi bileşenlerden oluşmaktadır. Bu maddeler oduna özgü koku ve renk vermekle birlikte, odunun dış etkenlere karşı dayanımı, geçirgenlik gibi fiziksel ve mekanik özelliklerine etkilemektedir [80-81]. Odunun içerdiği ekstraktif madde miktarını hesaplayabilmek için en doğru ölçü benzen-alkol karışımında çözünen madde miktarını hesaplamaktır.

Ekstraktif maddelerin bir bölümü reçine olarak adlandırılmaktadır. Ekstraktif maddelerin bazı kimyasal bileşenlerinin karakterize edilmesinde bu tanımdan yararlanılır. Stibenler, flavonoidler, lignanlar ve diğer aromatik bileşikler reçine bileşenleridir. Şekil 2.12'de limonen, oleik asit ve abietik asit gibi farklı ekstraktif moleküllerin kimyasal yapıları verilmiştir.



Şekil 2.12 :Ekstraktif madde moleküllerinden bazıları [82].

Bazı lignoselülozik türler, mantarlara ve böceklere karşı salgıladıkları ekstraktif maddeleri ile dış etkenlere karşı savunma mekanizması geliştirmişlerdir. Bazı

çalışmalarda ekstraktif maddeler bitkisel metabolizma atıkları olarak görölmektedir. Aynı zamanda birçok çalışmada ekstraktif maddelerin bazı petrol ürünlerinin yerine kullanılmasının üzerine çeşitli araştırmalar yapılmıştır [83].

2.3 Dünyada ve Türkiye’de Lignoselülozik Biyokütle Potansiyeli

Lignoselülozik biyokütleleri biyo-temelli ürünler olarak kullanabilmek için var olan ihtiyacı karşılayabilmesi önemli bir konudur.

Lif bitkileri, lifleri için üretilen ve toplanan bitkilerdir. Dünyada 1000’in üzerinde lif bitkisi türü olduğu belirtilmektedir [84]. Bu liflerin çoğunun ekonomik bir önemi olmamasına rağmen, bazı yöresel bölgelerde gereksinimleri karşılayabilmek için halen kullanılmaktadır. Ülkemizde, lif bitkisi olarak Pamuk, Keten ve Kenevir üretimi yapılmaktadır. Bu türler dışında diğer bazı lif bitkilerinin de ülkemiz şartlarında üretim denemeleri yapılmıştır. Nitekim ülkemizde ilk defa 1950 yılında, rami bitkisi Antalya’da yetiştirilmeye çalışılmıştır [11].

Tablo 2.5 : Türkiye’de bir yıldaki hububat ve diğer ürünlerin üretim miktarları [85].

Bir yıldaki Türkiye’de tahıl ve diğer ürünlerin üretim miktarları (2015) (milyon ton)					
Buğday	Arpa	Mısır	Ay çiçeđi	Pamuk	Şeker Pancarı
22,6	8	6.4	1.68	2.05	16.02

Türkiye’deki bitkilerin üretim miktarı Tablo 2.5’te verilmektedir. Tabloda göröldüğu gibi yılda 22.6 milyon ton buğday üretimini, şeker pancarı 16 milyon ton ile takip etmektedir. Diğer önemli bitkiler sırasıyla yılda yaklaşık 8, 6.4, 2.05 ve 1.68 milyon ton üretim ile arpa, mısır, pamuk ve ayçiçeği sıralamalarıdır [85].

Türkiye’de toplam lignoselülozik biyokütle miktarı 40-53 milyon ton civarındadır [86]. Buğday samanı, Türkiye’nin önde gelen lignoselülozik kaynağı olup bunu arpa, mısır sapı, pamuk sapı ve ayçiçeği sapı izlemektedir. Bunlar hem biyokimyasal hem de enerji üretimi için bir kaynak olabilir ve aynı zamanda biyolojik olarak parçalanabilir polimer üretimi için de kullanılabilir.

Dünyada 1000’in üzerinde bulunan lif bitkilerinden ekonomik öneme sahip olanlar arasında Pamuk, Keten, Kenevir, Sisal, Kapok, Jüt ve Abaka sayılabilir. Bu lif bitkilerinin ekim alanı, üretim ve verim durumları Tablo 2.6’da verilmiştir.

Dünya’da yaklaşık 36 milyon hektarlık bir alanda lif bitkileri tarımı yapılmaktadır.

Pamuk, jüt ve rami dışındaki lif bitkileri dünyadaki önemini giderek yitirmektedir. Lif bitkileri içerisinde pamuk 33.1 milyon hektarlık ekim alanı ile toplam lif bitkileri ekim alanının %91'ini, jüt ise 1.4 milyon hektarlık ekim alanı ile %4'ünü oluşturmaktadır. Lif üretimi bakımından da benzer sonuçlar görülmektedir. Dünyada yaklaşık 30.5 milyon ton bitkisel lif üretilmektedir. Bunun 25.5 milyon tonu pamuk, 2.9 milyon ton jüt lifi bitkisidir. Dünyada lif bitkileri ekim alanları, yıllar itibariyle azalırken, lif üretiminde artış gözlenmektedir. Bu durum, ortalama lif verimi artışlarından kaynaklanmıştır.

Tablo 2.6 : Lif bitkileri ekim alanı, üretim ve verim durumları [87].

Lif Bitkileri	Ekim Alanı (ha)			
	1980	1990	2000	2007
Pamuk	34.319.179	33.100.017	31.822.241	33.057.930
Jüt	1.927.632	1.591.178	1.377.706	1.358.089
Sisal	735.074	481.375	372.634	430.989
Keten	1.520.686	1.039.344	450.339	407.570
Abaka	252.557	123.610	126.836	147.920
Rami	47.904	94.021	98.895	98.894
Kenevir	351.070	110.392	58.349	54.929
Toplam	39.435.037	36.911.551	34.779.927	36.206.426,5
Üretim (ton)				
Pamuk	13.979.645	18.867.009	18.658.565	25.521.334
Jüt	2.589.799	2.781.662	2.664.460	2.878.030
Sisal	547.760	379.695	407.540	367.542
Keten	619.661	687.729	499.520	679.955
Abaka	169.966	78.648	103.910	100.987
Rami	56.111	105.892	164.916	166.372
Kenevir	186.443	83.997	53.618	69.839
Toplam	12.959.119	23.152.206	22.736.610	29.946.818
Verim (kg /ha)				
Pamuk	407	570	586	772
Jüt	1343	1748	1933	2119
Sisal	745	789	1094	852
Keten	407	662	1109	1668
Abaka	672	636	819	682
Rami	1171	1126	1667	1682
Kenevir	531	761	918	1271

FAO Verileri

2.3.1 Sisal lifi (*Agave sisalana*)

Çok yıllık yaprak lifi bitkisi olan Sisal (*Agave sisalana*), Agavaceae ailesine ait olup değerli bir lifdir. Anavatanı Orta Amerika olan Sisal lifinin Kolomb öncesi dönemden beri kullanıldığı bilinmektedir. 1880'lerde biçer bağlar makinasının icadı ile tarımsal alanda yeni bir dönemin başlangıcı olmuştur. Böylece Sisal tarımı artmıştır ve Tanzania ve Bahamalar'da Sisal üretim alanları açılmıştır. İlerleyen yıllarda Mozambik, Tayvan, Venezuela, Filipinler, Madagaskar, Haiti ve Angola'da Sisal yetiştiriciliği başlamıştır [101].

Sisal bitkisinin görünüşü Şekil 2.13'teki gibi tıpkı aşırı büyümüş bir ananas gövdesine benzer ve yaprakları oldukça uzundur. Grimsi yeşil renkli, uzun, etli ve kın şeklindeki yaprakları olan Sisal bitkisinin gövde çapı 38 cm ve uzunluğu 0.9 m'ye kadar ulaşabilir. Sisal bitkisi dikildikten 7-8 yaşına geldiğinde olgunlaşan bitki lif üretimi için kullanılabilir.



Şekil 2.13 : Sisal bitkisi ve lifleri [102-103]

Sıcak ve nemli iklimde yetişen Sisal bitkisi yapraktan elde edilen lifler sınıfında verimi en yüksek olandır. Liflerin rengi beyazdan sarı kahveye kadar giderken boyu 100 cm'e kadar ulaşır [104].

Bu lifin en önemli özellikleri arasında; dayanıklılığı, tuzlu suya karşı dirençli olması ve bazı tür boyalar ile kolayca boyanabilmeleri sayılabilir. Sisal lifleri aynı zamanda esnek olmayıp oldukça kalın bir yapıya sahiptirler. Bu özelliklerinden dolayı sıklıkla gemi halatlarında ve tarımsal uygulamalarda kullanılırlar. Ayrıca bu lif türünden şapka, yer örtüleri ve fırça yapılabilmektedir [105].

Sisal bitkisinden elde edilen gövde lifleri yüksek oranda ligninleşme ve düşük lif içeriği nedeni ile tercih edilmezler. Sisal bitkisinin yaprak liflerinden yüksek kalitede kağıt hamuru üretimi için kullanılmaktadır.

Sisal selüloz hamurunun, yüksek katlanma direnci, gözeneklilik, yüksek yırtılma direnci, alfa selüloz içeriği, nem emiciliği, hacimlilik gibi kağıt üretimi için önemli karakteristik özellikleri mevcuttur [106]. Aynı zamanda bu lifler; sargı kağıdı, çay poşetleri ve cerrahi gazlı bez gibi özel ürünler için yüksek kaliteli hammadde olarak kullanılır [107].

Birkaç araştırmadan alınan verilerle Sisal lifinin kimyasal bileşimi Tablo 2.7’de görülmektedir.

Tablo 2.7 : Sisal lifinin kimyasal bileşimi

Selüloz (%)	Lignin (%)	Hemiselüloz (%)	Pektin (%)	Wax (%)	Kaynak
73	11	11	2		[97].
67-78	8-12	10-14.2	10	2	[20].
66-78	10-14	10.14	10	2	[108].

2.3.2 Kavak ağacı (*Populus euramericana*)

Hızlı büyüyen ağaçlardan olan Kavak ağacının önemi orman ürünleri endüstrisinde meydana gelen hammadde sıkıntısı nedeni ile artmıştır. Birçok ülkede bu konu ile ilgili araştırma enstitüleri açılmıştır.

Kavakçılık üzerine yapılan en büyük araştırma, İtalya’da 1929 yılında Amerika kara kavak türleri (*Populus deltooides*) ile Avrupa kara kavak türleri (*Populus nigra*) arasında oluşturulan çaprazlamalardan selekte edilen Melez Kavak (*Populus euroamericana cv.*) klonları arasında yüksek üretim gücüne sahip I-214 klonu üretimidir [88-89]. Türkiye’ye 1946 yılında Sümerbank Selüloz İşletmesi (SEKA) aracılığı ile getirilmiş I-214 Melez Kavak klonu, büyük oranda yayılış göstermiştir.

Yetiştirme yeri şartlarının uygunluğuna bağlı olarak 10-12 yılda kesim çağına gelirler [90]. Melez Kavak odunu Türkiye’de ambalaj, inşaat, levha sanayi, kağıt ve kontrplak sanayinde değerlendirilmektedir.

Türkiye’de yaklaşık 475.000 hektar Kavak ve diğer hızlı gelişen türlerden özel plantasyon alanı bulunmaktadır ve bunun 145.000 hektarı kullanılmaktadır [91].

Türkiye’deki yıllık Melez Kavak odun üretimi 2.400.000 m³ civarındadır. Bu üretimi sağlayan plantasyonların büyük bir kısmı Marmara Bölgesi’nde yer almaktadır [90].

Melez Kavak odunu ince lifli bir yapıya sahiptir. Odunu açık sarı beyaz renkli olup temiz yüzeyler vermektedir. Yıllık halka genişliği 1-2 cm arasında değişmektedir. Öz ışınları homojendir. Öz odun miktarı %18-35 arasındadır. Lif uzunluğu 0.75-1.09 mm arasında değişmektedir.

Bir ağacın fiziksel ve kimyasal özellikleri ağacın nerede kullanılacağına tespitinde belirleyici olmaktadır. Tablo 2.8’de Melez Kavak türlerine ait fiziksel özellikler gösterilmektedir.

Tablo 2.8 : I-214 Melez Klonu Odununun Fiziksel Özellikleri [92]

FİZİKSEL ÖZELLİKLER	
Tam kuru yoğunluk (%0 rutubet)	0.305 (g/cm ³)
Hava kurusu yoğunluk (%12 rutubet)	0.332 (g/cm ³)
Hacim ağırlık	0.277 (g/cm ³)
Radyal yönde daralma (%)	1.97
Teğet yönde daralma (%)	6.44

Kavak türleri ve melezlerindeki selüloz miktarı %42-49 iken, hemiselüloz miktarı %16-23 ve lignin miktarı %21-29 kadardır. Ayrıca Kavak türlerinde kül miktarı %0.6-2.13 iken, ekstraktif madde miktarı düşük olup %1.4-3.6 aralığındadır. Melez Kavaklarda yoğunluklar da 0.33-0.37 g/cm³ civarındadır [93].

Bir kavağın hammadde olarak değerlendirileceği alan için karakterizasyonunun iyi bir şekilde belirlenmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Biyodizel uygulamaları için hammadde seçiminde kül miktarı ve bileşimi, ısı değeri, element oranları, lignin, selüloz, hemiselüloz oranı önem taşımaktadır. Dönüştürme işleminde izlenecek yöntemin uygulanmasında en iyi hammaddenin seçimi için selülozun yapısı ve polimerizasyon derecesi, hemiselüloz bileşimi, ligninin davranışı ve kimyasal yapısının bilinmesi gereklidir. Alkol üretimi için selüloz ve hemiselüloz oranının yüksek, lignin miktarının düşük olması ve morfolojik özelliklerinin uygun olması gerekmektedir. Hemiselüloz kökenli filmlerin üretimi için de hemiselüloz oranı yüksek hammaddenin seçimi önem taşımaktadır.

Kavak, yoğunluğunun düşük olması, yüksek selüloz içeriği, düşük kül ve ekstraktif madde içeriği, orta derecedeki lignin ve hemiselüloz miktarı içermesi özellikleriyle hemiselüloz kökenli filmlerin ve diğer biyo esaslı malzemelerin üretimi için cazip bir hammaddedir [93].

2.3.3 Kenevir lifi (*Cannabis sativa* L.)

Tek yıllık odunsu bir bitki olan Kenevir Cannabinaceae familyasına aittir. Anayurdu Asya olan bu tür zamanla tüm dünyaya yayılmıştır. Birçok türü bulunmakla birlikte, endüstride yeri olan ve lif üretimi için tercih edilen çeşidi *Cannabis Sativa*'dır [11].

Tablo 2.9'da dünya çapında bazı lif bitkileri üretimi gösterilmektedir. Tablo incelendiğinde 2000 yılına kadar Kenevir üretiminde belirgin bir düşüş olduğu görülmektedir. Ancak 2000-2007 yılları arasındaki Kenevir bitkisinin üretimindeki artış göze çarpmaktadır. Bunda son yıllarda gelişen ekolojik bilincin etkili olduğu düşünülmektedir.

Tablo 2.9 : Dünya çapında lif bitkileri üretimi [94].

Üretim (ton)				
	1980	1990	2000	2007
Pamuk	13.979.645	18.867.009	18.658.565	25.521.334
Jüt	2.589.799	2.781.662	2.664.460	2.878.030
Sisal	547.760	379.665	407.540	367.542
Kenevir	186.443	83.997	53.618	69.839
Rami	56.111	105.892	164.916	166.372

Ülkemizde çoğunlukla Ege ve Karadeniz bölgelerinde denetimli olarak endüstriyel Kenevir yetiştiriciliği yapılabilmektedir. Ülkemizde toplam 4409 ton Kenevir üretimi yapılmaktadır. Tablo 2.10'da görüldüğü gibi ülkemiz Kenevir üretimi bakımından Dünyada yedinci sırada yer almaktadır.

Tablo 2.10 : Dünyada Kenevir ekiliş, üretim ve verim durumu [95].

ÜLKELER	Ekiliş (ha)	Üretim(ton)	Verim (kg/ha)
Türkiye	3370	4409	1308
Kore	18500	12800	6916
İspanya	11000	15000	13636
Çin	10000	26000	260000
Şili	4550	4350	9560
Rusya	4000	1500	3750
Ukrayna	2000	1000	5000
Romanya	600	2000	333333
Macaristan	300	600	20000
İtalya	296	1281	43277
Kore Cumhuriyeti	120	224	18667
Polonya	700	50	7143
Sırbistan ve Karadağ	50	20	4000
DÜNYA	51856	66325	20878

Kenevir bitkisinden lif üretimi, ketende olduğu gibi çürütme, dövme ve topraklama aşamalarından oluşur. Ekiminden 120-140 gün sonra hasadı yapılabilen Kenevir bitkisinin Şekil 2.14' te olduğu gibi lif uzunluğu 40-45 mm olup parlak esmer veya sarı renklidir.

Kenevirin içerisinde esrar denilen uyuşturucu madde salgısı varlığı nedeni ile üretimleri devlet kontrolünde yapılmaktadır.



Şekil 2.14 : Kenevir lifi bitkisi ve lifi [96].

Lif bitkileri içerisinde Kenevirin önemli bir yeri vardır. Kenevir bitkisi hem tohumu hemde lifleri için yetiştirilebilmektedir. Bu lifler oldukça uzun olup, ip, halat, urgan, çuval ve balık ağı gibi ürünlerin yapımında tercih edilmektedir.

Liflerin içerdığı bileşenler lif özelliklerini etkilerken aynı zamanda üretim koşullarına da etki etmektedir. Bu nedenle lifi oluşturan bileşenlerin iyi bilinmesi bu liften üretilen ürün özelliklerinin önceden tahmin edilebilmesi ve en uygun proses koşullarının seçilebilmesi bakımından önemlidir. Kenevir lifleri bileşiminde; %74 oranında selüloz, %18 hemiselüloz, %4 lignin ve %1 oranında pektin bulundurmaktadır [97].

Kenevir liflerinden asıl uygulama alanı olan tekstil endüstrisi dışında, başka alanlarda da yararlanılmaktadır. Tohumlarından yağ üretiminde ve hayvan yemi yapımında, ayrıca liflerinden kağıt yapımında değerlendirilmektedir [98-99-100]. Ancak literatüre bakıldığında Kenevir lifi kökenli hemiselüloz film üretimi üzerine çalışma yapılmadığı tespit edilmiştir.

3. LİTERATÜR TARAMASI

Bu bölümde günümüze kadar kullanılmış olan çeşitli lignoselülozik biyokütleden izole edilmiş hemiselülozun film üretimi ile ilgili seçilmiş çalışmalardan örnekler özetlenmiştir. Literatürde, hemiselüloz bazlı biyobozunur filmlerin çözelti dökme ve ekstrüzyon yöntemi ile üretimleri gerçekleştirilmiştir. Film oluşturma çözeltisinin ksilan konsantrasyonu, gliserol ve gluten ilavesinin filmlerin kalınlığı, mekanik özellikleri, sudaki çözünürlükleri, su buharı geçirme hızları, renkleri ve morfolojisi üzerindeki etkileri incelenmiştir.

3.1 Hemiselüloz Kökenli Filmler

Literatürde, hemiselüloz esaslı filmler oluşturmak için ana yöntem, solvent dökme metodudur. Bu metod temel olarak hemiselüloz polimerininin çoğunlukla su gibi bir çözücü içerisinde çözülerek, bir petri kabına dökülerek ardından çözücünün buharlaştırılması aşamalarına dayanır.

Lawther ve ark., buğday samanından hemiselüloz eldesinde ekstraksiyon koşullarının ve alkali türünün etkisini incelemiştir. Çalışmada farklı alkali türleri (sodyum hidroksit, kalsiyum hidroksit, lityum hidroksit ve sıvı amonyak), borik asit konsantrasyonları, farklı ekstraksiyon sıcaklıkları ve süreleri incelenmiştir. Ekstraksiyon zamanı, sıcaklık ve alkali konsantrasyonundaki artış, hemiselüloz veriminde artış sağlamıştır. Tercih edilen optimum ekstraksiyon koşulları 20°C'de 2 saat süreyle %24 KOH/%2 H₃B₃O₃ olarak belirlenmiş ve bu şartlar altında hemiselüloz verimi %34 olarak tespit edilmiştir [109].

Peroval ve ark., mısır koçanından arabinoksilan esaslı kompozit filmleri, çeşitli emülsiyonlaştırılmış yağlar kullanılarak hazırlamıştır. Palmitik asit (C16), stearik asit (C18), triolein ve hidrojene hurma yağı (OK 35) gibi farklı yağların filmler üzerinde etkilerini araştırmak için kullanılmıştır. Saf arabinoksilan filmlerin gliserol katkısı ile elde edilen en iyi mekanik özellikleri, uzamada %7.4±2.9 MPa çekme mukavemeti 26.5±4.1MPa ve elastik modülü 72.4±35.2 MPa olarak bulmuşlardır. Saf arabinoksilan (AX) film, triolein-AX'den daha iyi mekanik özellik göstermiştir. Öte

yandan OK 35 filmi en düşük su buharı geçirgenliği (WVP) değerine sahipti, bu nedenle OK 35, buhar bariyerleri açısından AX esaslı filmlerin işlevsel özelliklerini geliştirdiğini tespit etmişlerdir [110].

Kayserilioğlu ve ark., mısır koçanı ve çimdeki buğday gluteni ve ksilan karışımlarını içeren biyobozunur kompozit filmler elde etmişlerdir. Filmler matris olarak buğday gluteni ve katkı maddesi olarak %0-40 (a/a) oranında farklı fraksiyonlarda ksilan (mısır koçanı, çim) içermektedir. Filmler, 4 ile 11 arasında değişen farklı pH koşullarında hazırlanmış 20 °C, 50 °C ve 80°C'deki sıcaklıklarda ve %35 ile %70 bağıl nem oranlarında film özelliklerine etkisini incelemişlerdir. Sonuç olarak; ksilan tipi, Ph, gluten/ksilan oranı, kurutma koşullarının ve bağıl nemin filmlerin fiziksel ve mekanik özellikleri etkilediği tespit edilmiştir [111].

Gröndahl ve ark., Kavak odunundan izole edilen glukuronoksilan filmlerin özelliklerini incelemişlerdir. Filmler, %20-50 arasında farklı konsantrasyonlarda ksitol veya sorbitol plastikleştiricileri eklenerek solvent döküm yöntemi ile hazırlanmıştır. Herhangi bir katkı maddesi olmadan hazırlanan filmler, yüksek camısı geçiş sıcaklığına bağlı olarak kurumadan sonra çok kırılğan hale gelmiştir. Plastikleştiricilerin ilavesinin ardından iyi mekanik özelliklere sahip şeffaf filmler elde edilmiştir ve bu sayede film özellikleri iyileşmiştir. Plastikleştiricilerin miktarı arttıkça, filmlerin gerginliğinin arttığı ancak gerilme mukavemeti ve young modülü değerlerinin azaldığı sonucuna varmışlardır. Ticari olarak kullanılan sentetik bir polimer olan polivinil alkol (PVA) de oksijen geçirgenlik özelliklerinin karşılaştırılması için film olarak hazırlanmıştır. %35 oranında sorbitol içeren glukuronoksilan filmleri, %50 RH'de PVA'ya eşit ve plastikleştirilmiş nişasta ve sentetik polimer olan etilen vinil alkol (EVOH)'den düşük olan mükemmel oksijen bariyer özelliklerini ($0.21 \text{ cm}^3 \mu\text{m}^2 \text{dkPa}$) göstermiştir [112].

Zhang ve Whistler, mısır kabuğu arabinoksilanından (AX) çözelti dökme yöntemi ile film üretmişlerdir. AX'ın bileşimi mol yüzdelerinde %31 L-arabinoz, %49 D-ksiloz, %6 D-galaktoz, %11 D-glikoz ve glukuronik asit olarak belirlenmiştir. AX'ın moleküler ağırlığı 50.600 g/mol olarak rapor edilmiştir. Film oluşturucu çözeltilere, %0-22 aralığında plastikleştirici olarak gliserol, propilen glikol ve sorbitol ilavesinin saf filmlerin mekanik ve su buharı geçirgenlik özellikleri karşılaştırılmıştır. Plastikleştirici ilavesi, AX filmlerinin su buharı geçirgenliğini azaltmıştır. Bütün filmler pürüzsüz, homojen ve şeffaf yapıda elde edilmiştir. En iyi mekanik özellikler,

0.163 (a/a) propilen glikol ilave filmlerde, 60.7 MPa çekme mukavemetinde ve %7.9 uzama değerleri gözlendi. Sorbitol ile plastikleştirilen filmler, iyi nem bariyeri özellikleri gösterdiği tespit edilmiştir [16].

Höije ve ark., tarafından arpa kabuklarından arabinoksilan eldesi için farklı izolasyon yöntemleri araştırılmıştır. Enzim ve hidroklorik asit (HCl) ön-muamelesi, klorit ile delignifikasyon ve alkali çözelti ile ekstraksiyon yöntemlerini kullanmışlardır. İzole edilen hemiselülozlar arasında, %57'lik en yüksek verim, klorit delignifikasyonu ve alkali ekstraksiyonu takiben HCl ön-muamelesiyle elde edilmiştir. Çözelti dökme yöntemi ile sağlam, sert ve hafif kırılğan filmler elde edilmiştir. Filmler, 23°C'de ve %50 bağıl nem koşullarında yaklaşık 60 MPa'lık bir çekme mukavemeti göstermiştir [113].

Hartman ve ark., termomekanik kağıt hamuru üretiminde elde edilen endüstriyel proses suyundan O-asetil-galaktoglucomannan (AcGGM) tipi hemiselülozu izole etmiştir. AcGGM'nin film oluşturma kabiliyetini ve bu hemiselüloz filmin oksijen bariyer özelliklerini incelemişlerdir. Filmler, polimerin su içinde 95°C'de 20 dakika süreyle çözülerek çözelti dökme metodu ile oluşturulmuştur. Filmlerin kırılğanlığının iyileştirilmesi için ksilitol, gliserol ve sorbitol plastikleştirici olarak kullanılmıştır. Filmlerin esnekliğini arttırmak için plastikleştirici kullanımı bazı uygulamalarda istenmeyen bir özellik olan neme karşı daha yüksek hassasiyete neden olmuştur. İyi oksijen bariyeri ve mekanik özelliklere sahip hemiselüloz filmler elde etmek için, AcGGM'den daha yüksek molekül ağırlığına sahip olan karboksimetilselüloz (CMC) ve aljinat ile fiziksel AcGGM karışımlar oluşturmuşlardır. Malzemenin sertliğini temsil eden depolama modülü değerleri, aljinat ve CMC blend filmleri, yüksek nemde bile plastikleştirici kullanılan filmlerden daha yüksek değerlere ulaşmıştır. En fazla uzama gliserol ile plastikleştirilen AcGGM filmine ait olup % 19.5±12 idi. Neme karşı kararlılığı artırmak için aljinat veya karboksimetilselüloz (CMC) ilave edilerek iki bileşenli filmler de hazırlamışlardır. Aljinat veya CMC'nin AcGGM ile harmanlandığı melez filmler sırasıyla 0.55±0.06 (cm³µm)/(m²dkPa) ve 1.28±0.15 (cm³µm)/(m²dkPa) geçirgenlik değerleri ile oksijen geçirgenliği yönünde en dirençli olanlardır [76].

Göksu ve ark., lignin içeriğinin ksilanın film oluşturma ve mekanik özelliklere etkisini araştırmışlardır. Ligninsiz ksilan yani saf ksilan sürekli filmler oluşturamamıştır. Farklı konsantrasyonlarda (%8-14) lignin eklenmesiyle, film

oluşturucu çözeltiler pamuk sapı veya huş odunu ksilanının suda çözülmesi ile hazırlanmıştır. Birchwood ksilanında yaklaşık %1 lignin (a/a) ilavesinin film üretimi için uygun olduğu tespit edilmiştir. Lignin konsantrasyonunu sabit tutarken, ksilan bileşimini %8'den %14'e yükseltmek kopma değerleri, gerilme mukavemeti, elastik modül ve gerinim açısından mekanik özellikleri geliştirmiştir. Ksilan konsantrasyonunun artırılması, filmlerin kalınlığını arttırırken su buharı transfer oranını düşürmüştür. Bir plastikleştirici olarak gliserol ilavesi, su buharı iletim hızının yanı sıra uzamayı da arttırmıştır; bununla birlikte filmlerin suda çözünürlüğünü azaltmıştır [1].

Mikkonen ve ark., plastikleştirilmiş yulaf arabinoksilan (osAX) filmlerini hazırlanmışlardır. Plastikleştirici olarak kullanılan gliserol ve sorbitolün, %10 ve %40 (a/a) oranlarındaki etkisini araştırmışlardır. Öncelikle, plastikleşmiş osAX çözeltilisinde erimeyen parçaları çıkartılmadan yapılan filmler heterojen ve süreksiz yapıdadır. Çözünmeyen parçalar çıkarıldığında, film oluşumu iyileşmiştir. Plastikleştirici olmadan (çözünmeyen kısım çıkarılmış olsa bile), osAX'ın kendinden destekli filmler oluşturmadığını gözlemlemişlerdir. Düşük plastikleştirici içeriği, daha yüksek çekme mukavemetine neden olmuştur. Gliserol ile plastikleştirilen filmlerin gerilme mukavemeti, %10 oranında sorbitol ile plastikleştirilen filmlerden daha yüksek bulunmuştur. Ayrıca, sorbitol kullanımı, gliseroldan daha etkili su buharı bariyer özellikleri ile sonuçlanmıştır [114].

Edlund ve ark., ladin odunu talaşlarının hidrotermal arıtımından elde edilen atık suyundan geri kazanılan hemiselülozdan biyobazlı filmler ve kaplamalar geliştirmişlerdir. Literatürdeki çalışmaların çoğuna rağmen, bu çalışmada hiçbir plastikleştirici kullanılmadan serbest filmler üretilmiştir. Ancak, mekanik mukavemet ve bariyer özelliklerini geliştirmek için, karboksimetil selüloz (CMC) ve kitosan ile karışımları hazırlanmıştır. CMC veya kitosan yardımcı bileşenler olarak 1:1 oranında kullanılmıştır. %50 (a/a) CMC kullanılarak pürüzsüz ve şeffaf serbest filmler elde edilirken, %50'lik (a/a) kitosan içeren filmler homojen olmamıştır. Dökülen CMC veya kitosan katkılı filmler saydam, pürüzsüz, parlak ve düşük oksijen geçirgenlik değerlerine sahip iyi mekanik özellikler göstermiştir. Çekme mukavemeti ve çekme gerinim değerleri, CMC ve kitosan oranının artmasıyla artmıştır. Genel olarak, kitosan blend filmleri CMC içeren filmlerden daha yüksek mukavemet ve gerinim değerlerine ulaşmıştır [115].

Peng ve ark., ksılan filmlere selüloz nanofiberler (CNF) ile takviye ederek geliştirilmiş mekanik özelliklere sahip nanokompozit filmlerin üretimini araştırmışlardır. Ksilanca zengin hemiselüloz (XH) bambu holoselülozundan ayrılmıştır. CNF ise, ağartılmış Sisal kağıt hamuru liflerinden sentezlenmiştir. Filmler, ksilana CNF (kuru ksilana dayalı olarak ağırlıkça %0-20 ağırlık) ve sorbitol (%25) eklenip suda çözülmesi ve bunu izleyen 10 saat boyunca 23°C'de ve %50 nispi nemde kurutularak elde edilmiştir. Saf ksilandan hazırlanan filmlerde zayıf mekanik özellikler gözlenmiştir. Sorbitol ilavesi, film yüzeylerinde çatlak oluşumunu engellemiştir, ancak filmlere esneklik sağlamıştır. Ksilan matrisine %5 CNF ilavesi ile film oluşumu, termal kararlılık ve mekanik özelliklerde büyük bir gelişme gözlenmiştir. Filmlerin Young Modül ve çekme mukavemeti, %20 CNF ilavesiyle selüloz ve ksılan molekülleri arasında güçlü bir etkileşim olduğunu gösteren, sırasıyla, 735 MPa ve 11,9 MPa'dan 3404 MPa ve 39,5 MPa'ya yükselmiştir [36]

Bahçegül ve ark., alkali ön-muamele sıcaklığının çözelti dökme metodu ile pamuk sapından glikoz ve hemiselüloz filmlerinin birlikte üretimi üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Hemiselülozlar üç farklı sıcaklıkta (25°C, 60°C ve 90°C) alkali ön-muamele gerçekleştirilerek biyokütleden izole edilmiştir. Ön işlem sıcaklığının artırılması, hemiselüloz verimini arttırırken, glikoz veriminde önemli bir değişiklik göstermemiştir. 25°C ön işleme sıcaklığı uygulanan filmler en iyi mekanik özelliklere sahip olup; 52 MPa gerilme mukavemeti ve %3 uzama göstermiştir. Yüksek sıcaklıkta (90°C) ön muamele görmüş filmlerde görsel olarak uzun çatlaklar gözlenmiştir. Ayrıca, bu filmlerin mekanik özellikleri, mukavemeti ve uzaması artan sıcaklık ile azalmıştır [116]. Filmlerin düşük mekanik özellikleri ve zayıf film oluşum özellikleri, Westby ve diğerleri tarafından bildirilen 90°C'de lignin birikmesine bağlı olabileceği düşünülmüştür [117].

Egüés ve ark., mısır koçanı, pamuk atığı, elma ağacı, zeytin, biber ve biber atıkları da dahil olmak üzere 6 farklı tarımsal atık kullanılarak film oluşumuna biyokütle türü ve ligninin etkilerini incelemişlerdir. Filmler çözelti dökme metodu ile üretilmiştir. Film oluşturma özellikleri, yüksek arabinoz/ksiloz oranı ve lignin varlığında hemiselülozlar kullanılarak arttırılmıştır. Lignin varlığı, filmlerin sudaki çözünürlüklerini düşürmüştür. Mısır koçanı esaslı filmlerde çözünürlük, ligninin giderilmesiyle %56'dan %98'e yükselmiştir. Lignin içeren hemiselülozların

moleküler ağırlığı yaklaşık 92.000-37.000 g/mol iken ligninsiz örneklerin moleküler ağırlıkları 20.000 ile 17.000 g/mol arasında değişmiştir [118].

Bahçegül ve ark., mısır koçanı ksilan esaslı filmlerin üretimi için ekstrüzyon yönteminin kullanımı üzerinde çalışmıştır. Literatürde hemiselüloz esaslı filmlerin üretim metodu sadece çözelti dökme iken bu çalışmada. mısır koçanı ksilanından ekstrüzyon yöntemi ile biyolojik olarak parçalanabilir polimerik malzemeler üretmiştir. Buradaki amaç yüksek enerji tüketen bir solvent döküm yöntemi yerine endüstriyel olarak kullanılan bir yöntem kullanarak hemiselüloz filmler üretmektir. Mısır koçanları alkalın bir çözelti (%24 KOH) ile ekstre edilip, daha sonra asetik asit-etanol karışımı (1:10 volumetrik oran) ile çöktürülmüştür. Ardından potasyum asetat tuzu ile yıkanarak (su-etanol) uzaklaştırılmış ve oda sıcaklığında kurutma ile, arabinoglucuranoxylan (AGX) tipi hemiselülozlar elde edilmiştir. Ekstrüzyon, küçük miktarda polimerle çalışabilen çift vidalı, mini ekstruder ile gerçekleştirilmiştir. Ekstrüzyon işleminden önce, AGX'ler desikatörde üç farklı bağıl nemde %10, %55 veya %0 oranında kurutulmuştur, çünkü suyun plastikleştirici etkisi vardır. Ekstrüzyonlar, 50 rpm vida hızı ile gerçekleştirilerek ve her bir hemiselüloz, üç farklı sıcaklıkta (60°C, 90°C ve 120°C) ekstrüde edilmiştir. Sonuçlar, hemiselüloz esaslı filmlerin üretimi üzerinde ekstrüzyon sıcaklığı ve su içeriğinin önemini göstermiştir, çünkü yaklaşık %27 su içeriği olan biyopolimer 90°C'de ekstrüde edilebilmiştir. Elde edilen şeritler ticari olarak kullanılan bir polilaktik asite kıyasla daha iyi mekanik özelliklere sahiptir. Homojen iç yapı ve şeritlerin iyi mekanik özellikleri, ekstrüzyon yönteminin büyük ölçekli üretim için kullanılabileceğini kanıtlamıştır [119].

4. MATERYAL ve METOD

4.1 Materyal

Bu çalışmada hemiselüloz kökenli filmlerin üretimi için lignoselülozik biyokütle olarak; Sisal (*Agave sisalana*), Kenevir (*Cannabis sativa* L.) lifleri ve Melez Kavak (*Populus euramericana*) unu kullanılmıştır. Sisal lifleri Bangladeş menşeli olup ithalatçı firmadan, Kenevir lifleri Kastamonu ili Taşköprü ilçesinden ve Melez Kavak unu İzmir/Bornova'da keresteciler sanayi sitesinden temin edilmiştir. Lifler ve Kavak ağacı unu hava kurusu olana kadar kurutulmuştur. Kuru örnekler İzmir Katip Çelebi Üniversitesi Makina Mühendisliği Bölümü mekanik laboratuvarında öğütülerek 40-100 meshlik elekler ile elenerek analiz için hazır hale getirilmiştir.

Kimyasal Maddeler

Kimyasal analiz aşamalarından olan ekstraksiyon işlemi için, Sigma'dan aseton, etanol ve toluen kullanılmış olup, holoselüloz ve hemiselüloz tayininde Merck'den (Darmstadt, Almanya) sodyum hidroksit (NaOH), asetik asit (CH₃COOH) ve sodyum klorit (NaClO₂) kimyasalları kullanılmıştır.

Film çözeltileri hazırlamak için plastikleştirici olarak Sigma'dan polietilen glikol (PEG) ve Aldrich (mw:124-186000)'den polivinil alkol (PVA) polimerleri kullanılmıştır. Ayrıca filmlerin ısıl dayanımlarını karşılaştırmak için Sigma'dan alınan borik asit (H₃BO₃) kimyasalı kullanılmıştır.

4.2 Metod

4.2.1 Kimyasal analizler

Kimyasal analizlerde kullanılan yöntemler;

- Ekstraktif maddelerin giderilmesi için: 4:1:1 (v/v/v) (toluen/aseton/etanol) çözeltisi
- %17.5'lük NaOH alkali özütleme işlemi
- Holoselüloz tayini için: klorit metodu [120].

Kimyasal analiz işleminden önce lifler öğütülmüş ve Melez Kavak odunu unu ile birlikte belirli boyutlara getirilmiştir. Ardından ekstraktif maddelerinden arındırmak için ekstraksiyon işlemi uygulanmıştır.

Öğütme

Analizler için Sisal ve Kenevir lifleri 5-10 mm uzunluğunda makasla kesilerek öğütme işlemi için hazırlanmıştır. Şekil 4.1’de gösterilen laboratuvar tipi mekanik öğütücü ile 0.5-1 mm boyutlarında olacak şekilde öğütülmüştür.



Şekil 4.1 : Laboratuvar tipi öğütücü.

4.2.2 Nem tayini

Nem içeriği tayini için gravimetrik yöntem kullanılmıştır [121]. Tartımı alınmış 1 gram öğütülmüş örnek cam petri kabı içerine konmuştur. Etüvde 103±2°C’de 6 saat süre ile kurutulmuştur. Kurutulmuş örnekler, ağırlığını kaybetmeden soğutmak için desikatörde 30 dakika kadar bekletildikten sonra tartımları yapılmış ve tam kuru kütleleri ölçülmüştür.

Nem içeriğinin hesaplanması aşağıdaki denkleme göre yapılmıştır:

$$RM(\%) = \frac{YK - TKK}{TKK} \times 100 \quad (4.1)$$

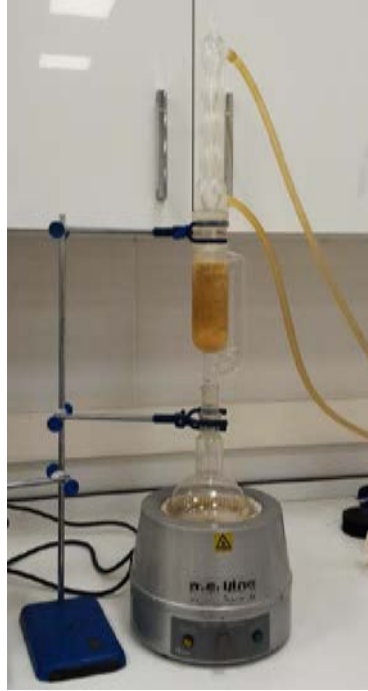
RM: Rutubet Miktarı

YK: Yaş Kütle

TKK: Tam Kuru Kütle

4.2.3 Sokslet ekstraksiyonu

Öğütülen Sisal ve Kenevir lifleri ve Kavak odunu unu şekil 4.2’de görülen sokslet ekstraksiyon cihazı ile örnekler, 4:1:1 oranında (toluen:etanol:aseton) karışımı ile 6 saat süresince ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuştur. Ardından örnekler, sokslet aletinden alınarak 1 gece boyunca oda sıcaklığında kurutulduktan sonra 6 saat süre ile tam kuru ağırlığa gelinceye kadar $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ ’de etüvde kurutulmuştur.



Şekil 4.2 : Sokslet ekstraksiyon düzeneği.

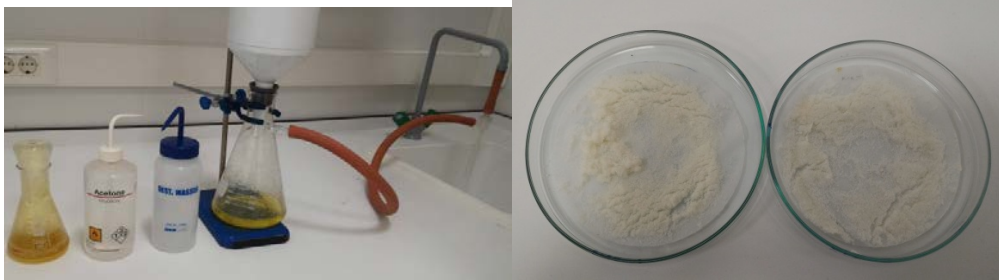
Holoselüloz lignoselülozik biyokütlenin suda çözünmeyen karbonhidrat fraksiyonu olarak tanımlanabilir. Bu çalışmada Wise’nin klorit yönteminde küçük değişiklikler yapılarak holoselüloz tayini gerçekleştirilmiştir.

Eksraktif maddeleri giderilen örneklerin her birinden fırın kurusu olarak 2.5 gram tartımları yapılmıştır ve 250 mL erlenmayerler içerisine konmuştur. Her bir erlenmayer üzerine 80 ml saf su, 0.5 mL asetik asit ve 1 gram sodyum klorit (NaClO_2) ilave edilmiştir ve erlenler çalkanlanmıştır. Erlenlerin ağzı 50 mL’lik başka erlenler ile sıkıca kapatılarak önceden 75° ’ye ayarlanmış su banyosuna konulmuştur (Şekil 4.3).



Şekil 4.3 : Holoselüloz tayini görünüşü.

Karışıma 1 saat sonra 0.5 gram asetik asit ve 1 gram sodyum klorit ilavesi yapılarak bir saat süreyle bekletilmiştir. Kloritleme işleminde her bir saatte aynı oranda asetik asit ve sodyum klorit ilavesi toplamda 6 saat boyunca tekrar edilmiştir. Daha sonra asetik asit ve sodyum klorit ilave edilmeksizin 24 saat süresince su banyosunda bekletildi 24 saat sonunda soğutulan çözelti vakumlu huni ile filtre edilerek destile su ve 15 mL aseton ile yıkanmıştır (Şekil 4.4).



Şekil 4.4 : Vakumlu huni ile filtreleme işlemi.

Son olarak $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de etüvde 24 saat boyunca kurutuldu ve desikatör içerisinde 30 dakika kadar bekletilip soğutulduktan sonra tam kuru ağırlığı ve ardından da aşağıdaki formül yardımı ile yüzde holoselüloz miktarı hesaplanmıştır.

$$\text{Holoselüloz Miktarı (\%)} = \frac{W1}{W2} \times 100 \quad (4.2)$$

W1=Tam kuru holoselüloz ağırlığı

W2=Tam kuru örnek ağırlığı

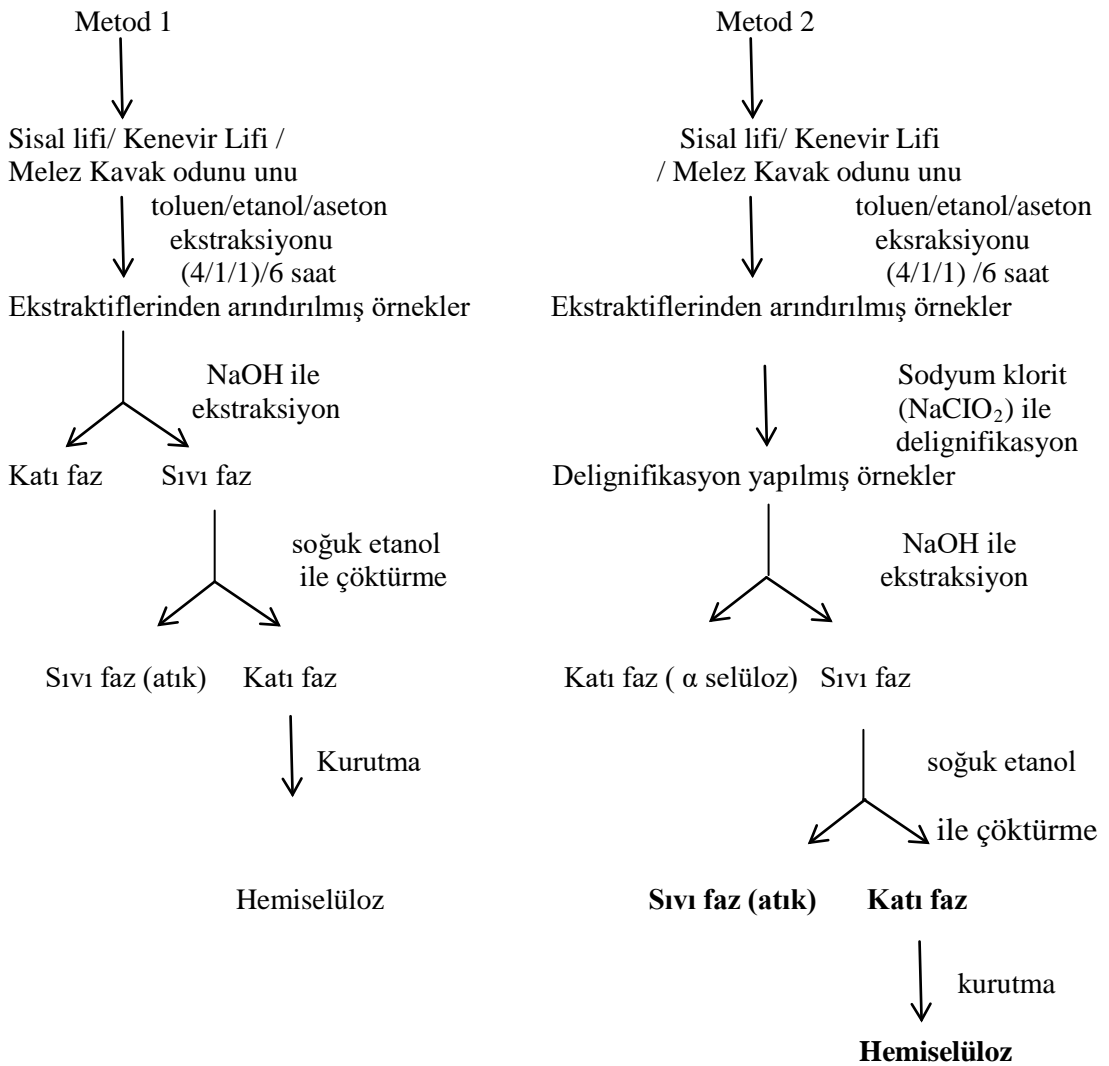
4.3 Hemiselüloz Kökenli Film Üretimi

Filmler çözelti dökme (solvent casting) yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır.

4.3.1 Hemiselüloz izolasyonu

Öğütülmüş Sisal ve Kenevir lifleri ile Melez Kavak unu üzerine uygulanan alkali işlem prosedürü daha önce bildirilen prosedürlere göre uyarlanmıştır [109].

Şekil 4.5'te bu çalışmada uygulanan hemiselülozun izole basamakları gösterilmektedir.



Şekil 4.5 : Sisal lifi/Kenevir Lifi/Melez Kavak odunu hemiselülozlarının izole basamakları [122].

Delignifikasyon yapılmış örneklerden 2'şer gram holoselüloz tartılarak bir beher içine alınarak üzeri %17.5'lük 10 mL NaOH çözeltisi ilave edilip üzeri petri kabı ile kapatılmıştır. Bir cam baget yardımıyla tüm holoselüloz NaOH çözeltisi ile tamamen

ıslanana kadar hafif şekilde karıştırılmıştır. 5mL %17.5'lük NaOH çözeltisi ilavesinin ardından 5'er dakika arayla 5mL olacak şekilde tüm NaOH (25mL) bitene kadar ilave edilerek cam baget yardımıyla karıştırılmıştır. 20°C de karışım 30 dakika süresince bekletilmiştir. Ardından 20°C'deki karışıma 33 mL destile su ilave edildi ve cam baget yardımıyla karıştırılarak filtre etmeden önce 1 saat süresince 20°C'de bekletilmiştir (Şekil 4.6).



Şekil 4.6 : Hemiselüloz tayini görünüşü.

Daha sonra tüm karışım kroze içerisine süzülüp ve 100 mL %8.3'lük NaOH çözeltisi ile yıkanmıştır. Krozeye oda sıcaklığında %10'luk 15 mL asetik asit dökülüp 3 dakika kadar kroze içerisinde bekletildikten sonra vakum tekrar bağlanarak krozedeki süzülerek uzaklaştırılmıştır. Daha sonra 20°C'deki 250 mL saf su ile karışım yıkanarak Gauche krozesi ile süzülerek katı ve sıvı kısım birbirinden ayrılmıştır (Şekil 4.7).



Şekil 4.7 : Hemiselüloz tayini için gauche krozesi ile süzme işlemi.

Katı kısmı oluşturan α -selüloz 103 \pm 2°C'de fırın kurusu olana kadar kurutulmuş ve desikatörde soğutulularak tartımı alınıp yüzde α selüloz miktarı hesaplanmıştır. Ayrılan sıvı kısım üzerine hacminin 2 katı kadar soğuk etanol ilave edilerek

hemiselüloz 4000 rpm 5 dakika santrifüj yapılarak hemiselüloz çöktürülmüştür (Şekil 4.8).



Şekil 4.8 : Soğuk etanol ile hemiselülozun çöktürülmesi ve santrifüj ile ayrılması.

Santrifüj sonucunda çöktürülen hemiselüloz 40°C'de 48 saat kurutulularak, hemiselüloz miktarı tam kuru ağırlığa göre % olarak hesaplanmıştır. Aynı işlemler metod 1'e göre de delignifikasyon basamağı olmaksızın uygulanmıştır.

4.3.2 Plastikleştirici içermeyen hemiselüloz filmleri

Santrifüj işlemi sonrası izole edilmiş olan hemiselüloz biyopolimerinden yaş olarak %6, %8, %10(a/a) oranlarında alınarak 18 ile 24 saat boyunca oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda 500 rpm de 15 Ml deiyonize su içinde çözülmüştür. Ardından çözelti, 9 cm çapında teflon petri kaplarına dökülmüştür. Filmler 23±2°C'lik bir sıcaklıkta 4-5 gün boyunca petri kaplarından soyulabilecek duruma gelene kadar kurutulmuştur.

4.3.3 Polietilen glikol (PEG) ile plastikleştirilmiş hemiselüloz filmleri

Film oluşturucu çözeltiler, 6,8 ve 10 gram aralığında elde edilen hemiselülozların, plastikleştirici olarak %0, %0.12, %0.24, ve %0.64 gramlarda polietilen glikol (PEG) içeren çözeltilerde çözülmesiyle hazırlanmıştır. 24 saat boyunca oda sıcaklığında 500 rpm de manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra 15 mL solüsyon 9 cm çapında teflon petri kaplarına dökülmüştür. Filmler 23±2°C'lik bir sıcaklıkta petri kaplarından soyulabilecek duruma gelene kadar kurutulmuştur.

Elde edilen filmler Şekil 4.9'da görülmektedir. Hazırlanan çözeltilerin bileşen oranları Tablo 4.1, Tablo 4.2 ve Tablo 4.3'te gösterilmiştir.



(a)

(b)

(c)

Şekil 4.9 : PEG ile hazırlanan hemiselüloz filmleri: (a) Sisal, (b) Kenevir, (c) Melez Kavak

Tablo 4.1 : Sisal lifi kökenli hemiselüloz film bileşen koşulları

Kaynak Türü	Hemiselüloz Miktarı (gr)	PEG (%)	Film Özelliği
Sisal lifi	6	0	Film oluşmamıştır.
Sisal lifi	6	0.24	Film oluşmuştur.
Sisal lifi	6	0.64	Film çatlamıştır
Sisal lifi	8	0	Film oluşmuştur.
Sisal lifi	8	0.24	Film oluşmuştur.
Sisal lifi	8	0.64	Film çatlamıştır
Sisal lifi	10	0	Film oluşmuştur
Sisal lifi	10	0.24	Film oluşmuştur
Sisal lifi	10	0.64	Film çatlamıştır

Tablo 4.2 : Melez Kavak unu kökenli hemiselüloz film bileşen koşulları

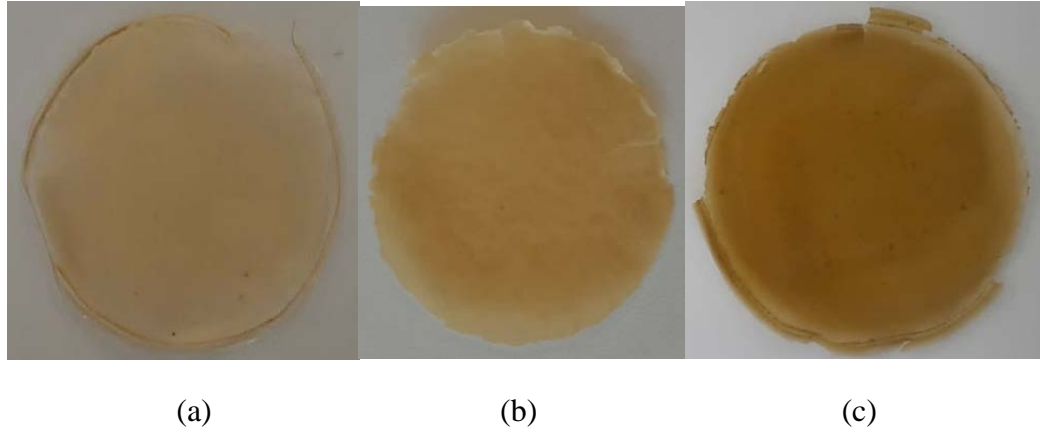
Kaynak Türü	Hemiselüloz Miktarı (gr)	PEG (%)	Film Özelliği
Melez Kavak	6	0	Film oluşmamıştır.
Melez Kavak	6	0.12	Film çatlamıştır.
Melez Kavak	6	0.24	Film çatlamıştır
Melez Kavak	6	0.32	Film oluşmuştur.
Melez Kavak	8	0.12	Film çatlamıştır
Melez Kavak	8	0.24	Film çatlamıştır
Melez Kavak	8	0.32	Film çatlamıştır
Melez Kavak	10	0.12	Film çatlamıştır
Melez Kavak	10	0.24	Film oluşmuştur
Melez Kavak	10	0.64	Film çatlamıştır
Melez Kavak	12	0	Film oluşmuştur
Melez Kavak	12	0.24	Film oluşmuştur
Melez Kavak	12	0.64	Film çatlamıştır

Tablo 4.3 : Kenevir lifi kökenli hemiselüloz film bileşen koşulları

Kaynak Türü	Hemiselüloz Miktarı (gr)	PEG (gr)	Film Özelliği
Kenevir lifi	6	0	Film oluşmuştur/Çok kırılğan
Kenevir lifi	6	0.24	Film oluşmamıştır.
Kenevir lifi	6	0.64	Film oluşmamıştır.
Kenevir lifi	8	0	Film oluşmamıştır.
Kenevir lifi	8	0.24	Film oluşmamıştır.
Kenevir lifi	8	0.64	Film oluşmamıştır.
Kenevir lifi	10	0.12	Film oluşmuştur/Çok kırılğan
Kenevir lifi	10	0.24	Film oluşmamıştır.
Kenevir lifi	10	0.64	Film oluşmamıştır.

4.3.4 PVA (Polivinil alkol) ile plastikleştirilmiş hemiselüloz filmleri

Çözeltiler, plastikleştirici olarak %1, %3 ve %5 oranında PVA içeren 15 mL'lik çözelti içinde 6, 8 ve 10 gram yaş hemiselülozların çözülmesi ile hazırlanmıştır. 24 saat boyunca oda sıcaklığında 500 rpm de manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. 15 ml solüsyonlar 9 cm çapında teflon petri kaplarına dökülmüştür. Filmler kontrollü bir ortamda $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'lik bir sıcaklıkta petri kaplarından soyulabilecek duruma gelinceye kadar kurutulmuştur. Elde edilen filmler Şekil 4.10'da görülmektedir. Hazırlanan çözeltilerin bileşen oranları Tablo 4.4, Tablo 4.5'te görülmektedir.



Şekil 4.10: PVA ile hazırlanan hemiselüloz filmleri: (a) Sisal, (b) Melez Kavak, (c) Kenevir

Tablo 4.4 : Sisal lifi ve Melez Kavak kökenli hemiselüloz film bileşen koşulları

Kaynak Türü	Hemiselüloz Miktarı (gr)	PVA (%)	Film Özelliği
Sisal lifi/ Melez Kavak	6	%1	Film çatlamıştır
Sisal lifi/ Melez Kavak	6	%3	Film oluşmuştur.
Sisal lifi/ Melez Kavak	6	%5	Film kırılğan ve kalın olmuştur.
Sisal lifi/ Melez Kavak	8	%1	Film çatlamıştır.
Sisal lifi/ Melez Kavak	8	%3	Film oluşmuştur.
Sisal lifi/ Melez Kavak	8	%5	Film kalın olmuştur.
Sisal lifi/ Melez Kavak	10	%1	Film kırılğan olmuştur.
Sisal lifi/ Melez Kavak	10	%3	Film oluşmuştur.
Sisal lifi/ Melez Kavak	10	%5	Film kırılğan ve kalın olmuştur.

Tablo 4.5 : Kenevir lifi kökenli hemiselüloz film bileşen koşulları

Kaynak Türü	Hemiselüloz Miktarı (gr)	PVA (%)	Film Özelliği
Kenevir lifi	6	%1	Film çatlamıştır.
Kenevir lifi	6	%3	Film oluşmuştur.
Kenevir lifi	8	%1	Film oluşmamıştır.
Kenevir lifi	8	%3	Film oluşmuştur.
Kenevir lifi	10	%1	Film çatlamıştır.
Kenevir lifi	10	%3	Film oluşmuştur.

4.3.5 Borik Asit katkılı PVA ile plastikleştirilmiş hemiselüloz filmleri

Filmlerin termal özellikleri üzerinde borik asitin etkisini araştırmak amacı ile %1 ile %3 oranlarında her türün film oluşturma çözeltilerine eklenerek 24 saat boyunca oda sıcaklığında 500 rpm de manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Hazırlanan çözeltiler 9 cm çapında teflon petri kaplarına dökülmüştür. Filmler 23±2°C'lik bir sıcaklıkta petri kaplarından soyulabilecek duruma kadar kurutulmuştur.

4.4 Hemiselüloz Karakterizasyonu

4.4.1 Hemiselüloz Verimi

Hemiselüloz verimi, ekstraksiyon işleminden sonra elde edilen hemiselülozun 40°C'de 24 saat süresince kurutulması sonucu ölçülen hemiselüloz miktarını temsil eder. Hemiselüloz verimi (%), aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır.

$$\text{Hemiselüloz verimi (\%)} = \frac{W_1}{W_2} \times 100 \quad (4.3)$$

W1= Tam kuru hemiselüloz ağırlığı

W2= Tam kuru örnek ağırlığı

4.4.2 Sudaki çözünürlük

0.5 gram hemiselüloz oda şartlarında 24 saat boyunca bir karıştırıcı ile 40 ml deiyonize su içinde çözülmüştür. Çözelti, çözülmemiş hemiselüloz bölümünü çöktürmek için 4000 rpm'de 10 dakika santrifüje tabi tutuldu. Bu katı kısım 40°C'de bir hafta kurutulduktan sonra tartıldı. Hemiselülozun suda çözünürlüğü aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır.

$$\text{Sudaki çözünürlük (\%)} = \frac{\text{Çözünebilen hemiselüloz ağırlığı}}{\text{Başlangıç hemiselüloz ağırlığı}} \times 100 \quad (4.4)$$

4.4.3 Su içeriği

Hemiselüloz polimerinin su içeriği yaş halde ve etüvde kurutma işleminden sonraki numune ağırlığı arasındaki farkın hesaplanmasıyla belirlendi. Fırın kurutulması için, numuneler sabit bir ağırlığa ulaşana kadar 7 gün süreyle 40°C'de etüvde kurutulmuştur. Su içeriği aşağıda verilen formülü kullanarak belirlenmiştir.

$$\text{Su içeriği (\%)} = \frac{\text{Örnek ağırlığı (başlangıç - kurutmadan sonra) (g)}}{\text{Başlangıç örnek ağırlığı (g)}} \times 100 \quad (4.5)$$

4.4.4 Fourier dönüşümlü infrared spektrofotometre (FTIR)

Önceden öğütülmüş fırın kuru numuneler 100'e 1 oranında (KBr/numune) havan ile tamamen karıştırılmıştır. Cihazın özel presi yardımı ile bu karışım sıkıştırılarak KBr/numune peletleri elde edilmiştir. FTIR analizleri Şekil 4.11'de görülen

Shimadzu FTIR 8400s spektrofotometresi yardımı ile 400-4000 cm⁻¹ aralığında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.11 : Shimadzu FTIR 8400s cihazı.

4.5 Hemiselüloz Film Karakterizasyonu

4.5.1 Kalınlık ölçümü

Film kalınlığı bir dijital mikrometre kullanılarak ölçülmüştür. Film şeritleri üzerinde 10 farklı lokasyonda ölçümler yapılarak ortalama değer hesaplanmıştır.

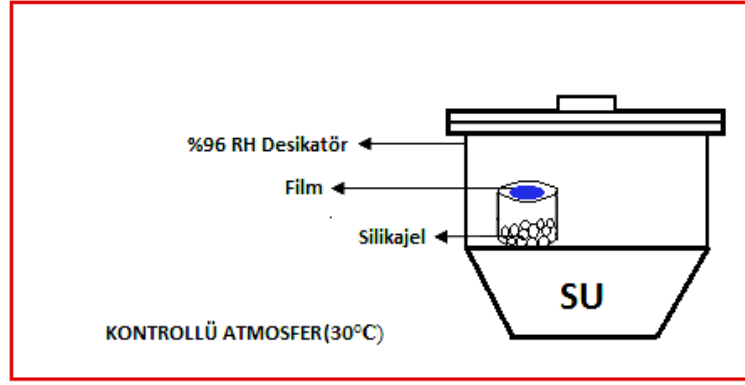
4.5.2 Nem içeriğinin belirlenmesi

Filmler parçalara ayrıldı ve parçaların ağırlıkları ölçülmüştür. Parçalar 103±2°C'de bir etüv içerisinde kondu ve 24 saat bekletildi. Sonrasında filmlerin son ağırlığı ölçülmüştür. Filmlerin nem içeriği aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$\text{Nem içeriği (\%)} = \frac{\text{başlangıç ağırlığı} - \text{nihai ağırlık(g)}}{\text{Başlangıç ağırlığı (g)}} \times 100 \quad (4.6)$$

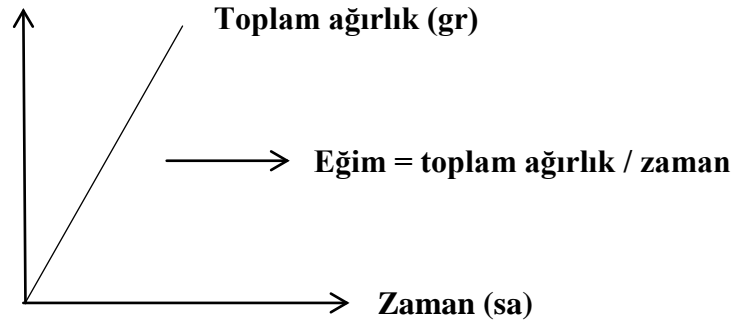
4.5.3 Su Buharı Geçirme Hızı Ölçümü

Ortası yuvarlak daire halinde kesilmiş kapaklı kutuların içerisine tamamen kuru silikajeller ile doldurulmuştur. Ebatları 5cm x 5cm olan hemiselüloz filmler çift taraflı bant ile su buharı ya da boşluktan hava geçişi olmayacak şekilde kutuların kapakları üzerindeki kesilen kısımlara yapıştırılmıştır. Kutular, nispi nemi yaklaşık %96'da tutmak için içeride su bulunan kapalı desikatöre yerleştirildi (Şekil 4.12).



Şekil 4.12 : Su buharı geçirgenlik test düzeneği şematik gösterimi.

Numunelerden deney öncesi ve 1'er saat aralıklar ile 6 tartım alınmıştır. Son olarak da 24 saat sonundaki ağırlık değişimi izlenmiştir. Deney, farklı biyokütle (Sisal lifi, Kenevir lifi ve Melez Kavak) hemiselüloz filmleri için gerçekleştirilmiştir. Zamana karşı filmlerdeki ağırlık artışı grafiğinin eğimi baz alınarak, bu eğimin filmlerin alanına bölünmesi ile filmlerin su buharı aktarım hızı (WVTR) Şekil 4.13 ve Denklem 4.7 yardımı ile hesaplanmıştır.



Şekil 4.13 : WVTR hesaplamaları için grafik.

$$WVTR = \frac{\text{Eğim} \left(\frac{\text{g}}{\text{saat}} \right) \times \left(24 \text{ saat} \frac{\text{gün}}{\text{gün}} \right)}{\text{Film alanı} \left(\text{m}^2 \right)} \times 100 \quad (4.7)$$

Her biri ayrı olarak dökülen bir filmde elde edilen her film türü için iki numune test edilmiştir.

4.5.4 Termogravimetrik analiz (TGA)

Filmlerin ısıl analizi, termogravimetrik analiz ekipmanı (Perkin Elmer, STA 8000, Malzeme Mühendisliği Araştırma Laboratuvarı'nda) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. (Şekil 4.14). Termogravimetrik eğrileri elde etmek için, film numuneleri azot gazı ortamında ve 10°C/dakika'lık bir ısıtma oranı ile oda sıcaklığından 700°C'ye

ısıtılmıştır. Lignoselülozik malzemelerin sıcaklık artışı ile yapısında meydana gelen bozunmaları ve ağırlık kayıpları bu ölçüm yöntemi ile saptandı.



Şekil 4.14 : Perkin Elmer, STA 8000 TGA cihazı

4.5.5 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizi

DSC analizi, İKÇÜ Merkezi Laboratuvarından hizmet alımı yapılarak TA DSC Q2000 modelinde Diferansiyel Taramalı Kalorimetre kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.15). Analiz işlemi, ısıtma-soğutma-tekrar ısıtma olarak 3 kademedeki gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık aralığı -20°C ile 250°C olarak belirlendi. İnert gaz olarak azot kullanılmıştır.



Şekil 4.15 : TA DSC Q2000 cihazı.

4.5.6 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

SEM analizi, İKÇÜ Merkezi Laboratuvarından hizmet alımı yapılarak Carl Zeiss 300 VP modelinde Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak gerçekleştirildi. Taramalı elektron mikroskobu, 3 kV'luk bir gerilimde filmlerin yüzey morfolojisini karakterize etmek için kullanılmıştır (Şekil 4.16). SEM analizi öncesinde numuneler Quorum Q150 Res kaplama cihazı ile homojen bir şekilde altın ile kaplanarak incelendi.



Şekil 4.16 : Carl Zeiss 300 VP modeli Taramalı Elektron Mikroskobu.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1 Kimyasal Analizlere Ait Bulgular

Bu çalışmada hemiselüloz kökenli filmlerin üretimi için kullanılan lignoselülozik kaynakların kimyasal analiz sonuçları Tablo 5.1’de verilmiştir.

Yapılan analizler neticesinde hemiselüloz kökenli film üretimi için en önemli matris olan hemiselüloz içeriği Sisal liflerinde %23.83, Kenevir liflerinde %19.12 ve Melez Kavak odunu ununda %26.82 oranlarında bulunmuştur. Ayrıca Sisal ve Kenevir liflerinde holoselüloz oranları sırası ile %82.54 ve %86.32 iken Melez Kavak odunu ununda ise; %65.60 olarak hesaplanmıştır.

Tablo 5.1 : Lignoselülozik hammaddelerin kimyasal içerikleri.

Lignoselülozik tür	Hemiselüloz miktarı (%)	Holoselüloz miktarı (%)	Alfa selüloz miktarı (%)
Sisal lifi	23.83	82.54	54.26
Kenevir lifi	19.12	86.32	60.18
Melez Kavak odunu unu	25.82	65.60	43.88

Tablo 5.1’de gösterilen kimyasal analizler neticesinde elde edilen değerlere göre; hemiselüloz matrisli film üretimi için Sisal lifleri ve Melez Kavak odunu unu yüksek hemiselüloz içeriği bakımından potansiyele sahiptir. Ancak Kenevir lifinin yapılan çalışmalar sonucunda diğer iki türe göre hemiselüloz verimi ve oranı daha düşük bulunmuştur.

Mwaikambo ve Ansell Sisal lifleri ve Kenevir lifleri ile yaptıkları çalışmalarında Sisal liflerinin; %13 hemiselüloz, %73 selüloz, %11 lignin ve %2 pektin içerdiğini belirlemişlerdir. Aynı çalışmada kullandıkları Kenevir lifinin kimyasal içeriğini %18 hemiselüloz, %74 selüloz, %4 lignin ve %1 oranında pektin olarak belirlemişlerdir [97].

Kaçık ve ark., melez kavağın; %43 selüloz, %82 holoselüloz, %22 lignin ve %2 ekstraktif madde içerdiğini saptamışlardır [123].

Fávaro ve ark., çalışmalarında Sisal lifi takviyeli geri dönüştürülmüş yüksek yoğunluklu polietilen kompozitler de kullanılan Sisal lifinin hemiselüloz miktarını %21-24; lignin miktarını %7-9 ve kül oranını %0.6-1.1 oranlarında hesaplamışlardır [124].

Hemiselüloz polimerinin su içeriği film oluşumu için önemli bir etkiye sahiptir. Çünkü su, polimerler için bir plastikleştirici olarak işlev görür ve plastikleştiriciler mekanik özellikleri, özellikle de filmlerin uzama değerlerini artırır.

Tablo 5.2 : Hemiselülozların su içerikleri.

Lignoselülozik tür	Su içeriği (%)
Sisal lifi	4.61
Kenevir lifi	6.69
Melez kavak odunu	4.40

Hemiselüloz polimerinin izolasyon sonrası su içeriği Tablo 5.2’de verilmektedir. Ekstrakte edilen hemiselülozların, 40°C’de 7 gün boyunca sabit ağırlığa ulaşmaya kadar kurutularak içerdikleri su yüzdeleri belirlenmiştir. Tablo 5.2’ye bakıldığında farklı biyokütle hemiselülozlarının içerdikleri su oranlarında önemli bir fark saptanmamıştır.

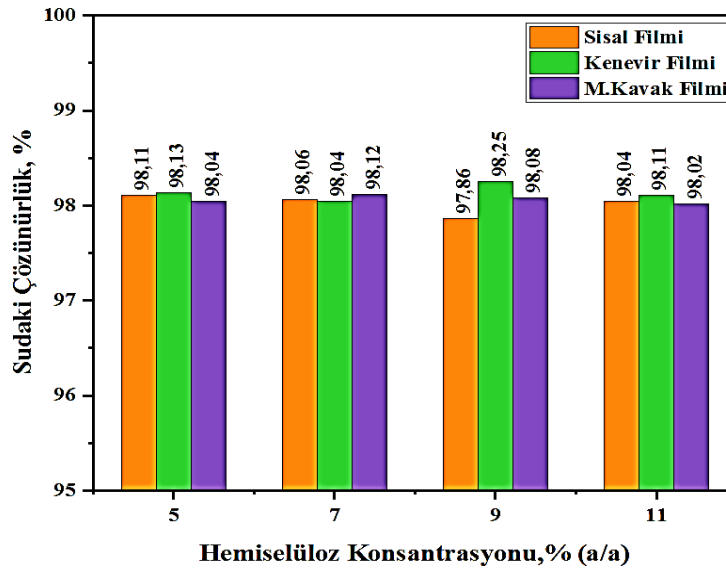
Tablo 5.3 : Hemiselülozların sudaki çözünürlük değerleri.

Lignoselülozik tür	Hemiselülozun sudaki çözünürlüğü (%)
Sisal lifi	78.92
Kenevir lifi	70.63
Melez Kavak odunu	84.47

Farklı biyokütlelerden ekstrakte edilen hemiselülozların çözünürlük değerleri Tablo 5.3’te verilmiştir. Melez Kavak odunu hemiselülozlarının yüksek çözünürlüğü (yaklaşık %85), bu polimerin daha iyi film oluşturma özelliğine bağlı olan daha iyi su buharı geçirgenliği özelliklerini açıklamaktadır. Ayrıca eğer bir polimer bir çözücüde homojen olarak ve tamamen çözünürse, filmlerin daha güçlü hale geldiği bilinmektedir. Bu çalışmada her üç için çözelti dökme metodu ile saf halde sürekli filmleri oluşturulmuştur. Melez Kavak unu ve Sisal hemiselülozlarının sudaki yüksek çözünürlüklerinden dolayı daha homojen ve düzgün filmler oluşturulduğu gözlemlendi.

Film çözünürlüğü, ambalajlama filmlerinin uygulama alanları için önemli bir parametredir. Bazu uygulamalar, ürün bütünlüğünü korumak ve su direncini arttırmak için suda düşük çözünürlük gerektirebilir. Öte yandan, kaplama malzemesi olarak kullanımlarında ürünün tüketiminden önce suda yüksek film çözünürlüğü tercih edilmektedir [125].

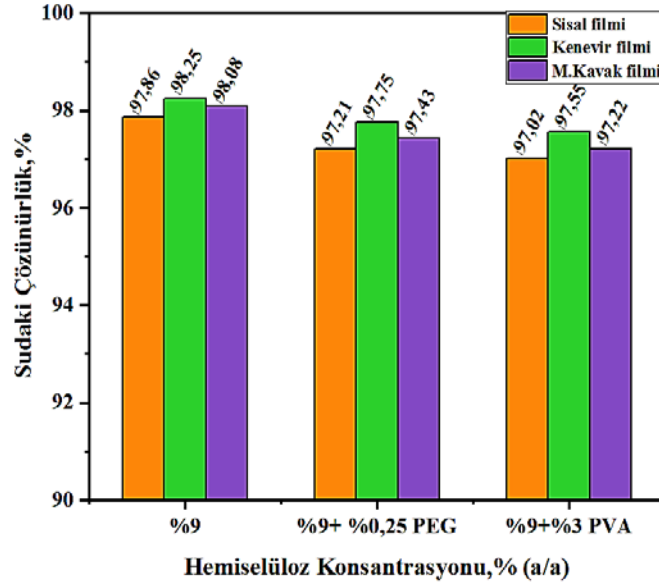
Bu çalışmada üretilen Sisal, Kenevir ve Melez Kavak odunu hemiselülozları kökenli saf filmlerin çözünürlük değerlerine ait grafik Şekil 5.1’de verilmiştir. Hemiselüloz kökenli filmlerin suda çözünürlükleri arasında önemli bir fark olmadığı gözlemlenmiştir. Filmlerin ortalama çözünürlük değerlerinin, %98’den daha büyük olduğu bulunmuştur. Filmler suda neredeyse tamamen çözülmüştür.



Şekil 5.1 : Hemiselüloz konsantrasyonunun saf filmlerinin sudaki çözünürlükleri üzerindeki etkisi.

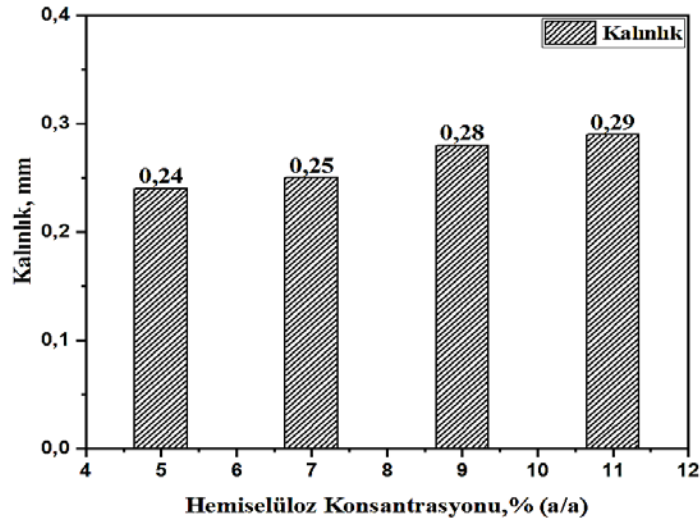
Şekil 5.2’de verilen grafikte kullanılan plastikleştiricilerin hemiselüloz filmlerin sudaki çözünürlükleri üzerine olan etkisini göstermektedir. Plastikleştiricilerin (PEG ve PVA) eklenmesi ile filmlerinin sudaki çözünürlüğü azalmakla birlikte, düşüş büyük ölçüde belirgin değildir.

Filmlerin sudaki çözünürlüğündeki azalmanın nedeni olarak hemiselüloz ile PEG ve PVA molekülleri arasındaki bağ oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 5.2 : PEG ve PVA'nın hemiselüöz filmlerin sudaki çözünürlükleri üzerindeki etkisi.

Ambalaj filmlerinin kalınlığı, özellikle mekanik özellikler açısından önemli bir parametredir. Şekil 5.3'te verilen grafik hemiselüöz konsantrasyonunun film kalınlıkları üzerindeki etkisini göstermektedir. Filmlerdeki artan hemiselüöz miktarı ile, film içerisindeki sıkışmış su moleküllerinin sayısı artmaktadır, bu da film kalınlığında bir artışa neden olmaktadır.



Şekil 5.3 : Hemiselüöz miktarının filmlerin kalınlığı üzerine etkisi.

Filmlerin ortalama kalınlığı, benzer bir prosedür kullanılarak hazırlanan ve 20°C ve %35 bağıl nemde kurutulmuş glüten filmleriyle yaklaşık olarak 0,276 mm'dir [111].

Literatürde mevcut olan filmlerin kalınlıklarının karşılaştırılması zordur çünkü kalınlık, döküm çözeltisinin miktarı ile doğrudan ilişkilidir.

5.2 Su Buharı Geçirme Hızı Ölçümü

Deney, farklı kalınlık değerlerine sahip, Sisal lifi, Kenevir lifi ve Melez Kavak unu hemiselülozlarından çözelti dökme metodu ile oluşturulan filmler için gerçekleştirildi. Su buharı aktarım hızları filmler tarafından kazanılan net ağırlık artışı grafiğinin zamana karşı eğrisinin doğrusal olan kısmının eğimi baz alınarak filmlerin alanına bölünmesi ile $\text{gr/m}^2 \times 24$ saat cinsinden hesaplanmıştır.

Her üç biyokütle biyokütle türü için filmlerin kalınlığının artmasıyla birlikte beklenen WVTR azalmıştır. Ayrıca, Sisal lifi hemiselüloz filmleri, benzer film kalınlığında Kenevir lifi ve Melez Kavak odunu hemiselüloz filmlerinden daha yüksek WVTR'ye sahipti. Daha yüksek sonuçların nedeni, Sisal lifi hemiselülozlarının yüksek çözünürlüğü özelliğinden kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Sonuç olarak, Kenevir lifi ve Melez Kavak odunu unu hemiselülozdan çözelti dökme yöntemi ile üretilen filmleri, nemli ortamlarda gıda ambalajlaması için daha iyi bir seçenek olduğu düşünülebilir.

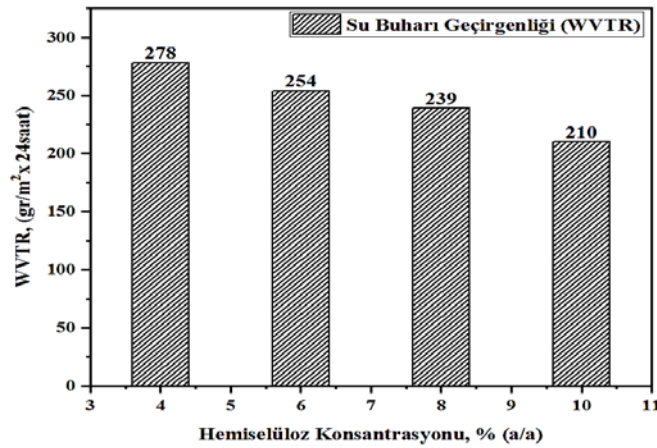
Farklı biyokütlelerden elde edilen filmlerin su buharı aktarım hızı (WVTR) ve normalleştirilmiş su buharı aktarım hızı (NWVTR) değerleri Tablo 5.4'te verilmektedir. Üretilen filmlerin 163 ila 308 $\text{gr/m}^2 \times 24$ saat arasında değişen farklı WVTR değerleri tespit edilmiştir. Çoğunlukla, filmlerde aktarılan toplam suyun gramı ilk 24 saatte lineer olarak artarken, 24 saat sonra absorbe edilen suyun toplam grafiğe karşı zaman grafiğinin azalan eğimi, adsorbanın su buharı doyumuyla ilişkili olduğu düşünülmektedir.

Tablo 5.4 : Farklı biyokütle türlerinden elde edilen filmlerin su buharı transfer oranları.

Lignoselülozik tür	Film kalınlığı (mm)	Su Buharı Geçirgenliği (gr/24 saat x m ²)	Nornalize Edilmiş Su Buharı Geçirgenliği (g/m ² /24 saat)
Saf Sisal lifi	2.63x10 ⁻⁴	284.13	108x10 ⁴
Sisal+PVA	2.68x10 ⁻⁴	266.43	99x10 ⁴
Sisal+PVA+BA	2.72x10 ⁻⁴	308.82	113x10 ⁴
Saf Kenevir lifi	2.70x10 ⁻⁴	143.54	53x10 ⁴
Kenevir+PVA	2.76x10 ⁻⁴	152.86	55x10 ⁴
Kenevir+PVA+BA	2.84x10 ⁻⁴	166.76	58x10 ⁴
Saf Melez kavak filmi	2.79x10 ⁻⁴	230.2	82x10 ⁴
M. Kavak+PVA	2.84x10 ⁻⁴	240.73	84x10 ⁴
M. Kavak+PVA+BA	2.90x10 ⁻⁴	188.14	64x10 ⁴

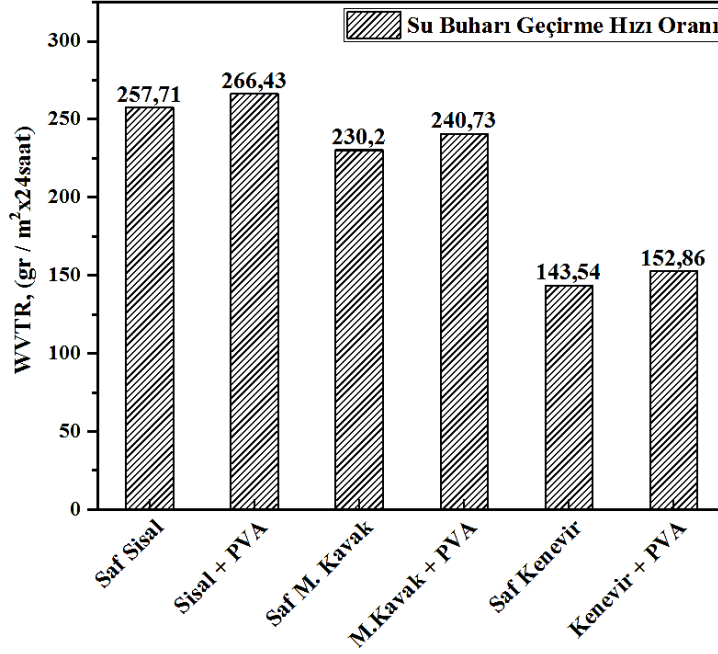
Ortalama su buharı aktarım hızı değeri yaklaşık 220 gr/(m²x24saat)'dir. Bu değer literatürde incelenen diğer ambalaj film malzemelerinden çok daha yüksektir. Örnek vermek gerekirse, gluten ve gluten-ksilan kompozit filmlerin su buharı aktarım hızı 0.07 gr/m²x24saat büyüklüğündedir [111].

Hemiselüloz filmlerin su buharı aktarım hızı Şekil 5.4'te verilmiştir. Filmlerin su buharı aktarım hızlarının, film oluşturucu çözeltideki hemiselüloz konsantrasyonunun arttıkça azaldığı gözlemlenmiştir. Bunun sonucunda film oluşturma çözeltisinde düşük hemiselüloz konsantrasyonlarına sahip olan filmlerin daha fazla su buharı geçirdiği saptanmıştır.



Şekil 5.4 : Hemiselüloz konsantrasyonunun filmlerinin su buharı aktarım hızına etkisi.

Şekil 5.5 çözelti içerisinde PVA ilavesinin filmlerin su buharı aktarım hızı üzerindeki etkisini göstermektedir. Plastikleştiricinin kullanılması filmlerin su buharı aktarım hızını yaklaşık 9.5 gr/(m² x24saat) artırmıştır.



Şekil 5.5 : PVA'nın hemiselüloz filmlerin su buharı aktarım hızı üzerine etkisi.

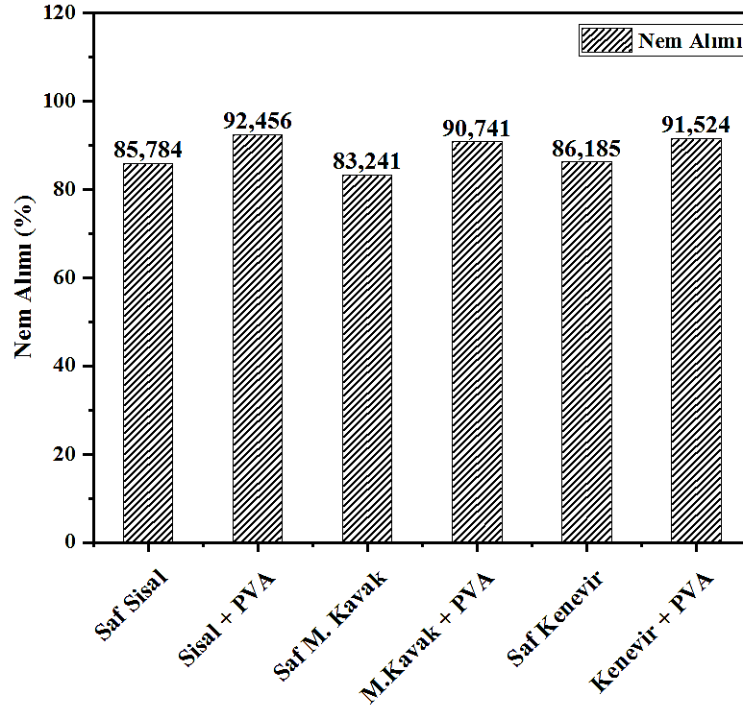
Gontard ve ark., buğday gluteni kökenli filmlerinin su buharı iletim hızı oranının, plastikleştirici olarak kullanılan gliserol ortama girdikçe ve konsantrasyonu arttıkça arttığını belirtmiştir [126]. Başka bir çalışmada da selüloz esaslı filmlerin su buharı iletim hızı artan plastikleştirici seviyesine göre artmıştır [127]

5.3 Filmlerin Nem İçeriğine Ait Sonuçlar

Mikkonen ve ark., tarafından bildirildiği üzere, polisakkaritler hidrofilik malzemelerdir ve hidroksil gruplarının yüksek içeriğinden dolayı RH'deki değişikliklere duyarlıdır. Dolayısıyla, nem alımı (MUP), çeşitli uygulamalarda biyolojik olarak parçalanabilir materyallerin uygulanmasını kısıtlayan en büyük engellerden biridir. Örneğin, Guo ve ark., gıda ambalajlarında filmlerin nem alımı ile ilgili yaptıkları çalışmada, paketlenmiş ürüne zarar vermeyecek nem alımı sınırlarını belirlemişlerdir [128].

Üretilen hemiselüloz kökenli filmlerin nem alma yüzde değerleri Şekil 5.6'da verilmiştir. Filmlerin nem alımı, %96 bağıl neme (RH) maruz kalma süresi boyunca ağırlık değişimini izleyerek incelenmiştir.

Tüm filmler için nem alımı değerleri %85 ile %92 arasında değişim gösterdi. Genel olarak ölçülen yüksek nem alımı (MUP) değerleri, üretilen filmlerin oldukça higroskopik olduğunu ve bu çalışmada %96 bağıl nem olarak ayarlanan yüksek rutubetli ortamda önemli miktarda su emdiğini doğrulamaktadır.



Şekil 5.6 : Hemiselüloz kökenli filmlerin nem alımı.

Saf halde Sisal, Kenevir ve Melez Kavak odunu hemiselüloz filmleri için MUP değerleri sırasıyla %85, %86 ve %83 olduğu için filmlerin %96 RH desikatöründe artan şartlandırma zamanı ile nem maruziyetinden kaynaklanan ağırlık artışı tespit edilmiştir. Film oluşturucu çözeltilere, plastikleştirici olarak %3 oranında PVA ilave edilmiş ve bu maddenin yüksek RH'de, mevcut su emme değerlerini arttırdığı saptanmıştır.

Hemiselüloz filmler için tespit edilen yüksek nem alımı oranı Albertsson ve ark. tarafından bildirilen hemiselülozların güçlü hidrofilik karakterine atfedilebilir [129]. Hemiselülozlar higroskopik materyal olarak davranış sergilemekte ve yüksek sıcaklıklarda suda çözünür olduğu bilinmektedir [5].

Ambalaj malzemeleri üretiminde, su duyarlılığı lignoselülozik biyokütle bileşenlerinin kullanımını sınırladığından, literatürde yüksek bağıl nem ortamlarında bu malzemelerin nem alımı üzerine araştırmalar yapıldığı gözlemlenmektedir.

Örneğin Zhang ve ark. buğday kepeklerinden ekstrakte edilen hemiselüloz filmlerinin %90 bağıl nemde %60-70 su absorbe ettiğini tespit etmişlerdir [130].

Stevanic ve ark., farklı oranlarda çavdar arabinoksilanı kökenli ve nanofibrillenmiş (NFC) selüloz filmleri hazırlamış ve %90 RH'de filmlerin %25-30 nem aldığını belirtmiştir. NFC filminin en düşük ve saf hemiselüloz filminin en yüksek nem içeriği gösterdiği sonucuna ulaşmışlardır. NFC içeriğinin artırılması, nem tutma değerlerinde bir azalmaya ve kompozit filmlerin yumşamasına neden olmuştur [131].

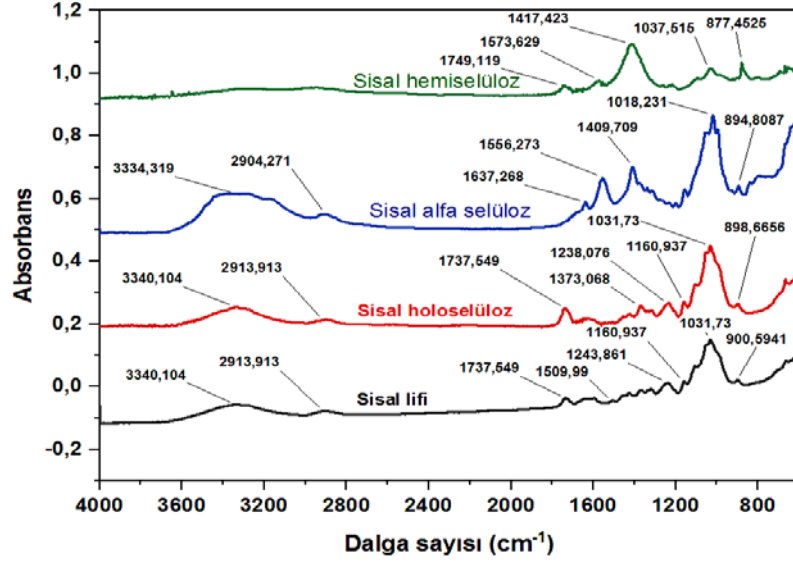
Stevanic ve arkadaşları tarafından yapılan bir başka çalışmada, hemiselüloz ve mikrofibril selüloz (MFC) kompozit filmlerin üretilmesi için karıştırılmış ve bu filmlerin %80 RH'de nem alma oranını %30-35 olarak ölçülmüştür. Film oluşturucu çözeltilere, plastikleştirici olarak gliserolün ilave edilmesinin, RH değerine bağlı olarak filmlerin nem çekme değerlerini etkilediği belirtilmiştir. Düşük RH'de, gliserol varlığı mevcut su emme alanlarını etkileyerek nem içeriğini az miktarda düşürmüştür, ancak yüksek RH'de bu değeri arttırmıştır [132]. Stevanic ve ark., tarafından üretilen kompozit filmlerin MUP sonuçlarının daha düşük olması, film kompozisyonunda bulunan selülozun farklı kristal yapıda olması ile açıklanmıştır. Öte yandan, filmdeki biyokütle bileşenlerinin (selüloz, hemiselüloz ve lignin) farklı kompozisyonları, her bileşenin nem alımına katkısı farklı olduğu için farklı MUP değerlerine neden olmuştur.

Bu çalışmada Sisal, Kenevir lifleri ve Melez Kavak unu hemiselülozlarından üretilen filmlerin ölçülen MUP değerleri literatürdeki birçok çalışmadan daha yüksek bulunmuştur. Farklı biyokütlelerden yapılmış kompozit filmlerin MUP değerleri kendi aralarında farklılık göstermiştir.

5.4 FTIR Analizlerine Ait Bulgular

5.4.1. Sisal lifinin FTIR analizi

Bu çalışmada kullanılan lignoselülozik kaynaklardan ekstraktif maddelerinden arındırılmış Sisal lifi, Sisal holoselülozu ve alfa selülozuna ait FTIR spektrumları Şekil 5.7'de verilmiştir.



Şekil 5.7 : Sisal lifinin FTIR spektrumları.

Spektrumlarında ilk olarak $3334-3340\text{cm}^{-1}$ gözlenen geniş ve şiddetli bant selüloz matrisinde tekrarlayan birimler arasında hidrojen bağlarıyla bir arada bulunan O-H gruplarından kaynaklanmaktadır. $3500-3100\text{cm}^{-1}$ dalga boyu arasındaki bu bantta O-H gerilimleri gözleendiğinden, bu pikin kullanılan hammaddelerin içerdiği nemin yanı sıra alkol veya fenol gruplarından ötürü oluştuğu söylenebilir [133]. Bu piki takiben 2913cm^{-1} civarında görülen pikler C-H titreşim bandını temsil etmektedir [134].

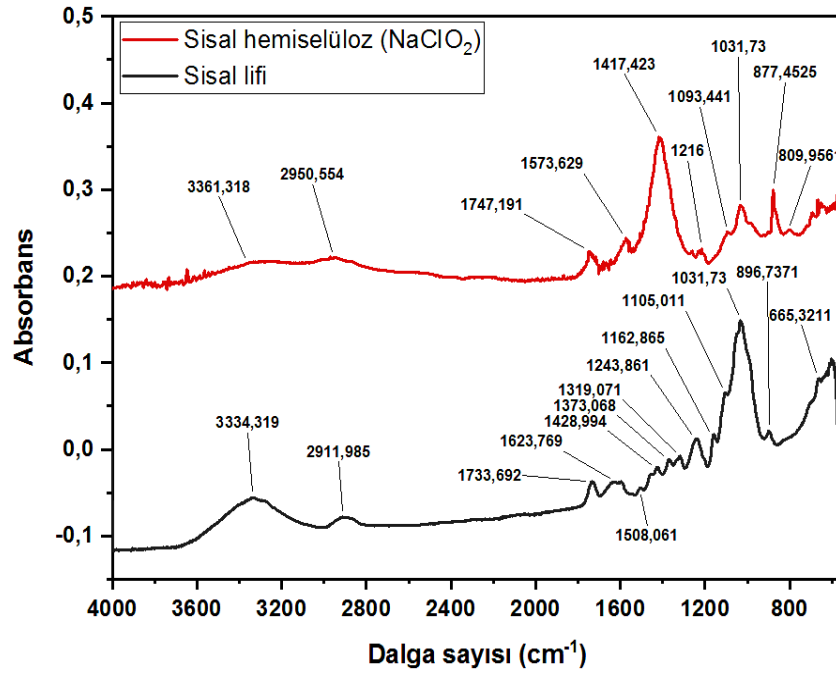
$1737-1749\text{cm}^{-1}$ 'de hemiselülozun yapısında bulunan C=O titreşimine bağlı bir pik gözlenmekte ve bu pikin varlığı ester, keton ya da alifatik asit gruplarının yapıda yer aldığını işaret etmektedir [135]. Alfa selüloz spektrumunda bu pik kaybolmuştur. Alfa selüloz spektrumunda 1637cm^{-1} 'de açığa çıkan pik alken yapısında yer alan C=C titreşimine dayandırılabilir.

Sisal lifinin sokslet ekstraksiyonu yapılmış örneklerinin spektrumunda 1509cm^{-1} 'de gözlenen düşük pikin lignin yapısında yer alan aromatik halka titreşimleri [19], $1400-1200\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen çok sayıda düşük pikler ise metoksil gruplarındaki asimetrik C-H deformasyonundan kaynaklanmaktadır. [136]. 1319cm^{-1} 'de bulunan pikin selüloz yapısındaki C-H ve siringil türevlerindeki C-O titreşimi nedeniyle oluşmaktadır [137]. Holoselüloz spektrumunda $1238-1243\text{cm}^{-1}$ 'de açığa çıkan pikin varlığı ester veya fenol gibi gruplara bağlanabileceği gibi, halka yapıları arasındaki eter köprülerine de dayandırılabilir [135]. 1373cm^{-1} 'de gözlenen pikin selüloz ve hemiselüloz yapısındaki C-H deformasyonuna bağlı olduğu, 1160cm^{-1} 'deki pikin

ise yine selüloz ve hemiselüloz yapısındaki C-O-C titreşimlerinden oluşmaktadır [137]. 1031cm^{-1} dalga boyunda aromatik halkadaki C-H titreşimine ve birincil alkollerdeki C-O deformasyonuna bağlı pik oluşumu gözlemlenmiştir [133]. 898cm^{-1} 'de açığa çıkan pikin selülozdaki düzlem dışı C-H eğilmesinden (β -glikozidik bağı) [138] ve 667cm^{-1} 'de bulunan pik ise C-C geriliminden kaynaklanmaktadır [6].

FTIR spektrumuna genel olarak bakıldığında, Sisal lifinin içerdiği temel grupların alkol, fenol, eter, ester ve karbonil grupları olduğu söylenebilir.

Metod 2'ye göre Sisal lifi hemiselülozuna ait spektrum Şekil 5.8'de verilmiştir. Spektrumda ilk pik 3340cm^{-1} 'de gözlenmekte ve hidroksil gruplarından kaynaklanmaktadır. Bu pikten sonra açığa çıkan ikinci pik, 2902cm^{-1} dalga boyunda, metilen gruplarındaki asimetrik C-H gerilimi kaynaklıdır. $1737\text{-}1747\text{cm}^{-1}$ dalga boylarında hemiselülozun (ksilen) yapısında yer alan C=O geriliminden kaynaklı bir pik açığa çıkmakta ve bu pik yapıda keton, ester veya alifatik asit gruplarının yer aldığını işaret etmektedir [135;137]. 1627cm^{-1} 'de oluşan pikin varlığı, adsorplanan su moleküllerindeki O-H eğilmesine ve karbonil grubu ile konjuge C=O titreşimine dayandırılabilir [137]. 1427cm^{-1} civarı dalga boylarına oluşan pikler lignin yapısında yer alan C-H deformasyonuna bağlı olarak oluşmaktadır [133]. 1321cm^{-1} dalga boyunda, selüloz yapısındaki C-H ve siringil türevlerindeki C-O titreşimine dayanmaktadır [137]. 1243cm^{-1} 'de açığa çıkan pik, ester veya fenol gruplarından kaynaklanabildiği gibi, halka yapıları arasındaki eter köprülerine bağlı olarak da oluşabilmektedir [135].

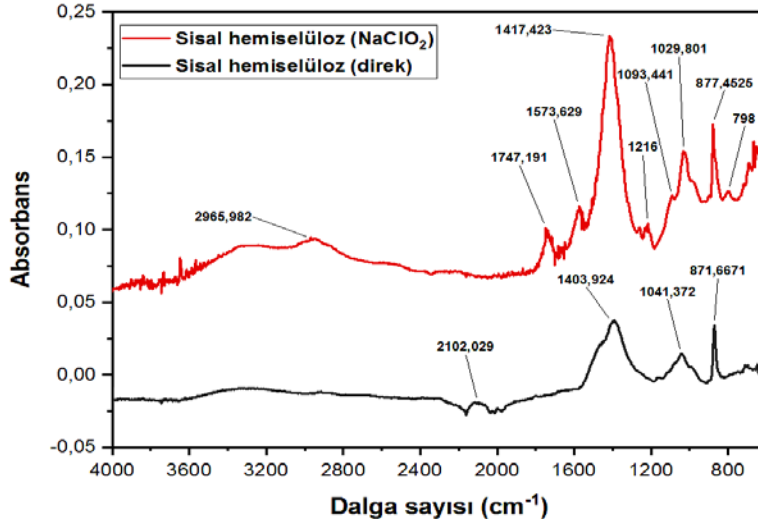


Şekil 5.8 : Metod 2'ye göre elde edilen Sisal lifi hemiselülozları FTIR spektrumları.

Hemiselüloz içerisinde yer alan şeker halkalarına bağlı karakteristik absorpsiyon pikleri $1630-613\text{cm}^{-1}$ dalga boyu arasında gözlenmektedir. $1170-1000\text{cm}^{-1}$ aralığındaki bölgede ise hemiselülozun (ksilen) tipik absorpsiyon piki açığa çıkmakta ve bu pik hemiselülozun yapısını oluşturan ksilozun varlığını ortaya koymaktadır. 1093cm^{-1} 'de C-O-C titreşiminden kaynaklanabilecek küçük bir pik gözlenmektedir. Bu pik hemiselülozu oluşturan bir diğer bileşen olan arabinoz şekerin yapıda yer almasına dayandırılabilir.

1031cm^{-1} dalga boyunda gözlenen pik C-O gerilimi ile ilişkili olup, alkol gruplarından kaynaklanmaktadır [6;134]. $877-896\text{cm}^{-1}$ dalga boylarında benzen halkasındaki C-H titreşiminden kaynaklandığı düşünülen, $788-400\text{cm}^{-1}$ 'de arasında gözlenen pikler ise C-C titreşim bantlarından ötürü açığa çıkmakta ve şeker halkalarının yapıda bulunduğunu işaret etmektedir [134].

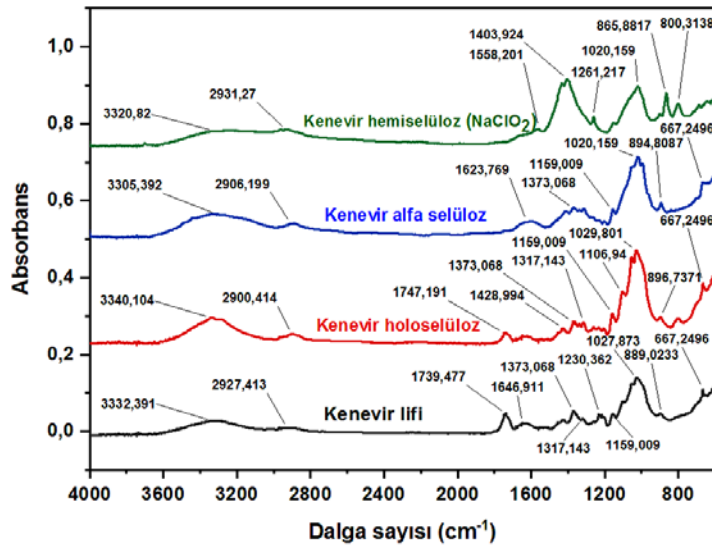
Şekil 5.9'da Metod 1 ve Metod 2'ye göre izole edilen Sisal hemiselülozlarının FTIR grafikleri karşılaştırılmıştır. Delignifikasyon işlemi ile uzaklaştırılan ligninin yaptığı pik şiddeti azalmıştır.



Şekil 5.9 : Metod 1 ve Metod 2'ye göre üretilen Sisal lifi hemiselülozları FTIR spektrumları.

5.4.2. Kenevir lifinin FTIR analizi

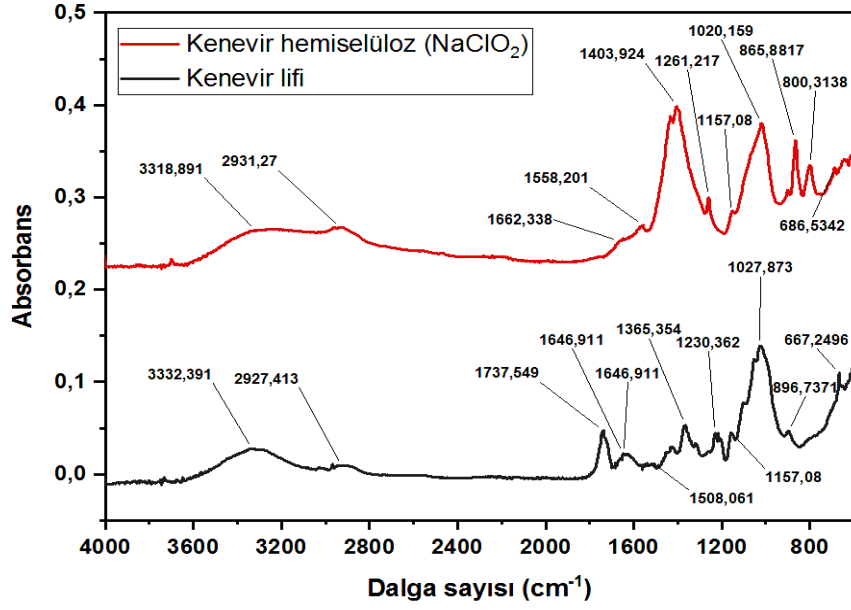
Lignoselülozik biyokütle örneklerinden Kenevir lifine ait FTIR spektrumu Şekil 5.10'da verilmiştir. Spektrumdaki pikler incelendiğinde, ilk pikin $3320\text{-}3340\text{cm}^{-1}$ dalga boyunda gözlenen yayvan pikin hidroksil gruplarından kaynaklandığı söylenebilir. Alkol ve asit gruplarına bağlı O-H gerilmeleri $3500\text{-}3100\text{cm}^{-1}$ aralığında gözlemlendiği için, bu pikin (3340cm^{-1}) selülozun içerdiği nem, alkol ya da asit gruplarından ötürü oluştuğu düşünülmektedir [133]. Bu piki takiben 2927cm^{-1} 'de gözlenen pik metil ve metilen gruplarındaki C-H gerilimine aittir [139].



Şekil 5.10 : Kenevir lifinin FTIR spektrumları.

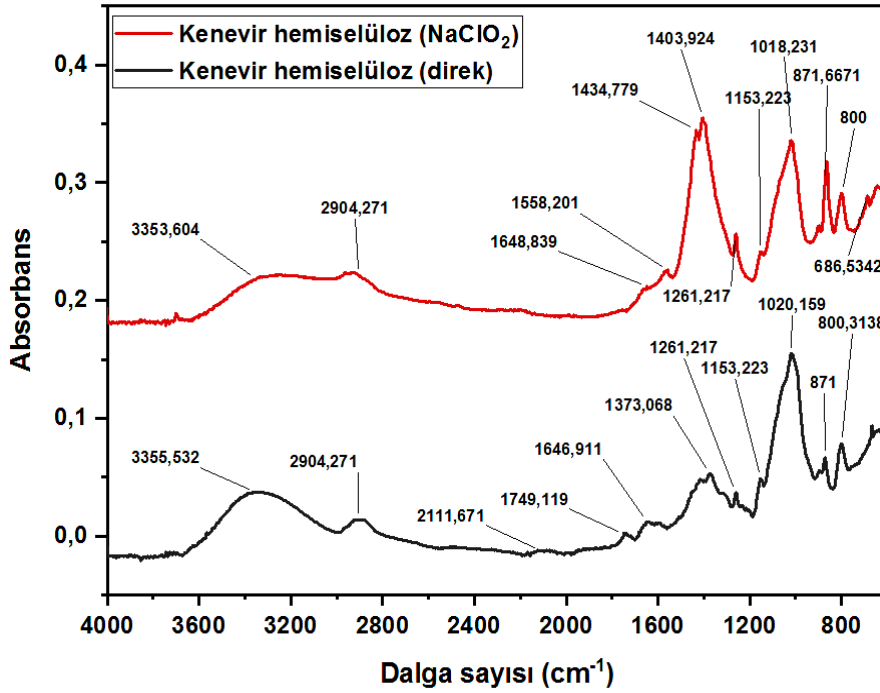
Holoselüloz spektrumunda 1747cm^{-1} 'de, C=O titreşimine bağlı bir pik oluşmakta ve bu pik yapıda keton, ester ya da alifatik asit gruplarının yer alabileceğini göstermektedir [140]. 1646cm^{-1} dalga boyunda alken yapısındaki C=C titreşimine dayandırılabilir bir pik mevcuttur [135]. 1373cm^{-1} 'de selüloz ve hemiselüloz yapısındaki C-H deformasyonu ile alakalı bir pik gözlenmektedir. 1317cm^{-1} dalga boyundaki pikin, selüloz yapısında yer alan C-H ve siringol türevlerindeki C-O titreşiminden kaynaklanmaktadır [137]. Birincil alkollerdeki C-O deformasyonu ve aromatik halkadaki C-H titreşimi $1020-1027-1029\text{cm}^{-1}$ dalga boylarında oluşan belirgin piklere neden olmaktadır [133]. $889-896-894-800\text{cm}^{-1}$ 'de oluşan pikler selülozdaki düzlem dışı C-H eğilmesinden, 667cm^{-1} 'de bulunan pik ise C-C geriliminden kaynaklanmaktadır [6].

Metod 2'ye göre Kenevir lifinden izole edilen hemiselülozlara ait spektrumlar Şekil 5.11'de verilmiştir. $3318-3332\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen yayvan pikler hidroksil gruplarındaki O-H gerilimi ile alakalıdır. $2927-2931\text{cm}^{-1}$ 'de görülen pik C-H titreşim bantını temsil etmekte ve alkil gruplarına bağlı oluşabilmektedir [134]. 1737cm^{-1} dalga boyunda bulunan pik, karbonil gruplarında yer alan C=O gerilimine bağlı olarak meydana gelmekte olup hemiselüloz spektrumunda kaybolmuştur. Hemiselüloz içerisinde yer alan şeker halkalarına bağlı karakteristik absorpsiyon pikleri $1662-613\text{cm}^{-1}$ dalga boyu arasında gözlenmektedir. 1365cm^{-1} dalga boyunda oluşan pikin selüloz yapısındaki C-H ve siringol türevlerindeki C-O titreşiminden kaynaklandığı ve hemiselüloz spektrumunda kaybolduğu söylenebilir [137]. 1230cm^{-1} 'de lignin yapısındaki guasil halkanın kırılmasına bağlı gözlenen pik hemiselülozun spektrumunda kaybolmuştur [139]. $1170-1000\text{cm}^{-1}$ aralığındaki bölgede ise hemiselülozun (ksilen) tipik absorpsiyon piki açığa çıkmakta ve bu pik hemiselülozun yapısını oluşturan ksilozun ve piranoid halkanın varlığını ortaya koymaktadır. 1157cm^{-1} dalga boyunda oluşan pikin benzen halkasındaki C-H titreşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir [141].



Şekil 5.11 : Metod 2'ye göre elde edilen Kenevir lifi hemiselülozları FTIR spektrumları.

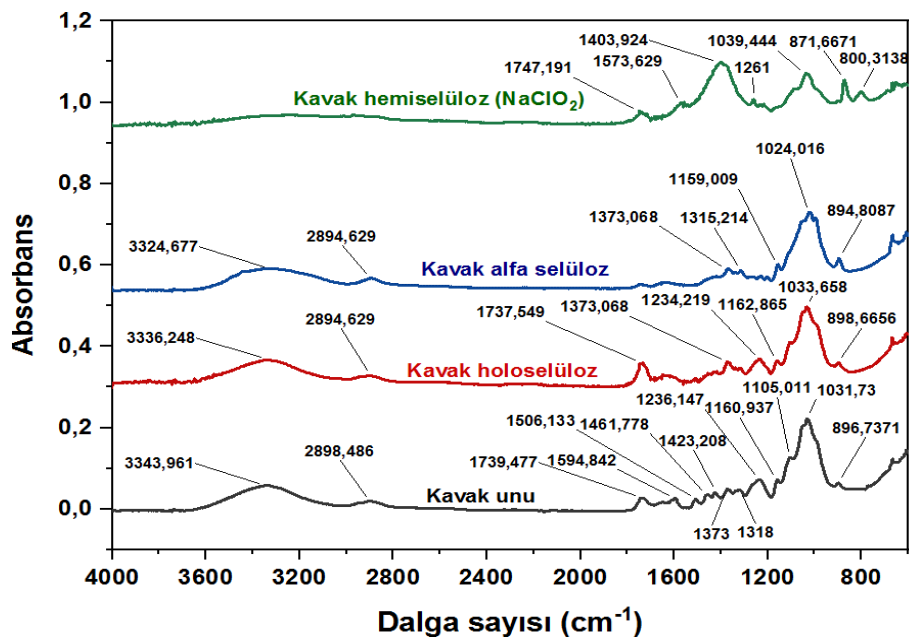
Şekil 5.12'de Metod 1 ve Metod 2'ye göre elde edilen Kenevir lifi hemiselülozlarının FTIR grafikleri karşılaştırılmıştır. Delignifikasyon işlemi ile uzaklaştırılan ligninin yaptığı pik neredeyse yok olmuştur.



Şekil 5.12 : Metod 1 ve Metod 2'ye göre üretilen Kenevir lifi hemiselüloz FTIR spektrumları.

5.4.3. Melez Kavak unu FTIR analizi

Melez Kavak odununun Şekil 5.13'te verilen FTIR spektrumunda $3300-3500\text{cm}^{-1}$ 'deki, çözümlenmemiş geniş bant, molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlı O-H gerilme titreşim bantı olup selüloz molekülündeki çok miktardaki -OH gruplarının varlığını göstermektedir. Bu pikin hemen sonrasında 2926cm^{-1} dalga boyunda metil ve metilen gruplarındaki asimetrik C-H gerilimine bağlı belirgin bir pik açığa çıkmaktadır [139]. Kavak unu ve holoselülozunun yapısında $1737-1739\text{cm}^{-1}$ dalga boyunda hemiselülozda bulunan C=O gerilimi ile ilgili bir pik gözlenir ve bu pik alfa selülozun spektrumunda kaybolmuştur.



Şekil 5.13 : Melez Kavak ununun FTIR spektrumları.

1506cm^{-1} dalga boyunda ligninde yer alan aromatik halkanın titreşiminden kaynaklanan bir pik oluşmaktadır [139]. 1423cm^{-1} 'de aromatik halkada gerçekleşen titreşimin yanı sıra metoksil gruplarındaki asimetrik C-H deformasyonuna da bağlanabilecek bir pik mevcuttur [136].

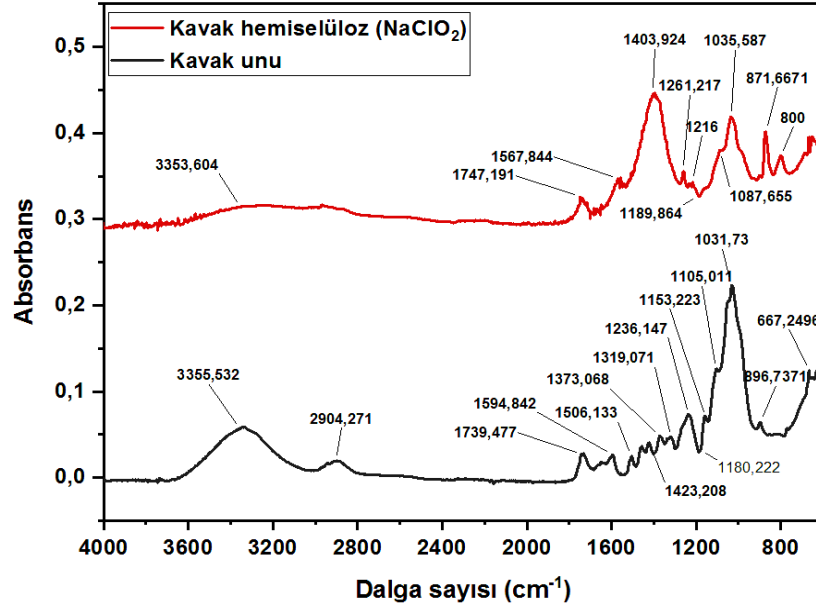
1373cm^{-1} 'de gözlenen pikin varlığı, selüloz ve hemiselüloz yapısındaki C-H deformasyonuna dayandırılabilir [137]. 1318cm^{-1} dalga boyunda oluşan pik selüloz yapısındaki C-H ve siringol türevlerindeki C-O titreşiminden kaynaklanmaktadır [137].

1234cm^{-1} 'de, lignin yapısındaki guasil halkasının kırılmasına bağlı pik oluşumu gözlenmiştir [139]. Bu pik şiddeti holoselüloz pikinde küçülürken hemiselüloz

pikinde kaybolmuştur. 1159-1160-1162 cm^{-1} dalga boylarında oluşan pikler benzen halkasındaki C-H titreşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir [141]. 1024-1031-1033-1039 cm^{-1} dalga boylarında oluşan belirgin pikin varlığı selülozdaki C-O gerilmeleri ve C-O deformasyonu ile ilişkili olup, yapıda alkolün yer alabileceğini işaret etmektedir [6]. 894-896-898 cm^{-1} 'de selülozdaki düzlem dışı C-H deformasyonundan kaynaklanan, 667 cm^{-1} 'de ise C-C gerilimine bağlı bir mevcuttur [6].

Metod 2'ye göre üretilen Melez Kavak unu hemiselülozlarına ait FTIR spektrumları Şekil 5.14'te verilmiştir. 3353-3355 cm^{-1} 'de gözlenen yayvan pikler hidroksil gruplarındaki O-H gerilimi ile ilgilidir. 2904 cm^{-1} 'de görülen pik C-H titreşim bantını temsil etmekte ve alkil gruplarına bağlı oluşabilmekte olup hemiselüloz spektrumunda neredeyse kaybolmuştur [134]. 1739-1747 cm^{-1} dalga boylarında gözlenen pikler, karbonil gruplarında yer alan C=O gerilimine bağlı olarak meydana gelmektedir. Hemiselüloz içerisinde yer alan şeker halkalarına bağlı karakteristik absorpsiyon pikleri 1567-667 cm^{-1} dalga boyu arasında gözlenmektedir. Hemiselüloz spektroskopisinde 1403 cm^{-1} civarında gözlenen band düzlem içi C-O-H eğilme titreşimi bandıdır. 1373 cm^{-1} 'de gözlenen pikin varlığı, selüloz ve hemiselüloz yapısındaki C-H deformasyonuna dayandırılabilir [137].

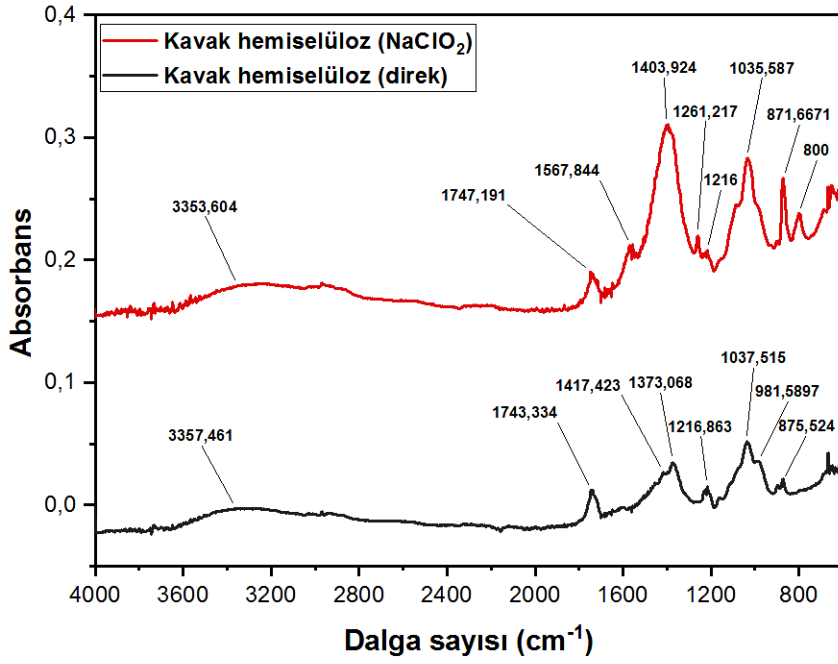
1319 cm^{-1} dalga boyunda oluşan pikin selüloz yapısındaki C-H ve siringil türevlerindeki C-O titreşiminden kaynaklandığı ve hemiselüloz spektrumunda kaybolduğu söylenebilir [137]. 1236 cm^{-1} 'de lignin yapısındaki guasil halkasının kırılmasına bağlı gözlenen pikin şiddeti hemiselülozun spektrumunda delignifikasyon aşamasına bağlı olarak azalmıştır [139]. 1180-1000 cm^{-1} aralığındaki bölgede ise hemiselülozun (ksilen) tipik absorpsiyon piki açığa çıkmakta ve bu pik hemiselülozun yapısını oluşturan ksilozun varlığını ortaya koymaktadır.



Şekil 5.14 : Metod 2'e göre elde edilen Melez Kavak unu hemiselüloz FTIR spektrumları.

1018-1031 cm^{-1} dalga boylarında gözlenen pik C-O gerilimi ile ilişkili olup, alkol gruplarından oluşmaktadır [6;134]. 871 cm^{-1} 'de açığa çıkan keskin bant, düzlem dışı olefinik C-H bükülme titreşim bantlarının varlığını işaret etmekte ve şeker birimleri (ksiloz) arasında yer alan β -glikozidik bağlardan kaynaklanmaktadır [6;134]. 800-400 cm^{-1} arasında gözlenen pikler ise C-C titreşim bantlarından ötürü açığa çıkmakta ve şeker halkalarının yapıda bulunduğunu işaret etmektedir [134].

Şekil 5.15'te Metod 1 ve Metod 2'ye göre izole edilen Melez Kavak unu hemiselülozlarının FTIR grafikleri karşılaştırılmıştır. Hemiselülozlar içerisindeki ligninin etkin bir şekilde uzaklaştırıldığı, ligninin aromatik gruplarından kaynaklanan 1506 cm^{-1} 'deki, ligninin C-H deformasyonundan kaynaklanan 1423 cm^{-1} 'deki ve lignindeki guasil gruplarından kaynaklanan 1236 cm^{-1} 'deki piklerin kaybolmasından anlaşılmaktadır



Şekil 5.15 :Metod 1 ve Metod 2'ye göre üretilen Melez Kavak unu hemiselüloz FTIR spektrumları.

Metod 1 ve Metod 2'ye göre elde edilen hemiselülozlarda NaClO_2 ile gerçekleştirilen delignifikasyon işlemi esnasında ligninin büyük bir bölümünün uzaklaştırıldığı, FTIR spektrumlarındaki ligninin yapısında bulunan aromatik halkalardaki $\text{C}=\text{O}$ ve COO -simetrik olmayan gerilim titreşimlerinden kaynaklanan $1506\text{-}1510\text{cm}^{-1}$ aralığındaki absorpsiyon piklerinin şiddetinin azalmasından anlaşılmaktadır. Ayrıca lignoselülozik biyokütleler içerisindeki ligninin uzaklaştırıldığı, ligninin C-H deformasyonundan kaynaklanan 1461cm^{-1} 'deki ve lignindeki guasil gruplarından kaynaklanan $1230\text{-}1270\text{cm}^{-1}$ 'deki piklerin şiddetinin azalmasından anlaşılmaktadır.

FTIR spektrumu genel olarak değerlendirildiğinde, lignoselülozik biyokütle bileşenlerinden olan hemiselülozun yapısında alkol, asit, karbonil ve eter gruplarının yer aldığı söylenebilir.

5.5. DSC Analizi Sonuçları

Bu çalışmada, farklı reçetelerde (katkı maddesi içermeyen saf hemiselüloz filmler, plastikleştirici olarak PEG ve PVA kullanılan filmler ve borik asit katkısı eklenen filmlerin) hazırlanan hemiselüloz kökenli filmlerinin camsı geçiş sıcaklıkları,

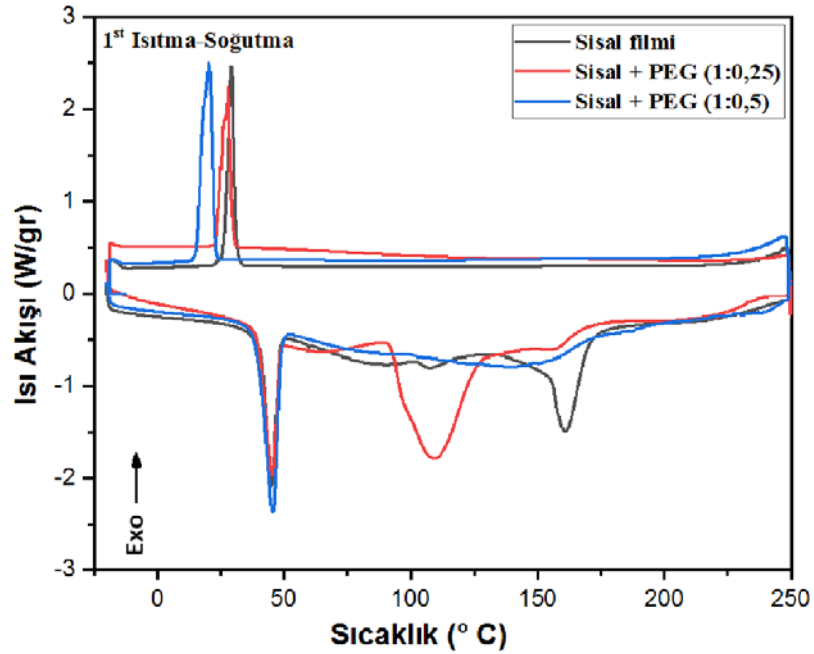
kristallik dereceleri ve erime gibi termal geçiş sıcaklık ölçümleri Diferansiyel Tarama Kalorimetre (DSC) analizi ile belirlenmiştir.

Ölçümden önce, hemiselüloz film numuneleri etüvde 6 saat boyunca 40°C'lik sıcaklıkta kurutulmuştur. DSC ölçümleri -25°C 250°C sıcaklık aralığında ısıtma-soğutma-ısıtma adımlarında elde edilen verilerin ayrı ayrı kaydedilmesi ile gerçekleştirilmiştir.

5.5.1 Sisal lifi hemiselülozu kökenli filmlerin DSC analizleri

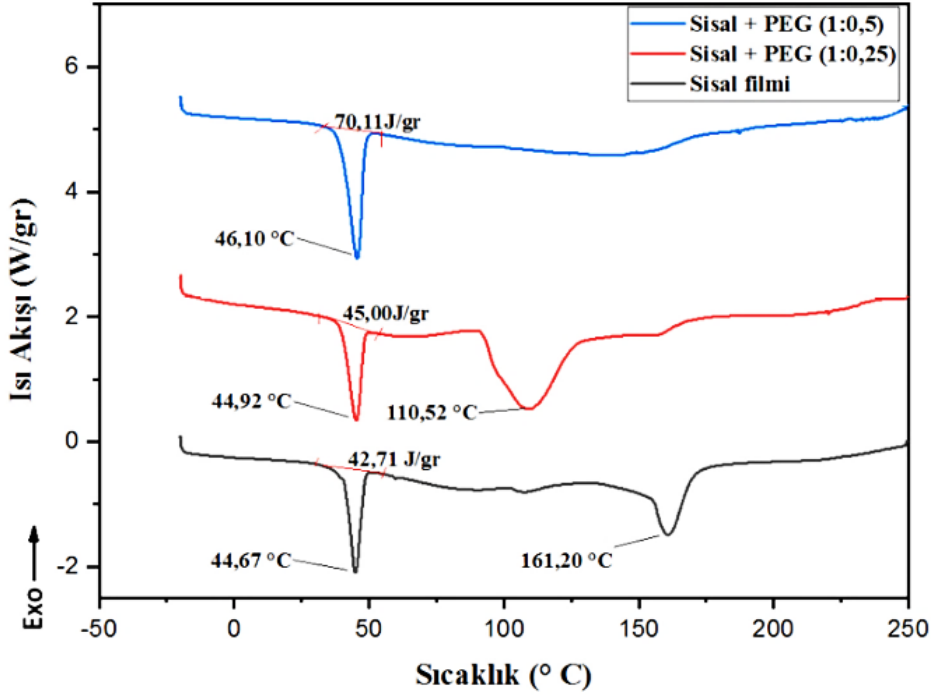
Sisal hemiselülozu kökenli filmlerinin DSC eğrileri -25°C ile 250°C arasındaki termal geçişleri Şekil 5.16, Şekil 5.17 ve Şekil 5.18'de gösterilmiştir. Film numunelerinin DSC eğrilerindeki başlıca endotermik tepeler 45-55°C'lik bir sıcaklık aralığında gözlenmiştir.

Sisal hemiselülonun saf filminin ve PEG ile plastikleştirilen filmlerin DSC eğrileri Şekil 5.16 ve Şekil 5.17'de gösterilmiştir. PEG oranı hemiselüloz filmlerinde 1:0.25 ve 1:0.5 (Hemiselüloz: PEG) olarak değişmekte olup endotermik tepeler 44.67-46.10 °C'de meydana gelmiştir.



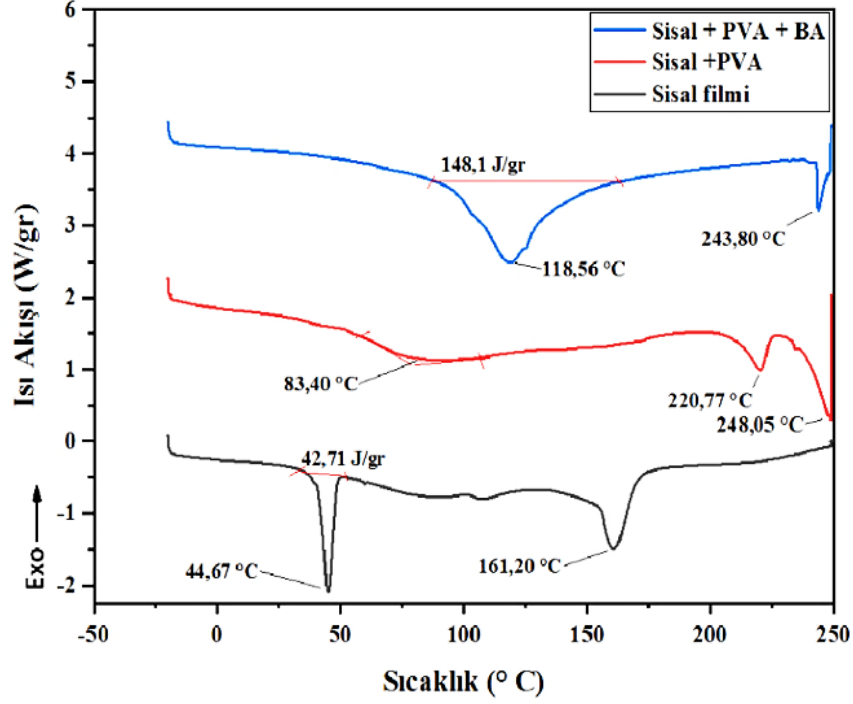
Şekil 5.16 : Sisal hemiselülozlarının PEG ile plastikleştirilen filmlerine ait DSC eğrileri.

DSC eğrilerine bakıldığında hemiselüloz filmlerinde bir camsı geçiş sıcaklığı T_g gözlenmezken, kristalizasyon sıcaklığı T_c ve erime sıcaklığı T_m noktaları gözlenmiştir. Saf Sisal filmlerinde 27°C - 30°C aralığında gözlenen pikte kristalizasyon sıcaklık değeri T_c gözlenmiştir.



Şekil 5.17 : Sisal hemiselülozlarının PEG ile plastikleştirilen filmlerine ait DSC eğrileri.

Sisal filmleri 44 - 47°C sıcaklık değerlerine geldiğinde T_m oluşmuştur. En yüksek T_c değeri saf Sisal filminde gözlenmekte olup $29,24^{\circ}\text{C}$ ve en yüksek T_m değeri $1:0,5$ oranında PEG içeren film numunesinde olduğu belirlenmiştir. DSC eğrilerinde görülen birden çok sıcaklık geçişi ise su içerisinde hemiselülozun homojen olarak çözünmediğini göstermektedir. Şekil 5.18’de verilen grafik Sisal hemiselülozlarının PVA ile plastikleştirilen filmlerinin termal geçişleri göstermektedir



Şekil 5.18 : Sisal hemiselülozlarının PVA ile plastikleştirilen ve Borik Asit katkılı filmlerine ait DSC eğrileri.

Hemiselüloz filmlerde plastikleştirici olarak kullanılan PVA polimeri filmlerin erime sıcaklığını 44.67°C'den 83.40°C'ye ötelemiştir. Film oluşturucu çözeltiliye %3 oranında katılan borik asit filmlerin erime sıcaklığını 118.56°C'ye kadar yükseltmiştir.

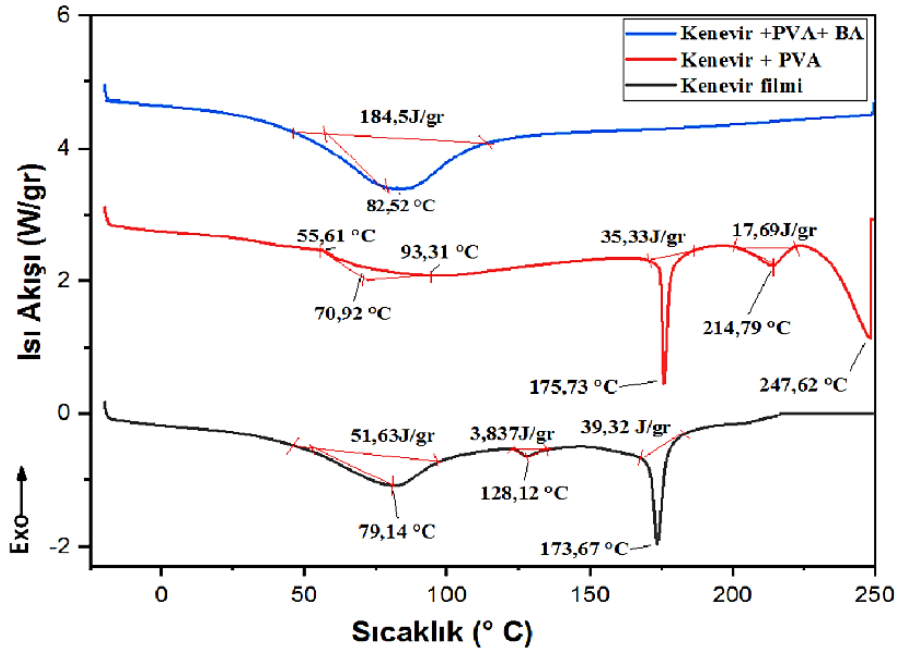
DSC analizleri ile filmlerde erimenin başladığı sıcaklığı (T_b), erime sıcaklığı (T_e), erimenin bittiği sıcaklık (T_s), erime entalpisi (ΔH_e) ve kristallenme sıcaklığı (T_c) belirlenerek kullanılan plastikleştiricilerin (PEG ve PVA) ve borik asit katkısının erime noktasına etkisi belirlenmiştir. DSC eğrileri incelendiğinde, PEG'in Sisal filmlerinin erime sıcaklıkları üzerinde önemli bir değişiklik oluşturmadığı, PVA ve borik asitin erime noktasını önemli ölçüde yükselttiği görülmüştür.

Sisal hemiselülozu kökenli filmlerin termal bozunması iki aşamada gözlenmiştir. İlk aşama 36.22°C'de başlayıp 52°C'de bitmiştir ve 44.67°C'de gözlenen birinci pikteki bozunma (kütle kaybı) nem içeriği ile ilgilidir. İkinci aşama 156.19°C'de başlayıp 175.08°C'de sonlanmıştır. 161.20°C'de de ikinci bir pik daha gözlemlenmiştir.

Sisal hemiselülozunun PVA ile plastikleştirilen filminde 230°C'den 248.08°C'ye kadar gözlenen pikin bozunma kaynaklı olabileceği düşünülmektedir.

5.5.2 Kenevir lifi hemiselozu kökenli filmlerin DSC analizleri

Kenevir hemiselüzonun saf halde sürekli filminin, PVA ile plastikleştirilen filmlerinin ve %3 borik asit katkılı filmlerin DSC eğrileri Şekil 5.19'da gösterilmiştir. Kenevir lifi hemiselülozları kökenli film numunelerinin DSC eğrilerindeki başlıca endotermik tepeler, 63.33°C-82.52°C'lik bir sıcaklık aralığında gözlenmiştir.



Şekil 5.19 : Kenevir hemiselülozlarının PVA ile plastikleştirilen ve Borik Asit katkılı filmlerine ait DSC eğrileri.

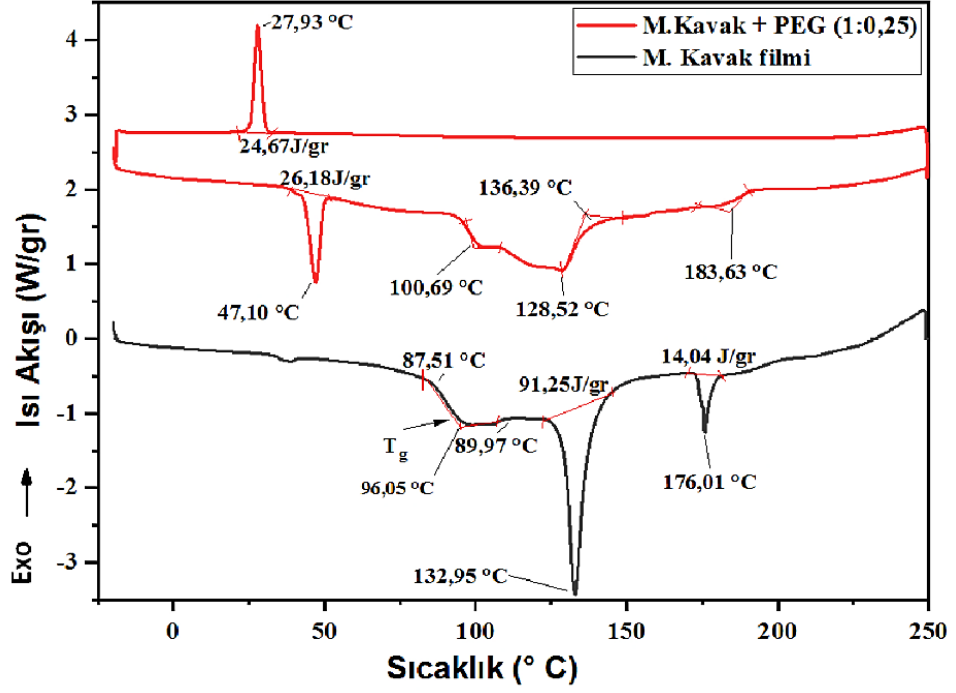
Şekil 5.19'daki DSC eğrilerine bakıldığında hemiselüloz filmlerde yine bir camı geçiş sıcaklığı T_g gözlenmezken, erime sıcaklığı T_m noktaları gözlenmiştir.

Kenevir hemiselülozları kökenli saf haldeki filminin DSC eğrisinde üç noktada zirve gözlenmiştir. İlk aşama 49.72°C'de başlayıp 104.07°C'ye kadardır ve 79.14°C'de gözlenen 1.maksimum pik erime noktası ile ilgilidir. İkinci aşama 156.19°C'de başlayıp 175.08°C'de sonlanmıştır. 161.50°C'de de ikinci bir pik gözlenmiştir.

5.5.3 Melez Kavak hemiselozu kökenli filmlerin DSC analizleri

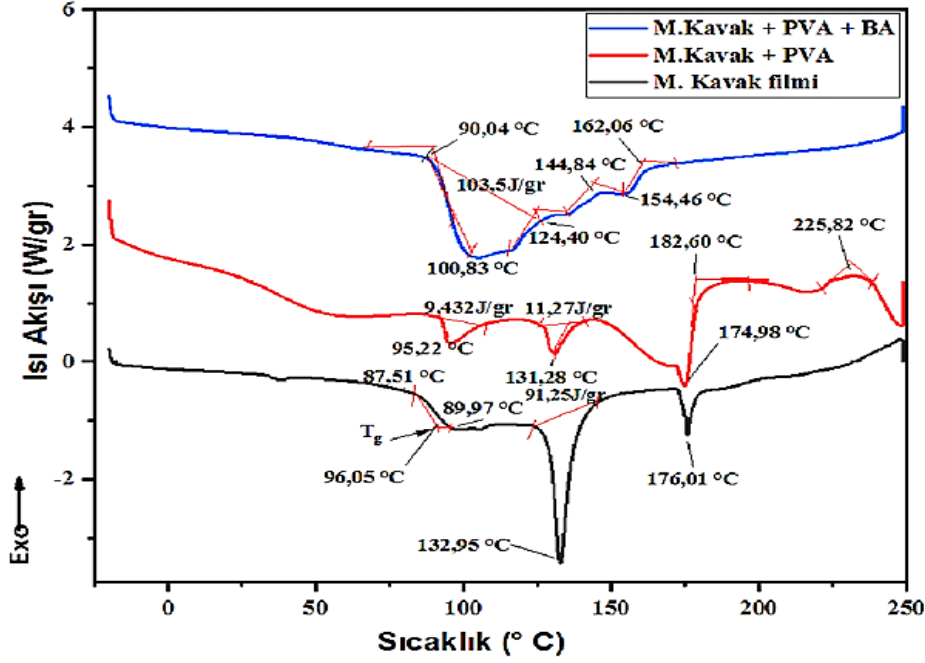
Melez Kavak hemiselüzonun saf halde sürekli filminin ve PEG ile plastikleştirilen filmlerinin filmlerin DSC eğrileri Şekil 5.20 ve Şekil 5.21'de gösterilmiştir.

Saf halde üretilen Kavak filminde 96.05°C’de camsı geçiş sıcaklığı, T_g gözlenmiştir. Ardından 132.95°C’de gözlenen zirve erime noktasıdır. 176°C’de de gözlenen pikin filmin bozunma sıcaklığı olabileceği düşünülebilir. PEG ile hazırlanan filmde 27.93°C’de kristallenme sıcaklığı gözlenmiştir.



Şekil 5.20 : Melez Kavak hemiselülozlarının PEG ile plastikleştirilen filmlerine ait DSC eğrileri.

Melez Kavak hemiselülozu kökenli saf haldeki filminin PVA ile plastikleştirilen filmlerinin ve %3 borik asit katkılı filmlerin DSC eğrileri Şekil 5.21’de gösterilmiştir.

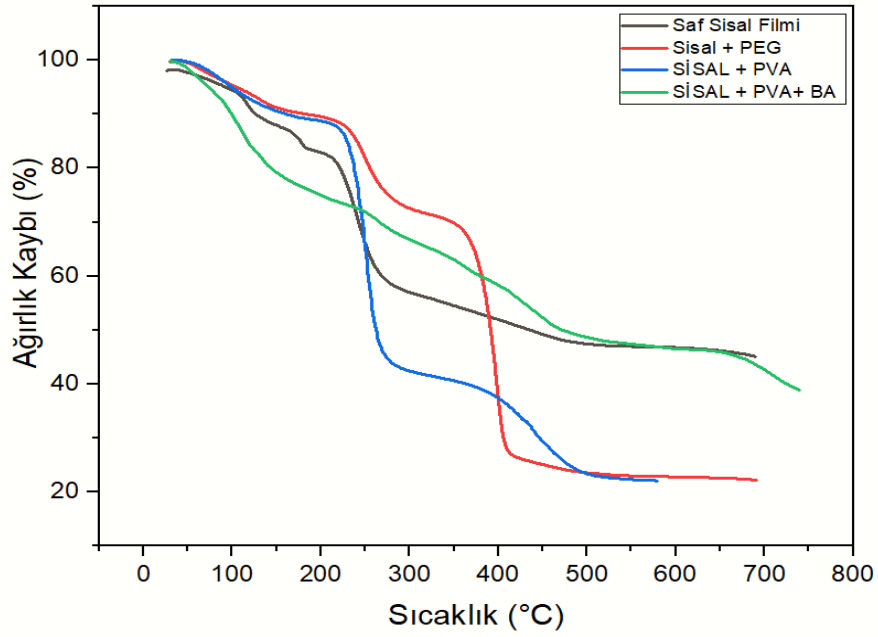


Şekil 5.21 : Melez Kavak hemiselülozlarının PVA ile plastikleştirilen ve Borik Asit katkılı filmlerine ait DSC eğrileri.

5.6 TGA Analizlerine Ait Bulgular

Bu çalışmada, farklı kompozisyonlarda hazırlanmış olan filmlerin PEG, PVA ve BA ilavesinin filmlerin termal karakterlerini nasıl etkilediği TGA cihazı kullanılarak belirlenmiştir.

Tablo 5.5'te numunelerin ortalama olarak birinci ve ikinci faz bozunma sıcaklıkları ile yüzde ağırlık kayıpları verilmiştir. Şekil 5.22'de Sisal lifi hemiselülozlarından elde edilen filmlerin TGA eğrileri verilmiştir.



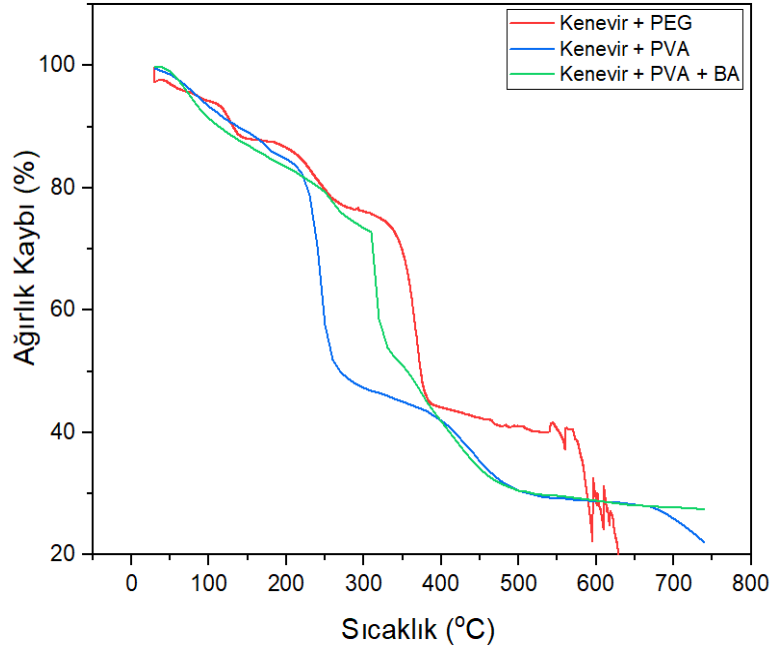
Şekil 5.22 : Sisal lifi hemiselülozları kökenli filmlerin TGA eğrileri.

Tablo 5.5 : Sisal lifi hemiselülozu kökenli filmlerin TGA değerleri.

Test Numunesi	1. aşama ortalama bozunma sıcaklığı (°C)	2. aşama ortalama bozunma sıcaklığı (°C)	3. aşama ortalama Bozunma sıcaklığı (°C)
Saf Sisal filmi	117.64	177.95	242.0
Sisal+PEG	131.36	249.95	396.17
Sisal+PVA	225.83	267.25	410.42
Sisal+PVA+BA	117.03	468.85	-

Tablo 5.5'te gösterilen değerlerde birinci aşama bozunma sıcaklığının filmlerin içerisinde kalan nemden kaynaklı olduğu düşünülmektedir. İkinci aşamada termal stabilitenin en yüksek olduğu film BA ve plastikleştirici olarak PVA kullanılan filmlerin olduğu görülmektedir. BA katkısının filmlerin termal stabilitelelerini önemli ölçüde arttırdığı görülmüştür. Bununla birlikte sıcaklığın artması ile en çok ağırlık kaybı saf haldeki Sisal filmde gözlenmiştir. Ayrıca BA katkılı filmde 2 aşamalı bozunma eğrisi oluşmuştur.

Farklı kompozisyonlarda hazırlanmış Kenevir lifi filmlerinin termogravimetrik analiz eğrileri Şekil 5.23'te görülmektedir. Termogramlardan elde edilen sonuçlar Tablo 5.6'da belirtilmiştir.



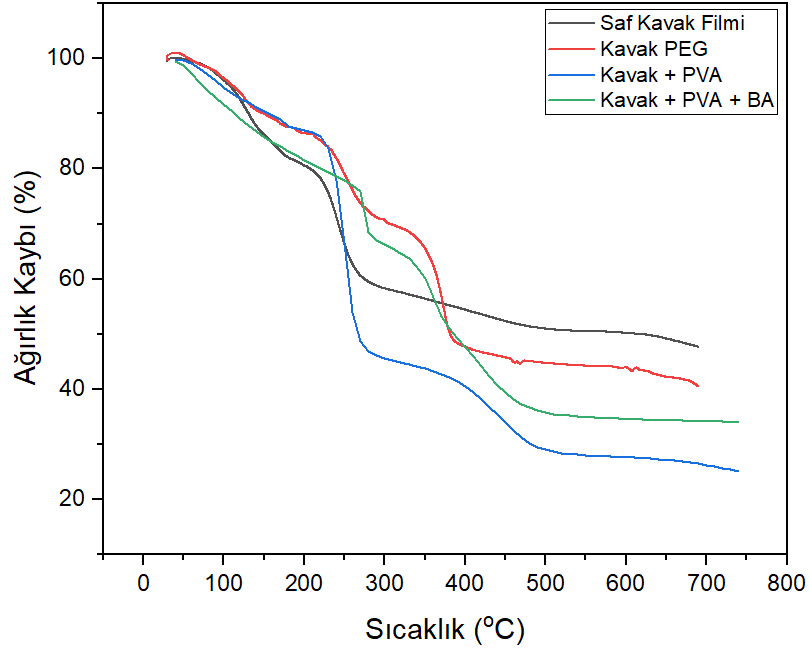
Şekil 5.23 : Kenevir lifi hemiselülozu kökenli filmlerin TGA eğrileri.

Tablo 5.6 : Kenevir lifi hemiselülozu kökenli filmlerin TGA değerleri.

Test Numunesi	1. aşama ortalama bozunma sıcaklığı (°C)	2. aşama ortalama bozunma sıcaklığı (°C)	3. aşama ortalama bozunma sıcaklığı (°C)
Kenevir+PEG	156.13	284.55	395.16
Kenevir+PVA	219.34	400.84	666.70
Kenevir+PVA+BA	255.34	315.91	–

Termogramlar incelendiğinde ilk %10'a kadar olan kütle kayıpları 100°C'ye kadar gerçekleşmiş olup filmlerin içerisinde kalan nem ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Isıtma işlemine devam edildikçe %50'lik kütle kaybı 284-400°C aralığında gerçekleşmiştir. Bunlar dışında, filmler 284°C'den yüksek sıcaklıkta son kez kütle kaybına uğramakta ve bozunma sıcaklığı filmin bileşenindeki BA içeriğine bağlı olarak artış göstermektedir.

Melez Kavak hemiselülozlarından elde edilen filmleir TGA eğrileri Şekil 5.24'te verilmiştir. Borik Asit ilavesinin bu filmlerde de bozunma sıcaklığını yükselterek 120°C'den 275°C'ye ötelediği görülmektedir.



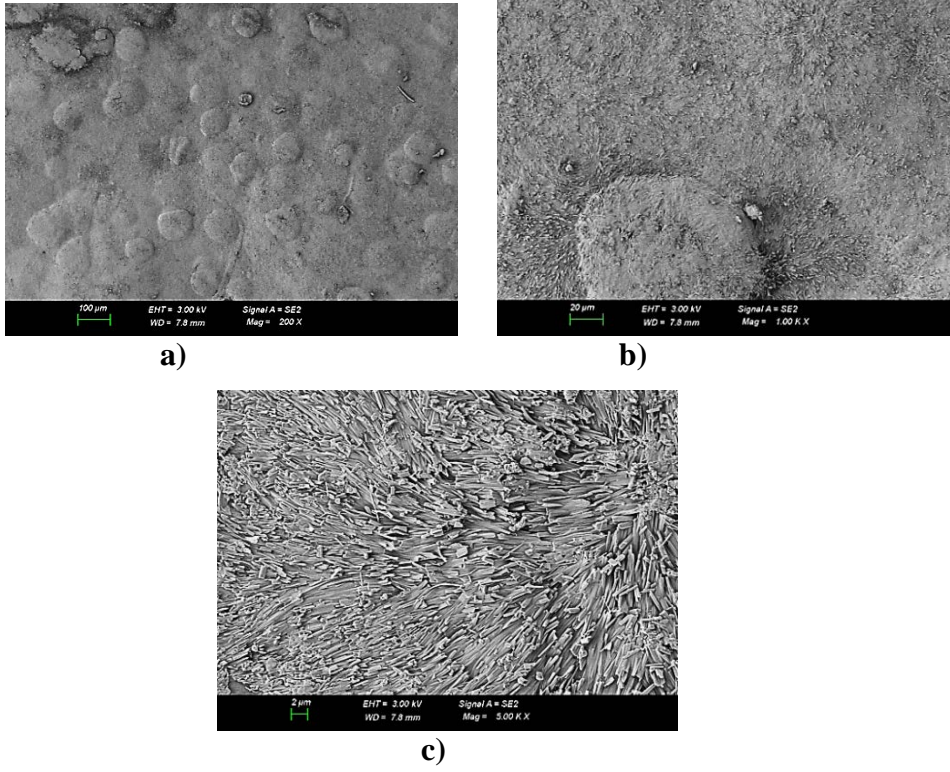
Şekil 5.24 : Melez Kavak hemiselülozu kökenli filmlerin TGA eğrileri.

5.7 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Çözelti dökme metodu ile elde edilen hemiselüloz kökenli filmlerin morfolojik yapılarının incelenmesi için SEM analizi yapılmıştır. Her üç tür için kullanılan plastikleştiricilerin (PEG ve PVA) ve borik asitin dağılımı incelenmiştir. SEM analizi öncesinde numunelere homojen bir şekilde altın kaplaması yapılmıştır. Filmlerin yüzey yapıları 200, 500, 1000 ve 5000 kat büyüme oranlarında incelenmiştir.

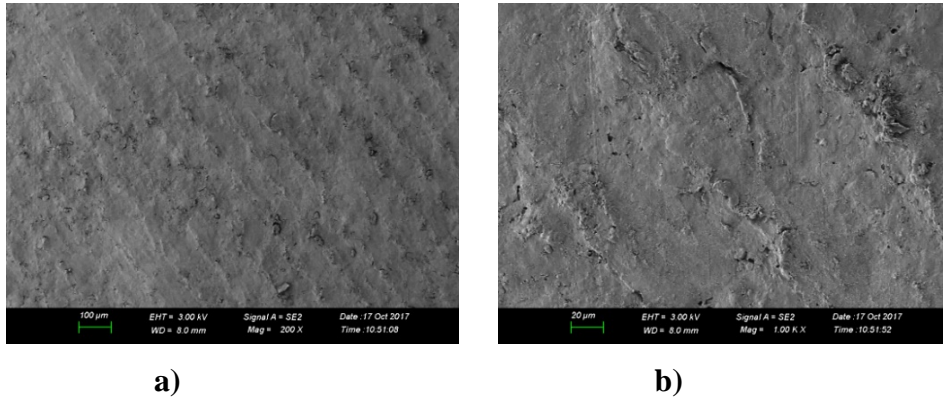
5.7.1. Sisal lifi filmlerinin SEM görüntüleri

SEM analizi sonuçlarına göre, saf halde Sisal lifi hemiselülozlarından elde edilen film numunesi yüzeyi Şekil 5.25’de gösterildiği gibi topaklanma ve boşluklar olan düzgün olmayan bir yapı sergilemiştir. Bu yapının nedeni, film çözeltisi içerisindeki hemiselülozun tam olarak çözünmemesi ve karıştırma işlemi sonrasında giderilemeyen hava kabarcıklarının bir sonucu olabileceği düşünülmektedir. Saf haldeki filmlerin kırılgen yapıda olması, SEM analizi ile gözlemlenen bu kusurla ilişkili olduğu düşünülmektedir.



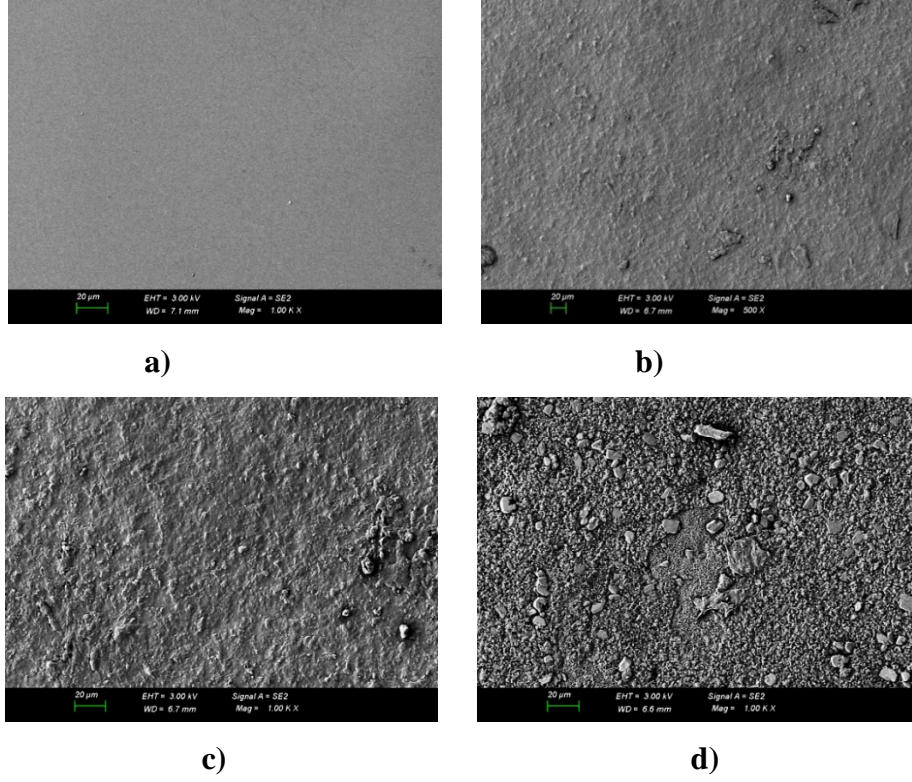
Şekil 5.25 : Saf halde Sisal lifi hemiselülozu kökenli sürekli filmin a) x200 büyütme b) x1000 c) x 2000 büyütmedeki SEM görüntüleri.

Plastikleştirici olarak PEG kullanılan Sisal lifi film numunelerine ait yüzey morfolojileri Şekil 5.26’da gösterilmektedir. Filmlerin saf haldeki görüntülerine göre, daha homojen bir yapı gözlenmiştir.



Şekil 5.26 : Plastikleştirici olarak PEG kullanılarak hazırlanmış Sisal hemiselülozu esaslı filmin a-) x200 büyütme b) x1000 büyütmedeki SEM görüntüleri.

PVA çözeltisinden saf halde oluşturulan referans film, plastikleştirici olarak PVA kullanılan Sisal filmi ve çözeltiye borik asit katkısı eklenerek hazırlanan filmlerin SEM görüntüleri Şekil 5.27’de gösterilmektedir.

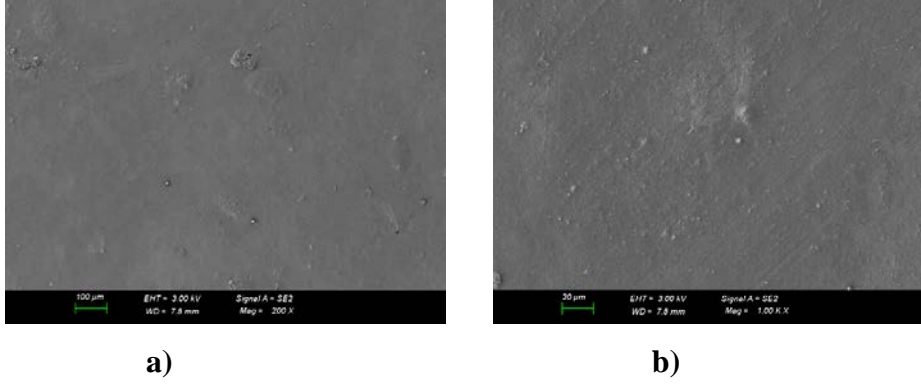


Şekil 5.27 : a) Saf PVA ile oluşturulan film b) Plastikleştirici olarak PVA kullanılarak hazırlanmış Sisal hemiselülozu esaslı filmin x500 c) x1000 büyütme d) Borik asit katkılı filmin x1000 büyütmedeki SEM görüntüleri.

PVA çözeltisinin saf halde oluşturduğu film son derece homojen ve pürüzsüz bir yüzey sergilemiştir. PVA'nın plastikleştirici olarak kullanıldığı Sisal filmlerinin yüzeyi PEG ile plastikleştirilen filmlere göre daha pürüzlü görünmektedir. Son olarak borik asitin çözelti içerisinde tam olarak çözünemediği, topaklandığı net bir şekilde SEM görüntüsünden anlaşılmaktadır. Filmlerin termal özelliklerinde borik asitin katkısının beklenen iyileşmeyi sağlayamamasının sebebi buna bağlı olabileceği düşünülmektedir.

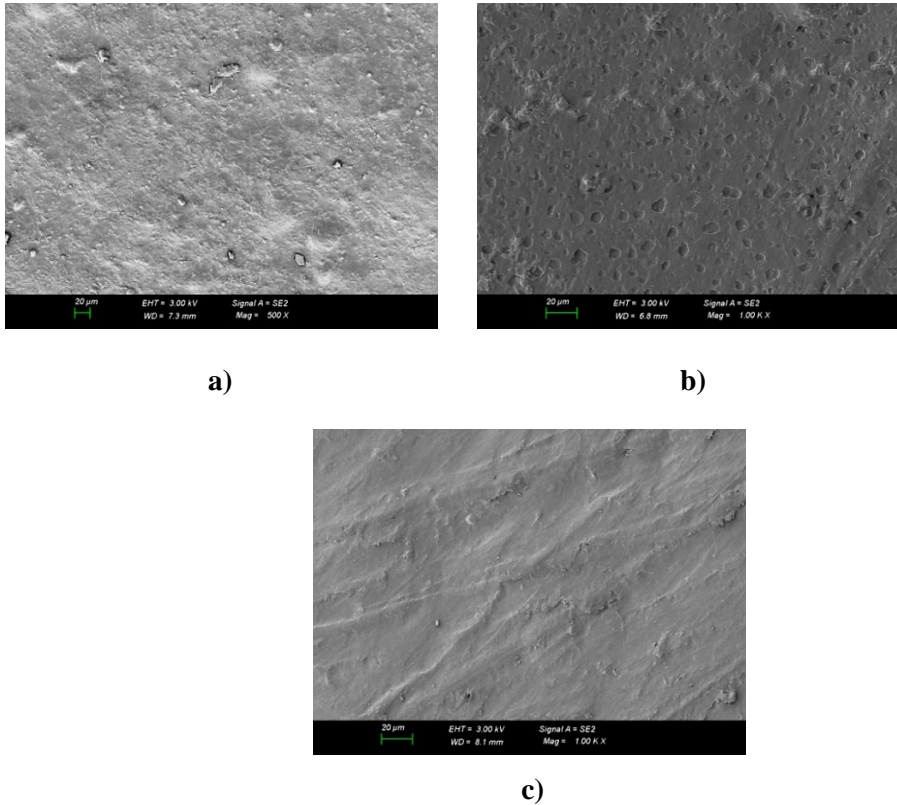
5.7.2. Kenevir lifi filmlerinin SEM görüntüleri

Plastikleştirici kullanılmadan saf halde elde edilen Kenevir lifi hemiselülozu kökenli sürekli filmlerin SEM görüntüleri Şekil 5.28'de görülmektedir.



Şekil 5.28 : Plastikleştirici kullanılmadan Kenevir lifi hemiselülozu esaslı filmin a-) x200 büyütme b) x1000 büyütmedeki SEM görüntüleri.

Saf haldeki Kenevir filminin büyütme oranı arttıkça yüzey görüntüsünde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Filmin yüzeyi son derece homojen, pürüzsüz ve gözeneksiz bir yapı sergilemektedir. Kenevir lifi hemiselülozlarının PVA ile plastikleştirilen ve borik asit katkısı ilave edilen filmlerin SEM görüntüleri Şekil 5.29'da sergilenmektedir.



Şekil 5.29 : a) Plastikleştirici olarak PVA kullanılarak hazırlanmış Kenevir hemiselülozu esaslı filmin x500 b) x1000 büyütme c) Borik Asit katkılı filmin x1000 büyütmedeki SEM görüntüleri.

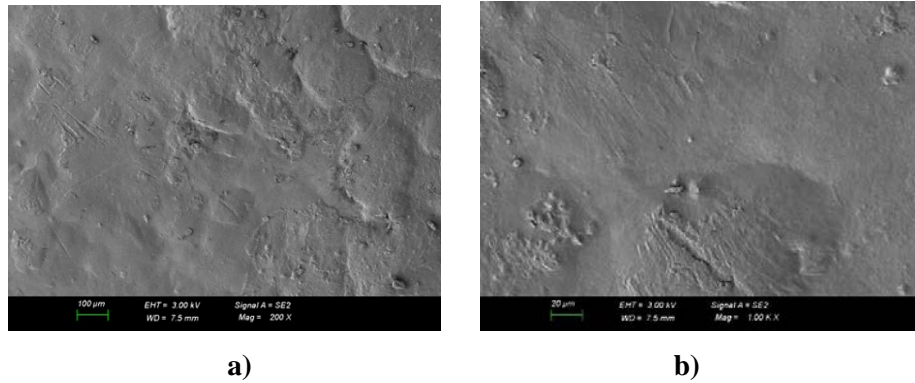
Şekil 5.28'deki Kenevir lifinin saf haldeki görüntülerine kıyasla kullanılan PVA filmin morfolojisini değiştirmiştir. Büyütme oranı arttıkça PVA'nın hemiselüloz çözeltisi içerisinde homojen çözünmediği/yayılmadığı net olarak görülmektedir. PVA ile hazırlanan filmlerin yüzeyi oldukça gözenekli ve çiziklerin/çatlakların olduğu görülmektedir.

Borik asitin eklenmesiyle elde edilen film yüzeylerinin SEM görüntüsü Şekil 5.29 (c)'de verilmiştir. %3 oranında borik asit bileşiğinin eklenmesi ile elde edilen filmler Kenevir lifinin PVA'lı filmlerine göre nispeten homojen yapılar göstermiştir. Yine de SEM görüntüsüne (Şekil 5.29(c)) bakıldığında borik asitin çözelti içerisinde çözünmediği gelişigüzel dağıldığı görülmektedir.

5.7.3. Melez Kavak filmlerinin SEM görüntüleri

Melez Kavak unu hemiselüloz film numunlerinin SEM görüntüleri Şekil 5.30, Şekil 5.31 ve Şekil 5.32'de verilmiştir.

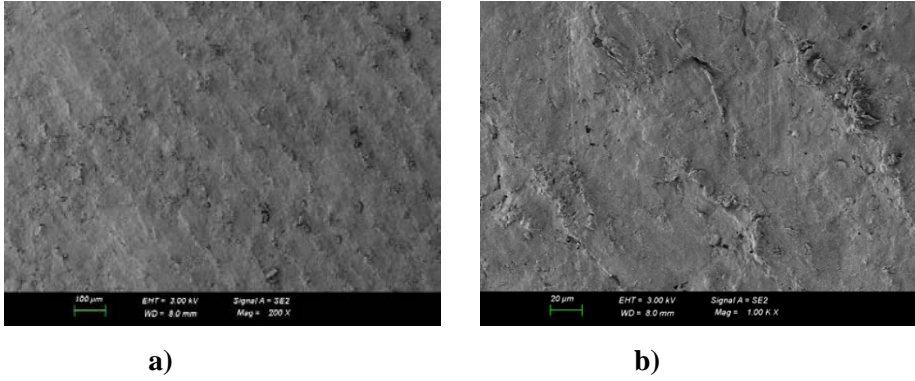
Taramalı elektron mikroskobundan alınan görüntülere göre, saf halde Melez Kavak hemiselülozlarından elde edilen film numunesinin yüzeyi bazı bölgelerde topaklanma olan düzgün olmayan bir yapı sergilemiştir (Şekil 5.30). Bu durumun film oluşturma çözeltisi içerisinde hemiselülozun tam olarak çözünmemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 5.30 : Plastikleştirici kullanılmadan hazırlanan Melez Kavak hemiselülozu esaslı filmin a-) x200 büyütme b) x1000 büyütmedeki SEM görüntüleri.

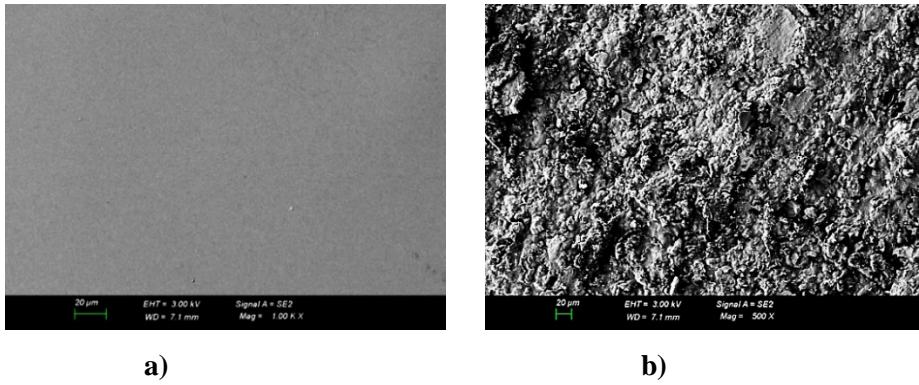
PEG ile hazırlanan Melez Kavak hemiselülozu kökenli filmlerin SEM görüntülerine bakıldığında (Şekil 5.31) yine homojen bir yüzey görüntüsü yakalanamamıştır. PEG ile hemiselüloz arasında olması gereken bağ kurulamadığı düşünülebilir. Ayrıca PEG

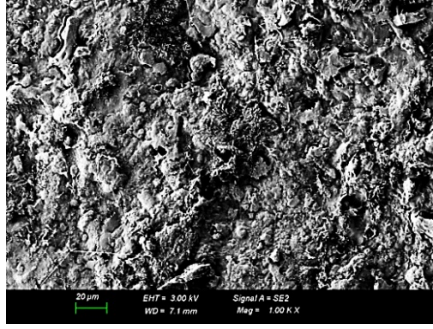
ile plastikleştirilen bu filmlerin kırılkan yapıda olmasını bu görüntüler desteklemektedir.



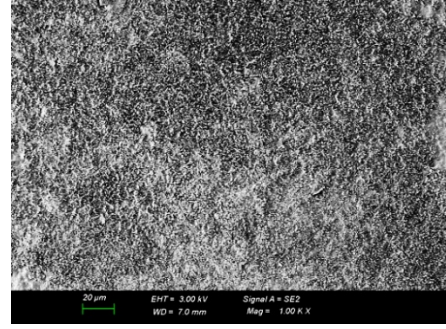
Şekil 5.31 : Plastikleştirici olarak PEG kullanılarak hazırlanmış Melez Kavak hemiselülozu esaslı filmin a-) x200 büyütme b) x1000 büyütmedeki SEM görüntüleri.

Melez Kavak unu hemiselülozlarının PVA kullanılarak hazırlanan filmleri ile borik asit katkısı ilave edilerek elde edilerek hazırlanan filmlerine ait SEM görüntüleri Şekil 5.32’de görülmektedir. %3’lük PVA ile plastikleştirilen Melez Kavak filmlerinin yüzeyi son derece pürüzlü/gözenekli bir yapı sergilemekte olup oyuklar gözlenmiştir (Şekil 5.32 (b,c)). Borik asit katkılı Melez Kavak filminin yüzey morfolojisi diğer iki türe göre değişiklik göstermiştir. Borik asitin çözelti içerisinde homojen bir şekilde dağıldığı ve büyütme oranı artırıldıkça film yüzeyinin düzgün bir gözenekli yapı sergilediği SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır.

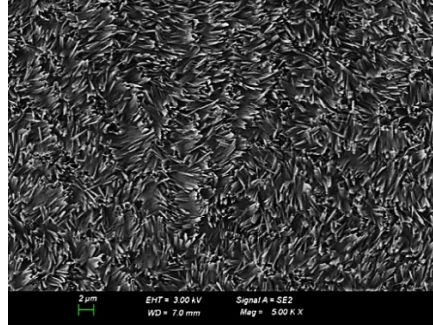




c)



d)



e)

Şekil 5.32 : a) Saf PVA ile oluşturulan film b) Plastikleştirici olarak PVA kullanılarak hazırlanmış Melez Kavak hemiselülozu esaslı filmin x500 c) x1000 büyütme d) borik asit katkılı filmin x1000 e) x5000 büyütmedeki SEM görüntüleri.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında, herbiri lignoselülozik birer kaynak olan; Melez Kavak odunu, gövde lifi olarak Kenevir ve yaprak lifi olarak Sisal'den alkali özütlenme yöntemi ile izole edilen hemiselülozların film oluşturma kabiliyeti ve ambalaj sektörü için potansiyel bariyer özellikleri incelenmiştir. İzole edilen edilen hemiselülozların FT-IR spektrofotometresi ile yapıları aydınlatılmıştır.

İlk olarak kurutularak 3-4 mm boyutlarına öğütülerek un haline getirilen lignoselülozik kaynakları Soxhlet ekstraksiyon metodu ile ekstraktif maddeleri uzaklaştırılmıştır. Ardından alkali ekstrasyon metodu ile hemiselülozlar elde edilmiştir. Özütlenen hemiselülozlardan plastikleştirici olarak PEG ve PVA kullanılarak farklı formülasyonlar hazırlanıp petri kaplarına döküldü ve termal olarak buharlaştırma yolu ile sürekli filmler oluşturulmuştur. Kenevir lifi hemiselülozlarının saf halde film oluşturma kabiliyetinin diğer iki türe göre çok iyi olmadığı saptanmıştır.

İkinci adımda, Metod 2'ye göre delignifikasyon işlemi uygulanarak elde edilen hemiselülozların aynı oranlarda formülasyonları hazırlanıp film oluşturma durumları incelenmiştir. Böylelikle ligninin film oluşturma kabiliyetini olumlu yönde etkilediği, daha esnek film oluşumuna yardımcı olduğu saptanmıştır. Gelecekteki çalışmalar için de kompozisyonlardaki lignin içeriği değiştirilerek başka çalışmalar yapılabilir.

Malzemelerin termal kararlılığı Termal Gravimetrik Analiz (TGA) metodu ile incelenerek, sonuçlar Şekil 5.22 ile Şekil 5.24 arasında .ve Tablo 5.5 ile Tablo 5.7 arasında verilmiştir. Termogramlar incelendiğinde ilk %10'luk kütle kayıpları 100°C ye kadar gerçekleşmiş olup filmlerin içerisinde kalan nem ile ilgili de olduğu düşünülmektedir. %50'lik kütle kaybı 284-400°C aralığında meydana gelmiştir. Bunlar dışında, filmler 284°C'den yüksek sıcaklıkta son kez kütle kaybına uğramakta ve bozunma sıcaklığı filmin bileşenindeki BA içeriğine bağlı olarak artış

göstermektedir. Ayrıca film kompozisyonunda kullanılan PVA'nın PEG'e göre termal kararlılığınının daha yüksek olduğu görülmüştür.

DSC analizleri -25°C ile 250°C aralığında yapılmıştır. Eğrilerden görüldüğü gibi PVA ve BA ilavesinin filmlerin erime sıcaklıklarını (T_m) arttırdığı saptanmıştır.

Filmlerin morfolojik yapısı incelendiğinde saf haldeki hemiselüloz filmlerin yüzeylerinin homojen olmadığı görülmektedir. PVA kullanılan filmlerin yüzeyi PEG ile hazırlanan filmlere göre daha homojen olduğu görülmektedir. BA katkılı filmlerde de film yüzeyinin homojen olmadığı BA'in gelişigüzel dağıldığı çözelti içerisinde tam olarak çözünmediği anlaşılmıştır.

Filmlerin suda çözünürlüğü ve su buharı aktarım hızınının oldukça yüksek olduğu bulunmuştur. Tablo 5.4'te verilen su buharı geçirgenliği sonuçları incelendiğinde, filmlerin kalınlığının artmasıyla birlikte beklenen WVTR azalmıştır. Ayrıca, Sisal lifi hemiselüloz filmleri, benzer film kalınlığında Kenevir lifi ve Melez Kavak odunu hemiselüloz filmlerinden daha yüksek WVTR'ye sahip olduğu saptanmıştır. Daha yüksek sonuçların nedeni, Sisal lifi hemiselülozlarının sudaki yüksek çözünürlük değerinden kaynaklı olduğu olabileceği düşünülmüştür.

Sonuç olarak; bu çalışmada üç farklı kaynaktan hemiselüloz kökenli saf halde ve katkılı filmler üretilmiştir. Saf halde elde edilen filmler çok kırılğan yapıya sahip iken PEG ve PVA kullanılarak yapılan filmlerin kalitesi daha iyi olmuştur. Ancak bu filmler yine de bir ambalaj malzemesi olarak kullanılacak yeterli özellikleri sergilememiştir.

Gelecekteki çalışmalar için, gliserol veya sorbitol gibi başka plastikleştirici türleri denenebilir. Ayrıca hemiselüloz filmlerin özelliklerinin özelliklerinin iyileştirilmesi için belli oranlarda selüloz nanokristalit eklenmesi düşünülebilir. Bunların dışında daha sanayi odaklı ve seri üretime uygun olacak olan ekstrüzyon metodu ile hemiselüloz kökenli filmlerin üretimi üzerine çalışmalar yapılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Göksu, I. E., Karamanlıoğlu, M., Bakır, U., Yılmaz, L., & Yılmaz, U. (2007). Production and characterization of films from cotton stalk xylan. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(26), 10685–10691.
- [2] Cherubini, F., Jungmeier, G., Germany, T. W., & Ireland, P. W. (2009). IEA Bioenergy Task Countries Report.
- [3] Gabrielli, I., & Gatenholm, P. (1998). Preparation and properties of hydrogels based on hemicellulose. *Journal of Applied Polymer Science*, 69(8), 1661–1667.
- [4] Brandt, A., Gräsvik, J., Hallett, J. P., & Welton, T. (2013). Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids. *Green Chemistry*, 15(3), 550–583.
- [5] Harmsen, P., Huijgen, W., López, L., & Bakker, R. (2010). Literature Review of Physical and Chemical Pretreatment Processes for Lignocellulosic Biomass. *Food and Biobased Research*, (September), 1–49.
- [6] Yang, H. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, 86, 1781–1788.
- [7] Hansen, N. M. L., & VPlackett, D. (2008b). Sustainable Films and Coatings from Hemicelluloses: A Review. *Biomacromolecules*, 9(6), 1493–1505.
- [8] Tamaru, Y., & Lopez-contreras, A. M. (2013). Lignocellulosic Biomass Utilization Toward Biorefinery Using Mesophilic Clostridial Species. *Environmental Technology*.
- [9] Çelebioğlu, H.Y., Çekmecelioğlu, D., Dervişoğlu, M., & Kahyaoğlu, T. (2012). Effect of extraction conditions on hemicellulose yield and optimization for industrial processes. *International Journal of Food Science and Technology*, 47(12): 2597-2605.
- 10] Aral, N. (2009). Tekstil Atıklarından Oluşturulan Kompozitlerin Performans Özelliklerinin İncelenmesi. *İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*.
- [11] Harmancıoğlu, M., & Yazıcıoğlu, G. (1979). Bitkisel Lifler. *Ege Üniversitesi Tekstil Fakültesi Yayınları, No:3, İzmir*.

- [12] Ashori, A. (2008). Wood-plastic composites as promising green-composites for automotive industries! *Bioresource Technology*, 99(11), 4661–4667.
- [13] Marsh, G. (2003). Next step for automotive materials. *Materials Today*, 6(4), 36–43.
- [14] Özdemir, Y. (2009). Otomotiv Sektöründe Kullanılan Doğal Lif Destekli Kompozit Malzemelerin Mekanik Özelliklerinin Sonlu Elemanlar Yöntemi ile İncelenmesi. *Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makina Mühendisliği*.
- [15] Brouwer, W. D. (2009). Natural Fibre Composites in Structural Components: Alternative Applications for Sisal.
- [16] Zhang, P., & Whistler, R. L. (2009). Mechanical Properties and Water Vapor Permeability of Thin Film from Corn Hull Arabinoxylan. *Journal of Applied Polymer Science*, 93(6), 2896–2902.
- [17] Sun, N., Rodríguez, H., Rahman, M., & Rogers, R. D. (2011). Where are ionic liquid strategies most suited in the pursuit of chemicals and energy from lignocellulosic biomass? *Chemical Communications (Cambridge, England)*, 47(5), 1405–21
- [18] Jorgensen, H., Kristensen, J. B., & Felby, C. (2007). Enzymatic conversion of lignocellulose into fermentable sugars: challenges and opportunities. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 1(2), 119–134.
- [19] Kumar, P., Barrett, D. M., Delwiche, M. J., & Stroeve, P. (2009). Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(8), 3713–3729.
- [20] Mohanty, A. K., Misra, M., & Hinrichsen, G. (2000). Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. *Macromol. Mater. Eng.*, 276-277: 1-24
- [21] Sağlam, M. (2010). Investigation of hydrogen and/or methane production from lignocellulosic wet biomass by supercritical water gasification. *TUBITAK Project No: 106T748*.
- [22] Sağlam, M. (2013). Investigation Of The Hemicellulose Behaviour In The Structure Of Plant Biomass By Using Of Model Compounds In Supercritical Water Gasification For Hydrogen And Methane Production. *TUBITAK Project No: 109M284*.
- [23] Sannigrahi, P., Pu, Y., & Ragauskas, A. (2010). Cellulosic biorefineries-unleashing lignin opportunities. *Current Opinion in Environmental Sustainability*, 2(5–6), 383–393.
- [24] URL1 <http://bio1151.nicerweb.com/Locked/media/ch05/cellulose.html>.

- [25] Fan, M., & Ghaffar, S. H. (2013). Structural analysis for lignin characteristics in biomass straw. *Biomass and Bioenergy*, 57(August), 264–279.
- [26] Browning, B. (1963). *The Chemistry of Wood*. *The Institute of Paper Chemistry, Appleton*.
- [27] Zhang, Y. H. P., & Lynd, L. R. (2004). Toward an aggregated understanding of enzymatic hydrolysis of cellulose: Noncomplexed cellulase systems. *Biotechnology and Bioengineering*, 88(7), 797–824.
- [28] Krassig, H., & Schurz, J. (2002). *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (Sixth edit). Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [29] Kirk-Othmer, D. (2001). *Encyclopedia of Chemical Technology*. *Wiley Interscience Publication, 4th Edn., 20*.
- [30] ThermoWood. (2003). *ThermoWood Handbook*, 284(Snellmaninkatu 13), 1–66. Retrieved from www.thermowood.
- [31] Armeniades, C.D., & Baer, E. (1977). *Introduction to Polymer Science and Technology*. Kaufman, H.S. and Falcetta, J.J. (Eds.). Wiley, New York
- [32] Ward, O.P. & Moo-Young, M., (1989). Enzymatic degradation of cell wall and related plant polysaccharides. *Biotechnology*, 8:237–274.
- [33] Matthews, J. F., Skopec, C. E., Mason, P. E., Zuccato, P., Torget, R. W., Sugiyama, J., & Brady, J. W. (2006). Computer simulation studies of microcrystalline cellulose I? *Carbohydrate Research*, 341(1), 138–152.
- [34] Van de Ven, T., & Godbout L. (2013). Application of Cellulose and Cellulose Derivatives in Pharmaceutical Industries. In *Cellulose - Medical, Pharmaceutical and Electronic Applications*. InTech.
- [35] Hu, T. Q. (2002). *Chemical Modification, Properties, And Usage Of Lignin*. *Plenum, New York*.
- [36] Peng, X., Ren, J., Zhong, L., & Sun, R. (2011). Nanocomposite Films Based on Xylan-Rich Hemicelluloses and Cellulose Nanofibers with Enhanced Mechanical Properties. *Biomacromolecules*, 12(9), 3321–3329.
- [37] O'Connor, R. P., R., Woodley, et al. (2007). *Process for Fractionating Lignocellulosic Biomass into Liquid and Solid Products*.

- [38] Eckert, C., Liotta, C., Ragauskas, A., Hallett, J., Kitchens, C., Hill, E., & Draucker, L. (2007). Tunable solvents for fine chemicals from the biorefinery. *Green Chemistry*, 9(6), 545.
- [39] Lora, J. H., & Glasser, W. G. (2002). Recent Industrial Applications of Lignin: A Sustainable Alternative to Nonrenewable Materials. *Journal of Polymers and the Environment*, 10(1/2), 39–48.
- [40] Edlund, U. & Ryberg, Y. Z., (2010). Barrier films from renewable forestry waste. *Biomacromolecules* 11(9), 2532-2538.
- [41] McKendry, P. (2002). Energy production from biomass (part 1): conversion technologies. *Bioresource Technology*, 83(1), 37–46.
- [42] Stöcker, M. (2008). Biofuels and biomass-to-liquid fuels in the biorefinery: Catalytic conversion of lignocellulosic biomass using porous materials. *Angewandte Chemie - International Edition*.
- [43] Kuhad, R. C., Singh, A., & Eriksson, K. E. (1997). Microorganisms and enzymes involved in the degradation of plant fiber cell walls. *Advances in Biochemical Engineering/biotechnology*, 57, 45–125.
- [44] Timell, T. E. (1967). Recent progress in the chemistry of wood hemicelluloses. *Wood Science and Technology*, 1(1), 45–70.
- [45] Wang, D. (2003). Wood Chemistry Class, Structure and Properties of Hemicellulose.
- [46] Spiridon, I., & Popa, J. (2008). *Hemicelluloses: major sources, properties and applications in Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. Ed. Mohamed Belgace and Alessandro Gandini, Elsevier. 289-304.
- [47] Bismarck A., Mishra S., & Lampke T. (2005). Plant fibers as reinforcement for green composites. In: Mohanty A.K., Mirsa M., Drzal L.T. (eds), *Natural Fibres, Biopolymers and their Composites*. CRC Press, Boca Raton, pp. 37–108
- [48] Mikkonen, K.S., & Tenkanen, M. (2012). Sustainable food-packaging materials based on future biorefinery products: Xylans and mannans. *Trends in Food Science and Technology*, 28: 90-102.
- [49] Plackett, D., (ed.), (2011). “Biopolymers-New Materials for Sustainable Films and Coatings”, John Wiley and Sons Publication, Sussex, United Kingdom, 133-150.
- [50] Fischer, K., & Heinze, T. (2006). Hemicelluloses (Selected contributions from the Conference in Wiesbaden, Germany, June 27-30, 2005). In *Macromolecular symposia*. Wiley-VCH.

- [51] Biely, P. (1993). *Biochemical aspects of the microbial hemicellulases in Hemicellulose and Hemicellulases*. M. P. Coughlan and G. Hazlewood Eds). Portland Press Ltd. NC, U.S.A.
- [52] Ebringerova, A., & Heinze, T. (2000). Xylan and xylan derivatives—biopolymers with valuable properties, 1. Naturally occurring xylans structures, isolation procedures and properties. *Macromolecular rapid communications*, 21(9), 542-556.
- [53] Kelley, S. S., Rowell, R. M., Davis, M., Jurich, C. K., & Ibach, R. (2004). Rapid analysis of the chemical composition of agricultural fibers using near infrared spectroscopy and pyrolysis molecular beam mass spectrometry. *Biomass and Bioenergy*, 27(1), 77-88.
- [54] Ebringerova, A., Hromadkova, Z., & Eremeeva, T. E. (1989). Alternative processes to the isolation of D-xylan type hemicelluloses from hardwoods. *Holz als Roh-und Werkstoff (Germany, FR)*.
- [55] Lindblad, M. S., & Albertsson, A. C. (2005). In Polysaccharides: Structural diversity and functional versatility. Dumitriu, S., (Ed) CRC Press, New York.
- [56] Carpita, N. C. (1996). Structure And Biogenesis Of The Cell Walls Of Grasses. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, 47(1), 445–476.
- [57] Willför, S., Sundberg, A., Pranovich, A., & Holmbom, B. (2005). Polysaccharides in some industrially important hardwood species. *Wood Science and Technology*, 39(8), 245–258.
- [58] Sun, R. C. (2008). Detoxification and separation of lignocellulosic biomass prior to fermentation for bioethanol production by removal of lignin and hemicelluloses. *BioResources*, 4(2), 452–455.
- [59] Garrote, G., Domínguez, H., & Parajó, J. C. (2002). Autohydrolysis of corncob: study of non-isothermal operation for xylooligosaccharide production. *Journal of Food Engineering*, 52(3), 211-218.
- [60] Lundqvist, J., Teleman, A., Junel, L., Zacchi, G., Dahlman, O., Tjerneld, F., & Stålbrand, H. (2002). Isolation and characterization of galactoglucomannan from spruce (*Picea abies*). *Carbohydrate Polymers*, 48(1), 29–39.
- [61] Ebringerová, A., Hromádková, Z., & Heinze, T. (2005). Hemicellulose. In *Polysaccharides i* (pp. 1-67). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [62] Campbell, W. G., & McDonald, I. R. C. (1952). The chemistry of the wood cell wall. Part I. The delignification of beech and spruce woods by sodium chlorite in buffered aqueous solution. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 2644-2650.

- [63] Roos, A. A., Persson, T., Krawczyk, H., Zacchi, G., & Stålbrand, H. (2009). Extraction of water-soluble hemicelluloses from barley husks. *Bioresource Technology*, *100*(2), 763–769.
- [64] Kamm, B., & Kamm, M. (2004). Principles of biorefineries. *Applied Microbiology and Biotechnology*, *64*(2), 137–145.
- [65] Davis, M. E., Maxwell, C. V., Brown, D.C., de Rodas, B.Z., Johnson, Z.B., Kegley, E.B., Hellwig, D.H. & Dvorak, R.A. (2002). Effect of dietary mannan oligosaccharides and (or) pharmacological additions of copper sulfate on growth performance and immunocompetence of weanling and growing/finishing pigs. *Journal of Animal Science*, *80*(11), 2887.
- [66] Fernandez, F., Hinton, M., & Van Gils, B. (2002). Dietary mannan-oligosaccharides and their effect on chicken caecal microflora in relation to *Salmonella* Enteritidis colonization. *Avian Pathology: Journal of the W.V.P.A.*, *31*(1), 49–58.
- [67] Buhner, J., & Agblevor, F. A. (2004). Effect of Detoxification of Dilute-Acid Corn Fiber Hydrolysate on Xylitol Production. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, *119*(1), 13–30.
- [68] Walther, T., Hensirisak, P., & Agblevor, F.A. (2001). The influence of aeration and hemicellulosic sugars on xylitol production by *Candida tropicalis*. *Bioresource Technology*, *76*(3), 213–220.
- [69] Kamm, B., Fruder, P.R., & Kamm, M. (eds), (2006). Biorefineries—industrial processes, products. (Vol. 1). Wiley-VCH, Weinheim pp 95–149.
- [70] Meller, A. (1965). The Retake of Xylan During Alkaline Pulping. *Holzforschung*. *19*(4), 118–124.
- [71] Molin, U., & Teder, A. (2002). Importance of cellulose/hemicellulose-ratio for pulp strength. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, *17*(1), 014–019.
- [72] Zhang, H., Yoshimura, M., Nishinari, K., Williams, M.A., Foster, T.J., & Norton, I. T. (2001). Gelation behavior of konjac glucomannan with different molecular weights. In *Biopolymers* (Vol. 59, pp. 38–50).
- [73] Melandri, D., De Angelis, A., Orioli, R., Ponzielli, G., Lualdi, P., Giarratana, N., & Reiner, V. (2006). Use of a new hemicellulose dressing (Veloderm®) for the treatment of split-thickness skin graft donor sites. *Burns*, *32*(8), 964–972.
- [74] Miyazaki, S., Suisha, F., Kawasaki, N., Shirakawa, M., Yamatoya, K., & Attwood, D. (1998). Thermally reversible xyloglucan gels as vehicles for rectal drug delivery. *Journal of Controlled Release*, *56*(1–3), 75–83.

- [75] Ebringerová, A., & Hromádková, Z. (1999). Xylans of Industrial and Biomedical Importance. *Biotechnology and Genetic Engineering Reviews*, 16(1), 325–346.
- [76] Hartman, J., Albertsson, A. C., & Sjöberg, J. (2006). Surface- and Bulk-Modified Galactoglucomannan Hemicellulose Films and Film Laminates for Versatile Oxygen Barriers. *Biomacromolecules* 7(6): 1983-1989.
- [77] Mikkonen, K., Yadav, M., Cooke, P., Willför, S., Hicks, K., & Tenkanen, M. (2008). Films From Spruce Galactoglucomannan Blended, 3, 178–191.
- [78] Robertson, G. L. (2010). Food Packaging and Shelf Life. *Food Packaging and Shelf Life A Practical Guide*, 1–16.
- [79] Narlıoğlu, N. (2012). Kimyasal Kağıt Hamuru Üretiminde Sodyum Borhidrür'ün Verim Ve Kristalite Üzerine Etkisi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi.
- [80] Kırıcı, H. (2000). Kâğıt Hamuru Endüstrisi Ders Notları, KTÜ, Trabzon, s.1–269.
- [81] Parham, R. A. (1983). Structure, Chemistry and Physical Properties of Woody Raw Materials, in Properties of Fibrous Raw Materials and Their Preparation for Pulping. Ed., By M.C., Kocurek, *The Joint Textbook Committee of the Paper Industry, TAPPI-CPPA, Tapi Pres Atlanta, USA*, pp.65-76.
- [82] Kontturi, E. E. (2005). Surface chemistry of cellulose : from natural fibres to model surfaces. Technische Universiteit Eindhoven.
- [83] Çetin, N. S. (2008). Orman Ürünleri Kimyası Ders Notları (yayınlanmamış). *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü*.
- [84] Bellmann, C., Caspari, A., Albrecht, V., & Doan, T. T. L. (2005). Electrokinetic properties of natural fibres, 267, 19–23.
- [85] TUIK. (2015). *TUIK The State Institute of Statistics. Grain and Crop Production Statistic*. Retrieved from Available at www.tuik.gov.tr.
- [86] Acaroğlu, M., & Aydoğan, H., (2012). Biofuels energy sources and future of biofuels energy in Turkey. *Biomass and Bioenergy*, 36: 69-76.
- [87] FAO. (2008). Food and agriculture organisation of the United Nations. Retrieved on, 15. <http://www.fao.org/corp/statistics/en>

- [88] Saribaş, M., & Uludağ, S. (1997). Kavak Ağaçlandırmalarında Erken Yaşlarda Budama Olanaklarının Araştırılması. *Kavak ve Hızlı Gelişen Tür Orman Ağaçları Araştırma Dergisi*, 24, 11–15.
- [89] Yıldız, Ü. (1994). Bazı Hızlı Büyüyen Ağaç Türlerinden Hazırlanan Odun-Polimer Kompozitlerinin Fiziksel ve Mekanik Özellikleri. *Doktora Tezi, KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon*, 295s.
- [90] Demir, S. (2014). Melez Kavak Odunundan (*Populus Euramericana*) Kağıt Hamuru Üretiminde Ön Muamele İşlemlerinin Soda ve Modifikasyonları Üzerine Etkilerinin İncelenmesi. *Düzce Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Düzce*.
- [91] DPT. (2007-2013). Dokuzuncu Kalkınma Planı Ormanlık Özel İhtisas Komisyonu Raporu. *Ankara*.
- [92] Tunçtaner, K., As, N., & Özden, Ö. (2004). Bazı Kavak Klonlarının Büyüme Performansları, Odunların Bazı Teknolojik Özellikleri ve Kağıt Üretimine Uygunlukları Üzerine Araştırmalar. *Orman Ağaçları Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Teknik Bülten No: 196, Gzmit, 91 S.*
- [93] Gürboy, B. (2014). Türkiye Milli Kavak Koordinatörlüğü VIII. Genel Kurulu Toplantısı Biyoenerji Hammaddesi Kavak. İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü.
- [94] Mert, M., & Çopur, O. (n.d.). Lif Bitkileri Üretiminin Olanaklarının Arttırılması. www.zmo.org.tr.
- [95] Efe, L. (2006). Ders Notları, Ziraat Fakültesi. *Kahramanmaraş (Yayınlanmamış)*.
- [96] URL1 <https://guardiandatasystems.com/hemp-new-miracle-crop/>
- [97] Mwaikambo, L. Y., & Ansell, M. P. (2002). Chemical modification of hemp, sisal, jute, and kapok fibers by alkalization. *Journal of Applied Polymer Science*, 84(12), 2222–2234.
- [98] Amaducci, S., Pelatti, F., & Bonatti, P. M. (2005). Fibre Development in Hemp (*Cannabis sativa* L.) as Affected by Agrotechnique. *Journal of Industrial Hemp*, 10(1), 31–48.
- [99] Imer, P. D. Z. (1999). Sayısız Özellikleriyle Göze Çarpan Bir Doğal Elyaf Kendir'in, Dünyada Ve Türkiye'de, Geçmişi Ve Bugünü. *Tekstil ve Konfeksiyon*, 9(6), 421-428.
- [100] Rawson, J. M. (2005). Hemp as an agricultural commodity. *Library Of Congress Washington Dc Congressional Research Service*.

- [101] URL2: <http://forumsinsi.net/forumsinsi-ansiklopedisi/120919-sisal-agave-sisalana-hangi-alanlarda-kullanilir/>
- [102] URL3: <https://agrihunt.com/recent-researches/sisal-the-natural-potential-fiber-of-pakistan/>
- [103] URL4: <https://www.naturalfibersinfo.org/natural-fibers/sisal/>
- [104] URL5: <https://tekstilsayfasi.blogspot.com.tr/2012/12/bitkisel-tekstil-lifleri.html>
- [105] URL6: <http://forumsinsi.net/forumsinsi-ansiklopedisi/120919-sisal-agave-sisalana-hangi-alanlarda-kullanilir/>
- [106] Gutiérrez, A., Rodríguez, I. M., & del Río, J. C. (2008). Chemical composition of lipophilic extractives from sisal (*Agave sisalana*) fibers. *Industrial Crops and Products*, 28(1), 81–87.
- [107] Robert, W., & Hurter, P. (1997). TCF Bleached Sisal Market Pulp: Potential Reinforcing Fibre For Commodity Papers. *Part 1 Presented at 1997 TAPPI Pulping Conference, San Francisco, California, Published in Conference Proceedings*, (May).
- [108] Taj, S., A.M. Munawar and S. Khan, (2007). Natural fiber-reinforced polymer composites. *Proc. Pak. Acad. Sci.*, 44: 129-144.
- [109] Lawther, J. M., Sun, R., & Banks, W. B. (1996). Effects of extraction conditions and alkali type on yield and composition of wheat straw hemicellulose. *Journal of Applied Polymer Science*, 60(11), 1827–1837.
- [110] Péroval, C., Debeaufort, F., Despré, D., & Voilley, A. (2002). Edible arabinoxylan-based films. 1. Effects of lipid type on water vapor permeability, film structure, and other physical characteristics. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(14), 3977–83.
- [111] Kayserilioğlu, B.S., Bakır, U., Yılmaz, L., & 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.
- [112] Gröndahl, M., Eriksson, L., & Gatenholm, P. (2004). Material Properties of Plasticized Hardwood Xylans for Potential Application as Oxygen Barrier Films. *Biomacromolecules*
- [113] Höjje, A., Gröndahl, M., Tømmeraas, K., & Gatenholm, P. (2005). Isolation and characterization of physicochemical and material properties of arabinoxylans from barley husks. *Carbohydrate Polymers*.

- [114] Mikkonen, K. S., Heikkinen, S., Soovre, A., Peura, M., Serimaa, R., Hyvo, L., & Hele, H. (2009). Films from Oat Spelt Arabinoxylan Plasticized with Glycerol and Sorbitol. *Journal of Applied Polymer Science*.
- [115] Edlund, U., Ryberg, Y. Z., & Albertsson, A. (2010). Barrier Films from Renewable Forestry Waste | KTH. *Biomacromolecules*, 11(9), 2532–2538.
- [116] Bahçegül, E., Toraman, H. E., Özkan, N., & Bakır, U. (2011). Evaluation of alkaline pretreatment temperature on a multi-product basis for the co-production of glucose and hemicellulose based films from lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 103(1), 440–445.
- [117] Westbye, P., Köhnke, T., Glasser, W., & Gatenholm, P. (2007). The influence of lignin on the self-assembly behaviour of xylan rich fractions from birch (*Betula pendula*). *Cellulose*, 14(6), 603–613.
- [118] Egüés, I., A. & Eceiza, J. L. (2013). Effect of different hemicelluloses characteristics on film forming properties-Documents. *Industrial Crops and Products*, 47: 331-338.
- [119] Bahçegül, E., Akınalan, B., Toraman, H. E., Erdemir, D., Özkan, N., & Bakır, U. (2013). Extrusion of xylans extracted from corn cobs into biodegradable polymeric materials. *Bioresource Technology*, 149, 582–585.
- [120] Wise, E.L., & Karl, H.L. (1962). Cellulose and Hemicellulose in Pulp and Paper Science and Technology, Pulp, Edited by C. Earl Libby Mc Graw Hill Book Co., Vol: 1, New York.
- [121] Williams, S. (1984), Association Of Official Analytical Chemist. IN: Official Methods of Analysis. 14th Edition, Washington, D.C p.344.
- [122] Fang, J. M., Sun, R., Fowler, P., Tomkinson, J., & Hill, C. A. S. (1999). Esterification of wheat straw hemicelluloses in the N, N - dimethylformamide/lithium chloride homogeneous system. *Journal of Applied Polymer Science*, 74(9), 2301-2311.
- [123] Kačík, F., Ďurkovič, J., & Kačíková, D. (2012). Chemical profiles of wood components of poplar clones for their energy utilization *Energies*, 5(12) 5243-5256.
- [125] Fávaro, S. L. Ganzerli, T. A.de Carvalho Neto, A. G Vda Silva, O. R R.F. & Radovanovic, E. (2010), Chemical, morphological and mechanical analysis of sisal fiber-reinforced recycled high-density polyethylene composites. *Express Polymer Letters* 4(8) 465-473.
- [125] Perez-Gago, Maria B. Krochta, John M. (2000), Drying Temperature Effect on Water Vapor Permeability and Mechanical Properties of Whey Protein–Lipid Emulsion Films *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48(7) 2687-2692.

- [126] Gontard, N. G., Stéphane C., Jean-L., (1993) Water and Glycerol as Plasticizers Affect Mechanical and Water Vapor Barrier Properties of an Edible Wheat Gluten Film, *Journal of Food Science* 52(1) 206-211.
- [127] Park Hyun J., & Chinnan, Manjeet S. (1995). Gas and water vapor barrier properties of edible films from protein and cellulosic materials *Journal of Food Engineering* 25(4) 497-507.
- [128] Guo, J., Ge, L., Li, X., Mu, C., & Li, D. (2014). Periodate oxidation of xanthan gum and its crosslinking effects on gelatin-based edible films. *Food Hydrocolloids*, 39, 243-250.
- [129] Yaich, A. Edlund, U., & Albertsson, A. (2014). Adapting wood hydrolysate barriers to high humidity conditions *Carbohydrate Polymers* (2014) 100 135-142.
- [130] Zhang Y., Pitkanen L., Douglade J., (2011) Wheat bran arabinoxylans: Chemical structure and film properties of three isolated fractions *Carbohydrate Polymers* (2011) 86(2) 852-859.
- [131] Stevanic J.S., Bergström, E.M., Gatenholm, P., Berglund, L., Salmén, L. (2012) Arabinoxylan/nanofibrillated cellulose composite films, *Journal of Materials Science* 47(18), 6724–6732.
- [132] Mikkonen K, Stevanic J, Joly C (2011) Composite films from spruce galactoglucomannans with microfibrillated spruce wood cellulose *Cellulose* 18(3) 713-726.
- [133] Bykov, I. (2008). Characterization of natural and technical lignins using FTIR spectroscopy.
- [134] Peng, Y., Wu, S. (2010). The structural and thermal characteristics of wheat straw hemicellulose. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 88(2) 134-139.
- [135] Açıklan, K. (2010). Çeşitli Biyokütle Atık Maddelerinin Pirolyzi ve Elde Edilen Ürünlerin Analizi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- [136] Skurihin, I. M. (1967). *Natural Compounds Chemistry* 3: 208
- [137] Kües U. (2007). *Wood Production, Wood Technology, and Biotechnological Impacts*, Urs, Universitätsverlag Göttingen, 646.
- [138] Yang, T., Lua, A. (2003). Characteristics of Activated Carbons Prepared From Pistachio-Nut Shells By Physical Activation, *Journal of Colloid and Interface Science* 267(2) 408-417.

- [139] Kumar, V. (2009), Pyrolysis and Gasification of Lignin and Effect of Alkali Addition, Georgia Institute of Technology, Doktora Tezi.
- [140] Apaydin-Varol, E., Pütün, E., & Pütün, A. E. (2007). Slow pyrolysis of pistachio shell. *Fuel*, 86(12-13), 1892-1899.
- [141] Sarkanen, K. (1967). Species variation in lignins. I. Infrared spectra of guaiacyl and syringyl models. *Tappi*, 50, 572-575.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı	Sezen	Soyadı	IRMAK
Doğ.Yeri	Simav /KÜTAHYA	Doğ.Tar.	17/08/1991
Uyruğu	TC	TC Kim No	58174167616
Email	Sezenirmak.5@gmail.com	Tel	05548300526

Eğitim Düzeyi

	Mezun Olduğu Kurumun Adı	Mez. Yılı
Yük.Lis.	İKÇÜ/Biyokompozit ABD	2019
Lisans	Yalova Üniversitesi/Polimer Mühendisliği	2015
Lisans	Anadolu Üniversitesi (Açıköğretim/İşletme)	2016
Lise	Nurullah Koyuncuoğlu Anadolu Lisesi	2010

İş Deneyimi

Görevi	Kurum	Süre (Yıl - Yıl)
1. Arge Mühendisi	Frimpeks Kimya ve Etiket Sanayi A.Ş	Nisan 2018 -
2. Proje Mühendisi	Fibrosan A.Ş	Temmuz/Ekim 2015
3. Kalite Kontrol	BTM Yalıtım	Ağustos/Ekim 2013-

Bilimsel Çalışmalar

Karbon Elyaf Takviyeli Epoksi Kompozit Malzemelerin Karakterizasyonu ve Uygulamaları, Yalova Üniversitesi Polimer Mühendisliği Lisans Bitirme Tezi, 03.06.2015 Yalova

Uluslararası Taşköprü Pompeiopolis Bilim Kültür Sanat Araştırmaları Sempozyumu, Kastamonu Üniversitesi, “Lignoselülozik Liflerin Polimer Kompozit Endüstrisinde Kullanımı” Sözlü Bildiri 12.04.2017

5 Th International Polymeric Composites Symposium And Workshops / Uctea Chamber Of Chemical Engineers Aegean Region, “Sisal Liflerinden Biyo-Bozunur Film Üretimi Ve Özellikleri” Kasım 2017