



Tarımsal Atıklardan Elde Edilen Hemiselüloz Temelli Biyopolimerlerden Ekstrüzyon Vasıtası ile Filmlerin Üretilmesi

Program Kodu: 1001

Proje No: 112M353

Proje Yürütücüsü:

Prof. Dr. Necati ÖZKAN

Araştırmacı:

Prof. Dr. Ufuk BÖLÜKBAŞI

Bursiyerler:

Dr. Erinç BAHÇEGÜL

Büşra AKINALAN

Duygu ERDEMİR

KASIM 2014

ANKARA

ÖNSÖZ

Selüloz, hemiselüloz ve lignin biyopolimerlerinden oluşan lignoselülozik yapıya sahip tarımsal atıklar, Dünya üzerinde en bol bulunan biyopolimer kaynakları arasındadır. Lignoselülozik tarımsal atıkların katma değerli ürünlere dönüştürülmesi amacıyla yeni teknolojilerin geliştirilmesi, dünyada özellikle son dönemde üzerine en çok odaklanılan konulardan bir tanesidir. Bu araştırma konusu, Türkiye açısından ayrıca önem taşımaktadır zira söz konusu lignoselülozik tarımsal atıklar Türkiye’de her yıl oldukça yüksek miktarlarda açığa çıkmalarına karşın katma değer yaratacak şekilde değerlendirilmemektedir. Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 112M353 kodlu proje ile 2 yıl boyunca desteklenen bu araştırma kapsamında, Türkiye’de yüksek miktarlarda açığa çıkan farklı lignoselülozik tarımsal atıklardan, hemiselüloz temelli biyobozunur polimer filmlerin üretilmesi üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Proje kapsamında hemiselüloz temelli polimer filmlerin üretilmesinde kullanılan ana metot olan sıvı dökme yöntemine alternatif olarak ilk kez ekstrüzyon yöntemiyle söz konusu malzemeler elde edilmiştir. Orta Doğu Teknik Üniversitesi (ODTÜ) Polimer Bilimi ve Teknolojisi Bölümü’nden Prof. Dr. Necati Özkan’ın yürütücülüğünde gerçekleştirilen çalışmalara, ODTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü’nde Prof. Dr. Ufuk Bölükbaşı araştırmacı olarak katkıda bulunmuştur.

ÖZET

Günlük hayatta kullanılan pek çok malzeme, petrol temelli polimerler kullanılarak üretilmektedir. Petrolün yenilenebilir bir kaynak olmamasına ilaveten söz konusu ürünlerin çevre kirliliğine neden olması, petrol temelli bu üretim süreçlerinin sürdürülebilirliği açısından problem yaratmaktadır. Günümüzde petrol temelli polimere alternatif olarak biyopolimerlerin kullanımı her geçen gün yaygınlaşmaktadır. Biyopolimer kaynakları içerisinde lignoselülozik tarımsal atıklar en öne çıkan seçeneklerden birisidir zira doğada son derece yüksek miktarlarda bulunmalarına ilaveten atık olmalarından dolayı son derece düşük bir maliyete sahiptirler. Lignoselülozik tarımsal atıkların yapısını selüloz, hemiselüloz ve lignin biyopolimerleri oluşturmaktadır. Bu biyopolimerler içerisinde hemiselüloz, lignoselülozik yapı içerisinde yüksek oranda bulunmasına karşın oldukça düşük bir kullanım hacmine sahiptir. Bu polimerden elde edilen biyobozunur filmler, özellikle düşük oksijen geçirgenliklerinden dolayı gıda paketlenmesi alanında kullanıma uygundur.

Söz konusu projenin amacı, hemiselüloz temelli film üretiminde kullanılan ana yöntem olan, ancak yüksek maliyeti nedeniyle endüstriyel uygulanabilirliği oldukça sınırlı sıvı dökme yöntemine alternatif olarak aynı filmlerin ilk defa ekstrüzyon vasıtasıyla elde edilmesidir. Proje kapsamında Türkiye’de yüksek miktarlarda açığa çıkan tarımsal atıklardan olan mısır koçanı, buğday samanı, ayçiçeği sapı ve pamuk sapı, lignoselülozik tarımsal atık kaynakları olarak kullanılmıştır. Tarımsal atıklardan hemiselüloz özütleme işlemi iki farklı sıcaklıkta, oda sıcaklığı ve 60°C’de gerçekleştirilmiştir. Ekstrüzyon parametreleri olarak ise 75°C ve 90°C ekstrüder sıcaklıkları ile 50 ve 100 devir/dakika ekstrüzyon hızları çalışılmıştır. Ekstrüzyon yönteminin, sıvı dökme yöntemiyle film oluşumu sağlanamadığı durumlarda film elde edilmesini mümkün kıldığı ve dört tür tarımsal atığın her birinden film elde edilmesini sağladığı ortaya çıkartılmıştır. Farklı tür filmler içerisinde en iyi mekanik özelliklere sahip olanlar mısır koçanı hemiselülozundan elde edilmiş olup bu filmler yaklaşık 52 MPa çekme dayanımına ve %18 uzamaya sahiptir.

Anahtar Kelimeler: Lignoselülozik tarımsal atık, hemiselüloz, biyobozunur film, ekstrüzyon, polimer

ABSTRACT

Majority of materials used in daily life are produced by using petroleum based polymers. However sustainability of such production processes is problematic when it is considered that petroleum is not a renewable resource in addition to the environmental pollution caused by petroleum based products. Currently, biopolymers are more frequently utilized as an alternative to petroleum based polymers. Due to their low cost because of the waste status and abundance, lignocellulosic agricultural wastes are among the most important biopolymers. Lignocellulosic agricultural wastes are composed of cellulose, hemicellulose and lignin. Among these biopolymers, hemicellulose has a low utilization volume despite its presence in the lignocellulosic structure in considerable amounts. Films produced from this polymer are particularly suitable for food packaging applications because of their oxygen barrier properties.

The aim of the current project is the production of hemicellulose based films via extrusion as an alternative to solvent casting technique, which is the main method used for hemicellulose based film production. Corn cob, wheat straw, cotton stalk and sunflower stalk, which are accumulated in large amounts in Turkey, are utilized as lignocellulosic agricultural waste resources in the project. Hemicellulose extraction from agricultural wastes was conducted at room temperature and at 60 °C. The extrusion parameters studied were 75°C and 90°C together with extrusion speeds of 50 rpm and 100 rpm. Film production from all four agricultural wastes was achieved via extrusion while it was also found that extrusion enabled film production in cases where this was not possible via the solvent casting technique. Among different types of films, corn cob hemicellulose based films had the best mechanical properties with an ultimate tensile strength of 52 MPa and elongation at break of 18%.

Keywords: Lignocellulosic agricultural wastes, hemicellulose, biodegradable film, extrusion, polymer

İÇİNDEKİLER	Sayfa No
Önsöz	i
Özet	ii
Abstract	iii
İçindekiler	iv
Tablo Listesi	vi
Şekil Listesi	liix
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	3
3. GEREÇ VE YÖNTEM	5
3.1 Kullanılan Hammadde ve Kimyasallar	5
3.2 Farklı Lignoselülozik Atıklardan Hemiselülozun Özütlenmesi	5
3.2.1 Mısır Koçanından Hemiselülozun Özütlenmesi	5
3.2.2 Buğday Samanından Hemiselülozun Özütlenmesi	6
3.2.3 Ayçiçeği Sapından Hemiselülozun Özütlenmesi	6
3.2.4 Pamuk Sapından Hemiselülozun Özütlenmesi	7
3.3 Polimerlerin Ekstrüzyonu	8
3.4 Film Üretilmesi	11
3.4.1 Sıvı Dökme Yöntemiyle Film Elde Edilmesi	11
3.4.2 Ekstrüzyon ile Elde Edilen Şeritlerden Filmlerin Oluşturulması	11
3.5 Hemiselüloz ve Filmlere Uygulanan Karakterizasyon İşlemleri	12
3.5.1 Polimerlerin Lignin Miktarları	12
3.5.2 Polimerlerin Reolojik Karakterizasyonu	13

3.5.3 Filmlerin Mekanik Özellikleri	15
3.5.4 Filmlerin Termal Özellikleri	15
3.5.5 Filmlerin Yüzey ve Ara Kesit Görüntüleri	15
3.5.6 Filmlerin Yoğunlukları	15
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	16
4.1 Ön Çalışmalar	16
4.2 Farklı Özütleme Sıcaklıklarının Farklı Lignoselülozik Atıklardan Elde Edilen Filmlerin Oluşumu Üzerine Etkisi	20
4.3 Farklı Lignoselülozik Atıklardan Elde Edilen Polimerlerin Reolojik Özellikleri	22
4.4 Özütleme ve Ekstrüzyon Koşullarının Farklı Lignoselülozik Atıklardan Elde Edilen Filmlerin Mekanik Özellikleri Üzerine Etkisi	28
4.5 Farklı Lignoselülozik Atıklardan Elde Edilen Filmlerin Yüzey ve Ara Kesit Yapılarının Görüntüleri	38
4.6 Farklı Lignoselülozik Atıklardan Elde Edilen Filmlerin Termal Özellikleri	50
4.7 Farklı Lignoselülozik Atıklardan Elde Edilen Filmlerin Yoğunlukları	56
5. PROJE KAPSAMINDA ELDE EDİLEN SONUÇLAR	58
KAYNAKLAR	62

Tablo Listesi**Sayfa No**

Tablo 1. Farklı tarımsal atıkların oda sıcaklığı ve 60°C'de özütlenmesi ile elde edilen hemiselüloz verimi	8
Tablo 2. Polimerlerin ekstrüde edilmeden önceki ve şeritlerin ekstrüderi terk ettikleri ilk andaki nem miktarları	9
Tablo 3. Farklı tarımsal atıklardan özütlenen hemiselülozlardaki lignin miktarları	13
Tablo 4. Mısır koçanlarından elde edilen hemiselülozdan ekstrüzyon vasıtasıyla şerit elde edilmesinde polimerin nem miktarının ve ekstrüzyon sıcaklığının etkisi	17
Tablo 5. Farklı parçacık boyutlarındaki mısır koçanlarından elde edilen şeritlerin mekanik özellikleri	18
Tablo 6. Farklı sıcaklıklarda ısı işleme tabi tutulan şeritlerin mekanik özellikleri	19
Tablo 7. Mısır koçanından özütlenen hemiselüloz görünür viskozite değerleri	24
Tablo 8. Buğday samanından özütlenen hemiselülozun görünür viskozite değerleri	25
Tablo 9. Ayçiçeği sapından özütlenen hemiselülozun görünür viskozite değerleri	26
Tablo 10. Pamuk sapından özütlenen hemiselülozun görünür viskozite değerleri	28
Tablo 11. Mısır koçanından elde edilen hemiselülozdan, ekstrüzyon yöntemiyle film üretimi sırasında kullanılan farklı parametrelerin filmlerin mekanik özellikleri üzerindeki etkisi	29
Tablo 12. Mısır koçanından elde edilen hemiselülozdan, sıvı dökme yöntemiyle üretilen filmlerin mekanik özellikleri	29
Tablo 13. Buğday samanından elde edilen hemiselülozdan, ekstrüzyon yöntemiyle film üretimi sırasında kullanılan farklı parametrelerin filmlerin mekanik özellikleri üzerine etkisi	30
Tablo 14. Ayçiçeği sapından elde edilen hemiselülozdan, ekstrüzyon yöntemiyle film üretimi sırasında kullanılan farklı parametrelerin filmlerin mekanik özellikleri üzerine etkisi	31
Tablo 15. Ayçiçeği sapından özütlenen hemiselülozdan, sıvı dökme yöntemiyle elde edilen filmlerin mekanik özellikleri	32
Tablo 16. Pamuk sapından elde edilen hemiselülozdan, ekstrüzyon yöntemiyle film üretimi sırasında kullanılan farklı parametrelerin filmlerin mekanik özellikleri üzerine etkisi	33

Tablo 17. Pamuk sapından elde edilen hemiselülozdan, ekstrüzyon yöntemiyle şerit üretimi sırasında kullanılan farklı parametrelerin şeritlerin mekanik özellikleri üzerine etkisi	34
Tablo 18. Pamuk sapından özütlenen hemiselülozdan sıvı dökme yöntemiyle elde edilen filmlerin mekanik özellikleri	34
Tablo 19. Farklı tarımsal atıklardan sıvı dökme yöntemiyle elde edilen filmlerin mekanik özellikleri	35
Tablo 20. Farklı tarımsal atıklardan elde edilen hemiselülozdan, ekstrüzyon yöntemiyle film üretimi sırasında kullanılan farklı parametrelerin filmlerin mekanik özellikleri üzerine etkisi	36
Tablo 21. Oda sıcaklığı ve 60°C'de özütlenen hemiselüloz polimerlerinden sıvı dökme ve ekstrüzyon yöntemi ile elde edilen filmlerin maksimum bozunma sıcaklıkları	54
Tablo 22. Ekstrüzyon ve sıvı dökme yöntemi ile hazırlanan filmlerin yoğunlukları	55

Şekil Listesi

Sayfa No

- Şekil 1. Hemiselüloz polimerlerinin ekstrüde edilmesi için kullanılan küçük kapasiteli ekstrüzyon cihazının(a), iç kısmının (b) ve vidalarının (c) görüntüsü 8
- Şekil 2. Ekstrüderden elde edilen şeritleri film haline getirmek için kullanılan haddeleme makinesinin görüntüsü 12
- Şekil 3. a) Ekstrüzyon sonucu elde edilen şerit, b) Şeritten haddeleme makinesi ile elde edilmiş bir film, c) Çekme testi öncesi köpek kemiği şekli verilmiş olan film 12
- Şekil 4. Kapiler reometrenin şematik gösterimi 14
- Şekil 5. Viskozite ölçümü sırasında kapiler reometriden çıkan hemiselüloz polimerinin görünümü 14
- Şekil 6. Farklı boyutlardaki mısır koçanı parçacıklarından ((a)2.00-1.19 mm, b)1.19-0.6 mm, c)0.6-0.15 mm d)<0.15 mm)özütlenen hemiselülozlardan extrude edilen şeritlerin yüzey alanlarının optik mikroskop görüntüleri 19
- Şekil 7. Mısır koçanından, oda sıcaklığında (a) ve 60°C'de (b) özütlenen hemiselülozlardan sıvı dökme yöntemi kullanılarak elde edilen filmlerin görünümleri 20
- Şekil 8. Buğday samanından oda sıcaklığında (a) ve 60°C'de (b) özütlenen hemiselülozlardan sıvı dökme yöntemi kullanılarak elde edilen filmlerin görünümleri 21
- Şekil 9. Ayçiçeği sapından oda sıcaklığında (a) ve 60°C'de (b) özütlenen hemiselülozlardan sıvı dökme yöntemi kullanılarak elde edilen filmlerin görünümleri 21
- Şekil 10. Pamuk sapından oda sıcaklığında (a) ve 60°C' de (b) özütlenen hemiselülozlardan sıvı dökme yöntemi kullanılarak elde edilen filmlerin görünümleri 22
- Şekil 11. Mısır koçanından özütlenen hemiselüloz polimerlerinin görünür viskozitelerinin kayma hızı ile değişim eğrileri 23
- Şekil 12. Buğday samanından özütlenen hemiselüloz polimerlerinin görünür viskozitelerinin kayma hızı ile değişim eğrileri 25
- Şekil 13. Ayçiçeği sapından özütlenen hemiselüloz polimerlerinin görünür viskozitelerinin kayma hızı ile değişim eğrileri 26

Şekil 14. Pamuk sapından özütlenen hemiselüloz polimerlerinin görünür viskozitelerinin kayma hızı ile değişim eğrileri	27
Şekil 15. Mısır koçanından oda sıcaklığında özütlenen polimerlerden ekstrüzyonla elde edilen filmlerin taramalı mikroskop ile görüntülenen iç kesit alanları	39
Şekil 16. Mısır koçanından 60°C' de özütlenen polimerlerden ekstrüzyonla elde edilen filmlerin taramalı mikroskop ile görüntülenen iç kesit alanları	40
Şekil 17. Mısır koçanından oda sıcaklığında özütlenen polimerlerden a. Sıvı dökme yöntemiyle, b. Ekstrüzyon yöntemiyle elde edilen filmlerin yüzey görüntüleri	41
Şekil 18. Buğday samanından oda sıcaklığında özütlenen polimerlerden ekstrüzyonla elde edilen filmlerin taramalı mikroskop ile görüntülenen iç kesit alanları	42
Şekil 19. Buğday samanından 60°C' de özütlenen polimerlerden ekstrüzyonla elde edilen filmlerin taramalı mikroskop ile görüntülenen iç kesit alanları	43
Şekil 20. Buğday samanından oda sıcaklığında özütlenen polimerlerden a. Sıvı dökme yöntemiyle, b. Ekstrüzyon yöntemiyle elde edilen filmlerin yüzey görüntüleri	44
Şekil 21. Ayçiçeği sapından oda sıcaklığında özütlenen hemiselülozdan ekstrüzyonla elde edilen filmlerin taramalı mikroskop ile görüntülenen iç kesit alanları	45
Şekil 22. Ayçiçeği sapından 60°C'de özütlenen hemiselülozdan ekstrüzyonla elde edilen filmlerin taramalı mikroskop ile görüntülenen iç kesit alanları	46
Şekil 23. Ayçiçeği sapından oda sıcaklığında özütlenen hemiselülozlardan a. Sıvı dökme yöntemiyle b. Ekstrüzyon yöntemiyle elde edilen filmlerin yüzey görüntüleri	47
Şekil 24. Pamuk sapından oda sıcaklığında özütlenen hemiselülozdan ekstrüzyonla elde edilen filmlerin taramalı mikroskop ile görüntülenen iç kesit alanları	48
Şekil 25. Pamuk sapından 60°C' de özütlenen hemiselülozdan ekstrüzyonla elde edilen filmlerin taramalı mikroskop ile görüntülenen iç kesit alanları	49
Şekil 26. Pamuk sapından oda sıcaklığında özütlenen hemiselülozlardan a. Sıvı dökme yöntemiyle b. Ekstrüzyon yöntemiyle elde edilen filmlerin yüzey görüntüleri	50

Şekil 27. Mısır koçanından oda sıcaklığı ve 60 °C'de özütlenen hemiselüloz polimerlerinin sıvı dökme (SD) yöntemi ve ekstrüzyonla (E) elde edilen filmlerin termogravimetrik analiz eğrileri (Kütle kaybının sıcaklığa göre değişimi) 51

Şekil 28. Buğday samanından oda sıcaklığı ve 60 °C'de özütlenen hemiselüloz polimerlerinin sıvı dökme (SD) yöntemi ve ekstrüzyonla (E) elde edilen filmlerin termogravimetrik analiz eğrileri (Kütle kaybının sıcaklığa göre değişimi) 52

Şekil 29. Ayçiçeği sapından oda sıcaklığı ve 60 °C'de özütlenen hemiselüloz polimerlerinin sıvı dökme (SD) yöntemi ve ekstrüzyonla (E) elde edilen filmlerin termogravimetrik analizi eğrileri (Kütle kaybının sıcaklığa göre değişimi) 53

Şekil 30. Pamuk sapından oda sıcaklığı ve 60 °C'de özütlenen hemiselüloz polimerlerinin sıvı dökme (SD) yöntemi ve ekstrüzyonla (E) elde edilen filmlerin termogravimetrik analizi eğrileri (Kütle kaybının sıcaklığa göre değişimi) 54

1. GİRİŞ

Biyobozunma, doğaya bırakılan bir malzemenin mikroorganizmalar tarafından zamanla parçalanması ve tüketilmesidir. Sentetik polimerlerin yapıtaşlarını bir araya getiren bağların kırılması ve bu polimerlerin doğada yok olmaları, mikroorganizma enzimlerinin dışında güneş ışığı, nem, sıcaklık ve oksijen etkisine de bağlıdır ve uzun yıllar alır. Ancak doğada hâlihazırda bulunan bazı biyopolimerler, mikroorganizmaların enzimleri tarafından kolaylıkla parçalanabilir. Günümüzde polimerik malzeme üretimi amacıyla en çok kullanılan biyopolimerler arasında nişasta ve polilaktik asit sayılabilir. Her ne kadar yenilenebilir kaynaklardan elde edilseler de, bu biyopolimerlerin üretiminde kullanılan ana madde nişastadır ve bu amaçla mısır gibi gıdasal işleve sahip tarım ürünleri hammadde olarak kullanılmaktadır.

Biyobozunur polimerlerin, nişasta gibi besin maddeleri yerine lignoselülozik yapıya sahip tarımsal atıklardan elde edilmesi, yenilenebilir kaynakların kullanılması açısından çevresel sürdürülebilirlik adına oldukça önemli bir adımdır. Lignoselülozik tarımsal atıkların ekonomik değerleri son derece düşüktür ve gıdasal herhangi bir işlevleri yoktur. Tarımsal bitkilerin koçan, gövde ve sap gibi kısımlarından oluşan bu atıklar biyopolimer üretiminde hammadde olarak kullanıldığında, katma değerli ürünlere dönüştürülmüş olurlar. Türkiye, yüksek miktarda tarımsal üretiminin doğal bir sonucu olarak lignoselülozik tarımsal atık yönünden son derece zengin bir ülkedir. En çok üretilen tarım ürünlerinden buğday, mısır, pamuk ve ayçiçeği beraberinde yüksek miktarlarda lignoselülozik atık ortaya çıkartmaktadır ve bu atıklar biyobozunur polimer malzemelerin üretimi için oldukça uygun biyopolimer kaynakları teşkil etmektedir.

Tarımsal atıkları oluşturan bitkilerin, koçan, gövde ve saplarının hücre duvarları selüloz, hemiselüloz ve lignin polimerlerinden meydana gelir ve bu üçlü yapıya lignoselülozik yapı adı verilir. Bu polimerlerden hemiselüloz doğada selülozdan sonra en çok bulunan ikinci polimer olmasına rağmen selüloz kadar yaygın bir kullanımı yoktur (Ebringerova vd. 2005). Ksilan ise doğadaki en yaygın hemiselüloz türüdür. Hemiselüloz polimerinin ortaya çıkan kullanım alanlarından bir tanesi film üretimidir ve söz konusu filmler düşük oksijen geçirgenlikleri nedeniyle özellikle gıda paketlenmesi alanında kullanım sahasına sahiptir (Gröndahl vd., 2004). Buna ilaveten hemiselüloz temelli filmler, potansiyel lignoselülozik biyorafineri ürünleri olup, aynı lignoselülozik kaynaktan glikozla birlikte eş zamanlı olarak üretilbilirler (Bahçegül vd., 2012).

Polimerik malzemelerde üretim metodu, üretim maliyeti ve bununla ilintili olarak geniş ölçekli üretimin gerçekleştirilebilmesi açısından başlıca hususlardan bir tanesidir. Hemiselüloz film üretiminde kullanılan ana metot sıvı dökme yöntemidir. Bu yöntemde hemiselüloz polimerinden, uygun çözücü kullanılarak bir çözelti elde edilmekte ve bunun ardından çözücünün buharlaştırılması filmler elde edilmektedir. Bu yöntem laboratuvar koşulları için tercih edilebilir olmasına karşın, endüstriyel uygulama açısından aynı durum geçerli değildir zira zaman alıcı bir yöntem olmasına ek olarak, birden fazla aşamadan oluşmakta ve çözücü gerektirmektedir. Alternatif bir yöntem olan ekstrüzyon yönteminde ise, polimer ekstrüdere beslenerek belirli sıcaklık ve hızda farklı şekillerde polimer malzemeler üretilebilmektedir. Ekstrüzyon süreci çözücü gerektirmez, sıvı dökme yöntemine göre istenilen malzemelerin üretilmesi açısından çok daha hızlıdır ve yüksek kapasiteli üretime uygun olup endüstriyel alanda kullanılabilir. Ekstrüzyon yöntemi endüstriyel üretime uygulanabilirlik açısından, laboratuvar ortamına uygun olan sıvı dökme yöntemine göre daha avantajlıdır.

Ekstrüzyon yönteminin, sıvı dökme yöntemi üzerinde sahip olduğu bu bariz avantajlara karşın, bugüne kadar hemiselüloz temelli polimer malzemelerin üretilmesi için uygun bir ekstrüzyon yöntemi geliştirilememiştir ve bu malzemelerin üretiminde sıvı dökme yöntemi kullanılmıştır (Hansen ve Plackett, 2008; Mikkonen ve Tenkanen, 2012). Söz konusu projenin amacı, dört farklı tarımsal atıktan, farklı hemiselüloz özütleme ve ekstrüzyon koşullarında filmlerin üretilmesi ve bunların sıvı dökme yöntemiyle elde edilen filmlerle farklı özellikler üzerinden karşılaştırılmalarının yapılmasıdır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Bilimsel literatürde, hemiselüloz temelli film üretim çalışmaları sürecinde sıvı dökme yöntemi kullanılmıştır. Höije vd., (2005) tarafından yapılan çalışmada, lignoselülozik tarımsal atık olarak arpa kabuğu kullanmış ve farklı hemiselüloz özütleme metotları deneyerek daha yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde etmeye çalışmışlardır. Bu çalışmada kullanılan metot, hidroliz içeren ön işlem, klor veya etanol kullanılarak gerçekleştirilen delignifikasyon ve alkali özütleme işlemleridir. Deneyler sonucunda en yüksek hemiselüloz verimine, alkali özütleme aşamasının yanında HCl ön hidroliz ve klorit delignifikasyonu yapıldığında ulaşılmıştır (%57). Yalnızca enzim hidrolizi, etanol delignifikasyonu veya delignifikasyonsuz metotlar kullanıldığında verim düşmüştür ve elde edilen filmlerin kırılma dayanımı düşmüş ve yapılarında çatlaklar meydana geldiği belirlenmiştir. En iyi verime sahip yöntemle üretilen filmler homojen ve şeffaf yapıya sahip olup çekme dayanımı 50 MPa, yüzde uzaması ise %2.5 olarak rapor edilmiştir (Höije vd., 2005).

Mikkonen vd., (2009) hemiselüloz film üretimi temelli çalışmalarında lignoselülozik tarımsal atık olarak yulaf kabuğu kullanmıştır. Bu çalışmada, özütlenen hemiselülozdan gliserol ve sorbitol gibi plastikleştiriciler yardımıyla film üretimi gerçekleştirilmiştir. Filmlerin elde edilmesi için, hemiselüloz polimeri suda 90-95°C sıcaklıkta karıştırılarak çözündürülmüştür. Bu çözeltiye plastikleştiriciler katılmış, karıştırmanın sonunda çözelti petrilere dökülerek suyun buharlaşması için kurumaya bırakılmıştır. Deneyler sonucunda oluşturulan filmler incelendiğinde, plastikleştirici içeren filmlerin heterojen yapıda oldukları ve dayanımlarının da zayıf olduğu gözlenmiş, ancak çözünmemiş polimer parçacıklarının santrifüj yardımıyla uzaklaştırıldığında film oluşumunun iyileştiği gözlemlenmiştir. Plastikleştirici katılmadan, yalnızca hemiselüloz polimerini içeren reçetelerde film oluşumu sağlanamamıştır (Mikkonen vd., 2009).

Lawther vd. (1996) yaptığı çalışmada, özütleme koşullarının ve özütleme için kullanılan baz tercihinin, buğday samanı hemiselülozunun özütleme verimi ve kompozisyonuna olan etkisini araştırmıştır. 5 ile 25 saat arasında değişen özütleme sürelerinde verim %21 ile %34 arasında değişmiş olup, en ideal süre olarak 21-26 saat belirlenmiştir. KOH derişiminin %5 ile %30 arasında değiştirilmiş ve artan derişimin verimi %34'e kadar arttırdığı gözlenmiştir. Özütleme sıcaklığı olarak 0 ile 50°C arasında denemeler yapılmış ve sıcaklıktaki artışın hemiselüloz verimini %36'ya kadar arttırdığı anlaşılmıştır. Özütleme çözeltisi olarak 1 molar $\text{Ca}(\text{OH})_2$, KOH, NaOH ve LiOH çözeltileri kullanılmıştır. Bu bazlar arasında en düşük verim $\text{Ca}(\text{OH})_2$ için elde edilirken (%5) KOH, NaOH ve LiOH için verim yaklaşık %32 olarak rapor edilmiştir. En iyi özütleme çözeltisi olarak KOH seçilmiştir. Bunun sebebi, özütleme

sonrasında gerçekleştirilen çözelti içerisindeki hemiselülozların asidik olarak çöktürülmesi aşamasında oluşan potasyum asetat tuzlarının etanolde çözdürülerek uzaklaştırılabilmesidir (Lawther vd., 1996).

Gröndahl vd. (2004), kavak ağacından özütlenen hemiselüloz polimerine plastikleştirici (ksilitol ve sorbitol) eklenmesinin film oluşumu ve filmlerin mekanik özelliklerine olan etkisini incelemiştir. Film oluşumu, film çözeltisine %20 ila %50 oranında plastikleştirici katılması ile elde edilmiştir. Filmlerdeki plastikleştirici miktarı arttıkça filmlerin yüzdesel uzama değerleri artmış ancak çekme dayanımı ve elastik modül değerlerinde düşüş gözlemlenmiştir (Gröndahl vd., 2004).

Hartman vd. (2006), kağıt hamuru üretiminin endüstriyel proses suyundan ayrıştırılarak elde edilen hemiselülozunun film oluşturabilme yeterliliğini ve bu filmin oksijen bariyeri özelliğini araştırmıştır. Filmler sıvı dökme yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Bu çalışmada filmlerin kırılma dayanımını önlemek amacıyla kullanılan plastikleştiriciler (gliserol, sorbitol ve ksilitol) karşılaştırılmıştır. Hemiselülozun daha yüksek molekül ağırlığına sahip aljinat veya karboksil metil selüloz polimerleri ile karıştırılmasının, farklı oksijen bariyeri ve mekanik özellikler göstermesini sağladığı belirlenmiştir. Bu karışımlara plastikleştirici katılmasının, düşük oksijen geçirgenliğine ve yüksek mekanik tokluğa sahip esnek filmlerin oluşmasını sağladığı belirlenmiştir (Hartman vd., 2006).

Peng vd. (2011), hemiselüloz filmlerin mekanik özelliklerinin geliştirilmesi için selüloz nano-lifler takviyesi ile film üretimi çalışmaları gerçekleştirmiştir. Bambu ağacından özütlenen hemiselülozlardan elde edilen film oluşturma çözeltisi içerisine selüloz nano-lifler karıştırılarak sıvı dökme yöntemiyle filmler elde edilmiştir. Bu süreçte, film çözeltisine %25 oranında sorbitol eklenerek, %0 ila %20 arasında değişen oranlarda nano-lif ilavesi gerçekleştirilmiştir. Sadece hemiselüloz kullanılarak oluşturulan filmler düşük mekanik özellik göstermiştir. Sorbitol eklenmesi filmlerin daha esnek olmasını sağlamış ancak çatlak oluşumunu önleyememiştir. %5 oranında selüloz nano-lif ilavesi film oluşumuna ilaveten daha iyi ısıl kararlılığa ve mekanik özelliklere neden olmuştur. %20 oranında nano-lif ilavesi ile elastik modül 735 MPa'dan 3404 MPa'a, çekme dayanımı ise 12 MPa'dan 40 MPa'a yükselmiştir (Peng vd., 2011).

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1 Kullanılan Hammadde ve Kimyasallar

Projede hammadde olarak kullanılan lignoselülozik tarımsal atıklar, mısır koçanı, buğday samanı, ayçiçeği sapı ve pamuk sapıdır. Bunlardan mısır koçanı ve pamuk sapı Hatay'dan, buğday samanı ve ayçiçeği sapı ise Tekirdağ'dan temin edilmiştir. Sodyum hidroksit(NaOH) ve sodyum bor hidrür(NaBH₄) Merck (Darmstad, Almanya), potasyum hidroksit(KOH), asetik asit(CH₃COOH) ve alkali lignin ise Sigma Aldrich (St.Louis, Missouri, Amerika) firmalarından temin edilmiştir. Etanol (%95 saflık) Colony Sugar Mills (Lahore, Pakistan) firmasından temin edilmiştir.

3.2 Farklı Lignoselülozik Atıklardan Hemiselülozun Özütlenmesi

Lignoselülozik atıklardan hemiselülozun özütlenmesi sürecinde Zilliox ve Debeire (1998) ile Lawther vd. (1996) tarafından rapor edilen yöntemler temel alınmıştır. Bu yöntemlerde, her bir tarımsal atık için en iyi hemiselüloz verimini elde etmek amacıyla bazı küçük değişiklikler yapılmıştır.

3.2.1 Mısır Koçanından Hemiselülozun Özütlenmesi

Tarımsal atık olarak kullanılan mısır koçanları 2 mm'den küçük parçacık boyutuna sahip olacak şekilde öğütülmüştür. 150 gram öğütülmüş mısır koçanı 3.5 litre su içinde oda sıcaklığında 15 dakika boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Ardından %24 oranında potasyum hidroksit içeren 1275 ml çözeltiliye su ile şişirilmiş mısır koçanları eklenmiştir. Sistem oda sıcaklığında 2 saat süreyle manyetik karıştırıcı üzerinde karışmaya bırakılmıştır. Bu süre sonunda karışım süzülerek, alkali çözeltisi içerisinde çözünmeyen katı mısır koçanı parçacıkları uzaklaştırılmıştır. Bu işlemin ardından karışım, daha küçük parçacık boyutuna sahip çözünmemiş katıların da ortamdaki uzaklaştırılması amacıyla santrifüj edilmiştir (5000×g, 5 dakika). Bu şekilde elde edilen çözeltiliye hacmen 1:10 oranında asetik asit:etanol içeren 3750 ml çözelti ilave edilerek hemiselülozun çökmesi sağlanmış ve çöken polimerler süzülerek katı halde hemiselüloz elde edilmiştir. Elde edilen polimerler, alkali çözeltisinin asit çözeltisi ile çöktürülmesi sırasında oluşan potasyum asetat tuzunun uzaklaştırılması amacıyla su ve etanol ile yıkanmıştır. Bu amaçla, hemiselüloz polimerleri önce 300 ml suda kısmen çözülmüş, daha sonra 900 ml etanol eklenerek yeniden çökme sağlanmıştır. Bu işlem 3 kez tekrar edildikten sonra, elde edilen polimerler oda sıcaklığında kurutulmuştur.

Projede kapsamında incelenen parametreler arasında yukarıda bahsedilen durumdan farklı olarak özütleme sıcaklığının oda sıcaklığı yerine 60°C gerçekleştirilmesi yer almaktadır. Diğer işlemler aynı şekilde tekrarlanarak hemiselüloz iki farklı sıcaklıkta mısır koçanlarından izole edilmiştir. Elde edilen polimerlerin miktarı belirlenerek başlangıçta kullanılan mısır koçanlarının ağırlığı üzerinden hemiselüloz özütleme verimi hesabı yapılmıştır. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen özütleme işlemi için verim %24, 60°C'de gerçekleştirilen özütleme için ise %28 olarak belirlenmiştir.

3.2.2 Buğday Samanından Hemiselülozun Özütlenmesi

Projenin ikinci kısmında tarımsal atık olarak kullanılan buğday samanları özütleme öncesinde, parçacık boyutu 1 mm' den küçük olacak şekilde öğütülmüştür. Hemiselülozu buğday samanından en yüksek verimde ayırmak için projenin ilk kısmında mısır koçanları için kullanılan yöntem kullanılmıştır. İncelenecek özütleme parametreleri için ikişer set deney gerçekleştirilmiştir. Her set için yapılan özütleme işleminde ise 200 gram öğütülmüş ve elenmiş buğday samanı kullanılmıştır. Elde edilecek hemiselüloz verimini arttırmak üzere su içerisinde parçacıkların şişirilme süresi yarım saate çıkarılmıştır. Samanın içerisindeki hemiselülozun alkali çözeltisinde daha iyi çözünebilmesi için ise özütleme süresi 3 saate çıkarılmıştır. Özütleme öncesinde şişirme amacıyla 5 litre su kullanılmıştır. Özütleme sırasında ise 1700 ml %24'lük potasyum hidroksit çözeltisi kullanılmıştır. Özütleme sonrasında polimerleri alkali çözelti içerisinde çöktürmek için 400 ml su ve 1200 ml etanol kullanılmıştır. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen özütleme işlemi, diğer parametreler sabit tutularak 60°C'de de tekrarlanmıştır.

Elde edilen polimerlerin kuru ağırlıkları ve başlangıçtaki hammadde kuru ağırlığı baz alınarak verim hesabı yapılmıştır. Buna göre polimerler, oda sıcaklığında %24 verimle elde edilirken, 60°C' de %15 verimle elde edilmiştir.

3.2.3 Ayçiçeği Sapından Hemiselülozun Özütlenmesi

Projenin üçüncü kısmında tarımsal atık olarak kullanılan ayçiçeği sapsarı, özütleme öncesinde, öğütülmüş ve 2 mm'den küçük parçacık boyutuna sahip olacak şekilde elenmiştir. İncelenecek özütleme parametreleri için ikişer set deney gerçekleştirilmiştir. Her set için yapılan özütleme işleminde ise 200 gram öğütülmüş ve elenmiş ayçiçeği sapı kullanılmıştır. Ayçiçeği sapsarısından hemiselülozun daha yüksek verimde özütlenebilmesi için çeşitli denemeler yapılmış ve en etkili yaklaşımın su ile şişirme ve özütleme aşamalarının sürelerini uzatmak olduğu gözlenmiştir zira su ile şişirme süresi uzatıldıkça özütlemeye kullanılan alkali

çözeltilsinin parçacıklara daha iyi işleminin sağlandığı düşünülmektedir. Aynı şekilde özütleme süresi uzadıkça, alkali çözeltisi ile etkileşim ve çözeltiliye geçen hemiselüloz miktarı artmaktadır. Bunun yanında özütlemeye kullanılan alkali çözeltisine %1 oranında NaBH_4 katılmasının hemiselüloz polimerinin çöktürme aşamasında bir bütün halinde çökmesini sağladığı ve bunun da sonraki süzme aşamalarında madde kaybını oldukça azalttığı gözlemlenmiştir.

Özütleme yöntemindeki bu ayarlamalar sonrasında, 200 gram ayçiçeği sapı için kullanılan parametreler şu şekildedir: Su ile şişirme süresi 16 saat olmuş ve bu işlem için 4 litre su kullanılmıştır. %24'lük 1700 ml potasyum hidroksit çözeltisine %1 oranında NaBH_4 eklenmiş ve özütleme 24 saat boyunca devam ettirilmiş, polimerleri çöktürme amacıyla 5 litre asetik asit-etanol çözeltisi, polimerde oluşan tuzu ve safsızlıkları uzaklaştırmak için ise 600 ml su ve 1200 ml etanol kullanılmıştır. Bu parametreler, proje kapsamında 60°C gerçekleştirilen özütlemelerde de sabit tutulmuştur. Oda sıcaklığında yapılan özütleme işleminde hemiselüloz verimi %10, 60°C 'de yapılan özütleme işlemi için ise %8 olarak bulunmuştur.

3.2.4 Pamuk Sapından Hemiselülozun Özütlenmesi

Projenin dördüncü kısmında tarımsal atık olarak kullanılan pamuk sapsarı kullanılmıştır. Pamuk sapsarından hemiselülozun daha yüksek verimde özütlenebilmesi için çeşitli denemeler yapılmış ve en etkili yöntemin, ayçiçeği sapı için uygulanan yöntem olduğuna karar verilmiştir. Özütleme aşamalarında kullanılan malzemeler ve miktarları şu şekildedir: Öğütülmüş pamuk sapsarı için şişirme süresi 16 saat kabul edilmiş ve bu amaçla 4 litre su kullanılmıştır. 1700 ml hacme sahip %24'lük potasyum hidroksit çözeltisine, %1.0 oranında NaBH_4 eklenmiş ve özütleme işlemi 24 saat süreyle devam ettirilmiştir. Çöktürme çözeltisi olarak 5 litre asetik asit-etanol çözeltisi kullanılmış, çöken polimerlerdeki tuzu ve safsızlıkları uzaklaştırmak için ise 400 ml su ve 1200 ml etanol kullanılmıştır. Bu parametreler, 60°C 'de gerçekleştirilen özütlemeler için de tekrar edilmiştir. Oda sıcaklığında yapılan özütleme işleminde hemiselüloz verimi yaklaşık %10 (g hemiselüloz/ g kuru pamuk sapı), 60°C 'de yapılan özütleme işlemi için %12 olarak hesaplanmıştır.

Farklı tarımsal atıklardan oda sıcaklığı ve 60°C 'de gerçekleştirilen özütleme sonucunda elde edilen hemiselüloz verimi değerleri Tablo 1'de verilmiştir. Buradaki verim, özütleme sonrasında elde edilen hemiselüloz miktarının, başlangıçta kullanılan tarımsal atık miktarına olan oranı üzerinden hesaplanmıştır.

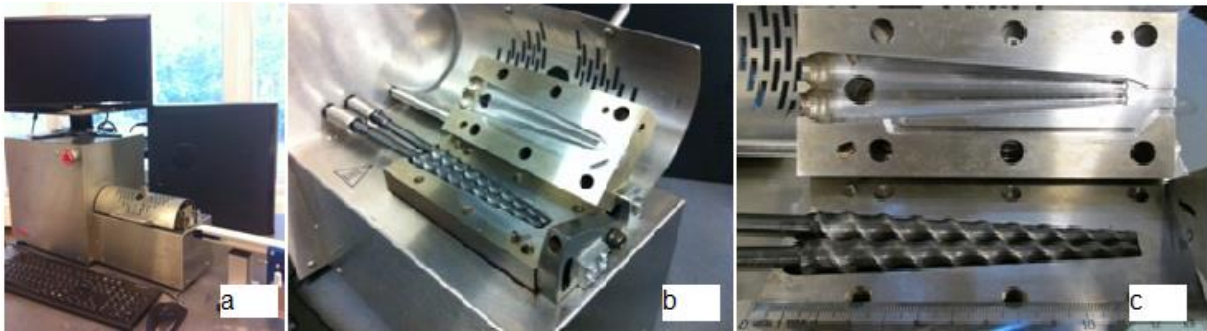
Tablo 1. Farklı tarımsal atıkların oda sıcaklığı ve 60°C'de özütlenmesi ile elde edilen hemiselüloz verimi

Tarımsal Atık	Hemiselüloz Verimi (%)	
	Oda Sıcaklığında Özütleme	60°C'de Özütleme
Mısır Koçanı	30	28
Buğday Samanı	24	15
Ayçiçeği Sapı	10	8
Pamuk Sapı	10	12

Özütleme sonucunda elde edilen hemiselüloz verimleri incelendiğinde, en çok hemiselüloz tarımsal atık olarak mısır koçanı kullanıldığında elde edildiği gözlenmiştir. Hemiselüloz verimi açısından mısır koçanını sırasıyla, buğday samanı, ayçiçeği sapı ve pamuk sapı izlemektedir. Bu açıdan, çalışılan tarımsal atıklar arasında en verimli hammaddenin mısır koçanı olduğu sonucu çıkmaktadır. Özütleme sıcaklığı oda sıcaklığından 60°C'ye çıkartıldığında genellikle verimlerde düşüş gözlenmiştir. Ancak pamuk sapı hammadde olarak kullanıldığında bunun tersi gerçekleşmiş, özütleme sıcaklığı yükseldikçe elde edilen hemiselüloz polimeri miktarı artmıştır.

3.3 Polimerlerin Ekstrüzyonu

Proje kapsamında kullanılan ekstrüzyon cihazı (Thermo HAAKE Mini CTW), aynı yönde dönen 4-15 mm çapında ve 109.4 mm uzunluğunda konik şeklinde çift vidaya sahip, iki adet ısıtma bölgesi bulunan küçük kapasiteli bir cihazdır (Şekil 1).



Şekil 1. Hemiselüloz polimerlerinin ekstrüde edilmesi için kullanılan küçük kapasiteli ekstrüzyon cihazının (a), cihazın iç kısmının (b) ve vidalarının (c) görüntüsü.

Proje kapsamında kullanılan ekstrüzyon cihazının en önemli özelliklerinden bir tanesi, az miktarda malzeme ile çalışılabilmesine olanak vermesidir zira cihaza 5 gram polimer ile

çalışabilmekte ve malzeme çıkışı sağlayabilmektedir. 5 mm en ve 0.5 mm kalınlıkta dikdörtgen bir açıklığa sahip olan ekstrüzyon cihazına bağlı bir kalıp, cihaza beslenen polimerlerden şeritler halinde malzemeler elde edilmesini sağlamaktadır. Ekstrüzyon cihazının ucundan çıkan şerit, hareket eden bir taşıma bandının üzerinde toplanarak şeritlerin düzgün bir şekilde elde edilmektedir. Ekstrüzyon sırasındaki sıcaklık ve vidaların dönme hızı ekstrüzyon cihazına bağlı bir bilgisayar yazılımı yardımıyla kontrol edilebilmektedir.

Ekstrüzyon işleminden önce, oda sıcaklığında ve 60°C sıcaklıkta özütlenmiş olan hemiselüloz polimerleri, 24 saat süreyle bağıl nemi %90 olan bir ortam sağlayan desikatörlerde bekletilmiştir. Ekstrüzyon sıcaklığının filmlerin özellikleri üzerine etkisinin incelenmesi açısından her iki özütlenme sıcaklığı için de 75°C ve 90°C olmak üzere 2 farklı ekstrüzyon sıcaklığı çalışılmıştır. Ayrıca 50 devir/dakika ve 100 devir/dakika olmak üzere 2 farklı ekstrüzyon hızının film oluşumu üzerine etkisi incelenmiştir. Tüm ekstrüzyonlar sırasında 5 gram polimer cihaza beslenmiş olup, her bir parametre için iki tekrar yapılmıştır. Ekstrüzyon cihazının tüm parçaları, bir önceki denemeden kalabilecek artıkların herhangi bir olumsuz etki yaratmaması amacıyla her ekstrüzyondan önce tamamen temizlenmiştir. Polimerlerin ekstrüde edilmeden önceki nem miktarları ve elde edilen şeritlerin ekstrüde terk ettikleri ilk andaki nem oranları Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Polimerlerin ekstrüde edilmeden önceki ve polimerlerden elde edilen şeritlerin ekstrüde terk ettikleri ilk andaki nem miktarları

Tarımsal Atık	Özütlenme Koşulları	Ekstrüzyon Koşulları (Sıcaklık °C - Hız devir/dakika)	% Nem Miktarı	
			Hemiselüloz	Şerit
Mısır Koçanı	Oda Sıcaklığı	90 - 50	27.3	24.6
		90 - 100	28.5	23.9
		75 - 50	29.8	26.1
		75 - 100	26.7	24.6
	60°C	90 - 50	26.7	24.6
		90 - 100	23.6	21.5
		75 - 50	25.1	22.6
		75 - 100	26.9	23.4

Tablo 2 devamı Polimerlerin ekstrüde edilmeden önceki ve polimerlerden elde edilen şeritlerin ekstrüderi terk ettikleri ilk andaki nem miktarları

Tarımsal Atık	Özütleme Koşulları	Ekstrüzyon Koşulları (Sıcaklık °C - Hız devir/dakika)	% Nem Miktarı	
			Hemiselüloz	Şerit
Buğday Samanı	Oda Sıcaklığı	90 - 50	27.8	27.1
		90 - 100	28.9	27.9
		75 - 50	30.5	27.8
		75 - 100	28.0	26.9
	60°C	90 - 50	29.3	26.9
		90 - 100	28.1	26.9
		75 - 50	29.2	27.5
		75 - 100	27.6	27.3
Ayçiçek Sapı	Oda Sıcaklığı	90 - 50	29.0	25.5
		90 - 100	29.5	26.7
		75 - 50	30.1	27.8
		75 - 100	29.5	26.3
	60°C	90 - 50	32.0	28.0
		90 - 100	29.5	27.1
		75 - 50	28.2	25.5
		75 - 100	29.4	24.2
Pamuk Sapı	Oda Sıcaklığı	90 - 50	29.9	27.9
		90 - 100	30.1	28.8
		75 - 50	28.9	26.9
		75 - 100	30.7	28.2
	60°C	90 - 50	29.3	27.5
		90 - 100	30.0	28.0
		75 - 50	29.2	25.6
		75 - 100	29.8	29.0

Farklı tarımsal atıklardan özütlenen hemiselülozların, ekstrüzyon öncesi ortalama nem miktarları azdan çoğa sırasıyla; mısır koçanı (yaklaşık %26.0), buğday samanı (yaklaşık %28.0), ayçiçeği sapı (yaklaşık %29.0) ve pamuk sapı (yaklaşık %29.5) hemiselülozu şeklindedir. Bu sıralama bu polimerlerin aynı koşullar altında olmalarına rağmen birbirlerinden farklı miktarlarda nem tuttuklarını gösterir. Bu da pamuk sapı ve ayçiçeği sapı polimerlerinin mısır koçanı ve buğday samanı polimerlerine göre daha hidrofilik yapıda oldukları anlamına gelebilir.

3.4 Filmlerin Üretilmesi

3.4.1 Sıvı Dökme Yöntemiyle Film Elde Edilmesi

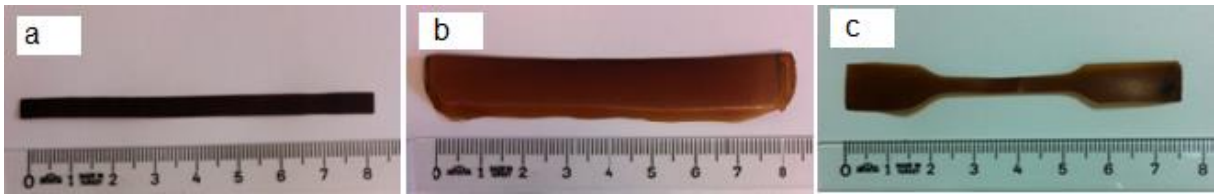
0.5 gram polimer 15 ml su içerisinde, çözünme durumuna göre 18 ile 24 saat arası manyetik karıştırıcı vasıtasıyla karıştırılmıştır. Bazı hemiselülozlar için, sıvı dökme yöntemiyle elde edilen filmlerin ekstrüzyon vasıtasıyla elde edilmiş filmlerin kalınlıklarına yakın olması amacıyla, polimer miktarı, su miktarı sabit kalmak kaydıyla, artırılmıştır. Elde edilen hemiselüloz çözeltisi, çözelti içerisinde bulunabilecek küçük parçacıkların dağıtılabilmesi amacıyla ultrasonifikasyona tabi tutulmuştur. Elde edilen çözelti 9 cm çapındaki petri kaplarına dökülmüş ve 23°C sıcaklık, %50 bağıl nem koşullarında çalıştırılan bir iklimlendirme kabini içerisinde 2 gün süreyle kurutularak film oluşumu sağlanmıştır.

3.4.2 Ekstrüzyon ile Elde Edilen Şeritlerden Filmlerin Oluşturulması

Ekstrüzyon ile elde edilen şeritler Şekil 2'de gösterilen haddeme makinesi (Yılmaz Makina Sanayi, Türkiye) kullanılarak inceltirilip film haline getirilmiştir (Şekil 3). Şeritlerin filmlere dönüştürülmesi sürecinde meydana gelebilecek hataların önlenmesi amacıyla şeritler, haddeme işlemi öncesinde %90 bağıl nem oranına sahip desikatörler içerisinde koşullandırılmışlardır.



Şekil 2. Ekstrüderden elde edilen şeritleri film haline getirmek için kullanılan haddeleme makinesinin görüntüsü.



Şekil 3. a) Ekstrüzyon sonucu elde edilen şerit, b) Şeritten haddeleme makinesi ile elde edilmiş bir film, c) Çekme testi öncesi köpek kemiği şekli verilmiş olan film.

3.5 Hemiselüloz ve Filmlere Uygulanan Karakterizasyon İşlemleri

3.5.1 Polimerlerin Lignin Miktarları

Tarımsal atıklardan izole edilen polimerlerin içerisindeki lignin miktarı UV spektrofotometre (Thermo Electron Corporation-Nicolet Evaluation 100) cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Bunun için 0.1 g hemiselüloz, 5 ml %4.0'lük NaOH çözeltisi içinde çözülmüş (Garcia vd. 2000) ve çözeltilerin 280 nm (Westbye vd. 2007) dalga boyundaki absorpsiyon değeri baz alınarak örneklerdeki lignin miktarı belirlenmiştir. Ölçümlerde belirli derişimlerde hazırlanan alkali lignin çözeltileri referans olarak kullanılmıştır. Farklı tarımsal atıklardan özütlenen hemiselülozlardaki lignin miktarları Tablo 3'de verilmiştir.

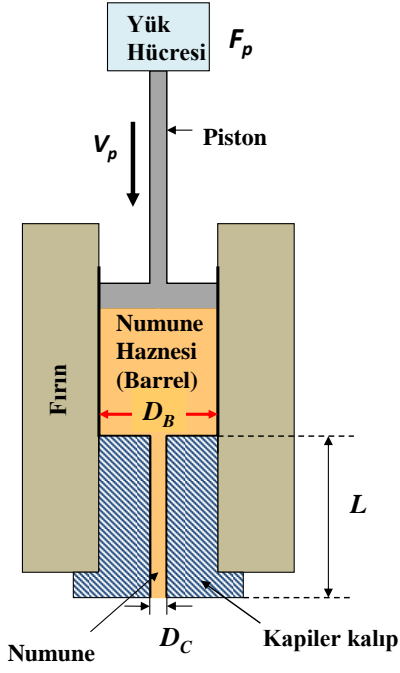
Tablo 3. Farklı tarımsal atıklardan özütlenen hemiselülozlardaki lignin miktarları

Tarımsal Atık	Lignin Miktarı (%)	
	Oda Sıcaklığında Özütlenen Hemiselüloz	60°C' de Özütlenen Hemiselüloz
Mısır Koçanı	10.4	10.5
Buğday Samanı	11.4	10.5
Ayçiçeği Sapı	1.8	1.0
Pamuk Sapı	6.5	11.8

Bu tabloya göre mısır koçanı ve buğday samanı hemiselülozları neredeyse eşit miktarlarda lignin içerirken, oda sıcaklığında özütlenen pamuk sapı daha az lignine sahiptir. Bunun yanında ayçiçeği sapı hemiselülozundaki lignin diğer örneklerle karşılaştırıldığında son derece azdır.

3.5.2 Polimerlerin Reolojik Karakterizasyonu

Polimerlerin reolojik özellikleri kapiler reometre cihazı (Dynisco LCR-7001) kullanılarak belirlenmiştir. Kapiler reometre cihazının şematik çizimi Şekil 4'te gösterilmiştir. Oda sıcaklığında ve 60°C sıcaklıkta izole edilen polimerlerin 75°C ve 90°C'deki görünür viskozite değerleri belirlenmiştir. Bu sıcaklıkların seçilmesinin nedeni polimerlerin bu sıcaklıkta ekstrüde edilmesidir. Viskozite ölçümleri için 2.096 mm çapında ve 23.05 mm uzunluğunda kapiler kalıp kullanılmıştır. Görünür viskozite değerleri 1.3 s^{-1} ve 6.6 s^{-1} kayma hız aralığında belirlenmiştir. Polimerin viskozite ölçümü sırasındaki görüntüsü Şekil 5'te gösterilmiştir.



Şekil 4. Kapiler reometrenin şematik gösterimi



Şekil 5. Viskozite ölçümü sırasında kapiler reometriden çıkan hemiselüloz polimerinin görünümü.

Newton tipi olmayan akışkanlar için, kayma gerilimi (τ), kayma hızı ($\dot{\gamma}$) ve görünür viskozite (η_g) aşağıda belirtilen formüller kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\tau = \frac{F_p D_C}{\pi D_B^2 L}$$

$$\dot{\gamma} = \frac{8D_B^2}{D_C^3} V_p$$

$$\eta_g = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad 14$$

F_p =Yük, D_C =kapiler kalıbın çapı, D_B =numune haznesinin çapı, L =kapiler kalıbın uzunluğu, V_p = piston hızı

3.5.3 Filmlerin Mekanik Özellikleri

Filmlerin mekanik özellikleri çekme testi yardımıyla belirlenmiştir. Ekstrüde edildikten sonra haddeleme makinesi ile inceltirilerek elde edilen filmler çekme testinden önce 23°C sıcaklık ve %50 oranında bağıl nem koşullarındaki iklimlendirme kabiniinde 24 saat süreyle bekletilmiş, kesme pres (ZCP 020, ZwickRoell, Almanya) yardımı ile köpek kemiği şeklinde kesilmiştir. Mekanik testlerin gerçekleştirildiği, sıcaklık ve nem kontrollü odada da testler süresince %50 \pm 5 bağıl nem ve 23 \pm 2°C sıcaklık koşulları oluşturulmuştur.

Mekanik analizler 100 N'luk yük hücresine sahip mekanik test cihazında (Zwick/Roell Z250, ZwickGmbH&Co.,Ulm, Almanya) 5 mm/dakika çekme hızında gerçekleştirilmiş, cihazın filmleri tutan çeneleri arasındaki mesafe ise 10 mm olarak ayarlanmıştır. Her bir deney seti için en az 5 örnek test edilmiştir. Elastik modül, çekme dayanımı, yüzde uzama ve tokluk (kopma için gereken enerji) değerleri mekanik test cihazına bağlı olan program üzerinden (testXpert 2) elde edilmiştir.

3.5.4 Filmlerin Termal Özellikleri

Filmlerin termal analizleri termogravimetrik analiz cihazı (Pyris 1, Perkin Elmer) kullanılarak yapılmıştır. Filmlerin termogravimetrik analiz eğrilerini elde etmek için film örnekleri 10°C/dakika ısıtma hızı ile 950°C'ye kadar azot gazı altında ısıtılmıştır.

3.5.5 Filmlerin Yüzey ve Ara Kesit Görüntüleri

Filmlerin kesit ve yüzey görüntüleri taramalı elektron mikroskobu (QUANTA 400F Field Emission SEM) kullanılarak elde edilmiştir. Kesitleri incelenecek filmler sıvı azot içerisinde kırılmıştır. Örneklere taramalı elektron mikroskobu analizi öncesinde altın-paladyum kaplama uygulanmıştır.

3.5.6 Filmlerin Yoğunlukları

Filmlerin yoğunlukları, kalınlıkları homojen olan filmlerin ağırlık ve hacimleri ölçülerek hesaplanmıştır. Oluşturulan filmlerin ağırlıkları 0.1 mg hassasiyetle ölçüm yapan hassas terazi vasıtasıyla, boyutları ise 1 mikron hassasiyetle ölçüm yapan mikrometre (Micromahr 40EXL, Mahr) kullanılarak ölçülmüştür.

4.BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Ön Çalışmalar

Proje kapsamında, iki farklı sıcaklıkta özütlenen polimerlerden film oluşturulmasında ekstrüzyon sıcaklığının ve hızının elde edilen filmlerin özellikleri üzerindeki etkisinin incelenmesi hedeflenmiştir. Bu bağlamda ilk olarak çeşitli ön çalışmalar yapılmıştır. Öncelikle ekstrüzyon sıcaklığının filmlerin özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu çalışmalar sırasında polimerlerin ekstrüzyon işlemi öncesindeki nem miktarının, ekstrüzyonun başarılı şekilde gerçekleştirilebilmesi açısından son derece önemli olduğu belirlenmiştir. Bu süreçte, farklı nem miktarına sahip polimerler ekstrüzyon cihazına beslenmiş ve ekstrüde edilecek polimerlerden film oluşabilmesi için gereken minimum nem miktarı tayin edilmiştir. İlk aşama olarak, oda sıcaklığında ve sırasıyla %10, 50 ve 90 nem oranlarına sahip desikatörlerde 24 saat süreyle bekletilen polimerler 60, 90 ve 120°C ekstrüzyon sıcaklıklarında çalışılmış ve sadece yaklaşık %27 nem oranına sahip polimerlerden 90°C ekstrüzyon sıcaklığında şerit elde edilebildiği gözlemlenmiştir (Tablo 3). Bir diğer ifadeyle 60°C ve 120°C sıcaklığında ekstrüzyon gerçekleştirilemediği belirlenmiştir. Bu bulgu üzerine çalışılacak parametrelerde ekstrüzyon sıcaklığı olarak 90°C ve civarı üzerine odaklanılmıştır. Bu kapsamda ekstrüzyon sıcaklığı olarak 75, 90 ve 105°C'nin çalışılmasına karar verilmiştir. Bu sıcaklıklardan 105°C'de de ekstrüzyon gerçekleşmediği belirlenmiştir. Bu nedenle proje kapsamında 75°C ve 90°C ekstrüzyon sıcaklıkları kullanılarak şeritler ve daha sonrasında bu şeritlerden filmler elde edilmiştir.

Tablo 4. Mısır koçanlarından elde edilen hemiselülozdan ekstrüzyon vasıtasıyla şerit elde edilmesinde polimerin nem miktarının ve ekstrüzyon sıcaklığının etkisi

Ekstrüzyon Sıcaklığı	Nem Miktarı (%)	Şerit Oluşumu
60°C	7.2	Oluşmadı
	11.4	Oluşmadı
	28.5	Oluşmadı
90°C	6.7	Oluşmadı
	12.9	Oluşmadı
	26.9	Şerit elde edildi
120°C	6.6	Oluşmadı
	12.1	Oluşmadı
	28.3	Oluşmadı

Ekstrüzyon hızı, proje kapsamında çalışılacak diğer bir parametre olarak belirlenmiştir. Farklı ekstrüzyon hızlarının film özelliklerine etkisinin gözlemlenmesi amacıyla, %90 nem oranına sahip ortamda bekletilen polimerler 90°C'de 25, 50 ve 100 devir/dakika olmak üzere 3 farklı hızda ekstrüde edilmiş ve elde edilen şeritlerin mekanik özellikleri incelenmiştir. Her üç hızdaki filmlerin mekanik özellikleri kendi aralarında ikişerli gruplar halinde istatistiksel analize tabi tutulmuş ve bunun sonucunda, 25 ve 50 devir/dakika hızlarında ekstrüde edilen şeritlerin arasında kayda değer bir farklılık olmadığı belirlenmiştir. Bunun üzerine proje kapsamında 50 ve 100 devir/dakika olmak üzere 2 farklı hız parametresi üzerinde durulmasına karar verilmiştir.

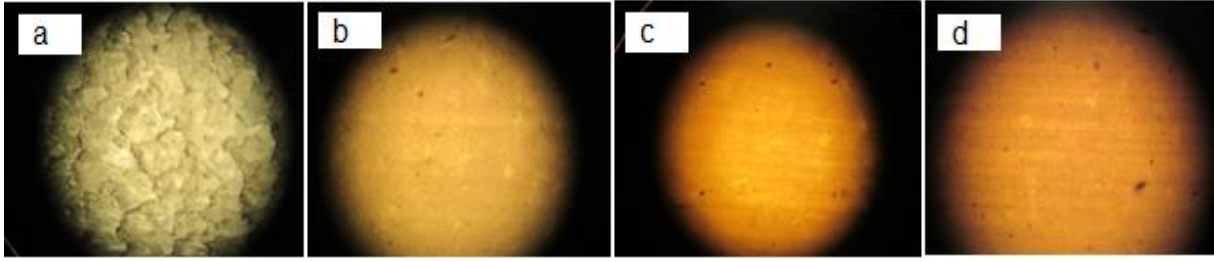
Projenin ilk aşaması olan mısır koçanı ile deneyler gerçekleştirilmeye başlandığında, hemiselülozdan ekstrüzyon vasıtasıyla elde edilen şeritlere çekme testi uygulanmış ve setlerin kendi aralarında mekanik özellikler bakımından farklılık gösterdiği fark edilmiştir. Bu farklılıklar her bir parametre içerisindeki setlerin kendi arasında tutarsız olduğunu göstermiştir. Bu sorunun kaynağını bulmak adına araştırmalar yapılmış ve en dikkat çekici farkın mısır koçanlarının özütleme öncesindeki parçacık boyutlarındaki heterojenlikten

kaynaklandığı görülmüştür. Bu farkı görmek amacıyla öğütülmüş mısır koçanı parçaları 4 farklı parçacık boyutuna (2,0- 1.19 mm, 1.19- 0.6 mm, 0.6- 0.15mm ve <0.15mm) ayrılmış ve her bir boyutla ayrı ayrı özütleme ve ekstrüzyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen şeritlerin çekme testi sonucundaki mekanik özellikleri Tablo 5'te verilmiştir.

Tablo 5. Farklı parçacık boyutlarındaki mısır koçanlarından elde edilen şeritlerin mekanik özellikleri

Parçacık Boyutu (mm)	Elastik Modül (MPa)	Çekme Dayanımı (MPa)	Yüzde Uzama (%)	Tokluk (MJ/m ³)
2.0- 1.19	1179.7 ± 205	69.93 ± 4.7	27.23 ± 8.7	16.43 ± 6.7
1.19- 0.6	1284.24 ± 158	78.54 ± 3.0	51.43 ± 4.5	33.87 ± 3.4
0.6- 0.15	1092 ± 156.5	74.82 ± 5.8	46 ± 4.7	28.53 ± 3.6
< 0.15	1089.24 ± 105.4	70.38 ± 3.9	37.76 ± 9.1	22.30 ± 6.2

Çekme testi sonuçlarına göre çekme dayanımı değerleri birbirine yakın olmasına rağmen yüzde uzama ve buna bağlı olarak da tokluk değeri belirgin olarak en düşük olan en büyük parçacık boyutlu (2.0 – 1.19 mm) mısır koçanı çıkmıştır. Ayrıca bu boyuttan elde edilen şeritlerin mekanik özelliklerinin düşük olmasının yanında standart sapmalarının da yüksek olması malzeme ile yapılan deneylerinin tekrarlanabilirliğinin düşük olduğunu göstermiştir. Parçacık boyutlarının mekanik sonuçlardaki farklılığa olan etkisini incelemek amacıyla başta polimerin lignin ve nem miktarı analizi olmak üzere HPLC ile kompozisyon analizi ve FTIR analizleri yapılmıştır. Analizler sonucunda farklı parçacık boyutlarından elde edilen polimerlerin içeriklerinde mekanik özellikleri etkileyecek farklılık bulunmadığı görülmüştür. Bunun üzerine şeritlerin oluşturulması sırasında ekstrüderde oluşan tork değerleri incelenmiş ve en büyük parçacık boyutlundan oluşan polimerlerin tork değerlerinin diğerlerine göre yüksek olduğu dolayısıyla bu polimerlerden şerit elde edilmesinde zorlanıldığı ortaya çıkmıştır. Bu polimerlerin kapiler viskozimetre ile ölçülen viskozitesinin de yüksek çıkması polimerin ekstrüde edilirken akmasının zor olduğunu prosesi zorlaştırdığının görülmesini sağlamıştır. Optik mikroskop incelemesi sonucunda düşük mekanik özelliğe sahip şeritlerin homojen olmadığı gözlenmiştir.(Şekil 6a)



Şekil 6. Farklı boyutlardaki mısır koçanı parçacıklarından ((a)2.00-1.19 mm, b)1.19-0.6 mm, c)0.6-0.15 mm d)<0.15 mm)özütlenen hemiselülozlerden ekstrüde edilen şeritlerin yüzey alanlarının optik mikroskop görüntüleri

Bunun yanında en küçük parçacık boyutlu mısır koçanları da yüzde uzama ve tokluk olarak diğer iki boyuta göre düşük performans göstermiştir. Parçacık boyutlarından elde edilen hemiselüloz verimleri arasında en küçük boylu mısır koçanından en az polimerin elde edildiği ve özütleme aşamalarında malzeme kayıplarının yüksek olduğu fark edilmiştir. Tüm bu verilerin ışığında mısır koçanı ile yapılacak deneylerin, sonuçlardaki homojenliği ve iyi mekanik özellikleri sağlama amacıyla, en büyük ve küçük parçacık boyutlarındaki malzemenin elenmesine ve ara parçacık boyutları (1.19-0.15) ile yapılmasına karar verilmiştir.

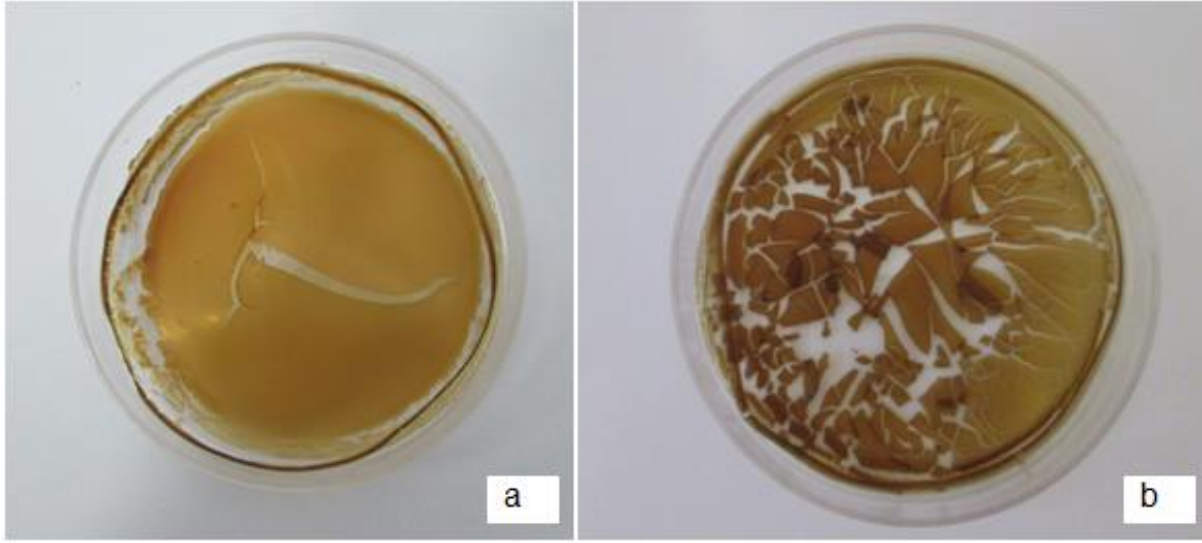
Ekstrüzyon yöntemi ile oluşturulan şeritler, 60°C, 90 °C, 120°C ve 150°C sıcaklıklarında ısıtılma işlemi tabi tutulmuştur. Bu ısıtılma işlemi sonucunda çekme dayanımı 120 MPa'ı geçen değerlere ulaşmıştır. Elastik modül ortalama 1.2 GPa, kopmadaki uzama ise %30 civarındadır. Tablo 6'da yer alan sonuçlar bağlamında ısıtılma işleminin özellikle çekme dayanımı ve elastik modül değerlerini arttırdığı gözlemlenmiştir.

Tablo 6. Farklı sıcaklıklarda ısıtılma işlemi tabi tutulan şeritlerin mekanik özellikleri

Isıl İşlem Sıcaklığı	Elastik Modül(MPa)	Çekme Dayanımı (MPa)	Yüzde Uzama (%)
Isıl İşlem Yok	1170 ± 133	71 ± 4.0	45 ± 4.0
60 °C	1253 ± 45	90.8 ± 1.9	30.3 ± 4.7
90 °C	1276 ± 41	102.3 ± 2.1	28.3 ± 4.5
120 °C	1395 ± 66	127 ± 4.5	22.75 ± 8
150 °C	1520 ± 106	122.5 ± 4.9	11.4 ± 2.3

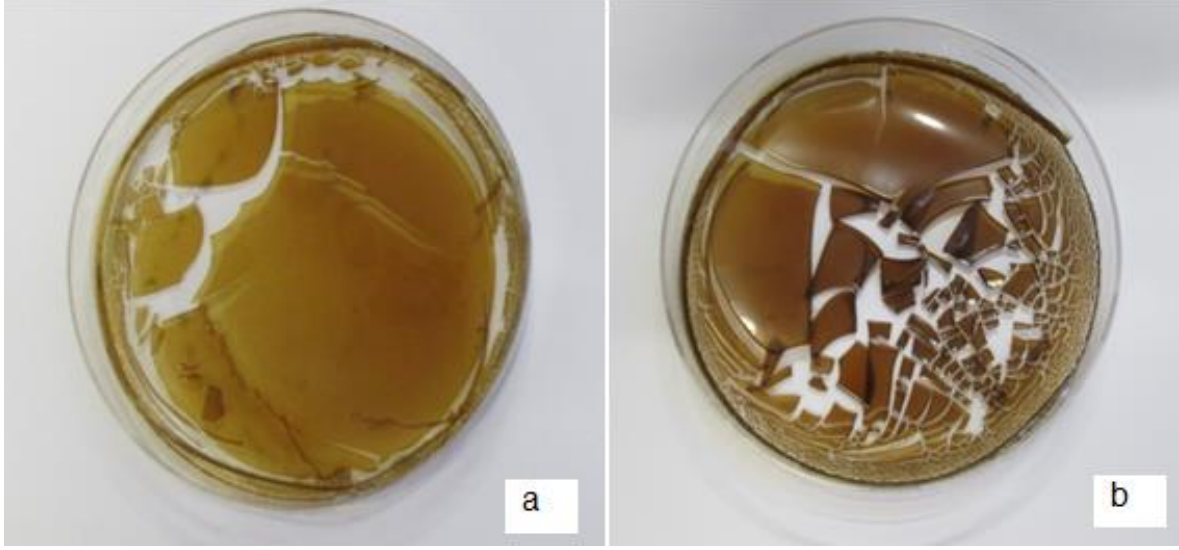
4.2 Farklı Özütleme Sıcaklıklarının Farklı Lignoselülozik Atıklardan Elde Edilen Filmlerin Oluşumu Üzerine Etkisi

Hemiselüloz polimerleri mısır koçanlarından oda sıcaklığı ve 60°C olmak üzere iki farklı sıcaklıkta özütlenmiştir. Elde edilen polimerlerden sıvı dökme ve ekstrüzyon yöntemleriyle film elde edilmeye çalışılmıştır. Her iki sıcaklıkta elde edilen polimerlerden ekstrüzyon vasıtasıyla film elde edilmiştir. Buna karşılık, sıvı dökme yöntemi kullanıldığında oda sıcaklığında elde edilen polimerlerden elde edilen filmler üzerinde büyük çatlaklar oluşmuş, 60°C de elde edilen polimerlerden ise film elde edilememiştir (Şekil 7).



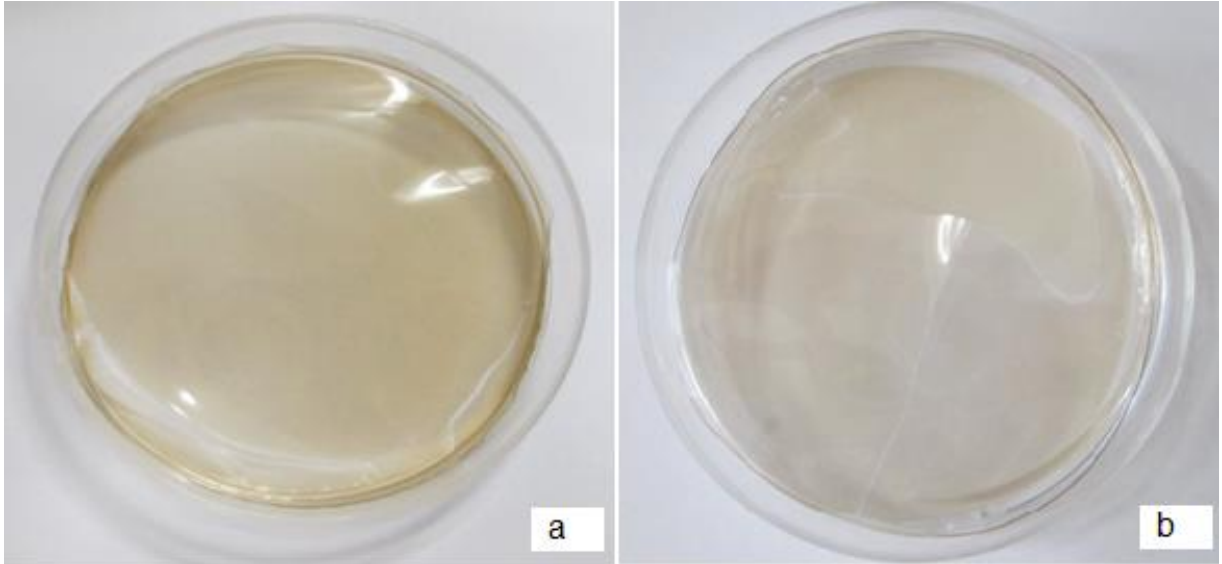
Şekil 7. Mısır koçanından, oda sıcaklığında (a) ve 60°C'de (b) özütlenen hemiselülozlardan sıvı dökme yöntemi kullanılarak elde edilen filmlerin görüntüleri

Buğday samanından izole edilen polimerler ile sıvı dökme yöntemi yardımıyla her iki sıcaklıkta da film oluşturulamamıştır (Şekil 8). Buna karşılık aynı polimerlerden ekstrüzyon vasıtasıyla film üretimi gerçekleştirilmiştir.



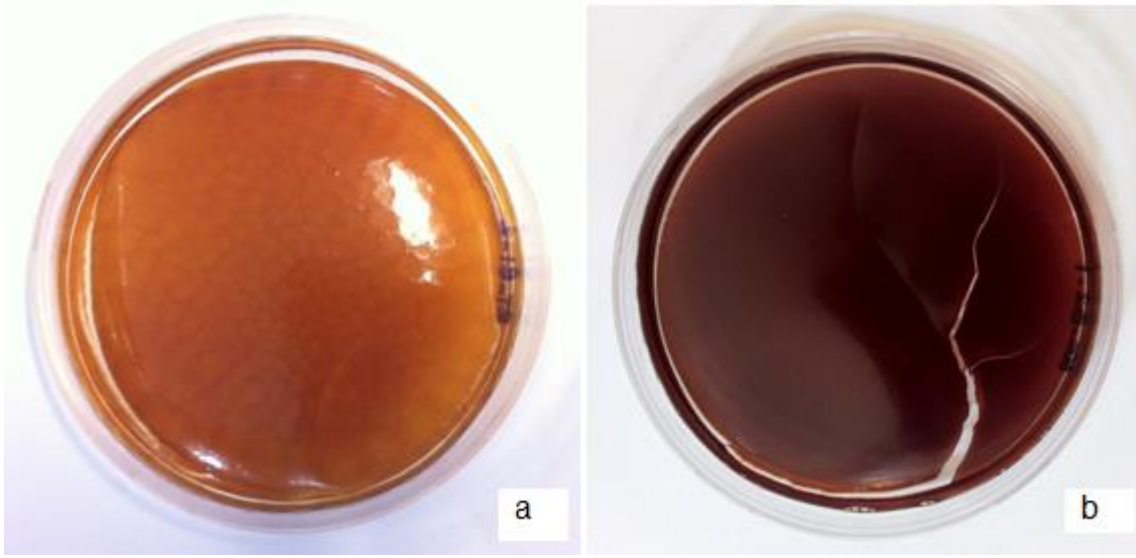
Şekil 8. Buğday samanından oda sıcaklığında (a) ve 60°C'de (b) özütlenen hemiselülozlardan sıvı dökme yöntemi kullanılarak elde edilen filmlerin görünüşleri

Ayçiçek saplarından izole edilen hemiselülozlardan sıvı dökme yöntemi ile elde edilen filmler Şekil 9'da gösterilmiştir. Filmler homojen bir görünüme sahip olup, yaklaşık 50µm kalınlığındadır. 60°C'de izole edilen hemiselülozlardan oluşturulan filmler oda sıcaklığında izole edilenlere göre daha açık renktedir. Her iki sıcaklıkta özütlenen hemiselülozlardan ekstrüzyon yöntemiyle de film eldesi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 9. Ayçiçeği sapından oda sıcaklığında (a) ve 60°C'de (b) özütlenen hemiselülozlardan sıvı dökme yöntemi kullanılarak elde edilen filmlerin görünüşleri

Pamuk saplarından özütlenen hemiselülozlardan sıvı dökme yöntemi ile elde edilen filmler Şekil 10'da gösterilmiştir. Filmler homojen bir görünüme sahip olup, çatlak oluşumu neredeyse yoktur. Bu da pamuk sapından elde edilen hemiselülozun suda çok iyi çözündüğünü ve dolayısıyla sıvı dökme yönteminin bu polimer için uygun olduğunu göstermiştir. 60°C'de izole edilen hemiselülozlardan oluşturulan filmler, oda sıcaklığında izole edilenlere göre daha koyu renktedir. Her iki sıcaklıkta özütlenen hemiselülozlardan ekstrüzyon yöntemi uygulanarak da film elde edilebilmiştir.



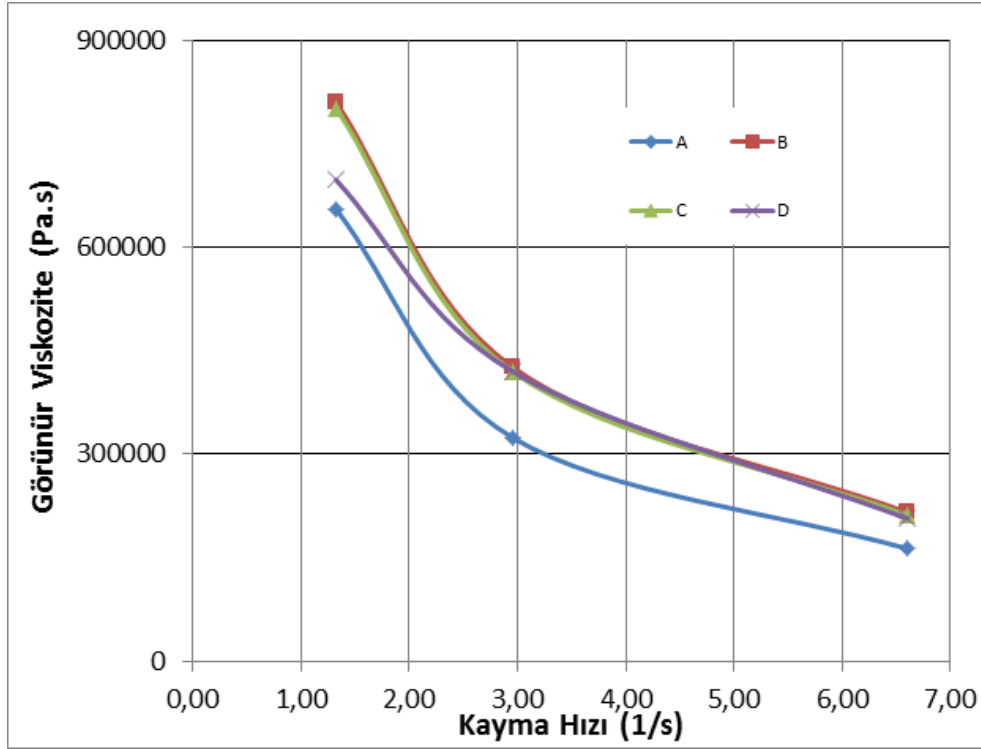
Şekil 10. Pamuk sapından oda sıcaklığında (a) ve 60°C'de (b) özütlenen hemiselülozlardan sıvı dökme yöntemi kullanılarak elde edilen filmlerin görüntüleri

4.3 Farklı Lignoselülozik Atıklardan Elde Edilen Polimerlerin Reolojik Özellikleri

Tarımsal atıklardan elde edilen hemiselüloz polimerlerinin 90°C ve 75°C'deki reolojik özellikleri kapiler reometre cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Bu sıcaklıkların seçilmesinin nedeni, polimerlerin bu sıcaklıklarda ekstrüzyona tabi tutulmasıdır.

Mısır koçanından elde edilen polimerlerin görünür viskozitelerinin kayma hızı ile değişim eğrileri Şekil 11 ve Tablo 7'de özetlenmiştir. Tüm örnekler kayma incelmeleri göstermiştir. 60°C'de özütlenen örneklerin 75°C ve 90°C'deki viskozite değerlerinde farklılık gözlemlenmiştir. Oda sıcaklığında özütlenen örneklerin, 75°C ve 90°C'deki viskozite değerlerinde sadece düşük kayma hızlarında ($1,32 \text{ s}^{-1}$) farklılık gözlemlenmiş, diğer kayma

hızlarında ise benzer viskozite değerleri elde edilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda viskozite değerlerinin düşük olması beklenirken benzer değerler elde edilmesinin nedeni bu örneklerdeki su miktarlarında küçük farklılıklar olmasından kaynaklanabilir. Oda sıcaklığında ve 60°C'de özütlenen örneklerin 75°C'deki viskozite değerlerinde farklılık görülmemiştir.

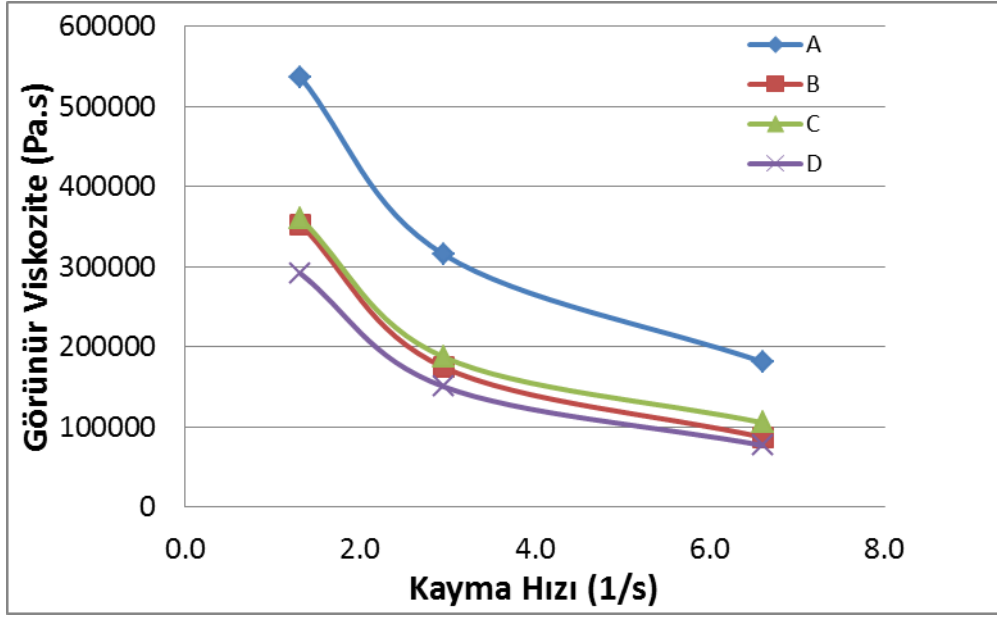


Şekil 11. Mısır koçanından özütlenen hemiselüloz polimerlerinin görünür viskozitelerinin kayma hızı ile değişim eğrileri. A: Özütleme sıcaklığı=60°C, ölçüm sıcaklığı =90°C, B: Özütleme sıcaklığı=60°C, ölçüm sıcaklığı =75°C, C: Özütleme sıcaklığı=oda sıcaklığı, ölçüm sıcaklığı =75°C, D: Özütleme sıcaklığı=oda sıcaklığı, ölçüm sıcaklığı =90°C.

Tablo 7. Mısır koçanından özütlenen hemiselüloz polimerlerinin görünür viskozite değerleri. A: Özütleme sıcaklığı=60 °C, ölçüm sıcaklığı =90 °C, B: Özütleme sıcaklığı=60 °C, ölçüm sıcaklığı =75 °C, C: Özütleme sıcaklığı=oda sıcaklığı, ölçüm sıcaklığı =75 °C, D: Özütleme sıcaklığı=oda sıcaklığı, ölçüm sıcaklığı =90 °C.

Kayma Hızı (s ⁻¹)	Görünür Viskozite (kPa.s)			
	A	B	C	D
1,32	655.7	810.8	802.1	697.9
2,96	323.4	425.5	419.1	419.5
6,61	162.9	215.4	211.6	206.5

Buğday samanından elde edilen polimerlerin görünür viskozitelerinin kayma hızı ile değişim eğrileri Şekil 12 ve Tablo 8'de özetlenmiştir. Tüm polimer örneklerinde kayma incelmeleri gözlemlenmiştir. En yüksek viskozite özütleme sıcaklığı 60°C ve ölçüm sıcaklığı 75°C olan polimer örneklerinde ve en düşük viskozite özütleme sıcaklığı oda sıcaklığı ve ölçüm sıcaklığı 90°C olan polimer örneklerinde görülmüştür. Oda sıcaklığı ve 60°C'de özütlenen polimer örneklerinin viskozitelerinde ölçüm sıcaklığı yükseltildiğinde düşme görülmüştür. Oda sıcaklığında özütlenen polimer örneklerinin viskoziteleri 60°C'de özütlenen polimer örneklerinin viskozitelerinden daha düşük olduğu görülmüştür. Bu farklılığın polimerlerin su miktarlarındaki küçük değişikliklerden kaynaklanması büyük olasılıktır.



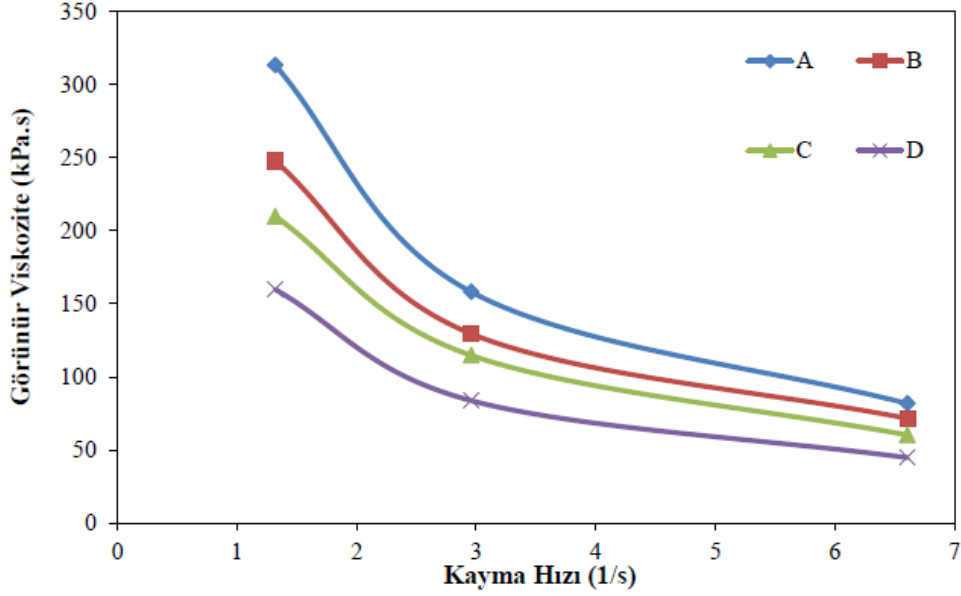
Şekil 12. Buğday samanından özütlenen hemiselüloz polimerlerinin görünür viskozitelerinin kayma hızı ile değişim eğrileri. A: Özütleme sıcaklığı=60°C, ölçüm sıcaklığı =75°C, B: Özütleme sıcaklığı=oda sıcaklığı, ölçüm sıcaklığı =75°C, C: Özütleme sıcaklığı=60 °C, ölçüm sıcaklığı =90°C, D: Özütleme sıcaklığı=oda sıcaklığı, ölçüm sıcaklığı =90°C.

Tablo 8. Buğday samanından özütlenen hemiselüloz polimerlerinin görünür viskozite değerleri. A: Özütleme sıcaklığı=60°C, ölçüm sıcaklığı =75°C, B: Özütleme sıcaklığı=oda sıcaklığı, ölçüm sıcaklığı =75°C, C: Özütleme sıcaklığı=60 °C, ölçüm sıcaklığı =90°C, D: Özütleme sıcaklığı=oda sıcaklığı, ölçüm sıcaklığı =90°C.

Kayma Hızı (s ⁻¹)	Görünür Viskozite (kPa.s)			
	A	B	C	D
1,32	536.6	360.1	352.9	291.7
2,96	315.5	187.6	174.7	150.6
6,61	181.7	105.6	87.4	77.3

Ayçiçek sapından özütlemesi yapılan hemiselülozların görünür viskozitelerinin kayma hızı ile değişim eğrileri Şekil 13 ve Tablo 9'da verilmiştir. Tüm numunelerde kayma incelmeleri gözlemlenmiştir. Oda sıcaklığında özütlenen hemiselülozların viskozite değerleri 60°C'de özütlemesi yapılan hemiselülozlara göre daha yüksektir. Oda sıcaklığı ve 60°C'de özütlenen

hemiselüloz örneklerin viskozitelerinde ölçüm sıcaklığı yükseltildiğinde düşme görülmüştür. Bu farklılığın hemiselülozların su miktarlarındaki küçük değişikliklerden kaynaklanması büyük olasılıktır.

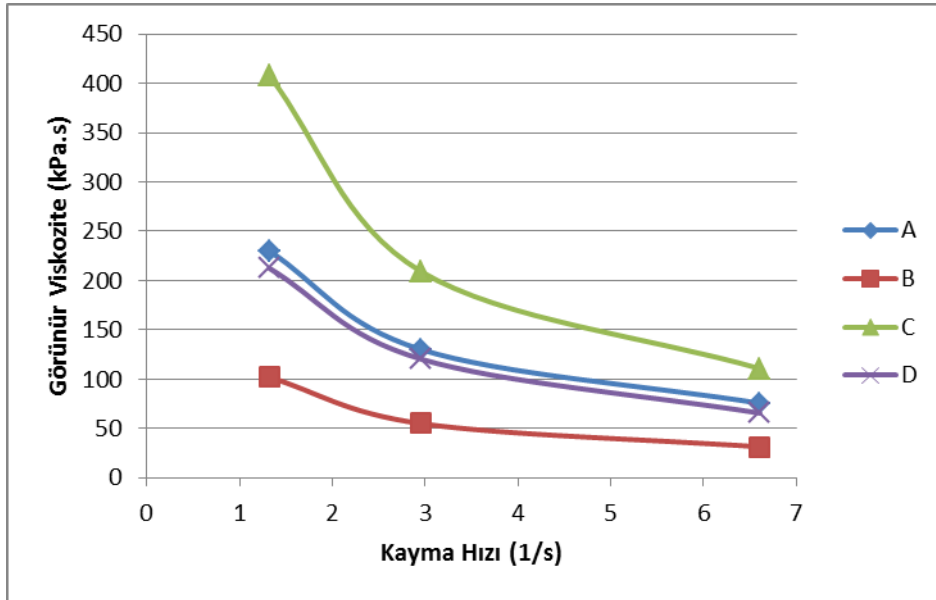


Şekil 13. Ayçiçek sapından özütlenen hemiselüloz polimerlerinin görünür viskozitelerinin kayma hızı ile değişim eğrileri. A: Özütleme sıcaklığı=oda sıcaklığı, ölçüm sıcaklığı =75°C, B: Özütleme sıcaklığı=oda sıcaklığı, ölçüm sıcaklığı =90°C, C: Özütleme sıcaklığı=60 C, ölçüm sıcaklığı =75°C, D: Özütleme sıcaklığı=60 C, ölçüm sıcaklığı =90°C.

Tablo 9. Ayçiçek sapından özütlenen hemiselülozün görünür viskozite değerleri. A: Özütleme sıcaklığı=oda sıcaklığı, ölçüm sıcaklığı =75°C, B: Özütleme sıcaklığı=oda sıcaklığı, ölçüm sıcaklığı =90°C, C: Özütleme sıcaklığı=60 C, ölçüm sıcaklığı =75°C, D: Özütleme sıcaklığı=60 C, ölçüm sıcaklığı =90°C.

Kayma Hızı (s ⁻¹)	Görünür Viskozite (kPa.s)			
	A	B	C	D
1,32	313.1	247.5	209.7	159.7
2,96	158.4	129.4	114.6	83.7
6,61	81.6	71.5	60.2	44.7

Pamuk sapından özütlenen hemiselüloz polimerlerinin görünür viskozitelerinin kayma hızı ile değişim eğrileri Şekil 14 ve Tablo 10'da özetlenmiştir. Bu verilere göre tüm polimerler kayma incelmesi göstermiştir. Yüksek sıcaklıklarda, viskozite değerlerinin düşük olmasının beklenir ve pamuk sapından elde edilen polimerlerin bu kurala uydukları gözlenmiştir. Özellikle de hem oda sıcaklığında hem de 60°C'de özütlenen örneklerin, 75°C'deki viskozite değerlerinin, 90°C'deki viskozite değerlerinin yaklaşık 2 katı olduğu dikkat çekmiştir. Bunun yanında oda sıcaklığında elde edilen polimerlerin viskoziteleri 60°C'de oluşturulan polimerlerin de yaklaşık 2 katı kadardır. Yani örneklere viskozite değerlerine bakıldığında özütleme sıcaklığı ve ölçüm sıcaklığı düştükçe polimerlerin viskozitelerinde yükselme görülmüştür ve buna göre en yüksek viskozite oda sıcaklığında özütlenen ve 75°C'de ölçümü yapılan polimere aittir.



Şekil 14. Pamuk sapından özütlenen hemiselüloz polimerlerinin görünür viskozitelerinin kayma hızı ile değişim eğrileri. A: Özütleme sıcaklığı=60°C, ölçüm sıcaklığı =75°C, B: Özütleme sıcaklığı=60°C, ölçüm sıcaklığı =90°C, C: Özütleme sıcaklığı=oda sıcaklığı, ölçüm sıcaklığı =75°C, D: Özütleme sıcaklığı=oda sıcaklığı, ölçüm sıcaklığı =90°C.

Tablo 10. Pamuk sapından özütlenen hemiselülozun görünür viskozite değerleri. A: Özütleme sıcaklığı=60°C, ölçüm sıcaklığı =75°C, B: Özütleme sıcaklığı=60°C, ölçüm sıcaklığı =90°C, C: Özütleme sıcaklığı=oda sıcaklığı, ölçüm sıcaklığı =75°C, D: Özütleme sıcaklığı=oda sıcaklığı, ölçüm sıcaklığı =90°C.

Kayma Hızı (s ⁻¹)	Görünür Viskozite (kPa.s)			
	A	B	C	D
1.322	229.8	102.0	407.5	212.5
2.960	129.9	54.9	208.9	120.3
6.608	75.6	31.5	110.7	65.6

4.4 Özütleme ve Ekstrüzyon Koşullarının Farklı Lignoselülozik Atıklardan Elde Edilen Filmlerin Mekanik Özellikleri Üzerine Etkisi

Proje kapsamında 4 farklı lignoselülozik tarımsal atıktan, iki farklı özütleme sıcaklığında elde edilen hemiselülozlar, oda sıcaklığında, %90 nem içeren desikatörlerde 24 saat süreyle bekletilmiş, daha sonra ekstrüzyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Her iki sıcaklıkta özütlenen polimerler 90 ve 75°C'de ekstrüde edilmiş ve farklı ekstrüzyon sıcaklıklarının, oluşan filmlerin mekanik özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Buna ek olarak çalışılan her ekstrüzyon sıcaklığı için 50 ve 100 devir/dakika ekstrüzyon hızı kullanılarak ekstrüzyon hızının filmlerin mekanik özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Çalışılan her bir parametre için iki tekrar gerçekleştirilmiştir.

Projede hammadde olarak kullanılan ilk tarımsal atık olan mısır koçanından elde edilen hemiselülozun ekstrüzyonu vasıtasıyla üretilen filmlerin mekanik özellikleri Tablo 9'da, sıvı dökme yöntemiyle üretilen filmlerin mekanik özellikleri ise Tablo 10'da verilmiştir.

Tablo 11. Mısır koçanından elde edilen hemiselülozdan, ekstrüzyon yöntemiyle film üretimi sırasında kullanılan farklı parametrelerin filmlerin mekanik özellikleri üzerindeki etkisi

Özütleme Koşulu	Ekstrüzyon Sıcaklığı (°C)	Ekstrüzyon Hızı (devir/dakika)	Elastik Modül (MPa)	Çekme Dayanımı (MPa)	Yüzde Uzama (%)	Tokluk (MJ/m ³)
Oda Sıcaklığı	90	50	1066 ± 95	52 ± 2	25 ± 5	11.2 ± 3
		100	1050 ± 64	52 ± 2	26 ± 5	11.9 ± 3
	75	50	1093 ± 63	50 ± 3	19 ± 3	8.5 ± 2
		100	1093 ± 91	51 ± 3	20 ± 4	9.0 ± 2
60 ° C	90	50	1103 ± 40	55 ± 1	13 ± 3	5.3 ± 2
		100	1029 ± 95	54 ± 3	13 ± 1	5.5 ± 1
	75	50	1024 ± 93	52 ± 2	14 ± 3	5.6 ± 1
		100	1126 ± 75	55 ± 2	13 ± 3	5.6 ± 2

Tablo 12. Mısır koçanından elde edilen hemiselülozdan, sıvı dökme yöntemiyle üretilen filmlerin mekanik özellikleri

Ekstraksiyon Koşulu	Elastik Modül (MPa)	Çekme Dayanımı (MPa)	Yüzde Uzama (%)	Tokluk (MJ/m ³)
Oda Sıcaklığı	1306 ± 300	60 ± 9	11 ± 2	5 ± 0.45
60°C	-	-	-	-

Tokluk (numunenin kopması için gerekli olan enerji miktarı) değerleri incelendiğinde, özütleme sıcaklığının artırılmasının filmlerin mekanik özelliklerini olumsuz şekilde etkilediği ortaya çıkmaktadır zira özütleme sıcaklığının artırılması beraberinde filmlerin tokluk değerlerinde yaklaşık 2 kat düşüş getirmektedir. Ekstrüzyon sıcaklığının değiştirilmesi oda sıcaklığında özütlenen polimerlerde %25 oranında farklılık yaratmasına rağmen, 60°C'de özütlenen polimerlerde önemli bir etki yaratmamıştır.

Farklı ekstrüzyon hızlarının filmlerin mekanik özellikleri üzerindeki etkisi incelendiğinde Tablo 11'de görüldüğü üzere, ekstrüzyon hızının değiştirilmesi filmlerin mekanik özelliklerine önemli ölçüde etki etmemiştir.

Genel olarak mısır koçanından elde edilen hemiselüloz polimeri kullanılarak her iki yöntemle üretilen filmlerin mekanik özellikleri incelendiğinde, ekstrüzyon yöntemiyle elde edilmiş filmlerin sıvı dökme yöntemiyle üretilenlere göre daha iyi mekanik özelliklere sahip oldukları anlaşılmaktadır. Bu durum özellikle her iki yöntemle elde edilen filmlerin tokluk değerleri göz önüne alındığında net şekilde ortaya çıkmaktadır. İlaveten 60°C özütlenen hemiselüloz polimerlerinden sıvı dökme yöntemiyle film elde edilemezken, ekstrüzyon yöntemi film oluşumuna olanak sağlamıştır. Bu durum ekstrüzyon yönteminin sıvı dökme yöntemine olan bir diğer üstünlüğü olarak değerlendirilebilir.

Projede hammadde olarak kullanılan ikinci tarımsal atık olan buğday samanından elde edilen hemiselülozun ekstrüzyonu vasıtasıyla üretilen ve haddeme makinesiyle yaklaşık 120 µm kalınlığına getirilen filmlerin mekanik özellikleri Tablo 13'de verilmiştir. Oda sıcaklığında ve 60°C'de özütlenen buğday samanı hemiselülozundan sıvı dökme yöntemi ile film elde edilememiştir.

Tablo 13. Buğday samanından elde edilen hemiselülozdan, ekstrüzyon yöntemiyle film üretimi sırasında kullanılan farklı parametrelerin filmlerin mekanik özellikleri üzerine etkisi

Özütleme Koşulu	Ekstrüzyon Sıcaklığı (°C)	Ekstrüzyon Hızı (devir/dakika)	Elastik Modül (MPa)	Çekme Dayanımı (MPa)	Yüzde Uzama (%)	Tokluk (MJ/m ³)
Oda Sıcaklığı	90	50	1123 ± 94	53 ± 2	12.5 ± 2	5.3 ± 0.8
		100	1110 ± 56	51 ± 2.5	12 ± 1	5.4 ± 0.6
	75	50	1127 ± 55	52 ± 1	10 ± 1	4.1 ± 1
		100	1128 ± 93	53 ± 3	13 ± 2	5.7 ± 1
60 °C	90	50	1163 ± 65	53 ± 1	11 ± 3	4.4 ± 0.6
		100	1097 ± 60	51 ± 2	12 ± 1	4.7 ± 1
	75	50	1164 ± 35	52 ± 1	9 ± 1	3.7 ± 0.6
		100	1135 ± 56	52 ± 1	11 ± 2	4.7 ± 0.9

Buğday samanından izole edilen hemiselüloz kullanılarak ekstrüzyonla oluşturulan filmlerin tokluk değerlerine bakıldığında parametreler arası çok fark gözlenmemektedir. Aynı sıcaklıkta özütlenen polimerler ayrı ayrı incelendiğinde, tek başına ekstrüzyon sıcaklığının ya da ekstrüzyon hızının değiştirilmesi önemli bir etki yaratmamaktadır. Ancak 75 ° C sıcaklık ve 50 devir/dakika hızında ekstrüde edilen filmlerin tokluk (numunenin kopması için gerekli olan enerji miktarı) değerlerinde bir miktar düşüş meydana gelmiştir. Bunun sebebi bu koşullarda oluşturulan filmlerin diğer koşullarda üretilen filmlere göre daha az uzama göstermesinden kaynaklanmaktadır. Oda sıcaklığında özütlemesi yapılan polimerlerin 60°C'de özütlemesi yapılan polimerlere göre yaklaşık %20 daha iyi mekanik özelliklere sahip olduğu Tablo 13'deki sonuçlardan çıkarılabilir. Hammadde olarak buğday samanı kullanıldığında elde edilen hemiselülozdan sıvı dökme yöntemi ile film elde edilemezken, ekstrüzyon yöntemi film üretiminin gerçekleşmesini sağlamıştır.

Projede hammadde olarak kullanılan üçüncü tarımsal atık olan ayçiçeği sapından izole edilen hemiselülozun ekstrüzyonu vasıtasıyla üretilen ve haddeme makinesiyle yaklaşık 180 µm kalınlığına getirilen filmlerin mekanik özellikleri Tablo 14'de verilmiştir. Aynı polimerin sıvı dökme yönteminden yararlanılarak üretilen ve yaklaşık 90 µm kalınlığındaki filmlerin mekanik özellikleri ise Tablo 15'de verilmiştir.

Tablo 14. Ayçiçeği sapından elde edilen hemiselülozdan, ekstrüzyon yöntemiyle film üretimi sırasında kullanılan farklı parametrelerin filmlerin mekanik özellikleri üzerine etkisi

Özütleme Koşulu	Ekstrüzyon Sıcaklığı (°C)	Ekstrüzyon Hızı (devir/dakika)	Elastik Modül (MPa)	Çekme Dayanımı (MPa)	Yüzde Uzama (%)	Tokluk (MJ/m ³)
Oda Sıcaklığı	90	50	1157 ± 59	49 ± 2	6.4 ± 1	2.1 ± 0.6
		100	1072 ± 55	48 ± 1	7.1 ± 1	2.3 ± 0.3
	75	50	1017 ± 26	47 ± 2	6.8 ± 1	2.0 ± 0.3
		100	1073 ± 15	48 ± 1	6.3 ± 1	1.9 ± 0.2
60°C	90	50	970 ± 22	46 ± 2	7.1 ± 0.4	2.0 ± 0.3
		100	1002 ± 10	48 ± 1	7.5 ± 0.6	2.4 ± 0.2
	75	50	1034 ± 70	48 ± 3	5.1 ± 0.4	1.4 ± 0.1
		100	994 ± 49	44 ± 2	5.0 ± 0.4	1.3 ± 0.1

Tablo 14'e bakıldığında ekstrüzyon hızının filmlerin tokluk değerlerine önemli bir etkisi olmadığı görülmüştür. 60°C'de özütlemesi yapılan hemiselülozlar, 75°C'de ekstrüde edildiklerinde en düşük yüzde uzama ve tokluk değerleri elde edilmiştir.

Tablo 15. Ayçiçeği sapından özütlenen hemiselülozdan sıvı dökme yöntemiyle elde edilen filmlerin mekanik özellikleri

Özütleme Koşulu	Elastik Modül (MPa)	Çekme Dayanımı (MPa)	Yüzde Uzama (%)	Tokluk (MJ/m ³)
Oda Sıcaklığı	2022 ± 142	107 ± 4	9.5 ± 0.5	7.3 ± 0.5
60°C	2063 ± 134	103 ± 11	7.6 ± 0.7	5.5 ± 1.1

Ayçiçeği sapı hemiselülozundan sıvı dökme yöntemiyle elde edilen filmlerin mekanik özellikleri Tablo 15'te verilmiştir. Özütleme sıcaklığındaki artış, filmlerin yüzde uzama değerlerini ve dolayısıyla tokluk değerlerini olumsuz etkilemiştir. Sıvı dökme yöntemiyle elde edilen filmler, ekstrüzyonla elde edilen filmlerle elastik modül değerleri açısından karşılaştırıldığında, sıvı dökme ile elde edilen filmlerin daha güçlü olduğu görülmektedir. Bu olay, ayçiçeği sapı hemiselülozunun suda çok iyi çözünmesinden, ancak ekstrüzyon işlemi sırasında bazı deformasyonların oluşmasından kaynaklanabilir.

Projede hammadde olarak kullanılan dördüncü ve son tarımsal atık olan pamuk sapından izole edilen hemiselülozun ekstrüzyonu vasıtasıyla üretilen ve haddeleme makinesiyle yaklaşık 160 µm kalınlığına getirilen filmlerin mekanik özellikleri Tablo 16'da verilmiştir. Aynı polimerin sıvı dökme yönteminden yararlanılarak üretilen ve yaklaşık 159 µm kalınlığındaki filmlerin mekanik özellikleri ise Tablo 18'de verilmiştir.

Tablo 16. Pamuk sapından elde edilen hemiselülozdan, ekstrüzyon yöntemiyle film üretimi sırasında kullanılan farklı parametrelerin filmlerin mekanik özellikleri üzerine etkisi

Özütlenme Koşulu	Ekstrüzyon Sıcaklığı (°C)	Ekstrüzyon Hızı (devir/dakika)	Elastik Modül (MPa)	Çekme Dayanımı (MPa)	Yüzde Uzama (%)	Tokluk (MJ/m ³)
Oda Sıcaklığı	90	50	1235 ± 200	42 ± 4	4.4 ± 0.9	1.1 ± 0.3
		100	1047 ± 167	39 ± 7	4.5 ± 1	1.0 ± 0.4
	75	50	1183 ± 173	42 ± 5	4.5 ± 0.8	1.1 ± 0.4
		100	1256 ± 136	47 ± 3	5.4 ± 1.5	1.6 ± 0.7
60°C	90	50	1191 ± 68	49 ± 3	5.5 ± 1	1.7 ± 0.5
		100	1156 ± 119	47 ± 3	5.2 ± 0.4	1.4 ± 0.1
	75	50	1244 ± 62	47 ± 2	5.0 ± 1.3	1.4 ± 0.6
		100	1289 ± 125	47 ± 5	4.3 ± 0.8	1.2 ± 0.4

Pamuk sapı hemiselülozundan elde edilen filmlerin mekanik özelliklerine bakıldığında, 60 °C de özütlenen hemiselülozdan üretilen filmlerin çekme dayanımı oda sıcaklığındakine göre önemli ölçüde farklılık göstermiş olup daha yüksektir. Ayrıca yüzde uzama ve tokluk değerlerinde de iyileşme görülmüştür

Oda sıcaklığında özütlenmesi yapılan hemiselülozlardan en iyi mekanik özelliklere sahip olan, 75°C ve 100 devir/dakika'da ekstrüde edilen olurken, 60°C'de özütlenen hemiselülozlardan ise 90 °C ve 50 devir/dakika de ekstrüde edilen en iyi sonucu vermiştir. Oda sıcaklığında özütlenen hemiselülozlar, 90°C ve 100 devir/dakika'da ekstrüde edildiklerinde en düşük elastik modül, çekme dayanımı ve tokluk değeri elde edilmiştir.

Tarımsal atıklardan elde edilen polimerlerden ekstrüzyon vasıtasıyla oluşturulan şeritlerin mekanik özellikleri Tablo 17'de verilmiştir. Bu veriler şeritlerin haddeme makinası ile inceltip film haline getirilmeden önceki mekanik özellikleridir. Tablo 16 ve Tablo 17 karşılaştırıldığında özellikle çekme dayanımı ile yüzde uzama ve dolayısıyla tokluk değerlerinde farklar görülmektedir. Bunun nedeni inceltilen filmlerin mekanik özelliklerinin düşmesidir. Haddeme sırasında filmler hızlı bir şekilde nem kaybediyor ve ideal koşullar sağlanmadığı için oluşturulan filmler istenilen yumuşaklığa sahip olamıyor, hatalar oluşuyor.

Tablo 17. Pamuk sapından elde edilen hemiselülozdan, ekstrüzyon yöntemiyle şerit üretimi sırasında kullanılan farklı parametrelerin şeritlerin mekanik özellikleri üzerine etkisi

Özütleme Koşulu	Ekstrüzyon Sıcaklığı (°C)	Ekstrüzyon Hızı (devir/dakika)	Elastik Modül (MPa)	Çekme Dayanımı (MPa)	Yüzde Uzama (%)	Tokluk (MJ/m ³)
Oda Sıcaklığı	90	50	1210 ± 25	71.8 ± 2.7	15 ± 2.3	8.3 ± 1.7
		100	1231 ± 57	71.7 ± 3.3	18.6 ± 2.7	10.9 ± 2.0
	75	50	1121 ± 105	69.4 ± 4.6	11.8 ± 3.0	5.9 ± 2.3
		100	1036 ± 79	66.3 ± 4.5	14.7 ± 2.8	7.3 ± 2.1
60°C	90	50	1187 ± 56	70.9 ± 2.3	13.8 ± 2.2	7.5 ± 1.4
		100	1072 ± 115	67.9 ± 2.4	16.1 ± 2.4	8.5 ± 1.6
	75	50	1024 ± 79	65.6 ± 6.5	9.3 ± 1.3	3.9 ± 1.2
		100	996 ± 154	61.2 ± 4.7	10.4 ± 1.6	4.4 ± 1.2

Tablo 18. Pamuk sapından özütlenen hemiselülozdan sıvı dökme yöntemiyle elde edilen filmlerin mekanik özellikleri

Özütleme Koşulu	Elastik Modül (MPa)	Çekme Dayanımı (MPa)	Yüzde Uzama (%)	Tokluk (MJ/m ³)
Oda Sıcaklığı	1999 ± 79	92 ± 5	6.5 ± 0.8	3.8 ± 0.8
60°C	1461 ± 122	85 ± 3	9.4 ± 0.9	5.3 ± 0.8

Pamuk sapından elde edilen hemiselülozlardan sıvı dökme yöntemiyle elde edilen filmlerin Tablo 18'de verilen mekanik özellikleri incelendiğinde, özütleme sıcaklığındaki artışın malzemenin yüzde uzama ve dolayısıyla tokluk değerlerini arttırdığı görülmüştür.

Oda sıcaklığında özütlenen hemiselülozdan üretilen filmlerin elastik modülleri ve çekme dayanımları 60°C'de özütlenene göre daha yüksek çıkmıştır. Bu da oda sıcaklığında üretilen hemiselülozdan daha güçlü filmler elde edilebileceğini göstermektedir.

Sıvı dökme yöntemi ile üretilen filmler, ekstrüzyon yöntemiyle üretilenlere göre başta elastik modül ve çekme dayanımı olmak üzere daha yüksek mekanik özelliklere sahiptir. Bunun, pamuk sapı hemiselülozunun, sıvı dökme yöntemi uygulanırken suda çok iyi çözünmesinden, ancak ekstrüzyon sonrası haddelendirme makinesi ile inceltilirken hatalar (çatlaklar gibi) içeren filmler üretmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo 19. Farklı tarımsal atıklardan sıvı dökme yöntemiyle elde edilen filmlerin mekanik özellikleri

Tarımsal Atık	Özütlenme Koşulu	Elastik Modül (MPa)	Çekme Dayanımı (MPa)	Yüzde Uzama (%)	Tokluk (MJ/m ³)
Mısır Koçanı	Oda Sıcaklığı	1306 ± 300	60 ± 9	11 ± 2	5 ± 0.45
	60°C	-	-	-	-
Buğday Samanı	Oda Sıcaklığı	-	-	-	-
	60°C	-	-	-	-
Ayçiçeği Sapı	Oda Sıcaklığı	2022 ± 142	107 ± 4	9.5 ± 0.5	7.3 ± 0.5
	60°C	2063 ± 134	103 ± 11	7.6 ± 0.7	5.5 ± 1.1
Pamuk Sapı	Oda Sıcaklığı	1999 ± 79	92 ± 5	6.5 ± 0.8	3.8 ± 0.8
	60°C	1461 ± 122	85 ± 3	9.4 ± 0.9	5.3 ± 0.8

Sıvı dökme yöntemi ile üretilen ve mekanik özellikler açısından en iyi filmler ayçiçeği sapından elde edilmişlerdir. Özellikle elastik modül ve çekme dayanımı diğer filmlere göre oldukça yüksek olup bu da filmlerin daha güçlü olduklarının bir göstergesidir.

Ekstrüzyon yöntemi ile üretilen filmler arasında en iyi mekanik özelliklere sahip olan mısır koçanının, sıvı dökme yöntemi sonuçları ise diğerlerinden düşüktür. Bu da mısır koçanı hemiselülozunun suda yeterince iyi ve homojen olarak çözünmediğini gösterir.

Tablo 20. Farklı tarımsal atıklardan elde edilen hemiselülozdan, ekstrüzyon yöntemiyle film üretimi sırasında kullanılan farklı parametrelerin filmlerin mekanik özellikleri üzerine etkisi

Tarımsal Atık	Özütleme Koşulu	Ekstrüzyon Sıcaklığı (°C)	Ekstrüzyon Hızı (devir/dakika)	Elastik Modül (MPa)	Çekme Dayanımı (MPa)	Yüzde Uzama (%)	Tokluk (MJ/m ³)	
Mısır Koçanı	Oda Sıcaklığı	90	50	1066 ± 95	52 ± 2	25 ± 5	11.2 ± 3	
			100	1050 ± 64	52 ± 2	26 ± 5	11.9 ± 3	
		75	50	1093 ± 63	50 ± 3	19 ± 3	8.5 ± 2	
			100	1093 ± 91	51 ± 3	20 ± 4	9.0 ± 2	
	60°C	90	50	1103 ± 40	55 ± 1	13 ± 3	5.3 ± 2	
			100	1029 ± 95	54 ± 3	13 ± 1	5.5 ± 1	
		75	50	1024 ± 93	52 ± 2	14 ± 3	5.6 ± 1	
			100	1126 ± 75	55 ± 2	13 ± 3	5.6 ± 2	
	Buğday Samanı	Oda Sıcaklığı	90	50	1123 ± 94	53 ± 2	12.5 ± 2	5.3 ± 0.8
				100	1110 ± 56	51 ± 2.5	12 ± 1	5.4 ± 0.6
75			50	1127 ± 55	52 ± 1	10 ± 1	4.1 ± 1	
			100	1128 ± 93	53 ± 3	13 ± 2	5.7 ± 1	
60°C		90	50	1163 ± 65	53 ± 1	11 ± 3	4.4 ± 0.6	
			100	1097 ± 60	51 ± 2	12 ± 1	4.7 ± 1	
		75	50	1164 ± 35	52 ± 1	9 ± 1	3.7 ± 0.6	
			100	1135 ± 56	52 ± 1	11 ± 2	4.7 ± 0.9	
Ayçiçeği Sapı		Oda Sıcaklığı	90	50	1157 ± 59	49 ± 2	6.4 ± 1	2.1 ± 0.6
				100	1072 ± 55	48 ± 1	7.1 ± 1	2.3 ± 0.3
	75		50	1017 ± 26	47 ± 2	6.8 ± 1	2.0 ± 0.3	
			100	1073 ± 15	48 ± 1	6.3 ± 1	1.9 ± 0.2	
	60°C	90	50	970 ± 22	46 ± 2	7.1 ± 0.4	2.0 ± 0.3	
			100	1002 ± 10	48 ± 1	7.5 ± 0.6	2.4 ± 0.2	
		75	50	1034 ± 70	48 ± 3	5.1 ± 0.4	1.4 ± 0.1	
			100	994 ± 49	44 ± 2	5.0 ± 0.4	1.3 ± 0.1	

Tablo 20 devamı Farklı tarımsal atıklardan elde edilen hemiselülozdan, ekstrüzyon yöntemiyle film üretimi sırasında kullanılan farklı parametrelerin filmlerin mekanik özellikleri üzerine etkisi

Tarımsal Atık	Özütleme Koşulu	Ekstrüzyon Sıcaklığı (°C)	Ekstrüzyon Hızı (devir/dakika)	Elastik Modül (MPa)	Çekme Dayanımı (MPa)	Yüzde Uzama (%)	Tokluk (MJ/m ³)
Pamuk Sapı	Oda Sıcaklığı	90	50	1235 ± 200	42 ± 4	4.4 ± 0.9	1.1 ± 0.3
			100	1047 ± 167	39 ± 7	4.5 ± 1	1.0 ± 0.4
		75	50	1183 ± 173	42 ± 5	4.5 ± 0.8	1.1 ± 0.4
			100	1256 ± 136	47 ± 3	5.4 ± 1.5	1.6 ± 0.7
	60°C	90	50	1191 ± 68	49 ± 3	5.5 ± 1	1.7 ± 0.5
			100	1156 ± 119	47 ± 3	5.2 ± 0.4	1.4 ± 0.1
		75	50	1244 ± 62	47 ± 2	5.0 ± 1.3	1.4 ± 0.6
			100	1289 ± 125	47 ± 5	4.3 ± 0.8	1.2 ± 0.4

Projede yer alan bütün tarımsal atıklardan elde edilen filmlerin mekanik özellikleri Tablo 20'de karşılaştırılmak üzere yer almaktadır.

Öncelikle sıvı dökme yönteminin aksine ekstrüzyon yöntemi, projenin bütün tarımsal atıklarından özütlenen hemiselülozlarına uygulanabilmektedir. Bu da ekstrüzyon prosesinin, sıvı dökme yöntemi ile başarısız olan, farklı malzemelerden film üretimini mümkün hale getirmiştir.

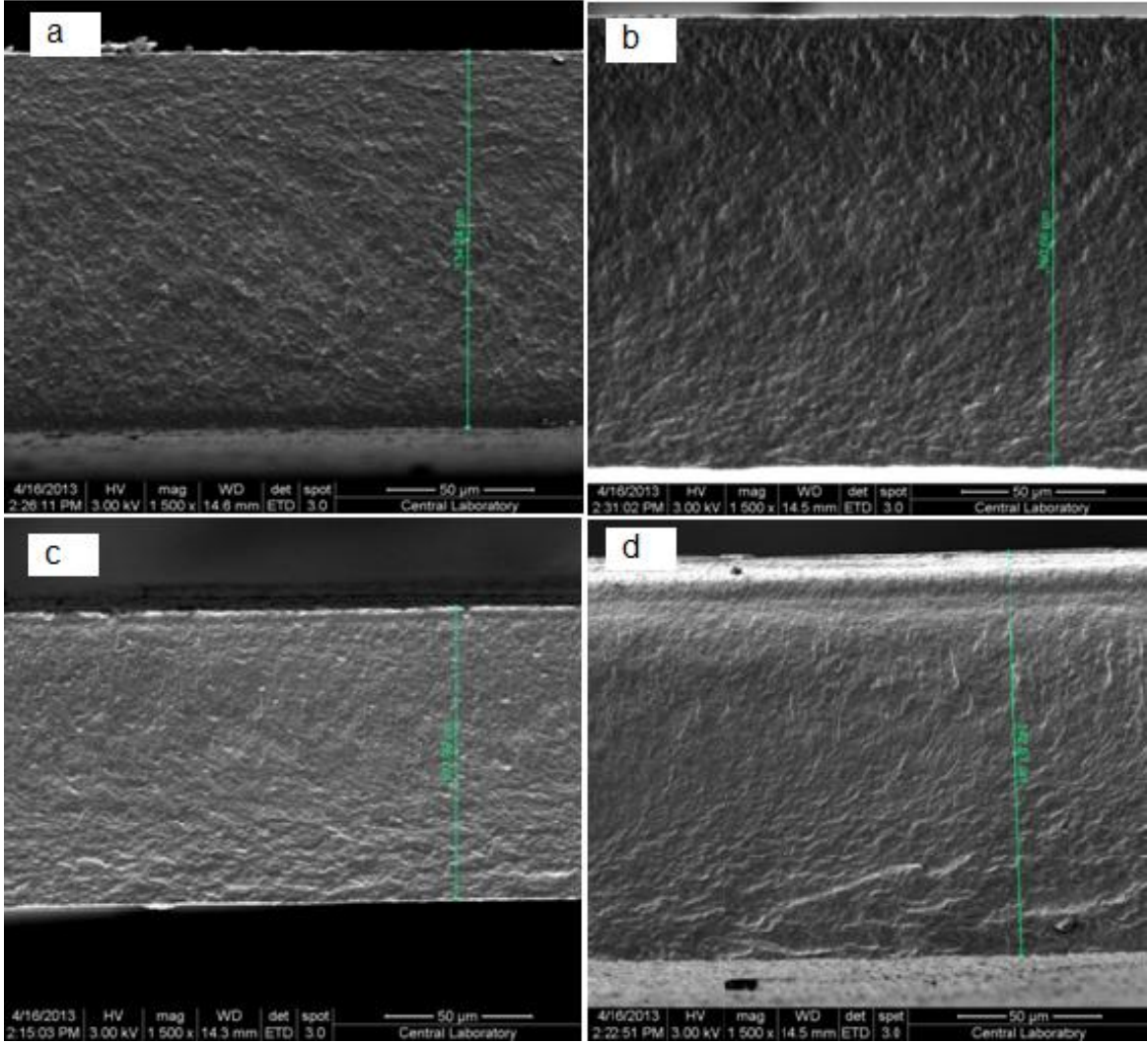
Tablo incelendiğinde en belirgin sonucun, mısır koçanı hemiselülozundan elde edilen filmlerin diğer tarımsal atıklara göre daha yüksek mekanik özelliklere sahip olduğu görülmüştür. Bu da ekstrüzyon yönteminin en iyi şekilde mısır koçanından özütlenen hemiselüloza uygulanabildiğini kanıtlamıştır. Mısır koçanı filmi özellikle yüzde uzama ve tokluk özellikleri ile diğer filmlerden çok daha iyi performans göstermiştir. Mısır koçanı filmleri, ayçiçeği sapı filmlerinin yaklaşık 3 katı, pamuk sapı filmlerinin ise 4 katı uzamaya sahiptir. Ayrıca tokluk olarak da buğday samanı filmlerinin yaklaşık iki katı, ayçiçeği ve pamuk sapı filmlerinin ise 4 katına eşdeğerdir.

Ekstrüzyon sonucunda, en düşük mekanik özelliklere sahip iki tarımsal atık olan ayçiçeği sapı ve pamuk sapının sıvı dökme yöntemi sonucundaki mekanik özellikleri ise en yüksektir. Bu tarımsal atıklardan özütlenen polimerlerin suda çok iyi çözündükleri, ancak ekstrüde edilirken daha heterojen filmler oluşturdukları düşünülmektedir.

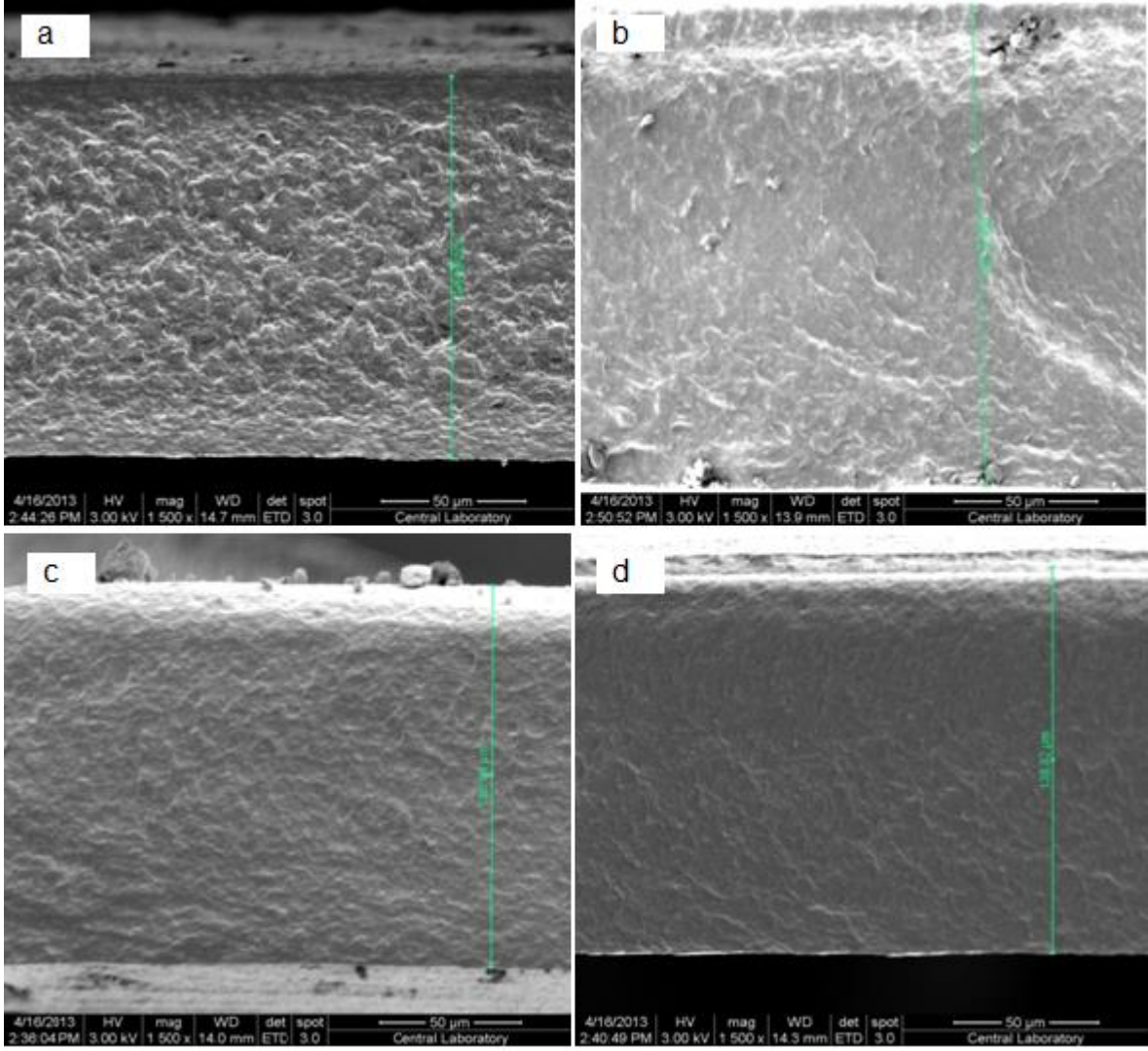
4.5 Farklı Lignoselülozik Atıklardan Elde Edilen Filmlerin Yüzey ve Ara Kesit Yapılarının Görüntüleri

Ekstrüzyon yapılmış hemiselüloz filmlerin morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskobu analizi yardımıyla incelenmiştir. Bu amaçla filmlerin iç kesitleri ve yüzeyleri görüntülenmiştir.

Şekil 15 ve 16'da mısır koçanından özütlenen (sırasıyla oda sıcaklığında ve 60°C'de) hemiselüloz filmlerin iç kesit alanları gösterilmektedir. Filmlerin iç kesit görüntülerine bakıldığında, homojen bir yapıya sahip oldukları görülmektedir.

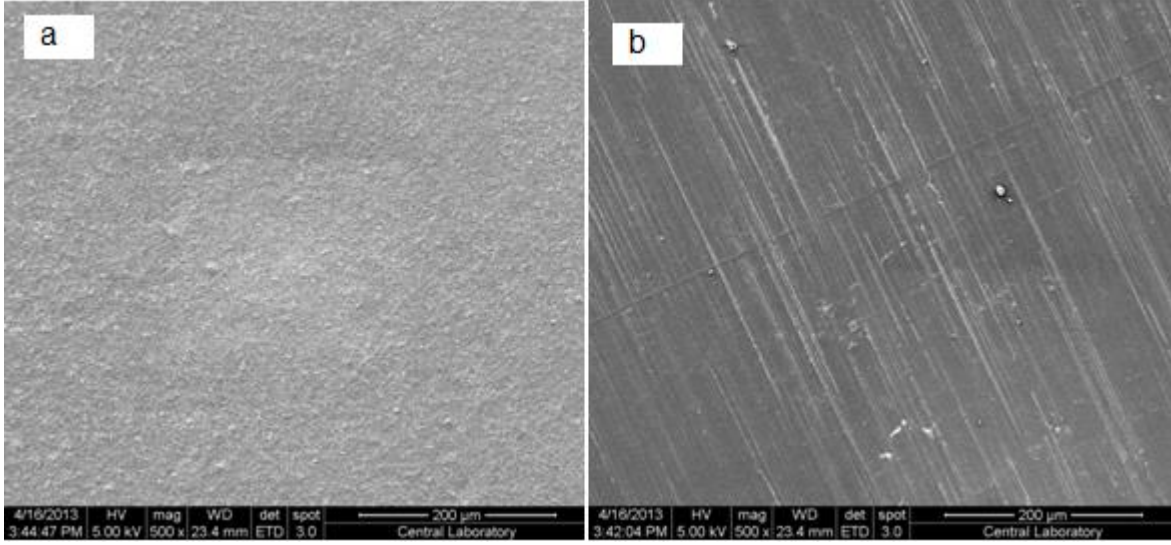


Şekil 15. Mısır koçanından oda sıcaklığında özütlenen polimerlerden elde edilen filmlerin taramalı mikroskop ile görüntülenen iç kesit alanları a. 90°C 50 devir/dakika b. 90°C 100 devir/dakika c. 75°C 50 devir/dakika d. 75°C 100 devir/dakika ekstrüzyon koşullarında elde edilmiştir.



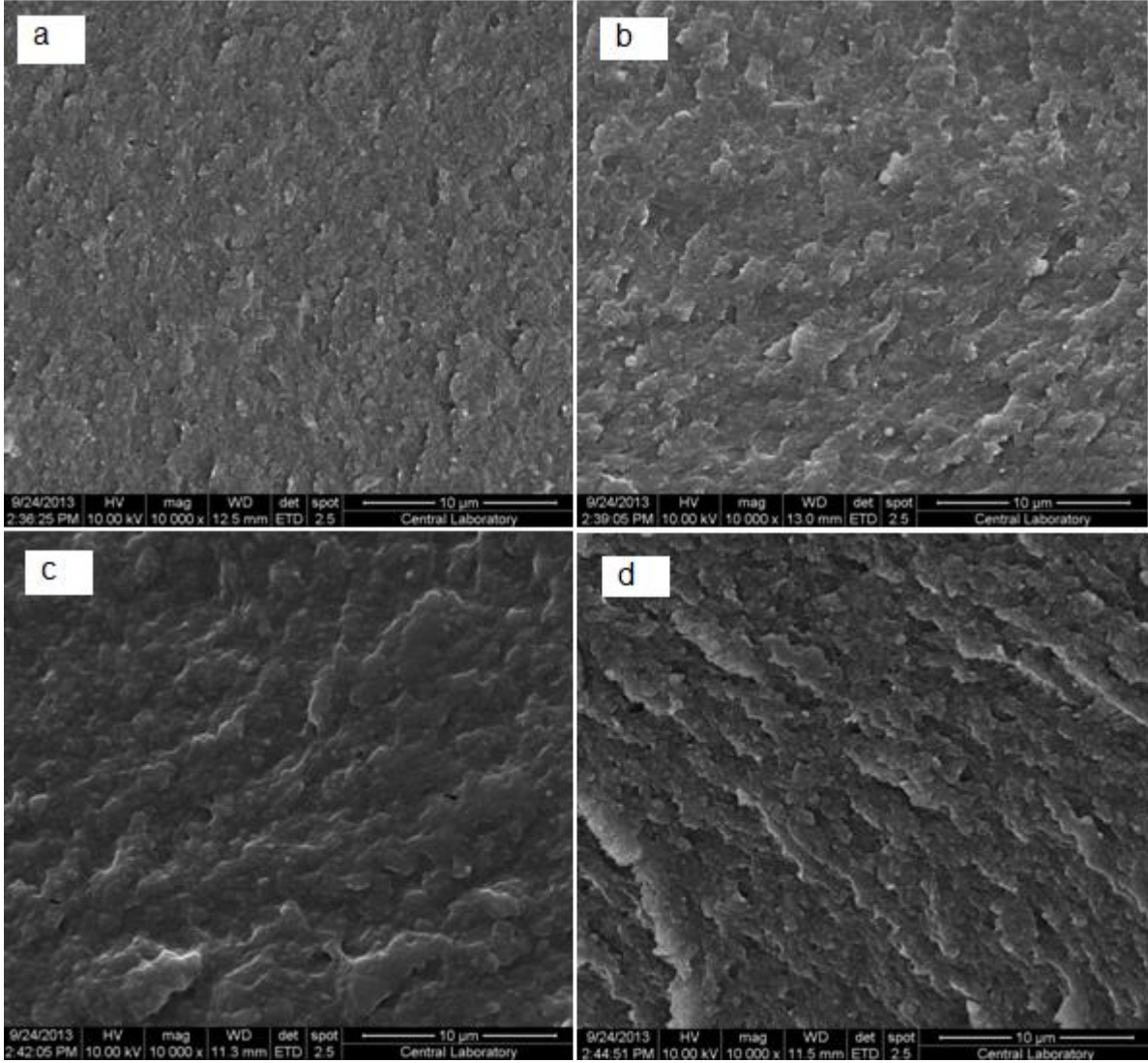
Şekil 16. Mısır koçanından 60°C'de özütlenen polimerlerden elde edilen filmlerin taramalı mikroskop ile görüntülenen iç kesit alanları a. 90°C 50 devir/dakika b. 90°C 100 devir/dakika c. 75°C 50 devir/dakika d. 75°C 100 devir/dakika ekstrüzyon koşullarında elde edilmiştir.

Her iki sıcaklıkta özütlenerek elde edilen filmlerin yüzey görüntüleri incelendiğinde homojenlik bakımından önemli ölçüde bir fark görülmektedir. Şekil 17'de mısır koçanı hemiselülozundan ekstrüzyon ve sıvı dökme yöntemleriyle elde edilen filmlerin yüzey görüntüleri verilmiştir. Bu görüntüler incelendiğinde, ekstrüzyon yöntemiyle elde edilen filmlerin yüzeyinde çizikler olduğu görülmektedir. Bu çiziklerin, filmlerin elde edilmesinden sonraki aşamasında haddelme makinesi ile inceltilmesi sırasında uğradığı mekanik ezilmeden dolayı oluştuğu düşünülmektedir.

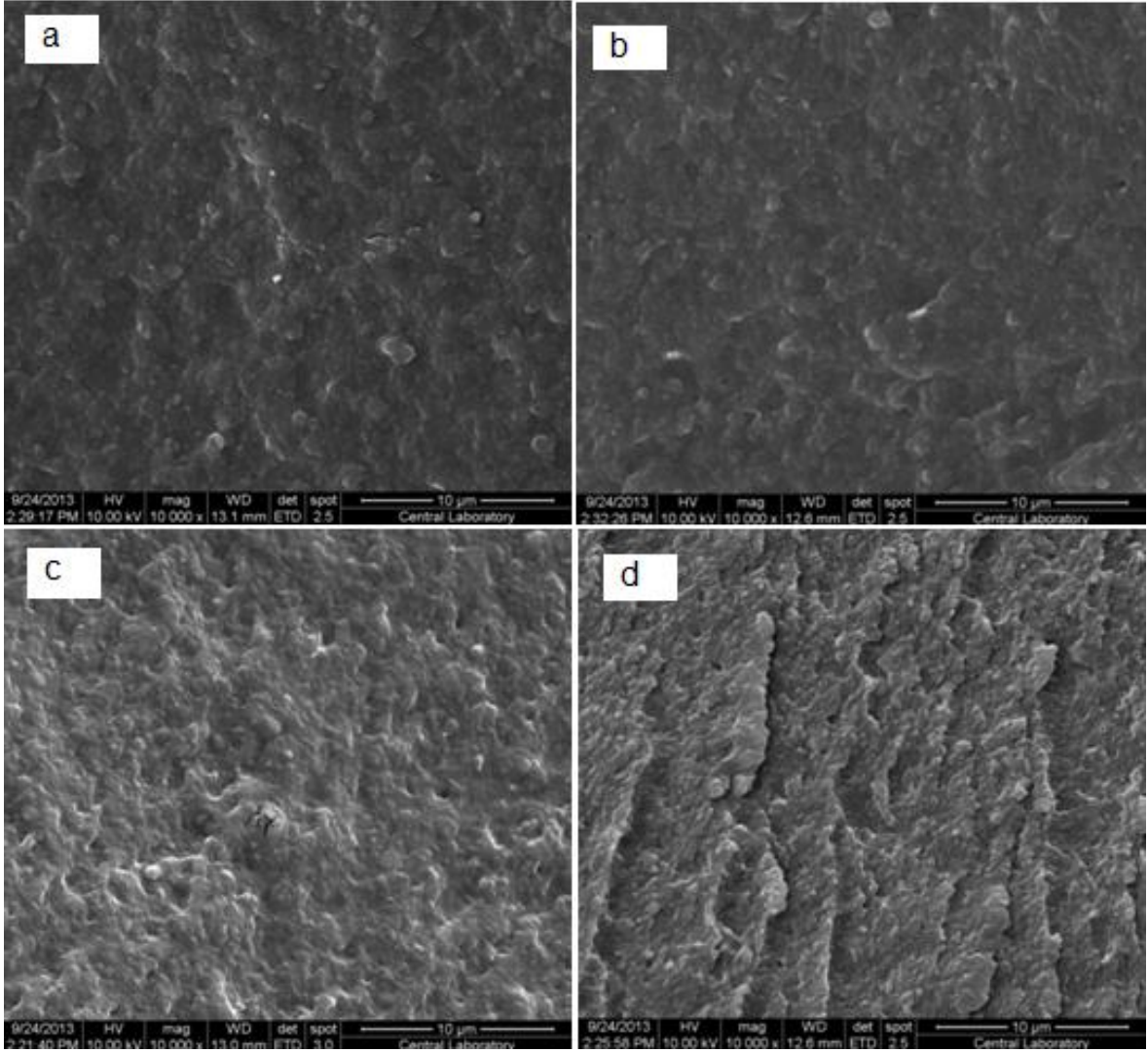


Şekil 17. Mısır koçanından oda sıcaklığında özütlenen polimerlerden a. Sıvı dökme yöntemiyle, b. Ekstrüzyon yöntemiyle elde edilen filmlerin yüzey görüntüleri

Buğday samanından farklı sıcaklıklarda (oda sıcaklığı ve 60°C) özütlenen ve ekstrüde edilen hemiselüloz filmlerinin iç kesit görüntülerine bakıldığında, homojen bir yapıya sahip oldukları görülmektedir (Şekil 18 ve 19).



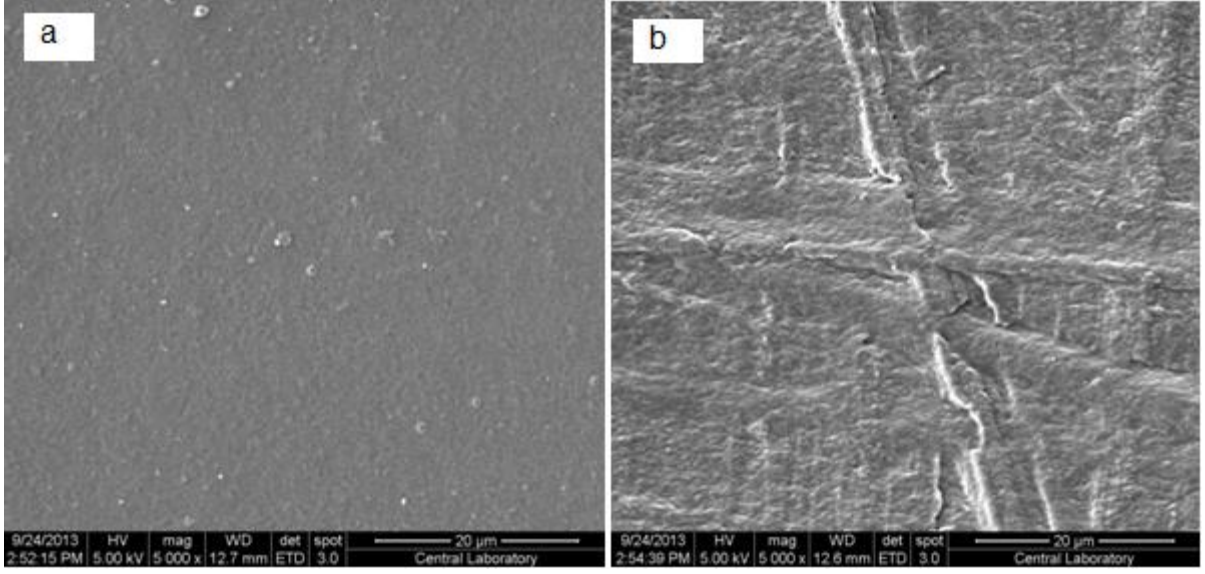
Şekil 18. Buğday samanından oda sıcaklığında özütlenen polimerlerden elde edilen filmlerin taramalı mikroskop ile görüntülenen iç kesit alanları a. 90°C 50 devir/dakika b. 90°C 100 devir/dakika c. 75°C 50 devir/dakika d. 75°C 100 devir/dakika ekstrüzyon koşullarında elde edilmiştir.



Şekil 19. Buğday samanından 60 °C’de özütlenen polimerlerden elde edilen filmlerin taramalı mikroskop ile görüntülenen iç kesit alanları a. 90°C 50 devir/dakika b. 90°C 100 devir/dakika c. 75°C 50 devir/dakika d. 75°C 100 devir/dakika ekstrüzyon koşullarında elde edilmiştir.

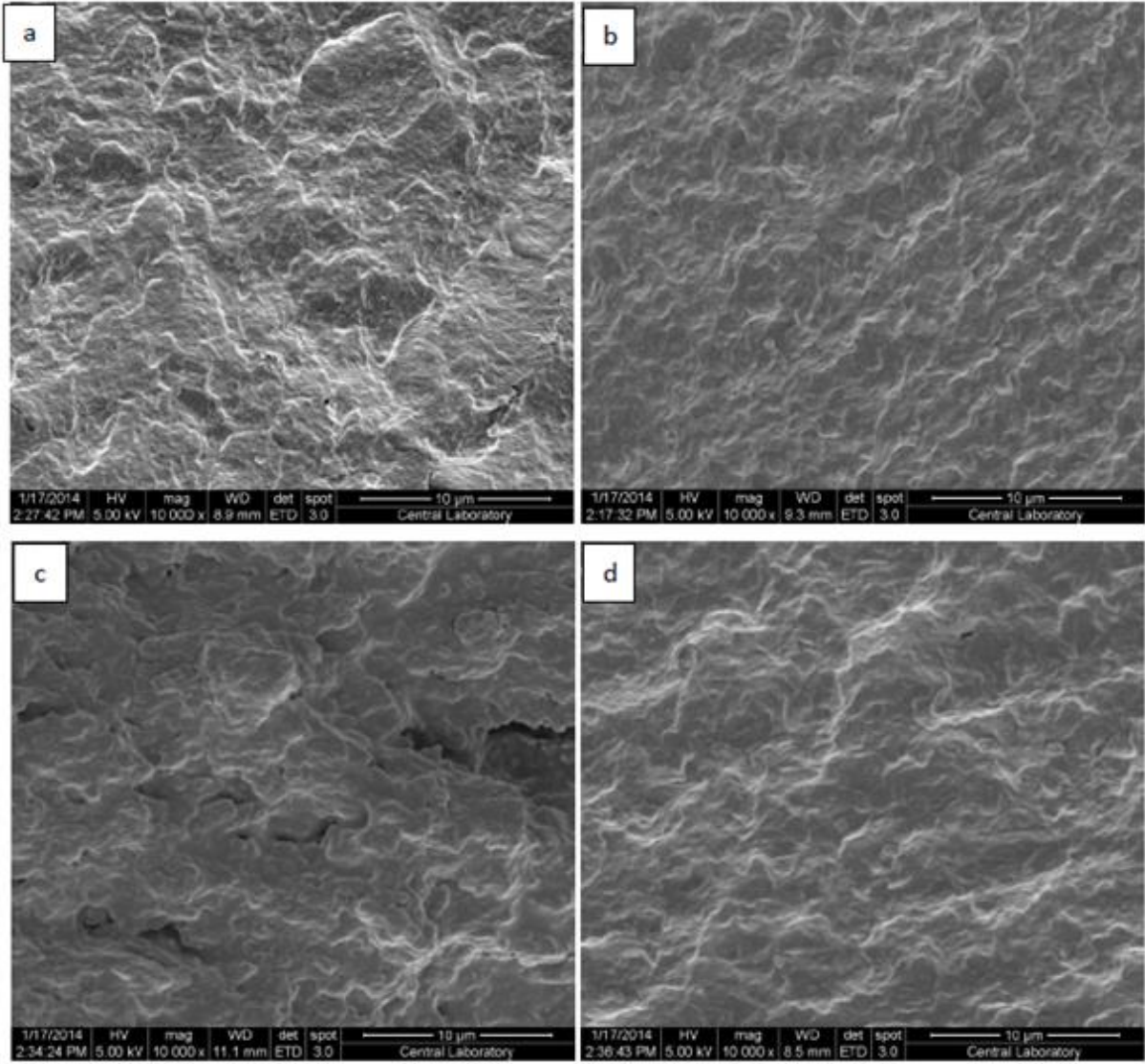
Buğday samanından özütlenen polimerlerden, sıvı dökme yöntemi kullanılarak bütün olarak film elde edilememiş, ancak elde edilen parçaların yüzey ve ara kesit yapıları SEM kullanılarak incelenmiştir.

Buğday samanı filmlerinin yüzey görüntüleri incelendiğinde, ekstrüzyon yöntemiyle elde edilen filmlerin yüzeyinde uzun şeritler olduğu gözlemlenmiştir. Bu şeritler, filmler haddeleme makinasında inceltilirken meydana gelmiştir(Şekil 20).

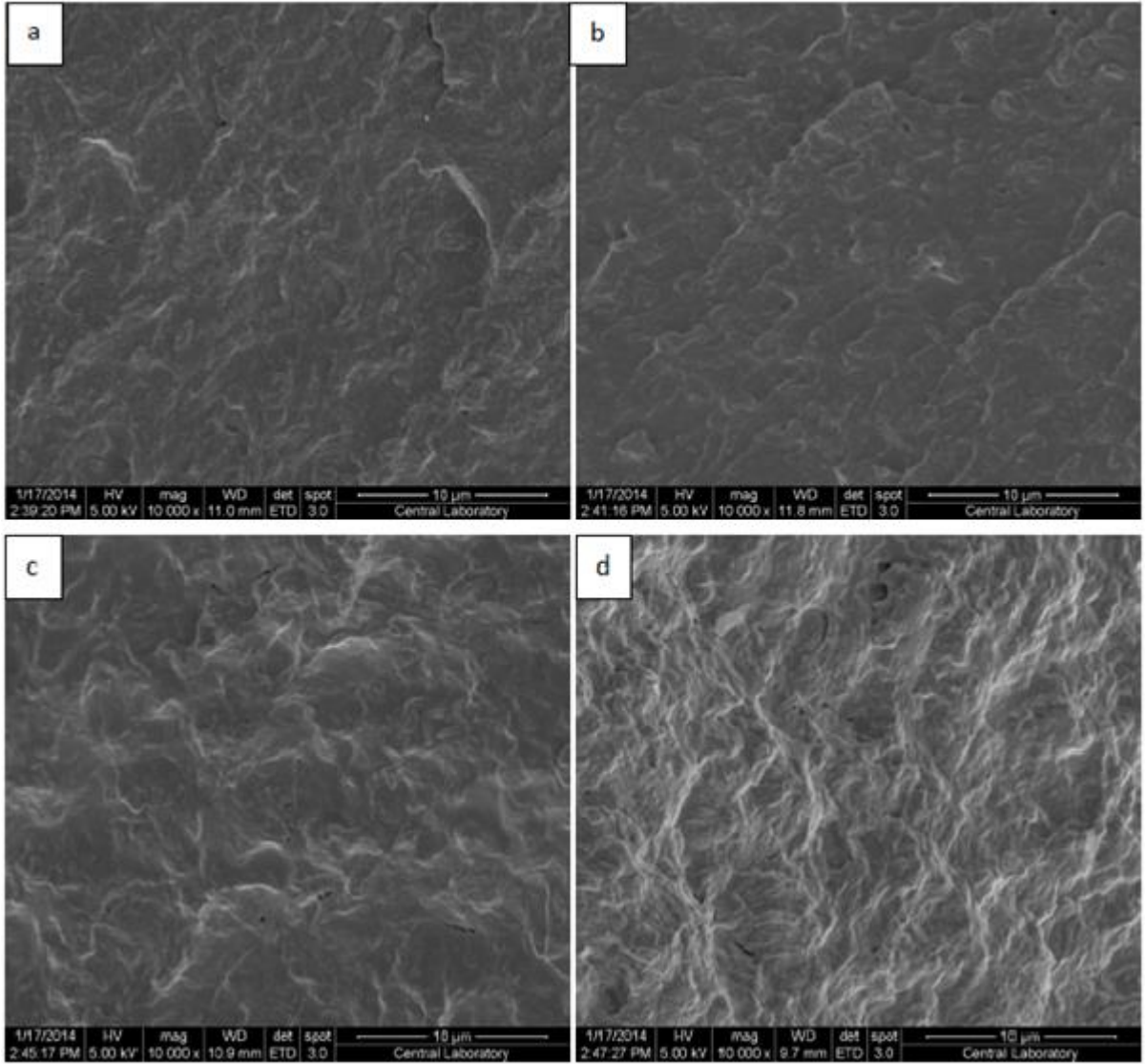


Şekil 20. Buğday samanından oda sıcaklığında özütlenen polimerlerden a. Sıvı dökme yöntemiyle, b. Ekstrüzyon yöntemiyle elde edilen filmlerin yüzey görüntüleri

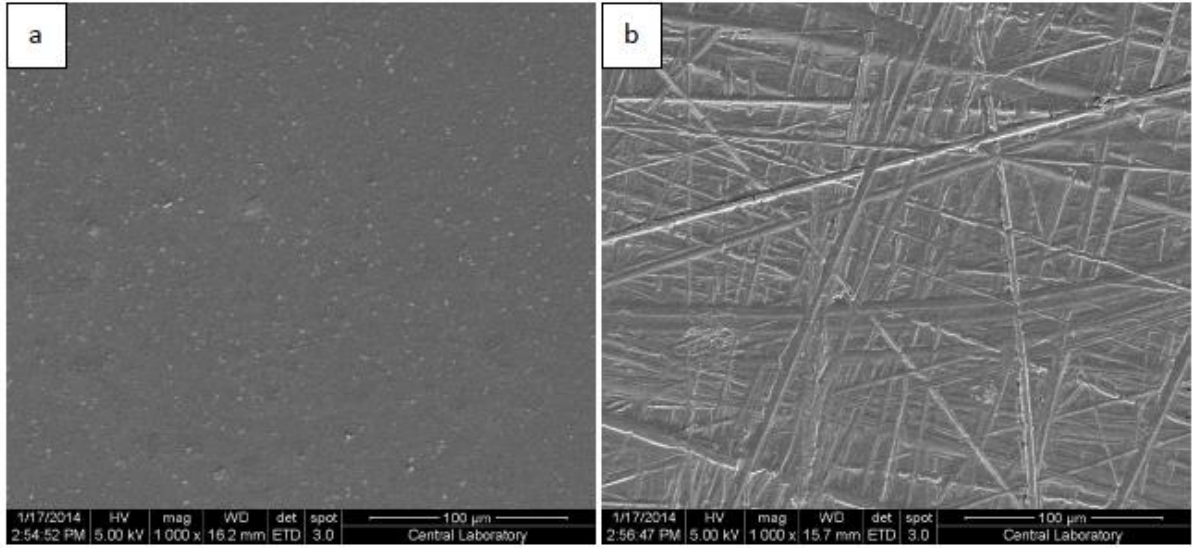
Ayçiçeği hemiselülozundan ekstrüzyon vasıtasıyla üretilen filmlerin iç kesit görüntüleri Şekil 21 ve 22’de verilmiştir. Şekil 21’e bakıldığında, oda sıcaklığında özütlenen hemiselüloz 75°C ve 50 devir/dakika’da ekstrüde edildiğinde filmlerin kesit görüntülerinde bir kısım tabakalar görülmektedir. Bunun dışında, filmler genel olarak homojen bir görünüme sahiptirler.



Şekil 21. Ayçiçeği sapından oda sıcaklığında özütlenen hemiselülozdan elde edilen filmlerin taramalı mikroskop ile görüntülenen iç kesit alanları a. 90°C 50 devir/dakika b. 90°C 100 devir/dakika c. 75°C 50 devir/dakika d. 75°C 100 devir/dakika ekstrüzyon koşullarında elde edilmiştir.



Şekil 22. Ayçiçeği sapından 60°C'de özütlenen hemiselülozdan elde edilen filmlerin taramalı mikroskop ile görüntülenen iç kesit alanları a. 90°C 50 devir/dakika b. 90°C 100 devir/dakika c. 75°C 50 devir/dakika d. 75°C 100 devir/dakika ekstrüzyon koşullarında elde edilmiştir.

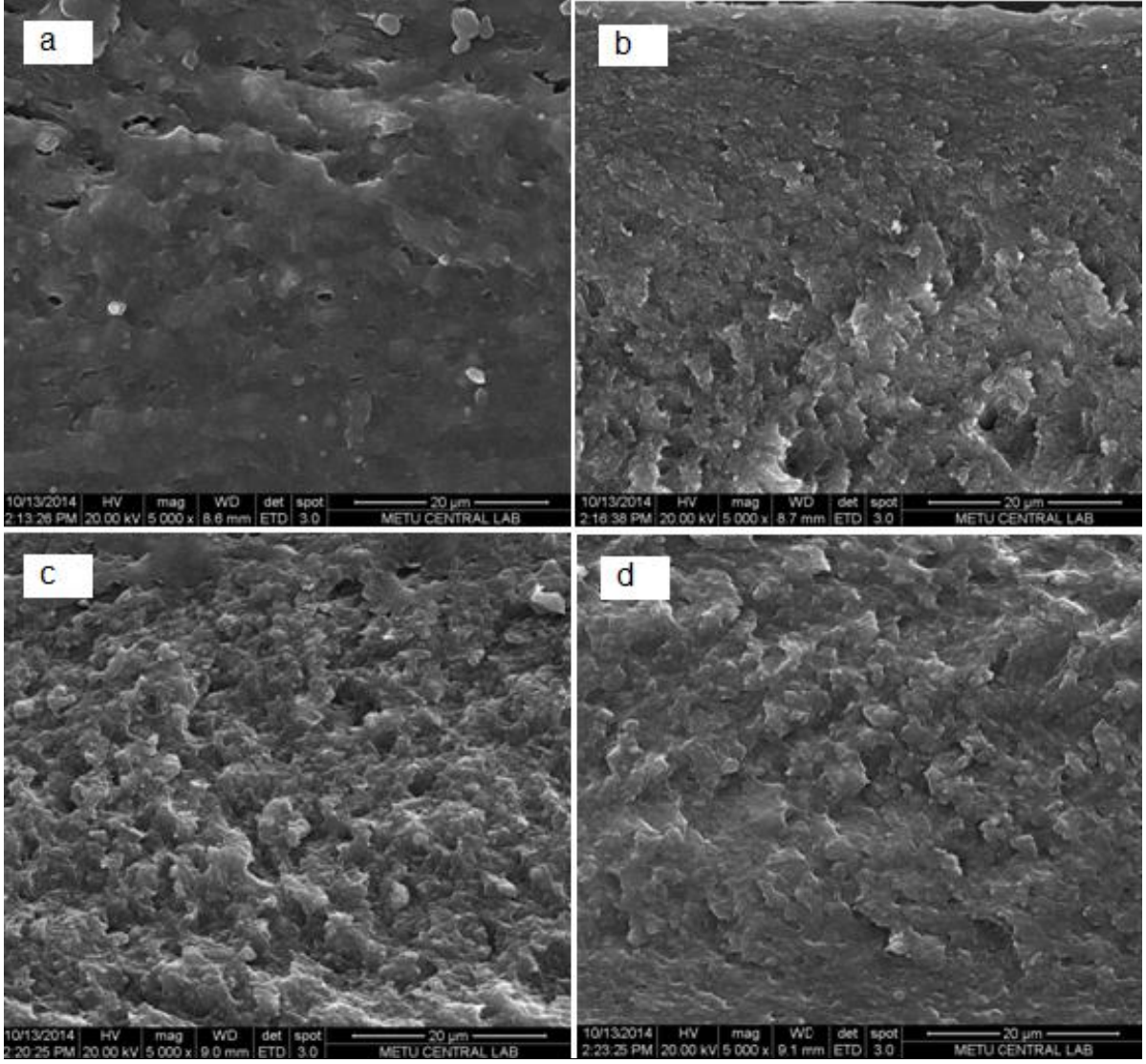


Şekil 23. Ayçiçeği sapından oda sıcaklığında özütlenen hemiselülozlardan a. Sıvı dökme yöntemiyle b. Ekstrüzyon yöntemiyle elde edilen filmlerin yüzey görüntüleri

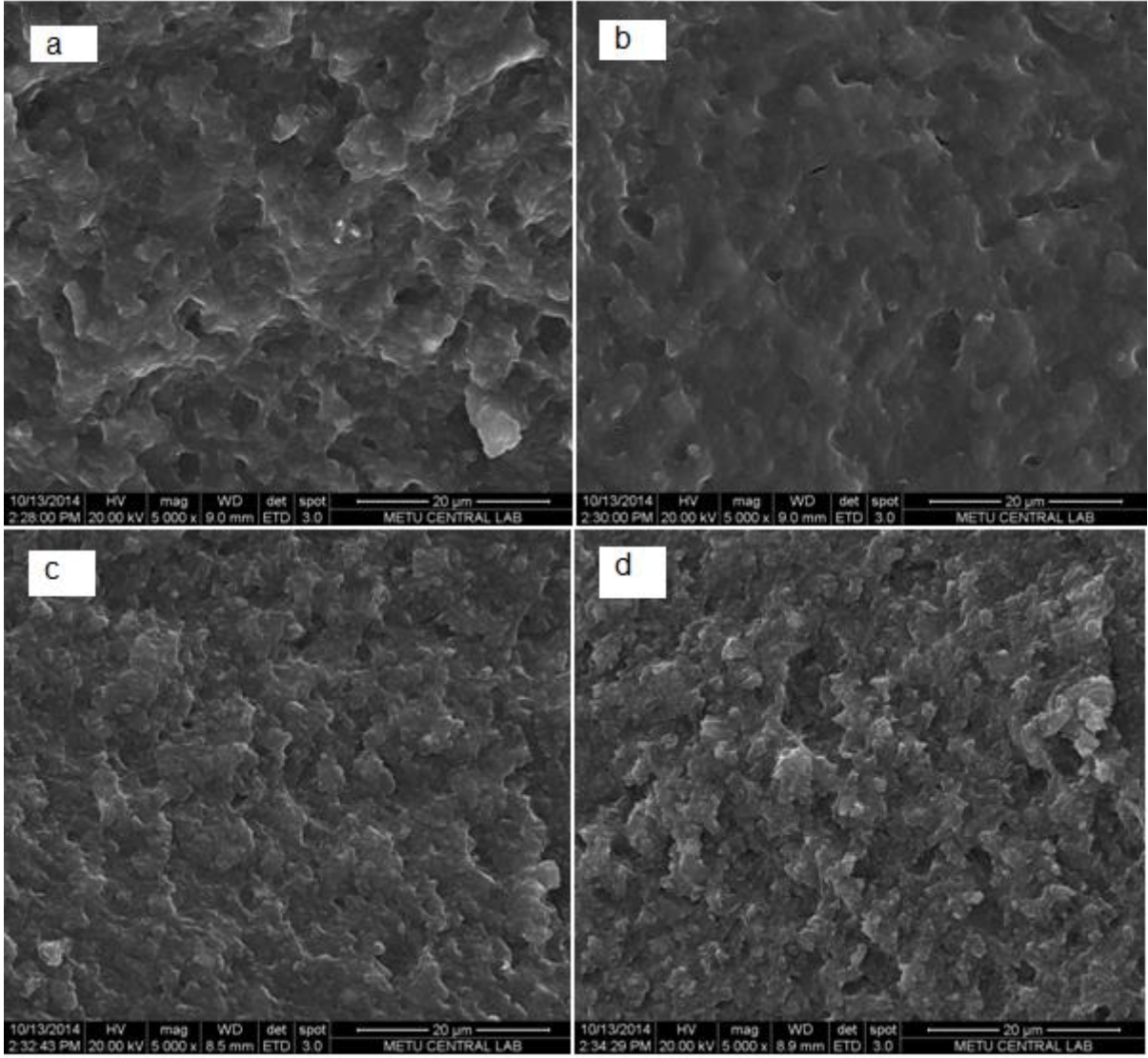
Şekil 23'e bakıldığında, ekstrüzyon yöntemiyle ayçiçeği sapı hemiselülozundan üretilen filmlerin yüzey görüntülerinde uzun çapraz çizgiler görülmektedir. Bunun nedeni, ekstrüzyondan sonra yapılan inceltme işleminin birkaç kademe gerçekleştirilmesidir. Sıvı dökme yöntemiyle elde edilen filmlerin yüzeylerinin homojen ve pürüzsüz olduğu gözlemlenmiştir.

Pamuk sapından farklı sıcaklıklarda özütlenen hemiselülozdan ekstrüzyon vasıtasıyla üretilen filmlerin kesit alanları Şekil 24 ve 25'te yer almaktadır.

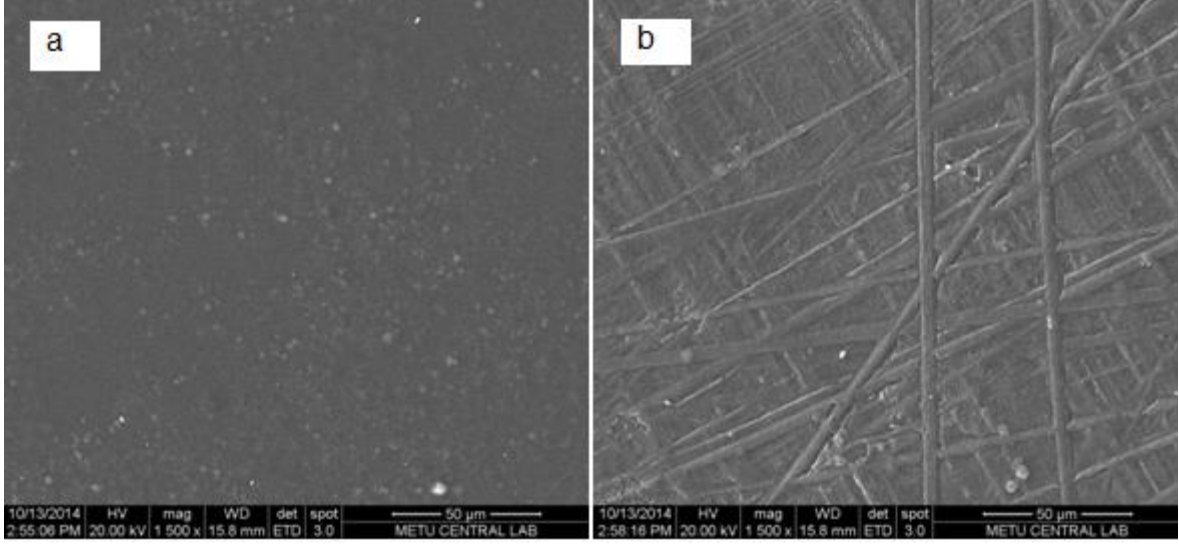
Her iki özütleme sıcaklığında oluşturulan filmlerin iç kesit görüntüleri incelendiğinde, homojen bir yapıya sahip oldukları görülmektedir.



Şekil 24. Pamuk sapından oda sıcaklığında özütlenen hemiselülozdan elde edilen filmlerin taramalı mikroskop ile görüntülenen iç kesit alanları a. 90°C 50 devir/dakika b. 90°C 100 devir/dakika c. 75°C 50 devir/dakika d. 75°C 100 devir/dakika ekstrüzyon koşullarında elde edilmiştir.



Şekil 25. Pamuk sapından 60°C'de özütlenen hemiselülozdan elde edilen filmlerin taramalı mikroskop ile görüntülenen iç kesit alanları a. 90°C 50 devir/dakika b. 90°C 100 devir/dakika c. 75°C 50 devir/dakika d. 75°C 100 devir/dakika ekstrüzyon koşullarında elde edilmiştir.



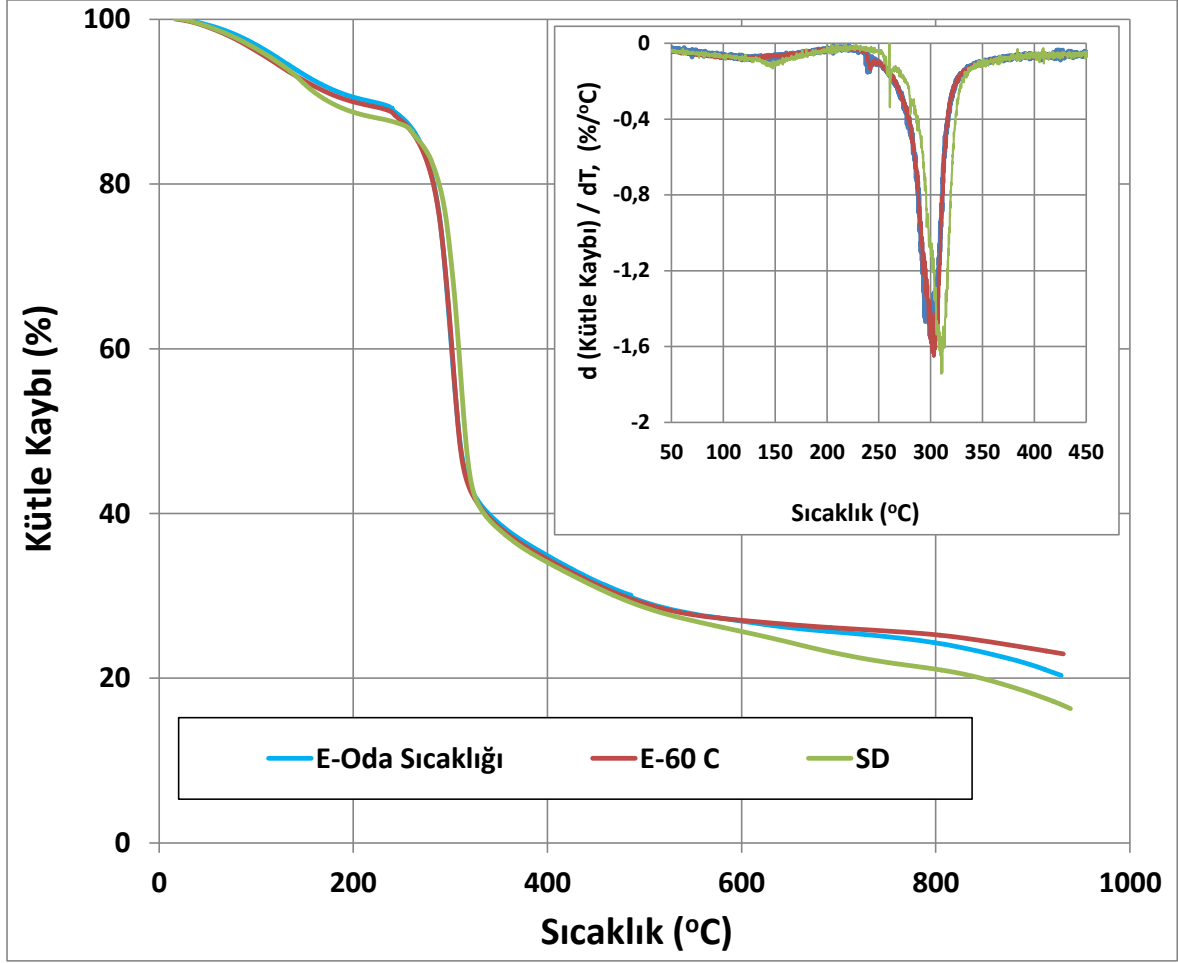
Şekil 26. Pamuk sapından oda sıcaklığında özütlenen hemiselülozlardan a. Sıvı dökme yöntemiyle b. Ekstrüzyon yöntemiyle elde edilen filmlerin yüzey görüntüleri

Şekil 26'ya bakıldığında, ekstrüzyon yöntemiyle pamuk sapı hemiselülozundan üretilen filmlerin yüzey görüntülerinde uzun çapraz çizgiler görülmektedir. Aynı görüntü diğer tarımsal atıklardan ekstrüzyon yöntemi ile oluşturulan filmlerin hepsinde görülmektedir. Oluşan bu çizgiler, ekstrüzyondan sonra filmlere haddeme makinesi yardımıyla yapılan inceltme işleminin sonucunda ortaya çıkmışlardır. Sıvı dökme yöntemiyle elde edilen filmlerin yüzeylerinin ise homojen ve pürüzsüz olduğu gözlemlenmiştir.

4.6 Farklı Lignoselülozik Atıklardan Elde Edilen Filmlerin Termal Özellikleri

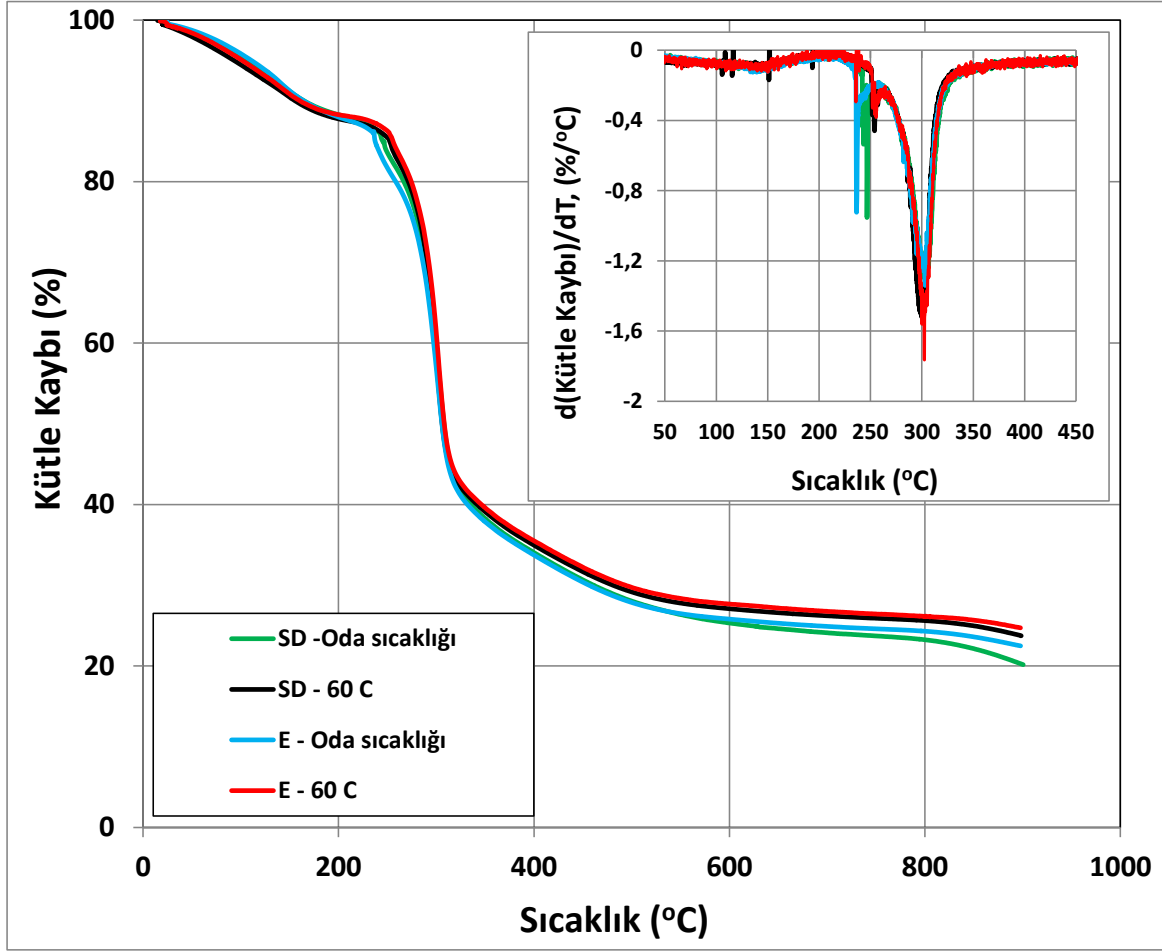
Projede yer alan farklı tarımsal atıklardan, farklı sıcaklıklarda özütlenen hemiselülozlardan sıvı dökme yöntemi ve ekstrüzyonla elde edilen filmlerin termal özellikleri termogravimetrik analiz yöntemi ile belirlenmiştir.

Mısır koçanından farklı sıcaklıklarda özütlenen hemiselülozların ekstrüde edilmesi ile oluşan filmlerin termogravimetrik eğrileri Şekil 27'de verilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi filmlerin bozunma sıcaklıklarında farklılık gözlemlenmemiştir (Tablo 21'e bakınız). Sıvı dökme yöntemi ile üretilen filmlerin kütle kaybı eğrileri ekstrüzyonla elde edilen filmlerin kütle kaybı eğrilerine göre sadece 600°C'den yüksek sıcaklıklarda küçük bir farklılık göstermiştir. Filmlerin maksimum bozunma sıcaklıkları Tablo 21'de verilmiştir.



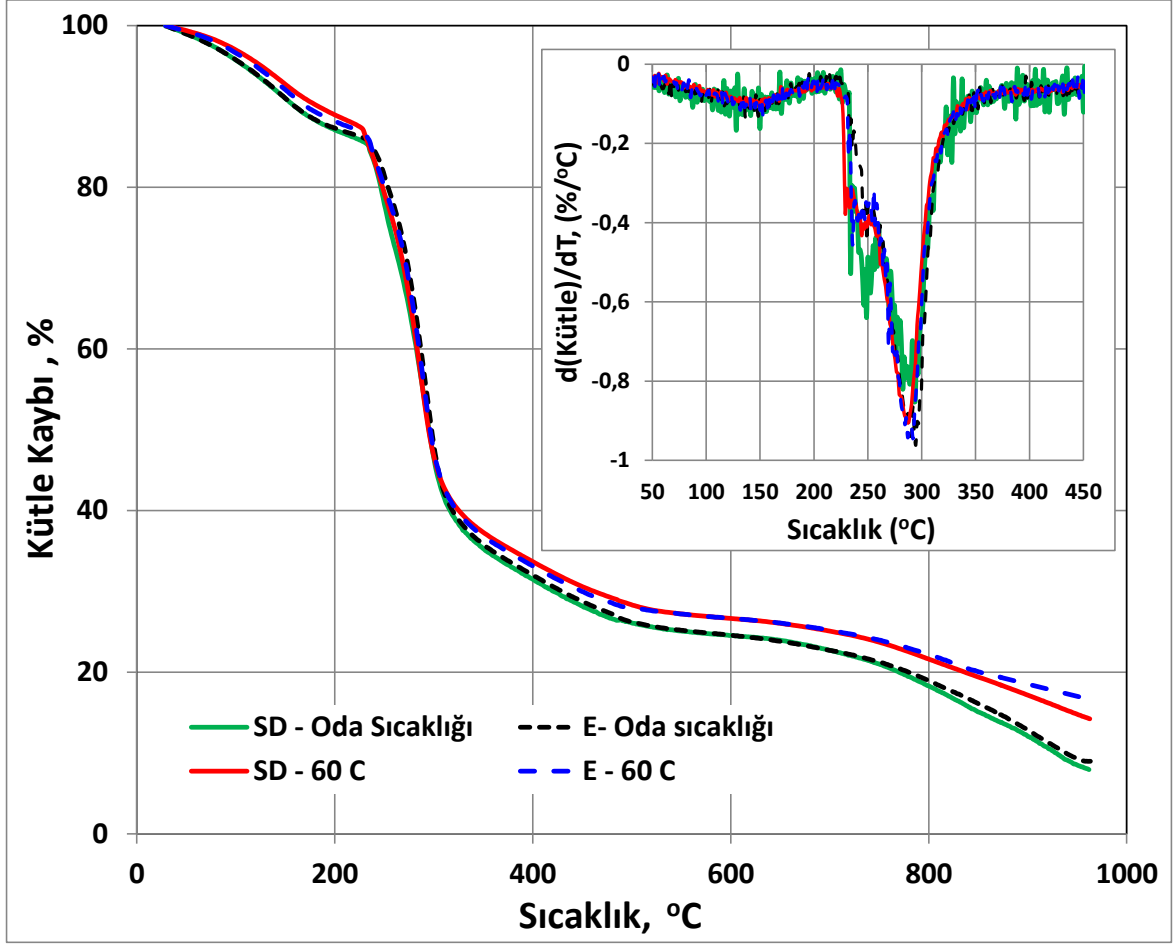
Şekil 27. Mısır koçanından oda sıcaklığı ve 60°C'de özütlenen hemiselüloz polimerlerinin sıvı dökme (SD) yöntemi ve ekstrüzyonla elde edilen filmlerin (E-Oda Sıcaklığı, E-60°C) termogravimetrik analizi eğrileri. Ekli küçük resimde kütle kaybının türevi verilmiştir ($d(\text{kütle kaybı})/dT$).

Tarımsal atık olarak buğday samanı kullanılıp farklı sıcaklıklarda (oda sıcaklığı ve 60 °C) özütlenen hemiselülozdan sıvı dökme yöntemi ve ekstrüzyonla elde edilen filmlerin termogravimetrik analiz eğrileri Şekil 28'de verilmiştir. Şekil 28'de görüldüğü gibi filmlerin bozunma sıcaklıklarında farklılık gözlemlenmemiştir.



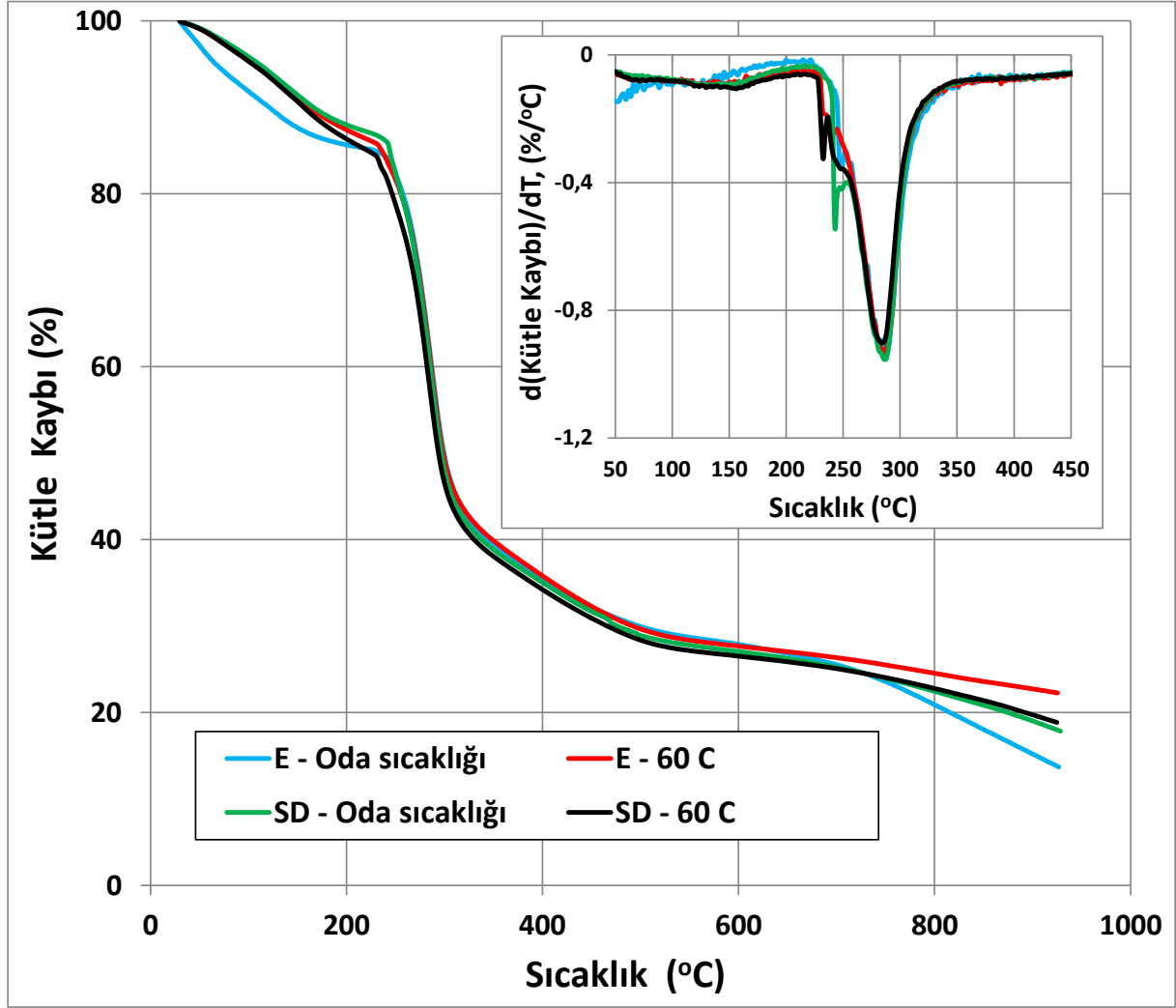
Şekil 28. Buğday samanından oda sıcaklığı ve 60°C’de özütlenen hemiselüloz polimerlerinin sıvı dökme (SD-Oda Sıcaklığı, SD-60° C) yöntemi ve ekstrüzyonla elde edilen filmlerin (E-Oda Sıcaklığı., E1-60°C) termogravimetrik analizi eğrileri (Kütle kaybının sıcaklığa göre değişimi). Ekli küçük resimde kütle kaybının türevi verilmiştir ($d(\text{kütle kaybı})/dT$).

Ayçiçeği sapı kullanılarak her iki özütleme sıcaklığında ve yöntemle elde edilen filmlerin termogravimetrik eğrileri Şekil 29’da verilmiştir. Filmlerin bozunma sıcaklıklarında kayda değer bir farklılık gözlemlenmemiştir. Bunun nedeni, filmlerin tek çeşit hemiselülozdan üretilmesinden dolayısıyla kompozisyonlarının aynı olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 29. Ayçiçek sapından oda sıcaklığı ve 60 °C’de özütlenen hemiselüloz polimerlerinin sıvı dökme (SD-Oda Sıcaklığı, SD-60° C) yöntemi ve ekstrüzyonla elde edilen filmlerin (E-Oda Sıcaklığı., E-60°C) termogravimetrik analizi eğrileri (Kütle kaybının sıcaklığa göre değişimi). Ekli küçük resimde kütle kaybının türevi verilmiştir ($d(\text{kütle kaybı})/dT$).

Pamuk sapı kullanılarak her iki özütleme sıcaklığında ve yöntemle elde edilen filmlerin termogravimetrik eğrileri Şekil 30’da verilmiştir. Filmlerin bozunma sıcaklıklarında kayda değer bir farklılık gözlemlenmemiştir. Filmlerin maksimum bozunma sıcaklıkları Tablo 21’de verilmiştir.



Şekil 30. Pamuk sapından oda sıcaklığı ve 60°C'de özütlenen hemiselüloz polimerlerinin sıvı dökme (SD-Oda Sıcaklığı, SD-60° C) yöntemi ve ekstrüzyonla elde edilen filmlerin (E-Oda Sıcaklığı., E-60°C) termogravimetrik analizi eğrileri (Kütle kaybının sıcaklığa göre değişimi). Ekli küçük resimde kütle kaybının türevi verilmiştir ($d(\text{kütle kaybı})/dT$).

Tablo 21. Oda sıcaklığı ve 60°C’de özütlenen hemiselüloz polimerlerinden sıvı dökme ve ekstrüzyon yöntemi ile elde edilen filmlerin maksimum bozunma sıcaklıkları

Tarımsal Atık	Özütleme Sıcaklığı	Üretim Yöntemi	Maksimum Bozunma Sıcaklığı (°C)
Mısır Koçanı	Oda Sıcaklığı	Ekstrüzyon	302.5
	Oda Sıcaklığı	Sıvı Dökme	309.5
	60 °C	Ekstrüzyon	303.0
Buğday Samanı	Oda Sıcaklığı	Ekstrüzyon	301.5
	Oda Sıcaklığı	Sıvı Dökme	302.4
	60 °C	Ekstrüzyon	302.5
	60 °C	Sıvı Dökme	301.1
Ayçiçeği Sapı	Oda Sıcaklığı	Ekstrüzyon	294.5
	Oda Sıcaklığı	Sıvı Dökme	292.7
	60 °C	Ekstrüzyon	292.1
	60 °C	Sıvı Dökme	288.0
Pamuk Sapı	Oda Sıcaklığı	Ekstrüzyon	286,2
	Oda Sıcaklığı	Sıvı Dökme	285.6
	60 °C	Ekstrüzyon	285.0
	60 °C	Sıvı Dökme	285.4

Tablo 21’de farklı tarımsal atıklardan farklı sıcaklık ve farklı yöntemlerle üretilen hemiselüloz filmlerin maksimum bozunma sıcaklıkları karşılaştırıldığında, kayda değer bir fark görülmemekle birlikte mısır koçanı ve buğday samanı filmlerinin ayçiçeği sapı ve pamuk sapından üretilen filmlere göre biraz daha yüksek sıcaklıkta bozunduğu fark edilebilir.

4.7 Farklı Lignoselülozik Atıklardan Elde Edilen Filmlerin Yoğunlukları

Film yoğunluklarını belirlemek için, oluşturulan filmlerin ağırlıkları 0.1 mg hassasiyetle ölçüm yapan bir terazi vasıtasıyla, boyutları ise 10 mikron hassasiyetle ölçüm yapan bir kumpas kullanılarak ölçülmüştür. Farklı tarımsal atıklardan farklı sıcaklıklarda özütlenen hemiselülozlardan ekstrüzyon ve sıvı dökme yöntemi ile hazırlanan filmlerin yoğunlukları Tablo 22’de verilmiştir.

Tablo 22. Ekstrüzyon (E1, E2) ve sıvı dökme yöntemi (SD1,SD2) ile hazırlanan filmlerin yoğunlukları. E1,SD1: oda sıcaklığında özütlenen örnekler, E2,SD2: 60°C’de özütlenen örnekler

Tarımsal Atık	Film Çeşidi	Yoğunluk (g/cm ³)
Mısır Koçanı	E1	1,443 ± 0,052
	E2	1,403 ± 0,06
	SD	1,474 ± 0,035
Buğday Samanı	E1	1.50 ± 0.11
	E2	1,46 ± 0.07
	SD 1	1,61 ± 0.1
	SD 2	1.50 ± 0.06
Ayçiçeği Sapı	E1	1.52 ± 0.12
	E2	1.50 ± 0.08
	SD 1	1.55 ± 0.06
	SD 2	1.51 ± 0.03
Pamuk Sapı	E1	1.51 ± 0.22
	E2	1.50 ± 0.11
	SD 1	1.54 ± 0.11
	SD 2	1.48 ± 0.03

Mısır koçanı filmlerinin filmlerin yoğunlukları arasındaki fark %5’ten azdır. Gerçekleştirilen istatistiksel analiz (T-test) sonucunda farklı yöntem ve koşullarda elde edilen filmlerin yoğunlukları arasında kayda değer bir fark olmadığı belirlenmiştir (p değeri > 0.05).

Buğday samanı ve ayçiçeği sapından farklı koşullarda üretilen filmlerin yoğunlukları birbirlerine oldukça yakındır ve önemli bir farklılık belirlenmemiştir ($p>0.05$).

Pamuk sapından üretilen filmlerin yoğunlukları da birbirine yakın bulunmuştur. ($p>0.05$).

5. PROJE KAPSAMINDA ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Türkiye Bilimsel ve Teknoloji Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 112M353 numaralı 1001 projesi kapsamında desteklenen bu çalışma çerçevesinde, Türkiye’de yüksek miktarlarda açığa çıkan dört farklı tarımsal atıktan, ekstrüzyon vasıtasıyla hemiselüloz temelli biyopolimer filmlerin üretimi hedeflenmiştir. Başarı ile tamamlanan çalışmalar sonucunda, kullanılan dört tarımsal atığın hepsinden ekstrüzyon vasıtasıyla filmler üretilmiştir. Buna ilaveten, ekstrüzyon yönteminin, sıvı dökme yöntemiyle film oluşumunun sağlanamadığı koşullarda hemiselüloz temelli film elde edilmesini sağladığı ortaya çıkartılmıştır. Gerçekleştirilen çalışmalar kapsamında hemiselüloz temelli filmler bilimsel literatürde ilk kez olarak ekstrüzyon yöntemiyle elde edilmiş ve bu yöntem, literatürdeki ana yöntem olan sıvı dökme yöntemine güçlü bir alternatif olarak ortaya konulmuştur. Hemiselüloz temelli filmlerin ekstrüzyon vasıtasıyla üretilebilirliğinin ortaya konulması, çevre dostu yenilenebilir bu polimerlerin geniş ölçekli üretimleri açısından kritik öneme sahiptir zira ekstrüzyon, sıvı dökme yöntemine kıyasla çok daha ekonomik ve uygulanabilir bir polimerik malzeme üretim yöntemidir. Proje kapsamında gerçekleştirilen çalışmalardan elde edilen sonuçlardan bugüne kadar yüksek akademik prestije sahip dergilerde iki yayın yapılmıştır. Bunlardan ilki, yenilenebilir kaynakların değerlendirilmesi konusunda bilimsel literatürün en önde gelen dergilerinde kabul edilen “Bioresource Technology” isimli dergide yayınlanmıştır. Etki faktörü 5’in üzerinde olan bu dergi dışında proje kapsamında yapılan bir diğer yayın, henüz birkaç gün önce “Royal Society of Chemistry” tarafından basılan ve 3.7 etki faktörü değerine sahip “RSC Advances” isimli dergide yayınlanmıştır. Bu yayınlar dışında proje kapsamından önümüzdeki aylar içerisinde 2 adet yayın daha yapılması planlanmıştır.

Proje kapsamında tarımsal atık olarak Türkiye’de yüksek miktarlarda ortaya çıkan mısır koçanı, buğday samanı, ayçiçeği sapı ve pamuk sapı kullanılmıştır. Bu tarımsal atıkların her birinden iki farklı sıcaklıkta (oda sıcaklığı ve 60°C) alkali özütleme yöntemiyle hemiselüloz biyopolimeri elde edilmiştir. Bu biyopolimerler, iki farklı sıcaklık (75°C ve 90°C) ve hızda (50 devir/dakika ve 100 devir/dakika) çalıştırılan çift vidalı bir ekstrüdere beslenerek şeritler elde edilmiş ve sonrasında bu şeritlerin inceltilmesi ile filmler üretilmiştir. Ekstrüzyon yöntemine ek olarak hemiselüloz temelli filmler sıvı dökme yöntemiyle de üretilmişlerdir. Çalışma kapsamında elde edilen polimerler reolojik özellikleri, filmler ise yapısal, termal, yoğunluk ve mekanik özellikleri açısından karakterize edilmiştir.

Proje kapsamında ilk olarak mısır koçanı hemiselülozu kullanılarak çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Ekstrüzyon öncesinde %10, %50 ve %90 nem oranlarına sahip

desikatörlerde 24 saat süreyle bekletilen hemiselüloz polimerleri 60°C, 90°C ve 120°C sıcaklıklarda ekstrüdere beslenerek hemiselüloz temelli polimerik malzemelerin elde edilmesi hedeflenmiştir. Sonuç olarak sadece %27 nem oranına sahip polimerlerden 90°C'de ekstrüzyon gerçekleştiği belirlenmiştir. Böylelikle ekstrüzyon sıcaklığı olarak 90°C ve ona yakın olan 75°C, ekstrüzyon hızı olarak ise 50 ve 100 devir/dakika parametrelerinin çalışılmasına karar verilmiştir.

Bu sırada gerçekleştirilen bir diğer çalışma, aynı parametrelerin kullanıldığı deneysel setler arasında mekanik özellikler açısından oluşan farklılıkların en aza indirilmesi ile ilgili olmuştur. Yapılan deneysel sonucunda bu farklılığın sebebinin, mısır koçanı taneciklerinin parçacık boyutlarındaki heterojenlik olduğu anlaşılmıştır. Bu süreçte mısır koçanı parçacıkları 4 farklı boyuta ayrılmış (2,0- 1.19 mm, 1.19- 0.6 mm, 0.6- 0.15mm ve <0.15mm) ve her bir parçacık boyutu için aynı parametrelerde özütleme ve ekstrüzyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Sonuçta en büyük parçacıklardan üretilen şeritlerin diğer parçacık boyutlarından elde edilen şeritlerden daha düşük yüzde uzama ve tokluk değerlerine sahip oldukları ortaya çıkartılmıştır. En büyük parçacık boyutuna sahip mısır koçanlarından özütlenen hemiselülozdan ekstrüzyon vasıtasıyla şerit oluşumunda zorluk yaşandığı zira bu sırada cihazın tork değerlerinin yükseldiği ve elde edilen şeritlerin özellikle yüzeylerinin heterojen bir yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. Bunun nedeninin ise bu polimerin viskozite değerinin yüksekliğinin ekstrüzyon işlemini zorlaştırması olduğu anlaşılmıştır. Bu veriler göz önüne alınarak, ekstrüzyon sürecini zorlaştıran bu en büyük parçacık boyutu ve özütlemeye düşük verim yol açan en küçük boyut elenerek çalışmaların en iyi sonuçları veren ara parçacık boyutuyla (1.19 – 0.15 mm) gerçekleştirilmesine karar verilmiştir.

Ekstrüzyon yöntemi ile oluşturulan şeritler, 60°C, 90 °C, 120°C ve 150°C sıcaklıklarında ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Bu ısıtılma işlemi sonucunda çekme dayanımı 120 MPa' ı geçen değerlere ulaşırken, elastik modül yaklaşık 1.2 GPa, yüzde uzama ise %30 civarındadır. Bu sonuçlar bağlamında ısıtılma işleminin özellikle çekme dayanımı ve elastik modül değerlerini önemli ölçüde arttırdığı belirlenmiştir.

Farklı tarımsal atıklardan farklı özütleme sıcaklıklarında (oda sıcaklığı ve 60°C) hemiselüloz elde edilmesi incelenirken öncelikle hemiselüloz verimine bakılmıştır. En iyi verimi veren tarımsal atık oda sıcaklığında gerçekleştirilen özütlemelerde %30, 60°C'de gerçekleştirilen özütlemelerde ise %28 oranında verimle mısır koçanı olurken, buğday samanı aynı koşullarda sırasıyla %24 ve %15 verim sağlamıştır. Ayçiçeği sapı ve pamuk sapı ise yaklaşık

%10 verim sağlayarak hemiselüloz verimi açısından diğer iki tarımsal atığın gerisinde kalmıştır. Bu sonuçlara göre en çok hemiselüloz mısır koçanından elde edilebilmekte ve bu da mısır koçanını diğer tarımsal atıklar ile karşılaştırıldığında en verimli hemiselüloz kaynağı yapmaktadır. Özütleme sıcaklıklarının hemiselüloz verimine olan etkisine bakıldığında genel olarak, özütleme sıcaklığı 60°C'ye yükseltildiğinde verimin azaldığı görülmektedir. Sadece pamuk sapında bunun tam tersi gerçekleşmiş ve verimde az da olsa bir artış gerçekleşmiştir. Tarımsal atıklardan özütlenen hemiselüloz biyopolimerlerinin lignin miktarları özütleme sıcaklığından çoğunlukla etkilenmemektedir. Mısır koçanı ve buğday samanı için %10, ayçiçeği sapı için ise yaklaşık %1 oranında lignin içeriği belirlenmiştir. Buna karşın pamuk sapının lignin içeriğinde, özütleme sıcaklığıyla birlikte artış meydana geldiği ve lignin içeriğinin %6.5'tan %11'e yükseldiği belirlenmiştir.

Farklı hemiselüloz özütleme sıcaklıklarının, farklı lignoselülozik atıklardan elde edilen filmlerin oluşumu üzerindeki etkisi proje kapsamında incelenen bir diğer parametredir. Öncelikle ekstrüzyon yöntemi vasıtasıyla dört tarımsal atığın her birinden her iki özütleme sıcaklığında da film üretilmiştir. Buna karşın sıvı dökme yöntemi kullanıldığında yalnızca ayçiçeği sapı ile pamuk sapı hemiselülozlarından her iki özütleme sıcaklığında film üretimi mümkün olmuştur.

Tarımsal atıklardan iki farklı sıcaklıkta ayrıştırılan biyopolimerlerin viskoziteleri, ekstrüzyon sıcaklıkları olan 75°C ve 90°C'de belirlenmiştir. Tüm örnekler kayma incelmeleri göstermiştir. Yüksek sıcaklıklarda, viskozite değerlerinin düşük olması beklenen bir durumdur ve tüm hemiselülozlarda ekstrüzyon sıcaklığı arttıkça polimer viskozitesinde düşüş gözlenmiştir. En yüksek viskozite değerinin mısır koçanından özütlenen hemiselülozlara ait olduğu belirlenmiştir.

Farklı tarımsal atıklar kullanılarak farklı sıcaklıklarda özütlenen polimerlerden sıvı dökme yöntemi ve ekstrüzyon ile elde edilen filmlerin termal özellikleri incelendiğinde, özütleme sıcaklıklarının veya film eldesi yönteminin filmlerin bozunma sıcaklıkları üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı anlaşılmıştır. Farklı tür filmlerin hepsinin bozunma sıcaklığının yaklaşık 300°C olduğu belirlenmiştir.

Her iki film üretim yöntemiyle farklı parametrelerde üretilen filmlerin taramalı elektron mikroskopu ile elde edilen kesit ve yüzey görüntülerinde önemli bir farklılık görülmemekle birlikte, filmlerin homojen bir yapıya sahip oldukları belirlenmiştir. Aynı zamanda filmlerin

yoğunluklarının da bu parametrelerden etkilenmediği belirlenmiş ve filmlerin yoğunlukları yaklaşık 1.5 g/cm^3 olarak ölçülmüştür.

Tarımsal atık türü, özütleme sıcaklığı ve ekstrüzyon koşulları gibi parametrelerin, ekstrüzyon ve sıvı dökme yöntemleri ile üretilen filmlere olan etkisi incelenmiş ve farklı tarımsal atıklardan özütlenen hemiselülozlardan elde edilen filmlerin mekanik özellikleri karşılaştırılmıştır. Buna göre en belirgin sonuç, mısır koçanı hemiselülozundan elde edilen filmlerin, diğer tarımsal atıklara göre daha iyi mekanik özelliklere sahip olmasıdır. Mısır koçanı hemiselülozundan elde edilen filmler özellikle yüzde uzama ve tokluk değerleri ile diğer filmlere üstünlük göstermektedirler. Mısır koçanı hemiselülozundan elde edilen filmler, ayçiçeği sapı hemiselülozu temelli filmlerin yaklaşık 3 katı, pamuk sapı hemiselülozu temelli filmlerin ise 4 katı uzamaya sahiptir. Ayrıca tokluk olarak da buğday samanı hemiselülozundan elde edilen filmlerden yaklaşık iki kat, ayçiçeği ve pamuk sapı hemiselülozu temelli filmlerden ise 4 kat daha iyi değerlere sahiptirler.

Ekstrüzyon ile oluşturulan filmler mekanik özellikleri açısından, ekstrüzyon sıcaklığı, ekstrüzyon hızı ve hemiselüloz özütleme sıcaklıklarından ciddi biçimde etkilenmemektedirler. Bu duruma istisna olarak oda sıcaklığında özütlenen mısır koçanı hemiselülozu temelli filmlerin yüzde uzama ve tokluk değerlerinin, 60°C 'de özütlenen hemiselülozlardan elde edilen filmlerinkinin 2 katı olduğu belirlenmiştir.

Film haline getirilmiş hemiselüloz polimerinin günlük hayatta kullanılmasındaki en büyük engel, malzemenin hidrofilik yapıda olmasından dolayı suya karşı duyarlılığıdır. Araştırma grubumuz bu konuda laboratuvarımızda çalışmalar yapmaktadır ve filmleri suya karşı dirençli hale getirebilmek amacıyla, literatürde de kullanılan asetilasyon yönteminden faydalanılmaktadır.

Tarımsal atıklardan hemiselülozun alkali ile özütlenmesi sırasında alkali (baz), asit ve yüksek miktarda etanol kullanılmaktadır. Kullanılan bu kimyasalların özütleme sırasında yeniden kullanımı üzerine çalışmalar gerçekleştirilmelidir.

Hemiselülozdan ekstrüzyon ile üretilen biyobozunur filmlerin daha yüksek çekme dayanımına sahip olabilmesi için polimere yardımcı malzemeler katılabilir. Bunun için hemiselüloz polimerleri, ekstrüzyon öncesi, dayanımı arttırıcı malzemelerle birleştirilebilir ve kompozit filmler üretilebilir.

KAYNAKLAR

- 1) Ebringerova, A., Hromadkova, Z., Heinze, T. 2005. "Hemicellulose", *Adv. Polym. Sci.*, 186, 1–67.
- 2) Gröndahl, M., Eriksson, L., Gatenholm, P. 2004. "Material properties of plasticized hardwood xylans for potential application as oxygen barrier films", *Biomacromolecules*, 5, 1628-1535.
- 3) Bahcegul, E., Toraman, H. E., Ozkan, N., Bakir, 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", *Bioresour. Technol.*, 103, 440–445.
- 4) 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.
- 5) Hansen, N. M. L., Plackett, D. 2008. "Sustainable Films and Coatings from Hemicelluloses: A Review", *Biomacromolecules*, 9, 1493–1505.
- 6) Mikkonen, K. S., Tenkanen, M. 2012. "Sustainable food-packaging materials based on future biorefinery products: AGXs and mannans" *TrendsFoodSci. Technol.*, 28, 90–102.
- 7) Höije, A., Gröndahl, M., Tommeraas, K., Gatenholm, P. 2005 "Isolation and characterization of physicochemical and material properties of arabinoxylans from barley husks", *Carbohydrate Polymers*, 61, 266-275.
- 8) Mikkonen, K.S., Heikkinen, S., Soovre, A., Peura, M.,Serimaa, R.,Talja, R.A., Helen, H., Hyvönen, L., Tenkanen, M. 2009. "Films from oat spelt arabinoxylan plasticized with glycerol and sorbitol", *Journal of Applied Polymer Science* , 114, 457-466.
- 9) 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, 1827-1837.
- 10) Hartman, J., Albertsson, A., Söderqvist L., Sjöberg J. 2006. "Oxygen barrier properties from renewable sources: Material properties of softwood hemicellulose-based films", *Journal of Applied Material Science*, 100, 2985- 2991.

11) Peng, X., J. Ren, L. X. Zhong, R.C.S. 2011. "Nanocomposite films based on xylan rich hemicelluloses and cellulose nanofibers with enhanced mechanical properties", *Biomacromolecules*, 12 (9): 3321–3329.

12) Zilliox C., Debeire P. 1998. "Hydrolysis of wheat straw by a thermostable endoxylanase: Adsorption and kinetic studies", *Enzyme and Microbial Technology*, 22, 58–63.

13) Garcia, R.B., Ganter, J.L.M.S., Carvalho, R.R. 2000. "Solution properties of D-AGXs from corn cobs" , *Eur. Polym. J.*, 36, 783–787.

14) Westbye, P., Kohnke, T., Glasser, W., Gatenholm, P. 2007. "The influence of lignin on the self-assembly behaviour of AGX rich fractions from birch (*Betula pendula*)", *Cellulose*, 14, 603–613.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Prof. Dr. NECATİ ÖZKAN
Proje No:	112M353
Proje Başlığı:	Tarımsal Atıklardan Elde Edilen Hemiselüloz Temelli Biyopolimerlerden Ekstrüzyon Vasıtası İle Filmlerin Üretilmesi
Proje Türü:	Araştırma
Proje Süresi:	24
Araştırmacılar:	UFUK BÖLÜKBAŞI
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	ORTA DOĞU TEKNİK Ü. FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ POLİMER BİLİM VE TEKNOLOJİSİ ABD.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/11/2012 - 01/11/2014
Onaylanan Bütçe:	189045.0
Harcanan Bütçe:	149685.0
Öz:	<p>Günlük hayatta kullanılan pek çok malzeme, petrol temelli polimerler kullanılarak üretilmektedir. Petrolün yenilenebilir bir kaynak olmamasına ilaveten söz konusu ürünlerin çevre kirliliğine neden olması, petrol temelli bu üretim süreçlerinin sürdürülebilirliği açısından problem yaratmaktadır. Günümüzde petrol temelli polimere alternatif olarak biyopolimerlerin kullanımı her geçen gün yaygınlaşmaktadır. Biyopolimer kaynakları içerisinde lignoselülozik tarımsal atıklar en öne çıkan seçeneklerden birisidir zira doğada son derece yüksek miktarlarda bulunmalarına ilaveten atık olmalarından dolayı son derece düşük bir maliyete sahiptirler. Lignoselülozik tarımsal atıkların yapısını selüloz, hemiselüloz ve liginin biyopolimerleri oluşturmaktadır. Bu biyopolimerler içerisinde hemiselüloz, lignoselülozik yapı içerisinde yüksek oranda bulunmasına karşın oldukça düşük bir kullanım hacmine sahiptir. Bu polimerden elde edilen biyobozunur filmler, özellikle düşük oksijen geçirgenliklerinden dolayı gıda paketlenmesi alanında kullanıma uygundur.</p> <p>Söz konusu projenin amacı, hemiselüloz temelli film üretiminde kullanılan ana yöntem olan, ancak yüksek maliyeti nedeniyle endüstriyel uygulanabilirliği oldukça sınırlı sıvı dökme yöntemine alternatif olarak aynı filmlerin ilk defa ekstrüzyon vasıtasıyla elde edilmesidir. Proje kapsamında Türkiye’de yüksek miktarlarda açığa çıkan tarımsal atıklardan olan mısır koçanı, buğday samanı, ayçiçeği sapı ve pamuk sapı, lignoselülozik tarımsal atık kaynakları olarak kullanılmıştır. Tarımsal atıklardan hemiselüloz özütleme işlemi iki farklı sıcaklıkta, oda sıcaklığı ve 60°C’de gerçekleştirilmiştir. Ekstrüzyon parametreleri olarak ise 75°C ve 90°C ekstrüder sıcaklıkları ile 50 ve 100 devir/dakika ekstrüzyon hızları çalışılmıştır. Ekstrüzyon yönteminin, sıvı dökme yöntemiyle film oluşumu sağlanamadığı durumlarda film elde edilmesini mümkün kıldığı ve dört tür tarımsal atığın her birinden film elde edilmesini sağladığı ortaya çıkartılmıştır. Farklı tür filmler içerisinde en iyi mekanik özelliklere sahip olanlar mısır koçanı hemiselülozundan elde edilmiş olup bu filmler yaklaşık 52 MPa çekme dayanımına ve %18 uzamaya sahiptir.</p>
Anahtar Kelimeler:	Lignoselülozik tarımsal atık, hemiselüloz, biyobozunur film, ekstrüzyon, polimer
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır