



T.C.

BARTIN ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**DERİN ÖTEKTİK ÇÖZÜCÜ KULLANILARAK AHŞAP
MATERYALDEN LİGNİN NANOPARTİKÜLLERİNİN
HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

MAHMUT ÖZAYDIN

DANIŞMAN

PROF. DR. DENİZ AYDEMİR

BARTIN-2024



T.C.

**BARTIN ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DERİN ÖTEKTİK ÇÖZÜCÜ KULLANILARAK AHŞAP MATERYALDEN
LİGNİN NANOPARTİKÜLLERİNİN HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mahmut ÖZAYDIN

JÜRİ ÜYELERİ

Danışman : Prof. Dr. Deniz AYDEMİR
Üye : Doç. Dr. Sezgin Koray GÜLSOY
Üye : Doç. Dr. Ömer Ümit YALÇIN

BARTIN-2024

KABUL VE ONAY

Mahmut ÖZAYDIN tarafından hazırlanan “DERİN ÖTEKTİK ÇÖZÜCÜ KULLANILARAK AHŞAP MATERYALDEN LİGNİN NANOPARTİKÜLLERİNİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı bu çalışma, 12.08.2024 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda oy birliği ile başarılı bulunarak jürimiz tarafından Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Deniz AYDEMİR

Üye : Doç.Dr. Sezgin Koray GÜLSOY

Üye : Doç. Dr. Ömer Ümit YALÇIN

Bu tezin kabulü Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../20... tarih ve 20...../.....-..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mustafa Sabri GÖK
Enstitü Müdürü

BEYANNAME

Bartın Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre Prof. Dr. Deniz Aydemir danışmanlığında hazırlamış olduğum “DERİN ÖTEKTİK ÇÖZÜCÜ KULLANILARAK AHŞAP MATERYALDEN LİGNİN NANOPARTİKÜLLERİNİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı yüksek lisans tezimin bilimsel etik değerlere ve kurallara uygun, özgün bir çalışma olduğunu, aksinin tespit edilmesi halinde her türlü yasal yaptırımını kabul edeceğimi beyan ederim.

12.08.2024

Mahmut ÖZAYDIN

ÖN SÖZ

Çalışmamın hazırlanması aşamasında desteklerini esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Deniz AYDEMİR ve tez Jürimde yer alan ve derin ötektik çözücü yardımıyla lignin üretimine yardımcı olan Doç. Dr. Sezgin Koray GÜLSOY ve laboratuvar çalışmalarında yardım ve bilgilerinden faydalandığım Prof. Dr. Ayben KILIÇ PEKGÖZLÜ hocama ve tez jüriliğimi üstlenen sayın Doç. Dr. Ömer Ümit YALÇIN hocama teşekkür ederim. Desteklerini her zaman yanımda hissettiğim değerli aileme şükranlarımı sunarım.

Mahmut ÖZAYDIN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

DERİN ÖTEKTİK ÇÖZÜCÜ KULLANILARAK AHŞAP MATERYALDEN LİGNİN NANOPARTİKÜLLERİNİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Mahmut ÖZAYDIN

Bartın Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Deniz AYDEMİR

Bartın-2024, sayfa: 41

Bu çalışma, Bartın ili çevresinde temin edilen Karaçam (*Pinus nigra arn.*) ve Titrek Kavak (*Populus tremula L.*) odunları kullanılarak kolin klorür (KK) ve laktik asit (LA) derin ötektik çözeltisiyle (DÖÇ) lignin üretimi ve karakterizasyonunu amaçlamaktadır. Temin edilen odunlar küçük parçacıklar haline getirdikten sonra laboratuvar tipi Wiley değirmeninde öğütülmüş ve çeşitli gözenek büyüklüğündeki eleklerden elenerek çalışmada kullanılacak olan 60 meshlik odun örnekleri elde edilmiştir. Kolin klorür (KK) ve laktik asit (LA) (1/10 mol oranında) (DÖÇ) çözeltisi ısıtıcılı bir karıştırıcıda hazırlandıktan sonra örnekler ilave edilmiş ve otoklavda 121°C sıcaklıkta 3 saat muamele sonrasında siyah çözelti elde edilmiştir. Siyah çözelti üzerine 250 ml etil alkol ilave edilerek süzme işlemine hazır hale getirildi. Whatman 42'lik filtre kâğıdı ile vakum filtrasyon işlemi sonrasında süzölmüş ve içerisine belli bir oranda saf suyla ilave edilerek derin ötektik çözeltisini (DÖÇ) çözdüğü ligninin çöktürülmesi sağlanmıştır. Çöken lignin tekrar vakum filtrasyon ile süzülerek lignin elde edilmiştir. Elde edilen lignin derin dondurucuda 48 saat bekletilerek dondurulmuş ve daha sonra freeze dryer kullanılarak kurutulmuş ve toz şeklinde lignin üretilmiştir. Elde edilen ligninin, verim hesaplamaları, taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve atomik

kuvvet mikroskobu (AFM) ile boyut ve morfolojik analizler yapılmış, x-ışını kırınım analizi (XRD), fourier dönüşümü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi ve elementel analiz ve proximate analiz ile kimyasal analizi ve termogravimetrik analiz (TGA) ile termal kararlılığı araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre titrek kavak lignini için %68'lik verim ile üretildiği ve Karaçam lignininin %85'lik bir verim ile üretildiği hesaplanmıştır. SEM ve AFM analizine bakıldığında Karaçam ligninlerinin 30 ile 80 nm çap arasında olduğu ve Titrek Kavak ligninlerinin boyutlarının ise 40 nm ile 120 nm arasında olduğu belirlenmiş, buna karşın AFM ile yapılan boyut analizinde ise Karaçam lignini için 0 – 50 nm ve Titrek Kavak lignini ise 0 – 72 nm olarak tespit edilmiştir. Yapılan XRD analizine bakıldığında ligninlerin benzer tepe noktalarına sahip olduğu ve FTIR spektralarının dalga boylarında ve tepe noktalarının yoğunluklarında bazı farklılıklar saptanmıştır. Elementel analiz ve proximate analiz de ise sonuçların birbirlerine yakın olduğu görülmüştür. Termogravimetrik analiz ile termal kararlılığa bakıldığında ise titrek kavak odununun termal kararlılığının karaçam odunundan daha yüksek olduğu saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Ahşap materyal, derin ötektik çözelti, lignin, malzeme karakterizasyonu, polimer.

Bilim Alanı Kodu: 120413, 120419, 120420

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

Preparation and Characterization of Lignin Nanoparticles from Wood Materials by Using Deep Eutectic Solvent

Mahmut ÖZAYDIN

Bartın University

Graduate School

Department of Forest Industry Engineering

Thesis Advisor: Prof. Dr. Deniz AYDEMİR

Bartın-2024, pp: 41

This study aims to produce and characterize lignin using ChCl deep eutectic solvent from Black Pine and Trembling Aspen woods obtained from the Bartın region. The procured woods were first reduced to small particles, ground in a laboratory-type Wiley mill, and sieved through various mesh sizes to obtain 60 mesh wood chips used in the study. The ChCl solution was prepared in a heated stirrer and added to the wood chips. After 2 hours of treatment at 90°C, the obtained black solution was filtered through an appropriate filter paper using vacuum filtration. A certain amount of distilled water was added to this solution to precipitate the lignin dissolved by the DES. The precipitated lignin was filtered again using vacuum filtration to obtain lignin. The obtained lignin was frozen for a sufficient time in a deep freezer and then dried using a lyophilizer to produce powdered lignin. The obtained lignin was subjected to yield calculations, and size and morphological analyses were conducted using scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). Chemical analyses were performed using X-ray diffraction analysis, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, elemental analysis, and proximate analysis, while thermal stability was investigated using thermogravimetric analysis. According to the results, the yield of lignin production was calculated to be 85% for Trembling Aspen lignin and 68% for Black Pine lignin. SEM and AFM analyses showed that the diameters of Black Pine lignins ranged between 30 and 80 nm, while the diameters of Aspen lignins were between

40 and 120 nm. However, AFM size analysis determined the diameters as 0-50 nm for Black Pine lignin and 0-72 nm for Aspen lignin. XRD analysis indicated that the lignins had similar peak points, and some differences in the intensities of peak points and wave numbers were identified in FTIR spectra. Elemental analysis and proximate analysis showed that the results were close to each other. Thermogravimetric analysis revealed that the thermal stability of Aspen wood was higher than that of Black Pine wood.

Keywords: Deep eutectic solvents, lignin, material characterization, solvent, wood material.

Scientific Field Code: 120413, 120419, 120420

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY.....	ii
BEYANNAME.....	iii
ÖN SÖZ.....	iv
ÖZET.....	v
ABSTRACT.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
TABLOLAR DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Çalışmada Kullanılan Ağaç Türü ve Yöntem Hakkında Genel Bilgi.....	2
1.2 Derin Ötektik Çözücü (DÖÇ).....	5
1.3 Literatür Özeti.....	6
2. MATERYAL VE METOT.....	11
2.1 Materyal.....	11
2.2 Metot.....	11
3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	21
3.1 Elde Edilen Ligninin Miktarı.....	21
3.2 Taramalı elektron Mikroskobu (SEM).....	22
3.3 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM).....	26
3.4 X-ışını Kırınım Analizi (XRD).....	27
3.5 Fourior Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR).....	29
3.6 Elementel Analiz ve Yaklaşık Değer Analizi.....	30
3.7 Termogravimetrik Analiz (TGA).....	32
4. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	34
KAYNAKLAR.....	36
ÖZGEÇMİŞ.....	41

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No	Sayfa No
1.1: Karaçam Ağacının Doğal Ortamında Görünüşü.	2
1.2: Titrek Kavak Ağacının Doğal Ortamında Görünüşü.	3
2.1: Çalışmada kullanılan Karaçam ve Titrek Kavak odun türleri.....	11
2.2: Wiley öncesi kırılan Karaçam ve Titrek kavak odunları.....	12
2.3: Tüm odun yongalarının elekte sınıflandırılması.	13
2.4: Çalışmada kullanılan DÖÇ hazırlanması.	14
2.5: DÖÇ ve odun yongalarının 500 mL erlenmayer içerisinde karıştırılması.	14
2.6: DÖÇ muamelesi sonrasında otoklavdan alınan çözeltilerin görünümü.....	15
2.7: Siyah DÖÇ çözeltilerinin vakum filtrasyon işlemi.	15
2.8: Elde edilen siyah DÖÇ'lerin döner damıtma işlemi.	16
2.9: Çözeltiyeye Saf Su İlavesi İle Lignin Çöktürülmesi.....	16
2.10: Ligninörneklerinin vakum filtrasyon işlemi.....	17
2.11: Karaçam ve Titrek kavak Lignini örneklerinin freeze dryer da kurutulması.....	17
2.12: Proximate Analizi parametreleri.	20
3.1: Lignin üretiminin kısa özeti.	21
3.2: Karaçam DÖÇ Ligninin SEM analizinde görünümü.	22
3.3: Karaçam DÖÇ lignininin boyut dağılımı.	23
3.4: Titrek Kavak DÖÇ Ligninin SEM analizinde görünümü.	24
3.5: Titrek Kavak DÖÇ lignininin boyut dağılımı.	25
3.6: Karaçam ve Titrek Kavak DÖÇ lignininin AFM ile boyut analizi.	26
3.7: Karaçam ve Titrek Kavak DÖÇ lignininin XRD analizi.	27
3.8: Karaçam ve Titrek Kavak odun lignininin FTIR analizi.	29
3.9: Karaçam ve Titrek Kavak DÖÇ lignininin TGA analizi.....	32

TABLULAR DİZİNİ

Tablo	Sayfa
No	No
3.1: Karaçam ve Titrek Kavak odun lignininin 2Theta değeri ve kristalinite indeksi	28
3.2: Ligninin elementel içeriği ve proximate analizi.....	31
3.3: Karaçam ve Titrek Kavak odun lignininin TGA analizinin özeti.....	33

1. GİRİŞ

Günümüz dünyasında nüfus artışı ve refah seviyesinin yükselmesiyle birlikte, ağaç malzeme kullanımı ve bu malzemeye duyulan ihtiyaç da artmaktadır. Hızlı nüfus artışıyla birlikte gıda ve enerji talebi de artmış, bu durum doğal kaynakların daha etkin ve sürdürülebilir bir şekilde kullanılmasını gerektirmiştir. Yenilenebilir bir kaynak olan odun hammaddesi, son yıllarda yeni kullanım alanları kazanmıştır. Örneğin, farmakoloji ve akıllı ambalajlama teknikleriyle gıda endüstrisinde kullanılmaktadır (Karaaslan, 2011).

Lignin, odundan ancak çok titiz bir çalışma ve uygun metot uygulayarak elde edilebilmektedir. Böylece elde edilen lignin, esmerimtrak sarı renkte, amorf nitelikte, birleşim şekli ve oranları değişik olmakla beraber selüloz, hemiselüloz gibi bileşiminde karbon, hidrojen ve oksijen bulunan bir maddedir. Bitki lifleri, yaklaşık olarak % 45 karbon, % 6 hidrojen ve % 49 oksijen ihtiva etmektedir. Ligninde ise yaklaşık olarak % 65 karbon, % 6 hidrojen ve % 29 oksijen bulunmaktadır. Bu çalışmada lignin elde etme yöntemlerinden biri olan ve son yıllarda çevreye dost üretim yöntemi olarak kabul gören derin ötektik çözelti (DÖÇ) ile çöktürme yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde, derin ötektik sıvıların, çözücü olarak kullanılması klasik çözücülere oranla pek çok avantajının olmasından kaynaklanmaktadır. Öncelikle, polariteleri oldukça yüksek olduğundan derin ötektik çözücüler, klasik çözücülerde çözünmeyen selüloz gibi pek çok organik veya inorganik maddeyi çözebilme özelliğine sahiptir. Bunun yanında, derin ötektik çözücüler, çevreci çözücüler olarak nitelendirilmektedir. Derin ötektik çözücüler; organik maddelerden oluşmakta olup, ucuz, biyobozunur, yanıcı olmayan, uçucu olmayan, çevreye dost (non-toxic), hazırlanması kolay, kokusuz ve renksiz çözücülerdir (De Dios, 2013). Odunun önemli biyopolimerlerinden olan polyozlar, bu bağlamda dikkat çeken maddelerden olmuştur. Polyozlar, hijyenik ürünler, kontak lensler, yara kapatıcılar ve doku çalışmalarında hidrojel olarak; oksijen engelleyici maddeler ve kontrollü salınan ilaç kaplamaları şeklinde yeni kullanım alanları bulmuştur (Hendinata, 2024). Ancak polyozlar, farklı kullanım alanlarına rağmen kâğıt üretiminde etkin bir şekilde kullanılmamaktadır. Kâğıt hamuru üretiminde ortaya çıkan siyah çözeltide, ligninle birlikte yakılarak enerji elde edilmektedir (Minini vd, 2024). Bu çalışmada, ülkemizde doğal yayılış gösteren karaçam (*Pinus nigra arnold.*) ve titrek kavak (*Populus tremula L.*) ağaç türleri ele alınmıştır. Çalışmanın, odun biyolojisi ve kimyası alanındaki araştırmalara katkı sağlaması hedeflenmektedir.

1.1 Çalışmada Kullanılan Ağaç Türü ve Yöntem Hakkında Genel Bilgi

1.1.1 Karaçam (*Pinus nigra Arnold.*)

Karaçam (*Pinus nigra Arnold.*), pinaceae familyasına ait geniş bir yayılış alanına sahip bir ağaç türüdür (Şekil 1.1) ve farklı ülkelerde birçok araştırmaya konu olmuştur (Doğu ve Yılgör, 2001). Birinci sınıf orman ağaçlarından olan karaçam, genellikle 30 metreye kadar boylanabilir. Odunları sert, dayanıklı, reçineli ve kalitelidir. Sarıçamla kıyaslandığında daha uzun bir idare süresine sahip olan karaçam, farklı iklim koşullarına da dayanıklıdır. Türkiye, Kıbrıs, Karpatlar, Balkan Yarımadası ve Kıbrıs başta olmak üzere geniş bir coğrafi yayılışa sahiptir (Yaltırık ve Efe, 2000).



Şekil 1.1: Karaçam ağacının doğal ortamında görünüşü.

Toprak istekleri bakımından oldukça kanaatkâr olan karaçam, derin topraklarda kazık kök, sığ ve sert topraklarda ise kalp kök sistemi oluşturur. Nemli derin ağır balçık, kumlu balçık ve balçıklı kum topraklarında iyi yetişir. Ancak saf ormanlarını yangın ve kar zararları tehdit ederken, fırtına zararları sığ topraklarda ve seyrek yetiştiği alanlarda tehlikelidir. Karaçam, dona ve kuraklığa dayanıklı olup, odunları yapı malzemesi olarak yaygın şekilde kullanılır. Çivi ve vida tutma direnci iyi olup, işlenmesi kolaydır.

1.1.2 Titrek Kavak (*Populus tremula L.*)

Titrek kavak (Şekil 1.2), büyük yangın ve hastalıklardan sonra alana ilk gelen öncü orman ağaçlarından biridir. Step alanları dışında hemen her yerde yetişen titrek kavak, özellikle dere ve nehir boylarında, orman içi açıklıklarda sıkça görülür (Yaltırık vd., 1993; Tunçtaner vd., 1994; Anşın ve Özkan vd., 1997). Coğrafi yayılışı oldukça geniş olan bu tür, Türkiye’de Batı Trakya, Batı Anadolu ve Karadeniz bölgelerinde çok iyi gelişme gösterir. Güneydoğu ve İç Anadolu step bölgesi dışında kalan tüm orman mntıklarında, yangın geçirmiş ve tıraşlama alanlarında saf meşcereler halinde veya yapraklı ve ibreli karışık ormanlarda kümeler halinde yayılış gösterir (Öner, 1996).



Şekil 1.2: Titrek kavak ağacının doğal ortamında görünüşü.

Titrek Kavak odunu, orman endüstrisinde oldukça yaygın kullanılan ve hızlı yetişen bir türdür. Kuzey Yarımkürede Kuzey Afrika’dan Arktik bölgeye kadar, Kuzey Amerika, Avrupa ve Asya’da geniş bir yayılış gösteren toplam 35 farklı kavak türü bulunur. Türkiye’de yaygın olarak karakavak, boz kavak, akkavak ve titrek kavak türleri yetişir (Yaltırık ve Efe, 2000). Titrek kavak, 30-35 metre boy ve 1 metre kalınlığa ulaşabilen farklı kabuk şekillerine sahip bir türdür ve ülkemizin farklı bölgelerindeki ormanlarda yaygın şekilde yetişir (Atik, 1995). Kalın çaplı kavaklar genellikle kaplama ve kontrplak endüstrisinde değerlendirilirken, kibrit yapımında da kullanılır. Ayrıca tersimat masaları, ambalaj sandıkları, kuru maddeler için fiçılar ile sunta ve yonga-lif levhalarının yapımında da geniş ölçüde kullanılır.

1.1.3 Lignin Üretimi, Uygulamaları, Ürünleri ve Çevresel Etkileri

Lignin, doğadaki en yaygın aromatik (fenolik) polimerdir ve bitkilerde selülozu bir arada tutarak bitkiye dayanıklılık sağlar. Her yıl dünyada yaklaşık 40-50 milyon ton lignin üretilmektedir. Yüksek karbon içeriği ve bitümlü kömürle benzer molekül yapısı nedeniyle adsorpsiyon ve aktif karbon üretiminde büyük bir potansiyele sahiptir. Lignin, doğal halde düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip olmasına rağmen, adsorpsiyon performansı geliştirilmek için uygundur. Lignoselülozik maddeler arasında en çok aktif karbon üretim çalışması lignin kullanılarak yapılmıştır. Lignin, lignoselülozik maddeler içinde %10-25 oranında bulunur ve bozunma sıcaklığı 100-900°C aralığındadır. Üç çeşit alkolün dehidrojenasyon prosesleri sonucu meydana gelen polimerik bir doğal üründür (Hayashi vd., 2000; Suhas, 2007; Mohamed, 2010).

Lignin bir karbonhidrat olmamasına rağmen, doğada selüloz ve hemiselüloz ile birlikte bulunduğu için karbonhidratlar arasında incelenir. Temel yapı taşları fenil propan bileşiği olan sinapil ve koniferil alkolleridir. Lignin, kolayca glukoz ve aromatik bir alkole ayrıştırılabilen bir glikozittir. Bu bileşikten elde edilen alkole koniferil alkol denir. Lignin, koniferil alkol, sinapil alkol ve p-kumaril alkol gibi üç aromatik bileşikten oluşur. Lignin asitlerle hidrolize olmamaktadır.

Teknolojik gelişmeler ve hızlı nüfus artışı ile birlikte, yüksek performanslı ve uygun maliyetli yeni malzemelere yönelik büyük bir arayış başlamıştır. Bu süreçte, polimerik malzemeler birçok alternatifin önüne geçmiştir. Ancak, petrol bazlı monomerlerden üretilen polimerlerin doğada uzun süre bozulmaması ve çevre kirliliğine yol açması nedeniyle daha doğal yöntemler aranmaktadır. Artan çevre bilinci ile bu arayış, özellikle yenilenebilir ve sürdürülebilir temalar altında yoğunlaşmaktadır. Bu kavramların ön plana çıktığı günümüzde, doğal liflerin kompozit malzemelerde ve polimerlerde kullanımını hızla artmaktadır. Yeni iş alanları yaratmasının yanı sıra, doğal liflere olan ilginin artmasının nedenlerinden biri de selüloz, hemiselüloz ve lignin gibi lignoselülozik malzemelerin yapısının daha iyi anlaşılmasıdır.

Lignin, selülozla birlikte bitkilerin odunsu yapısını ve dayanıklılığını sağlar. Dünyada en bol miktarda bulunan organik aromatik polimerlerden biri olan lignin, tüm damarlı bitkilerde bulunur ve hücre duvarları arasında yapısal destek sağlar. Lignin olmadan, ağaçlar oldukça

zayıf olurdu. Odunun büyük bir kısmı üç farklı biyopolimerden (selüloz, polyozlar, lignin) oluşur. Petrol bazlı sentetik ürünlerin olumsuz etkileri nedeniyle doğal ve yenilenebilir ürünlere olan ilgi giderek artmaktadır. Odun içindeki biyopolimerler bu anlamda dikkat çekmektedir. Farklı sektörlerde, özellikle kâğıt hamuru üretimi sırasında ortaya çıkan atıklardan geri kazanım yollarıyla elde edilen bu biyopolimerlerin kullanımı popüler araştırma konuları arasında yer almaktadır. Hızlı nüfus artışıyla birlikte gıda ve enerjiye olan talep artmıştır ve bu durum, doğal kaynakların daha etkin ve sürdürülebilir şekilde kullanılmasını gerektirmektedir. Odun hammaddesi, farmakoloji ve akıllı ambalajlama gibi tamamen yeni kullanım alanları kazanmıştır (Karaaslan, 2011).

Odun içindeki önemli biyopolimerlerden olan polyozlar, hijyenik ürünler, kontak lensler, yara kapaticılar ve doku mühendisliğinde hidrojel olarak, oksijen engelleyici maddeler ve kontrollü salınan ilaç kaplamaları şeklinde kullanılmaktadır (Li, 2008). Polyozlar kâğıt üretiminde etkin bir şekilde kullanılmamaktadır ve kâğıt hamuru üretiminde oluşan siyah çözeltide ligninle birlikte yakılarak enerji elde edilmektedir (Victor, 2015). Biyokütle, geniş çeşitliliği ile farklı üretim alanlarında kullanılabilen ve en önemli doğal kaynaklar arasında yer almaktadır. Bu çeşitlilikler arasında doğal polimerler (selüloz, hemiselüloz, lignin gibi), hidrolitik işlemler yoluyla serbest kalan polisakkaritlerin sentezi ve fermantasyon ürünlerinden polimerlerin izolasyonu bulunmaktadır (Ebringerova, 2005).

1.2 Derin Ötektik Çözücü (DÖÇ)

Yaşadığı çevre üzerinde yarattığı olumsuz etkileri giderek artan oranda daha fazla hissetmeye başlayan insanoğlu, yine kendisi bu olumsuzluklardan kurtulmak için yeşil, yenilenebilir, sürdürülebilir ve akıllı terimleri altında birçok alanda çalışmalar yürütmektedir. Yeşil kimyada, bu alanlardan biri olup organik çözücülerin yarattığı çevre kirliliğini azaltmayı hedeflemektedir. 1990'ların başında ilk kez dile getirilen yeşil kimya, 12 kuraldan oluşmakta ve temel prensibi atık oluşturmamaya dayanmaktadır. Günümüzde, devletler oluşan çevre kirliliklerinin azaltılması için büyük bütçeler harcamaktadır. Bu da tüm dünyada yeşil kimyaya olan ilgiyi artırmıştır. Derin ötektik çözücüler (DÖÇ), petrol bazlı organik çözücüler yerine alternatif olarak düşünülen yeşil kimyanın önemli elementleridir. Yeşil kimyanın, kurallarından bir diğeri de yenilenebilir hammaddeler için daha yeşil sentezlerdir. Bu noktadan hareketle biyokütle (lignoselülozik madde) yenilenebilir hammadde kapsamında önemli bir potansiyeldir. Özellikle, kâğıt ve levha sektörlerinde

geniş ölçüde kullanılmaktadır. Çevre dostu yani yeşil kimyanın özellikle de son dönemde üzerinde durduğu konulardan biri de çözücülerdir. Toksik özellikleri bilinen ve onaylanmış çözücüler yerine çevre dostu alternatif çözücüler geliştirilmektedir. İyonik sıvılar bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri açısından son yıllarda tercih edilse de maliyetli oluşları kullanımlarında negatif bir durum oluşturmaktadır. Derin Ötektik Çözücüler (DÖÇ) iyonik çözücülere alternatif oluşturmuşlardır.

1.3 Literatür Özeti

Lignoselülozik malzemelerin bileşenlerinden biri olan ligninin, Dünya'daki organik karbonun %30'undan fazlasını oluşturduğu düşünülmektedir (Ullah, 2022; Aydemir, 2024). Özellikle odun ve kabuk katmanlarında, lignoselülozik malzemelerin hücre duvarlarının önemli bir parçasıdır (Serrano, 2020; Gencer, 2022). Guaiacyl alkol, sinapil alkol ve p-kumaril alkol gibi fenolik öncüllerin çapraz bağlanmasıyla oluşan bir biyopolimerdir. Aromatik benzen halkaları içermesi nedeniyle hidrofobik bir yapıya sahiptir ve yaklaşık 10.000 birimlik moleküler ağırlığa sahiptir (Serrano vd., 2020; Sharma ve Kumar, 2020). Seyreltik asit, alkali çözücüler ve organik çözücüler gibi petrol bazlı çözücüler kullanılarak üretilebilir ve ligninin yıllık üretimi 2019'da yaklaşık 100 milyar ton, 2022'de 150 milyar ton ve 2024'te dünya çapında yaklaşık 200 milyar tona ulaşması beklenmektedir (Bajwa, 2019; Khan, 2022). Ancak lignin genellikle kâğıt hamuru üretiminden sonra atık sıvılardan geri kazanılır (Majova, 2017; Gencer, 2022) ve bu geri kazanım süreci için sülfürik asit, sodyum hidroksit, sodyum sülfür, sülfür dioksit ve klor gibi birçok toksik kimyasalın gerekliliği nedeniyle çevresel etkilerle ilgili endişeler artmaktadır (Bajwa, 2019; Gencer, 2022). Bu nedenle, derin ötektik çözücüler (DÖÇ), ligninin orijinal yapısını koruyarak biyokütleden etkin bir şekilde çözüp fraksiyonlamak için çevre dostu bir yöntem olarak kullanılmaya başlanmıştır (Gülsoy vd., 2023; Brienza, 2024; Gülsoy ve Pekközlü, 2024; Mekuriaw ve Tizazu, 2024; Rath, 2024).

DÖÇ, ambient sıcaklıkta sıvı halde kalan bir kolin klorür ve üre karışımıdır ve üre molekülleri ile klorür iyonu arasındaki hidrojen bağı yoluyla yük delokalizasyonu nedeniyle erime noktası daha düşüktür (12°C) (Abbott, 2003). DÖÇ, laktik asit, gliserol, sitrik asit vb. gibi bazı malzemelerle karıştırılarak yaygın olarak kullanılabilir (Mekuriaw ve Tizazu, 2024). DÖÇ, yüksek oranda biyolojik olarak parçalanabilir, ucuz, uçucu olmayan, toksik olmayan ve yanıcı olmayan bir çözücüdür. Yüksek sıcaklıklarda herhangi bir basınç

olmadan kullanılabilir ve bu da diğer çözücülere göre avantaj sağlar (Owhe, 2021). Bu avantajlar DÖÇ'i lignin ekstraksiyonu için etkili ve çevre dostu bir çözücü yapmaktadır. Bu nedenle, son zamanlarda birçok DÖÇ tipi lignin ekstraksiyonuna uygulanmıştır. Owhe vd. (2021) lignin ayırma sürecinde formik asit, laktik asit ve asetik asit dâhil olmak üzere üç DÖÇ'in biyokütle üzerindeki etkinliğini araştırmıştır.

Tüm DÖÇ türlerinin moleküler ağırlığı azalttığı ve moleküler ağırlık dağılım aralığını artırdığı bulunmuştur. Meraj (2024), kenaf lif biyokütlesi üzerinde kolin klorür ile laktik asit karışımı ile lignin izolasyonunu inceledi. Sonuçlar, ekstrakte edilen ligninin pürüzsüz ve dalgalı bir yüzeye sahip olduğunu göstermiştir. Kenaf için kristalinlik indeksi yüzdeleri, geleneksel yöntemle elde edilen ligninle karşılaştırıldığında %69'dan %71'e kadar değişmiş ve kimyasal yapılar benzer bulunmuştur. Başka bir çalışmada, Xia (2018), kolin klorür ile gliserol karışımı ile biyokütleden lignin fraksiyonlamasını araştırmıştır. Sonuçlar, DÖÇ'in biyokütlerdeki lignin ağının bağlantılarına karşı zayıf rekabetçi etkileşimler nedeniyle biyokütlerdeki eter bağlarını parçalamadığını ve bu nedenle lignin üretiminin yeterince sağlanmadığını göstermiştir. Ancak, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 'nun DÖÇ (ChCl/gliserol) karışımına eklenmesi, lignin fraksiyonlama verimliliğini %3,6'dan %95,5'e artırmıştır. Başka bir çalışmada, Majova (2017), laktik asit, oksalik asit ve malik asit bazlı dört farklı DÖÇ sistemini inceledi ve elde edilen sonuçlar, tüm DÖÇ türlerinin kolayca çıkarılabilir lignin parçalarının daha büyük bir fraksiyonuna sahip olduğunu göstermiştir. Lignoselülozik biyokütlerden çeşitli DÖÇ türleriyle lignin izolasyonu ve karakterizasyonu Lie (2017), Kim (2018), Chen (2019), Smink (2020), Wang (2022) tarafından incelenmiştir.

Günümüzde artan çevresel farkındalık ve azalan hammadde kaynakları nedeniyle, endüstriyel potansiyele sahip yeni hammadde kaynaklarının araştırılması büyük önem kazanmıştır. Karbon lifi, düşük yoğunluğu ve yüksek dayanıklılığı ile geniş bir kullanım yelpazesine sahip önemli bir mühendislik malzemesidir (Yaman, 2007). Lignin, selülozdan sonra bitkilerde en bol bulunan doğal amorf polimerdir (Dence ve Lin, 1992). Günümüzde, gelişen teknolojiler sayesinde karbon lifleri, sentetik liflerden termal stabilizasyon ve karbonlaştırma gibi işlemlerle elde edilmektedir. Karbon liflerinin özellikleri, kullanıldığı sentetik başlangıç lifine ve üretim sürecinde uygulanan işlemlere bağlı olarak farklılık göstermektedir (Park, 2015). Ticari karbon lifi üretiminde, petrol veya kömür bazlı zift ve poliakrilonitril (PAN) en önemli bileşenlerdir. Ticari karbon liflerinin yaklaşık %80'i PAN'dan üretilmektedir. PAN esaslı karbon lifleri, zift esaslı olanlara göre üstün özellikler

sergilese de PAN'ın yüksek maliyeti, karbon liflerinin kullanımını sınırlamaktadır (Luo, 2017).

Bu tez çalışmasının amacı, Karaçam (*Pinus nigra Arnold.*) ve Titrek kavak (*Populus tremula L.*) ağaçlarının gövde odunundaki ligninin, düşük maliyetli ve hazırlanması kolay derin ötektik çözücüler (DÖÇ) kullanılarak daha yüksek verimle elde edilmesini araştırmaktır. Günümüzde çeşitli ağaç türlerinden lignin, organik çözücülerle çıkarılmaktadır. Bu çalışmada, Batı Karadeniz Bölgesi'nde doğal olarak yetişen karaçam ve titrek kavak ağaç türleri seçilmiştir. Ağaç malzemesinin özellikleri ve kullanım alanları üzerine birçok çalışma yapılmış olup, bu çalışmalar devam etmektedir. Ağaç malzemesi, fiziksel ve mekanik özelliklerine göre farklı türler seçilerek beklenen performans için kullanılabilir. Bu çalışmada, doğal, organik maddelerden oluşan, biyobozunur, yanıcı, uçucu ve zehirli olmayan, çevre dostu, hazırlanması kolay, kokusuz ve renksiz bir DÖÇ (kolin klorür + laktik asit) kullanılarak Titrek Kavak ve Karaçamdan lignin elde edilmesi amaçlanmıştır. Odunun büyük bir kısmı üç biyopolimerden (selüloz, polyozlar, lignin) oluşmaktadır. Son yıllarda, petrol bazlı sentetik ürünlerin insan sağlığı ve çevreye olumsuz etkileri nedeniyle doğal ve yenilenebilir ürünlere ilgi artmaktadır. Bu bağlamda, odun biyopolimerleri de dikkat çekmektedir.

Doğada selülozdan sonra en bol bulunan lignin, fenolik bir polimerdir. Bu özelliği sayesinde petrol türevleri ve fenolik reçineler için önemli bir alternatif hammadde kaynağı potansiyeline sahiptir (Sudo ve Shimizu, 1992). Çeşitli fenolik bileşiklerden oluşan lignin, 3 boyutlu amorf bir yapıya sahiptir (Hafizoğlu ve Deniz, 2011). Genel olarak ligninin, üç farklı fenilpropan ünitesinin enzimatik dehidrasyonu ile polimerleştiği düşünülmektedir. İğne yapraklı ağaçlarda bulunan ligninin yaklaşık %95'inden fazlası koniferil alkol ($R_1=OCH_3$, $R_2=H$) ünitelerinden oluşur ve bu lignin guayasil lignini olarak adlandırılır. Yapraklı ağaç ligninlerinin büyük kısmı ise koniferil alkol ($R_1=OCH_3$, $R_2=H$) ile birlikte sinapil alkol ($R_1=OCH_3$, $R_2=OCH_3$) ünitelerinden oluşur ve bu lignin guayasil-siringil lignini olarak bilinir. Tek yıllık bitkilerde bulunan lignin ise önemli miktarlarda p-kumaril ($R_1=H$, $R_2=H$) alkol üniteleri içerir (Lin ve Dence, 1992).

Günümüzde, teknolojik ilerlemeler ve hızla artan nüfus ile birlikte, yüksek performanslı ve düşük maliyetli yeni malzemeler için geniş çaplı bir arayış başlamıştır. Bu süreçte, polimerik malzemeler birçok malzemenin önüne geçmiştir. Ancak, petrol bazlı monomerlerden

Üretilen polimerlerin doğada uzun süre bozulmaması ve evre kirliliğine yol açması nedeniyle daha doğal yöntemler aranmaktadır. Artan evre bilinci ile bu arayış, özellikle yenilenebilir ve sürdürülebilir temalar altında yoğunlaşmaktadır. Bu kavramların ön plana çıktığı günümüzde, doğal liflerin kompozit malzemelerde ve polimerlerde kullanımı hızla artmaktadır. Yeni iş alanları yaratmasının yanı sıra, doğal liflere olan ilginin artmasının nedenlerinden biri de selüloz, hemiselüloz ve lignin gibi lignoselülozik malzemelerin yapısının daha iyi anlaşılmış olmasıdır.

Lignin, bitkilerde hücre duvarında bulunan ve selüloz ile birlikte bitkinin odunsu yapısını ve dayanıklılığını sağlayan bir bileşendir. Dünyada en bol bulunan organik aromatik polimerlerden biri olan lignin, tüm damarlı bitkilerde bulunur. Hücre duvarları arasında yer alan lignin, ağaçlar gibi dayanıklı bitkilere yapısal destek sağlar. Lignin olmadan, ağaçlar çok zayıf olacaktır. Odun üç kısımdan (selüloz, polyozlar, lignin) oluşur. Son zamanlarda, petrol bazlı ürünlerin insan sağlığı ve çevreye olan olumsuz etkilerinden dolayı doğal ve yenilenebilir ürünlere ilgi giderek artmaktadır. Bu bağlamda, odun biyopolimerleri dikkat çekmektedir. Farklı sektörlerde (kâğit hamuru üretimi gibi) ortaya çıkan atıklardan geri kazanım yollarıyla elde edilen bu biyopolimerlerin kullanımı, popüler araştırma konuları arasındadır.

Hızla artan nüfus ile birlikte, gıda ve enerjiye olan talep artmıştır. Bu durum, doğal kaynakların daha verimli ve sürdürülebilir şekilde kullanılmasını gerektirmektedir. Yenilenebilir bir kaynak olan odun hammaddesi, son yıllarda tamamen yeni kullanım alanları kazanmıştır. Buna rnek olarak farmakoloji ve akıllı ambalajlama teknikleri verilebilir (Karaaslan, 2011). Odun biyopolimerlerinden biri olan polyozlar, bu bağlamda büyük ilgi grmştir. Polyozların yeni kullanım alanları arasında; hijyenik ürünler, kontak lensler, yara örtüleri ve doku mühendisliğinde hidrojel olarak, oksijen engelleyici maddeler ve kontrollü salınan ilaç kaplamaları bulunmaktadır (Li, 2008). Polyozlar, çeşitli kullanım alanlarına rağmen kâğit üretiminde etkin bir şekilde kullanılmayan biyopolimerlerdir. Kâğit hamuru üretiminde oluşan siyah çözeltide ligninle birlikte yakılarak enerji elde edilmektedir (Victor, 2015).

Biyokütle, farklı üretim alanlarında kullanılabilir ve polimerik materyallerin geniş çeşitliliği nedeniyle en önemli doğal kaynaklar arasında yer almaktadır. Bu çeşitlilikler arasında doğal polimerler (selüloz, hemiselüloz, lignin gibi), hidrolitik işlemler yoluyla serbest kalan

polisakkaritlerin sentezi ve fermantasyon ürünlerinden polimerlerin izolasyonu bulunmaktadır (Ebringerova, 2005).

Sonuç olarak, birçok bilimsel çalışma, DÖÇ'in biyokütleden lignin geri kazanımını başarıyla sağlayabildiğini göstermiştir ve bu nedenle bu çalışmada iki biyokütleden lignin, çevre dostu bir süreçle DÖÇ kullanılarak üretilmiştir. Elde edilen lignin türleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM), atomik kuvvet mikroskobu (AFM), termogravimetrik analiz (TGA), X-ışını difraktometresi (XRD), Fourier dönüşüm spektroskopisi (FTIR) ve element analizleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

2. MATERYAL VE METOT

Günümüzde farklı ağaç türlerine ait budaklardan organik çözücüler kullanılarak lignin elde edilmektedir. Bu bölümde materyallerin uygun metotlar kullanılarak işleme hazır hale getirme aşamaları ele alınmıştır.

2.1 Materyal

Bu çalışmada kullanılan Karaçam (*Pinus nigra Arnold.*) ve Titrek kavak (*Populus tremula L.*) ağaçları, Türkiye'nin Karadeniz bölgesindeki Bartın Orman işletme şefliğinden temin edilmiştir (Şekil 2.1). Tomrukların göğüs yüksekliğinden 10 cm kalınlığında alınan örnek kabukları soyulduktan sonra 2,5 cm kalınlığında dört diske ayrılmıştır. Diskler, odun yongası üretmek için 2,5 × 1,5 × 0,5 cm boyutunda parçalara kesilmiştir. Kolin klorür (CAS No. 67-48-1) ve LA (CAS No. 79-33-4), DES bileşenleri olarak Sigma-Aldrich'ten satın alınmıştır.



Şekil 2.1: Karaçam ve Titrek kavak Lignin örneklerinin freeze dryer da kurutulması.

2.2 Metot

2.2.1 Odun Örneklerin Öğütülmesi Ve Elenmesi

Çalışmamızda kullanılacak olan odun örnekleri wiley değirmeni öncesi Şekil 2.2'de görüldüğü gibi önce kırılmış ve daha sonra DÖÇ ile muamelede daha aktif bozunma

meydana gelebilmesi için kırılan parçalar küçük parçacıklar haline getirdikten sonra TAPPI T 11 os-75 standartlarına göre laboratuvar tipi Wiley değirmeninde öğütülmüştür.



Şekil 2.2: Wiley öncesi kırılan Karaçam ve Titrek kavak odunları.

Küçük odun parçaları Wiley değirmeninde öğütüldükten sonra farklı partikül boyutlarına sahip olmaktadır. Bu durum bazı parçaların birden fazla öğütme işleminden bazılarının ise daha az öğütücüden geçmesinden kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla boyut küçüleceği için DÖÇ muamelesinde farklı yüzey alanlarından dolayı muameleden fazla ve az etkilenen alanlar olabileceğinden kullanılacak tüm odun yongalarının mümkün olduğunca benzer boyut ve şekillerde olması önem arz etmektedir. Bu durumun önüne geçebilmek için Şekil 2.3’de görüldüğü üzere tüm örnekler sırayla 40-60 ve 80 meshlik eleklerden oluşan elek takımında elenmiştir. Eleme işlemi sonrasında 60 mesh’lik elek üstünde kalan yongalar alınarak kurutulmuş ve kullanıma hazır hale getirilerek paketlenmiştir.



Şekil 2.3: Tüm odun yongalarının elekte sınıflandırılması.

2.2.2 Odun Örneklerinin DÖÇ ile Muamelesi ve Lignin Elde Edilmesi

Odun numunelerden gerek selüloz gerekse lignin eldesinde kullanılan kimyasalların hazırlanması ve saklanması reaksiyon verimini etkileyen bazı faktörler içermektedir. Bu sebeple DÖÇ hazırlanmasında tüm çözeltiler Şekil 2.4’de görüldüğü üzere hazırlanarak 30 ile 45 dakika arasında dinlendirilmiştir. DÖÇ hazırlanmasında Kolin klorür ve laktik asit 1:10 oranında karıştırılarak kullanılmıştır. DÖÇ hazırlanması için 1 adet ısıtıcı kullanılarak hem Kolin klorürünün erimesi hem de laktik asit ile daha etkin karışabilmesi sağlanmıştır. Bu süreçte herhangi bir sürekli karıştırma yapılmamış olup maddelerin erimesi süresince belirli aralıklarla cam bir çubukla karıştırma işlemi kısa süreli olarak yapılmıştır. DÖÇ hazırlamada ısıtıcı Kolin klorürünün erime noktası olan 80-90°C sıcaklığa ayarlanmıştır. DÖÇ çözeltileri tüm formülasyonlarda kullanılabilmesi için 5000 mL hacminde cam beherler içerisinde hazırlanmıştır. Elde edilen DÖÇ Şekil 2.5’de görülen 500 mL erlenmayer içerisinde(10 gram odun örneğine 100 gram DÖÇ ilave edildi.) bulunan odun örnekleri içerisine yavaşça ilave edilerek yongaların üst seviyesine kadar eklenmiştir.



Şekil 2.4: Çalışmada kullanılan DÖÇ hazırlanması.

DÖÇ'ler, 500 ml lik erlenmayerlere eklenerek hazırlanan odun-DÖÇ karışımları reaksiyona girebilmeleri için otoklav içerisine alınarak 121°C sıcaklıklarda 4 saat süreyle reaksiyona girmesi sağlanmıştır. Süre sonunda otoklav kapatılmış ve örnekler otoklavdan alınmıştır.



Şekil 2.5: DÖÇ ve odun yongalarının 500 mL erlenmayer içerisinde karıştırılması.

Otoklavdan alınan örneklerin renklerinin delignifikasyon nedeniyle koyu bir renk aldığı görülmüştür (Şekil 2.6). Bu durum şeffaf renkte olan DÖÇ'ün yeterli oranda lignin çözebildiğini göstermektedir. Örnekler alınarak her bir erlene 200 ml etil alkol ilave edilerek reaksiyon sonlandırılmıştır.



Şekil 2.6: DÖÇ muamelesi sonrasında otoklavdan alınan çözeltilerin görünümü.

Etil alkol ilave edilen örneklerdeki katı kısmı sıvı kısımdan whatman 42 filtre kâğıdı kullanılarak vakum yardımıyla birbirinden ayrılmıştır. Filtre kâğıdı üzerinde kalan katı kısım içerisinde kalan çözeltinin uzaklaştırılması için örnekler etil alkol ile 3 kez yıkanmıştır. Vakum erlenindeki filtrat alındıktan sonra örnekler bu kez saf su ile 3 kez yıkanmıştır (Şekil 2.7).



Şekil 2.7: Siyah DÖÇ çözeltilerinin vakum filtrasyon işlemi.

Vakum filtrasyon sonucunda elde edilen filtrat(siyah çözelti) döner damıtma yöntemi kullanılarak içerisine ilave edilen etil alkolün siyah çözeltilerden uzaklaştırılması Şekil 2.8'de verildiği gibi sağlanmıştır.



Şekil 2.8: Elde edilen siyah DÖÇ'lerin döner damıtma işlemi.

Elde edilen çözelti içerisinde, çözeltinin hacimce 5 katı saf su ilave edilerek 1 gün bekletilmiş ve çözeltideki ligninin Şekil 2.9'da görüldüğü gibi çökmesi sağlanmıştır.



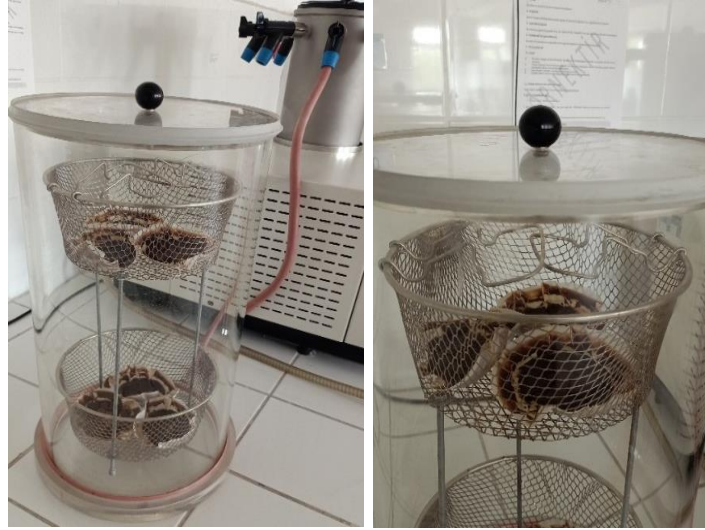
Şekil 2.9: Çözeltiye Saf Su İlavesi İle Lignin Çöktürülmesi.

Çöken lignin whatman 42 filtre kâğıdın da vakum yardımıyla süzildükten sonra önce 100 ml 1/9 (h/h) oranında etil alkol ve saf su karışımı ile daha sonra 100 ml saaf su ile yıkanmıştır (Şekil 2.10).



Şekil 2.10: Ligninörneklerinin vakum filtrasyon işlemi.

Vakum filtrasyonu sonrasında filtre kâğıdı üzerinde kalan lignin derin dondurucuda -15°C de 48 saat bekletildikten sonra Şekil 2.11’de görülen laboratuvar tipi freeze dryer da -50°C de 48 saat kurutularak hazır hale getirilmiştir. Elde edilen lignin PET poşetlere konarak $+10^{\circ}\text{C}$ ’de bir buzdolabında saklanmıştır.



Şekil 2.11: Karaçam ve Titrek kavak Lignin örneklerinin freeze dryer da kurutulması.

2.2.3 Ligninin Karakterizasyonu

Bu bölümde materyallerin uygun metotlar kullanılarak, işleme hazır hale getirilen lignin maddesinin karakterizasyon işlemleri ele alınmıştır.

2.2.3.1 Lignin Veriminin Hesabı

60 mesh'lik odun örnekleri TAPPI standardına göre etil alkol ile 6 saat ekstrakte edildikten sonra TAPPI T 222 standardına göre klasen lignini oranları tespit edilmiştir. Bu oran yardımıyla DÖÇ muamelesinde kullanılan odun örneği içerisindeki lignin miktarları hesaplanmış (B) ve DÖÇ muamelesi ile elde edilen lignini tam kuru miktarına (A) oranlanarak lignin verimi hesaplanmıştır (Eşitlik 1).

$$\text{Verim (V)(\%)} = \frac{A}{B} \times 100 \quad (1)$$

B: Başlangıçtaki örnekte bulunan lignin miktarı (gr),

A: DÖÇ muamelesi sonrası elde edilen tam kuru lignin miktarı (gr) ve V: lignin verimi (%).

2.2.3.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Numunelerin morfolojik incelemeleri Tescan MAIA3 XMU taramalı elektron mikroskobu (Brno, Çekya) ile gerçekleştirilmiştir. Numuneler, elektron akışını artırmak için paladyum/altın parçacıkları karışımı ile kaplanmıştır.

2.2.3.3 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

AFM incelemeleri, 150'den 5 µm'ye kadar Hitachi5100 N ile gerçekleştirilmiştir. Lignin süspansiyon damlası bir mika yüzeyine konulmuş ve mika yüzeyi fırında kurutulmuştur. Lignin partikülleri, 24 °C'de dinamik modda 1 Hz tarama hızı ile ve eğrilik yarıçapı 10 nm'den az olan Si uçları kullanılarak AFM ile görüntülenmiştir.

2.2.3.4 X-ışını Kırınım Analizi (XRD)

XRD, Ni filtreli Cu Kα (1.540562 Å) radyasyon kaynağı ile 5° ile 40° 2θ aralığında bir X-ışını difraktometresi (Philips PANalytical, Hollanda) ile gerçekleştirilmiştir. Numune tutucu ile ilişkili herhangi bir pik olmadığından emin olmak için silikon sıfır arka plan plakası kullanılmıştır. Ligin örneklerinin kristalinlik indeksi (CI) Eşitsizlik 2 kullanılarak hesaplanmıştır:

$$CI_{(\%)} = \frac{\Sigma A_c}{\Sigma (A_c + A_a)} \quad (2)$$

Burada, A_c ilgili kristalin zirvelerin altındaki entegre alanı ve A_a amorf halonun entegre alanını ifade eder.

2.2.3.5 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

FTIR-ATR analizi, tek refleksiyonlu ATR pike MIRacle aksesuarı ile donatılmış bir Shimadzu IRAffinity-1 spektrometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Her numune için 32 tarama ile 800 ila 4000 cm^{-1} aralığında, 4 cm^{-1} çözünürlükte spektrum elde edilmiştir.

2.2.3.6 Proximate Analizi

Proximate analiz, 2–3 mg'lık bir örnek ile bir Perkin Elmer TGA cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analiz Aydemir vd. (2024) olduğu gibi Şekil 2.12'de verildiği gibi uygulanmıştır. Proximate analiz için TGA yöntemine göre, rutubet (M), uçucu madde (VM), kül (A) ve sabit karbon (FC) aşağıda verilen formüllere göre hesaplanmıştır.

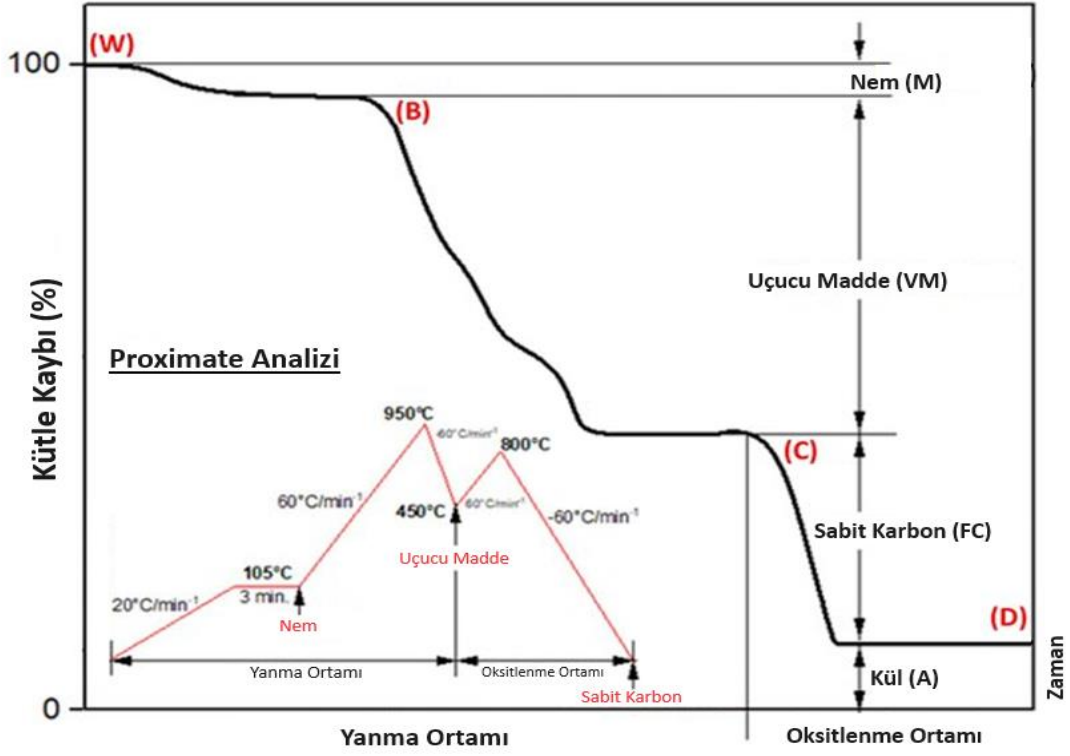
$$M = \frac{W - B}{W}$$

$$VM = \frac{B - C}{W}$$

$$A = \frac{D}{W}$$

$$FC = 1 - (M + A + VM)$$

Ultimate (elementel) analiz, 1–2 mg'lık bir örnek ile bir Eurovector EA3000-Single cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elementel analiz cihazı, miligram seviyesindeki katı ya da sıvı bileşiğin yaklaşık 1000 °C gibi yüksek sıcaklıkta yüksek saflıktaki oksijen gazıyla yakılmasıyla açığa çıkan karbon, hidrojen ve azot elementlerini kromatografik yöntemlerle yüzde olarak belirleyen bir cihazdır.



Şekil 2.12: Proximate Analizi parametreleri (Aydemir, 2024).

2.2.3.7 Termogravimetrik Analiz (TGA)

Saf PVDF ve CNC–PVDF nanoliflerinin termal analizi, yaklaşık 5–10 mg'lık numunelerle ve 20 mL/dakika azot akışı altında Hitachi STA 7300TG–DTA analizörü (Chiyoda, Tokyo) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numuneler, oda sıcaklığından 700 °C'ye kadar 20 °C/dakika ısınma hızında ısıtılmıştır. Derivatif termogravimetri (DTG), ağırlık kaybı (WL), ve WL için 10% (T10%), 50% (T50%) ve 85% (T85%) sıcaklıkları TG eğrilerine göre ölçülmüştür. Derivatif termal analiz (DTA), diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ile benzer olan bir termoanalitik tekniktir ve DTA eğrilerinden erime (Tm) ve bozunma (Td) gibi sıcaklıklar hesaplanmıştır.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1 Elde Edilen Ligninin Miktarı

DÖÇ ile ne kadarlık bir oranda verile lignin üretildiği özellikle ticari üretimlerde önem arz etmektedir. Bu sebeple çalışmamızda üretim sonrası verilerde hesaplanmıştır. Karaçam ve Titrek Kavak yongalarını küçük parçacıklar haline getirdikten sonra TAPPI T 11 os-75 standartlarına göre laboratuvar tipi Wiley değirmeninde öğütülerek 60 mesh'lik kısımların yaş halini tartıldıktan sonra rutubeti alınıp tekrar tartılarak hesaplanması yapıldı (Şekil 3.1).

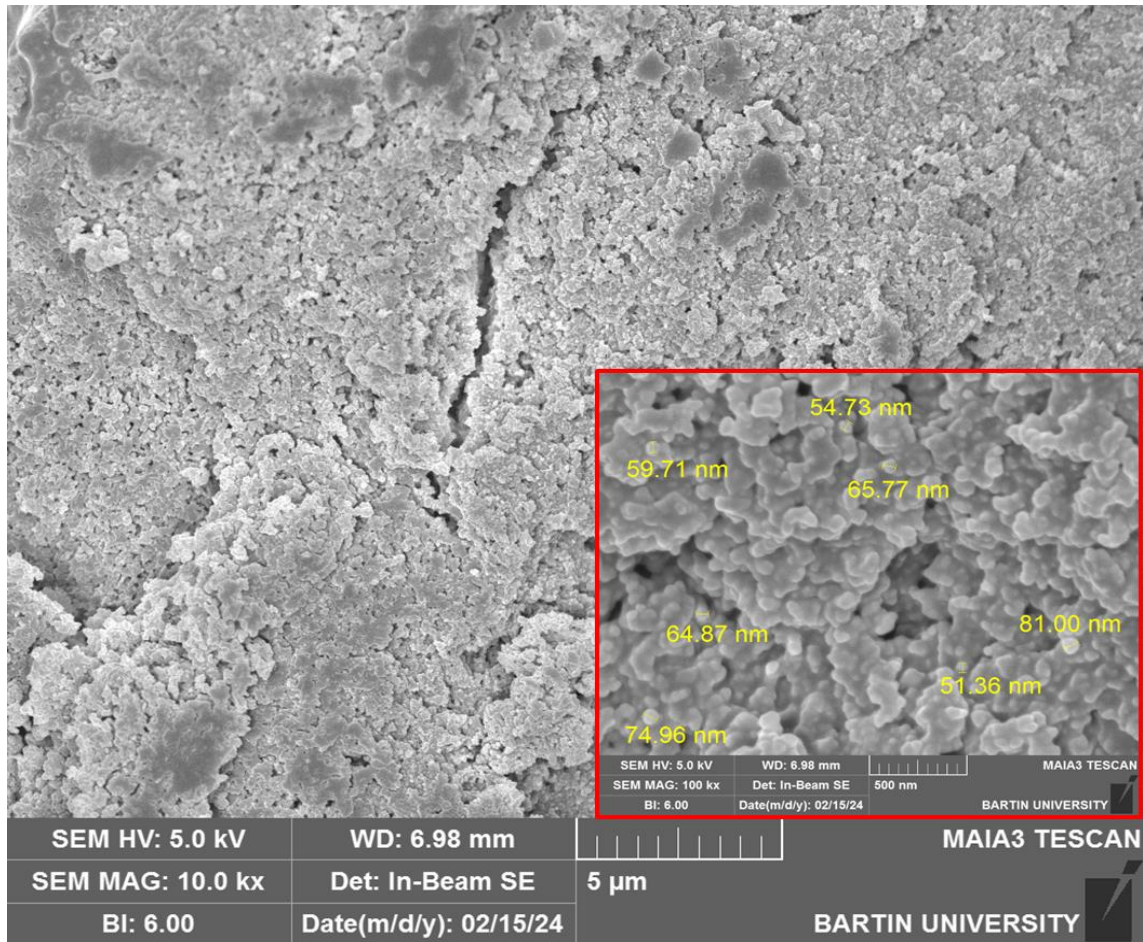


Şekil 3.1: Lignin üretiminin kısa özeti.

Titrek kavak analizi için aldığımız 27,46 g yaş örneğin kurutma işlemi sonrası ağırlığı 25 g olarak hesaplanmıştır. DES muamelesi sonrasında 25 g titrek kavak örneğinden yaklaşık 8 g lignin elde edilmiştir. Karaçam analizi için aldığımız 17,02 Gr yaş örneğin rutubeti alındıktan sonra 15,30 g olarak hesaplanmıştır. DES muamelesi sonrasında 15,3 g karaçam örneğinden 5 g lignin ihtiva ettiği hesaplanmıştır. Literatüre bakıldığında ise Mekuriaw ve Tizazu (2024) yaptıkları çalışmada birçok farklı DÖÇ ile lignin eldesi incelenmiş ve lignin verimlerinin genellikle %23.8 ile %98.5 arasında değiştiği saptanmıştır.

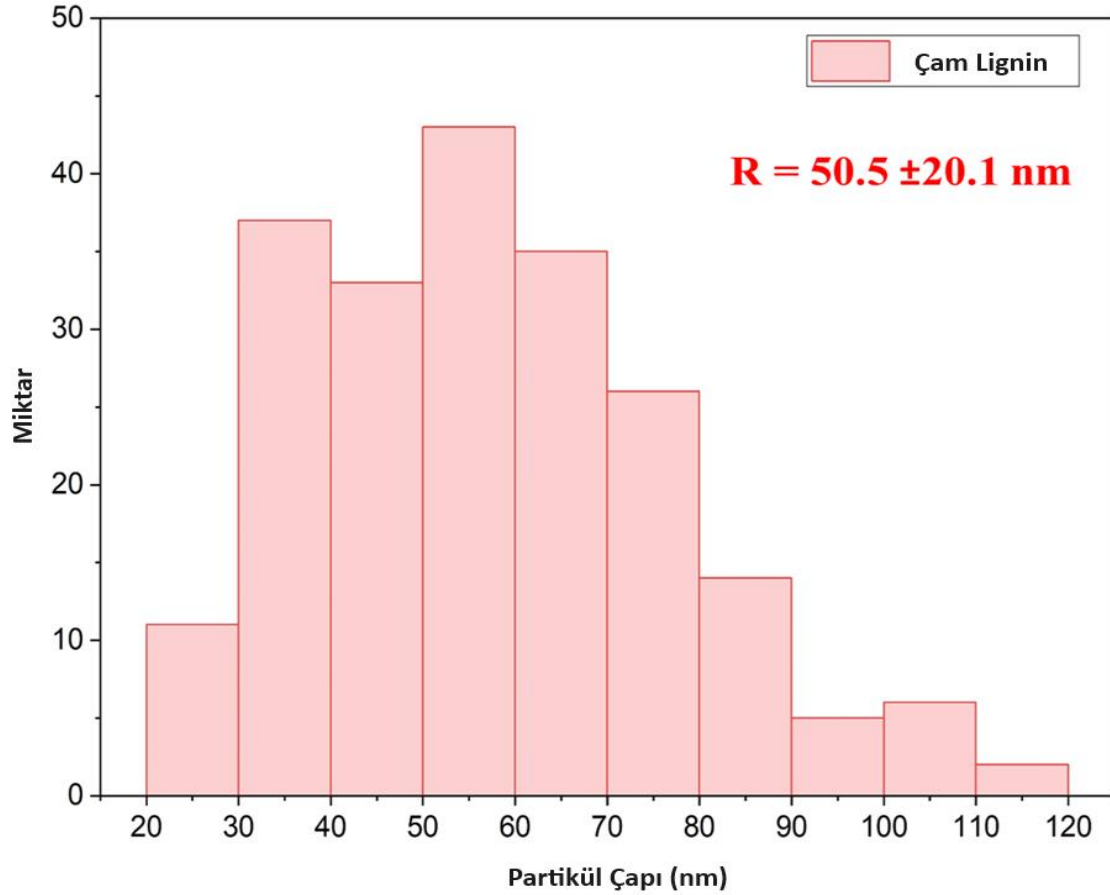
3.2 Taramalı elektron Mikroskobu (SEM)

Malzemelerin morfolojik analizinde çok kullanılan taramalı elektron mikroskobu, malzemenin yüzeyine odaklanmış bir elektron demeti kullanarak tarar ve bu yüzeydeki görüntüyü elektronların yüzeyde akışına göre oluşturan bir mikroskoptur. Elektronlar, numunedeki atomlarla etkileşime girerek, yüzey topografyası ve numunenin bileşimi hakkında bilgi içeren çeşitli sinyaller üretir. Bu şekilde malzeme içyapısı ve yüzeyi hakkında bilgi edinilebilmektedir. Buradan yola çıkarak hazırlanan ligninlerin yüzey topokrafyası ve şekillerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Şekil 3.2'ye bakıldığında 10 kX büyükmde ve 5 µm ölçekte Karaçama ait lignin partikülleri görülmektedir. Bu büyütmenin yetersiz olması sebebiyle yapılan 100 kX büyütmede lignin partikülleri daha net belirlenebilmiştir. Bu görüntüde lignin partiküllerinin yuvarlağa yakın fakat bazı kısımlarda köşeli bir yapısı göze çarpmaktadır. Ayrıca partiküllerin nano boyutta olduğu ve genellikle 51 ile 81 nm arasında olduğu görülmektedir.



Şekil 3.2: Karaçam DÖÇ Ligninin SEM analizinde görünümü.

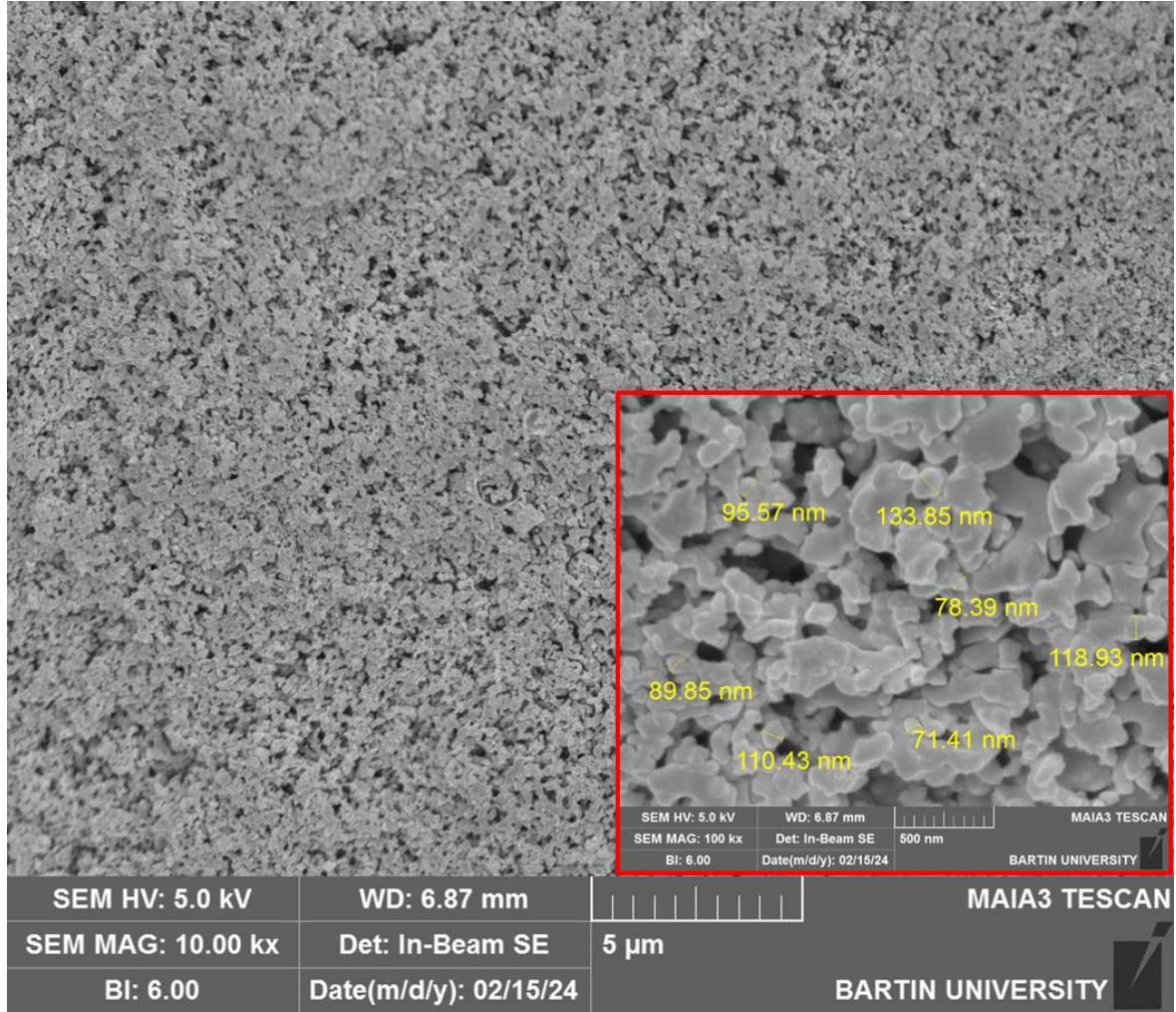
Elde edilen nanopartiküllerin boyut analizlerinin daha iyi yapılması için lignin partikülleri bir resim düzenleme yazılımı kullanılarak yaklaşık Şekil 3.2'nin farklı bölgelerinde 250 ölçüm alınarak Şekil 3.3'de görünen boyut dağılım şekli Origin Pro 24b yazılımı ile oluşturulmuştur.



Şekil 3.3: Karaçam DÖÇ lignininin boyut dağılımı (Miktar % olarak alınmıştır).

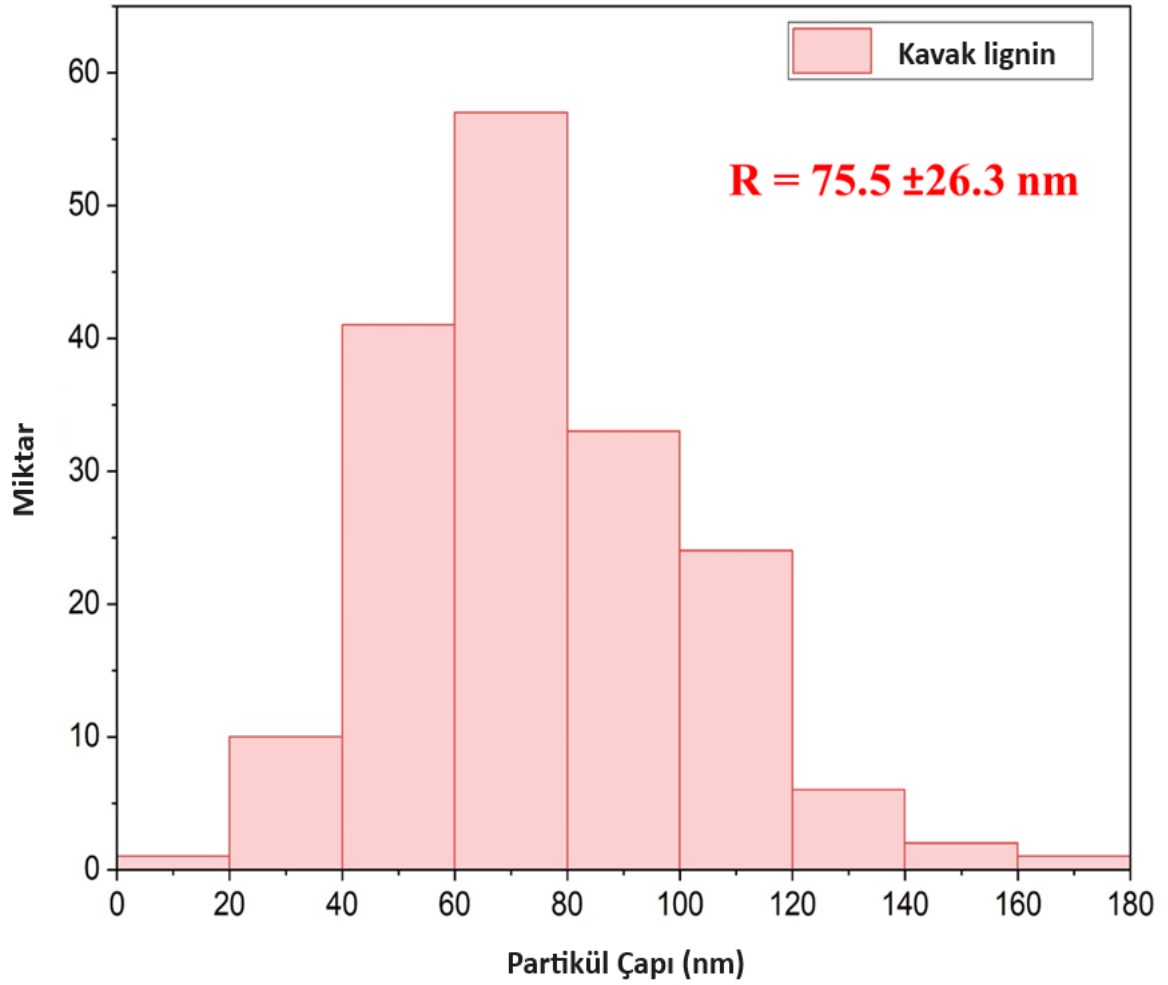
Şekil 3.2 incelendiğinde Karaçam odununa ait ligninlerin genellikle 30 ile 80 nm çap arasında olduğu ve ortalama olarak 50,5 ($\pm 20,1$) nm olduğu hesaplanmıştır. Buna karşın 30 nm altında ve 80 nm üstünde boyutu olan ligninlerinde olduğu görülmektedir. Buna karşın genellikle partiküllerin boyutunun 100 nm altında olması ve Ramsden (2016)'ya göre Karaçam ligninlerinin nano boyutta olduğunu ve nano lignin ifadesinin kullanılmasının doğru olacağı söylenebilir. Titrek kavak lignininin SEM görüntüsüne bakıldığında (Şekil 3.4) karaçamdan elde edilen lignine benzer şekilde yuvarlağımsı oldukları fakat bazı kısımlarında köşelerin olduğu görülmektedir. Buna karşın her iki 10 kx görüntüde Titrek Kavak lignin partiküllerinin arasındaki boşlukları daha fazla olması Titrek Kavak lignininin boyutlarının daha yüksek olduğu hissini uyandırmaktadır. Şekil 3.4'de 100 kx'lik görüntü

incelendiğinde ise partiküllerin arasındaki boşluklar daha net görülebilmektedir. Bu şekilde lignin boyutları incelendiğinde boyutların 71 nm ile 133 nm arasında değiştiği saptanmıştır.



Şekil 3.4: Titrek Kavak DÖÇ Ligninin SEM analizinde görünümü.

Şekil 3.2 ve Şekil 3.4 incelendiğinde Titrek Kavak ligninlerinin boyutlarının daha fazla olduğu görülmektedir. Özellikle Karaçam ligninlerinin boyutları 20 nm ile 120 nm arasında değişirken Şekil 3.5'e göre titrek kavak ligninleri 0 ile 180 nm arasında olduğu görülmektedir. Buna karşın Titrek Kavak ligninlerinin boyutları 40 nm ile 120 nm arasında yoğunlaşmakta ve ortalama olarak çaplarının 75 ($\pm 26,3$) nm arasında oldukları saptanmıştır. Buradan da aynı Karaçam lignininde olduğu gibi Titrek Kavak odununun da lignininin nano ölçekte olduğu söylenebilir. Bu durum özellikle son yıllarda doğal dolgu materyallerine olan ilginin arttığı bir dönemde lignin için yeni uygulamaların ve kullanım alanlarının açılacağı göstermektedir. Özellikle son 5 yılda lignin üzerine olan araştırmaların artması bu durumu daha da ileriye götürebileceği şüphesizdir.

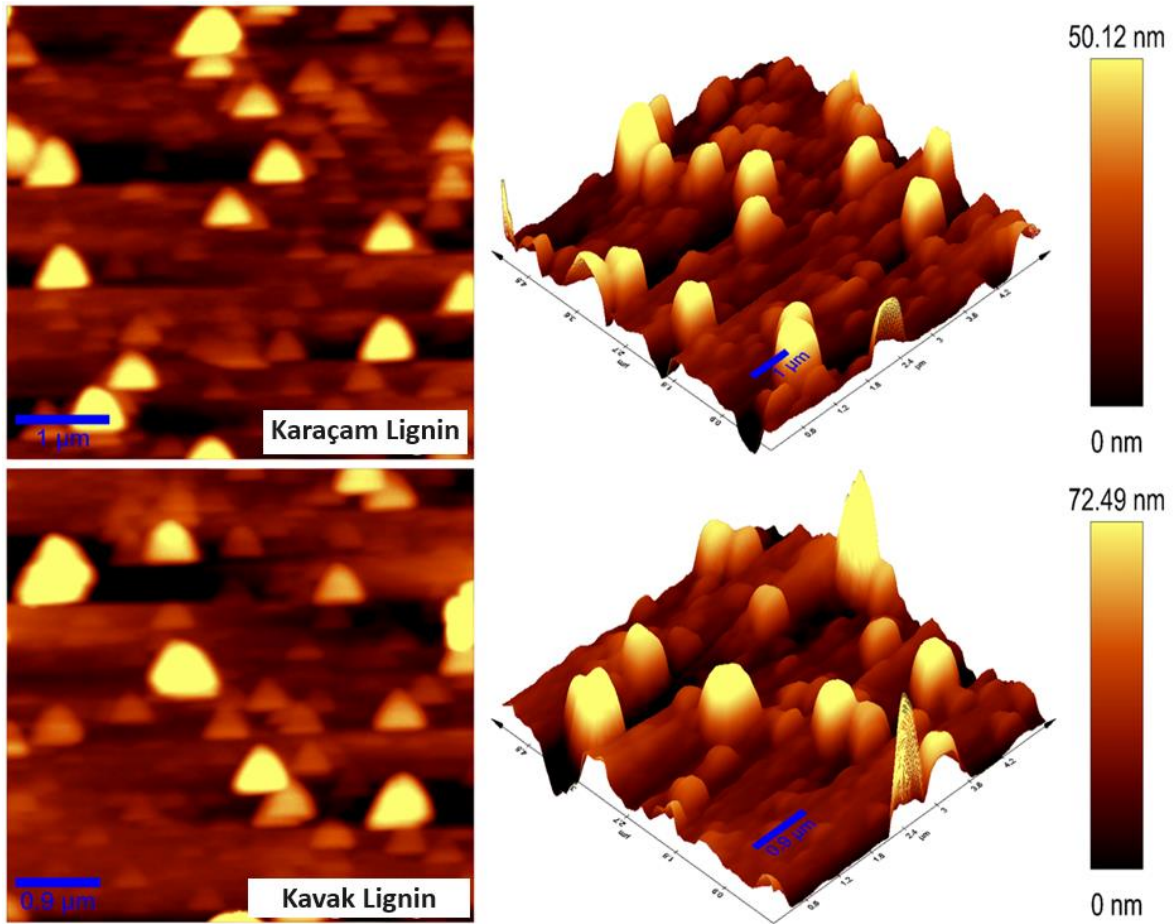


Şekil 3.5:Titrek Kavak DÖÇ lignininin boyut dağılımı (Miktar % olarak alınmıştır).

DÖÇ ile elde edilen hem Karaçam hem de Titrek Kavak ligninlerinin çevreye dost bir yöntemle elde edilmesi özellikle konvesyonel lignin üretim yöntemlerinden uzaklaşılabilceğini de göstermektedir. Literatürdeki çalışmalara bakıldığında Meraj vd. (2024) Kenaf odunundan lignin üretmek için ChCl: LA çözeltisi kullanmış ve yaptıkları SEM analizinde oluşan ligninlerin düzenli bir şekilde olmadıkları ve köşeleri olduğunu saptamışlardır. Bunun yanında ligninlerin yüzeylerinin düz olduğu ancak bazı partiküllerin yüzeylerinde dalgalanma olduğu görülmüştür. Zhang (2022), yaptıkları çalışmada ChCl: LA çözeltisi kullanılmış ve lignin üretimi yapılmıştır. Taramalı (SEM) ve geçişli (TEM) elektron mikroskobu görüntülerine göre lignin nanopartiküllerinin yuvarlağa yakın olduğu ve hafif köşeli parçalar oldukları saptanmıştır. Yapılan TEM analizine göre lignin partiküllerinin boyutlarının 40 nm ile 180 nm arasında değiştiği saptanmıştır. Diğer bir çalışmada da Yao (2024) benzer sonuçlar elde edilmiştir.

3.3 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Özellikle materyallerin nano ölçekte yüzey pürüzlülüğü ve topografik yapısının analizinde kullanılan AFM analizinde, yüzey pürüzlülüğü cihazında olduğu gibi küçük nano boyutta bir iğne yardımıyla yüzeyi tarayarak gerek yükseklik gerekse topografik yapısını numunenin yüzeyinde tarayarak görüntülemektedir. Cihazda bulunan keskin uç, yüzeye temas eder ve burada iğneyi tutan kol eğilir ve fotodiyoda yansıyan lazer ışığının miktarını değiştirir ve yanıt sinyalini geri getirmek için kolun yüksekliği tekrar ayarlanır ve böylece yüzeydeki topografik yapı analiz edilmeye çalışılır. Çalışmamızda ise lignin partiküllerinin gerek topografik yapısı gerekse yükseklikle beraber nano partikül boyutunun analizi için çalışmamızda AFM tercih edilmiştir.



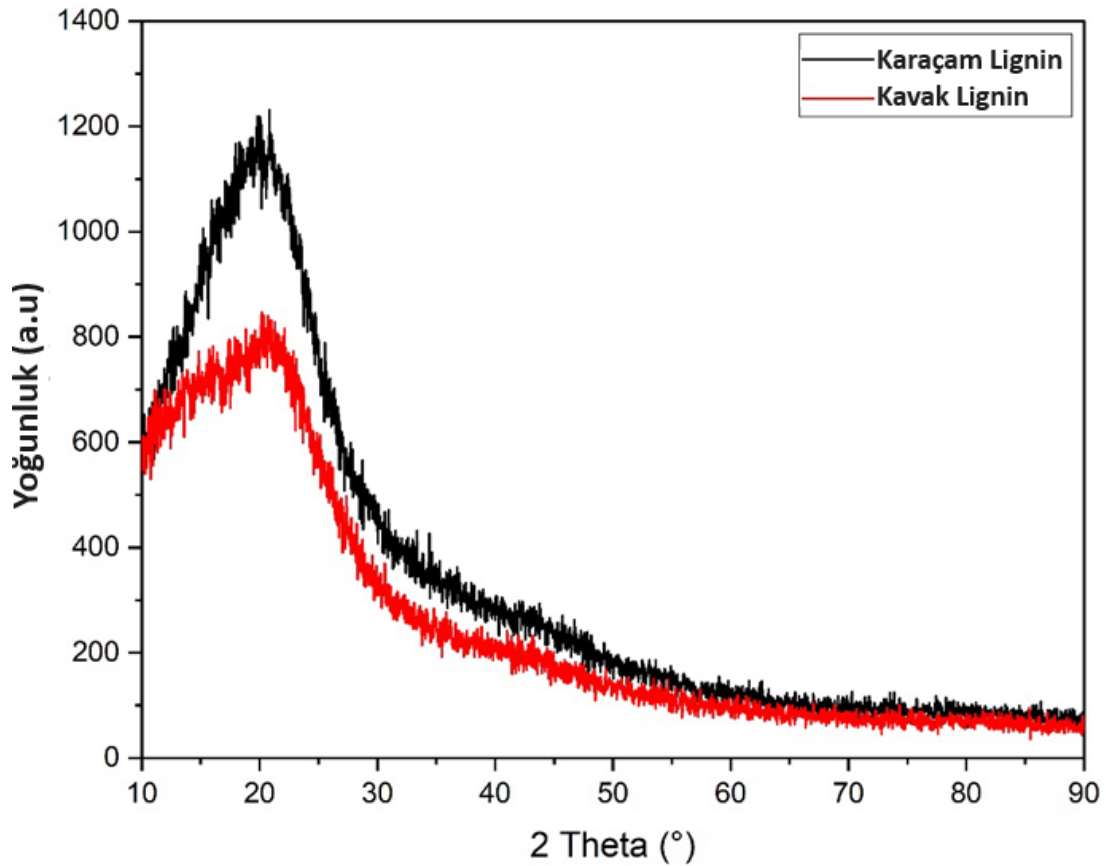
Şekil 3.6: Karaçam ve Titrek Kavak DÖÇ lignininin AFM ile boyut analizi.

Şekil 3.6'ya bakıldığında sağ tarafta bulunan ölçeklere göre yüzeydeki partikül yükseklikleri Karaçam odunu için 0-50.12 nm ve Titrek Kavak odunu lignini için 0-72,49 nm olarak tespit

edilmiştir. Burada SEM analizinde olduğu gibi Titrek Kavak lignininin çaplarının daha yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca Titrek Kavak lignininin boyutlarının daha fazla olması Şekil 18’den de görüldüğü gibi yüzeydeki pürüzlülüğü daha fazla artırdığı görülmektedir.

3.4 X-ışını Kırınım Analizi (XRD)

Çalışmamızda gerek lignin desenini gerekse amorf /kristalin miktarının saptanması için XRD cihazı kullanılmıştır. XRD, bir malzemenin kristal yapısı, kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri hakkında bilgi edinmemizi sağlayan bir tekniktir. Bu yöntemde, X-ışınları belirli bir açıyla numune üzerine verili ve ışınların yansınmasıyla meydana gelen açı alınarak hesaplanır ve bu açı şekil 3.7’de görüldüğü gibi malzemelerin kristalin yapılarının analizi için önemli fikirler sağlayabilmektedir.



Şekil 3.7: Karaçam ve Titrek Kavak DÖÇ lignininin XRD analizi.

Literatüre bakıldığında XRD analizi materyallerin özellikle kimyasal yapıları ve kristalin miktarları bakımından önemli veriler sunmaktadır. Buna karşın literatür incelendiğinde

lignin materyalinin genellikle amorf yapılı olduğu ve buna karşın az da olsa kristalin bölgelere sahip olduğu görülmektedir. Bu bakımda bu çalışmada da gerek literatürle karşılaştırmak gerekse üretilen ligninin karakterizasyonu için XRD analizi yürütülmüştür. Şekil 3.7'e bakıldığında gerek titrek kavak gerekse karaçam odun ligninleri için 20° civarında bir amorf tepe olduğu görülmektedir. Şekle bakıldığında Karaçam odun lignininin tepe noktasının Titrek Kavak ligninine göre daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durum İğne yapraklı ve Yapraklı odun ligninleri arasındaki farklılıktan olabileceği gibi ligninlerin selüloz gibi kristalin yapıdaki nano materyalleri içermesinden de kaynaklanabilmektedir. Buna karşın bu verilere göre Karaçam lignininin Titrek Kavak ligninine göre daha amorf yapılı olduğu söylenebilir.

Tablo 3.1: Karaçam ve Titrek Kavak DÖÇ lignininin 2Theta değeri ve kristalinite indeksi

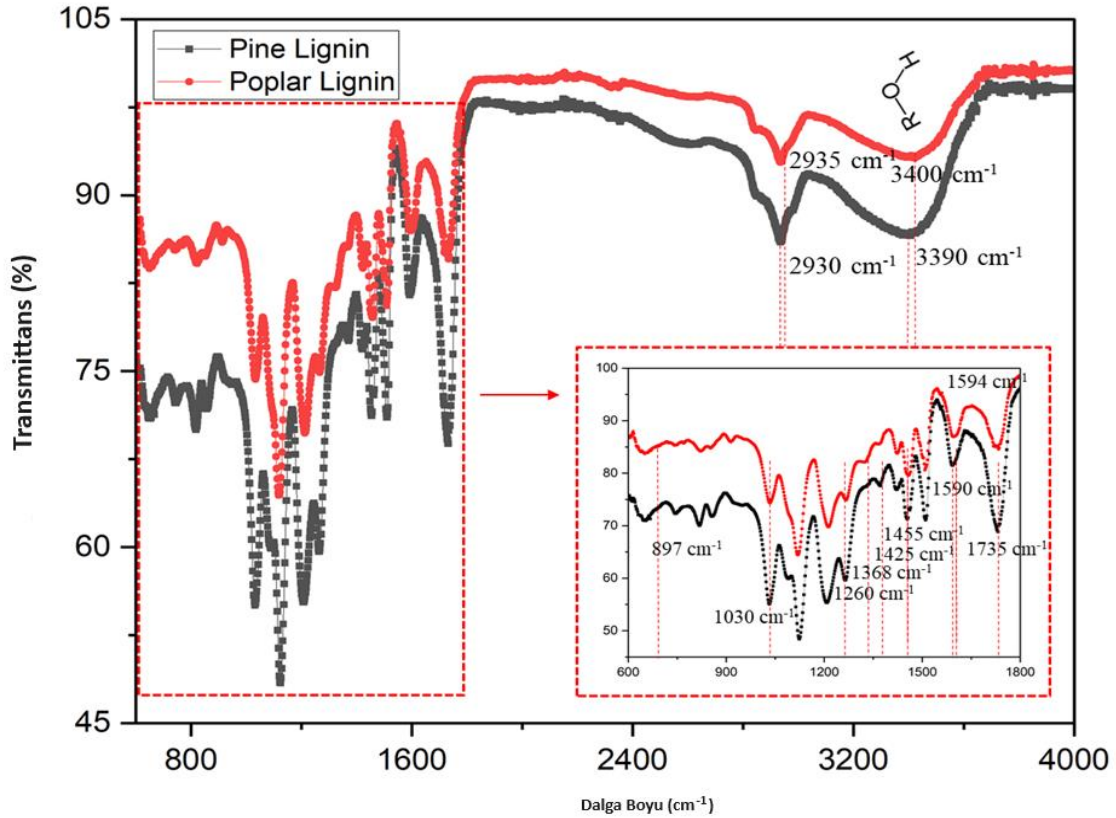
Lignin Tipi	CrI (%)	2 Theta (°)
Titrek Kavak DÖÇ	26,2	20,2
Karaçam DÖÇ	32,2	20,8

Tablo 3.1, XRD grafiğinin özet verilerini içermektedir. Tablo 3.1'e bakıldığında tepe noktalarının benzer olduğu ve Titrek Kavak için 20,2° ve karaçam için 20,8° olduğu belirlenmiştir. Buradan, Titrek Kavak odunu ve karaçam odununun tepe verdiği noktalar dikkate alınarak kristalin indeks değerlerinin sırasıyla Titrek Kavak için %26,2 ve karaçam odunu için %32,2 olduğu Origin Pro 2024b yazılımı yardımıyla belirlenmiştir. Literatüre bakıldığında, Zdanowicz (2022), kolin klorit/üre ve resorsinol ile ayrı ayrı hazırlanan DÖÇ çözeltileriyle lignin elde etmişlerdir. Ligninin karakterizasyonu için yapılan XRD çalışmasında ligninin genellikle 21-23° arası 2theta tepe noktası verdiği belirlenmiştir. Bu değişimin ise DÖÇ ile yapılan üretim sürecinden kaynaklandığı veya elde edilen lignin saflığından dolayı 2 theta değerlerinde kayma olabileceği ifade edilmiştir. Yapılan başka bir çalışmada ise, Gomide (2020), kâğıt fabrikasında atık olarak çıkan siyah Kraft çözeltisi kullanılarak ultrasonik sistemler yardımıyla lignin mikro partikülleri çöktürülerek lignin eldesi çevreye dost ve maliyet etkin şekilde elde edilmiştir. Lignin karakterizasyonu için yapılan XRD analizinde ise lignin mikro partiküllerinin genellikle 20,3° ile 23° arasında 2theta değerinde tepe noktası verdikleri saptanmıştır. Her iki çalışmada da bizim elde ettiğimiz sonuçlara benzer 2theta değerlerinin saptanması sonuçlarımızın doğruluğunu teyit ettiği söylenebilir. Ayrıca Li (2021), yaptığı çalışmada da ürettikleri lignin partikülleri için XRD analizi gerçekleştirmiş ve genellikle tepe noktalarının 20° ile 23° arasında 2theta değeri

verdiği saptanmıştır. Fakat lignin XRD çalışmalarında lignin yapısı itibariyle amorf olduğu için kristalinite indeks değerleri çok fazla çalışmamıştır. Bizim çalışmamızda da elde edilen eğitler tipik bir amorf polimer eğrilerini andırdığı görülmüştür. Yapılan çalışmalarda da %25-%35 arasında da kristalinite indeks değerlerinin olduğu saptanmıştır.

3.5 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), katı, sıvı veya gazın bir infrared ışını soğurma veya yayma spektrumunu elde etmek için kullanılan bir tekniktir. Bu spektrometre, geniş bir spektral aralıkta yüksek çözünürlüklü spektral verileri eşzamanlı olarak toplamaktadır. Bu spektroskopik tekniğin amacı, bir numunenin her dalga boyunda ne kadar ışık soğurduğunu ölçmektir. Bu ölçülen dalga boyları sayesinde bir materyalin kimyasal bileşimleri hakkında kabaca bir fikir sahibi olunabilmektedir. Çalışmamızda da üretilen ligninin literatüre ve standart verilere göre ne kadar farklılık ve benzerliklerinin ne olacağı araştırılmıştır. Ligninlerin FTIR analizi metot da belirtilen yöntemle yapılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 3.8’de sunulmuştur.



Şekil 3.8: Karaçam ve Titrek Kavak odun lignininin FTIR analizi.

Şekil 3.8'e bakıldığında titrek kavak ve karaçam lignininin FTIR spektraları görülmektedir. Lignin numunelerinin FTIR spektralarının dalga boylarında bazı farklılıklar görülmektedir ve ayrıca tepe noktalarının yoğunluklarında da bazı farklılıklar saptanmıştır. Temel karakteristik bantlar 800-1650 cm^{-1} arasında görülmüştür. Lignin spektralarına bakıldığında özellikle 3390 ve 3395 cm^{-1} dalga boylarının olması selüloz ve hemiselüloz'un – OH gruplarının varlığını gösterdiği söylenebilir (Soares, 2021; Provost, 2022). Buna karşın Titrek Kavak odununda bu dalga boyu biraz daha sağa kaydığı görülmüştür. Lignin aromatik iskeletinin titreşim bandları 1590 ve 1510 cm^{-1} FTIR spektralarından teşhis edilmiştir (Soares vd., 2021; Provost vd., 2022; Meraj vd., 2024). Ayrıca, 1604 ve 1505 cm^{-1} bandları C=C, C=O gerilme ya da eğilme titreşimleri görülmüştür (Meraj vd. 2024; Kim vd. 2018; Akond and Lynam, 2020). Ayrıca 1455 cm^{-1} bandı ise CH_2 ve CH_3 asimetric deformasyonunu göstermektedir. 1420 ile 1460 arasında CH_2 makaslama titreşimi ve CH_3 'ünde eğilme titreşimleri için bandlar gözlenmiştir (Liu vd., 2020; Owhe vd., 2021; Meraj vd. 2024). Ayrıca, ayrıca alifatik CH_3 ve CH_2 'nin titreşimi 2940 cm^{-1} bandında görülmektedir (Soares, 2021; Provost, 2022). Son olarak 1250 cm^{-1} bandı ise özellikle karaçam odununda ve titrek kavak odununda guayasil (G) alt birimlerinin CO titreşimlerini göstermektedir. 1140 cm^{-1} bandı, siringil (S) alt birimlerinin C-O titreşim bandını göstermektedir. Ayrıca, 1030 cm^{-1} bandı G ve S alt birimlerinde bulunan metoksil gruplarını simgelemektedir (Soares, 2021; Provost, 2022). Ayrıca DÖÇ varlığında, 1735 cm^{-1} bandında bir ilave band bulunmaktadır ve bu bandın fenil esterlerinin karboksil gruplarından kaynaklandığı düşünülmektedir (Steinmetz, 2019; Soares, 2021).

3.6 Elementel Analiz ve Yaklaşık Değer Analizi

Elementel analiz, ligninin elementel bileşimini ve proximate analizi ise ligninin; nem, kül, uçucu madde, sabit karbon gibi bazı parametreleri belirlemek için yapılmıştır. Elementel analiz, biyolojik kökenli maddeleri oluşturan C, O, H ve N elementlerinin materyal içerisinde % kaç oranında olduğunu gösteren bir analizdir ve genellikle Sülfür içeriği olup olmadığını teyit etmek için yapılmaktadır. Proximate analizinde; nem, numunelerdeki su miktarını ağırlık yüzdesi olarak temsil etmektedir. Kül, numuneler tamamen yakıldıktan sonra kalan kalıntı miktarı olarak verilmiştir. Numunelerdeki uçucu madde, ısıtıldığında ligninden salınan yoğunlaşabilir buhar ve gazlardan (su buharı hariç) oluşmaktadır. Sabit karbon, yoğunlaşabilir buhar, gazlar ve uçucu madde çıkarıldıktan sonra geriye kalan katı yanıcı kalıntı olarak ifade edilmektedir. Sonuçlar Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2: DÖÇ Lignin örneklerinin elementel içeriği ve Yaklaşık Değer analizi.

Örnek Tipi	Elementel Analiz (%)				Yaklaşık Değer Analizi (%)			
	Azot [N, %]	Karbon [C, %]	Hidrojen [H, %]	Oksijen [O, %]	Nem [M, %]	Uçucu Bileşen [V, %]	Kül [A, %]	Sabit Karbon [FC, %]
Titrek Kavak lignin	3,5	58	5,7	32,8	1,7	64,3	2,8	31,2
Karaçam lignin	0,2	57,2	6,2	36,4	3,4	78,7	1,3	16,6

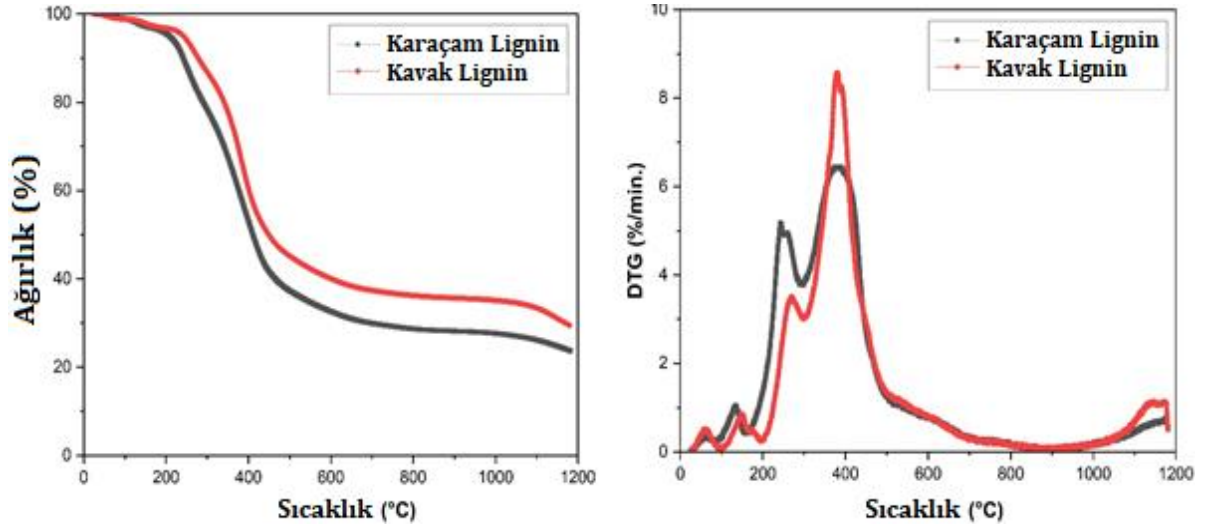
Elementel analiz çalışmamızda tüm deney parametreleri Aydemir vd. (2024) çalışmasında yapılan yöntemle göre seçilmiştir. Tablo 3.2'ye bakıldığında, titrek kavak lignini ve çam lignininin elementel bileşimleri görülmektedir. Burada titrek kavak ve karaçam odunu için karbon miktarı %58 ve %57.2, oksijen oranı %32.8 ve %36.4, azot oranı %3.5 ve %0.2 ve hidrojenin oranı %5.7 ve %6.2 olarak belirlenmiştir. Literatüre bakıldığında Yue vd. (2020) yıllık bitkilerden elde ettikleri biyokütleyi, ChCl: potasyum karbonat ve gliserol (Alkalin) ve ChCl: LA (asidik) ile hazırladıkları DÖÇ çözeltisi ile muamele ederek lignin elde etmişlerdir. Elde edilen ligninin elementel analizine göre C miktarını %50 ile 60 arasında, O oranını %5 ile 10 arasında, N miktarını %20 ile %30 arasında ve H oranını ise %5 ile %10 arasında tespit etmiştir. Yapılan başka bir çalışmada da Ki (2021), şeker kamışı sapları kullanılan çalışmada katı hammadde ChCl: oksalik asit ve $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ ile muamele edilmiş ve bu şekilde saf lignin üretimi yapılmıştır. Elde edilen ligninin elementel analizi sonuçlarına göre C miktarını %40 ile 60 arasında, O oranını %30 ile 50 arasında, N miktarını %0 ile %1 arasında ve H oranını ise %5 ile %7 arasında olduğu tespit etmiştir. Literatüre bakıldığında Ee (2023), Liu (2020), Shen (2019), Hong (2020) ve daha birçok çalışmada benzer değerler elde edildiği görülmektedir. Sonuçlarımızla karşılaştırıldığında genellikle benzer sonuçlar elde edilmiş fakat bazı farklılıkların olduğu ve bununda kullanılan farklı DÖÇ çözeltilerinde veya lignin saflığından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Proximate analizi ise materyal ve metotta verilen ve Şekil 2.12'de sunulan parametrelere göre TGA cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca materyal ve metot bölümündeki sunulan ilgili eşitsizliklere göre ligninde meydana gelen ağırlık değişikliklerine göre Tablo 3.2'deki sonuçlar hesaplanmıştır. Tablo 3.2'de görüldüğü gibi, titrek kavak ve karaçam lignin numunelerinin nem oranları %1,7–3,4 aralığında değiştiği belirlenmiş ve yine titrek kavak ve karaçam lignini için uçucu madde içerikleri genellikle yüksek olmakla birlikte %64,3 ve %78,7 olduğu hesaplanmıştır. Kül içeriğine bakıldığında titrek kavak ve karaçam

lignin için değerlerin %1,3 ve %2,8 arasında değişmiş saptanmıştır. Yine titrek kavak lignini ile karaçam lignini için sabit karbon değerleri sırasıyla %31,2 ve %16,6 civarı olduğu kalan kütle miktarlarına göre hesaplanmıştır. Sonuç olarak Titrek Kavak ve Sarıçam ligninleri arasında bazı farklılıklar olmasına karşın sonuçların birbirlerine benzer olduğu ve farklılıkların da her iki lignin arasındaki kimyasal yapıdaki değişimlerden kaynaklanabileceği literatürde yapılan Huang (2016), Crestini (2017), Mahmood (2018) ve Suota (2021) çalışmalarına göre saptanmıştır.

3.7 Termogravimetrik Analiz (TGA)

Ligninin termal özellikleri TGA ile incelenmiştir. Bu teknik, sıcaklık artışıyla ağırlık kaybının değerlendirilmesinden ligninin termal stabilitesi ve bozunması hakkında bilgi edinmek için faydalıdır. Karaçam ve titrek kavak ligninlerinin eğrileri sırasıyla TGA ve termogravimetrik eğrilerin türev (DTG) Şekil 3.9'da gösterilmiştir. 20 ile 1200 °C arasındaki sıcaklıklarda meydana gelen ligninin termal bozunmaları ve DTG'si Tablo 3.3'te özetlenmiştir.



Şekil 3.9: Karaçam ve Titrek Kavak DÖÇ lignininin TGA analizi.

TGA ve DTG grafikleri ağırlık kaybı eğrilerinin bozunmasını temsil eder. İlk ağırlık kaybı 50-145 °C aralığında tespit edilmiştir. Bu, öncelikle numune ilk kez ısıtıldığında uzaklaştırılan nemin ve mevcut uçucu maddelerin varlığı nedeniyle gerçekleşir (Zakaria, 2014; Watkins, 2015; Singh, 2022). Bunun ötesinde, bozunma sıcaklığı karaçam için 210-450 °C ve titrek kavak için 230-460 °C civarında gözlemlenir ve bu, lignin örneklerinden

karbonhidratların tahrip edilmesiyle ilişkilidir ve CO, CO₂ ve CH₄ gibi uçucu gazlara dönüşür. DTG eğrisi titrek kavak için 245 °C ve 385 °C, karaçam için ise 245 ile 370 °C arasında gözlemlenmiştir. 370° ile 390 °C arasında gözlemlenen ikinci bozunma sıcaklığı, bağlı alifatik zincirlerin parçalanmasından kaynaklanabilir (Singh, 2016) ve son olarak, üçüncü bozunma sıcaklığı her iki lignin için de 800 °C'de gibi yüksek sıcaklıklara kadar meydana gelmiş olup, karaçam lignini için yaklaşık %76,3 ve titrek kavak lignini için %70,5 toplam ağırlık kaybına neden olduğu hesaplanmıştır. Son bozunma davranışı ise, lignin yapısındaki aromatik bileşenlerin parçalanmasından kaynaklandığı saptanmıştır (Jakab, 1997; Meraj, 2024). Karaçam lignini üzerinde yapılan termal analiz, titrek kavak ligninine kıyasla farklı sonuçlar göstermiştir, bu da yumuşak ağaç ve sert ağaç lignin türleri arasındaki farklılıklardan kaynaklanabilir. Bu aşamada, fenolik hidroksil, karbonil grupları ve benzil hidroksil arasındaki birimler arası bağlantıların bozulması, lignin karmaşık yapısında dejenerasyonla daha da karmaşıklaşır ve bu bozunmayla açığa monomerik fenoller açığa çıkar (Garcia-Maraver, 2013; Kumar, 2016). Lignin yapılarındaki aromatik halkaların parçalanması veya yoğunlaşma süreci, ligninin 400 ile 800 °C arasında kademeli olarak dökülmesine neden olur. Yukarıdaki tartışmaya dayanarak, lignin daha fazla dallanma ve son derece yoğun aromatik yapıların üretimi nedeniyle yüksek sıcaklıklarda sabit kalır (Sun, 2001; Garcia-Maraver, 2013; Kumar, 2016).

Tablo 1.3: Karaçam ve Titrek Kavak DÖÇ lignininin TGA analizinin özeti.

Numune Tipi	T _{10%} (°C)	T _{50%} (°C)	DTG _{max} (°C)	WL (%)
Karaçam Lignin	241,8	410,7	379,2	76,3
Titrek Kavak Lignin	277,8	449,2	379,1	70,5

Tablo 2, karaçam ve titrek kavak lignininin TG ve DTG özet verilerini içermektedir. Tabloya bakıldığında %10 kütle kaybının meydana geldiği nokta Karaçam lignini için 241,8°C sıcaklıkta meydana gelirken Titrek Kavak odunu için bu sıcaklık 277,8 olarak tespit edilmiştir. Sıcaklık artarken 400°C'den sonra %50 kütle kaybı başlamış ve Karaçam lignininde 410,7°C ve titrek kavak lignininde ise 449,2°C sıcaklıkta T50% meydana geldiği saptanmıştır. Birim zamandaki maksimum kütle kaybı (DTG_{max}) değerlerine bakıldığında ise hem karaçam hemde titrek kavak odunu için 379,1°C ve 379,2°C arasında meydana geldiği belirlenmiştir. TGA analizi sonrasında toplam kütle kayıplarına bakıldığında ise karaçam lignini için %76,3 ve titrek kavak odunu için %70,5 oranında kütle kaybı meydana geldiği saptanmıştır.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, Karaçam ve Titrek Kavak odunlarından çevreye dost yeşil yöntemler kullanılarak derin ötektik çözeltiler (DÖÇ) ile lignin elde edilmesi üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu yöntemle elde edilen ligninin yapısı ve özellikleri karakterize edilmiş ve çalışmada sunulmuştur. Çalışmanın sonuçları polimerik karakterizasyon yöntemleri ile analiz edilmiş ve literatür ile karşılaştırılmıştır. Çalışmayla elde edilen sonuçlar şu şekilde özetlenebilir;

- Verim analizine bakıldığında; Titrek kavak, 27,46 gram yaş örneğin rutubeti alındıktan sonra 25 gram olarak hesaplanmıştır. Rutubeti alındıktan sonra yapılan her 100 gram Titrek Kavak örneği için ortalama 8 gram lignin içerdiği varsayılmıştır. Titrek Kavak ligninin %91 verim ile üretildiği belirlenmiştir. Karaçam, 17,02 gram yaş örneğin rutubeti alındıktan sonra 15,30 gram olarak hesaplanmıştır. Rutubeti alınan her 100 gram Karaçam örneği için ortalama 13 gram lignin içerdiği varsayılmıştır. Karaçam ligninin %89 verim ile üretildiği tespit edilmiştir.
- SEM ve AFM ile yapılan partikül morfolojisi ve boyut analizine bakıldığında; Lignin Partikül Boyutları: Karaçam ligninlerinin genellikle 30 ile 80 nm çapında olduğu ve ortalama 50,5 ($\pm 20,1$) nm olduğu hesaplanmıştır. Karaçam ligninleri arasında 30 nm altında ve 80 nm üstünde boyutlara sahip olanlar da bulunmaktadır. Titrek Kavak ligninleri 0 ile 180 nm arasında değişmekte olup, yoğun olarak 40 nm ile 120 nm arasında bulunmaktadır ve ortalama çaplarının 75 ($\pm 26,3$) nm olduğu saptanmıştır. AFM analizinde Karaçam odunu ligninleri 0-50,12 nm, Titrek Kavak odunu ligninleri ise 0-72,49 nm arasında tespit edilmiştir.
- XRD analizine bakıldığında XRD analizinde tepe noktaları benzer bulunmuş olup, Titrek Kavak için $20,2^\circ$ ve Karaçam için $20,8^\circ$ belirlenmiştir. Kristalin indeks değerleri sırasıyla Titrek Kavak için %26,2 ve Karaçam odunu için %32,2 olarak hesaplanmıştır.
- Lignin numunelerinin FTIR Spektralleri ve Elementel Analiz değerlerine göre; FTIR spektrallerinde dalga boylarında ve tepe noktalarının yoğunluklarında bazı farklılıklar görülmüştür. Elementel analiz sonuçlarına göre, Titrek Kavak ve Karaçam odunlarında karbon miktarı sırasıyla %58 ve %57,2, oksijen oranı %32,8 ve %36,4, azot oranı %3,5 ve %0,2, hidrojen oranı %5,7 ve %6,2 olarak belirlenmiştir. Sülfür içeriğine rastlanmamıştır.
- Nem, Uçucu Madde ve Kül İçeriği, Titrek Kavak ve Karaçam lignin numunelerinin nem oranları %1,7-3,4 aralığında değişmekte olup, uçucu madde içerikleri sırasıyla %64,3

ve %78,7 olarak hesaplanmıştır. Kül içeriği değerleri Titrek Kavak ve Karaçam ligninleri için %1,3 ve %2,8 arasında değişmiştir. Sabit karbon değerleri ise sırasıyla %31,2 ve %16,6 olarak belirlenmiştir.

- Termoravimetrik analiz ile Termal kararlılık incelendiğinde, %10 kütle kaybının Karaçam lignini için 241,8°C, Titrek Kavak lignini için ise 277,8°C sıcaklıkta meydana geldiği tespit edilmiştir. 400°C'den sonra %50 kütle kaybı başlamış olup, Karaçam lignini için 410,7°C, Titrek Kavak lignini için ise 449,2°C sıcaklıkta T50% değerleri belirlenmiştir. DTGmax değerlerine göre, her iki lignin türü için maksimum kütle kaybı 379,1°C ve 379,2°C arasında meydana gelmiştir. Toplam kütle kayıpları ise Karaçam lignini için %76,3, Titrek Kavak lignini için %70,5 olarak belirlenmiştir.

Sonuç olarak, Karaçam ve Titrek Kavak odunlarından DÖÇ kullanılarak başarılı bir şekilde lignin elde edilmiştir. Yapılan boyut analizine göre partiküllerin nano boyutta olduğu ve karakterizasyon yöntemlerine göre literatüre uygunluk gösterdiği belirlenmiştir. Ligninin doğada en yaygın doğal polimerlerden biri olduğu göz önüne alındığında, özellikle farklı DÖÇ'ler kullanılarak ligninin verim ve özelliklerindeki değişimlerin incelenmesi üzerine yeni çalışmaların yapılmasının faydalı olacağı değerlendirilmiştir.

KAYNAKLAR

- Abo-Hamad, A., Hayyan, M., AlSaadi, M. A., ve Hashim, M. A. (2015). Potential applications of deep eutectic solvents in nanotechnology. *Chemical Engineering Journal*, 273, 551-567.
- Akond, A. U. R., ve Lynam, J. G. (2020). Deep eutectic solvent extracted lignin from waste biomass: Effects as a plasticizer in cement paste. *Case Studies in Construction Materials*, 13, e00460.
- Aydemir, D., Ergun, M. E., Gulsoy, S. K., Ozan, Z. E., ve Gunduz, G. (2024). Lignin activated carbon obtained by a environmentally friendly green production process using deep eutectic solvents. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 18(1), 251-264.
- Azzouz, A., ve Hayyan, M. (2023). Potential applications of deep eutectic solvents in nanotechnology: Part II. *Chemical Engineering Journal*, 468, 143563.
- Bajwa DS, Pourhashem G, Ullah AH and Bajwa SG, A concise review of current lignin production, applications, products, and their environmental impact. *Ind Crops Prod* 139:111526 (2019).
- Brienza, F., Cannella, D., Montesdeoca, D., Cybulska, I., ve Debecker, D. P. (2024). A guide to lignin valorization in biorefineries: traditional, recent, and forthcoming approaches to convert raw lignocellulose into valuable materials and chemicals. *RSC Sustainability*, 2(1), 37-90.
- Chen, Y., Zhang, L., Yu, J., Lu, Y., Jiang, B., Fan, Y., ve Wang, Z. (2019). High-purity lignin isolated from poplar wood meal through dissolving treatment with deep eutectic solvents. *Royal society open science*, 6(1), 181757.
- Crestini, C., Lange, H., Sette, M., ve Argyropoulos, D. S. (2017). On the structure of softwood kraft lignin. *Green Chemistry*, 19(17), 4104-4121.
- Ee, L. Y., Tan, Y. K., Miao, J., Chu, H. T., ve Li, S. F. Y. (2023). High-purity lignin from selective biomass fractionation with ternary deep eutectic solvents. *Green Chemistry*, 25(8), 3137-3151.
- Garcia-Maraver, A. et al. Analysis of the relation between the cellulose, hemicellulose and lignin content and the thermal behavior of residual biomass from olive trees. *Waste Manag.* 33(11), 2245–2249 (2013).
- Gençer, A., Akyüz, M., Yurdakurban, F., ve Aydemir, D. (2022). Characterization and separation of lignin from kraft black liquor with different alcohols. *Drvna industrija*, 73(4), 405-413.
- Gomide, R. A. C., de Oliveira, A. C. S., Rodrigues, D. A. C., de Oliveira, C. R., de Assis, O. B. G., Dias, M. V., ve Borges, S. V. (2020). Development and characterization of lignin microparticles for physical and antioxidant enhancement of biodegradable

- polymers. *Journal of Polymers and the Environment*, 28, 1326-1334.
- Gülsoy, S. K. (2023). Comparison of kraft and ternary deep eutectic solvent pulping of scots pine. *Industrial Crops and Products*, 206, 117596.
- Gülsoy, S. K., ve Kilic, A. (2024). Effect of Treatment Time on Deep Eutectic Solvent Treatment of Scots Pine Wood. *Kastamonu University Journal of Forestry Faculty*, 24(1), 48-58.
- Hendinata, L. K., Siddiq, N. A., Utami, S. S., Fikri, A. I. R., Suprpto, M. A., ve Prilia, R. (2024). Delignified wood biocomposites as sustainable and transparent materials for passive cooling applications. *Wood Material Science ve Engineering*, 19(2), 291-301.
- Hong, S., Shen, X. J., Xue, Z., Sun, Z., ve Yuan, T. Q. (2020). Structure–function relationships of deep eutectic solvents for lignin extraction and chemical transformation. *Green Chemistry*, 22(21), 7219-7232.
- Huang, Y., Wang, L., Chao, Y., Nawawi, D. S., Akiyama, T., Yokoyama, T., ve Matsumoto, Y. (2016). Relationships between hemicellulose composition and lignin structure in woods. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 36(1), 9-15.
- Jakab, E., Faix, O. ve Till, F. Thermal decomposition of milled wood lignins studied by thermogravimetry/mass spectrometry. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 40, 171–186 (1997).
- Ji, Q., Yu, X., Wu, P., Yagoub, A. E. G. A., Chen, L., Taiye, M. A., ve Zhou, C. (2021). Pretreatment of sugarcane bagasse with deep eutectic solvents affect the structure and morphology of lignin. *Industrial Crops and Products*, 173, 114108.
- Jiang, J., Carrillo-Enríquez, N. C., Oguzlu, H., Han, X., Bi, R., Saddler, J. N., ... ve Jiang, F. (2020). Acidic deep eutectic solvent assisted isolation of lignin containing nanocellulose from thermomechanical pulp. *Carbohydrate Polymers*, 247, 116727.
- Karaaslan, M. A., Tshabalala, M. A., Yelle, D. J., ve Buschle-Diller, G. (2011). Nanoreinforced biocompatible hydrogels from wood hemicelluloses and cellulose whiskers. *Carbohydrate Polymers*, 86(1), 192-201.
- Khan, R. J., Lau, C. Y., Guan, J., Lam, C. H., Zhao, J., Ji, Y., ... ve Leu, S. Y. (2022). Recent advances of lignin valorization techniques toward sustainable aromatics and potential benchmarks to fossil refinery products. *Bioresource Technology*, 346, 126419.
- Kim, K. H., Dutta, T., Sun, J., Simmons, B., ve Singh, S. (2018). Biomass pretreatment using deep eutectic solvents from lignin derived phenols. *Green chemistry*, 20(4), 809-815.
- Kumar, A. K., Parikh, B. S. & Pravakar, M. Natural deep eutectic solvent mediated pretreatment of rice straw: Bioanalytical characterization of lignin extract and enzymatic hydrolysis of pretreated biomass residue. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 23(10), 9265–9275 (2016).

- Li, T., Lyu, G., Liu, Y., Lou, R., Lucia, L. A., Yang, G., ... ve Saeed, H. A. (2017). Deep eutectic solvents (DESs) for the isolation of willow lignin (*Salix matsudana* cv. Zhuliu). *International journal of molecular sciences*, 18(11), 2266.
- Li, Y. X., Hou, S. X., Wei, Q. Y., Ma, X. S., ve Qu, Y. S. (2021). Effect of Alkali and 1, 4-Butanediol Contents on the Extraction of Lignin and Lignin-Based Activated Carbon. *ACS omega*, 6(50), 34386-34394.
- Liu, C., Li, M. C., Chen, W., Huang, R., Hong, S., Wu, Q., ve Mei, C. (2020). Production of lignin-containing cellulose nanofibers using deep eutectic solvents for UV-absorbing polymer reinforcement. *Carbohydrate polymers*, 246, 116548.
- Liu, X., Li, T., Wu, S., Ma, H., ve Yin, Y. (2020). Structural characterization and comparison of enzymatic and deep eutectic solvents isolated lignin from various green processes: Toward lignin valorization. *Bioresource Technology*, 310, 123460.
- Liu, Z., Hou, Y., Hu, S., ve Li, Y. (2020). Possible dissolution mechanism of alkali lignin in lactic acid-choline chloride under mild conditions. *RSC advances*, 10(67), 40649-40657.
- Mahmood, Z., Yameen, M., Jahangeer, M., Riaz, M., Ghaffar, A., ve Javid, I. (2018). Lignin as natural antioxidant capacity. *Lignin-trends and applications*, 10, 181-205.
- Majová, V., Horanová, S., Škulcová, A., Šima, J., and Jablonský, M. (2017). "Deep eutectic solvent delignification: Impact of initial lignin," *BioRes.* 12(4), 7301-7310.
- Meraj, A., Jawaid, M., Singh, S. P., Nasef, M. M., Ariffin, H., Fouad, H., ve Abu-Jdayil, B. (2024). Isolation and characterisation of lignin using natural deep eutectic solvents pretreated kenaf fibre biomass. *Scientific Reports*, 14(1), 8672.
- Meraj, A., Jawaid, M., Singh, S. P., Nasef, M. M., Ariffin, H., Fouad, H., ve Abu-Jdayil, B. (2024). Isolation and characterisation of lignin using natural deep eutectic solvents pretreated kenaf fibre biomass. *Scientific Reports*, 14(1), 8672.
- Minini, D., Amaral Reis, C., de Moura Borges Maria, D., Pontes Teixeira das Chagas, K., da Silva Lins, T. R., Gonzalez de Cademartori, P. H. ve Nisgoski, S. (2024). A review on the quality of wood from agroforestry systems. *Agroforestry Systems*, 98(3), 715-737.
- Owhe, E. O., Kumar, N., ve Lynam, J. G. (2021). Lignin extraction from waste biomass with deep eutectic solvents: Molecular weight and heating value. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 32, 101949.
- Provost, V., Dumarcay, S., Ziegler-Devin, I., Boltoeva, M., Trébouet, D., ve Villain-Gambier, M. (2022). Deep eutectic solvent pretreatment of biomass: Influence of hydrogen bond donor and temperature on lignin extraction with high β -O-4 content. *Bioresource technology*, 349, 126837.
- Ramsden, J. (2016). The nanoscale. William Andrew (Ed.). in *Nanotechnology: an introduction Micro and Nano Technologies*, Chapter 2, Elsevier, 19-40s.

- Rath, S., Pradhan, D., Du, H., Mohapatra, S., ve Thatoi, H. (2024). Transforming lignin into value-added products: Perspectives on lignin chemistry, lignin-based biocomposites, and pathways for augmenting ligninolytic enzyme production. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 7(1), 27.
- Serrano, L., Luque, R., Sels, B. F., ve Agirre, I. (Eds.). (2020). Lignin Chemistry. Berlin/Heidelberg, Germany: Springer International Publishing.
- Sharma, S., ve Kumar, A. (Eds.). (2020). Lignin: biosynthesis and transformation for industrial applications. Springer Nature.
- Shen, X. J., Chen, T., Wang, H. M., Mei, Q., Yue, F., Sun, S., ... ve Sun, R. C. (2019). Structural and morphological transformations of lignin macromolecules during bio-based deep eutectic solvent (DES) pretreatment. *ACS sustainable chemistry ve engineering*, 8(5), 2130-2137.
- Shu, F., Guo, Y., Huang, L., Zhou, M., Zhang, G., Yu, H., ... ve Yang, F. (2022). Production of lignin-containing nanocellulose from poplar using ternary deep eutectic solvents pretreatment. *Industrial Crops and Products*, 177, 114404.
- Singh, S. K. ve Dhepe, P. L. Isolation of lignin by organosolv process from different varieties of rice husk: Understanding their physical and chemical properties. *Bioresour. Technol.* 221, 310–317 (2016).
- Singh, S. K., Matsagar, B. M. ve Dhepe, P. L. Lignocellulosic biomass analysis: Acidic lignin recovery, characterization, and depolymerization. *Biomass Convers. Biorefinery* 14(4), 5239–5249 (2022).
- Smink, D., Kersten, S. R., ve Schuur, B. (2020). Recovery of lignin from deep eutectic solvents by liquid-liquid extraction. *Separation and Purification Technology*, 235, 116127.
- Soares, B., da Costa Lopes, A. M., Silvestre, A. J., Pinto, P. C. R., Freire, C. S., ve Coutinho, J. A. (2021). Wood delignification with aqueous solutions of deep eutectic solvents. *Industrial Crops and Products*, 160, 113128.
- Sun, R., Lu, Q. ve Sun, X. Physico-chemical and thermal characterization of lignins from *Caligonum monogolicum* and *Tamarix* spp. *Polym. Degrad. Stab.* 72(2), 229–238 (2001).
- Suota, M. J., da Silva, T. A., Zawadzki, S. F., Sasaki, G. L., Hansel, F. A., Paleologou, M., ve Ramos, L. P. (2021). Chemical and structural characterization of hardwood and softwood LignoForce™ lignins. *Industrial crops and products*, 173, 114138.
- Tsegaye Abera Mekuriaw, Belachew Zegale Tizazu (2024). Deep Eutectic Solvents for Lignin Isolation in Advanced Lignin Technologies, Pizzi, A. (Ed). Chapter 2, Intech, 136 p, 10.5772/intechopen.1001669.
- Ullah M, Liu P, Xie S, Sun S. Recent advancements and challenges in lignin valorization: Green routes towards sustainable bioproducts. *Molecules*. 2022; 27:6055.

- Wang, Z., Liu, Y., Barta, K., ve Deuss, P. J. (2022). The effect of acidic ternary deep eutectic solvent treatment on native lignin. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 10(38), 12569-12579.
- Watkins, D., Nuruddin, M., Hosur, M., Tcherbi-Narteh, A. ve Jeelani, S. Extraction and characterization of lignin from different biomass resources. *J. Mater. Res. Technol.* 4(1), 26–32 (2015).
- Xia, Q., Liu, Y., Meng, J., Cheng, W., Chen, W., Liu, S., ... ve Yu, H. (2018). Multiple hydrogen bond coordination in three-constituent deep eutectic solvents enhances lignin fractionation from biomass. *Green chemistry*, 20(12), 2711-2721.
- URL-1 (2024) .<https://www.ogm.gov.tr/tr/yararli-bilgiler/haftanin-agaci/karacam>, 01.07.2024.
- URL-2 (2024) .<https://www.ogm.gov.tr/tr/yararli-bilgiler/haftanin-agaci/titre-kavak>, 01.07.2024.
- Yao, M., Liu, B., Qin, L., Du, Z., Wang, Z., Qin, C., ... ve Yao, S. (2024). Preparation of homogeneous lignin nanoparticles by efficient extraction of lignin and modification of its molecular structure using a functional deep eutectic solvent containing γ -valerolactone. *Green Chemistry*, 26(8), 4528-4543.
- Yue, X., Suopajarvi, T., Mankinen, O., Mikola, M., Mikkelsen, A., Ahola, J., ... & Liimatainen, H. (2020). Comparison of lignin fractions isolated from wheat straw using alkaline and acidic deep eutectic solvents. *Journal of agricultural and Food Chemistry*, 68(51), 15074-15084.
- Zakaria, S. et al. Characterization of residue from EFB and kenaf core fibres in the liquefaction process. *Sains Malays.* 43(3), 429–435 (2014).
- Zdanowicz, M., Sałasińska, K., Lewandowski, K., ve Skórczewska, K. (2022). Thermoplastic starch/ternary deep eutectic solvent/lignin materials: study of physicochemical properties and fire behavior. *ACS Sustainable Chemistry ve Engineering*, 10(14), 4579-4587.
- Zhang, H., Shi, Y., Li, M., Chen, J., Xin, Y., Zhang, L. ve Liu, R. (2022). Extraction of lignin from corncob residue via a deep eutectic solvent for the preparation of nanoparticles by self-assembly. *Chemical Engineering Science*, 256, 117694.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Mahmut ÖZAYDIN
Doğum Yeri ve Tarihi : Şanlıurfa/Bozova. 27.05.1989

Eğitim Durumu

Lisans Öğrenimi : Fırat Üniversitesi/Fen Fakültesi/Kimya Bölümü
Yüksek Lisans Öğrenimi : Bartın Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Orman
Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı
Bildiği Yabancı Diller : İngilizce (Başlangıç Seviyesi)
Bilimsel Faaliyet/Yayınlar :
Aldığı Ödüller :

İş Deneyimi

Stajlar :
Projeler ve Kurs Belgeleri :
Çalıştığı Kurumlar :

İletişim

E-Posta Adresi : mahmutozaydn@hotmail.com

Tarih : 12/08/2024 (Tez Savunma Tarihi)