

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**LİGNOSELÜLOZİK BİYOKÜTLEDEN ÖN ARITIMLA KOMBİNE
BİYOETANOL VE METAN ÜRETİM PROSESLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

Elçin KÖKDEMİR ÜNŞAR

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

EYLÜL 2019

ANTALYA

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**LİGNOSELÜLOZİK BİYOKÜTLEDEN ÖN ARITIMLA KOMBİNE
BİYOETANOL VE METAN ÜRETİM PROSESLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

Elçin KÖKDEMİR ÜNŞAR

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

EYLÜL 2019

ANTALYA

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**LİGNOSELÜLOZİK BİYOKÜTLEDEN ÖN ARITIMLA KOMBİNE
BİYOETANOL VE METAN ÜRETİM PROSESLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

Elçin KÖKDEMİR ÜNŞAR
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
DOKTORA TEZİ

Bu tez Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından **FDK-2017-2347 nolu proje** ile ve TÜBİTAK tarafından **114O941 nolu proje** ile desteklenmiştir.

EYLÜL 2019

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**LİGNOSELÜLOZİK BİYOKÜTLEDEN ÖN ARITIMLA KOMBİNE
BİYOETANOL VE METAN ÜRETİM PROSESLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

**Elçin KÖKDEMİR ÜNŞAR
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
DOKTORA TEZİ**

Bu tez 20/09/2019 tarihinde jüri tarafından Oybirliği / Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Serdar ÇELEBİ
Prof. Dr. M. Bülent TOPKAYA
Prof. Dr. Barış ÇALLI
Dr. Anders DAMGAARD
Prof. Dr. N. Altınay PERENDECİ (Danışman)

Anders Damgaard
Bülent Topkaya
Barış Çalli
Elçin Ünşar
N. Altınay Perendeci

ÖZET

LİGNOSELÜLOZİK BİYOKÜTLEDEN ÖN ARITIMLA KOMBİNE BİYOETANOL VE METAN ÜRETİM PROSESLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

Elçin KÖKDEMİR ÜNŞAR

Doktora Tezi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. N. Altınay PERENDECI

Eylül 2019; 271 Sayfa

Bu doktora tez çalışması ile dallı darı enerji bitkisinden iki farklı ön arıtma yöntemi ile kombine etanol ve metan üretim yöntemi geliştirilmesi ve bu yöntemlerin optimize edilerek yaşam döngüsü analizi ile çevresel etkileri açısından değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Bu sayede, ülkemize adaptasyonu sağlanmış, gıda kaynakları ile rekabet etmeyen ve marjinal topraklarda yetiştirilebilme özelliği nedeniyle arazi kullanımı değişikliğine yol açmayan dallı darı bitkisinden yenilenebilir biyoyakıt üretilmesi hedeflenmiştir.

Çalışma amacı kapsamında, üç hasat dönemi süresince izlenen Kanlow çeşidi dallı darının detaylı ve karşılaştırmalı karakterizasyon analizleri yapılmış ve çok yıllık bitkinin lignoselülozik yapısına ait detaylar tespit edilmiştir. Dallı darının etanol potansiyeline ulaşmasını zorlaştıran lignoselülozik yapısını bozmak üzere termokimyasal termal – NaOH ön arıtma yöntemi ve fizikokimyasal NaOH destekli hidrodinamik kavitasyon ön arıtma yöntemleri seçilmiştir. Lignoselülozik materyalden biyoyakıt üretimindeki etkileri son derece kısıtlı çalışma ile araştırılmış bu iki ön arıtma yönteminin dallı darının biyoyakıt potansiyeli üzerindeki etkileri optimize edilmiştir.

Optimizasyon için ön arıtma yöntemlerinde kullanılacak bağımsız değişkenler ve bunlara ait aralıklar ile cevap değişkenleri belirlenmiştir. Belirlenen bağımsız değişkenler ve aralıkları kullanılarak cevap yüzey yöntemi, merkezi kompozit tasarım yöntemi ile deney dizaynı yapılmıştır. Deney dizaynının yapılmasında Desing Expert® yazılımı kullanılmıştır. Termal – NaOH ön arıtma yöntemi için; katı madde konsantrasyonu, NaOH konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi bağımsız değişkenler olarak belirlenmiştir. NaOH destekli hidrodinamik kavitasyon ön arıtma yöntemi için ise NaOH konsantrasyonu ve reaksiyon süresi bağımsız değişkenler olarak seçilmiştir. Her bir bağımsız değişken için seçilen aralıklarda koşullar deney dizaynı tarafından önerilmiş ve önerilen koşullarda ön arıtma deneyleri iki farklı ön arıtma yöntemi için ayrı ayrı yapılmıştır. Ön arıtma deneylerinin sonuçları ve ardından yapılan etanol fermantasyonu ile biyokimyasal metan potansiyeli testlerinin sonuçları cevap değişkenleri olarak yazılıma işlenmiş ve her bir cevap değişkeni için bu sonuçlar kullanılarak tahmin modelleri oluşturulmuştur. Modellerin tahmin güçlerinin belirlenmesi için ANOVA testi yapılmıştır. Tezin amacına uygun olarak cevap değişkenlerinden olan etanol ve metan üretim miktarlarının maksimize edilmesi için iki farklı yaklaşım çerçevesinde optimizasyonlar yapılmıştır. Optimizasyon için kullanılan yaklaşımlardan biri yalnızca biyoyakıt üretim miktarının maksimize edilmesi, diğeri ise biyoyakıt üretim miktarı maksimize edilirken proses maliyetinin de minimize edilmesidir.

Ön arıtma uygulanan numunelerin katı kısmından etanol üretilebilmesi için enzimatik hidroliz ve etanol fermantasyonunun aynı reaktör içinde yapıldığı eş zamanlı şekerleştirme ve fermantasyon yöntemi kullanılmıştır. Yöntemde kullanılacak katı madde miktarı, maya miktarı, besin elementleri ve enzim miktarları gibi bileşenler çeşitli deneysel çalışmalar ve literatür araştırmaları ile belirlenmiştir. Etanol fermantasyonu işleminin ardından sistemin biyoyakıt potansiyelinden maksimum düzeyde yararlanılması ve proses atıklarının minimize edilmesi için etanol fermantasyonu atıkları ve ön arıtma uygulanan numunelerin sıvı kısmı karıştırılarak biyokimyasal metan potansiyeli testi ile metan potansiyelleri tespit edilmiştir. Optimum koşullarda yapılan ön arıtma deneylerinin ardından numuneler, dallı darının düzenli yüzey ve bağ yapısındaki değişimin gözlemlenmesi için taramalı elektron mikroskopu ve Fourier Transform InfraRed spektroskopisi ile incelenmiştir.

Yapılan karakterizasyon analizleri dallı darının karbon ve polisakkaritler açısından zengin olduğunu göstermiştir. Sonuçlara göre deneylerde kullanılan Kanlow çeşidi dallı darının karbon içeriği %41,95, hemiselüloz ve selüloz içerikleri ise sırasıyla %36,24 ve % 35,94 olarak tespit edilmiştir. Etanol üretimi için substrat özelliği taşıyan selüloz miktarının yüksek tespit edilmesi ülkemizde yetiştirilen dallı darının biyoyakıt üretiminde kullanılmasının uygun olduğu anlamına gelmektedir. Eş zamanlı şekerleştirme ve fermantasyonun ardından ham dallı darıdan 14,02 mg EtOH/g UKM etanol üretilmiştir. Termal – NaOH ön arıtma uygulamasında en yüksek etanol üretimi 36,69 mg EtOH/g UKM ile %4 katı madde, 100°C, %2 NaOH ve 24 saat reaksiyon süresi koşullarında muamele edilmiş numunede ölçülmüştür. NaOH destekli hidrodinamik kavitasyon ön arıtma uygulamasında ise en yüksek etanol üretimi 27,79 mg EtOH/g UKM ile %1 NaOH ve 5 saat reaksiyon süresi koşullarında muamele edilmiş numunede ölçülmüştür. Termal – NaOH ön arıtma koşullarında üretilen en yüksek etanol miktarı ham numuneye kıyasla %162 artışa eşit olmaktadır. NaOH destekli hidrodinamik kavitasyon sonunda üretilen maksimum etanol miktarı ise ham numuneye kıyasla %97 artışa eşittir. Kanlow çeşidi ham dallı darıya ait metan potansiyeli 210,43 mL CH₄/g UKM olarak ölçülmüştür. Termal – NaOH ön arıtma sonrası maksimum metan potansiyeli %5,5 katı madde, 70°C, %1 NaOH ve 6 saat reaksiyon süresi ön arıtma koşulları sonrası fermantasyon uygulanan numunede 273,1 mL CH₄/g UKM olarak ölçülmüştür. Bu değer, ham numuneden %29,8 daha fazladır. NaOH destekli hidrodinamik kavitasyon ön arıtma sonrası maksimum metan potansiyeli ise 264,8 mL CH₄/g UKM ile %0 NaOH ve 3 saat reaksiyon süresi sonrası fermantasyon uygulanan numunede ölçülmüştür. Bu numunede ölçülen metan potansiyeli ham numuneden %25,8 daha fazladır.

Ön arıtma, fermantasyon ve metan potansiyeli deneylerinin tamamlanmasının ardından deney sonuçları kullanılarak modeller oluşturulmuştur. Termal – NaOH ön arıtma prosesi için etanol ve metan potansiyeli modellerinin R² değerleri sırasıyla 0,9280 ve 0,3404 olarak hesaplanmıştır. Maksimum biyoyakıt üretimi optimizasyonu için önerilen ön arıtma koşulları %4,81 katı madde, 100°C, %2 NaOH ve 24 saat reaksiyon süresi, maksimum ön arıtma ile birlikte minimum proses maliyeti için yapılan optimizasyonda önerilen ön arıtma koşulları ise %6,5 katı madde, 40°C, %0 NaOH ve 6 saat reaksiyon süresi şeklinde olmuştur. Maksimum biyoyakıt yaklaşımı ile yapılan optimizasyon sonucunda etanol için tahmin edilen değer ile deneysel olarak elde edilen değer sırasıyla, 38,25 mg EtOH/g UKM ve 26,52 mg EtOH/g UKM olmuştur. Minimum maliyet yaklaşımı ile yapılan optimizasyon sonucunda ise sırasıyla, 12,76 mg EtOH/g

UKM ve 7,74 mg EtOH/g UKM olmuştur. Metan potansiyeli için ise maksimum biyoyakıt yaklaşımı için tahmin edilen değer ile deneysel olarak elde edilen değer sırasıyla, 274,05 mL CH₄/g UKM ve 223,89 mL CH₄/g UKM olarak, minimum maliyet yaklaşımı ile yapılan optimizasyon sonucunda ise sırasıyla, 243,75 mL CH₄/g UKM ve 304,65 mL CH₄/g UKM olarak tespit edilmiştir. NaOH destekli hidrodinamik kaviteasyon ön arıtma deneyleri için kurulan modeller tarafından etanol ve metan potansiyelinin R² değerleri sırasıyla 0,8449 ve 0,6624 olarak bulunmuştur. Maksimum biyoyakıt üretimi optimizasyonu için önerilen ön arıtma koşulları 5 saat reaksiyon süresi ve %2 NaOH konsantrasyonu, maksimum ön arıtma ile birlikte minimum proses maliyeti için yapılan optimizasyonda önerilen ön arıtma koşulları ise 2,7 saat reaksiyon süresi ve %0,71 NaOH konsantrasyonu şeklinde olmuştur. Maksimum biyoyakıt yaklaşımı ile yapılan optimizasyon sonucunda etanol için tahmin edilen değer ile deneysel olarak elde edilen değer sırasıyla, 25,09 mg EtOH/g UKM ve 20,74 mg EtOH/g UKM olmuştur. Minimum maliyet yaklaşımı ile yapılan optimizasyon sonucunda ise sırasıyla, 18,10 mg EtOH/g UKM ve 17,07 mg EtOH/g UKM olmuştur. Metan potansiyeli için ise maksimum biyoyakıt yaklaşımı için tahmin edilen değer ile deneysel olarak elde edilen değer sırasıyla, 255,89 mL CH₄/g UKM ve 149,85 mL CH₄/g UKM olarak, minimum maliyet yaklaşımı ile yapılan optimizasyon sonucunda ise sırasıyla, 224,69 mL CH₄/g UKM ve 280,46 mL CH₄/g UKM olarak tespit edilmiştir.

Dallı darıdan ön arıtımla kombine biyoyakıt üretim proseslerinin optimize edilmesinin ardından tasarlanan tüm süreçlerin çevresel etkilerinin belirlenmesi amacıyla ham dallı darıdan biyoyakıt üretilmesi ve optimum ön arıtma koşulları ile kombine biyoyakıt üretilmesi alternatiflerine yaşam döngüsü analizi uygulanmıştır. Yaşam döngüsü analizi TÜBİTAK 2214 – A bursu ile Danimarka Teknik Üniversitesinde yapılmıştır. Dallı darının üretilmesinden anaerobik parçalanma sonrası geriye kalan digestatın toprağa uygulanmasına kadar olan tüm sürecin sınırlara dahil edildiği alternatifler EASETECH isimli yaşam döngüsü analizi yazılımı ile modellenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre çevresel etkiler açısından en avantajlı proses konfigürasyonları optimum koşullardaki termal – NaOH ÖA proseslerini içeren senaryolar olarak belirlenmiştir.

Dallı darıdan, bu tez kapsamında optimize edilen ön arıtma yöntemleri ile kombine etanol ve metan üretim potansiyelinin araştırıldığı ve tasarlanan biyoyakıt üretim süreçlerinin sürdürülebilirlik çerçevesinde yaşam döngüsü analizi ile değerlendirildiği bir çalışma literatürde bulunmamaktadır. Bu nedenle, ülkemizin kalkınmasına ve küresel ısınmanın kontrolüne katkı sağlama potansiyeli olan bu çalışma bilimsel açıdan özgündür ve gelecek çalışmalar için kaynak olma özelliği taşımaktadır.

ANAHTAR KELİMELER: Anaerobik parçalanma, Biyoetanol, Dallı darı, Lignoselülozik materyal, Ön arıtma, Yaşam döngüsü analizi

JÜRİ: Prof. Dr. N. Altınay PERENDECI

Prof. Dr. Serdar ÇELEBİ

Prof. Dr. Bülent TOPKAYA

Prof. Dr. Barış ÇALLI

Dr. Anders DAMGAARD

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF BIOETHANOL AND METHANE PRODUCTION PROCESSES COMBINED WITH PRETREATMENT FROM LIGNOCELLULOSIC BIOMASS

Elçin KÖKDEMİR ÜNŞAR

PhD. Thesis in Environmental Engineering

Supervisor: Prof. Dr. N. Altınay PERENDECI

September 2019; 271 pages

In this PhD thesis, development of a combined ethanol and methane production method using two different pretreatment techniques was completed with the aim of optimising the newly-proposed method's and perform life cycle analysis to evaluate the environmental impacts of methods. This would ensure the contribution to renewable biofuel production with the utilization of adapted switchgrass grown on marginal land.

During the PhD research, detailed and comparative characterisation analyses of Kanlow variety switchgrass were completed and the perennial plant's lignocellulosic structure was determined throughout three harvest seasons. One of the methods used was thermal – NaOH pretreatment of the switchgrass to thermally break the lignocellulosic structure of the crop to achieve enriched ethanol production potential. Second pretreatment method selected was NaOH assisted physicochemical hydrodynamic cavitation. There is limited work on the effects of these two pretreatments on lignocellulosic materials biofuel production potential. Thus, the investigation and optimisation of the aforementioned pretreatment methods' effect on biofuel production contributes to the novelty of this work.

Independent variables, their ranges and responses for the pretreatment methods were determined for the optimisation. These were used in the response surface methodology, central composite design for the experimental design of the pretreatment methods. Desing Expert[®] software was utilized in the experimental design. In the first pretreatment method (i.e., thermal – NaOH) independent variables were chosen as; dry matter concentration, NaOH concentration, reaction temperature and reaction time. As for the second pretreatment method (i.e., NaOH assisted hydrodynamic cavitation) NaOH concentration and reaction time were selected as independent variables. Modelling of each independent variable within their selected ranges were suggested by the experimental design software. These were determined after performing prediction models based on the results of pretreatment experiments, ethanol fermentation and biochemical methane potential tests. ANOVA test was also used to estimate the power of these prediction models. Furthermore, to maximise the quantity of ethanol and methane production, two different optimisation approaches were followed one of which was targeted to maximising the biofuel production and the other one to maximising biofuel production whilst minimising process costs.

Ethanol production from the solid part of the pretreated samples was performed with simultaneous saccharification and fermentation where enzymatic hydrolysis and ethanol fermentation takes place in the same reactor. Components such as; dry matter and yeast amount, nutrients and enzyme quantities were selected from experimental studies and literature. In order to maximise biofuel potential and minimise the process waste of the system, biochemical methane potential test was performed on the mixture of the solid part of the pretreated samples and the wastes of the ethanol fermentation. This ensured a sustainable biofuel production process design. After the application of optimized pretreatments, to determine the effects of pretreatments on the rigid surface and bond structure of switchgrass, samples were observed using scanning electron microscopy and Fourier Transform InfraRed spectroscopy, respectively.

Completed characterisation analyses showed that the Kanlow variety switchgrass is rich in carbon and polysaccharides with experimental results revealed 41.95% of carbon, 36.24% of hemicelluloses and 35.94% of cellulose content. The high cellulose content is particularly promising as this material is an essential substrate for ethanol production which further supports the usability of local switchgrass crops as a biofuel production material. After the simultaneous saccharification and fermentation 14.02 mg EtOH/g of VS ethanol was produced. The highest ethanol production from thermal – NaOH pretreatment was observed under 4% dry matter, 100°C reaction temperature, 2% NaOH concentration and 24 hours reaction time conditions with 36.69 mg EtOH/ g VS. The highest ethanol production from NaOH assisted hydrodynamic cavitation was observed under 1% NaOH concentration and 5 hours reaction time conditions with 27.79 mg EtOH/g VS. Based on the results obtained from various pretreatment conditions, thermal – NaOH pretreatment increased ethanol quantity by 162% compared to raw samples. NaOH assisted hydrodynamic cavitation pretreatment increased this quantity by 97%. Methane potential of Kanlow variety switchgrass was measured as 210.43 mL CH₄/g VS. Methane potential of the thermal – NaOH pretreatment sample under 5.5% dry matter, 70°C, 1% NaOH and 6 hours reaction time conditions was measured as the highest with 273.1 mL CH₄/g VS and was found to be 29.8% higher than raw switchgrass's methane potential. NaOH assisted hydrodynamic cavitation pretreatment sample under 0% NaOH concentration and 3 hours reaction time conditions was measured as the highest with 264.8 mL CH₄/g VS methane potential which is also higher than raw materials' methane potential by 25.8%.

Statistical models were created based on the results of pretreatment, fermentation and methane potential experiments. R^2 values for ethanol and methane potentials of thermo chemical pretreatment were measured as 0.9280 and 0.3404 respectively. For the maximum biofuel production process, the suggested pretreatment conditions were 4.81% dry matter, 100°C reaction temperature, 2% NaOH concentration and 24 hours reaction time. In order to minimise the process costs the suggested conditions were found as 6.5% dry matter, 70°C reaction time, 0% NaOH concentration and 6 hours reaction time. The predicted and experimentally obtained ethanol production results were 38.25 mg EtOH/g VS and 26.52 mg EtOH/g VS, respectively for maximum biofuel optimization of thermal – NaOH pretreatment. For minimum costs optimization of the same pretreatment, the predicted and experimentally obtained ethanol production results were 12.76 mg EtOH/g VS and 7.74 mg EtOH/g VS, respectively. The predicted and experimentally obtained methane potential results were 274.05 mL CH₄/g VS and 223.89 mL CH₄/g VS,

respectively for maximum biofuel optimization of thermal – NaOH pretreatment. For minimum costs optimization of the same pretreatment, the predicted and experimentally obtained methane potential results were 243.75 mL CH₄/g VS and 304.65 mL CH₄/g VS, respectively. Similar to the thermo chemical pretreatment, *R*² values for ethanol and methane potentials were also calculated after NaOH assisted hydrodynamic cavitation pretreatment. These were found as 0.8449 and 0.6624 for ethanol and methane potentials. The suggested conditions of the pretreatment was 2% NaOH concentration and 5 hours reaction time for maximum biofuel production and 0.71% NaOH concentration and 2.7 hours reaction time for minimum process costs optimization. The predicted and experimentally obtained ethanol production results were 25.09 mg EtOH/g VS and 20.74 mg EtOH/g VS, respectively for maximum biofuel optimization of hydrodynamic cavitation pretreatment. For minimum costs optimization of the same pretreatment, the predicted and experimentally obtained ethanol production results were 18.10 mg EtOH/g VS and 17.07 mg EtOH/g VS, respectively. The predicted and experimentally obtained methane potential results were 255.89 mL CH₄/g VS and 149.85 mL CH₄/g VS, respectively for maximum biofuel optimization of hydrodynamic cavitation pretreatment. For minimum costs optimization of the same pretreatment, the predicted and experimentally obtained methane potential results were 224.69 mL CH₄/g VS and 280.46 mL CH₄/g VS, respectively.

In order to determine the environmental effects of all the processes included in the biofuel production design, life cycle assessments were performed on the newly-proposed pretreatment combined biofuel production design and alternative biofuel production processes. Life cycle assessment was performed in Denmark Technical University with the scholarship of Turkish Scientific Council. For this purpose EASETECH life cycle assessment software was used in modelling the whole process starting from switchgrass harvest to the last digestate product to be implemented on soil. According to modelling results, scenarios with thermal – NaOH pretreatment processes determined as the most environmentally favourable process configurations.

In this thesis combined ethanol and methane production potentials of Kanlow variety switchgrass using optimised pretreatment methods to design a more sustainable biofuel production processes were analysed with life cycle assessment. Best to our knowledge, there is no study in the literature that combined and analysed these components of biofuel production. Therefore, this work is novel in not only providing knowledge and guidance to future work in the field but also contributing greatly to Turkey's development and global warming control potentials.

KEYWORDS: Anaerobic digestion, bioethanol, life cycle assessment, lignocellulosic material, Pretreatment, Switchgrass

COMMITTEE: Prof. Dr. N. Altınay PERENDECI
Prof. Dr. Serdar ÇELEBI
Prof. Dr. Bülent TOPKAYA
Prof. Dr. Barış ÇALLI
Dr. Anders DAMGAARD

ÖNSÖZ

Günümüzde hem yerel hem de küresel ölçekte kaynak yetersizliği ve çevre sorunları yaşanmaktadır. Birbiri ile ilişkili bu sorunlar teknolojik ilerlemelerle birlikte bilimin en önemli araştırma konularındandır. Yerel ölçekte bu sorunların aşılması için yapılan araştırma ve uygulamalar dolaylı olarak olumlu küresel etkilere de sahip olmalıdır. Ülkemizin kalkınması için atılması gereken en önemli adımlardan biri fosil kaynak yetersizliği nedeniyle dışa bağımlı olduğumuz enerji ihtiyacımızın önemli ölçüde yerel olarak karşılanabilmesini sağlamaktır. Bu doğrultuda seçilmesi gereken yol, yerel olma özelliği taşıyan ve enerji ihtiyacına cevap verirken küresel ısınma ile mücadeleye katkı sağlayan sürdürülebilir kaynaklara yönelmesidir. Gelişmekte olan ülkemiz enerji ihtiyacının yaklaşık dörtte üçünü ithal kaynaklardan karşılamaktadır. Bu miktar nüfus ve sanayi artışımıza bağlı olarak gelecekte daha da artacaktır. Enerji ile birlikte ekonomik ve politik bağımlılık da ortaya çıkartan bu durumun değiştirilebilmesi için kırsal alanda gelişmeye olanak tanıyan, yiyecek kaynakları ile rekabet etmeyen ve fosil yakıtlara kıyasla çok daha az çevresel etkiye sebep olan yenilenebilir enerji bitkilerinden biyoyakıt üretilmesi önemli bir potansiyel taşımaktadır.

Bir biyokütle çeşidi olan enerji bitkilerinden biyoyakıt üretilmesi konusunda teknoloji geliştirilmesi, geliştirilen teknolojinin uygulandığı her yerde katma değer yaratması anlamına gelmektedir. Kuzey Amerika kökenli dallı darı (*Panicum Virgatum*), enerji bitkisinin ülkemize adaptasyonu, ülkemiz koşullarında başarı ile yetiştirilmesi sonucunda tespit edilmiştir. Tarımsal kalitesi çok yüksek olmayan ve erozyona yatkın topraklarda yetiştirilebilen bu bitki tarımsal açıdan gelişme şansı olmamış kırsal bölgelerde önemli bir kalkınma yaratma potansiyeline sahiptir. Bu nedenle, bu bitki kullanılarak geliştirilecek biyoyakıt üretim teknolojileri hem dallı darı hem de benzer yapıdaki diğer lignoselülozik materyallerin yetiştirildiği yerlerde katkı sağlayan teknolojiler olacaktır.

Bu kapsamda, tez çalışması Konya’da yetiştirilen Kanlow çeşidi dallı darıdan iki farklı ön arıtma yöntemi ile kombine, minimum atık üreten, ardışık etanol ve metan üretim proseslerinin geliştirilmesini ve geliştirilen proseslerin çevresel etkiler açısından değerlendirilmesini amaçlamaktadır. Geliştirilen proseslerin uygulamaya geçirilmesinin ülke ekonomisi, enerji bağımlılığı ve çevre politikaları açısından önemli katkıları olacağı düşünülmektedir. Tezin amacına ulaşabilmesi için termal – NaOH ve NaOH destekli hidrodinamik kavitasyon olmak üzere literatürde lignoselülozik materyale uygulamaları oldukça kısıtlı olan iki etkin ön arıtma yöntemi araştırılmıştır. Ön arıtmanın ardından, prosesler sonrası açığa çıkan atıkların minimize edildiği ve faydalanılan biyoyakıt potansiyelinin maksimize edildiği konfigürasyonlar ile ön arıtma uygulanmış dallı darının etanol ve metan potansiyelleri belirlenmiştir. Sonuçlara göre optimize edilen ön arıtma koşulları temel alınarak tasarlanan proses konfigürasyonlarının çevresel etkileri ve sürdürülebilirlikleri yaşam döngüsü analizi ile belirlenmiştir. Bu aşama yenilenebilir bir kaynak olan dallı darıdan biyoyakıt üretiminin yalnızca yenilenebilir değil aynı zamanda çevre dostu, sürdürülebilir özellikte bir proses konfigürasyonu olduğunun tespit edilebilmesi için gerçekleştirilmiştir. Çalışma tüm aşamaları ile özgünlük taşımaktadır.

Bu doktora çalışması sırasında akademik bilgi ve tecrübesi ile beni her an yönlendiren, destekteğini hiç esirgemeyen ve her davranışı ile örnek olan saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. N. Altunay PERENDECİ'ye sonsuz teşekkür ederim.

Katkıları nedeniyle yardımcı danışmanım Prof. Dr. Osman YALDIZ'a, tez izleme komitesinde bulunarak önerileriyle bakış açımı genişleten Prof. Dr. Bülent TOPKAYA ve Prof. Dr. Barış ÇALLI'ya teşekkür ederim.

Tez çalışmasındaki deneysel kısmın yaşam döngüsü analizi ile değerlendirilmesi için benimle çalışmayı kabul eden ve her zaman pozitif olan yaklaşımı ile hata yapmaktan korkmamamı sağlayan, Danimarka Teknik Üniversitesi'ndeki danışmanım Dr. Anders Damgaard'a teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında bana her zaman yardımı dokunan, moral desteği ile enerjimi yükselten ve hatırşinas davranan Kimya Mühendisi Hilal ÜNYAY'a, Çevre Yüksek Mühendisi Alper BAŞAR'a, dayanışma içinde olduğum Dr. Haşmet Emre AKMAN ve Arş. Gör. Fatih YILMAZ'a ve Akdeniz Üniversitesi Çevre Mühendisliği Çevre Biyoteknolojisi Laboratuvarı'nda çalışan arkadaşlarıma teşekkür ederim.

FTIR analizi için FTIR spektrum cihazını kullanma imkanı sağlayan Akdeniz Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim üyeleri Prof.Dr. Ertuğrul ARPAÇ ve Dr. Ömer KESMEZ'e ve SEM analizi için Akdeniz Üniversitesi TEMGA Ünitesi'nden Dr. Hakan Er'e teşekkürlerimi sunarım.

Tüm tez sürecimde yapılan analizler, hazırlanan evraklar, organize edilen çalışmalar ve sayamayacağım daha pek çok konuda deteklerini esirgemeyen Çevre Mühendisliği Bölümü değerli öğretim üyesi ve elemanlarına ve bu tezin tamamlanmasında büyük – küçük katkısı bulunanlara teşekkürü bir borç bilirim.

Son olarak, bana yoldaşlık yapan canım arkadaşlarım Dr. Pınar Deniz TOSUN, Dr. Eda KAYA AKCA ve doktorasını tamamlamak üzere olan Merve ÖZKALELİ AKÇETİN'e, evimden uzaktaki evimde ailem olan Hanne ve Allan Ploug'a,

Bugün olduğum kişi olmam için bana gerekli alt yapıyı veren ve her şeyden önemlisi beni her zaman sevgi ve koruma ile saran canım annem Semanur KÖKDEMİR ve canım babam Celal KÖKDEMİR'e,

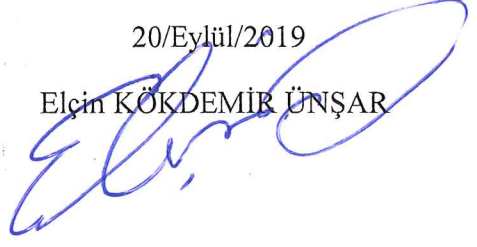
İkimiz için de çok zor olan bu süreçte beni ayakta tutan, varlığına minnettar olduğum sevgili eşim Serkan ÜNŞAR'a sonsuz teşekkür ederim.

AKADEMİK BEYAN

Doktora Tezi olarak sunduğum “Lignoselülozik Biyokütleden Ön Arıtımla Kombine Biyoetanol ve Metan Üretim Proseslerinin Geliştirilmesi” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

20/Eylül/2019

Elçin KÖKDEMİR ÜNŞAR



İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	ix
AKADEMİK BEYAN	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xviii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xxiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xxix
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK TARAMASI	5
2.1. Lignoselülozik Biyokütle	5
2.1.1. Lignoselülozik yapı ve özellikleri	5
2.1.1.1. Selüloz	6
2.1.1.2. Hemiselüloz	7
2.1.1.3. Lignin.....	8
2.1.2. Lignoselülozik yapının kullanım alanları ve potansiyeli.....	9
2.1.3. Dallı darı	9
2.2. Ön Arıtma.....	15
2.2.1. Fiziksel ÖA yöntemleri.....	16
2.2.1.1. Boyut küçültme.....	16
2.2.1.2. Işınlama.....	17
2.2.1.3. Kavitasyon	17
2.2.2. Kimyasal, Fizikokimyasal ve Biyokimyasal ÖA yöntemleri	24
2.2.2.1. Asit temelli ÖA yöntemleri	24
2.2.2.2. Alkali temelli ÖA yöntemleri	25
2.2.2.3. Kombine ÖA yöntemleri	30
2.2.3. Biyolojik ÖA yöntemleri	31
2.3. Biyoetanol Üretimi	32
2.3.1. Dünya’da biyoetanol üretimi	33
2.3.2. Biyoetanol fermantasyonu	35
2.3.3. Biyoetanol fermantasyonunu etkileyen faktörler.....	39
2.4. Anaerobik Parçalanma	41
2.4.1. Anaerobik parçalanma prosesi, avantaj ve dezavantajları.....	41

2.4.2. Anaerobik parçalanma prosesinin mekanizması ve son ürünleri	42
2.4.3. Anaerobik parçalanma prosesinin çevresel gereksinimleri	45
2.5. Optimizasyon	48
2.5.1. Cevap yüzey yöntemi	49
2.5.2. Merkezi kompozit tasarım	49
2.6. Yaşam Döngüsü Analizi.....	50
2.7. Tez Çalışmasının Amacı ve Özgünlüğü.....	60
3. MATERYAL VE METOT	61
3.1. Kanlow Numunesinin Analizler için Hazırlanması	62
3.1.1. Elek analizi	62
3.2. Karakterizasyon Analizleri.....	63
3.2.1. Toplam katı madde (TKM) analizi	64
3.2.2. Uçucu katı madde (UKM) analizi	64
3.2.3. Toplam şeker analizi.....	64
3.2.4. Toplam indirgen şeker analizi	64
3.2.5. Van Soest fraksiyonlarının belirlenmesi.....	65
3.2.6. Asitte çözünmeyen ve çözünen lignin analizleri	65
3.2.7. Ekstrakte olabilen madde ve yağ (lipid) analizi	66
3.2.8. Toplam Kjeldahl azotu (TKN) analizi.....	66
3.2.9. Çözünmüş protein analizi	66
3.2.10. Toplam karbon (TK), inorganik karbon (IK) ve toplam organik karbon (TOK) analizleri	66
3.2.11. Yapısal karbonhidratların analizi.....	67
3.3. Termal – NaOH ÖA Deneylerinin Planlanması, Deney Düzeneği ve Yapılması	72
3.4. NaOH Destekli Hidrodinamik Kaviteasyon ÖA Deneylerinin Planlanması, Deney Düzeneği ve Yapılması.....	74
3.5. ÖA Etkinlik Analizleri	77
3.5.1. Çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı (çKOİ) analizi	77
3.5.2. Çözünmüş indirgen şeker (çİndŞeker) analizi.....	77
3.5.3. Yapısal karbonhidrat analizi	77
3.5.4. İnhibitör madde analizi.....	78
3.6. Eş Zamanlı Şekerleştirme ve Fermantasyon (SSF).....	81
3.6.1. Maya çoğaltma	82
3.6.2. Etanol fermantasyonu (SSF metodu).....	83

3.6.3. Enzim dozu kombinasyonunun tespit edilmesi	85
3.6.4. Etanol miktarının tespit edilmesi	86
3.7. Biyokimyasal Metan Potansiyeli (BMP) Testi	88
3.7.1. Makro ve mikro element ile NaHCO_3 çözeltileri	90
3.7.2. Biyogaz hacmi ve gaz kompozisyonunun belirlenmesi.....	91
3.7.3. Üretilen metan miktarının hesabı	92
3.7.4. Aşı çamur ve glukoz kontrol BMP değeri	93
3.8. ÖA Koşulları için Optimizasyon ve Validasyon	93
3.9. Dallı Darının Yüzey Özellikleri ve Bağ Yapısının Belirlenmesi	94
3.9.1. Yüzey özellikleri analizi	94
3.9.2. Bağ yapısı analizi.....	94
3.10. Yaşam Döngüsü Analizi.....	95
3.10.1. Senaryo 0	96
3.10.1.1. Dallı darı üretimi	96
3.10.1.2. Nakliye ve öğütme	97
3.10.1.3. SSF prosesi	98
3.10.1.4. Anaerobik parçalanma prosesi.....	100
3.10.1.5. Tarımda kullanma	101
3.10.2. Senaryo 1, 2, 3 ve 4	101
3.10.3. Duyarlılık ve belirsizlik analizleri	107
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	109
4.1. Karakterizasyon Analizleri Sonuçları	109
4.2. Termal – NaOH ÖA Sonuçları	115
4.2.1. Termal – NaOH ÖA prosesinin ortam pH'ı üzerine etkisi	115
4.2.2. Termal – NaOH ÖA prosesinin çİndŞeker üzerine etkisi	118
4.2.3. Termal – NaOH ÖA prosesinin çKOİ üzerine etkisi.....	122
4.2.4. Termal – NaOH ÖA prosesinin yapısal karbonhidratlar üzerine etkisi.....	125
4.2.5. Termal – NaOH ÖA prosesinin inhibitörler üzerine etkisi.....	130
4.2.6. Termal – NaOH ÖA uygulanmış numunelerin SSF sonuçları	134
4.2.6.1. Maya Çoğaltma.....	134
4.2.6.2. Enzim dozu kombinasyonunun belirlenmesi.....	136
4.2.6.3. Termal – NaOH ÖA sonrası SSF sonuçları.....	137
4.2.7. Termal – NaOH ÖA ve SSF uygulanmış numunelerin BMP sonuçları	142
4.2.8. Termal – NaOH ÖA için cevap değişkenlerinin modellenmesi	147

4.2.8.1. çİndŞeker için model sonuçları	150
4.2.8.2. çKOİ model sonuçları.....	156
4.2.8.3. Etanol model sonuçları	162
4.2.8.4. BMP model sonuçları	167
4.2.9. Termal – NaOH ÖA için optimizasyon ve validasyon.....	170
4.2.10. Optimum termal – NaOH ÖA koşullarının dallı darı yüzeyine etkisi TEM sonuçları	175
4.2.11. Optimum termal – NaOH ÖA koşullarının dallı darı bağ yapısına etkisi FTIR sonuçları.....	177
4.3. NaOH Destekli Hidrodinamik Kavitasyon ÖA Sonuçları	180
4.3.1. Kavitasyon sayısının tespit edilmesi.....	181
4.3.2. Reaksiyon süresi aralığının tespit edilmesi	185
4.3.3. Hidrodinamik kavitasyon ÖA prosesinin ortam pH'ı üzerine etkisi	186
4.3.4. Hidrodinamik kavitasyon ÖA prosesinin çİndŞeker üzerine etkisi.....	187
4.3.5. Hidrodinamik kavitasyon ÖA prosesinin çKOİ üzerine etkisi	190
4.3.6. Hidrodinamik kavitasyon ÖA prosesinin yapısal karbonhidratlar üzerine etkisi.....	192
4.3.7. Hidrodinamik kavitasyon ÖA prosesinin inhibitörler üzerine etkisi.....	194
4.3.8. Hidrodinamik kavitasyon ÖA uygulanmış numunelerin SSF sonuçları ...	196
4.3.9. Hidrodinamik kavitasyon ÖA ve SSF uygulanmış numunelerin BMP sonuçları.....	199
4.3.10. Hidrodinamik kavitasyon ÖA için cevap değişkenlerinin modellenmesi	202
4.3.10.1. çİndŞeker model sonuçları	203
4.3.10.2. çKOİ model sonuçları.....	206
4.3.10.3. Etanol model sonuçları	208
4.3.10.4. BMP model sonuçları	211
4.3.11. Hidrodinamik kavitasyon ÖA için optimizasyon ve validasyon	214
4.3.12. Optimum hidrodinamik kavitasyon ÖA koşullarının dallı darı yüzeyine etkisi TEM sonuçları	219
4.3.13. Optimum hidrodinamik kavitasyon ÖA koşullarının dallı darı bağ yapısına etkisi FTIR sonuçları	221
4.4. Yaşam Döngüsü Analizi Sonuçları	224
4.4.1. Etki analizi.....	224
4.4.2. Katkı analizi.....	232
4.4.3. Duyarlılık analizi	237

4.4.4. Belirsizlik analizi	240
5. SONUÇLAR	243
6. KAYNAKLAR	251
ÖZGEÇMİŞ	



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

%	: Yüzde
°C	: Santigrat derece
µm	: Mikrometre
cm	: Santimetre
Dk	: Dakika
g	: Gram
kcal	: Kilokalori
kg	: Kilogram
Kwh	: Kilowatt saat
L	: Litre
m	: Metre
M	: Molarite
m ³	: Metreküp
mL	: Mililitre
mg	: Miligram
Mtep	: Milyon ton eşdeğer petrol
N	: Normalite
R ²	: Determinasyon katsayısı
rpm	: Dakikada devir sayısı
Sa	: Saat
w/v	: Birim hacimdeki kütle
w/w	: Kütlece oran

Kısaltmalar

AB	: Avrupa Birliği
ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
AIL	: Asitte Çözünemeyen Lignin
ANOVA	: Varyans Analizi
ASL	: Asitte Çözünebilen Lignin
ATR – FTIR	: Azaltılmış Toplam Yansıma Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
BMP	: Biyokimyasal Metan Potansiyeli
CELL	: Selüloz
CH ₄	: Metan
C:N	: Karbon:Azot Oranı
CO ₂	: Karbondioksit
CSTR	: Sürekli Karıştırmalı Reaktör
CYG	: Cevap Yüzey Grafiği
CYY	: Cevap Yüzey Yöntemi
çKOİ	: Çözünmüş Kimyasal Oksijen İhtiyacı
çİndŞeker	: Çözünmüş İndirgen Şeker
DK	: Duyarlılık Katsayısı
DÖ	: Deniz Ötrofikasyonu
EKT	: Elementel Kaynak Tüketimi
EtOH	: Etanol
FKT	: Fosil Kaynak Tüketimi
FOO	: Fotokimyasal Ozon Oluşumu
GC	: Gaz Kromatografisi
HAc	: Asetik Asit
HEMI	: Hemiselüloz

HMF	: Hidroksimetil Furfural
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
İD	: İklim Değişikliği
İR	: İyonlaştırıcı Radyasyon
KA	: Karasal Asidifikasyon
KG	: Kontur Grafiği
KİSE	: Karsinojenik İnsan Sağlığı Etkileri
KM	: Katı Madde
KOB	: Koloni Oluşturma Birimi
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
KÖ	: Karasal Ötrofikasyon
LIGN	: Lignin
MKT	: Merkezi Kompozit Tasarım
NaOH	: Sodyum Hidroksit
Non-KİSE	: Non-karsinojenik İnsan Sağlığı Etkileri
ODTÜ	: Orta Doğu Teknik Üniversitesi
ÖA	: Ön Arıtma
pH	: Hidrojenin Gücü (Power of Hydrogen)
PFR	: Piston Akışlı Reaktör
PM	: Partikül Madde
Pro	: Protein
SHF	: Ayrı zamanlı Şekerleşme ve Fermantasyon
SOLU	: Çözünür Fraksiyon
SOT	: Stratosferik Ozon Tüketimi
SSF	: Eş zamanlı Şekerleşme ve Fermantasyon
TEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu

TIK	: Toplam İnorganik Karbon
TK	: Toplam Karbon
TKM	: Toplam Katı Madde
TKN	: Toplam Kjeldahl Azotu
TOK	: Toplam Organik Karbon
TSE	: Tatlı Su Ekotoksitesitesi
TSÖ	: Tatlı Su Ötrofikasyonu
TÜİK	: Türkiye İstatistik Kurumu
UASB	: Yukarı Yatay Akışlı Anaerobik Çamur Yataklı Reaktör
UKM	: Uçucu Katı Madde
UYA	: Uçucu Yağ Asidi
YDA	: Yaşam Döngüsü Analizi
YDEA	: Yaşam Döngüsü Etki Analizi
YPD	: Maya Ekstraktı – Pepton – Dekstroz (Yeast Extract – Peptone – Dextrose)

Tezde ondalık yazım kullanımında virgül (,) ondalık ayırıcı kullanılmaktadır.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Lignoselülozik yapının bileşenleri (Ballesteros vd. 2018a)	5
Şekil 2.2. Selüloz zinciri (Fengel ve Wegener 1989)	6
Şekil 2.3. Hemiselüloz zinciri	7
Şekil 2.4. Lignin molekülü	8
Şekil 2.5. Siirt ve Konya’da yetiştirilen yaş ve olgun dallı darı örnekleri	11
Şekil 2.6. Kavitasyon prosesi sırasında oluşan mekanik ve fizikokimyasal etkiler (Sezek Tıraş 2017)	18
Şekil 2.7. Venturi hattında akış	19
Şekil 2.8. <i>Saccharomyces cerevisia</i> mayasının izlediği EMP yolu	36
Şekil 2.9. Selülaz enzimlerinin çalışma mekanizması (Singh vd. 2016)	38
Şekil 2.10. Anerobik parçalanma prosesinde gerçekleşen biyokimyasal dönüşümler (Perendeci 2004)	43
Şekil 2.11. MKT modeli	50
Şekil 3.1. Tez çalışması kapsamında yapılan deney ve analizlerin şematik özeti	61
Şekil 3.2. Kanlow çeşidi dallı darının analizler için öğütülme ve eleme çalışmaları	62
Şekil 3.3. Elek analiz seti	63
Şekil 3.4. HPLC cihazı (Dionex Ultimate 3000) ve refraktif indeks dedektörü	67
Şekil 3.5. Sellobiyoz, glukoz, ksiloz, galaktoz, arabinoz ve mannoz için elde edilen kalibrasyon eğrileri	70
Şekil 3.6. Her bir şeker türünün farklı kalibrasyon konsantrasyonlarının birleştirilmiş pik kromatogramları	71
Şekil 3.7. Termal – NaOH ÖA deneyleri için kullanılan düzenek (1. 1L hacminde cam reaktör, 2. Cam beher içinde hazırlanmış yağ banyosu, 3. Isıtıcı manyetik karıştırıcı, 4. Cam kondenser, 5. Soğuk su banyosu)	74
Şekil 3.8. Hidrodinamik kavitasyon ÖA deneylerinde kullanılan deney düzeneği (1. By-pass hattı, 2. Nozzle hattı, 3. Monopomp, 4. Reaktör, 5. Debimetre, 6. Kontrol paneli, 7. 5mm çaplı nozzle yapısı, 8. 3mm çaplı nozzle yapısı)	76
Şekil 3.9. HMF, furfural, asetik asit ve laktik asit için elde edilen kalibrasyon eğrileri	80
Şekil 3.10. Sırasıyla laktik asit, asetik asit, HMF ve furfural için farklı kalibrasyon konsantrasyonlarının birleştirilmiş pik kromatogramları	81
Şekil 3.11. Maya çoğaltma için kullanılan reaktör	83
Şekil 3.12. SSF için hazırlanan ve çalkalamalı inkübatöre yerleştirilen reaktörler	86
Şekil 3.13. Etanol için elde edilen kalibrasyon eğrisi	87
Şekil 3.14. Etanol için farklı konsantrasyonların birleştirilmiş pik kromatogramları	88

Şekil 3.15. BMP testi için kullanılan reaktörün şematik gösterimi	89
Şekil 3.16. Biyogaz hacmi ölçüm düzeneği.....	91
Şekil 3.17. Biyogaz bileşenlerine ait GC kromatogram örneği	92
Şekil 3.18. YDA akım şeması.....	95
Şekil 3.19. Senaryo 0 sistem sınırları	96
Şekil 3.20. Senaryo 1, 2, 3 ve 4'e ait sistem sınırları.....	102
Şekil 3.21. EASETECH ekran görüntüleri a) ÖA içermeyen Senaryo 0, b) Maksimum biyoyakıt üretimi için optimize edilmiş termal – NaOH ÖA prosesini içeren Senaryo 1, c) Biyoyakıt üretimini maksimize ederken proses maliyetini minimize eden koşullar için optimize edilmiş termal – NaOH ÖA prosesini içeren Senaryo 2, d) Maksimum biyoyakıt üretimi için optimize edilmiş hidrodinamik kavitasyon ÖA prosesini içeren Senaryo 3, e) Biyoyakıt üretimini maksimize ederken proses maliyetini minimize eden koşullar için optimize edilmiş hidrodinamik kavitasyon ÖA prosesini içeren Senaryo 4	106
Şekil 4.1. Elek analizi sonunda farklı gözenek çaplı elekler üzerinde kalan materyal.	110
Şekil 4.2. Termal – Na OH ÖA deneyleri giriş ve çıkış ortalama pH değerleri	117
Şekil 4.3. Termal – NaOH ÖA deneyleri sonunda numunelerin sıvı fazından ölçülen çİndŞeker konsantrasyonları	120
Şekil 4.4. Dallı darı ham numunesine göre termal – NaOH ÖA uygulanan numunelerin çİndŞeker değişimleri	121
Şekil 4.5. Termal – NaOH ÖA deneyleri sonunda numunelerin sıvı fazından ölçülen çKOİ konsantrasyonları	123
Şekil 4.6. Dallı darı ham numunesine göre termal – NaOH ÖA uygulanan numunelerin çKOİ değişimleri.....	124
Şekil 4.7. Termal – NaOH ÖA uygulanmış numunelerin sıvı fazında ölçülen ortalama toplam yapısal karbonhidrat konsantrasyonları	127
Şekil 4.8. Termal – NaOH ÖA uygulanmış numunelerin sıvı fazında ölçülen ortalama glukoz, galaktoz ve mannoz konsantrasyonları	128
Şekil 4.9. Termal – NaOH ÖA uygulanmış numunelerin sıvı fazında ölçülen ortalama sellobiyoz, ksiloz ve arabinoz konsantrasyonları.....	129
Şekil 4.10. Termal – NaOH ÖA uygulanmış numunelerin sıvı fazında ölçülen ortalama toplam inhibitör konsantrasyonları	132
Şekil 4.11. Termal – NaOH ÖA uygulanmış numunelerin sıvı fazında ölçülen ortalama laktik asit ve asetik asit konsantrasyonları	133
Şekil 4.12. YPD agara farklı seyreltme oranlarında yapılan maya ekimi.....	134
Şekil 4.13. 0,01 mg kuru maya/100 mL YPD konsantrasyonunda, paralel ve ortalama ölçümlerde brix'in zamanla değişimi.....	135
Şekil 4.14. 0,01 mg kuru maya/100 mL YPD konsantrasyonunda, paralel ve ortalama ölçümlerde OD'nin zamanla değişimi	135

Şekil 4.15. 0,01 mg kuru maya/100 mL YPD konsantrasyonunda hücre sayısının OD ve zamanla değişimi.....	136
Şekil 4.16. t=96. saat sonunda enzim dozu kombinasyonlarının normalize etanol üretim sonuçları.....	137
Şekil 4.17. Termal – NaOH ÖA koşullarında üretilen normalize edilmiş ortalama etanol konsantrasyonu sonuçları	140
Şekil 4.18. Farklı termal – NaOH ÖA koşullarında muamele edilen dallı darı numunelerinin ÖA uygulanmamış ham dallı darı numunesine göre etanol değişimi sonuçları	141
Şekil 4.19. Termal – NaOH ÖA sonrası SSF uygulanan numunelere ait BMP sonuçları	144
Şekil 4.20. Termal – NaOH ÖA sonrası her bir ÖA koşulundan üretilen etanol, metan ve toplam enerji miktarları	146
Şekil 4.21. ÇİndŞeker miktarı (mg çİndŞeker/g UKM) için model tarafından hesaplanan sonuçlara karşı deneysel olarak ölçülen sonuçların dağılımı	152
Şekil 4.22. çİndŞeker konsantrasyonuna ait cevap yüzey (CYG) ve kontur grafikleri (KG); (a): NaOH konsantrasyonu (%) ve Reaksiyon sıcaklığı (°C) CYG, (b): NaOH konsantrasyonu (%) ve Reaksiyon sıcaklığı (°C) KG, (c): NaOH konsantrasyonu (%) ve Reaksiyon süresi (Sa) CYG, (d): NaOH konsantrasyonu (%) ve Reaksiyon süresi (Sa) KG, (e): NaOH konsantrasyonu (%) ve KM konsantrasyonu (%) CYG, (f): NaOH konsantrasyonu (%) ve KM konsantrasyonu (%) KG	154
Şekil 4.23. çKOİ miktarı için model tarafından hesaplanan sonuçlara karşı deneysel olarak ölçülen sonuçların dağılımı	159
Şekil 4.24. çKOİ konsantrasyonuna ait cevap yüzey (CYG) ve kontur grafikleri (KG); (a): NaOH konsantrasyonu (%) ve Reaksiyon sıcaklığı (°C) CYG, (b): NaOH konsantrasyonu (%) ve Reaksiyon sıcaklığı (°C) KG, (c): NaOH konsantrasyonu (%) ve Reaksiyon süresi (Sa) CYG, (d): NaOH konsantrasyonu (%) ve Reaksiyon süresi (Sa) KG, (e): Reaksiyon sıcaklığı (°C) ve Reaksiyon süresi (Sa) CYG, (f): Reaksiyon sıcaklığı (°C) ve Reaksiyon süresi (Sa) KG	161
Şekil 4.25. Etanol miktarı (mgEtOH/gUKM) için model tarafından hesaplanan sonuçlara karşı deneysel olarak ölçülen sonuçların dağılımı	164
Şekil 4.26. Etanol konsantrasyonuna ait cevap yüzey (CYG) ve kontur grafikleri (KG); (a): Reaksiyon sıcaklığı (°C) ve NaOH konsantrasyonu (%) CYG, (b): Reaksiyon sıcaklığı (°C) ve NaOH konsantrasyonu (%) KG, (c): KM konsantrasyonu (%) ve NaOH konsantrasyonu (%) CYG, (d): KM konsantrasyonu (%) ve NaOH konsantrasyonu (%) KG, (e): Reaksiyon süresi (Sa) ve NaOH konsantrasyonu (%) CYG, (f): Reaksiyon süresi (Sa) ve NaOH konsantrasyonu (%) KG	166
Şekil 4.27. BMP miktarı (mLCH ₄ /gUKM) için model tarafından hesaplanan sonuçlara karşı deneysel olarak ölçülen sonuçların dağılımı	169
Şekil 4.28. (a) ve (b): Ham Kanlow numunesi, (c) ve (d): Maksimum biyoyakıt üretimi için optimum ÖA koşullarında muamele gören Kanlow numunesi, (e) ve (f): Minimum proses maliyeti için optimum ÖA koşullarında muamele edilen Kanlow numunesi	176

Şekil 4.29. Ham Kanlow numunesi, maksimum biyoyakıt üretimi için optimum koşullarda ÖA uygulanmış Kanlow numunesi ve minimum proses maliyeti için optimum koşullarda ÖA uygulanan Kanlow numunesine ait FTIR spektrumları	177
Şekil 4.30. %5 KM ve %0 NaOH konsantrasyonunda hidrodinamik kaviteasyon uygulaması ile çİndŞeker konsantrasyonunun zamanla değişimi.....	185
Şekil 4.31. %5 KM ve %0 NaOH konsantrasyonunda hidrodinamik kaviteasyon uygulaması ile çKOİ konsantrasyonunun zamanla değişimi	186
Şekil 4.32. Hidrodinamik kaviteasyon ÖA deneylerinde ölçülen başlangıç ve bitiş ortalama pH değerleri.....	187
Şekil 4.33. Hidrodinamik kaviteasyon deneyleri sonunda ÖA uygulanmış numunelerin sıvı fazından ölçülen çİndŞeker konsantrasyonları.....	189
Şekil 4.34. Dallı darı ham numunesine göre hidrodinamik kaviteasyon ÖA uygulanan numunelerin çİndŞeker değişimleri	189
Şekil 4.35. Hidrodinamik kaviteasyon ÖA deneyleri sonunda numunelerin sıvı fazından ölçülen çKOİ konsantrasyonları.....	191
Şekil 4.36. t=0 numunesine göre hidrodinamik kaviteasyon ÖA uygulanan numunelerin çKOİ değişimleri (%).....	191
Şekil 4.37. Hidrodinamik kaviteasyon ÖA uygulanmış numunelerin sıvı fazında ölçülen ortalama toplam yapısal karbonhidrat konsantrasyonları.....	192
Şekil 4.38. Hidrodinamik kaviteasyon ÖA uygulanmış numunelerin sıvı fazında ölçülen ortalama glukoz, galaktoz ve mannoz konsantrasyonları.....	193
Şekil 4.39. Hidrodinamik kaviteasyon ÖA uygulanmış numunelerin sıvı fazında ölçülen ortalama sellobiyoz, ksiloz ve arabinoz konsantrasyonları	193
Şekil 4.40. Hidrodinamik kaviteasyon ÖA uygulanmış numunelerin sıvı fazından ölçülen ortalama toplam inhibitör konsantrasyonları.....	194
Şekil 4.41. Hidrodinamik kaviteasyon ÖA uygulanmış numunelerin sıvı fazından ölçülen ortalama laktik asit ve asetik asit konsantrasyonları	195
Şekil 4.42. Hidrodinamik kaviteasyon ÖA koşullarında üretilen normalize edilmiş ortalama etanol konsantrasyonu sonuçları	197
Şekil 4.43. Farklı hidrodinamik kaviteasyon ÖA koşullarında muamele edilen dallı darı numunelerinin ham dallı darı numunesine göre etanol değişimi sonuçları	199
Şekil 4.44. Hidrodinamik kaviteasyon ÖA sonrası SSF uygulanan numunelere ait BMP sonuçları.....	201
Şekil 4.45. Hidrodinamik kaviteasyon ÖA sonrası her bir ÖA koşulundan üretilen etanol, metan ve toplam enerji miktarları	202
Şekil 4.46. çİndŞeker değişimi (%) için model tarafından hesaplanan sonuçlara karşı deneysel olarak ölçülen sonuçların dağılımı	205
Şekil 4.47. çİndŞeker konsantrasyonuna ait cevap yüzey grafiği (CYG) ve kontur grafiği (KG); (a): Reaksiyon süresi (Sa) ve NaOH konsantrasyonu (%) CYG. (b): Reaksiyon süresi (Sa) ve NaOH konsantrasyonu (%) KG.....	206

Şekil 4.48. çKOİ değişimi (%) için model tarafından hesaplanan sonuçlara karşı deneysel olarak ölçülen sonuçların dağılımı	208
Şekil 4.49. Etanol miktarı (mgEtOH/gUKM) için model tarafından hesaplanan sonuçlara karşı deneysel olarak ölçülen sonuçların dağılımı	210
Şekil 4.50. Etanol miktarına ait cevap yüzey grafiği (CYG) ve kontur grafiği (KG); (a): Reaksiyon süresi (S_a) ve NaOH konsantrasyonu (%) CYG. (b): Reaksiyon süresi (S_a) ve NaOH konsantrasyonu (%) KG	211
Şekil 4.51. BMP miktarı ($\text{mLCH}_4/\text{gUKM}$) için model tarafından hesaplanan sonuçlara karşı deneysel olarak ölçülen sonuçların dağılımı	213
Şekil 4.50. BMP miktarına ait cevap yüzey grafiği (CYG) ve kontur grafiği (KG); (a): Reaksiyon süresi (S_a) ve NaOH konsantrasyonu (%) CYG. (b): Reaksiyon süresi (S_a) ve NaOH konsantrasyonu (%) KG	214
Şekil 4.53. (a) ve (b): Ham Kanlow numunesi, (c) ve (d): Maksimum biyoyakıt üretimi için optimum ÖA koşullarında işlem görmüş Kanlow numunesi, (e) ve (f): Minimum proses maliyeti için optimum ÖA koşullarında işlem görmüş Kanlow numunesi	220
Şekil 4.52. Ham Kanlow numunesi, maksimum biyoyakıt üretimi için optimum ÖA koşullarında işlem gören Kanlow numunesi ve minimum proses maliyeti için optimum ÖA koşullarında muamele edilen Kanlow numunesine ait FTIR spektrumları.....	221
Şekil 4.55. EASETECH YDEA hesaplama ekranının örnek bir görüntüsü	226
Şekil 4.56. Tüm etki kategorileri için senaryolardaki proseslerin katkı analizi sonuçları	233
Şekil 4.57. 6 etki kategorisi için belirsizlik analizi sonuçları	242

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Dallı darıdan etanol ve metan üretimi ile ilgili literatürdeki çalışmalar	13
Çizelge 2.2. Lignoselülozik materyale uygulanan tipik ön arıtma örnekleri ve etkileri (Kandasamy vd. 2017)	16
Çizelge 2.3. Literatürdeki lignoselülozik materyale uygulanan hidrodinamik kavitasyon ÖA çalışmaları (Sezek Tıraş 2017, güncellenmiştir)	22
Çizelge 2.4. Literatürdeki dallı darıya uygulanan alkali temelli ÖA çalışmaları (Çoban 2018, güncellenmiştir)	27
Çizelge 2.5. Mevcut, inşaat halinde ve planlanan biyoetanol tesisleri (Işıkgör ve Becer 2016)	34
Çizelge 2.6. Dallı darı yetiştiriciliği ile hasatı ve dallı darıdan biyoetanol ve biyogaz üretimi amacıyla ön arıtma yöntemleri ile fermantasyon proseslerini içerecek şekilde yaşam döngüsü analizini inceleyen çalışmalar	57
Çizelge 3.1. Yapısal karbonhidratların (Sellobiyoz, Glukoz, Ksiloz, Galaktoz, Arabinoz, Mannoz) ayrımı için standartta belirtilen (NREL/TP-510-42618) HPLC cihazı çalışma koşulları	67
Çizelge 3.2. Sellobiyoz, glukoz, ksiloz, galaktoz, arabinoz, mannoz için kalibrasyon konsantrasyonları	68
Çizelge 3.3. Şeker türlerinin pik çıkış süreleri (alınma süresi)	68
Çizelge 3.4. Şekerler için kalibrasyon eğrilerine ait istatistiksel değerlendirme	69
Çizelge 3.5. Termal – NaOH ÖA için kullanılan bağımsız değişkenler ve seviyeleri ...	72
Çizelge 3.6. Termal – NaOH ÖA için önerilen deney setleri	73
Çizelge 3.7. Hidrodinamik kavitasyon ÖA prosesinde kullanılan bağımsız değişkenler ve seviyeleri	75
Çizelge 3.8. Hidrodinamik kavitasyon ÖA prosesi için Design Expert® tarafından önerilen deney setleri	76
Çizelge 3.9. İnhibitörlerin (HMF, Furfural, Asetik asit ve Laktik asit) ayrımı için standartta belirtilen (NREL/TP-510-42623) HPLC cihazı çalışma koşulları	78
Çizelge 3.10. HMF, furfural, asetik asit ve laktik asit için metotta önerilen kalibrasyon konsantrasyon aralıkları	78
Çizelge 3.11. HMF, furfural, asetik asit ve laktik asit için kullanılan kalibrasyon noktaları	79
Çizelge 3.12. HMF, furfural, asetik asit ve laktik asit için kalibrasyon eğrilerine ait istatistiksel değerlendirme	81
Çizelge 3.13. SSF prosedüründe kullanılan bileşenler	84
Çizelge 3.14. Enzim dozu kombinasyonu için önerilen deney setleri	86
Çizelge 3.15. Etanol ölçümü için standartta belirtilen HPLC çalışma koşulları	87
Çizelge 3.16. BMP reaktörlerinde kullanılan makro elementler ve konsantrasyonları ..	90

Çizelge 3.17. BMP reaktörlerinde kullanılan makro elementler ve konsantrasyonları ..	91
Çizelge 3.18. Dallı darı üretim prosesinin girdi verileri	97
Çizelge 3.19. SSF prosesinin girdi verileri	99
Çizelge 3.20. GREET veri tabanından alınan E10 ve normal benzinli motorlara ait envanter girdi verileri.....	100
Çizelge 3.21. ÖA proseslerinde tüketildiği hesaplanan ısı ve elektrik enerjisi değerleri	103
Çizelge 4.1. Dallı darının karakterizasyon analizleri sonuçları	111
Çizelge 4.2. Termal – NaOH ÖA deney setleri ve bağımlı değişkenlere ait ortalama sonuçlar	148
Çizelge 4.3. çİndŞeker modeli için ANOVA testi sonuçları	150
Çizelge 4.4. çİndŞeker modeli için istatistiksel analiz sonuçları.....	150
Çizelge 4.5. çKOİ modeli ANOVA testi sonuçları	157
Çizelge 4.6. çKOİ modeli için istatistiksel analiz sonuçları	157
Çizelge 4.7. Etanol modeli ANOVA testi sonuçları	162
Çizelge 4.8. Etanol modeli için istatistiksel analiz sonuçları	162
Çizelge 4.9. BMP modeli için ANOVA testi sonuçları	168
Çizelge 4.10. BMP modeli için istatistiksel analiz sonuçları	168
Çizelge 4.11. Maksimum biyoyakıt üretimi için araştırılan ve seçilen optimizasyon koşulları ile çözümleri.....	172
Çizelge 4.12. Minimum proses maliyeti için araştırılan ve seçilen optimizasyon koşulları ile çözümleri.....	173
Çizelge 4.13. Maksimum biyoyakıt için önerilen optimizasyon koşulunda yapılan validasyon deney sonuçları	174
Çizelge 4.14. Minimum proses maliyeti ile maksimum biyoyakıt üretimi için önerilen optimizasyon koşulunda yapılan validasyon deney sonuçları	174
Çizelge 4.15. FTIR spektrumlarının açıklamaları	178
Çizelge 4.16. Açık fanlı pompanın 50 Hz frekansında ve 5 mm boğaz çaplı nozzle ile çalıştırılmasıyla elde edilen kavitasyon sayısı (Cv) sonuçları	182
Çizelge 4.17. Açık fanlı pompanın 50 ve 40 Hz frekanslarında ve 3 mm boğaz çaplı nozzle ile çalıştırılmasıyla elde edilen kavitasyon sayısı (Cv) sonuçları	183
Çizelge 4.18. MKT tarafından önerilen hidrodinamik kavitasyon ÖA deneyleri ve bağımlı değişkenlere ait ortalama sonuçlar.....	203
Çizelge 4.19. çİndŞeker modeli ANOVA testi sonuçları	203
Çizelge 4.20. çİndŞeker modeli için istatistiksel analiz sonuçları.....	204
Çizelge 4.21. çKOİ modeli ANOVA testi sonuçları	206
Çizelge 4.22. çKOİ modeli için istatistiksel analiz sonuçları	207

Çizelge 4.23. Etanol modeli ANOVA testi sonuçları	209
Çizelge 4.24. Etanol modeli için istatistiksel analiz sonuçları.....	209
Çizelge 4.25. BMP modeli ANOVA testi sonuçları	211
Çizelge 4.26. BMP modeli için istatistiksel analiz sonuçları.....	212
Çizelge 4.27. Maksimum biyoyakıt üretimi için araştırılan ve seçilen optimizasyon koşulları ile çözümleri.....	216
Çizelge 4.28. Minimum proses maliyeti için araştırılan ve seçilen optimizasyon koşulları ile çözümleri.....	217
Çizelge 4.29. Maksimum biyoyakıt için önerilen optimizasyon koşulunda yapılan validasyon deney sonuçları	218
Çizelge 4.30. Minimum proses maliyeti ile maksimum biyoyakıt üretimi için önerilen optimizasyon koşulunda yapılan validasyon deney sonuçları	218
Çizelge 4.31. FTIR spektrumlarının açıklamaları.....	222
Çizelge 4.32. Senaryo 0 (ÖA içermeyen baz senaryo) için YDEA sonuçları	227
Çizelge 4.33. Senaryo 1 (maksimum biyoyakıt üretimi için optimize edilen termal – NaOH ÖA prosesini içeren senaryo) için YDEA sonuçları.....	228
Çizelge 4.34. Senaryo 2 (minimum proses maliyeti için optimize edilen termal – NaOH ÖA prosesini içeren senaryo) için YDEA sonuçları.....	229
Çizelge 4.35. Senaryo 3 (maksimum biyoyakıt üretimi için optimize edilen hidrodinamik kavitasyon ÖA prosesini içeren senaryo) için YDEA sonuçları	230
Çizelge 4.36. Senaryo 4 (minimum proses maliyeti için optimize edilen hidrodinamik kavitasyon ÖA prosesini içeren senaryo) için YDEA sonuçları.....	231
Çizelge 4.37. İD etkisi sonuçları ve senaryolardaki proses konfigürasyonu farkları ...	232
Çizelge 4.38. Yüksek DK'ya sahip parametreler (>0,4).....	237
Çizelge 5.1. Her iki ÖA prosesi için model tercih oranları, optimum koşullar, tahmin edilen değerler ve validasyon sonucunda elde edilen değerler	245
Çizelge 5.2. Ham dallı darıdan, her iki ÖA prosesi sonrası maksimum ve optimum koşullarda ÖA uygulamaları sonrası üretilen enerji miktarları.....	247
Çizelge 5.3. YDA için değerlendirilen etki kategorileri ve her bir senaryonun bu etki kategorilerine ait net sonuçları	249

1. GİRİŞ

Sanayi devrimi ile başlayan, kısa zaman içinde gelişen teknoloji ve dijitalleşme ile devam eden süreçte dünya eskisinden farklı bir gelişme ivmesi kazanmıştır. Bu ivmenin etkisi ile ham maddeye ulaşmada kolaylık, nüfus artışında önemli ölçüde hızlanma, tüketim alışkanlıkları ve ihtiyaç anlayışının değişmesi, ticari kaygıların derinleşmesi gibi pek çok gelişme küresel çapta yaşanmaktadır. Giderek artan nüfusun ihtiyaçlarına cevap vermek için yönetilmesi gereken kaynaklar bu süreç ile ortaya çıkan sorunların başlıcalarındandır. Kaynakların sürdürülebilirlik prensiplerine uygun olarak kullanılmaması yalnızca gelecek nesillerin mahrumiyet yaşaması değil aynı zamanda mevcut neslin de yaşanacak çevresel felaketler nedeniyle kritik zararlar görmesi anlamına gelmektedir. Bu nedenle, kaynak kullanımı, enerji ve ürün üretimi, atık yönetimi gibi pek çok konuda bu prensiplere uygun tercihler yapılmalıdır. Günümüz dünyasının şu anda yüz yüze olduğu en önemli sorunlar yiyecek ve materyal dağılımındaki adaletsizlik ve yetersizlik, artan enerji ihtiyacı ve atık üretimi ile küresel ısınmadır (Zabaniotou ve Kamaterou 2019). Bu sorunların en önemli ortak noktası her birinin çözümü için sürdürülebilir ve birbirini destekleyen yaklaşımlar geliştirilmesi gerekliliğidir.

Fosil kaynaklı enerji ve yakıtlara alternatif aranması günümüzdeki tüketimin gelmiş olduğu nokta ve bu tüketimin sebep olduğu çevresel etkiler ile direkt ilişkilidir. Dünyanın 2017'nin ilk çeyreğindeki sıvı yakıt tüketimi günde yaklaşık 15,5 milyar m³ olmuştur. Bu miktarın günümüzde 16 milyar m³'e ulaştığı tahmin edilmektedir. Ulaşım sektörü dünyada tüketilen toplam enerjinin yaklaşık %25'ini tüketmektedir ve bu oranın her geçen yıl %1,4 daha artacağı beklenmektedir. Dünya'da ihtiyaç duyulan ısı ve elektrik ihtiyacının karşılanması için tüketilen kaynak miktarı da giderek artmaktadır. 2017 yılının Ocak ayında yalnızca ABD'deki elektrik ihtiyacını kısmen karşılamak için 63,5 milyon ton kömür yakılmıştır (Rejendran ve Murthy 2017). Tüketim hızı göz önüne alındığında, 2040 yılında dünyanın ihtiyaç duyacağı toplam enerji miktarının bugün tüketilen miktardan %25 daha fazla olacağı tahmin edilmektedir. Tüm bu fosil kaynaklı tüketimin başta küresel ısınma olmak üzere çevresel etkileri göz ardı edilemeyecek düzeydedir.

Türkiye hızla gelişmekte olan bir ülkedir ve buna paralel olarak Türkiye'deki enerji tüketimi ve ihtiyacı kritik önem taşımaktadır. Ülkemizde tüketilen enerjinin yalnızca %28'i yerel kaynaklardan karşılanabilmekte ve geri kalanı ithal edilmektedir (Öztürk ve Yüksel 2016). Mevcut enerji ithalatı miktarı Türkiye'de ihtiyaç duyulan yerli enerji üretimini net bir şekilde göstermektedir. Bu ihtiyacın giderilmesi için belirlenen enerji hedefleri arasında, 2023 yılında ülkenin elektrik ihtiyacının en az %30'unun yenilenebilir kaynaklardan karşılanması bulunmaktadır (Özer 2017). Bu kapsamda güneş, rüzgar, jeotermal gibi kaynaklara ek olarak biyokütle kaynaklarından elde edilebilecek metanın enerji temininde dışa bağımlılığı azaltmak için büyük önemi bulunmaktadır (Özer 2017). Türkiye'nin temel enerji kaynakları ithal edilen fosil kökenli yakıtlardır (Özdingiş ve Kocar 2018). Bu nedenle, elektrik enerjisine ek olarak sıvı yakıt üretiminde de yerel biyokütle kaynaklarına yönelmek ülkemizin yerli enerji arzı ve talebi arasındaki farkın azalmasında rol oynayacaktır (Gönen 2018).

Avrupa Parlamentosu'nun (AP) verdiği tanıma göre biyokütle; biyolojik kökenli ürün, atık ve artıkların biyokimyasal olarak degrade edilebilir kısmıdır. Biyokütle kaynaklarından; orman atıkları, tarımsal ve bitkisel artıklar, enerji bitkileri ile kentsel ve endüstriyel atıkları içeren lignoselülozik kaynaklar dünya üzerinde en bol bulunan

yenilenebilir kaynak grubunu oluşturmaktadır. Dünya çapında lignoselülozik materyal üretiminin yıllık 10^{10} ton olduğu tahmin edilmektedir (Kandasamy vd. 2017). Bu grubun, bolluğu ve içeriği nedeniyle sürdürülebilir yakıt ve kimyasal üretiminde muazzam bir potansiyele sahip olduğunu gösteren pek çok çalışma bulunmaktadır (Işıkgör ve Becer 2016). Özellikle lignoselülozik kaynaklı biyoetanol ve metan gibi biyoyakıtların üretimi bu çalışmalar içinde en çok odaklanılmış olan konudur. Lignoselülozik kaynaklardan üretilen biyoyakıtlar ikinci nesil biyoyakıtlar olarak adlandırılmaktadır (Başar 2018). Gıda üretimi ile rekabet etmeyen, yetiştirilmesi için tarımsal toprakları işgal etmesine gerek kalmadan marjinal topraklarda yetiştirilebilen, karbonhidrat içeriği yüksek lignoselülozik kaynaklardan olan yenilenebilir enerji bitkileri sürdürülebilir biyoyakıt üretimi için ideal özellikler taşımaktadır (Bansal vd. 2016). Bununla birlikte, lignoselülozik kaynakların biyoyakıt üretiminde kullanılabilmesi için yapıları gereği çeşitli ön arıtma işlemlerine tabi tutulmaları gerekmektedir. Üretililecek biyoyakıt potansiyelinin artırılması ve proseslerin verimli hale getirilebilmesi için ihtiyaç duyulan bu ön arıtma işlemleri yapılan araştırma çalışmalarının başlıca alt başlığını oluşturmaktadır. Bir biyoyakıt üretim sisteminin sürdürülebilirliğini belirleyebilmek için ön arıtma uygulaması dahil olmak üzere biyoyakıt üretim sisteminin yaşam döngüsü analizi ile değerlendirilmesi son derece önemlidir. Yaşam döngüsü analizi, sınırları belirlenmiş bir biyoyakıt üretim sisteminin çevresel etkilerinin ölçülebilmesini sağlamaktadır. Analiz sonunda elde edilen niceliksel çevresel etki bilgileri, sistemin sürdürülebilirliği için bir değerlendirme perspektifi sunmaktadır.

Dünyanın gelişme ivmesine ve enerji ihtiyacına cevap verebilmek için yerel ve küresel ölçekte sürdürülebilir çözümler üretilmelidir. Bu nedenle, enerji bitkilerine ön arıtma uygulanması, enerji bitkilerinden biyoetanol ve metan gibi biyoyakıt üretim prosesleri geliştirilmesi ve bu proseslerin sürdürülebilirliklerinin değerlendirilmesi konularında çok sayıda araştırma yapılmaktadır. Bu kapsamda, metan üretimi nispeten yaygınlaşmış olmakla birlikte yapılan araştırmalara rağmen henüz enerji bitkilerinden biyoetanol üretimi yaygınlık kazanamamıştır (Koçar ve Civaş 2013; Jansen vd. 2017). Bu durumun başlıca sebepleri; enerji bitkilerine uygulanması gereken ön arıtma proseslerinin optimize edilmemesi, biyoyakıt üretimi proses verimlerinin yeteri kadar arttırılamaması ve araştırılan proseslerin sürdürülebilirlik özelliklerinin dikkate alınmaması eksiklikleridir (Zabed vd. 2017; Robak ve Belcerek 2018; Zhao vd. 2018).

Bu tez kapsamında, ülkemizin enerji bağımlılığını azaltmak amacı öncelikli olmakla birlikte, küresel olarak kullanılabilecek yenilenebilir biyoyakıt üretme proseslerinin dizayn edilmesi için araştırmalar yapılmıştır. Ülkemizde yetiştirilen lignoselülozik yapıdaki enerji bitkisi dallı darının karakterizasyon analizleri yapılmış ardından, toplam biyoyakıt potansiyelinin arttırılabilmesi için dallı dariya termal – NaOH ve NaOH destekli hidrodinamik kavitasyon olmak üzere iki farklı ön arıtma prosesi uygulanmıştır. Ön arıtma proseslerinin ardından proses çıktılarının katı kısmından biyoetanol üretimi yapılmıştır. Biyoetanol üretim atıkları ile ön arıtma proseslerinin sıvı kısımları birleştirilerek elde edilen karışımdan metan üretimi yapılmıştır. Cevap yüzey yöntemi, merkezi kompozit tasarımı ile tasarlanan ön arıtma prosesleri, elde edilen biyoyakıt üretim sonuçları kullanılarak optimize edilmiştir. Optimizasyonda maksimum biyoyakıt üretimi ve minimum proses maliyeti amaçlanarak ön arıtma proseslerinden en yüksek verimin elde edilmesi hedeflenmiştir. Tasarlanan proses, optimum koşullarda ön arıtma ile lignoselülozik yapısı açılan dallı darıdan biyoetanol üretilmesi, ön arıtma ve

biyoetanol üretiminden arta kalan materyalden metan üretilmesi ve metan üretiminden geriye kalan digestatın toprak iyileştirici olarak bitki üretimine geri döndürülmesi şeklinde döngüsel bir konfigürasyondur. Optimum koşullarda uygulanan ön arıtma ve biyoyakıt üretim prosesleri yaşam döngüsü analizi ile değerlendirilmiş ve tasarlanan proses konfigürasyonlarının çevresel etkileri ortaya çıkartılarak sürdürülebilir üretim yöntemleri önerilmiştir.

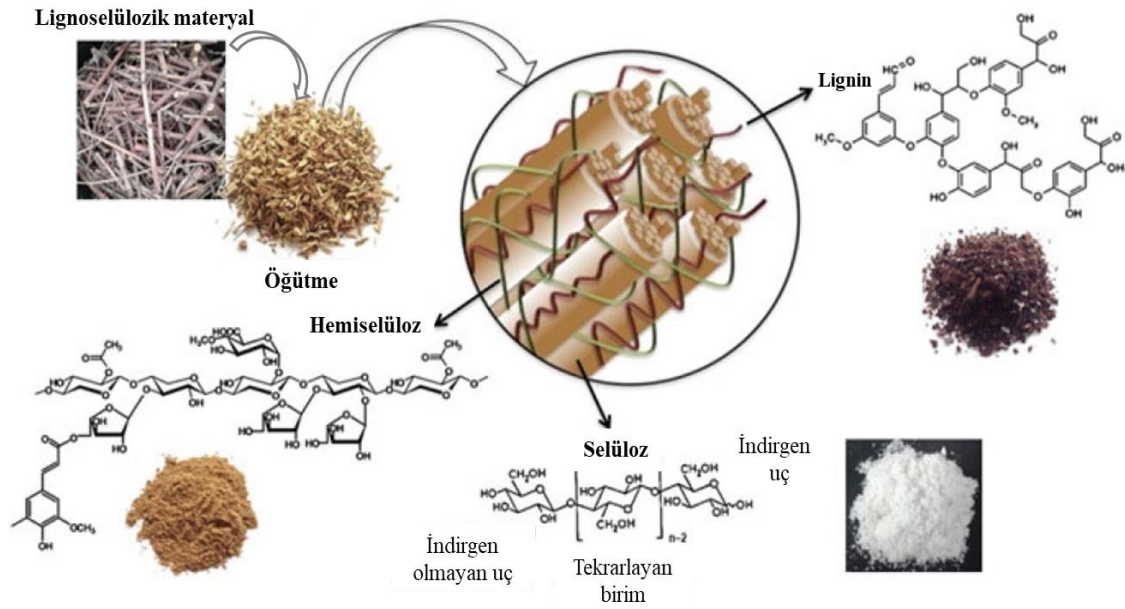


2. KAYNAK TARAMASI

2.1. Lignoselülozik Biyokütle

2.1.1. Lignoselülozik yapı ve özellikleri

Lignoselüloz, bitkilerin hücre duvarı yapısını oluşturan maddelerin esas kısmını ifade etmektedir (Ballesteros vd. 2018a). Şekil 2.1’de gösterildiği gibi selüloz, hemiselüloz ve lignin ana bileşenlerinden oluşan, son derece kompleks özellikte bir yapıdır. Pektin, protein, lipit ve kül gibi bileşenleri de olmakla birlikte bunlar eser miktardadır. Selüloz ve hemiselüloz lignine kovalent ve hidrojen bağları ile sıkı şekilde bağlıdır. Bu da yapının oldukça dirençli olmasını sağlamaktadır (Ballesteros vd. 2018a). Bitki hücrelerinde bulunan hücre duvarı yapısı değişik bileşenleri içeren iki katmandan oluşmaktadır. Bunlardan ilki genelde oldukça incedir ve su içeriği %60 – 70 civarındadır. Kalan kısmı da ağırlıklı olarak hemiselüloz ve pektin ile az miktarda selüloz mikrofibrilinden oluşmaktadır. İkincil hücre duvarı ise bitki hücre duvarının esas kısmını oluşturmaktadır. Çok daha kalın yapıdadır ve hidrofobik, polifenolik lignin içeriği nedeniyle su miktarı oldukça düşüktür (~ %5). Lignin dışındaki kısmını da hemiselülozlar ve selüloz mikrofibrilleri oluşturmaktadır (Fengel ve Wegener 1989; Ballesteros vd. 2018a). Bu bileşenlerin miktarsal dağılımları bitkiden bitkiye ve bitkinin hangi kısmının incelendiğine bağlı olarak farklılık göstermektedir. Genel olarak, yumuşak yapıdaki odunsu bitki ve bitki kısımlarında lignin en fazla miktarda bulunan bileşeni oluştururken otsu bitki ve bitki kısımlarında ise en az miktardadır (Yu vd. 2017).



Şekil 2.1. Lignoselülozik yapının bileşenleri (Ballesteros vd. 2018a)

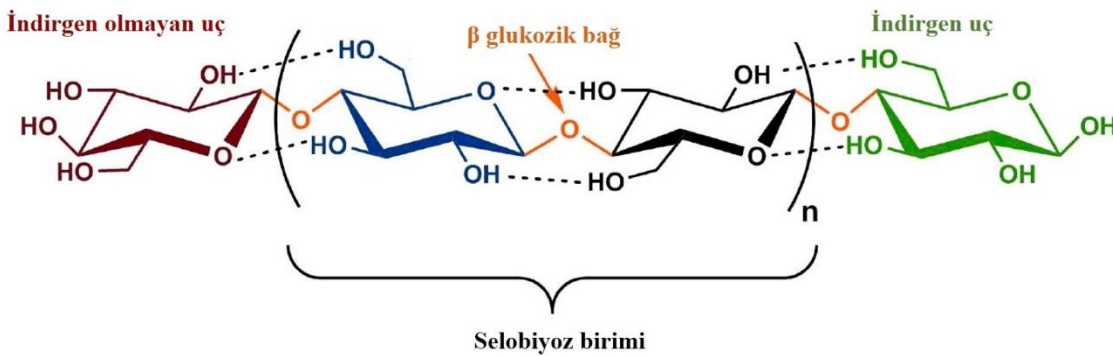
Dünya üzerinde en bol bulunan yenilenebilir kaynak lignoselülozik biyokütledir ve toplam biyokütle kaynaklarının yaklaşık %50’sini oluşturmaktadır (Fernandes vd. 2015). Lignoselülozik yapıdaki materyallerin başlıca kaynaklarını insani tüketim amaçlı

olmayan bitki ve bitki artıkları oluşturmaktadır (Kandasamy vd. 2017). Bu kaynaklar, orman atıkları, tarımsal ve bitkisel artıklar, otsu enerji bitkileri ile kentsel ve endüstriyel atıklar olarak sınıflandırılmaktadır. Bu sınıflandırmadan anlaşılacağı gibi lignoselülozik kaynaklar besin olarak kullanılmamakta ve bu nedenle herhangi bir tüketim rekabetine de sebep olmamaktadırlar. Orman atıkları odunsu biyokütleyi içermektedir. Çeltik kavuzu, buğday samanı, pamuk sapı gibi üretim artıkları tarımsal ve bitkisel artıkları oluşturmaktadır. Enerji bitkileri; dallı darı, miscanthus gibi çok yıllık bitkileri içermektedir. Kentsel ve endüstriyel atıklar ise yiyecek atıkları ya da kâğıt üretim çamuru gibi atıklardan oluşmaktadır (Ballesteros vd. 2018a). Bu materyaller, lignoselülozik kompozisyonlarındaki farklılıklar nedeniyle çok çeşitli özelliklere sahiptir ve geniş kullanım alanları vardır. Fakat yapının kompleks, sıkı ve rijit oluşu kullanımından alınabilecek verimin artırılabilmesi için çeşitli ön işlemlere tabi tutulması gerekliliğini ortaya çıkartmaktadır. Özellikle biyokimyasal prosesler ile işlenmesi gerektiği durumlarda mikroorganizmaların ürettiği ya da endüstriyel olarak üretilerek ortama eklenmiş enzimlerin görevlerini yapabilmeleri için yapı açılmalı, lignin uzaklaştırılmalıdır. Bu gereklilik lignoselülozik materyallerin potansiyellerine ulaşabilmeleri için bir darboğaz oluşturmaktadır. Aşağıda lignoselülozik yapıyı oluşturan selüloz, hemiselüloz ve lignin bileşenleri hakkında bilgi verilmiştir.

2.1.1.1. Selüloz

Selüloz lineer yapıda, yüksek moleküler ağırlıklı bir polisakkarittir ve lignoselülozik yapının en büyük bileşenidir. Binlerce D – glukoz monomerinin β – (1 – >4) glukozik bağlar ile bağlanarak bir araya gelmesi ile $(C_6H_{10}O_5)_n$ molekülünü oluşturmaktadır. Molekül oluşurken her bir monomerdeki üç hidroksil grubu birbirleri ile etkileşime girerek molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları kurmaktadır. Bu bağlar selüloza güçlü kristalin yapısını vermekte ve mekanik olarak dirençli mikrofibrillerin oluşmasını sağlamaktadır (Fengel ve Wegener 1989; Yu vd. 2017).

Şekil 2.1’de selüloz bileşeninin altında gösterilen molekül diziliminde verilen tekrarlayan birim, selobiyoz birimi olarak adlandırılmaktadır (Fengel ve Wegener 1989). Şekil 2.2’den görüldüğü gibi selüloz zinciri dallanma yapmamakta ve şekilde görülen düz zincirlerden binlercesi güçlü hidrojen bağları ile birbirine bağlanarak selülozun düzenli, hidrofobik ve parçalanması güç yapısını oluşturmaktadır.

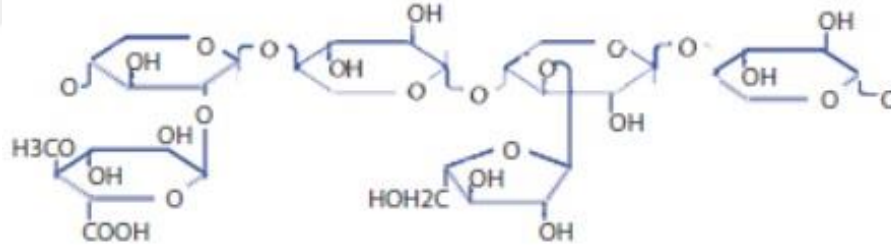


Şekil 2.2. Selüloz zinciri (Fengel ve Wegener 1989)

Parçalanması güç olmakla birlikte selüloz, yalnızca glukozdan oluşan yapısı nedeniyle biyokimyasal işlemlerde substrat olarak kullanılmak için en temel lignoselülozik yapı bileşenidir. Selülozu oluşturan glukozların mikroorganizma erişimine açılabilmesi için lignoselülozik materyalin uygun bir veya birkaç ön arıtma (ÖA) metodu ile muamele edilmesi gerekmektedir (Fernandes vd. 2015). Selüloz molekül halinde ya da çeşitli ÖA işlemleri ile yapıtaşlarına ayrılarak pek çok endüstriyel uygulamada kullanılabilir. Kozmetik ve fermentasyon endüstrileri bunlardan başlıcalarıdır (Ballesteros vd. 2018b).

2.1.1.2. Hemiselüloz

Hemiselüloz da selüloz gibi bir polisakkarittir. Temel olarak hemiselülozlar, kompozisyonlarında bulunan glukozdan farklı yapısal karbonhidratlar ve bunların birbiri ile kurduğu bağlar ile selülozdan ayrılmaktadırlar. Hemiselülozların yapısında hem 6 karbonlu glukoz, galaktoz ve mannoz, hem de 5 karbonlu ksiloz ve arabinoz bulunabilmektedir. Farklı lignoselülozik kaynaklarda farklı oranlarda ve kompozisyonlarda bulunmaktadır. Otsu biyokütlerde ağırlıklı olarak ksiloz içeren hemiselülozlar bulunurken, yumuşak odunsu yapıdaki biyokütlerde ise mannoz daha fazla bulunmaktadır (Agbor vd. 2011). Suya olan afinitesi selülozdan daha yüksektir. Kendisini oluşturan yapıtaşlarına ayrılarak gıda endüstrisinde katkı maddesi olarak kullanılabilir (Ballesteros vd. 2018b). Fakat esas olarak 5 karbonlu şekerleri fermente edebilen mikroorganizmalar ile fermentasyon endüstrisinde ham madde olarak kullanılması söz konusudur.



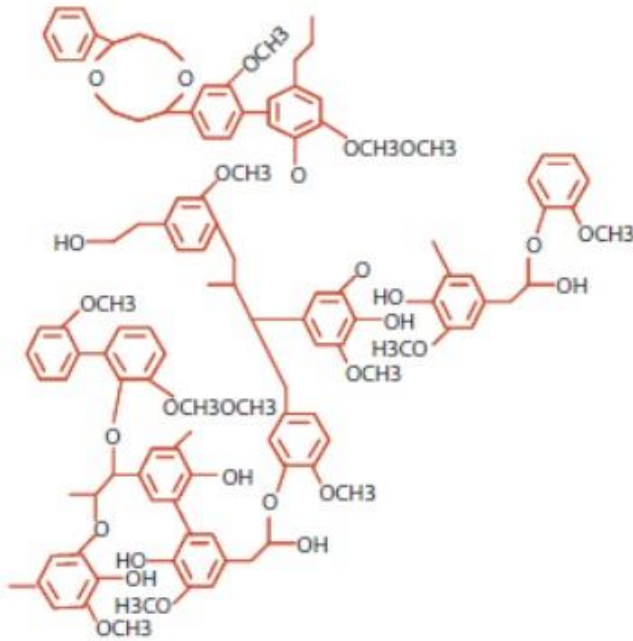
Şekil 2.3. Hemiselüloz zinciri

Şekil 2.3'ten görülebileceği gibi moleküler zincirleri selüloza kıyasla daha kısa ve dallanmış yapıdadır. (Fengel ve Wegener 1989). Dallanmış moleküler yapısı nedeniyle selülozdan daha düşük bir kristalinite ve stabiliteye sahiptir (Yu vd. 2017). Bu sayede asit ya da alkali muameleler ile kolayca yapıtaşlarına ayrılabilir. Lignoselülozik bileşenler içinde termokimyasal açıdan en duyarlı olan bileşendir. Etkin bir selüloz kullanımı için selüloz mikrofibrillerini saran hemiselülozların en az yarısının uzaklaştırılması gerektiği düşünülmektedir. Bununla birlikte, hemiselülozun uzaklaştırılması için ÖA yöntemi seçilirken fermentatif mikroorganizmalar üzerinde inhibitör etkileri olan furfural ve hidroksimetil furfural gibi parçalanma yan ürünlerinin ortaya çıkmasına sebep olmayacak yöntemler ve koşullar tercih edilmesine dikkat edilmelidir. (Agbor vd. 2011). Özellikle yüksek sıcaklık ve asit içeren uygulamaların inhibitör maddelerin açığa çıkmasında etkili oldukları bilinmektedir.

2.1.1.3. Lignin

Lignin molekülleri, Şekil 2.4’te görüldüğü gibi selüloz ve hemiselüloz polisakkaritlerinden çok farklı bir yapıya sahiptirler. Lignin molekülü fenilpropan içeren aromatik bir polimer ağ şeklindedir ve farklı lignoselülozik kaynaklarda farklı kompozisyonlarda bulunabilmektedir. Hücre duvarı gelişimi sırasında lignin en son üretilen bileşendir ve bu nedenle diğer lignoselülozik bileşenleri bağlayan “yapıştırıcı” olarak selüloz ve hemiselülozu sarıp hücre duvarını kuvvetlendirmektedir (Fengel ve Wegener 1989; Agbor vd. 2011).

Sahip olduğu moleküler bağ özellikleri ligninin dekompozisyonunu zorlaştırmaktadır (Yu vd. 2017). Termokimyasal yöntemler ile parçalanması mümkün olabilen ve belirli bir kalorifik değeri bulunan ligninin biyokimyasal yöntemler ile parçalanması ya da lignoselülozik yapıdan uzaklaştırılması mümkün değildir. Bu imkânsızlık lignoselülozik materyal etanol ya da metan fermantasyonu gibi biyokimyasal yöntemler ile değerlendirilmek istendiğinde önemli dezavantajlar ortaya çıkartmaktadır. Ayrıca, ligninin polisakkaritleri parçalayan enzimleri etkili şekilde ve geri döndürülemez olarak absorbe ettiği ve böylece enzimatik hidrolizin veriminin düşmesine sebep olduğu bilinmektedir (Li vd. 2018a). Bu nedenle, amaç lignoselülozik yapıdaki polisakkaritlerden faydalanmak olduğunda lignin içeriği mutlaka yapıdan uzaklaştırılmalıdır. Bununla birlikte ligninin yapıştırıcı, biyoplastik, bağlayıcı madde, antioksidan gibi ürünlerin üretiminde ham madde olarak kullanılabileceği de bilinmektedir. Amaç lignin içeriğinden faydalanmak olduğunda ise uzaklaştırmak yerine geri kazanmak için uygun olan yöntemler lignoselülozik materyale uygulanmalıdır (Montalbo-Lomboy ve Grewell 2015).



Şekil 2.4. Lignin molekülü

2.1.2. Lignoselülozik yapının kullanım alanları ve potansiyeli

Lignoselülozik yapı yukarıdaki bölümlerde açıklandığı gibi çok büyük oranda polisakkaritler ile ligninden ve eser miktarda diğer bileşenlerden oluşmaktadır. Lignoselülozik yapı içerdiği moleküllerin çok yönlülüğü nedeniyle bir kaynak olarak değerlendirilmelidir. Bu kaynaklar dünya üzerinde en bol bulunan yenilenebilir kaynaklardır. Her yıl hasat döneminin sonunda yalnızca tarımsal atık olarak dahi yaklaşık 2,4 milyar ton lignoselülozik materyal üretildiği hesaplanmaktadır (Barbu vd. 2017). Besin maddeleri ile rekabet etmeyen lignoselülozik materyaller, yapısını oluşturan bileşenlerin ham madde görevi görebileceği her türlü ürünün üretiminde kullanılabilirler. Buna rağmen günümüzde yaygın uygulamalar genellikle lignoselülozik materyallerin sürdürülebilir olmayan ve çevresel etkileri olumsuz olan yakarak değerlendirme ya da atık olarak bertaraf etme yöntemleridir.

Fosil kaynaklı ham madde ve yakıtların üretimi ve kullanımı dünyada son derece önemli çevresel problemlerin oluşmasına sebep olmaktadır. Üstelik bu kaynakların sonlu kaynaklar olduğu ve dünya nüfusunun ihtiyaçlarına cevap vermekte yetersiz kalacağı bilinmektedir. Bu nedenle, fosil kaynaklarla ilgili tehlikeler anlaşılmaya başladığından beri alternatif kaynaklar hakkında geniş araştırmalar yapılmaktadır. Lignoselülozik kaynakların bu anlamda geçerli alternatif yakıt kaynağı olabileceği belirlenmiştir (Montalbo-Lomboy ve Grewell 2015). Bu yakıtların en başında polisakkarit içeriğinden üretiliyor olması nedeniyle biyoetanol gelmektedir. Fakat son yıllarda avantajları daha iyi anlaşılan ve yaygınlaşan biyorafineri yaklaşımı ile lignoselülozik materyalden yalnızca tek bir yakıt üretilmesi değil, mümkün olan her türlü potansiyelinden faydalanılması araştırmaları çoğalmıştır. Termokimyasal ve biyokimyasal teknolojiler kullanılarak lignoselülozik materyalden etanol, biyometanol, biyobütanol, biyodimetiler, metan, hidrojen ve sıvı yakıt teknolojisi ürünleri üretilmesi gelecek için tercih edilecek yollardandır (Başar 2018). Ayrıca selüloz ve hemiselülozdan elde edilebilen yapısal karbonhidratlar ve ligninden elde edilen aromatik maddeler kullanılarak 200'ün üzerinde biyokimyasal madde sentezlenebilmektedir (Işıkgör ve Becer 2016).

Bu maddelerin üretimi için pek çok yöntem geliştirilmiş ve incelenmiştir. Verim ve proses ekonomisi incelenen konuların başında gelmektedir. Lignoselülozik materyalden yüksek verimle başta etanol olmak üzere çeşitli yakıt ya da platform kimyasallarını üretebilmek için odaklanılan kısım lignoselülozik yapının bileşenlerine ayrılmasıdır. Bu konunun uygulamada karşılaşılan önemli bir zorluk olması pek çok ÖA araştırmasının yapılmasına sebep olmuştur. ÖA ihtiyacı ve polisakkaritlerin parçalanmasında enzim kullanılması gerekliliklerine rağmen gelecek projeksiyonları içinde lignoselülozik kaynaklardan elde edilecek yakıt ve kimyasallar önemini giderek arttırmaktadır. Günümüzde yalnızca ekonomik nedenler değil lignoselülozik materyalin fosil kaynaklı alternatiflerine karşı sahip olduğu çevresel etki avantajları da bu materyallerden faydalanma konusunda karar vericileri önemli şekilde yönlendirmeye devam etmektedir.

2.1.3. Dalı darı

Dalı darı (*Panicum virgatum*), kuzey ve orta Amerika'da doğal olarak yetişen çok yıllık bir sıcak iklim bitkisidir. Uzun boylu, derin köklü ve otsu bir lignoselülozik yapısı

vardır. Geniş genetik çeşitliliği nedeniyle pek çok farklı yetiştirilme koşuluna adapte olabilmeye özelliğine sahiptir (McLaughlin vd. 1999). Bu özelliği nedeniyle yetiştirilmesi için yüksek tarımsal kalitede topraklara ve yoğun sulamaya ihtiyaç duymamaktadır. Adaptasyonu sonucunda pek çok farklı çeşitte dallı darı gelişmiştir. Wabasso, Tusca, Timber, Trailblazer, Stuart, St. Croix, Sunburst, Summer, Southlow Michigan, Shelter, Shawnee, Pathfinder, NE Late, Nebraska 28, Miami, Long Island, Kansas Native, Kanlow, High Tide, Hiawatha, Grenville, Forestburg, Espresso, Durham, Dacotah, Central Iowa, Cave in Rock, Carthage, Caddo, Bo Master, Brooklyn, Blackwell ve Alamo bunlardan başlıcalarıdır (Başar 2018). Şekil 2.5'te ise ülkemize adapte edilen ve yetiştirilmiş dallı darı örnekleri görülmektedir. Dalli darının hem tohum ekimi ile hem de vejetatif olarak üretilip çoğaltılabilmesi mümkündür (McLaughlin vd. 1999). Çok yıllık olması sebebiyle ekiminin yapıldığı ve tesis yılı denilen ilk yılın ardından verimli şekilde uzun yıllar süresince tekrar tekrar hasat edilebilmektedir. Genel olarak baharda başlayan büyüme evresi yazın hızlanmakta ve sonbaharda da kurumasının ardından hasat edilmektedir (Wright ve Turhollow 2010). Tipik tarımsal mekanizasyon uygulamaları ile ekilmesi, yetiştirilmesi ve hasat edilmesi oldukça kolaydır. Tarlada özel bir muamele gerektirmemektedir (El – Mashad 2015). Bitki kökü toprakta kaldıkça derinlere doğru uzamaya devam etmektedir. Bu derin kök yapısı dallı darının erozyonla mücadelede kullanılması için son derece önemli bir özelliktir. Tarımsal toprak kalitesi açısından yeteri kadar iyi olmayan ve eğim gibi sebeplerle erozyona açık olan alanlarda toprak koruyucu olarak kullanılabilir (TÜBİTAK 114O941 Proje Final Raporu). Derin kök yapısı nedeniyle havadan aldığı karbonu toprak altında depolayabilmektedir. Yılda 1,1 ton/ha karbon depolayabildiği tespit edilmiş dallı darının toprak zenginleşmesi ve küresel ısınma ile mücadele için önemli bir bitki olduğu anlaşılmaktadır (Gebhart vd. 1994). Ayrıca ekildiği yerlerde yaban hayatına ve dolayısı ile ekosisteme olumlu etkileri olduğu bilinmektedir (El – Mashad 2015).

Mısır, şeker kamışı, sorgum gibi karbonhidrat içeriği açısından zengin olan bitkiler gibi dallı darı da fotosentez sırasında C4 karbon tutulum mekanizmasını kullanan bir bitkidir. Dalli darının C4 bitkisi olması yüksek sıcaklık, kuraklık, azot ve CO₂ eksikliği gibi olumsuz koşullara dayanıklı olduğu anlamına gelmektedir. Kurak koşullarda dahi dallı darı 10 yıldan fazla süre ard arda hasat edilebilmektedir (Imam ve Capareda 2012). Ayrıca, yine reaksiyon enerjisi açısından verimli C4 mekanizması nedeniyle birim alandan son derece yüksek dallı darı verimi almak mümkündür (Hu ve Ragauskas 2011; Iversen 2014; Filikci ve Marakoğlu 2017). Bu da dolaylı olarak dallı darıdan elde edilebilecek faydalı ürünlerin birim dallı darı üretim alanı başına yüksek verim ile üretililebileceği anlamına gelmektedir.



Şekil 2.5. Siirt ve Konya’da yetiştirilen yaş ve olgun dallı darı örnekleri

Dallı darı aynı zamanda bir büyükbaş yem ve altlık bitkisidir (Başar 2018). Karbonhidrat içeriği açısından zengindir. Yüksek karbonhidrat içeriği dallı darının kalorifik değerini yüksek hale getirmektedir. Bu nedenle, bitkinin hem kaba hayvan yemi hem de yakıt ham maddesi ya da katkısı olarak kullanılması mümkün olmaktadır (Başar vd. 2008). Dallı darının yalnızca hayvan yemi ya da altlık olarak kullanılması bitkinin sahip olduğu potansiyel açısından oldukça primitif bir yaklaşımdır. Bitkinin kompozisyonunda bulunan yüksek karbonhidrat içeriği dallı darıdan çeşitli yöntemlerle biyoyakıt üretilmesi için zemin oluşturmaktadır. ABD Enerji Bakanlığı tarafından 90’lı yıllarda dallı darı model enerji bitkisi olarak seçilmiştir. Adaptasyonunda ve

yetiştirilmesindeki kolaylıkların yanı sıra enerji üretiminde fosil yakıtlardan çok daha etkin olduğu düşünülmektedir (Frigon vd. 2012). Dallı darıdan enerji/yakıt üretilmesinde kullanılan yöntemler arasında termokimyasal olarak tek başına ya da başka maddelerle birlikte yakma, gazlaştırma ve piroliz bulunmaktadır (Başer vd. 2008; Carpenter vd. 2010; Cole vd. 2013; Lewis vd. 2015; Chi vd. 2019). Biyokimyasal olarak ise dallı darıdan fermantasyon ile etanol ve metan üretimi üzerine pek çok araştırma bulunmaktadır. Çizelge 2.1’de bu çalışmalardan bazıları özetlenmiştir. Dünyanın karşı karşıya kaldığı enerji ihtiyacı dallı darıdan biyoyakıt üretiminin araştırılmasını ön plana çıkartmaktadır. Bununla birlikte, lignoselülozik yapısı ve kompozisyonunda bulunan karbonhidrotlar nedeniyle dallı darıdan pek çok kimyasal sentezlemek de mümkündür (Keshwani ve Cheng 2009; Martin ve Grossmann 2014; Martin ve Grossmann 2015; Liang ve Wan 2017; Wang vd. 2019). Bu potansiyel dallı darıyı yalnızca bir yenilenebilir enerji bitkisi olmaktan çıkarıp petrol bazlı platform kimyasalların ham maddesini ikame edebilecek çok yönlü bir bitki haline de getirmektedir.



Çizelge 2.1. Dallı darıdan etanol ve metan üretimi ile ilgili literatürdeki çalışmalar

Çalışmanın Amacı	Biyoyakıt Türü	Sonuç	Kaynak
Hidrotermoliz ÖA prosesinin dallı darıya etkilerinin belirlenmesi ve <i>Kluyveromyces marxianus</i> IMB4 mikroorganizması ile etanol üretimi	Etanol	210°C’de 15 dk. uygulanan ÖA ardından 45°C’de eş zamanlı şekerleştirme ve fermantasyon prosesi ile maksimum 16,8 g EtOH/L üretilmiştir.	Suryawati vd. 2009
Seyreltik asit ÖA uygulanmış liyofilize dallı darının şekerleştirilmesi ve fermantasyonu	Etanol	En yüksek 0,083 g EtOH/g ham dallı darı verime ulaşılmıştır.	Yang vd. 2009
Dallı darıdan etanol üretimi için ÖA proseslerinin tekno-ekonomik analizi	Etanol	En yüksek etanol verimi teorik potansiyelin %59,6’sı ile SO ₂ ÖA prosesinde ölçülmüştür. 282,49 L EtOH/ton dallı darı verime ulaşılmıştır.	Tao vd. 2011
Kanada’nın doğusunda üretilen dallı darıdan elde edilebilecek metan verimi	Metan	Uçucu katı madde (UKM) başına üretilen en yüksek metan miktarı 0,252 L, hektar başına üretilen en yüksek metan miktarı 1350 m ³ olarak ölçülmüştür.	Massé vd. 2011
Isıya dayanıklı <i>Kluyveromyces marxianus</i> IMB3 ile Kanlow çeşidi dallı darıya eş zamanlı şekerleştirme ve fermantasyon uygulanması ve enzim, KM miktarı ve sıcaklık etkilerinin belirlenmesi	Etanol	Maksimum miktar 168 saat, 45°C sıcaklıkta 22,5 g EtOH/L olarak ölçülmüştür. Bu değer teorik verimin %86’sına eşittir.	Pessani vd. 2011
Fiziksel, kimyasal ve biyolojik ÖA yöntemlerinin dallı darının metan potansiyeline etkisinin belirlenmesi	Metan	Dallı darı pektinaz veya Mn peroksidaz + alkali ÖA ile muamele edilmiştir. En yüksek potansiyel 287 – 298 mL CH ₄ /gUKM olarak ölçülmüştür.	Frigon vd. 2012
ABD Tennessee Eyaleti’ndeki dallı darıdan etanol üretiminin ekonomik olarak rekabet edebilirliğinin değerlendirilmesi	Etanol	Hammadde masrafı 0,14 – 0,21 \$/L EtOH olarak, etanol üretiminin toplam maliyeti ise 0,40 – 0,47 \$/L EtOH olarak hesaplanmıştır.	Bansal vd. 2013
Gübre ve dallı darının kesikli anaerobik birlikte parçalanmasının metan verimi ve mikroorganizma kültürüne etkilerinin belirlenmesi	Metan	Maksimum miktar 2:2 gübre – dallı darı karışımı, %8 KM koşullarında, 158,6 mL CH ₄ /gUKM olarak ölçülmüştür.	Zheng vd. 2015
Mezofilik ve termofilik koşullarda sınırlı hava maruziyetinin dallı darının anaerobik parçalanabilirliğine etkilerinin belirlenmesi	Metan	Anaerobik parçalanma üzerinde sınırlı hava temasının anlamlı bir etkisi gözlenmemiştir. Maksimum üretim 102 – 145 L CH ₄ /kgUKM ile termofilik koşullar altında ölçülmüştür.	Sheets vd. 2015

Çizelge 2.1.'in devamı

Çalışmanın Amacı	Biyoyakıt Türü	Sonuç	Kaynak
ÖA'nın mısır ve dallı darıdan etanol ve metan üretimi üzerindeki etkilerinin karşılaştırılması	Etanol ve metan	85,7 g EtOH/kg dallı darı ve 230 dm ³ CH ₄ /kg dallı darı üretilmiştir. Dallı darı potansiyeli mısırdan yüksek olarak tespit edilmiştir.	Papa vd. 2015
Dallı darı ve miscanthus lignoselülozik kaynaklarından etanol üretiminde enerji verimliliğinin tespit edilmesi	Etanol	Dallı darıdan üretilen etanolün net enerji değeri 7,9 MJ/L EtOH ve miscanthustan düşük hesaplanmıştır. Sürecin enerji verimli olduğu belirlenmiştir.	Bansal vd. 2016
Kireç + buharla patlatma uygulanan dallı darının kombine etanol ve metan potansiyelinin belirlenmesi	Etanol ve metan	Toplam 8,3 kJ/gTKM biyoyakıt potansiyeline eşit 33,5 g EtOH/L ve 226,4 mL CH ₄ /gUKM üretilenmiştir.	Capecchi vd. 2016
Dallı darı çeşidi ve hasat döneminin enzimatik hidroliz ile şeker eldesi üzerindeki etkilerinin belirlenmesi	Etanol	Geç hasatın karbonhidrat miktarını %14 arttırdığı belirlenmiştir. Ortalama 300 km ² alandan 76 milyon L EtOH/yıl üretim yapılabileceği hesaplanmıştır.	Serapiglia vd. 2017
Dallı darı için verim, maliyet ve çevresel etkileri esas olarak etkin bir ÖA tanımlanması	Etanol	340 g EtOH/kg numune maksimum verimi ile metanol muamelesi ideal ÖA yöntemi olarak tespit edilmiştir.	Smullen vd. 2017
Çin'deki tarımsal kalitesi düşük topraklarda dallı darıdan etanol üretimi ve olası çevresel etkilerinin tespiti	Etanol	Bu nitelikte 59 milyon ha alan olduğu ve bunun 22 milyon t EtOH potansiyeli olduğu hesaplanmıştır.	Zhang vd. 2017
Silolama ve silaj katkılarının dallı darının anaerobik parçalanabilirliğine ve mikroorganizma popülasyonuna etkilerin belirlenmesi	Metan	<i>Lactobacillus brevis</i> ve ksilanaz eklenmesi ile 30 gün silolanan dallı darıdan 178,31 mL CH ₄ /gTKM elde edilmiştir.	Zhao vd. 2017
Peletlemenin ÖA uygulanmış dallı darıdan elde edilebilecek şeker ve etanol miktarına etkilerinin belirlenmesi	Etanol	Peletlenmiş dallı darı kullanmanın elde edilebilecek şeker ve etanol miktarı üzerinde önemli etkisi olmadığı tespit edilmiştir.	Dien vd. 2018
Uzun dönemli (11 yıl) gözlem ile tek yıllık ve çok yıllık bitkilerin etanol verimlerinin karşılaştırılması	Etanol	Dallı darının tek yıllık sorghumdan 3'te 1 oranında daha az etanol verimine sahip olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte, dallı darının çeşitlendirilmiş biyokütle enerji üretim sisteminde yeri olacağı belirlenmiştir.	Roozeboom vd. 2018

2.2. Ön Arıtma

Lignoselülozik materyal, biyolojik olarak parçalanamayan ligninin fermente edilebilmek için yapıtaşlarına ayrılması gereken polisakkaritleri bir ağ gibi sardığı, son derece karmaşık özellikte bir yapıdır. Yapıda bulunan polisakkaritlerin biyokimyasal metotlar ile değerlendirilebilmeleri için öncelikle lignin uzaklaştırılmalı ve polisakkarit molekülleri parçalanmalıdır. Bu değişikliklerin oluşabilmesi için lignoselülozik materyale ÖA uygulanmalıdır. Lignoselülozik yapıya ÖA uygulanması, çok daha verimli bir fermentasyon gerçekleşmesini sağlamaktadır (Frigon vd. 2012). ÖA; fiziksel, kimyasal, biyolojik ya da bunların çeşitli kombinasyonları olan ve hücre duvarını parçalayarak biyokimyasal proseslerde görev alan enzimlerin substrat özelliği taşıyan karbonhidratlara erişimine imkân veren işlemlerdir (Garlock vd. 2011).

Farklı ÖA çeşitlerinin kombinasyonlarını içeren yöntemlerde sıcaklık ya da basınç gibi fiziksel etki kaynakları ya da biyolojik bir aşama, kimyasal bir işlem ile birleştirilerek uygulanmaktadır. Bu uygulamalar da fizikokimyasal ya da biyokimyasal ÖA yöntemleri olarak isimlendirilmektedir. AFEX ve biyoorganosolv ÖA uygulamaları sırasıyla fizikokimyasal ve biyokimyasal yöntemlere iyi birer örnektir. Kombinasyon yapılarak tasarlanmış ÖA işlemleri biyokütlenin biyolojik olarak parçalanabilirliğini arttırmada tek başına uygulanan yöntemlerden daha etkilidirler ve bu nedenle öncü teknolojiler olarak kabul edilmektedirler (Agbor vd. 2011).

ÖA ile fermentasyon veriminin artması, ÖA işleminin sebep olabileceği lignin giderimi (delignifikasyon), hemiselüloz uzaklaştırılması, selüloz kristalinitesinin azalması, selülozun indirgen uçlarının artması, erişilebilir yüzey alanının artması ve hücre duvarı morfolojisinin değişmesi gibi etkenlerden kaynaklanabilmektedir (Hu ve Ragauskas 2011). Çizelge 2.2’de görüldüğü gibi lignoselülozik kaynaklar üzerinde farklı ÖA işlemlerinin farklı etkileri olmaktadır. Etkin bir ÖA işleminin minimum selüloz kaybına ve minimum inhibitör madde üretimine sebep olması gerekmektedir (Hu ve Ragauskas 2011).

Çizelge 2.2. Lignoselülozik materyale uygulanan tipik ön arıtma örnekleri ve etkileri (Kandasamy vd. 2017)

ÖA Yöntemi	İşlem	Biyokütlerdeki Muhtemel Değişiklikler	Açıklamalar
Fiziksel	Öğütme	Yüzey alanı ve gözenek çapında artış	Yüksek etkili metotların enerji ihtiyacı fazladır
	Işınlama	Selüloz kristalinitesinde azalma Polimerizasyon derecesinde azalma	Lignin uzaklaştırılmaz
Kimyasal ve Fizikokimyasal	Patlatma	Yüzey alanında artış Delignifikasyon	Endüstriyel uygulamalar için en uygun yöntemlerdir
	Alkali	Selüloz kristalinitesinde azalma Polimerizasyon derecesinde azalma	Etki hızları yüksektir
	Asit	Hemiselüloz hidrolizi	
Biyolojik	Mantar ve aktinomiset	Delignifikasyon Selüloz polimerizasyon derecesinde azalma	Enerji ihtiyacı azdır Etki hızı çok düşüktür
		Hemiselülozun kısmi hidrolizi	Ticari olarak elverişli değildir

Literatürde biyokütle kaynaklarından şeker eldesinin maksimize edilmesini araştıran binlerce ÖA çalışması bulunmaktadır (El – Mashad 2015). Bu çalışmaları metot ve materyallerindeki farklılıklar nedeniyle karşılaştırmak genel olarak oldukça zordur (Garlock vd. 2011). Bu nedenle, uyguladıkları fiziksel, kimyasal, biyolojik ya da kombinasyon etkilere göre gruplandırarak açıklamak uygundur.

2.2.1. Fiziksel ÖA yöntemleri

2.2.1.1. Boyut küçültme

ÖA operasyonunu kolaylaştırmak, homojeniteyi ve yüzey alanını arttırmak için uygulanan en yaygın ve basit ÖA yöntemlerinden birisidir. Yongalama, doğrama, parçalama, öğütme gibi çeşitli mekanik işlemlerle uygulanmaktadır. Bu fiziksel işlemler, lignoselülozik materyalin boyutunu küçültürken polimerizasyon derecesini ve selüloz kristalinitesini azaltmaktadır (Sun ve Cheng 2002). Sayılan farklı işlemlerle boyut 10 – 50 mm’den 0,2 – 2 mm’ye kadar küçültülebilmektedir. Bununla birlikte yapılan çalışmalar tanecik boyutundaki küçülmenin 0,4 mm’nin altından itibaren kendisinden sonra uygulanan biyokimyasal işlemlerde anlamlı etki yaratmadığını göstermektedir (Chang vd. 1997). Uygulanan mekanik işlemin enerji ihtiyacı lignoselülozik materyalin çeşidine ve ulaşılmak istenen boyuta bağlı olarak değişmektedir. Öğütme gibi parçacık boyutunu minimum düzeye getiren işlemlerin enerji ihtiyacı yüksek olmaktadır (Agbor vd. 2011).

2.2.1.2. Işınlama

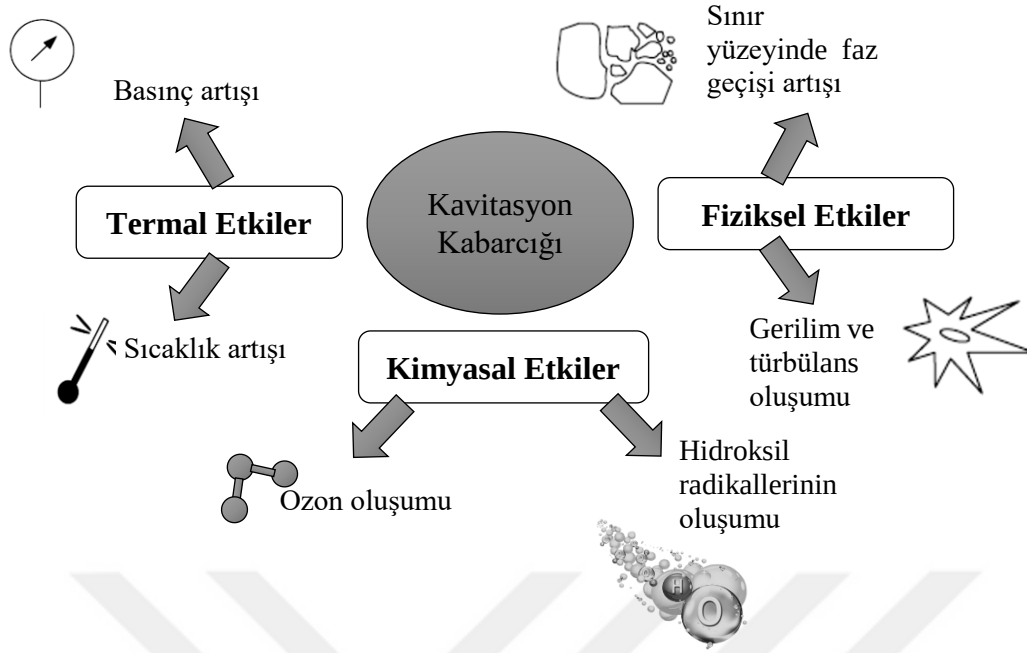
Gamma radyasyonu, atımlı elektron demeti veya mikrodalga ile uygulanabilen ışınlama ÖA işlemi selüloz molekülünü daha kolay degrade edilebilen düşük molekül ağırlıklı oligosakkaritler haline getirmektedir. ÖA uygulaması sırasında ortaya çıkan fiziksel etki ile selülozun yapısında bulunan glukozid bağları koparak selülozun küçülmesi sağlanmaktadır (Rajendran ve Taherzadeh 2014). Bununla birlikte, bu fiziksel yöntemlerin uygulanması sırasında lignin giderimi son derece sınırlı olmaktadır. Ayrıca, teknolojileri geliştirilmeye devam ediyor olmakla birlikte bu yöntemlerin ihtiyaç duydukları enerji miktarı yüksektir (Loow vd. 2016; Kandasamy vd. 2017). Bu da günümüz koşullarında endüstriyel ölçekte uygulanmalarını zorlaştırmaktadır.

2.2.1.3. Kavitasyon

Kavitasyon işlemi, sıvının basıncı üzerinde çeşitli şekillerde yaratılan önce düşüş ardından da ani artış değişiklikleri sonucunda sıvıda oluşturulan milyonlarca mikro boşluğun hava gibi gazlarla dolarak baloncuklara dönüşmesi, ardından bu baloncukların patlaması ve oluşan patlamanın etkisiyle ortamda bulunan hücre duvarının düzenli yapısının bozulmasıdır (Sezek Tıraş 2017). Kavitasyon işlemi, patlamaların olduğu alanda sıcaklığın 10^4 °K, basıncın da 10^3 bar değerlerine kadar çıkmasına ve mikrosaniyeler içinde tekrar ortam koşullarına dönmesine sebep olmaktadır (Baxi ve Pandit 2012). Bu fiziksel etkiler hücre duvarının yapısını bozmakta oldukça etkilidir.

Sıvılar üzerinde kavitasyon sağlayan optik ve moleküler prosesler de mevcut olmakla birlikte yaygın ve ticari olarak akustik ve hidrodinamik prosesler uygulanmaktadır. Akustik proseslerde, sıvının kendisinin ya da sıvı içinde bulunan katı maddelerin titreşimi ile oluşan ses dalgaları kavitasyon etkisini tetiklemektedir. Hidrodinamik kavitasyon prosesi ise akmakta olan sıvının hidrolik koşullarının değiştirilmesi ile oluşturulan basınç düşüşü ile ortaya çıkmaktadır. Venturi kanalı ya da orifisler bu basınç değişikliklerinin ortaya çıkartılabileceği yapılardır. Bunlara ek olarak gemi pervanesinin su içindeki hareketi de hidrodinamik kavitasyon etkisine sebep olmaktadır. Kavitasyon baloncuklarının gelişimi başlangıç, büyüme ve çökme şeklinde üç aşamada olmaktadır. Başlangıçta basınç değişiminin etkisi ile gaz dolu mikro baloncuklar oluşmaktadır. Büyüme aşamasında, akış yönünde ilerleyen balonlar düşük basıncın etkisi ile genişlemektedir. Çökme aşamasında ise büyüyerek dengesini yitiren baloncuklar normal koşullara dönen basınç nedeniyle patlayarak çökmektedir (Ozonek 2012).

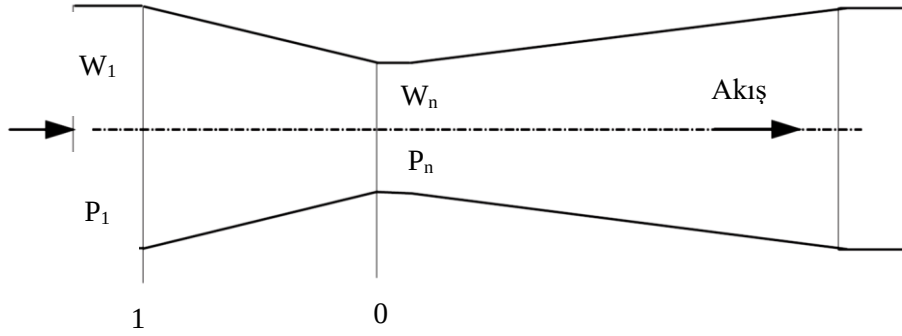
Kavitasyon etkileri, kavitasyon baloncuklarının oluşmasından çökmesine kadar meydana gelen değişikliklerle ilgili olarak mekanik ve fizikokimyasal olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Kavitasyon gürültüsü iyi bilinen bir kavitasyon göstergesidir. Bu gürültü 100 Hz – 100 kHz frekans aralığında, kabarcıkların iç patlamaları sonucu üretilen kavitasyon gürültüsüdür. Bu patlamalar Şekil 2.6’da özetlenen fizikokimyasal ve mekanik kavitasyon etkilerinin kaynağıdır. Kavitasyon baloncuklarının oluşması ve patlaması çok yüksek bir enerji yoğunluğu (10^{18} kW/m³) ile karakterize edilmektedir. Baloncukların patlaması sırasında oluşan ilk şok dalgasında moleküler hız ise 1700 m/s’ye kadar yükselmektedir (Ozonek 2012; Sezek Tıraş 2017).



Şekil 2.6. Kavitasyon prosesi sırasında oluşan mekanik ve fizikokimyasal etkiler (Sezek Tıraş 2017)

Kavitasyon sırasında sıcaklık ve basınçta oluşan ani ve yüksek değişiklikler ortamda bulunan su moleküllerinin dekompozisyonuna sebep olmaktadır. Açılan su molekülleri sebebiyle kavitasyon uygulanan ortamda aktivitesi oldukça yüksek oksidatif (OH^- ve H^+) radikaller açığa çıkmaktadır (Badve vd. 2014; Hilares vd. 2017; Albanese vd. 2019). Açığa çıkan bu reaktif radikaller oksidasyon reaksiyonlarına sebep olmaktadır. Oksidasyon reaksiyonları kavitasyonun kimyasal etkisinden sorumludurlar. Kavitasyon sırasında oluşan baloncukların patlaması ve açığa çıkan radikallerin kombine etkisi kavitasyon uygulanan hücrelerin parçalanması üzerinde etkili olmaktadır (Boczkaş vd. 2018). Açığa çıkan radikaller kavitasyon işlemi sırasında baloncukların hareketi ile lokal olarak belirli noktalarda yoğunlaşabilmekte ve oksidasyon reaksiyonunun etkinliğinin artmasını sağlayabilmektedir (Boczkaş vd. 2018).

Kavitasyonun ölçülebilmesi için standart bir parametre olarak kavitasyon sayısı kullanılmaktadır. Bu sayı, benzer kavitasyon koşullarının karşılaştırılmasına imkan vermekte ve kavitasyon koşullarını ifade eden değerler içermektedir (Ozonek 2012).



Şekil 2.7. Venturi hattında akış

Kavitasyon sayısını açıklayabilmek için Bernoulli Eşitliği'nden faydalanılmaktadır. Şekil 2.7'de bir örneği verilen venturi hattı için en dar kesitteki akış W_n ve basınç P_n olarak isimlendirilebilir. Yine Şekil 2.7'deki 1 ve 0 hatlarındaki ideal sıvının akış yönündeki sürekli hareketi için Bernoulli Eşitliği yazılırsa;

$$\frac{P_1}{\varphi} + \frac{V_1^2}{2} = \frac{P_n}{\varphi} + \frac{V_n^2}{2} \quad (2.1)$$

Burada;

P : Türbülanssız akıştaki statik basınç

φ : Sıvının yoğunluğu

V : Türbülanssız sıvının hızı

Eşitlik tekrar düzenlenirse;

$$V_n^2 - V_1^2 = \frac{2(P_1 - P_n)}{\varphi} \quad (2.2)$$

veya;

$$\frac{V_n^2}{V_1^2} - 1 = \frac{(P_1 - P_n)}{\frac{\varphi V_1^2}{2}} \quad (2.3)$$

Şekil 2.7'de 0 ile gösterilen hat üzerinde kavitasyonun oluştuğu kabul edildiğinde p_n belirli bir sıcaklıktaki doymuş buhar basıncı olmaktadır. 2.3'teki eşitliğin sağ tarafı kavitasyon sayısı (C_v) olarak bilinmektedir. Kavitasyon sayısı birimsizdir (Ozonek 2012).

$$C_v = \frac{(P_1 - P_n)}{\frac{\varphi V_1^2}{2}} \quad (2.4)$$

$C_v < 1$ olduğunda kavitasyon etkinliği başlamakta ve sayı azaldıkça kavitasyon etkinliği artmaktadır. $C_v > 1$ olduğu durumlarda da sıvının içinde bulunan çözünmüş gazların ya da askıda parçacıkların varlığı ile kavitasyon çekirdekçikleri oluşabilmektedir (Saharan 2016). Fakat bunların yoğunluğu ya da etkinliği hücre duvarını ya da zarını

yıpratmak etkinliğinde olamamaktadır. Kaviteyi oluşturabilmek ve sayısını kontrol edebilmek için sıvı akışının ve basıncının yönetilebileceği, orifis ya da venturi gibi yapıları içeren hidrolik düzeneklere ihtiyaç vardır. Kavite sayısının formülünden anlaşılabileceği gibi kavite şiddetini etkileyen faktörler sıvının basıncı, yoğunluğu ve akış hızıdır. Bu faktörler kavite oluştuğu sıvının özelliklerine ve hidrolik düzeneğin teknolojisine bağlı olarak değişebilmekte ya da değiştirilebilmektedir. Sıvı özellikleri yoğunluk, viskozite, safsızlık, çözünmüş gaz miktarı, sıcaklık gibi özelliklerden oluşurken, reaktörün teknolojisi ise kavite yapısının şekli ve büyüklüğü, oluşturulan basınç değişikliği ve akış hızı gibi özelliklerden oluşmaktadır (Ozonek 2012).

Kavite oluşturmak için kullanılan reaktörler hidroakustik, vibroakustik ve hidrodinamik olmak üzere üçe ayrılabilir. Hidroakustik reaktörler sıvı basıncının ritmik bir şekilde değiştirilmesi için ultrases üreten transdüserlerden ve darbeli dönüşlü akış cihazlarından oluşmaktadır. Vibroakustik reaktörler elektrodinamik olarak çalışmaktadır ve ultrases transdüserlerinden gelen basınç salınımları ile kavite oluştururlar. Hidrodinamik kavite reaktörleri ise sıvının akış koşullarında ani olarak ortaya çıkan değişimler ile kavite oluşmasını sağlayan reaktörlerdir. Bu reaktörlerde sıvının akış hattındaki ani bir daralma ile çok hızlı basınç düşüşü oluşturularak kavite başlatılmaktadır. Kavite baloncuklarının patlaması sırasında oluşan sıcaklık ve basıncın büyüklüğü reaktör konfigürasyonuna bağlıdır. Konfigürasyonu oluşturan başlıca değişkenler sıvının sisteme giriş basıncı, kavite oluşturulan hidrolik yapının çapı ve kavite alanının serbest akış alanına oranıdır (Sezek Tıraş 2017).

Moholkar ve Pandit (2001) tarafından yapılan orifis plakası ve venturi hattının kavite etkinliği üzerindeki etkisinin karşılaştırıldığı çalışmada hidrodinamik kavite reaktörlerinin tasarlanması için çeşitli stratejiler oluşturulmuştur. Buna göre, orifis plakası içeren konfigürasyonlar yalnızca yoğun kimyasal etkiler ortaya çıkartmak gerektiğinde kullanılmalıdır. Fiziksel etkiler elde etmek için venturi hattı içeren tasarımlar yeterli ve daha enerji verimlidir. Venturi hattında kavite etkisini arttırabilmek için en ekonomik yaklaşım hattı kısaltmaktır. Orifis plakası kullanılırken kavite etkinliğini yönetmenin en uygun yolu ise delik sayısı:boru çapı oranı ile oynanarak akış kesit alanını kontrol etmektir. Orifis içeren sistemlerde büyük boru çapı kullanılması yüksek hacimde sıvının işlenmesine imkan verecektir fakat bu uygulama aynı zamanda proses maliyetinin artmasına sebep olacaktır.

Kavite hakkındaki araştırmalar son yıllarda giderek artmaktadır. Bu alanda önceleri akustik proseslere ağırlık verilmiş olsa da son yıllarda hidrodinamik kavite hakkındaki araştırmalar da çeşitlenmektedir (Langone vd. 2015). Hidrodinamik kavite araştırmalarında önceleri mikroorganizma ve hücre zarı parçalanması üzerinde odaklanılmıştır. Son yıllarda ise kısıtlı olmakla birlikte lignoselülozik materyale hidrodinamik kavite uygulaması araştırmaları yapılmaya başlamıştır (Kim vd. 2015). Elde edilen sonuçlar hidrodinamik kaviteyi kendisinden sonra uygulanan biyokimyasal fermentasyon proseslerinin etkinliğini arttırdığını göstermektedir (Hilares vd. 2016; Madison vd. 2017; Zielinski vd. 2019). Ayrıca, kavite mekanizması ani basınç değişimleri ile hidroksil radikallerinin açığa çıkmasını sağlamakta ve bu nedenle su ve arıtma çamurunda bulunan mikroorganizmaları gidermek, biyolojik parçalanmaya dirençli kirleticileri parçalamak ve/veya okside etmek üzerinde etkili olmaktadır. Ayrıca

bir ÖA işlemi olarak kendisinden sonra çamurun anaerobik parçalanabilirliğini de arttırmaktadır (Lee ve Han 2013). Bu bakımdan pek çok çevre mühendisliği uygulamasında kullanılma imkânı bulunmaktadır. Bunlara ek olarak, hidrodinamik kavitasyonun biyodizel üretiminde kullanılması da mümkündür. Biyodizel üretimi gibi kimyasal işlemlerde kavitasyon kullanıldığında reaksiyon süresinin azalması, verimliliğin artması, daha hafif koşullarda reaksiyonun oluşturulabilmesi ve katalizör etkinliğinin artması gibi etkilere sebep olmaktadır (Gogate 2008).

Kavitasyon ile çeşitli kimyasal maddeleri kombine ederek kullanmak işlem sonunda elde edilen etkiyi arttıracaktır. Örneğin su arıtımı, mikroorganizma giderimi gibi amaçlar için hidrodinamik kavitasyon ile birlikte oksitleyici kimyasalların kullanılması hücre zarı üzerindeki parçalayıcı etkiyi zenginleştirmek yönünde etki etmektedir (Boczkaj vd. 2018). Parçalanmaya hücre zarından çok daha dayanıklı lignoselülozik yapının açılması için kavitasyon işleminden faydalanılırken de kimyasal madde takviyesi kullanmak ÖA etkinliğini arttırmak için etkili olabilmektedir. Bu kapsamda, ÖA işlemlerinde en yaygın kullanılan kimyasalların başında alkali kimyasallar ve bunların içinde de NaOH gelmektedir. NaOH delignifikasyon sağlayarak yapının mikroorganizma ya da enzim saldırısına açık hale gelmesinde etkinliği arttırmaktadır. Yaygın ve etkili bir metot olan akustik kavitasyon ile karşılaştırıldığında hidrodinamik kavitasyon destekli proseslerin enerji verimliliği ve ölçeklendirme kolaylığı gibi avantajlara sahip olduğu bilinmektedir (Sezek Tıraş 2017). Literatürde kısıtlı sayıda olmakla birlikte lignoselülozik materyale uygulanan hidrodinamik kavitasyon çalışmaları bulunmaktadır. Çizelge 2.3'te özetlenen çalışmalarda tek başına ya da kimyasal madde katkısı ile uygulanan bir ÖA prosesi olarak uygulanan hidrodinamik kavitasyonun ardından lignoselülozik materyalin yapısının bozulması ya da biyoyakıt potansiyelinin artırılması araştırılmıştır.

Çizelge 2.3. Literatürdeki lignoselülozik materyale uygulanan hidrokinamik kavitezyon ÖA çalışmaları (Sezek Tıraş 2017, güncellenmiştir)

Lignoselülozik Materyal	ÖA Koşulları	Elde Edilen Sonuç	Kaynak
Talaş	30 mesh gözenek çapından elenen materyale %5 KM oranında karıştırmalı tank, venturi, indirekt soğutmalı venturi ve buhar destekli venturi olmak üzere dört farklı hidrokinamik kavitezyon konfigürasyonunda 30 dk. ÖA uygulanmıştır.	ÖA etkisi sonucu asitte çözünmeyen lignin içerikleri (w/w) sırasıyla, %17,86, %14,95, %16,43 ve %13,08 olarak tespit edilmiştir.	Baxi ve Pandit 2012
Buğday samanı	5 mm partikül çapındaki materyal 0,3 M KOH solüsyonunda bekletildikten sonra hidrokinamik kavitezyon uygulanmıştır. Kavitezyonda 1:12 su – saman oranı ve 7’şer saniyelik 7 döngü kullanılmıştır.	Lignin ve hemiselülozda kısmi uzaklaştırma Fourier transform infrared spektroskopisi ile tespit edilmiştir. Selüloz ise işlemden etkilenmemiştir.	Iskaleva vd. 2012
Buğday samanı	5 mm partikül çapındaki materyal ortam koşullarında 48 saat 0,3 M KOH solüsyonunda bekletilmiştir. Ardından %1, 3, 5 ve 7 KM oranlarında 15 dk.’lık hidrokinamik kavitezyona tabi tutulmuştur.	Alkali ajan eklemesinin delignifikasyonda etkili olduğu, reaksiyon süresinin ise yetersiz kaldığı tespit edilmiştir.	Badve vd. 2014
Kamış	10 mm partikül çapında materyal %1 – 5 NaOH konsantrasyonu, %5 – 15 KM oranı ve 20 – 60 dk. reaksiyon süresi aralıklarında hidrokinamik kavitezyon ÖA ile muamele edilmiştir.	%3 NaOH, %11,8 KM ve 41,1 dk. koşullarında 326,5 g/kg ile en yüksek glukoz konsantrasyonu elde edilmiştir.	Kim vd. 2015
şeker kamışı küspesi	1,18 – 1,7 mm partikül çapına sahip kurutulup öğütölmüş materyal 0,1 – 0,5 M NaOH konsantrasyonu, %3 – 10 KM miktarı ve 14 – 45 dk. reaksiyon süresi koşullarında hidrokinamik kavitezyona tabi tutulmuştur.	Lignin giderimi ve enzimatik hidroliz açısından en verimli koşullar 0,48 M NaOH, %4,27 KM ve 44,48 dk. reaksiyon süresi olarak belirlenmiştir.	Hilares vd. 2016

Çizelge 2.3.'ün devamı

Lignoselülozik Materyal	ÖA Koşulları	Elde Edilen Sonuç	Kaynak
Buğday samanı	0,125 – 1 mm boyutlarındaki materyal %0,5, 1 ve 1,5 KM konsantrasyonunda 2, 4 ve 6 dk., 2300, 2500 ve 2700 rpm'de hidrodinamik kavitasyon ile muamele edilmiştir.	En yüksek biyogaz potansiyeli (241,3 mL/g TKM) %0,5 KM, 2 dk. reaksiyon süresi, 2300 rpm koşullarında ölçülmüştür.	Patil vd. 2016
Şeker kamışı küspesi	Hidrodinamik kavitasyonun 60°C, 20 dk. koşullarında NaOH, KOH, Na ₂ CO ₃ ve Ca(OH) ₂ alkali ajanlar ile desteklenmesi şeker geri kazanımı açısından kıyaslanmıştır.	487,72 g/kg ile en yüksek şeker geri kazanım verimi NaOH kullanıldığında elde edilmiştir.	Hilares vd. 2017
Şeker kamışı küspesi	Akustik ve hidrodinamik kavitasyonun ham ve kireç ile muamele edilmiş materyalin enzimatik hidrolize olan etkileri karşılaştırılmıştır.	Kireç ile muamele edilmiş materyalin hidrodinamik kavitasyonu sonucu %46 ile en yüksek enzimatik hidroliz verimi ölçülmüştür.	Madison vd. 2017
Büyükbaş gübresi ve buğday samanı	Akustik ve hidrodinamik kavitasyonun karışım materyalinin anaerobik parçalanabilirliğine etkileri araştırılmıştır. 20 – 75°C ile 4 – 72 saniye koşullarında ÖA denemeleri yapılmıştır.	Hidrodinamik kavitasyonun aynı enerji tüketimi ile daha yüksek biyogaz verimine (194 mL/g UKM) ulaştığı tespit edilmiştir.	Zielinski vd. 2019

Literatürde yapılan hidrodinamik kavitasyon ÖA çalışmaları incelendiğinde lignoselülozik materyal ile yapılan son derece sınırlı sayıda çalışma olduğu görülmektedir. Özellikle akustik kavitasyon ile yapılan karşılaştırmalarda farklı materyaller üzerinde olsa da hidrodinamik kavitasyonun daha enerji verimli sonuçlar ürettiği görülmektedir. Enzimatik hidroliz ve şeker geri kazanımı üzerine yapılan araştırmalar hidrodinamik kavitasyonun lignoselülozik yapıyı açmakta başarılı bir alternatif olabileceğini göstermektedir. Literatürde dallı darı enerji bitkisine ÖA prosesi olarak hidrodinamik kavitasyonun uygulandığı bir çalışma bulunmamaktadır.

2.2.2. Kimyasal, Fizikokimyasal ve Biyokimyasal ÖA yöntemleri

Kimyasal, fiziksel ya da biyolojik ÖA yöntemleri birbirleri ile kombine edilerek kullanılabilmekte ve fizikokimyasal ve biyokimyasal etkiler yaratılabilmektedir. Kimyasal maddelerin etkinlik süresinin ve ihtiyaç duyulan dozunun azalmasını sağlayan bu kombinasyonlar ÖA işleminin etkinliğini arttırmakta ve yatırım ve işletme açısından pek çok proses maliyeti avantajı sunmaktadır. Bu tip ÖA yöntemleri yalnızca kimyasal etki mekanizması olan yöntemlerden çok daha fazla ilgi görmektedir.

2.2.2.1. Asit temelli ÖA yöntemleri

Asit temelli kimyasal ÖA yöntemleri lignoselülozik materyal üzerinde esas olarak asidik bir kimyasalın kullanılması ile etkinlik gösteren yöntemlerdir. Yüksek ya da seyreltik asit konsantrasyonu içeren ÖA işlemleri olarak ikiye ayrılabilirler. %0,5 – 5 arasında asit konsantrasyonu içeren seyreltik asit ÖA uygulamaları en yaygın uygulanan endüstriyel ÖA türüdür. H_2SO_4 ise en çok tercih edilen ÖA kimyasalıdır. Bununla birlikte, HCl , H_3PO_4 , HNO_3 ve çeşitli organik asitler de araştırma ve uygulamalarda kullanılmaktadır (Wang vd. 2011; Moreno ve Olsson 2017). Asit temelli ÖA yöntemlerinin temel etkileri hemiselülozun solubilize edilmesi, lignoselülozik yapının bileşenlerini birbirine bağlayan bağların kırılması ve yapının porozitesini arttırarak enzimler için yüzey alanının arttırılması şeklindedir. Bununla birlikte, asidik yöntemler selüloz kristalinitesini bozmakta başarılı olamamaktadır. Ayrıca, uygulanma koşullarının sertliğine bağlı olarak furfural gibi şeker parçalanma yan ürünlerinin oluşmasına sebep olan asidik ÖA yöntemleri kendinden sonra uygulanacak fermantasyon işlemleri için dezavantaj teşkil edebilmektedirler. Çünkü bu yan ürünler fermantasyon mikroorganizmaları için inhibitör etki yaratma özelliğine sahip yan ürünlerdir.

Asit temelli ÖA yöntemlerinde tercih edilen sıcaklık aralığı 30 – 220°C arasında değişmektedir. Yüksek asit konsantrasyonu ile genellikle düşük uygulama sıcaklıkları kombine edilirken düşük konsantrasyonlarla yüksek sıcaklıklar beraber uygulanmaktadır. Yüksek asit içeren uygulamalar ekipman hasarına ve şeker parçalanma yan ürünlerinin açığa çıkmasına sebep olma dezavantajlarına sahiptir. Seyreltik asit uygulamalarında ise bu sorunlar çok daha az gözlenmektedir. Buna ek olarak, lignoselülozik yapının açılmasını sağladığı ve şeker geri kazanımını kolaylaştırdığı için seyreltik asit ÖA yöntemleri daha yaygın olarak uygulanmaktadır (Rajendran ve Taherzadeh 2014). Ayrıca bu ÖA yönteminin ideal koşullarının tespit edilebilmesi için farklı lignoselülozik materyaller üstünde, farklı asitlerle ve reaksiyon süresi, sıcaklığı gibi farklı işletme koşullarındaki etkileri araştıran pek çok çalışma bulunmaktadır (Martins vd. 2015; Smullen vd. 2017; Singh vd. 2018, Us ve Perendeci 2012).

2.2.2.2. Alkali temelli ÖA yöntemleri

Alkali ÖA yöntemleri, lignoselülozik materyalin yapısını ve kompozisyonunu modifiye etmek amacı ile farklı koşullarda NaOH, Ca(OH)₂, KOH ya da amonyak gibi alkali kimyasalların uygulanması işlemleridir. Alkali ÖA yöntemleri de tıpkı asit temelli ÖA yöntemleri gibi uzun süredir bilinmekte ve araştırılmaktadır. Bu yöntemler özellikle odunsu yapıda olan lignoselülozik materyal ve tarımsal ürün ve atıklar için oldukça uygundur (Karimi vd. 2013). Alkali ÖA uygulamaları biyokütlenin şişmesine sebep olarak yüzey alanının artması, lignin giderimi, selüloz kristalinitesi ve polimerizasyonunda azalma, polisakkarit reaktivitesinde artma ve lignin ile polisakkarit arasındaki yapısal bağların ayrılması gibi etkilere sahiptir (Agbor vd. 2011; El – Mashad 2015). Ligninin yapıdan uzaklaştırılması enzim aktivitesinin verimliliği açısından kritik önem taşımaktadır. Ortama eklenen ya da ortamda bulunan enzimleri geri döndürülemez şekilde absorbe eden ve enzimlerin şekerler ile temasına engel olan ligninin uzaklaştırılmasını sağlayan ÖA yöntemleri son derece önemlidir. Bu kapsamda alkali ÖA yöntemleri içinde en çok kullanılan ve araştırılan alkali ajan NaOH'tir. NaOH diğer alkali kimyasallara göre nispeten pahalı bir kimyasal olmakla birlikte lignoselülozik materyal üstünde daha düşük miktarlarda daha etkin sonuçlar alınmasını sağlamaktadır. Reaksiyon süresi açısından da daha kısa sürede etki gösteren NaOH, selüloz geri kazanımı üzerinde oldukça verimli sonuçlar sunmaktadır (Hilares vd. 2017). Ayrıca, asit temelli ÖA yöntemlerine göre daha az korozif etkilere sahip olması reaktör yatırım ve işletme maliyetleri ile proses atık yönetimi açısından da bu ÖA yöntemlerini daha avantajlı hale getirmektedir (Kandasamy vd. 2017).

NaOH kullanılan alkali ÖA yöntemlerinde seyreltik NaOH tercih edilmesi otsu yapıdaki lignoselülozik materyal üzerinde oldukça yüksek etkiye sahipken, odunsu ya da yumuşak odunsu yapı için sınırlı delignifikasyon etkisi göstermektedir. Bu durum, materyaldeki lignin türü ve miktarı ile ilgili bir etkidir. Küçük sodyum iyonlarının lignoselülozik materyal içine dağılarak karboksilat iyonları ile yer değiştirmesi sonucu lignin ile polisakkaritleri bağlayan bağlar açılmakta ve lignin giderimi etkin olabilmektedir. NaOH ÖA ağır ve hafif koşullar olmak üzere iki farklı gruptaki koşullar ile lignoselülozik materyale uygulanabilmektedir. Ağır olarak adlandırılan koşullarda NaOH konsantrasyonu düşük (%0,5 – 4) fakat sıcaklık ya da basınç gibi diğer reaksiyon koşulları ağırdır ve NaOH geri kazanımı mümkün olmamaktadır. Hafif koşullarda ise NaOH konsantrasyonu yüksekken (%6 – 20) reaksiyon sıcaklığı gibi koşullar oda koşullarının üstüne çıkmamaktadır (Karimi vd. 2013). Reaksiyon süresi ise NaOH ÖA işlemi için birkaç dakikadan birkaç güne kadar geniş bir aralıkta olabilmektedir (Kandasamy vd. 2017). Ağır kabul edilen koşullarda ÖA etkisi lignin ve hemiselüloz giderimi şeklinde açığa çıkarken hafif olarak kabul edilen koşullardaki esas etkinin selüloz çözünmesi olduğu düşünülmektedir (Karimi vd. 2013).

Dallı moleküler yapısı nedeniyle hemiselüloz degradasyonu düz zincirli selülozdan daha hızlı olmaktadır. Bu da alkali ÖA işlemlerinin hemiselüloz yapısında bulunan asetil gruplardan asetik asit açığa çıkartmasına sebep olabilmektedir (Karimi vd. 2013). Bununla birlikte alkali ÖA yöntemlerinde lignoselüloz hidrolizi nispeten yavaş olduğu için bu sonuç ancak uzun reaksiyon sürelerinde ortaya çıkabilmektedir.

NaOH ÖA prosesinin hem selüloz hem de hemiselüloz üzerinde sahip olduğu bilinen temel etkilerden bir tanesi de yeni indirgen uç grupların açığa çıkmasını sağlayan

polisakkarit molekülünün bölünmesidir. Bu uç gruplar polisakkaritlerin reaktivitesini arttırmaktadır. Alkali ÖA yöntemleri selüloz kristalinitesinin değişmesini sağlamaktadır. Sodyum iyonlarının selüloz gözeneklerine girebilmesi ile lignoselülozik yapının belirli miktarda şişmesi ve bu sayede kristalin yapıda deformasyon sağlanmaktadır. Hidroksil iyonları ise delignifikasyon mekanizmasında görev almaktadır. Bu iyonlar farklı lignin molekülünün polisakkaritler ile olan yapısal bağlarını bozmakta ve ligninin küçük moleüllere bölünerek yapıdan uzaklaşmasını sağlamaktadır (Karimi vd. 2013).

Alkali temelli ÖA yöntemlerinin lignoselülozik materyale uygulanması literatürde oldukça kapsamlı şekilde araştırılmıştır. Bu tez çalışmasının konusu olan dallı darı enerji bitkisi otsu bir lignoselülozik yapıya sahiptir. Bu nedenle, alkali temelli ÖA yöntemleri ile dallı darının lignoselülozik yapısının açılması ve içeriğindeki şekere ulaşımın kolaylaşması etkin şekilde gerçekleştirilebilmektedir. Bununla birlikte, uygulanan ÖA yöntemlerinin optimize edilmesi ya da elde edilen şekerin fermantasyon ile etanole dönüştürülmesi aşaması hakkında yapılmış araştırmalar sınırlıdır. Çizelge 2.4'te literatürde bulunan dallı darıya uygulanmış alkali temelli ÖA çalışmalarından bazıları özetlenmiştir.

Çizelge 2.4. Literatürdeki dallı dariya uygulanan alkali temelli ÖA çalışmaları (Çoban 2018, güncellenmiştir)

Alkali Ajan	Çalışmanın Amacı	ÖA Koşulları	Sonuç	Kaynak
Ca(OH) ₂	Dallı darıdan şeker geri kazanımını arttırmak	Reaksiyon süresi: 1 – 24 sa., Reaksiyon sıcaklığı: 60 – 130°C, Ca(OH) ₂ konsantrasyonu: 0,01 – 0,3 g/g KM, Su miktarı: 5 – 15 mL/g KM, Partikül boyutu: 4 – 80 mesh	2 sa., 100 – 120°C, 0,1 gCa(OH) ₂ /g KM, 9 mL/g KM reaksiyon koşullarının ham dallı dariya oranla 5 kat daha fazla indirgen şeker geri kazanımı ile en yüksek verime sahip olduğu belirlenmiştir. Partikül boyutunun 20 mesh'in altına düşürülmesinin anlamlı katkısı tespit edilememiştir	Chang vd. 1997
H ₂ O ₂ ile desteklenmiş NH ₃ (aq) ve NaOH	Dallı darının enzimatik parçalanabilirliğini arttırmak	Reaksiyon süresi: 24 sa., Reaksiyon sıcaklığı: 60 – 120°C, KM konsantrasyonu: %10, NH ₃ ve NaOH konsantrasyonu: %15 ve %1 – 5, sırasıyla, H ₂ O ₂ konsantrasyonu: %0 ve %5	120°C, %15 NH ₃ koşullarında %65 lignin giderimi ve %54 selüloz parçalanabilirliği, %5 H ₂ O ₂ eklendiğinde %77 lignin giderimi ve %75 selüloz parçalanabilirliği elde edilmiştir. 85°C, %5 NaOH koşullarında %75 lignin giderimi ve %70 selüloz parçalanabilirliğine ulaşılmış, %5 H ₂ O ₂ eklendiğinde lignin giderimi ve selüloz parçalanabilirliği %90 seviyesine ulaşmıştır.	Gupta ve Lee 2010
NaOH	Dallı darının enzimatik parçalanabilirliğini arttırmak	Reaksiyon süresi: 1 sa., Reaksiyon sıcaklığı: 90°C, KM konsantrasyonu: 0,15 g/mL, NaOH konsantrasyonu: %0,5 – 10 w/v	En yüksek şeker verimi %0,5 NaOH konsantrasyonunda gözlenmek üzere araştırılan NaOH konsantrasyonlarında 0,31 – 0,51 g/g dallı darı şeker kazanımı ölçülmüştür. ÖA uygulanmamış ham dallı darının şeker verimi ise 0,09 g/g dallı darı olarak tespit edilmiştir. NaOH konsantrasyonu arttıkça lignin giderimi artmış fakat şeker veriminde yükselme olmamıştır.	Nlewem ve Trash 2010
NaOH	Dallı darının enzimatik parçalanabilirliğini arttırmak	Reaksiyon süresi: 1 – 96 sa., Reaksiyon sıcaklığı: 21, 50 ve 121°C, KM konsantrasyonu: 0,1 g/mL, NaOH konsantrasyonu: %0,5, 1 ve 2 w/v	En yüksek şeker verimi 50°C, 12 sa, %1 NaOH konsantrasyonunda, ham dallı darının 3,78 katı olan 453,4 mg/g dallı darı olarak ölçülmüştür. ÖA koşulları ağırlaştıkça lignin giderimi miktarı artmıştır.	Xu vd. 2010

Çizelge 2.4.'ün devamı

Alkali Ajan	Çalışmanın Amacı	ÖA Koşulları	Sonuç	Kaynak
NaOH + Ca(OH) ₂	Dallı darının enzimatik parçalanabilirliğini arttırmak	Reaksiyon süresi: 3, 6 ve 9 sa., Reaksiyon sıcaklığı: oda sıcaklığı, KM konsantrasyonu: 0,1 g/mL, NaOH + Ca(OH) ₂ konsantrasyonu: 0.05 – 0.2 + 0 – 0.1 g/g dallı darı	6 sa., 0,1 gNaOH/g dallı darı + 0,02 gCa(OH) ₂ /g dallı darı kimyasal konsantrasyonu koşullarında teorik verimin %59,4'ü glukoz ve %57,3 ksiloz verimi ile en yüksek şeker geri kazanımına ulaşılmıştır.	Xu ve Cheng 2011
Ca(OH) ₂ ve Ca(OH) ₂ + NaOH	Dallı darının enzimatik parçalanabilirliğini arttırmak	Reaksiyon süresi: 1 – 48 ve 3 – 9 sa., Reaksiyon sıcaklığı: 50 ve 21°C, KM konsantrasyonu: %10, Ca(OH) ₂ ve Ca(OH) ₂ + NaOH konsantrasyonu: 0.05 – 0.15 ve 0,01 + 0,025 – 0,1 g/g dallı darı	6 sa., 0,1 gNaOH/g dallı darı kimyasal konsantrasyonu ÖA koşulları %12 daha fazla selüloz geri kazanımı oranı ile en verimli ÖA koşulları olarak tespit edilmiştir.	Wang vd. 2012
KOH	Dallı darının enzimatik parçalanabilirliğini arttırmak	Reaksiyon süresi: 6 – 48, 6 – 24 ve 0,25 – 1 sa., Reaksiyon sıcaklığı: 21, 50 ve 121°C, KM konsantrasyonu: 100 mg/mL, KOH konsantrasyonu: % 0,5 – 2 w/v.	24 sa., %0,5 KOH konsantrasyonu, 21°C koşulları %91,8 şeker geri kazanımı ile en verimli ÖA koşulları olarak tespit edilmiştir.	Sharma vd. 2013
NaOH	Dallı darının anaerobik parçalanabilirliğini arttırmak	Reaksiyon süresi: 3 – 24 sa., Reaksiyon sıcaklığı: oda sıcaklığı ve 100°C, KM konsantrasyonu: 0.085 mg/mL, NaOH konsantrasyonu: %0 – 22 w/w	6 sa., %5,5 NaOH konsantrasyonu, 100°C koşulları %63 metan artışı ile en verimli ÖA koşulları olarak tespit edilmiştir.	Jin vd. 2014
NaOH	Dallı darının enzimatik parçalanabilirliğini arttırmak	Reaksiyon süresi: 60 dk., Reaksiyon sıcaklığı: 120°C, KM konsantrasyonu: %5 KM, NaOH konsantrasyonu: %1 w/w	Araştırılan ÖA koşullarında dallı darının selüloz erişilebilirliği %25'ten %95'e yükselmiştir.	Karp vd. 2015

Çizelge 2.4.'ün devamı

Alkali Ajan	Çalışmanın Amacı	ÖA Koşulları	Sonuç	Kaynak
NaOH	Dallı darının yapısındaki lignini uzaklaştırmak	Reaksiyon süresi: 30 dk., Reaksiyon sıcaklığı: 100 – 160°C, KM kons.: %10 KM, NaOH kons.: 35 – 160 mg/g KM	Maksimum lignin giderimi 154 mg NaOH/g KM konsantrasyonu ve 130°C koşullarında elde edilmiştir	Meng vd. 2016
Ca(OH) ₂ , KOH ve NaOH	Dallı darının enzimatik parçalanabilirliğini arttırmak	Reaksiyon süresi: 7 gün, Reaksiyon sıcaklığı: 25 ve 50°C, KM konsantrasyonu: %40 KM, Kimyasal konsantrasyonu: 0.46 g OH/g KM	50°C ve NaOH uygulaması koşullarının ÖA etkinliği diğer koşullardan daha yüksek bulunmuştur. Diğer koşullarda selüloz parçalanması ~ %65 olurken 50°C ve NaOH uygulaması sonunda %71'e yükselmiş ve delignifikasyon da ~ %20 daha fazla olmuştur.	Rodrigues vd. 2016
Radyo frekanslı destekli NaOH	Dallı darının enzimatik parçalanabilirliğini arttırmak	Reaksiyon süresi: 1 gece kimyasal muamelesi ardından 1 saat radyo frekans uygulaması, Reaksiyon sıcaklığı: oda sıcaklığı ardından 90°C, KM konsantrasyonu: %10 KM, Kimyasal konsantrasyonu: 0,2 g NaOH/g dallı darı	Araştırılan ÖA koşullarında dallı darıdan elde edilen selülozik şeker verimi %72,6 olarak tespit edilmiştir.	Wang vd. 2016
NaOH	Dallı darının enzimatik parçalanabilirliğini arttırmak	Reaksiyon süresi: 10 dk., Reaksiyon sıcaklığı: 120°C, KM konsantrasyonu: %2 dallı darı w/w, NaOH konsantrasyonu: %0,02 ve %0,2 w/v	Araştırılan ÖA koşullarında dallı darıdan elde edilen selülozik şeker verimi %94 olarak tespit edilmiştir.	Cianchetta vd. 2017
EtOH destekli NaOH	Dallı darının yapısındaki lignini uzaklaştırmak	Reaksiyon süresi: 2 sa., Reaksiyon sıcaklığı: 75°C, KM kons.: %2 (ağırlıkça) dallı darı, Kimyasal kons.: 70:30 EtOH:NaOH çözeltisi içinde %1 w/w konsantrasyon	Araştırılan ÖA koşullarında %22,4 oranında lignin dallı darının yapısından uzaklaştırılmıştır.	Geng vd. 2018

2.2.2.3. Kombine ÖA yöntemleri

Son yıllarda yapılan çalışmalar ÖA olarak NaOH kullanımının farklı fiziksel etkiler ile kombine edilerek tasarlanan özel proseslerde kullanıldığında lignoselülozik yapının hidrolizinde son derece verimli sonuçlar elde edildiğini göstermiştir (Lin ve Tanaka 2006; Keswani ve Cheng 2009; Karimi vd. 2013; Moreno ve Olsson 2017). Bu tasarlanan özel kombinasyonlardan en iyi bilinenlerinin başında amonyaklı lif patlatma (AFEX) gelmektedir. AFEX prosesinde biyokütle ard arda çok kısa süre, yüksek sıcaklık ve basınç altında sıvı amonyak ile temas ettirilmekte ve ardından ani basınç düşüşü ile lignoselülozik liflerin açılması sağlanmaktadır. AFEX ile hemiselüloz solubilizasyonu oldukça az miktarda ortaya çıkmaktadır (Keswani ve Cheng 2009). Bununla birlikte, selüloz kristalinitesinin bozulmasını sağlayan yöntem kendisinden sonra uygulanan şeker geri kazanımı işlemlerinde yüksek verim sağlamaktadır (Moreno ve Olsson 2017). AFEX yönteminin çevre ve proses maliyeti açısından avantajlı olabilmesi için kullanılan amonyak ÖA sonrasında geri kazanılmalıdır (Keswani ve Cheng 2009). Otsu lignoselülozik yapı üzerinde daha etkili olduğu bilinen AFEX işlemini optimize edebilmek için farklı lignoselülozik kaynaklar ile farklı sıcaklık, basınç, amonyak ve su miktarı gibi değişkenler kullanılarak araştırmalar yapılmaktadır.

Literatürde pek çok araştırmaya konu olmuş bir başka fizikokimyasal kombine ÖA yöntemi buharla patlatmadır. Otohroliz olarak da isimlendirilen yöntemde lignoselülozik malzeme AFEX prosesine benzer olarak birkaç saniye ya da dakika gibi kısa bir süre yüksek basınçta yoğunlaştırılmış buhara temas ettirilmektedir. Reaksiyon sıcaklığı genellikle 160 – 260°C arasında değişmektedir. Temasın ardından malzeme aniden atmosfer basıncı koşullarına alınmaktadır. Peş peşe tekrarlanan bu işlem özellikle odunsu lignoselülozik materyalde bulunan hemiselülozu çözünür hale getirerek selüloza ulaşımı kolaylaştırmakta etkindir ve ÖA sırasında inhibitör madde açığa çıkmasını önlemektedir (Mupondwa vd. 2017). Buharla patlatma işlemine NaOH gibi alkali, H₂SO₄ gibi asit özellikte kimyasallar ya da CO₂ eklemek işlemin hidroliz etkisini arttırmaktadır. Buharla patlatma işlem sonrası biyokütlenin yıkanmasını gerektirmektedir. Bu, kaynak tüketimi açısından bir dezavantaj olarak kabul edilse de buharla patlatma mekanik ÖA işlemlerine göre yaklaşık %70 daha az enerji tüketen bir proses olması nedeniyle yaygın olarak uygulanan ÖA işlemlerinden birisidir (Sun ve Cheng 2002).

Asidik ve alkali kimyasallar dışında çeşitli tuzlar da fiziksel işlemler ile kombine edilerek lignoselülozik materyal ön arıtımında kullanılabilirler. Tuzların kullanıldığı ÖA yöntemleri içinde literatürde kendisine en çok yer bulan ÖA tekniği iyonik sıvı uygulamasıdır. Sıcaklık ve karıştırma ile birlikte uygulanabilen iyonik sıvılar tipik olarak büyük organik katyonlardan ve küçük inorganik anyonlardan oluşan çözücülerdir. Lignoselülozik materyal üzerinde selülozun kristalinitesini azaltan ve yüzey alanını arttıran ÖA etkilerine sahiptirler. *N*-alkil-piridinyum, *N*-alkil-isokinolinyum ve 1-alkil-3-metil-imidazoliyum gibi tipik iyonik sıvı örnekleri uygulanacakları lignoselülozik materyalin özelliklerine bağlı olarak anyon ve katyon içerikleri bakımından ayarlanarak özelleştirilebilmektedir. Bu sıvılar ÖA sonunda geri kazanılabilmekte ve yeniden kullanılabilirler. Yüksek sıcaklıklarda kararlıdır ve uçuculukları ihmal edilebilir düzeydedir. Bununla birlikte, bu sıvıların lignoselülozik materyale uygulanmasının ardından materyalin mutlaka bir anti-solvent ile yıkanması gerekmektedir çünkü biyoyakıt üretiminde kullanılan enzimler bu sıvılarla temas etmeleri halinde çalışmamaktadırlar. Bu ÖA yönteminin uygulamalarının yaygınlaşabilmesi için

oldukça yüksek olan iyonik sıvı maliyetlerinin düşürülmesi ve lignoselülozik materyal üzerindeki ÖA etkilerinin iyileştirilmesi gerekmektedir (Sun vd. 2016; Tan vd. 2016).

Lignin ve hemiselüloz bağlarının açılması için geliştirilen bir diğer fizikokimyasal ÖA yöntemi organosolvent prosesleridir. Metanol, aseton, etilen glikol, asetilsalisilik asit gibi organik bir çözücü ile yüksek sıcaklıkta temas ettirilen lignoselülozik materyalden lignin önemli ölçüde uzaklaştırılabilmektedir. Kullanılan organosolventler eter ve ester bağları ile ligninde bulunan diğer iç bağların ve hemiselülozda bulunan glikozidik bağların hidrolize edilmesini sağlayarak yapıdan uzaklaştırmakta ve enzimatik olarak hidroliz edilebilirliği arttırmaktadır (Agbor vd. 2011). Bununla birlikte, yüksek olan proses maliyetinin azaltılabilmesi ve sonraki aşamalarda enzimlerin faaliyet gösterebilmesi için ÖA işlemi tamamlandıktan sonra kullanılan solventin çeşitli işlemlerle ortamdan uzaklaştırılarak geri kazanılması gerekmektedir (Sun ve Cheng 2002).

Güçlü oksitleyici kimyasalların oksidasyon reaksiyonları ile lignini uzaklaştırdıkları prosesler oksidatif delignifikasyon ÖA prosesleridir. Yüksek sıcaklık ve/veya basınç gibi koşullar ve farklı kimyasallar ile kombine edilerek kullanılan başta H_2O_2 olmak üzere oksitleyici kimyasalların farklı yapıdaki lignoselülozik malzemeler üzerindeki delignifikasyon etkilerini araştıran pek çok çalışma bulunmaktadır (Banerjee vd. 2011; Çoban 2018; Başar 2018). Bu ÖA prosesinin bir versiyonu da ıslak oksidasyondur. Yüksek sıcaklık ve basınç koşulları altında oksitleyici katalizör olarak oksijen ya da havanın kullanıldığı yöntem %60 – 70 oranında lignin giderim verimi sağlamaktadır. Prosese Na_2CO_3 eklenmesi ile lignin giderimine ek olarak polisakkarit geri kazanımının da artırılması mümkün olabilmektedir (Moreno ve Olsson 2017).

Sıvı sıcak su prosesi lignoselülozik materyale uygulanan termal bir ÖA prosesidir. Proses, 160 – 240°C sıcaklıkta, yüksek basınç yardımıyla sıvı olarak muhafaza edilen su ile lignoselülozik materyalin temas ettirilmesi esasına dayanmaktadır. Bu temasın etkisi ile materyalde bulunan hemiselüloz ve amorf selüloz kısımları hidrolize olmaktadır. Ligninin ise tamamen uzaklaştırılması mümkün olamamaktadır. Yalnızca su kullanılan bir ÖA yöntemi olduğu için işletme ve bakım maliyetleri açısından ekonomik bir proses olarak kabul edilmektedir. Bu ÖA yöntemini herhangi bir kimyasal ile kombine etmeden etkin şekilde kullanmak mümkün olduğu gibi ÖA koşullarını ağırlaştırmak amacıyla asit ya da alkali kimyasallar ile birleştirilerek de kullanılması mümkündür. Prosesin bir başka maliyet avantajı, ÖA öncesinde boyut küçültmenin verim artışı açısından bir gereklilik olmaması ve ÖA sonrasında nötralizasyon kullanımına ihtiyaç duyulmamasıdır (Tan vd. 2016; Zhuang vd. 2016).

2.2.3. Biyolojik ÖA yöntemleri

Lignoselülozik yapının verimli şekilde biyoyakıta dönüştürülebilmesi için pek çok ÖA tekniği geliştirilmiştir ve halen araştırılmaya devam etmektedir. Bu çerçevede dönüşüm hızları düşük olmakla birlikte, canlı kökenli materyallerden faydalanarak uygulandığı için çevresel etkilerinin düşük olduğu varsayılan biyolojik ÖA yöntemleri de araştırılmaktadır.

Biyolojik ÖA çoğunlukla lignin ve hemiselülozu degrade edebilen enzimler salgılayan mantarlar ile yapılabilmektedir. Beyaz ve yumuşak çürükçül mantarlar en etkin

biyolojik ÖA yapan canlılardır (Sun ve Cheng 2002). Kahverengi çürükçül mantarlar selüloz degradasyonu sağlarken, beyaz çürükçül mantarlar lignine yöneldiği için biyoyakıt üretiminde daha amaca uygun sonuçlar vermektedir. Beyaz çürükçül mantarların üreterek lignin gideriminde kullandığı enzimlere lignin peroksidaz, polifenol oksidaz ve lakkaz örnek olarak verilebilmektedir. Lignin degradasyonunda başarılı olan beyaz çürükçül mantarlara ise *Phanerochaete chrysosporium*, *Phlebia radiata*, *Dichmitus squalens*, *Rigidosporus lignosus* ve *Jungua separabilima* türlerini örnek olarak vermek mümkündür (Agbor vd. 2011).

Mantarlar tarafından yapılan lignin giderimi çok etkili olmakla birlikte kayda değer miktarda giderimin oluşması için uzun reaksiyon süreleri (haftalar) gereklidir. Reaksiyon kinetiği son derece yavaştır ve bu durum biyolojik ÖA yöntemlerinin endüstriyel olarak uygulanmasının önündeki en önemli engeldir. Ayrıca fazla yer ihtiyacı ve mantar yetiştiriciliğinin gerektirdiği titiz çalışma koşulları da prosesin endüstriyellesmesini ve yaygınlaşmasını zorlaştırmaktadır. Bununla birlikte, enerji ihtiyacının az olması, kimyasal madde kullanımı gerektirmemesi ve atıklarının organik olması proses için birer avantajdır (Agbor vd. 2011). Mantarların yanı sıra belirli böcek, solucan ve geviş getiren hayvan bağırsak florası gibi canlılar da lignoselülozik materyallerin ön arıtımı için değerlendirilmektedirler (Başar 2018).

2.3. Biyoetanol Üretimi

Etanol (C_2H_5OH) renksiz, uçucu ve çabuk tutuşabilen bir sıvıdır. Endüstriyel uygulamalar için etilenin hidrasyonu ile petrokimyasal olarak sentezlenmesi mümkün olmakla birlikte, alkollü içecek ve yakıt üretiminde kullanılan etanol, fermantasyon prosesi ile biyokimyasal olarak üretilmektedir (Baeyens vd. 2015). Fermantatif mikroorganizmalar tarafından biyokütle kaynaklarında bulunan yapısal karbonhidratların metabolize edilmesi sonucu üretildiğinde biyoetanol olarak adlandırılmaktadır. Biyoetanol ağırlıklı olarak ABD tarafından mısırdan ve Brezilya tarafından şeker pancarından üretilmektedir. Bununla birlikte, lignoselülozik kaynaklardan üretilen ikinci nesil biyoetanol fosil kaynaklara olan bağımlılığı azaltmak için küresel çapta potansiyele sahiptir (Huang vd. 2011; Ishola vd. 2015).

Biyoetanol, içeriğinde bulunan oksijen nedeniyle benzinin temiz yanmasını ve sonuç olarak küresel ısınma etkisinin azalması sağlamaktadır. Ayrıca, oktan sayısı benzinden yüksek olduğu için benzinin performansını arttırmaktadır. Bu nedenle, başta ABD ve Brezilya olmak üzere Dünya’da E5 (%5 etanol, %95 benzin), E15 (%15 etanol, %85 benzin), E85 (%85 etanol, %15 benzin) gibi oranlarda benzin ile karıştırılarak sıvı taşımacılık yakıtı olarak kullanılmaktadır (Zabed vd. 2017; Deshavath vd. 2019). Ülkemizde de, Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu (EPDK) tarafından yayınlanmış Benzin Türlerine Etanol Harmanlanması Hakkında Tebliğ’e göre benzine hacmen en az %3 oranında yerli tarım ürünlerinden üretilmiş etanolün harmanlanmış olması zorunludur (EPDK 2012, 28346 sayılı tebliğ).

2.3.1. Dünya’da biyoetanol üretimi

Fermantasyon ile etanol üretimi tarihte bilinen ve uygulanan en eski biyokimyasal işlemlerden birisidir. Binlerce yıl öncesinde şekerlerden etanol fermente edildiğini gösteren pek çok bulgu vardır. Biyoetanol; enerji potansiyeli, tam yanma sağlayarak düşük karbon salımına sebep olması ve lignoselülozik kaynaklardan biyokimyasal fermantasyon ile üretilmesi nedeniyle gelecek için büyük bir potansiyel barındırmaktadır. Günümüzde enerji tüketimi ve karbon salımındaki en büyük pay yakıt tüketimine aittir. Biyoetanol sürdürülebilir bir biyoyakıt olarak fosil yakıtlardan kaynaklanan pek çok problemin çözümü için alternatif sunmaktadır. Ülkeler bu konu ile ilgili olarak ekonomilerinde biyoetanol üretimi ve kullanımı için hedefler koymakta, ar – ge bütçeleri ayırmaktadır. Çizelge 2.5’te dünyada bulunan ve planlanan lignoselülozik biyoetanol üretim tesislerinden örnekler sunulmaktadır. Lignoselülozik biyoetanol üretimi için tam ölçekli tesis girişimleri artmakla birlikte lignoselülozik materyalden etanol fermantasyonu lignoselülozik yapının özellikleri nedeniyle kendi içinde zorlukları olan bir prosestir ve bu zorlukların aşılması için araştırmalar devam etmektedir.

Çizelge 2.5. Mevcut, inşaat halinde ve planlanan biyoetanol tesisleri (Işıkgör ve Becer 2016)

Tesis İsim	Tesis Yeri	Ham madde
Abengoa	ABD	Mısır silajı, buğday samanı, sorghum anızı, dallı darı
Abengoa	İspanya	Buğday samanı, tahıl
Agroethanol AB	İsveç	Buğday
ALICO, Inc.	ABD	Bahçe atıkları
American Process Inc.	ABD	Odunsu biyokütle
BioEthanol Japan	Japonya	Ahşap atığı
BioFuels Energy Corp.	ABD	Budama atıkları
BlueFire Ethanol	ABD	Yeşil atıklar
Borregaard Industries Ltd.	Norveç	Odun
British Sugar	İngiltere	Şeker pancarı
Broin ve US DoE, Dupont, Novozymes	ABD	Mısır lifi ve silajı
Colusa Biomass Energy Corporation	ABD	Pirinç samanı ve çeltik
China Resources Alcohol Corporation	Çin	Mısır silajı
DINS Sakai	Japonya	Ahşap atığı
DuPont – BP Biofuels	İngiltere	Şeker pancarı
ICM Inc.	ABD	Mısır silajı, dallı darı
Inbicon	Danimarka	Buğday samanı
Iogen	ABD	Buğday samanı, arpa samanı, mısır silajı, dallı darı ve çeltik kavuzu
Iogen	Kanada	Buğday, yulaf ve arpa samanı
Lignol	Kanada	Yumuşak ve sert odunsu bitkiler
Mascoma	ABD	Kâğıt üretim atığı, ağaç kabuğu, dallı darı, mısır silajı
Pacific Ethanol Inc.	ABD	Buğday samanı, mısır, odunsu biyokütle
Poet	ABD	Mısır lifi ve silajı
Range Fuels	ABD	Orman atığı
Sekab	İsveç	Orman ürünleri
Tereos	Fransa	Şeker pancarı, buğday ve şeker kamışı
Verenium	ABD	Şeker pancarı küspesi ve enerji bitkisi
Western Biomass	ABD	Sarıçam kozalağı ve atıkları

Lignoselülozik kaynaklardan üretilen ikinci nesil biyoetanol sürdürülebilir olmakla birlikte üretiminin endüstriyelleşmesi olgunlaşmamıştır. Birinci nesil kaynaklardan biyoetanol üretimi ise dünyada endüstriyel ölçekte yaygın şekilde yapılmaktadır. Bu alanda dünyada en çok üretim yapan iki ülke ABD ve Brezilya'dır. ABD'de etanol hammaddesi olarak mısır kullanılırken, Brezilya'da ise şeker kamışı kullanılmaktadır. ABD'de mısırdan etanol üretimi 1998 yılında 6,4 milyar L iken bu miktar 2007 yılına kadar yaklaşık 4 katına çıkarak 24,7 milyar litre olmuş, 2010 yılında

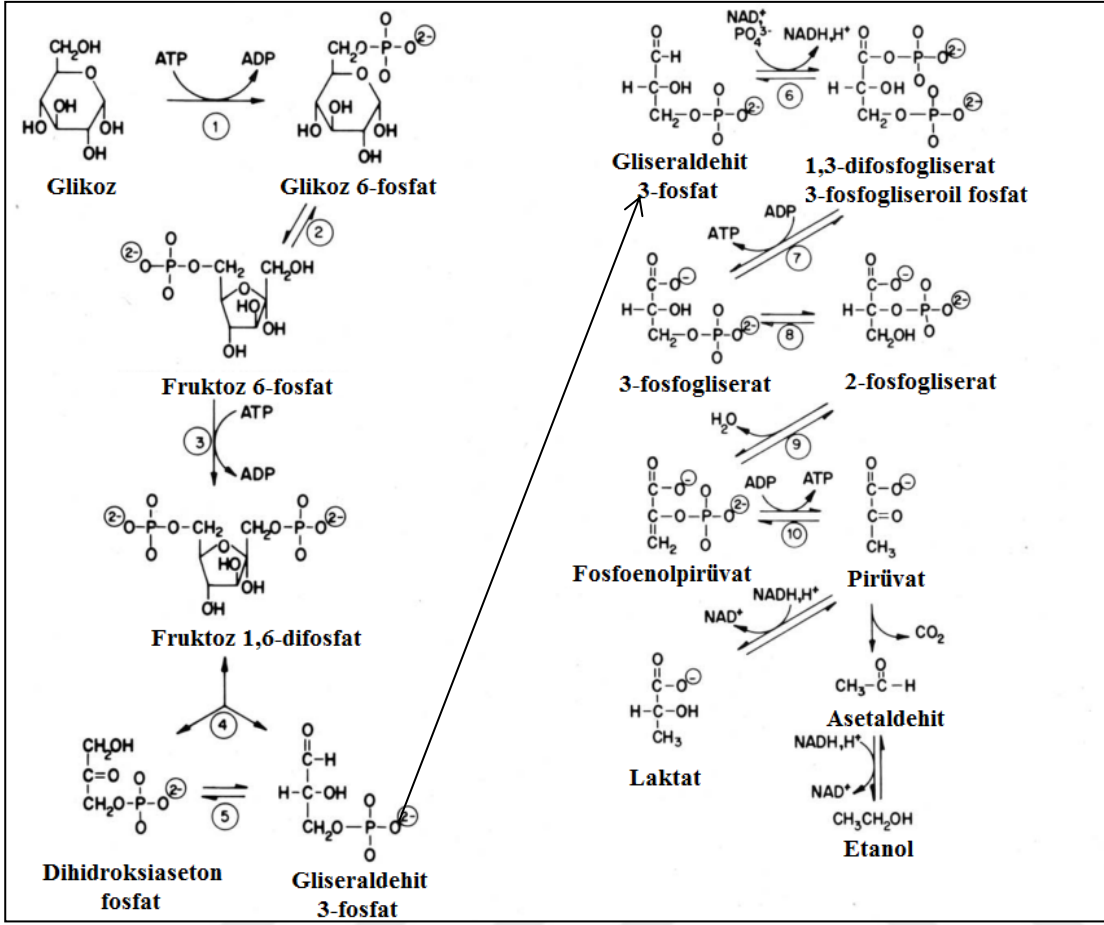
ise 50 milyar L'yi aşmıştır. 2016 yılı itibarı ile ABD'de 200'den fazla birinci jenerasyon biyorafineri bulunmakta ve 60 milyar L'ye yakın biyoetanol üretimi yapılmaktadır (Robak ve Belcerek 2018). Brezilya'da üretilen şeker kamışı kaynaklı biyoetanol miktarı 34 milyar L'yi bulmaktadır. Bu iki ülke birlikte dünyadaki toplam biyoetanol üretiminin yaklaşık %80'ini yapmaktadır (Baeyens vd. 2015; Lopes vd. 2016). İsveç, Almanya, İngiltere, Fransa ve İtalya'da ise toplam olarak yıllık 2 milyar L biyoetanol üretilmektedir ve bu Avrupa ülkeleri grubu dünyanın üçüncü büyük birinci jenerasyon etanol üreticisini oluşturmaktadır (Robak ve Belcerek 2018).

2.3.2. Biyoetanol fermantasyonu

Lignoselülozik materyalden biyoetanol üretimi genel olarak üç aşamada gerçekleştirilebilmektedir. İlk aşama, lignoselülozik yapının açılmasını ve fermantasyonda kullanılamayacak bileşenlerin uzaklaştırılmasını sağlayan ÖA'dır. İkincisi, polisakkaritlerin enzimler tarafından indirgen şekerlere dönüştürüldüğü enzimatik hidroliz aşamasıdır. Son aşama ise şekerlerin fermantatif mikroorganizmalar tarafından substrat olarak kullanılarak etanole fermente edilmesi aşamasıdır (El – Mashad 2015).

Şekerleri etanole fermente edebilen farklı mikroorganizmalar bulunmaktadır. Beş ve altı karbonlu şekerleri etanole fermente edebilen *Zymomonas mobilis* ve *Escherichia coli* bakterilerinin ticarileştirilmesi yoğun olarak araştırılmaktadır. *Pichia stipitis*, *Candida shehatae* ve *Kluyveromyces marxianus* gibi yalnızca beş karbonlu şekerleri metabolize edebilen mikroorganizmaların altı karbonlu şekerleri tüketen mikroorganizmalar ile birlikte kullanılması çalışmaları bulunmaktadır (Althuri vd. 2018). Ayrıca, *Saccharomyces cerevisiae* mayasının ksiloz gibi beş karbonlu şekerleri de metabolize edebilir hale gelmesi için genetik mühendisliğinden yararlanan araştırmalar yapılmaktadır (Zhang vd. 2016). Bununla birlikte, yalnızca altı karbonlu şekerleri fermente edebiliyor olmasına rağmen *Saccharomyces cerevisiae* mayası selülozik etanol üretiminde en çok tercih edilen fermantatif mikroorganizmadır (Lin ve Tanaka 2006). Maya tarihinde bilinen ve insanoğlu tarafından kullanılan en eski mikroorganizmalardandır. Kullanımı oturmuş ve ticari olarak yaygınlaşmıştır. Üretilmesi basit ve düşük maliyetlidir. Diğer pek çok fermantatif mikroorganizmaya oranla fermantasyon ortamında birikebilecek yüksek miktarda etanole (%18) çok daha fazla toleranslıdır (Almeida vd. 2007).

Saccharomyces cerevisiae mayasının etanol fermantasyonunu yapabilmesi için çeşitli ortam koşullarına ihtiyacı vardır. 24–40 °C sıcaklık ve 4,5–5 pH aralığında etkinlik gösterebilen maya ile fermantasyon prosesi ortalama olarak 1–3 gün sürmektedir. Glukozun anaerobik koşullarda maya tarafından karbon kaynağı olarak fermente edildiği ve hücre için gerekli enerjiyi temin ettiği biyokimyasal reaksiyonun sonunda açığa etanol ve karbondioksit çıkmaktadır (Baeyens vd. 2015). Glukoz maya tarafından enerji kaynağı olarak kullanılırken Embden – Meyerhof – Parnas (EMP) yolu izlenmektedir. Buna göre maya, her bir adımında farklı bir enzimin görev aldığı 10–11 adımlık bir metabolik proses ile bir mol glukozdan iki mol ATP ve iki mol etanol üretmektedir. Şekil 2.8'de glukozdan etanol üretirken *Saccharomyces cerevisia* mayasının izlediği metabolik yol gösterilmiştir.



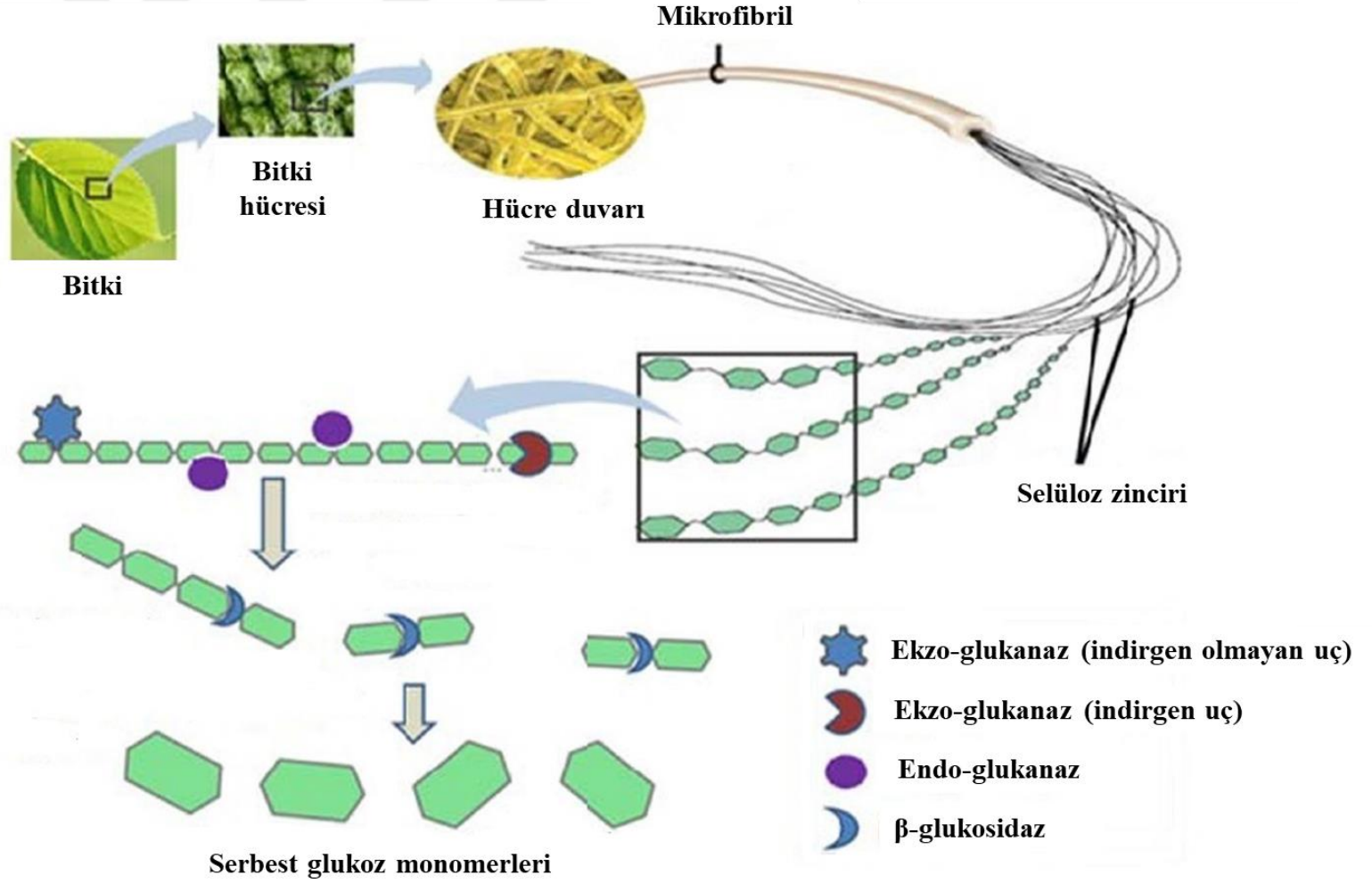
Şekil 2.8. *Saccharomyces cerevisia* mayasının izlediği EMP yolu

Şekil 2.8’de daire içindeki sayılarla gösterilmiş adımların her biri glukozun etanol ya da laktata dönüşmesine kadar geçirdiği değişimleri göstermektedir. Buna göre, ilk adımda hekzokinaz enziminin katalizlediği fosforilasyon ile fosfat esterini açığa çıkarmaktadır. İkinci adım, fosfoglikoizomeraz enzimi katalizörlüğünde glukozun 6-fosfat 1 aldehitten ketona dönüştüğü adımdır. Üçüncü adımda, fosfofruktokinaz enzimi ile fruktoz 6-fosfatta fosforilasyon olmaktadır. Dördüncü adımda fruktoz 1,6-difosfat, dihidroksiasetonfosfat ve gliseraldehit 3-fosfat şeklinde iki farklı moleküle ayrılmaktadır. Beşinci adımda dihidroksiasetonfosfat gliseraldehit 3-fosfata dönüştürülmektedir. Bu ilk beş adımda toplam iki mol ATP harcanmaktadır. Altıncı adımda ise 2 mol ATP üretilmekte ve bu durum prosesi enerji dengesine getirmektedir. Yedinci adımda 1,3-difosfoglisarat bir fosfor transfer ederek ADP’yi ATP’ye dönüştürmektedir. Bu işlem sırasında her bir mol glukoz için iki mol 1,3-difosfoglisarat girdisi olduğu için 2 mol ATP üretilmektedir. Sekizinci adımda, bir fosfat grubu C₃ bölgesinden C₂ bölgesine fosfoglisomutaz enzimi katalizörlüğünde geçirilmektedir. Dokuzuncu adımda 2-fosfoglisarat enolaz enzimi ile bir mol su uzaklaştırılmakta ve fosfoenolpirüvat açığa çıkmaktadır. Onuncu adımda fosfoenolpirüvattan fosfat grubu ayrılarak oluşan enerji ile 1 mol ADP’yi ATP’ye dönüştürmektedir. Sonuç olarak, bu basamağa iki mol fosfoenolpirüvat girdiği için 2 mol ATP ve 2 mol pirüvat çıkmaktadır. Anaerobik mikroorganizmalar pirüvat iyonunu laktat iyonuna veya etanole çevirmektedirler. Tüm

basamaklar tamamlandığında *Saccharomyces cerevisiae* 2 mol ATP üretmiş olmaktadır (Bodner 1986; Başar 2018).

Saccharomyces cerevisiae'nin fermantasyonda yalnızca monomer yapıdaki glukozu kullanabilmesi enzimatik hidroliz aşmasının önemini arttırmaktadır. Etanol fermantasyonu için yalnızca monosakkaritler kullanıldığında enzimatik hidroliz aşaması gerekli değildir. Fakat polisakkarit yapıdaki şekerler ancak enzimler aracılığı ile monomerlerine yıkıldıktan sonra fermantatif mikroorganizmalar tarafından etanole dönüştürülmeye hazır hale gelirler. Parçalanmaya dirençli düz zincirli yapısı ve tamamen glukozdan oluşması nedeniyle lignoselülozik materyalde bulunan selülozun enzimatik hidroliz aşaması ile monomerlerine ayrılması verimli bir etanol fermantasyonu aşaması için gerekli olmaktadır. Bu aşama enzim maliyetlerinin yüksek olması nedeni ile biyoetanol fermantasyonu üzerindeki en ağır yükü oluşturmaktadır (Kandasmy vd. 2017). Maliyeti yükseltmesi ve üretimi sırasında çevresel etkileri arttırması nedeniyle lignoselülozik biyoetanol üretiminde enzim kullanımının optimize edilmesi önemlidir.

Yapısı son derece kompleks olan selüloz polisakkaritlerinin monomerlerine ayrılabilmesi için aynı anda farklı enzimlerin kullanılması gerekmektedir. Selüloz, kristal ve amorf kısımları olan, glukoz monomerlerinin β - (1 $\rightarrow$ 4) glukozik bağlar ile birleşerek bir araya gelmesi ile oluşan düz zincirli büyük bir polisakkarittir. Bu molekül oluşurken her bir monomerdeki üç hidroksil grubu birbirleri ile etkileşime girerek molekül içi ve moleküller arası güçlü hidrojen bağları kurmaktadır. Selülozda bulunan bu farklı molekül bağlarını hedef alan enzimlere selülaz enzimleri denilmektedir ve farklı bağları kıran enzimleri içeren şemsiye bir terim olarak kullanılmaktadır. Selülozun parçalanmasında endo-glukanaz, ekzo-glukanaz ve β glukosidaz enzimleri görev almaktadır (Yano 2015). Öncelikle endo-glukanaz temas ettiği selüloz zincirini rastgele olarak glukoz ve selo-oligosakkaritler açığa çıkacak şekilde kırmaktadır. Ardından ekzo-glukanaz, açığa çıkan bu zincir uçlarına tutunarak oligosakkaritlerin glukoz ve sellobiyoza indirgenmesini sağlamaktadır. Son olarak ise β glukosidaz sellobiyozu glukozu yıkmaktadır. Bu sıralama enzimlerin simbiyotik bir şekilde çalıştığını göstermektedir. Elde edilen sonuç düşük molekül ağırlıklı fermente edilebilen şekerlerden oluşan bir karışımdır (Gilpin ve Andrea 2017). Kompleks bir işlem olan bu enzimatik hidrolizin mekanizması Şekil 2.9'da özetlenmiştir.



Şekil 2.9. Selülaz enzimlerinin çalışma mekanizması (Singh vd. 2016)

Enzimatik hidroliz aşaması fermantasyondan önce ve farklı bir reaktörde yapıldığında ayrı hidroliz ve fermantasyon (seperate hydrolysis and fermentation – SHF) proses konfigürasyonu kullanılmış olmakta; aynı reaktörün içinde ve eş zamanlı olarak yapıldığında ise eş zamanlı şekerleştirme ve fermantasyon (simultaneous saccharification and fermentation – SSF) proses konfigürasyonu kullanılmaktadır. SHF prosesinde ayrı reaktörlerde öncelikle enzimatik hidroliz olmakta ve ardından hidrolize edilmiş materyal fermantasyon reaktörüne alınarak maya ile etanol üretimi yapılmaktadır. Bu konfigürasyonda her bir reaktör, reaktördeki reaksiyon için optimum olan pH, sıcaklık ve reaksiyon süresi koşullarında çalıştırılmaktadır. Bu da enzim aktivitesinin yüksek olmasına sebep olmaktadır. Bununla birlikte hidroliz sırasında, bir müddet sonra glukozun birikerek enzimleri inhibe etme riski bulunmaktadır. SSF konfigürasyonunda ise enzimatik hidroliz ve fermantasyon aynı reaktör içinde, eş zamanlı olarak gerçekleşmektedir. Enzimler ile açığa çıkartılan monosakkaritler eş zamanlı olarak mikroorganizmalar tarafından etanole fermente edildiği için substrat inhibisyonu ortaya çıkmamaktadır. Bu da özellikle *Saccharomyces cerevisiae* mayasının etanol toleransı ile birlikte, SHF prosesine göre reaksiyonun etanol verimini %40'a kadar arttırmaktadır (Başar 2018). Ayrıca reaktör sayısı bire indirildiği için proses daha ekonomik olmakta ve reaksiyon süresi kısalmaktadır (Singh vd. 2018).

Tipik olarak enzimlerin çalışması için 4,5 pH ve 50°C sıcaklık koşulları gerekmektedir. Bununla birlikte, mezofilik koşullarda yürütülen SSF prosesinde de enzimlerin verimli şekilde aktivitede bulunabildiklerini gösteren pek çok çalışma bulunmaktadır (Lin ve Tanaka 2006). Bu koşullar dışında enzimatik hidroliz verimliliğini etkileyen en önemli faktörler erişilebilir yüzey alanı ve lignin miktarıdır. Yüzey alanı enzimlerin tutunarak etkinlik gösterebilecekleri alana duydukları ihtiyaç nedeniyle, lignin miktarı ise ligninin enzimleri geri döndürülemez şekilde absorbe ederek selüloza ulaşmalarına engel olması nedeniyle önemlidir. Bu bakımdan, lignoselülozik materyale uygulanan ÖA hedeflerinin başlıcaları yüzey alanının artırılması ve delignifikasyon olmalıdır.

Günümüzde selülaz enzimleri en yaygın ve ticari şekilde *Trichoderma reesei* mantarından üretilmektedir. Bu tür İkinci Dünya Savaşı sırasında Büyük Okyanus'un güneyinde bulunan Solomon Adaları'nda izole edilmiştir ve enzim teknolojisinin gelişmesine olanak vermiştir (Yano 2015). β glukosidaz enzimi ise *Trichoderma reesei* mantarından üretildiği gibi *Aspergillus niger* türü mantardan da yaygın şekilde üretilmektedir (Sorensen vd. 2013). Enzimlerin ne kadar etkin olduğunu ifade edebilmek için aktivitesini temsil eden birimler kullanılmaktadır. Selülaz için endoglukanaz birimi (EGU) ve β -glukozidaz için uluslararası birim (IU) miktarları kullanılarak etkinlikleri ifade edilebilmektedir (Babujanarthanam ve Kavitha 2014).

2.3.3. Biyoetanol fermantasyonunu etkileyen faktörler

Biyoetanol fermantasyonu için sıcaklık, pH, maya miktarı, substrat miktarı önemli bileşenlerdir. Fermantasyonu yapan mikroorganizmaların ihtiyaç duyduğu sıcaklık mezofilik ya da termofilik aralıkta olabilmektedir (Olson vd. 2015). *Saccharomyces cerevisiae* gibi etanol fermantasyonu için yaygın olarak kullanılan mikroorganizmalar 30 – 36°C aralığında işlev gösterebilmektedir. Bununla birlikte, koşulların kararlı tutulması ve sıcaklıkta değişikliklerin oluşmasına engel olunması sıcaklığın reaksiyon kinetiği üzerinde olumsuz etkilere sebep olmaması için önemlidir (Althuri vd. 2018).

Etanol fermantasyonunun verimli şekilde yapılabilmesi için belirli bir değerde ve sabit tutulması gereken bir diğer proses koşulu pH değeridir. Fermantatif mikroorganizmalar ve selülozik enzimler genellikle pH 4,0 – 5,0 aralığında çalışabilmektedirler. pH değerinin 4'ün altında olması lag fazını uzatırken 5'in üstüne olması ise etanol verimini önemli ölçüde azaltmaktadır. Ayrıca pH değerinin bu aralığın dışına çıkması fermantatif mikroorganizmanın metabolik yolizini değiştirerek farklı organik asitleri son ürün olarak sentezlemesine sebep olabilmektedir (Althuri vd. 2018). Çeşitli fermantasyon yan ürünleri proses sırasında ortamın pH değerinin değişmesine sebep olabileceği için fermantasyon ortamına tamponlayıcı özellikte kimyasalların eklenmesi gerekmektedir (Barros-Rios vd. 2016; Ebrahimi vd. 2017).

Fermantasyon ortamına eklenen mikroorganizma miktarının her ne kadar nihai etanol miktarını etkilemediği tespit edilmiş olsa da substrat tüketim hızı ve etanol verimliliği açısından etkili olduğu bilinmektedir. $10^4 - 10^7$ hücre/mL konsantrasyon aralığının etanol fermantasyon verimi açısından elverişli olduğu literatürde raporlanmıştır (Zabed vd. 2017). İdeal mikroorganizma konsantrasyonu inkübasyon süresinin de optimum değerde tutulabilmesine olanak vermektedir. Etanol fermantasyonu için ideal inkübasyon süresi 48 – 72 saat arasındadır. Daha kısa tutulan reaksiyon sürelerinde şeker hidrolizinin tamamlanamaması nedeniyle yüksek etanol verimine ulaşılamazken daha uzun sürelerde ise özellikle kesikli reaktörlerde etanol ya da metabolitlerin birikmesi sebebi ile inhibisyon gözlenebilmektedir (Zabed vd. 2017).

Fermantasyon ortamına yüklenen şeker ya da katı madde miktarı da verimi etkileyen faktörlerdendir. Yüksek şeker yüklemesi substrat inhibisyonuna neden olurken yüksek katı madde yüklemesi de ortamın viskozitesini arttırarak karıştırma ve enzim teması verimini düşürmektedir. Bununla birlikte, biyoetanol üretiminin ticari açıdan ekonomik olabilmesi için yükleme oranının mümkün olan en yüksek değerde tutulması önemlidir. Bu noktada reaktörde işlenebilecek optimum konsantrasyonun tespit edilmesi önem taşımaktadır. Literatürde bulunan çalışmalarda genellikle %5 KM miktarı içeren reaktörler kullanılmış olmakla birlikte daha yüksek miktarda KM içeren reaktörlerin etanol verimine etkisi de araştırılmaktadır (Aita vd. 2011; Althuri vd. 2018; Capecchi vd. 2015; Du vd. 2018). Reaktöre düşük miktarda şeker yüklenmesi ise etanol üretim verimi açısından olumsuzluk yaratmaktadır. Özellikle lignoselülozik kaynaklı substratlar kullanıldığında ortamdaki kullanılabilir şeker miktarının yeterli düzeyde olması lignoselülozik biyoetanol üretiminin ticarileşebilmesi için karşılanması gereken bir koşuldur (Zhang vd. 2015).

Lignoselülozik kaynaklı substratlar ile fermantasyon ortamına girebilecek ve fermantasyon mikroorganizmalarını inhibe edebilecek bileşikler de performansı etkileyici faktörlerdendir. Bu bileşikler genellikle erişilebilir şeker miktarını arttırmak için lignoselülozik materyale uygulanan termo-kimyasal ÖA sırasında açığa çıkan şeker hidrolizi yan ürünleridir. Fermantatif mikroorganizmaları inhibe ettiği bilinen bu inhibitör yan ürünlerin başlıcaları alifatik asitler, furanlar ve fenolik bileşiklerdir (Zhang vd. 2015). Mikroorganizmaların şeker tüketim hızı ve mekanizmalarını bozarak fermantasyon sürecini durduran bu inhibitör maddelerin inhibisyon etkileri kullanılan fermantatif mikroorganizmaya göre farklı konsantrasyonlarda açığa çıkabilmektedir (Sainio vd. 2011; Zhang vd. 2015). Örneğin furan grubu kimyasallardan olan hidroksimetil furfural 5 g/L konsantrasyonunda *Pichia stipitis* mikroorganizmasının çalışmasını inhibe ederken *Saccharomyces cerevisiae* için inhibisyon oluşturan konsantrasyon 1 g/L'dir (Sainio vd.

2011). Fermantasyon işleminin performansının etkilenmemesi için bu inhibitör maddeler fermantasyon ortamından uzak tutulmalıdır. Lignoselülozik materyale uygulanacak ideal bir ÖA uygulaması inhibitör madde oluşumuna sebep olmamalıdır. Bununla birlikte, ÖA sonrası hidrolizata ait şeker konsantrasyonunu yoğunlaştırmak ve inhibitör madde giderimini sağlamak için buharlaştırma, aşırı kireçleme, adsorpsiyon, iyon değiştirme ve membran uygulamaları gibi detoksifikasyon metotları da bulunmaktadır (Nguyen vd. 2015).

Fermantasyonu etkileyen bir diğer faktör de ortama nutrient eklenmesidir. Pek çok çalışmada azot, fosfor ve potasyum gibi besin elementlerinin fermantasyon ortamına eklendiği rapor edilmiştir. Çalışmalarda rapor edilen nutrient konsantrasyonları çeşitlilik göstermektedir. Örneğin; azot için 0,2–1 g/L aralığında, potasyum için ise 0,4–0,5 g/L aralığında değerler kullanılmıştır (Camesasca vd. 2015, Fockink vd. 2015, Capecchi vd. 2016). Ticari uygulamalarda pahalı nutrient kimyasalları yerine aspir tohumu keki, buğday mayşesi, soya unu gibi katkı maddelerinin etanol verimini artırma etkisine sahip olduğu bilinmektedir (Althuri vd. 2018).

2.4. Anaerobik Parçalanma

2.4.1. Anaerobik parçalanma prosesi, avantaj ve dezavantajları

Anaerobik parçalanma, organik maddelerin farklı mikroorganizma grupları tarafından belirli sıcaklıklarda, birbirine bağlı dört aşamada parçalanarak stabilize olmuş çamur ve ana bileşenleri metan ve karbondioksit olan biyogaza dönüştürüldüğü biyokimyasal bir fermantasyon sürecidir. Metan üretimiyle organik maddelerdeki enerji potansiyelinin kullanıma sokulması, ortamda bulunması muhtemel patojen mikroorganizmaları büyük oranda yok etmesi, çok yüksek organik madde konsantrasyonlarında çalıştırılabilen bir proses olması, tesis kurulumu için alan ihtiyacının az olması, ortaya çıkan çamurun hacimce az ve gübre/toprak iyileştirici değerinin olması dolayısıyla daha az çevresel ve ekonomik problem yaratması anaerobik parçalanma prosesinin en önemli avantajlarından (Demirel vd. 2005). Organik maddelerin anaerobik olarak parçalanması, üretilen gazın anaerobik reaktörden ayrılması ile organik madde hacminde büyük oranda azalma sağlamaktadır (Shao vd. 2013). Anaerobik stabilizasyon sonucu ortaya çıkan çamur, bitki besini içermesi, toprağa uygulanmaya müsait yapısı ve büyük oranda patojen içermemesi nedeniyle toprak iyileştirici madde özelliği taşımaktadır (Ward vd. 2008). Hacmi azalmış ve stabilize olmuş bu çamurun toprak iyileştirici olarak kullanılabilir olması, AB sürdürülebilirlik hedefleri açısından da büyük önem taşımaktadır. Anaerobik proses teknolojisinin yaygın kullanımı, artan enerji güvenliği sorununu, toksik hava kirleticileri yayılımını ve artan sera gazı yayılımını azaltmaktadır (Khanal 2008). Ayrıca, anaerobik mikroorganizmalar uzun süre karbon kaynağı beslemesi olmadan aktivitelerini koruyabilmektedirler. Tüm bu sebepler anaerobik parçalanma prosesini günümüzün en temel sürdürülebilir biyokimyasal stabilizasyon metotlarından biri haline getirmektedir (Perendeci vd. 2019).

Anaerobik parçalanma teknolojisi; organik kirliliği yüksek endüstriyel atıksulara, dayanıklı kimyasal bileşenler içeren kompleks atıksulara, arıtma çamurlarına ve termofilik sıcaklıklardaki atıksulara uygulanması mümkün olan biyolojik bir prosestir (Tabatabaei vd. 2010). Bunlara ek olarak, %40'tan daha az kuru madde içeren yaş atıkların stabilize edilmesinde de başarılı bir şekilde kullanılmaktadır (Mata-Alvarez

2002). Yüksek organik yüklü atıksuların yalnızca aerobik yöntemler ile arıtılması, havalandırma maliyeti, oksijen iletimi problemleri, aşırı çamur üretimi ve çamurun çökelme problemi gibi sorunlar nedeniyle verimli olmamaktadır (Türker 2008). Bu atıksuların arıtılmasında anaerobik proseslerin kullanılması ise biyolojik kirliliğin etkin şekilde stabilize edilmesine ek olarak aerobik proseslere göre yatırım maliyeti açısından da daha avantajlı olmaktadır. Örneğin aerobik bir arıtma sisteminin teknik ekipman maliyeti, yukarı akışlı anaerobik çamur yatağına göre 10 kat daha fazladır. Üstelik aerobik sistemlerin arazi gereksinimi anaerobik reaktörlere göre daha fazla olacağından anaerobik sistemlerin ilk yatırım maliyeti de daha düşük olmaktadır (Türker 2008; Perendeci vd. 2019).

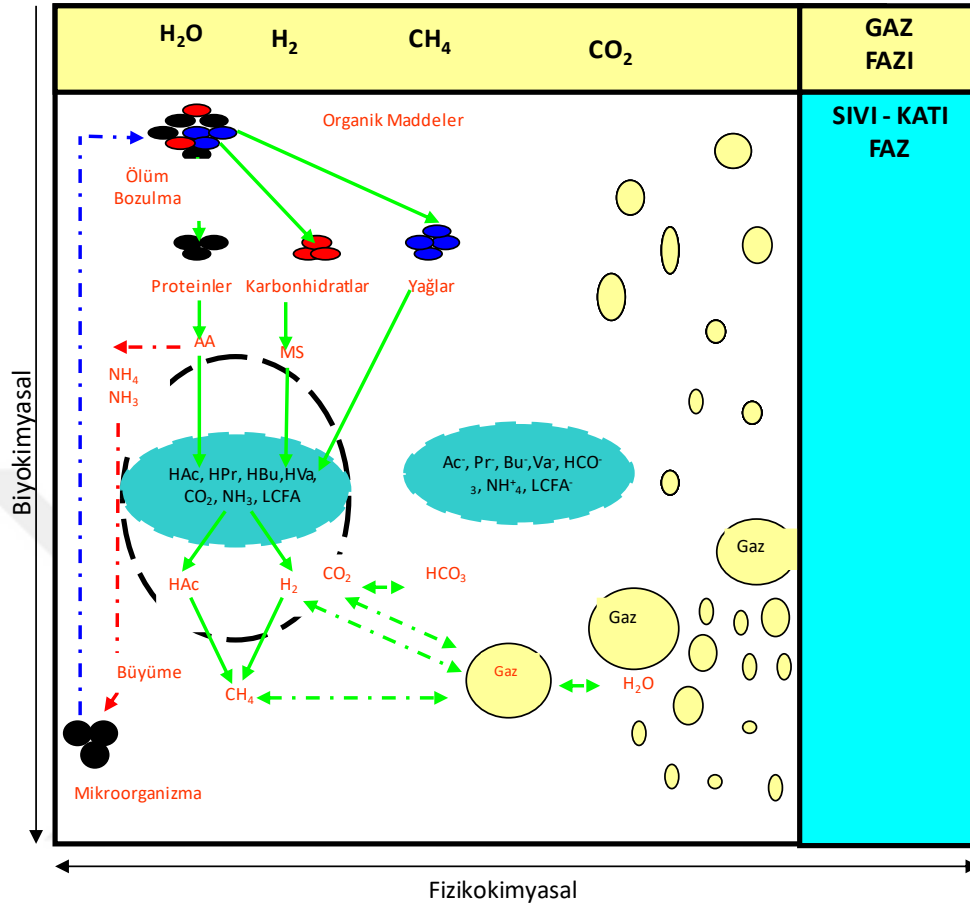
Yüksek KOİ değerine sahip organik maddelerin anaerobik parçalanma prosesi ile muamele edilmeleri proses verimliliği açısından son derece avantajlıdır. Yüksek organik içerikli atıksuların/atıkların anaerobik parçalanması sonucu açığa çıkan ve metan içeriği nedeniyle enerji değeri olan biyogaz, jeneratörler vasıtası ile elektrik enerjisine çevrilebilmektedir. Anaerobik parçalanma sonucu üretilen biyogazın ortalama olarak %50-70'i metan gazından oluşmaktadır. Organik madde ve atıkların anaerobik parçalanması pek çok ekonomik ve çevresel avantajının yanı sıra küresel ısınmayla mücadeleye de önemli katkılar sunmaktadır. Anaerobik parçalanma prosesi küresel ısınma açısından çevreye iki şekilde faydalı olmaktadır: kapalı bir ortamda olması nedeniyle sera gazları olan metan ve karbondioksit gazlarının atmosfere kontrolsüz salımı engellenmekte ve elde edilen biyogazın enerji elde etmek amacı ile yakılması sonucu karbon döngüsünün dengesi bozulmamaktadır. Ayrıca, anaerobik parçalanmadan elde edilen enerji ile petrol kökenli yakıtların ikamesi sağlanmakta ve bu yakıtların kullanımından doğan karbon salımının önüne geçilmektedir (Ward vd. 2008; Perendeci vd. 2019).

Anaerobik parçalanma prosesinin en önemli dezavantajları ise devreye alma süresinin aerobik proseslere göre uzun ve alıkonma süresinin ortalama 20 – 40 gün olması ile proses inhibisyonu riskidir (Pham vd. 2015). Gerçek ölçekli sistemlerin devreye alma süreleri anaerobik çamur adaptasyonunun yapılmasını gerektirmekte ve birkaç ay sürebilmektedir. Uzun alıkonma süresinin en temel nedeni anaerobik parçalanmanın ilk aşaması olan ve atıkların yapıtaşlarına parçalandığı hidrolizdir. Çeşitli fiziksel ve/veya kimyasal ön işlemlerle bu sürenin nispeten kısalması sağlanabilmektedir. Proses inhibisyonu ise girdi akımı ile gelen ya da proses sırasında oluşabilecek maddelerin proseste görev alan mikroorganizmaların ihtiyaç duyduğu ortam koşullarını bozmasından kaynaklanabilecek bir risktir. Prosese giren atıkların sürekli takip edilmesi ve prosesin gerekli kontrol ekipmanları kullanılarak işletilmesi ile bu risk minimum düzeye indirilebilmektedir (Perendeci vd. 2019).

2.4.2. Anaerobik parçalanma prosesinin mekanizması ve son ürünleri

Anaerobik parçalanma temel olarak kompleks organik maddelerin karışık ve sentrofik bir mikroorganizma topluluğu tarafından oksijensiz koşullar altında, belirli bir sıcaklıkta dört aşamada nihai son ürünlere dönüştürülmesi sürecidir. Proses sonunda çoğunluk olarak metan ve karbondioksit gazlarından oluşan biyogaz ile mikroorganizmalar tarafından metabolize edilememiş gübre değeri içeren organik ve inorganik maddeler açığa çıkmaktadır (Chang vd. 2010). Anaerobik parçalanma

prosesinde gözlenen dönüşüm süreçleri Şekil 2.10'da sunulmuştur (ADM, IWA No:13 2002; Perendeci 2004).



Şekil 2.10. Aneerobik parçalanma prosesinde gerçekleşen biyokimyasal dönüşümler (Perendeci 2004)

Anaerobik ortama giren büyük moleküllü kompleks organik maddelerin daha küçük moleküllü yapıtaşlarına ayrışması prosesin ilk aşaması olan hidroliz sürecini oluşturmaktadır. Bu aşamada görev alan hidrolitik fermantatif mikroorganizmalar salgıladıkları hücre dışı enzimler ile karbonhidrat, protein ve yağları sırası ile basit şekerler, amino asitler ve yağ asitlerine hidrolize etmektedirler. Bu sayede suda çözünebilir hale gelen organik maddelerin anaerobik parçalanmanın ikinci ve üçüncü aşamaları olan asidojenesis ve asetojenesisde kullanılabilmeleri mümkün hale gelmektedir. Yapıtaşlarına hidrolize edilen molekülün kompleks yapısına bağlı olarak hidroliz aşaması anaerobik parçalanma prosesinde en yavaş ilerleyen süreç olabilmektedir. Amilaz, selülaz, proteaz, lipaz gibi hücre dışı enzimlerin salgılanması ve salgılanan enzimin ilgili molekül ile temas ederek hidrolizi tamamlaması uzun zaman almaktadır (Gerardi 2003; Khanal vd. 2010). Hidroliz aşaması, kavramsal olarak iki model ile tanımlanmaktadır; 1. Mikroorganizmalar ürettikleri enzimlerini fermantasyon ortamına bırakmakta ve enzimler organik partiküller tarafından absorbe edilmekte veya çözülmüş substratlar ile reaksiyona girmektedirler. 2. Mikroorganizmalar organik partiküllere tutunmakta, partikül etrafında enzim üretmekte ve enzimatik reaksiyonlar

sonucunda açığa çıkan çözünmüş ürünlerden faydalanmaktadırlar (ADM, IWA No:13 2002).

Asidojenesis anaerobik parçalanma mekanizmasını oluşturan ikinci aşamadır. Bu aşamada hidroliz sonunda oluşan basit organik bileşikler asidojenik bakteriler tarafından ağırlıklı olarak uçucu yağ asitleri olmak üzere organik bileşiklere, CO_2 ve H_2 'e dönüştürülmektedir. Sülfid ve amonyak ise yan ürünler olarak bu aşamada açığa çıkabilmektedir (Valijanlian vd. 2018). Bu ürünlerin miktarları substrat çeşidine, görev alan mikroorganizma türlerine ve pH ya da kısmi hidrojen gazı basıncı gibi proses işletme koşullarına bağlı olarak farklılık göstermektedir (Khanal vd. 2010).

Metan üretimi için mikroorganizmalar yalnızca asetat ya da CO_2 ve H_2 'i substrat olarak kullanabilmektedir. Üçüncü aşama olan asetojenesis, bir önceki aşama olan asidojenesiste sentezlenen organik asit ve etanol gibi bileşiklerin asetat ve CO_2 ile H_2 'e dönüştürüldüğü süreçtir. Asetojenesiste, asidojenesis son ürünleri farklı metabolik yollardan geçerek asetat, CO_2 ve H_2 'e dönüştürülmekte ve metan arkeleri tarafından kullanılabilir hale gelmektedirler. Asidojenesis ve asetojenesis aşamaları metanojenesisten daha hızlı ilerleyen proses adımlarıdır. Proses stabilitesinin sağlanamaması nedeniyle üretilen organik asitlerin metana dönüştürülemez olarak ortamda birikmesi proses pH'sının düşmesi ve anaerobik parçalanma prosesinde uçucu organik asit birikimi nedeniyle anaerobik arkelerin inhibisyonu ile sonuçlanmaktadır (Perendeci vd. 2019).

Metanojenesis anaerobik parçalanma prosesinin son aşamasıdır. Bu aşamada görev alan metan arkeleri asidojenesis ve asetojenesis aşamalarında üretilen asetat ya da CO_2 ve H_2 'i kullanarak iki farklı metabolik yoldan metan sentezlemektedirler. Metan arkelerinin metabolizma hızı düşük ve proses koşullarına duyarlılıkları yüksektir. Bu nedenle, anaerobik parçalanmada eğer hidroliz proses hızını kısıtlamıyorsa hız kısıtlayıcı aşama metanojenesis olabilmektedir. Metan gazı enerji değerine sahip olması nedeniyle anaerobik parçalanmanın en önemli son ürünüdür. Bununla birlikte, proses sonunda metan saf olarak değil karbondioksit ve eser miktardaki başka gazlarla birlikte bir karışım gazı olan biyogaz şeklinde açığa çıkmaktadır. Biyogaz, üretildiği substrat ve proses koşullarına bağlı olmakla birlikte ortalama olarak %50 – 70 CH_4 , %30 – 50 CO_2 , <%3 N_2 , <%1 O_2 , <10,000 ppmv H_2S , <100 ppmv NH_3 , <200 mg m^{-3} hidrokarbonlar, %5 – 10 H_2O ve <40 mg m^{-3} siloksan içermektedir (Rodero vd. 2018). Biyogaz ko-jenerasyon motorlarında kullanılarak ısı ve elektrik enerjilerine dönüştürülebilmektedir. Anaerobik parçalanmada üretilen biyogazdan en yaygın enerji üretme metodu bu elektrik motorlarının işletilmesidir. Bununla birlikte, enerji değeri olmadığı için hacim işgal eden ya da temas ettiği yüzeylerde korozyona sebep olan diğer gazların uzaklaştırılması ile geriye kalan metan gazı doğalgazı ikame edecek şekilde de kullanılabilir (Rodero vd. 2018).

Elde edilen biyogazın ya da metanın ne şekilde kullanılacağına karar verilirken çeşitli ekonomik faktörler dikkate alınmalıdır. Anaerobik proses ile işlenen atığın mevsimlik ya da sürekli üretiliyor olması, atığın metan potansiyeli, kurulan anaerobik tesisin kendi enerji ihtiyacı ve elektrik piyasası yasal düzenlemeleri bu faktörlerin başlıcalarıdır (Fermoso vd. 2018). Proseste işlenen atık, miktar ve metan potansiyeli açısından biyogazın saflaştırılması ya da saflaştırılmadan bir jeneratör ile enerjiye dönüştürülmesi maliyetlerini karşılayacak düzeyde olmalıdır. Elde edilen biyogazın,

anaerobik tesisin kendi ısı ve elektrik ihtiyacının karşılanması amacıyla kullanılması, biyogazın saflaştırılıp doğalgazı ikame edecek şekilde gaz hattına enjekte edilerek kullanılması ya da ko-jenerasyon motorlarında kullanılması gibi konular ile ilgili yasal düzenlemeler ve destekler tesisin kurulmasında ekonomik belirleyici olabilmektedir (Perendeci vd. 2019).

Organik maddenin önemli bir kısmının biyogaza dönüştürülerek atıktan uzaklaştırılmasının ardından geriye stabilize edilmiş organik madde ve anaerobik mikroorganizma topluluğunu içeren digestat olarak isimlendirilen karışım kalmaktadır. Organik maddenin stabilize edilmiş olması; karışımdan patojen mikroorganizmaların uzaklaştırıldığını ve organik madde kokuşma sorununun önemli ölçüde azaldığını ifade etmektedir. Stabilize edilmiş digestat nitelikleri prosese giren substrat ve proses koşullarına göre farklılık göstermekle birlikte genel olarak azot, fosfor ve potasyum gibi bitki besini özelliği taşıyan bileşenler içermektedir (Möller ve Müller 2012). Enerji bitkileri ya da fermentasyon atıkları gibi içeriğinde anaerobik parçalanma prosesinden etkilenmeden çıkabilecek ve çevreye zarar verebilecek mikropplastikler, nanopartikül maddeler, kompleks kimyasallar gibi bileşenlerin bulunmadığı substratlardan geriye kalan bu stabilize digestat toprakta gübre ya da toprak iyileştirici olarak kullanılmaya elverişlidir (Perendeci vd. 2019).

2.4.3. Anaerobik parçalanma prosesinin çevresel gereksinimleri

Anaerobik parçalanma prosesi oldukça kompleks bir mikroorganizma kültürü tarafından yapılmaktadır. Hidroliz, asidojenesis, asetojenesis ve metanojenesis aşamalarından oluşan prosesin her bir aşamasında farklı bir mikroorganizma grubu görev almaktadır ve her mikroorganizma grubunun ihtiyaç duyduğu özel ortam koşulları bulunmaktadır. Bu özel ihtiyaçlar anaerobik parçalanma prosesini çevresel koşullara karşı duyarlı hale getirmektedir. Ayrıca, prosesin işletilmesi sırasında çevresel koşulların kararlı bir şekilde optimum şartlarda tutulması proses verimliliğini yükseltmekte ve dolayısıyla prostesten elde edilen enerji miktarını arttırmaktadır. Anaerobik parçalanma prosesi için en önemli çevresel faktörler; sıcaklık, pH, alkalinite, kullanılan substratlar, organik yükleme hızı ve hidrolik alıkonma süresi olarak sıralanabilmektedir (Öztürk 2007).

Sıcaklık, anaerobik parçalanma prosesinde görev alan mikroorganizmaların büyüme hızı ve metabolizmaları üzerinde etkilidir. Proses, psikrofilik (5 – 15°C), mezofilik (35 – 40°C) ve termofilik (55°C) olmak üzere üç farklı sıcaklık aralığında işletilebilmektedir (Khanal 2008). Farklı sıcaklık aralıklarında işletilen anaerobik reaktörlerin reaksiyon kinetikleri ve mikroorganizma populasyonları da birbirinden oldukça farklı olmaktadır (Ward vd. 2008). Her sıcaklık koşulunun proses işleyişi ve maliyeti açısından avantaj ve dezavantajları olmakla birlikte anaerobik parçalanma prosesinde sıcaklıkla ilgili dikkat edilmesi gereken en önemli nokta sıcaklığın sabit tutulmasıdır. Reaktör sıcaklığındaki değişimler özellikle metanojenler başta olmak üzere tüm anaerobik mikroorganizmaları olumsuz etkilemektedir (Appels vd. 2008). Organik fraksiyonun, anaerobik olarak parçalanması için gerekli en verimli çalışma bölgeleri ise mezofilik ve termofilik sıcaklıklardır. Temel kural olarak her 10°C'lik sıcaklık artışıyla optimum sıcaklık aralığına kadar biyolojik aktivite iki katına çıkmaktadır (Khanal 2008).

Anaerobik parçalanma prosesi 6 – 8,5 pH aralığında işletilmektedir. Populasyondaki her bir grubun optimum pH değeri mevcuttur. Genellikle anaerobik parçalanmada görev alan mikroorganizmalar iki farklı pH grubu içerisinde incelenmektedir. Asidojenlerin optimum pH'sı 5,5 – 6,5 iken, metanojenler için nötral pH optimum olmakla birlikte pH 7,8 – 8,2 aralığında da yaşamlarını devam ettirebilirler (Khanal 2008). Anaerobik reaktörde kararlı koşulların bozulması sonucunda uçucu yağ asitleri (UYA) birikebilmekte ve ortamın pH'sı düşme eğilimi göstermektedir. Ortam pH'sının düşmesi metanojenlerin inhibe olmasına sebep olur. Anaerobik reaktör içerisinde oluşan organik asitler ve CO₂ pH'yı düşürürken, amonyak ve sülfid üretimi pH'yı yükseltmektedir (Türker 2008).

Anaerobik mikroorganizmaların etkin çalışabilmeleri için ortamdaki oksidasyon indirgenme potansiyelinin (ORP) -200 ile -400 milivolt arasında olması gerekmektedir. Ortama oksijen sızması ORP'nin artmasına ve proses işleyişinin bozulmasına sebep olmaktadır (Gerardi 2003).

Anaerobik parçalanma proseslerinde alkalinite 1000 – 5000 mg CaCO₃/L aralığında değişmektedir (Tchobanoglous vd. 2003). Anaerobik sistemlerin stabilitesi UYA:ALK (Uçucu Yağ Asitleri:Alkalinite) oranı ile ayarlanabilir. Anaerobik arıtma için UYA birikim riski olmadan tercih edilebilecek UYA:ALK oranı 0,1 – 0,25 aralığındadır. Oranın 0,3 – 0,4'e yükselmesi anaerobik reaktörde problem olduğunun göstergesidir ve düzenleyici önlemlerin alınması gerekmektedir. Oranın 0,8'in üstüne çıkması ise pH'nın önemli derecede düştüğünü ve metanojenlerin inhibe olduğunu göstermektedir (Manual of Practice—WPCF 1987). Ortam pH'sının düşmesi ve alkalitenin azalması durumunda, sistem alkalinitesinin arttırılması gereklidir. Bu işlem için yaygın olarak Ca(OH)₂, NaHCO₃, Na₂CO₃, NaOH, NH₃ veya NH₄HCO₃ bileşikleri kullanılmaktadır. Ancak alkalinite ihtiyacını karşılaması için eklenen Ca(OH)₂, NaHCO₃ ve NaOH gibi kimyasallar reaktördeki sodyum (Na) ve kalsiyum (Ca) katyon dengesini bozarak anaerobik arkeleri inhibe edebilmektedir (Rittmann ve McCarty 2001).

Anaerobik parçalanma prosesindeki mikroorganizmaların besin gereksiniminin sağlanması için C:N oranının 16:1 - 25:1 şeklinde tutulması uygundur (Abbasi vd. 2012). Organik yükleme hızı, besin maddelerinin metan oluşum yoluyla giderimi ve reaktörde tutulan metanojenlerin miktarı ile ilişkilidir. Başka bir ifadeyle, yüksek metanojenik aktiviteye sahip biyokütlenin reaktörde tutulması organik maddenin verimli bir şekilde giderimini ve yüksek organik yükleme hızlarına ulaşılmasını sağlamaktadır (Alkaya 2008). Diğer yandan, yüksek organik yükleme hızı nedeniyle anaerobik parçalanma prosesinde hidroliz ve asidojenesis aşamalarının hızlarının artması, buna karşılık metanojenesis aşamasının yavaş bir reaksiyon hızına sahip olması, ortamda uçucu yağ asitleri birikmesi nedeniyle prosesin geri dönüşümsüz bir şekilde asitlenmesi tehlikesini ortaya çıkartabilmektedir (Nagao vd. 2012). Optimum organik yükleme hızı; substrat, reaktör tipi, hidrolik alıkonma süresi, eser besin elementleri ve alkalinite gibi işletme parametrelerine bağlıdır (Perendeci vd. 2019).

Optimum anaerobik parçalanma proses verimine ulaşmak için önemli bir diğer parametre de hidrolik alıkonma süresidir. Anaerobik mikroorganizmaların substratı parçalayarak enerji üretmesi, substrat ile mikroorganizma arasında geçmesi gereken temas süresi yani hidrolik alıkonma süresinin doğru seçilmesi ile sağlanmaktadır. Reaktöre beslenen substratın kolay parçalanabilir olması ve reaktör içindeki mikrobiyal

metabolizma hızının yüksek olması hidrolik alıkonma süresinin kısa tutulmasını sağlamaktadır. Hidrolik alıkonma süresinin uzun olması ise daha büyük reaktör hacimleri gerektirmektedir ve bu da ilk yatırım maliyetini arttırmaktadır (Yadvika vd. 2004).

Anaerobik prosese toksik etki eden birçok madde vardır. Bu maddeler sisteme girdi akımı ile dahil olabileceği gibi sistemdeki metabolik faaliyetler sonucu da üretilmektedir (Öztürk 2007). Girdi akımında bulunabilecek ve toksik etkiye sahip olabilecek maddelerden bazıları metaller, tuzlar ve halojen bileşikleriyken proseste oluşabilecek nitelikteki toksik maddeler UYA, sülfid ve amonyak gibi yan ürünlerdir. (Chen vd. 2008). Özellikle yüksek azot ve tuz içeriği olan atıklar reaktörde pH dengesinin bozulmasına sebep olarak prosesi yürüten mikroorganizmalar için inhibisyon etkisi yaratabilmektedirler (Pham vd. 2015). Bu tip risklerin yönetilebilmesi için farklı içeriklerdeki organik maddelerin birlikte anaerobik parçalanması (co-digestion) yaygın olarak uygulanmaktadır. İçerikleri açısından birbirini dengeleyen organik maddeler anaerobik parçalanmanın verimli olabilmesi için gerekli miktarlarda makro ve mikro besin içeriklerini sağlamaktadırlar (Perendeci vd. 2019).

Amonyak, sisteme giren atık akımında bulunabilmekte veya protein ve amino asit gibi azotlu bileşikler içeren maddelerin biyolojik olarak parçalanması sonunda ortaya çıkmaktadır (Kayhanian 1999). Asetat tüketen metanojenler için inhibitör özelliktedir (Heinrichs vd. 1990; Magbanua vd. 2001). 1500-3000 mg/L amonyak konsantrasyonu yüksek pH'larda inhibisyon etkisi yaratmakta, 3000 mg/L üstünde ise toksik etki görülmektedir (Khanal 2008). Sağlıklı işletilen anaerobik sistemde UYA miktarı 50-250 mgHAc/L seviyesindedir. Asidojenler ve metanojenler arasındaki simbiyotik ilişki zarar gördüğünde, aşırı UYA birikimi metanojenleri inhibe etmektedir. Çalışmalar 2000 mgHAc/L üzerindeki UYA miktarının metanojenleri inhibe ettiğini göstermektedir (Khanal 2008). Yüksek tuz konsantrasyonu ozmotik basınç sebebiyle bakteri hücrelerinde inhibisyona neden olmaktadır (Chen vd. 2008). Anaerobik arıtma sürecinde pH ayarlama ya da mikrobiyal gelişme için ortama Na, Mg, K ve Ca gibi katyonlar ilave edilmektedir (Grady vd. 1999). Ortamda mikrobiyal büyümenin ihtiyacından fazla katyon bulunması büyümeyi yavaşlatmakta, yüksek konsantrasyonlar ise toksisite yaratmaktadır (Soto 1993).

Anaerobik parçalanma prosesinde toksisite, mikrobiyal aktivitenin zarar görmesine ve bunun sonucunda parçalanmanın tamamlanamamasına sebep olmaktadır. Anaerobik proseslerde fenoller, halojenler, alkanlar, alkoller, yüzey aktif maddeler ve deterjanlar toksisiteye sebep olan organik kimyasallardan bazılarıdır (Chen vd. 2008). Bu organik kimyasalların suda çözünürlüğü düşük olup, anaerobik biyokütleyle adsorbe olarak proseste yüksek konsantrasyonlarda birikebilmektedirler. Anaerobik sistemlerde toksisiteye sebebiyet veren diğer bir önemli kimyasal grubu ise Cr, Cu, Ko, Fe, Zn, Kd ve Ni gibi ağır metallerdir (Jin vd. 1998). Biyolojik olarak parçalanamaz yapıda olmaları ve ortamda birikmeleri anaerobik proses inhibisyonunun en önemli sebebidir (Perendeci vd. 2019).

Toksik etki yaratan madde ve koşulların proses içerisinde inhibisyon yaratan sınırlara ulaşması farklı değerlerde olmaktadır. Anaerobik bir prosesin çalışabilmesi için gerekli sıcaklık ve pH aralıkları belirli olmakla birlikte ağır metaller, organik bileşikler, amonyak ve sülfid gibi maddelerin toksik etki yaratma konsantrasyonları farklı anaerobik kültürlerde ve farklı adaptasyon sürelerinde çeşitlilik göstermektedir. İnhibisyonu tespit

edebilmek için mikrobiyolojik kültürün daha önce potansiyel inhibitöre maruz kalmadığı akut testler ve mikrobiyolojik kültürün potansiyel inhibitöre karşı olası adaptasyon ya da direncini gözlemek için kullanılan kronik testler olmak üzere genellikle iki farklı deneysel yaklaşım uygulanmaktadır (Çetecioglu vd. 2013). İnhibitör içeren anaerobik bir ortamda üretilen gaz miktarında ve üretim hızındaki azalma inhibisyonun temel göstergesi olarak kabul edilmektedir (Öztürk 2007).

2.5. Optimizasyon

Optimizasyon basitçe, en tercih edilebilir değer ya da durumu tespit etme işlemi olarak tanımlanmaktadır (Lockhart ve Johnson 1996). Optimizasyonda amaç öncelikli kriter ya da kısıtlara göre mümkün olan en iyi koşulları oluşturmaktır (Kelley 2010). Böylece ulaşılmak istenen hedef için yapılacak çalışmanın ekonomik olması ve çevresel yüklerinin azaltılması mümkün olmakta, daha az zamanda daha etkili sonuçlar alınabilmektedir. Bu nitelikleri ile optimizasyon uygulamaları özellikle mühendislik çalışmaları için önem taşımaktadır (Us 2010).

Lignoselülozik materyalden biyoyakıt üretimi pek çok proses bileşeni içeren bir süreçtir. Bu sürecin ekonomik ve sürdürülebilir olabilmesi için bu bileşenlerin dikkatle seçilmesi gerekmektedir. Bu kapsamda, lignoselülozik biyoyakıt üretiminin ilk ve en yüksek maliyetli aşamalarından biri olan ÖA prosesinin optimize edilmesi sürecin ekonomik ve çevresel olarak verimli hale gelmesini sağlayacaktır (Yoon vd. 2012).

ÖA işlemlerinde seçilen ÖA yöntemi ile lignoselülozik materyale ve üretilmek istenen biyoyakıtı bağli olarak farklı parametrelerin optimize edilmesi için literatürde çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmaların içinde termo-kimyasal ya da fiziko-kimyasal ÖA yöntemlerinin uygulandığı ve optimum koşulları en yaygın olarak araştırılan parametreler reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, kimyasal konsantrasyonu, katı madde miktarı, karıştırma hızı ve partikül büyüklüğü gibi lignoselülozik yapıyı açması, şeker ve inhibitör madde açığa çıkması üzerinde etkisi olduğu bilinen parametrelerdir (Keshwani ve Cheng 2009; Gupta ve Lee 2010; Us ve Perendeci 2012; Karp vd. 2015; Hilares vd. 2016)

Bir işlemin optimize edilebilmesi için öncelikle istenilen çıktıyı verebileceği düşünülen farklı girdi kombinasyonlarının optimum koşullarının bulunması gerekmektedir. Optimum koşulların tespit edilebilmesi için yapılacak deneme sürecinden elde edilen sonuçlar işlemin optimizasyonu için gerekli bilgileri verecektir. Kombinasyonların denenmesi farklı koşullarda deneylerin yapılması anlamına gelmektedir.

Yapılacak deneylerin belirlenmesi ise bir deney dizaynı işlemidir. Bu tez çalışmasında deney dizaynı ve optimizasyon için kullanılan Design Expert® yazılımının kullanıcı kılavuzunda verilen tanıma göre; deney dizaynı, çıktılar üzerindeki etkilerini gözleyebilmek için girdilere yapılan anlamlı değişikliklerdir. Bu anlamlı değişiklikler ile elde edilen farklı sonuçlar, girdi ve çıktı parametrelerindeki değişikliklerin birbirleri ile olan ilişkilerinin istatistiksel olarak kurulabilmesini sağlamaktadır. Bu istatistiksel ilişkiler kurulurken lineer regresyon, varyans analizi, en küçük kareler, maksimum olasılık tahmini ve üniform en güçlü test yöntemleri gibi matematiksel yaklaşımlar sıkça kullanılmaktadır (Rustagi, 1994). Bu araştırmada dallı darıya uygulanan ön arıtma

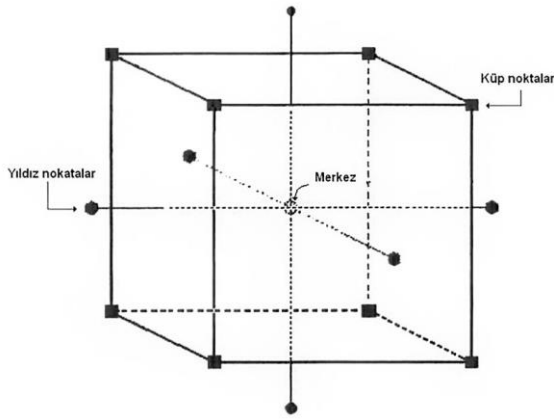
yöntemlerinin optimizasyonu için cevap yüzey yöntemi (CYY) ve merkezi kompozit tasarım (MKT) birlikte kullanılmıştır.

2.5.1. Cevap yüzey yöntemi

Pek çok değişkenin sonuç üzerinde etkisi olduğu durumlarda; her bir değişkenin etkisini ortaya koymak üzere kullanılan istatistiksel yöntemlerin başında CYY gelmektedir (Turan ve Altundoğan 2011). CYY, deney dizaynı dahilinde ulaşılan deneysel sonuçlarını temsil eden empririk modelleri temel alan istatistiksel bir teknik grubudur (Bezerra vd. 2008). Lineer veya polinomiyal fonksiyonlar aracılığı ile deneyleri yapılan sistem tanımlanarak modeller kurulmaktadır. Bu modellerle deney dizaynında kullanılan girdi değişkenleri (bağımsız değişkenler) ile sonuçların (cevap değişkenleri) matematiksel olarak ilişkilendirilmesi mümkün olmaktadır. Mühendislik uygulamalarında ve bilimsel çalışmalarda yaygın olarak kullanılan CYY fonksiyonlarının belirlenmesinde tam faktöriyel tasarım, kısmi faktöriyel tasarım ve merkezi kompozit tasarımı (MKT) seçeneklerinden biri tercih edilebilmektedir. (Akman 2019). Faktöriyel tasarım metodları, değişkenlerin ana etkilerinin belirlenmesi için kullanılarak doğrusal model denklemleri elde edilmesini sağlarken, MKT, ana tasarım noktaları dışında da deneysel araştırma yapma imkanı sunmakta ve değişkenler arası etkileşimin yüksek olduğu tahmin edilen çalışmalar için daha elverişli olmaktadır (Turan ve Altundoğan 2011). Bu nedenle, bu tez çalışmasında MKT yöntemi tercih edilmiştir.

2.5.2. Merkezi kompozit tasarım

Merkezi kompozit tasarım (MKT), tüm faktöriyel deneylerin yapılmasına gerek kalmadan ilgili cevap değişkeni için matematiksel model oluşturulmasında kullanılan bir deney dizayn yöntemidir (Başar 2018). Yöntem, Şekil 2.11’de 3 boyutlu bir model olarak özetlenmektedir. Buna göre bağımsız değişkenler için belirlenen aralıkların merkez noktasından uzaklık küp noktalar denilen ve seçilen aralıkların alt ve üst limitlerini temsil eden noktalar için $+1$ ve -1 birim kadar, yıldız noktalar için de küp noktaların ötesinde $+\alpha$ ve $-\alpha$ birim kadardır (Akman 2019). α değeri iki, üç ve dört bağımsız değişkenli dizaynlar için sırası ile 1.41, 1.68 ve 2.00 olarak hesaplanmaktadır ve MKT’da tüm bağımsız değişkenler beş seviyede incelenebilmektedir ($-\alpha$, -1 , 0 , 1 , α) (Bezerra vd. 2008). İnceleme derecesi 0 ile temsil edilenler deney dizaynında, hataların tahmin edilmesi ve bağımsız değişkenlerin orta noktalarını temsil etmesi için bulunan merkez noktalarıdır.



Şekil 2.11. MCT modeli

İlgili cevaplar MCT tarafından hem doğrusal, hem de ikinci dereceden modeller tarafından seçilen faktörlere bağlı olarak hesaplanmaktadır. Buna göre, cevap değişkenlerinin hesaplanmasında Eşitlik 2.5'te verilen denkleme benzer matematiksel hesaplamalar kullanılmaktadır. Denklemden η tahmini yanıt değerini, x_i ve x_j cevap değerlerini, β_j , β_{jj} ve β_{ij} sırasıyla lineer, ikinci dereceden ve iki terimli etkileşim katsayılarını ve e ise hata değerlerini vermektedir (Akman 2019).

$$\eta = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} x_j^2 + \sum_i \sum_{j=2}^k \beta_{ij} x_i x_j + e \quad (2.5)$$

Yapılacak deney sayısı MCT kullanıldığında Eşitlik 2.6'da verilen denklem ile hesaplanmaktadır. Eşitlikte bulunan k bağımsız değişken sayısını ve n_0 ise merkez noktada yapılacak deney sayısını ifade etmektedir.

$$N = 2^k + 2k + n_0 \quad (2.6)$$

Bu eşitlik ile araştırmada incelenmek istenen bağımsız değişken sayısına göre yapılması gereken deney sayısı hesaplanmaktadır. n_0 ile gösterilen merkez noktadaki deney sayısının fazla tutulması tesadüfi hatanın daha net hesaplanmasını sağlamakta ve böylece model tahminlerinin iyileşmesine imkân vermektedir. Merkez noktadan uzaklıklarına göre -1, 0 ve 1 seviyelerindeki değerleri ile oluşturulan deneysel koşul kombinasyonlarına göre yapılan deneylerden alınan cevap değişkeni sonuçları ise deneysel olarak araştırılmamış ara noktalardaki cevap değişkeni sonuçlarını tahmin etmek üzere Eşitlik 2.5'te verilen denklemden kullanılmaktadır.

2.6. Yaşam Döngüsü Analizi

Yaşam döngüsü analizi (YDA), sınırları belirlenmiş bir sistemin enerji ve materyal gibi girdileri ile ürün, yan ürün, emisyon gibi çıktıların yaşam döngüsü süresince çevresel etkilerinin belirlenebilmesi için derlenmesi ve değerlendirilmesi işlemidir (Morales vd 2015). Üretim teknolojilerinin yaygınlaşması, nüfusa bağlı olarak her türlü ürüne olan talebin artması ve ham maddeye erişimin kolaylaşmasının bir sonucu olarak ortaya çıkan olumsuz çevresel etkiler üretim süreçlerinin çevresel açıdan değerlendirilmesi ihtiyacını ortaya çıkartmıştır. YDA bu değerlendirmenin sistematik

biçimde, kantitatif olarak yapılmasını, böylece karşılaştırılabilir ve tekrar edilebilir sonuçlar elde edilmesini sağlayan bir araçtır. Bu aracın kullanılması ile herhangi bir ürünün ham maddesinin üretiminden, kendisinin nihai bertarafına ya da geri dönüştürülmesine kadar geçen süreçte oluşan çevresel etkiler tespit edilebilmektedir. Böylece, üretim sisteminin sürdürülebilirlik açısından zayıf yönleri tespit edilerek iyileştirmesinin yapılması mümkün olabilmektedir.

YDA, 70’li yıllarda ABD ve ardından Avrupa ülkelerinde ortaya çıkmış bir değerlendirme sürecidir. İlk uygulamaları kaynak ve enerji tasarrufu için ambalajların çevresel etkilerinin değerlendirilmesi üzerine yapılmıştır. 80’li yıllardan itibaren uygulamalar yaygınlaşmış ve pek çok ürün “beşikten mezara” konsepti ile değerlendirilmeye başlanmıştır (Klopffer 1997). 90’lı yılların başında bir ürün pazarlama aracı olarak da kullanılmaya başlayan YDA çalışmalarının, kullanılan verilerin şüphe uyandırması, şeffaf çalışmaların yürütülmemesi ve varsayımların dayanaksız olarak yapılması gibi nedenlerle standardize edilmesi ihtiyacı ortaya çıkmıştır (Elcock 2007). YDA çalışmalarının artan uygulama alanlarının da etkisiyle Çevresel Toksikoloji ve Kimya Derneği (Society for Environmental Toxicology and Chemistry – SETAC), Birleşmiş Milletler Çevre Programı (United Nations Environmental Program – UNEP) ve Uluslararası Standartlar Örgütü (International Organization for Standardization – ISO) YDA’yı standardize etmek için çalışmalara başlamıştır. Bu kapsamda, 90’lı yılların sonunda ISO ilk YDA standardını yayınlamıştır. SETAC ve UNEP’in bu standarttaki geliştirilmesi gereken noktaları tanımlamalarının ardından bir seri güncelleme yayınlayan ISO, 2006 yılında standardın mevcut halini yayınlamıştır (Elcock 2007). Bu standart Türk Standartları Enstitüsü (TSE) tarafından EN ISO 14040:2006 Hayat Boyu Değerlendirme ismi ile Türkçeleştirilmiştir.

EN ISO 14040:2006 standardı bir ürünün yaşamının tüm aşamalarının birbirine bağlı olarak değerlendirilmesi için geliştirilmiş bir araçtır. Bu araç TS EN ISO 14040: *Hayat Boyu Değerlendirme* olarak dilimize çevrilmiş olmakla birlikte yaygın olarak Yaşam Döngüsü Analizi (YDA) şeklinde kullanılmaktadır. Genelde, “beşikten-mezara” yaklaşımı olarak da adlandırılabilen bu yaklaşım, ham madde eldesi, işleme ve üretim, dağıtım, kullanma, tekrar kullanma, bakım ve bertaraf proseslerini içermektedir (Winkler ve Bilitewski 2007; Muralikrishna ve Manickam 2017). Tipik bir YDA çalışması aşağıdaki aşamalardan oluşmaktadır;

- *Amaç ve kapsamın tanımlanması:* Değerlendirilecek ürün, proses veya faaliyet açıklanmaktadır. Ayrıca, yapılacak değerlendirmenin kapsamı oluşturulmakta, sistem sınırları gözden geçirilerek incelenecek çevresel etkiler tanımlanmaktadır.
- *Envanter analizi:* Enerji, su, materyal kullanımı ve çevresel salımlar (hava emisyonları, katı atık bertarafı, atıksu deşarjı gibi) tanımlanmakta ve nicelikselleştirilmektedir.
- *Etki değerlendirme:* Envanter analizinde tanımlanmış enerji, su, materyal kullanımı ve çevresel salımların insan ve ekoloji üzerindeki etkileri hesaplanmaktadır.
- *Yorumlama:* Tercih edilen ürün, proses veya hizmetin envanter analizi ile etki değerlendirmesi sonuçları ve belirsizlikleri açıklanarak sonuçlar

değerlendirmedeki varsayımlarla birlikte açıklanmaktadır (ISO 14040; Tonini 2013).

Tipik aşamalar yukarıda açıklandığı gibidir. Bununla birlikte, YDA sürecinin iteratif bir süreç olduğu unutulmamalıdır. Yorumlama her aşamadan sonra yapılabilir ve buna göre aşamalar yeniden düzenlenebilmektedir (ISO 14040). Örneğin, belirlenen kapsamın ulaşılmak istenen amaç için yetersiz olduğu tespit edilebilmektedir. Bu durumda, kapsam yeniden düzenlenmekte ya da yapılan etki değerlendirme sonucunda envanter analizinin daha detaylı çıkartılması gerektiği anlaşılabilmekte ve envantere eklemeler yapılarak yeni bir etki değerlendirmesi yapılabilir.

YDA çalışmaları sırasında, modellenilecek olan sistemi temsil edecek bir fonksiyonel birim seçilmekte ve özellikle niceliksel YDA sonuçları bu fonksiyonel birim başına olacak şekilde raporlanmaktadır. Fonksiyonel birim sistemi temsil etmeli, seçilen amaca uygun olmalı ve karşılaştırma esasına dayanan YDA değerlendirme sürecinde sağlıklı bir karşılaştırma yapmaya olanak vermelidir. Örneğin, kalıp ve sıvı sabunun karşılaştırıldığı bir çalışmada kullanım başına tüketilen miktar ya da farklı nakliye sistemlerinin karşılaştırıldığı bir sistemde birim yol gibi fonksiyonel birimlerin seçilmesi karşılaştırılan sistemler için denk bir karşılaştırma düzlemi sağlamaktadır (Demirer 2011). Fonksiyonel birimin seçilmesi ve envanter analizinin tamamlanmasının ardından fonksiyonel birim başına etki değerlendirmesinin yapılması için geliştirilmiş çeşitli hesaplama yöntemleri bulunmaktadır. Bu yöntemler ilgili çevresel kategori üzerinde etkisi olan proses bileşenlerinin o kategoriye ait birim cinsinden kantitatif hesaplanmasını yapmaktadır. Böylece, analiz edilen sistemin çevresel etkileri sayısal olarak belirlenebilmektedir. ISO 14040 standartına göre bu hesaplama yöntemlerinin uluslararası olarak kabul görmüş olması gerekmektedir. CML 2002, Eco-indicator 99, IMPACT 2002+, LUCAS, TRACI isimlerinde çeşitli hesaplama yöntemleri geliştirilmiş olsa da en kapsamlı uluslararası kabul gören hesaplama yöntemi AB Ortak Araştırma Merkezi tarafından geliştirilmiş olan ILCD (International Reference Life Cycle Data System) yöntemi olmuştur (Hauschild vd. 2013). Bu hesaplama yöntemleri YDA yapmak için kullanılan yazılımlara entegre şekilde YDA uygulayıcılarının hizmetine sunulmaktadır. Bu da envanter analizi tamamlanan bir sistemin çevresel etki değerlendirmesinin yapılmasını kolaylaştırmaktadır.

YDA çalışması yapılan ürün ya da sistemlerin çevresel etkileri farklı etki kategorileri üzerinden değerlendirilmektedir. ILCD yönteminde 17 çevresel etki kategorisi tanımlanmıştır. Bu kategoriler; iklim değişikliği (İD), stratosferik ozon tüketimi (SOT), karsinojenik insan sağlığı etkileri (KİSE), non-karsinojenik insan sağlığı etkileri (non-KİSE), partikül madde (PM), iyonlaştırıcı radyasyon (İR), ekosistem iyonlaştırıcı radyasyonu (EİR) fotokimyasal ozon oluşumu (FOO), karasal asidifikasyon (KA), karasal ötrofikasyon (KÖ), tatlı su ötrofikasyonu (TSÖ), deniz ötrofikasyonu (DÖ), alan kullanımı (AK), tatlı su ekotoksitesitesi (TSE), fosil kaynak tüketimi (FKT), elementel kaynak tüketimidir (EKT) ve su kaynağı tüketimi (SKT)'dir (ILCD Handbook 2011). Bu etki kategorileri içinde en kritik öneme ve en yaygın etkiye sahip olan iklim değişikliğidir. Modellenen sistemin küresel ısınma problemine ne kadar etki ettiğinin hesaplanabilmesi için sistemin tüm sera gazı emisyonlarının belirlenerek, CO₂ eşdeğerine dönüştürülmesi ile hesaplanmaktadır. Her bir kategorinin sayısal değerinin hesaplanabilmesi için ilgili etki kategorisine katkıda bulunan tüm emisyonlar tek tek hesaplanmalı ve eşdeğer birimine dönüştürülmelidir (Hauschild vd. 2013). Oldukça karmaşık olan bu

hesaplamaların yazılımlara entegre edilmiş yöntemler şekilde sunulması hesaplama hatalarını minimize etmektedir. YDA sonuçları yorumlanırken İD dışında hangi etki kategorilerinin daha önemli ya da öncelikli olduğuna ise modellenen sisteme göre karar verilmektedir. Bu karar üzerinde, çalışmanın amaç ve kapsamı, yapıldığı ya da etkilendiği coğrafi bölge ve tüketilen kaynaklar gibi faktörler etkili olmaktadır (Prasad vd. 2016).

YDA, bir çok endüstriyel prosesle üretilen ürünlerin kullanımı ve bertarafı süresince çevresel performansının iyileştirilmesi için olanakların belirlenmesinde, sanayide, kamu kuruluşlarında veya sivil toplum kuruluşlarında (stratejik planlama, öncelik belirleme, ürün ve süreç tasarımı veya yeniden tasarım amaçları için) karar vericilerin bilgilendirilmesinde, ölçme teknikleri de dahil olmak üzere, ilgili çevresel performans göstergelerinin seçiminde, pazarlamada (çevre etiketi uygulaması, çevresel bir beyanın hazırlanması veya çevresel ürün açıklaması geliştirilmesinde) kullanılmaktadır (Anonim-I 1993). Yapılan YDA yalnızca bir ürün ya da sisteme ait çevresel etkilerin gösterilmesi amacını taşıyorsa, sistemin kendisi dışında bir etkisi yoksa, sistem çıktıları her hangi bir şeyi ikame etmeyecekse ve analiz sonuçları her hangi bir karar verme sürecinde kullanılmayacaksa bu tipteki çalışmalar niteleyici (attributional) YDA olarak tanımlanmaktadır. YDA sonuçlarının gelecekteki uygulamalar için karar verme süreçlerinde bir araç olarak değerlendirilmesi ve çıktıların sistem dışındaki ürünleri ikame etmesi söz konusu ise bu tür çalışmalar da bağlayıcı (consequential) YDA olarak isimlendirilmektedir. İlk YDA uygulamalarında genellikle niteleyici yaklaşımlar tercih edilmiş olsa da, son yıllarda bağlayıcı yaklaşımlar daha geniş kapsamlı olmaları nedeniyle YDA çalışmalarında kullanılmaktadır (Earles ve Halog 2011).

Bir YDA çalışması yapılırken kaçınılmaz olarak pek çok tercih ve varsayım kullanılmaktadır. YDA sonuçlarının kullanılabilir olması için bu tercih ve varsayımlar hakkında şeffaf olunmalıdır. Dikkat edilmesi gereken nokta, YDA sonuçlarının tek başına karar verme mekanizması olarak kullanılmasının doğru bir yaklaşım olmadığıdır. Metodolojisi gereği veri kalitesi, tercih ve varsayımlara bağlı sonuçlar üreten YDA bir model olarak mutlak ve değişmez doğruları yansıtmak durumunda değildir (Demirer 2011). Bu nedenle, karar mekanizmalarında tek başına YDA sonuçları yerine, oluşturulan YDA sisteminin kalitesi ve diğer sosyo-ekonomik verilerle birlikte bir değerlendirilme aracı ve yol gösterici olarak kullanılması daha doğru olacaktır. Bununla birlikte, yapılan YDA'nın geçerliliğini iyileştirmek için yapılabilecek analizler bulunmaktadır. Günümüzde YDA uygulamalarının çoğalması ve metodolojisinin standardize olması ile birlikte YDA sonuçlarının geçerliliğini inceleyen bu analizler önem kazanmıştır. YDA yapılırken standart olarak tanımlanmış olan 4 aşamaya ek olarak kurulan sistemin duyarlılık ve belirsizlik analizlerinin yapılarak elde edilen sonuçların sorgulanması yapılan çalışmanın kalitesini arttırmakta ve karar verme aşamalarında kullanılabilirliğini güçlendirmektedir (Bisinella vd. 2016).

Duyarlılık (sensitivity) analizi; yapılan YDA çalışmasında kullanılan girdilerde olabilecek miktarsal değişikliklerin, analiz sonuçlarını nasıl ve ne kadar etkileyeceğini tespit eden bir analizdir. Her seferinde tek bir girdi değerinin belirli bir oranda değiştirilmesi ile sonuçların ne kadar değiştiğini hesaplayan bu analiz, hangi girdi değerinin sonuçlar üzerinde ne kadar duyarlılığa sahip olduğunu matematiksel olarak tespit etmektedir (Clavreul vd. 2012). Bu analizin sonuçları, kullanılan girdi değerlerinin sonuçlar üzerindeki etkilerini hesaplayarak hangi girdinin üzerinde daha çok durulması, veri iyileştirmesi yapılması ya da proses değişikliği yapılması gerektiği hakkında bilgi

vermektedir. Belirsizlik (uncertainty) analizi ise kullanılan verilerin ne kadar belirsizliğe sahip olduğunu istatistiksel hesaplama yöntemleri kullanarak hesaplamaktadır. Her YDA sistemi çeşitli nedenlerden ötürü belirsizlik barındırmaktadır. Bu nedenler veri çeşitliliği, hatalı ölçümler, yanlış değer belirleme, temsil edici olmayan ya da eksik veri gibi durumlardan kaynaklanabilmektedir (Clavreul vd. 2012). Belirsizlik analizi ile, kullanılan girdi verilerinin sayısal olarak ne kadar belirsizliğe sahip olduğunu hesaplamak mümkün olmaktadır. Bu da, kurulan YDA sisteminin girdi verisi geçerliliği hakkında önemli ölçüde bilgi vermektedir. Belirsizliğin yüksek olduğu tespit edilen girdi verilerinin iyileştirilmesi için araştırma, ölçüm gibi çalışmalar yapmak YDA çalışmasından alınan sonuçların temsil ediciliğinin iyileşmesini sağlayacaktır (Henriksen vd. 2018).

YDA çalışmalarının yapılmasında kullanılan çeşitli yazılımlar bulunmaktadır. Bu yazılımlar çeşitli veri ve hesaplama yöntemleri ile donatılmışlardır ve YDA yapılan sistemin bileşenlerini matematiksel olarak takip ederek çevresel etkileri hesaplamakta kullanılmaktadırlar. Gabi ve SimaPro isimli yazılımlar küresel çapta en çok kullanılan jenerik yazılımlardandır. İlk dönemlerinde ürün üretiminin modellenmesi için geliştirilmiş bir yaklaşım olan YDA'nın yapılmasında yaygın olarak kullanılan bu yazılımlar genellikle homojen kompozisyona sahip ürünlerin modellenmesi için tasarlanmıştır. Çevre Teknolojileri için Çevresel Değerlendirme Sistemi anlamına gelen Environmental Assessment System for Environmental Technologies isminin kısaltması olan EASETECH, Danimarka Teknik Üniversitesi tarafından geliştirilmiş spesifik bir YDA yazılımıdır. Yazılım, spesifik modellere özgü olarak, heterojen materyal akışlarını rahatlıkla işleyebilme ve sonuçları materyal ya da bileşen bazında takip ederek belirsizlik ve duyarlılık analizleri yapabilme imkanını sunmaktadır. Bu özellikler EASETECH ile alınan YDA sonuçlarının daha güvenilir olmasını ve istatistiksel olarak daha sağlam temellere dayanarak yorumlanabilmesini sağlamaktadır. Yazılım kullanılarak model kurulmaya başlandığında öncelikle analiz edilmek istenen materyalin ve proseslerde yer alan materyallerin detaylı kompozisyon bilgileri modele işlenmelidir. Bu kompozisyon bileşeni detayları modelin matematiksel alt yapısı sayesinde proses akışları boyunca takip edilebilmekte ve böylece her bir bileşenin çevresel etkileri ayrı ayrı olarak incelenebilmektedir (Clavreul vd. 2014). Bu özellik analiz edilen materyalin ya da proses konfigürasyonunun içeriğinde değişiklik yapıldığında sonuçların nasıl değişebileceğini gözlemlene imkanı sunmaktadır.

Bir prosesin sürdürülebilir olması için yenilenebilir ham maddeler kullanıyor olması yeterli olmamaktadır. Sürdürülebilirliğin tespit edilebilmesi için YDA sonuçları önemli bir belirleyici olma görevini üstlenmektedir. Bu tez çalışmasında kullanılan enerji bitkisi dallı darı, yenilenebilir bir biyokütle kaynağıdır. Bununla birlikte, dallı darı kullanılarak oluşturulan biyoyakıt üretim proseslerinin sürdürülebilir prosesler olarak kabul edilebilmesi için prosese ait çevresel etkilerin çevre için yük değil kazanım yönünde olması gerekmektedir. Dallı darıdan verimli biyoyakıt üretimi bitkinin lignoselülozik yapısı nedeniyle ÖA prosesleri içerecek şekilde tasarlanmaktadır. Dallı darının ön arıtımı ile ilgili literatürde yok denecek kadar kısıtlı sayıda YDA çalışması bulunmaktadır. Çizelge 2.6'da dallı darı yetiştiriciliği ile hasatı ve dallı darıdan biyoetanol ve metan üretimi amacıyla ÖA yöntemleri ile fermantasyon proseslerini içerecek şekilde yaşam döngüsü analizini inceleyen literatürde mevcut çalışmalar özetlenmiştir. Yapılan çalışmalarda, çalışma amacına bağlı olmak üzere genellikle

fonksiyonel birim olarak, sistemden üretilen birim etanol tercih edilmiştir. Bunun sebebi, çalışmalarda dallı darıdan yalnızca tek bir tip biyoyakıt üretiminin incelenmesidir. Bu tez çalışmasındaki YDA aşamasının amacı ise dallı darıdan ÖA ile kombine biyoetanol üretiminin ardından kalan materyalden metan üretiminin modellenmesidir. Çizelge 2.6'dan görüleceği üzere literatürde mevcut YDA çalışmalarının çoğu dallı darı yetiştiriciliği ve dallı darıdan biyoetanol üretim sürecinin değerlendirildiği çalışmalardır. Yalnızca iki çalışmada dallı darıya uygulanan ÖA proseslerinin değerlendirilmesine yer verilmiştir. Sinistore vd. (2015), dallı darının ön arıtımının (AFEX ve seyreltik asit) biyoetanol fermantasyonu ile entegre edilmesi ve üretim sürecinin YDA çalışmasını yapmıştır. Smullen vd. (2019) ise yalnızca ÖA proseslerinin etkilerine odaklanmış ve dört farklı (NaOH, NH₃, MeOH ve H₂SO₄) kimyasal ÖA yönteminin YDA çalışmasını yapmıştır. Literatürde bulunan dallı darı için yapılmış YDA çalışmalarını kantitatif sonuçları açısından karşılaştırmak oldukça zordur. Çünkü çalışmalarda belirlenen amaçlar, sistem sınırları, fonksiyonel birimler, girdi verilerinin kaynakları gibi sonuçları etkileyen değerler önemli farklılıklar içermektedir. Bununla birlikte, elde edilen kalitatif sonuçların çoğu dallı darının biyoetanol üretiminde kullanılmasının başta küresel ısınma olmak üzere çevresel etkiler açısından olumlu sonuçları olduğunu göstermektedir. Çevresel kazanımları işaret eden bu sonuçlar dallı darı kullanılarak tasarlanacak biyoyakıt üretim konfigürasyonlarının gelecek vaadeder nitelikte olduğunu işaret etmektedir.

Literatürde dallı darı için yapılmış çalışmalar dışında birinci ve ikinci nesil biyoyakıt üretimi YDA hakkında yapılmış çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmalarda belirlenen amaçlar, sistem sınırları ve fonksiyonel birimler oldukça çeşitlidir. Prasad vd. (2016) tarafından yapılan bir çalışmada mısır bitkisinden biyoetanol üretilmesi amacıyla uygulanabilecek dört farklı ÖA uygulaması için YDA yapılmıştır. Çalışmada; sıvı sıcak su, buharla patlatma, seyreltik asit ve organosolv ÖA uygulamaları iklim değişikliği, su tüketimi, asidifikasyon ve karasal ve tatlısu ötrofikasyonu kategorileri açısından kıyaslanmıştır. ÖA sonunda açığa çıkartılan 1 kg şeker başına yapılan hesaplamalar sıvı sıcak su ÖA işleminin mısır bitkisinden şeker açığa çıkartmak için en iyi çevresel performansa sahip olduğunu göstermiştir. En kötü performansın ise seyreltik asit uygulamasına ait olduğu belirlenmiştir.

Zhao vd. (2019) literatürde yayınlanmış farklı çalışmalardan mısır bitkisinden biyoetanol üretmek amacıyla uygulanan yedi farklı ÖA işlemini derlemiş ve bu işlemleri iklim değişikliği etkileri açısından modelleyerek kıyaslamıştır. Mısır bitkisi için modellenen bu ÖA işlemleri; asit, alkali, solvent, buharla patlatma, sıvı sıcak su, amonyak ve mantar uygulamalarıdır. Çalışma sonunda ÖA uygulamalarının ardından yalnızca biyoetanol üretimi yapıldığı durumlarda proses konfigürasyonlarının çoğunun küresel ısınmayı arttıracak yönde etkileri olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte, biyoetanol üretimine ek olarak proses atıklarının anaerobik parçalanma ve yakma ile yakıt ve enerjiye dönüştürülmesi halinde 1 ton mısır bitkisi başına 850 – 1050 kg CO₂ Eq kazanım ile buharla patlatmanın en iyi performansa sahip olacağı hesaplanmıştır. Buharla patlatmanın kimyasal madde gerektirmemesi ve üretilen enerjinin fosil kaynakları ikame etmesi hesaplanan kazanımın temel sebeplerini oluşturmaktadır.

Daylan ve Cılız (2016) buğday sapı ya da mısır bitkisinin kullanıldığı kabul edilen ikinci nesil biyoetanol üretim sistemi için YDA yapmıştır. Yapılan çalışmada, lignoselülozik materyale ÖA olarak seyreltik asit ve buhar uygulanacağı ve üretilen biyoetanolün E10 ve E85 yakıt karışımlarında kullanılacağı ve etanol üretim atıklarının

yakma prosesi ile ısı ve elektrik üretiminde kullanılacağı kabul edilmiştir. Bu kabuller ile tasarlanan biyoetanol üretim tesisinin enerji tüketimi açısından kendi kendine yeteceği varsayılmıştır. Ortalama büyüklükte bir aracın 1 km seyahat mesafesi başına çevresel etkileri üzerinden karşılaştırma yapılmıştır. Hesaplamalar sonunda E85 yakıt ile seyahat eden bir aracın E10 yakıtı ile seyahate kıyasla iklim değişikliği etkileri açısından yaklaşık 10 kat ve ozon tüketimi açısından 22 kat daha az etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Benzer şekilde, asidifikasyon ve ötrofikasyon kategorilerinde de E85 yakıtın daha iyi performans gösterdiği tespit edilmiştir.

Martin vd. (2014) tarafından yapılan çalışmada, İsveç'te mevcut bir birinci nesil biyoyakıt üretim tesisi modellenmiştir. Tahıl ürünlerinden üretilen biyoetanol ve ardından metan üretiminin modellendiği çalışmanın amacı birinci nesil biyoyakıt üretimini YDA perspektifinden değerlendirmektir. Mevcut tesis proses konfigürasyonu ile konfigürasyonda yapılabilecek çeşitli değişiklikler alternatif senaryolar olarak kıyaslanmıştır. Kıyaslamalar; iklim değişikliği, asidifikasyon ve ötrofikasyon etki kategorilerinde tesisten yıllık salınacağı hesaplanan emisyonlar üzerinden yapılmıştır. Etanol üretiminde enerji kaynağı olarak propan kullanılan ve üretim atıklarının bir kısmının metan üretimi için değerlendirildiği mevcut senaryoya kıyasla tüm atıkların metan üretiminde değerlendirildiği ve üretilen metanın etanol üretiminde enerji kaynağı olarak değerlendirildiği senaryonun çevresel etkiler açısından tercih edilebilirliği daha yüksek bulunmuştur. Lignoselülozik materyalden biyoyakıt üretiminin YDA ile değerlendirildiği çalışmaların geneline bakıldığında etanol üretimine ek olarak metan ve ısı gibi ürünlerin de üretildiği sistemlerin çevresel etkiler açısından daha avantajlı olduğu görülmektedir.

Yapılan literatür araştırması sonunda ardışık kombine proseslerden (termal – NaOH ve NaOH destekli hidrokinamik kaviteasyon prosesleri ile entegre fermantasyon prosesleri) elde edilen deneysel veriler ve dallı darının yetiştirilip hasat edilmesi ile ilgili veriler kullanılarak dallı darıdan biyoyakıt üretimi sürecinin bütünü için yaşam döngüsü analizi (YDA) yapıldığı kapsamlı bir çalışmaya rastlanılmamıştır.

Çizelge 2.6. Dallı darı yetiştiriciliği ile hasatı ve dallı darıdan biyoetanol ve biyogaz üretimi amacıyla ön arıtma yöntemleri ile fermantasyon proseslerini içerecek şekilde yaşam döngüsü analizini inceleyen çalışmalar

Çalışmanın Amacı	Çevresel Parametreler	Elde Edilen Sonuç	Kaynak
Ontario-Kanada’da biyoetanol üretiminin ve otomobillerde kullanımının çevresel etkilerinin belirlenmesi.	Net enerji dengesi Sera gazı emisyonları Hava kirliliği	Dallı darıdan elde edilen biyoetanolün otomobilde kullanılmasının benzin ile çalışan bir otomobile göre %57 daha az sera gazı emisyonuna sebep olacağı hesaplanmıştır. Teknolojik gelişmeler arttıkça emisyonun daha da azalacağı öngörülmüştür.	Spatari vd. 2005
ABD ulaşım sektörünün 2015-2030 yıllarında selülozik biyokütleden elde edilen enerji ve emisyonlardan edinebileceği faydaların anlaşılabilmesi için üretimden-tekere bir YDA yapılması.	SO _x emisyonu NO _x emisyonu PM ₁₀ emisyonu Kentsel emisyonlar Sera gazları emisyonu	Selülozik biyokütleden elde edilen enerji kullanımının önemli ölçüde fosil enerji tasarrufu sağladığı hesaplanmıştır. Buna ek olarak incelenen tüm emisyon çeşitlerinde selülozik biyokütle kaynaklı enerjiler çevreye daha az zararlı bulunmuştur.	Wu vd. 2006
Dallı darıdan etanol, biyoenerji ve fenoller ürettiği kabul edilen bir biyorafineri için YDA yapılması.	Abiyotik ortamları yoketme kapasitesi Küresel ısınma potansiyeli Ozon tabakasını yoketme kapasitesi Fotokimyasal oksidasyon potansiyeli Asidifikasyon potansiyeli Ötrofikasyon potansiyeli İnsan sağlığına etkileri Ekotoksisite potansiyeli Sucul ekotoksisite potansiyeli	İncelenen biyorafineri çıktılarının küresel ısınmaya etkilerinin bir petrol rafinerisine kıyasla çok daha düşük olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte biyorafinerinin asidifikasyon ve ötrofikasyon potansiyeli petrol rafinerisinden yüksek bulunmuştur.	Cherubini ve Jungmeier 2010

Çizelge 2.6. 'nın devamı

Çalışmanın Amacı	Çevresel Parametreler	Elde Edilen Sonuç	Kaynak
Dallı darıdan elde edilen biyoetanolün bir ulaşım yakıtı olarak kullanımının benzin kullanımına kıyasla çevresel etkilerinin belirlenmesi.	Abiyotik ortamları yoketme kapasitesi Küresel ısınma potansiyeli Ozon tabakasını yoketme kapasitesi Fotokimyasal oksidasyon potansiyeli Asidifikasyon potansiyeli Ötrofikasyon potansiyeli İnsan sağlığına etkileri Ekotoksisite potansiyeli	Dallı darıdan elde edilen biyoetanol, benzine kıyasla daha az net CO ₂ emisyonuna sebep olmaktadır. Asidifikasyon ve abiyotik ortamları yoketme kapasitesi de biyoetanol için daha iyi sonuç vermiştir. Bununla birlikte diğer tüm parametrelerde biyoetanolün çevresel etkileri benzinden daha ağır hesaplanmıştır.	Bai vd. 2010
Selülozik biyoetanol üretimi üzerinde mekansal olarak açık bir YDA yapılması ve AFEX ve seyreltik asit ÖA metotları ile üretilen biyoetanolle ait net enerjinin ve belirli çevresel parametrelere olan etkilerinin tespit edilmesi.	Net enerji oranı Küresel ısınma potansiyeli Ötrofikasyon Asidifikasyon potansiyeli	Mekansal olarak büyük alanlar incelendiğinde tarımsal üretim, verim ve emisyonları içeren YDA çalışmalarının çok farklı sonuçlar verebileceği gözlenmiştir. AFEX ile üretilen biyoetanol en düşük asidifikasyon ve ötrofikasyon potansiyeline, bununla birlikte en yüksek küresel ısınma potansiyeli ve en düşük net enerji oranına sahip olmuştur.	Sinistore vd. 2015
Çiftçilerin dallı darıyı tercih etme potansiyellerinin belirlenmesi için faktör bazlı bir YDA yapılması ve bu tercihlerin biyoetanol üretimine etkilerinin anlaşılması.	Arazi kullanımı CO ₂ emisyonu	Dallı darı üretimine ayrılan arazinin tipine göre ortaya çıkan CO ₂ emisyonunun değişiklik gösterdiği hesaplanmıştır. Bununla birlikte çiftçilerin dallı darıyı tercih etmelerindeki etkili faktörlerin kendi mevcut ekonomik durumları ve bitkinin fiyatı olduğu tespit edilmiştir.	Bichraoui-Draper vd. 2015

Çizelge 2.6. 'nın devamı

Çalışmanın Amacı	Çevresel Parametreler	Elde Edilen Sonuç	Kaynak
Dallı darıdan yakıt peleti üretiminin beşikten kapıya YDA'sının yapılması.	Küresel ısınma potansiyeli Asidifikasyon potansiyeli İnsan sağlığına etkileri Solunuma etkiler Ötrofikasyon potansiyeli Ozon tabakasını yoketme kapasitesi Ekotoksisite Hava kirletme potansiyeli	Doğal gaz yerine dallı darı peletlerinin kullanılması durumunda küresel ısınma potansiyelinde %80 oranında azalma olacağı hesaplanmıştır. Dallı darının kurutulmasında ısı işlemler kullanılması yerine arazide kurumaya bırakılmasının da diğer tüm parametrelerde iyileşme sağladığı belirlenmiştir.	Bergman vd. 2015
Dallı darıdan etanol üretimi için NaOH, NH ₃ , MeOH ve H ₂ SO ₄ kullanılarak uygulanan ÖA proseslerinin çeşitli çevresel etkiler açısından karşılaştırılması.	Küresel ısınma potansiyeli Ötrofikasyon potansiyeli Asidifikasyon potansiyeli Fotokimyasal oksidasyon potansiyeli İnsan sağlığına etkileri Ekotoksisite potansiyeli	Küresel ısınma potansiyeli açısından ÖA yöntemleri, en az etki gösterenden en çok etki gösterene doğru MeOH, H ₂ SO ₄ , NH ₃ ve NaOH olarak tespit edilmiştir. Genel performans açısından değerlendirildiğinde de MeOH ÖA uygulamasının çevresel etkileri daha az bulunmuştur.	Smullen vd. 2019

2.7. Tez Çalışmasının Amacı ve Özgünlüğü

Bu tez çalışmasında, ülkemizde yetiştirilen dallı darı enerji bitkisinden ön arıtma ile kombine biyoetanol ve metan üretim proseslerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda, öncelikle çok yıllık dallı darı bitkisinin üç hasat dönemine ait örneklerinin karakterizasyon analizleri yapılmıştır. Ardından, dallı darıdan biyoetanol ve metan üretimini arttırabilmek için dallı darıya birbirinden ayrı olarak termal – NaOH ve NaOH destekli hidrodinamik kavitasyon ön arıtma prosesleri uygulanmıştır. Uygulanan ön arıtma proseslerinin deney dizaynı Design Expert® yazılımı ile cevap yüzey yöntemi, merkezi kompozit tasarımı kullanılarak yapılmıştır. Deney dizaynında; termal – NaOH ön arıtma prosesi için katı madde miktarı, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve NaOH konsantrasyonu, hidrodinamik kavitasyon ön arıtma prosesi için reaksiyon süresi ve NaOH konsantrasyonu parametreleri seçilmiştir. Ön arıtma uygulamalarının ardından ön arıtma çıktıların katı ve sıvı fazları birbirinden ayrılmıştır. Sıvı fazda çözünmüş indirgen şeker, çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı, yapısal karbonhidrat ve inhibitör madde analizleri yapılmış, katı fazdan etanol fermantasyonu yapılmıştır. Ardından etanol fermantasyonu atıkları ile ön arıtmanın sıvı fazı birleştirilerek metan üretimi yapılmıştır. Bu analiz sonuçları özellikle biyoyakıt üretimi açısından karşılaştırılarak dallı darı için en verimli ön arıtma koşullarının tespit edilmesi sağlanmıştır.

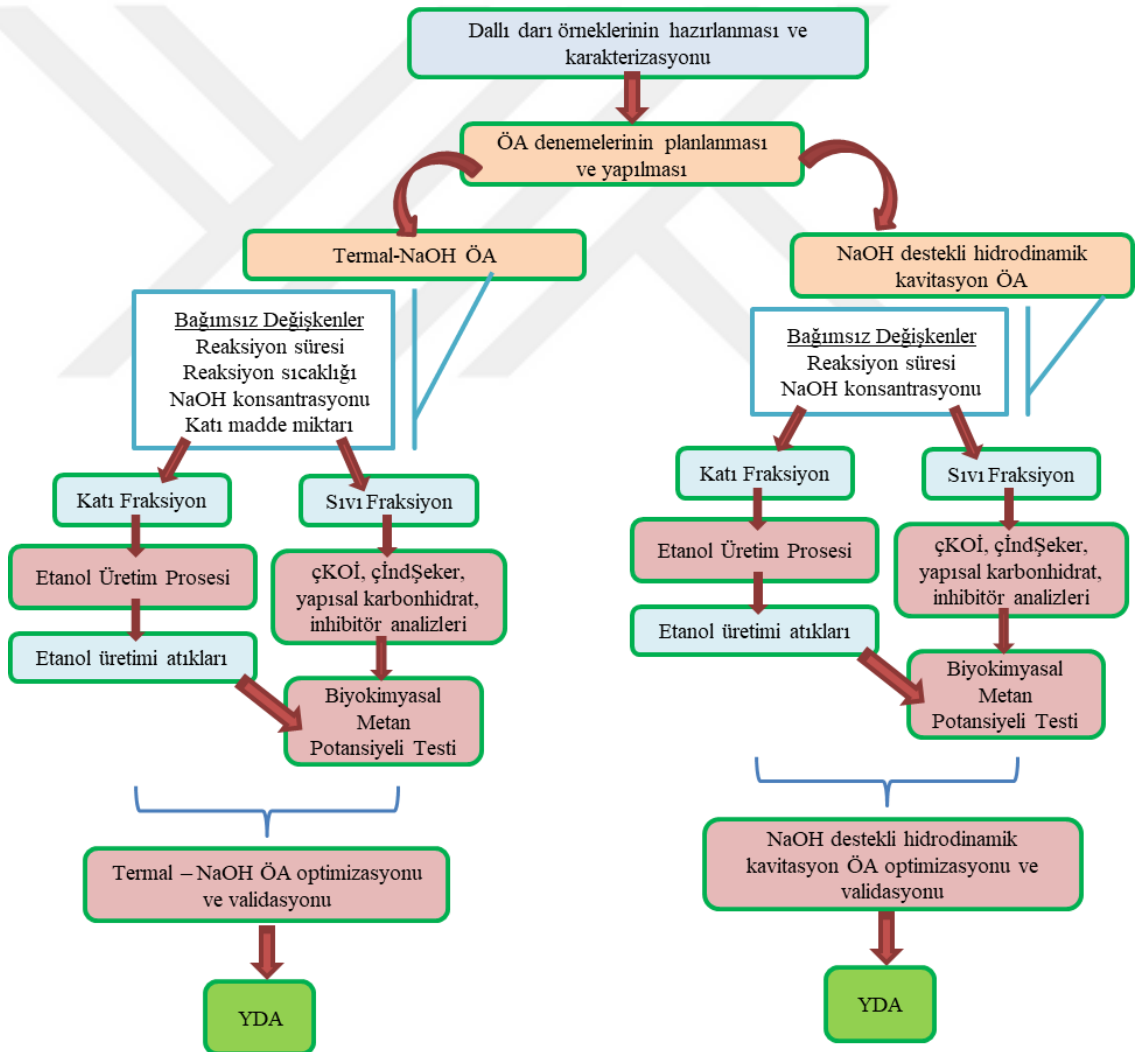
Ön arıtma sonrası elde edilen sonuçlar kullanılarak her iki ön arıtma yöntemi için Design Expert® yazılımı kullanılarak optimizasyon yapılmıştır. Maksimum biyoyakıt üretimi ve minimum proses maliyeti ile maksimum biyoyakıt üretimi için optimum ön arıtma koşulları belirlenmiştir. Belirlenen ön arıtma koşulları validasyon deneyleri ile uygulanmıştır. Optimum koşullarda ön arıtma uygulanan dallı darı örneklerinin bağ ve yüzey yapısında oluşan değişiklikler sırası ile FTIR ve TEM ile incelenmiştir.

Deneyisel çalışmaların tamamlanmasının ardından optimum koşullarda termal – NaOH ve NaOH destekli hidrodinamik kavitasyon içeren biyoetanol ve metan üretim proses konfigürasyonları yaşam döngüsü analizi ile değerlendirilmiştir. Yaşam döngüsü analizinin sınırlarına dallı darının yetiştirilmesi, taşınması, optimum koşullarda ön arıtma prosesleri, etanol fermantasyonu, benzin ikamesi, metan üretimi, elektrik ve ısı enerjisi ikamesi ve metan üretiminden geriye kalan digestatın toprak iyileştirici olarak mineral gübre ikame etmesi dahil edilmiştir. Böylece, ülkemizde üretilen dallı darının tez kapsamında geliştirilen prosesler kullanılarak, biyoyakıt üretimi için kullanılması durumunda ortaya çıkacak çevresel etkiler belirlenmiştir. Ayrıca, ön arıtma uygulanmayan ham dallı darıdan biyoyakıt ve toprak iyileştirici üretimi de yaşam döngüsü analizi ile değerlendirilmiş ve biyoyakıt üretim sistemine ön arıtma dahil edildiğinde biyoyakıt miktarındaki artış ile değişen çevresel etkiler hakkında yorumda bulunmak mümkün olmuştur.

Literatürde dallı darıdan ön arıtımla kombine iki biyoyakıt üretiminin araştırıldığı ve araştırılan proses konfigürasyonlarının yaşam döngüsü analizi ile değerlendirildiği bir çalışma bulunmamaktadır. Günümüzde lignoselülozik kaynaklardan sürdürülebilir biyoyakıt üretim konfigürasyonlarının geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle, bu tez çalışması bilimsel özgünlük ve güncel geçerlilik özelliklerini taşımaktadır.

3. MATERİYAL VE METOT

Bu tez çalışması kapsamında yapılan analizlerde Kanlow çeşidi dallı darı kullanılmıştır. Kullanılan dallı darı, Selçuk Üniversitesi Ziraat Fakültesi tarafından Konya – Karapınar’da yetiştirilmiş ve hasat edilmiştir. Çok yıllık bir bitki olması nedeniyle Ocak, Ağustos ve Kasım 2016 dönemlerinde hasat edilen Kanlow numuneleri her bir hasat döneminde karakterizasyon analizleri ile değerlendirilmiştir. Analizler yapılmadan önce Ocak ve Ağustos numuneleri laboratuvar şartlarında 50°C etüvde kurutulmuş, Kasım numunesi ise tarlada serilerek kurutulmuş ve ardından balyalanarak Akdeniz Üniversitesi’ne gönderilmiştir (Şekil 3.2 (a)). Kasım 2016 Kanlow numunesi tez kapsamında yapılan ön arıtma, biyoetanol ve metan üretimi çalışmalarında kullanılmıştır. Tez çalışması kapsamında yapılan deney ve analizlerin şematik özeti Şekil 3.1’de verilmektedir.



Şekil 3.1. Tez çalışması kapsamında yapılan deney ve analizlerin şematik özeti

3.1. Kanlow Numunesinin Analizler için Hazırlanması

Ocak ve Ağustos 2016 hasat döneminde hasat edilen Kanlow numuneleri sırası ile Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarım Makinaları ve Teknolojileri Mühendisliği Bölümü'nde bulunan çekiçli değirmen ve Çevre Mühendisliği Bölümü'nde bulunan İKA MF 10B değirmen ile öğütülmüş ve ortalama 3 mm partikül çapı elde edilecek şekilde elenmiştir. Kasım 2016 hasadına ait Kanlow numunesi ise Akdeniz Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Tarım Makinaları ve Teknolojileri Mühendisliği Bölümü'nde bulunan ve Şekil 3.2 (b)'de gösterilen çekiçli değirmen ile öğütülmüş ve ardından ortalama olarak 0,3 mm partikül boyutuna ulaşılacak şekilde Şekil 3.2 (c)'de gösterilen elekler ile elenmiştir. Öğütülüp elenerek içerik ve boyut açısından homojen hale getirilen (Şekil 3.2 (d)) farklı hasat dönemlerine ait Kanlow örnekleri analizler yapılmaya kadar oda sıcaklığında ve karanlıkta muhafaza edilmiştir.



Şekil 3.2. Kanlow çeşidi dallı darının analizler için öğütülme ve eleme çalışmaları

3.1.1. Elek analizi

Maksimum teorik biyoetanol üretim potansiyeli nedeniyle tez çalışması kapsamında yapılan ÖA ve ardından biyoyakıt üretimi çalışmalarında kullanılmak üzere seçilen Kanlow çeşidinin Kasım 2016 hasatına ait numunesi homojenliği arttırmak ve hidrodinamik kavitasyon ÖA denemelerinin kavitasyon nozzle'ını tıkamadan

yapılabilmesi için ortalama 0,5 mm tane çapına küçültülmesi planlanmıştır. Bu amaçla numuneler Akdeniz Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Tarım Makinaları ve Teknolojileri Mühendisliği Bölümünde bulunan çekiçli değirmen ile öğütüldükten sonra elde edilen tane boyutunun tespit edilebilmesi için numuneye elek analizi uygulanmıştır.

Elek analizi, farklı büyüklükteki tanelerden oluşan kırılmış ve/veya öğütülmüş malzemenin tane boyu dağılımını saptamak için yapılmaktadır. Bu yöntemde, elek analizi için yeteri miktara azaltılmış temsil edici numune elek açıklıkları büyükten küçüğe doğru sıralanmış bir dizi elekten geçirilmektedir. Eleme işleminde kullanılan elekler büyüklüklerine göre sınıflandırılırken mesh (meş) numarası kullanılmaktadır. Mesh numarası bir elekte birim alan başına düşen delik sayısını göstermektedir.

Öğütülmüş Kanlow çeşidinin geometrik ortalama çapı ASAE S319.3 (2003) standardına göre belirlenmiştir. Buna uygun olarak tane boyut dağılımlarının belirlenmesinde 200 mm çapında, 50 mm derinliğinde ve 2, 1, 0,5, 0,425, 0,3, 0,25, 0,18, 0,125 ve 0,075 mm delik çaplarında 9 adet elekten oluşan elek analiz seti (Şekil 3.3) kullanılmıştır. Yaklaşık 100 g örnek en üstteki eleğe konulmuş ve analiz setine 10 dakika süreyle titreşim uygulanmıştır. Test sonunda her bir elek üzerinde kalan materyal tartılmış ve ağırlığı kaydedilmiştir. İki elek arasında kalan materyal yüzdesi elek üzerindeki materyal ağırlığının toplam örnek ağırlığına oranlanması ile hesaplanmıştır.



Şekil 3.3. Elek analiz seti

3.2. Karakterizasyon Analizleri

Kanlow çeşidi dallı darının karakterizasyon özelliklerinin belirlenmesi amacıyla toplam katı madde (TKM) ve uçucu katı madde (UKM), toplam şeker ve toplam indirgen şeker, Van Soest fraksiyonları (selüloz, hemiselüloz, lignin, çözünmüş organik madde), asitte çözünen ve asitte çözünmeyen lignin, ekstrakte olabilen madde ve yağ (lipid), toplam Kjeldahl azotu (TKN), çözünmüş protein, organik karbon ve yapısal karbonhidrat analizleri Akdeniz Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü'nde yapılmıştır.

Elementel kompozisyon (CHNS) analizi LECO, CHNS-932 cihazı ile ODTÜ Ar&Ge Laboratuvarında ve iz element kompozisyon (Al, Fe, Cu, Mn, Sr, Se and Ca, K, Mg, Na) analizleri de Akdeniz Üniversitesi Gıda Güvenliği ve Tarımsal Araştırmalar Merkezi ile Akdeniz Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Toprak Bölümü laboratuvarlarında sırası ile ICP-MS Pelkinelmer Elan DRC-e ve ICP-OES – Pelkinelmer 7000DV cihazları ile hizmet alımı yoluyla yaptırılmıştır. Alt ısııl değer analizi ise yine hizmet alımı yolu ile Konya Çimento’ya ait laboratuvarlarda ASTM D5865 – 10a standart test metoduna göre yaptırılmıştır.

3.2.1. Toplam katı madde (TKM) analizi

Numunelerin TKM analizi Standart Metot 2540-C kullanılarak yapılmıştır (APHA 2005). TKM, sabit tartıma getirilmiş krozelerdeki belirli miktarda numunenin etüvde 103-105°C’de 24 saat kurutulması sonucunda, kurutma öncesine göre oluşan ağırlık kaybının ölçülmesi ile hesaplanmıştır.

3.2.2. Uçucu katı madde (UKM) analizi

TKM’den geriye kalan numuneye uygulanan UKM analizleri Standart Metot 2540-C esas alınarak yapılmıştır (APHA 2005). Bu analiz, katı maddenin organik kısmının miktarını tespit etmek amacıyla yapılmaktadır. UKM, TKM içeriği ölçülmüş numunenin kül fırınında 550°C’de yakılması ve desikatörde soğutulularak tartılması sonrasında ağırlık farkının belirlenmesi ile hesaplanmaktadır.

3.2.3. Toplam şeker analizi

Şeker içeriği açısından zengin dallı darının toplam şeker miktarının tespit edilmesi için Anthrone metodu (Dreywood 1946) kullanılmıştır. Bu metot, 100°C sıcaklık ve %98’lik sülfirik asite maruz bırakılan polisakkaritlerin monomerlerine parçalanması sonrasında beş (pentoz) ve altı (heksoz) karbonlu şekerlerin sırasıyla furfural ve hidroksimetil furfurala dönüşmesi ve oluşan bu parçalanma ürünlerinin anthrone ile reaksiyona girmesi sonucu ortaya çıkan renk değişiminin ölçülmesi esasına dayanmaktadır (Us 2010).

Anthrone ve sülfirik asit reaksiyonundan sonra numunelerde oluşan renk değişimi spektrofotometre yardımıyla 625 nm’de ölçülmüştür. Metoda ait kalibrasyon eğrisi 0, 20, 40, 60, 80, 100 mg/L konsantrasyonlarında glukoz içeren standart çözeltiler kullanılarak oluşturulmuştur.

3.2.4. Toplam indirgen şeker analizi

Moleküler yapısı itibari ile serbest bir aldehit ya da keton grubu bulunduran şekerler indirgen şeker olarak tanımlanmaktadır. Tüm monosakkaritler de bu kategoridedir. Dalli darının içeriğinde bulunan indirgen şeker miktarını ölçmek için Miller (1959) tarafından geliştirilen metot kullanılmıştır. Bu metot aldehit grupların oksidasyonu sonucu oluşan serbest karbonil grupların (C=O), 3,5-dinitrosalisilik asitle indirgenmesi esasına dayanmaktadır. Bu yöntemde 3,5-dinitrosalisilik asit (DNS) alkali şartlar altında sırasıyla 3-amino, 5-nitrosalisilik aside indirgenmektedir (Us 2010).

oksidasyon

Aldehit grup -----→Karboksil grup

indirgenme

3,5-dinitrosalisilik asit -----→3-amino, 5-nitrosalisilik asit

Metoda göre 100°C'ta, DNS ile 15 dakika süresince muamele edilen numunelerde oluşan renk değişiminin spektrofotometre yardımıyla 575 nm'de ölçülmesi ile indirgen şeker konsantrasyonu tespit edilmiştir. Metoda ait kalibrasyon eğrisinin hazırlanmasında 0, 200, 400, 600, 800, 1000 mg/L konsantrasyonlarda glukoz içeren standart çözeltiler kullanılmıştır.

3.2.5. Van Soest fraksiyonlarının belirlenmesi

Lignoselülozik yapıyı oluşturan selüloz, hemiselüloz, lignin ve çözünür fraksiyon miktarları Van Soest (1963) metoduna göre belirlenmiştir. Analiz süresince kütledeki değişimin ölçülmesi prensibine dayanan Van Soest yönteminde, nötral ve asidik deterjanla ardışık ekstraksiyonların ardından, selüloz konsantrasyonunun belirlenmesi için güçlü asit ekstraksiyonu yapılmaktadır. Analiz sonucunda elde edilen SOLU (çözünür fraksiyon); nötral deterjanla ekstrakte edilen organik madde miktarıdır. HEMI (hemiselüloz fraksiyonu); nötral deterjan ile asit deterjan ekstraksiyonu arasındaki farktır. CELL (selüloz fraksiyonu); %72'lik H₂SO₄ ile ekstraksiyon sonrasındaki ağırlık farkı ile tespit edilmektedir. LIGN (lignin fraksiyonu) ise %72'lik H₂SO₄ ile muamele sonrasında geriye kalan UKM miktarıdır (Us 2010). Analiz Gerhardt- FBS6 Van Soest Seti deney ekipmanı kullanılarak yapılmıştır.

3.2.6. Asitte çözünmeyen ve çözünen lignin analizleri

Bir makromolekül olan ligninin asitte çözünmeyen ve çözünebilen fraksiyonları ABD Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı (National Renewable Energy Laboratory – NREL) tarafından geliştirilen “*Biyokütlede Yapısal Karbonhidratların ve Ligninin Belirlenmesi (NREL/TP-510-4261)*” isimli analitik prosedüre göre tespit edilmiştir. Prosedür, numunenin %72'lik H₂SO₄ ile önce 30°C'de, ardından asit konsantrasyonu %4'e seyreltilerek otoklavda hidrolize edilmesi esasına dayanmaktadır (Gökgöl 2016).

Asitte çözünmeyen lignin analizi: Otoklavlama sonrası, numune vakum filtre düzeneğinden geçirilerek asitte çözünmemiş katı kısım, sabit tartıma getirilmiş krozeeye alınmış, sıvı kısım ise filtrasyon erleninde toplanmıştır. Krozeeye alınan katı kısım 105°C'de 4 saat kurutulmuş ve ardından desikatörde soğutulup tartılmıştır. Daha sonra kül fırınında 24 saat bekletilerek tekrar desikatörde soğutulup tartılmıştır. Asitte çözünmeyen lignin (AIL) ağırlığı % olarak hesaplanmıştır.

Asitte çözünen lignin analizi: Süzme işlemi sonrası elde edilen sıvı kısmın, UV spektrofotometrede 320 nm dalga boyunda absorbansı ölçülmüş ve metotta verilen formül kullanılarak asitte çözünen lignin miktarı % olarak hesaplanmıştır.

3.2.7. Ekstrakte olabilen madde ve yağ (lipid) analizi

Dallı darıda bulunan ekstrakte olabilen maddeler ve yağın tespiti için soxhlet ekstraksiyonu metodu kullanılmıştır (Bridoux vd. 1994). Yönteme göre, soxhlet kartuşu içindeki numune petrolyum eter ile ekstrakte edilmiş ve petrolyum eter ile birlikte ekstrakte olan madde cam balonda toplanmıştır. Ardından 70°C sıcaklıkta çalıştırılan Heidolph 4000 rotary evaporatör cihazı ile petrolyum eter ortamdan uzaklaştırılmıştır. Geriye kalan numune sabit tartıma ulaşınca kadar 105°C'ta tutulmuş ve desikatörde soğutulmuştur. Soğutulan balonların kütlelerinde deneyin başlangıcına göre oluşan farklılığın ölçülmesi ile ekstrakte olabilen madde ve yağ miktarı belirlenmiştir (Kökdemir Ünşar 2013).

3.2.8. Toplam Kjeldahl azotu (TKN) analizi

TKN, organik azot ve amonyak azotunu birlikte ifade etmektedir. Dallı darıdaki bu azot fraksiyonlarının miktarının belirlenmesi için standart metotlara göre TKN analizinin katı atıklar için adapte edilmiş versiyonu kullanılmıştır (Buffiere vd 2006). Analiz temel olarak; numunedeki organik azotun yüksek sıcaklıkta ve H₂SO₄ ile kjeldahl katalizörü (CuSO₄) sayesinde ekstrakte olarak amonyum sülfata [(NH₄)₂SO₄] dönüştürülmesi, NaOH ilavesi ile alkalinizasyondan sonra da amonyumun borik asit (H₃BO₃) ile distilasyonunun yapılması ve seyreltik hidroklorik asit ile titrasyonu esasına dayanmaktadır (Kökdemir Ünşar 2013). Analiz için yakma, distilasyon ve titrasyon aşamalarını otomatik olarak yapan Büchi Digest Automat K-438, Büchi Auto Kjeldahl Unit K-370 ve Radiometer TitraLab 840 ekipman serisi kullanılmıştır.

3.2.9. Çözünmüş protein analizi

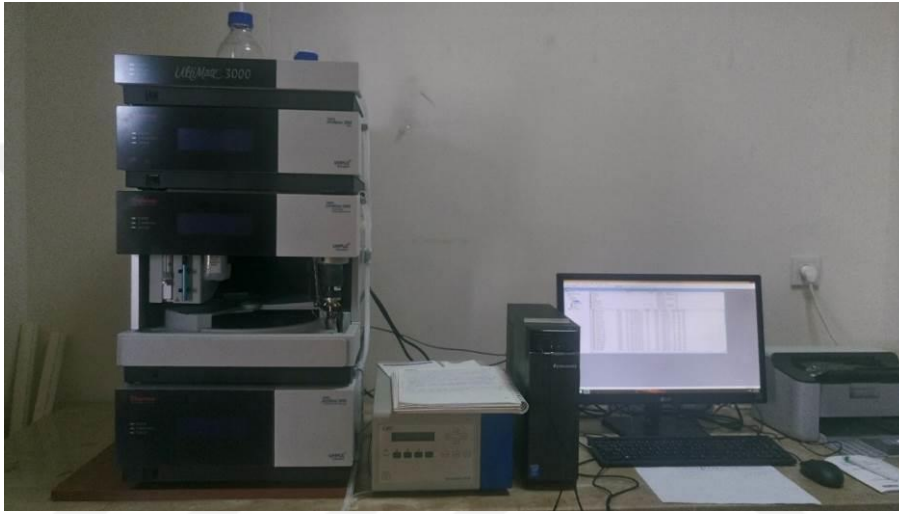
Çok yıllık dallı darı bitkisinin içerdiği çözünebilen protein miktarının belirlenmesi için Lowry metodu kullanılmıştır (Lowry vd. 1951). Proteinler peptit bağları ile bağlanmış amino asit dizinlerinden oluşmaktadır ve metodun temeli peptit bağların miktarının ölçülmesine dayanmaktadır. Tuz ve folin çözeltisi ile oda sıcaklığında ve karanlıkta muamele edilen numunelerin absorbansı spektrofotometrede 750 nm dalga boyunda ölçülmüş ve kalibrasyon eğrisi yardımıyla numune içerisindeki çözünmüş protein miktarı belirlenmiştir. Kalibrasyon eğrisinin hazırlanmasında standart bovine serum albumin çözeltileri (0, 20, 40, 60, 80 ve 100 mg/L) kullanılmıştır (Kökdemir Ünşar 2013).

3.2.10. Toplam karbon (TK), inorganik karbon (IK) ve toplam organik karbon (TOK) analizleri

Shimadzu TOC-L analizörü ve katı örneklerin yakılmasında SSM – 5000 A Solid Sample Module cihaz konfigürasyonu kullanılarak numunelerdeki toplam karbon, inorganik karbon ve toplam organik karbon miktarları tespit edilmiştir. Katı örnek ünitesinde 680°C sıcaklıkta numunenin yakılması ile cihaz tarafından ölçülen toplam karbondan, ölçülen inorganik karbon miktarının çıkartılması ile toplam organik karbon miktarı hesaplanmıştır.

3.2.11. Yapısal karbonhidratların analizi

Dallı darının yapısal karbonhidrat (sellobiyoz, glukoz, ksiloz, galaktoz, arabinoz, mannoz) analizleri ABD Ulusal Yenilenebilir Enerji (NREL) Laboratuvarı tarafından “Biyokütlerde Yapısal Karbonhidratların ve Ligninin Belirlenmesi (NREL/TP-510-42618 -2012)” için hazırlanan analitik prosedüre göre yapılmıştır. Bu prosedürde yapısal karbonhidrat analizlerinin yüksek basınç sıvı kromatografisi (HPLC) ile yapılması önerilmektedir. Analizlerin yapılmasında Dionex Ultimate 3000 HPLC cihazı kullanılmıştır (TÜBİTAK 114O941 Final Raporu). Cihaza ait görüntü Şekil 3.4’te sunulmuştur. HPLC cihazı; degazör, pompa, otomatik örnekleyici, kolon kompartmanı ve refraktif indeks dedektöründen oluşmaktadır.



Şekil 3.4. HPLC cihazı (Dionex Ultimate 3000) ve refraktif indeks dedektörü

Yapısal karbonhidratların ayrımı için yararlanılan metotta belirtilen HPLC cihazı çalışma koşulları Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Yapısal karbonhidratların (Sellobiyoz, Glukoz, Ksiloz, Galaktoz, Arabinoz, Manno) ayrımı için standartta belirtilen (NREL/TP-510-42618) HPLC cihazı çalışma koşulları

Kolon	Aminex HPX-87P kolon, 300x7,8 mm
Dedektör	Refraktif İndeks
Kolon Sıcaklığı	80°C
Dedektör Sıcaklığı	50°C
Mobil Faz	0,2µm’dan süzölmüş, gazsızlaştırılmış HPLC derecesinde H ₂ O
Akış Hızı	0,6 mL/dk
Analiz Süresi	35 dk.
Numune Hacmi	10-50µL

Kalibrasyonda altı farklı şeker türü (sellobiyoz, glukoz, ksiloz, galaktoz, arabinoz, mannoz) için kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Yararlanılan prosedürde bu şekerler için 0,1 – 4 mg/mL konsantrasyon aralığında dört noktalı kalibrasyon tavsiye edilmektedir. Çizelge 3.2’de şekerler için seçilen kalibrasyon konsantrasyonları

verilmiştir. Sellobiyoz, glukoz, ksiloz, arabinoz, mannoz için 5 noktalı ve galaktoz için 4 noktalı kalibrasyon yapılmıştır.

Çizelge 3.2. Sellobiyoz, glukoz, ksiloz, galaktoz, arabinoz, mannoz için kalibrasyon konsantrasyonları

Şeker	Konsantrasyon (mg/mL)				
	1.Nokta	2.Nokta	3.Nokta	4.Nokta	5.Nokta
Sellobiyoz	0,1	0,5	1	2	4
Glukoz	0,1	0,5	1	2	4
Ksiloz	0,1	0,5	1	2	4
Galaktoz	0,1	0,5	1	4	-
Arabinoz	0,1	0,5	1	2	4
Mannoz	0,1	0,5	1	2	4

Öncelikle her bir şeker sırasıyla ayrı ayrı HPLC cihazına verilerek her bir şekerin pik çıkış süresi (alınma süresi) tespit edilmiştir. Şeker türlerinin kolonda alınma süreleri Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.3. Şeker türlerinin pik çıkış süreleri (alınma süresi)

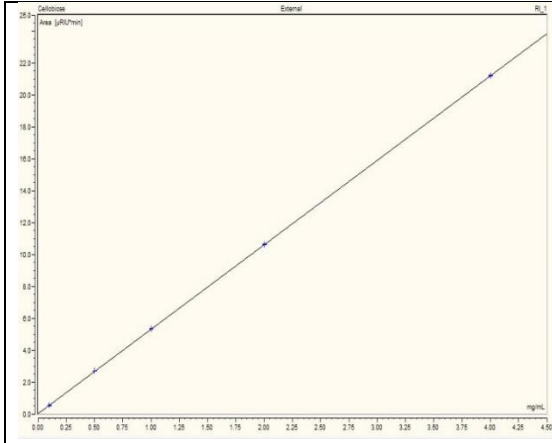
Şeker Türü (Pik Adı)	Alınma süresi (dk.)
Sellobiyoz	9,80
Glukoz	12,01
Ksiloz	13,01
Galaktoz	13,83
Arabinoz	15,02
Mannoz	16,01

Her bir şekerin alınma süresi tespit edildikten sonra farklı konsantrasyonlarda hazırlanan kalibrasyon çözeltileri HPLC cihazına verilerek her bir şeker için kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Cihazın ölçüm tekrarlanabilirliğini test etmek amacıyla farklı konsantrasyonlarda şeker içeren numunelerde ardışık tekrarlı ölçümler yapılmış ve yüksek doğrulukta tekrarlanabilir ölçüm sonuçları elde edilmiştir (TÜBİTAK 114O941 Final Raporu). Sellobiyoz, glukoz, ksiloz, galaktoz, arabinoz ve mannoz için elde edilen kalibrasyon eğrileri Şekil 3.5'te, kalibrasyon eğrilerine ait istatistiksel değerlendirme Çizelge 3.4'te ve her bir şeker türünün farklı kalibrasyon konsantrasyonlarının birleştirilmiş pik kromatogramları dağılımı Şekil 3.6'da sunulmuştur.

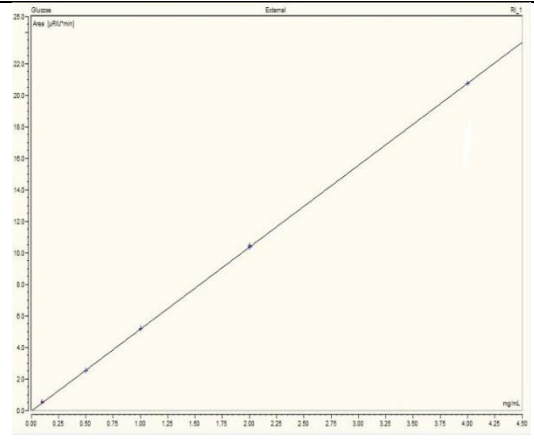
Çizelge 3.4. Şekerler için kalibrasyon eğrilerine ait istatistiksel değerlendirme

Şeker Türü (Pik Adı)	Kalibrasyon Nokta Sayısı	Standart Sapma (%)	Determinasyon Katsayısı (R ²)
Sellobiyoz	5	0,326	0,99999
Glukoz	5	0,815	0,99994
Ksiloz	5	1,449	0,99985
Galaktoz	4	4,695	0,99909
Arabinoz	5	0,557	0,99998
Mannoz	5	1,901	0,99964

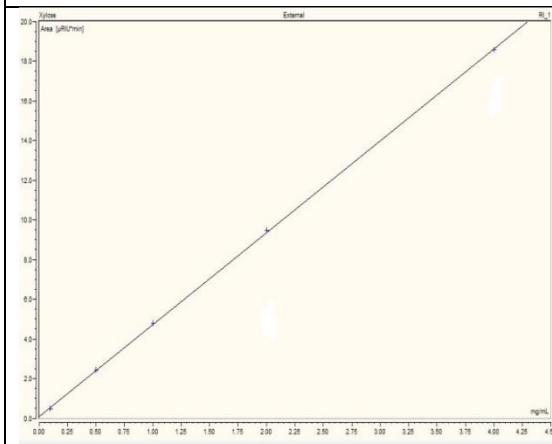
Çizelge 3.4’te verilen determinasyon katsayılarından ve Şekil 3.5’te verilen kalibrasyon eğrilerinden görüleceği üzere yüksek tekrar edilebilirlikle kalibrasyon eğrileri sellobiyoz, glukoz, ksiloz, galaktoz, arabinoz ve mannoz için oluşturulmuştur.



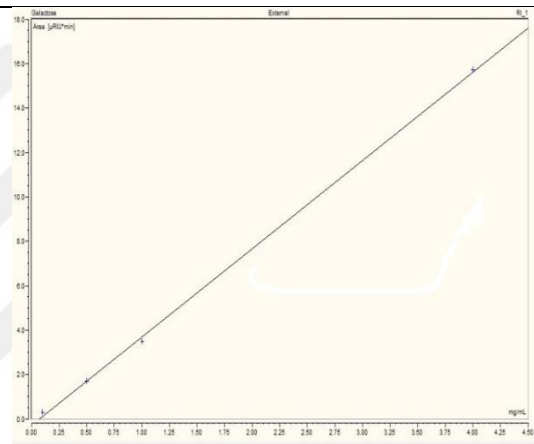
Sellobiyoz kalibrasyon eğrisi



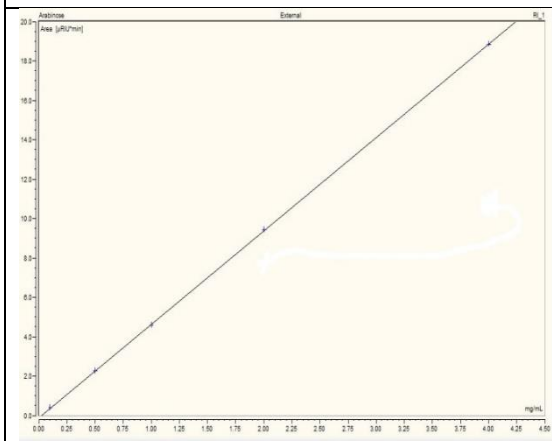
Glukoz kalibrasyon eğrisi



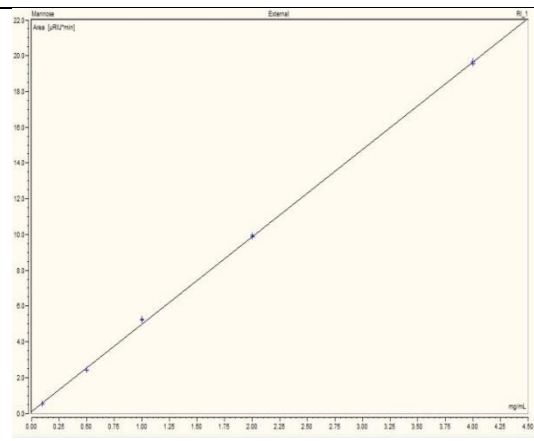
Ksiloz kalibrasyon eğrisi



Galaktoz kalibrasyon eğrisi

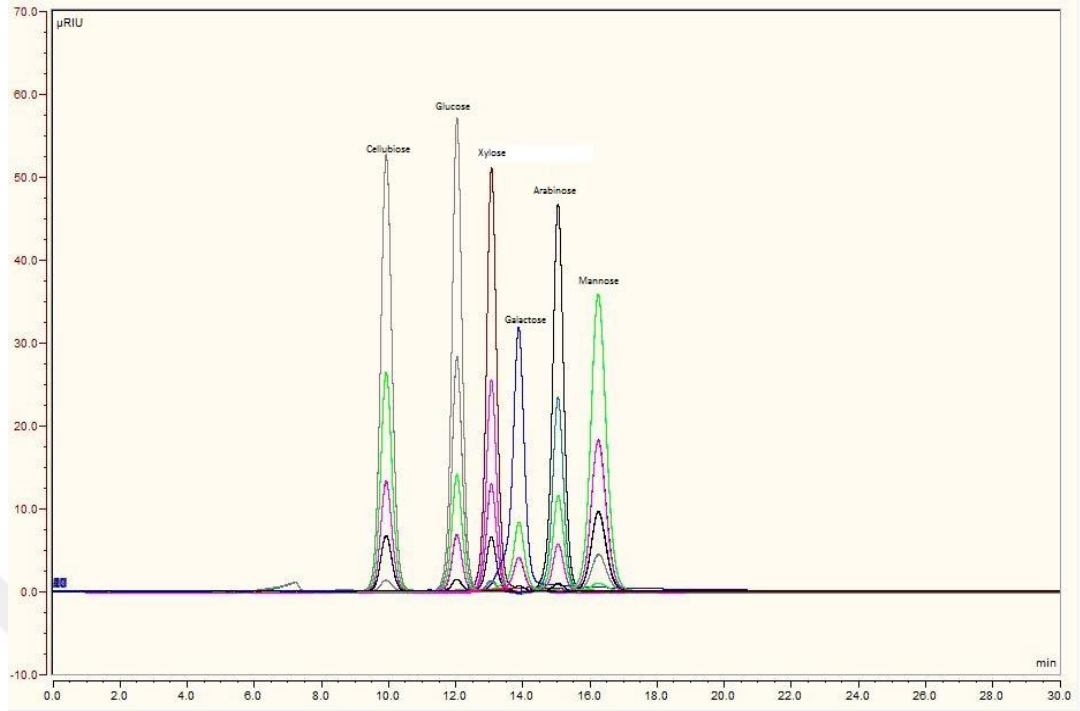


Arabinoz kalibrasyon eğrisi



Mannoz kalibrasyon eğrisi

Şekil 3.5. Sellobiyoz, glukoz, ksiloz, galaktoz, arabinoz ve mannoz için elde edilen kalibrasyon eğrileri



Şekil 3.6. Her bir şeker türünün farklı kalibrasyon konsantrasyonlarının birleştirilmiş pik kromatogramları

HPLC’de yapısal karbonhidratların analizi (sellobiyoz, glukoz, ksiloz, galaktoz, arabinoz, mannoz) öncesi yararlanılan prosedüre uygun olarak katı numuneler çeşitli işlemlerden geçirilmiş ve HPLC ile analize uygun hale getirilmiştir. Ekstraksiyon işleminin adımları sırasıyla şu şekildedir;

- Her numune için ikili çalışma örnekleri hazırlanmış ve sonuçlar bu ikili çalışmanın ortalaması alınarak değerlendirilmiştir.
- Her bir hidroliz işlemi için yaklaşık olarak 300 ± 10 mg numune schott şişesine tartılmış, tartılan miktar kaydedilmiştir.
- Schott şişelerinin içerisine 3 mL %72’lik H_2SO_4 eklenmiştir.
- Karıştırıldıktan sonra $30^\circ C$ ’deki su banyosunda 1 saat inkübasyona bırakılarak her 5-10 dakikada bir karıştırma işlemine devam edilmiştir.
- Daha sonra schott şişesi içerisindeki asit konsantrasyonunu %4’e seyreltmek amacıyla her bir numune üzerine 84 mL distile su eklenmiş ve 1 atm basınçta, $121^\circ C$ ’de 1 saat otoklavlanmıştır.
- Otoklavlanarak hidrolize uğramış numuneler, vakum filtre düzeneğinden süzülmüştür. Filtreden geçen sıvı yeni bir cam şişede toplanmıştır. H_2SO_4 ekstraksiyonundan sonra $CaCO_3$ kullanılarak numune pH değeri 5-7 aralığına getirilmiştir. Nötralize edilen numuneler $0,2 \mu m$ filtreden süzülerek yapısal karbonhidrat analizi için HPLC viallerine alınmıştır.

3.3. Termal – NaOH ÖA Deneylerinin Planlanması, Deney Düzenegi ve Yapılması

Bu tez çalışması kapsamında, dallı darıdan biyokimyasal işlemlerle biyoyakıt elde edebilmek amacı ile lignoselülozik yapıdaki numunenin farklı koşullarda termal – NaOH ÖA deneyleri ile muamele edilmesi hedeflenmiştir. Termal – NaOH ÖA deneyleri planlanırken; katı madde (KM) konsantrasyonu (%w/w), NaOH konsantrasyonu (%w/w), reaksiyon süresi (sa) ve reaksiyon sıcaklığı (°C) proses üzerinde etkisi olduğu düşünülen bağımsız değişkenler olarak belirlenmiştir. Bu bağımsız değişkenler ile ÖA deneylerinin planlanabilmesi için istatistiksel bir deney tasarım metodu olan merkezi kompozit tasarım (MKT) yöntemi kullanılmıştır. Belirlenen bu dört değişken kullanılarak, MKT yönteminin uygulaması dört faktörlü ve yüzey merkezli olarak yapılmış ve böylece ÖA deneyleri için deney dizaynı tamamlanmıştır. MKT ile deney dizaynı sırasında kullanılan bağımsız değişkenler, aralıkları ve MKT içindeki seviyeleri Çizelge 3.5’te verilmiştir.

Çizelge 3.5. Termal – NaOH ÖA için kullanılan bağımsız değişkenler ve seviyeleri

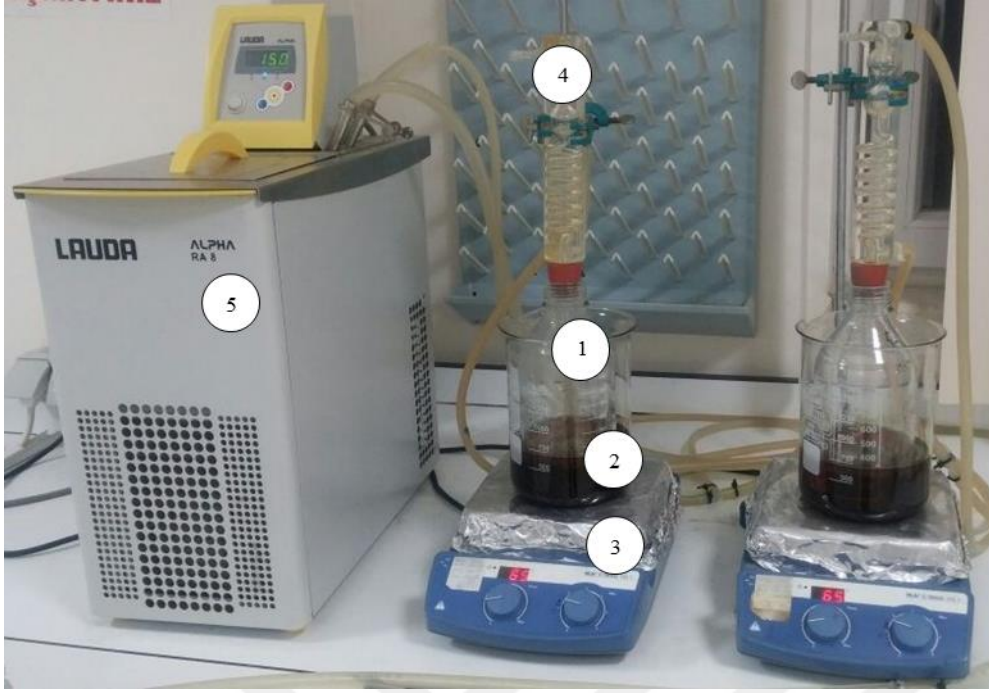
Bağımsız Değişkenler	Değerler		
	Düşük Seviye (-1)	Merkez Seviye (0)	Yüksek Seviye (+1)
KM Konsantrasyonu (%) (w/w)	4	5,5	7
NaOH Konsantrasyonu (%) (w/w)	0	1	2
Reaksiyon Süresi (sa)	6	15	24
Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	40	70	100

Çizelge 3.5’te verilen değişkenler ve aralıkları Design Expert® yazılımına aktarılmıştır. Çeşitli mühendislik uygulamalarının optimize edilebilmesi için geliştirilmiş bir yazılım olan Design Expert®, bağımsız değişkenlerin farklı kombinasyonlarından oluşan deney setlerini önermiştir. Böylece termal – NaOH ÖA için deney planlanması tamamlanmıştır. Sunulan bu setler elde edilen deneysel sonuçlara bağlı optimizasyonun yapılmasını mümkün kılmaktadır. Çizelge 3.6’da yazılım tarafından önerilen deney setleri sunulmuştur.

Çizelge 3.6. Termal – NaOH ÖA için önerilen deney setleri

Deney No	Bağımsız Değişkenler			
	KM Konsantrasyonu (%) (w/w)	NaOH Konsantrasyonu (%) (w/w)	Reaksiyon Süresi (sa)	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)
1	7	1	15	70
2	7	0	6	100
3	5,5	1	24	70
4	5,5	1	15	40
5	5,5	1	15	70
6	4	2	6	100
7	7	0	24	100
8	5,5	0	15	70
9	4	2	24	40
10	5,5	1	15	70
11	7	2	6	40
12	5,5	1	6	70
13	4	2	24	100
14	5,5	1	15	100
15	7	2	24	40
16	4	0	6	40
17	7	2	24	100
18	5,5	2	15	70
19	5,5	1	15	70
20	4	1	15	70
21	7	0	6	40
22	4	2	6	40
23	4	0	24	40
24	4	0	6	100
25	7	2	6	100
26	4	0	24	100
27	7	0	24	40

Yazılım tarafından önerilen ÖA deneylerinin yapılması için 1L hacminde cam reaktörler kullanılmıştır. Deneylerin tekrar edilebilirliğinin sağlanması amacıyla paralel şekilde hazırlanan reaktörlere 300 mL çalışma hacmini tamamlayacak şekilde, seçilen bağımsız değişken miktarlarına uygun olarak, dallı darı, NaOH ve saf su eklenmiştir. Hazırlanan bu deney ortamının pH'ı ölçülmüş ve reaktörler ısıtıcı manyetik karıştırıcı üzerinde bulunan yağ banyosuna yerleştirilmiştir. Yağ banyosunun istenen sıcaklıkta sabitlenmesinin ardından reaktörler ilgili deney setine ait reaksiyon süresi süresince 150 rpm'de karıştırılmıştır. Şekil 3.7'de sunulan deney düzeneği ısıtıcı manyetik karıştırıcı, yağ banyosu, uçucu maddelerin kaçmasına engel olan kondenseler ve bunlara bağlı soğuk su banyosundan oluşmaktadır.



Şekil 3.7. Termal – NaOH ÖA deneyleri için kullanılan düzenek (1. 1L hacminde cam reaktör, 2. Cam beher içinde hazırlanmış yağ banyosu, 3. Isıtıcı manyetik karıştırıcı, 4. Cam kondenser, 5. Soğuk su banyosu)

ÖA deneyleri tamamlandıktan sonra yağ banyosundan alınan cam reaktörler buzlu su içinde hızlıca oda sıcaklığına soğutulmuş ve deney ortamının ÖA sonrası pH'ı ölçülmüştür. pH ölçümü için WTW marka Inolab pH 720 model pH metre kullanılmıştır. Daha sonra deney ortamı 4400 rpm'de 5 dakika santrifüjlenerek katı ve sıvı faz birbirinden ayrılmıştır. Ayrılan sıvı faz, 14500 rpm'de 15 dk tekrar santrifüjlenmiştir. Birbirinden ayrılan fazlar ÖA etkinliğinin tespiti için yapılacak etkinlik analizleri yapılmaya kadar -18°C'ta muhafaza edilmiştir.

3.4. NaOH Destekli Hidrodinamik Kaviteasyon ÖA Deneylerinin Planlanması, Deney Düzenegi ve Yapılması

Lignoselülozik dallı darının düzenli ve sıkı yapısı proses sırasındaki ani basınç değişiminden kaynaklanan su buharı baloncuklarının patlamasıyla oluşan şiddetli etki (Baxi ve Pandit, 2012) ile bozulmak istenmiştir. Bu yöntemle, ardından uygulanacak biyokimyasal işlemlerin verimini arttırabilmek için dallı darıya farklı koşullarda hidrodinamik kaviteasyon ÖA prosesi uygulanmıştır. Kaviteasyon ile sağlanması hedeflenen etkileri arttırmak amacıyla hidrodinamik kaviteasyon prosesi farklı konsantrasyonlarda NaOH ile desteklenmiştir.

Hidrodinamik kaviteasyon ÖA deneyleri planlanırken NaOH miktarı (%w/w) ve reaksiyon süresi (dk) proses üzerinde etkisi olduğu düşünülen bağımsız değişkenler olarak öngörülmüştür. Yapılan literatür taraması ve önceki deneysel çalışmalarda elde edilen tecrübeler nedeniyle kaviteasyon sayısı küçüldükçe elde edilen ÖA etkisinin arttığı

bilinmektedir (Madison vd. 2017, Sezek Tıraş 2017). Bu nedenle kavitasyon sayısını bağımsız değişken olarak kullanarak farklı büyüklüklerde kavitasyon sayıları ile deneyler kurgulamak yerine, elde edilebilen en düşük kavitasyon sayısı ile çalışılması tercih edilmiştir. Proses maliyeti göz önüne alınarak reaktörde tek seferde işlenebilecek en fazla KM miktarını işlemek tercih edilmiştir. Böylece KM konsantrasyonu da bir bağımsız değişken olarak ele alınmak yerine %5 olarak tüm deneylerde sabit tutulmuştur. ÖA deneylerinin planlanması için termal – NaOH ÖA deneylerinde olduğu gibi MKT kullanılmıştır. Belirlenen bağımsız değişkenlerin ÖA sonrası etkilerinin tespit edilmesi için seçilen cevap değişkenleri ise çKOİ , çİndŞeker , etanol ve BMP'dir.

Tez deneylerinin yapıldığı hidrodinamik kavitasyon reaktör sisteminde 3 ve 5 mm boğaz çaplı nozzle'lar ve açık fanlı pompaya ait farklı frekanslardan sağlanan akış hızları kombine edilerek sistemde elde edilebilen kavitasyon sayıları tespit edilmiştir. Kavitasyon sayısının hesaplanmasında Eşitlik 3.1 kullanılmıştır.

$$Cv = \frac{P_2 - P_v}{\frac{1}{2} \cdot \varphi \cdot V_{th}^2} \quad (3.1)$$

P_2 : Atmosfer basıncı (Pa)

P_v : Buhar basıncı (Pa)

φ : Suyun 30°C'deki yoğunluğu (kg/m^3)

V_{th} : Sıvının venturiden geçme hızı (m/sn)

Reaktör sisteminde elde edilebilecek kavitasyon sayıları hesaplandıktan ve ulaşılabilen en düşük kavitasyon sayısı belirlendikten sonra deney setlerinde kullanılacak reaksiyon süresi aralığının tespit edilebilmesi için minimum kavitasyon sayısında, %0 (w/w) NaOH içeren 300'er dakikalık paralel ÖA denemeleri yapılmıştır. Yapılan ÖA denemelerinden $t=0, 10, 20, 40, 60, 120, 180, 240$ ve 300. dakikalarda numune alınmış ve bu numunelerden çİndŞeker ve çKOİ analizleri yapılarak reaksiyon süresine bağlı olarak ortaya çıkan değişiklikler tespit edilmiştir. Bu analizlerden elde edilen sonuçlar ve literatürden elde edilen bilgiler kullanılarak hidrodinamik kavitasyon ÖA deneylerinde kullanılacak reaksiyon süresi aralığı ve NaOH konsantrasyonu belirlenmiştir (Kim vd. 2015, Hilares vd. 2016). Belirlenen bağımsız değişkenlere ait aralıklar Çizelge 3.7'de sunulmuştur.

Çizelge 3.7. Hidrodinamik kavitasyon ÖA prosesinde kullanılan bağımsız değişkenler ve seviyeleri

Bağımsız Değişkenler	Değerler		
	Düşük Düzey (-1)	Merkez Seviye (0)	Yüksek Düzey (+1)
NaOH Miktarı (%) (w/w)	0	1	2
Reaksiyon Süresi (dk)	60	180	300

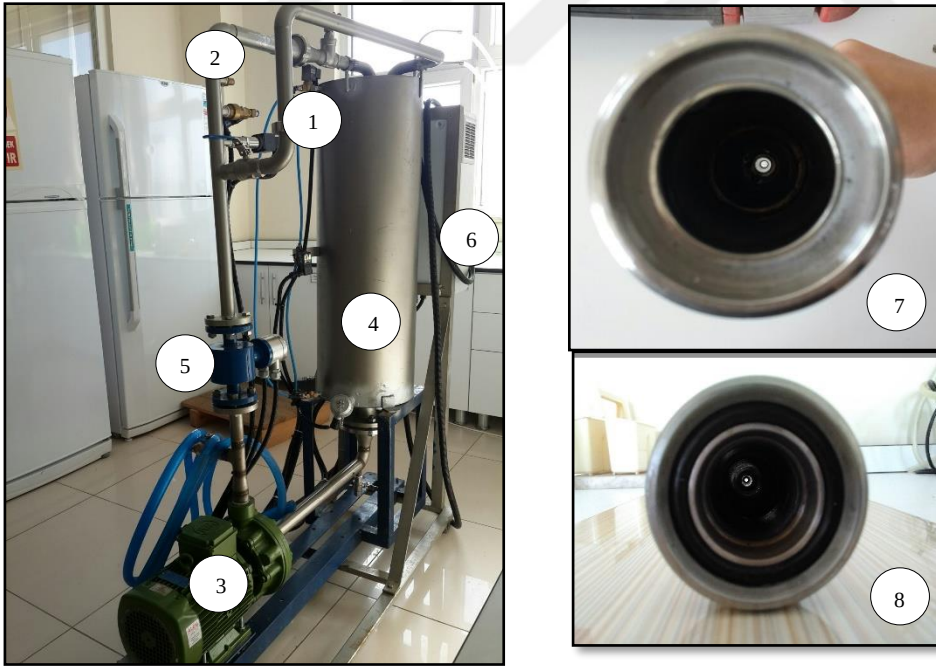
Bağımsız değişkenlere ait bu aralıklar ile Design Expert® programına MKT yöntemine göre deney seti planı hazırlanmış ve programın önerdiği koşullarda

hidrodinamik kavitasyon ÖA deneyleri yapılmıştır. Önerilen deney setleri Çizelge 3.8’de verilmiştir.

Çizelge 3.8. Hidrodinamik kavitasyon ÖA prosesi için Design Expert® tarafından önerilen deney setleri

Deney No	Bağımsız Değişkenler	
	NaOH Miktarı (% w/w)	Reaksiyon Süresi (dk)
1	2	300
2	1	300
3	0	300
4	2	180
5	1	180
6	0	180
7	2	60
8	1	60
9	0	60

Planlanan NaOH destekli hidrodinamik kavitasyon ÖA deneylerinin yapılması için laboratuvarımızda bulunan ve Şekil 3.8’de sunulan hidrodinamik kavitasyon reaktör sistemi kullanılmıştır.



Şekil 3.8. Hidrodinamik kavitasyon ÖA deneylerinde kullanılan deney düzeneği (1. By-pass hattı, 2. Nozzle hattı, 3. Monopomp, 4. Reaktör, 5. Debimetre, 6. Kontrol paneli, 7. 5mm çaplı nozzle yapısı, 8. 3mm çaplı nozzle yapısı)

NaOH destekli hidrodinamik kavitasyon ÖA deneylerinin yapıldığı reaktör sistemi 50 L hacimde paslanmaz çelik reaktör, açık fan sistemine sahip monopomp, debimetre, paslanmaz çelik nozzle ve by-pass hattı ile kontrol panelinden oluşmaktadır. Deneyler 8 L çalışma hacminde yapılmış ve deney ortamı reaktörün içine yerleştirilen paslanmaz çelik bir serpantinden soğuk su geçirilmesi ile sabit sıcaklıkta tutulmuştur. Deney ortamının sıcaklığı reaktör içine yerleştirilmiş olan sıcaklık sensörü ile deney süresince takip edilmiştir. Reaktöre önceden tartılmış su ve NaOH'in eklenmesinin ardından pompa çalıştırılmıştır. Ardından, ani katı madde yüklemesi nedeniyle pompa ve nozzle hattının tıkanmasına engel olmak amacı ile önceden tartılmış dallı darı iki dakika içinde reaktöre parça parça eklenmiştir. Dallı darının tamamının eklenmesinden sonra üç dakika süresince pompa yardımı ile deney ortamının karışması sağlanmış ve $t=0$ numunesi alınarak deney süresi başlatılmıştır.

3.5. ÖA Etkinlik Analizleri

Her iki ÖA prosesinin de dallı darı üzerindeki etkilerinin tespit edilmesi için seçilen cevap değişkenleri çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı (çKOİ), çözünmüş indirgen şeker, etanol ve biyokimyasal metan potansiyelidir (BMP). Lignoselülozik materyalin yüksek sıcaklık ya da kimyasal madde gibi etkenlere maruz kaldığında çeşitli degradasyon ürün ve yan ürünleri ortaya çıkardığı bilinmektedir (Almeida vd 2007). Bu nedenle, seçilen cevap değişkenlerine ek olarak, ÖA işleminin etkinliğini daha kapsamlı şekilde tespit edebilmek amacıyla şeker içeriği yüksek olan lignoselülozik dallı darıya uygulanan ÖA ardından elde edilen sıvı fazda yapısal karbonhidrat ve inhibitör madde analizleri de yapılmıştır.

3.5.1. Çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı (çKOİ) analizi

Cevap değişkenlerinden çKOİ , sıvı fazın analiz edilmesi ile belirlenmiştir. çKOİ analizi Hach-Lange hazır test kitleri ile yapılmıştır. Analizin prensibi, oksitlenebilen maddelerin, gümüş sülfatın katalizör olarak bulunduğu ortamda 148°C 'de 2 saat oksitlenmesi ve sülfürik asit-potasyum dikromat çözeltisi ile reaksiyona girmesi şeklindedir. Numunenin çKOİ (mg/L) değeri spektrofotometrede 605 nm dalga boyunda okunmuştur. çKOİ analizinde Hach-Lange DR5000 spektrofotometre ve Lange LT200 marka ısıtıcı blok kullanılmıştır.

3.5.2. Çözünmüş indirgen şeker (çİndŞeker) analizi

çİndŞeker analizi ÖA sonrası elde edilen sıvı fazın analiz edilmesi ile belirlenmiştir. Bölüm 3.2.4'te açıklanan DNS metodu kullanılarak, ÖA etkisi ile dallı darıdan sıvı faza geçirilen indirgen şeker miktarı tespit edilmiştir.

3.5.3. Yapısal karbonhidrat analizi

Yapısal karbonhidratlar, ÖA sonrası elde edilen sıvı fazın Dionex Ultimate 3000 HPLC cihazı kullanılarak analiz edilmesi ile tespit edilmiştir. Analiz, ABD Ulusal Yenilenebilir Enerji (NREL) Laboratuvarı tarafından "Biyokütlede Yapısal Karbonhidratların ve Ligninin Belirlenmesi (NREL/TP-510-42618 -2012)" için hazırlanan analitik prosedüre göre, Çizelge 3.1'de verilen çalışma koşulları kullanılarak yapılmıştır.

3.5.4. İnhibitör madde analizi

Yüksek sıcaklık ya da kimyasal madde ile muamele edilen şeker içerikli numunelerde etanol fermantasyonunu ve metan üretimini olumsuz etkileme potansiyeli olan inhibitör maddelerin (hidroksimetil furfural (HMF), furfural, asetik asit ve laktik asit) açığa çıkması mümkündür. Bu maddeler şekerlerin parçalanma ürünleridir ve numuneye uygulanan işlemin içeriğine ve şiddetine bağlı olarak farklı konsantrasyonlarda açığa çıkabilmektedirler. Şeker içeriği yüksek olan dallı darı numunesine uygulanan ÖA sonrasında numunelerin sıvı fazında bu inhibitör maddelerin varlığı ve konsantrasyonu ABD Ulusal Yenilenebilir Enerji (NREL) Laboratuvarı tarafından önerilen “*Proses Numunelerinin Sıvı Fazında Şekerlerin, Yan Ürünlerin Ve Parçalanma Ürünlerinin Tespiti (NREL/TP-510-42623)*” (Sluiter vd. 2008) isimli analitik prosedür ile analiz edilmiştir (Başar 2018). Analiz, Dionex Ultimate 3000 HPLC cihazı ve metotta önerilen ölçüm şartları kullanılarak yapılmıştır. İnhibitörlerin (HMF, furfural, asetik asit ve laktik asit) ayrımı için standartta belirtilen (NREL/TP-510-42623) HPLC cihazı çalışma koşulları Çizelge 3.9’da verilmiştir.

Çizelge 3.9. İnhibitörlerin (HMF, Furfural, Asetik asit ve Laktik asit) ayrımı için standartta belirtilen (NREL/TP-510-42623) HPLC cihazı çalışma koşulları

Kolon	Aminex HPX-87H kolon, 300x7,8 mm
Dedektör	Refraktif İndeks
Kolon Sıcaklığı	60°C
Dedektör Sıcaklığı	50°C
Mobil Faz	0,2µm’den süzölmüş ve gazsızlaştırılmış HPLC derecesinde H ₂ O ile hazırlanmış 0,005M H ₂ SO ₄ çözeltisi
Akış Hızı	0,6 mL/dk
Analiz Süresi	50 dk
Numune Hacmi	10-25 µL

Kalibrasyonda dört farklı inhibitör madde (HMF, furfural, asetik asit ve laktik asit) için kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Metotta (NREL/TP-510-42623) dört noktalı kalibrasyon önerilmekte ve farklı inhibitör maddeler için kalibrasyonda kullanılmak üzere farklı konsantrasyon aralıkları verilmektedir. Çizelge 3.10’da HMF, furfural, asetik asit ve laktik asit için metotta önerilen kalibrasyon konsantrasyon aralıkları ve Çizelge 3.11’de de bu maddeler için kullanılan kalibrasyon konsantrasyon noktaları verilmiştir.

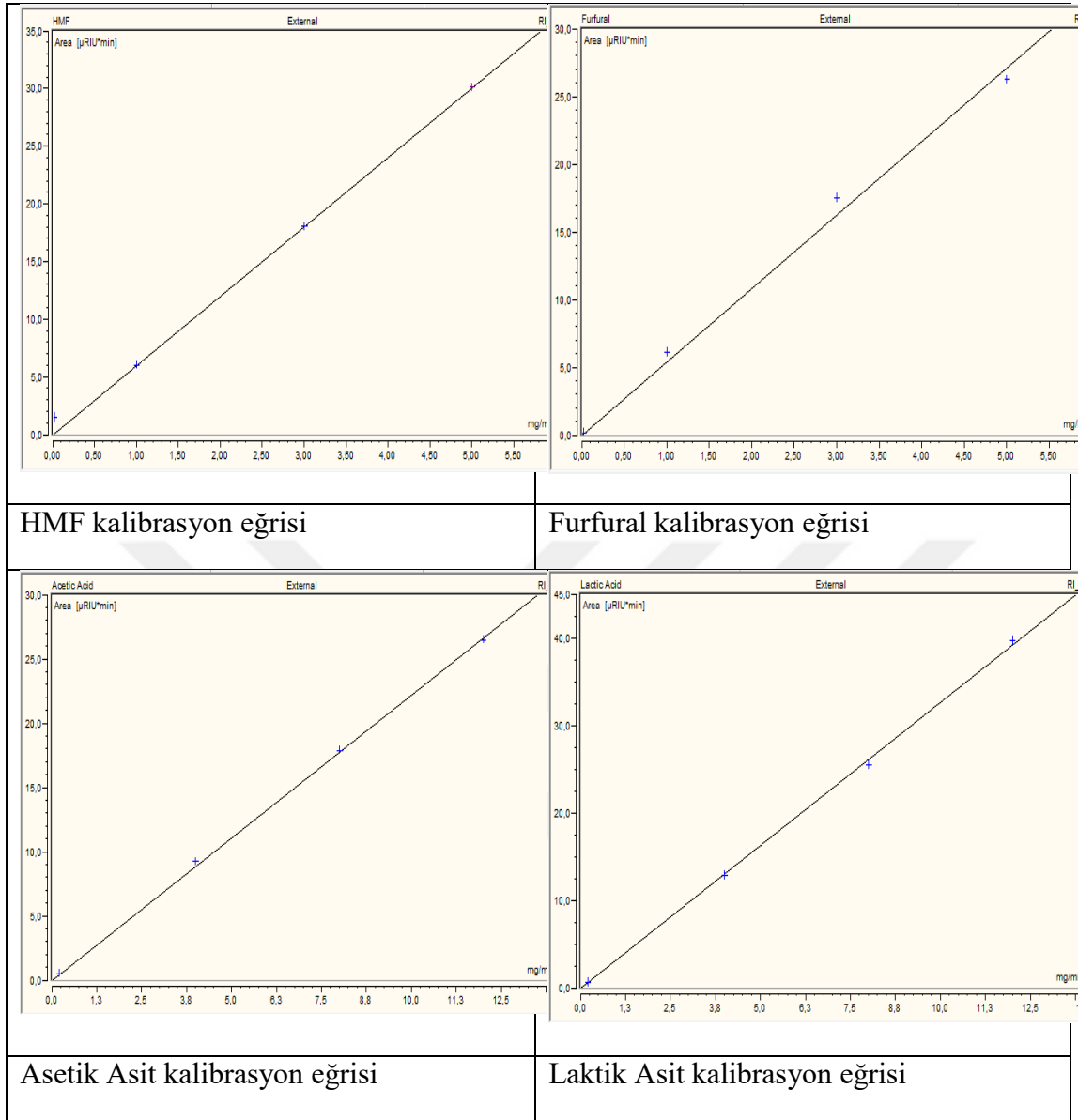
Çizelge 3.10. HMF, furfural, asetik asit ve laktik asit için metotta önerilen kalibrasyon konsantrasyon aralıkları

İnhibitör	Konsantrasyon Aralığı (mg/mL)
HMF	0,02-5,0
Furfural	0,02-5,0
Asetik Asit	0,2-12,0
Laktik Asit	0,2-12,0

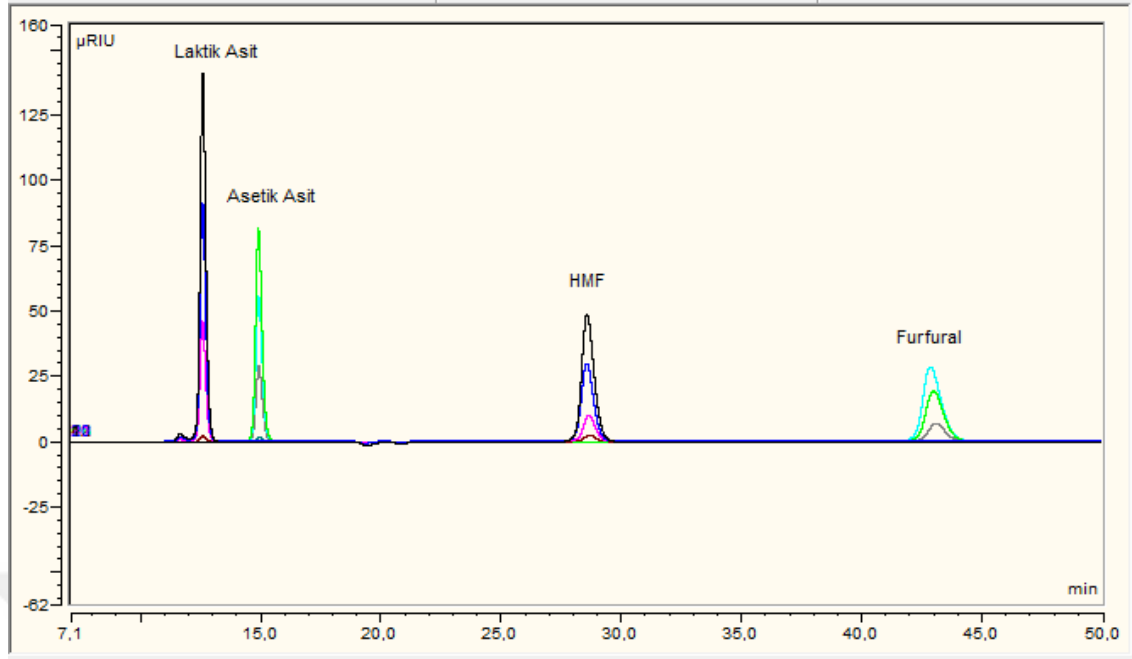
Çizelge 3.11. HMF, furfural, asetik asit ve laktik asit için kullanılan kalibrasyon noktaları

İnhibitör	Konsantrasyon (mg/mL)			
	1.Nokta	2.Nokta	3.Nokta	4.Nokta
HMF	0,02	1,0	3,0	5,0
Furfural	0,02	1,0	3,0	5,0
Asetik Asit	0,2	4,0	8,0	12,0
Laktik Asit	0,2	4,0	8,0	12,0

Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan kalibrasyon çözeltileri HPLC cihazına verilerek her bir inhibitör için kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. HMF, furfural, asetik asit ve laktik asit için elde edilen kalibrasyon eğrileri Şekil 3.9’da, her bir inhibitör maddenin farklı kalibrasyon konsantrasyonlarının birleştirilmiş pik kromatogramları dağılımı ise Şekil 3.10’da sunulmuştur. Kalibrasyon eğrilerine ait istatistiksel değerlendirme Çizelge 3.12’de verilmiştir.



Şekil 3.9. HMF, furfural, asetik asit ve laktik asit için elde edilen kalibrasyon eğrileri



Şekil 3.10. Sırasıyla laktik asit, asetik asit, HMF ve furfural için farklı kalibrasyon konsantrasyonlarının birleştirilmiş pik kromatogramları

Çizelge 3.12. HMF, furfural, asetik asit ve laktik asit için kalibrasyon eğrilerine ait istatistiksel değerlendirme

İnhibitör Türü (Pik Adı)	Kalibrasyon Nokta Sayısı	Standart Sapma (%)	Determinasyon Katsayısı (R^2)
HMF	4	5,617	0,99631
Furfural	4	7,710	0,99319
Asetik Asit	4	1,713	0,99957
Laktik Asit	4	2,548	0,99911

Çizelge 3.10’da verilen determinasyon katsayılarından ve Şekil 3.9’da verilen kalibrasyon eğrilerinden görüleceği üzere HMF, furfural, asetik asit ve laktik asit için yüksek tekrar edilebilirlikle kalibrasyon yapılmıştır.

Etanol fermentasyonu için ÖA sonrası ayrılan katı faz kullanılmıştır. BMP testi ise etanol fermentasyonundan geriye kalan katı – sıvı karışık numuneye belirli oranda ÖA sonrası ayrılan sıvı fazın karıştırılması ile elde edilen numune kullanılarak yapılmıştır. Etanol fermentasyonu ve BMP testi için izlenen metotlar sırasıyla Bölüm 3.6 ve 3.7’de açıklanmıştır.

3.6. Eş Zamanlı Şekerleştirme ve Fermentasyon (SSF)

Literatürde, lignoselülozik materyalden etanol fermentasyonu için ÖA sonrası geriye kalan katı-sıvı karışık faz ile (Dererie vd. 2011; Passoth vd. 2013; Theuretzbacher vd. 2015) veya yalnızca katı faz (Papa vd. 2015) ya da sıvı faz (Leitner ve Lindorfer 2016) ile çalışılması gibi farklı yöntemler uygulandığı belirlenmiştir. Benzer şekilde enzimatik

hidrolizin fermantasyondan ayrı bir proses olarak uygulandığı (Nlewem ve Thrash 2010; Rabelo vd. 2011) ya da fermantasyon ile senkronize olarak aynı reaktör içinde yapıldığı (Zhang vd. 2011; Qureshi vd. 2015; Neves vd. 2016) çeşitli yöntemler de literatürde raporlanmıştır. Bu çalışma kapsamında, ÖA sonrasında sıvı fazda tespit edilen şeker ve inhibitör madde konsantrasyonları ve fermantasyon ortamında verimli KM miktarına ulaşılabilmesi amacıyla ÖA sonrası fermantasyon çalışmasının katı faz kullanılarak yapılmasına karar verilmiştir.

ÖA ile düzenli lignoselülozik yapısı bozulan hemiselüloz ve selülozu mikroorganizma erişimine daha açık hale getirilen dallı darının etanol potansiyelinin tespit edilebilmesi için ön arıtılmış numunelere eş zamanlı şekerleştirme ve fermantasyon (simultaneous saccharification and fermentation – SSF) prosesi uygulanmıştır. Her ne kadar ÖA ile yapısı bozulsa da, lignoselülozik materyaller maya ile fermantasyonun verimli hale gelebilmesi için polimer yapıdaki şekerleri monomerlerine parçalayan enzimatik hidrolize gereksinim duymaktadır (Dererie vd. 2011). Bu çerçevede, enzimatik hidroliz ve fermantasyonun aynı anda gerçekleştiği SSF prosesi lignoselülozik biyoetanol üretimi için elverişli özelliklere sahiptir (Fernandes vd. 2015). SSF prosesinde kullanılan enzim/enzimler ÖA sonrası hala polimer yapıda olan şekerleri mayanın kullanımına uygun monomerler haline getirirken eş zamanlı olarak maya da ortamdaki monomer şekerleri etanole fermente etmektedir. Bu eş zamanlı mekanizma ile birden fazla reaktör ihtiyacından kaçınılmakta ve enzimler ile maya substrat inhibisyonuna uğramamaktadır.

SSF prosesinin uygulanabilmesi için uygun sıcaklık koşullarındaki oksijensiz deney ortamına yeterli hücre sayısına ulaşmış aktif maya kültürü, eser besin elementleri, substrat olarak uygun KM miktarında dallı darı, polimer şekerleri yıkma özelliği taşıyan uygun dozlarda β -glukosidaz ve selüloz enzimleri ve pH değerinin değişmemesi için tampon eklenmelidir. Tüm bu bileşenlerin uygulanma detayları aşağıdaki bölümlerde açıklanmıştır.

3.6.1. Maya çoğaltma

Saccharomyces cerevisiae, tarihte bilinen ve insanoglu tarafından kullanılan en eski mikroorganizmalardandır. Kullanımı oturmuş ve ticari olarak yaygınlaşmıştır. Üretilmesi basit ve düşük maliyetlidir. Bu nedenlerle bu tez çalışması kapsamında etanol fermantasyonu için *Saccharomyces cerevisiae* mayası tercih edilmiştir. Çoğaltılması için 10 g/L maya özütü, 20 g/L pepton ve 20 g/L dekstroza konsantrasyonlarında bileşenler içeren ve hazırlandıktan sonra otoklavlanan YPD (maya ekstraktı – pepton – dekstroza) sıvı besiyer kullanılmıştır (Babuajanathanam ve Kavitha 2014). Mezofilik koşullarda çoğaltılan maya Antalya Alkollü İçecekler A.Ş.'den kuru formda tedarik edilen ve Eaton firması tarafından alkol üretimi için ticarileştirilen *Saccharomyces cerevisiae*'dir.

Fermantasyon için ortamdaki glukozu etanole dönüştürecek yeterli sayıda maya hücresi kullanılmalıdır. Kullanılacak maya hücresi sayısının belirlenmesi amacıyla fermantasyon çalışmalarından önce maya çoğaltma ve maya sayımı yapılmıştır. Bunun için YPD besiyere 0,01, 0,02, 0,03, 0,04 ve 0,05 g/100mL konsantrasyonlarında kuru maya ekilmiş ve inkübasyon süresince t=0, 2, 4, 6, 8, 10, 12 ve 24. saatlerde numuneler alınmıştır. Her zaman diliminde alınan numunelerden koloni sayımı için YPD agara ekim yapılmış ve brix ile optik densite (OD) izlenmiştir. Brix ölçümü için Atago PAL-1 dijital

brix refraktometre ve OD ölçümü için Hach Lange DR 5000 spektrofotometre 600 nm dalga boyunda kullanılmıştır.

Kuru maya, otoklavlanmış YPD besiyere eklendikten sonra şişe hava kilidi ve numune alma hattı takılı tıpa ile kapatılmıştır (Şekil 3.11). İnkübasyon 36°C’de, çalkalamalı su banyosunda yapılmıştır. Mayanın şekeri tüketme hızı ile brix değişim grafiği, YPD agara yapılan ekimlerden sayılan koloniler ile OD değişim grafiği çıkartılmıştır.

Laminer kabin içinde sıvı besiyerden alınarak agara ekilen numunelerde 0 – 10⁸ kat arasında seyreltmeler kullanılmıştır (Miles vd. 1938). YPD agarın kompozisyonu 10 g/L maya özütü, 20 g/L pepton, 20 g/L dekstroze ve 20 g/L agardan oluşmaktadır. Petri kaplarına her seyreltme miktarı ve numune alma zamanı için 3 tekrarlı şekilde 20’şer µL hacminde maya kültürü ekilmiştir. 24 saatlik inkübasyon sonunda koloniler sayılmıştır. Sayılan kolonilerden üretilen hücre sayısı Eşitlik 3.2’ye göre hesaplanmıştır.

$$\text{CFU/mL} = \text{koloni sayısı} \times 50 \times \text{seyreltme oranı} \quad (3.2)$$

CFU/mL = 1 mL’de bulunan hücre sayısı (koloni oluşturan birim)

Koloni sayısı = Petri kabında 20 µL ekimden üreyen koloni sayısı

50 = 20 µL ekim hacmini mL’ye çevirmek için kullanılan katsayı

Seyreltme oranı = 20 µL numunenin alındığı ortamın seyreltilme oranı



Şekil 3.11. Maya çoğaltma için kullanılan reaktör

3.6.2. Etanol fermantasyonu (SSF metodu)

SSF, hidroliz ve fermantasyon aşamalarının aynı reaktörde, eş zamanlı yürütülerek prosesin ekonomik hale getirildiği ve literatürde yaygın olarak kullanılan bir prosedürdür (Passoth vd. 2013; Tan ve Lee 2014; Theuretzbacher vd. 2015; Smullen vd. 2017). Bununla birlikte, bir metot şeklinde prosesin tüm uygulama detaylarını aktaran yayınlara rastlamak zordur. Bu nedenle SSF prosedürünün bileşenlerini oluşturmaya yönelik bir literatür taraması yapılmış ve SSF prosedüründe kullanılacak bileşenler tespit edilmiştir. SSF prosedürünü oluşturan bileşenler Çizelge 3.13’te verilmiştir.

Çizelge 3.13. SSF prosedüründe kullanılan bileşenler

Parametre	SSF İçin Seçilen Değer	Referanslar
Çalışma Hacmi	100 ve 75 mL	Canabarro vd. 2017, Li vd. 2014.
Katı Madde Oranı	5%	Aita vd. 2011, Babujanarthanam ve Kavitha 2014, Capecchi vd. 2016, Geng vd. 2012.
Sitrat Tamponu (pH)	%5 - pH 4.8	Aita vd. 2011, Babujanarthanam ve Kavitha 2014, Barros-Rios vd. 2016, Duan vd. 2013, Fernandes vd. 2015, Ebrahimi vd. 2017.
Besin Elementleri	2 g/L KH ₂ PO ₄ , 1 g/L (NH ₄) ₂ SO ₄ 0.5 g/L MgSO ₄	Camesasca vd. 2015, Capecchi vd. 2016, Chapla vd. 2015, Fockink vd. 2015, Keshav vd. 2016, Kuhad vd. 2010.
Maya Besiyeri	YPD agar ve YPD sıvı besiyer	Dowe ve Mcmillan 2008, Babujanarthanam ve Kavitha 2014, Fernandes vd. 2015, Geng vd. 2012, Keshav vd. 2016, Kim vd. 2015, Ebrahimi vd. 2017, Li vd. 2014.
Maya Miktarı	Reaktörde 1,4x10 ⁷	Dowe ve Mcmillan 2008, Aita vd. 2011, Camesasca vd. 2015, Fockink vd. 2015, Hsu vd. 2011.
İnkübasyon Sıcaklığı	36 °C	Dowe ve Mcmillan 2008, Barros-Rios vd. 2016, Camesasca vd. 2015, Chapla vd. 2015, Capecchi vd. 2016, Fockink vd. 2015.
Karıştırma Hızı	150 rpm	Fockink vd. 2015, Geng vd. 2012, Hsu vd. 2011, Keshav vd. 2016.

Ham dallı darı numunelerinde 100 mL, ÖA uygulanmış numunelerde ise kullanılacak enzim miktarları nedeniyle oluşan deneysel bütçe göz önünde bulundurularak 75 mL çalışma hacminde SSF deneyleri yapılmıştır. *Saccharomyces cerevisiae*'nin etanol fermantasyonu sırasındaki metabolik faaliyetlerini yapabilmesi için fermantasyon süresince pH 4 – 5 aralığında tutulmuştur. pH değişimlerini engellemek ve deneyi istenilen pH aralığında başlatmak için deney ortamına pH değeri 4,8 olan 1M sitrat tamponu eklenmiştir. Sitrat tamponu 1 M sodyum sitrat ve 1 M sitrik asitin istenilen pH değerine göre uygun miktarlarda karıştırılması ile hazırlanmıştır. SSF deneylerine eklenen eser besin elementleri maya çalışma verimini arttırmak için kullanılmıştır. Literatürde enzimatik hidroliz için ideal sıcaklık 50°C ve mayalar için de 30°C olarak raporlanmıştır. Fakat eş zamanlı enzimatik hidroliz ve fermantasyon çalışmalarında 36°C çalışma sıcaklığının uygun olduğu belirtilmektedir. Bu nedenle, tez kapsamında SSF deneyleri 36°C sıcaklıkta yapılmıştır. Selülozu monomerlerine parçalayan selülaz ve β -glukosidaz enzimlerinin de uygun konsantrasyonlarda deney ortamına eklenmesi ile fermantasyon prosesi başlatılmıştır. SSF reaktörlerinin hazırlanması ve deneyin başlatılması aşamasında kullanılan tüm malzemeler uygun yöntemlerle sterilize edilmiştir. 96 saat sürdürülen deneylerde SSF reaktörleri Daihan marka, Thermo Stable® IS – 30 model çalkalamalı inkübatörde muhafaza edilmiş ve reaktörlerden t=0, 12, 24, 48, 72 ve 96. saatlerde 1'er mL numune alınarak deney süresince üretilen etanol miktarı HPLC'de ölçülmüştür. Fermantasyon süresi tamamlandığında SSF reaktörleri açılarak deney ortamının pH'ı ölçülmüş ve numuneler bir sonraki aşamaya kadar -20°C'ta saklanmıştır.

3.6.3. Enzim dozu kombinasyonunun tespit edilmesi

Selüloz ve hemiselüloz lignoselülozik etanol üretiminde substrat olarak kullanılan polimerlerdir. Fakat mikroorganizmaların bu substratları kullanabilmeleri için substratların monomerlerine dönüşmeleri gerekmektedir. Fiziko-kimyasal ÖA prosesleri ile ligninden uzaklaştırılmaya çalışılan selüloz ve hemiselülozun monomerlerine hidrolize olabilmesi için anahtar – kilit uyumu ile çalıştığı bilinen enzimler biyolojik bir yöntem olarak tercih edilmektedir.

Dallı darıda yaklaşık %36 oranında selüloz bulunmaktadır. SSF prosedüründe ÖA ile ligninden uzaklaştırılan selülozu kendisini oluşturan glukoz monomerlerine ayırmak için selülaz (Cellulase from *Trichoderma reesei* ATCC 26921 – Sigma Aldrich) ve β -glukosidaz (Glucosidase from *Aspergillus niger* – Sigma Aldrich) enzimleri kullanılmıştır. Bu iki enzimin SSF reaktörüne eklendiğinde birlikte en verimli sonucu verecek konsantrasyon kombinasyonunun belirlenmesi için farklı denemeler yapılmıştır. Selülaz ve β -glukosidaz enzimlerinin ideal konsantrasyonlarının tespit edilmesi için sırasıyla enzim üreticisi NOVOZYMES firmasının tavsiyelerine ve literatüre (Fernandes vd. 2015, Li vd 2014) göre uygun aralıklar Design Expert® programına girilerek deney tasarımı yapılmıştır. Seçilen aralıklar selülaz için 25 – 75 EGU/gTKM ve β -glukosidaz için 20 – 80 IU/gTKM'dir. Bu aralıklara göre Design Expert® tarafından tasarlanan deney setleri Çizelge 3.14'de verilmiştir.

Çizelge 3.14. Enzim dozu kombinasyonu için önerilen deney setleri

Deney No	Bağımsız Değişkenler	
	Selüloz Miktarı (EGU/gTKM)	β -glukosidaz Miktarı (IU/gTKM)
1	25	80
2	75	80
3	50	20
4	75	50
5	50	50
6	25	50
7	25	20
8	50	80
9	75	20

Enzim içermeyen kontrol deneyi ve farklı miktarlarda selüloz ve β -glukosidaz içeren deney setleri ham Kanlow numunesi kullanılarak yapılmıştır (Şekil 3.12). Paralel yapılan deneylerden t=0, 12, 24, 48, 72 ve 96 saatlerinde alınan numunelerde etanol analizleri yapılarak etanol üretimi açısından enzim dozlarının miktarları tespit edilmiştir. Tespit edilen enzim dozları ÖA uygulanmış dallı darı numunelerinin SSF deneylerinde kullanılmıştır.

**Şekil 3.12.** SSF için hazırlanan ve çalkalamalı inkübatöre yerleştirilen reaktörler

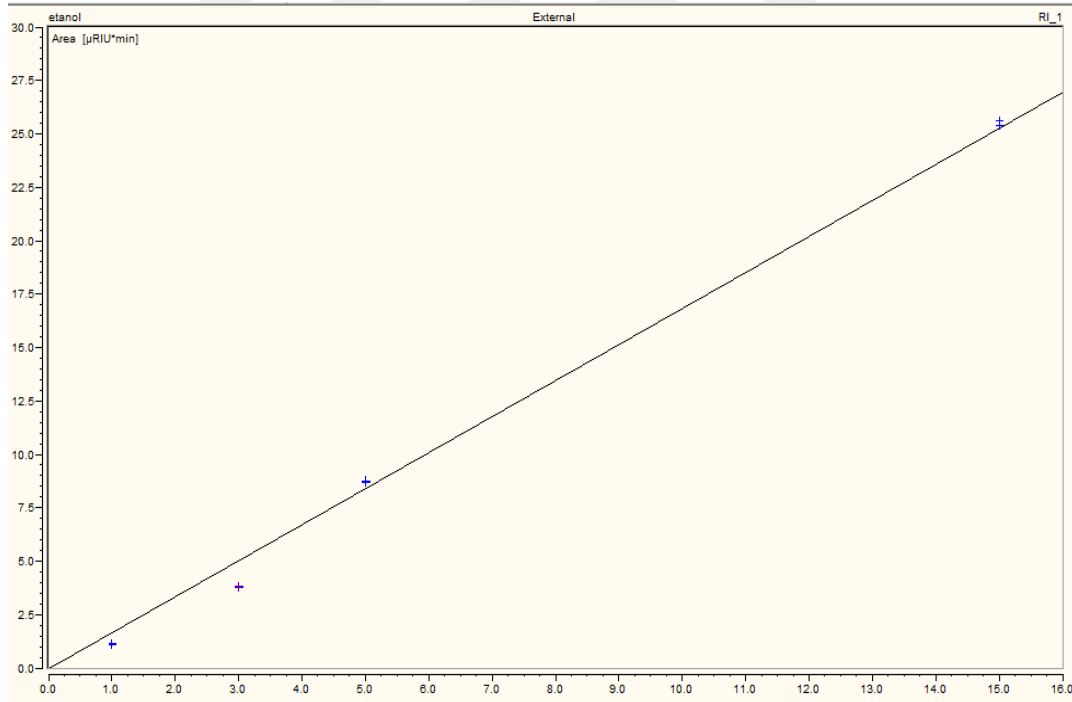
3.6.4. Etanol miktarının tespit edilmesi

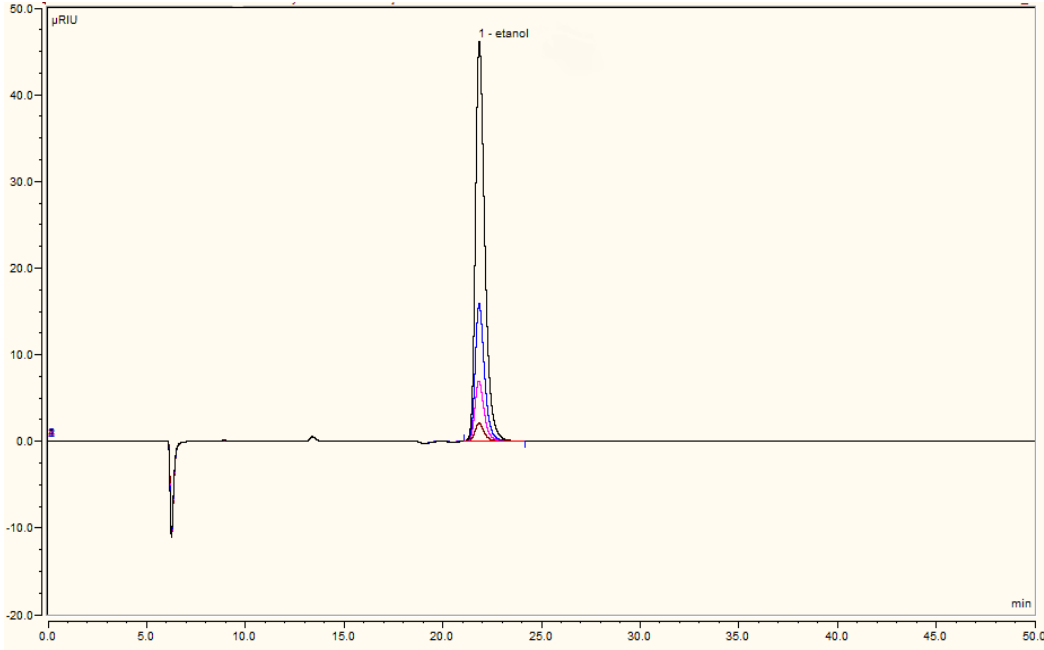
SSF prosesi ile reaktörde üretilen etanol miktarı ABD Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı tarafından önerilen “*Proses Numunelerinin Sıvı Fazında Şekerlerin, Yan Ürünlerin Ve Parçalanma Ürünlerinin Tespiti (NREL/TP-510-42623)*” (Sluiter vd. 2008) isimli analitik prosedür ile ölçülmüştür. Dionex Ultimate 3000 HPLC cihazı kullanılarak ve metotta önerilen ölçüm şartları altında ölçüm yapılmıştır. Etanolün SSF reaktöründen alınan ve 0,22 μ m gözenek çaplı filtreden süzülerek HPLC cihazına verilen numuneden ayrımı için standartta belirtilen (NREL/TP-510-42623) cihaz çalışma koşulları Çizelge 3.15’te verilmiştir.

Çizelge 3.15. Etanol ölçümü için standartta belirtilen HPLC çalışma koşulları

Kolon	Aminex HPX-87H kolon, 300x7,8 mm
Dedektör	Refraktif İndeks
Kolon Sıcaklığı	60°C
Dedektör Sıcaklığı	50°C
Mobil Faz	0,2µm'den süzölmüş ve gazsızlaştırılmış HPLC derecesinde H ₂ O ile hazırlanmış 0,005M H ₂ SO ₄ çözeltisi
Akış Hızı	0,6 mL/dk
Analiz Süresi	50 dk.
Numune Hacmi	10-25 µL

Tez çalışması kapsamında kullanılan metotta (*NREL/TP-510-42623*) dört noktalı kalibrasyon ve kalibrasyon için 1 – 15 mg/mL konsantrasyon aralığı önerilmektedir. Bu öneriler temel alınarak 1, 3, 5 ve 15 mg/mL konsantrasyonlarda etanol kalibrasyon çözeltileri HPLC’de okutularak metot kalibrasyonu yapılmıştır. Kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanmasında HPLC grade etanol kullanılmıştır. Etanol için elde edilen kalibrasyon eğrisi Şekil 3.13’te, pik kromatogramı ise Şekil 3.14’te sunulmuştur. Kalibrasyona ait istatistiksel değerlendirmeye göre ölçümlerin standart sapması %7,8 ve R^2 değeri 0,9943 olarak belirlenmiştir.

**Şekil 3.13.** Etanol için elde edilen kalibrasyon eğrisi



Şekil 3.14. Etanol için farklı konsantrasyonların birleştirilmiş pik kromatogramları

Deneyssel olarak elde edilen etanol miktarının, dallı darının teorik etanol potansiyeli ile karşılaştırılabilmesi için Kanlow numunesinin teorik etanol potansiyeli hesaplanmıştır. Bu hesaplama, ABD Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı (National Renewable Energy Laboratory – NREL) tarafından “*Lignoselülozik Biyokütle Hidrolizi ve Fermantasyonu (NREL/TP-510-42630)*” (Dowe ve McMillan 2008) isimli prosedürde önerilen formül modifiye edilerek yapılmıştır. Lignoselülozik materyaldeki selüloz miktarına dayalı olarak etanol potansiyelinin hesaplanmasında kullanılan formül Eşitlik 3.3’te verilmiştir.

$$\text{Teorik Etanol Potansiyeli} = 0,51 \times (f \times [\text{Biyokütle}] \times 1,111) \quad (3.3)$$

[Biyokütle]: Biyokütlerde bulunan UKM miktarı (gUKM)

f: Biyokütlerde bulunan selüloz miktarı (g/gUKM)

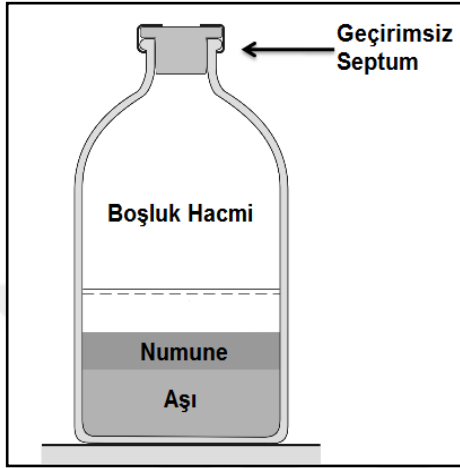
0,51: Glukozun etanole dönüşüm faktörü

1,111: Selülozun eşdeğer glukoza dönüşüm sabiti

3.7. Biyokimyasal Metan Potansiyeli (BMP) Testi

Ham dallı darı numunesi ile ÖA ve SSF işlemleriyle muamele edilen numunelerin metan potansiyellerinin ölçülmesi için BMP testi kullanılmıştır. Mezofilik koşullar altında yapılan testte temel amaç oksijensiz ortamda ve uygun pH’ta anaerobik mikroorganizma kültürünün substrattan üreteceği biyogaz hacmi ve metan miktarının tespit edilmesidir. Test Carrere vd (2009) ile Us ve Perendeci (2012) tarafından önerilen yöntemle yapılmıştır. Önerilen yöntemle göre, BMP reaktörü içerisindeki aşı anaerobik mikroorganizma konsantrasyonunun 3 – 5 gUKM/L ve substrat-aşı oranının ise 0,5 (katı numuneler için gUKM/gUKM, sıvı numuneler için gKOİ/gUKM) olması gerekmektedir. Ayrıca, deney süresince aşı çamur aktivitesinin devam etmesi için BMP

reaktörüne uygun miktarda makro ve mikro besinler ve reaktör içerisinde pH değişiminin tamponlanması amacıyla NaHCO_3 ilave edilmesi gerekmektedir. Numune, aşı, gerekli besin elementleri ve pH tamponunun BMP reaktörüne ilave edilmesinden sonra N_2/CO_2 (%70/%30) gaz karışımı ile ortamdaki oksijen giderilmelidir. Oksijenin uzaklaştırılmasının ardından reaktörler (Şekil 3.15) sızdırmaz septum ve alüminyum kapak ile kapatılarak inkübatöre yerleştirilerek inkübasyona bırakılmaktadır (Kökdemir Ünşar 2013).



Şekil 3.15. BMP testi için kullanılan reaktörün şematik gösterimi

BMP testi için kullanılan 500 mL kapasiteli cam reaktörlerde çalışma hacmi 400 mL olarak belirlenmiştir. BMP testleri mezofilik (36°C) koşullarda, metan üretimi platoya ulaşınca kadar devam ettirilmiştir. Reaktörlere konsantrasyonu 3 gUKM/L olacak şekilde aktif anaerobik aşı çamuru eklenmiştir. Eklenen aşı miktarının hesaplanmasında aşağıda verilen Eşitlik 3.4 kullanılmaktadır (Kökdemir Ünşar 2013).

$$V_b = \frac{C_{xe} \cdot V}{C_x} \quad (3.4)$$

Eşitlikte yer alan V_b , BMP reaktörüne ilave edilen aşı çamur hacmini (L), C_{xe} , reaktörde olması istenen aşı çamur konsantrasyonunu (3 g/L), C_x , anaerobik aşı çamurun mevcut konsantrasyonunu (gUKM/L) ve V ise BMP reaktörünün çalışma hacmini temsil etmektedir.

Her bir BMP reaktörünün içerisinde substrat-aşı (F/M) oranı 0,5 olacak şekilde numune reaktörlere ilave edilmiştir. İlave edilecek numunenin sıvı ya da katı olması dikkate alınarak numune miktarı hesaplanmaktadır. Katı numuneler için BMP reaktöründe olması gereken numune miktarı Eşitlik 3.5 ile hesaplanmıştır.

$$\text{Numune Miktarı (g)} = \frac{(B) \cdot V \cdot C_{xe}}{N_{UKM}} \quad (3.5)$$

Eşitlikte; (B) , BMP reaktörü içerisindeki substrat-aşı oranını (0,5 gUKM_{numune}/gUKM_{aşı}), N_{UKM} ise numunenin uçucu katı madde (g/g) değerini belirtmektedir. Sıvı numuneler için BMP reaktörüne ilave edilen numune miktarı ise

Eşitlik 3.6 ile hesaplanmaktadır. Buna göre, eşitlikte, N_{KOI} sıvı numunenin KOİ değeridir (gO_2/L).

$$\text{Numune Miktarı (mL)} = \frac{(B) \cdot 1000 \cdot V \cdot C_{xe}}{N_{KOI}} \quad (3.6)$$

BMP reaktörüne ilave edilen numune konsantrasyonu ise katı numuneler için 1,5 gUKM/L ve sıvı numuneler için ise 1,5 gKOİ/L olacak şekilde Eşitlik 3.7 kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$\text{Numune konsantrasyonu} = \frac{(B) \cdot V_b \cdot C_x}{V} \quad (3.7)$$

Test süresince BMP reaktörlerinde oluşan biyogaz miktarı belirli günlerde gaz – su yer değiştirme prensibiyle çalışan gaz ölçüm sistemi kullanılarak ölçülmüştür. Biyogaz kompozisyonu ise gaz kromatografi cihazı ile belirlenmiştir. BMP testinde kullanılan aktif anaerobik aşı çamur, Antalya Hurma Atıksu Arıtma Tesisi anaerobik çamur çürütme reaktöründen alınmış ve TKM, UKM ve yoğunluk analizleri yapılmıştır. Aşıdan kaynaklanan metan üretiminin belirlenmesi amacıyla substrat içermeyen anaerobik aşı çamur reaktörleri şahit olarak kullanılmıştır ve hesaplamalarda bu reaktörlerden ölçülen aşının ürettiği metan miktarı düşülmüştür. Ayrıca saf glukozun standart substrat kaynağı olarak kullanıldığı reaktörler kurularak aşı aktivitesi kontrol edilmiştir.

3.7.1. Makro ve mikro element ile $NaHCO_3$ çözeltileri

NH_4Cl (26,6 g/L), KH_2PO_4 (10 g/L), $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (6 g/L) ve $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ (3 g/L) içeren stok makro element çözeltisi hazırlanmış ve hazırlanan stok çözeltiden her bir BMP reaktörü içerisine Çizelge 3.16’da verilen konsantrasyonlar sağlanacak şekilde ilave edilmiştir (Kökdemir Ünşar 2013).

Çizelge 3.16. BMP reaktörlerinde kullanılan makro elementler ve konsantrasyonları

Besin	Konsantrasyon (mg/L)
NH_4Cl	172
KH_2PO_4	65
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	39
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	19

$FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (2 g/L), $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (0,5 g/L), $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (0,1 g/L), $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (0,1 g/L), $ZnCl_2$ (0,05 g/L), H_3BO_3 (0,05 g/L), Na_2SeO_3 (0,05 g/L), $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,04 g/L) ve $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ (0,01 g/L) içeren stok mikro element çözeltisi hazırlanmış ve hazırlanan stok çözeltiden her bir BMP reaktörü içerisine Çizelge 3.17’de verilen konsantrasyonlar sağlanacak şekilde ilave edilmiştir (Kökdemir Ünşar 2013).

Çizelge 3.17. BMP reaktörlerinde kullanılan makro elementler ve konsantrasyonları

Besin	Konsantrasyon (mg/L)
FeCl ₂ . 4H ₂ O	20
CoCl ₂ . 6H ₂ O	5
MnCl ₂ . 4H ₂ O	1
NiCl ₂ . 6H ₂ O	1
ZnCl ₂	0,5
H ₃ BO ₃	0,5
Na ₂ SeO ₃	0,5
CuCl ₂ . 2H ₂ O	0,4
Na ₂ MoO ₄ . 2H ₂ O	0,1

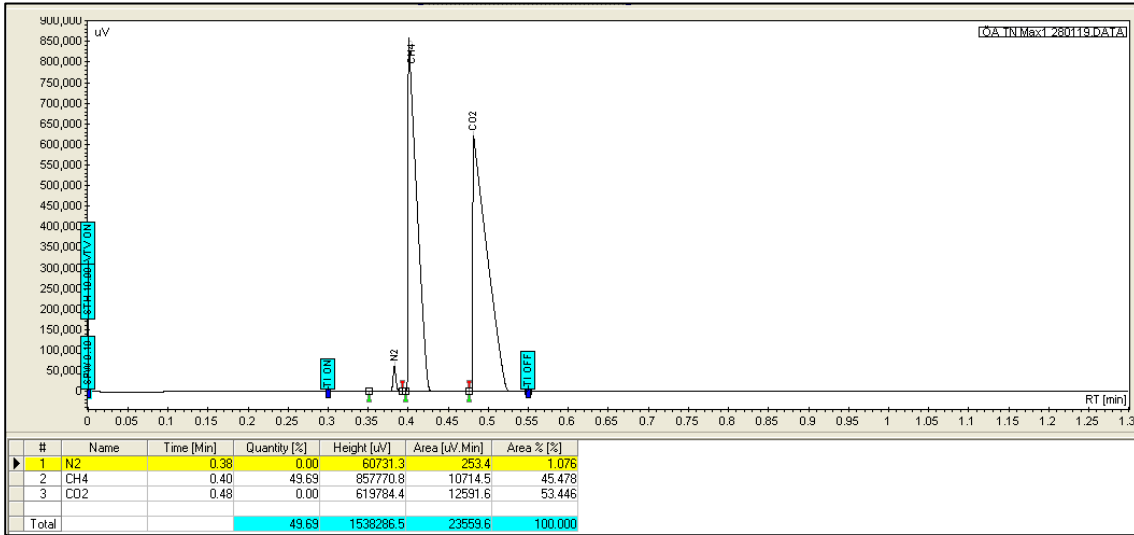
BMP testi sırasında pH değişiminden kaynaklanabilecek bir inhibisyonunun önlenmesi için pH'nın uygun çözelti ile tamponlanması gerekmektedir. Bunun için 50 g/L NaHCO₃ stok çözeltisi hazırlanmış ve her BMP reaktörü içerisinde NaHCO₃ konsantrasyonu 2,6 g/L olacak şekilde stok NaHCO₃ çözeltisinden ilave edilmiştir.

3.7.2. Biyogaz hacmi ve gaz kompozisyonunun belirlenmesi

BMP testinde oluşan biyogaz hacminin belirlenmesinde gaz-sıvı yer değiştirme metodu temel alınarak hazırlanan ve Şekil 3.16'da sunulan ölçüm düzeneği kullanılmıştır. Düzenek, dereceli silindir, asidik tuz çözelti haznesi ve bir adet Masterflex marka peristaltik pompadan oluşmaktadır. Pompa, asitli tuz çözeltisinin dereceli silindire doldurulup boşaltılabilmesi için kullanılmaktadır. Biyogazda bulunan CO₂ gazının sudaki çözünürlüğünü engellemek için pH 1 olacak şekilde asidik tuz çözeltisi Standart Metot 2720'ye göre hazırlanmıştır (APHA, 2005).

**Şekil 3.16.** Biyogaz hacmi ölçüm düzeneği

BMP reaktörleri içerisinde oluşan biyogaz bileşenleri ise (CH_4 ve CO_2) Varian CP-4900 Mikro gaz kromatografisi (GC) cihazı ile tespit edilmiştir. Kullanılan GC, termal iletkenlik dedektörü (online-TCD) ile donatılmış ve PPQ kolona (10 m) sahiptir. Analiz metodunda kullanılan enjektör ve kolon sıcaklıkları sırasıyla 110°C ve 70°C 'dir. Varian CP 4900 Micro GC'de helyum (25 mL/dk) taşıyıcı gaz olarak kullanılmaktadır. Gaz kromatografisi cihazı ile ölçülen biyogaz bileşenlerinin kompozisyonuna ait bir kromatogram örneği Şekil 3.17'de verilmiştir.



Şekil 3.17. Biyogaz bileşenlerine ait GC kromatogram örneği

CH_4 , ve CO_2 'in biyogaz içerisindeki yüzdeleri pik alanlarının hesaplanması ile tespit edilmektedir. Gaz bileşenlerinden CH_4 gazının % miktarının hesaplanmasında Eşitlik 3.8 kullanılmıştır.

$$\% \text{ Metan İçeriği} = \frac{A_1 \cdot (0,995)}{A_2} \cdot 100 \quad (3.8)$$

A_1 , numuneye ait CH_4 gazının pik alanını, A_2 ise kalibrasyonda kullanılan %99,5 saflıktaki CH_4 gazının pik alanını belirtmektedir (Kökdemir Ünşar 2013).

3.7.3. Üretilen metan miktarının hesabı

BMP reaktöründe üretilen metan miktarının hesaplanmasında Eşitlik 3.9 kullanılmaktadır.

$$\text{mL CH}_4 = \left(\frac{V_h \cdot (P_2 - P_1)}{100} \cdot \frac{273,15}{T_1 + 273,15} \right) + \left(\frac{V_g \cdot (P_2 + P_1) \cdot 0,5}{100} \cdot \frac{273,15}{T_2 + 273,15} \right) \quad (3.9)$$

V_h , BMP reaktöründeki boşluk hacmini, P_1 ve P_2 ard arda ölçüm günlerinde ölçülen metan gazının % değerlerini, T_1 inkübasyon sıcaklığını ($^\circ\text{C}$), T_2 normal şartlar altındaki sıcaklığı ($^\circ\text{C}$), V_g ise ölçülen biyogaz hacmini belirtmektedir.

BMP reaktöründeki boşluk hacminin (V_h) hesaplanmasında ise Eşitlik 3.10 kullanılmaktadır.

$$Vh=D_0 - D \quad (3.10)$$

Eşitlikte yer alan D_0 su ile tam doldurulmuş bir BMP reaktörünün ağırlığını, D ise BMP reaktörü ile numune, aşı ve çözeltilerin beraber tartılan son ağırlığını temsil etmektedir (Kökdemir Ünşar 2013). Eşitlikte BMP reaktörünün içeriğinin yoğunluğu 1 kabul edilerek, hacim ve ağırlık birbirini karşılayacak şekilde kullanılmıştır.

3.7.4. Aşı çamur ve glukoz kontrol BMP değeri

Metan üretimi platoya ulaşıncaya kadar sürdürülen BMP testlerinde, aşı çamur ve diğer numuneler tarafından üretilen metan miktarları $\text{mLCH}_4/\text{gUKM}$ olarak hesaplanmaktadır. BMP testine tabi tutulan numunelerin ortalama BMP değerlerinden, aşının ölçülen ortalama BMP değerinin çıkartılması ile normalize edilmiş metan değerleri hesaplanmaktadır.

BMP testlerinde kullanılan anaerobik aşı çamur aktivitesinin belirlenebilmesi amacıyla saf glukoz kullanılarak kontrol deneyi yapılmıştır. Saf glukozdan hazırlanan 5 g/L çözeltinin BMP miktarları ölçülmüştür. 1 g glukozun teorik KOİ değerinin 1,066 gO_2 olduğu kabulü ile BMP reaktörü içerisine konulan glukoz'un eşdeğer KOİ değeri 0,597 g olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değerden üretilebilecek teorik metan miktarı ile deneysel olarak glukoz reaktörlerinden üretilen metan miktarları karşılaştırılarak BMP analizinde kullanılan aşı aktivitesinin yüksek olup olmadığı belirlenmiştir. BMP reaktörüne konulan 0,597 g glukozun teorik metan potansiyeli 208,95 mL olarak hesaplanmış ve deneysel olarak 199,93 mL metan ölçülmüştür. Teorik potansiyelin %95,68'ine ulaşılan sonuca göre aşı aktivitesi yüksek ve alınan sonuçlar güvenilirdir.

3.8. ÖA Koşulları için Optimizasyon ve Validasyon

Termal – NaOH ve NaOH destekli hidrodinamik kaviteasyon ÖA deneylerinin tamamlanmasının ardından tüm ÖA deneyleri ile muamele edilen numunelerde cevap değişkenleri olarak belirlenen çİndŞeker, çKOİ, etanol ve metan ölçümleri yapılmıştır. Ölçümlerden elde edilen sonuçlar her bir ÖA koşulu için Design Expert® yazılımına aktarılmıştır. Yazılıma aktarılan her bir cevap değişkeni için modeller kurulmuş ve kurulan modellerin istatistiksel geçerliliği ANOVA testi ile belirlenmiştir. En yüksek R^2 ve F testi sonunda en düşük p değerini veren modeller tercih edilmiştir. Cevap değişkenleri için model seçiminin ardından nümerik optimizasyon ile maksimum biyoyakıt üretimi esas alınarak en yüksek tercih edilebilirlik oranını veren ideal ÖA proses koşulları tespit edilmiştir.

Optimizasyon için iki bakış açısı temel alınmıştır. İlki ÖA işlemi sonucunda elde edilecek biyoetanol ve metan olmak üzere iki biyoyakıt miktarının maksimize edilmesi ve bunun için gerekli tüm proses koşullarının uygulanmasıdır. İkincisi ise elde edilecek biyoyakıt miktarı maksimize edilmeye çalışılırken proses maliyetinin de minimize edilmesidir. Bu amaçla maksimum biyoyakıt ve minimum maliyet elde edilebilecek şekilde her iki ÖA için de ikişer optimizasyon yapılmıştır. Optimizasyonda seçilen modellerin eşitlikleri kullanılarak bağımsız değişkenler ve cevap değişkenleri için farklı maksimizasyon – minimizasyon ve önem ağırlığı kombinasyonları deneyerek tercih edilebilirliği en yüksek ÖA koşulları belirlenmiştir. Maksimum biyoyakıt eldesi için ÖA deneyleri sonucunda özellikle biyoetanol potansiyelini arttırdığı belirlenen bağımsız

değişkenler maksimize edilerek optimizasyon yapılırken minimum proses maliyeti için biyoetanol ve metanın maksimize edilmesi ile eş zamanlı olarak reaksiyon süresi, sıcaklığı ve NaOH konsantrasyonu minimize edilmiş, KM konsantrasyonu maksimize edilmiştir.

Her iki ÖA prosesi için maksimum biyoyakıt üretimi ve minimum proses maliyetini sağlayacak ikişer farklı ÖA koşulu belirlendikten sonra Design Expert® tarafından hesaplanan bu koşulların uygunluğu validasyon deneyleri ile değerlendirilmiştir. Bunun için, önerilen ÖA proses koşullarında ÖA deneyleri yapılmış, elde edilen sonuçların tekrar edilebilirliği ve tahmin edilen sonuçlara yakınlığı tespit edilmiştir.

3.9. Dalı Darının Yüzey Özellikleri ve Bağ Yapısının Belirlenmesi

Lignoselülozik yapı moleküler dizilişi itibarıyla son derece rijit bir yapıdadır. Bu yapı içinde biyolojik olarak degrade edilemeyen lignin ile çevrili durumda olan selüloz ve hemiselüloza ulaşmanın yolu yapıdaki bağlara ve yapının yüzeyine zarar vererek açılmasını sağlamaktır. Lignoselülozik biyokütleye uygulanan pek çok ÖA işleminin temel amacı bu yüzey yapısını bozmak ve böylece mikroorganizma ya da enzim erişimini arttırmaktır. Bu tez kapsamında dalı darıya uygulanan termal – NaOH ve NaOH destekli hidrodinamik kavitasyon ÖA işlemleri sonrası yüzey ve bağ yapısında oluşan değişiklikleri tespit etmek için ham ve ÖA ile muamele edilmiş numuneler taramalı elektron mikroskopu (TEM) ve Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) ile incelenmiştir. İncelemeden önce her bir numune liyofilize edilerek numune yapısında bulunan suyun uzaklaştırılması sağlanmıştır.

3.9.1. Yüzey özellikleri analizi

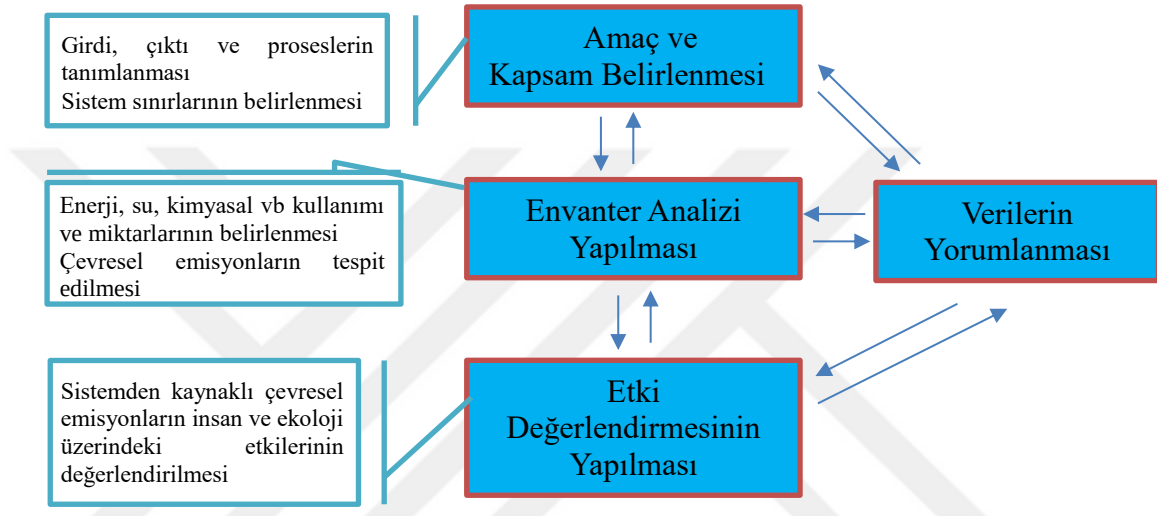
Ham ve ÖA prosesleri ile muamele edilen dalı darı numunelerinin yüzey özelliklerinin incelenmesi için TEM kullanılmıştır. Temel olarak TEM, cihazdan gönderilen elektron demetinin incelenen yüzey ile oluşturduğu etkileşimin sinyallerini toplayan ve görüntüye dönüştüren bir inceleme cihazıdır (TAEK). Cihaz, bu çalışma prensibi ile yüzeylerin nanometrik düzeyde incelenmesi imkanını sunmaktadır. Akdeniz Üniversitesi, Tıp Fakültesi Elektron Mikroskop Görüntü Analiz (TEMGA) Ünitesi'nde bulunan Zeiss Leo 1430 marka TEM cihazı ile numunelerin incelenmesi yapılmıştır. İnceleme öncesinde 120 saniye, 18 mA vakum altında altın paladyumla kaplanan numuneler 15 kV voltaj altında farklı büyütmeye miktarları ile incelenmiştir.

3.9.2. Bağ yapısı analizi

ÖA işlemleri ile selüloz, hemiselüloz, lignin arasındaki bağ yapılarının değişikliğe uğratılması mümkün olmaktadır (Adapa vd. 2011). Dalı darının ÖA işlemleri öncesi ve sonrası lignoselülozik yapısında bulunan bağ yapısının incelenmesi için infrared spektroskopisinden yararlanılmıştır. Bu teknoloji moleküllerdeki çeşitli bağların titreşim frekanslarını ölçerek moleküllerdeki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi vermektedir. Akdeniz Üniversitesi, Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan ATR – FTIR Varian 1000 cihazı ile numunelerin bağ yapısı incelenmiştir. Ölçümlerde liyofilize edilen numuneler 400 – 4000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında, 4 cm⁻¹ spektral çözünürlükte ve ortalama 16 tarama sinyali ile taranmıştır.

3.10. Yaşam Döngüsü Analizi

Tasarlanan deneysel çalışmaların tamamlanmasının ardından elde edilen biyoyakıt üretim verilerine daha kapsayıcı bir açıdan yaklaşmak ve deneysel sonuçlara göre optimize edilen proseslerin sürdürülebilirliğini belirlemek amacı ile deneysel veriler YDA ile incelenerek dallı darıdan çeşitli ÖA metotları ile biyoyakıt elde edilmesinin beşikten mezara değerlendirilmesi yapılmıştır. Analiz için ilgili standart olan ISO 14040:2006 Environmental Management – Life Cycle Assessment – Principles and Framework’te tanımlanan aşamalar takip edilmiştir. Standartta göre YDA sırasıyla, amaç ve kapsam belirlenmesi, envanter analizinin yapılması, etki değerlendirmesinin yapılması ve elde edilen verilerin yorumlanması aşamalarını içermektedir (Şekil 3.18).



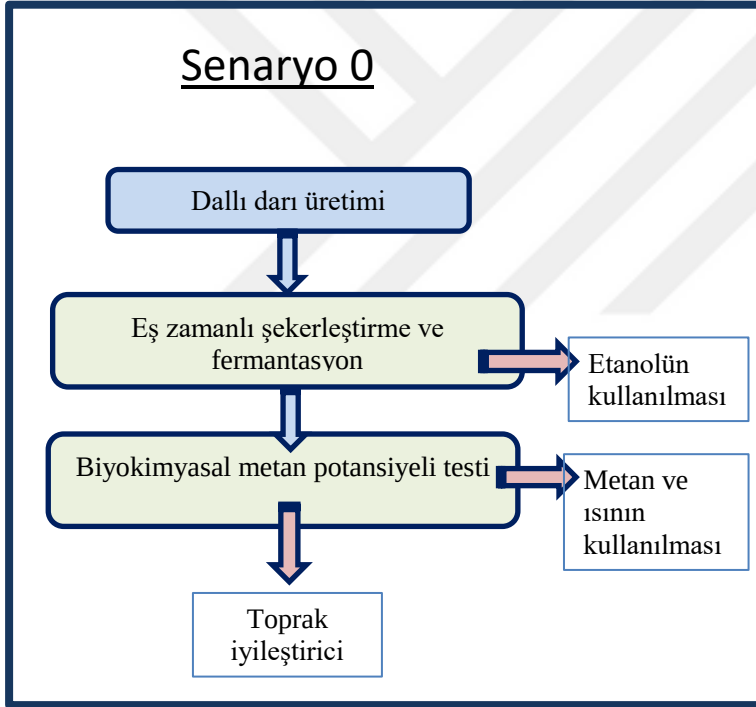
Şekil 3.18. YDA akım şeması

Tez çalışması kapsamında yürütülen YDA sonuçlarının gelecekte yerel dallı darı yetiştiriciliği ve biyoyakıt üretimi konusundaki karar süreçlerinde kullanılabileceği ve dolayısıyla fosil yakıt ve mineral gübre kullanımında değişikliklere sebep olabileceği göz önünde bulundurularak bağlayıcı (consequential) bir YDA yaklaşımı tercih edilmiştir. Fonksiyonel birim olarak ülkemizde üretilen 1 ton dallı darı belirlenmiş ve çevresel etki hesaplamaları 1 ton dallı darı başına olacak şekilde yapılmıştır. YDA için EASETECH yazılımı kullanılmış ve öncelikle dallı darı yazılıma bir materyal olarak eklenmiştir. Bu sırada dallı darının tez kapsamında tespit edilen karakterizasyon analizi sonuçları kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan dallı darı numunesine ait TKM, UKM, lignoselülozik fraksiyon, elementel fraksiyon gibi özellikleri niceliksel olarak yazılıma işlenmiş ve oluşturulacak proses ve senaryolarda kullanılmaya hazır hale getirilmiştir.

Amaç ve kapsamın belirlenmesinin ardından envanter analizine geçilmiştir. Bu kapsamda, YDA sırasında değerlendirilecek olan ham numuneden biyoyakıt üretimi ve ÖA içeren proses konfigürasyonları ile biyoyakıt üretimi için senaryolar oluşturulmuş ve bu senaryoları oluşturan aşamalar için envanter çalışması yapılmıştır. Envanter analizinin tamamlanmasının ardından EASETECH yazılımı kullanılarak etki değerlendirilmesi yapılmıştır.

3.10.1. Senaryo 0

Bitkinin Konya’da hâlihazırda yetiştiriliyor olması ve dallı darıdan biyoyakıt üretimi ile ilgili beşikten mezara bir yaklaşım sunulmasının amaçlanması nedeniyle sistem sınırları; bitkinin üretimi, hazırlanması, ön arıtımı, biyoetanol fermantasyonu, metan üretimi ve toprak iyileştirici olarak kullanılması şeklinde belirlenmiştir. YDA bir sistemin başka bir sistemle kıyaslanması üzerinden bilgi üretebilen bir analiz sistemidir. Bu nedenle, ön arıtmanın entegre edildiği biyoyakıt üretim senaryolarının çevresel etkilerinin belirlenebilmesi için ön arıtma olmaksızın, ham dallı darıdan biyoyakıt üretildiği kabul edilen senaryo (Senaryo 0) baz olarak kabul edilmiştir. Burada temel yaklaşım, dallı darının ülkemize adaptasyonunun biyoyakıt üretimi için yapılmış olması ve ülke kalkınması açısından esas hedefin bu bitkiden biyoyakıt üretmek olmasıdır. Dalli darının yalnızca hayvan yemi olarak kullanılacağı bir senaryo bu nedenle bu çalışma kapsamında değerlendirilmemiştir. Ham dallı darıdan biyoyakıt üretimi ve ardından kalan materyalin toprağa uygulanması baz senaryo için sistem sınırlarını oluşturmaktadır (Şekil 3.19).



Şekil 3.19. Senaryo 0 sistem sınırları

3.10.1.1. Dalli darı üretimi

Bu prosese ait hesaplamalar 1000 kg tarlada kurutulmuş dallı darı çıktısı verecek şekilde yapılmıştır. Prosese ait girdiler TÜBİTAK 114O941 numaralı projenin final raporunda verilen sulama, gübre, herbisit kullanımı gibi bilgilerden temin edilmiştir. Bu bilgiler Çizelge 3.18’de verilmiştir. Proje raporunda verilen değerlere ek olarak deneysel çalışmalarda tespit edilmiş veriler ve literatür verilerinden de yararlanılmıştır. Kullanılan girdi verileri proje kapsamında yetiştirilen dallı darının 2. hasat yılına ait verilerdir. İlk

hasat yılı, çok yıllık dallı darı bitkisi için tesis yılı olarak kabul edilmektedir ve ortalama ömrü 10 – 20 yıl arasında olan dallı darının yetiştiriciliği için ortalama verileri temsil etmemektedir. Ayrıca tez çalışması kapsamında deneysel sonuçların elde edildiği dallı darı numunesi 2. hasat yılına aittir.

Çizelge 3.18. Dalli darı üretim prosesinin girdi verileri

Girdi	Miktar	Birim	Yorum
KM verimi	1890	kg/da	TÜBİTAK 114O941 final raporundan alınmıştır
Toprak kullanımı	0,53	da/1000 kg KM dallı darı	KM verimine göre hesaplanmıştır
Gübre (N)	33	kg/da	TÜBİTAK 114O941 final raporundan alınmıştır
Herbisit (100 mL/da)	45,24	g/da	Projede dallı darı yetiştiriciliğinde kullanılan Mustang isimli herbisitın aktif madde miktarı üzerinden hesaplanmıştır.
Herbisit ile karıştırılan su	20	L/da	TÜBİTAK 114O941 final raporundan alınmıştır
Sulama suyu	490	L/da	TÜBİTAK 114O941 final raporundan alınmıştır
Dizel	2,42	L/da	TÜBİTAK 114O941 final raporundan alınmıştır (herbisit uygulaması, hasat, zararlı ot ayıklama ve balyalama için toplam miktar)
Elektrik	190,11	kWh/1000 kg KM dallı darı	Yapılan 10 sa/da sulama ve Toprak vd. 2008 referans alınarak hesaplanmıştır

Gübre olarak EASETECH yazılımında bulunan azot gübresine ait harici proses kullanılmış, herbisit olarak ise Konya – Karapınar’da yapılan tarla üretiminde kullanılan Mustang isimli herbisite ait aktif madde olan 2,4-diklorofenol kimyasalına ait harici proses EcoInvent bağımsız data sağlayıcısından temin edilerek yazılıma işlenmiştir. EcoInvent, YDA çalışmaları için araştırma kurumları ve endüstriler tarafından sağlanan ve bağımsız uzman hakemler tarafından kontrol edilen veriler sağlayan, kar amacı gütmeyen bir organizasyondur (Wernet vd. 2016). Elektrik tüketimi için TÜİK ve Enerji Atlası 2017 yılına ait elektrik üretim kaynağı verileri kullanılmıştır. Bu verilere göre ülkemizde üretilen elektrik enerjisine ait doğal gaz, kömür, rüzgar gibi kaynaklara ait veriler EcoInvent bağımsız data sağlayıcısından temin edilmiştir. Temin edilen veriler ile ülkemizdeki elektrik üretimini (%37,2 doğal gaz, %32,8 kömür, %19,6 hidroelektrik ve %10,4 yenilenebilir kaynaklar) temsil edecek bir proses oluşturulmuş ve tüm senaryolarda bu proses kullanılmıştır.

3.10.1.2. Nakliye ve öğütme

Hasat edildikten sonra balyalanan dallı darının tarladan 75 km mesafede bir biyorafineriye taşındığı varsayılmıştır. Bu kabul Konya şehir merkezi ile Karapınar arasındaki mesafe (yaklaşık 100 km) ve Çumra Biyoetanol Fabrikası arasındaki mesafe

(yaklaşık 72 km) baz alınarak yapılmıştır. Nakliye için motoru AB tarafından belirlenmiş ve yaygın olarak kullanılan EURO 5 standına uygun, 7,5 t kapasiteli bir nakliye aracı tercih edilmiştir.

Nakliyenin ardından dallı darının biyorafineriye ulaştığı ve operasyonel kolaylık ve homojenite amacı ile $>0,3$ mm partikül boyutuna öğütüldüğü kabul edilmiştir. Bu kabul aynı zamanda deneysel çalışmalarda kullanılan dallı darının partikül boyutu ile uyumludur. Boyut küçültmenin deneysel uygulamalarda olduğu gibi dizel motorlu bir traktöre bağlı çekiçli değirmen ile yapıldığı kabul edilmiş ve yakıt tüketimi olarak hasat, zararlı ot ayıklama ve balyalama için tüketilen dizel miktarının ortalaması alınmıştır.

3.10.1.3. SSF prosesi

Senaryo 0'a ait akış içinde ham dallı darı direkt olarak SSF prosesine tabi tutulmaktadır. EASETECH yazılımı içinde proses oluşturulurken kullanılan kimyasal tüketimi, KM miktarı, enzim tüketimi, etanol üretimi gibi değerler bu tez çalışması kapsamında yapılan deneysel çalışmaların verilerinden oluşmaktadır. Deneysel çalışmalarda dallı darının selülozik bileşenlerini monomerlerine dönüştürmek için selüloz ve β – glukosidaz olmak üzere iki enzim kullanılmıştır. Bununla birlikte literatürde bu iki enzime ait ayrı envanter çalışmasına rastlanılmamıştır. Bu nedenle Gilpin ve Andrae (2017) tarafından yapılan, selülozik enzimlere ait envanter çalışması EASETECH'de enzimler için temel bir envanter hazırlanması amacı ile kullanılmıştır. Bu temel envanterin hazırlanmasının ve etkilerinin analiz edilmesinin ardından deneysel çalışmalarda kullanılan enzimlerin üreticisi Novozymes firması ile iletişime geçilmiştir. Firmanın YDA uzmanı olarak görev yapmakta olan Dr. Jesper Hedal Kløverpris ile yapılan yüzyüze görüşmeler sonucunda, firmanın enzim üretimi için verdiği etki analizi sonuçları gerçek değerlerden oluşuyor olması sebebiyle bu çalışmada kullanılmıştır. Novozymes firması üretim prosesi detaylarını paylaşmamaktadır. Görüşmeler sırasında enzim üretmekte kullanılan karbon kaynağı, fermantasyon ve enzim geri kazanımı ile ilgili bilgiler ticari gizlilik ilkeleri nedeniyle açıklanmamış ve yalnızca modelde kullanılması için kendi üretim sistemlerine ait veriler ile hazırladıkları YDA çalışmasının etki analizi sonuçlarını paylaşmışlardır. Maya üretimi sürekli bir sistemdeki düşük maya üretimi ihtiyacı ve literatürdeki sınırlı bilgiler göz önünde bulundurularak çalışma sınırları dışında bırakılmıştır. SSF prosesinde kullanılan girdilere ait bilgiler Çizelge 3.19'da verilmiştir.

Çizelge 3.19. SSF prosesinin girdi verileri

Girdi	Miktar	Birim	Yorum
KM yüklemesi	5	%TKM (w/v)	Deneysel çalışmalardan alınan veri
pH tamponu	1	mL/gTKM	Deneysel çalışmalardan alınan veri
KH ₂ PO ₄	0,04	g/gTKM	Deneysel çalışmalardan alınan veri
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,02	g/gTKM	Deneysel çalışmalardan alınan veri
MgSO ₄	0,01	g/gTKM	Deneysel çalışmalardan alınan veri
Selüloz + β glukosidaz	0,149	g/gTKM	Farklı enzim aktiviteleri nedeniyle kullanılan farklı enzim miktarlarının ortalaması olarak deneysel çalışmalardan alınan veri
Su	7,85	g/gTKM	Deneysel çalışmalardan alınan veri
Elektirik	0,164	kWh/kgTKM	Zhao vd. (2019) çalışmasından alınan ortalama veri

SSF prosesinin öncesinde ve sonrasında deneysel olarak ölçülen TKM değerleri arasında yaklaşık 10 gram kadar fark tespit edilmiştir. Bu farkın yaklaşık 7 gramı deneyler sırasında düzenli olarak yapılan numune alma işlemi ve etanol & CO₂ dönüşümünden kaynaklanmaktadır. Kalan 3 gramlık farkın SSF ortamının heterojen yapısından kaynaklanan deneysel bir hata olduğu kabul edilmiş ve bu farkın hesaplamalardaki öneminin anlaşılması için sonraki duyarlılık analizlerinde kullanılmak üzere bir parametre oluşturulmuştur.

pH tamponlamak için kullanılan sitrik asit ve nütrient olarak kullanılan (NH₄)₂SO₄ ile MgSO₄ dataları EcoInvent'ten temin edilmiştir. KH₂PO₄ üretim prosesi Gilpin ve Andrae (2017) tarafından yapılan çalışmaya göre KOH ve H₃PO₄'dan oluşacak şekilde, pH tamponu sodyum sitrat üretim prosesi ise Adom ve Dunn (2015) tarafından yapılan çalışmaya göre sitrik asit ve NaOH'ten oluşacak şekilde EcoInvent'ten temin edilen data setleri ile hazırlanarak EASETECH yazılımına işlenmiştir. EcoInvent'ten alınan bu veriler ilgili kimyasalların üretilmesi sırasında açığa çıkan yüzlerce çeşit emisyonu içeren elektronik data setleridir. Bu data setleri yazılımın, ilgili kimyasalın çevresel etkilerini hesaplayabilmesi için kullandığı sayısal değerleri içermektedir. Bu çalışma kapsamındaki hesaplamalarda kullanılan verilerin birim KM başına olması nedeniyle elektrik tüketimi için laboratuvarında kullanılan inkübatöre ait verilerin kullanılması mümkün olmamıştır. Bu nedenle, mısır koçanından etanol üretimine ait bir literatür taraması ve YDA çalışması olan Zhao vd. (2019) tarafından yapılan çalışmada verilen fermantasyon için ortalama elektrik tüketimi verisi olan 0,164 kWh/kgTKM bu çalışmada kullanılmıştır.

Tasarlanan biyoyakıt üretim sisteminden üretilen etanolün E10 karışım yakıtı tüketen araçlarda yakıt olarak kullanılacağı ve böylece benzini ikame edeceği kabul edilmiştir. İlgili çevresel etkiler bu kabule göre hesaplanmıştır. Ülkemizde tamamen etanol ile çalışan araçların yaygınlaşması yakın gelecekte beklenmemektedir. Benzinle çalışacak şekilde üretilmiş bir araç motorunun ise %10 oranında etanol karıştırılmış benzin olan E10 karışımı yakıt ile çalışması için teknik bir engel bulunmamaktadır. Bu nedenle, üretilen etanolün bu tipte bir karışım yakıtı olarak tüketileceği kabul edilmiştir.

Gerekli hesapların yapılabilmesi için normal bir benzinli motor ile E10 motora ait envanter bilgileri GREET® veri tabanından alınmış ve Çizelge 3.20’de sunulmuştur. GREET®, ABD Enerji Bakanlığı’nın teşviki ile geliştirilmiş bir karbon ayakizi hesaplama yazılımıdır. Güncel araçlardaki yaygın motor tipi olan doğrudan püskürtmeli buji ateşlemeli motor tipine ait veriler seçilmiştir.

Çizelge 3.20. GREET veri tabanından alınan E10 ve normal benzinli motorlara ait envanter girdi verileri

Girdi	Birim	E10 motor	Benzinli motor
Uçucu organik bileşikler	mg/MJ	34,11	62,34
CO	g/MJ	0,68	0,7
NO _x	mg/MJ	30,41	65,01
PM 10	mg/MJ	1,37	4,69
PM 2,5	mg/MJ	1,21	3,45
SO _x	mg/MJ	0,43	21,18
CH ₄	mg/MJ	2,19	110
CO ₂	g/MJ	71,52	89,51
N ₂ O	mg/MJ	1,93	4,59

3.10.1.4. Anaerobik parçalanma prosesi

Etanol üretimi için kullanılan SSF prosesinin çıktısı tez kapsamında geliştirilen proses konfigürasyonuna göre ikinci yakıt metan üretimi amacıyla anaerobik parçalanma prosesinde değerlendirilmektedir. Prosese ait metan ve karbondioksit üretim miktarları deneysel çalışmaların sonuçlarından alınmıştır. Prosesin elektrik ve ısı tüketimi ise Hamelin vd. (2011) tarafından yapılan çalışma esas alınarak hesaplanmıştır. Çalışmada, Danimarka’daki biyogaz tesislerinden elde edilen verilere göre elektrik tüketiminin kWh birimi üzerinden üretilen elektriğin %5’i kadar olacağı belirtilmektedir. Isı tüketiminin hesaplanması için ise; aynı çalışmada belirtilen, sıcaklığı 1°C yükseltmek için reaktöre giren kg KM ve su başına sırasıyla 3 kJ ve 4,2 kJ ısı enerjisinin tüketileceği bilgisi kullanılmıştır. Proses sonrası ısı ve elektrik üretimi için %1 biyogaz kaybı olan, birleşik ısı ve güç üretimi yapan bir kojenerasyon motorunun kullanılacağı kabul edilmiştir (Zhao vd. 2019). Ülkemizdeki biyogaz tesislerindeki yaygın uygulama da bu şekildedir. Üretilen elektriğin ülkemizde kullanılan elektriği, ısının ise yine ülkemizde doğal gazdan üretilen ısıyı ikame edeceği kabul edilmiştir.

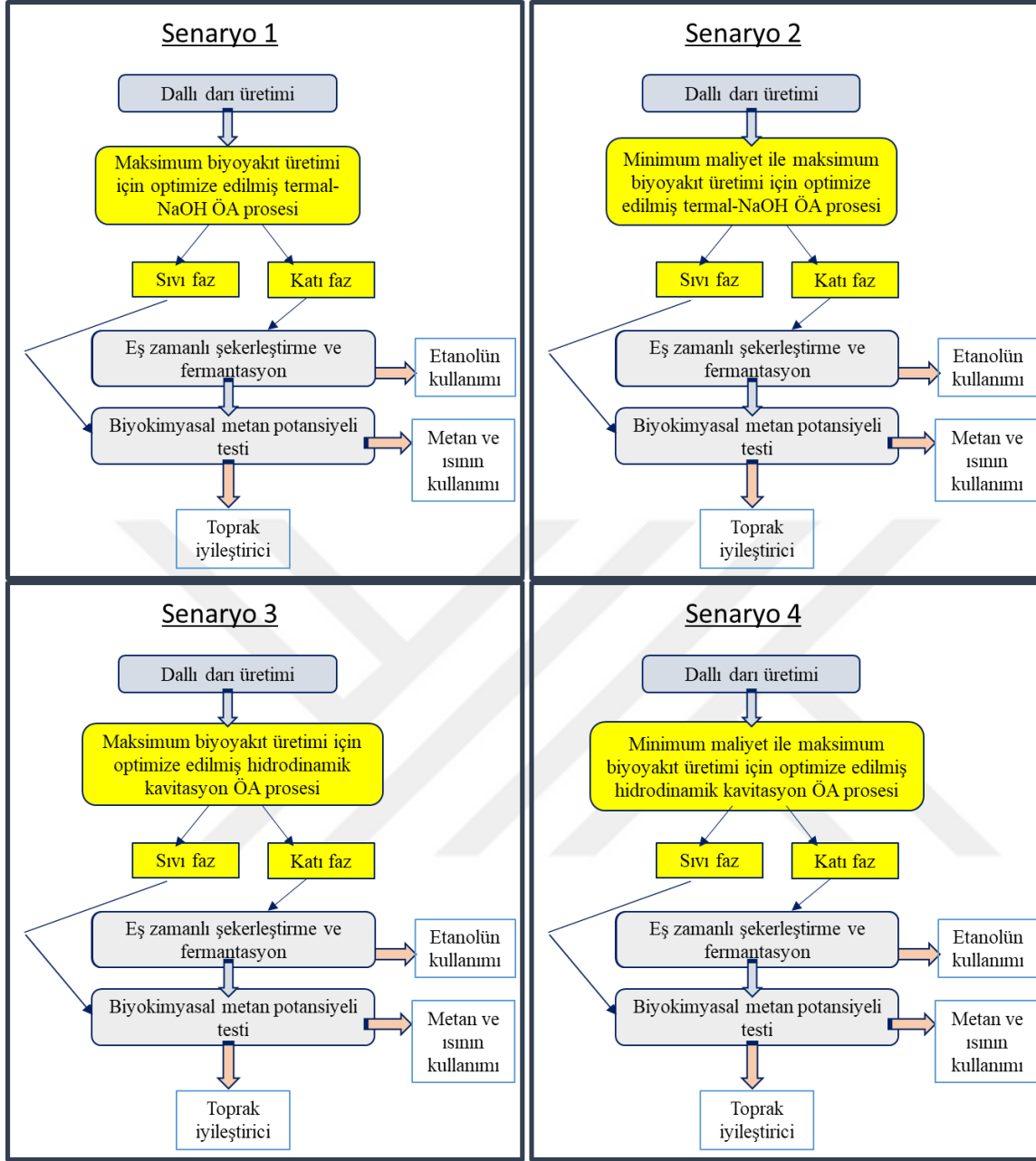
Anaerobik parçalanma sonrası açığa çıkan maddenin yaş ağırlığının %85’ine gelecek şekilde susuzlaştırılarak toprak iyileştirici olarak kullanılmak üzere tekrar dallı darı tarlasına geri döndürüleceği ve mineral gübre kullanımını ikame edeceği varsayılmıştır. Taşıma işlemi için 7,5 – 12 ton kapasiteli ve EURO5 standardında motora sahip bir aracın kullanılacağı kabul edilmiştir.

3.10.1.5. Tarımda kullanma

Bu proses EASETECH’de iki modül halinde dizayn edilmiştir. İlk modülde anaerobik parçalanma sonrası kalan materyalin tarımda kullanımına ait çevresel etkiler yazılım tarafından hesaplanırken ikincisinde ise bu kullanım nedeniyle mineral gübrelerin ikame edilmesinden doğacak çevresel etkiler hesaplanmıştır. Her iki modülde de hesapların yapılabilmesi için tarımda kullanılan materyalin karbon, azot ve fosfor içeriklerinin hava, toprak ve sudaki dağılımına ait verilere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu veriler iklim, toprak tipi, eğim, bitki kök yapısı, absorpsiyon kapasitesi gibi pek çok farklı etkene bağlı olarak oldukça spesifik özelliktedir. Bu nedenle, ilgili verilerin toplanabilmesi için öncelikle dallı darının yetiştirildiği İç Anadolu Bölgesi hakkında yapılan ilgili çalışmalar taranmış fakat yazılımda kullanılabilecek nitelikte dağılım bilgilerine rastlanılamamıştır. Ardından yaklaşık değerler elde edebilmek amacı ile benzer iklim, bitki, toprak vb. koşullar için yapılmış diğer çalışmalar taranmış ve yazılımda kullanılmaya uygun hava, toprak, su dağılım verileri Sanz – Cobena vd. (2014), Rivera vd. (2017) ve Lijo vd. (2018) tarafından yapılan çalışmalardan derlenmiştir. Derlenen verilere göre modelde; karbonun %10 oranında toprakta tutulacağı ve %90 oranında CO₂ olarak havaya karışacağı, azotun %13,5 oranında toprakta tutulacağı, %37,3 oranında havaya ve %31,4 oranında suya karışacağı ve kalan kısmının bitki tarafından tutulacağı, fosforun ise %24,2’sinin toprakta tutulacağı, %31,8’inin suya karışacağı ve kalan kısmının bitki tarafından tutulacağı kabul edilmiştir. Karbon ve fosfor için toprak iyileştirici maddenin ikame oranı 1 olarak kabul edilmiştir. Bununla birlikte önemli çevresel etkileri nedeniyle azot ikame oranı Forrestal vd. (2016)’nin çalışması temel alınarak 0,75 olarak kabul edilmiştir.

3.10.2. Senaryo 1, 2, 3 ve 4

Senaryo 0’a ait akışa maksimum biyoyakıt üretimi ve minimum maliyet ile birlikte maksimum biyoyakıt üretimi yaklaşımları ile optimize edilmiş ÖA yöntemlerinin ayrı ayrı dahil edilmesiyle bu senaryolar oluşturulmuştur. Başlangıçtaki dallı darı üretimi ile nakliye ve öğütme modülleri bu senaryolarda aynen kullanılmıştır. Öğütmenin ardından ise ilgili hesaplar ile birlikte ÖA modülü eklenmiş ve çıktısı sırası ile SSF ve anaerobik parçalanma proseslerine dağıtılmak üzere katı ve sıvı fazlar olacak şekilde ayrılmıştır. Sırası ile termal – NaOH ve NaOH destekli hidrodinamik kavitasyon ÖA proseslerini içeren Senaryo 1, 2, 3 ve 4’e ait sistem sınırları Şekil 3.20’de verilmiştir.



Şekil 3.20. Senaryo 1, 2, 3 ve 4'e ait sistem sınırları

Senaryolara ait hesaplamalarda Senaryo 0'da olduğu gibi deneysel olarak elde edilen değerler, EASETECH yazılımında hazır bulunan envanter bilgileri, Senaryo 0 başlığı altında kaynakları verilen literatür verileri ve bağımsız bir envanter bilgi bankası olan Ecoinvent'ten alınan data setlerinden faydalanılmıştır. Senaryo 0'dan farklı olarak bu senaryolarda bulunan ÖA proseslerinde tüketilen ısı ve elektrik miktarları Zhao vd. (2019) tarafından yapılan çalışmada bulunan ve sırasıyla Eşitlik 3.11 ve 3.12'de verilen formüller kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler Çizelge 3.21'de verilmiştir.

$$E_h = C_w \times M_w \times (T - 25) + 0,05 \times M_w \times H_w + C_m \times M_m \times (T - 25) \quad (3.11)$$

E_h : Enerji tüketimi (kJ/kgTKM)

C_w : Suyun ısı kapasitesi (kJ/kg su)

M_w : ÖA sırasında kullanılan su miktarı (kg su/kgTKM)

T : Reaksiyon sıcaklığı (°C)

25: Oda sıcaklığı

0,05: Oluşan buharın ısıtılması için harcandığı kabul edilen enerji faktörü

H_w : Suyun buharlaşma için latent ısı kapasitesi (2257 kJ/kg su)

C_m : Lignoselülozik materyalin ısı kapasitesi (kJ/kg numune)

M_m : ÖA sırasında kullanılan lignoselülozik madde miktarı (kg numune/kgTKM)

$$E_m = 1,94 \times 10^{-6} \times e^{0,1284 \times S} \times N \times t \times m \quad (3.12)$$

E_m : Enerji tüketimi (kW)

$1,94 \times 10^{-6} \times e^{0,1284}$: KM yükü ile karıştırma hızı arasındaki eksponansiyel fonksiyona ait katsayılar

S : KM yükü (%)

N : Karıştırma hızı (rpm)

t : Karıştırma süresi (sa)

m : Kullanılan KM miktarı (kg TKM)

Çizelge 3.21. ÖA proseslerinde tüketildiği hesaplanan ısı ve elektrik enerjisi değerleri

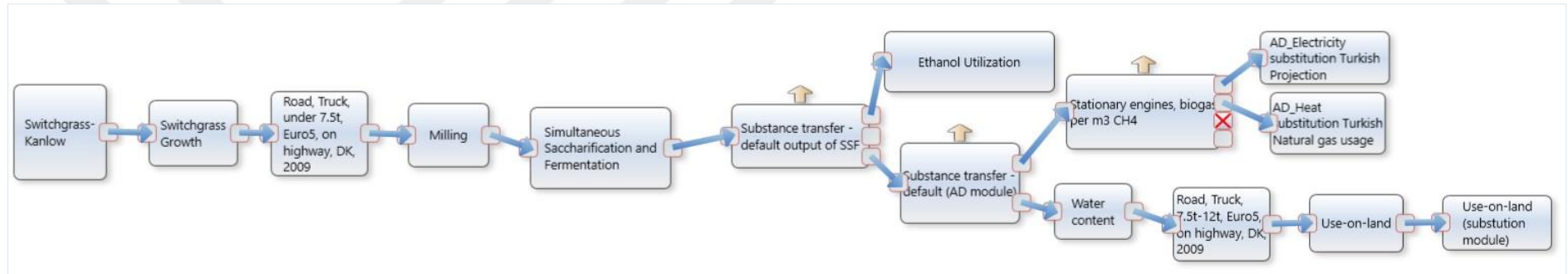
ÖA prosesi	Isı enerjisi (kJ/kgTKM)	Elektrik enerjisi (kW)
Senaryo 1	4750,2	0,034
Senaryo 2	2147,8	0,011
Senaryo 3	5516,8	0,141
Senaryo 4	5516,8	0,077

Şekil 3.21’de tüm senaryolar için EASETECH yazılımında hazırlanan akım şemalarına ait ekran görüntüleri verilmiştir. Her bir senaryoya özgü verilerin işlenmesi ile tasarlanan proses konfigürasyonlarının çevresel etkilerinin hesaplanması ve kıyaslanması mümkün olmuştur.

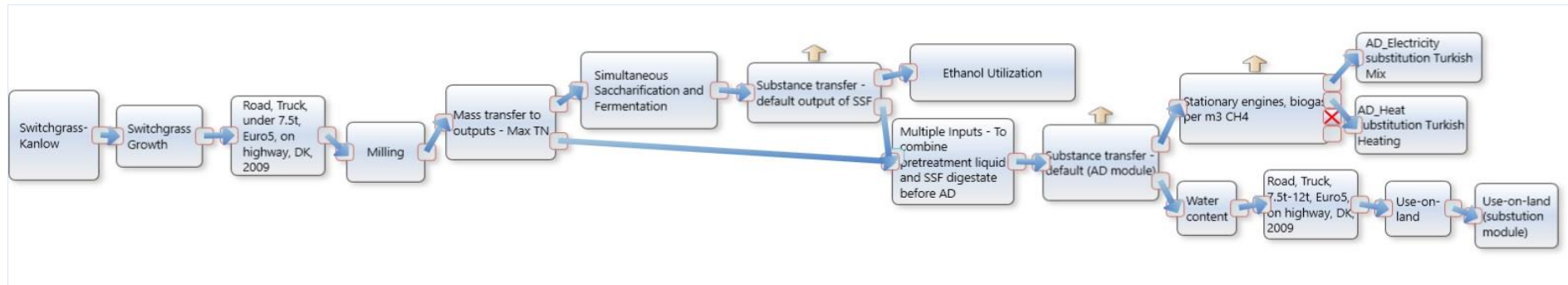
Etki değerlendirmesi yapılması için Hükümetlerarası İklim Değişikliği Paneli (Intergovernmental Panel on Climate Change – IPCC) tarafından önerilen Uluslararası Yaşam Döngüsü Data Sistemi (International Life Cycle Data System – ILCD) metodu kullanılmıştır. Bu metoda ait matematiksel hesaplamalar gerekli kütle denkliği ve envanter bilgileri girildikten sonra EASETECH yazılımı tarafından otomatik olarak

yapılmaktadır. Ardından, son aşama olan yorumlama aşamasında tez kapsamında yapılan çalışmaların dallı darıdan ÖA ile kombine biyoyakıt üretimindeki verimliliği sürdürülebilirlik anlayışı içinde tespit edilmiştir. Baz senaryo olan ham dallı darıdan biyoyakıt üretimi ve iki farklı yaklaşımla optimize edilmiş iki farklı ÖA yönteminin entegre edildiği senaryolar 14 çevresel etki kategorisinde karşılaştırılmıştır. Bu kategoriler; iklim değişikliği, stratorferik ozon tüketimi, karsinojenik insan sağlığı etkileri, non-karsinojenik insan sağlığı etkileri, partikül madde, iyonlaştırıcı radyasyon, fotokimyasal ozon oluşumu, karasal asidifikasyon, karasal ötrofikasyon, tatlı su ötrofikasyonu, deniz ötrofikasyonu, tatlı su ekotoksitesitesi, fosil kaynak tüketimi ve elementel kaynak tüketimidir.

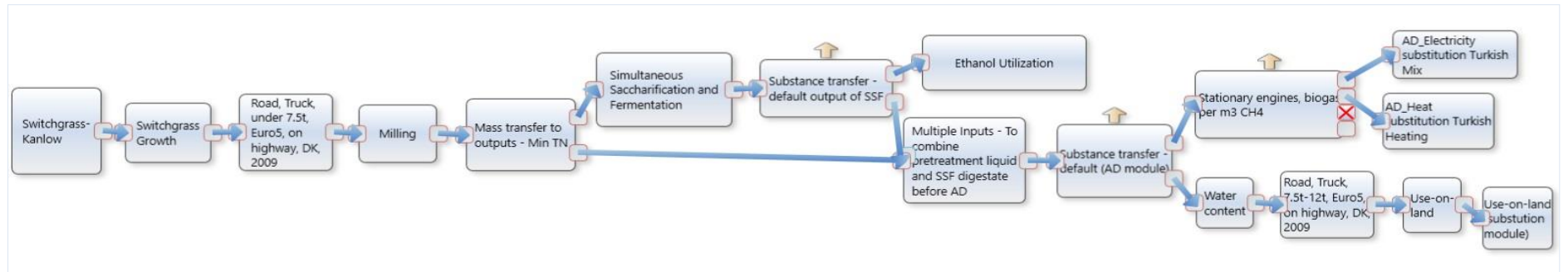




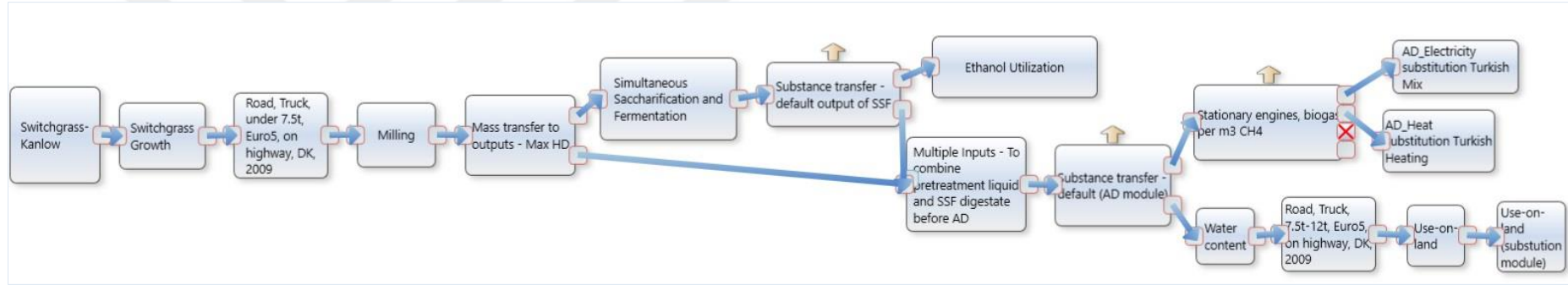
(a)



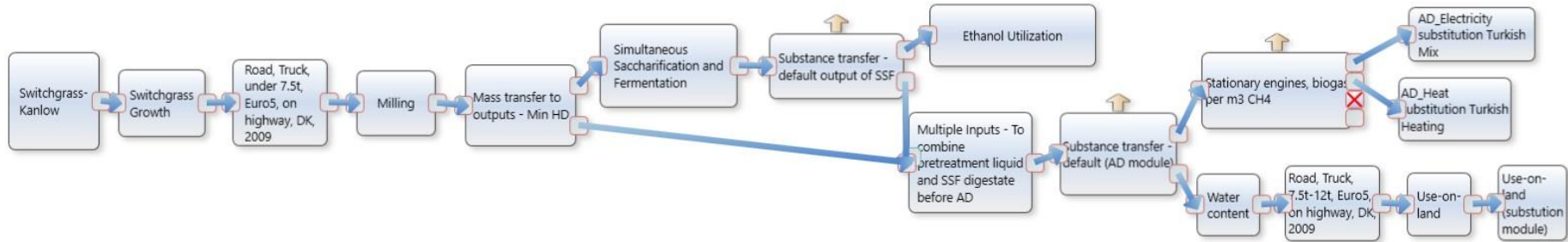
(b)



(c)



(d)



(e)

Şekil 3.21. EASETECH ekran görüntüleri **a)** ÖA içermeyen Senaryo 0, **b)** Maksimum biyoyakıt üretimi için optimize edilmiş termal – NaOH ÖA prosesini içeren Senaryo 1, **c)** Biyoyakıt üretimini maksimize ederken proses maliyetini minimize eden koşullar için optimize edilmiş termal – NaOH ÖA prosesini içeren Senaryo 2, **d)** Maksimum biyoyakıt üretimi için optimize edilmiş hidrodinamik kavitasyon ÖA prosesini içeren Senaryo 3, **e)** Biyoyakıt üretimini maksimize ederken proses maliyetini minimize eden koşullar için optimize edilmiş hidrodinamik kavitasyon ÖA prosesini içeren Senaryo 4

3.10.3. Duyarlılık ve belirsizlik analizleri

Duyarlılık analizi, ilgili veride kantitatif bir değişiklik olması durumunda sistemden kaynaklanan çevresel etkilerin ne yönde ve ne kadar değişeceğini hesaplamaya yarayan bir analizdir. Sonucun negatif değerli olması çevre açısından kazanç göstergesi olurken pozitif değerli olması ise yük yani çevreye olumsuz etki anlamına gelmektedir. Senaryolara ait etki değerlendirmesi sonuçlarının hesaplanmasının ardından her bir senaryoyu oluşturan proseslerin etkilere katkıları tek tek değerlendirilmiştir. Bu katkıların büyüklüğüne ve genel olarak senaryodaki önemlerine bağlı olarak prosesleri oluşturan çeşitli veriler için parametreler belirlenmiştir. Bu parametreler, yazılımın ilgili verileri duyarlılık analizi hesaplamalarında kullanabilmesi için birer metametikselsel araç olarak belirlenmiştir. Belirlenen parametreler; senaryolarda bulunan tüm metan, karbondioksit ve etanol çıktıları, azot ikame oranı, enzim kullanım miktarı, tampon kimyasalları kullanım miktarları ve ÖA için ısıtma, soğutma ve elektrik tüketim miktarlarıdır. Parametrelerin duyarlılığı duyarlılık katsayısı (DK) ile ifade edilmektedir ve bu katsayının hesaplanması Eşitlik 3.13’de verilmiştir.

$$DK = (\Delta \text{ Sonuç} / \text{İlk Sonuç}) \times (\text{İlk Parametre} / \Delta \text{ Parametre}) \quad (3.13)$$

Parametrelerin hesaplanması EASETECH yazılımı içinde bulunan pertürbasyon analizi aracı ile her bir etki kategorisi için yapılmıştır. DK değeri 0,4’ün üstünde hesaplanan parametreler yüksek duyarlılığa sahip parametreler olarak kabul edilmiştir (Zhao vd. 2019). Bu katsayı, parametre değerinde artış yönündeki %1’lik bir değişikliğin sonuç üzerinde negatif ya da pozitif yönde %0,4 ya da üzerinde bir değişikliğe sebep olacağı anlamına gelmektedir.

Duyarlılık analizinin ardından, senaryolar için belirsizlik analizi yapılmıştır. Bu analiz, yüksek duyarlılıktaki parametrelerin verilerindeki belirsizlik düzeylerinin tespit edilmesi amacıyla yapılan bir istatistiksel analizdir. Bu sayede modelin geliştirilmesi ya da gelecekte konu hakkında benzer modelleme çalışmaları yapılması halinde iyileştirilebilecek verilerin daha iyi anlaşılması amaçlanmıştır. Ayrıca elde edilen sonuçlar, yüksek belirsizliğe sahip olan parametrelerin etki ettiği çevresel parametrelerin belirlenmesini de sağlamaktadır. EASETECH yazılımında bulunan Monte Carlo simülasyon aracı ile yapılan analizlerde parametrelerin %5 standart sapma ile normal istatistiksel dağılıma sahip olduğu kabul edilmiştir. Monte Carlo simülasyonu YDA çalışmalarında parametre belirsizliklerinin tespit edilmesi için yaygın olarak kullanılan istatistiksel bir yöntemdir (Clavreul vd. 2012).

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Karakterizasyon Analizleri Sonuçları

TÜBİTAK 114O941 projesi kapsamında, dallı darının ülkemize adaptasyonu için 8 farklı dallı darı çeşidinin ülkemizin farklı coğrafi özellikler taşıyan 9 noktasında ekimi yapılmıştır. Ekim çalışmaları sonunda dallı darı hasat verimi ve teorik etanol potansiyelinin birlikte değerlendirilmesi neticesinde Kanlow çeşidi dallı darının en yüksek potansiyele sahip olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle, bu tez kapsamındaki analiz ve deneyler Kanlow çeşidi dallı darı kullanılarak yapılmıştır. Dallı darı Konya – Karapınar’da bulunan araştırma arazisinde yetiştirilmiş ve hasat sonrasında temin edilmiştir. Çok yıllık bir bitki olması nedeniyle 2016 yılının Ocak, Ağustos ve Kasım aylarında hasat edilmiş ve bitki kompozisyonunda zamanla ortaya çıkan değişimler karakterizasyon analizleri ile belirlenmiştir. Ocak ve Ağustos hasatlarından alınan Kanlow çeşidi dallı darılar yalnızca karakterizasyon analizleri ve BMP testi için kullanılırken, Kasım hasatına ait Kanlow numuneleri karakterizasyon analizleri ve ÖA deneyleri, ardından da SSF ve BMP deneyleri için kullanılmıştır. Bu kapsamda, Ocak ve Ağustos hasatlarına ait Kanlow çeşidi dallı darılar 50°C sıcaklıkta etüvde kurutularak yaklaşık 3 mm partikül çapına öğütülürken, Kasım hasatına ait Kanlow tarlada serilerek kurutulmuş ve homojeniteyi arttırmak ve deneyler sırasında operasyonel kolaylığı sağlamak için partikül çapının çok daha küçük olması tercih edilmiştir. Partikül çapının küçültülmesi için çekiçli değirmen kullanılarak öğütülen Kanlow 0,5 mm gözenek çaplı elekten elenmiş ve elek altında kalan materyal deneysel çalışmalarda kullanılmıştır. Kullanılan materyalin partikül çapının belirlenmesi için Bölüm 3.1.1’de açıklanan şekilde elek analizi yapılmıştır. Elek analizi sonrası, öğütülmüş Kanlow çeşidinin 0,075, 0,125, 0,180, 0,250, 0,30, 0,425, 0,500, 1 ve 2 mm açıklığa sahip elekler üzerinde kalan kısımları Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1. Elek analizi sonunda farklı gözenek çaplı elekler üzerinde kalan materyal

3 tekrarlı yapılan elek analizi sonucunda, çekiçli değirmen ile öğütülüp elenerek elde edilen Kasım 2016 hasatına ait Kanlow çeşidi numunenin ortalama partikül çapının 0,31 mm olduğu belirlenmiştir. 0,075, 0,125, 0,180, 0,250, 0,30, 0,425, 0,500, 1 ve 2 mm açıklığa sahip elekler üzerinde kalan numunelerin ortalama % miktarları ise sırasıyla, 8,49, 12,13, 16,92, 8,19, 21,26, 14,70, 11,88, 5,56, 0,12 ve 0,06 olarak tespit edilmiştir.

Kurutulan ve öğütülerek kendi içinde homojenize edilen üç hasat dönemine ait Kanlow numunelerine Bölüm 3.2’de detaylı olarak açıklanan karakterizasyon analizleri uygulanmıştır. Her biri üç tekrarlı olacak şekilde yapılan analizlerde tekrarlar arası hata oranı %5’i aşmamaktadır. Bu, analizlerin tekrar edilebilirlik açısından geçerli sonuçlar verdiğini göstermektedir. Karakterizasyon analizlerine ait ortalama sonuçlar Çizelge 4.1’de sunulmuştur.

Çizelge 4.1. Dallı darının karakterizasyon analizleri sonuçları

Analiz	Birim	Ocak	Ağustos	Kasım
Toplam Katı Madde, TKM	(g/kgNumune)	968,34	977,92	939,81
Uçucu Katı Madde, UKM	(g/kgNumune)	888,87	911,58	863,13
Toplam Şeker	(mg/gUKM)	150,30	101,29	140,69
İndirgen Şeker, İndŞeker	(mg/gUKM)	43,74	38,20	40,19
Ekstrakte olabilen Madde ve Yağ	(mg/gUKM)	18,87	17,19	11,67
Çözünmüş Protein	(mg/gUKM)	38,26	45,27	59,81
Toplam Kjeldahl Azotu, TKN	(mg/gUKM)	18,09	11,08	5,26
Asitte Çözünen Lignin, ASL	(%)	2,78	1,90	2,46
Asitte Çözünmeyen Lignin, AIL	(%)	18,33	19,32	17,99
Van Soest Fraksiyonu				
Çözünür Madde (SOLU)	(%)	22,67	24,84	22,01
Hemiselüloz (HEMI)	(%)	38,93	31,67	36,24
Selüloz (CELL)	(%)	31,52	35,27	35,94
Lignin (LIGN)	(%)	6,88	8,23	5,81
Toplam Karbon, TK	(%)	42,43	41,39	41,57
İnorganik Karbon, İK	(%)	0,12	0,13	0,12
Toplam Organik Karbon, TOK	(%)	42,31	41,26	41,45
Elementel Analiz				
C	(%)	40,00	42,50	41,95
H	(%)	6,15	6,12	6,14
N	(%)	1,69	0,98	0,35
S	(%)	0	0	0
İz Elementler				
Mg	ppm	2746,57	2433,33	2514,67
Al	ppm	146,70	225,03	158,70
Fe	ppm	131,55	130,25	132,63
Cu	ppm	3,65	2,70	6,36
Mn	ppm	53,42	47,53	42,10
Sr	ppm	22,18	31,71	19,46
Se	ppm	0,29	0,25	0,19
Ca	ppm	8186	4915,56	36,47
Na	ppm	59,29	2251,67	2,79
K	ppm	735,30	7183,30	6,83
Yapısal Karbonhidratlar				
Sellobiyoz	%	0	0	0
Glukoz	%	27,91	36,42	39,58
Ksiloz	%	18,18	19,84	20,66
Galaktoz	%	5,33	3,64	4,19
Arabinoz	%	5,87	4,23	6,08
Mannoz	%	0	0	0
Alt Isıl Değer	kcal/kg	3511	3475	3419

Literatürde dallı darı çeşitlerine odaklanılarak yapılmış az sayıda çalışma bulunmaktadır ve bu çalışmalar daha çok farklı dallı darı çeşitlerinin tarımsal gelişimlerini kıyaslamak amacıyla yapılmıştır (Aurangzaib vd. 2018; Mutegi vd. 2014; Roosendaal vd. 2016; Scagline-Mellor vd. 2018; Stewart vd. 2017). Bu nedenle, tez kapsamında elde edilen analiz sonuçları genellikle çeşit özelinde değil, dallı darı genelinde raporlanan sonuçlarla karşılaştırılabilir. Bu durum tez kapsamında elde edilen bu karakterizasyon sonuçlarının literatüre katkısını özgünleştirmektedir.

Ocak, Ağustos ve Kasım 2016 hasatlarında Kanlow numunesinin TKM değerleri sırasıyla 968,34, 977,92 ve 939,81 g/kg (%96,83, 97,79 ve 93,98) olarak, UKM değerleri ise 888,87, 911,58 ve 863,13 g/kg (%88,89, 91,16 ve 86,31) olarak tespit edilmiştir. Üç hasat dönemine ait TKM ve UKM değerleri birbirine yakın ölçülmüştür. Kasım 2016 dönemine ait TKM sonuçlarında Ağustos 2016 dönemine göre düşüş olmasının hasattan önce yağış mevsiminin başlamış olması ile ilgili olabileceği düşünülmektedir. El-Mashad (2015) iki gün süresince açık havada kurutulan Kanlow numunesine ait TKM ve UKM değerlerini sırasıyla %90,9 ve 86,6 olarak tespit etmiştir. Frigon vd. (2012) sonbahar aylarında hasat edilen Kanlow için TKM ve UKM değerlerini sırasıyla 961 ve 934 g/kg olarak ölçmüştür. Fahmi vd. (2007) dallı darı için TKM ve UKM değerlerini sırasıyla %91,7 ve 87,4 olarak belirlemiştir. Tez kapsamında Kanlow numunesinden elde edilen veriler literatür ile uyumludur.

Numuneye ait Ocak, Ağustos ve Kasım 2016 toplam şeker sonuçları sırasıyla 150,30, 101,29 ve 140,69 mg/gUKM olarak tespit edilmiştir. Ağustos'tan Kasım'a kadar geçen süre içinde numunenin toplam şeker içeriğinde artış olduğu gözlenirse de ilk hasatta tespit edilen konsantrasyona kadar yükselmemiştir. Aurangzaib vd. (2016) 5 dallı darı çeşidini izledikleri iki yıl süresince şeker içeriğinde bu çalışmaya benzer bir azalış-artış eğilimi gözlemişlerdir ve çeşitler için şeker miktarını 175,2 – 189,3 g/kgTKM aralığında ölçmüşlerdir. Benzer bir eğilim numuneye ait indirgen şeker içeriğinde de tespit edilmiştir. Numuneye ait Ocak, Ağustos ve Kasım 2016 toplam indirgen şeker sonuçları sırasıyla 43,74, 38,20 ve 40,19 mg/gUKM olarak tespit edilmiştir. Butkutė vd. (2013) dallı darının çözünmüş indirgen şeker miktarını 26,6 – 67,8 mg/gTKM aralığında tespit etmiştir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar literatürde raporlanan sonuçlar ile benzerlik göstermektedir.

Kanlow numunesinin Ocak, Ağustos, Kasım 2016 hasat dönemlerine ait ekstrakte olabilen madde ve yağ analizi sonuçları sırasıyla 18,87, 17,19 ve 11,67 mg/gUKM olarak tespit edilmiştir. Sonuçlardan görüldüğü üzere Kanlow çeşidi dallı darı numunesinin yağ içeriği oldukça düşüktür ve zamanla azalmaktadır. Bu sonuç, şeker içeriği açısından zengin olduğu bilinen dallı darı için beklenen bir sonuçtur. Bununla birlikte, literatürde dallı darıya ait yağ miktarının ölçüldüğü bir çalışmaya rastlanılamadığından tespit edilen sonucun karşılaştırmasının yapılması mümkün olmamıştır.

Üç hasat dönemi için çözünmüş protein değerleri sırasıyla 38,26, 45,27 ve 59,81 mg/gUKM olarak tespit edilmiştir. Üç hasat döneminde de yapılan protein analizi, çok yıllık bir bitki olan dallı darının protein içeriğinin zamanla arttığını göstermektedir. Bals vd. (2007) tarafından yapılan çalışmada Alamo çeşidine ait protein içeriği 73 mg/gTKM olarak tespit edilmiştir. Kim vd. (2011) ise dört farklı dallı darı çeşidi için yaptıkları analizler sonucunda protein içeriğini %1,2 – 5,4 aralığında tespit etmişlerdir. Tez kapsamında elde edilen protein sonuçları özellikle son hasat dönemi için Bals vd

tarafından tespit edilen sonuca yakın olmakla birlikte tüm hasat dönemleri için Kim vd tarafından tespit edilen aralık içinde kalmaktadır.

Ocak, Ağustos ve Kasım 2016 hasat dönemlerine ait TKN sonuçları sırası ile 18,09, 11,08 ve 5,26 mg/gUKM olarak tespit edilmiştir. Kanlow çeşidi dallı darının Kjeldahl azotu içeriğinin zamanla azaldığı gözlenmektedir. Jackowiak vd. (2011) tarafından yapılan çalışmada Kanlow çeşidinin TKN miktarı 0,99 mg/gTKM olarak belirlenmiştir. Grigatti vd. (2004) ise farklı dallı darı çeşitlerini inceledikleri araştırmada Kanlow'un TKN konsantrasyonunu 6,6 mg/g olarak tespit etmiştir. Bu tez çalışmasında tespit edilen TKN içeriği daha yüksek olmakla birlikte Grigatti vd tarafından tespit edilen değerler ile özellikle son hasat döneminde benzerlik göstermektedir.

Dallı darının hemiselüloz içeriğinin zamanla artarken lignin içeriğinin ise azaldığı, selüloz ve çözünmüş madde içeriğinin ise yaklaşık aynı kaldığı üç hasat dönemi için yapılan analiz sonuçlarında gözlenmiştir. Kasım 2016 hasatına ait SOLU, HEMI, CELL, ve LIGN sonuçları sırasıyla %22,40, 36,24, 35,94 ve 5,42 olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlar literatürde HEMI, CELL, ve LIGN için verilen sırasıyla % 31,56 –35,4, %32,1 – 40,2 ve %3,1 – 9,27 aralıklarıyla tutarlılık göstermektedir (Aurangzaib vd. 2016; Hu vd. 2011a; Oginni vd. 2017; Wilson vd. 2016). Lignin, mikroorganizmalar tarafından parçalanamayan ve enzimlerin şeker moleküllerine erişimini güçleştiren bir bileşendir. Bu nedenle dallı darı yapısındaki miktarının azalması, bitkinin şekerlerinin kullanılarak enerji üretilmesine daha elverişli hale gelmesi anlamını taşımaktadır.

Asitte çözünen lignin sonuçları sırasıyla %2,78, 1,90 ve 2,46 olarak, asitte çözünmeyen lignin sonuçları ise %18,33, 19,32 ve 17,99 olarak tespit edilmiştir. Yan vd. (2012) tarafından yapılan çalışmada Kanlow için asitte çözünen ve çözünmeyen lignin miktarı sırasıyla %2,5 ve 21 olarak verilmiştir. Frigon vd (2012) ise sonbaharda hasat edilen Kanlow'a ait asitte çözünen ve çözünmeyen lignin miktarlarını sırasıyla %1,6 ve 20,7 olarak ölçmüştür. Elde edilen sonuçlar literatürde bulunabilen sonuçlar ile uyumludur.

TK içeriğinde zamanla yalnızca %0,63, TOK içeriğinde ise %0,86 azalma belirlenmiştir. Ölçülen TK değerlerinin elementel analiz sonucunda tespit edilen C %'si ile oldukça yaklaşık değerlerde olduğu gözlenmektedir. Elementel analiz sonuçları değerlendirildiğinde Kanlow çeşidinin karbon ve hidrojen içeriğinin zaman içinde yaklaşık aynı kaldığı gözlenmektedir. Karbon miktarı hasat dönemleri için sırasıyla %40,00, 42,50 ve 41,95 olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar tespit edilen TK içeriği ile de uyumludur. Azot içeriği ise zamanla azalmaktadır. İlk hasat döneminde %1,69 ölçülen N, son hasat döneminde %0,35'e düşmüştür. Bu sonuç TKN analiz sonuçlarının gösterdiği azalma eğilimi ile de tutarlıdır. Oginni vd. (2017) Bo Master ve Kanlow çeşitlerinin piroliz ile değerlendirilme potansiyelini araştırdıkları çalışmalarında bu çeşitler için elde ettikleri elementel analiz sonuçlarını da yayınlamışlardır. Buna göre, kuzey Amerika'da yetiştirilmiş Kanlow çeşidine ait karbon, hidrojen ve azot içerikleri sırası ile %47,03, 6,45 ve 0,53 olarak raporlanmıştır. Makaju vd. (2013) Kasım ayında numunesi alınan Kanlow için karbon ve azot içeriklerini sırasıyla %48 ve 0,30 olarak belirtmiştir. Bu tez kapsamında elde edilen sonuçlar ile literatürde bulunan sonuçlar tutarlıdır.

Kanlow çeşidinin farklı hasat dönemlerinde tespit edilen iz element kompozisyonuna göre Ocak, Ağustos ve Kasım dönemlerinde Kanlow çeşidi Ca, Na ve

K açısından önemli değişimler göstermiştir. Ağustos döneminde Na ve K elementlerinin konsantrasyonu artarken Kasım döneminde tekrar azalmıştır. Dallı darıda bulunan makro nutrientlerden olan bu mineral maddeler Yang vd. (2009) tarafından 31 farklı dallı darı çeşidinin iz element içeriğinin incelendiği çalışmada Ca, Na ve K için sırasıyla 2464 – 9532, 10 – 2763 ve 3274 – 13144 ppm olarak tespit edilmiştir. Bu çalışmada ise aynı elementler sırasıyla 36,47 – 8186, 2,79 – 2251,67 ve 6,83 – 7183,30 ppm aralıklarında tespit edilmişlerdir. Çalışmadan elde edilen sonuçlar konsantrasyon aralığı açısından literatürdeki bu sonuçlarla benzerlik göstermekle birlikte farklı hasat dönemlerindeki iz element konsantrasyonu değişimini kıyaslayan bir çalışmaya rastlanmadığı için bu salınım ile ilgili bir karşılaştırma yapmak mümkün olmamıştır. Analiz edilen Kanlow numunelerinde Al, Mg, Fe, Cu, Mn, Sr ve Se elementlerinin konsantrasyonları üç hasat dönemi süresince önemli değişiklikler göstermemiştir. Yine Yang vd. (2009) tarafından yapılan çalışmada Al hariç bu elementler için tespit edilen aralıklar sırası ile 1630,32 – 4802,32, 15,87 – 224,91, 5,28 – 20,72, 35,37 – 163,31, 8,52 – 27,31 ve 0 – 0,26 ppm olarak tespit edilmiştir. Fahmi vd. (2007) ise çalışmalarında dallı darı için araştırdıkları Ca, Na, K, Al, Mg, Fe, Cu ve Mn elementlerine ait konsantrasyonları sırası ile, 6173, 158, 717, 102, 542, 113, 2 ve 41 ppm olarak ölçmüşlerdir. Çizelge 4.1’de verilen iz element sonuçları literatürdeki bu değerler ile uyumlu olmakla birlikte iz element içeriğinin toprak yapısı ile ilişkili olduğu bilinmektedir.

Yapısal karbonhidrat profili incelendiğinde en önemli bileşenleri glukoz ve ksilozun oluşturduğu görülmektedir. Altı karbonlu bir şeker olan glukoz selülozun yapı taşını oluştururken hemiselülozda da beş karbonlu şekerler ile birlikte bulunmaktadır. Beş karbonlu ksiloz ise glukozla birlikte olmak üzere hemiselülozda bulunmaktadır (Yu vd. 2017). Her iki şekerin de Kanlow çeşidi dallı darı içinde zamanla arttığı görülmektedir. Ocak, Ağustos ve Kasım hasatlarında glukoz içeriği sırası ile %27,91, 36,42 ve 39,58 olarak ölçülürken, ksiloz içeriği ise 18,18, 19,84 ve 20,66 olarak tespit edilmiştir. Hu vd. (2010) Kanlow’un sap ve yaprak kısımlarına ayrı ayrı uyguladıkları analizlerde yapısal karbonhidrat kompozisyonunun ağırlıklı bileşenlerinin glukoz ve ksiloz olduğunu belirlemişlerdir. Sap ve yapraklarda glukoz ve ksiloz içeriği sırasıyla %44,3 ve 24 ile %35,6 ve 22,3 şeklinde tespit edilmiştir. Yine aynı çalışmada galaktoz ve arabinoz içerikleri ise bitki sapları için sırasıyla %0,7 ve 2,2, yaprakları için ise %1,6 ve 4,4 olarak tespit edilmiştir. Thammasouk vd. (1997) dallı darı için glukoz, ksiloz, galaktoz ve arabinoz içeriklerini sırasıyla, 34,8, 23,4, 2,1 ve 3,6 şeklinde raporlamıştır. Yan vd. (2010) dört farklı dallı darı çeşidini inceledikleri çalışmalarında dallı darı çeşitlerine ait glukoz, ksiloz, galaktoz, arabinoz ve mannoz içeriklerini sırasıyla, %37 – 38,9, 28,8 – 30,0, 1,3 – 1,5, 3,7 – 4,0 ve 0,7 – 0,9 aralıklarında tespit etmişlerdir. Birbirine çok yakın miktarlarda tespit edilen bu çeşitler içinden en yüksek glukoz içeriğine sahip olan çeşidin Kanlow olduğu belirlenmiştir. Bu çalışma kapsamında tespit edilen yapısal karbonhidrat kompozisyonu literatürde sunulan yapısal karbonhidrat kompozisyonu ile tutarlılık göstermektedir.

Ocak, Ağustos ve Kasım 2016 hasatlarına ait numunelerin alt ısı değerleri sırasıyla 3511, 3475 ve 3419 kcal/kg (sırasıyla 14,69, 14,54 ve 14,31 MJ/kg) olarak tespit edilmiştir. Sonuçlara göre Kanlow çeşidinin alt ısı değeri ilerleyen hasat dönemlerinde bir miktar azalmaktadır. Oginni vd. (2017) tarafından yapılan çalışmada Kanlow’a ait üst ısı değeri 19,34 MJ/kg olarak ölçülmüştür ve bu çalışmadaki değerlere yakındır.

Elde edilen sonuçların geneline bakıldığında dallı darının anavatanında ya da adaptasyonu tamamlanmış topraklarda yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar ile bu çalışmadan elde edilen sonuçların oldukça uyumlu olduğu gözlenebilmektedir. Dallı darının ülkemize adaptasyonu için araştırmaların yürütüldüğü TÜBİTAK 114O941 projesi kapsamında üretilen Kanlow çeşidinin analiz edilmesi ile elde edilen ve literatür ile uyumlu sonuçlar, bitkinin kompozisyonu açısından tam potansiyeline ulaşabilecek düzeyde olduğunu göstermektedir.

4.2. Termal – NaOH ÖA Sonuçları

Karakterizasyon analizlerinin tamamlanmasının ardından, dallı darıdan elde edilebilecek etanol ve metan miktarını arttırmak amacı ile ham dallı darı numunesine Çizelge 3.6’da koşulları verilen termal – NaOH ÖA deneyleri uygulanmıştır. Farklı reaksiyon sıcaklıkları, reaksiyon süreleri ve NaOH konsantrasyonlarında uygulanan termal – NaOH ÖA’nın dallı darının çözünebilir şeker ve KOİ içeriği ile biyoyakıt potansiyelini nasıl etkileyeceğinin tespit edilmesi hedeflenmiştir.

Kanlow türü dallı darıya uygulanan termal – NaOH ÖA deneylerinin tamamlanmasının ardından deneylerin etkinliğinin tespit edilebilmesi için çeşitli analizler yapılmıştır. Cevap değişkenlerinin değerlerini belirleyebilmek ve farklı ÖA koşulları altında ortaya çıkan sonuçları tespit edebilmek için pH, çİndŞeker, çKOİ, yapısal karbonhidratlar, inhibitör maddeler, biyoetanol potansiyeli ve SSF sonrasında geriye kalan materyalin metan potansiyeli ilgili bölümlerde açıklanan metotlar kullanılarak analiz edilmiştir. Her bir analize ait sonuçlar, bu sonuçlar kullanılarak yapılan proses optimizasyon ve validasyon sonuçları aşağıda sırasıyla sunulmuştur.

4.2.1. Termal – NaOH ÖA prosesinin ortam pH’ı üzerine etkisi

Design Expert® 7 MKT tarafından önerilen ÖA deneylerinde NaOH konsantrasyonu %0 – 2 (w/w) aralığında uygulanmıştır. Yapılan deneylerin başlangıç (t=0) anında ve reaksiyon süresinin tamamlanmasından sonra, deney ortamının buz banyosu içinde oda sıcaklığına soğutulmasının ardından pH ölçümleri yapılmış ve kaydedilmiştir.

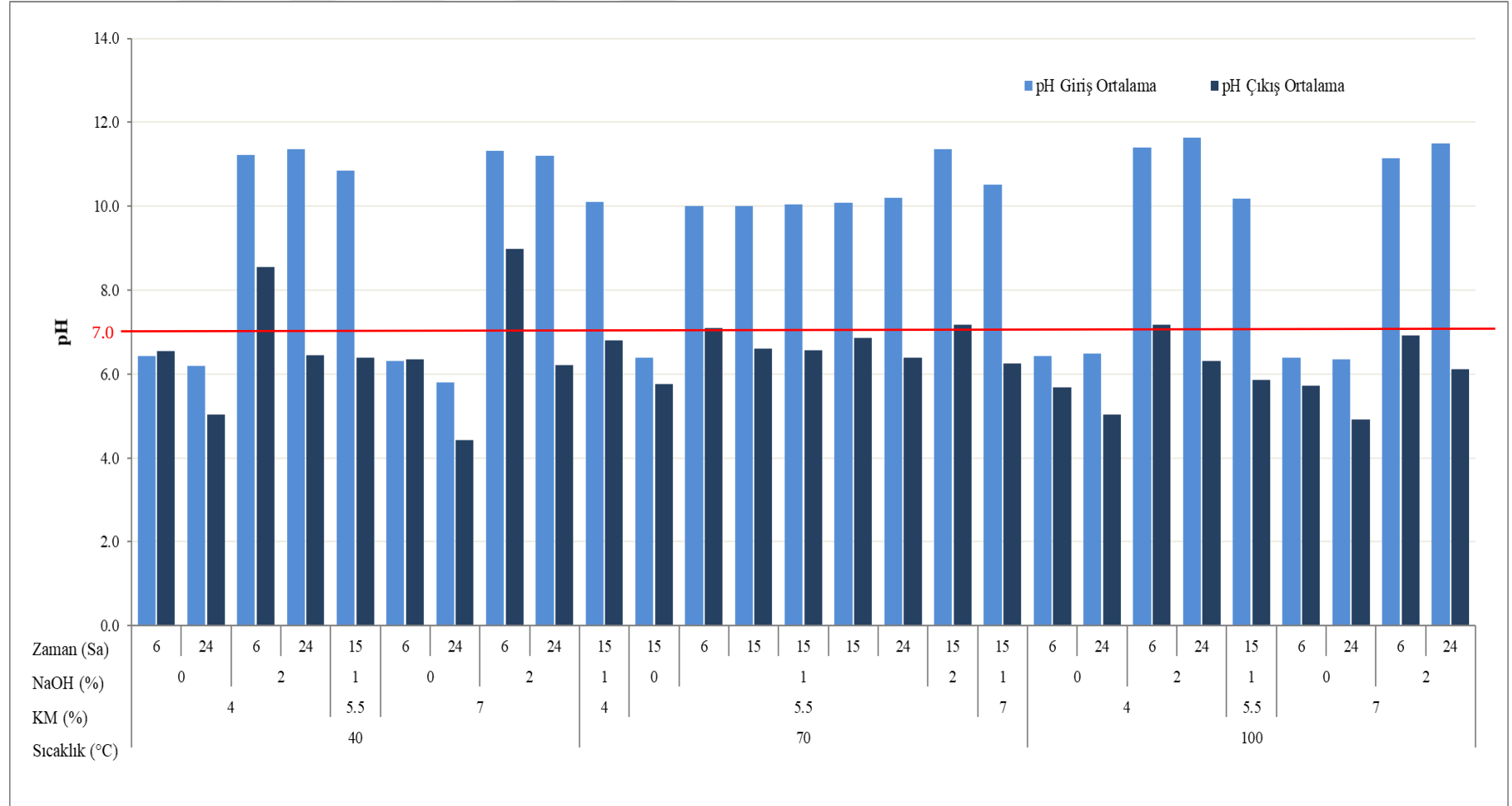
Şekil 4.2’de her bir deney koşuluna ait ortalama başlangıç ve çıkış pH değerleri verilmiştir. Şekil 4.2’den de görülebileceği üzere pH’nın yaklaşık aynı kaldığı hafif ÖA koşullarına ait iki deney (%4 KM, 40°C, %0 NaOH ve 6 saat, %7 KM, 40°C, %0 NaOH ve 6 saat) dışındaki tüm deneylerde pH değerleri azalmıştır. ÖA uygulamadan önce ölçülen pH, eklenen NaOH miktarına bağlı olarak 11,63 ile 6,20 arasında değişirken, uygulama sonrası ölçülen pH aralığı, uygulanan ÖA deney koşullarına bağlı olarak 8,98 ile 4,43 arasında olmuştur. ÖA sonrası ölçülen en düşük pH değeri, %7 KM, 40°C, %0 NaOH ve 24 saat deneyinde, en yüksek pH değeri ise %7 KM, 40°C, %2 NaOH ve 6 saat deneyinde gözlenmiştir. Başlangıç pH değeri ile ÖA sonrası pH değeri arasındaki en yüksek fark ise 5,39 ile %7 KM, 100°C, %2 NaOH ve 24 saat koşullarındaki ÖA deneyinde tespit edilmiştir.

Tamamlanan termal – NaOH ÖA deneyleri sonunda deney süresi arttıkça pH değerlerindeki azalmanın arttığı gözlenmiştir. Örneğin, %4 KM, 40°C, %2 NaOH ve 6 saat deneyinde pH 11,22’den 8,56’ya düşerken aynı koşullardan yalnızca deney süresinin

deęiřtirildięi (arttırıldıęı) %4 KM, 40°C, %2 NaOH ve 24 saat deneyinde pH 11,35'ten 6,45'e dūřmūřtır.

pH değerlerindeki bu azalma NaOH molekülünün sulu ÖA ortamında reaksiyon süresi ve sıcaklık etkisi ile iyonize olması ve Na⁺ ile OH⁻ iyonlarının lignoselülozik materyalde farklı bileşenler ile baę kurarak bazık özelliklerini yitirmesi ile açıklanabilmektedir (Karimi vd. 2013). Buna ek olarak, ÖA etkisi ile açığa çıkan ve Bölüm 4.2.5'te açıklanan laktik ve asetik asit miktarları da başlangıç pH değerinin dūřmesi üzerinde etkili olmaktadır.





Şekil 4.2. Termal – Na OH ÖA deneyleri giriş ve çıkış ortalama pH değerleri

4.2.2. Termal – NaOH ÖA prosesinin çİndŞeker üzerine etkisi

Design Expert® 7 MKT tarafından önerilen ÖA deneylerinin tamamlanmasının ardından her bir ÖA deneyinin sonunda alınan numunelerin santrifüjleme sonrası elde edilen sıvı kısımları kullanılarak DNS metodu ile çİndŞeker analizi yapılmıştır. Yapılan analiz ile dallı darıdan sıvı faza geçirilebilen indirgen şeker miktarının tespit edilmesi amaçlanmıştır. Paralel yapılan termal – NaOH ÖA deneylerinin çİndŞeker analizleri her bir paralel için üçlü olarak analiz edilmiş ve elde edilen ortalama sonuçlar standart sapmaları ile birlikte Şekil 4.3'te sunulmuştur. Şekil 4.4'te ise termal – NaOH ÖA deneyleri sonrası elde edilen çİndŞeker miktarlarının ham numunenin çİndŞeker miktarına göre % değişimleri verilmiştir.

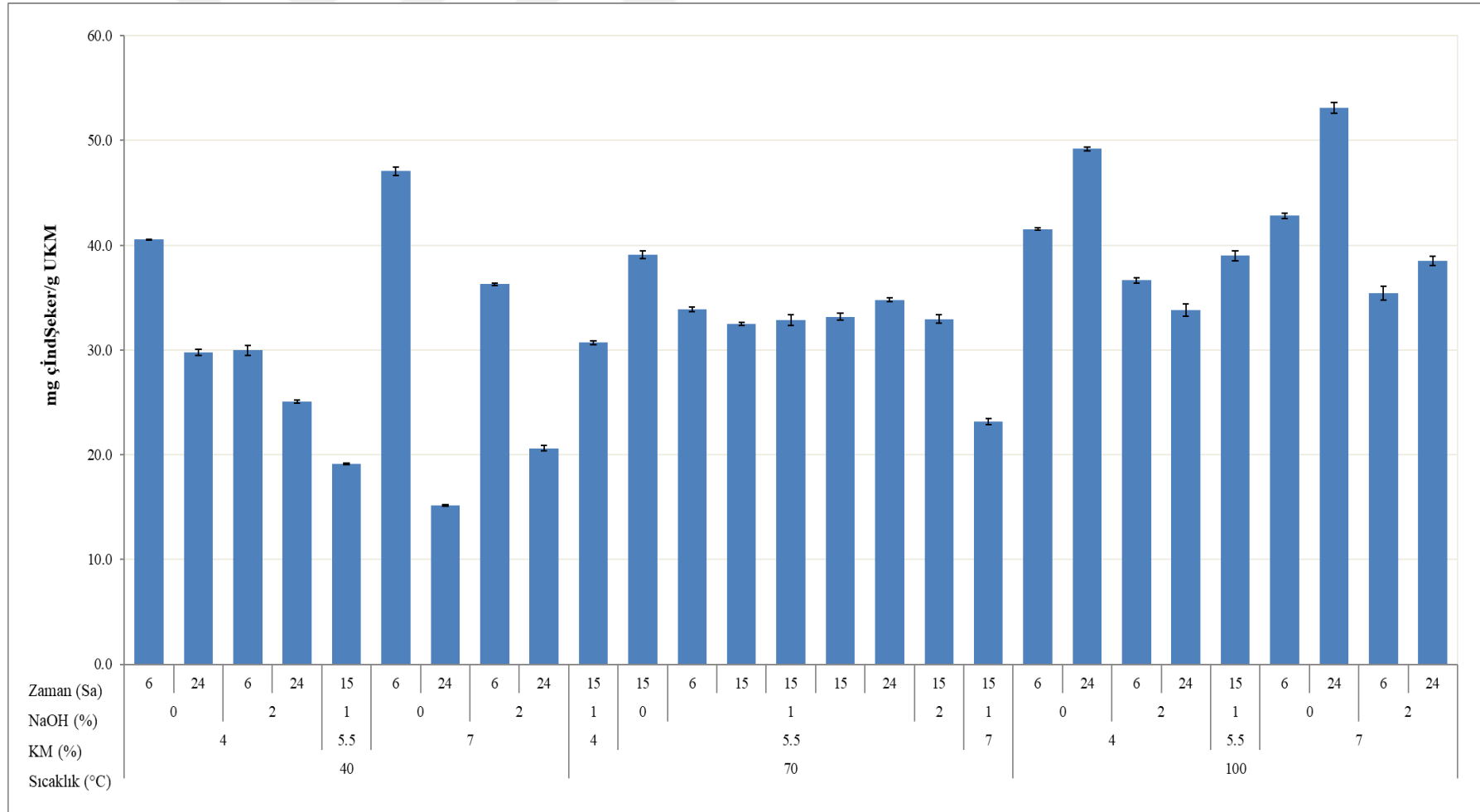
Şekil 4.3'ten görülebileceği üzere ÖA deneyleri sonrasında ölçülen çİndŞeker miktarı 15,15 ile 53,12 mg çİndŞeker/g UKM aralığında değişmiştir. Ölçülen maksimum çİndŞeker değeri %7 KM, 100°C, %0 NaOH ve 24 saat reaksiyon koşullarında ve minimum değer ise %7 KM, 40°C, %0 NaOH ve 24 saat reaksiyon koşullarında tespit edilmiştir. Maksimum çİndŞeker değerinin ölçüldüğü reaksiyon koşulları ile NaOH konsantrasyonu dışındaki değişkenlerin sabit tutulduğu ve NaOH konsantrasyonunun ise %2 olacak şekilde artırıldığı reaksiyon koşullarında ölçülen çİndŞeker sonuçları karşılaştırıldığında %2 NaOH kullanılan deneyden elde edilen sonucun 38,48 mg çİndŞeker/g UKM olduğu ve çİndŞeker değerindeki % artışın ise 98,31'den 43,64'e düştüğü görülmektedir. Benzer şekilde ikinci en yüksek çİndŞeker konsantrasyonunun (49,20 mg çİndŞeker/g UKM) tespit edildiği reaksiyon koşulları incelendiğinde de NaOH konsantrasyonunun %0 olduğu görülmektedir. %4 KM, 100°C, %0 NaOH ve 24 saat olan bu koşullarda ham numuneye göre çİndŞeker artışı %83,66 iken yalnızca NaOH konsantrasyonunun artırıldığı %4 KM, 100°C, %2 NaOH ve 24 saat koşullarında çİndŞeker artışı %26,26'ya gerilemiştir. Her iki reaksiyon koşulunda yüksek NaOH miktarının çİndŞeker konsantrasyonu üzerinde olumsuz etkisi olduğu görülmektedir. NaOH kullanılmadığında ve yüksek reaksiyon sıcaklığı koşullarında dallı darıdan elde edilebilecek çİndŞeker konsantrasyonu artmaktadır.

Merkez nokta reaksiyon koşullarında (%5,5 KM, 70°C, %1 NaOH ve 15 saat) çİndŞeker değeri 32,86 mg çİndŞeker/g UKM olarak ölçülmüştür ve ham numuneye göre elde edilen artış %22,66 olarak hesaplanmıştır. İncelenen ÖA koşullarının orta değerlerini temsil eden merkez nokta deneyinin çİndŞeker artışına etkisi maksimum artış değeri olan %98,31'e kıyasla düşük kalmıştır.

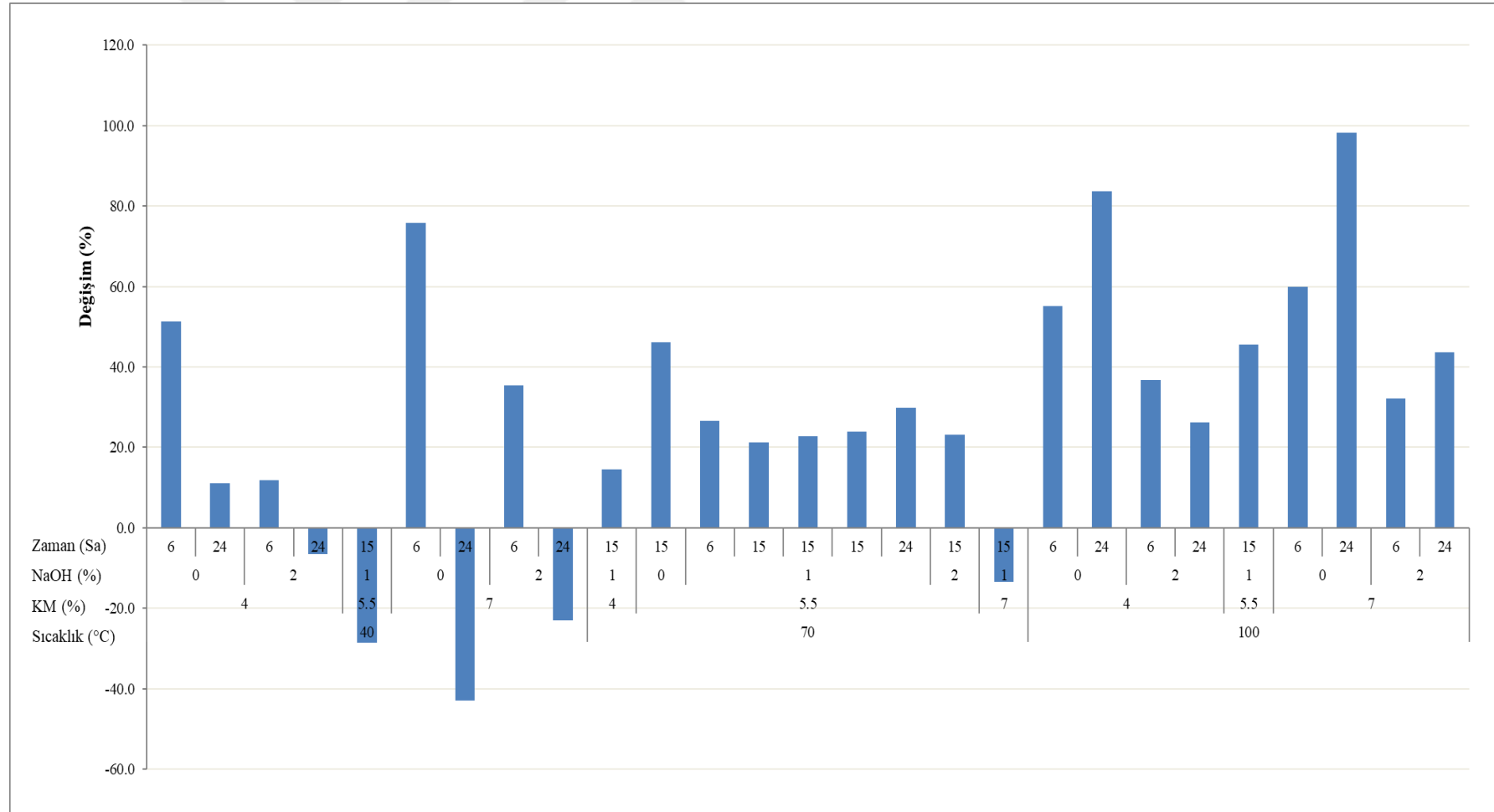
Reaksiyon süresinin etkisi açısından değerlendirme yapıldığında, diğer ÖA deney değişkenleri sabit tutularak yapılan kıyaslamalarda reaksiyon süresinin artırılmasının çİndŞeker konsantrasyonu üzerinde özellikle düşük sıcaklıklarda olumsuz etkileri olduğu gözlenmiştir. Örneğin, %7 KM, 40°C, %2 NaOH ve 6 saat reaksiyon koşullarında çİndŞeker değeri 36,28 mg çİndŞeker/g UKM olarak ölçülürken, yalnızca reaksiyon süresi değiştirilerek 24 saate çıkartıldığında çİndŞeker değeri 20,62 mg çİndŞeker/g UKM ile daha düşük bir değer olarak ölçülmüştür. Benzer şekilde, %4 KM, 40°C, %0 NaOH reaksiyon koşullarında 6 ve 24 saat reaksiyon sürelerinin kullanıldığı deneylerle kıyaslandığında elde edilen sonuçlar sırasıyla, 40,54 ve 29,77 mg çİndŞeker/g UKM olarak tespit edilmiştir.

Farklı ÖA koşullarının çİndŞeker konsantrasyonu üzerindeki etkileri Design Expert® 7 programı ile modellenmiş ve kurulan bu modeller ÖA deneylerinin optimizasyonunda kullanılmıştır. ÖA koşullarını oluşturan bağımsız değişkenlerin çİndŞeker üzerindeki farklı etkilerine ait model grafikleri ve model sonuçları Bölüm 4.2.8.1’de sunulmuştur.

Literatürde bu tez çalışmasına benzer nitelikte yapılmış oldukça az sayıda araştırma bulunmaktadır. Yapılan literatür taraması kapsamında tespit edilen sonuçlara göre Capecchi vd (2016) tarafından yapılan çalışmada dallı darı %0,02 – 0,2 arasında NaOH konsantrasyonu kullanılarak 120°C’de 30 dk. süresince ÖA işlemine tabi tutulmuştur. Uygulanan ÖA sonrası yapılan analizlere göre sıvı fazda bulunan indirgen şeker miktarı tespit limitlerinin altında kalmıştır. Keshwani ve Cheng (2010) tarafından dallı darı için yapılan çalışmada %2 NaOH ile desteklenen 10 dk. mikrodalga ÖA işlemi sonucunda indirgen şeker veriminde ham numuneye göre yaklaşık 3 kat artış tespit edilmiştir. Benzer şekilde, dallı darı için yapılan çalışmalarda NaOH uygulamasının ham numuneye kıyasla, elde edilen indirgen şeker verimini yükselttiğine dair bulgular sunulmaktadır (Chang vd. 1997; Xu vd. 2010; Jin vd. 2014; Karp vd. 2015; Cianchetta vd. 2017). Bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, deney ortamına NaOH eklenmesinin çİndŞeker artışını ham numuneye kıyasla genel olarak arttırdığı literatürdeki bulgularla tutarlı şekilde tespit edilmiştir. Bununla birlikte, %0 NaOH konsantrasyonu ile yapılmış ÖA uygulamalarında elde edilen çİndŞeker konsantrasyonunun, %1 ve 2 NaOH içeren ÖA uygulamalarına kıyasla, özellikle yüksek sıcaklıklarda daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Elde edilen bu sonuç üzerinde etkili mekanizmanın, deney ortamında bulunan NaOH’in lignoselülozik şekerlerin solubilize olmasını sağlamasının ardından şeker parçalanma yan ürünlerinin açığa çıkmasına sebep olması olduğu düşünülmektedir. Bölüm 4.2.5’te verilen inhibitör madde analizi sonuçları bu yorumu desteklemektedir. Enerji bitkisinin katı fraksiyonundan yalnızca etanol üretimi hedeflendiğinde yüksek miktarda şekerin solubilize edilmesi etanol üretim potansiyeli açısından kayıp olarak değerlendirilebilir. Bu tez kapsamında minimum atık yaklaşımı ile tasarlanan proses akışına göre enerji bitkisinin etanol üretiminde kullanılmasının ardından ÖA ve SSF çıktılarının metan üretiminde değerlendirilmesi planlanmıştır. Bu nedenle, solubilize edilen indirgen şekerlerin proses akışı içinde biyoyakıta dönüştürülmesi muhtemeldir.



Şekil 4.3. Termal – NaOH ÖA deneyleri sonunda numunelerin sıvı fazından ölçülen çİndŞeker konsantrasyonları



Şekil 4.4. Dalı darı ham numunesine göre termal – NaOH ÖA uygulanan numunelerin çindŞeker değişimleri

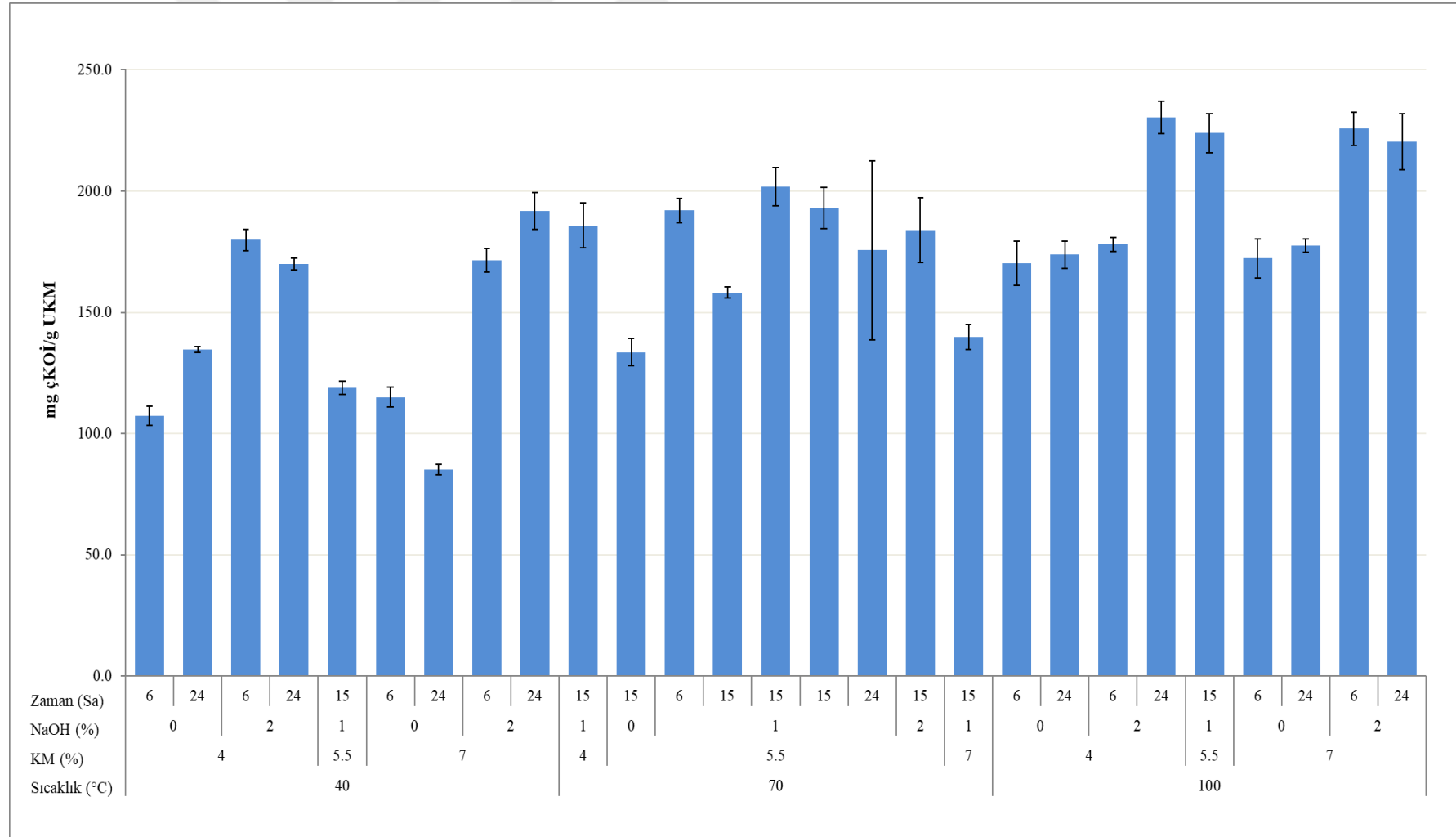
4.2.3. Termal – NaOH ÖA prosesinin çKOİ üzerine etkisi

Termal etki ve NaOH etkisi ile hidrolize olarak dallı darının katı fazından sıvı faza geçen organik madde miktarının bir göstergesi olarak ön arıtılmış numunelerin sıvı fazlarında çKOİ miktarları ölçülmüştür. Paralel olarak yapılan ÖA deneylerinin her birinden 3 tekrarlı çKOİ ölçümü yapılmıştır. Ölçülen ve ortalamaları alınan çKOİ miktarları standart sapmaları ile birlikte mg çKOİ/g UKM olarak Şekil 4.5'te, çKOİ'de ham dallı darı numunesine kıyasla oluşan % çKOİ değişimleri ise Şekil 4.6'da verilmiştir.

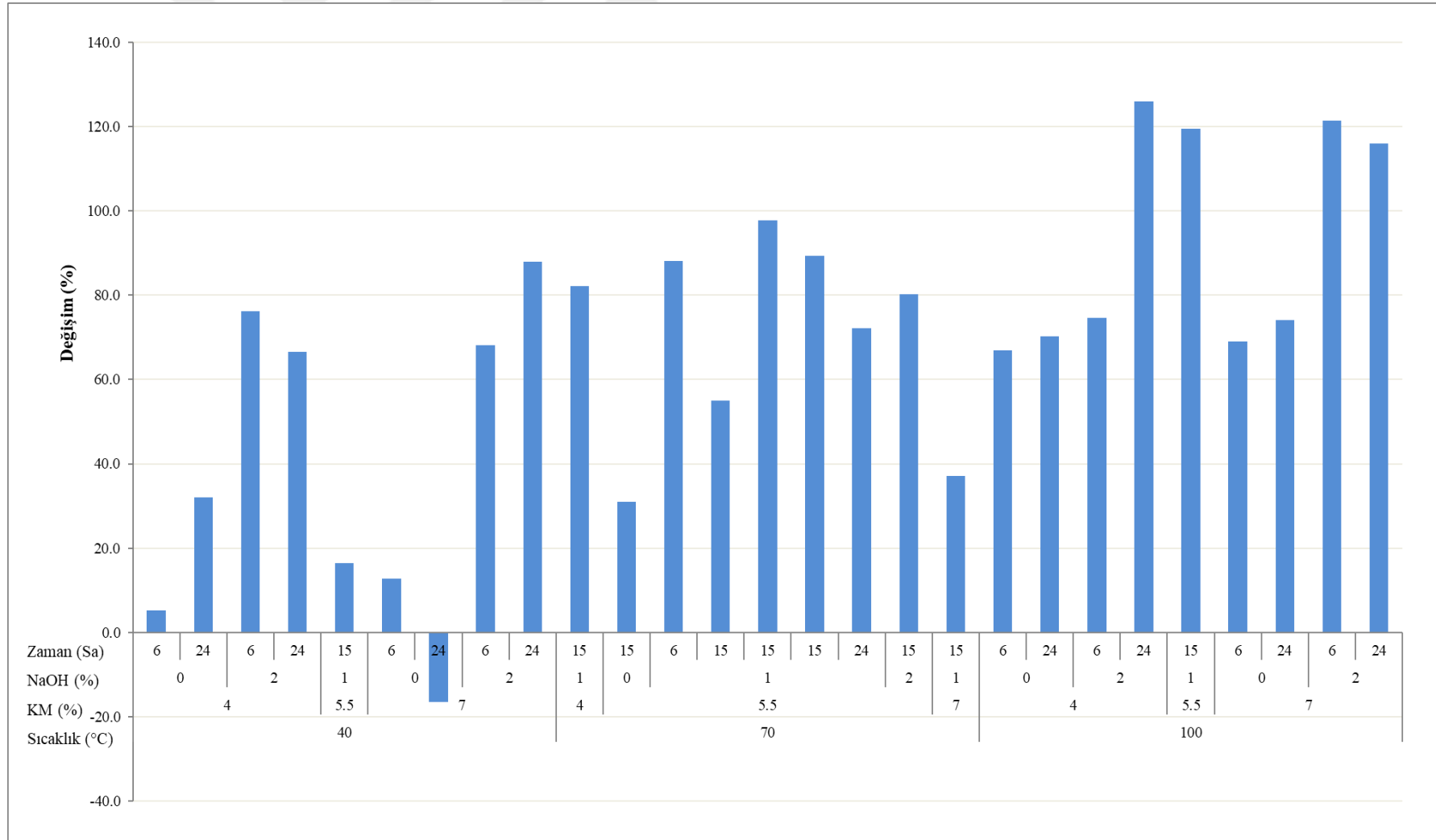
Maksimum çKOİ konsantrasyonu %4 KM, 100°C, %2 NaOH ve 24 saat reaksiyon süresi koşullarında 230,44 mg çKOİ/g UKM olarak ölçülmüştür. Ham dallı darı numunesine göre %125,9 artış tespit edilmiştir. Minimum çKOİ ise ham dallı darı numunesine göre %-16,5 azalma ve 85,19 mg çKOİ/g UKM değeri ile %7 KM, 40°C, %0 NaOH ve 24 saat reaksiyon süresi koşullarında ölçülmüştür. Ölçülen minimum değer, ham numunenin çKOİ değerinin altında tespit edilen tek değerdir. Reaksiyon süresinin aynı olduğu çeşitli deney koşullarında çKOİ artışı üzerinde NaOH konsantrasyonunun etkili olduğu gözlenmiştir. Merkez noktada (%5,5 KM, 70°C, %1 NaOH ve 15 saat reaksiyon süresi koşullarında) 3 tekrarlı deney yapılmış ve ortalama çKOİ değeri ham numune çKOİ değerine kıyasla %87,8 artış ile 201,78 mg çKOİ/g UKM olarak ölçülmüştür. Maksimum çKOİ artışı sağlanan koşullar ile merkez nokta deneylerinin sonuçları karşılaştırıldığında da yine NaOH konsantrasyonundaki artışın çKOİ artışına neden olduğu gözlenmiştir. Farklı olarak ise KM miktarı ile çKOİ artışı arasında doğru orantılı bir ilişki gözlenmemiştir.

Reaksiyon süresi dışındaki değişkenler sabit tutularak çKOİ üzerinde yalnızca reaksiyon süresinin etkisi gözlenmek istendiğinde ise reaksiyon süresi bağımsız değişkeninin elde edilen çKOİ değerleri üzerinde belirgin bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Örneğin, %4 KM, 40°C, %2 NaOH, 24 saat reaksiyon süresi koşullarında çKOİ artışı %66,6 ölçülürken, %4 KM, 40°C, %2 NaOH, 6 saat reaksiyon süresi koşullarında %76,3 ölçülmüştür. Benzer şekilde; %7 KM, 100°C, %2 NaOH, 6 saat reaksiyon süresi koşullarında çKOİ artışı %121,4 olurken, %7 KM, 100°C, %2 NaOH, 24 saat reaksiyon süresi koşullarında ise %116,0 olarak ölçülmüştür. Bununla birlikte, farklı bağımsız değişkenlerin ve kombinasyonlarının, cevap değişkenleri üzerindeki etkisinin daha net bir şekilde anlaşılabilmesi için ÖA koşullarının optimizasyonu aşamasında cevap değişkenlerine ait sonuçlar kullanılarak Design Expert® 7 programında modeller oluşturulmuştur. Oluşturulan bu modeller ile bağımsız değişkenlerin çKOİ üzerindeki tekli, ve ikili interaksiyon etkileri belirlenerek ilgili bölümde sunulmuştur.

Literatürde dallı darıya uygulanan ÖA çalışmaları çoğunlukla dallı darıdan elde edilebilecek şeker ya da etanol miktarının artırılmasını amaçlamaktadır. Bu nedenle KOİ ya da çKOİ ölçümü yapılan çalışmalar yok denecek kadar azdır. Jackowiak vd. (2011) tarafından metan potansiyelini arttırmak amacıyla Kanlow çeşidi dallı darı ile 90 – 180°C reaksiyon sıcaklığında yapılan mikrodalga ÖA uygulamasının ardından sıvı fazda 164 – 241 mg çKOİ/g TKM değerleri ölçülmüştür. Farklı bir ÖA uygulaması olmakla birlikte, bu çalışmada elde edilen çKOİ değerleri Jackowiak vd. (2011) tarafından yapılan çalışmanın sonuçları ile benzerlik göstermektedir.



Şekil 4.5. Termal – NaOH ÖA deneyleri sonunda numunelerin sıvı fazından ölçülen çKOİ konsantrasyonları



Şekil 4.6. Dalı darı ham numunesine göre termal – NaOH ÖA uygulanan numunelerin ÇKOİ değişimleri

4.2.4. Termal – NaOH ÖA prosesinin yapısal karbonhidratlar üzerine etkisi

Termal – NaOH ÖA deneylerinin tamamlanmasının ardından ön arıtılmış numunelerin sıvı fazlarında ABD Ulusal Yenilenebilir Enerji (NREL) Laboratuvarı tarafından önerilen “*Proses Numunelerinin Sıvı Fazında Şekerlerin, Yan Ürünlerin Ve Parçalanma Ürünlerinin Tespiti (NREL/TP-510-42623)*” (Sluiter vd. 2008) isimli analitik prosedür kullanılarak, Dionex Ultimate 3000 HPLC cihazı ile yapısal karbonhidrat analizi yapılmıştır. Uygulanan termal – NaOH ÖA deneylerinin, dallı darının katı formunda bulunan şeker kompozisyonunu sıvı faza geçirip geçirmediğinin tespit edilebilmesi için yapısal karbonhidratlar ölçülmüştür. Paralel yapılan ÖA deneylerinin her birinden elde edilen ortalama toplam yapısal karbonhidratlar Şekil 4.7’de, 6 karbonlu yapısal karbonhidratlar olan glukoz, galaktoz ve mannoza ait ortalama konsantrasyonlar Şekil 4.8’de ve 5 karbonlu yapısal karbonhidratlar olan selobiyoz, ksiloz ve arabinoza ait ortalama konsantrasyonlar Şekil 4.9’da sunulmuştur. Şekil 4.9’dan da görülebileceği gibi 27 adet deney setinin yalnızca 4 tanesinde düşük konsantrasyonlarda ksiloz tespit edilebilmiştir. Numunelerde ağırlıklı olarak selobiyoz, glukoz ve mannoz tespit edilmiştir. Arabinoz ise numunelerin tamamına yakınında tespit edilmiş olmakla birlikte daha düşük konsantrasyonlarda ölçülmüştür. 5 karbonlu şekerler olan ksiloz ve arabinoz içeriği 6 karbonlu şekerler olan glukoz, galaktoz ve mannozdan daha düşük ölçülmüştür. Bu, sıvı fazda hemiselüloz kaynaklı şeker miktarının, selüloz kaynaklı şeker miktarından düşük olduğunu göstermektedir.

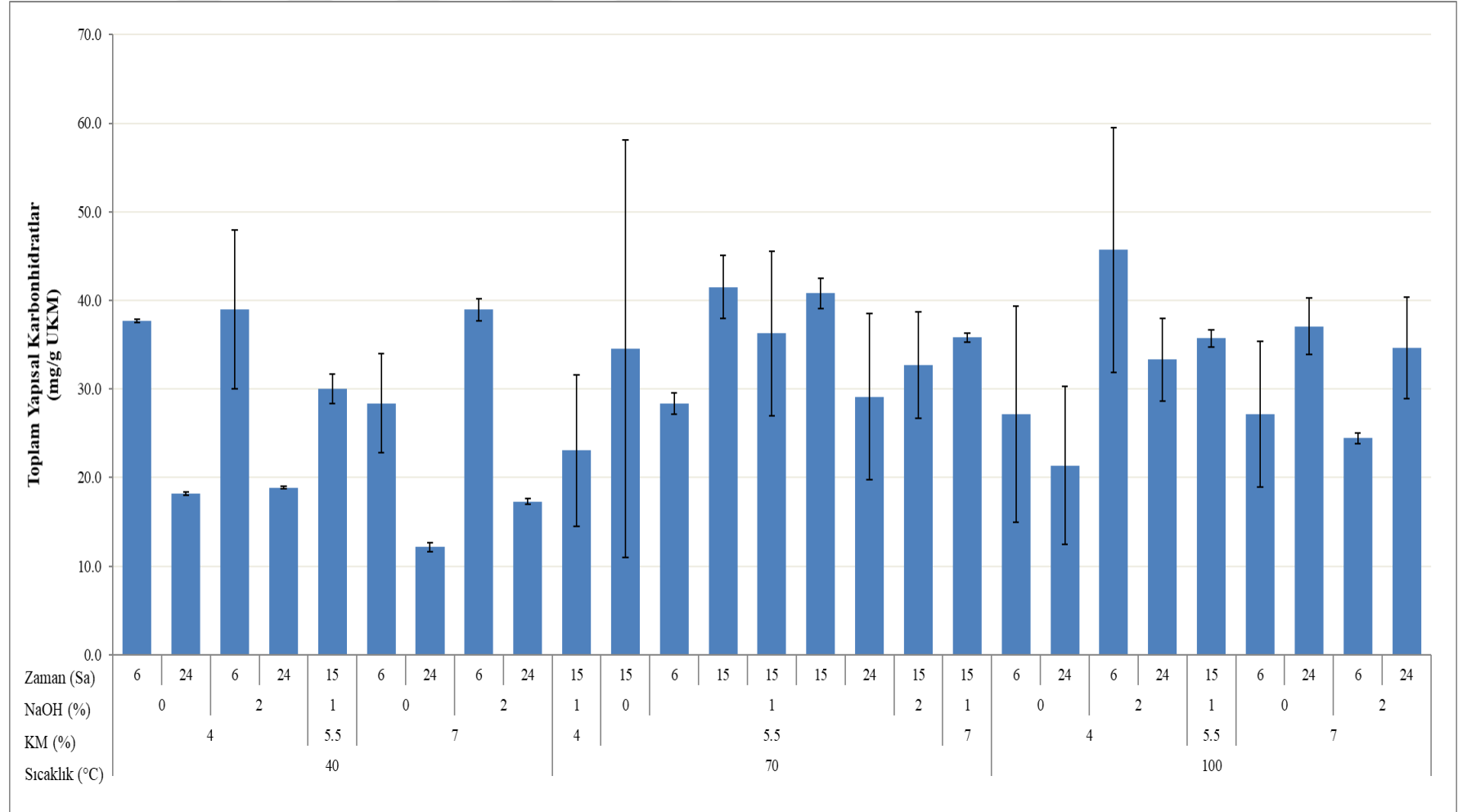
Termal – NaOH ÖA deneylerinin ardından ölçülen ve mg/g UKM biriminden hesaplanan toplam ortalama yapısal karbonhidrat miktarları pek çok numunede çİndŞeker sonuçları ile benzer eğilim göstermektedir. Ölçülen maksimum toplam yapısal karbonhidrat, 45,69 mg/g UKM konsantrasyonu ile %4 KM, 100°C, %2 NaOH, 6 saat reaksiyon süresi koşullarında tespit edilmiştir. Ölçülen minimum toplam yapısal karbonhidrat ise 12,16 mg/g UKM konsantrasyonu ile %7 KM, 40°C, %0 NaOH, 24 saat reaksiyon süresi koşullarında tespit edilmiştir.

%7 KM, 100°C, %2 NaOH, 24 saat reaksiyon süresi koşullarında tespit edilen toplam yapısal karbonhidrat konsantrasyonu 34,65 mg/g UKM’dir. çİndŞeker konsantrasyonu ise aynı koşullarda 38,48 mg/g UKM olarak ölçülmüştür. Ölçülen yapısal karbonhidrat konsantrasyonu tüm ÖA deneylerinin ortalama toplam yapısal karbonhidrat konsantrasyonu olan 30,71 mg/g UKM değerinin %11,4 üzerindedir. %4 KM, 40°C, %0 NaOH, 6 saat reaksiyon süresi koşullarında ise toplam yapısal karbonhidrat konsantrasyonu 37,69 mg/g UKM ölçülmüştür. çİndŞeker konsantrasyonu ile benzerlik bu numunede de gözlenmiştir. Aynı koşullar altında çİndŞeker konsantrasyonu 40,54 mg/g UKM olarak ölçülmüştür. En ağır ÖA koşulları olan %4 KM, 100°C, %2 NaOH, 24 saat reaksiyon süresinde ölçülen toplam yapısal karbonhidrat konsantrasyonu 33,33 mg/g UKM olmuştur. Aynı koşullara ait çİndŞeker sonucu 33,82 mg/g UKM ile yapısal karbonhidrat sonucuna oldukça yakındır. En hafif ÖA koşullarında (%7 KM, 40°C, %0 NaOH, 6 saat) ise yapısal karbonhidrat ve çİndŞeker ölçümü sonuçları arasında fark gözlenmiştir. Sonuçlar sırası ile 28,39 ve 47,08 mg/g UKM olarak ölçülmüştür. Aradaki farkın ÖA koşulları nedeniyle monosakkaritlere dönüşemeyen aldehit gruba sahip indirgen şekerlerin non-spesifik bir ölçüm yöntemi olan DNS (Miloski vd. 2008) ile tespit edilmiş olmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

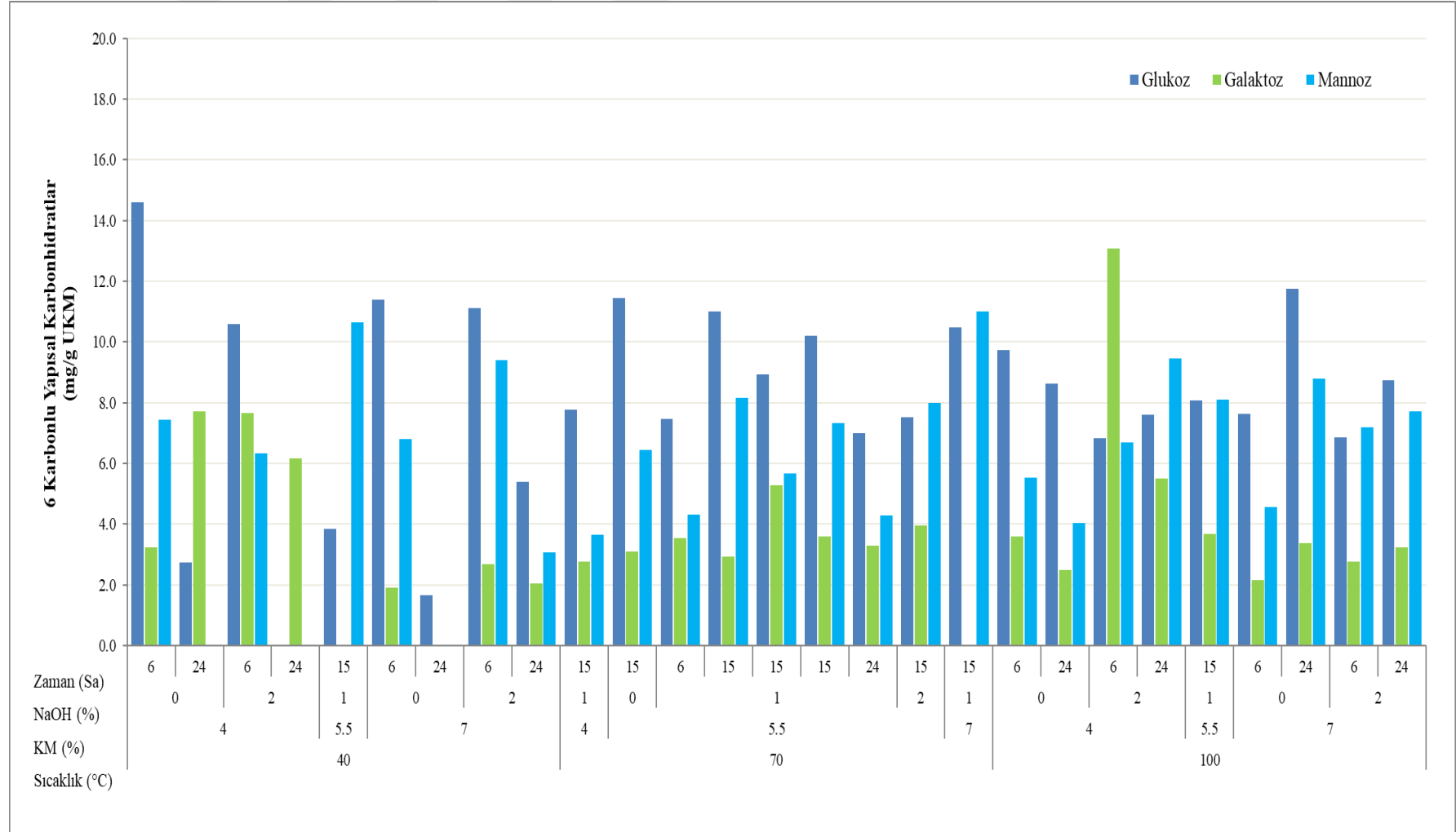
%7 KM, 100°C, %0 NaOH, 24 saat reaksiyon süresi koşullarında toplam yapısal karbonhidrat konsantrasyonu 37,08 mg/g UKM ölçülmüş, %7 KM, 40°C, %0 NaOH, 24 saat reaksiyon süresi koşullarında ise 12,16 mg/g UKM ölçülmüştür. Düşük reaksiyon sıcaklığı düşük yapısal karbonhidrat üretimi ile sonuçlanmıştır. Merkez noktada yapılan deneylerde (%5,5 KM, 100°C, %1 NaOH, 15 saat reaksiyon süresi) toplam yapısal karbonhidrat konsantrasyonu ortalama 39,52 mg/g UKM ölçülmüştür. Toplam yapısal karbonhidrat konsantrasyonu daha düşük reaksiyon sıcaklığında (%5,5 KM, 40°C, %1 NaOH, 15 saat reaksiyon süresi) ise 30,00 mg/g UKM olarak tespit edilmiştir. %4 KM, 100°C, %2 NaOH, 24 saat reaksiyon koşullarında toplam yapısal karbonhidrat konsantrasyonu 33,33 mg/g UKM ölçülmüş, %4 KM, 40°C, %2 NaOH, 24 saat koşullarında ise 18,88 mg/g UKM ölçülmüştür. Düşük reaksiyon sıcaklığı koşulunun yapısal karbonhidratların sıvı faza geçmesinde yüksek sıcaklık koşulundan daha az etkili olduğu gözlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığının sıvı fazda ölçülen yapısal karbonhidratlar üzerinde gözlenen etkisi çİndŞeker üzerinde de benzer şekilde gözlenmiştir.

%5,5 KM miktarı, 70°C reaksiyon sıcaklığı ve %1 NaOH konsantrasyonunun sabit tutularak reaksiyon süresinin 6 saatten 15 saat ve 24 saate çıkarılmasıyla ölçülen yapısal karbonhidrat miktarları sırasıyla 28,35 mg/g UKM, 39,52 mg/g UKM ve 29,13 mg/g UKM'dır. Reaksiyon süresinin belli bir değerden fazla uzaması ile yapısal karbonhidrat miktarının azaldığını gösteren bu sonucu %7 KM, 40°C, %2 NaOH, 24 saat ve 6 saat koşullarında sırasıyla ölçülen 17,31 ve 38,95 mg/g UKM sonuçları ile %4 KM, 100°C, %0 NaOH, 24 saat ve 6 saat koşullarında sırasıyla ölçülen 21,36 ve 27,17 mg/g UKM sonuçları gibi sonuçlar da desteklemektedir. Uzun reaksiyon süresinde yapısal karbonhidratların asetik asit gibi çeşitli şeker parçalanma ürünlerine dönüşmesinin bu azalmada etkili olduğu düşünülmektedir.

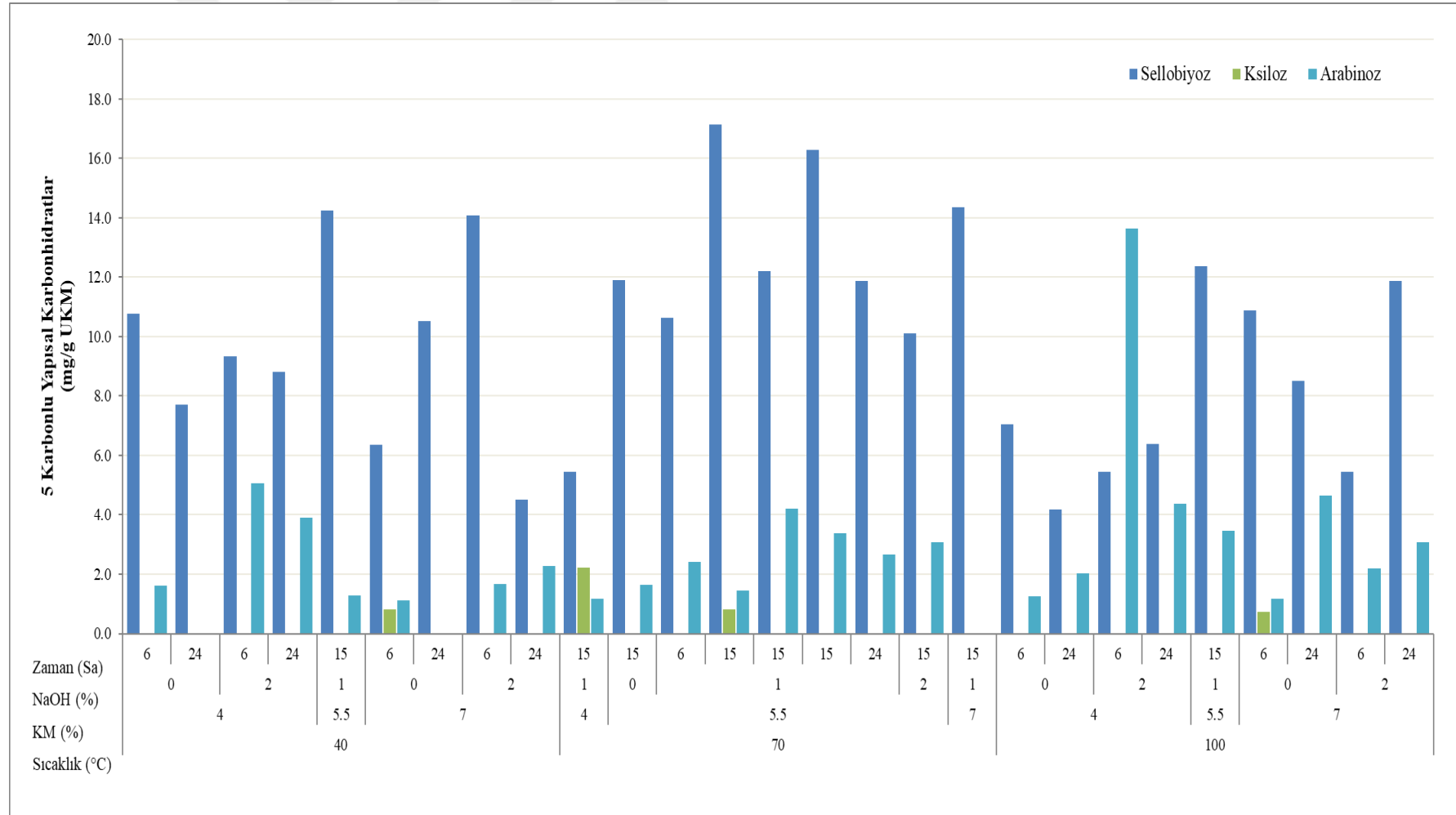
Bağımsız değişkenlerden NaOH konsantrasyonu değiştirilerek diğer değişkenlerin sabit tutulduğu deney sonuçları incelendiğinde; NaOH konsantrasyonu yüksek olan deneylerde ölçülen toplam yapısal karbonhidrat miktarının daha yüksek olduğu gözlenmiştir. %7 KM, 40°C, %2 NaOH, 24 saat reaksiyon koşullarında yapılan deney sonucunda toplam yapısal karbonhidrat miktarı 17,31 mg/g UKM ve %7 KM, 40°C, %0 NaOH, 24 saat koşulları altında yapılan deney sonucunda ölçülen toplam yapısal karbonhidrat miktarı ise 12,16 mg/g UKM olmuştur. Bununla birlikte, NaOH konsantrasyonunun toplam yapısal karbonhidrat miktarını maksimize etmek için tek başına yeterli olmadığı ve reaksiyon süresi ya da reaksiyon sıcaklığı gibi bağımsız değişkenler ile birlikte etkili olduğu gözlenebilmektedir.



Şekil 4.7. Termal – NaOH ÖA uygulanmış numunelerin sıvı fazında ölçülen ortalama toplam yapısal karbonhidrat konsantrasyonları



Şekil 4.8. Termal – NaOH ÖA uygulanmış numunelerin sıvı fazında ölçülen ortalama glukoz, galaktoz ve mannoz konsantrasyonları



Şekil 4.9. Termal – NaOH ÖA uygulanmış numunelerin sıvı fazında ölçülen ortalama sellobiyoz, ksiloz ve arabinoz konsantrasyonları

4.2.5. Termal – NaOH ÖA prosesinin inhibitörler üzerine etkisi

Çeşitli yöntemlerle hidroliz edilen lignoselülozik yapı; şeker moleküllerine ek olarak laktik asit, asetik asit, hidroksimetil furfural (HMF) ve furfural gibi parçalanma yan ürünleri açığa çıkartmaktadır. Asetik asit ve furfural beş karbonlu şekerlerin parçalanma yan ürünleri; HMF ise altı karbonlu şekerlerin parçalanma yan ürünleri arasındadır (Capecchi vd. 2016). Bu parçalanma ürünlerinin etanol fermantasyonunda kullanılan *Saccharomyces cerevisiae* mayası üzerinde inhibisyon etkileri olduğu bilinmektedir (Capecchi vd. 2016). Tez çalışması kapsamında dallı darıya uygulanan termal – NaOH ÖA prosesinin bu inhibitör maddelerin açığa çıkmasına sebep olup olmadığının tespit edilebilmesi için ÖA uygulanmış numunelerin sıvı fazlarında, ABD Ulusal Yenilenebilir Enerji (NREL) Laboratuvarı tarafından önerilen “*Proses Numunelerinin Sıvı Fazında Şekerlerin, Yan Ürünlerin Ve Parçalanma Ürünlerinin Tespiti (NREL/TP-510-42623)*” (Sluiter vd. 2008) isimli metot ile Dionex Ultimate 3000 HPLC cihazı kullanılarak inhibitör madde analizi yapılmıştır. Elde edilen toplam inhibitör madde konsantrasyonu sonuçları Şekil 4.10’da ve asetik asit ve laktik asit konsantrasyonu sonuçları Şekil 4.11’de sunulmuştur.

ÖA sonrası HPLC ile analiz edilen hiç bir numunede HMF ve furfurale rastlanılmamıştır. Numunelerin biri hariç tümünde asetik asit ve yalnızca yedi tanesinde laktik asit tespit edilmiştir. Şekil 4.11’den de görülebileceği gibi 100°C reaksiyon sıcaklığında yapılan deneylerde laktik asit tespit edilmemiştir.

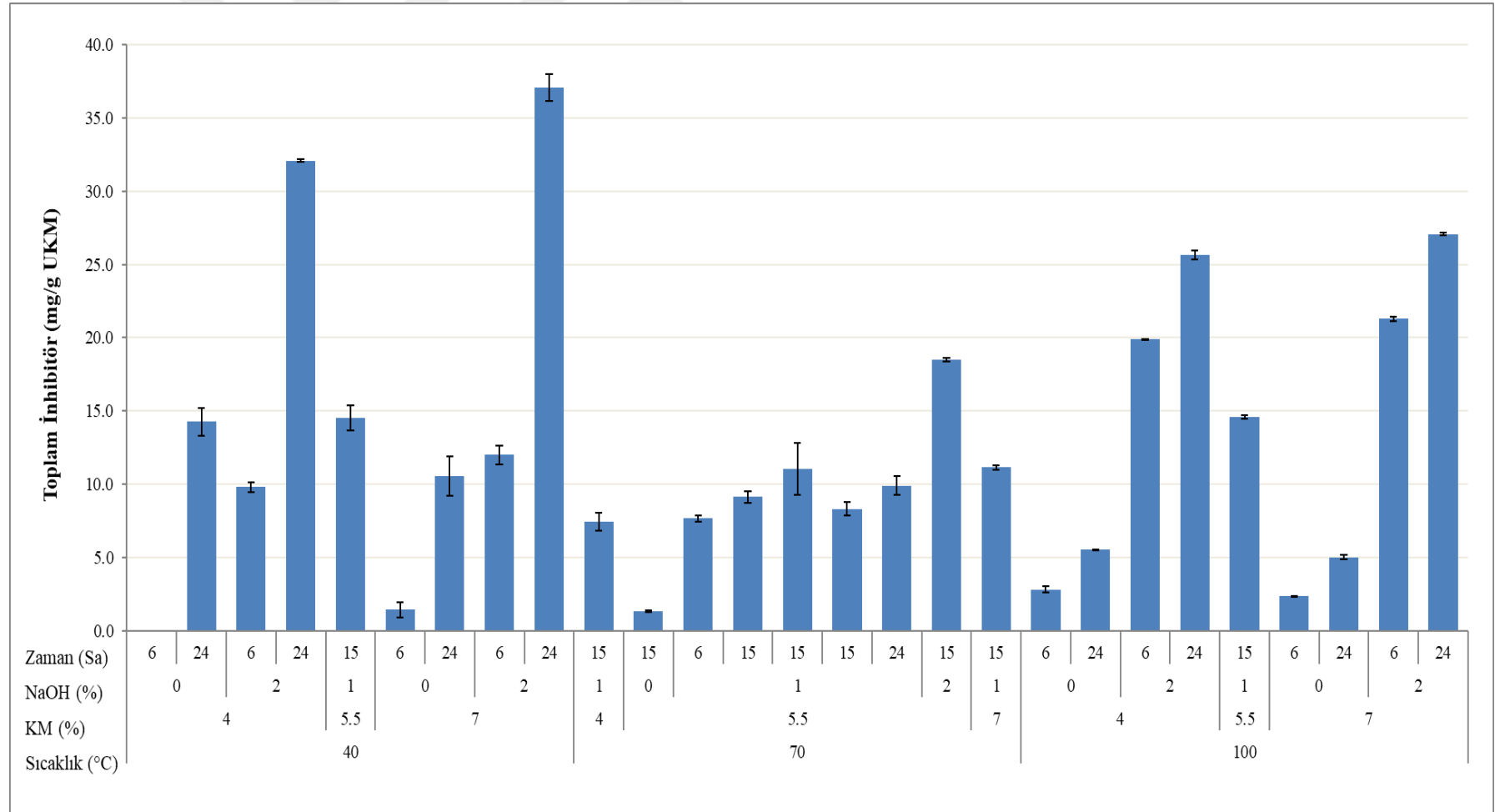
Ölçülen maksimum asetik asit konsantrasyonu 27,08 mg/g UKM konsantrasyonu ile %7 KM, 100°C, %2 NaOH, 24 saat reaksiyon süresi koşullarında tespit edilmiştir. Bu koşullar aynı zamanda deney setleri içindeki en ağır koşullardan birisi olma özelliğini taşımaktadır. En ağır koşullara sahip olan %4 KM, 100°C, %2 NaOH, 24 saat reaksiyon süresi deneyine ait numunede ise 26,65 mg/g UKM asetik asit ölçülmüştür. En hafif koşullardan olan %4 KM, 40°C, %0 NaOH, 6 saat reaksiyon koşullarında hiç bir inhibitör madde tespit edilemezken en hafif ÖA uygulaması olan %7 KM, 40°C, %0 NaOH, 6 saat reaksiyon süresi koşullarında ise yalnızca 1,44 mg/g UKM asetik asit tespit edilmiştir.

Ölçülen maksimum laktik asit konsantrasyonu 20,13 mg/g UKM ile %7 KM, 40°C, %2 NaOH, 24 saat reaksiyon koşullarında tespit edilmiştir. Bu koşullar aynı zamanda 37,05 mg/g UKM toplam laktik asit ve asetik asit konsantrasyonu ile diğer numuneler arasındaki en yüksek toplam inhibitör konsantrasyonu değerine sahiptir. Aynı koşullara ait numunede elde edilen ÇİndŞeker sonucu oldukça düşük düzeyde, çKOİ sonucu ise yüksek ölçülmüştür.

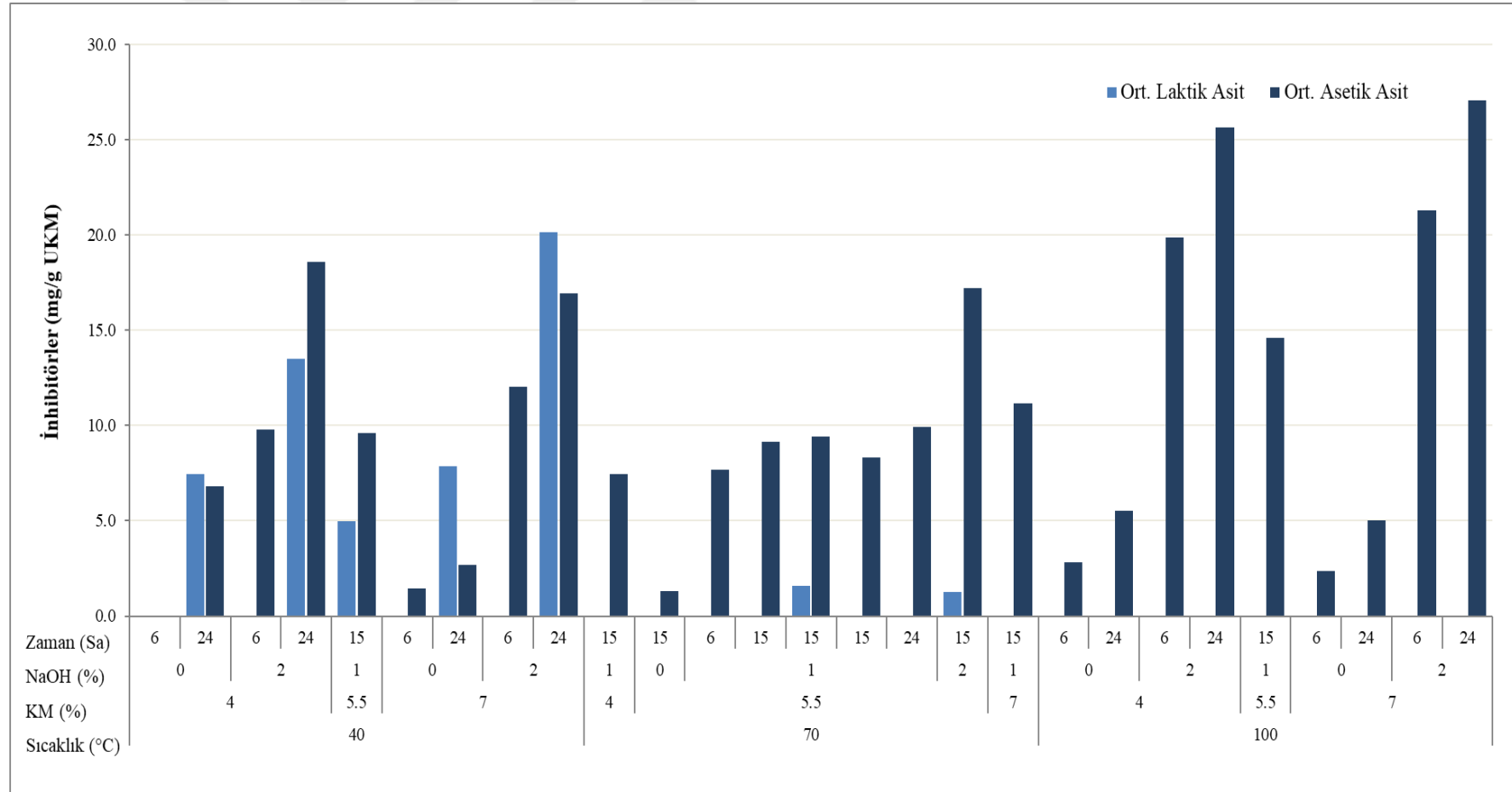
Farklı bağımsız değişkenler açısından incelendiğinde inhibitör madde (laktik asit ve asetik asit) üretiminde en etkili parametrenin reaksiyon sıcaklığı olduğu görülmektedir. Beklenilenin aksine hiç bir sıcaklıkta HMF ve furfural oluşumu gözlenmemiştir. HMF ve furfural oluşumunu yüksek sıcaklık ve asidik uygulamaların arttırdığı bilinmektedir (Guo vd. 2013). Bu çalışma kapsamında ÖA için uygulanan maksimum sıcaklığın 100°C ile sınırlı olması ve asit yerine alkali ajan ile ÖA uygulaması yapılmış olmasının HMF ve furfural oluşmaması üzerinde etkili olduğu düşünülmektedir. Bununla birlikte, ağırlıklı olarak, en düşük reaksiyon sıcaklığı olan 40°C’te muamele edilen numunelerde ölçülebilen inhibitör maddelerden laktik asit ve asetik asit oluşumunun daha fazla olduğu gözlenmiştir. Yine yapılan ölçümlerin sonucunda

reaksiyon süresinin de inhibitör madde oluşumu üzerinde etkili olduğu tespit edilmiştir. Aynı koşullar altında reaksiyon süresi 6 saatten 24 saate çıkartıldığında Şekil 4.10'dan da görülebileceği gibi ölçülen inhibitör madde miktarı artmaktadır. Örneğin, %4 KM, 40°C, %0 NaOH, 6 saat koşullarında hiç bir inhibitör madde oluşmazken, aynı koşullar altında reaksiyon süresi 24 saate çıkartıldığında 7,46 mg/g UKM laktik asit ve 6,81 mg/g UKM asetik asit ölçülmektedir. 40°C ve 24 saat reaksiyon süresi koşullarında ÖA deney ortamında kendiliğinden bulunan fermantatif mikroorganizmalar için fermantasyon koşullarının oluştuğu ve bu nedenle bir miktar laktik asitin laktik asit fermantasyonu ile oluştuğu düşünülmektedir. Oluşan bu fermantatif koşulların %4 ve 7 KM, 40°C, %2 NaOH ve 24 saat koşullarında yüksek sıcaklıklarda ölçülen değerlerden daha yüksek laktik asit ve asetik asit oluşmasına sebep olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, alkali ÖA koşullarında lignoselülozik materyalin uğradığı değişimlerle laktik asitin açığa çıkabileceği de literatürde bildirilmektedir (Fengel ve Wegener 1989). Etanol üretimi açısından laktik asit ve asetik asit inhibitör madde özelliği taşımakla birlikte, bu iki ürün aynı zamanda metan fermantasyonu için substrat özelliği taşımaktadır ve ticari değeri olan önemli maddelerdir.

Bu tez çalışması kapsamında biyoetanol fermantasyonu için kullanılan fermantatif mikroorganizma *Saccharomyces cerevisiae* olarak seçilmiştir. 100 mM ve üzeri konsantrasyonlarda asetik asitin (Jönsson ve Martin 2016) ve 278 mM ve üzeri konsantrasyonlarda laktik asitin (Narendranath vd. 2001) bu maya için inhibitör özellik gösterdiği bilinmektedir. Ölçümler sonucunda elde edilen sonuçlara göre ÖA sonrası açığa çıkan konsantrasyonlar maya için inhibitör özellik gösterecek limite ulaşmamıştır.



Şekil 4.10. Termal – NaOH ÖA uygulanmış numunelerin sıvı fazında ölçülen ortalama toplam inhibitör konsantrasyonları



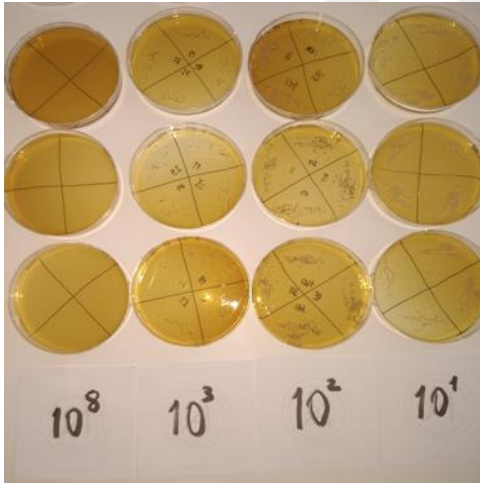
Şekil 4.11. Termal – NaOH ÖA uygulanmış numunelerin sıvı fazında ölçülen ortalama laktik asit ve asetik asit konsantrasyonları

4.2.6. Termal – NaOH ÖA uygulanmış numunelerin SSF sonuçları

ÖA işlemlerinin dallı darının etanol potansiyeline etkilerinin anlaşılması için Bölüm 3.6.2’de anlatıldığı şekilde SSF metodu kullanılmıştır. Elde edilen biyoetanol üretim potansiyeli sonuçları verilmeden önce metotta kullanılan mayanın çoğaltılma koşulları ve enzimlerin konsantrasyon kombinasyonuna karar verilmesi için yapılan çalışmaların sonuçları aşağıda sunulmuştur. Bu çalışmalardan elde edilen bilgiler hem termal – NaOH hem de NaOH destekli hidrodinamik kavitasyon ÖA işlemlerinin ardından uygulanan SSF deneylerinde aynı şekilde kullanılmıştır.

4.2.6.1. Maya Çoğaltma

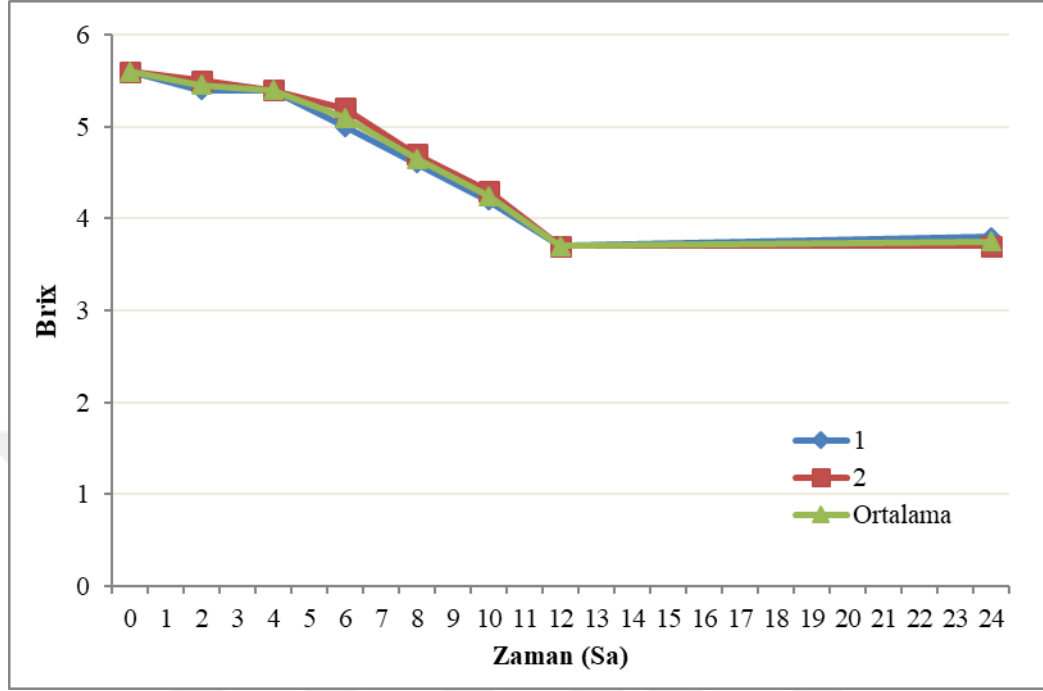
SSF metodunda kullanılacak maya miktarının ve maya üretimi için uygun koşulların belirlenmesi amacıyla Antalya Alkollü İçecekler A.Ş.’den temin edilen ve Eaton firması tarafından alkol üretimi için ticarileştirilen *Saccharomyces cerevisiae* ile çalışılmıştır. Kuru şekilde tedarik edilen maya 0,01, 0,02, 0,03, 0,04 ve 0,05 mg kuru maya/100 mL YPD konsantrasyonlarda, steril koşullarda paralel olarak hazırlanmış ve çalkalamalı su banyosunda, 36°C’ta inkübe edilmiştir. 24 saat maya fermentasyonu süresince, t=2, 4, 6, 8, 10, 12 ve 24. saatlerde reaktörün steril koşulları bozulmadan numuneler alınmıştır. Numuneler YPD agara ekilerek (Şekil 4.12) koloni sayısı tespiti için kullanılmıştır. Şeker tüketimini gösteren brix ölçümü ve hücre çoğalmasını gösteren OD bulanıklık ölçümü de yapılmıştır.



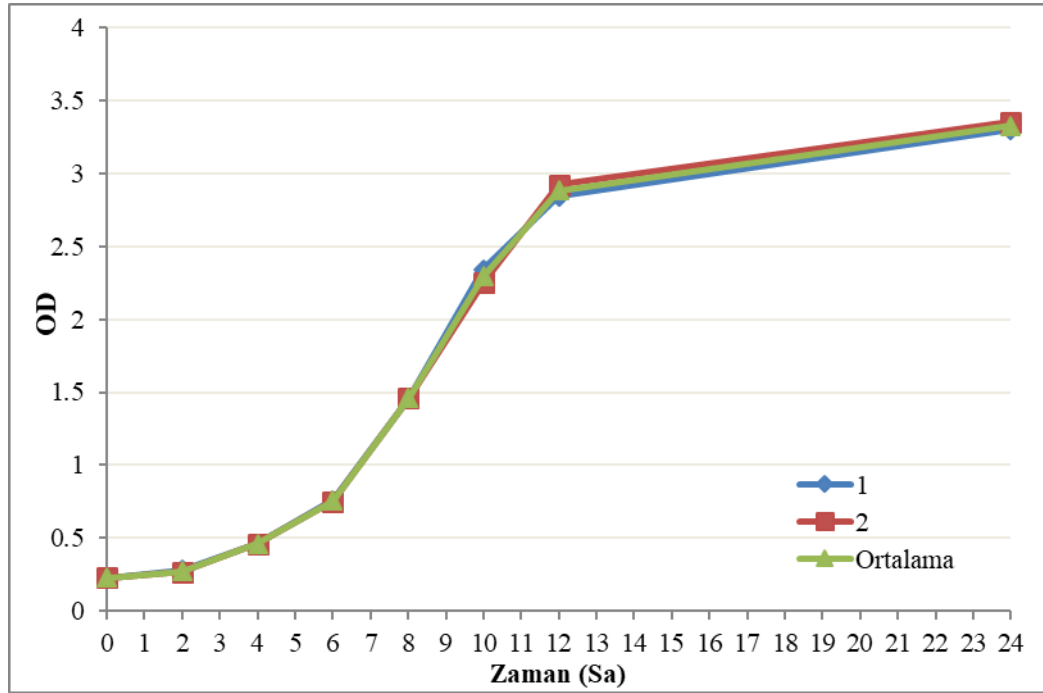
Şekil 4.12. YPD agara farklı seyreltme oranlarında yapılan maya ekimi

0,02 – 0,05 mg kuru maya/100 mL YPD konsantrasyon aralığında brix ve OD’nin çok hızlı değiştiği gözlenmiştir. Brix değeri 5,5 – 5,7 aralığında başlamış ve 6 – 8 saat içinde 4’ün altına düşmüştür. Bu, ortamda bulunan şekerin yüksek maya sayısı nedeniyle çok hızlı tüketildiği anlamına gelmektedir. Hücre çoğaltma çalışmalarında hücre yoğunluğunun takip edilmesi için kullanılan OD değeri 1’e ulaştığında maya için yaklaşık 10^7 adet hücre sayısına eşdeğerdir (Başar 2018). İnkübasyonun başlatılmasının ardından, 4 – 6 saat aralığında OD değeri de brix’in azalmasına benzer bir hız ile 1’in üzerine çıkmıştır. Diğer taraftan 0,01 mg kuru maya/100 mL YPD konsantrasyonunda brix ve OD değerlerinin değişimi normal bir büyüme eğrisi ile uyumlu olmuştur. Şekil 4.13’te 0,01 mg/100 mL konsantrasyonuna ait zamana karşı brix ve Şekil 4.14’te ise OD değişimi

verilmektedir. Brix ilk 12 saat içinde 5,6 değerinden 3,7'ye gerilemiş ve 24. saate kadar değişiklik gözlenmemiştir. OD ise ilk 12 saatin sonunda 2,9'a ve ikinci 12 saatin sonunda 3,3'e yükselmiştir.

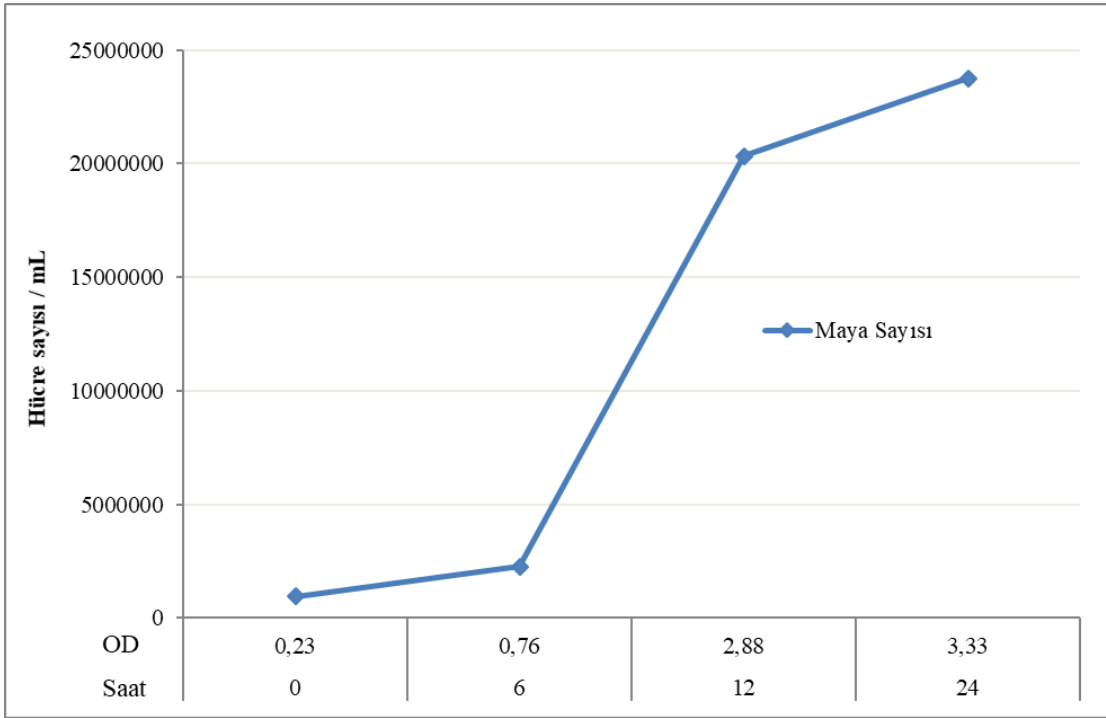


Şekil 4.13. 0,01 mg kuru maya/100 mL YPD konsantrasyonunda, paralel ve ortalama ölçümlerde brix'in zamanla değişimi



Şekil 4.14. 0,01 mg kuru maya/100 mL YPD konsantrasyonunda, paralel ve ortalama ölçümlerde OD'nin zamanla değişimi

0,01 mg kuru maya/100 mL YPD konsantrasyon ile hazırlanmış örnekten inkübasyon sırasında alınan numuneler YPD agara üç paralel olacak şekilde ekilmiş ve inkübasyon süresinde hücre sayısında gözlenen değişim hesaplanmıştır. Ekimler zamanla artan seyreltme oranlarında yapılmış ve oluşan koloniler sayılmıştır. Sayım sonuçları Eşitlik 3.2’de kullanılarak hücre sayısı değeri hesaplanmıştır. Zamana karşı hesaplanan hücre sayıları, hücre yoğunluğunu temsil eden OD değerleri ile ilişkilendirilmiş ve grafiğe aktarılmıştır. Bu işlem, daha sonraki maya çoğaltma işlemlerinde koloni ekimi yapmadan hücre sayısının tespit edilmesi imkânını sunmuştur. OD’ye karşı hücre sayısı Şekil 4.15’te verilmiştir. SSF için gerekli hücre sayısının Çizelge 3.13’te verilen kaynaklardaki bilgiler temel alınarak yaklaşık $1,4 \times 10^6$ hücre/mL olması gerektiği belirlenmiştir. Yapılan denemeler sonucunda, belirlenen bu hücre sayısına inkübasyonun 12. saatinde ulaşıldığı hesaplanmıştır.



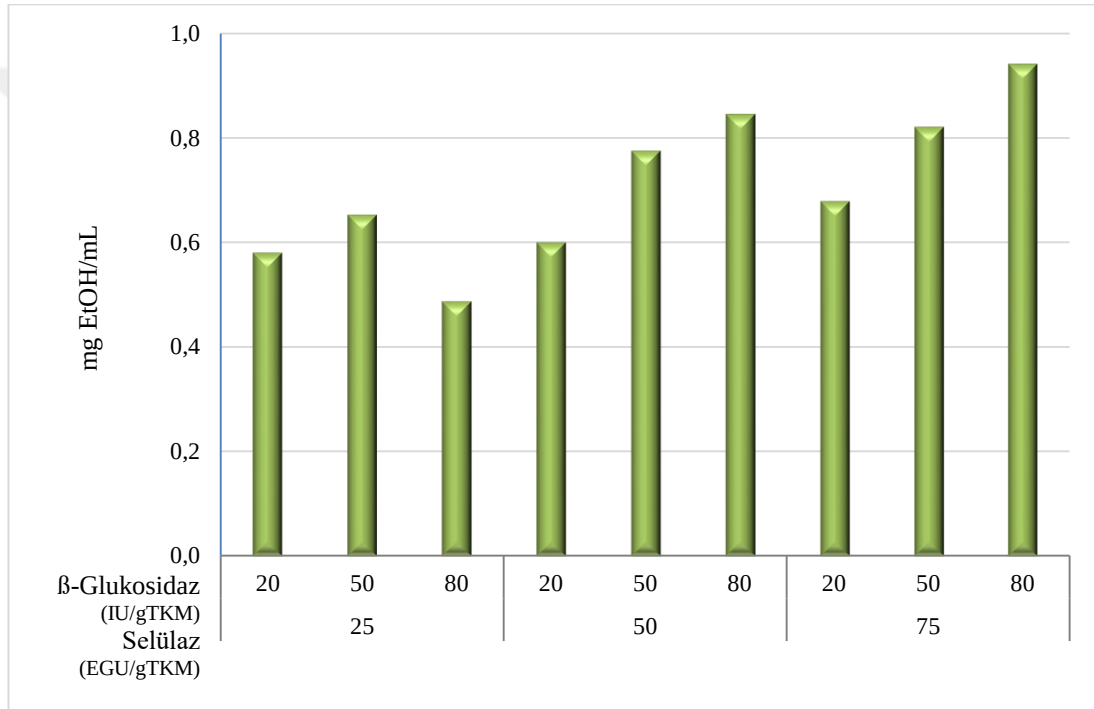
Şekil 4.15. 0,01 mg kuru maya/100 mL YPD konsantrasyonunda hücre sayısının OD ve zamanla değişimi

4.2.6.2. Enzim dozu kombinasyonunun belirlenmesi

Etanol fermantasyonunda substrat olarak kullanılabilir olması için polimer yapısının hidrolize edilmesi gereken selüloz; selülaz ve β -glukosidaz enzimleri kullanılarak monomerlerine ayrılabilir. Bu kapsamda, tez çalışması sırasında yapılan SSF deneylerinde kullanılması uygun olan enzim dozlarının tespiti için Design Expert® kullanılarak 9 set deney tasarlanmıştır. Çizelge 3.14’te detayları verilen deney setleri ham dallı darı numunesi kullanılarak paralel olarak yapılmış ve sonuçları karşılaştırılarak en verimli enzim dozu kombinasyonu belirlenmiştir.

96 saat sürdürülen SSF deneyleri sonunda enzim dozu kombinasyonlarının t=0 anında maya çoğaltma ortamından gelen etanol miktarı düşülerek normalize edilmiş

etanol üretimi sonuçları Şekil 4.16’da verilmiştir. Selülozun uzun zincirli, düz ve sağlam yapısını kırarak glukozların serbest kalmasını kolaylaştıran selülaz enziminin dallı darıdan etanol üretiminde β -glukosidaz enziminden daha etkili olduğu gözlenmiştir. Bununla birlikte selülaz enziminin artışı ile birlikte kısa zincirlerden glukozu açığa çıkartan β -glukosidaz enziminin artmasının da sinerjistik olarak olumlu etkisi olduğu anlaşılmıştır. β -glukosidaz enzimi çalışma mekanizması nedeniyle lignoselülozik materyalden elde edilebilecek etanol miktarını arttırmakla birlikte proses üzerinde oldukça önemli bir ekonomik yük oluşturmaktadır. SSF prosedürünün en maliyetli bileşeni enzimlerdir ve β -glukosidaz enzimi selülaz enzime kıyasla yaklaşık 3 kat daha pahalıdır. Elde edilen sonuçlara göre SSF prosedüründe kullanılmak üzere yüksek etanol üretimi ve proses ekonomisinin aynı anda sağlanabilmesi dikkate alınarak 75 EGU/gTKM selülaz – 50 IU/gTKM β -glukosidaz enzim dozu kombinasyonuna karar verilmiştir.



Şekil 4.16. t=96. saat sonunda enzim dozu kombinasyonlarının normalize etanol üretim sonuçları

4.2.6.3. Termal – NaOH ÖA sonrası SSF sonuçları

100 mL çalışma hacminde yapılması planlanan SSF deneyleri enzim maliyetinin düşürülebilmesi için 75 mL’ye çekilmiş ve tüm diğer SSF bileşenlerinin miktarları bu çalışma hacmine uygun olacak oranda ayarlanmıştır. ÖA deneylerinin tamamlanmasının ardından deney ortamı katı ve sıvı fazlarına ayrılmış, katı fazın TKM – UKM analizleri yapılmış ve SSF deneylerinde kullanılmıştır. ÖA deneylerinden geriye kalan sıvı faz ise SSF çıktıları ile karıştırılarak BMP testinde kullanılmak üzere -20°C’te muhafaza edilmiştir. İlk önce diğer tüm bileşenleri sterilize edilen SSF deneylerinde ÖA deneylerinden gelen katı numune, prosesi kompleks ve maliyetli hale getirmemek ve enerji sarfiyatını arttırmamak amacı ile sterilize edilmeden kullanılmıştır. Bu

uygulamanın sonunda elde edilen sonuçlarda SSF ortamının kontamine olduğu ve ortamda bulunan şekerin etanole dönüşmek yerine asetik asit ve laktik asite fermente edildiği tespit edilmiştir. Bu nedenle SSF deneylerinde diğer deney bileşenlerine ek olarak ÖA uygulanmış katı numune de otoklav ile sterilize edilerek deneyler yapılmıştır.

Termal – NaOH ÖA deney koşullarının her biri paralel olarak yapılmıştır. Bu ÖA deneylerine ait pH, çİndŞeker, çKOİ, inhibitör ve yapısal karbonhidrat analizlerinin tamamlanmasının ardından SSF prosedürü uygulama detayları oluşturulmuş ve deneyler yapılmıştır. Etanol fermantasyonu açısından önem taşıyan pH değerleri başlangıçta 4,60 – 4,91 arasında, deney sonunda ise 4,61 – 5,05 arasında değişmiştir. Paralel yapılan deneyler sonunda t=0 anında maya çoğaltma ortamından gelen etanol çıkartılarak normalize edilmiş ortalama etanol üretim değerleri Şekil 4.17’de, ÖA uygulanmış numunelerin ham dallı darı numunesi etanol miktarına göre değişimleri ise Şekil 4.18’de verilmiştir.

96 saat SSF prosesinin sonunda termal – NaOH ÖA uygulanmış dallı darı numunelerinden elde edilen ortalama normalize etanol konsantrasyonları 3,72 – 36,69 mg EtOH/g UKM aralığında değişmiştir. Herhangi bir ÖA işlemi uygulanmamış Kanlow çeşidi ham dallı darının normalize etanol potansiyeli ise 14,02 mg EtOH/g UKM olarak ölçülmüştür. Sonuçlar incelendiğinde termal – NaOH ÖA prosesi sırasında dallı dariya uygulanan sıcaklık artışının üretilen etanol miktarı üzerinde olumlu etkisi olduğu kolaylıkla görülebilmektedir. 40°C reaksiyon sıcaklığında yapılan ÖA deneylerinden bir tanesi hariç tümünde etanol miktarı ham numunenin altında kalırken 70°C ve 100°C’taki ÖA uygulamalarının ardından üretilen etanolün giderek artma eğiliminde olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar, ÖA prosesi sonrası sıvı fazda ölçülen çİndŞeker sonuçları ile benzer bir eğilim göstermektedir. Bununla birlikte çİndŞeker sonuçları sıvı fazdan, etanol sonuçları ise katı fazdan elde edilmiştir. Farklı fazlardan elde edilen bu benzer eğilim yüksek sıcaklığın şekerin solubilizasyonuna olan olumlu etkisinin yanı sıra dallı darının delignifikasyonuna olan olumlu etkisiyle açıklanabilir. Bu sonuç, NaOH içeren ÖA yöntemlerinden beklenen delignifikasyon etkisi ile uyumludur (Bali vd. 2015). Düşük sıcaklık ve NaOH konsantrasyonu koşullarında ham numuneden daha düşük elde edilen etanol sonuçlarının ise, bu ÖA koşullarının şekeri solubilize ederken delignifikasyonda başarılı olamadığını gösterdiği düşünülmektedir. Bu nedenle, dallı darı yapısındaki şekeri kaybetmiş fakat lignini kaybetmediği için mikroorganizmanın katı fazda kalan az miktarda şekere erişimi kısıtlanmış ve elde edilen etanol üretimi ham numuneden düşük olmuştur.

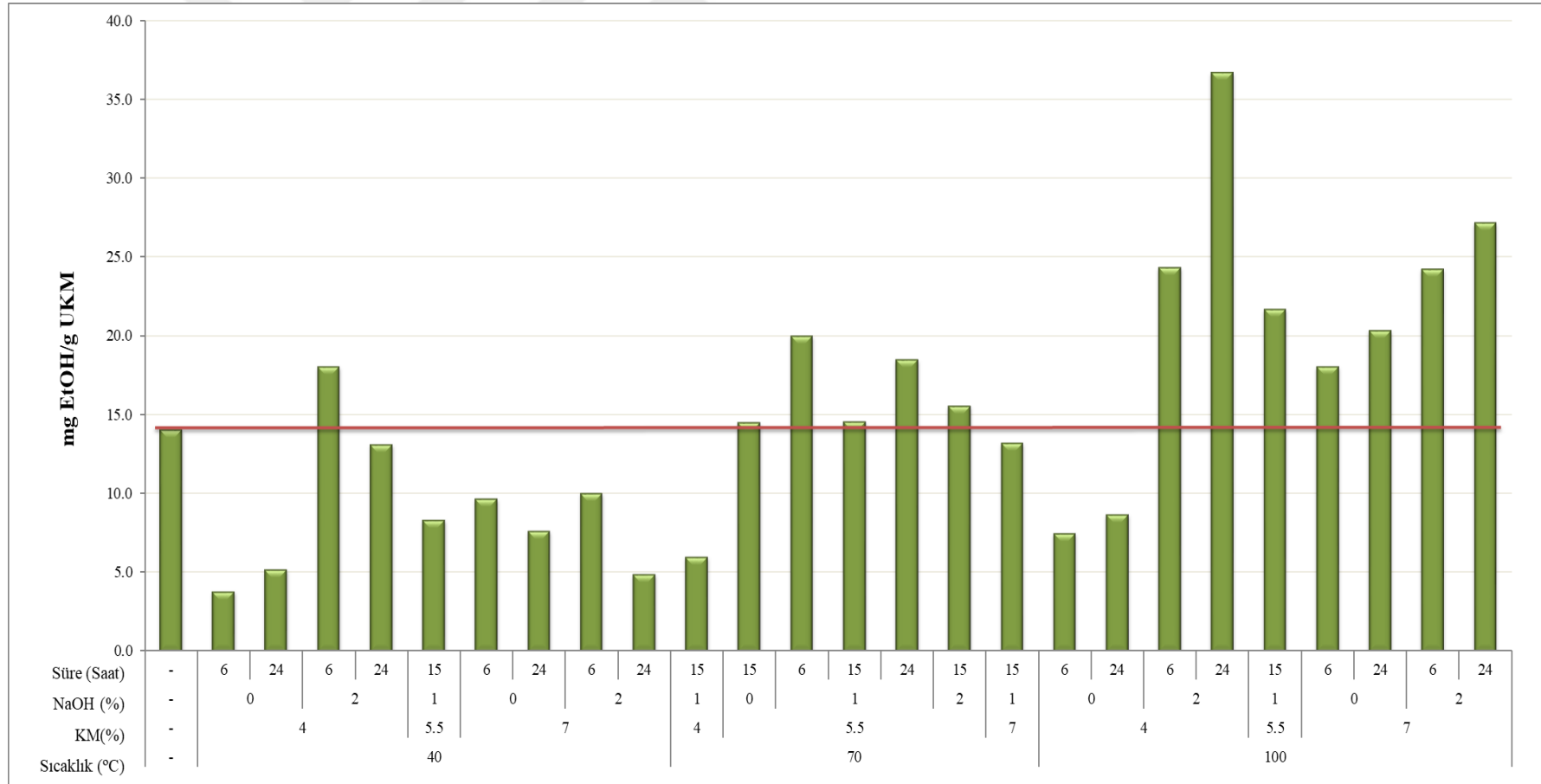
Reaksiyon süresi açısından incelendiğinde 100°C sıcaklıkta reaksiyon süresi artışının etanol üretimine olumlu etkisi olduğu gözlenmiştir. Diğer tüm koşullar sabit tutularak yalnızca reaksiyon süresinin arttırıldığı deneylerde etanol üretimi artmaktadır. Örneğin, %4 KM, 100°C, %2 NaOH reaksiyon koşullarında 6 ve 24 saat deneyleri kıyaslandığında elde edilen normalize sonuçlar sırasıyla, 24,33 ve 36,69 mg EtOH/g UKM olarak tespit edilmiştir. %4 KM, 100°C, %2 NaOH ve 24 saat reaksiyon süresi koşulları aynı zamanda en yüksek etanol üretimi olan koşullar olma özelliğini taşımaktadır. %KM içeriği düşük olmasına rağmen bu ÖA koşulları uygulanmış dallı darıdan en yüksek miktarda etanol üretilmiştir. Bu, termo-kimyasal etkinin az miktarda lignoselülozik materyal üzerinde daha güçlü delignifikasyona sebep olduğunu göstermektedir. Diğer deney koşulları sabit tutularak KM miktarının arttırıldığı %7 KM, 100°C, %2 NaOH ve 24 saat reaksiyon süresi koşullarında ise üretilen etanol miktarı

27,18 mg EtOH/g UKM olarak ölçülmüştür. 100°C reaksiyon sıcaklığı koşulları için kıyaslama yapıldığında NaOH konsantrasyonunun artırılmasının üretilen etanol miktarı açısından olumlu etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Deney koşulları sabit tutularak NaOH konsantrasyonunun arttırıldığı deneylerde etanol üretiminin de arttığı görülmektedir.

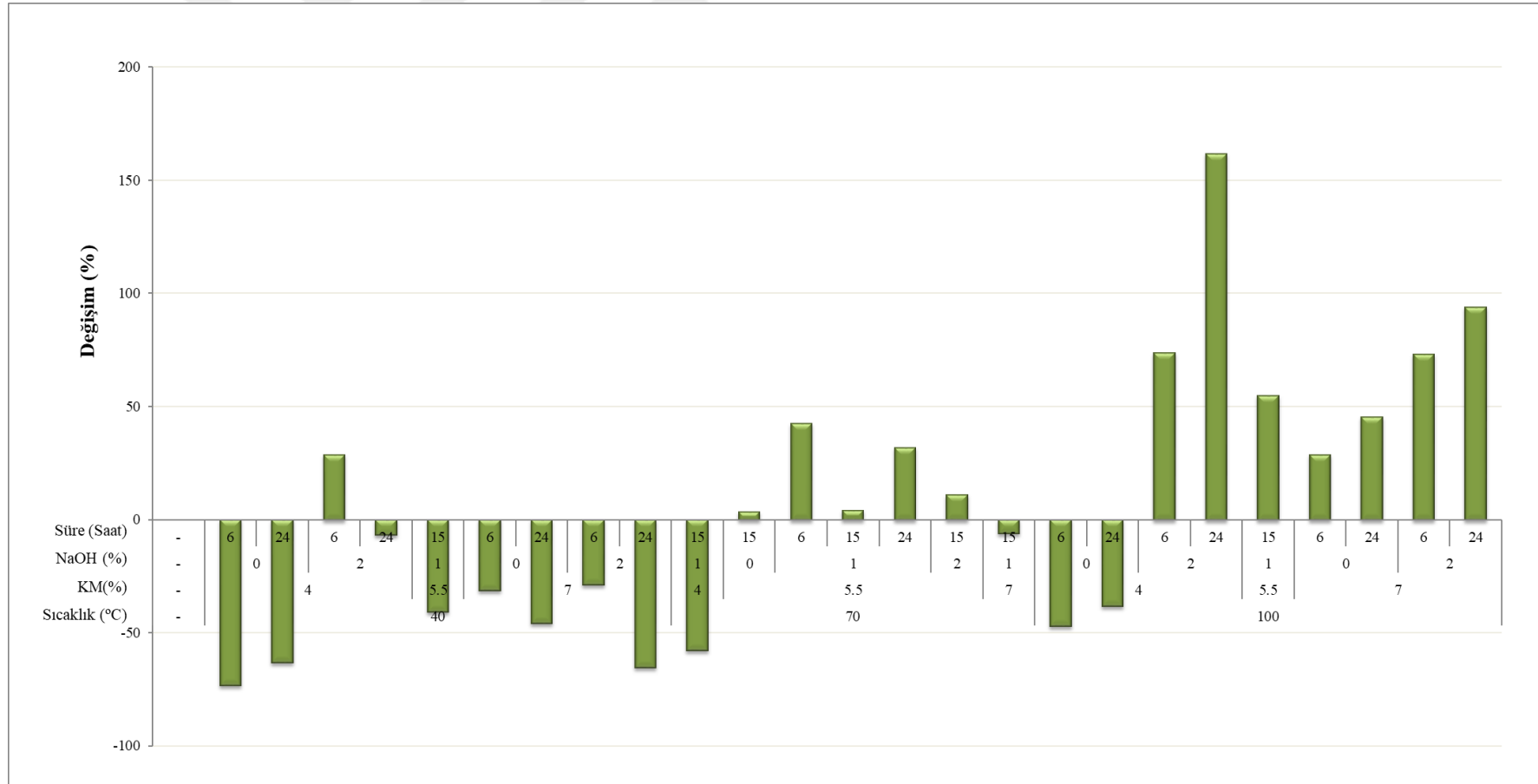
40°C reaksiyon sıcaklığı koşulları incelendiğinde ise %4 KM, 40°C, %0 NaOH ve 24 saat reaksiyon süresi koşulları istisna olmak üzere reaksiyon süresi arttırıldıkça üretilen etanol miktarının düştüğü belirlenmiştir. Örneğin %7 KM, 40°C, %0 NaOH ve 6 saat reaksiyon süresi koşullarında ölçülen etanol konsantrasyonu 9,63 mg EtOH/g UKM olurken, aynı koşulların 24 saat reaksiyon süresi versiyonunda ortalama normalize etanol konsantrasyonu 7,60 mg EtOH/g UKM olarak ölçülmüştür. NaOH konsantrasyonunun arttırılması düşük KM konsantrasyonunda üretilen etanol konsantrasyonunu arttırıcı etkiye sahip olmuştur. Farklı ÖA koşullarının etanol konsantrasyonu üzerindeki etkileri Design Expert® 7 programında kurulan modeller ile tespit edilmiş ve ÖA deneylerinin optimizasyonunda kullanılmıştır.

Tez çalışması kapsamında ham dallı darıdan ve ÖA ile muamele edilmiş numunelerden üretilen etanol miktarı proses veriminin daha iyi anlaşılabilmesi için Kanlow çeşidi dallı darının teorik etanol potansiyeli ile karşılaştırılmıştır. Teorik etanol verimi hesaplanırken NREL tarafından önerilen dallı darıdaki selüloz miktarına dayalı hesaplama yöntemi kullanılmış ve %35,9 selüloz içeren Kanlow çeşidi dallı darının teorik etanol verimi 203,64 mg EtOH/g UKM olarak hesaplanmıştır. Buna göre ham dallı darıdan üretilen etanol miktarı teorik potansiyelin %6,9'u kadardır. Değerin düşüklüğü dallı darının lignoselülozik yapısının enzimlerin erişimi için açılmaya ihtiyaç duyduğunu açıkça göstermektedir. Termal – NaOH ÖA ile elde edilen minimum ve maksimum etanol potansiyelleri ise teorik verimin sırası ile % 1,8 ve 18,1'ine eşittir. Buna göre, termal – NaOH ÖA prosesi ile lignoselülozik yapının açılması belirli ölçüde mümkün olmuş ve Kanlow çeşidi dallı darıya ait teorik etanol veriminin yaklaşık beşte birine ulaşılmıştır.

Literatürde, dallı darının ÖA olarak iyonik sıvı ile muamele edildiği bir çalışmada maksimum 85,7 mg EtOH/g TKM üretim miktarına ulaşıldığı belirlenmiştir (Papa vd. 2015). ÖA olarak fosforik asit uygulanan bir başka çalışmada ise dallı darıdan 190,4 mg EtOH/g TKM elde edilmiştir (Wu vd. 2018). Farklı lignoselülozik materyaller kullanılarak yapılan etanol üretimi çalışmaları incelendiğinde ise pirinç kabuğu ve kepeğinden 171,1 L EtOH/t TKM (Canabarro vd. 2017), mısırdan 292 – 358 L EtOH/t TKM (Barros – Rios vd. 2016), pamuk sapından 557,7 L EtOH/t TKM (Keshav vd. 2016), çırçır makinası tozundan 232 L EtOH/t TKM (Fockink vd. 2015), fil çiminden 162 L EtOH/t TKM (Camesasca vd. 2015) ve şeker kamışı küspesinden 291,5 L EtOH/t TKM (Aita vd. 2011) etanol üretim miktarlarına ulaşıldığı görülmüştür. Tez çalışması kapsamında termal – NaOH ÖA uygulanarak üretilen maksimum etanol miktarı 54,31 L EtOH/t TKM miktarına eş değerdir ve literatürde raporlanan diğer lignoselülozik kaynaklardan üretilen değerlerden düşüktür.



Şekil 4.17. Termal – NaOH ÖA koşullarında üretilen normalize edilmiş ortalama etanol konsantrasyonu sonuçları



Şekil 4.18. Farklı termal – NaOH ÖA koşullarında muamele edilen dallı darı numunelerinin ÖA uygulanmamış ham dallı darı numunesine göre etanol değişimi sonuçları

4.2.7. Termal – NaOH ÖA ve SSF uygulanmış numunelerin BMP sonuçları

Anaerobik parçalanma organik atıklara uygulandığında hem atık stabilizasyonu hem de enerji değeri olan metan üretimi amaçlarına hizmet etmektedir. Etanol üretiminden geriye kalan atıklara BMP testi uygulanmasındaki amaç anaerobik parçalanmanın bu özelliklerinden faydalanarak tasarlanacak prosesi en verimli hale getirmektir. Çalışmada, SSF deneyleri çıktıların tamamına ÖA prosesinden geriye kalan sıvı atıklar belirli oranda karıştırılarak her bir ÖA koşulu için BMP numunesi elde edilmiştir. ÖA prosesinden alınarak BMP numunesine karıştırılan sıvı miktarının oranı, ÖA prosesinde kullanılan KM miktarının SSF prosedürüne aktarılan KM'ye oranı ile aynıdır. Böylece oransal olarak ÖA ve SSF sonrası tüm çıktıların BMP ile değerlendirilmesi sağlanmıştır. Tüm BMP reaktörleri paralel olarak kurulmuştur. 40 gün sürdürülen BMP testinde aşının ortalama kümülatif metan potansiyeli 68,19 mL CH₄/g UKM olarak ölçülmüştür. Bu değer, Bölüm 3.7.4'te açıklandığı şekilde diğer BMP reaktörlerinden ölçülen ortalama kümülatif metan potansiyeli değerlerini normalize etmek için kullanılmıştır. Mikroorganizma etkinliğinin tespiti için kurulan glukoz reaktörlerine ait normalize edilmiş ortalama kümülatif metan potansiyeli 188,15 mL CH₄/g KOİ ölçülmüştür. Bu değer, anaerobik mikroorganizmalardan oluşan aşı çamur aktivitesinin BMP testinde kullanılmaya uygun olduğunu göstermektedir. Substrat olarak yalnızca etanol içeren reaktörler de kurulmuştur. Bu reaktörler kullanılarak etanole ait deneysel metan potansiyeli tespit edilmiştir. Etanol reaktörlerinden elde edilen sonuçlar SSF deneyinin ardından distile edilmeden BMP testi başlatılan numunelerin metan potansiyellerini normalize etmek için hesaplamalarda kullanılmıştır. Böylece, reaktörde bulunan etanolden kaynaklanan metan potansiyelinin proses atıklarının metan potansiyelinden ayrılması sağlanmıştır. Etanol içeren reaktörlerin ortalama normalize metan potansiyelleri 253,26 mL CH₄/g KOİ olarak ölçülmüştür. Bu değer, ölçülmesinin ardından her bir numuneye ait BMP reaktörü içinde bulunan etanol miktarı hesaplanmış ve o miktardan kaynaklanan metan potansiyeli ortalama normalize sonuçlardan düşülerek etanol düzeltilmesi yapılmıştır.

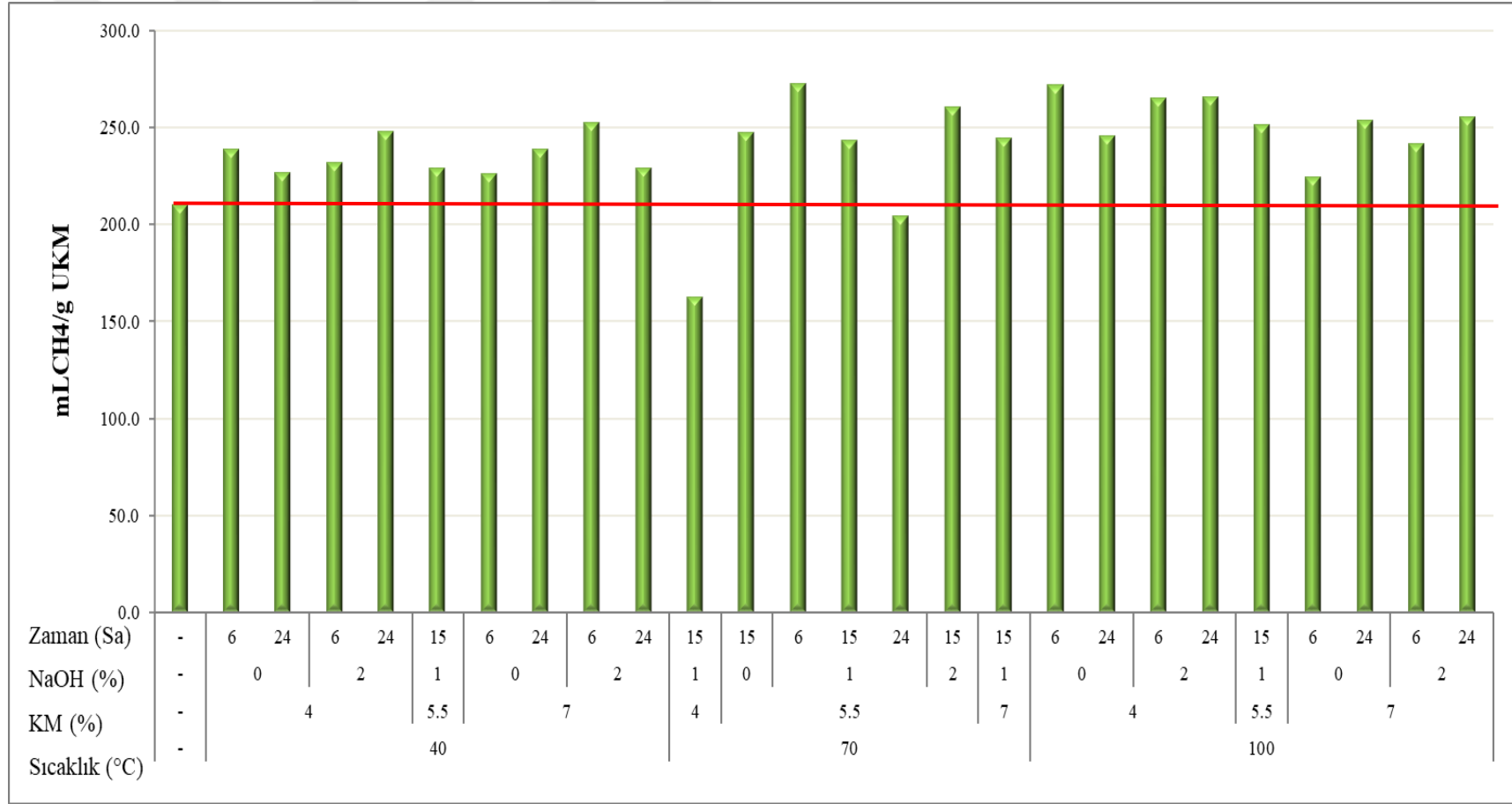
Termal – NaOH ÖA deneyleri için belirlenen KM konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı, NaOH konsantrasyonu ve reaksiyon süresi bağımsız değişkenleri Design Expert® 7 tarafından merkezde 3 tekrar olacak şekilde 27 set deneysel koşul kombinasyonu olarak tasarlanmıştır. Önerilen bu deney koşullarının Kasım hasatına ait ham Kanlow çeşidine uygulanmasının ardından ÖA çıktıları katı ve sıvı faz olarak birbirinden ayrılmıştır. Katı faz ile SSF deneyleri yapılmış, ardından kalan çıktıya ÖA sonrasında kalan sıvı faz karıştırılarak BMP numuneleri hazırlanmıştır. Şekil 4.19'da bu numunelerin ve ham Kanlow çeşidinin normalize edilmiş ortalama metan potansiyelleri verilmektedir.

Şekil 4.19'un ilk sütununda, 210,43 mL CH₄/g UKM olan ham Kanlow'a ait metan potansiyeli gösterilmektedir. Ham numune dışındaki numunelerde ölçülen metan potansiyelleri 162,6 – 273,1 mL CH₄/g UKM aralığındadır. Maksimum metan potansiyeli %5,5 KM, 70°C, %1 NaOH ve 6 saat reaksiyon süresi koşulları sonrası SSF uygulanan numunede ölçülmüştür. Bu numunede ölçülen metan potansiyeli ham numuneden %29,8 daha fazladır. Aynı numunede ölçülen biyoetanol potansiyeli ise 19,98 mg EtOH/g UKM olmuştur ve bu değer 14,02 mg EtOH/g UKM olan ham numunenin etanol potansiyelinden %42,5 daha fazladır. En yüksek biyoetanol potansiyelinin tespit edildiği %4 KM, 100°C, %2 NaOH ve 24 saat reaksiyon süresi koşullarında ise 266,5 mL CH₄/g

UKM metan potansiyeli ölçülmüştür. Tespit edilen bu metan potansiyeli ham numuneden %26,6 daha fazladır. Maksimum metan ve maksimum biyoetanol potansiyellerinin farklı ÖA uygulanmış numunelerde gözlenmesi, termal – NaOH ÖA prosesinin solubilizasyon ve delignifikasyon etkilerinin farklı koşullarda farklı şiddetlerde ortaya çıktığını göstermektedir.

En düşük metan potansiyelinin ölçüldüğü %4 KM, 70°C, %1 NaOH ve 15 saat reaksiyon süresi koşulu hariç tüm koşullara ait numunelerde BMP değerleri genel olarak birbirine oldukça yakın ölçülmüştür. BMP numunelerinin iki bileşeninden biri olan SSF çıktılarının birbirine benzer nitelikte olması bunda önemli bir etkidir. %4 KM, 70°C, %1 NaOH ve 15 saat reaksiyon süresi ile %5,5 KM, 70°C, %1 NaOH ve 24 saat reaksiyon süresi koşulları dışında SSF sonrası BMP uygulanmış tüm numunelerde ham numuneden daha fazla metan potansiyeline ulaşılmıştır. ÖA işleminin sebep olduğu asetik ve laktik asit oluşumu ile CH_3COOH artışı elde edilen bu sonuçta etkilidir. Bu sonuç, termal – NaOH ÖA ve SSF sonrası uygulanan metan üretiminin ham dallı darının enerji potansiyelini arttırmakta biyoetanol üretimine ek olarak katkı sağladığını ve ÖA sonrası sıvı fazın bir proses atığı olarak bertaraf edilmek yerine enerji üretiminde değerlendirilmesi gerekliliğini göstermektedir.

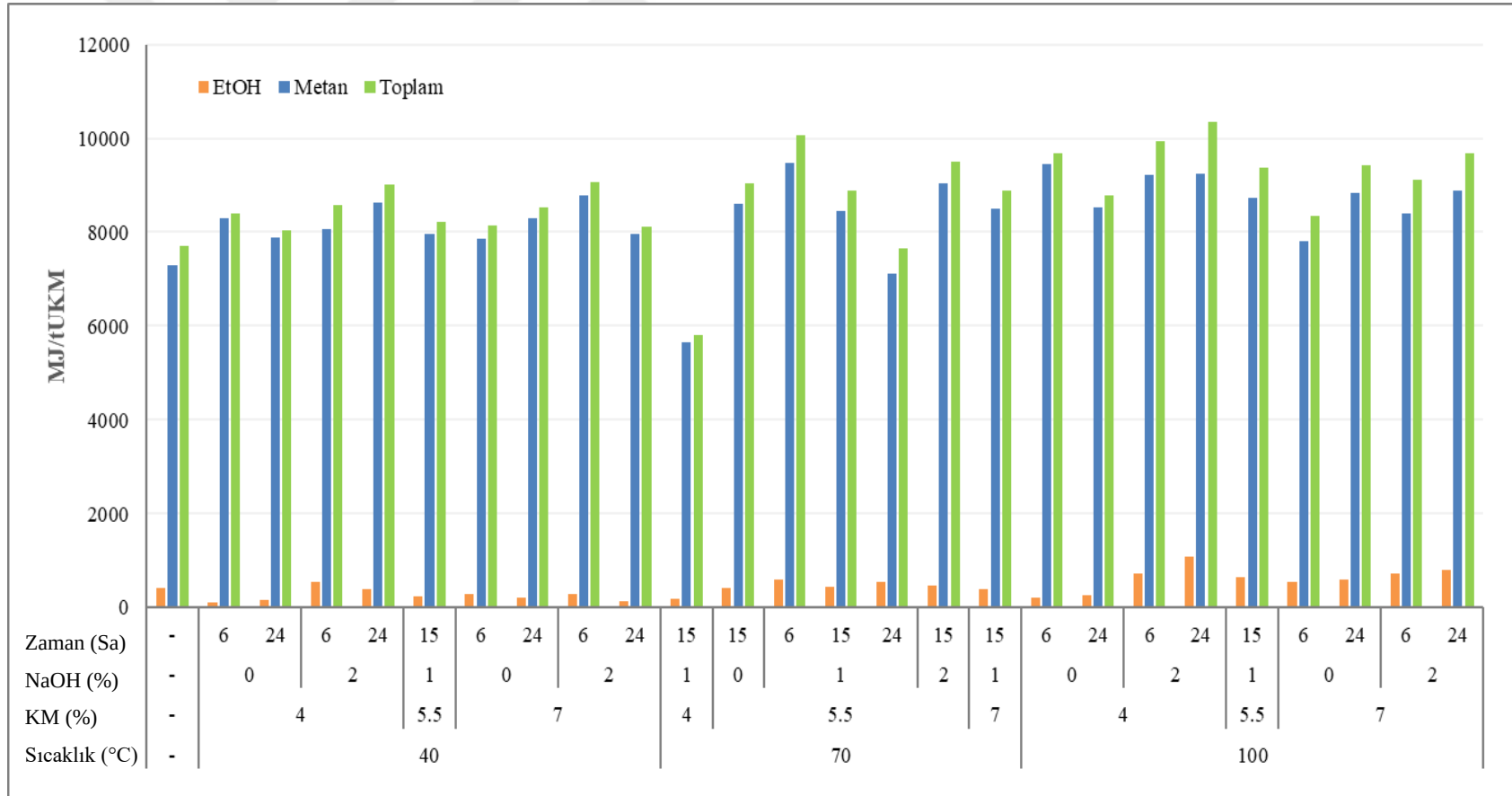
Yapılan literatür taramasında farklı ÖA işlemleri ile dallı darının metan potansiyelinin artırılmasının araştırıldığı sınırlı sayıda çalışmaya rastlanabilmektedir. Jackowiak vd. (2011) tarafından Kanlow çeşidi dallı darı NaOH destekli mikrodalga ÖA uygulaması ile muamele edilmiş ve en yüksek metan miktarı 150°C reaksiyon sıcaklığının ardından 320 mL CH_4/g UKM olarak ölçülmüştür. Frigon vd. (2012) ise yine Kanlow çeşidi dallı darı için ham numunenin metan potansiyelini 205 mL CH_4/g UKM ve ÖA uygulanmış numunenin metan potansiyelini 298 mL CH_4/g UKM olarak tespit etmişlerdir. Bir başka çalışmada, dallı darıya yüksek basınç altında sıcak su ÖA prosesi ve enzimatik hidroliz uygulanarak etanol üretilmesinin ardından elde edilen metan miktarı 271 mL CH_4/g UKM olmuştur. Aynı çalışmada araştırılan iyonik sıvı ardından enzimatik hidroliz, etanol fermentasyonu ve takiben metan üretimi konfigürasyonunda ise 230 mL CH_4/g UKM metan potansiyeli tespit edilmiştir (Papa vd. 2015). Capecchi vd. (2016) ise ÖA sonrası dallı darının katı kısmından etanol ve sıvı kısmından metan potansiyelini birbirinden ayrı olarak araştırdıkları çalışmalarında dallı darıdan 281,8 mL CH_4/g UKM metan potansiyeli tespit etmişlerdir. Bu tez çalışmasında ham numune için tespit edilen metan potansiyeli literatür ile uyumludur. ÖA uygulanmış numunelerin metan potansiyeli ise etanol üretimine tabi tutulmadan direkt olarak metan üretiminde kullanılan ve Jackowiak vd. (2011) tarafından tespit edilen metan potansiyelinin altında kalmakla birlikte genel olarak raporlanan değerler ile aynı aralık içindedir.



Şekil 4.19. Termal – NaOH ÖA sonrası SSF uygulanan numunelere ait BMP sonuçları

Etanol ve metan üretiminin tamamlanmasının ardından ÖA sonrası dallı darıdan üretilebilecek toplam enerji miktarının hesaplanabilmesi için etanol ve metan miktarları MJ/tUKM birimine çevirilerek her bir ÖA koşulu için ayrı ayrı toplanmıştır. Bu hesaplamalar yapılırken etanol ve metana ait sırasıyla 29,7 MJ/kg ve 34,7 MJ/m³ üst ısı değerleri kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.20’de sunulmuştur. Buna göre, en yüksek toplam enerji potansiyeli 10334 MJ/tUKM ile %4 KM, 100°C, %2 NaOH ve 24 saat reaksiyon süresi koşullarında tespit edilmiştir. Bu koşullar en yüksek etanol ve üçüncü en yüksek metan üretiminin olduğu koşullardır. Yüksek sıcaklık, kimyasal konsantrasyonu ve reaksiyon süresinin düşük katı madde miktarı ile oluşturduğu kombinasyon ile ortaya çıkan yoğun solubilizasyon ve delignifikasyon etkisi bu sonucun elde edilmesini sağlamıştır. En düşük toplam enerji potansiyeli ise 5817 MJ/tUKM ile %4 KM, 70°C, %1 NaOH ve 15 saat reaksiyon süresi koşullarında ölçülmüştür. Bu koşullarda en düşük dördüncü etanol üretimi ve en düşük metan üretimi tespit edilmiştir. Minimum KM konsantrasyonunda yapılan ÖA deneyinde merkez seviyede olan diğer bağımsız değişkenler mikroorganizmaların enerji üretiminde kullanabilmesi için lignoselülozik materyali hazırlamakta yeterli olmamıştır.

Toplam enerji üretiminde etanol ve metanın yüzde payları incelendiğinde, etanolden kaynaklanan payın maksimum olduğu koşullarda metandan kaynaklanan payın minimum olduğu tespit edilmiştir. Bir başka ifade ile her bir ÖA koşulu sonrası MJ cinsinden toplam enerji potansiyeline etanol ve metan kaynaklı katkılar kendi içinde sıralandığında; en yüksekten en düşüğe % etanol katkısı sıralaması ile en düşükten en yükseğe % metan sıralamasının aynı olduğu tespit edilmiştir. Örneğin; %4 KM, 100°C, %2 NaOH ve 24 saat reaksiyon süresi koşullarında üretilen 10334 MJ/tUKM toplam enerji potansiyelinde etanol katkısı %10,5 ile diğer tüm koşullara ait etanol katkılarından yüksekken metan katkısı ise %89,5 ile diğer tüm koşullara ait metan katkılarından düşüktür. Dallı darının sahip olduğu potansiyelin etanol ve metan arasındaki paylaşımının dengesini göstermesi açısından bu sonuç anlamlıdır.



Şekil 4.20. Termal – NaOH ÖA sonrası her bir ÖA koşulundan üretilen etanol, metan ve toplam enerji miktarları

4.2.8. Termal – NaOH ÖA için cevap değişkenlerinin modellenmesi

Tasarlanan deney koşullarının maksimum biyoyakıt üretimi için optimize edilebilmeleri amacıyla elde edilen cevap değişkeni sonuçları Design Expert® 7 yazılımına işlenmiştir. Paralel olarak yapılan deneylerin yazılıma işlenen ortalama sonuçları Çizelge 4.2’de verilmiştir. Sonuçlar cevap değişkenlerinin modellenmesi ve ÖA prosesinin optimizasyonu için kullanılmıştır. Yazılım tarafından kurulan modellerin uygunluğunun test edilmesi ve bağımsız değişkenlerle bu değişkenlere ait etkilerin belirlenmesi için ANOVA testi yapılmıştır.



Çizelge 4.2. Termal – NaOH ÖA deney setleri ve bağımlı değişkenlere ait ortalama sonuçlar

Deney	KM (%w/v)	Sıcaklık (°C)	NaOH (%w/v)	Süre (Sa)	çİndŞeker (mgİndŞeker/gUKM)	çKOİ (mgçKOİ/gUKM)	Etanol (mgEtOH/gUKM)	BMP (mLCH ₄ /gUKM)
1-1	7	70	1	15	23,64	140,79	13,16	244,7
1-2	7	70	1	15	22,67	138,92	13,16	244,7
2-1	7	100	0	6	43,36	172,56	18,04	225,13
2-2	7	100	0	6	42,27	172,09	18,04	225,13
3-1	5,5	70	1	24	35,24	177,80	18,47	204,85
3-2	5,5	70	1	24	34,34	173,44	18,47	204,85
4-1	5,5	40	1	15	19,00	118,73	8,31	229,76
4-2	5,5	40	1	15	19,28	118,93	8,31	229,76
5-1	5,5	70	1	15	32,90	162,54	17,28	243,7
5-2	5,5	70	1	15	32,10	153,81	17,28	243,7
6-1	4	100	2	6	36,31	176,34	24,33	265,46
6-2	4	100	2	6	36,98	179,88	24,33	265,46
7-1	7	100	0	24	52,04	178,01	20,34	254,32
7-2	7	100	0	24	54,20	177,11	20,34	254,32
8-1	5,5	70	0	15	39,64	133,99	14,48	248
8-2	5,5	70	0	15	38,61	133,20	14,48	248
9-1	4	40	2	24	24,65	165,71	13,08	248,7
9-2	4	40	2	24	25,46	174,16	13,08	248,7
10-1	5,5	70	1	15	32,82	201,19	17,28	243,7
10-2	5,5	70	1	15	32,89	202,38	17,28	243,7
11-1	7	40	2	6	35,83	172,09	9,97	253,08
11-2	7	40	2	6	36,73	170,80	9,97	253,08
12-1	5,5	70	1	6	33,94	192,47	19,98	273,09
12-2	5,5	70	1	6	33,88	191,48	19,98	273,09
13-1	4	100	2	24	33,24	230,85	36,69	266,48
13-2	4	100	2	24	34,40	230,03	36,69	266,48
14-1	5,5	100	1	15	39,50	226,76	21,68	251,78
14-2	5,5	100	1	15	38,50	221,01	21,68	251,78
15-1	7	100	2	24	20,51	216,45	4,83	229,51
15-2	7	100	2	24	20,74	167,12	4,83	229,51

Çizelge 4.2'nin devamı

Deney	KM (%w/v)	Sıcaklık (°C)	NaOH (%w/v)	Süre (Sa)	çİndŞeker (mgİndŞeker/gUKM)	çKOİ (mgçKOİ/gUKM)	Etanol (mgEtOH/gUKM)	BMP (mLCH ₄ /gUKM)
16-1	4	40	0	6	40,76	109,02	3,72	239,13
16-2	4	40	0	6	40,32	105,75	3,72	239,13
17-1	7	100	2	24	38,63	216,51	27,18	255,75
17-2	7	100	2	24	38,33	224,23	27,18	255,75
18-1	5,5	70	2	15	32,96	184,34	15,54	260,82
18-2	5,5	70	2	15	32,97	183,35	15,54	260,82
19-1	5,5	70	1	15	33,36	198,02	11,83	243,7
19-2	5,5	70	1	15	32,99	188,11	11,83	243,7
20-1	4	70	1	15	31,34	191,33	5,92	162,6
20-2	4	70	1	15	30,05	180,42	5,92	162,6
21-1	7	40	0	6	47,56	112,76	9,63	226,37
21-2	7	40	0	6	46,61	117,43	9,63	226,37
22-1	4	40	2	6	30,45	174,97	18,01	232,14
22-2	4	40	2	6	29,94	171,70	18,01	232,14
23-1	4	40	0	24	31,93	142,00	5,15	227,24
23-2	4	40	0	24	27,61	127,28	5,15	227,24
24-1	4	100	0	6	41,60	171,70	7,43	272,4
24-2	4	100	0	6	41,50	168,71	7,43	272,4
25-1	7	100	2	6	35,33	227,69	24,24	242,36
25-2	7	100	2	6	35,51	223,95	24,24	242,36
26-1	4	100	0	24	50,40	161,35	8,63	246,05
26-2	4	100	0	24	48,00	161,89	8,63	246,05
27-1	7	40	0	24	14,55	83,32	7,60	238,97
27-2	7	40	0	24	15,75	87,06	7,60	238,97

4.2.8.1. çİndŞeker için model sonuçları

Dört bağımsız değişken için Design Expert® 7 yazılımı tarafından tasarlanan 27 farklı termal – NaOH ÖA koşuluna ait deneyler merkez nokta 3'lü, diğer koşullar ikili olacak şekilde yapılmıştır. Cevap değişkenlerine ait sonuçlar yazılıma aktarılmış ve çİnŞeker için model oluşturulmuştur. Oluşturulan model, kuadratik bir modeldir ve modele ait ANOVA testi sonuçları ile istatistiksel analiz sonuçları sırasıyla Çizelge 4.3 ve 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. çİndŞeker modeli için ANOVA testi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model	3200,15	14	228,58	12,13	<0,0001
A– NaOH konsantrasyonu (%)	473,35	1	473,35	25,12	<0,0001
B – Reaksiyon sıcaklığı (°C)	1169,87	1	1169,87	62,08	<0,0001
C – Reaksiyon süresi (Sa)	256,32	1	256,32	13,60	0,0007
D – KM konsantrasyonu (%)	0,34	1	0,34	0,018	0,8944
AB	42,00	1	42,00	2,23	0,1435
AC	7,59	1	7,59	0,40	0,5295
AD	2,40	1	2,40	0,13	0,7232
BC	762,26	1	762,26	40,45	<0,0001
BD	43,43	1	43,43	2,30	0,1370
CD	47,73	1	47,73	2,53	0,1196
A ²	157,97	1	157,97	8,38	0,0062
B ²	10,56	1	10,56	0,56	0,4586
C ²	76,12	1	76,12	4,04	0,0514
D ²	65,83	1	65,83	3,49	0,0691
Kalan/Hata	734,88	39	18,84		
Uyum Eksikliği	669,80	10	66,98	29,84	<0,0001
Yalın Hata	65,09	29	2,24		
Düzeltilmiş Ortalamalar Toplamı	3935,04	53			

Çizelge 4.4. çİndŞeker modeli için istatistiksel analiz sonuçları

Parametre	Değer
Standart Sapma	4,34
Ortalama	34,20
Varyasyon Katsayısı (%)	12,69
Press	1541,14
R ²	0,8132
Adj – R ² (Düzeltilmiş R ²)	0,7462
Pred – R ² (Tahmin edilen R ²)	0,6084
Adeq Presicion (Yeterli hassasiyet)	13,146

ÖA deneyleri sonucunda elde edilen çİndŞeker verileri Design Expert® 7 yazılımı tarafından analiz edilmiş ve bu cevap değişkeni için kuadratik model kullanılması yazılım tarafından önerilmiştir. Önerilen modelin R^2 değeri 0,8132 olarak hesaplanmıştır ve yapılan ANOVA testi sonucunda tespit edilen p değeri ($<0,0001$) modelin %99,999 güven aralığında önemli olduğunu göstermektedir. Çizelge 4.3'ten termal – NaOH ÖA deneyleri için seçilen bağımsız değişkenlerin çİndŞeker modeli üzerindeki direkt etkilerine bakıldığında; NaOH konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve KM konsantrasyonuna ait p değerlerinin sırası ile $<0,0001$, $<0,0001$, 0,0007 ve 0,8944 olarak hesaplandığı görülmektedir. Buna göre, p değerlerinin 0,05'ten küçük olması nedeniyle KM konsantrasyonu dışındaki bağımsız değişkenler istatistiksel olarak anlamlı ve çİndŞeker konsantrasyonu üzerinde etkilidir. İkili etkiler değerlendirildiğinde yalnızca reaksiyon sıcaklığı x reaksiyon süresi etkileşiminin düşük p değeri ($<0,0001$) ile çİndŞeker üzerinde istatistiksel olarak etkili olduğu yine Çizelge 4.3'ten görülebilmektedir. İkinci dereceden etkiler değerlendirildiğinde ise p değerlerinin 0,05'ten büyük olmaları nedeniyle NaOH konsantrasyonunun ikinci derece etkisi dışında (0,0062) hiç bir bağımsız değişkenin ikinci dereceden etkisinin çİndŞeker konsantrasyonu üzerinde etkili olmadığı belirlenmiştir.

Kurulan modelin geçerliliği ve temsil yeterliliğinin kabul edilmesinde farklı teknikler (hata analizi, hatanın derecelendirilmesi, hata kareler toplamının tahmini ve uyum eksikliği vb.) bulunmaktadır (Granato vd. 2010). Determinasyon katsayısı (R^2) açıklanan varyasyonun toplam varyasyona oranı olarak tanımlanmaktadır ve modelin tahmin gücünü göstermektedir. Bu modelde hesaplanan R^2 (0,8132) değeri, elde edilecek çİndŞeker cevaplarının %81,32 oranında önerilen bu model ile açıklanabileceğini göstermektedir. Model için düzeltilmiş R^2 değeri 0,7462 olarak hesaplanmıştır. R^2 ve düzeltilmiş R^2 değerleri arasında büyük bir fark olmaması modelde kullanılan terimlerin yeterli olduğunu göstermektedir.

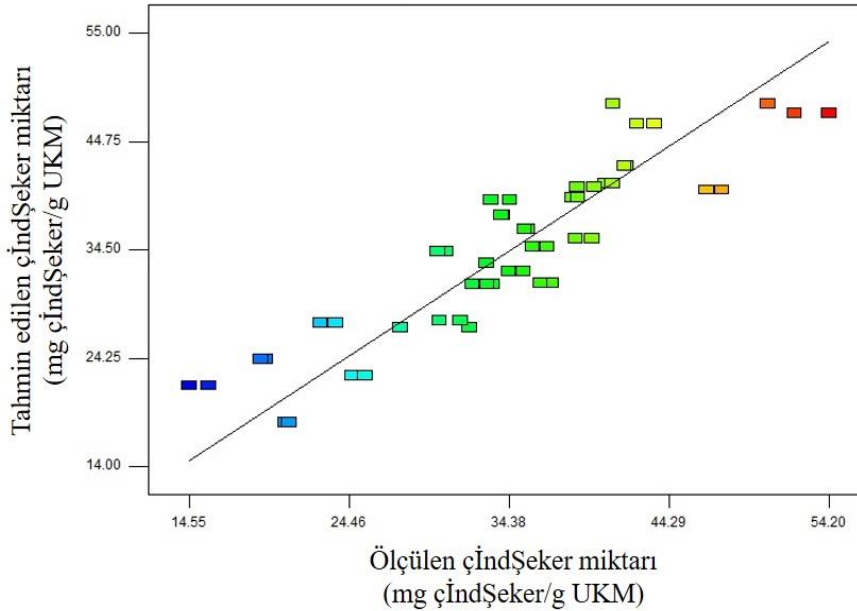
Ölçülen ve tahmin edilen değerlerin ortalama karesinin, aynı koşullarda tekrar edilen deney sonuçlarının ortalama karesine bölümü istatistiksel olarak uyum eksikliği olarak tanımlanmaktadır ve uyum eksikliği değerinin $p>0,1$ olması gerekmektedir. Uyum eksikliğinin önemli düzeyde olması tekrar edilen deneylerin ortalama sonuçları arasındaki değişimin dizayn noktalarının tahmin edilen değerlerinin değişiminden az olması anlamına gelmektedir (Stat Teaser, News from Stat-Ease, Inc. 2004). Elde edilen modelin yüksek R^2 değeri olmasına rağmen uyum eksikliği önemli olabilmektedir. Bu durumda tekrar edilen deneylerin nasıl yapıldığı sorgulanmalıdır. Eğer, özellikle merkez noktada tekrar edilen deneyler doğru ölçümlerse, saf hata tespit edilememekte ve uyum eksikliği yapay olarak küçük olmaktadır. Bu durumda, istatistiksel olarak uyum eksikliği geçerliliğini yitirmekte ve modelin geçerliliğini tespit etmek için diğer istatistiksel kriterler dikkate alınmaktadır. Bununla birlikte, önemli model uyum eksikliği için hiçbir şey yapılamıyorsa, deneysel sonuçların geçerliliğini sağlamak için validasyon deneyi yapılmakta ve model tahmini ile validasyon deneyi sonuçları karşılaştırılabilmektedir (Gökgöl 2016). Bu tez çalışması kapsamında, çİndŞeker modeli için R^2 0,8132 bulunmuş fakat model uyum eksikliği önemli olarak (p-değeri $<0,0001$) tespit edilmiştir. çİndŞeker modeline olan güvenin sağlanabilmesi için validasyon deneyleri yapılmıştır.

Design Expert® 7 yazılımı tarafından önerilen çİndŞeker kuadratik modelinin kodlu ve gerçek değerli regresyon denklemleri sırası ile Eşitlik 4.1 ve Eşitlik 4.2'de verilmiştir.

$$\begin{aligned} \text{çİndŞeker} = & +31,28 - 3,63 \times A + 5,70 \times B - 2,67 \times C - 0,097 \times D - 1,15 \times A \times B \\ & + 0,49 \times A \times C + 0,27 \times A \times D + 4,88 \times B \times C + 1,17 \times B \times D - 1,22 \times C \times D + 5,54 \times A^2 \\ & - 1,43 \times B^2 + 3,85 \times C^2 - 3,58 \times D^2 \end{aligned} \quad (4.1)$$

$$\begin{aligned} \text{çİndŞeker} = & +7,36280 - 13,85264 \times \text{NaOH Konsantrasyonu} + 0,037548 \times \\ & \text{Reaksiyon Sıcaklığı} - 2,54328 \times \text{Reaksiyon Süresi} + 16,78914 \times \text{KM Konsantrasyonu} - \\ & 0,038188 \times \text{NaOH Konsantrasyonu} \times \text{Reaksiyon Sıcaklığı} + 0,054097 \times \text{NaOH} \\ & \text{Konsantrasyonu} \times \text{Reaksiyon Süresi} + 0,18250 \times \text{NaOH Konsantrasyonu} \times \text{KM} \\ & \text{Konsantrasyonu} + 0,018076 \times \text{Reaksiyon Sıcaklığı} \times \text{Reaksiyon Süresi} + 0,025889 \times \\ & \text{Reaksiyon Sıcaklığı} \times \text{KM Konsantrasyonu} - 0,090463 \times \text{Reaksiyon Süresi} \times \text{KM} \\ & \text{Konsantrasyonu} + 5,54222 \times \text{NaOH Konsantrasyonu}^2 - 1,59198\text{E-}003 \times \text{Reaksiyon} \\ & \text{Sıcaklığı}^2 + 0,047497 \times \text{Reaksiyon Süresi}^2 - 1,59012 \times \text{KM Konsantrasyonu}^2 \end{aligned} \quad (4.2)$$

Modelin belirlediği regresyon denklemini kullanarak hesapladığı sonuçlara karşı deneysel olarak elde edilen değerlerin dağılımı Şekil 4.21’de verilmiştir. Noktaların doğru üzerinde ya da doğruya yakın şekilde dağılmış olmaları modelin veriler ile uyumluluğunu göstermektedir.



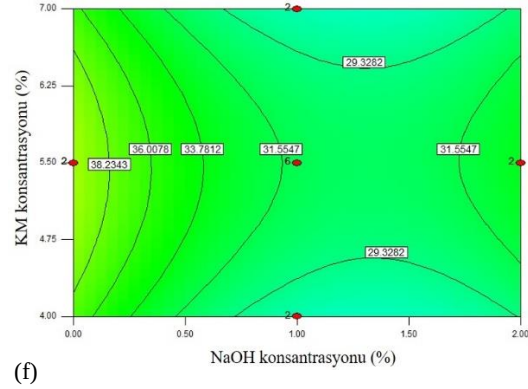
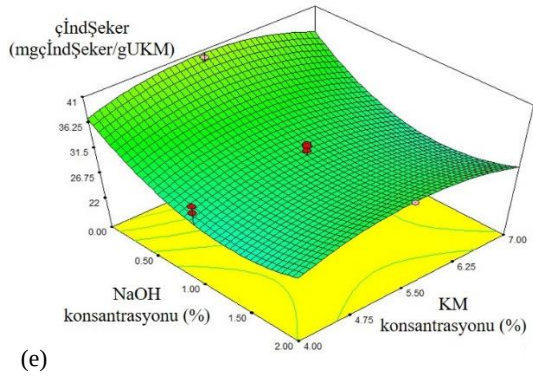
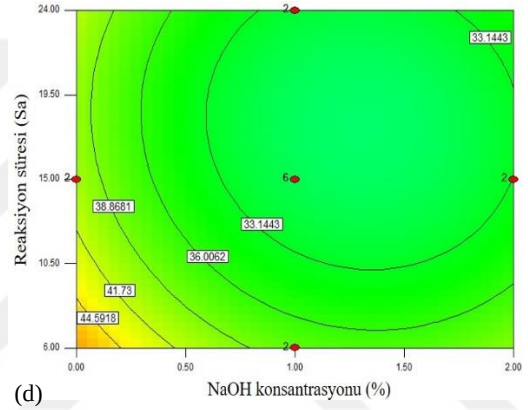
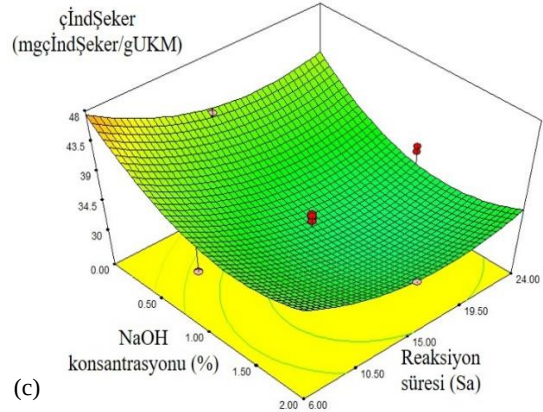
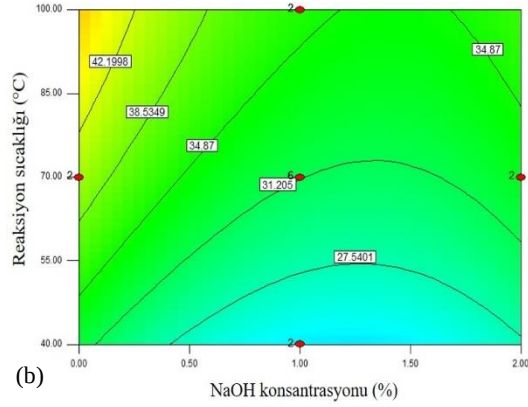
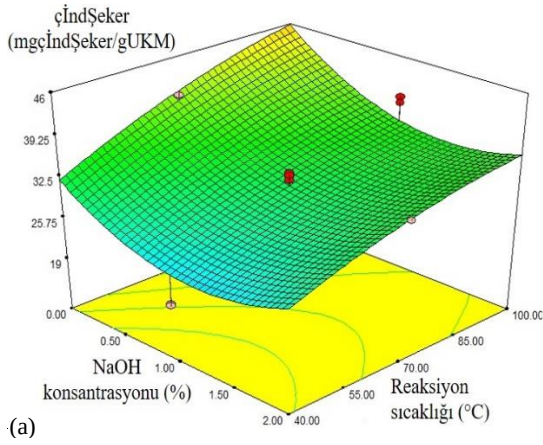
Şekil 4.21. çİndŞeker miktarı (mg çİndŞeker/g UKM) için model tarafından hesaplanan sonuçlara karşı deneysel olarak ölçülen sonuçların dağılımı

NaOH konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve KM konsantrasyonu bağımsız değişkenlerinin çİndŞeker miktarı üzerindeki etkilerini gösteren cevap yüzey ve kontur grafikleri Şekil 4.22’de verilmiştir. Şekil 4.22 (a) çİndŞeker konsantrasyonunun, NaOH konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığı ile değişimini açıklayan CY grafiğini göstermektedir. Buna göre; çİndŞeker konsantrasyonu; düşük NaOH konsantrasyonu ve yüksek reaksiyon sıcaklığı koşullarında en yüksek düzeye ulaşabilmektedir. Şekil 4.22 (b)’den görülebileceği üzere yüksek NaOH konsantrasyonu ve yüksek reaksiyon sıcaklığı koşullarında da çİndŞeker konsantrasyonu yükselmektedir. Fakat bu koşullarda ulaşılabilen çİndŞeker konsantrasyonu maksimum

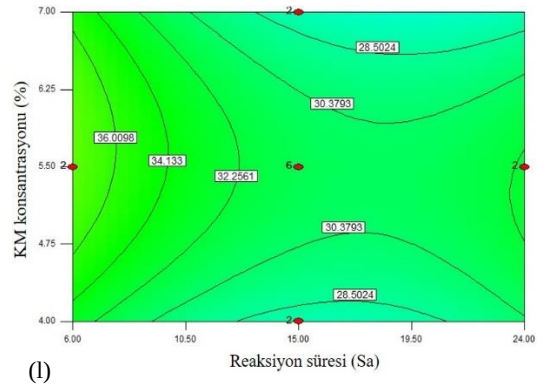
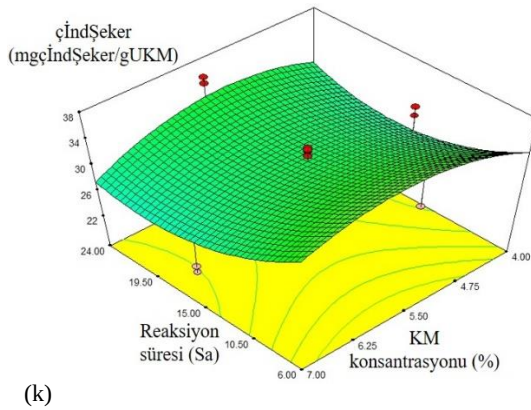
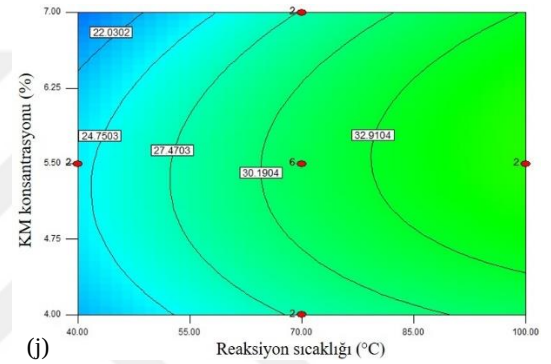
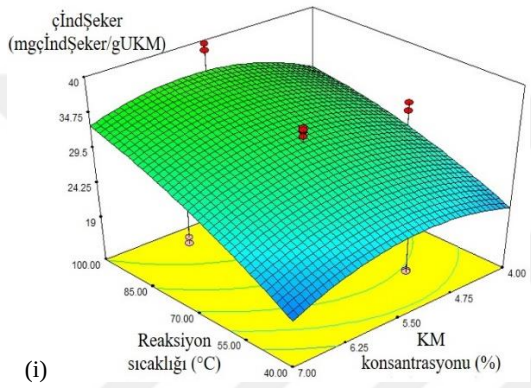
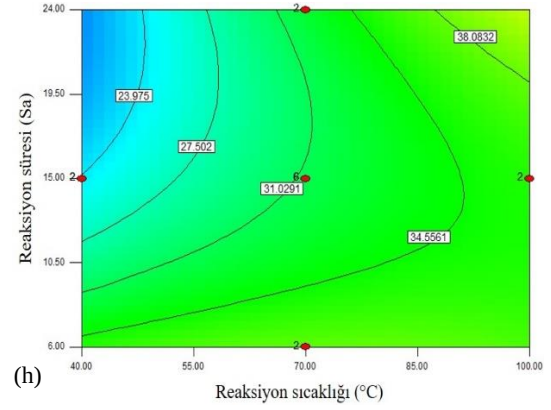
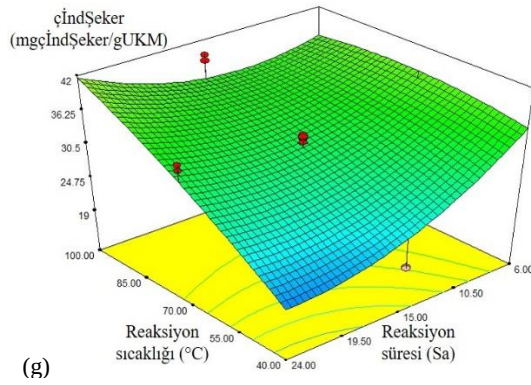
düzeyde değildir. Maksimum ÇİndŞeker miktarı, 100°C ve %0 NaOH koşullarında ve 53,12 mg ÇİndŞeker/g UKM olarak ölçülmüştür.

Şekil 4.22 (c)'de NaOH konsantrasyonu ile reaksiyon süresi ilişkisinin ÇİndŞeker konsantrasyonu üzerindeki etkisini açıklayan cevap yüzey grafiği sunulmuştur. Şekil 4.22 (d) ise aynı etkiyi kontur grafiği formatında göstermektedir. Her iki grafikten de anlaşılabilceği gibi ÇİndŞeker konsantrasyonu, düşük NaOH konsantrasyonu ve düşük reaksiyon süresi kombinasyonunda artmaktadır. %0 – 0,5 NaOH ve 5 – 10,5 saat reaksiyon süresi aralığında ÇİndŞeker konsantrasyonu yaklaşık 44,6 mg ÇİndŞeker/g UKM olarak hesaplanmaktadır. NaOH, reaksiyon sıcaklığı ile olan etkisi gibi reaksiyon süresinde de düşük konsantrasyonlarda ÇİndŞeker üzerinde arttırıcı etkiye sahiptir. Kontur grafiği incelendiğinde, NaOH konsantrasyonunun yaklaşık %1'den 2'ye çıkartılması ile reaksiyon süresinin 12 saatten 24 saate çıkartılmasının ÇİndŞeker miktarı üzerinde aynı etkiye sahip olduğu gözlenmektedir. Bununla birlikte, koşulların arttırılmasından doğan bu etki ÇİndŞeker konsantrasyonunu maksimum miktara ulaşmasını sağlamamaktadır.

NaOH konsantrasyonu ve KM konsantrasyonunun birlikte ÇİndŞeker üzerindeki etkileri Şekil 4.22 (e) ve (f)'de sırası ile verilen cevap yüzey ve kontur grafiklerinde gösterilmiştir. Grafiklere göre KM konsantrasyonunun arttırılması ÇİndŞeker üzerinde yaklaşık %5,5'a kadar etkilidir ve maksimum ÇİndŞeker konsantrasyonu yine en düşük NaOH konsantrasyonunda gözlenebilmektedir. KM ve NaOH konsantrasyonları sırası ile %5,5 ve yaklaşık %0,1 olduğunda 38,2 mg ÇİndŞeker/g UKM ÇİndŞeker konsantrasyonu model tarafından hesaplanmaktadır. Deneysel sonuçlar farklı reaksiyon sıcaklığı ve sürelerinde farklı ÇİndŞeker konsantrasyonu sonuçları vermiş olmakla birlikte artış ve azalış eğilimi açısından model bulgularını desteklemektedir.



Şekil 4.22. çİndŞeker konsantrasyonuna ait cevap yüzey (CYG) ve kontur grafikleri (KG); (a): NaOH konsantrasyonu (%) ve Reaksiyon sıcaklığı (°C) CYG, (b): NaOH konsantrasyonu (%) ve Reaksiyon sıcaklığı (°C) KG, (c): NaOH konsantrasyonu (%) ve Reaksiyon süresi (Sa) CYG, (d): NaOH konsantrasyonu (%) ve Reaksiyon süresi (Sa) KG, (e): NaOH konsantrasyonu (%) ve KM konsantrasyonu (%) CYG, (f): NaOH konsantrasyonu (%) ve KM konsantrasyonu (%) KG



Şekil 4.22.(devamı) çİndŞeker konsantrasyonuna ait cevap yüzey (CYG) ve kontur grafikleri (KG); (g): Reaksiyon sıcaklığı (°C) ve Reaksiyon süresi (Sa) CYG, (h): Reaksiyon sıcaklığı (°C) ve Reaksiyon süresi (Sa) KG, (i): Reaksiyon sıcaklığı (°C) ve KM konsantrasyonu (%) CYG, (j): Reaksiyon sıcaklığı (°C) ve KM konsantrasyonu (%) KG, (k): Reaksiyon süresi (Sa) ve KM konsantrasyonu (%) CYG, (l): Reaksiyon süresi (Sa) ve KM konsantrasyonu (%) KG

Şekil 4.22 (g)'de reaksiyon sıcaklığı ve süresinin çİndŞeker konsantrasyonu üzerindeki etkileri cevap yüzey grafiği ile gösterilmektedir. Reaksiyon sıcaklığı düşürülerek, reaksiyon süresi arttırıldıkça çİndŞeker konsantrasyonu düşmektedir. Reaksiyon sıcaklığı ile reaksiyon süresi birlikte arttırıldığında ise çİndŞeker en yüksek değerlerine ulaşmaktadır. Şekil 4.22 (h)'de kontur grafiğinde değişen koşullardan etkilenen şeker konsantrasyonu değerleri görülmektedir. Buna göre reaksiyon sıcaklığı 85 – 100°C ve reaksiyon süresi 19,5 – 24 saat aralığındayken çİndŞeker konsantrasyonu yaklaşık 38,1 mg çİndŞeker/g UKM ile en yüksek değerine ulaşabilmektedir. 100°C reaksiyon sıcaklığında tek bir deney hariç tüm deneylerde reaksiyon süresinin artması ile çİndŞeker konsantrasyonu artmıştır.

Reaksiyon sıcaklığının KM konsantrasyonu ile birlikte çİndŞeker konsantrasyonu üzerindeki etkisi reaksiyon süresi ile birlikte olan etkisine benzerdir. Şekil 4.22 (i)'den görülebileceği gibi reaksiyon sıcaklığı azaltılıp, KM konsantrasyonu arttırıldıkça çİndŞeker konsantrasyonu düşmektedir. Reaksiyon süresi ile birlikte olan etkiden farklı olarak çİndŞeker konsantrasyonundaki azalma düşük sıcaklık, düşük KM konsantrasyonunda da gözlenmektedir. Şekil 4.22 (j)'den görülebileceği gibi maksimum çİndŞeker konsantrasyonu için yüksek reaksiyon sıcaklığı ve yaklaşık %5,5 KM konsantrasyonu koşulları gereklidir. KM konsantrasyonunun %5,5 ve reaksiyon sıcaklığının 85°C olduğu koşullarda çİndŞeker konsantrasyonu 32,9 mg çİndŞeker/g UKM olarak hesaplanmıştır.

Şekil 4.22 (k)'de verilen cevap yüzey grafiği reaksiyon süresi ve KM konsantrasyonunun çİndŞeker üzerindeki etkilerini göstermektedir. Grafik incelendiğinde çİndŞeker konsantrasyonunun düşük reaksiyon süresinde arttığı görülmektedir. KM konsantrasyonu ve reaksiyon süresinin merkez değerleri çİndŞeker artışına sebep olmaktadır. Şekil 4.22 (l)'de verilen kontur grafiği KM konsantrasyonunun arttırılmasının ya da azaltılmasının aynı reaksiyon sıcaklığı koşullarında çİndŞeker üzerinde benzer etkileri yaratacağını göstermektedir. Buna göre, 15 – 19,5 saat reaksiyon süresi aralığında KM konsantrasyonu %4,75 ya da %6,25 yapıldığında 30,4 mg çİndŞeker/g UKM ile aynı çİndŞeker konsantrasyonu model tarafından tahmin edilmektedir.

çİndŞeker için kurulan model sonucunda elde edilen cevap yüzey ve kontur grafikleri genel olarak değerlendirildiğinde reaksiyon sıcaklığının arttırılması ile çİndŞeker konsantrasyonunun arttığı tespit edilmiştir. NaOH konsantrasyonu, reaksiyon süresi ve KM konsantrasyonunun artırılması ile çİndŞeker konsantrasyonu azalmaktadır. Maksimum çİndŞeker konsantrasyonuna ulaşmak için yüksek reaksiyon sıcaklığı, orta düzeyde KM konsantrasyonu ve düşük reaksiyon süresi ile NaOH konsantrasyonu koşullarını oluşturmak uygun görünmektedir.

4.2.8.2. çKOİ model sonuçları

Termal – NaOH ÖA deneylerinden elde edilen çKOİ sonuçları Design Expert® 7 yazılımı tarafından hesaplamalarda kullanılarak çKOİ cevap değişkeni için uygun model oluşturulmuştur. Yazılım tarafından önerilen bu model, istatistiksel olarak önemsiz olan terimlerin regresyon denkleminde çıkarıldığı ve verilerin karekökünün alındığı kuadratik model olarak modifiye edilmiştir. Modelin ANOVA testi sonuçları Çizelge 4.5'te ve istatistiksel analiz sonuçları Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.5. χ KOİ modeli ANOVA testi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model	165,24	8	20,66	38,45	<0,0001
A – NaOH konsantrasyonu (%)	65,53	1	65,53	121,94	<0,0001
B – Reaksiyon sıcaklığı (°C)	66,91	1	66,91	124,55	<0,0001
C – Reaksiyon süresi (Sa)	1,48	1	1,48	2,76	0,1034
D – KM konsantrasyonu (%)	1,64	1	1,64	3,06	0,0873
AB	12,28	1	12,28	22,86	<0,0001
AC	7,12	1	7,12	13,25	0,0007
BC	4,63	1	4,63	8,62	0,0052
A ²	5,65	1	5,65	10,52	0,0022
Kalan/Hata	24,18	45	0,54		
Uyum Eksikliği	19,10	16	1,19	6,83	<0,0001
Yalın Hata	5,07	29	0,17		
Düzeltilmiş Ortalamalar Toplamı	189,42	53			

Çizelge 4.6. χ KOİ modeli için istatistiksel analiz sonuçları

Parametre	Değer
Standart Sapma	0,73
Ortalama	12,78
Varyasyon Katsayısı (%)	5,74
Press	34,18
R ²	0,8724
Adj – R ² (Düzeltilmiş R ²)	0,8497
Pred – R ² (Tahmin edilen R ²)	0,8196
Adeq Presicion (Yeterli hassasiyet)	25,251

Verilerin karekökünün alındığı modifiye kuadratik χ KOİ modelinin R² değeri 0,8724 olarak hesaplanmıştır. Bu değer, deneysel olarak elde edilecek χ KOİ cevaplarının %87,24'ünün kurulan bu model ile açıklanabileceğini göstermektedir. Düzeltilmiş R² değeri ise 0,8497 olarak hesaplanmıştır. R² ve düzeltilmiş R² terimleri arasındaki farkın az olması modeldeki terimlerin yeterli olduğunu göstermektedir.

Modelin ANOVA testi sonucunda elde edilen düşük p değeri (<0,0001) modelin %99,999 güven aralığında istatistiksel olarak önemli olduğunu ifade etmektedir. Termal – NaOH ÖA için bağımsız değişkenler olan NaOH konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve KM konsantrasyonundan ilk ikisi düşük p değeri (p<0,05) ile istatistiksel açıdan önemli model terimi olarak tespit edilirken son ikisi ise yüksek p değerleri nedeni ile χ KOİ üzerinde önemsiz olarak belirlenmiştir. NaOH konsantrasyonu x reaksiyon sıcaklığı, NaOH konsantrasyonu x reaksiyon süresi ve reaksiyon sıcaklığı x reaksiyon süresi dışındaki ikinci ve üçüncü derece etkiler model açısından önemsiz olmaları nedeniyle modelin modifikasyonu sırasında yazılım tarafından değerlendirme dışı bırakılmıştır. İkinci dereceden etkilerde ise yalnızca NaOH konsantrasyonu model

tarafından hesaplamalara dahil edilmiştir. Hesaplamalara dahil edilen bu ikili ve ikinci dereceden etkilerin tamamı sırasıyla <0,0001, 0,0007, 0,0052 ve 0,0022 p değerleri ile çKOİ üzerinde istatistiksel olarak anlamlı etkiye sahiptir.

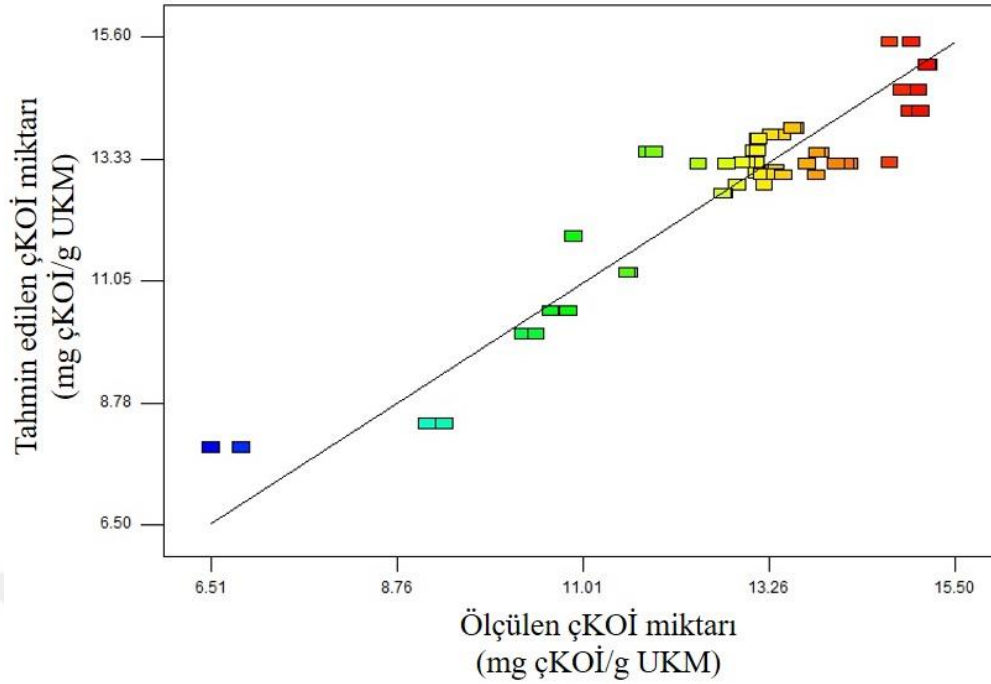
İstatistiksel olarak uyum eksikliği ölçülen ve tahmin edilen değerlerin ortalama karesinin, aynı koşullarda tekrar edilen deney sonuçlarının ortalama karesine bölümü olarak tanımlanmakta ve uyum eksikliği değerinin $p > 0,1$ olması gerekmektedir. Önemli uyum eksikliği; tekrar edilen deneylerin ortalama sonuçları arasındaki değişimin, dizayn noktalarının tahmin edilen değerlerinin değişiminden az olması anlamına gelmektedir (Stat Teaser, News from Stat-Ease, Inc. 2004). Ancak, elde edilen model yüksek regresyon katsayısına sahip olmasına rağmen uyum eksikliği önemli olabilmektedir. Bu durumda tekrar edilen deneylerin nasıl yapıldığı sorgulanmalıdır. Eğer, tekrar edilen deneyler (merkez noktada) tekrar edilen doğru ölçümlerse, saf hata tespit edilememekte ve uyum eksikliği yapay olarak küçük olmaktadır. Bu durumda modelin geçerliğinde diğer istatistiksel kriterler dikkate alınmaktadır. Uyum eksikliği, model transformasyonu yoluyla da ortadan kaldırılabilir. Bununla birlikte, önemli model uyum eksikliği için hiçbir şey yapılamıyorsa, deneysel sonuçların geçerliliğini sağlamak için validasyon deneyi yapılmakta ve model tahmini ile validasyon deneyi sonuçları karşılaştırılabilir (Gökgöl 2016). Bu çalışmada, çKOİ modeli için regresyon katsayısı (R^2) 0,8724 bulunmuş ve uyum eksikliği model tarafından önemli ($p < 0,0001$) olarak tespit edilmiştir. Bu nedenle, modele olan güvenin sağlanabilmesi için diğer istatistiksel kriterlerin yeterli olmasına ek olarak validasyon deneyi de yapılmıştır.

Design Expert® 7 yazılımının çKOİ için önerdiği kuadratik modelin kodlu ve gerçek değerli denklemleri sırası ile Eşitlik 4.3 ve Eşitlik 4.4'te verilmiştir.

$$\sqrt{\text{çKOİ}} = +13,23 + 1,35 \times A + 1,36 \times B - 0,20 \times C + 0,21 \times D - 0,62 \times A \times B + 0,47 \times A \times C + 0,38 \times B \times C - 0,69 \times A^2 \quad (4.3)$$

$$\sqrt{\text{çKOİ}} = + 8,39325 + 3,38078 \times \text{NaOH konsantrasyonu} + 0,044967 \times \text{Reaksiyon sıcaklığı} - 0,17357 \times \text{Reaksiyon süresi} + 0,14236 \times \text{KM konsantrasyonu} - 0,020650 \times \text{NaOH konsantrasyonu} \times \text{Reaksiyon sıcaklığı} + 0,052407 \times \text{NaOH konsantrasyonu} \times \text{Reaksiyon süresi} + 1,40855E-0,003 \times \text{Reaksiyon sıcaklığı} \times \text{Reaksiyon süresi} - 0,68612 \times \text{NaOH Konsantrasyonu}^2 \quad (4.4)$$

Kurulan modelin Eşitlik 4.3'te verilen denklemi kullanılarak tahmin edilen sonuçlara karşı deneysel olarak elde edilen sonuçların dağılımı Şekil 4.23'de verilmiştir. çKOİ konsantrasyonu için tahmini ve ölçülen değerlerin lineer doğru etrafında dağılması ölçülen sonuçlar ile model tarafından tahmin edilen verilerin uyumlu olduğu anlamına gelmektedir. Ölçülen değerler lineer doğru etrafında dağılmakla birlikte ağırlıklı olarak 175 – 240 mg çKOİ/g UKM konsantrasyonları aralığında toplanmıştır.



Şekil 4.23. çKOİ miktarı için model tarafından hesaplanan sonuçlara karşı deneysel olarak ölçülen sonuçların dağılımı

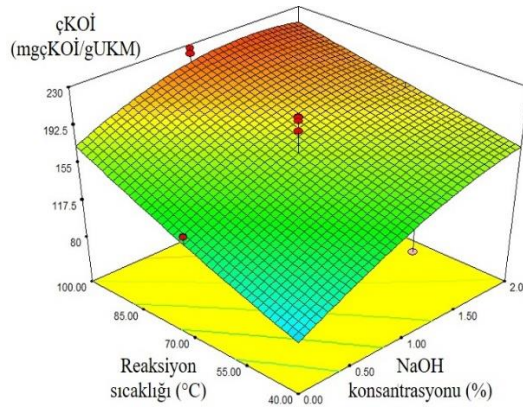
Model tarafından çKOİ üzerindeki ikili etkileri istatistiksel olarak anlamlı bulunan bağımsız değişkenlerin cevap yüzey ve kontur grafikleri Şekil 4.24'te sunulmaktadır. Anlamlı bulunan bu ikili etkiler, Çizelge 4.5'ten de görülebileceği gibi NaOH konsantrasyonu x reaksiyon sıcaklığı, NaOH konsantrasyonu x reaksiyon süresi ve reaksiyon sıcaklığı x reaksiyon süresidir. Şekil 4.24 (a) çKOİ konsantrasyonunun NaOH konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığı ile değişimini açıklayan CY grafiğini göstermektedir. Buna göre, çKOİ konsantrasyonu, NaOH konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığının birlikte artırılması ile en yüksek düzeye ulaşabilmektedir. Bağımsız değişkenlerden birinin sabit tutulup diğerinin artırılması ile de yükselen çKOİ konsantrasyonu maksimum değerlerine her iki bağımsız değişkenin de maksimize edilmesi ile ulaşmaktadır. Şekil 4.24 (b)'den görülebileceği üzere, yaklaşık 90°C reaksiyon sıcaklığı ve %1,2 NaOH konsantrasyonu koşullarından itibaren çKOİ konsantrasyonu için 196,5 mg çKOİ/g UKM ve üzeri değerlerin elde edilebileceği model tarafından hesaplanmıştır.

Şekil 4.24 (c)'de reaksiyon süresi ile NaOH konsantrasyonu ilişkisinin çKOİ konsantrasyonu üzerindeki etkisini açıklayan cevap yüzey grafiği verilmiştir. Şekil 4.24 (d) ise iki değişkenin çKOİ'ye etkisini kontur grafiği formatında göstermektedir. Her iki grafikten de görülebileceği gibi çKOİ konsantrasyonu, yalnızca reaksiyon süresinin artırılmasından az da olsa negatif yönde etkilenmektedir. çKOİ'nin artırılması için NaOH konsantrasyonunun da artırılması gerekmektedir. Reaksiyon süresinden bağımsız olarak NaOH konsantrasyonu %0 – 0,5 aralığından %1 – 1,5 aralığına çıkartıldığında çKOİ konsantrasyonu da yaklaşık 140 mg çKOİ/g UKM değerinden 185 mg çKOİ/g UKM değerine yükselmektedir. Bununla birlikte, maksimum çKOİ değeri için reaksiyon süresinin artırılması da etkilidir. 24 saat reaksiyon süresi, %2 NaOH konsantrasyonu

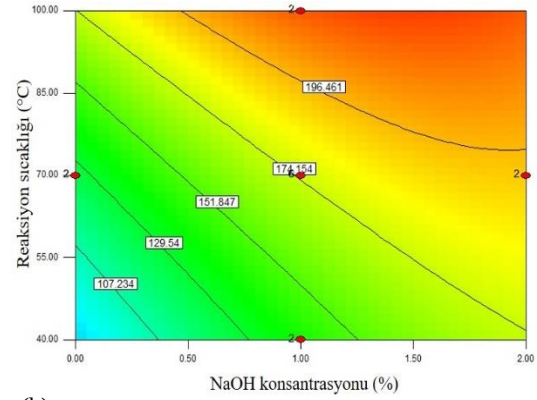
koşullarında elde edilen çKOİ miktarı, 6 saat reaksiyon süresi, %2 NaOH konsantrasyonu koşullarından yüksektir.

Reaksiyon süresi ve sıcaklığının çKOİ üzerindeki interaksiyon etkisi Şekil 4.24 (e) ve (f)'de sırası ile cevap yüzey ve kontur grafikleri ile sunulmuştur. Reaksiyon süresinin reaksiyon sıcaklığı ile etkileşiminin çKOİ konsantrasyonu üzerinde yarattığı etki NaOH konsantrasyonu ile etkileşiminin yarattığı etkiye benzerdir. Reaksiyon süresinin tek başına arttırılması çKOİ üzerinde az da olsa negatif bir etkiye sahipken, her iki bağımsız değişken birlikte arttırıldığında çKOİ maksimum düzeye ulaşmaktadır. Minimum reaksiyon süresi ve reaksiyon sıcaklığı koşullarında çKOİ değeri yaklaşık 140 mg çKOİ/g UKM olarak tahmin edilirken, maksimum reaksiyon süresi ve sıcaklığında 200 mg çKOİ/g UKM'nin üzerine kadar çıkabileceği belirlenmiştir. 40°C reaksiyon sıcaklığında reaksiyon süresi 6 saatten 24 saate çıkartıldığında çKOİ konsantrasyonu artma eğilimi gösterirken, 100°C reaksiyon sıcaklığında reaksiyon süresi 6 saatten 24 saate çıkartıldığında çKOİ konsantrasyonu maksimum değerlerine ulaşmıştır.

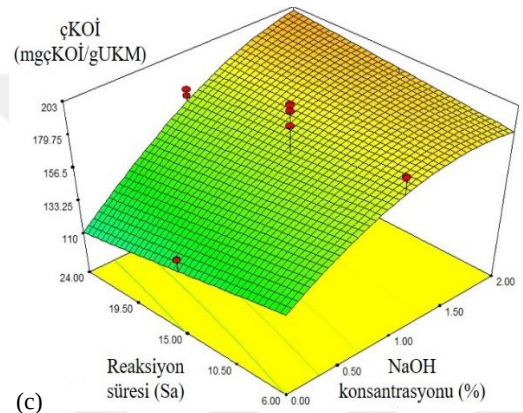
çKOİ 'nin bağımsız değişkenlerden nasıl etkilendiğini gösteren cevap yüzey ve kontur grafikleri genel olarak değerlendirildiğinde reaksiyon sıcaklığı ve NaOH konsantrasyonunun arttırılmasının çKOİ üzerinde pozitif etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir. Reaksiyon süresi ise bu iki bağımsız değişken ile birlikte arttırıldığında etkili olmaktadır. Model tarafından KM konsantrasyonunun çKOİ üzerinde istatistiksel olarak anlamlı etkiye sahip olmadığı tespit edilmiş ve bu nedenle hesaplamalara dahil edilmemiştir.



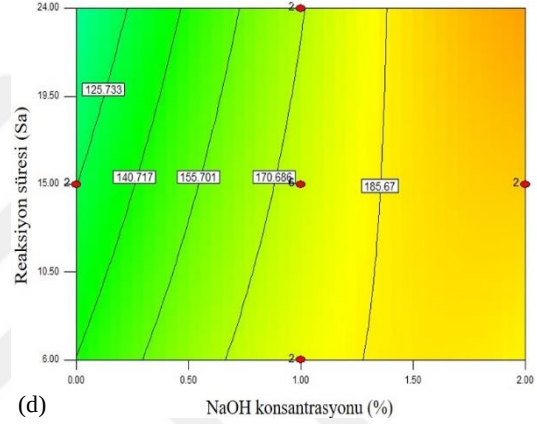
(a)



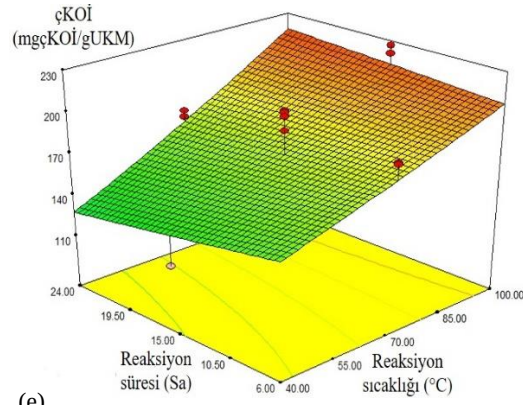
(b)



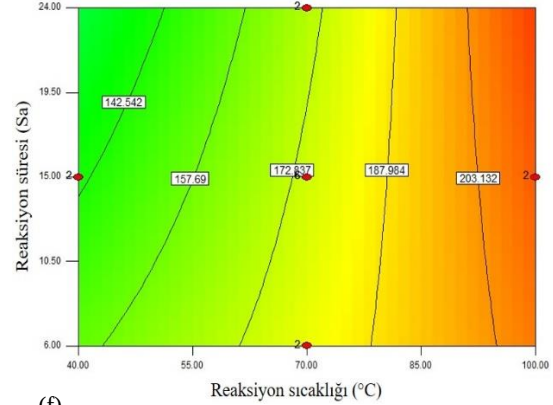
(c)



(d)



(e)



(f)

Şekil 4.24. çKOİ konsantrasyonuna ait cevap yüzey (CYG) ve kontur grafikleri (KG); (a): NaOH konsantrasyonu (%) ve Reaksiyon sıcaklığı (°C) CYG, (b): NaOH konsantrasyonu (%) ve Reaksiyon sıcaklığı (°C) KG, (c): NaOH konsantrasyonu (%) ve Reaksiyon süresi (Sa) CYG, (d): NaOH konsantrasyonu (%) ve Reaksiyon süresi (Sa) KG, (e): Reaksiyon sıcaklığı (°C) ve Reaksiyon süresi (Sa) CYG, (f): Reaksiyon sıcaklığı (°C) ve Reaksiyon süresi (Sa) KG

4.2.8.3. Etanol model sonuçları

ÖA çıktılarının katı fazı kullanılarak yapılan SSF deneyleri sonucunda üretilen ortalama etanol miktarları bir cevap değişkeni olarak Design Expert® 7 yazılımı tarafından modellenmiştir. Etanol için oluşturulan ve önerilen model, istatistiksel olarak önemsiz olan terimlerinin regresyon denkleminde çıkarıldığı ve verilerin karekökünün alındığı modifiye kuadratik bir modeldir. Modele ait ANOVA testi sonuçları Çizelge 4.7’de ve modele ait istatistiksel analiz sonuçları da Çizelge 4.8’de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Etanol modeli ANOVA testi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model	50,68	11	4,61	49,18	<0,0001
A–NaOH konsantrasyonu (%)	11,11	1	11,11	118,62	<0,0001
B – Reaksiyon sıcaklığı (°C)	21,92	1	21,92	234,04	<0,0001
C – Reaksiyon süresi (Sa)	1,71E ⁻⁰⁰³	1	1,71E ⁻⁰⁰³	0,018	0,8930
D – KM konsantrasyonu (%)	0,75	1	0,75	7,97	0,0072
AB	1,57	1	1,57	16,80	0,0002
AD	8,23	1	8,23	87,85	<0,0001
BC	1,52	1	1,52	16,18	0,0002
BD	1,19	1	1,19	12,69	0,0009
CD	0,41	1	0,41	4,34	0,0433
C ²	2,30	1	2,30	24,57	<0,0001
D ²	3,91	1	3,91	41,73	<0,0001
Kalan/Hata	3,93	42	0,094		
Uyum Eksikliği	3,25	13	0,25	10,56	<0,0001
Yalın Hata	0,69	29	0,024		
Düzeltilmiş Ortalamalar Toplamı	54,61	53			

Çizelge 4.8. Etanol modeli için istatistiksel analiz sonuçları

Parametre	Değer
Standart Sapma	0,31
Ortalama	3,73
Varyasyon Katsayısı (%)	8,21
Press	6,01
R ²	0,9280
Adj – R ² (Düzeltilmiş R ²)	0,9091
Pred – R ² (Tahmin edilen R ²)	0,8900
Adeq Presicion (Yeterli hassasiyet)	25,893

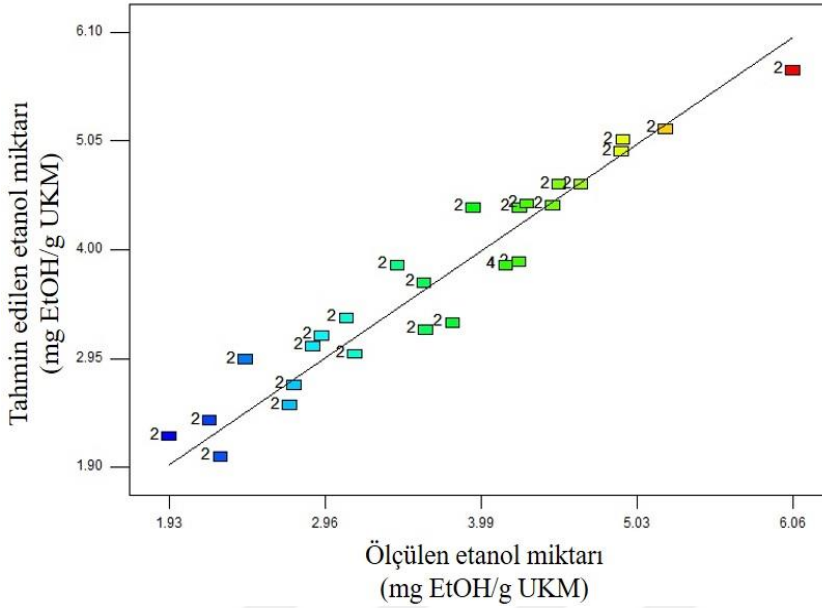
Verilerin karekökünün alındığı modifiye kuadratik etanol modelinin R^2 değeri 0,9280 olarak hesaplanmıştır. Bu değer, deneysel olarak elde edilen etanol cevaplarının %92,80'inin kurulan bu model ile açıklanabileceğini göstermektedir. Düzeltilmiş R^2 değeri ise 0,9091 olarak hesaplanmıştır. R^2 ve düzeltilmiş R^2 terimlerinin birbirine yakın olması modeldeki terimlerin yeterliliğini göstermektedir. Modele ait ANOVA testinden elde edilen düşük p değeri de ($<0,0001$) modelin %99,999 güven aralığında istatistiksel olarak anlamlı olduğunu ifade etmektedir. Etanol miktarı için bağımsız değişkenler olarak belirlenen NaOH konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve KM konsantrasyonu için p değerleri sırasıyla $<0,0001$, $<0,0001$, 0,8930 ve 0,0072 olarak hesaplanmıştır. Bu değerlere göre, reaksiyon süresi dışında 0,05'ten küçük p değerine sahip olan tüm bağımsız değişkenler istatistiksel olarak anlamlıdır. NaOH konsantrasyonu x reaksiyon süresi ikili etkileşimi modelin tahmin gücünü iyileştiren modifikasyonu sırasında yazılım tarafından hesaplamaların dışında bırakılmıştır. NaOH konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığının ikinci dereceden etkileri de modele dahil edilmemiştir. Geriye kalan ikili etkileşimler ve ikinci dereceden etkilerin düşük p değerleri ($p<0,05$) ile etanol cevap değişkeni üzerinde istatistiksel olarak anlamlı etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir.

İstatistiksel olarak uyum eksikliği; ölçülen ve tahmin edilen değerlerin ortalama karesinin, aynı koşullarda tekrar edilen deney sonuçlarının ortalama karesine bölümü olarak tanımlanmakta ve uyum eksikliği değerinin $p>0,1$ olması gerekmektedir. Önemli uyum eksikliği tekrar edilen deneylerin ortalama sonuçları arasındaki değişimin dizayn noktalarının tahmin edilen değerlerinin değişiminden az olması anlamına gelmektedir (Stat Teaser, News from Stat-Ease, Inc. 2004). Ancak, elde edilen model yüksek regresyon katsayısına sahip olmasına rağmen uyum eksikliği önemli olabilmektedir. Bu durumda tekrar edilen deneylerin nasıl yapıldığı sorgulanmalıdır. Eğer, tekrar edilen deneyler (merkez noktada) tekrar edilen doğru ölçümlerse, saf hata tespit edilememekte ve uyum eksikliği yapay olarak küçük olmaktadır. Bu durumda modelin geçerliğinde diğer istatistiksel kriterler dikkate alınmaktadır. Uyum eksikliği, model transformasyonu yoluyla da ortadan kaldırılabilir. Bununla birlikte, önemli model uyum eksikliği için hiçbir şey yapılamıyorsa, deneysel sonuçların geçerliliğini sağlamak için validasyon deneyi yapılmakta ve model tahmini ile validasyon deneyi sonuçları karşılaştırılabilir (Gökgöl 2016). Bu çalışmada, etanol modeli için regresyon katsayısı (R^2) 0,9280 bulunmuş ve uyum eksikliği model tarafından önemli ($p<0,0001$) olarak tespit edilmiştir. Uyum eksikliği dışında modelin geçerliliği hakkında gösterge olan istatistiksel veriler tatmin edici olmakla birlikte, modele olan güvenin artması için validasyon deneyi de yapılmıştır.

Design Expert® 7 yazılımı tarafından etanol için önerilen ve verilerin karekökünün alındığı modifiye kuadratik modelin kodlu ve gerçek değerli denklemleri sırası ile Eşitlik 4.5 ve Eşitlik 4.6'da verilmiştir.

$$\sqrt{Etanol} = + 3,85 + 0,56 \times A + 0,78 \times B + 6,902E-003 \times C + 0,14 \times D + 0,22 \times A \times B - 0,51 \times A \times D + 0,22 \times B \times C + 0,19 \times B \times D - 0,11 \times C \times D + 0,59 \times C^2 - 0,77 \times D^2 \quad (4.5)$$

$$\sqrt{\text{Etanol}} = -7,26637 + 1,89755 \times \text{NaOH Konsantrasyonu} - 0,017029 \times \text{Reaksiyon Sıcaklığı} - 0,22737 \times \text{Reaksiyon Süresi} + 4,00322 \times \text{KM Konsantrasyonu} + 7,39213\text{E-}003 \times \text{NaOH Konsantrasyonu} \times \text{Reaksiyon Sıcaklığı} - 0,33808 \times \text{NaOH Konsantrasyonu} \times \text{KM Konsantrasyonu} + 8,06021\text{E-}004 \times \text{Reaksiyon Sıcaklığı} \times \text{Reaksiyon Süresi} + 4,28359\text{E-}003 \times \text{Reaksiyon Sıcaklığı} \times \text{KM Konsantrasyonu} - 8,34980\text{E-}003 \times \text{Reaksiyon Süresi} \times \text{KM Konsantrasyonu} + 7,25473\text{E-}003 \times \text{Reaksiyon Süresi}^2 - 0,34034 \times \text{KM Konsantrasyonu}^2 \quad (4.6)$$



Şekil 4.25. Etanol miktarı (mgEtOH/gUKM) için model tarafından hesaplanan sonuçlara karşı deneysel olarak ölçülen sonuçların dağılımı

Model tarafından oluşturulan ve Eşitlik 4.5'te verilen denklem kullanılarak tahmin edilen karekökü alınmış etanol sonuçlarına karşılık deneysel olarak ölçülen sonuçların dağılımı Şekil 4.25'te verilmiştir. Üretilen etanol konsantrasyonu için ölçülen değerlerin lineer doğru etrafında dağılmış olması ölçülen sonuçlar ile model tarafından tahmin edilen verilerin uyumlu olduğunu göstermektedir.

NaOH konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve KM konsantrasyonu bağımsız değişkenlerinin etanol miktarına olan etkilerini inceleyen cevap yüzey ve kontur grafikleri Şekil 4.26'da verilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı ve NaOH konsantrasyonunun etanol üzerindeki etkilerinin gösterildiği Şekil 4.26 (a)'da bağımsız değişkenlerin tek başına arttırılmasının etanol üretimi artışına katkısının sınırlı olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, her iki bağımsız değişken birlikte maksimize edildiğinde etanol miktarı da maksimum değerlerine ulaşmaktadır. Şekil 4.26 (b)'den rahatlıkla görülebileceği gibi reaksiyon sıcaklığı 55°C'nin üzerine çıkartıldıktan sonra NaOH konsantrasyonundaki artışın etanol miktarına olan olumlu etkisi daha da belirginleşmektedir. Termal – NaOH ÖA deneylerinde NaOH konsantrasyonunun %0'dan %2'ye yükseltilmesi üretilen etanol miktarının tüm sıcaklıklarda artmasını sağlamıştır ve maksimum artış yüksek sıcaklıklarda ortaya çıkmıştır.

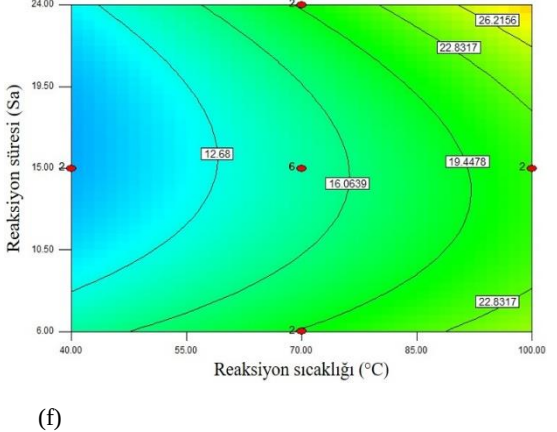
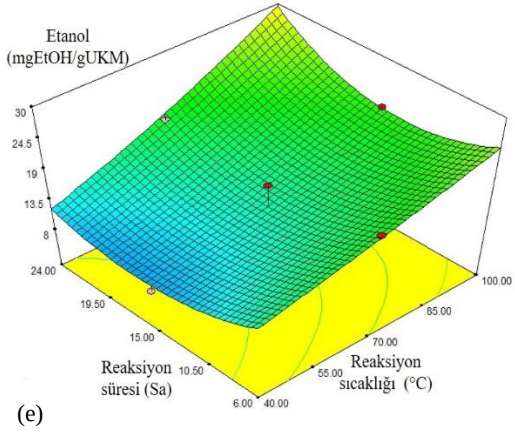
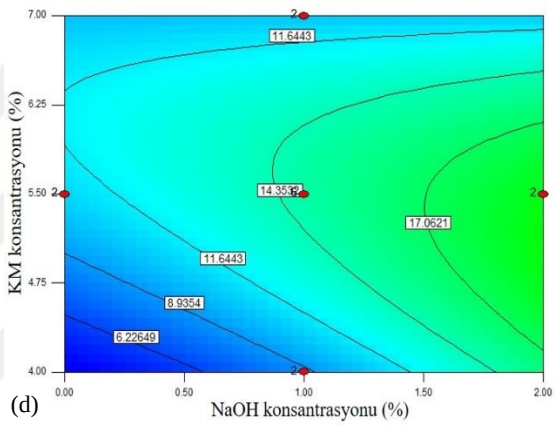
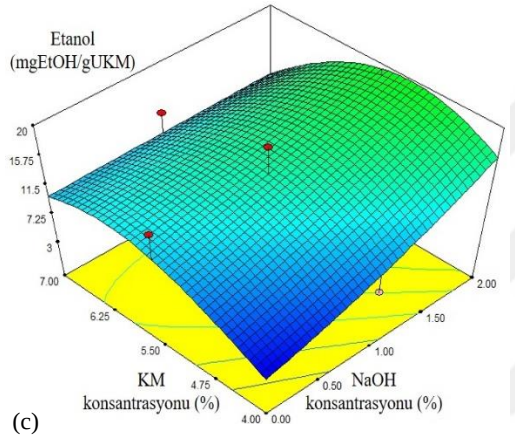
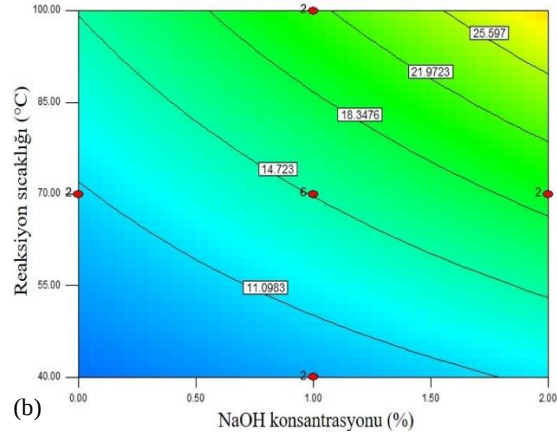
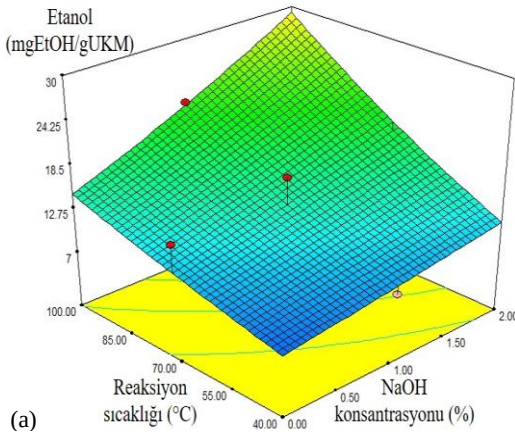
KM konsantrasyonu ve NaOH konsantrasyonunun etkilerinin gösterildiği Şekil 4.26 (c) ve (d)'den %5,5 KM konsantrasyonunun üzerindeki değerlerde NaOH konsantrasyonu arttırılsa da etanol miktarının artmadığı gözlenebilmektedir. En yüksek etanol konsantrasyonuna ulaşılabilmesi için KM konsantrasyonu yaklaşık %5,5 civarında tutulurken NaOH konsantrasyonu da maksimize edilmelidir. %4 KM, 100°C, %2 NaOH ve 24 saat reaksiyon süresi koşullarında maksimum etanol konsantrasyonu tespit edilmiştir. %7 KM, 100°C, %2 NaOH ve 24 saat reaksiyon süresi koşullarında ise bu değerden yaklaşık %27 daha az etanol ölçülmüştür.

Şekil 4.26 (e)'de, reaksiyon süresi ve reaksiyon sıcaklığının etanol üzerindeki ikili etkilerinin gösterildiği cevap yüzey grafiği sunulmuştur. Şekil 4.26 (e)'den her iki bağımsız değişkenin birlikte arttırılmasının etanol miktarı üzerinde maksimum pozitif etkiye sebep olduğu görülmektedir. Reaksiyon sıcaklığı sabit tutularak yalnızca reaksiyon süresinin arttırılması özellikle merkez noktalarda olumlu etkiye sahip değildir. Bununla birlikte, reaksiyon süresi sabit tutularak reaksiyon sıcaklığının arttırılması etanol miktarının artması için daha etkili sonuç vermektedir. Şekil 4.26 (f)'den görülebileceği gibi minimum reaksiyon süresi, maksimum reaksiyon sıcaklığı koşullarında yaklaşık 22 mg EtOH/g UKM etanol üretimi hesaplanırken, maksimum reaksiyon süresi, maksimum reaksiyon sıcaklığı koşullarında ise yaklaşık 26 mg EtOH/g UKM etanol üretimi model tarafından öngörülmüştür.

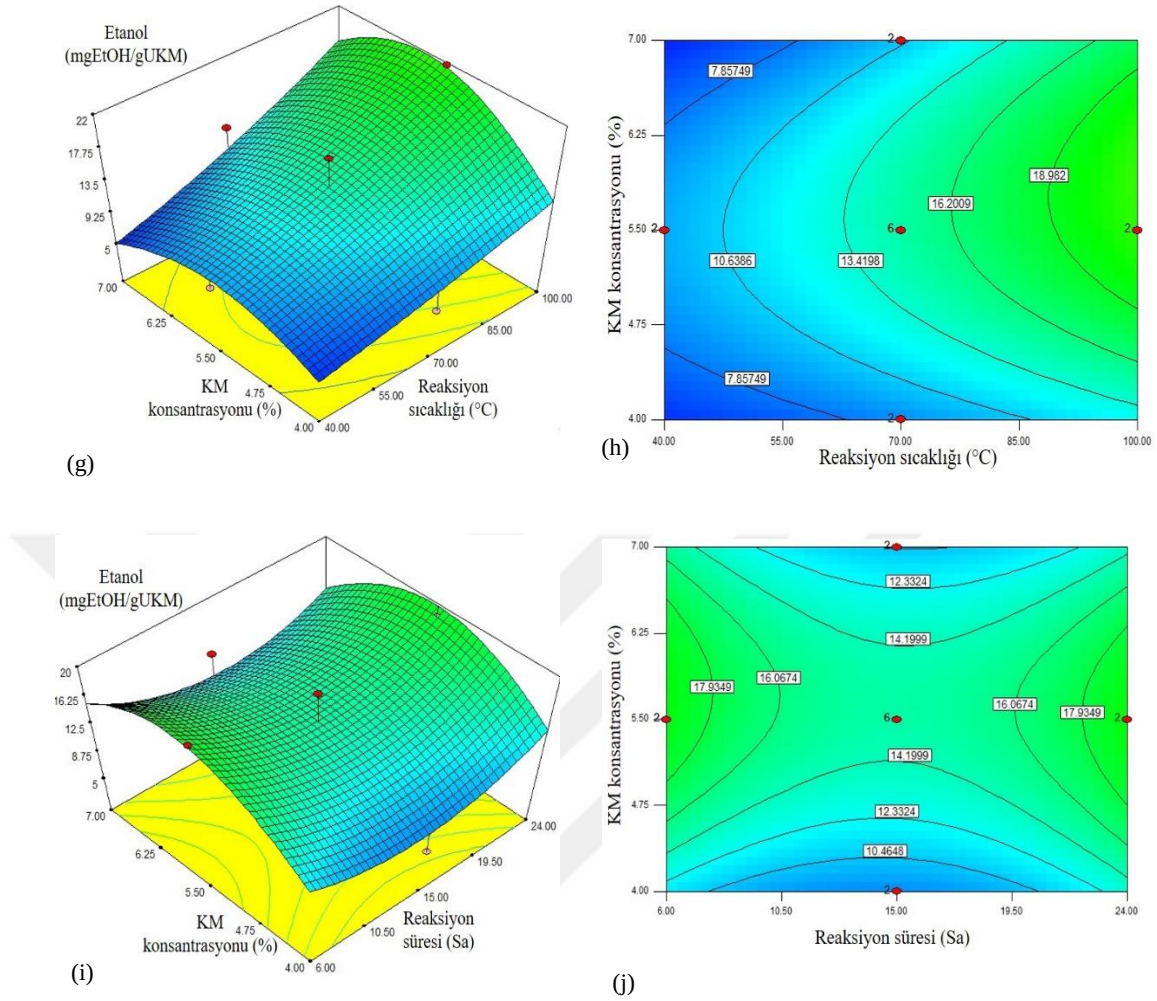
KM konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığının etanol üretimi üzerindeki etkileri Şekil 4.26 (g) ve (h)'de sunulmuştur. Şekil 4.26'dan görüleceği üzere, reaksiyon sıcaklığı maksimize edilirken KM konsantrasyonunun merkez değer civarında tutulması etanol miktarı açısından en pozitif etkiye sahiptir. KM konsantrasyonu %5,5 – 6,25 ve reaksiyon sıcaklığı 85 – 100°C aralığında olduğunda üretilen etanol miktarının yaklaşık 19 mg EtOH/g UKM ve üzeri değerlere ulaşacağı model tarafından tahmin edilmiştir.

KM konsantrasyonu ve reaksiyon süresinin incelendiği Şekil 4.26 (i) ve (j) ise bu iki bağımsız değişkenin etanol miktarı üzerindeki birlikte etkilerinin oldukça simetrik olduğunu göstermektedir. Buna göre, etanol miktarı KM konsantrasyonu açısından merkez değerlerde en yüksek seviyesine ulaşırken reaksiyon süresi ile birlikte etkisine bakıldığında sürenin merkez değerde değil minimum ya da maksimum tutulmasının benzer ve olumlu etkisi olduğu görülmektedir. KM konsantrasyonu %5,5'ta tutulduğunda 6 ve 24 saat reaksiyon sürelerinde etanol miktarının yaklaşık 18 mg EtOH/g UKM olmak üzere aynı sonucu verdiği model tarafından hesaplanmıştır.

Cevap yüzey ve kontur grafikleri genel olarak ele alındığında KM konsantrasyonu ortalama değerlerde iken reaksiyon sıcaklığı ve NaOH konsantrasyonunun arttırılmasının etanol miktarını arttırdığı tespit edilmiştir. Reaksiyon süresinin ise diğer bağımsız değişkenlere ait koşullar sağlandığında minimum ve maksimum değerlerde benzer sonuçlar vereceği model tarafından tahmin edilmektedir.



Şekil 4.26. Etanol konsantrasyonuna ait cevap yüzey (CYG) ve kontur grafikleri (KG); (a): Reaksiyon sıcaklığı (°C) ve NaOH konsantrasyonu (%) CYG, (b): Reaksiyon sıcaklığı (°C) ve NaOH konsantrasyonu (%) KG, (c): KM konsantrasyonu (%) ve NaOH konsantrasyonu (%) CYG, (d): KM konsantrasyonu (%) ve NaOH konsantrasyonu (%) KG, (e): Reaksiyon süresi (Sa) ve NaOH konsantrasyonu (%) CYG, (f): Reaksiyon süresi (Sa) ve NaOH konsantrasyonu (%) KG



Şekil 4.26.(devamı) Etanol konsantrasyonuna ait cevap yüzey (CYG) ve kontur grafikleri (KG); (g): KM konsantrasyonu (%) ve Reaksiyon sıcaklığı (°C) CYG, (h): KM konsantrasyonu (%) ve Reaksiyon sıcaklığı (°C) KG, (i): KM konsantrasyonu (%) ve Reaksiyon süresi (Sa) CYG, (j): KM konsantrasyonu (%) ve Reaksiyon süresi (Sa) KG

4.2.8.4. BMP model sonuçları

Proses atıklarını minimize etmek ve biyoyakıt potansiyelinden maksimum düzeyde faydalanmak için yapılan BMP deneylerinin tamamlanmasının ardından üretilen ortalama metan miktarları cevap değişkeni olarak Design Expert® 7 yazılımına işlenmiş ve yazılım tarafından model oluşturulmasında kullanılmıştır. Üretilen metan miktarı için önerilen model, istatistiksel olarak önemsiz olan terimlerin regresyon denkleminde çıkarılarak modifiye edildiği kuadratik bir modeldir. Modele ait ANOVA testi sonuçları ile istatistiksel analiz sonuçları sırasıyla, Çizelge 4.9'da ve Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.9. BMP modeli için ANOVA testi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F- değeri	p- değeri
Model	8793,95	5	1758,79	4,95	0,0010
A – NaOH konsantrasyonu (%)	653,48	1	653,48	1,84	0,1812
B – Reaksiyon sıcaklığı (°C)	2663,59	1	2663,59	7,50	0,0086
D – KM konsantrasyonu (%)	11,09	1	11,09	0,031	0,8605
A ²	5292,45	1	5292,45	14,91	0,0003
D ²	3400,35	1	3400,35	9,58	0,0033
Kalan/Hata	17042,56	48	355,05		
Uyum Eksikliği	17042,56	19	896,98		
Yalın Hata	0,000	29	0,000		
Düzeltilmiş Toplamı	25836,51	53			

Çizelge 4.10. BMP modeli için istatistiksel analiz sonuçları

Parametre	Değer
Standart Sapma	18,84
Ortalama	241,84
Varyasyon Katsayısı (%)	7,79
Press	22519,84
R ²	0,3404
Adj – R ² (Düzeltilmiş R ²)	0,2717
Pred – R ² (Tahmin edilen R ²)	0,1284
Adeq Presicion (Yeterli hassasiyet)	8,848

BMP için önerilen modifiye kuadratik modelin R^2 değeri 0,3404 olarak hesaplanmıştır. ANOVA testinde elde edilen düşük p değeri (0,0010) modelin istatistiksel olarak anlamlı olduğunu ifade etmektedir. Prob>F değeri <0,05 olduğu zaman model ve model değişkenleri önemlidir (Design Expert User Guide, 2001). Bağımsız değişkenlerden yalnızca reaksiyon sıcaklığı düşük p değeri (0,0086) nedendiyle istatistiksel açıdan anlamlı olan model terimi olarak tespit edilmiştir. Modelin tahmin gücünün iyileştirilmesi için yapılan modifikasyon sırasında tüm ikili ve üçlü etkileşimlere ait terimler hesaplama dışında bırakılmıştır. İkinci dereceden etkiler için ise yalnızca NaOH konsantrasyonu ve KM konsantrasyonuna ait terimler hesaplamalara dahil edilmiştir. Bu terimlerin p değerleri sırasıyla, 0,0003 ve 0,0033 hesaplanarak BMP cevap değişkeni üzerinde istatistiksel olarak anlamlı bulunmuşlardır.

Modelin tahmin kapasitesini ifade eden R^2 determinasyon katsayısı 0,3404 olarak hesaplanmıştır. Bu değer deneysel olarak elde edilecek cevapların %34,04'ünün önerilen model ile açıklanabileceği anlamına gelmektedir. Düzeltilmiş R^2 değeri 0,2717 değeri ile R^2 'ye yakın bir değerde tespit edilmiştir. Bu durum modele ilave terim eklenmesine gerek olmadığını göstermektedir. Ancak modelden elde edilen R^2 değerinin düşük olması modelin düşük tahmin gücüne sahip olduğunu ifade etmektedir. Bu nedenle, bir sonraki

aşama olan validasyon deneylerinde elde edilecek sonuçlar ile modelin tahmin ettiği sonuçlar arasındaki hata oranının yüksek olabileceği öngörülmüştür.

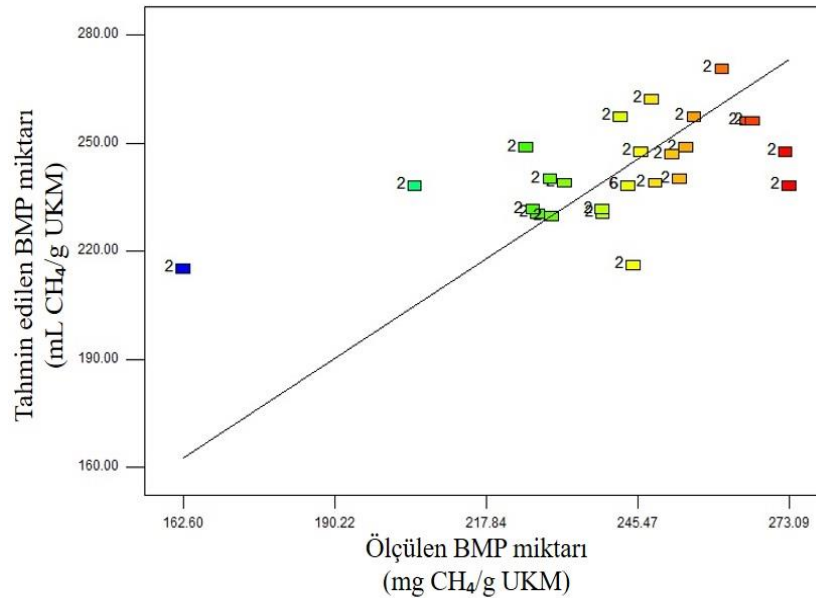
R^2 değerinin düşük hesaplanması üzerindeki en önemli etkenin BMP deneylerinde kullanılan substrat karışımı olduğu düşünülmektedir. Model, BMP sonuçlarını ÖA işlemlerinde kullanılan bağımsız değişkenlerin etkilerini belirlemek için kullanmaya çalışmaktadır. Bununla birlikte, BMP deneylerinde kullanılan substrat karışımının önemli bir kısmı SSF deneyinden geriye kalan atık karışımından oluşmaktadır. SSF deneyinde oluşan biyokimyasal değişikliklerden de etkilenen bu karışıma ait metan potansiyelinin yalnızca ÖA işlemlerinde kullanılan bağımsız değişkenlere göre modellenmesi mümkün olamamaktadır.

Design Expert® 7 programı tarafından BMP için önerilen modifiye kuadratik modelin kodlu ve gerçek değerli denklemleri sırası ile Eşitlik 4.7 ve Eşitlik 4.8’de verilmiştir.

$$BMP = + 238,12 + 4,26 \times A + 8,60 \times B + 0,55 \times D + 28,18 \times A^2 - 22,58 \times D^2 \quad (4.7)$$

$$BMP = - 63,70774 - 52,09078 \times NaOH \text{ Konsantrasyonu} + 0,28672 \times Reaksiyon \text{ Sıcaklığı} + 110,78230 \times KM \text{ Konsantrasyonu} + 28,17567 \times NaOH \text{ Konsantrasyonu}^2 - 10,03748 \times KM \text{ Konsantrasyonu}^2 \quad (4.8)$$

Eşitlik 4.7’de verilen model denklemi kullanılarak hesaplanan teorik sonuçlara karşı deneysel olarak elde edilen sonuçların dağılımı Şekil 4.27’de verilmiştir. BMP miktarına ait teorik ve gözlenen değerler Şekil 4.27’den görüleceği üzere 218 – 273 mL CH₄/g UKM aralığındaki bölgede geniş bir dağılım göstermektedir. Bu dağılım, deneysel veriler ile modelden elde edilen veriler arasında uyumsuzluklar olabileceğini göstermektedir.



Şekil 4.27. BMP miktarı (mLCH₄/gUKM) için model tarafından hesaplanan sonuçlara karşı deneysel olarak ölçülen sonuçların dağılımı

Reaksiyon sıcaklığı dışında NaOH konsantrasyonu ve KM miktarı bağımsız değişkenlerinin BMP üzerindeki etkileri istatistiksel olarak anlamlı bulunmamıştır. Bu nedenle, bu değişkenlerin cevap yüzey ve kontur grafiklerinin model yazılımı tarafından çizdirilmesi mümkün olmamıştır.

4.2.9. Termal – NaOH ÖA için optimizasyon ve validasyon

Bu tez çalışması kapsamında dallı darıya belirli ÖA yöntemleri uygulanarak bu enerji bitkisinden maksimum biyoyakıt üretilmesi amaçlanmıştır. Bu amaca ulaşılabilmesi için uygulanan farklı koşullardaki ÖA yöntemlerinin maksimum biyoyakıt üretimi için optimize edilmesi gerekmektedir. Bu kapsamda Design Expert® 7 yazılımı kullanılmış ve ÖA prosesi biyoyakıt üretimi için optimize edilmiştir. Bu amaçla, seçilen bağımsız değişkenlerin çİndŞeker, çKOİ, etanol potansiyeli ve BMP cevap değişkenleri üzerindeki etkilerini gösteren farklı optimizasyonlar yapılmıştır. Optimizasyonda, Design Expert® 7 programında bağımlı ve bağımsız değişkenler için “Minimize Et”, “Aralıkta Bırak” veya “Maksimize Et” komutlarından birisi kullanılmıştır. “Minimize Et” ve “Maksimize Et” komutları için programda mevcut 1 – 5 aralığındaki önem seviyesi değerleri de optimizasyona dahil edilerek verilen komutların hangi önem seviyesinde kullanılması gerektiği de modele bildirilmiştir. “Aralıkta Bırak” ise modele girilmiş olan bağımlı ve bağımsız değişken verilerinin maksimum ve minimum değerleri aralığında herhangi bir değeri kullanabileceği komutunu vermektedir. Bu komut ile yazılım ulaşılmak istenen sonuca en uygun değeri kullanıcı tercihi olmaksızın kendisi seçmektedir. Bağımsız değişkenler ve cevap değişkenleri için farklı komut ve önem seviyesi kombinasyonları denenmiş ve tercih oranı (desirability) en yüksek hesaplanan optimum koşullar arasından tercih yapılmıştır.

Tez çalışmasının temel amacı olan dallı darıdan üretililecek etanol ve metanın maksimize edilmesi için yapılan optimizasyonda iki yaklaşım izlenmiştir. Bunlardan ilki yalnızca biyoyakıt miktarının maksimize edilmesi, ikincisi ise biyoyakıt miktarı maksimize edilirken proses maliyetinin minimize edilmesidir. Maksimum biyoyakıt üretimi için yapılan ilk optimizasyonda, önerilen modellerde cevap değişkenleri üzerinde arttırıcı etkisi olduğu tespit edilen reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve NaOH konsantrasyonu farklı önem derecelerinde maksimize edilmiş, KM konsantrasyonu ise aralıkta bırakılmıştır. çİndŞeker ve çKOİ cevap değişkenlerinin maksimize edilmesinin biyoyakıt üretim potansiyeline model tahmini içinde katkı sağlamadığı tespit edildiği için bu iki cevap değişkeni aralıkta kalacak şekilde bırakılırken maksimum biyoyakıt üretimi amacına uygun olarak etanol ve BMP’nin en yüksek önem derecesi ile maksimize edilmesi tercih edilmiştir. Maksimum biyoyakıt üretimi için optimum ÖA prosesi proses koşullarının tespit edilmesiamacıyla yapılan denemeler, çözümleri ve seçilen koşullar Çizelge 4.11’de sunulmuştur.

Üretililecek biyoyakıt miktarı maksimize edilirken proses maliyetinin minimize edilmesinin gözetildiği ikinci yaklaşımda ise maliyetin artmasına sebep olan enerji ve kimyasal sarfiyatının en düşük düzeye çekilmesi amaçlanmıştır. Buna ek olarak, reaktörde işlenecek KM miktarı arttırılarak elde edilen verimin çoğaltılabileceği düşünülmüştür. Bu optimizasyon yaklaşımında; ÖA için harcanan enerji nedeniyle maliyetin artmasına sebep olan reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve harcanan kimyasal miktarı sebebiyle maliyetin artmasına sebep olan NaOH miktarı en yüksek önem seviyesi ile minimize edilirken, KM konsantrasyonu da en yüksek önem seviyesi

ile maksimize edilmiştir. Etanol ve metan ise tüm prosesin hedef çıktıları olarak en yüksek önem seviyesi ile maksimize edilmiştir. Minimum proses maliyeti için optimum koşulların tespiti amacıyla yazılım ile yapılan optimizasyon denemeleri ve seçilen koşullar Çizelge 4.12’de verilmiştir.



Çizelge 4.11. Maksimum biyoyakıt üretimi için araştırılan ve seçilen optimizasyon koşulları ile çözümleri

Sıra	Bağımsız Değişkenler				Cevap Değişkenleri				Optimizasyon Koşulları				
	Reaksiyon Sıcaklığı	Reaksiyon Süresi	NaOH Kons.	KM Kons.	çİndŞeker	çKOİ	Etanol	BMP	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Reaksiyon Süresi (Sa)	NaOH Kons. (%)	KM Kons. (%)	Tercih Oranı
1	Max (+++++)	Max (+++)	Max (+++)	Aralıkta	Aralıkta	Aralıkta	Max (+++++)	Max (+++++)	100	24	2	4,81	1
2	Max (+++++)	Max (+++)	Max (+++)	Max (+++)	Aralıkta	Aralıkta	Max (+++++)	Max (+++++)	95,38	24	2	6,04	0,926
3	Max (+++++)	Max (+++++)	Max (+++++)	Max (+++++)	Aralıkta	Aralıkta	Max (+++++)	Max (+++++)	94,30	24	2	6,33	0,921
4	Max (+++++)	Max (+++++)	Aralıkta	Aralıkta	Aralıkta	Aralıkta	Max (+++++)	Max (+++++)	100	24	2	4,81	1
5	Aralıkta	Aralıkta	Aralıkta	Aralıkta	Aralıkta	Aralıkta	Max (+++++)	Max (+++++)	98,91	23,43	1,98	5,29	1
6	Aralıkta	Aralıkta	Aralıkta	Aralıkta	Max (+++++)	Max (+++++)	Max (+++++)	Max (+++++)	100	24	2	5,39	0,919

Seçilen Optimizasyon Koşulları ve Çözümleri

Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Reaksiyon Süresi (Sa)	NaOH Kons. (%)	KM Kons. (%)	çİndŞeker (mg/g UKM)	çKOİ (mg/g UKM)	Etanol (mgEtOH/gUKM)	BMP (mLCH ₄ /gUKM)	Tercih Oranı
100	24	2	4,81	42,04	230,75	38,25	274,05	1

Çizelge 4.12. Minimum proses maliyeti için araştırılan ve seçilen optimizasyon koşulları ile çözümleri

Sıra	Bağımsız Değişkenler				Cevap Değişkenleri				Optimizasyon Koşulları				
	Reaksiyon Sıcaklığı	Reaksiyon Süresi	NaOH Kons.	KM Kons.	çİndŞeker	çKOİ	Etanol	BMP	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Reaksiyon Süresi (Sa)	NaOH Kons. (%)	KM Kons. (%)	Tercih Oranı
1	Min (+++++)	Min (+++++)	Min (+++++)	Max (+++++)	Aralıkta	Aralıkta	Max (+++++)	Max (+++++)	40	6	0	6,5	0,790
2	Min (+++)	Min (+++)	Min (+++)	Max (+++)	Aralıkta	Aralıkta	Max (+++++)	Max (+++++)	49,24	6	0	6,32	0,743
3	Min (+++)	Min (+++)	Aralıkta	Aralıkta	Aralıkta	Aralıkta	Max (+++++)	Max (+++++)	51,84	6	2	5,3	0,813
4	Min (+++++)	Min (+++++)	Aralıkta	Aralıkta	Aralıkta	Aralıkta	Max (+++++)	Max (+++++)	40	6	2	5,26	0,842
5	Min (+++++)	Min (+++++)	Aralıkta	Aralıkta	Aralıkta	Aralıkta	Max (+++++)	Aralıkta	40	6	2	5,04	0,827
6	Min (+)	Min (+)	Min (+)	Max (+++++)	Aralıkta	Aralıkta	Max (+++++)	Max (+++++)	80,99	6	0	6,68	0,724
7	Min (+++++)	Min (+++++)	Min (+++++)	Max (+++++)	Max (+++++)	Aralıkta	Max (+++++)	Max (+++++)	40,32	6	0	6,63	0,785
8	Min (+++++)	Aralıkta	Aralıkta	Aralıkta	Aralıkta	Aralıkta	Max (+++++)	Max (+++++)	40	6	2	5,25	0,795
9	Min (+++++)	Min (+++++)	Min (+)	Aralıkta	Aralıkta	Aralıkta	Max (+++++)	Max (+++++)	40,1	6	0	5,86	0,770

Seçilen Optimizasyon Koşulları ve Çözümleri

Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Reaksiyon Süresi (Sa)	NaOH Kons. (%)	KM Kons. (%)	çİndŞeker (mg/g UKM)	çKOİ (mg/g UKM)	Etanol (mgEtOH/gUKM)	BMP (mLCH ₄ /gUKM)	Tercih Oranı
40	6	0	6,5	42,25	108,43	12,76	243,75	0,790

Belirlenen maksimum biyoyakıt ve minimum proses maliyeti koşullarının güvenilirliklerini test edebilmek için validasyon deneyleri yapılmıştır. Maksimum biyoyakıt üretimi için önerilen optimum koşullarda yapılan validasyon deney sonuçları Çizelge 4.13'te ve minimum proses maliyet ile maksimum biyoyakıt üretimi için önerilen optimum koşullarda yapılan validasyon deney sonuçları da Çizelge 4.14'te verilmiştir.

Çizelge 4.13. Maksimum biyoyakıt için önerilen optimizasyon koşulunda yapılan validasyon deney sonuçları

Parametre	Maksimum Biyoyakıt için	Validasyon Deneyi
	Tahmin Edilen Değerler	Sonunda Ölçülen Değerler
çİndŞeker (mg/g UKM)	42,04	41,34
çKOİ (mg/g UKM)	230,75	233,21
Etanol (mgEtOH/g UKM)	38,25	26,52
BMP (mLCH ₄ /g UKM)	274,05	223,89

Maksimum biyoyakıt üretimi için tahmin edilen ve ölçülen değerler arasındaki hata yüzdesi çİndŞeker, çKOİ, etanol ve BMP için sırası ile %1,7, %1,1, %30,7 ve %18,3 olarak hesaplanmıştır. çİndŞeker ve çKOİ için elde edilen validasyon sonuçları ile model tahminleri arasındaki fark model güvenilirliği açısından olumlu sonuç vermektedir. Etanol üretimi ve BMP için optimizasyon ve validasyon değerleri arasındaki fark ise yüksek bulunmuştur. BMP için bu sonuç modelde hesaplanan düşük R^2 ile açıklanabilir. Optimizasyon, ÖA koşullarına göre yapılmış olmakla birlikte BMP reaktörlerine konulan karışım SSF atıkları ağırlıklıdır. Bu durumun, R^2 değerinin düşük hesaplanmasını ve tahmin edilen değerler ile deneysel sonuçlar arasındaki farkı açıklayabileceği düşünülmektedir.

Çizelge 4.14. Minimum proses maliyeti ile maksimum biyoyakıt üretimi için önerilen optimizasyon koşulunda yapılan validasyon deney sonuçları

Parametre	Minimum Maliyet için	Validasyon Deneyi
	Tahmin Edilen Değerler	Sonunda Ölçülen Değerler
çİndŞeker (mg/g UKM)	42,25	44,41
çKOİ (mg/g UKM)	108,43	123,09
Etanol (mgEtOH/g UKM)	12,76	7,74
BMP (mLCH ₄ /g UKM)	243,75	304,65

Minumum proses maliyetinde maksimum biyoyakıt üretimi için tahmin edilen ve ölçülen değerler arasındaki hata yüzdesi çİndŞeker, çKOİ, etanol ve BMP cevap değişkenleri için sırası ile %5,1, %13,5, %39,3 ve %20,0 olarak hesaplanmıştır. çİndŞeker ve çKOİ için düşük hata oranları tespit edilmiştir. Bu sonuçlar çİndŞeker ve

çKOİ açısından modelin geçerliliğini göstermektedir. Diğer yandan, etanol ve BMP için hata oranları yüksektir. BMP için bu sonuç maksimum biyoyakıt üretimi optimizasyonunda olduğu gibi modelde hesaplanan düşük R^2 ile açıklanabilir. Etanol üretimi için elde edilen hata oranlarının açıklanabilmesi için deneysel uygulama gözden geçirilmiştir. SSF deneyi sırasında herhangi bir kontaminasyon ve inhibisyon olmadığı tespit edilmiştir. Bu nedenle, ÖA sonrası yapılan SSF deneyleri ile validasyon sırasında yapılan SSF deneylerinde kullanılan maya aktivitesi farkının tahmin edilen ile ölçülen sonuçlar arasındaki farkın nedeni olabileceği düşünülmektedir.

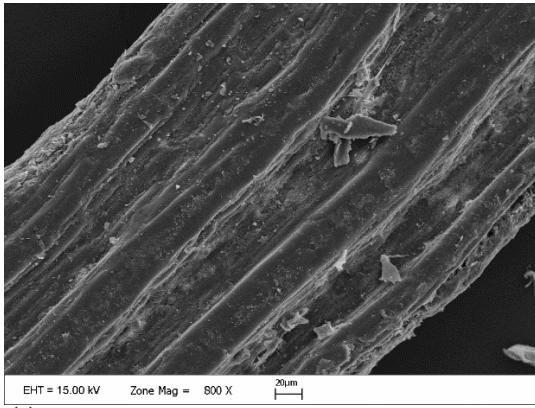
4.2.10. Optimum termal – NaOH ÖA koşullarının dallı darı yüzeyine etkisi TEM sonuçları

Lignoselülozik materyalin sahip olduğu sıkı ve yoğun yapısının açılması, ligninin uzaklaştırılması ve enzimlerin erişebileceği yüzey alanının artırılması ideal bir ÖA işleminden beklenen temel değişikliklerdir. Maksimum biyoyakıt üretimi ve proses maliyeti açısından optimize edilen termal – NaOH ÖA prosesinin dallı darının lignoselülozik yüzey yapısını nasıl etkilediğinin tespit edilebilmesi için ham ve optimum koşullarda ÖA uygulanmış dallı darı örnekleri TEM ile incelenmiştir. Şekil 4.28’de bu numunelerden TEM ile elde edilen görüntüler verilmiştir.

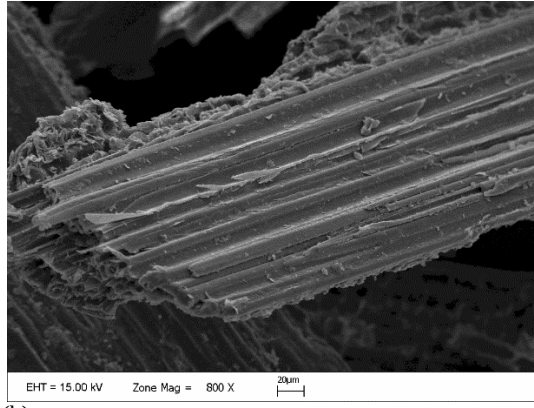
Şekil 4.28 (a) ve (b)’de sunulan ham Kanlow’a ait görüntüler değerlendirildiğinde yüzey bütünlüğü rahatlıkla gözlenebilmektedir. Boyut küçültme işleminden kaynaklanan ve parçaların kenarlarında bulunan hafif deformasyonlar dışında lignoselülozik yapıya özgü düzgün lif ve kabuk yapısı açıkça görülebilmektedir. Mevcut yüzey alanı oldukça kısıtlı ve düzgündür.

Şekil 4.28 (c) ve (d), maksimum biyoyakıt üretimi için tespit edilen optimum koşullar olan %4,81 KM, 100°C, %2 NaOH ve 24 saat reaksiyon süresi koşulları ile muamele edildikten sonra dondurularak kurutulmuş numunenin TEM görüntüleri verilmiştir. ÖA etkisi ile düzenli yapıdaki yüzey kabuk kısmın açıldığı, yüzey kabuklarının büyük bir kısmının uzaklaştırıldığı ve kalan kısmın da rijit yapıdan lifli bir yapıya geçtiği görülebilmektedir. Kabuk kısmın altında bulunan kanallı yapının düzensizleştiği ve kanalların boşaldığı gözlenmektedir. Bu değişimlerin etkisi ile enzimlerin etkinlik gösterebileceği yüzey alanı miktarı artmıştır.

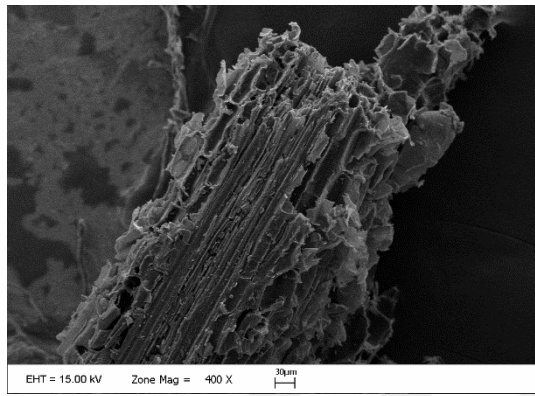
Şekil 4.28 (e) ve (f), maksimum biyoyakıt ve aynı zamanda minimum proses maliyet optimizasyon koşulları olan %6,5 KM, 40°C, %0 NaOH ve 6 saat reaksiyon süresinde muamele edildikten sonra dondurularak kurutulmuş numuneden elde edilen TEM görüntüleri sunulmuştur. Daha hafif olan ÖA koşulları nedeniyle yüzeyde bir miktar düzenli geometrik kabuk yapısının kaldığı ve alttaki kanallarda parçalanma ve düzensizleşme etkisi nispeten daha az gözlenmiştir. Bununla birlikte, yine de ham numuneye kıyasla lignoselülozik yapının açılmasında etkili sonuçlar elde edilebilmiştir.



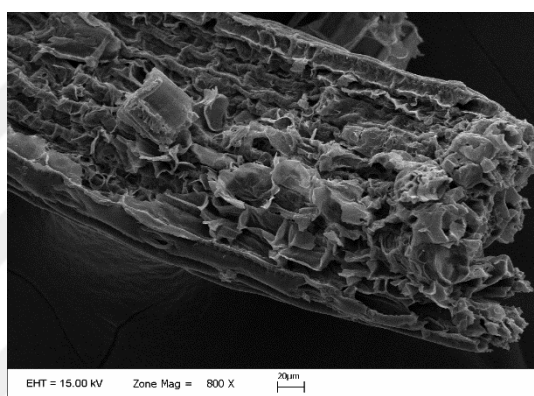
(a)



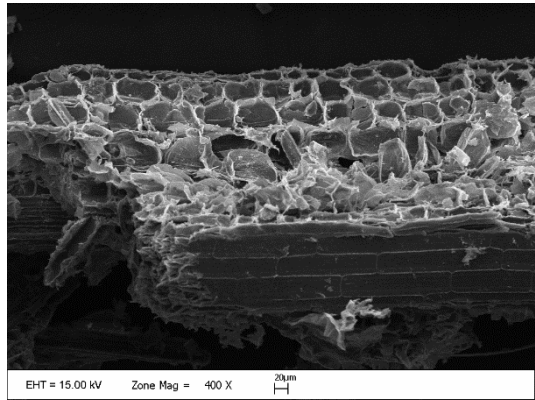
(b)



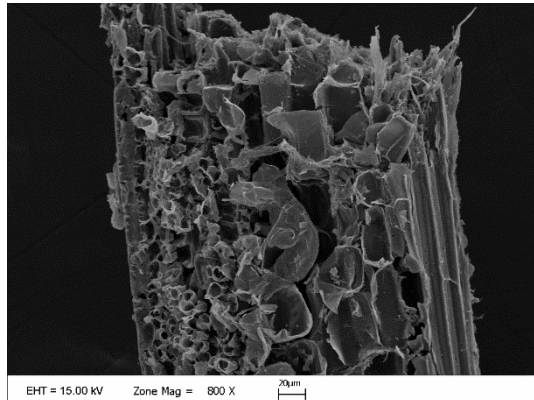
(c)



(d)



(e)

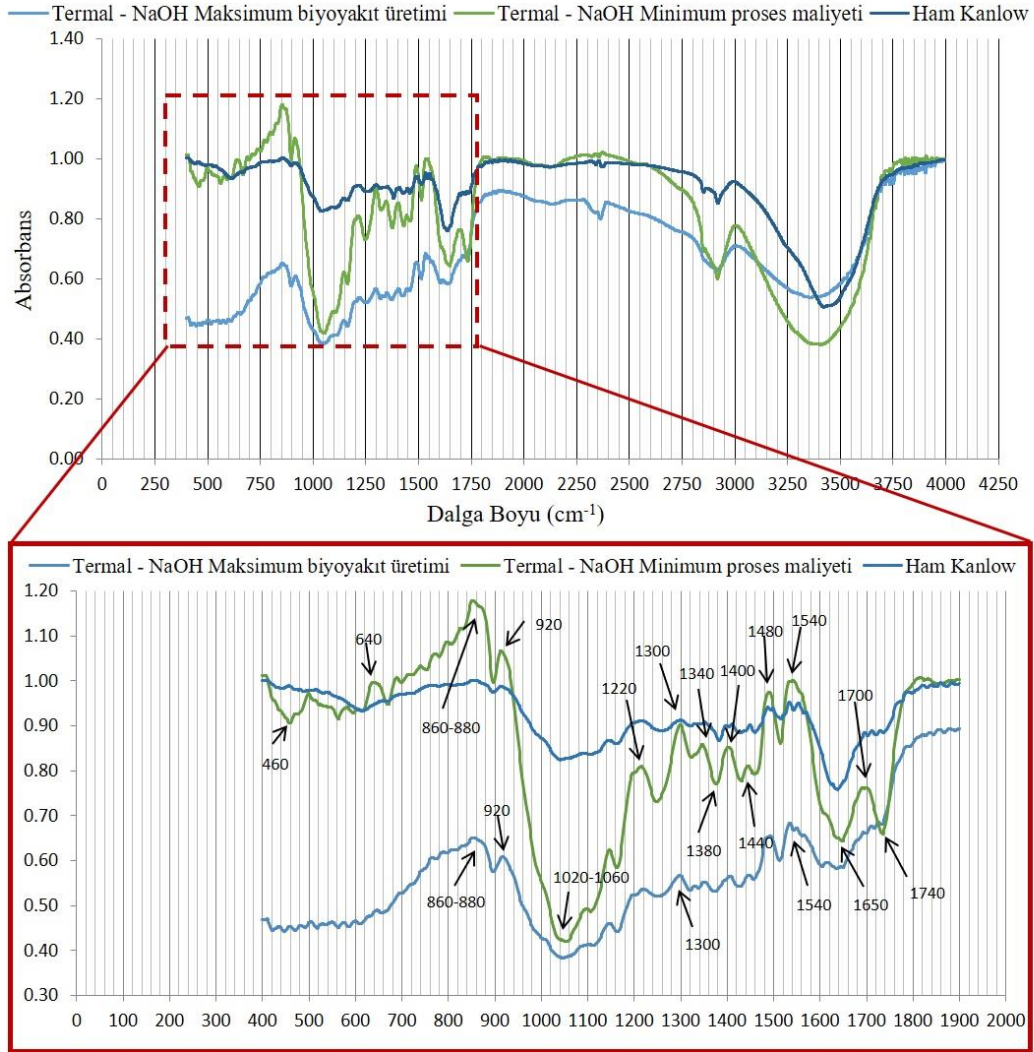


(f)

Şekil 4.28. (a) ve (b): Ham Kanlow numunesi, (c) ve (d): Maksimum biyoyakıt üretimi için optimum ÖA koşullarında muamele gören Kanlow numunesi, (e) ve (f): Minimum proses maliyeti için optimum ÖA koşullarında muamele edilen Kanlow numunesi

4.2.11. Optimum termal – NaOH ÖA koşullarının dallı darı bağ yapısına etkisi FTIR sonuçları

Dallı darının lignoselülozik özelliklerini oluşturan bağ yapısı üzerindeki ÖA etkilerini tespit edebilmek amacı ile iki farklı optimum koşulda ÖA uygulanmış ve ardından dondurularak kurutulan numuneler FTIR ile incelenmiştir. İncelenen numunelere ait FTIR sonuçları Şekil 4.29’da verilmiştir.



Şekil 4.29. Ham Kanlow numunesi, maksimum biyoyakıt üretimi için optimum koşullarda ÖA uygulanmış Kanlow numunesi ve minimum proses maliyeti için optimum koşullarda ÖA uygulanan Kanlow numunesine ait FTIR spektrumları

FTIR sonuçları incelendiğinde ÖA’nın en yoğun etkilerinin 400 – 1800 cm^{-1} dalga boyu aralığında görüldüğü tespit edilmiştir. Bu aralık dışında 2400, 2900 ve 3400 cm^{-1} dalga boyları civarında da ham numune ile optimum koşullarda ÖA uygulanmış numunelerin bağ yapıları arasında farklılaşmalar olduğu gözlenmiştir. Ham numuneye göre değişiklik gözlenen dalga boylarının hangi moleküller ve bağ yapıları ile ilgili oldukları Çizelge 4.15’te açıklanmıştır.

Çizelge 4.15. FTIR spekturmlarının açıklamaları

Dalga Boyu (cm ⁻¹)	Kimyasal Bağ ve Oluşan Etki	Kaynak
460	Si-O-Si ve (PO ₄) ³⁻ bağlarında titreşim	Saikia vd. 2016; Uysal vd. 2013
640	C-O, C=O bağlarında titreşim	Litescu vd. 2012
860 – 880	β-glukozidik bağlarda titreşim	Chandrasekaran vd. 2012; Sun vd. 2015
900	Kristalin ve amorf selüloz oranı göstergesi	Adapa vd. 2009; Fu vd. 2015
920	Selüloz ve hemiselülozdaki glikozidik bağların titreşimi	Xu vd. 2013
1020 – 1060	Selüloz, hemiselüloz ve lignindeki C-O bağlarında gerilme titreşimi	Ang vd. 2012; Fu vd. 2015
1220	C-C ve hemiselüloz C-O bağlarının gerilmesi	Xu vd. 2013
1300 – 1380	C-H bağları eğilme titreşimi	Li vd. 2018b
1400 – 1440	Selüloz ve lignin C-O bağlarının gerilmesi	Adapa vd. 2011
1480	C-H bağları deformasyonu	Adapa vd. 2011
1540-1650	Delignifikasyona bağlı aromatik halkaların gerilmesi	Hu ve Ragauskas 2011; Fu vd. 2015
1700 – 1740	C=C aromatik bağların titreşimi	Li vd. 2018b
2400	Karbondioksit kaynaklı C=O bağlarının gerilmesi	Gerakines vd. 1995
2900-3400	Selülozdaki C-H bağlarının titreşimi ve O-H bağlarının gerilmesi	Ang vd. 2012; Fu vd. 2015; Hsu vd. 2010

Maksimum biyoyakıt üretimi için optimum koşullarda ÖA uygulanan numune, minimum proses maliyeti için optimum koşullarda ÖA uygulanan numune ile benzer dalga boylarında titreşim vermiş olmakla birlikte bu numuneye ait absorbands değerleri daha düşük ölçülmüştür. Bu sonuç, maksimum biyoyakıt üretimi için optimize edilen ve daha ağır olan ÖA koşullarının dallı darının bağ yapısı üzerinde daha fazla etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Ham numune ile minimum proses maliyeti koşullarına göre ÖA uygulanmış numune arasındaki ilk önemli farklılaşma 460 cm⁻¹ dalga boyunda Si-O-Si ve (PO₄)³⁻ bağlarında gözlenmiştir. ÖA uygulanmış numunenin Si-O-Si ve (PO₄)³⁻ bağlarında azalma olduğu anlaşılmaktadır.

640 cm⁻¹ dalga boyunda C-O ve C=O bağlarında meydana gelen titreşimlerde en yüksek absorbands değerinden en düşüğe sıralama yapıldığında; minimum proses maliyeti koşullarına göre ÖA uygulanmış numune, ham numune ve maksimum biyoyakıt üretimi için optimize edilmiş koşullarda ÖA uygulanmış numune şeklinde olduğu gözlenmektedir. Daha ağır olan ÖA koşullarında tespit edilen düşük absorbands, ilgili bağlarda ÖA etkisine bağlı olarak daha fazla giderim olduğunu göstermektedir.

Maksimum biyoyakıt üretimi için optimum koşullarda ÖA uygulanan numune ile minimum proses maliyeti için optimum koşullarda ÖA uygulanan numune farklı

absorbans değerlerinde olmakla birlikte 860 – 880 cm^{-1} aralığında benzer nitelikte titreşimler vermişlerdir. Bu spektrum, ÖA uygulanmış numunelerin ham numuneye göre β -glukozidik bağ yoğunluğunda farklılaşma olduğunu göstermektedir.

Minimum proses maliyeti için optimum ÖA koşullarının uygulandığı numune 860 – 880 cm^{-1} dalga boyundaki farklılaşmanın ardından 900 cm^{-1} 'de tekrar ham numuneye benzer nitelikte absorbas değerleri vermiştir. Maksimum biyoyakıt üretimi için optimum ÖA koşullarının uygulandığı numunede ise 900 cm^{-1} dalga boyunda absorbans değeri çok daha düşüktür. Bu sonuç, ilgili numunedeki yapısı bozulmuş selüloz miktarının daha fazla olduğunu göstermektedir (Fu vd. 2015). 920 cm^{-1} 'de gözlenen pik ise glukozidik bağlardaki titreşime işaret etmektedir.

1020 – 1060 cm^{-1} dalga boyu aralığında ÖA uygulanan numuneler ham numuneden oldukça farklı absorbans değerleri vermektedir. Selüloz, hemiselüloz ve lignindeki C-O bağlarının gerilmesini ifade eden bu spektrum aralığındaki azalma numunede bulunan lignoselülozik fraksiyonların azaldığını göstermektedir. Maksimum biyoyakıt üretimi için tespit edilen optimum koşullarda ÖA uygulanan numunedeki azalma minimum proses maliyeti için tespit edilen optimum koşullarda ÖA uygulanan numuneden daha fazla olmuştur.

1020 – 1060 cm^{-1} dalga boyu aralığında ham numune ile farklılık gösteren minimum proses maliyeti için optimum koşullarda ÖA uygulanan numunenin bağ yapısı 1220 cm^{-1} dalga boyunda tekrar ham numuneye yaklaşmakla birlikte ÖA etkisi ile yine de ham numunede ölçülen absorbans değerinin altında kalmıştır. Maksimum biyoyakıt üretimi için optimize edilen koşullarda ÖA uygulanan numunenin absorbans değeri ise yine aynı dalga boyunda çok daha düşük ölçülmüştür. Lignindeki C-C bağlarındaki titreşimi ifade eden bu ölçüme göre her iki optimizasyon koşulunda da ÖA işlemleri, ligninde ham numuneye göre azalmaya sebep olmuştur.

1300 – 1380 cm^{-1} dalga boyu aralığındaki titreşimler selüloz ve hemiselüloza özgü C-H bağları ile ilişkilendirilmektedir. Bu aralıkta minimum proses maliyeti optimizasyonu koşullarında ÖA ile işlem gören numunenin titreşimleri ile maksimum biyoyakıt üretimi için optimize edilen koşullarda ÖA ile işlem gören numunenin titreşimleri yaklaşık olarak paralel tespit edilmekle birlikte, daha ağır ÖA koşullarında muamele edilmiş olan numuneye ait absorbans değerleri daha düşüktür. Düşük değerler, maksimum biyoyakıt üretimi için optimum koşullarda ÖA ile muamele edilen dallı darının yapısından C-H bağlarının daha fazla uzaklaştırıldığını göstermektedir.

Selüloz ve ligninde bulunan C-O bağ gerilmesini ifade eden 1400 – 1440 cm^{-1} aralığında tespit edilen absorbans değerlerine göre 1400 cm^{-1} dalga boyunda, her iki optimizasyon koşulunda da ham numuneden düşük absorbans değerleri elde edilmiştir. Yine maksimum biyoyakıt üretimi için optimum koşullarda ÖA ile muamele edilen numunede tespit edilen absorbans değerleri daha düşüktür. 1440 cm^{-1} dalga boyunda ise absorbans değerleri büyükten küçüğe ham numune, minimum proses maliyeti ve maksimum biyoyakıt optimizasyon koşullarına ait numuneler şeklinde tespit edilmiştir. 1480 cm^{-1} dalga boyu C-H bağlarında deformasyon göstergesi olarak kabul edilmektedir. Bu dalga boyunda elde edilen absorbans ölçümüne göre minimum proses maliyeti için optimum koşullarda ÖA uygulanan numunenin değeri daha yüksek tespit edilmiş olmakla birlikte ham numuneye oldukça yakındır.

1540 ve 1650 cm^{-1} ölçümleri lignoselülozik yapıdaki delignifikasyondan kaynaklanan aromatik halkaların gerilmesini işaret etmektedir. Buna göre, 1540 cm^{-1} dalga boyunda minimum proses maliyeti için optimize edilmiş koşullarda ÖA ile muamele edilmiş numuneye ait absorbands değeri bu noktadaki lignin değerinin bir miktar daha yüksek olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, aynı dalga boyunda maksimum biyoyakıt üretimi için optimize edilmiş koşullarda ÖA ile muamele edilmiş numunedeki lignin değeri çok daha düşük tespit edilmiştir. 1650 cm^{-1} dalga boyunda ise lignin miktarı büyükten küçüğe doğru ham numune, minimum proses maliyeti için optimize edilmiş koşullarda ÖA ile muamele edilmiş numune ve maksimum biyoyakıt üretimi için optimize edilmiş koşullarda ÖA ile muamele edilmiş numune şeklinde tespit edilmiştir.

1700 cm^{-1} dalga boyunda minimum proses maliyeti için optimum koşullarda ÖA uygulanan numunenin absorbands değeri, maksimum biyoyakıt üretimi için ÖA uygulanan numuneden daha yüksek tespit edilmiştir. Ardından 1740 cm^{-1} dalga boyunda her iki numunenin absorbands değerleri birbirine yaklaşmıştır. Bu dalga boyları C=C aromatik bağlarında titreşimi işaret etmektedir ve hemiselüloz – lignin etkileşiminin her iki ÖA uygulanan numunede de ham numuneye göre azaldığını göstermektedir (Joao 2013). 1800 cm^{-1} dalga boyundan itibaren yaklaşık 2600 cm^{-1} dalga boyuna kadar ham numune ile minimum proses maliyeti için optimize edilmiş koşullarda ÖA ile muamele edilmiş numuneye ait absorbands ölçümleri birbirine oldukça yakıt tespit edilmiştir.

2400 cm^{-1} dalga boyunda tespit edilen titreşim ortamda bulunan CO_2 ile ilişkilendirilmektedir. Bu nedenle, bu dalga boyunda tespit edilen piklerin numuneler ile bir bağlantısı bulunmamaktadır (Li vd. 2018b). 2900 ve 3400 cm^{-1} dalga boyunda tespit edilen pikler ise selülozdaki C-H bağlarının titreşimi ve O-H bağlarının gerilmesi ile ilişkilendirilmektedir. 2900 cm^{-1} dalga boyunda minimum proses maliyeti için optimize edilmiş koşullarda ÖA uygulanan numune ile maksimum biyoyakıt üretimi için optimum koşullarda ÖA uygulanan numune yaklaşık olarak aynı ve ham numuneden düşük sonuçlar vermiştir. 3400 cm^{-1} dalga boyunda ise maksimum biyoyakıt üretimi için optimum koşullarda ÖA uygulanmış numuneye ait ölçüm değerleri ham numuneye yaklaşırken minimum proses maliyeti için optimum koşullarda ÖA uygulanmış numune daha düşük absorbands değerleri vermiştir.

4.3. NaOH Destekli Hidrodinamik Kaviteasyon ÖA Sonuçları

Lignoselülozik yapıdaki dallı darıdan elde edilebilecek etanol ve metan miktarını arttırmak amacı ile ham dallı darı numunesine Çizelge 3.12’de verilen NaOH destekli hidrodinamik kaviteasyon ÖA deneyleri uygulanmıştır. Böylece, farklı reaksiyon sürelerinde oluşturulan farklı pH koşulları ile dallı darının rijit lignoselülozik yapısı bozularak kendisinden sonra uygulanacak biyokimyasal süreçlerden daha yüksek verim alınması hedeflenmiştir.

ÖA deney setlerinin dizaynı yapılmadan önce Bölüm 3.4’te detayları açıklanan hidrodinamik kaviteasyon düzeneği ile elde edilebilecek en düşük kaviteasyon sayısı ve reaksiyon süresinin etkisi çeşitli denemeler ile tespit edilmiştir. Bu denemelerden edinilen bilgiler aşağıda sunulmuş ve ÖA deney dizaynının yapılmasında kullanılmıştır. NaOH destekli hidrodinamik kaviteasyon ÖA deneylerinin Kanlow türü ham dallı darıya uygulanmasının tamamlanmasının ardından deneylerin etkinliğinin tespit edilebilmesi için cevap değişkenleri analiz edilmiştir. Bu analizler pH, çİndŞeker, çKOİ, yapısal

karbonhidratlar, inhibitör maddeler, biyoetanol potansiyeli ve ÖA ile SSF sonrasında geriye kalan materyalin metan potansiyeli analizleridir. Her bir analize ait sonuçlar, bu sonuçlar kullanılarak yapılan proses optimizasyon çalışması ve validasyon sonuçları aşağıdaki bölümlerde sunulmuştur.

4.3.1. Kavitasyon sayısının tespit edilmesi

Kavitasyon düzeneği üzerinde bulunan ve farklı frekanslarda çalışabilen açık fanlı pompa kullanılarak 5 ve 3 mm boğaz çaplı nozzle'lar ile elde edilmesi mümkün kavitasyon sayılarının tespit edilmesi için 30 dk süresince, deneylerde kullanılacak KM oranında dallı darı kullanılarak ön denemeler yapılmıştır. Bu denemelerde elde edilen ve kavitasyon sayısının hesaplanmasında kullanılan veriler Çizelge 4.16'da ve Çizelge 4.17 (a) ve (b)'de verilmiştir.

Çizelge 4.16. Açık fanlı pompanın 50 Hz frekansında ve 5 mm boğaz çaplı nozzle ile çalıştırılmasıyla elde edilen kavitasyon sayısı (Cv) sonuçları

Pompa Frekansı (Hz): 50						
Zaman (dk)	Basınç (bar)	Sıcaklık (°C)	Debi (m³/sa)	Debi (m³/sn)	V_{th} (m/sn)	Kavitasyon sayısı (Cv)
0	1,7	31	1,35	0,00037	19,08	0,54
1	1,45	31	1,33	0,00037	18,83	0,55
2	1,28	31	1,17	0,00032	16,53	0,71
3	1,26	31	1,10	0,00030	15,50	0,81
4	1,24	31	1,09	0,00030	15,39	0,82
5	1,23	32	1,09	0,00030	15,39	0,82
6	1,35	33	1,11	0,00031	15,75	0,79
7	1,29	33	1,15	0,00032	16,25	0,74
8	1,33	33	1,10	0,00031	15,63	0,80
9	1,42	33	1,09	0,00030	15,39	0,82
10	1,21	33	1,09	0,00030	15,39	0,82
11	1,25	34	1,09	0,00030	15,39	0,82
12	1,44	34	1,08	0,00030	15,26	0,84
13	1,33	34	1,09	0,00030	15,39	0,82
14	1,33	34	1,10	0,00031	15,63	0,80
15	1,25	34	1,10	0,00030	15,50	0,81
16	1,33	34	1,10	0,00031	15,63	0,80
17	1,4	34	1,07	0,00030	15,13	0,85
18	1,25	34	1,09	0,00030	15,39	0,82
19	1,21	34	1,08	0,00030	15,26	0,84
20	1,28	34	1,08	0,00030	15,26	0,84
21	1,23	34	1,05	0,00029	14,89	0,88
22	1,23	34	1,06	0,00030	15,02	0,86
23	1,2	34	1,04	0,00029	14,76	0,89
24	1,18	34	1,05	0,00029	14,89	0,88
25	1,3	34	1,08	0,00030	15,26	0,84
26	1,15	34	1,06	0,00030	15,02	0,86
27	1,13	34	1,08	0,00030	15,26	0,84
28	1,38	34	1,10	0,00031	15,63	0,80
29	1,19	34	1,04	0,00029	14,65	0,91
30	1,12	34	1,04	0,00029	14,76	0,89
Ortalama	1,29	33,29	1,10	0,00031	15,58	0,83

Çizelge 4.17. Açık fanlı pompanın 50 ve 40 Hz frekanslarında ve 3 mm boğaz çaplı nozle ile çalıştırılmasıyla elde edilen kavitasyon sayısı (Cv) sonuçları

(a) Pompa Frekansı (Hz): 50						
Zaman (dk)	Basınç (bar)	Sıcaklık (°C)	Debi (m³/sa)	Debi (m³/sn)	Vth (m/sn)	Kavitasyon sayısı (Cv)
0	2,73	28	1,12	0,00031	44,11	0,10
1	2,73	29	0,88	0,00024	34,52	0,16
2	2,73	29	0,72	0,00020	28,35	0,24
3	2,73	30	0,77	0,00021	30,08	0,22
4	2,73	31	0,80	0,00022	31,45	0,20
5	2,72	31	0,70	0,00019	27,33	0,26
6	2,71	31	0,67	0,00019	26,42	0,28
7	2,71	32	0,65	0,00018	25,63	0,30
8	2,72	32	0,67	0,00019	26,30	0,28
9	2,72	32	0,64	0,00018	25,28	0,31
10	2,72	32	0,64	0,00018	25,28	0,31
11	2,71	33	0,64	0,00018	25,28	0,31
12	2,72	33	0,64	0,00018	25,28	0,31
13	2,71	33	0,63	0,00018	24,93	0,31
14	2,71	33	0,64	0,00018	25,28	0,31
15	2,71	33	0,63	0,00018	24,93	0,31
16	2,72	33	0,63	0,00018	24,93	0,31
17	2,72	33	0,63	0,00018	24,93	0,31
18	2,72	33	0,63	0,00018	24,93	0,31
19	2,71	33	0,63	0,00018	24,93	0,31
20	2,72	33	0,63	0,00018	24,93	0,31
21	2,72	33	0,63	0,00017	24,61	0,32
22	2,71	33	0,63	0,00018	24,93	0,31
23	2,71	33	0,68	0,00019	26,66	0,27
24	2,72	33	0,64	0,00018	25,28	0,31
25	2,72	33	0,63	0,00018	24,93	0,31
26	2,71	33	0,63	0,00017	24,61	0,32
27	2,71	33	0,63	0,00018	24,93	0,31
28	2,7	33	0,63	0,00018	24,93	0,31
29	2,72	33	0,63	0,00018	24,93	0,31
30	2,71	33	0,63	0,00018	24,93	0,31
Ortalama	2,72	32,16	0,68	0,00019	26,64	0,30

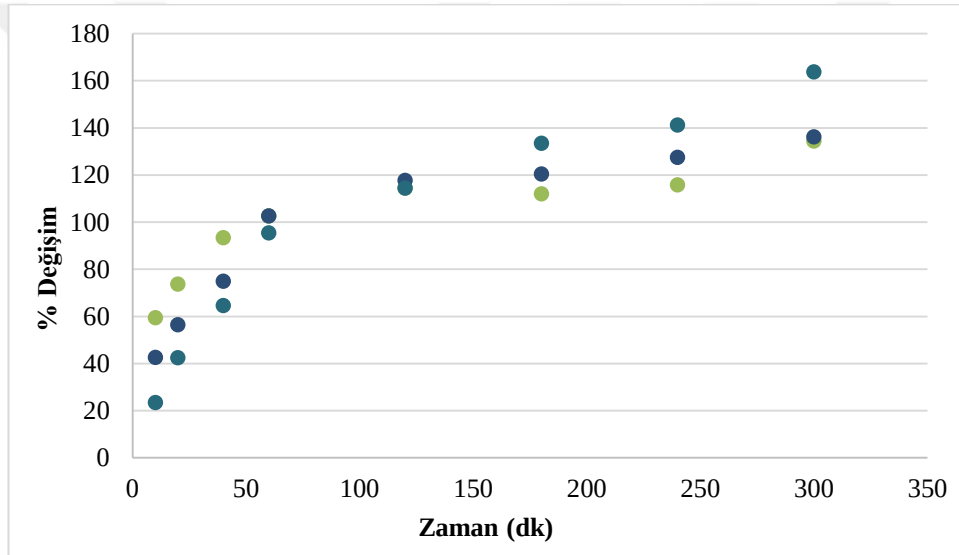
(b) Pompa Frekansı (Hz): 40						
Zaman (dk)	Basınç (bar)	Sıcaklık (°C)	Debi (m³/sa)	Debi (m³/sn)	Vth (m/sn)	Kavitasyon sayısı (Cv)
0	1,74	27	0,79	0,00022	31,10	0,20
1	1,73	27	0,90	0,00025	35,19	0,16
2	1,73	27	0,76	0,00021	29,72	0,22
3	1,73	28	0,65	0,00018	25,63	0,30
4	1,73	28	0,62	0,00017	24,26	0,33
5	1,73	28	0,60	0,00017	23,59	0,35
6	1,73	28	0,62	0,00017	24,26	0,33
7	1,73	28	0,53	0,00015	20,84	0,45
8	1,72	29	0,52	0,00014	20,48	0,46
9	1,72	29	0,52	0,00014	20,48	0,46
10	1,73	29	0,51	0,00014	20,17	0,48
11	1,72	29	0,52	0,00014	20,48	0,46
12	1,73	29	0,53	0,00015	20,84	0,45
13	1,73	29	0,50	0,00014	19,82	0,50
14	1,73	29	0,51	0,00014	20,17	0,48
15	1,73	29	0,52	0,00014	20,48	0,46
16	1,72	29	0,51	0,00014	20,17	0,48
17	1,73	29	0,50	0,00014	19,82	0,50
18	1,72	29	0,51	0,00014	20,17	0,48
19	1,73	29	0,52	0,00014	20,48	0,46
20	1,73	29	0,52	0,00014	20,48	0,46
21	1,73	29	0,51	0,00014	20,17	0,48
22	1,73	29	0,51	0,00014	20,17	0,48
23	1,72	29	0,52	0,00014	20,48	0,46
24	1,72	30	0,52	0,00014	20,48	0,46
25	1,73	30	0,51	0,00014	20,17	0,48
26	1,73	30	0,52	0,00014	20,48	0,46
27	1,73	30	0,52	0,00014	20,48	0,46
28	1,72	30	0,52	0,00014	20,48	0,46
29	1,73	30	0,50	0,00014	19,82	0,50
30	1,72	30	0,51	0,00014	20,17	0,48
Ortalama	1,73	28,87	0,56	0,00016	21,99	0,45

İlk dakikalarda elde edilen kavitasyon sayıları sistem içindeki katı ve sıvının tam karışması sağlanana kadar oldukça düşük olmaktadır. Hataya sebep olmaması için bu dakikalar ortalama hesaplarının dışında bırakılmış ve ortalama kavitasyon sayıları 3. dakikadan itibaren hesaplanmıştır. Sistemden, mümkün olan en düşük kavitasyon sayısının elde edilmesi hedeflenmiştir. Nozzle boğaz çapı artıp frekans düştükçe kavitasyon sayısının arttığı reaktör kullanımı sırasında elde edilen tecrübeler nedeniyle bilindiği için 5 mm boğaz çaplı nozzle ile 40 Hz frekansında deneme yapılmasına gerek görülmemiştir. 5 mm boğaz çaplı nozzle ile mevcut kavitasyon sistemi kullanılarak elde

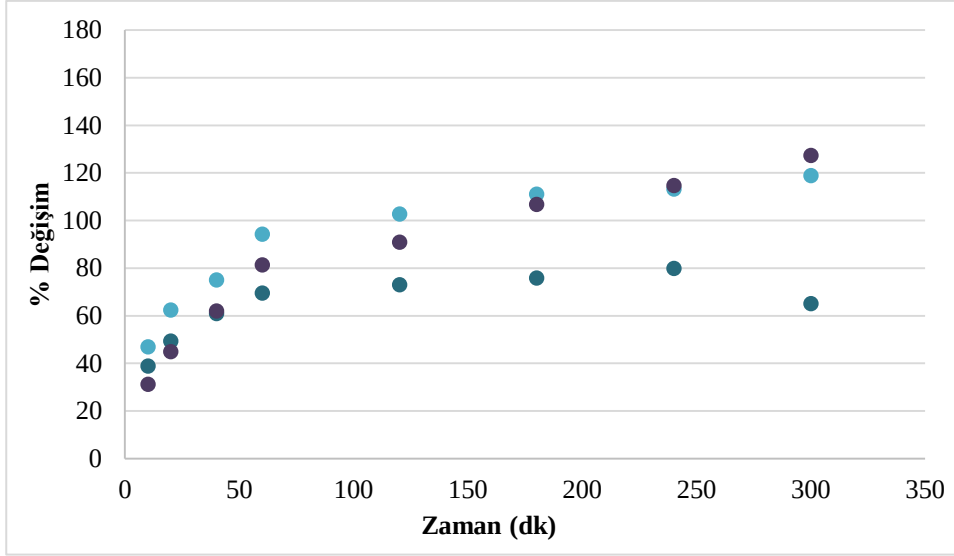
edilebilen en düşük ortalama kavitasyon sayısı 0,83 olmuştur. 3 mm boğaz çapına sahip kavitasyon nozle kullanılarak ulaşılan ortalama kavitasyon sayıları ise 50 Hz’de 0,3 ve 40 Hz’de 0,45 olarak belirlenmiştir. Sistemde elde edilebilen en düşük kavitasyon sayısının 0,3 olarak tespit edilmesi nedeniyle ÖA deneyleri bu sayının elde edilebildiği pompa frekansı ve nozle ile yapılmıştır.

4.3.2. Reaksiyon süresi aralığının tespit edilmesi

3 mm boğaz çaplı nozle ile kavitasyon sayısının tespit edilmesinin ardından deneylerde kullanılacak reaksiyon süresi aralığının belirlenmesi için %0 (w/w) NaOH konsantrasyonunda ön denemeler yapılmıştır. Yapılan bu ön denemeler 300 dk (5 saat) sürdürülmüş, deney sırasında kavitasyon reaktörü içinden $t=0, 10, 20, 40, 60, 120, 180, 240$ ve 300. dakikalarda numune alınarak kavitasyonun çİndŞeker ve çKOİ üzerine etkisi tespit edilmiştir. Üç tekrarlı olacak şekilde yapılan deneylere ait çİndŞeker ve çKOİ sonuçları sırasıyla Şekil 4.30 ve Şekil 4.31’de verilmektedir.



Şekil 4.30. %5 KM ve %0 NaOH konsantrasyonunda hidrokinamik kavitasyon uygulaması ile çİndŞeker konsantrasyonunun zamanla değişimi



Şekil 4.31. %5 KM ve %0 NaOH konsantrasyonunda hidrodinamik kavitasyon uygulaması ile çKOİ konsantrasyonunun zamanla değişimi

çİndŞeker ve çKOİ 'nin zamanla değişimi değerlendirildiğinde, 60. dakikaya kadar önemli miktarda artış olduğu ve 120 – 240 dakikaları arasında ise sıvı fazda önemli bir konsantrasyon değişikliği olmadığı görülmektedir. Bununla birlikte, 300. dakikada çİndŞeker konsantrasyonunda gözlenen artış nedeniyle hidrodinamik kavitasyon deneyleri için reaksiyon süresinin 60 – 300 dakika arasında seçilmesine karar verilmiştir. Üç tekrarlı deney sonuçlarından iki tanesi Şekil 4.31'den de görülebileceği gibi çKOİ açısından tekrar edilebilir sonuçlar vermiştir. Bu nedenle deney süresine karar verirken üçüncü deney çKOİ sonuçları açısından dikkate alınmamıştır.

ÖA işleminin enerji dengesi açısından verimli olabilmesi için hidrodinamik kavitasyon deneylerinin sistemde işlenebilecek maksimum KM miktarı olan %5 KM ile yapılmasına karar verilmiştir. Hidrodinamik kavitasyon ile elde edilen fiziksel parçalanma etkisini arttırabilmek için deneylerde farklı konsantrasyonlarda NaOH kullanılarak alkali koşullar oluşturulması planlanmıştır. Bu çerçevede, NaOH'in yüksek konsantrasyonlarda biyokimyasal reaksiyonlar sırasında inhibitör etki gösterecek maddeleri açığa çıkartma etkisi olduğu bilindiği için hidrodinamik kavitasyon deneylerinde kullanılacak NaOH konsantrasyon aralığı %0 – 2 (w/w) arasında sınırlandırılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı ise kavitasyon reaktörü içine bir serpantin yerleştirilerek 30 – 34°C'ta tutulmuştur. Bu sayede, kavitasyon elde etmek amacı ile devr-i daim ettirilen KM içeren deney ortamının sürtünme etkisi ile kontrolsüz ısınarak ölçülemeyen etkiler oluşturmamasının önüne geçilmiştir.

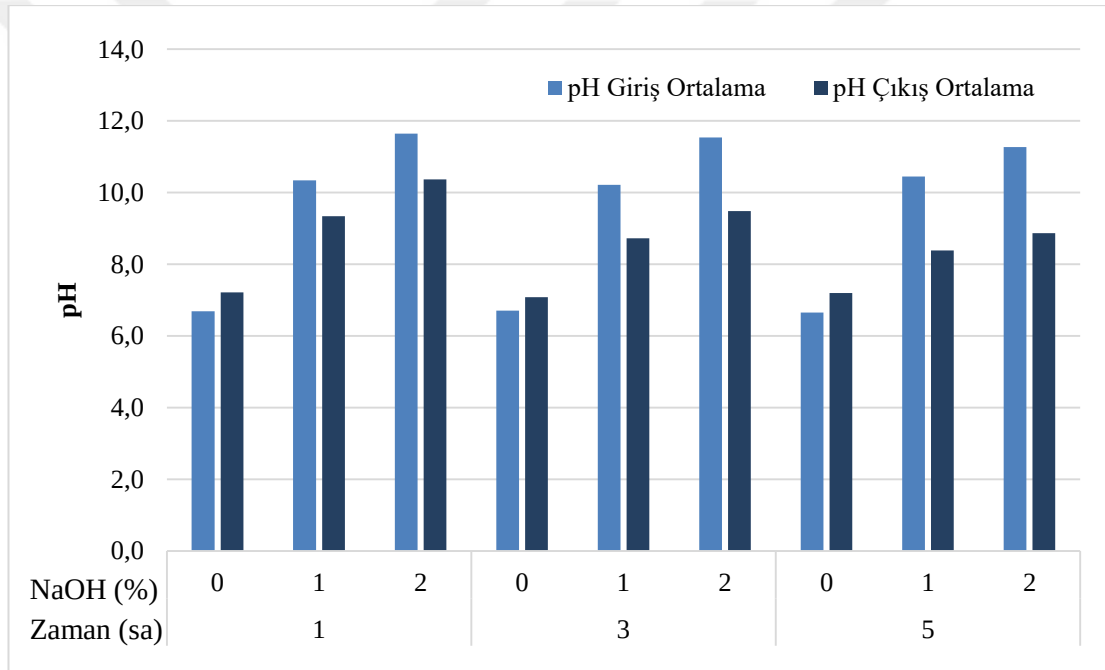
4.3.3. Hidrodinamik kavitasyon ÖA prosesinin ortam pH'ı üzerine etkisi

Design Expert® MKT tarafından önerilen deney setlerinde NaOH içeriği %0 – 2 (w/w) aralığında seçilmiştir. Yapılan deneylerin başlangıç ($t=0$) anında ve reaksiyon süresinin tamamlanmasından sonra pH ölçülmüştür.

Şekil 4.32'de her bir ÖA deney koşuluna ait ortalama başlangıç ve bitiş pH değerleri sunulmuştur. Şekil 4.32'den de görülebileceği üzere %1 ve 2 NaOH uygulanan

deneylerin pH'sı tüm deney sürelerinde düşmüş, %0 NaOH uygulanan deneylerde ise çok az miktarda artış gözlenmiştir. ÖA uygulamadan önce ölçülen pH, eklenen NaOH miktarına bağlı olarak 11,7 ile 6,7 arasında değişirken, uygulama sonrası pH aralığı, uygulanan ÖA deney koşullarına bağlı olarak 10,5 ile 7,1 arasında tespit edilmiştir.

Tamamlanan hidrodinamik kavitasyon ÖA deneyleri sonunda reaksiyon süresi arttıkça pH değerlerindeki azalmanın arttığı gözlenmiştir. Örneğin, %2 NaOH ve 1 saat reaksiyon süresinde yürütülen ön arıtma deneyinde pH 11,7'den 10,4'e düşerken, %2 NaOH ve 5 saat deneyinde pH 11,3'ten 8,9'a düşmüştür. Reaksiyon süresindeki artışa bağlı olarak pH değerindeki azalmanın artması NaOH molekülünün sulu ortamdaki iyonizasyonu ve lignoselülozik yapıda ortaya çıkan değişimin artması ile açıklanabilir (Karimi vd. 2013; Sezek Tıraş 2017). NaOH iyonizasyonu Na^+ ile OH^- iyonlarının lignoselülozik materyalde farklı bileşenler ile bağ kurarak bazik özelliklerini yitirmesine sebep olmaktadır. ÖA etkisi ile lignoselülozik materyalin parçalanma yan ürünlerinden olan asetik asit ve laktik asitin açığa çıkması da pH azalması üzerinde etkili olmuştur.



Şekil 4.32. Hidrodinamik kavitasyon ÖA deneylerinde ölçülen başlangıç ve bitiş ortalama pH değerleri

4.3.4. Hidrodinamik kavitasyon ÖA prosesinin çİndŞeker üzerine etkisi

Tamamlanan ÖA deneylerinin ardından her bir ÖA deneyinden elde edilen sıvı faz numuneleri kullanılarak DNS metodu ile çözünmüş indirgen şeker (çİndŞeker) analizi yapılmıştır. Çalışma hacminin büyük olması (8 L) ve kullanılan numunenin her ne kadar homojenize edilse de gövde, yaprak gibi farklı bitki kısımlarını içermesi nedeniyle her bir deneyden kendisine ait t=son numunesine ek olarak t=0 numunesi alınmış ve çİndŞeker artış yüzdesi bu iki numune kıyaslanarak tespit edilmiştir. Çok tekrarlı olacak şekilde uygulanan hidrodinamik kavitasyon ÖA deneylerinin çİndŞeker analizleri her bir tekrar için üçlü analiz olarak yapılmış ve elde edilen ortalama sonuçlar Şekil 4.33'te sunulmuştur. Şekil 4.34'te ise hidrodinamik kavitasyon ÖA deneyleri sonrası ölçülen

çİndŞeker miktarlarının $t=0$ anındaki ham numune çİndŞeker miktarına göre % değişimleri verilmiştir.

Hidrodinamik kavitasyon ÖA deneyleri sonrasında ölçülen çİndŞeker miktarı 16,19 ile 36,23 mg çİndŞeker/g UKM aralığında değişmiştir. Ölçülen maksimum çİndŞeker değeri %0 NaOH ve 5 saat reaksiyon koşullarında ve minimum değer ise %2 NaOH ve 1 saat reaksiyon koşullarında tespit edilmiştir. Maksimum çİndŞeker değerinin ölçüldüğü 5 saat reaksiyon koşulu sabit tutularak NaOH konsantrasyonunun arttırıldığı deney sonuçlarına bakıldığında kimyasal konsantrasyonunun artmasının şeker sonuçlarını olumsuz etkilediği görülmektedir. Bununla birlikte, diğer reaksiyon süresi koşullarında NaOH konsantrasyonunun etkisi aynı şekilde düzenli olmamıştır.

Değişim (%) incelendiğinde 1 ve 5 saat reaksiyon süresi uygulanan deneylerde reaksiyon süresi ile NaOH konsantrasyonunun çİndŞeker üzerinde birbirleri ile zıt bir etkileşim gösterdikleri belirlenmiştir. Reaksiyon süresi minimumda tutulduğunda NaOH konsantrasyonu arttıkça, çİndŞeker miktarının arttığını, reaksiyon süresi maksimize edildiğinde ise NaOH konsantrasyonu arttıkça çİndŞeker konsantrasyonunun azaldığını gözlemek mümkün olmuştur. 3 saat reaksiyon süresindeki deneylere ait çİndŞeker sonuçları ise NaOH konsantrasyonuna göre değişim (%) açısından farklı sonuçlar vermekle birlikte, mg çİndŞeker/g UKM olarak 1 ve 5 saat reaksiyon süresi uygulanan deneylerden elde edilen sonuçların yaklaşık olarak arasında kalmaktadır.

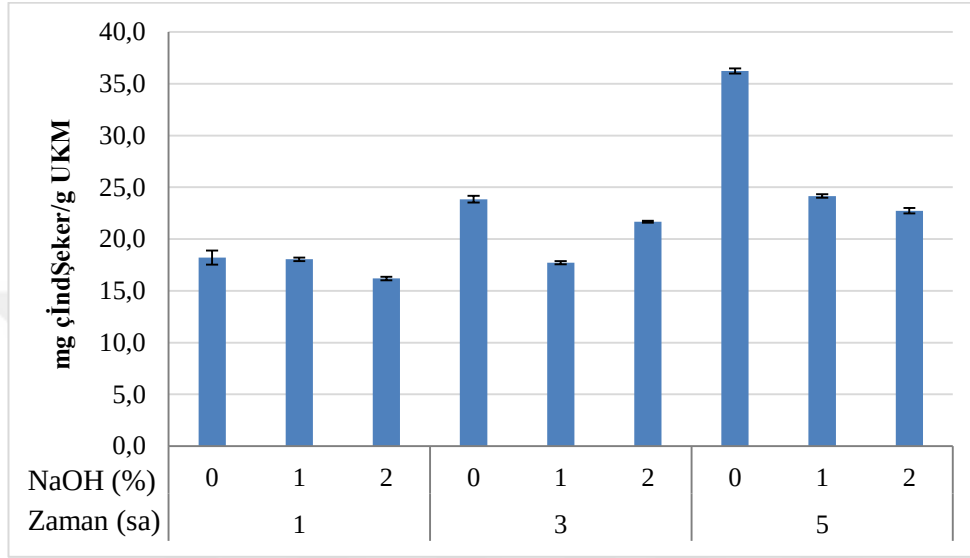
Merkez nokta reaksiyon koşullarına (%1 NaOH ve 3 saat) ait deney sonunda, çİndŞeker değeri ortalama 17,72 mg çİndŞeker/g UKM olarak ölçülmüştür ve $t=0$ numunesine göre elde edilen artış %16,25 olarak hesaplanmıştır. Denenen ÖA koşullarının orta değerlerini temsil eden merkez nokta deneyinin çİndŞeker artışına etkisi minimum düzeyde olmuştur. Reaksiyon süresi ya da NaOH konsantrasyonunun arttırılması ile arttığı tespit edilen çİndŞeker konsantrasyonu üzerinde her iki bağımsız değişkenin de orta düzeyde tutulduğu koşullar etkili olamamıştır.

Artan reaksiyon süresi ve NaOH konsantrasyonu ile azalan çİndŞeker konsantrasyonu arasındaki ilişkinin, hidrodinamik kavitasyonun sebep olduğı hidroksil radikallerinin açığa çıkması ile açıklanabileceğı düşünülmektedir. Hidrodinamik kavitasyon sırasında oluşan kabarcıkların patlaması ile ani olarak, lokal düzeyde çok yüksek sıcaklık ve enerji açığa çıkmaktadır. Oluşan bu enerji, ortamda bulunan su moleküllerinin H^+ ve OH^- iyonlarına ayrışmasına sebep olmaktadır. Açığa çıkan bu iyonlar son derece reaktif özellikler taşımakta ve ortamda bulunan organik maddelerin yükseltgenerek okside olması için bu maddelerle reaksiyona girmektedir (Hilares vd. 2016). 5 saatlik reaksiyon süresince, NaOH etkisi ile solubilize olan şeker moleküllerinin açığa çıkan reaktif radikaller ile reaksiyona girerek okside olduğı ve ortamdan uzaklaşarak çİndŞeker sonuçlarının düşük tespit edilmesine neden olduğı öngörülmektedir.

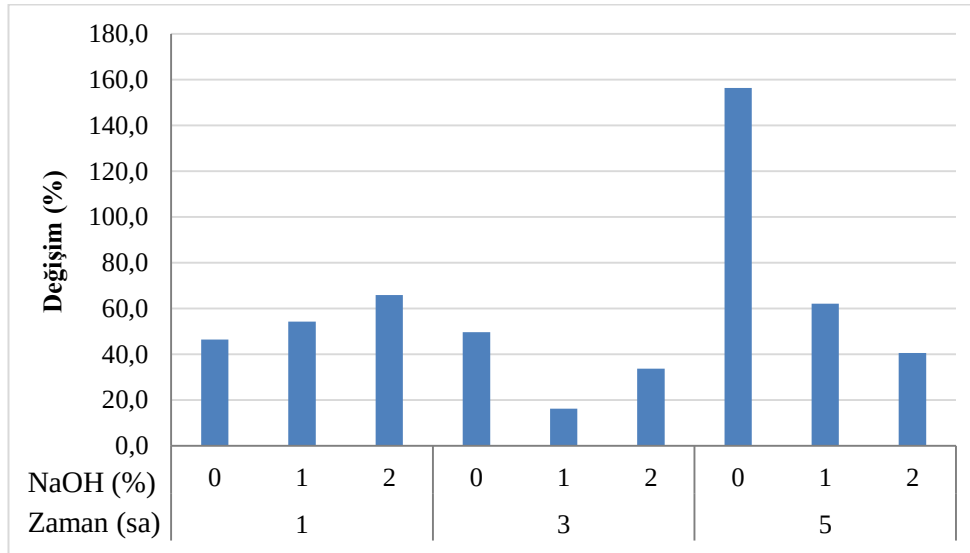
Literatürde dallı dariya hidrodinamik kavitasyonun uygulandığı bir çalışmaya rastlanamamıştır. Farklı lignoselülozik materyallere uygulanan az sayıda hidrodinamik kavitasyon ÖA çalışması bulunmaktadır. Bu çalışmalarda ÖA sonrası lignoselülozik materyalin metan potansiyeli (Zielinski vd. 2019) ya da enzimatik hidrolizi (Hilares vd. 2017; Madison vd. 2017; Nakashima vd. 2016) araştırılmış ve ÖA prosesinin çİndŞeker miktarı üzerindeki etkileri raporlanmamıştır. Bununla birlikte, alkali destekli kavitasyon

uygulamalarında özellikle hemiselüloz solubilizasyonu etkisi nedeniyle çİndŞeker konsantrasyonunda artış gözlenmesi beklenmektedir (Karimi vd. 2014). Bu çalışmada elde edilen sonuçlar bu beklenti ile uyumludur.

Farklı ÖA koşullarının çİndŞeker konsantrasyonu üzerindeki etkileri Design Expert® programında kurulan modeller ile tespit edilmiş ve ÖA deneylerinin optimizasyonunda kullanılmıştır.



Şekil 4.33. Hidrodinamik kavitasyon deneyleri sonunda ÖA uygulanmış numunelerin sıvı fazından ölçülen çİndŞeker konsantrasyonları



Şekil 4.34. Dalı darı ham numunesine göre hidrodinamik kavitasyon ÖA uygulanan numunelerin çİndŞeker değişimleri

4.3.5. Hidrodinamik kavitasyon ÖA prosesinin çKOİ üzerine etkisi

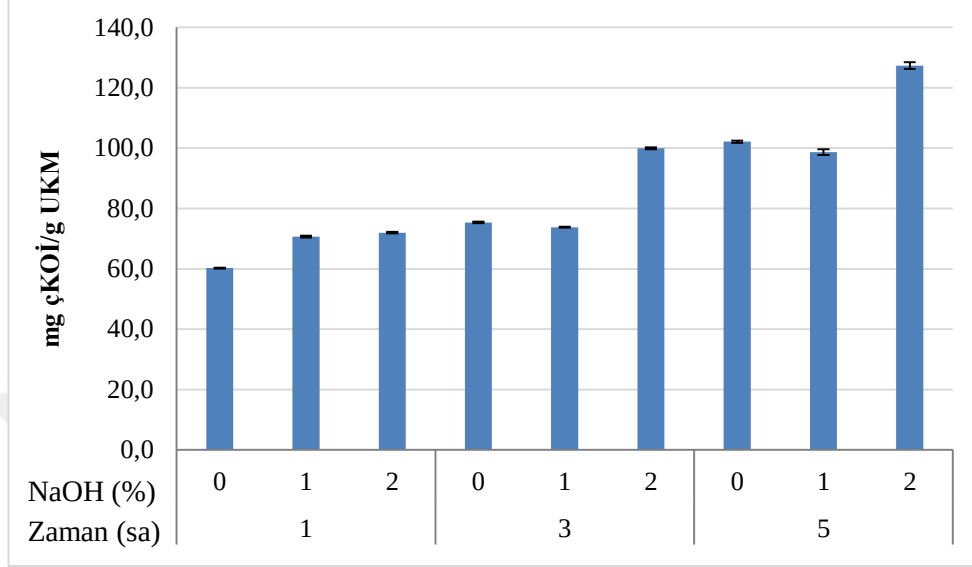
Hidrodinamik kavitasyon ve NaOH etkisi ile hidrolize olarak dallı darının katı fazından sıvı faza geçen organik madde miktarını tespit etmek amacıyla çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı (çKOİ) analizi yapılmıştır. Ölçülen çKOİ miktarları mg çKOİ/g UKM olarak Şekil 4.35'te, çKOİ'de $t=0$ dallı darı numunesine kıyasla hesaplanan % çKOİ değişimleri ise Şekil 4.36'da verilmiştir. çİndŞeker analizinde olduğu gibi çKOİ analizi için de her bir deneyin başlangıcında kendisine ait $t=0$ numunesi alınarak % artış değerleri bu numuneler ile kıyaslanarak hesaplanmıştır.

Maksimum çKOİ değeri %2 NaOH, 5 saat reaksiyon süresi koşullarında 127,34 mg çKOİ/g UKM olarak ölçülmüştür. Bu numunenin $t=0$ numunesine göre tespit edilen artışı ise %86,71 olmuştur. Maksimum artış (%) ise %97,25 ile çİndŞeker sonuçlarına benzer şekilde %0 NaOH, 5 saat reaksiyon süresi koşullarında tespit edilmiştir. Minimum çKOİ miktarı %0 NaOH, 1 saat reaksiyon süresi koşullarında 60,22 mg çKOİ/g UKM olarak ölçülmüştür ve bu numunenin $t=0$ 'a göre çKOİ artışı %32,30 olarak hesaplanmıştır. Minimum çKOİ artışı merkez koşullar olan %1 NaOH, 3 saat reaksiyon süresi koşullarında elde edilmiştir. Bu numuneye ait çKOİ miktarı 73,79 mg çKOİ/g UKM ölçülmüş ve artış %21,92 hesaplanmıştır.

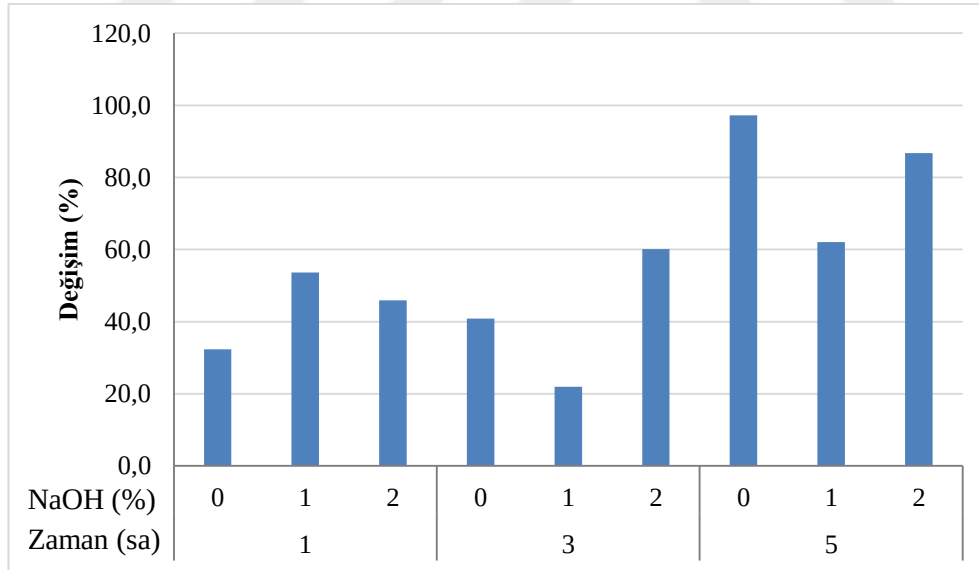
Deney sonuçları değerlendirildiğinde reaksiyon süresinin çKOİ miktarını arttırmak üzerinde NaOH konsantrasyonundan daha belirgin etkilere sahip olduğu gözlenmiştir. Bununla birlikte, NaOH konsantrasyonlarının çKOİ değişimi üzerindeki etkisi 1 saat reaksiyon süresi ile 3 ve 5 saat reaksiyon sürelerinde birbirinden farklı olmuştur. 1 saat reaksiyon süresinde NaOH varlığı çKOİ konsantrasyonunu %1 konsantrasyonda maksimize ederken, 3 saat reaksiyon süresinde %2 ve 5 saat reaksiyon süresinde %0 NaOH konsantrasyonunda maksimum % çKOİ artışı gözlenmiştir. NaOH molekülünün lignoselülozik materyal üzerinde lignini uzaklaştırıcı ve solubilize edici etkisi olduğu bilinmektedir (Karimi vd. 2013). Hidrodinamik kavitasyon ise ortamda bulunan suyun iyonlarına ayrılarak ölçülmesi son derece zor süperoksit radikallerin oluşmasına sebep olmaktadır. Oluşumu ve deney ortamı içindeki dağılımı rastgele (random) gerçekleşen bu radikallerin NaOH etkisi ile solubilize olan organik maddeyi deney süresi içinde okside etmesinin elde edilen sonuçlar üzerinde etkili olduğu düşünülmektedir. Bu bağımsız değişkenlerin, cevap değişkenleri üzerindeki etkilerinin daha net bir şekilde anlaşılabilmesi için ÖA koşullarının optimizasyonu aşamasında cevap değişkenlerine ait sonuçlar kullanılarak Design Expert® programında modeller oluşturulmuş ve bu modeller Bölüm 4.3.10'da detaylı olarak sunulmuştur.

Literatürde hidrodinamik kavitasyon ÖA uygulamasının lignoselülozik materyalin çKOİ konsantrasyonuna etkilerini inceleyen tek bir çalışmaya rastlanabilmiştir. Buna göre, Zielinski vd. (2019) tarafından buğday samanı ve büyükbaş hayvan gübresinin birlikte anaerobik parçalanma yöntemiyle metan potansiyelini arttırmak için yapılan hidrodinamik kavitasyon ÖA çalışmasında, ÖA uygulamasının çKOİ konsantrasyonunu %17,7 oranında arttırdığı tespit edilmiştir. Bu çalışmada lignoselülozik materyale uygulanan ÖA süresi 1 dakikanın altında tutulmuştur. Bir başka çalışmada arıtma çamuruna 2 saat hidrodinamik kavitasyon ÖA uygulanmış ve çKOİ miktarında %204 artış gözlenmiştir (Langone vd. 2015). NaOH ve hidrodinamik kavitasyonun arıtma çamuruna birlikte uygulandığı bir çalışmada ise 20 dakika uygulama süresinin sonunda sıvı fazda %53,47 çKOİ artışı tespit edilmiştir (Lee ve Han 2013).

Arıtma çamuru gibi lignoselülozik materyale göre daha kolay parçalanabilen maddelerde kaviteasyon etkisi ile daha fazla KOİ'nin solubilize olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar Lee ve Han (2013) tarafından elde edilen sonuçlara yakın olmakla birlikte, bu tez kapsamında uygulanan hidrokinamik kaviteasyon süresi çok daha uzundur.



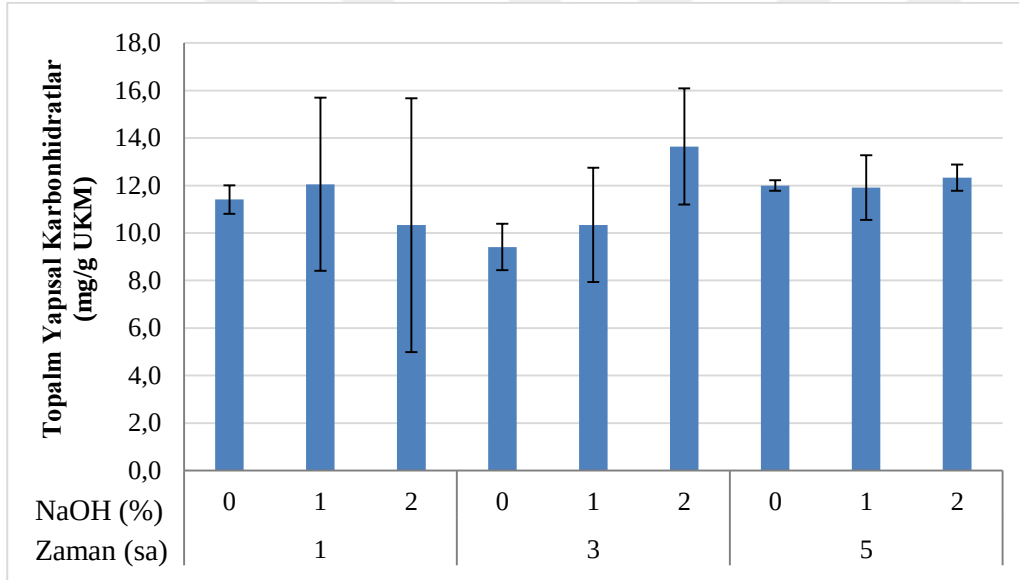
Şekil 4.35. Hidrokinamik kaviteasyon ÖA deneyleri sonunda numunelerin sıvı fazından ölçülen çKOİ konsantrasyonları



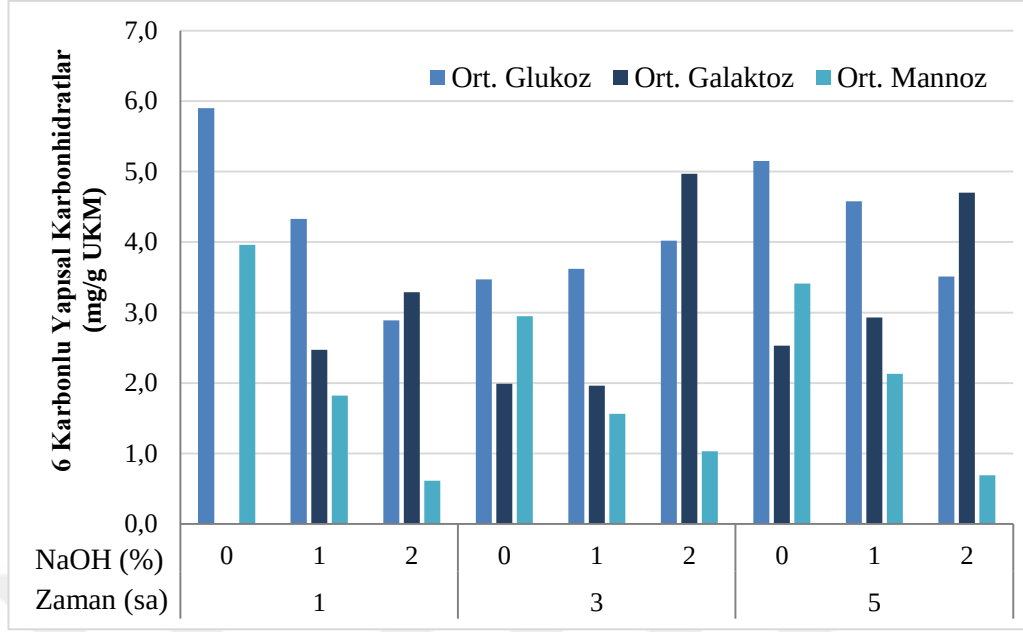
Şekil 4.36. t=0 numunesine göre hidrokinamik kaviteasyon ÖA uygulanan numunelerin çKOİ değişimleri (%)

4.3.6. Hidrodinamik kavitasyon ÖA prosesinin yapısal karbonhidratlar üzerine etkisi

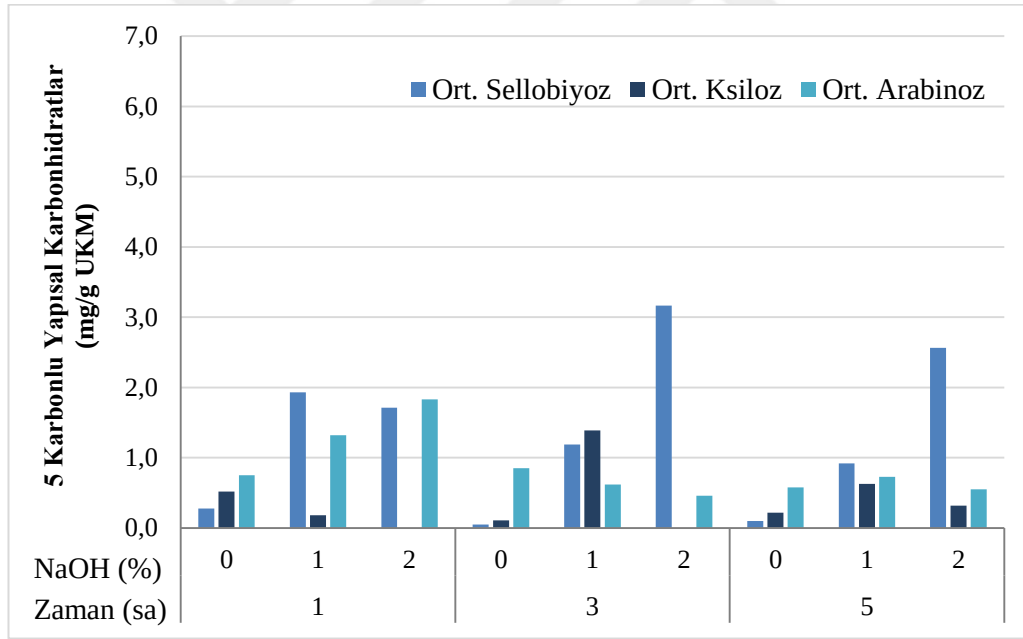
ABD Ulusal Yenilenebilir Enerji (NREL) Laboratuvarı tarafından önerilen “Proses Numunelerinin Sıvı Fazında Şekerlerin, Yan Ürünlerin ve Parçalanma Ürünlerinin Tespiti (NREL/TP-510-42623)” (Sluiter vd. 2008) isimli analitik prosedür kullanılarak ÖA prosesi uygulanan dallı darı numunelerinin sıvı fazlarında Dionex Ultimate 3000 HPLC cihazı ile yapısal karbonhidrat analizi yapılmıştır. Uygulanan hidrodinamik kavitasyon ÖA deneylerinin, dallı darının katı formunda bulunan şeker kompozisyonunu sıvı faza geçirip geçirmediğinin tespit edilebilmesi için yapılan analize ait sonuçlar Şekil 4.37, 38 ve 39’da verilmiştir. Tekrarlı olarak yapılan ÖA deney setlerinin her birinden elde edilen ortalama toplam yapısal karbonhidrat miktarları Şekil 4.37’de; sıvı fazda ölçülen 6 karbonlu şekerler olan glukoz, galaktoz ve mannoz içerikleri Şekil 4.38’de; sıvı fazda ölçülen sellobiyoz, ksiloz ve arabinoz ise Şekil 4.39’da sunulmuştur. Numunelerde ağırlıklı olarak glukoz ve galaktoz tespit edilmiştir ve hemiselülozda bulunan 5 karbonlu şekerler, hem selüloz hem de hemiselülozda bulunan 6 karbonlu şekerlere göre daha düşük ölçülmüştür.



Şekil 4.37. Hidrodinamik kavitasyon ÖA uygulanmış numunelerin sıvı fazında ölçülen ortalama toplam yapısal karbonhidrat konsantrasyonları



Şekil 4.38. Hidrodinamik kavitasyon ÖA uygulanmış numunelerin sıvı fazında ölçülen ortalama glukoz, galaktoz ve mannoz konsantrasyonları



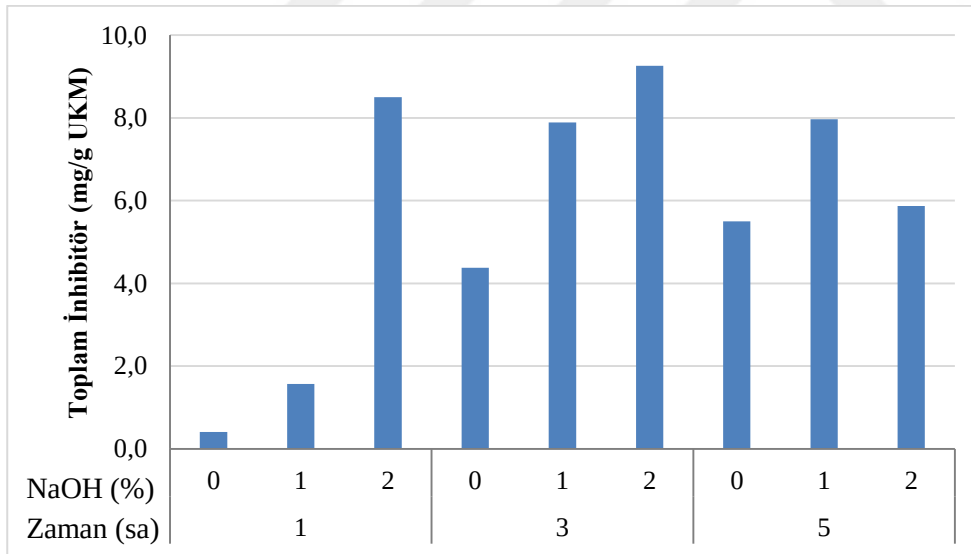
Şekil 4.39. Hidrodinamik kavitasyon ÖA uygulanmış numunelerin sıvı fazında ölçülen ortalama sellobiyoz, ksiloz ve arabinoz konsantrasyonları

Hidrodinamik kavitasyon uygulanan numunelerin ortalama toplam yapısal karbonhidrat konsantrasyonları birbirine benzer ve 9,41 ile 13,64 mg/g UKM arasında tespit edilmiştir. Maksimum toplam yapısal karbonhidrat 13,64 mg/g UKM konsantrasyonu ile %2 NaOH ve 3 saat reaksiyon süresi koşullarına ait numunede ölçülmüştür. Ölçülen minimum toplam yapısal karbonhidrat ise 9,41 mg/g UKM konsantrasyonu ile %0 NaOH ve 3 saat reaksiyon süresi koşullarında tespit edilmiştir.

Maksimum çİndŞeker konsantrasyonunun (36,23 mg çİndŞeker/g UKM) ölçüldüğü %0 NaOH, 5 saat reaksiyon süresi koşullarında ölçülen ortalama toplam yapısal karbonhidrat konsantrasyonu maksimum konsantrasyona oldukça yakın ve 12,0 mg/g UKM olarak ölçülmüştür. Hidrodinamik kavitasyon ÖA deneyleri sonunda, bağımsız değişkenlerin toplam yapısal karbonhidratlar açısından değerlendirildiğinde solubilizasyon üzerinde birbirinden çok farklı etkilere sahip olmadığı gözlenmiştir. Benzer şekilde, Madison vd. (2017) tarafından yapılan çalışmada şeker kamışı küspesine 2 saat reaksiyon süresince, 2 farklı kavitasyon sayısı koşulunda uygulanan hadirodinamik kavitasyonun şeker kamışı küspesinin fermente edilebilir şekeri açığa çıkartması üzerinde istatistiksel olarak anlamlı farklar oluşturmadığı (%22 ve %27) belirlenmiştir.

4.3.7. Hidrodinamik kavitasyon ÖA prosesinin inhibitörler üzerine etkisi

Hidroliz etkisiyle lignoselülozik yapıdan ayrılarak sıvı faza geçen şeker moleküllerinin yanı sıra ÖA sonrasında uygulanacak biyokimyasal proseslere inhibitör olabilecek laktik asit, asetik asit, hidroksimetil furfural (HMF) ve furfural gibi parçalanma yan ürünleri de açığa çıkabilmektedir. ÖA sonrası bu parçalanma yan ürünlerinin oluşumunu tespit etmek amacıyla ABD Ulusal Yenilenebilir Enerji (NREL) Laboratuvarı tarafından önerilen “*Proses Numunelerinin Sıvı Fazında Şekerlerin, Yan Ürünlerin ve Parçalanma Ürünlerinin Tespiti (NREL/TP-510-42623)*” (Sluiter vd. 2008) isimli metot ile Dionex Ultimate 3000 HPLC cihazı kullanılarak inhibitör madde analizi yapılmıştır. Ölçülen ortalama toplam inhibitör madde konsantrasyon sonuçları Şekil 4.40’da sunulmuştur.



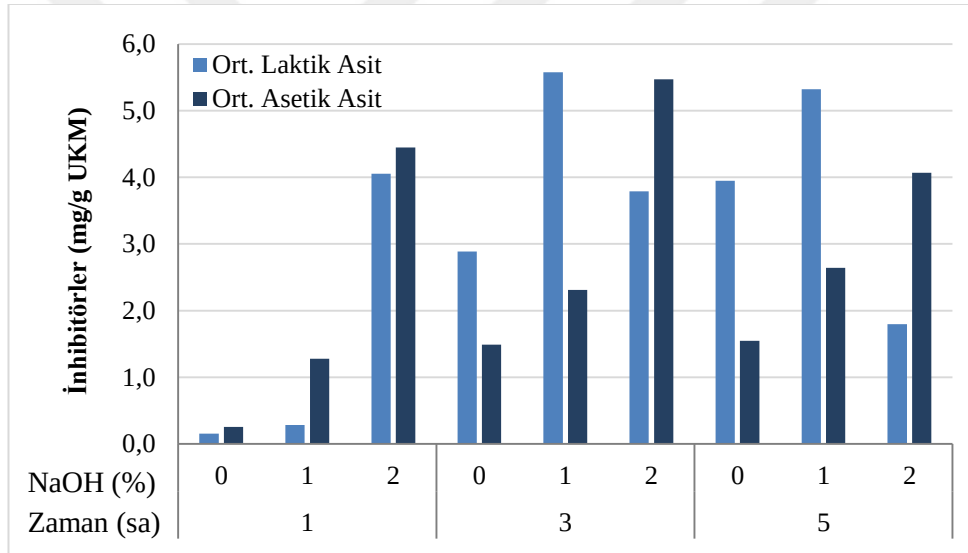
Şekil 4.40. Hidrodinamik kavitasyon ÖA uygulanmış numunelerin sıvı fazından ölçülen ortalama toplam inhibitör konsantrasyonları

Yapılan analiz sonrası hiç bir numunede HMF ve furfural tespit edilmemiştir. Hidrodinamik kavitasyon ÖA deneylerinde 30 – 34°C çalışma sıcaklığı kullanılmıştır. Yüksek sıcaklık etkisi ile açığa çıktığı bilinen bu yan ürünlerin ÖA deneyleri sonunda tespit edilmemiş olması beklenen bir sonuçtur. Bununla birlikte, ÖA uygulanmış tüm numunelerde laktik asit ve asetik asit tespit edilmiştir. Tekrarlı uygulanan ÖA deneyleri

sonunda ölçülen ortalama laktik asit ve asetik asit konsantrasyonları Şekil 4.41’de verilmiştir.

Hidrokinamik kaviteasyon etkisi ile açığa çıkan ortalama toplam inhibitör madde konsantrasyonu en fazla 9,26 mg/g UKM olarak tespit edilmiştir. Yüksek konsantrasyonlarda laktik asit ve asetik asit etanol fermantasyonunda maya için inhibe edici etkiye sahiptir. Bununla birlikte, aynı maddeler anaerobik parçalanma ile metan üretimi sırasında mikroorganizma popülasyonu tarafından substrat olarak kullanılmakta ve metan üretimini stimüle etmektedir.

Toplam inhibitör madde konsantrasyonu sonuçları incelendiğinde reaksiyon süresinin inhibitör oluşumu üzerinde NaOH konsantrasyonundan daha fazla etkisi olduğu gözlenmektedir. Buna ek olarak, NaOH konsantrasyonunun asetik asit üretimi üzerinde artırıcı etkisi kolayca gözlenebilmektedir. Lignoselülozik materyale uygulanan alkali koşullar asetil grupların saponifikasyonuna sebep olmakta ve bunun sonucu olarak asetik asiti açığa çıkartmaktadır (Jönsson ve Martin 2016). Tüm reaksiyon sürelerinde NaOH konsantrasyonu arttıkça asetik asit üretimi artmıştır.



Şekil 4.41. Hidrokinamik kaviteasyon ÖA uygulanmış numunelerin sıvı fazından ölçülen ortalama laktik asit ve asetik asit konsantrasyonları

Ölçülen maksimum inhibitör madde konsantrasyonu 9,26 mg/g UKM olarak %2 NaOH ve 3 saat reaksiyon süresi koşullarında tespit edilmiştir. Bu koşullar aynı zamanda en yüksek çKOİ konsantrasyonlarından birinin ölçüldüğü deneysel koşullar olma özelliğini taşımaktadır. NaOH konsantrasyonunun etkisi ile açığa çıktığı düşünülen inhibitör maddeler 5 saat deneylerinden farklı olarak reaksiyon süresi içinde okside olmadan sıvı fazda kalmıştır. Minimum inhibitör madde konsantrasyonu 0,41 mg/g UKM değeri ile en hafif ÖA koşulları olan %0 NaOH konsantrasyonu ve 1 saat reaksiyon süresi koşullarında ölçülmüştür.

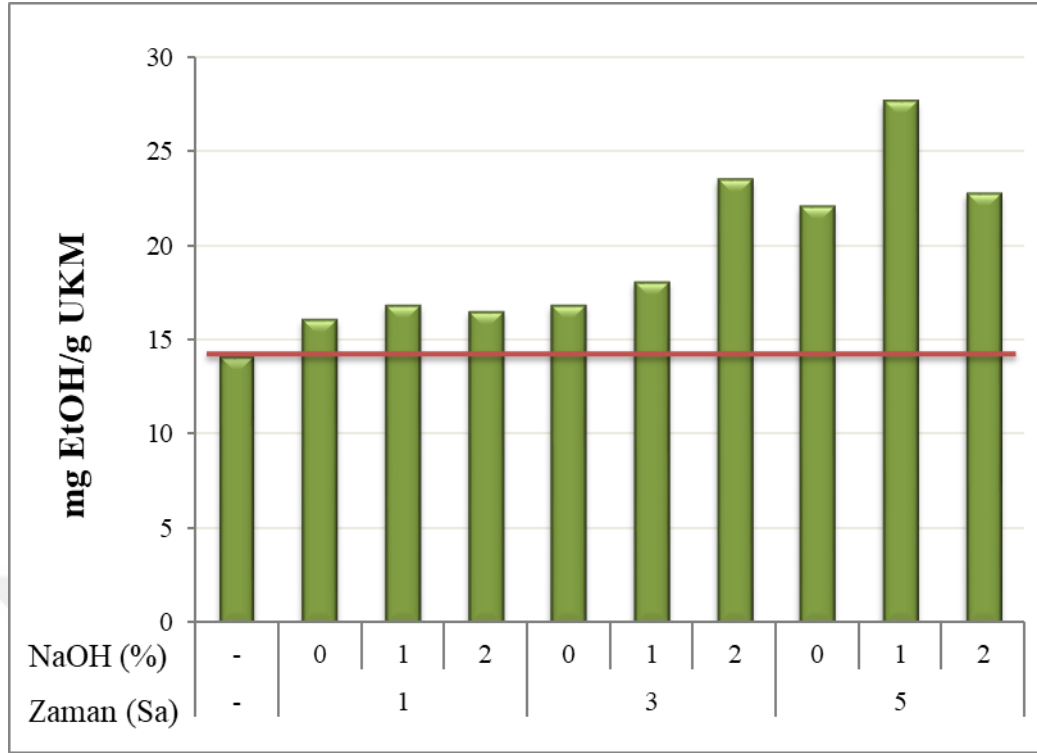
1 ve 3 saat reaksiyon sürelerinde NaOH konsantrasyonunun inhibitör üretimi üzerinde doğru orantılı bir etkisi olduğu gözlenirken, maksimum reaksiyon süresi koşullarında NaOH konsantrasyonunun farklı etkilere sebep olduğu belirlenmiştir.

Bununla birlikte, ölçülen farklı etkiler birbirleri arasında kantitatif olarak çok önemli farklar oluşturmamaktadır. 5 saat reaksiyon süresi koşullarında %0, 1 ve 2 NaOH içeren deneylerde sırası ile 5,50, 7,96 ve 5,87 mg/gUKM inhibitör madde konsantrasyonu tespit edilmiştir. Elde edilen bu konsantrasyonlar fermantasyon sırasında maya inhibisyonuna sebep olan limit konsantrasyon değerlerinin altında kalmaktadır (Wikandari vd. 2010). Hilares vd. (2016) şeker kamışı küspesine uyguladıkları 0,48 M NaOH destekli, 45 dakika hidrodinamik kavitasyon ÖA işleminin ardından sıvı fazda 0,06 g/L asetik asit tespit etmişlerdir. Bu çalışmada ölçülen asetik asit konsantrasyonları Hilares vd. tarafından tespit edilen konsantrasyonu da kapsayacak şekilde 0,01 – 0,25 g/L aralığında tespit edilmiştir. Hidrodinamik kavitasyon sonrası laktik asit ölçümünün raporlandığı bir çalışmaya ise literatürde rastlanamamıştır.

4.3.8. Hidrodinamik kavitasyon ÖA uygulanmış numunelerin SSF sonuçları

Design Expert® tarafından önerilen tüm NaOH destekli hidrodinamik kavitasyon ÖA deney koşulları tekrar edilebilir sonuçlar için paralel şekilde yapılmış ve cevap değişkenleri olan ÇİndŞeker, çKOİ, inhibitör maddeler ve yapısal karbonhidrat profili önceki bölümlerde sunulmuştur. ÖA etkinliğinin tespit edilmesinde kullanılacak diğer bir cevap değişkeni etanol potansiyelidir. Bölüm 3.6.2’de açıklanan SSF prosedürü ile hidrodinamik kavitasyon uygulanan dallı darı numunelerinin etanol potansiyelleri tespit edilmiş ve farklı ÖA koşullarının etanol üretim potansiyeline etkileri belirlenmiştir.

SSF başlangıç ve bitiş pH değerleri sırasıyla 4,67 – 4,81 ve 4,60 – 4,76 arasında değişmiştir. Paralel deneyler sonunda t=0 anında maya çoğaltma ortamından gelen etanol çıkartılarak normalize edilmiş ortalama etanol üretim değerleri Şekil 4.42’de, ham numunenin etanol potansiyeline kıyasla elde edilen % değişim değerleri ise Şekil 4.43’te verilmiştir. Tüm hidrodinamik kavitasyon ÖA uygulanan numunelerden elde edilen etanol miktarı ham numuneden üretilen 14,02 mg EtOH/g UKM değerinin üzerindedir. Hidrodinamik kavitasyon ile muamele edilen numunelere uygulanan SSF prosesi sonunda elde edilen normalize etanol potansiyelleri 15,91 – 27,79 mg EtOH/g UKM aralığında değişmiştir.



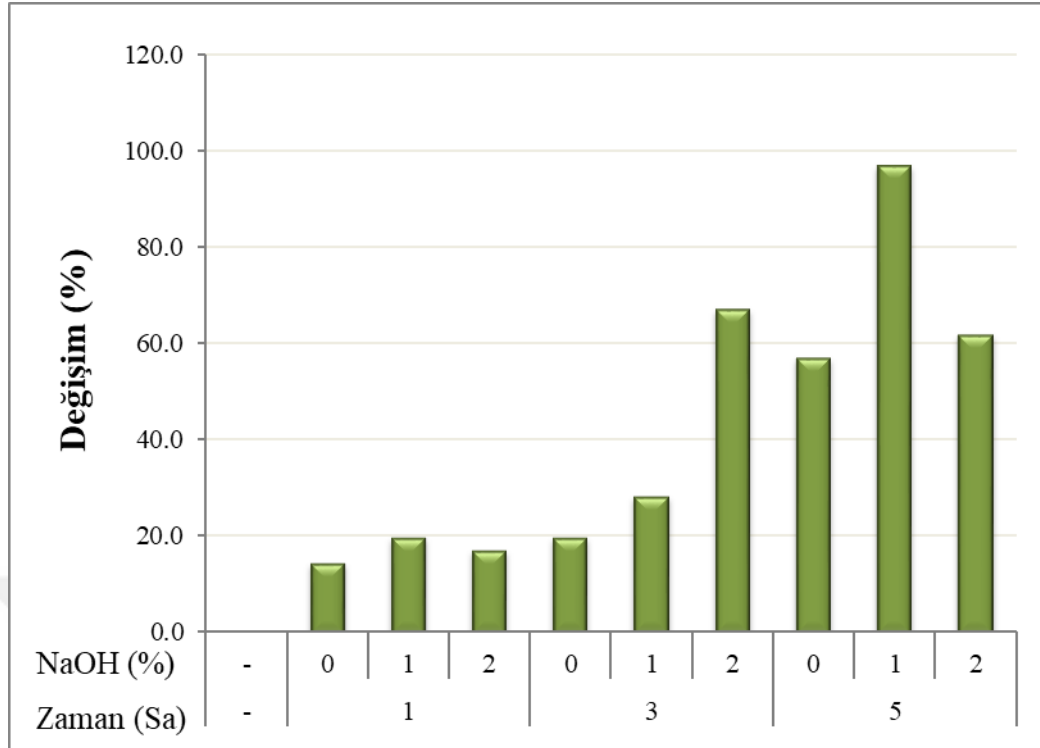
Şekil 4.42. Hidrodinamik kavitasyon ÖA koşullarında üretilen normalize edilmiş ortalama etanol konsantrasyonu sonuçları

Kavitasyon süresi arttıkça etanol potansiyelinin artış eğiliminde olduğu gözlenmiştir. NaOH konsantrasyonuna bağlı olarak ise benzer doğru orantılı bir etkinin gözlenmesi mümkün olmamıştır. Reaksiyon süresi ve NaOH konsantrasyonunun etkileri ile ilgili benzer sonuçlar ÇİndŞeker ve ÇKOİ sonuçları için de gözlenmiştir. 1 saat reaksiyon süresinde yapılan deneylerde %0, 1 ve 2 NaOH içeren normalize SSF sonuçları sırasıyla 15,91, 16,59 ve 16,30 mg EtOH/g UKM olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar 1 saat reaksiyon süresinde farklı NaOH konsantrasyonlarının önemli bir farka sebep olmadığını göstermektedir. 3 saat reaksiyon süresinde ise NaOH konsantrasyonu arttıkça etanol konsantrasyonunda da bir miktar artış gözlenmiştir. %0, 1 ve 2 NaOH içeren normalize SSF sonuçları sırasıyla 16,63, 17,89 ve 23,38 mg EtOH/g UKM olarak ölçülmüştür. 5 saat reaksiyon süresi koşullarında maksimum etanol üretimi %1 NaOH içeren deney koşullarında elde edilmiş ve 27,79 mg EtOH/g UKM üretim olmuştur. %2 NaOH kullanılan 5 saatlik deney sonunda elde edilen etanol miktarının, %1 NaOH kullanılan deney sonucundan daha düşük olmasının, yüksek NaOH uygulaması ile lignoselülozik şekerlerin solubilize olarak katı fazdan uzaklaşması ve okside olmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. ÖA koşullarının etanol konsantrasyonu üzerindeki etkilerinin modellenmesi için Design Expert® programı kullanılmış ve hidrodinamik kavitasyon ÖA prosesinin optimizasyonu yapılmıştır.

Hidrodinamik kavitasyon ÖA deneyleri sonunda 5 saat reaksiyon süresi ve %1 NaOH şartları altında ham numuneye kıyasla ÖA uygulanmış numunede %97 etanol konsantrasyonu artışı tespit edilmiştir. Termal – NaOH ÖA koşullarında üretilen en yüksek etanol miktarı ise ham numuneye kıyasla %162'dir. Bu sonuçlara göre etanol üretimi açısından termal – NaOH ÖA prosesi daha avantajlı görünmektedir fakat tez

çalışmasının amacı biyoetanol ve biyogazdan oluşan iki biyoyakıt üretmektir. Bu kapsamda ÖA sonrası SSF prosesinin çıktıları ile her bir ÖA deneyine ait proses sıvıları birleştirilerek BMP deneyleri kurulmuştur. BMP testinin tamamlanması ile her bir ÖA prosesini toplam enerji üretim potansiyeli açısından değerlendirmek ve ham dallı darı numunesinin toplam enerji potansiyeli ile kıyaslamak mümkün olmuştur. Etanol ve metan potansiyeli dahil tüm cevap değişkenleri kullanılarak ÖA prosesleri optimize edilmiştir.

Kanlow çeşidi dallı darının glukozdan oluşan selüloz içeriğine dayalı teorik etanol miktarı 203,64 mg EtOH/g UKM olarak hesaplanmıştır. Buna göre deneysel olarak ham dallı darıdan üretilen etanol miktarı teorik potansiyelin %6,9'u kadar olmuştur. Hidrodinamik kavitasyon ÖA etkisi ile elde edilen maksimum etanol üretimi ise teorik verimin %13,6'sına eşittir. Elde edilen verim termal – NaOH ÖA etkisi ile üretilen etanol veriminden düşük kalmıştır. Literatürde hidrodinamik kavitasyon ÖA ile lignoselülozik materyalden etanol üretiminin araştırıldığı kısıtlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu ÖA prosesinin dallı darı üzerindeki etkilerini araştıran bir çalışmaya ise rastlanılmamıştır. Hilares vd. (2017) tarafından NaOH destekli hidrodinamik kavitasyon ile ÖA uygulanan şeker kamışı küspesinin deneysel etanol potansiyeli 156 mg EtOH/g TKM olarak ölçülmüştür. Kamıştan alkali destekli hidrodinamik kavitasyon ÖA etkisi ile etanol üretiminin incelendiği bir başka çalışmada ise 259 mg EtOH/g TKM deneysel etanol üretimi yapılmıştır (Kim vd. 2015). Bu çalışmada NaOH destekli hidrodinamik kavitasyon ile dallı darıdan üretilen maksimum etanol miktarı literatürde raporlanan değerlerden düşüktür. Bununla birlikte, tez çalışmasında etanole ek olarak dallı darıdan metan üretimi de yapılmak istendiği için ÖA proseslerinde yalnızca delignifikasyona değil aynı zamanda solubilizasyon etkisine de odaklanılmıştır.



Şekil 4.43. Farklı hidrodinamik kavitasyon ÖA koşullarında muamele edilen dallı darı numunelerinin ham dallı darı numunesine göre etanol değişimi sonuçları

4.3.9. Hidrodinamik kavitasyon ÖA ve SSF uygulanmış numunelerin BMP sonuçları

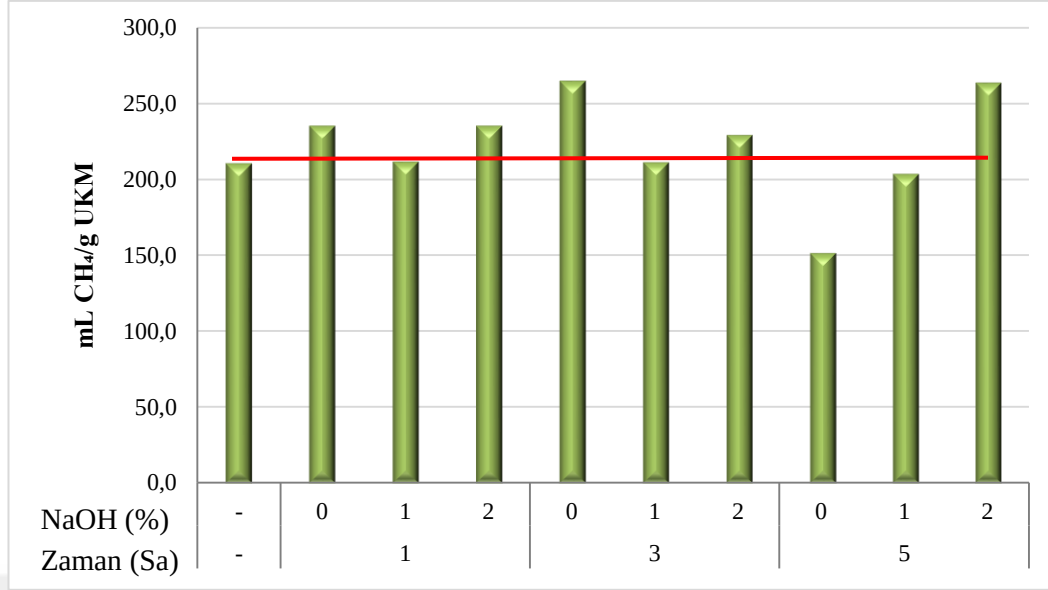
BMP testi, etanol üretim prosesi atıklarını minimize etmek ve enerji üretim potansiyelinden en verimli şekilde yararlanabilmek amacı ile planlanmıştır. Bu doğrultuda, SSF prosedürü çıktılarının tamamına ÖA prosesinden geriye kalan sıvı atıklar belirli oranda karıştırılarak her bir ÖA koşulu için BMP numunesi elde edilmiştir. ÖA prosesinden alınarak BMP numunesine karıştırılan sıvı miktarının oranı, ÖA prosesinde kullanılan KM miktarının SSF prosedürüne aktarılan KM'ye oranı ile aynıdır. Böylece oransal olarak ÖA ve SSF sonrası tüm çıktıların BMP ile değerlendirilmesi sağlanmıştır. BMP testi kapsamında, mikroorganizma kültürü etkinliğinin belirlenmesi için glukoz kontrolü ve anaerobik mikroorganizma kültürü olarak kullanılan aşı çamurun metan potansiyelleri belirlenmiştir. Tüm BMP reaktörleri paralel olarak kurulmuştur. 40 gün sürdürülen BMP testinde aşının ortalama kümülatif metan potansiyeli 68,19 mL CH₄/g UKM olarak ölçülmüştür. Bu değer, Bölüm 3.7.4'te açıklandığı şekilde diğer BMP reaktörlerinden ölçülen ortalama kümülatif metan potansiyeli değerlerini normalize etmek için kullanılmıştır. Glukoz reaktörlerine ait normalize edilmiş ortalama kümülatif metan potansiyeli 188,15 mL CH₄/g KOİ ölçülmüştür. Glukozun teorik metan potansiyelinin yaklaşık %95'i kadar olan bu değer, aşı çamur aktivitesinin BMP testinde kullanılmaya uygun olduğunu göstermektedir. Aşı çamur ve glukoz kontrol reaktörlerine ek olarak etanol reaktörleri de kurulmuştur. Substrat olarak yalnızca etanol içeren bu reaktörler kullanılarak çalışma kapsamında oluşturulan deneysel koşullardaki etanole ait metan potansiyeli tespit edilmiştir. Bu reaktörlerden elde edilen sonuçlar SSF deneyinin ardından distile edilmeden BMP testi başlatılan numunelerin metan potansiyellerini

normalize etmek için hesaplamalarda kullanılmıştır. Böylece, reaktörde bulunan etanolden kaynaklanan metan potansiyelinin proses atıklarının metan potansiyelinden ayrılması sağlanmıştır. Etanol içeren reaktörlerin ortalama normalize metan potansiyelleri 253,26 mL CH₄/g KOİ olarak ölçülmüştür. Bu değer ölçülmesinin ardından her bir numuneye ait BMP reaktörü içinde bulunan etanol miktarı hesaplanmış ve o miktardan kaynaklanan metan potansiyeli ortalama normalize sonuçlardan düşülmüştür. Böylece sonuçların etanol düzeltilmesi de yapılmıştır.

Hidrodinamik kavitasyon ÖA için kavitasyon sayısı, reaksiyon sıcaklığı ve KM miktarı sabit tutulmuş, NaOH konsantrasyonu ve reaksiyon süresi olmak üzere iki bağımsız değişken belirlenmiştir. Bu bağımsız değişkenlerin farklı kombinasyonlarda etkilerinin tespit edilebilmesi için Design Expert® tarafından 9 farklı deneysel koşul önerilmiştir. Önerilen bu deney koşullarının Kasım hasatına ait ham Kanlow çeşidine uygulanmasının ardından ÖA çıktıları katı ve sıvı faz olarak birbirinden ayrılmıştır. Bir önceki bölümde açıklandığı gibi numunelerin katı fazına SSF uygulanmış, SSF sonrasında geriye kalan çıktı ile ÖA sonrasında ayrılan sıvı faz birbirine karıştırılarak da BMP numuneleri hazırlanmıştır. Şekil 4.44'te bu numunelerin ve ham Kanlow çeşidinin normalize edilmiş ortalama metan potansiyeli sonuçları verilmektedir.

Şekil 4.44'ün ilk sütununda 210,43 mL CH₄/g UKM olan ham Kanlow'a ait metan potansiyeli gösterilmektedir. Ham numune dışındaki numunelerde ölçülen metan potansiyelleri 151,3 – 264,8 mL CH₄/g UKM aralığındadır. Maksimum metan potansiyeli %0 NaOH ve 3 saat reaksiyon süresi ÖA koşulları sonrası SSF uygulanan numunede ölçülmüştür. Bu numunede ölçülen metan potansiyeli ham numuneden %25,8 daha fazladır. Aynı numunede ölçülen biyoetanol potansiyeli ise 16,63 mg EtOH/g UKM olmuştur ve bu değer 14,02 mg EtOH/g UKM olan ham numunenin etanol potansiyelinden %18,6 daha fazladır. En yüksek biyoetanol potansiyelinin tespit edildiği %1 NaOH ve 5 saat reaksiyon süresi koşullarında ise 203,4 mL CH₄/g UKM metan potansiyeli ölçülmüştür. Tespit edilen bu metan potansiyeli ham numuneden %3,3 daha azdır. Maksimum metan ve maksimum biyoetanol potansiyellerinin farklı ÖA uygulanmış numunelerde gözlenmesi, hidrodinamik kavitasyonun delignifikasyon ve şeker solubilizasyonu etkilerini farklı koşullarda ortaya çıkardığını göstermektedir.

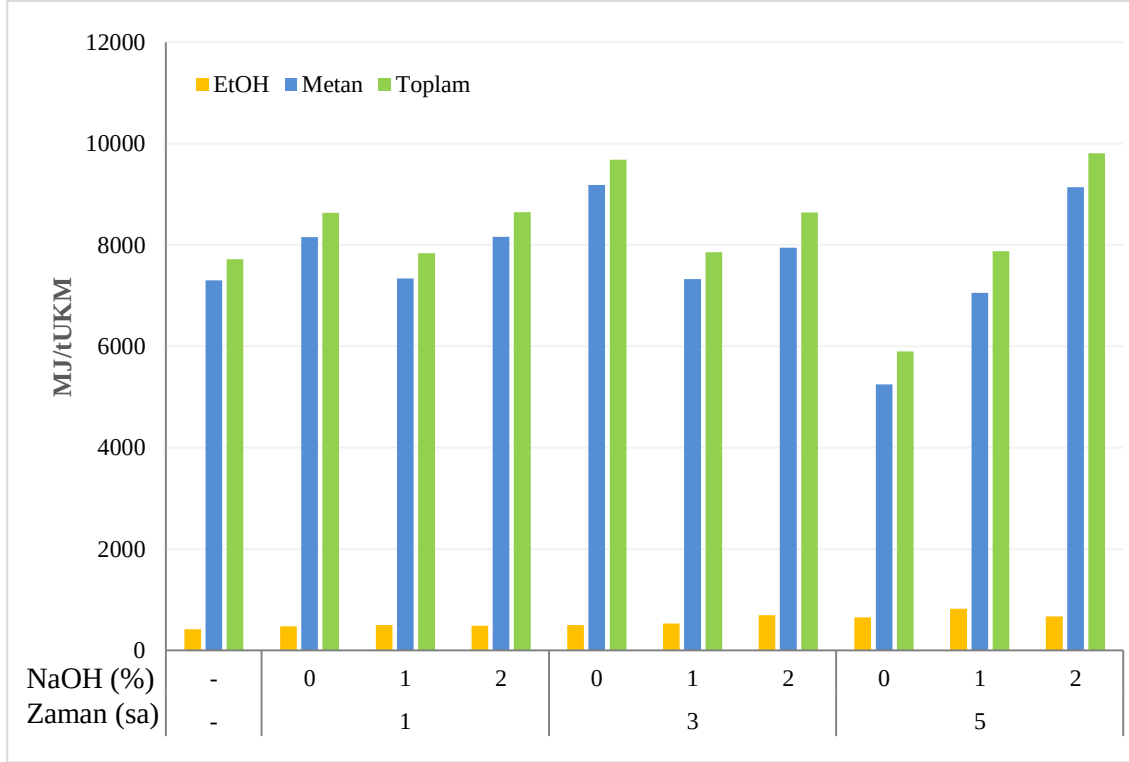
En düşük metan potansiyelinin ölçüldüğü %0 NaOH ve 5 saat reaksiyon süresi koşulu hariç tüm koşullara ait numunelerde BMP değerleri genel olarak birbirine oldukça yakın ölçülmüştür. BMP numunelerinin iki bileşeninden biri olan SSF çıktılarının birbirine benzer olması bunda önemli bir etkidir. 5 saat reaksiyon süresinde %0 ve 1 NaOH uygulanan koşullar dışında SSF sonrası BMP uygulanmış tüm numunelerde ham numuneden daha fazla metan potansiyeline ulaşılmıştır. Bu sonuç, termal – NaOH ÖA ve SSF sonrası uygulanan metan üretiminde olduğu gibi NaOH destekli hidradinamik kavitasyon ÖA için de ardışık olarak uygulanan metan üretiminin ham dallı darının enerji potansiyelini arttırmakta biyoetanol üretimine ek olarak katkı sağladığını göstermektedir.



Şekil 4.44. Hidrodinamik kavitasyon ÖA sonrası SSF uygulanan numunelere ait BMP sonuçları

Hidrodinamik kavitasyon ÖA uygulamasının ardından dallı darıdan üretilebilecek toplam enerji miktarının hesaplanabilmesi için deneysel olarak üretilen etanol ve metan miktarları MJ/tUKM birimine çevirilerek her bir ÖA koşulu için ayrı ayrı toplanmıştır. Bu hesaplamalar için etanol ve metana ait sırasıyla 29,7 MJ/kg ve 34,7 MJ/m³ üst ısı değer verileri kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.45'te sunulmuştur. Sonuçlara göre, en yüksek toplam enerji potansiyeli 9809 MJ/tUKM ile %2 NaOH ve 5 saat reaksiyon süresi koşullarında tespit edilmiştir. Bu değer ham numunenin toplam enerji potansiyelinin yaklaşık %27 üstündedir. En düşük toplam enerji potansiyeli ise 5900 MJ/tUKM ile %0 NaOH ve 5 saat reaksiyon süresi koşullarında ölçülmüştür. Bu koşullarda ölçülen etanol miktarı düşük olmamakla birlikte numuneden elde edilen metan miktarının minimum (151,3 mL CH₄/g UKM) olması bu sonuca sebep olmuştur. Bu ÖA uygulaması ile dallı darıdan elde edilebilen maksimum toplam enerji miktarı termal – NaOH uygulaması ile elde edilebilen 10334 MJ/tUKM değerinin yaklaşık %5 altında kalmıştır. Minimum değer (5816 MJ/tUKM) ise %1,4 üstündedir. Termal – NaOH ÖA prosesi dallı darıdan elde edilebilecek etanol miktarının artırılması için hidrodinamik kavitasyon ÖA işleminden daha etkili sonuç vermiştir. Fakat elde edilen toplam enerji miktarı açısından değerlendirildiğinde her iki ÖA işleminin de birbirine yakın değerlere ulaştığı hesaplanmıştır.

Toplam enerji üretiminde etanol ve metanın yüzde payları incelendiğinde, termal – NaOH ÖA işlemi ile benzer bir durum gözlenmiştir. Buna göre, her bir ÖA koşulu sonrası MJ cinsinden toplam enerji potansiyeline etanol ve metan kaynaklı katkılar kendi içinde sıralandığında; en yüksekten en düşüğe % etanol katkısı sıralaması ile en düşükten en yükseğe % metan sıralamasının aynı olduğu belirlenmiştir. Bu durum, etanol üretimi sırasında tüketilemeyen substrat kaynaklarının metan üretimi sırasında değerlendirilebildiğini ve böylece dallı darının enerji potansiyelinden üst düzeyde faydalanıldığını göstermektedir.



Şekil 4.45. Hidrodinamik kavitasyon ÖA sonrası her bir ÖA koşulundan üretilen etanol, metan ve toplam enerji miktarları

4.3.10. Hidrodinamik kavitasyon ÖA için cevap değişkenlerinin modellenmesi

Kanlow çeşidi ham dallı dariya uygulanan ÖA, SSF ve BMP deneylerinin tamamlanmasının ardından CYY MKT kullanılarak tasarlanan deneylerin cevap değişkenleri olan çİndŞeker, çKOİ, etanol ve metan potansiyeli ortalama sonuçları Design Expert® yazılımına girilmiştir ve Çizelge 4.18’de verilmiştir. Bu sonuçlar yazılım tarafından cevap değişkenlerinin modellenmesi ile ÖA prosesinin optimizasyonunda kullanılmıştır. Modelin uygunluğunun test edilmesi ve bağımsız değişkenlerle bu değişkenlere ait etkilerin belirlenmesi için ANOVA testi yapılmıştır.

Çizelge 4.18. MKT tarafından önerilen hidrokinamik kavitezyon ÖA deneyleri ve bağımlı değışkenlere ait ortalama sonuçlar

Deney No	NaOH (%)	Süre (Sa)	çİndŞeker (% Değişim)	çKOİ (% Değişim)	Etanol (mg/gUKM)	Metan (mL/gUKM)
3-9	2	5	40,5	86,7	22,67	263,37
11-18	1	5	62,2	62,1	27,79	203,43
16-12	0	5	156,3	97,2	22,43	151,27
6-1	2	3	33,7	60,1	23,38	228,98
14-15-17	1	3	16,2	21,9	17,89	211,14
7-8	0	3	49,7	40,9	16,63	264,76
2-4	2	1	65,8	45,9	16,30	235,16
5-10	1	1	54,3	53,6	16,59	211,60
13-19	0	1	46,4	32,3	15,91	235,07

4.3.10.1. çİndŞeker model sonuçları

Design Expert® yazılımında MKT metodu kullanılarak tasarlanan 9 farklı hidrokinamik kavitezyon ÖA koşuluna ait deneyler tekrar edilebilir sonuçlar için merkez nokta 4'lü, diğer koşullar en az ikili olacak şekilde yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar yazılımda işlenerek çİndŞeker için model oluşturulmuştur. Yazılım tarafından oluşturulan model, verilerin karekökünün alındığı kuadratik bir modeldir. Modele ait ANOVA testi sonuçları Çizelge 4.19'da ve modele ait istatistiksel analiz sonuçları Çizelge 4.20'de verilmiştir.

Çizelge 4.19. çİndŞeker modeli ANOVA testi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model	63,87	5	12,77	27,04	0,0005
A – Reaksiyon süresi (Sa)	3,32	1	3,32	7,02	0,0381
B – NaOH konsantrasyonu (%)	6,17	1	6,17	13,05	0,0112
AB	13,83	1	13,83	29,28	0,0016
A ²	21,08	1	21,08	44,62	0,0005
B ²	6,92	1	6,92	14,65	0,0087
Kalan/Hata	2,83	6	0,47		
Uyum Eksikliği	2,83	3	0,94		
Yalın Hata	0,000	3	0,000		
Düzeltilmiş Ortalamalar Toplamı	66,70	11			

Çizelge 4.20. çİndŞeker modeli için istatistiksel analiz sonuçları

Parametre	Değer
Standart Sapma	0,69
Ortalama	6,50
Varyasyon Katsayısı (%)	10,57
Press	23,36
R^2	0,9575
$Adj - R^2$ (Düzeltilmiş R^2)	0,9221
$Pred - R^2$ (Tahmin edilen R^2)	0,6499
Adeq Presicion (Yeterli hassasiyet)	16,541

Design Expert® 7 yazılımı, deneysel olarak elde edilen ve programa işlenen çİndŞeker sonuçlarını analiz ederek bu cevap değişkeni için kuadratik model kullanılmasını önermiştir. Kurulan bu modelin R^2 değeri 0,9575 olarak hesaplanmıştır. Yazılım tarafından önerilen modele ait denklem Eşitlik 4.9'da sunulmaktadır. ANOVA testi sonucunda hesaplanan düşük p değeri (0,0005) modelin %99,5 güven aralığında önemli olduğunu belirtmektedir. ÖA deneylerinde kullanılan bağımsız değişkenlerin çİndŞeker için kurulan model üzerindeki direkt etkileri incelendiğinde; reaksiyon süresi ve NaOH konsantrasyonu değişkenlerine ait p değerlerinin sırası ile 0,0381 ve 0,0112 olduğu görülmektedir. Model tarafından $p > 0,05$ değerine sahip değişkenlerin önemsiz olduğu belirtilmektedir. Buna göre, çİndŞeker üzerinde hem reaksiyon süresi hem de NaOH konsantrasyonu önemli ve istatistiksel olarak anlamlı etkiye sahiptir. Bağımsız değişkenlerin etkileşimleri incelendiğinde; reaksiyon süresi x NaOH konsantrasyonu interaksyonunun p değeri 0,0016 olduğu için çİndŞeker üzerinde istatistiksel olarak etkilidir. İkinci dereceden etkiler değerlendirildiğinde ise reaksiyon süresi ve NaOH konsantrasyonu ikincil etkilerinin p değerlerinin sırası ile 0,0005 ve 0,0087 ($p < 0,05$) olmaları nedeni ile yine istatistiksel olarak çİndŞeker üzerinde etkili oldukları belirlenmiştir.

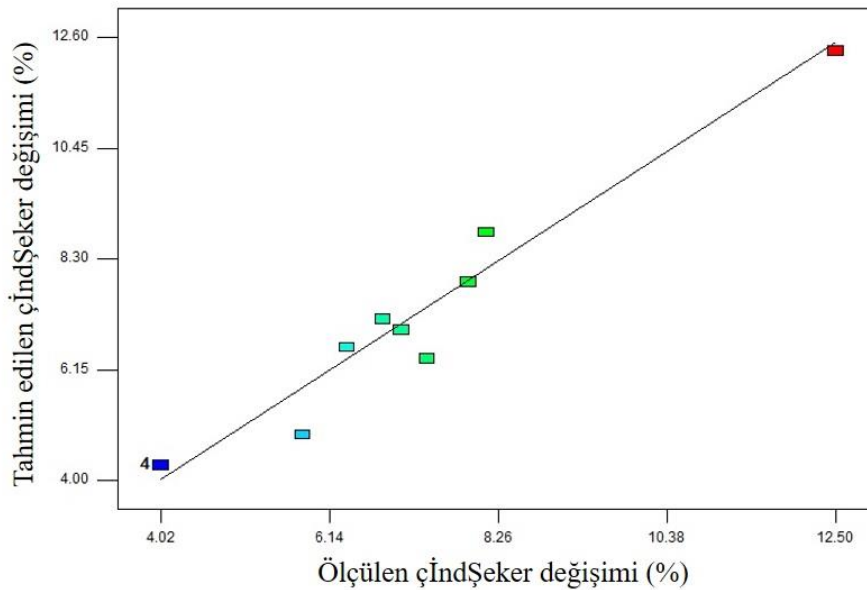
Kurulan bir modelin temsil ettiği sistem açısından geçerli ve yeterli olduğuna karar verirken farklı metotlar (hata analizi, hatanın derecelendirilmesi, hata kareler toplamının tahmini, uyum eksikliği vb.) kullanılmaktadır (Granato vd 2010). Determinasyon katsayısı (R^2), açıklanan varyasyonun toplam varyasyona oranıdır ve modelin tahmin gücünü göstermektedir. Modelde hesaplanan R^2 , 0,9575'tir ve bu, modelde kullanılan bağımsız değişkenlere karşılık elde edilecek çİndŞeker cevaplarının %95,75'inin önerilen model ile açıklanabileceği anlamına gelmektedir. Hesaplanan düzeltilmiş R^2 değeri ise 0,9221'dir. R^2 ve düzeltilmiş R^2 değerlerinin birbirinden çok farklı olmaması modeldeki terimlerin yeterli olduğunu ifade etmektedir.

Design Expert® yazılımının çİndŞeker için önerdiği kuadratik modelin kodlu ve gerçek değerli regresyon denklemleri sırası ile Eşitlik 4.9 ve Eşitlik 4.10'da verilmiştir.

$$\sqrt{\text{çİndŞeker}} = + 4,29 + 0,74xA - 1,01xB - 1,86xAxB + 2,81xA^2 + 1,61xB^2 \quad (4.9)$$

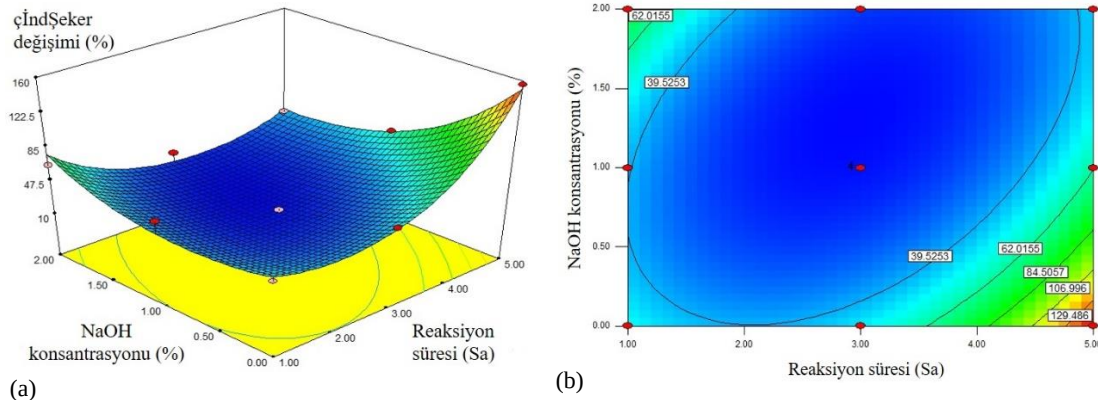
$$\sqrt{\text{çİndŞeker}} = +9,33484 - 2,91559 \times \text{Reaksiyon Süresi} - 1,44669 \times \text{NaOH Konsantrasyonu} - 0,92975 \times \text{Reaksiyon Süresi} \times \text{NaOH Konsantrasyonu} + 0,70284 \times \text{Reaksiyon Süresi}^2 + 1,61108 \times \text{NaOH Konsantrasyonu}^2 \quad (4.10)$$

Modelin belirlediği regresyon denklemi kullanılarak hesaplanan sonuçlara karşı deneysel olarak elde edilen değerlerin dağılımı Şekil 4.46’da verilmiştir. Noktaların doğrudan uzaklıklarının az olması modelin veriler ile uyumluluğunu göstermektedir. Bununla birlikte ölçülen verilen doğru üstünde eşit dağılmamış ve ağırlıklı olarak orta bölgede toplanmıştır.



Şekil 4.46. çİndŞeker değışimi (%) için model tarafından hesaplanan sonuçlara karşı deneysel olarak ölçülen sonuçların dağılımı

Bağımsız değişkenler reaksiyon süresi ve NaOH konsantrasyonunun çİndŞeker miktarına etkilerini inceleyen cevap yüzey ve kontur grafikleri Şekil 4.47’de verilmiştir. Şekil 4.47 (a)’da cevap değişkeni çİndŞeker konsantrasyonundaki değişimin NaOH konsantrasyonu ve reaksiyon süresi ile değişimini açıklayan CY grafiğı verilmiştir. Şekil 4.47 (a)’dan görüleceğı üzere NaOH konsantrasyonu sabit tutulup reaksiyon süresinin artırılmasıyla çİndŞeker konsantrasyonunda artış gözlenmiştir. Şekil 4.47 (b)’de verilen kontur grafiğinden, 4 saat reaksiyon süresine kadar %1,5 NaOH konsantrasyonu uygulanan bölgede çİndŞeker konsantrasyonunda artış gözlenmezken, reaksiyon süresinin ve NaOH konsantrasyonunun bu bölgeyi aşacak şekilde artmasıyla çİndŞeker konsantrasyonunda artış oluştuğı görülmektedir. Kontur grafiğinden anlaşıldığı üzere reaksiyon süresi ve NaOH konsantrasyonundaki artışın çİndŞeker değişimini olumlu yönde etkilediğı belirlenmiştir. çİndŞekere ait cevap yüzey ve kontur grafiklerine genel olarak bakıldığında, reaksiyon süresi arttırılırken NaOH konsantrasyonunun minimumda tutulduğu ve reaksiyon süresi minimumda tutulurken NaOH konsantrasyonunun arttırıldığı koşullarda çİndŞeker konsantrasyonundaki değişimin de artış yönünde olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.47. çİndŞeker konsantrasyonuna ait cevap yüzey grafiği (CYG) ve kontur grafiği (KG); (a): Reaksiyon süresi (Sa) ve NaOH konsantrasyonu (%) CYG. (b): Reaksiyon süresi (Sa) ve NaOH konsantrasyonu (%) KG

4.3.10.2. çKOİ model sonuçları

Hidrodinamik kavitasyon ÖA deneylerinden elde edilen çKOİ sonuçları Design Expert® programına işlenerek çKOİ cevap değişkeni için model oluşturulmuştur. Program tarafından önerilen model, istatistiksel olarak önemsiz olan terimlerin regresyon denkleminde çıkarıldığı modifiye kuadratik modeldir. Modele ait ANOVA testi sonuçları Çizelge 4.21’de ve modele ait istatistiksel analiz sonuçları Çizelge 4.22’de verilmiştir.

Çizelge 4.21. çKOİ modeli ANOVA testi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model	6116,79	4	1529,20	8,95	0,0070
A – Reaksiyon süresi (Sa)	2173,61	1	2173,61	12,72	0,0091
B – NaOH konsantrasyonu (%)	82,88	1	82,88	0,48	0,5087
A ²	1732,30	1	1732,30	10,13	0,0154
B ²	877,25	1	877,25	5,13	0,0579
Kalan/Hata	1196,59	7	170,94		
Uyum Eksikliği	1196,59	4	299,15		
Yalın Hata	0,000	3	0,000		
Düzeltilmiş Ortalamalar Toplamı	7313,38	11			

Çizelge 4.22. $\check{K}OI$ modeli için istatistiksel analiz sonuçları

Parametre	Değer
Standart Sapma	13,07
Ortalama	47,20
Varyasyon Katsayısı (%)	27,70
Press	5009,25
R^2	0,8364
$Adj - R^2$ (Düzeltilmiş R^2)	0,7429
$Pred - R^2$ (Tahmin edilen R^2)	0,3151
Adeq Presicion (Yeterli hassasiyet)	7,865

Önerilen modifiye kuadratik $\check{K}OI$ modeli için R^2 değeri 0,8364 olarak hesaplanmıştır. Eşitlik 4.11’de denklemleri verilen bu modelin ANOVA testi sonucunda elde edilen düşük p değeri (0,0070) modelin istatistiksel olarak önemli olduğunu ifade etmektedir. Hidrodinamik kaviteasyon ÖA için bağımsız değişkenler olan reaksiyon süresi ve NaOH konsantrasyonundan yalnızca reaksiyon süresi düşük p değeri ($p < 0,05$) nedeniyle istatistiksel açıdan önemli model terimi olarak tespit edilmiştir.

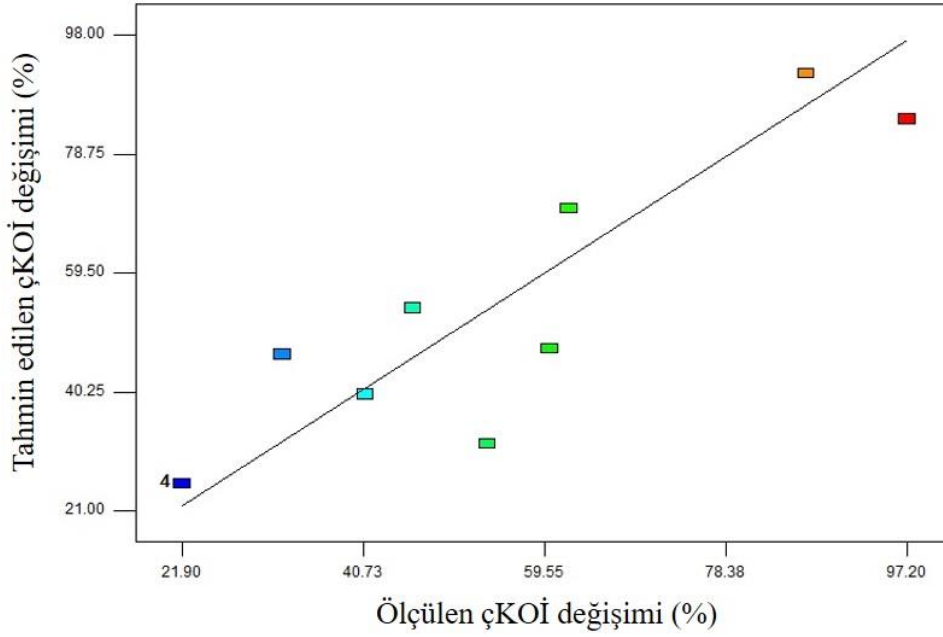
Reaksiyon süresi x NaOH konsantrasyonu ikili etkileşimi modelin tahmin gücünün iyileştirilmesi için modelin modifikasyonu sırasında hesaplama dışında bırakılmıştır. İkinci dereceden etkilere bakıldığında ise reaksiyon süresi ve NaOH konsantrasyonunun p değerleri sırasıyla 0,0154 ve 0,0579 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre yalnızca reaksiyon süresinin ikinci dereceden etkisi ($p < 0,05$) $\check{K}OI$ üzerinde istatistiksel olarak anlamlıdır.

Modelin tahmin gücünü gösteren ve 0,8364 olarak hesaplanan R^2 değeri, modelde kullanılan değişkenlere karşılık elde edilecek $\check{K}OI$ cevaplarının %83,64’ünün kurulan bu model ile açıklanabileceğini göstermektedir. Düzeltilmiş R^2 değeri ise 0,7429 olarak hesaplanmıştır. R^2 ve düzeltilmiş R^2 terimleri arasındaki az fark modeldeki terimlerin yeterli olduğunu ifade etmektedir. Bu çalışmada, $\check{K}OI$ modeli için uyum eksikliği mevcut değildir. Modele olan güvenin sağlanabilmesi için validasyon deneyi yapılmıştır.

Design Expert® 7 programı tarafından $\check{K}OI$ için önerilen kuadratik modelin kodlu ve gerçek değerli denklemleri sırası ile Eşitlik 4.11 ve Eşitlik 4.12’de verilmiştir.

$$\check{K}OI = + 25,39 + 19,03xA + 3,72xB + 25,49xA^2 + 18,14xB^2 \quad (4.11)$$

$$\check{K}OI = + 68,6052 - 28,7146 \times \text{Reaksiyon Süresi} - 32,5583 \times \text{NaOH Kons.} + 6,3719 \times \text{Reaksiyon Süresi}^2 + 18,1375 \times \text{NaOH Kons.}^2 \quad (4.12)$$



Şekil 4.48. çKOİ değişimi (%) için model tarafından hesaplanan sonuçlara karşı deneysel olarak ölçülen sonuçların dağılımı

Eşitlik 4.11’de önerilen denklem kullanılarak tahmin edilen sonuçlara karşı deneysel olarak ölçülen sonuçların dağılımı Şekil 4.48’de verilmiştir. çKOİ konsantrasyonu için tahmini ve ölçülen değerler lineer doğru etrafında geniş bir dağılım göstermiştir. Reaksiyon süresi ve NaOH konsantrasyonunun ikili etkileşimi, cevap değişkeni olan çKOİ konsantrasyonu üzerinde model tarafından önemsiz bulunduğu için bu ikili etkileşimin çKOİ üzerine etkilerini gösteren cevap yüzey ve kontur grafikleri yazılım tarafından çizdirilmemiştir.

4.3.10.3. Etanol model sonuçları

ÖA deneylerinin tamamlanmasının ardından her bir ÖA çıktısının katı fazı ile yapılan SSF deney sonucu olan üretilen etanol miktarı bir cevap değişkeni olarak Design Expert® tarafından modellenmiştir. Etanol için oluşturulan ve önerilen model, verilerin tersi alınarak hesaplanan kuadratik bir modeldir. Modele ait ANOVA testi sonuçları Çizelge 4.23’te ve modele ait istatistiksel analiz sonuçları Çizelge 4.24’te verilmiştir.

Çizelge 4.23. Etanol modeli ANOVA testi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F- değeri	p-değeri
Model	2,025E ⁻⁰⁰³	5	4,049E ⁻⁰⁰⁴	23,98	<0,0001
A – Reaksiyon süresi (Sa)	1,675E ⁻⁰⁰³	1	1,675E ⁻⁰⁰³	99,17	<0,0001
B – NaOH konsantrasyonu (%)	1,402E ⁻⁰⁰⁴	1	1,402E ⁻⁰⁰⁴	8,30	0,0087
AB	2,089E ⁻⁰⁰⁶	1	2,089E ⁻⁰⁰⁶	0,12	0,7284
A ²	6,006E ⁻⁰⁰⁵	1	6,006E ⁻⁰⁰⁵	3,56	0,0726
B ²	2,822E ⁻⁰⁰⁵	1	2,822E ⁻⁰⁰⁵	1,67	0,2095
Kalan/Hata	3,715E ⁻⁰⁰⁴	22	1,689E ⁻⁰⁰⁵		
Uyum Eksikliği	3,715E ⁻⁰⁰⁴	3	1,238E ⁻⁰⁰⁴		
Yalın Hata	0,000	19	0,000		
Düzeltilmiş Ortalamalar Toplamı	2,396E ⁻⁰⁰³	27			

Çizelge 4.24. Etanol modeli için istatistiksel analiz sonuçları

Parametre	Değer
Standart Sapma	4,109E ⁻⁰⁰³
Ortalama	0,053
Varyasyon Katsayısı (%)	7,71
Press	6,294E ⁻⁰⁰⁴
R ²	0,8449
Adj – R ² (Düzeltilmiş R ²)	0,8097
Pred – R ² (Tahmin edilen R ²)	0,7373
Adeq Presicion (Yeterli hassasiyet)	13,531

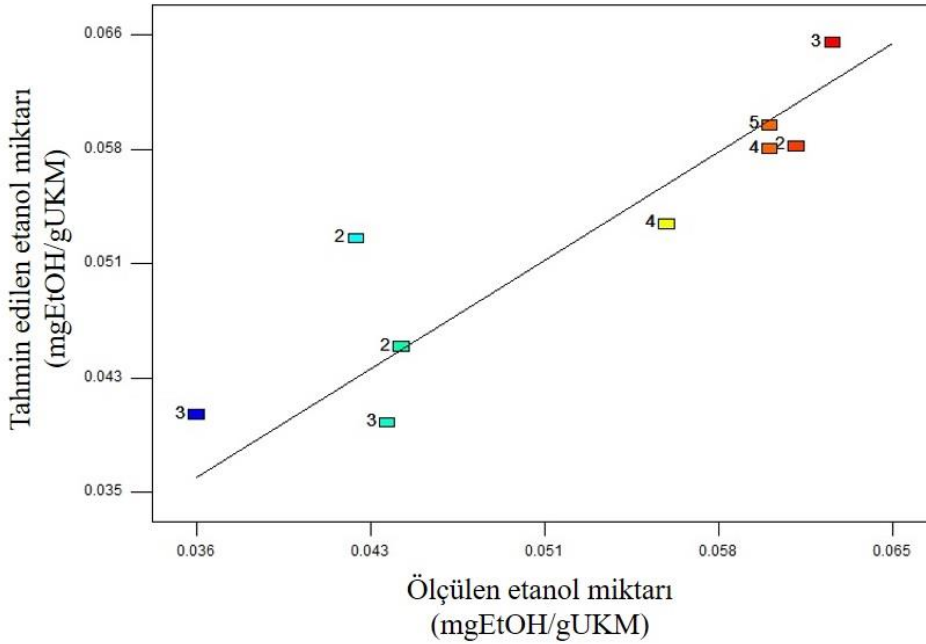
Önerilen ters kuadratik etanol modelinin R² değeri 0,8449 hesaplanmıştır. ANOVA testinde elde edilen düşük p değeri (<0,0001) modelin %99,999 güven aralığında istatistiksel olarak anlamlı olduğunu ifade etmektedir. Bağımsız değişkenler olan reaksiyon süresi ve NaOH konsantrasyonunun her ikisi de düşük p değeri (sırasıyla, <0,0001 ve 0,0087) nedendiyle istatistiksel açıdan önemli model terimleri olarak belirlenmiştir. Bununla birlikte, reaksiyon süresi x NaOH konsantrasyonu ikili etkileşimi ile reaksiyon süresi ve NaOH konsantrasyonunun ikinci dereceden etkilerinin yüksek p değerleri (sırasıyla 0,7284, 0,0726 ve 0,2095) nedeniyle etanol cevap değişkeni üzerinde istatistiksel olarak anlamlı etkilerinin olmadığı tespit edilmiştir.

0,8449 olarak hesaplanan ve modelin tahmin gücünü ifade eden R² değeri, modelde kullanılan değişkenlere karşılık elde edilecek etanol cevaplarının %84,49'unun kurulan bu model ile açıklanabileceğini göstermektedir. Düzeltilmiş R² değeri ise 0,8097 olarak hesaplanmıştır. R² ve düzeltilmiş R² terimleri arasındaki az fark modeldeki terimlerin yeterli olduğunu ifade etmektedir. Bu çalışmada, uyum eksikliği model tarafından hesaplanmamıştır.

Design Expert® 7 programı tarafından etanol için önerilen ters kuadratik modelin kodlu ve gerçek değerli denklemleri sırası ile Eşitlik 4.13 ve Eşitlik 4.14'te verilmiştir.

$$1/\text{Etanol} = + 0,053 - 9,838E-003 \times A - 3,032E-003 \times B + 4,650E-004 \times A \times B - 3,106E-003 \times A^2 + 2,061E-003 \times B^2 \quad (4.13)$$

$$1/\text{Etanol} = + 0,066705 - 4,91731E-004 \times \text{Reaksiyon Süresi} - 7,85224E-003 \times \text{NaOH Konsantrasyonu} + 2,32483E-004 \times \text{Reaksiyon Süresi} \times \text{NaOH Konsantrasyonu} - 7,76615E-004 \times \text{Reaksiyon Süresi}^2 + 2,06149E-003 \times \text{NaOH Konsantrasyonu}^2 \quad (4.14)$$

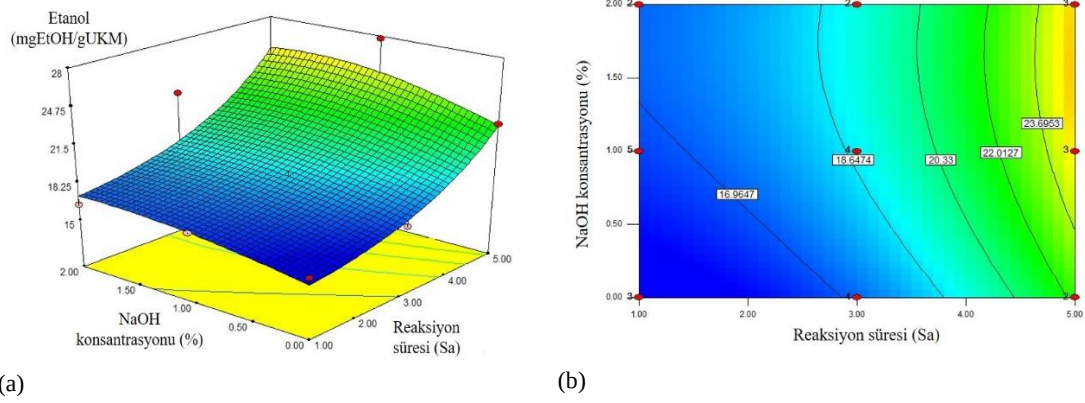


Şekil 4.49. Etanol miktarı (mgEtOH/gUKM) için model tarafından hesaplanan sonuçlara karşı deneysel olarak ölçülen sonuçların dağılımı

Eşitlik 4.13'te önerilen denklem kullanılarak tahmin edilen sonuçlara karşı deneysel olarak ölçülen sonuçların dağılımı Şekil 4.49'da verilmiştir. Üretilen etanol konsantrasyonu için tahmini ve ölçülen değerler ağırlıklı olarak lineer doğru etrafında yaygın bir dağılım göstermiştir.

Bağımsız değişkenler reaksiyon süresi ve NaOH konsantrasyonunun üretilen etanol miktarına etkilerini inceleyen cevap yüzey ve kontur grafikleri Şekil 4.50'de verilmiştir. Şekil 4.50 (a)'da etanol miktarındaki değişimin NaOH konsantrasyonu ve reaksiyon süresi ile değişimini açıklayan CY grafiği verilmiştir. Şekilden görüleceği üzere NaOH konsantrasyonu sabit tutulup reaksiyon süresinin artırılmasıyla etanol miktarında artış gözlenmiştir. Sabit reaksiyon süresi ile NaOH konsantrasyonundaki artış durumunda ise düşük reaksiyon sürelerinde NaOH artışı etanol miktarını etkilemezken uzun reaksiyon sürelerinde NaOH artışının üretilen etanol miktarının artmasını sağladığı gözlenmektedir. Şekil 4.50 (b)'de verilen kontur grafiğinden, 4 saat reaksiyon süresine kadar NaOH konsantrasyonundaki artışın etanol konsantrasyonunu etkilemediği gözlenmektedir. Kontur grafiğinden görüleceği üzere reaksiyon süresi ve NaOH konsantrasyonundaki birlikte artışın etanol miktarını arttırdığı tespit edilmiştir. Etanol

miktarına ait cevap yüzey ve kontur grafiklerine genel olarak bakıldığında, reaksiyon süresi ve NaOH konsantrasyonunun minimumda tutulduğu koşullarda etanol miktarının artış göstermediği gözlenebilmektedir.



Şekil 4.50. Etanol miktarına ait cevap yüzey grafiği (CYG) ve kontur grafiği (KG); (a): Reaksiyon süresi (Sa) ve NaOH konsantrasyonu (%) CYG. (b): Reaksiyon süresi (Sa) ve NaOH konsantrasyonu (%) KG

4.3.10.4. BMP model sonuçları

SSF deney çıktıları ile ÖA deney çıktılarının sıvı fazı karıştırılarak elde edilen numuneler ile BMP deneylerinin tamamlanmasının ardından metan miktarları Design Expert® programına aktarılmıştır. Üretilen metan için oluşturulan model, verilerin tersi alınarak hesaplanan kuadratik bir modeldir ve modele ait ANOVA testi sonuçları ile istatistiksel analiz sonuçları sırasıyla, Çizelge 4.25'te ve Çizelge 4.26'da verilmiştir.

Çizelge 4.25. BMP modeli ANOVA testi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model	9,128E ⁻⁰⁰⁶	5	1,826E ⁻⁰⁰⁶	8,63	0,0001
A – Reaksiyon süresi (Sa)	1,385E ⁻⁰⁰⁶	1	1,385E ⁻⁰⁰⁶	6,55	0,0179
B – NaOH konsantrasyonu (%)	1,436E ⁻⁰⁰⁶	1	1,436E ⁻⁰⁰⁶	6,79	0,0161
AB	4,463E ⁻⁰⁰⁶	1	4,463E ⁻⁰⁰⁶	21,10	0,0001
A ²	1,902E ⁻⁰⁰⁶	1	1,902E ⁻⁰⁰⁶	8,99	0,0066
B ²	1,045E ⁻⁰⁰⁶	1	1,045E ⁻⁰⁰⁶	4,94	0,0368
Kalan/Hata	4,653E ⁻⁰⁰⁶	22	2,115E ⁻⁰⁰⁷		
Uyum Eksikliği	4,653E ⁻⁰⁰⁶	3	1,551E ⁻⁰⁰⁶		
Yalın Hata	0,000	19	0,000		
Düzeltilmiş Ortalamalar Toplamı	1,378E ⁻⁰⁰⁵	27			

Çizelge 4.26. BMP modeli için istatistiksel analiz sonuçları

Parametre	Değer
Standart Sapma	4,599E ⁻⁰⁰⁴
Ortalama	4,537E ⁻⁰⁰³
Varyasyon Katsayısı (%)	10,14
Press	8,493E ⁻⁰⁰⁶
R^2	0,6624
Adj – R^2 (Düzeltilmiş R^2)	0,5856
Pred – R^2 (Tahmin edilen R^2)	0,3837
Adeq Presicion (Yeterli hassasiyet)	10,001

BMP için önerilen ters kuadratik modelin R^2 değeri 0,6624 hesaplanmıştır. ANOVA testinde elde edilen düşük p değeri (0,0001) modelin %99,999 güven aralığında istatistiksel olarak anlamlı olduğunu ifade etmektedir. Prob>F değeri <0,05 olduğu zaman model ve model değişkenleri önemlidir (Design Expert User Guide, 2001). Bağımsız değişkenler reaksiyon süresi ve NaOH konsantrasyonunun her ikisi de düşük p değeri (sırasıyla, 0,0179 ve 0,0161) nedendiyle istatistiksel açıdan önemli model terimleri olarak belirlenmiştir. Reaksiyon süresi x NaOH konsantrasyonu ikili etkileşimi de yine düşük p değeri (0,0001) ile BMP üzerinde istatistiksel olarak etkili tespit edilen model değişkenlerindendir. Reaksiyon süresi ve NaOH konsantrasyonunun ikinci dereceden etkileri değerlendirildiğinde düşük p değerleri (sırasıyla 0,0066 ve 0,0368) bu model terimlerinin BMP cevap değişkeni üzerinde istatistiksel olarak anlamlı etkilerinin olduğunu ifade etmektedir.

Modelin tahmin kapasitesini ifade eden R^2 determinasyon katsayısı 0,6624 olarak hesaplanmıştır. Bu değer deneysel olarak elde edilecek cevapların %66,24'ünün önerilen model ile açıklanabileceğini ifade etmektedir. 0,5856 olan düzeltilmiş R^2 değerinin R^2 'ye yakın olması modele ilave terim eklenmesine gerek olmadığını göstermektedir. Nispeten düşük sayılabilecek R^2 değeri biyolojik sistemler için kabul edilebilecek düzeydedir. Bununla birlikte, bir sonraki aşama olan validasyon deneyleri sonucunda elde edilen sonuçlar ile modelin tahmin ettiği sonuçlar arasındaki hata oranının yüksek olabileceği öngörülmektedir. BMP modeli için uyum eksikliği model tarafından hesaplanmamıştır.

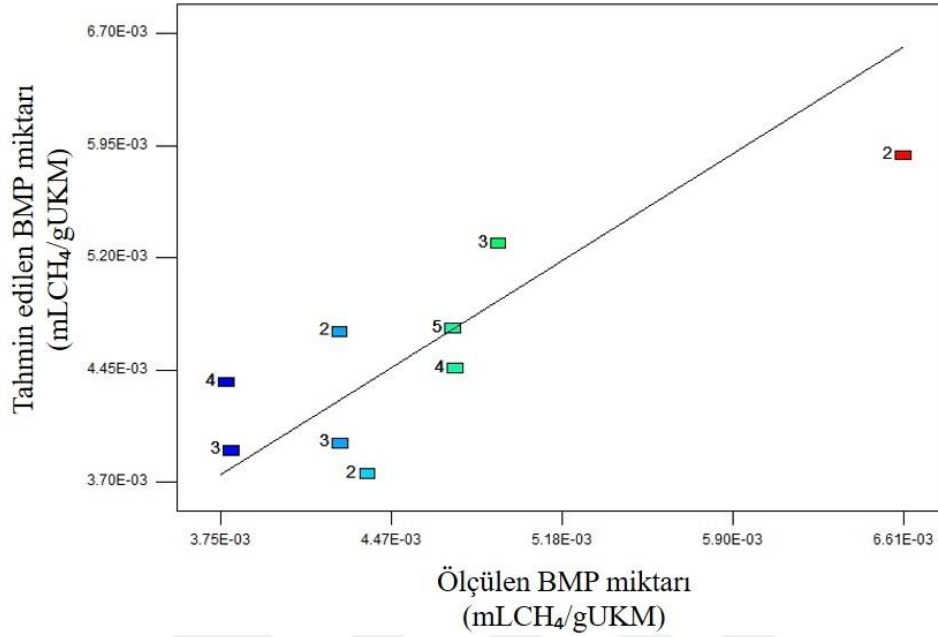
Design Expert® 7 programı tarafından BMP için önerilen ters kuadratik modelin kodlu ve gerçek değerli denklemleri sırası ile Eşitlik 4.15 ve Eşitlik 4.16'da verilmiştir.

$$1/BMP = + 4,455E-003 + 2,829E-004 \times A - 3,069E-004 \times B - 6,796E-004 \times A \times B + 5,529E-004 \times A^2 - 3,967E-004 \times B^2 \quad (4.15)$$

$$1/BMP = + 4,16560E-003 - 3,47997E-004 \times \text{Reaksiyon Süresi} + 1,50598E-003 \times \text{NaOH Konsantrasyonu} - 3,39815E-004 \times \text{Reaksiyon Süresi} \times \text{NaOH Konsantrasyonu} + 1,38214E-004 \times \text{Reaksiyon Süresi}^2 - 3,96706E-004 \times \text{NaOH Konsantrasyonu}^2 \quad (4.16)$$

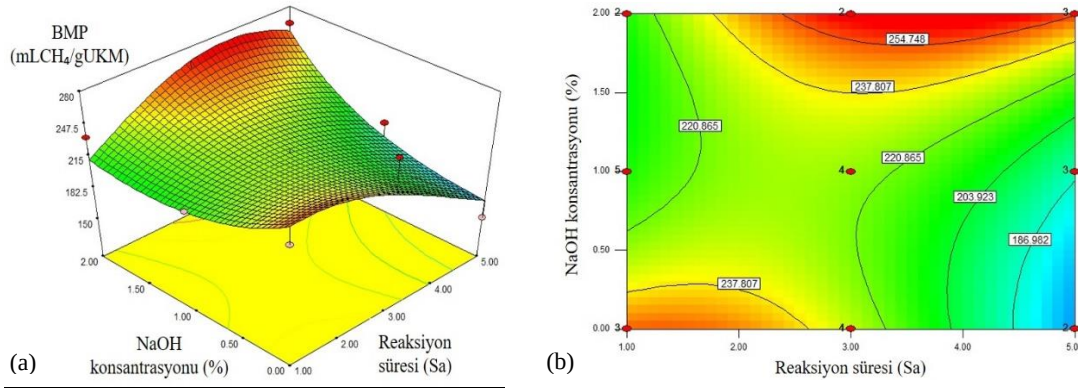
Eşitlik 4.15'te önerilen model eşitliği kullanılarak hesaplanan teorik sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı Şekil 4.51'de verilmiştir. BMP miktarına ait teorik ve gözlenen değerler Şekil 4.51'den görüleceği üzere lineer doğrunun etrafında ve özellikle alt bölgede dağılım göstermektedir. Bu dağılım, deneysel veriler ile

modelden elde edilen veriler arasında uyumsuzluklar olabileceğini göstermektedir. Cevap değişkeni olan BMP miktarı için reaksiyon süresi ve NaOH konsantrasyonu değişimlerini inceleyen cevap yüzey grafikleri ve kontur grafikleri Şekil 4.52’de verilmiştir.



Şekil 4.51. BMP miktarı (mLCH₄/gUKM) için model tarafından hesaplanan sonuçlara karşı deneysel olarak ölçülen sonuçların dağılımı

Bağımsız değişkenler reaksiyon süresi ve NaOH konsantrasyonunun BMP miktarına etkilerini inceleyen cevap yüzey ve kontur grafikleri Şekil 4.52’de verilmiştir. Şekil 4.52 (a)’da BMP’deki değişimin NaOH konsantrasyonu ve reaksiyon süresi ile değişimini açıklayan CY grafiği verilmiştir. NaOH konsantrasyonu düşük miktarlarda sabit tutulup reaksiyon süresi artırıldığında BMP’de azalma olmaktadır. NaOH konsantrasyonu yüksek miktarlarda sabit tutulup reaksiyon süresi artırıldığında ise BMP’de artma olmaktadır. Sabit reaksiyon süresi, NaOH konsantrasyonundaki artış durumunda ise yine benzer bir etki söz konusudur. Düşük reaksiyon sürelerinde NaOH konsantrasyonunun artırılması BMP üzerinde artırıcı etki yaratmazken, yüksek reaksiyon sürelerinde artırılan NaOH konsantrasyonu BMP miktarının artmasını sağlamaktadır. Şekil 4.52 (b)’de verilen kontur grafiğinde de bu etkileşimler gözlenebilmektedir. BMP artışı minimum reaksiyon süresi ve minimum NaOH konsantrasyonu ya da maksimum reaksiyon süresi ve maksimum NaOH konsantrasyonu koşullarında gözlenmektedir. BMP’ye ait cevap yüzey ve kontur grafiklerine genel olarak bakıldığında, reaksiyon süresi ve NaOH konsantrasyonunun birlikte artırılıp azaltıldığı koşullarda BMP miktarının artış gösterdiği belirlenmiştir. 3-5 saat reaksiyon süresi aralığı ve %2 NaOH konsantrasyonunda maksimum metan üretim veriminin elde edilebileceği Şekil 4.52 (b)’den görülmektedir.



Şekil 4.52. BMP miktarına ait cevap yüzey grafiği (CYG) ve kontur grafiği (KG); (a): Reaksiyon süresi (Sa) ve NaOH konsantrasyonu (%) CYG. (b): Reaksiyon süresi (Sa) ve NaOH konsantrasyonu (%) KG

4.3.11. Hidrodinamik kavitasyon ÖA için optimizasyon ve validasyon

Optimizasyonun amacı; deney sonuçları ve model eşitlikleri kullanılarak, istenilen cevap şartlarını oluşturacak optimum bağımsız değişken koşullarını tespit etmektir. Bu amaca uygun olarak, Design Expert® 7 tarafından kurulan modeller ile yine aynı yazılımın optimizasyon modülü kullanılarak optimizasyon işlemi yapılmıştır. Hidrodinamik kavitasyon ÖA için seçilen bağımsız değişkenlerin ÇİndŞeker, çKOİ, etanol potansiyeli ve BMP cevap değişkenleri üzerindeki etkilerini değerlendiren farklı optimizasyonlar araştırılmıştır. Bu araştırma yapılırken, Design Expert® 7 programında bağımlı ve bağımsız değişkenler için “Minimize Et”, “Aralıkta Bırak” veya “Maksimize Et” komutlarından birisi kullanılmıştır. “Minimize Et” ve “Maksimize Et” komutları için programda mevcut 1 – 5 aralığındaki önem seviyesi değerleri de optimizasyon işleminde çeşitli alternatiflerin değerlendirilebilmesi için kullanılmıştır. “Aralıkta Bırak” ise modele girilmiş olan bağımlı ve bağımsız değişken verilerinin maksimum ve minimum değerleri aralığında yazılım tarafından seçilen herhangi bir değeri kullanabileceği komutunu vermektedir. Bağımsız değişkenler ve cevap değişkenleri için farklı komut ve önem seviyesi kombinasyonları denenmiş ve tercih oranı (desirability) en yüksek hesaplanan optimum koşullar arasından tercih yapılmıştır.

Tez çalışmasının temel amacı olan dallı darıdan üretilebilecek etanol ve metanın maksimize edilmesi için yapılan optimizasyonda iki yaklaşım izlenmiştir. Bunlardan ilki yalnızca biyoyakıt miktarının maksimize edilmesi, ikincisi ise biyoyakıt miktarı maksimize edilirken proses maliyetinin minimize edilmesidir. Maksimum biyoyakıt üretimi için farklı alternatifler değerlendirildikten sonra, bağımsız değişkenler olan reaksiyon süresi ve NaOH konsantrasyonunun her ikisinin de en yüksek önem derecesi ile maksimize edilmesi tercih edilmiştir. Cevap değişkenlerinden ise ÇİndŞeker ve çKOİ aralıkta bırakılırken etanol ve BMP de yine en yüksek önem derecesi ile maksimize edilmiştir. Bu optimizasyon çalışması için yapılan optimizasyon denemeleri, çözümleri ve seçilen koşullar Çizelge 4.27’de sunulmuştur.

Üretilebilecek biyoyakıt miktarı maksimize edilirken proses maliyetinin de minimize edilmek istendiği ikinci yaklaşımda ise maliyetin artmasına sebep olan enerji ve kimyasal sarfiyatının en düşük düzeye çekilmesi amaçlanmış ve optimizasyon

koşulları buna uygun seçilmiştir. Yaklaşıma uygun olarak ÖA için harcanan enerjinin artmasına sebep olan reaksiyon süresi ve harcanan kimyasal miktarının artmasına sebep olan NaOH konsantrasyonunun en yüksek önem seviyesi ile minimize edilmesi tercih edilirken etanol ve BMP'nin ise en yüksek önem seviyesi ile maksimize edilmesi tercih edilmiştir. Minimum proses maliyeti için optimum koşulların tespiti sırasında yapılan denemeler ve sonuçta seçilen koşullar Çizelge 4.28'de verilmiştir.



Çizelge 4.27. Maksimum biyoyakıt üretimi için araştırılan ve seçilen optimizasyon koşulları ile çözümleri

Sıra	Bağımsız Değişkenler		Cevap Değişkenleri				Optimizasyon Koşulları		
	Reaksiyon Süresi	NaOH Konsantrasyonu	çİndŞeker	çKOİ	Etanol	BMP	Reaksiyon Süresi (Sa)	NaOH Konsantrasyonu (%)	Tercih Oranı
1	Max (+++++)	Aralıkta	Aralıkta	Aralıkta	Max (+++++)	Max (+++++)	5	2	0,937
2	Max (+++++)	Min (+)	Aralıkta	Aralıkta	Max (+++++)	Max (+++++)	5	1,71	0,786
3	Aralıkta	Aralıkta	Aralıkta	Aralıkta	Max (+++++)	Max (+++++)	5	2	0,906
4	Max (+++++)	Max (+++++)	Max (+++++)	Max (+++++)	Max (+++++)	Max (+++++)	5	2	0,675
5	Max (+++++)	Aralıkta	Aralıkta	Aralıkta	Max (+++++)	Max (+)	5	2	0,930
6	Max (+++++)	Max (+++++)	Aralıkta	Aralıkta	Max (+++++)	Max (+++++)	5	2	0,952

Seçilen Optimizasyon Koşulları ve Çözümleri

Reaksiyon Süresi (Sa)	NaOH Konsantrasyonu (%)	çİndŞeker (% Değişim)	çKOİ (% Değişim)	Etanol (mgEtOH/gUKM)	BMP (mLCH ₄ /gUKM)	Tercih Oranı
5	2	39,51	68,63	25,09	255,89	0,952

Çizelge 4.28. Minimum proses maliyeti için araştırılan ve seçilen optimizasyon koşulları ile çözümleri

Sıra	Bağımsız Değişkenler		Cevap Değişkenleri				Optimizasyon Koşulları		
	Reaksiyon Süresi	NaOH Konsantrasyonu	çİndŞeker	çKOİ	Etanol	BMP	Reaksiyon Süresi (Sa)	NaOH Konsantrasyonu (%)	Tercih Oranı
1	Min (+++++)	Min (+++++)	Aralıkta	Aralıkta	Max (+++++)	Max (+++++)	2,98	0,47	0,534
2	Min (+++)	Min (+++)	Aralıkta	Aralıkta	Max (+++++)	Max (+++++)	3,29	0,78	0,524
3	Min (+++++)	Min (+++++)	Min (+++++)	Min (+++++)	Max (+++++)	Max (+++++)	2,7	0,71	0,621
4	Min (+)	Min (+)	Aralıkta	Aralıkta	Max (+++++)	Max (+++++)	4,21	1,62	0,569
5	Min (+++)	Min (+++)	Aralıkta	Aralıkta	Max (+++++)	Max (+++++)	3,29	0,78	0,524

Seçilen Optimizasyon Koşulları ve Çözümleri

Reaksiyon Süresi (Sa)	NaOH Konsantrasyonu (%)	çİndŞeker (% Değişim)	çKOİ (% Değişim)	Etanol (mgEtOH/gUKM)	BMP (mLCH ₄ /gUKM)	Tercih Oranı
2,7	0,71	22,61	30,00	18,1	224,69	0,621

Belirlenen maksimum biyoyakıt ve minimum maliyet koşullarının güvenilirliklerini tespit edebilmek için validasyon deneyleri yapılmıştır. Maksimum biyoyakıt üretimi için önerilen optimizasyon koşulunda yapılan validasyon deney sonuçları Çizelge 4.29’da ve minimum proses maliyet ile maksimum biyoyakıt üretimi için önerilen optimizasyon koşulunda yapılan validasyon deney sonuçları da Çizelge 4.30’da verilmiştir.

Çizelge 4.29. Maksimum biyoyakıt için önerilen optimizasyon koşulunda yapılan validasyon deney sonuçları

Parametre	Maksimum Biyoyakıt için Tahmin Edilen Değerler	Validasyon Deneyi Sonunda Ölçülen Değerler
çİndŞeker (% Değişim)	39,51	42,33
çKOİ (% Değişim)	68,63	74,70
Etanol (mgEtOH/gUKM)	25,09	20,74
BMP (mLCH ₄ /gUKM)	255,89	149,85

Maksimum biyoyakıt üretimi için tahmin edilen ve ölçülen değerler arasındaki hata yüzdesi çİndŞeker, çKOİ, etanol ve BMP için sırası ile %7,1, %8,8, %17,3 ve %41,4 olarak hesaplanmıştır. çİndŞeker ve çKOİ için elde edilen validasyon sonuçları ile model tahminleri arasındaki fark model güvenilirliği açısından olumlu sonuç vermektedir. Etanol üretimi için optimizasyon ve validasyon değerleri arasındaki fark ise biyokimyasal SSF prosedürü açısından kabul edilebilir düzeydedir. BMP için ise oldukça yüksek bir hata elde edilmiştir. Bunun nedeninin, BMP için kullanılan modelin düşük regresyon katsayısı (0,6624) nedeniyle düşük tahmin gücüne sahip olmasından ve BMP bileşenlerinin ÖA koşullarından farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.30. Minimum proses maliyeti ile maksimum biyoyakıt üretimi için önerilen optimizasyon koşulunda yapılan validasyon deney sonuçları

Parametre	Minimum Maliyet için Tahmin Edilen Değerler	Validasyon Deneyi Sonunda Ölçülen Değerler
çİndŞeker (% Değişim)	22,61	17,11
çKOİ (% Değişim)	30,00	30,06
Etanol (mgEtOH/gUKM)	18,10	17,07
BMP (mLCH ₄ /gUKM)	224,69	280,46

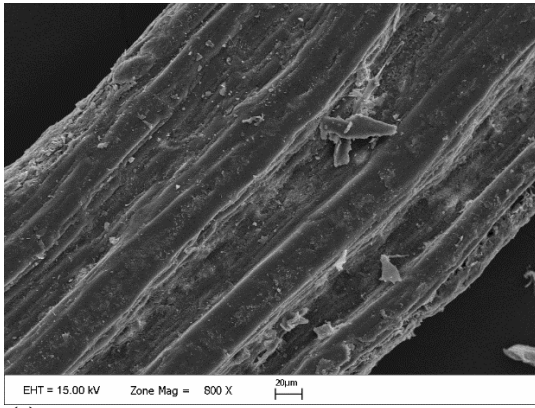
Minumum proses maliyetinde maksimum biyoyakıt üretimi için tahmin edilen ve ölçülen değerler arasındaki hata yüzdesi çİndŞeker, çKOİ, etanol ve BMP cevap değişkenleri için sırası ile %24,4, %0,2, %5,7 ve %19,9 olarak hesaplanmıştır. çİndŞeker için hata miktarı nispeten yüksek olmakla birlikte değerler birbirine uygun bir aralık

içindedir. χ KOİ ve etanol için düşük hata oranları tespit edilmiştir. Bu sonuçlar modelin güvenilirliği açısından olumludur. BMP için elde edilen fark ilk optimizasyon yaklaşımına göre daha azdır. Biyokimyasal bir süreç için kabul edilebilir bir fark olarak düşünülebilecek bu değerin yukarıda açıklandığı gibi model için hesaplanan düşük R^2 değeri ve BMP bileşenlerinin ÖA koşullarından farklı olmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

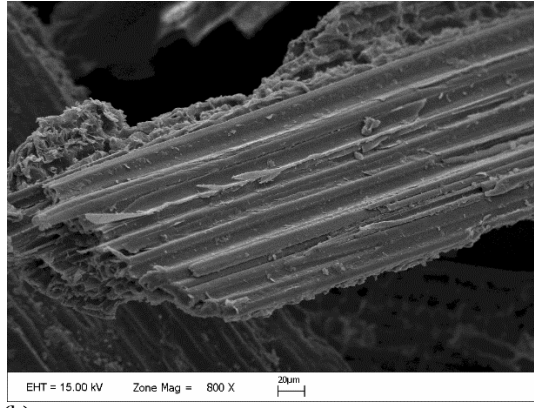
4.3.12. Optimum hidrodinamik kavitasyon ÖA koşullarının dallı darı yüzeyine etkisi TEM sonuçları

Düzenli ve kapalı lignoselülozik yapının bu yüzey özelliklerinin bozularak enzimlerin tutunabileceği yüzey alanının artırılması ve ligninin uzaklaştırılması uygulanan ÖA koşullarının amaçlarındandır. Dallı darı yüzeyinde bu etkilerin ortaya çıkma durumunun araştırılması için optimum koşullarda NaOH destekli hidrodinamik kavitasyon ÖA uygulanan dallı darı numuneleri TEM ile incelenmiş ve yüzey özellikleri ham dallı darı ile kıyaslanmıştır. Şekil 4.53’de TEM ile bu numunelerden elde edilen görüntüler verilmiştir.

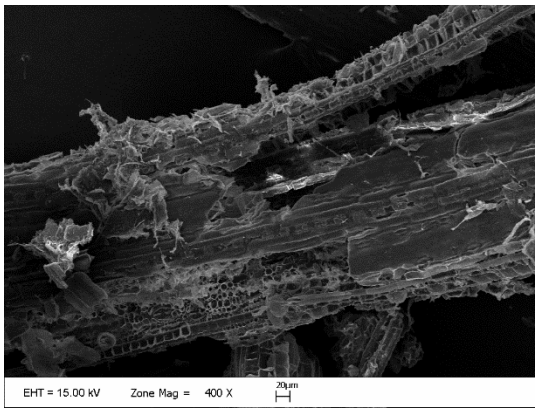
Şekil 4.53 (a) ve (b)’de sunulan ham Kanlow’a ait görüntüler değerlendirildiğinde yüzey bütünlüğü rahatlıkla gözlenebilmektedir. Lignoselülozik yapıya özgü sıkı ve düzenli yapı mevcuttur. Yalnızca boyut küçültme işleminin etkisi ile kenarlarda hafif deformasyonlar bulunmaktadır. Şekil 4.53 (c) ve (d), maksimum biyoyakıt üretimi için optimize edilmiş olan %2 NaOH ve 5 saat reaksiyon süresi koşulları ile muamele edildikten sonra dondurularak kurutulmuş numuneden elde edilmiş görüntülerdir. Kavitasyon etkisi ile yapının düzenli dış kabuğunun pullandığı, açıldığı ve alttaki yüzey alanı geniş kanallı bölgenin açığa çıktığı gözlenmektedir. Bu yüzey değişikliği lignoselülozik materyale enzim ataklarını kolaylaştıracak bir özellik kazandırmıştır. Şekil 4.53 (e) ve (f), maksimum biyoyakıt ve aynı zamanda minimum proses maliyeti için optimize edilmiş olan %0,71 NaOH ve 2,7 saat reaksiyon süresi koşulları ile muamele edildikten sonra dondurularak kurutulmuş numuneden elde edilmiş görüntülerdir. Bir öncekine göre daha hafif olan ÖA koşulları nedeniyle yüzeydeki düzenli yapının belirli bir ölçüde korunduğu fakat ham numuneye kıyasla yine de önemli deformasyon etkilerinin olduğu gözlenmiştir. Yüzey üzerindeki sıkı ve düzenli kabuk ÖA etkisi ile bölgesel olarak uzaklaştırılmış ve alttaki yüzey alanı geniş kanallar erişilebilir duruma gelmiştir. Özellikle parçacıkların uçlarında saçaklanmalar artmış ve selüloz mikrofibrilleri net bir şekilde açığa çıkmıştır.



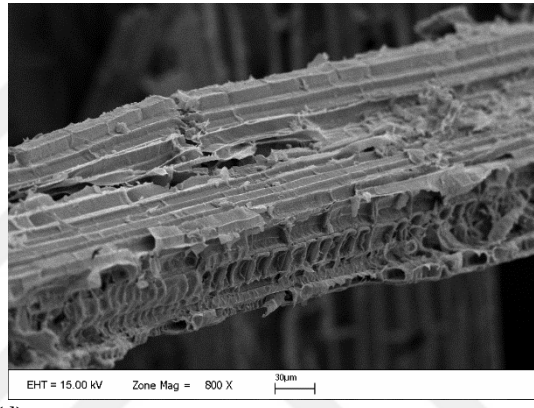
(a)



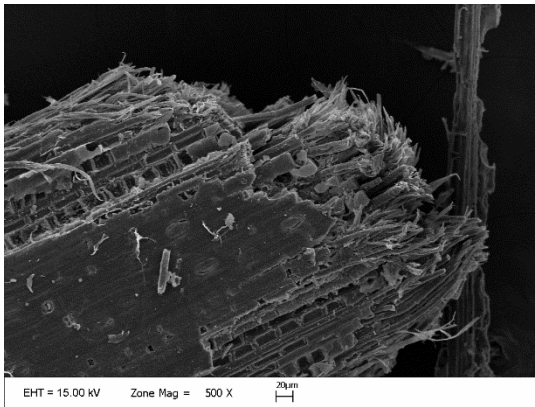
(b)



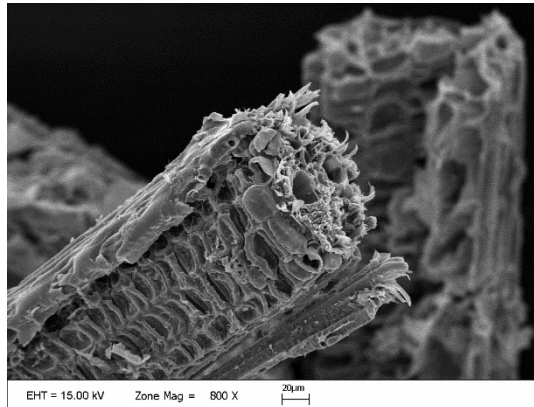
(c)



(d)



(e)

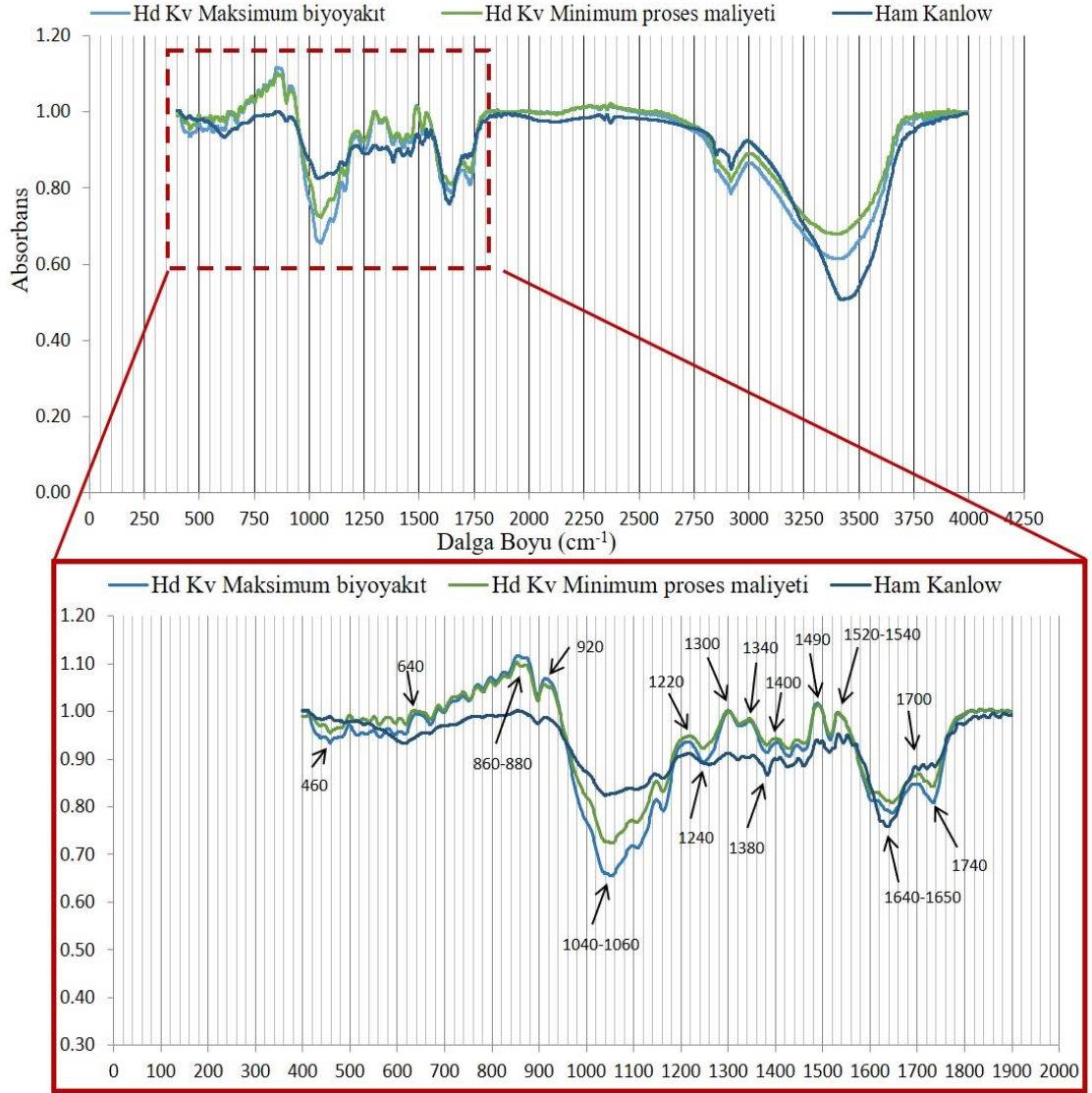


(f)

Şekil 4.53. (a) ve (b): Ham Kanlow numunesi, (c) ve (d): Maksimum biyoyakıt üretimi için optimum ÖA koşullarında işlem görmüş Kanlow numunesi, (e) ve (f): Minimum proses maliyeti için optimum ÖA koşullarında işlem görmüş Kanlow numunesi

4.3.13. Optimum hidrodinamik kavitasyon ÖA koşullarının dallı darı bağ yapısına etkisi FTIR sonuçları

Lignoselülozik yapıdaki dallı darının ÖA etkisi ile bağ yapısı üzerinde oluşan değişiklikleri belirlemek amacı ile optimum koşullarda hidrodinamik kavitasyon ÖA uygulanan ve ardından dondurarak kurutulan numuneler FTIR ile incelenmiştir. İncelenen numunelere ait sonuçlar Şekil 4.54’te verilmiştir.



Şekil 4.54. Ham Kanlow numunesi, maksimum biyoyakıt üretimi için optimum ÖA koşullarında işlem gören Kanlow numunesi ve minimum proses maliyeti için optimum ÖA koşullarında muamele edilen Kanlow numunesine ait FTIR spektrumları

400 – 1800 cm^{-1} dalga boyu aralığındaki FTIR spektrumunda ÖA etkileri yoğun olarak gözlenmiştir. Bu aralığa ek olarak; 2400, 2900 ve 3400 cm^{-1} dalga boyları civarında da titreşimler ve ham numune ile optimum koşullarda ÖA uygulanmış numunelerin bağ yapıları arasında farklılaşmalar olduğu gözlenmiştir. Ham numuneye

göre yoğun değişiklik gözlenen dalga boylarının ilgili olduğu moleküller ve bağ yapıları Çizelge 4.31’de açıklanmıştır.

Çizelge 4.31. FTIR spekturmlarının açıklamaları

Dalga Boyu (cm ⁻¹)	Kimyasal Bağ ve Oluşan Etki	Kaynak
460	Si-O-Si ve (PO ₄) ³⁻ bağlarında titreşim	Saikia vd. 2016; Uysal vd. 2013
640	C-O, C=O bağlarında titreşim	Litescu vd. 2012
860 – 880	β-glukozidik bağlarda titreşim, kristalin ve amorf selüloz oranı için gösterge	Adapa vd. 2009; Chandrasekaran vd. 2012; Sun vd. 2015
920	Selüloz ve hemiselülozdaki glikozidik bağların titreşimi	Xu vd. 2013
1040 – 1060	Selüloz, hemiselüloz ve lignindeki C- O bağlarında gerilme titreşimi	Ang vd. 2012; Fu vd. 2015
1220	C-C ve hemiselüloz C-O bağlarının gerilmesi	Xu vd. 2013
1240	Hemiselülozdaki asetil gruplarının C- O bağlarının adsorpsiyonu	Fu vd. 2015
1300 – 1380	C-H bağları eğilme titreşimi	Li vd. 2018b
1400	Selüloz ve lignin C-O bağlarının gerilmesi	Adapa vd. 2011
1490	C-H bağları deformasyonu	Adapa vd. 2011
1520-1650	Delignifikasyona bağlı aromatik halkaların gerilmesi	Fu vd. 2015
1700 – 1740	C=C aromatik bağların titreşimi	Li vd. 2018b
2400	Karbondioksit kaynaklı C=O bağlarının gerilmesi	Gerakines vd. 1995
2900-3400	Selülozdaki C-H bağlarının titreşimi ve O-H bağlarının gerilmesi	Ang vd. 2012; Fu vd. 2015; Hsu vd. 2010

400 – 920 cm⁻¹ dalga boyu aralığında iki farklı yaklaşımla optimize edilerek belirlenen ÖA koşullar ile muamele edilen numunelerin birbirine oldukça yakın sonuçlar verdikleri gözlenmiştir. Lignoselülozik yapının parçalanmaya dirençli yapısında yer alan Si-O-Si ve (PO₄)³⁻ bağlarının (Rahman vd. 2009) titreşimi ile ilişkilendirilen 460 cm⁻¹ dalga boyunda, ÖA ile muamele edilen numunelerin ham numuneden düşük absorbens değerleri verdiği belirlenmiştir. Bu bulgu hidrodinamik kavitasyon ÖA uygulamasının dallı darının lignoselülozik yapısını zayıflattığını göstermektedir. Ardından yükselmeye başlayan ÖA ile muamele edilen numunelere ait absorbens değerleri 600 – 960 cm⁻¹ aralığında birbirine oldukça yakın ve ham numuneden yüksek olarak gözlenmiştir.

640 cm⁻¹ dalga boyu, C-O ve C=O bağlarında titreşimi işaret etmektedir. ÖA uygulanan numuneler bu dalga boyunda birbirleri ile çok yakın ve ham numuneden yüksek absorbens değeri sonuçları vermiştir. ÖA etkisi ile lignin giderimi olması, bu bağlarda ham numuneden daha yüksek absorbens sonuçları elde edilmesine sebep olmaktadır. 640 cm⁻¹ dalga boyundan itibaren ÖA uygulanan numunelerin bağ yapıları

yine birbirine oldukça yakın ve giderek artan absorbands değerleri vermiş ve 860 – 880 cm^{-1} aralığında pik yapmıştır. Bu sonuçlar ÖA uygulanmış numunelerin ham numuneye göre β -glukozidik bağ yoğunluğunda lignin giderimine bağlı artış olduğunu göstermektedir. Benzer şekilde 920 cm^{-1} 'de de ÖA uygulanan numunelere ait glikozidik bağlarda ham numuneden daha yüksek titreşim gözlenmiştir.

1040 – 1060 cm^{-1} dalga boyu aralığında absorbands değerleri büyükten küçüğe doğru ham numune, minimum proses maliyeti için optimum koşullarda ÖA uygulanan numune ve maksimum biyoyakıt üretimi için optimum koşullarda ÖA uygulanan numune şeklinde sıralanmaktadır. Selüloz, hemiselüloz ve lignindeki C-O bağlarının gerilmesini ifade eden bu spektrum aralığındaki azalma numunede bulunan lignoselülozik fraksiyonların azaldığını göstermektedir. Elde edilen sonuçlara göre maksimum azalma maksimum biyoyakıt üretimi için optimize edilen koşullarda ÖA uygulanan numunede gözlenmiştir. Bu ÖA koşullarının daha ağır olması elde edilen sonuç üzerinde etkili olmuştur.

1040 – 1060 cm^{-1} dalga boyu aralığında ham numune ile önemli farklılıklar gösteren ÖA uygulanan numunelerin bağ yapısı 1220 ve 1240 cm^{-1} dalga boylarında tekrar birbirine ve ham numuneye yaklaşmıştır. Hemiselülozdaki C-O bağlarının gerilmesini ifade eden bu dalga boylarında elde edilen sonuçlara göre ÖA uygulamasının bu bağlar üzerinde yüksek önemde etkileri olmamıştır.

1300 – 1380 cm^{-1} dalga boyu aralığındaki titreşimler selüloz ve hemiselüloza özgü C-H bağları ile ilişkilendirilmektedir. Bu aralıkta da yine ÖA ile muamele edilen numuneler birbirine oldukça yakın ve ham numuneden yüksek absorbands değeri sonuçları vermiştir. ÖA etkisi ile giderilen lignin nedeniyle ham numuneye göre yüksek absorbands sonuçlarının oluştuğu düşünülmektedir.

Selüloz ve ligninde bulunan C-O bağ gerilmesini ifade eden 1400 cm^{-1} dalga boyunda tespit edilen absorbands değerlerine göre ÖA uygulanan numunelerin değerleri ham numuneden yüksek olmakla birlikte oldukça yakındır. Ham numuneye ait absorbands değeri 0,90 ölçülürken maksimum biyoyakıt üretimi ve minimum proses maliyeti için optimize edilen koşullarda ÖA uygulanan numunelerin absorbands değerleri sırasıyla 0,93 ve 0,94 olarak ölçülmüştür. 1490 cm^{-1} dalga boyu C-H bağlarında deformasyon göstergesi olarak kabul edilmektedir. Bu dalga boyunda elde edilen absorbands ölçümüne göre ÖA uygulanan numunelerin değerleri birbiri ile aynı ve ham numuneden daha yüksek tespit edilmiştir. Farklı ÖA koşulları bağ yapısı üzerinde farklı etkilere yol açmamıştır.

1520 – 1540 ve 1640 – 1650 cm^{-1} aralıklarındaki ölçümler, lignoselülozik yapıdaki delignifikasyondan kaynaklanan aromatik halkaların gerilmesini işaret etmektedir. Buna göre, 1520 – 1540 cm^{-1} aralığında ÖA uygulanan numuneler birbiri ile aynı ve ham numuneden yüksek değerlerde tespit edilirken, 1640 – 1650 cm^{-1} aralığında ÖA uygulanan numuneler yine ham numuneden yüksek olmakla birlikte birbirlerinden az da olsa farklı sonuçlar vermişlerdir. Minimum proses maliyeti için optimum koşullarda ÖA uygulanan numuneye ait sonuç bu noktada en yüksek absorbands değerini vermiştir. Bununla birlikte, her iki dalga boyu aralığında da ÖA uygulanan numuneler ile ham numunenin verdiği absorbands değerleri arasındaki fark oldukça düşüktür. Bu sonuç, ÖA

uygulamasının bu dalga boyunda tespit edilen aromatik halka gerilmesi üzerindeki etkisinin sınırlı olduğunu göstermektedir.

1700 – 1740 cm^{-1} dalga boyu aralığı C=C aromatik bağların titreşimini temsil etmektedir. Bu aralıkta alınan ölçüm sonuçlarına göre ÖA uygulanan numunelerin absorbans değerleri ham numuneden düşük tespit edilmiştir. ÖA uygulaması bu bağların azalmasında etkili olmuştur. Daha ağır koşullardan (5 saat reaksiyon süresi ve %2 NaOH) oluşan maksimum biyoyakıt üretimi için optimum ÖA uygulaması, minimum proses maliyeti için optimum ÖA koşullarına (2,7 saat reaksiyon süresi ve %0,71 NaOH) göre giderimde az da olsa daha etkili olmuştur.

2400 cm^{-1} dalga boyunda tespit edilen titreşim ortamda bulunan CO_2 ile ilişkilendirilmektedir. Bu nedenle, bu dalga boyunda tespit edilen piklerin numuneler ile bir bağlantısı bulunmamaktadır. 2900 ve 3400 cm^{-1} dalga boyunda tespit edilen pikler ise selülozdaki C-H bağlarının titreşimi ve O-H bağlarının gerilmesi ile ilişkilendirilmektedir. Dallı darının lignoselülozik yapısı nedeniyle bu dalga boylarındaki değişimler spektrumda net olarak gözlenebilmektedir. 2900 cm^{-1} dalga boyunda ÖA uygulanan numuneler ham numuneden daha yüksek sonuçlar verirken, 3400 cm^{-1} dalga boyunda ham numunede tespit edilen absorbans değeri ÖA uygulanan numunelerden daha yüksek olmuştur.

4.4. Yaşam Döngüsü Analizi Sonuçları

4.4.1. Etki analizi

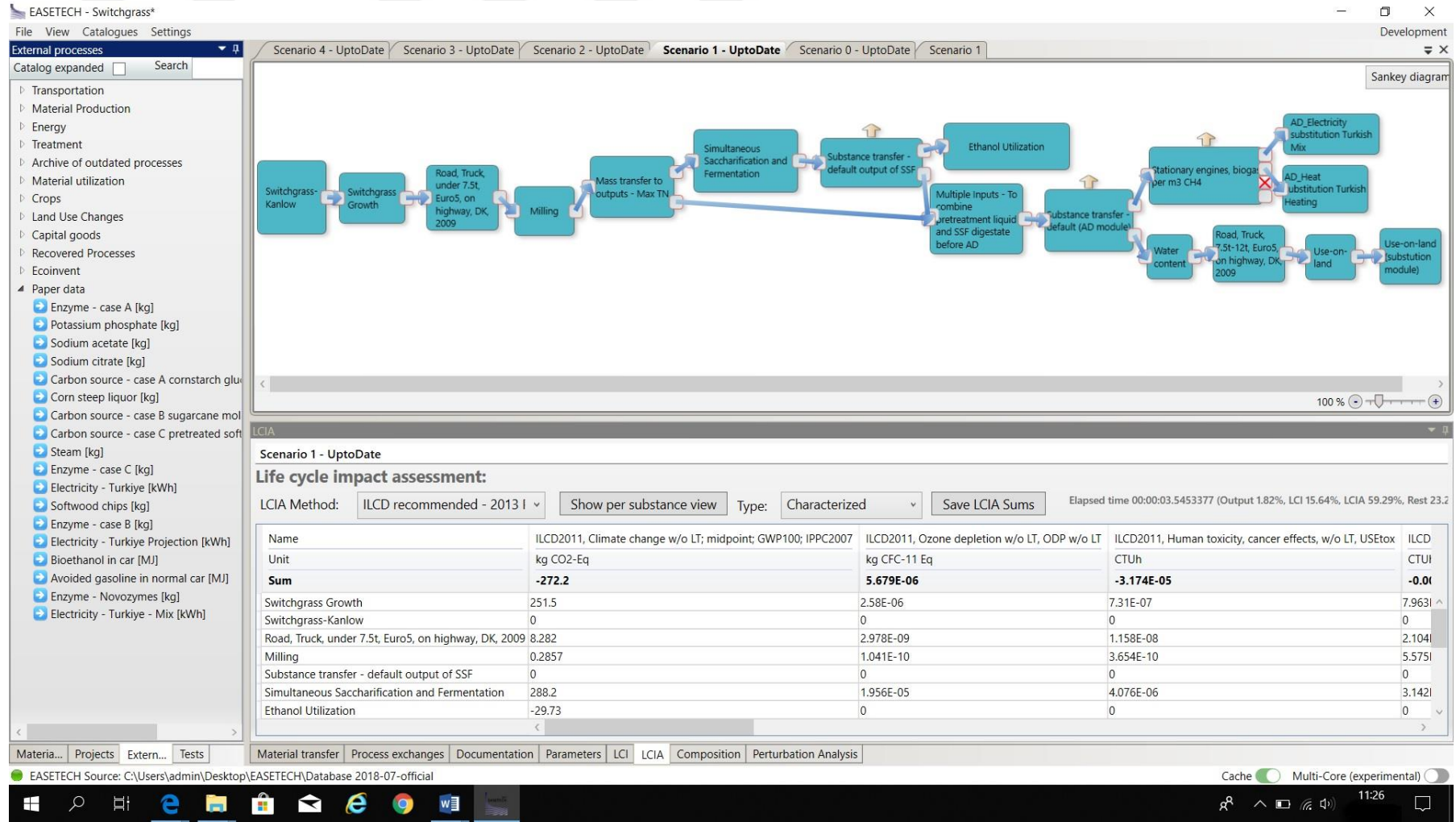
Literatürde verilen biyokütleden enerji üretimi ile ilgili YDA sonuçları oldukça geniş bir aralıkta değişmektedir. Bu geniş aralığın seçilen biyokütle çeşidi, değerlendirilen dönüşüm teknolojileri, kıyaslanan senaryolar, belirlenen sistem sınırları ve değerlendirilen etki kategorileri gibi pek çok sebebi bulunmaktadır (Vadenbo vd. 2018). Bu çalışma kapsamında belirlenen sistem sınırları biyoyakıt üretim prosesini geniş şekilde modelleyebilmesi amacıyla belirlenmiştir. Belirlenen sistem sınırları enerji bitkisi üretimi sırasındaki gübre, dizel ve su kullanımını, nakliye, biyoyakıt üretimi sırasında tüketilen kimyasal, su ve enerjiyi ve üretilen biyoyakıt ve toprak iyileştiricinin fosil kaynakları ikamesini içermektedir.

Yaşam döngüsü etki analizi (YDEA) hesaplamaları EASETECH yazılımı tarafından ILCD 2013 metodu kullanılarak yapılmıştır. 14 kategoriye ait etki analizi yapılmıştır. Bu kategoriler iklim değişikliği (İD), stratorferik ozon tüketimi (SOT), karsinogenik insan sağlığı etkileri (KİSE), non-karsinogenik insan sağlığı etkileri (non-KİSE), partikül madde (PM), iyonlaştırıcı radyasyon (İR), fotokimyasal ozon oluşumu (FOO), karasal asidifikasyon (KA), karasal ötrofikasyon (KÖ), tatlı su ötrofikasyonu (TSÖ), deniz ötrofikasyonu (DÖ), tatlı su ekotoksitesitesi (TSE), fosil kaynak tüketimi (FKT) ve elementel kaynak tüketimidir (EKT).

EASETECH yazılımının YDEA hesaplama ekranından bir görüntü örnek olarak Şekil 4.55'te verilmiştir. Her bir senaryoya ait YDEA sonuçları ise Çizelge 4.32, 33, 34, 35 ve 36'da verilmiştir. Çizelgelerin kategori isimleri altındaki ilk satırında o senaryonun ilgili kategoriye ait toplam YDEA sonucu sunulmaktadır. Alt satırlarda ise o senaryoyu oluşturan her bir prosesin sonuçları tek tek verilmektedir. Çizelgelerde sunulan prosesler

büyükten küçüğe çevresel etkileri en kötü olanlar, en faydalı olanlar ve etkisi olmayanlar şeklinde sıralanmıştır. Buna göre pozitif değerler çevreye direkt etkileri gösterirken, negatif değerler de kazanımları yani çevresel faydaları göstermektedir. Etkisi sıfır olan prosesler yazılım içinde materyalleri bir sonraki proses için bölme ya da birleştirme gibi amaçlara hizmet eden yazılım araçlarından ibarettir.





Şekil 4.55. EASETECH YDEA hesaplama ekranının örnek bir görüntüsü

Çizelge 4.32. Senaryo 0 (ÖA içermeyen baz senaryo) için YDEA sonuçları

Proses	İD (kg CO ₂ eq)	SOT (kg CFC 11 eq)	KİSE (CTUh)	Non-KİSE (CTUh)	PM (kg PM2,5 eq)	İR (kBq U235 eq)	FOO (kg NMVOC)	KA (mol H ⁺ eq)	KÖ (mol N eq)	TSÖ (kg P eq)	DÖ (kg N eq)	TSE (CTUe)	FKT (MJ)	EKT (kg antimony eq)
Toplam	180.69	4.90E ⁻⁰⁵	-1.32E ⁻⁰⁴	-4.62E ⁻⁰⁴	-0.26	16.85	3.82	6.46	27.80	-0.27	3.41	46.06	1462.17	0.06
SSF	1365.26	9.44E ⁻⁰⁵	1.86E ⁻⁰⁵	0.00	0.75	-0.21	2.64	7.99	22.36	0.17	2.34	2137.40	22146.51	0.06
Dallı darı üretimi	251.50	2.58E ⁻⁰⁶	7.31E ⁻⁰⁷	7.96E ⁻⁰⁶	0.30	0.41	0.60	1.34	3.69	0.01	0.21	29.84	3024.20	0.0003
Kojenerasyon	73.20	0	1.96E ⁻⁰⁸	1.59E ⁻⁰⁶	0.04	0	3.41	2.59	12.79	0	1.17	0.24	0	0
Tarımda kullanım	54.18	1.60E ⁻⁰⁹	5.60E ⁻⁰⁹	8.55E ⁻⁰⁷	0.11	0.01	0.03	5.12	22.85	2.26	2.44	0.46	59.50	3.39E ⁻⁰⁶
Anaerobik parçalanma	40.75	2.44E ⁻⁰⁶	-1.12E ⁻⁰⁸	-1.25E ⁻⁰⁷	-0.09	-1.64	0.04	-0.07	0.11	-0.003	0.01	14.20	571.22	5.94E ⁻⁰⁵
Nakliye 7.5t-12t, Euro5	16.07	5.78E ⁻⁰⁹	2.28E ⁻⁰⁸	4.55E ⁻⁰⁶	0.00	0.02	0.05	0.05	0.22	1.37E ⁻⁰⁵	0.02	4.39	215.42	1.23E ⁻⁰⁵
Nakliye <7.5t, Euro5	8.28	2.98E ⁻⁰⁹	1.16E ⁻⁰⁸	2.10E ⁻⁰⁶	0.00	0.01	0.03	0.03	0.11	7.07E ⁻⁰⁶	0.01	1.91	111.06	6.32E ⁻⁰⁶
Öğütme	0.29	1.04E ⁻¹⁰	3.65E ⁻¹⁰	5.58E ⁻⁰⁸	5.59E ⁻⁰⁵	0.0004	0.002	0.002	0.01	2.47E ⁻⁰⁷	0.001	0.03	3.88	2.21E ⁻⁰⁷
Elektrik ikamesi	-1195.5	-2.84E ⁻⁰⁵	-8.65E ⁻⁰⁶	-8.65E ⁻⁰⁵	-3.24	-2.28	-3.10	-7.72	-11.74	-0.13	-1.00	-350.79	-24274.48	-0.003
Gübre ikamesi	-181.73	-1.8487E ⁻¹¹	-0.0001	-0.0006	-0.14	-7.2909E ⁻⁰⁵	-0.24	-5.79	-24.38	-2.64	-1.94	-1713.56	-0.69	-0.0005
Isı ikamesi	-172.86	-2.20E ⁻⁰⁵	2.47E ⁻⁰⁶	2.49E ⁻⁰⁵	2.00	20.54	0.40	2.92	1.83	0.07	0.16	-78.06	-394.44	0.0002
Benzin ikamesi	-78.79	0	0	0	-0.002	0	-0.04	-0.02	-0.06	0	-0.01	0	0	0
Su içeriği	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Dallı darı-Kanlow	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SSF çıktı ayrımı	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Çizelge 4.33. Senaryo 1 (maksimum biyoyakıt üretimi için optimize edilen termal – NaOH ÖA prosesini içeren senaryo) için YDEA sonuçları

Proses	İD (kg CO ₂ eq)	SOT (kg CFC 11 eq)	KİSE (CTUh)	Non-KİSE (CTUh)	PM (kg PM _{2,5} eq)	İR (kBq U235 eq)	FOO (kg NMVOC)	KA (mol H ⁺ eq)	KÖ (mol N eq)	TSÖ (kg P eq)	DÖ (kg N eq)	TSE (CTUe)	FKT (MJ)	EKT (kg antimony eq)
Toplam	-272.17	5.68E ⁻⁰⁶	-3.17E ⁻⁰⁵	-1.30E ⁻⁰⁴	-1.20	19.18	2.00	0.91	11.99	-0.10	1.42	-142.70	-8030.77	0.01
SSF	288.19	1.96E ⁻⁰⁵	4.08E ⁻⁰⁶	3.14E ⁻⁰⁵	0.19	-0.53	0.57	1.76	4.85	3.78E ⁻⁰²	0.51	463.68	4738.22	1.30E ⁻⁰²
Dallı darı üretimi	251.50	2.58E ⁻⁰⁶	7.31E ⁻⁰⁷	0.00	0.30	0.41	0.60	1.34	3.69	0.01	0.21	29.84	3024.20	2.82E ⁻⁰⁴
Max TN ÖA	242.72	2.24E ⁻⁰⁵	-2.20E ⁻⁰⁷	1.70E ⁻⁰⁶	-0.77	5.18	0.20	-0.40	1.31	-0.02	0.08	65.39	2629.19	3.37E ⁻⁰³
Kojenerasyon	57.43	0	1.54E ⁻⁰⁸	1.25E ⁻⁰⁶	0.04	0	2.68	2.04	10.03	0	0.92	0.18	0	0
Tarımda kullanım	36.35	2.47E ⁻⁰⁹	8.68E ⁻⁰⁹	1.32E ⁻⁰⁶	0.07	0.01	0.05	3.07	13.71	0.49	1.46	0.72	92.20	5.25E ⁻⁰⁶
Nakliye 7.5t-12t, Euro5	24.90	8.95E ⁻⁰⁹	3.54E ⁻⁰⁸	7.06E ⁻⁰⁶	0.002	0.04	0.08	0.08	0.35	0.00002	0.03	6.80	333.85	1.90E ⁻⁰⁵
Anaerobik parçalanma	21.44	7.62E ⁻⁰⁷	1.03E ⁻⁰⁷	1.03E ⁻⁰⁶	2.34E ⁻⁰²	-0.25	0.04	0.08	0.16	1.17E ⁻⁰³	0.01	6.68	391.64	4.99E ⁻⁰⁵
Nakliye <7.5t, Euro5	8.28	2.98E ⁻⁰⁹	1.16E ⁻⁰⁸	2.10E ⁻⁰⁶	7.44E ⁻⁰⁴	0.01	0.03	0.03	0.11	7.07E ⁻⁰⁶	0.01	1.91	111.06	6.32E ⁻⁰⁶
Öğütme	0.29	1.04E ⁻¹⁰	3.65E ⁻¹⁰	5.58E ⁻⁰⁸	5.59E ⁻⁰⁵	4.10E ⁻⁰⁴	0.002	0.002	0.01	2.47E ⁻⁰⁷	8.57E ⁻⁰⁴	0.03	3.88	2.21E ⁻⁰⁷
Elektrik ikamesi	-937.93	-2.23E ⁻⁰⁵	-6.79E ⁻⁰⁶	-6.78E ⁻⁰⁵	-2.55	-1.79	-2.44	-6.05	-9.21	-0.11	-1	-275	-19045	-0.003
Isı ikamesi	-135.62	-1.73E ⁻⁰⁵	1.94E ⁻⁰⁶	1.95E ⁻⁰⁵	1.57	16.11	0.32	2.29	1.43	0.05	0.13	-61.24	-309.47	0.0001
Gübre ikamesi	-99.99	-5.92E ⁻¹²	0.00	0.00	-0.08	0.00	-0.12	-3.32	-14.42	-0.58	-1.15	-381.46	-0.22	-0.0001
Benzin ikamesi	-29.73	0	0	0	-0.001	0	-0.02	-0.01	-0.02	0	-0.002	0	0	0
AD girdi birleştirmesi	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Dallı darı-Kanlow	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SSF çıktı ayrımı	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Su içeriği	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Çizelge 4.34. Senaryo 2 (minimum proses maliyeti için optimize edilen termal – NaOH ÖA prosesini içeren senaryo) için YDEA sonuçları

Proses	İD (kg CO ₂ eq)	SOT (kg CFC 11 eq)	KİSE (CTUh)	Non-KİSE (CTUh)	PM (kg PM2,5 eq)	İR (kBq U235 eq)	FOO (kg NMVOC)	KA (mol H+ eq)	KÖ (mol N eq)	TSÖ (kg P eq)	DÖ (kg N eq)	TSE (CTUe)	FKT (MJ)	EKT (kg antimony eq)
Toplam	-745.25	-1.77E ⁻⁰⁵	-3.32E ⁻⁰⁵	-1.53E ⁻⁰⁴	-1.11	26.33	2.11	0.45	11.81	-0.11	1.47	-310.03	-16559	0.01
SSF	285.76	1.94E ⁻⁰⁵	4.04E ⁻⁰⁶	3.12E ⁻⁰⁵	0.19	-0.54	0.56	1.75	4.81	0.04	0.50	459.84	4698.40	0.01
Dallı darı üretimi	251.50	2.58E ⁻⁰⁶	7.31E ⁻⁰⁷	7.96E ⁻⁰⁶	0.30	0.41	0.60	1.34	3.69	0.01	0.21	29.84	3024.20	0.0003
Min TN ÖA	127.56	1.37E ⁻⁰⁵	-2.17E ⁻⁰⁷	-2.41E ⁻⁰⁶	-0.36	7.01	0.12	-0.23	0.38	-0.01	0.05	23.05	1254.77	0.0001
Kojenerasyon	78.77	0	2.11E ⁻⁰⁸	1.71E ⁻⁰⁶	0.05	0	3.67	2.79	13.76	0	1.26	0.25	0	0
Tarımda kullanım	34.40	1.78E ⁻⁰⁹	6.24E ⁻⁰⁹	9.52E ⁻⁰⁷	0.07	0.01	0.04	3.05	13.62	0.49	1.45	0.51	66.29	3.77E ⁻⁰⁶
Anaerobik parçalanma	31.17	9.92E ⁻⁰⁷	1.73E ⁻⁰⁷	1.73E ⁻⁰⁶	0.05	-0.23	0.07	0.14	0.26	0.002	0.02	9.53	589.37	7.66E ⁻⁰⁵
Nakliye 7.5t-12t, Euro5	17.90	6.44E ⁻⁰⁹	2.55E ⁻⁰⁸	5.07E ⁻⁰⁶	0.002	0.03	0.06	0.06	0.25	1.53E ⁻⁰⁵	0.02	4.89	240.00	1.37E ⁻⁰⁵
Nakliye <7.5t, Euro5	8.28	2.98E ⁻⁰⁹	1.16E ⁻⁰⁸	2.10E ⁻⁰⁶	0.001	0.01	0.03	0.03	0.11	7.07E ⁻⁰⁶	0.01	1.91	111.06	6.32E ⁻⁰⁶
Öğütme	0.29	1.04E ⁻¹⁰	3.65E ⁻¹⁰	5.58E ⁻⁰⁸	5.59E ⁻⁰⁵	0.0004	0.002	0.002	0.01	2.47E ⁻⁰⁷	0.001	0.03	3.88	2.21E ⁻⁰⁷
Elektrik ikamesi	-1286	-3.06E ⁻⁰⁵	-9.31E ⁻⁰⁶	-9.31E ⁻⁰⁵	-3.49	-2.46	-3.34	-8.30	-12.64	-0.14	-1.07	-377.49	-26122	-0.004
Isı ikamesi	-186.02	-2.37E ⁻⁰⁵	2.66E ⁻⁰⁶	2.67E ⁻⁰⁵	2.16	22.10	0.43	3.14	1.97	0.07	0.18	-84.00	-424.47	0.0002
Gübre ikamesi	-99.80	-5.89E ⁻¹²	-3.14E ⁻⁰⁵	-1.35E ⁻⁰⁴	-0.08	-2.32E ⁻⁰⁵	-0.12	-3.32	-14.40	-0.57	-1.15	-378.39	-0.22	-0.0001
Benzin ikamesi	-8.61	0	0	0	-0.0003	0	-0.005	-0.002	-0.01	0	-0.001	0	0	0
AD girdi birleştirmesi	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Dallı darı-Kanlow	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SSF çıktı ayrımı	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Su içeriği	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Çizelge 4.35. Senaryo 3 (maksimum biyoyakıt üretimi için optimize edilen hidrodinamik kavitasyon ÖA prosesini içeren senaryo) için YDEA sonuçları

Proses	İD (kg CO ₂ eq)	SOT (kg CFC 11 eq)	KİSE (CTUh)	Non-KİSE (CTUh)	PM (kg PM2,5 eq)	İR (kBq U235 eq)	FOO (kg NMVOC)	KA (mol H ⁺ eq)	KÖ (mol N eq)	TSÖ (kg P eq)	DÖ (kg N eq)	TSE (CTUe)	FKT (MJ)	EKT (kg antimony eq)
Toplam	799.19	9.81E ⁻⁰⁵	-2.62E ⁻⁰⁵	-7.20E ⁻⁰⁵	0.31	27.82	3.06	4.26	15.51	-0.02	1.71	97.53	12359.25	0.03
Max Hd Kv ÖA	953.88	1.00E ⁻⁰⁴	5.67E ⁻⁰⁶	4.89E ⁻⁰⁵	0.43	18.56	1.40	2.29	5.18	0.05	0.41	188.28	16330.56	0.02
SSF	308.39	2.10E ⁻⁰⁵	4.35E ⁻⁰⁶	3.35E ⁻⁰⁵	0.20	-0.54	0.61	1.88	5.18	0.04	0.54	495.32	5065.74	0.01
Dallı darı üretimi	251.50	2.58E ⁻⁰⁶	7.31E ⁻⁰⁷	7.96E ⁻⁰⁶	0.30	0.41	0.60	1.34	3.69	0.01	0.21	29.84	3024.20	0.00
Kojenerasyon	38.52	0	1.03E ⁻⁰⁸	8.36E ⁻⁰⁷	0.02	0	1.80	1.37	6.73	0	0.61	0.12	0	0
Tarımda kullanım	38.07	2.96E ⁻⁰⁹	1.04E ⁻⁰⁸	1.59E ⁻⁰⁶	0.07	0.01	0.06	3.11	13.93	0.53	1.48	0.86	110.34	6.28E ⁻⁰⁶
Nakliye 7.5t-12t, Euro5	29.80	1.07E ⁻⁰⁸	4.24E ⁻⁰⁸	8.45E ⁻⁰⁶	0.00	0.04	0.10	0.10	0.42	2.54E ⁻⁰⁵	0.04	8.13	399.51	2.27E ⁻⁰⁵
Anaerobik parçalanma	16.91	6.74E ⁻⁰⁷	6.59E ⁻⁰⁸	6.57E ⁻⁰⁷	0.01	-0.28	0.03	0.05	0.11	0.00	0.01	5.38	296.10	3.67E ⁻⁰⁵
Nakliye <7.5t, Euro5	8.28	2.98E ⁻⁰⁹	1.16E ⁻⁰⁸	2.10E ⁻⁰⁶	0.00	0.01	0.03	0.03	0.11	7.07E ⁻⁰⁶	0.01	1.91	111.06	6.32E ⁻⁰⁶
Öğütme	0.29	1.04E ⁻¹⁰	3.65E ⁻¹⁰	5.58E ⁻⁰⁸	5.59E ⁻⁰⁵	0.00	0.00	0.00	0.01	2.47E ⁻⁰⁷	0.00	0.03	3.88	2.21E ⁻⁰⁷
Elektrik ikamesi	-629.10	-1.50E ⁻⁰⁵	-4.55E ⁻⁰⁶	-4.55E ⁻⁰⁵	-1.71	-1.20	-1.63	-4.06	-6.18	-0.07	-0.53	-184.60	-12774	-0.00173
Gübre ikamesi	-101.54	-6.16E ⁻¹²	-3.38E ⁻⁰⁵	-0.0001	-0.08	-2.43E ⁻⁰⁵	-0.12	-3.37	-14.61	-0.61	-1.16	-406.66	-0.23	-0.0001
Isı ikamesi	-90.97	-1.16E ⁻⁰⁵	1.30E ⁻⁰⁶	1.31E ⁻⁰⁵	1.05	10.81	0.21	1.54	0.96	0.04	0.09	-41.08	-207.57	8.59E ⁻⁰⁵
Benzin ikamesi	-24.83	0	0	0	-0.001	0	-0.01	-0.01	-0.02	0	-0.002	0	0	0
AD girdi birleştirmesi	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Dallı darı-Kanlow	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SSF çıktı ayrımı	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Su içeriği	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Çizelge 4.36. Senaryo 4 (minimum proses maliyeti için optimize edilen hidrodinamik kavitasyon ÖA prosesini içeren senaryo) için YDEA sonuçları

Proses	İD (kg CO ₂ eq)	SOT (kg CFC 11 eq)	KİSE (CTUh)	Non-KİSE (CTUh)	PM (kg PM2,5 eq)	İR (kBq U235 eq)	FOO (kg NMVOC)	KA (mol H ⁺ eq)	KÖ (mol N eq)	TSÖ (kg P eq)	DÖ (kg N eq)	TSE (CTUe)	FKT (MJ)	EKT (kg antimony eq)
Toplam	126.90	7.26E ⁻⁰⁵	-2.68E ⁻⁰⁵	-1.02E ⁻⁰⁴	-0.36	36.74	3.17	2.65	15.26	-0.05	1.75	-130.36	-548.06	0.03
Min Hd Kv ÖA	903.23	1.00E ⁻⁰⁴	5.14E ⁻⁰⁶	4.08E ⁻⁰⁵	0.31	19.04	1.26	1.83	4.21	0.04	0.36	167.54	15242.74	0.02
SSF	279.33	1.89E ⁻⁰⁵	3.95E ⁻⁰⁶	3.05E ⁻⁰⁵	0.19	-0.53	0.55	1.71	4.70	0.04	0.49	449.79	4594.25	0.01
Dallı darı üretimi	251.50	2.58E ⁻⁰⁶	7.31E ⁻⁰⁷	7.96E ⁻⁰⁶	0.30	0.41	0.60	1.34	3.69	0.01	0.21	29.84	3024.20	0.0003
Kojenerasyon	72.25	0	1.94E ⁻⁰⁸	1.57E ⁻⁰⁶	0.04	0	3.37	2.56	12.62	0	1.15	0.23	0	0
Tarımda kullanım	34.70	1.93E ⁻⁰⁹	6.79E ⁻⁰⁹	1.04E ⁻⁰⁶	0.07	0.01	0.04	3.04	13.58	0.48	1.45	0.56	72.09	4.10E ⁻⁰⁶
Anaerobik parçalanma	26.21	8.65E ⁻⁰⁷	1.39E ⁻⁰⁷	1.39E ⁻⁰⁶	0.04	-0.23	0.06	0.11	0.21	0.00	0.02	8.06	490.02	6.33E ⁻⁰⁵
Nakliye 7.5t-12t, Euro5	19.47	7.00E ⁻⁰⁹	2.77E ⁻⁰⁸	5.52E ⁻⁰⁶	0.00	0.03	0.06	0.06	0.27	1.66E-05	0.02	5.31	261.02	1.49E ⁻⁰⁵
Nakliye <7.5t, Euro5	8.28	2.98E ⁻⁰⁹	1.16E ⁻⁰⁸	2.10E ⁻⁰⁶	0.00	0.01	0.03	0.03	0.11	7.07E-06	0.01	1.91	111.06	6.32E ⁻⁰⁶
Öğütme	0.29	1.04E ⁻¹⁰	3.65E ⁻¹⁰	5.58E ⁻⁰⁸	5.59E ⁻⁰⁵	0.0004	0.002	0.002	0.01	2.47E-07	0.001	0.03	3.88	2.21E ⁻⁰⁷
Elektrik ikamesi	-1179.86	-2.81E ⁻⁰⁵	-8.54E ⁻⁰⁶	-8.53E ⁻⁰⁵	-3.20	-2.25	-3.06	-7.62	-11.59	-0.13	-0.99	-346.21	-23957	-0.003
Isı ikamesi	-170.61	-2.17E ⁻⁰⁵	2.44E ⁻⁰⁶	2.45E ⁻⁰⁵	1.98	20.27	0.40	2.88	1.80	0.07	0.16	-77.04	-389.30	0.0002
Gübre ikamesi	-99.31	-5.82E ⁻¹²	-3.07E ⁻⁰⁵	-0.0001	-0.07	-2.29E-05	-0.12	-3.30	-14.34	-0.56	-1.14	-370.39	-0.22	-0.0001
Benzin ikamesi	-18.57	7.26E ⁻⁰⁵	-2.68E ⁻⁰⁵	-1.02E ⁻⁰⁴	-0.36	36.74	3.17	2.65	15.26	-0.05	1.75	-130.36	-548.06	0.03
AD girdi birleştirmesi	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Dallı darı-Kanlow	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SSF çıktı ayrımı	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Su içeriği	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Dünyanın karşı karşıya olduğu küresel ısınma sorunu nedeniyle değerlendirilen etki kategorileri arasında en kritik öneme sahip olan kategori iklim değişikliğidir. Senaryolar toplam İD etkilerine göre kıyaslandıklarında termal – NaOH ÖA prosesi içeren senaryoların çevresel açıdan kazanım sağlayan senaryolar oldukları görülmektedir. Çizelge 4.37’de senaryoların farklı içerikleri ve İD etkileri özetlenmiştir.

Çizelge 4.37. İD etkisi sonuçları ve senaryolardaki proses konfigürasyonu farkları

Senaryo	İD etkisi (kg CO ₂ Eq)	Proses konfigürasyonu
0	180,69	ÖA prosesi içermemektedir
1	-272,17	Maksimum biyoyakıt üretimi için optimize edilen termal – NaOH ÖA prosesi içermektedir.
2	-745,25	Minimum proses maliyeti ile maksimum biyoyakıt üretimi için optimize edilen termal – NaOH ÖA prosesi içermektedir.
3	799,19	Maksimum biyoyakıt üretimi için optimize edilen hidrodinamik kavitasyon ÖA prosesi içermektedir.
4	126,90	Minimum proses maliyeti ile maksimum biyoyakıt üretimi için optimize edilen hidrodinamik kavitasyon ÖA prosesi içermektedir.

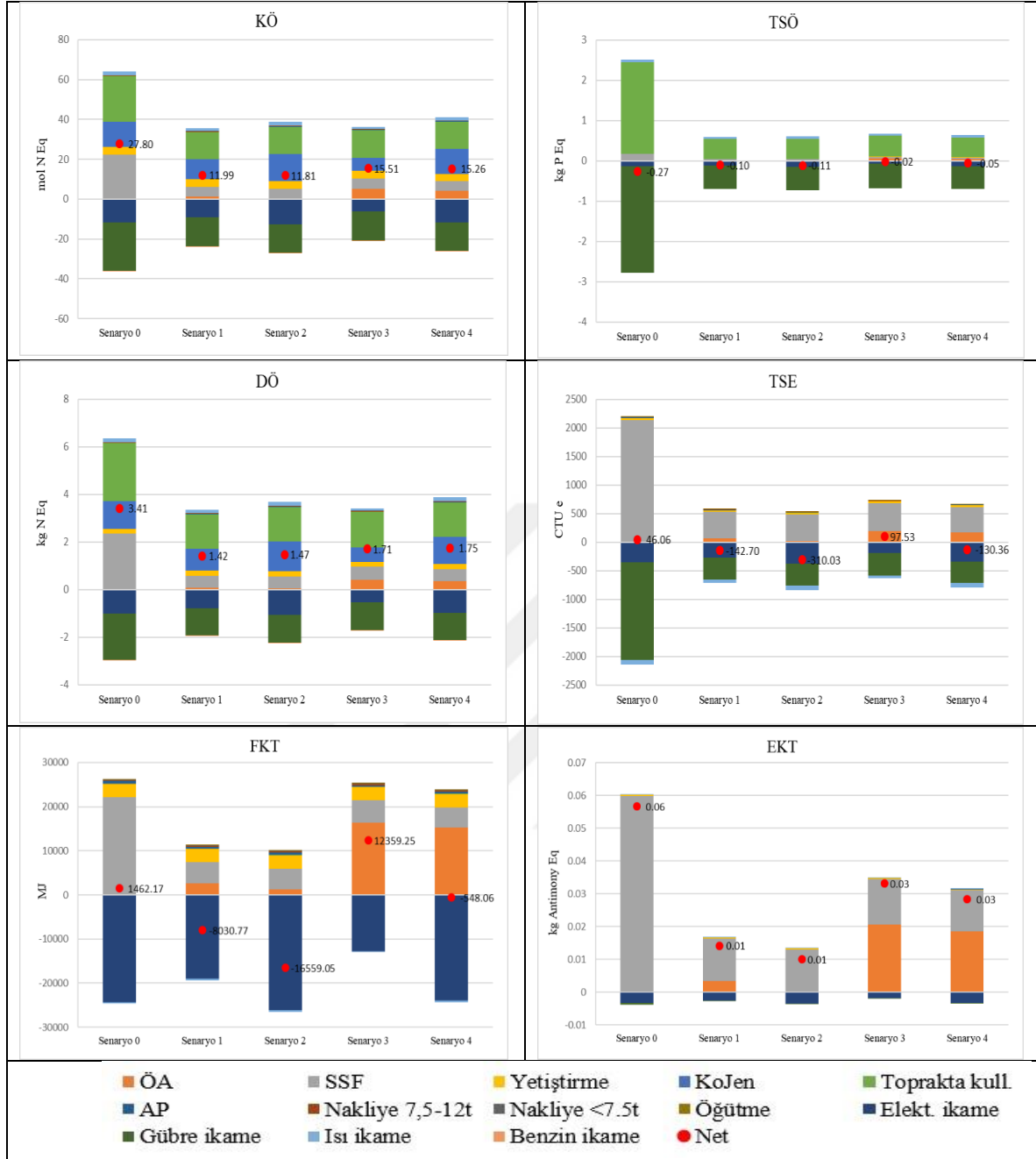
İD etkisi sonuçlarına göre minimum proses maliyeti için optimize edilmiş prosesler yalnızca maksimum biyoyakıt üretimi için optimize edilmiş proseslerden daha tercih edilebilir özellikler taşımaktadır. Bu sonucun en temel sebebi minimum proses maliyeti için optimize edilmiş proseslerin enerji ve kimyasal tüketiminin daha az olmasıdır. Bu, proses seçimi hakkında karar verme mekanizması içinde bulunacak kişiler açısından önemli bir bulgudur. Sonuçlara göre termal – NaOH ÖA prosesi içeren senaryoların her ikisi de İD açısından kazanım sağlarken hidrodinamik kavitasyon içeren senaryolar çevreye CO₂ yüklemesine sebep olmaktadır. Bu farkın en önemli sebebi hidrodinamik kavitasyon ÖA prosesinin termal – NaOH ÖA prosesine göre daha fazla ve daha farklı bir enerji tüketiyor olmasıdır. Bu ÖA prosesi işlenen katı-sıvı karışımını sirküle etmek için optimizasyon koşuluna bağlı olarak 5 ya da 2,7 saat reaksiyon süresince kuvvetli bir pompanın çalışmasını gerektirmektedir. Prosesteki bu sirkülasyon sırasında karışım 3 mm çapındaki bir venturiden geçmektedir. Hidrodinamik kavitasyon işleminin doğası ve oluşan sürtünme gereği karışım hızla ısınmakta bu da nispeten uzun süren prosesin soğutma enerjisine ihtiyaç duymasına sebep olmaktadır. ÖA sırasında işlenen katı-sıvı karışımının soğutulması için harcanan bu enerji proses konfigürasyonunun duyarlılığının ve çevresel etkilerinin artmasına sebep olmaktadır.

4.4.2. Katkı analizi

Tüm senaryolar çeşitli proseslerden oluşmaktadır ve her bir prosesin dahil olduğu senaryonun toplam çevresel etkisine bir katkısı bulunmaktadır. Şekil 4.56’da her bir senaryodaki proseslerin tüm etki kategorilerine olan katkıları grafikler haline verilmiştir. Grafiklerde verilen değerler etki kategorisine özgü (karakterize) değerlerdir kategoriler arası değil, kendi içlerinde kıyaslanmalıdır.



Şekil 4.56. Tüm etki kategorileri için senaryolardaki proseslerin katkı analizi sonuçları



Şekil 4.56. Devamı

Senaryoları oluşturan prosesler incelendiğinde hidrodinamik kavitasyon ÖA prosesi dışında, tüm senaryolarda SSF prosesinin en yüksek İD etkisine sahip olduğu tespit edilmiştir. Buna ek olarak, Senaryo 0'daki SSF etkisi diğer senaryolardan yüksektir. YDA, belirlenen fonksiyonel birimi nedeniyle 1 ton dallı darının ilgili proses konfigürasyonu içindeki davranışını ve çevresel etkilerini modellemektedir. Senaryo 0'da ÖA ile KM içeriği solubilize edilmeden tamamı SSF prosesine tabi tutulan dallı darı, senaryoya ait SSF prosesinin İD etkilerinin yüksek hesaplanmasına sebep olmaktadır. Bu çalışmada kullanılan hesaplama ve verilere göre SSF prosesinin yüksek çevresel etkilerinin sebebi enzim kullanımı değil, pH tampon kimyasallarının kullanımıdır.

Literatürde verilen bilgilere göre, biyoetanol üretimi ile ilgili yapılan YDA çalışmalarının çoğunda enzim üretiminden kaynaklanan çevresel etkiler sistem sınırları dışında bırakılmaktadır (Spatari vd. 2010; Gilpin ve Andrae 2017). Bu eksiklik biyoyakıt konfigürasyonunun çevresel etkilerinin sağlıklı şekilde anlaşılmasına engel olmaktadır. Enzim üretimini sınırlarına dahil eden az sayıdaki çalışmadan biri olan Janssen vd. (2016) tarafından yapılan lignoselülozik materyalden biyoetanol üretiminin modellendiği çalışmada prosesin en büyük olumsuz çevresel etkisinin enzimlerden kaynaklandığı tespit edilmiştir. İlgili çalışmada enzim üretiminin modellenmesi için kullanılan veriler 2013 tarihli Liptow vd. tarafından yapılan ve lignoselülozik materyalden etilen üretiminin YDA ile modellendiği çalışmadan alınmıştır. Liptow vd. (2013) çalışmalarında enzim üretim verilerinin bu çalışmadakine benzer şekilde, Novozymes ile yapılan görüşmeler sonunda elde edildiğini belirtmektedirler. Bununla birlikte, aynı çalışmada enzim üretim proseslerinin gelişmesi ile enzim kullanımından kaynaklanan çevresel etkilerin azalacağı yorumu yapılmakta ve bu yorum Novozymes firmasının çalışma tarihinden iki yıl önce ürettiği enzimler ile çalışma tarihinde ürettiği enzimlerin etkinlikleri arasında %50 oranında iyileşme olduğu bilgisi ile desteklenmektedir. Literatürde bulunan enzim üretimine ait YDA verileri ile bu çalışmada kullanılan verilerin her ikisi de Novozymes firmasından temin edilmiş olmakla birlikte, bu çalışmada kullanılan veriler 2019 yılının üretim teknolojisine ait güncel verilerdir. Novozymes tarafından enzim üretim prosesi için yapılan YDA çalışmasında sistem sınırları; tüm ısı, elektrik ve su tüketimini, üretilen atıkların bertaraf edilmesini, üretimde kullanılan girdilerin %99'undan fazlasını ve en önemli girdilerin taşınmasını içerecek şekilde belirlenmiştir. Bu kapsamda, enzim üreticisi Novozymes tarafından bu çalışmada kullanılmasına izin verilen ve güncel üretim değerlerinden oluşan veriler sonuçların özgünlüğüne ve geçerliliğine önemli katkı sunmaktadır. Mayanın ihtiyaç duyduğu spesifik koşullar nedeniyle pH tamponu kimyasallarının (sodyum sitrat ve sitrik asit) kullanımından ve dolayısıyla çevresel etkilerinden kaçınmak oldukça zordur. Bu tez çalışması sırasında kullanılan tampon çözelti miktarı literatürde daha önce verilmiş değerler ile uyumlu olacak şekilde belirlenmiş ve deneylerde kullanılmıştır. Sodyum sitrat ve sitrik asit kimyasallarının üretiminden kaynaklanan ve EcoInvent bağımsız veri sağlayıcısından temin edilen verilere göre bu bileşenlerin İD için YDEA sonuçları diğer tüm SSF bileşenlerinden yüksek ve sırasıyla 3,52 kg CO₂ Eq/kg ve 3,76 kg CO₂ Eq/kg olarak hesaplanmaktadır. Hesaplanan sonucun yüksek olmasındaki temel etken bu kimyasalların üretilmesi sırasında kullanılan fosil kökenli enerji kaynaklarının sebep olduğu CO₂ salımıdır. Daha düşük konsantrasyonlardaki etkinlik gözlenerek tüketilen miktarın azaltılması ya da farklı tampon kimyasallarının denenmesi ilgili etkiyi azaltmak için tartışılabilir çözüm önerileri olabilir.

Senaryolardaki ÖA prosesleri de İD etkisi açısından çevreye CO₂ yükü getiren proseslerdendir. Bu proseslerin katkılarının nedenleri senaryoya özgü koşullara bağlı olarak değişmektedir. Termal – NaOH ÖA proseslerinden kaynaklanan katkılar düşük elektrik ve ısı enerjisi tüketimi nedeniyle hidrodinamik kaviteasyon ÖA proseslerinden kaynaklanan katkılara göre çok daha düşüktür. Uygulanan ÖA işlemleri harcadıklarından daha fazla enerji üretimi sağlamaktadırlar. Bununla birlikte, YDEA sonuçlarına bakıldığında tek başına bu bulgunun proses konfigürasyonlarının sürdürülebilir olduğu sonucuna ulaşmak için yeterli olmadığı görülebilmektedir. İD'ne bir başka önemli katkı dallı darı üretiminden kaynaklanmaktadır. Bu prosesten kaynaklanan katkı, ÖA içeren senaryolardaki SSF katkısı ile kantitatif açıdan oldukça benzerdir. Dalli darı

yetiştiriciliğinin İD açısından çevresel etkilerinin yüksek olmasının nedenleri azotlu gübre kullanımı ve sulama sırasında kullanılan pompanın enerji tüketimidir. Bu prosesteki dizel tüketiminin etkisi ise prosesin toplam katkısının yalnızca %1,5'luk bir kısmını oluşturmaktadır. Dalı darı yetiştiriciliği sırasında tüketilen mineral gübre miktarının organik gübre ile ikame edilmesi prosese ait İD etkilerini önemli ölçüde düşürecektir.

Çevresel açıdan en büyük kazanımı sağlayan proses tüm senaryolarda elektrik ikamesi olarak hesaplanmıştır. Oluşturulan proses konfigürasyonu içinde bulunan anaerobik parçalanma sonunda üretilen metanın birleşik ısı ve güç motorunda değerlendirilerek ısı ve elektriğe dönüştürüleceği kabul edilmiştir. Elde edilen elektrik enerjisinin Türkiye'deki mevcut elektrik üretim metotlarını ikame etmesinin ülkemizde üretimin ağırlıklı olarak fosil kaynaklara dayalı olması nedeniyle önemli kazanımlar sağlayacağı hesaplanmıştır. Modelde kullanıldığı varsayılan kojenerasyon ünitesi %51 ısı ve %39 elektrik üretim verimi ile çalışan bir motordur. Ülkemizdeki elektrik üretimi 2018 TÜİK verilerine göre başta doğal gaz ve kömür olmak üzere fosil kaynaklara bağımlıdır. Bu kaynaklardan üretilen elektriğin ikame edilmesi YDEA sonuçlarına göre İD kategorisinin yanı sıra PM, FOO, KA ve FKT kategorilerinde de çevresel kazançlar sağlamaktadır.

Sistemde üretilen etanolün E15 yakıt karışımı kullanılarak benzini ikame etmesinden kaynaklanan kazançlar ısı ve elektrik ikamesinden kaynaklanan kazançlara göre miktarsal olarak oldukça düşüktür. Bu sonuç, proses konfigürasyonları içinde üretilen etanol miktarının biyogaz miktarına kıyasla düşük olması ile tutarlı ve direkt ilişkilidir. Sistemdeki bir diğer çevresel kazanç kaynağı mineral gübrenin ikame edilmesidir. Anaerobik parçalanma sonrası geriye kalan materyalin toprak iyileştirici olarak kullanılarak daha az mineral gübre kullanımına sebep olacağı model kabulü ile yapılan hesaplarda toprak iyileştirici kullanımının sonuçları çevresel kazanç olarak belirlenmiştir. Bu sonuç çoğunlukla mineral gübre kullanımından kaynaklanan dinitrojen monoksit emisyonunun azalması nedeniyledir. Bu çalışmada toprak iyileştiricinin mineral gübre kullanımından kaynaklanan etkileri yaklaşık 1'e 1 oranda ikame edeceği kabul edilmiştir. Bu nedenle, KİSE ve non-KİSE hariç diğer etki kategorilerinde toprak iyileştirici kullanımından kaynaklanan kazançlar ile mineral gübre kullanımından kaynaklanan çevresel yükler birbirini nötrlemede ve net etki düşük olmaktadır. KİSE ve non-KİSE kategorilerindeki kazanç ise toprak iyileştiriciye oranla mineral gübre yapısında bulunan ağır metal miktarından kaçınılmasından kaynaklanmaktadır.

Termal – NaOH ÖA içeren senaryoların İD kategorisine ek olarak KİSE, non-KİSE, İR, TSÖ kategorilerinde de daha iyi çevresel sonuçlar verdikleri belirlenmiştir. Bu sonuçlar, proses konfigürasyonu ile üretilen biyoyakıt miktarının fazla olmasına bağlı olarak ikame edilen fosil yakıt etkilerinin fazla olması ve konfigürasyonun düşük enerji ve kimyasal ihtiyacından kaynaklanmaktadır. Bazı kategorilerde ise kazanç sağlamamakla birlikte diğer senaryo alternatiflerine kıyasla daha düşük çevresel yüklere sebep olduğu tespit edilmiştir. Bu kategoriler; İR, FOO, KA, KÖ, DÖ ve EKT'dir.

4.4.3. Duyarlılık analizi

Senaryoların duyarlılık ve belirsizliklerini tespit edebilmek amacı ile katkı analizi sonuçları temel alınarak çeşitli parametreler belirlenmiştir. Bu aşama hangi girdi verisinin model sonuçları üzerinde en çok etkiye sahip olduğunu belirleyebilmek açısından oldukça önemlidir. Model sonuçları karar verme süreçlerinde kullanılacağı zaman hangi veri ya da proseslerin iyileştirilebileceği duyarlılık analizi sonuçlarına göre belirlenebilir. YDEA ve katkı analizi sonuçlarına göre elektrik, ısı ve gübre ikamesi senaryoların çevresel performansları açısından son derece önemlidir. Etanol ikamesi aynı oranda önemli bulunmamış olmakla birlikte yine de çevresel kazanım sağlayan bir etkisi vardır ve senaryolardaki önemli bir proses olan SSF prosesinin çıktısı durumundadır. Bunlara ek olarak pH tampon kimyasalları olan Na sitrat ve sitrik asit kullanımının da sonuçlara katkısı bulunmaktadır. Bu bulgulara göre senaryolarda bulunan tüm metan, karbondioksit ve etanol çıktıları duyarlılık analizi ile değerlendirilmiştir. Ayrıca, gübre için azot ikame oranı, enzim kullanım miktarı, tampon kimyasalları kullanım miktarları, ÖA için ısıtma, soğutma ve elektrik tüketim miktarları da tüm senaryolarda, tüm etki kategorileri için duyarlılık testi kapsamında değerlendirilmiştir. Bu değerlendirme, EASETECH yazılımında bulunan pertürbasyon analiz aracına ilgili değerlerin “parametre” adı altında girilmesi ve hesaplama aracının çalıştırılması ile yapılmıştır. Hesaplama, her bir değer için %1 oranında değiştirilmesi ile YDEA sonuçlarında ortaya çıkan değişimin hesaplanması ve bu değişimin Eşitlik 3.13’te verildiği şekilde kullanılarak duyarlılık katsayısının (DK) hesaplanması esasına dayanmaktadır. DK 0,4’ün üstünde olan parametrelerin ilgili senaryo ve etki kategorisinde yüksek duyarlılığa sahip olduğu kabul edilmiştir. Çizelge 4.38’de yüksek DK’na sahip parametreler için analiz sonuçları sunulmaktadır. Pozitif değerler çevresel yük yönünde, negatif değerler ise kazanç yönündeki etkiyi göstermektedir.

Çizelge 4.38. Yüksek DK’ya sahip parametreler (>0,4)

Etki kategorisi	Senaryo 0	Senaryo 1	Senaryo 2	Senaryo 3	Senaryo 4
ID (kg CO ₂ Eq)	CH ₄ (-7,27) Na sitrat (2,89) Sitrik asit (1,88) Enzim (0,62)	CH ₄ (3,79) Na sitrat (-0,42)	CH ₄ (1,90)	Soğutma (0,92) CH ₄ (-0,87)	CH ₄ (-10,21) Soğutma (5,81) Na sitrat (0,87) Sitrik asit (0,56)
SOT (kg CFC 11 Eq)	Na sitrat (1,24) CH ₄ (-1,03) Sitrik asit (0,90)	CH ₄ (-6,97) Na sitrat (2,33) Isıtma (1,73) Sitrik asit (1,70) Enzim (0,49)	CH ₄ (3,07) Na sitrat (-0,74) Sitrik asit (-0,54)	Soğutma (0,89)	Soğutma (1,20) CH ₄ (-0,69)

KİSE (CTUh)	–	–	–	–	–
Non-KİSE (CTUh)	–	–	CH ₄ (0,46)	Enzim (-0,48) CH ₄ (0,47) Soğutma (-0,45)	CH ₄ (0,63)
PM (kg PM _{2,5} Eq)	CH ₄ (4,55) Na sitrat (-1,24) Sitrik asit (-0,62)	CH ₄ (0,78) Isıtma (0,75)	CH ₄ (1,16)	CH ₄ (-2,04) Elektrik (0,65) Soğutma (0,51)	CH ₄ (0,63) Soğutma (-0,44)
İR (kBq U235 Eq)	CH ₄ (1,08)	CH ₄ (0,75) Isıtma (-0,48)	CH ₄ (0,75)	–	CH ₄ (0,49)
FOO (kg NMVOC)	–	–	–	–	–
KA (mol H ⁺ Eq)	Na sitrat (0,51)	CH ₄ (-1,97) Isıtma (-1,44) Na sitrat (0,79) Sitrik asit (0,45)	CH ₄ (-5,40) Na sitrat (1,57) Isıtma (-1,26) Sitrik asit (0,89) Enzim (0,43)	–	CH ₄ (-0,85)
KÖ (mol N Eq)	–	–	–	–	–
TSÖ (kg P Eq)	–	CH ₄ (0,5)	CH ₄ (0,62)	Soğutma (-1,94) CH ₄ (1,92) Na sitrat (-0,72) Enzim (-0,65) Elektrik (-0,46)	CH ₄ (1,24) Soğutma (-0,67)
DÖ (kg N Eq)	Azot ikamesi (-0,49)	Azot ikamesi (-0,71)	Azot ikamesi (-0,68)	Azot ikamesi (-0,60)	Azot ikamesi (-0,58)
TSE (CTUe)	Enzim (26,90) Na sitrat (10,26) CH ₄ (-9,40) Sitrik asit (6,86)	CH ₄ (2,38) Enzim (-1,89) Na sitrat (-0,72) Sitrik asit (-0,48)	CH ₄ (1,50) Enzim (-0,86)	Enzim (2,95) CH ₄ (-2,34) Soğutma (1,45) Na sitrat (1,13)	CH ₄ (3,28) Enzim (-2,01) Soğutma (-1,09) Na sitrat (-0,77)

	Kayıp TKM (0,49)			Sitrik asit (0,75)	Sitrik asit (-0,52)
	CH ₄ (-17,03)				CH ₄ (44,85)
	Na sitrat (6,25)			Soğutma (1,04)	Soğutma (-23,35)
FKT (MJ)	Sitrik asit (3,91)	CH ₄ (2,43)	CH ₄ (1,62)	CH ₄ (-1,06)	Na sitrat (-3,52)
	Kayıp TKM (0,89)				Sitrik asit (-2,20)
					Elektrik (-1,49)
EKT (kg Sb Eq)	–	–	Na sitrat (0,47)	Soğutma (0,52)	Soğutma (0,60)

Çizelgeden de görülebileceği gibi anaerobik parçalanma sonrasında üretilen metan ile SSF sırasında tüketilen Na sitrat ve sitrik asit pek çok etki kategorisinde yüksek duyarlılığa sahiptir. Bununla birlikte, sebep olabilecekleri yük ya da kazançlar etki kategorisine bağlı olarak değişmektedir. Çevresel yükleri işaret eden bulgular özellikle tampon kimyasallarının model sonuçları ile ilgili duyarlılığının yüksek olduğunu göstermektedir. Bir diğer önemli bulgu hidrodinamik kavitasyon ÖA prosesi sırasında kullanılan soğutma enerjisinin duyarlılığıdır. Modelde soğutma için kullanılan veri seti EcoInvent bağımsız veri tabanında bulunan en uygun soğutma enerjisi veri setidir. Bağlayıcı yaklaşımla modellenmiş, absorpsiyon soğutuculu bir doğal gaz kojen ünitesine ait çevresel etki verilerini içermektedir. Deneysel çalışmalarda kullanılan hidrodinamik kavitasyon reaktörünün yapısı nedeniyle ÖA deneyleri sırasında ÖA için harcanan soğutma ihtiyacını ölçmek mümkün olmamıştır. Bu nedenle teorik tüketim Zhao vd. (2019) tarafından yapılan çalışmada verilen ÖA ısı enerjisi ihtiyacı hesaplanması için verilen formüller kullanılarak yapılmıştır. Hidrodinamik kavitasyon işleminin soğutma ihtiyacı oldukça yüksektir. Örneğin, Albanese vd. (2019) tarafından yapılan bir çalışmada soğutma ünitesi içermeyen bir hidrodinamik kavitasyon düzeneğinde sıcaklığın 72,5°C'a kadar yükseldiği ölçülmüştür. Bununla birlikte, modelde harici bir proses olarak kullanılan soğutma enerjisi veri setine ait çevresel yük etkisinin de oldukça yüksek olduğuna dikkat çekmekte fayda vardır. Bu veri setinin, termal – NaOH ÖA prosesi için kullanılan bağlayıcı yaklaşımla modellenmiş doğal gaz kojen ünitesi veri setinden yaklaşık 9 kat daha fazla İD etkisi bulunmaktadır. Kullanılan veri setinde bir iyileştirme yapılması ya da benzer bir hidrodinamik kavitasyon sisteminin soğutma ihtiyacının ölçülmesi ile bu parametrenin duyarlılığının azaltılması mümkündür. Bu sonuçların alınmasının ardından bir bakış açısı sunması amacıyla senaryo 3 ve 4 için ÖA soğutma enerjisi tüketiminin yok sayıldığı bir YDEA çalışması yapılmıştır. Böyle bir durumda İD etki kategorisi için YDEA sonuçları senaryo 3 ve 4 için sırasıyla, 62,03 kg CO₂ Eq ve – 610,30 kg CO₂ Eq olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan soğutma ihtiyacı ile soğutma yapılmayacağı kabul edilen durumdaki çevresel etki farkının yüksek olduğu hesaplanmıştır. Elde edilen bu perspektif, ÖA soğutma ihtiyacının minimize edilmesi halinde, proses maliyeti minimize edilirken biyoyakıt üretiminin maksimize edildiği ÖA optimizasyon koşullarını içeren bir konfigürasyon kullanılarak Türkiye'de dallı darıdan biyoyakıt üretiminin değerlendirilebileceğini göstermektedir.

4.4.4. Belirsizlik analizi

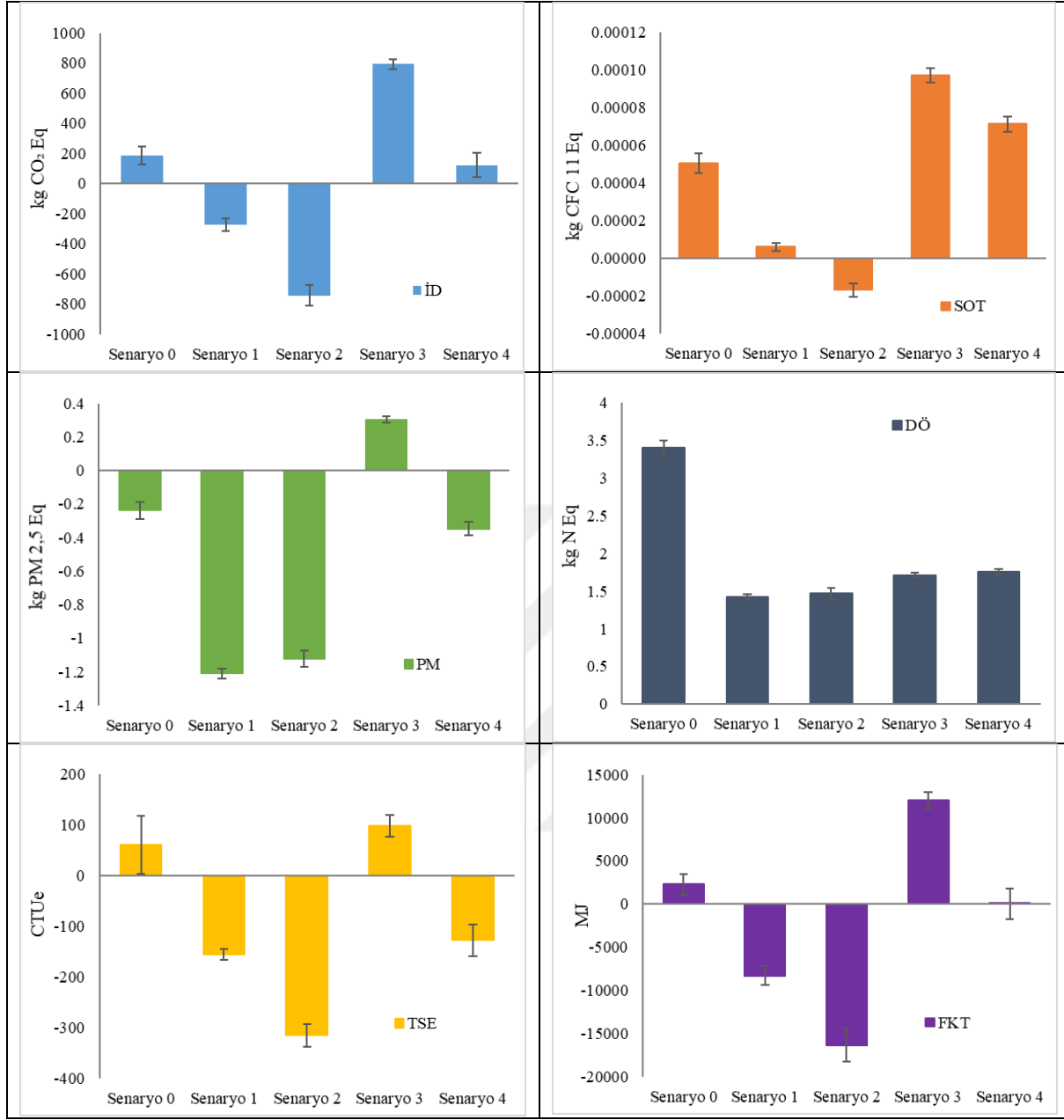
Belirsizlik analizi EASETECH yazılımında bulunan Monte Carlo simülasyon aracı ile yapılmıştır. Her bir simülasyon %5 standart sapma aralığı içinde 10000 örnek normal dağılım kullanılarak yapılmıştır. Analiz yüksek DK'na sahip parametreler için tüm etki kategorilerinde yapılmış ve en fazla sayıda yüksek duyarlılıkta parametre içeren etki kategorilerinin sonuçları sunulmuştur. Şekil 4.57'de sunulan bu sonuçlar İD, SOT, PM, DÖ, TSE ve FKT etki kategorilerine aittir. Şekildeki grafiklerde verilen hata çubukları, ilgili etki kategorisinde hesaplanan belirsizlik sonuçlarını göstermektedir.

Belirsizlik, Monte Carlo simülasyonu ile hesaplanan standart sapmanın sonuca olan oranı ile değerlendirilmektedir (Costa vd. 2019). Şekildeki hata çubuklarından anlaşılacağı gibi yüksek DK olan parametreler, çoğu senaryo ve etki kategorisi üzerinde düşük belirsizlik etkisine sahiptir. Bu sonuç, kullanılan girdi verilerinin güvenilir olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, İD etki kategorisi senaryo özelinde değerlendirildiğinde senaryo 0 ve senaryo 4'teki belirsizliklerin, hesaplanan net İD etkisi değerlerine göre yüksek olduğu görülmektedir. Senaryo 0 için bu sonuç üzerinde, SSF prosesinin ve buna bağlı olarak Na sitrat ve sitrik asit kullanımının etkisi bulunmaktadır. Bu kimyasalların model sonuçları üzerindeki duyarlılığının yüksek olduğu duyarlılık analizi sırasında tespit edilmiştir. Bu duyarlılık, Monte Carlo analizi sırasında örneklemeler ile yapılan istatistiksel hesaplamalardan standart sapması yüksek sonuçların elde edilmesine sebep olmakta ve bu nedenle bu kimyasalların model sonuçları üzerindeki belirsizliği net İD etkisine oranla yüksek tespit edilmektedir. Senaryo 1, 2 ve 3'te ise hesaplanan belirsizlik değerleri İD etkisine oranla küçüktür. Senaryo 1 ve 2'nin katkı analizlerine bakıldığında İD üzerindeki en önemli katkının üretilen metanın elektrik enerjisine dönüştürülerek fosil kaynaklı elektriği ikame etmesinden kaynaklandığı görülmektedir. Senaryo 3'te ise en önemli katkı ÖA prosesinden kaynaklanmaktadır ve bu nedenle senaryo 3 için hesaplanan belirsizliğin temel kaynağı soğutma enerjisinin model sonuçları üzerindeki duyarlılığıdır. Her üç senaryoda da hesaplanan belirsizliklerin senaryo 0 ile yaklaşık aynı büyüklüklerde olduğu Şekil 4.57'den görülebilmektedir. Fakat senaryo 1, 2 ve 3 için bu belirsizlik değerleri net etkiye oranlandığında daha küçük kalmakta yani sonuçlar üzerinde daha küçük oranda değişikliklere sebep olmaktadır. Senaryo 4'te ise senaryo 0'da olduğu gibi belirsizliğin net İD etkisine oranı yüksektir. Bu senaryonun net İD etkisi senaryo 3'ten daha düşük hesaplanmıştır. Senaryoda duyarlılığı yüksek parametre sayısının fazla olması ve net İD etkisinin düşük olması nedeniyle belirsizlik yüksektir.

SOT kategorisinde senaryo 1 dışındaki tüm senaryolarda belirsizliğin net SOT etkisine oranı düşüktür. Senaryo 1'de ise belirsizlik net SOT etkisinin yaklaşık üçte biri oranında hesaplanmıştır. Hesaplanan bu sonuçta senaryoda duyarlılığı fazla olan parametre sayısının yüksek olması etkilidir. Diğer senaryolarda ise duyarlılığı yüksek parametre sayısı daha az ve DK değerleri daha düşüktür. Bu nedenle bu parametrelerin belirsizlik üzerindeki etkileri de düşüktür. PM ve DÖ kategorilerinde tüm senaryolarda belirsizlik, net etkilere oranla oldukça düşüktür. Bu kategorilerde hesaplanan DK değerleri belirsizliğin yüksek hesaplandığı diğer kategorilerdeki DK değerlerine göre genel olarak daha düşüktür. Bu nedenle, Monte Carlo simülasyonu ile yapılan hesaplamalarda ilgili etki kategorisi üzerindeki belirsizlik etkileri, net etkilere oranla düşük hesaplanmıştır.

TSE kategorisinde senaryo 0 için belirsizlik net etkiden fazladır. Bu sonucun temel sebebi bu senaryodaki SSF prosesinin içinde bulunan enzim kullanımıdır. Senaryo 0'da ÖA ile KM içeriği solubilize edilmeden tamamı SSF prosesine tabi tutulan dallı darı nedeniyle ilgili senaryodaki SSF prosesinin çevresel etkileri diğer senaryolardan yüksek hesaplanmaktadır. Bu durum TSE kategorisi için senaryo 0'daki enzime ait DK değerinin de son derece yüksek hesaplanmasına sebep olmaktadır. Hesaplanan bu yüksek DK değeri belirsizlik analizi sonuçlarının da bu etki kategorisi için oldukça yüksek hesaplanmasına sebep olmaktadır. Enzim üretim prosesine ait detayların Novozymes tarafından paylaşılmaması TSE etki kategorisine katkıda bulunan enzim üretim bileşeninin tespit edilmesine engel olmaktadır. Ayrıca literatürde enzim üretimini sistem sınırlarına dahil eden çalışmalarda TSE etki kategorisinin değerlendirilmesi yapılmamıştır (Liptow vd. 2013; Janssen vd. 2016; Gilpin ve Andrae 2017). Senaryo 4 için net etkiye oranla nispeten yüksek hesaplanan belirsizlik değerinin nedeni ise enzim tüketimi ve üretilen metanın elektrik enerjisine dönüştürülerek fosil kaynaklı elektriği ikame etmesinin kombine etkisidir. Diğer senaryolarda ise TSE için hesaplanan belirsizlik değerleri net etkiye oranla düşüktür.

FKT etki kategorisinde net etkiye oranla senaryo 0 ve 4 için hesaplanan belirsizlik değerleri yüksek bulunmuştur. Tespit edilen belirsizlik senaryo 0 için tampon kimyasallarının, senaryo 4 için ise üretilen metan miktarının model sonuçları üzerindeki duyarlılığına bağlıdır. Senaryo 0'daki belirsizlik tampon kimyasallarının üretimi sırasında tüketilen fosil kökenli yakıtlardan kaynaklanmaktadır. Senaryo 4'te ise, üretilen metan miktarına bağlı olarak ikame edilen fosil kökenli elektrik miktarı ilgili etki kategorisinin net değeri üzerinde çok etkilidir. Bu nedenle, üretilen metan miktarındaki değişikliğin etki kategorisinde alınan sonuçlar üzerinde yüksek belirsizliğe sebep olduğu hesaplanmıştır.



Şekil 4.57. 6 etki kategorisi için belirsizlik analizi sonuçları

5. SONUÇLAR

Gelişmekte olan ülkemiz tükettiği toplam enerjinin 4'te 3'ünü ithal etmektedir ve enerji ihtiyacı günden güne artmaktadır. Bu ekonomik bağımlılık ülkemiz için pek çok sorunu beraberinde getirmektedir. Enerji kaynakları açısından dışa bağımlılığımızın en önemli nedeni petrol kaynaklarına sahip olmayan bir ülke olmamızdır. Bununla birlikte, artık petrol kaynaklarının sonlu kaynaklar olduğu ve çevre üzerinde son derece olumsuz etkilere sahip olduğu da iyi bilinmektedir. Ülkemizin sürdürülebilir kalkınma ilkesi ile ilerleyebilmesi için enerji dağılımı içinde biyoyakıt seçeneğine yer vermesi gerekmektedir.

Bu tez çalışması kapsamında, Türkiye'deki marjinal topraklarda yetiştirilmesi mümkün olan çok yıllık dallı darı enerji bitkisinden ön arıtimla kombine biyoetanöl ve ardından metan üretilmesi araştırılmış ve ÖA proseslerinin optimizasyonu yapılmıştır. Bu kapsamda geliştirilen optimum konfigürasyonlar yaşam döngüsü analizi ile değerlendirilmiş ve sürdürülebilirlikleri hakkında bilgiler ortaya çıkartılmıştır.

Çalışmada öncelikle Konya – Karapınar'da üretimi yapılan ve üç dönem hasat edilen Kanlow çeşidi dallı darı enerji bitkisinin her hasat döneminde karakterizasyon analizleri yapılmış ve yıllar içinde kompozisyonunda oluşan değişiklikler tespit edilmiştir. Üç hasat dönemi süresince karbon içeriği sırasıyla, %40, %43 ve %42 olarak ölçülmüştür. Yapısal karbonhidratlardan glukoz ve ksiloz içeriği sırasıyla, %28 – 40 ve %18 – 21 arasında ölçülmüştür. Tarlada kurutularak nem içeriği yaklaşık %5'in altına kadar indirilebilen dallı darının üç hasat dönemi süresince selüloz içeriği %32'den %36'ya yükselmiş ve hemiselüloz içeriği %39'dan %36'ya, lignin içeriği ise %7'den %6'ya inmiştir. Düşük lignin ve yüksek polisakkarit kompozisyonu ile ülkemizde yetiştirilen çok yıllık dallı darı, enerji bitkisi olarak uygun özellikler sunmaktadır. Kurutulup öğütülerek karakterizasyon analizleri yapılan Kanlow çeşidi dallı darı daha sonra, ayrı ayrı termal – NaOH ve NaOH destekli hidrodinamik kaviteasyon ÖA işlemlerine tabi tutulmuştur.

Termal – NaOH ÖA prosesi üzerinde etkili olabileceği düşünülen KM konsantrasyonu, reaksiyon süresi, reaksiyon sıcaklığı ve NaOH konsantrasyonu olmak üzere dört bağımsız değişken belirlenmiştir. Bağımsız değişkenlerin aralıkları sırasıyla, %4 – 7 KM, 6 – 24 saat, 40 – 100°C ve %0 – 2 NaOH'dir. Bu bağımsız değişken aralıkları Design Expert® yazılımına girilmiş ve CYY MKT metodu ile deney dizaynı yapılmıştır. Merkez noktada üç tekrarlı olacak şekilde yazılım tarafından toplam 27 ÖA koşul kombinasyonu önerilmiştir. Bu kombinasyonlara ait tüm deneyler paralel olarak yapılmıştır. ÖA deneylerinin etkinliğini belirlemek için seçilen cevap değişkenleri ÇİndŞeker, çKOİ, etanol potansiyeli ve BMP'dir. Tüm cevap değişkenleri ikili ya da üçlü olacak şekilde ölçülmüş ve yine yazılıma işlenerek cevap değişkenleri için modeller oluşturulmuştur. Termal – NaOH ÖA prosesinin cevap değişkenlerine ait modeller için R^2 değerleri sırasıyla 0,8132, 0,8196, 0,8900 ve 0,3404 olarak hesaplanmıştır. Modellemenin ardından ÖA prosesi iki farklı yaklaşımla optimize edilmiştir. İlk yaklaşım yalnızca üretilen biyoyakıt miktarının maksimize edilmesidir. Buna göre ÖA için belirlenen optimum proses koşulları 1 tercih oranı ile %4,81 KM, 24 saat, 100°C ve %2 NaOH konsantrasyonu olmuştur. Bu koşullarda model, cevap değişkenleri olan çİndŞeker, çKOİ, etanol potansiyeli ve BMP için sırasıyla, 42,04 mg/g UKM, 230,75 mg/g UKM, 38,25 mgEtOH/g UKM ve 274,05 mLCH₄/g UKM değerlerini önermiştir.

Yapılan validasyon deneyinin ardından ölçülen cevap değişkenleri sırasıyla, 41,34 mg/g UKM, 233,21 mg/g UKM, 26,52 mgEtOH/g UKM ve 223,89 mLCH₄/g UKM olarak tespit edilmiştir. İkinci optimizasyon yaklaşımı ise biyoyakıt miktarını maksimize ederken proses maliyetinin de minimize edilmesidir. Bunun için KM miktarı bağımsız değişkeni maksimize edilirken diğer bağımsız değişkenler minimize edilerek optimizasyon yapılmıştır. Buna göre, seçilen koşullar 0,79 tercih oranı ile %6,5 KM, 6 saat, 40°C ve %0 NaOH konsantrasyonu olmuştur. Bu koşullarda model, cevap değişkenleri olan ÇİndŞeker, çKOİ, etanol potansiyeli ve BMP için sırasıyla, 42,25 mg/g UKM, 108,43 mg/g UKM, 12,76 mgEtOH/g UKM ve 243,75 mLCH₄/g UKM değerlerini önermiştir. Yapılan validasyon deneyinin ardından ölçülen cevap değişkenleri sırasıyla, 44,41 mg/g UKM, 123,09 mg/g UKM, 7,74 mgEtOH/g UKM ve 304,65 mLCH₄/g UKM olarak tespit edilmiştir.

Etanol ve metan üretimini zenginleştirmek için uygulanan NaOH destekli hidrodinamik kavitasyon ÖA prosesi için en düşük kavitasyon sayısının belirlenmesi için denemeler yapılarak elde edilebilen en düşük kavitasyon sayısı (0,3) ile ÖA deneyleri yapılmıştır. KM miktarı ve reaksiyon sıcaklığı bu ÖA prosesi için sırasıyla, %5 ve ortalama 30°C olacak şekilde sabit tutulmuştur. Bu ÖA prosesi için seçilen bağımsız değişkenler NaOH konsantrasyonu ve reaksiyon süresidir. Bu değişkenlerin aralıkları sırasıyla %0 – 2 NaOH ve 1 – 5 saat olarak seçilmiştir. Design Expert® yazılımında CYY MKT metodu ile yapılan deney dizaynı merkezde üç tekrarlı olacak şekilde 9 farklı reaksiyon koşulu vermiştir. ÖA deneyleri sonucunda cevap değişkeni olarak seçilen ÇİndŞeker, çKOİ, etanol potansiyeli ve BMP değerleri ölçülmüştür. Ölçülen değerler yazılımda modellerin oluşturulması için kullanılmıştır. Hidrodinamik kavitasyon ÖA deneyleri sonucunda ÇİndŞeker, çKOİ, etanol potansiyeli ve BMP için yazılım tarafından önerilen modellerin R^2 değerleri sırasıyla 0,9221, 0,8364, 0,8449 ve 0,6624 olarak hesaplanmıştır. Aynı iki yaklaşımla optimizasyonu yapılan ÖA prosesinde, ilk yaklaşım için 0,952 tercih oranı ile %2 NaOH konsantrasyonu ve 5 saat reaksiyon süresi koşulları optimum koşullar olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda için model, cevap değişkenleri olan ÇİndŞeker, çKOİ, etanol potansiyeli ve BMP için sırasıyla, %39,51 değişim, %68,63 değişim, 25,09 mgEtOH/g UKM ve 255,89 mLCH₄/g UKM değerlerini önermiştir. Yapılan validasyon deneyinin ardından ölçülen cevap değişkenleri sırasıyla, %42,33 değişim, %74,70 değişim, 20,74 mgEtOH/g UKM ve 149,85 mLCH₄/g UKM olarak tespit edilmiştir. İkinci optimizasyon yaklaşımı için belirlenen koşullar ise 0,621 tercih oranı ile % 0,71 NaOH konsantrasyonu ve 2,7 saat reaksiyon süresi olmuştur. Bu koşullarda model tarafından ÇİndŞeker, çKOİ, etanol potansiyeli ve BMP cevap değişkenleri için önerilen değerler sırasıyla, %22,61 değişim, %30,00 değişim, 18,10 mgEtOH/g UKM ve 224,69 mLCH₄/g UKM olmuştur. Yapılan validasyon deneyinin ardından ölçülen cevap değişkenleri sırasıyla, %17,11 değişim, %30,06 değişim, 17,07 mgEtOH/g UKM ve 280,46 mLCH₄/g UKM olarak tespit edilmiştir.

Her iki ÖA prosesi için yapılan optimizasyon ve validasyon sonucunda elde edilen model tercih oranları, modellenen optimum koşullar, tahmin edilen değerler ve validasyon sonucunda elde edilen değerler Çizelge 5.1’de özetlenmiştir.

Çizelge 5.1. Her iki ÖA prosesi için model tercih oranları, optimum koşullar, tahmin edilen değerler ve validasyon sonucunda elde edilen değerler

Termal – NaOH ÖA prosesi			Hidrodinamik kavitasyon ÖA prosesi	
Maksimum biyoyakıt üretimi		Minimum proses maliyeti	Maksimum biyoyakıt üretimi	Minimum proses maliyeti
Tercih oranı	1	0,79	0,95	0,62
Optimum koşullar	%4,81 KM, 24 saat, 100°C ve %2 NaOH konsantrasyonu	%6,5 KM, 6 saat, 40°C ve %0 NaOH konsantrasyonu	5 saat ve %2 NaOH konsantrasyonu	2,7 saat ve % 0,71 NaOH konsantrasyonu
Tahmin edilen değerler	42,04 mg çİndŞeker/g UKM, 230,75 mg çKOİ/g UKM, 38,25 mgEtOH/g UKM ve 274,05 mLCH ₄ /g UKM	42,25 mg çİndŞeker/g UKM, 108,43 mg çKOİ/g UKM, 12,76 mgEtOH/g UKM ve 243,75 mLCH ₄ /g UKM	%39,51 çİndŞeker değişimi, %68,63 çKOİ değişimi, 25,09 mgEtOH/g UKM ve 255,89 mLCH ₄ /g UKM	%22,61 çİndŞeker değişimi, %30,00 çKOİ değişimi, 18,10 mgEtOH/g UKM ve 224,69 mLCH ₄ / g UKM
Ölçülen değerler	41,34 mg çİndŞeker /g UKM, 233,21 mg çKOİ/g UKM, 26,52 mgEtOH/g UKM ve 223,89 mLCH ₄ /g UKM	44,41 mg çİndŞeker/g UKM, 123,09 mg çKOİ/g UKM, 7,74 mgEtOH/g UKM ve 304,65 mLCH ₄ /g UKM	%42,33 çİndŞeker değişimi, %74,70 çKOİ değişimi, 20,74 mgEtOH/g UKM ve 149,85 mLCH ₄ /g UKM	%17,11 çİndŞeker değişimi, %30,06 çKOİ değişimi, 17,07 mgEtOH/g UKM ve 280,46 mLCH ₄ /g UKM

%35,9 selüloz içeren Kanlow çeşidi dallı darının teorik etanol verimi 203,64 mg EtOH/g UKM olarak hesaplanmıştır. Ham dallı darıdan deneysel olarak üretilebilen etanol miktarı teorik potansiyelin %6,9'u kadardır. Değerin düşüklüğü dallı darının lignoselülozik yapısının enzimlerin erişimi için açılmaya ihtiyaç duyduğunu açıkça göstermektedir. Termal – NaOH ÖA deneyleri sonunda elde edilen minimum ve maksimum etanol potansiyelleri teorik verimin sırası ile % 1,8 ve 18,1'ine eşittir. Buna göre, termal – NaOH ÖA prosesi ile lignoselülozik yapının açılması belirli ölçüde mümkün olmuş ve Kanlow çeşidi dallı darıya ait teorik etanol veriminin yaklaşık beşte birine ulaşılmıştır. Hidrokinamik kaviteasyon ÖA etkisi ile elde edilen maksimum etanol üretimi ise teorik verimin %13,6'sına eşittir. Elde edilen verim termal – NaOH ÖA etkisi ile üretilebilen etanol veriminden düşük kalmıştır. Bu sonuçlara göre etanol üretimi açısından termal – NaOH ÖA prosesi daha avantajlı görünmektedir fakat tez çalışmasının amacı biyoetanol ve biyogazdan oluşan iki biyoyakıt üretmektir. Bu kapsamda, ÖA sonrası SSF prosesinin atıkları ile her bir ÖA deneyine ait proses sıvı atıkları birleştirilerek atıkların toplam metan potansiyelleri de tespit edilmiştir. Metan potansiyeli testinin tamamlanması ile her bir ÖA prosesini toplam enerji üretim potansiyeli açısından değerlendirmek mümkün olmuştur. Bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlara göre dallı darıya uygulanan ÖA yöntemleri bitkinin biyoyakıt potansiyelinin ham numuneye göre artmasını sağlamıştır. Termal – NaOH ÖA yöntemi ile ulaşılabilen en yüksek toplam enerji potansiyeli hidrokinamik kaviteasyon yöntemine kıyasla %5 daha fazla olmuştur. Ham dallı darıdan üretilen enerji miktarları, her bir ÖA sonrası üretilen maksimum enerji miktarları ve optimum koşullarda ÖA uygulanan numunelerden üretilen enerji miktarları Çizelge 5.2'de özetlenmiştir.

Çizelge 5.2'de özetlenen sonuçlar değerlendirildiğinde, maksimum biyoyakıt üretimi için optimize edilen hidrokinamik kaviteasyon ÖA uygulamasının ardından elde edilen toplam enerji miktarı dışındaki tüm uygulamalardan ham dallı darı numunesinin enerji potansiyelinden fazla enerji üretilebildiği görülmektedir. Her iki ÖA uygulamasında, minimum proses maliyeti için optimize edilen ÖA koşullarının uygulanması ile üretilebilen enerji, maksimum biyoyakıt üretimi için optimize edilen koşullardan daha fazla olmuştur. Bu sonuç üzerindeki temel etken minimum proses maliyeti optimum koşullarında deneysel olarak üretilen metan miktarının tahmin edilenden daha fazla olmasıdır. Bu koşullar altında, SSF prosesinde maya tarafından harcanan substrat miktarı daha az olmuş ve BMP prosesine aktarılan substrat miktarı daha yüksek etanol üretilen koşullara göre daha fazla olmuştur. Az miktarda etanol elde edilen numuneler kullanılarak kurulan BMP reaktörlerinden nispeten daha yüksek metan üretilmesi tüm ÖA deneylerinde gözlenen bir eğilimdir.

Çizelge 5.2. Ham dallı darıdan, her iki ÖA prosesi sonrası maksimum ve optimum koşullarda ÖA uygulamaları sonrası üretilen enerji miktarları

Numune	ÖA koşulları	Etanol (MJ/tUKM)	Metan (MJ/tUKM)	Toplam (MJ/tUKM)
Ham	–	416,36	7299,82	7716,19
Termal – NaOH ÖA sonrası	%4 KM, 24 saat, 100°C ve %2 NaOH konsantrasyonu	1089,75	9244,34	10334,10
Hidrodinamik kavitasyon ÖA sonrası	5 saat ve %2 NaOH konsantrasyonu	673,19	9136,30	9809,48
Maksimum biyoyakıt üretimi optimizasyonu termal – NaOH ÖA prosesi	%4,81 KM, 24 saat, 100°C ve %2 NaOH konsantrasyonu	787,64	7766,74	8554,39
Minimum proses maliyeti optimizasyonu termal – NaOH ÖA prosesi	%6,5 KM, 6 saat, 40°C ve %0 NaOH konsantrasyonu	229,88	10568,31	10798,19
Maksimum biyoyakıt üretimi optimizasyonu hidrodinamik kavitasyon ÖA prosesi	5 saat ve % 2 NaOH konsantrasyonu	615,98	5198,30	5814,27
Minimum proses maliyeti optimizasyonu hidrodinamik kavitasyon ÖA prosesi	2,7 saat ve % 0,71 NaOH konsantrasyonu	506,98	9729,16	10236,14

Dallı darının biyoyakıt potansiyellerinin belirlenmesi ve ÖA koşullarının optimize edilmesinin ardından optimum ÖA koşulları ile muamele edilerek etanol ve metan üretilen dallı darı için Yaşam Döngüsü Analizi (YDA) yapılmıştır. YDA için belirlenen baz senaryo ham dallı darıdan biyoyakıt üretimidir. Bunun nedeni, dallı darının ülkemize adaptasyonundaki temel motivasyonun biyoyakıt üretmek olmasıdır. Bu kapsamda dallı darının tarlada üretiminden metan üretimi sonundaki digestatın tekrar toprağa döndürülmesine kadar olan sistemin tamamı için envanterler çıkartılmış ve baz senaryo ile optimum koşullarda ÖA entegre edilmiş senaryolar çevresel etkileri açısından hesaplamalarla karşılaştırılmıştır. Baz senaryo (senaryo 0); dallı darının tarlada üretimi, ham dallı darıdan etanol üretimi, üretilen etanolün benzini ikame etmesi, etanol çıktılarından metan üretimi, üretilen metanın kojenerasyon ile doğal gaz ve elektriği ikame etmesi ve metan üretimi sonrası digestatın toprak iyileştirici olarak mineral

gübreleri ikame etmesi proseslerini içermektedir. Diğer dört senaryo (senaryo 1, 2, 3 ve 4) ise baz senaryo akışına etanol üretimi öncesi sırasıyla, maksimum biyoyakıt üretimi için optimize edilen termal – NaOH ÖA, minimum proses maliyeti için optimize edilen termal – NaOH ÖA, maksimum biyoyakıt üretimi için optimize edilen hidrodinamik kaviteasyon ÖA ve minimum proses maliyeti için optimize edilen hidrodinamik kaviteasyon proseslerinin entegre edilmesi ile oluşturulmuş akışlardan oluşmaktadır. Yapılan karşılaştırma ile tasarlanan proses konfigürasyonlarının ne boyutta çevresel etkilere sahip olduğu belirlenmiştir. Böylece, üretilen biyoyakıt miktarına ek olarak, iklim değişikliği (İD), stratorferik ozon tüketimi (SOT), karsinojenik insan sağlığı etkileri (KİSE), non-karsinojenik insan sağlığı etkileri (non-KİSE), partikül madde (PM), iyonlaştırıcı radyasyon (İR), fotokimyasal ozon oluşumu (FOO), karasal asidifikasyon (KA), karasal ötrofikasyon (KÖ), tatlı su ötrofikasyonu (TSÖ), deniz ötrofikasyonu (DÖ), tatlı su ekotoksitesi (TSE), fosil kaynak tüketimi (FKT) ve elementel kaynak tüketimi (EKT) açısından da konfigürasyonları değerlendirme fırsatı elde edilmiştir. Türkiye’de yetiştirilen her bir ton dallı darının incelenen konfigürasyonlar ile işlenerek biyoyakıt dönüştürülmesi halinde ortaya çıkacak çevresel etkilerin hesaplandığı analiz sonuçlarına göre, termal – NaOH ÖA içeren senaryolar (senaryo 1 ve 2) diğer senaryolardan daha iyi çevresel performans sonuçları vermiştir. İklim değişikliği (İD) açısından çevreye en faydalı proses biyoyakıt üretimini maksimize ederken proses maliyetini minimize eden yaklaşım ile optimize edilmiş termal – NaOH ÖA prosesi içeren konfigürasyondur (senaryo 2). Bu proses konfigürasyonu için en kritik ve global etkiye sahip etki kategorilerinden olan İD etkisi – 745,25 kg CO₂ Eq/1 ton dallı darı olarak hesaplanmıştır. Maksimum biyoyakıt üretimi için optimize edilen hidrodinamik kaviteasyon ÖA prosesini içeren senaryonun İD sonucu ise 799,19 kg CO₂ Eq/1 ton dallı darı ile çevreye en ağır yüklemeyi yapan senaryo olarak belirlenmiştir. Hesaplanan yüklemenin sebebi hidrodinamik kaviteasyon ÖA prosesi sırasında kullanılan ve fosil kaynaklı olduğu kabul edilen soğutma enerjisidir. Soğutma enerjisinin net İD etkisine olan yükünü tespit etmek amacıyla senaryo 3 ve 4 için kaviteasyon reaktörünün soğutulmadığı kabul edilen konfigürasyonlar modellenmiş ve İD etkileri sırasıyla, 62,03 kg CO₂ Eq ve – 610,30 kg CO₂ Eq olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar soğutma ihtiyacının minimize edilmesi halinde senaryo 4’ün Türkiye’de dallı darıdan biyoyakıt üretiminde değerlendirilebilecek bir alternatif olduğunu göstermektedir. Tüm senaryolar mineral gübrenin ikame edileceği kabulü sebebiyle KİSE, non-KİSE ve TSÖ etki kategorilerinde çevresel açıdan olumlu etkilere sahiptir. FOO, KÖ ve DÖ etki kategorilerinde hesaplanan çevresel yüklemeler üzerindeki en önemli katkı ise üretilen metanın elektrik ve ısı enerjisine dönüştürüleceği kabul edilen kojenerasyon ünitesinin emisyonlarından kaynaklanmaktadır.

YDEA sonrasında yapılan duyarlılık ve belirsizlik analizlerinin sonuçları pH tampon kimyasalları ve hidrodinamik kaviteasyonda kullanılan soğutma enerjisinin sonuçlar üzerindeki hassasiyetini ortaya çıkartmıştır. Elde edilen YDA sonuçları, termal – NaOH ÖA ile Türkiye’de üretilen dallı darıdan biyoyakıt üretiminin sürdürülebilir bir proses konfigürasyonu olduğunu göstermiştir.

Çizelge 5.3. YDA için değerlendirilen etki kategorileri ve her bir senaryonun bu etki kategorilerine ait net sonuçları

Senaryo	İD (kg CO ₂ eq)	SOT (kg CFC 11 eq)	KİSE (CTUh)	Non- KİSE (CTUh)	PM (kg PM _{2,5} eq)	İR (kBq U235 eq)	FOO (kg NMVOC)	KA (mol H ⁺ eq)	KÖ (mol N eq)	TSÖ (kg P eq)	DÖ (kg N eq)	TSE (CTUe)	FKT (MJ)	EKT (kg antimony eq)
0	180.69	4.90E ⁻⁰⁵	-1.32E ⁻⁰⁴	-4.62E ⁻⁰⁴	-0.26	16.85	3.82	6.46	27.80	-0.27	3.41	46.06	1462	0.06
1	-272.17	5.68E ⁻⁰⁶	-3.17E ⁻⁰⁵	-1.30E ⁻⁰⁴	-1.20	19.18	2.00	0.91	11.99	-0.10	1.42	-142.70	-8030	0.01
2	-745.25	-1.77E ⁻⁰⁵	-3.32E ⁻⁰⁵	-1.53E ⁻⁰⁴	-1.11	26.33	2.11	0.45	11.81	-0.11	1.47	-310.03	-16559	0.01
3	799.19	9.81E ⁻⁰⁵	-2.62E ⁻⁰⁵	-7.20E ⁻⁰⁵	0.31	27.82	3.06	4.26	15.51	-0.02	1.71	97.53	12359	0.03
4	126.90	7.26E ⁻⁰⁵	-2.68E ⁻⁰⁵	-1.02E ⁻⁰⁴	-0.36	36.74	3.17	2.65	15.26	-0.05	1.75	-130.36	-548	0.03

Bu tez çalışması tüm kapsamı ile özgünlük taşımaktadır. Tez çalışması kapsamında, ülkemize özgü olmayan dallı darının Konya – Karapınar’da yetiştirilen Kanlow çeşidine ait örneklerinden üç hasat döneminde karakterizasyon analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar ülkemizde yetiştirilen dallı dariya ait kompozisyonun Kuzey Amerika’da yetiştirilenler ile uyumlu olduğunu göstermiştir. Bu tez kapsamında etanol ve metan olmak üzere biyoyakıt üretimini zenginleştirmek için dallı dariya ön arıtma prosesleri uygulanarak bu ön arıtma prosesleri optimize edilmiş ve ardından farklı konfigürasyon ile sistem atıklarını minimize eden bir yaklaşımla biyoyakıt üretimi planlanmıştır. Kurgulanan bu konfigürasyonlara enerji bitkisinin üretimi de dâhil edilerek yaşam döngüsü analizi yapılmıştır. Bu kapsamda doktora çalışması enerji bitkisinden ön arıtma prosesleri ile kombine fermantasyon proseslerinin kullanıldığı, iki biyoyakıt üretiminin bütüncül bir yaklaşımla değerlendirildiği bir perspektife sahiptir. Bu tez kapsamında optimize edilen ön arıtma yöntemlerinin YDA ile değerlendirilmesi de literatürde mevcut değildir. Çıktıları ile lignoselülozik biyoyakıt üretimine katkı sağlayacağı düşünülen tez çalışması gelecek çalışmalar için bir referans olma özelliği taşıyan literatürdeki ilk çalışmadır.

Bu tez çalışması kapsamında, termal – NaOH ve hidrodinamik kavitasyon olmak üzere iki ÖA yöntemi dallı darıdan üretilebilecek biyoyakıt miktarının maksimize edilebilmesi için optimize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, uygulanan ÖA yöntemlerinin lignoselülozik materyal üzerinde delignifikasyona ek olarak solubilizasyon etkisine de sahip olduğunu göstermektedir. Bu kapsamda, yapılan çalışma ÖA proses koşullarının solubilizasyon ve delignifikasyon üzerindeki etkilerinin daha iyi anlaşılabilmesi için ÖA sonrası lignoselülozik fraksiyonların tespiti analizi ile genişletilebilir. Buna ek olarak etanol ve metan üretim proseslerinin ürün üretim hızları ve reaksiyon hız sabitleri hesaplanarak reaksiyon kinetikleri belirlenebilir. Lignoselülozik kaynaklardan üretilmesi, mevcut teknoloji gelişimi aşamasında kısmen zorlu olmakla birlikte etanol, piyasa değeri açısından biyogazdan daha değerli bir yakıttır. Lignoselülozik etanol üretim veriminin artırılması ve teknolojisinin geliştirilmesi için pek çok çalışma yürütülmektedir. Ayrıca fermantasyon işlemi etanolden farklı olarak başka platform kimyasalların da sentezlenmesine imkan veren bir prosestir. Bu nedenle, fermantasyon prosesinin ÖA sonrası yalnızca katı faz yerine, katı-sıvı karışık faz ile çalıştırılması, farklı fermantatif mikroorganizmaların denenerek beş karbonlu şekerlerin de kullanılmasının sağlanması, alternatif fermantasyon yolları ile farklı platform kimyasalların üretilmesi gibi araştırmalar yapılabilir. Ayrıca, YDA için mevcut verilerin geliştirilmesi, farklı senaryoların ya da sistem sınırlarının denenmesi ile konu hakkındaki bakış açısının daha da genişletilmesi mümkün olabilir. Örneğin dallı darının marjinal topraklar yerine toprak kullanım değişikliğine sebep olduğu topraklarda yetiştirildiği kabul edilen senaryolar ya da farklı fermantasyon konfigürasyonları içeren senaryolar değerlendirilebilir. Fonksiyonel birim olarak dallı dari değil, dallı darıdan üretilen biyoyakıtın seçildiği sistemler tasarlanarak fosil kaynaklı taşımacılık yakıtlarının çevresel etkileri ile karşılaştırılmaları yapılabilir.

6. KAYNAKLAR

- Abbasi, T., Tauseef, S. M. and Abbasi, S. A. 2012. Anaerobic digestion for global warming control and energy generation – An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 3228 – 3242.
- Adapa, P. K., Karunakaran, C., Tabil, L. G. and Schoenau, G. J. 2009. Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared spectroscopy. CSBE/SCGAB 2009 Annual Conference, Paper No: CSBE09-307. Prince Edward Island, Canada.
- Adapa, P. K., Schoenau, L. G., Canam, T. and Dumonceaux, T. 2011. Quantitative analysis of lignocellulosic components of non-treated and steam exploded barley, canola, oat and wheat straw using fourier transform infrared spectroscopy. *Journal of Agricultural Science and Technology B*, 1, 177–188.
- ADM1 – Anaerobic Digestion Model No:1, 2002. IWA Task Group for Mathematical Modelling of Anaerobic Digestion Processes, IWA Publishing, 80 p.
- Adom, F. and Dunn, J. B. 2015. Material and energy flows in the production of macro and micronutrients, buffers and chemicals used in biochemical processes for the production of fuels and chemicals from biomass. Argonne National Laboratory, Energy Systems Division, 16 p.
- Agbor, V. B., Cicek, N., Sparling, R., Berlin, A. and Levin, D. B. 2011. Biomass pretreatment: Fundamentals toward application. *Biotechnology Advances*, 29: 675-685.
- Aita, G. A., Salvi, D. A. and Walker, M. S. 2011. Enzyme hydrolysis and ethanol fermentation of dilute ammonia pretreated energy cane. *Bioresource Technology*, 102(6), 4444–4448.
- Akman, H. E. 2019. Dallı darıdan üretilbilecek metan miktarının artırılması için ön işlem ve tavuk gübresi ile ko-fermantasyonunun incelenmesi, Doktora Tezi, Akdeniz Üniversitesi, Antalya.
- Alkaya, E. 2008. Biorefining of Sugar Beet Processing Wastes by Anaerobic Biotechnology: Waste Stabilization and Bioproduct Formation. Ms. Sc. Thesis, Orta Doğu Teknik Üniversitesi. Ankara, 114 p.
- Almeida, J. R. M., Modig, T., Petersson, A., Hahn-Hagerdal, B., Liden, G. and Gorwa-Grauslund, M. F. 2007. Increased tolerance and conversion of inhibitors in lignocellulosic hydrolysates by *Saccharomyces cerevisiae*. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 82, 340 – 349.
- Althuri, A., Chintagunta, A. D., Sherpa, K. C. and Banerjee, R. 2018. Simultaneous Saccharification and Fermentation of Lignocellulosic Biomass. *Biorefining of Biomass to Biofuels*, Springer International, Switzerland, 372 p.
- Ang, T. N., Ngoh, G. C., Seak, A., Chua, M. and Lee, M. G. 2012. Elucidation of the effect of ionic liquid pretreatment on rice husk via structural analyses Elucidation of the effect of ionic liquid pretreatment on rice husk via structural analyses. *Biotechnology for Biofuels*, 5(September), 1–10.

- Anonim-I 1993. Life Cycle Assessment: Inventory Guidelines and Principals. U.S. Environmental Protection Agency. Office of Research and Development. EPA/600/R-92/245
- Appels, L., Baeyens, J., Degreve, J. and Dewil, R. 2008. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34, 755 – 781.
- APHA/AWWA/WEF, 2005. Standard methods for the examination of water and wastewater, 21th Ed., APHA, Washington, D.C.
- ASAE. S319.3, 2003. Method of Determining and Expressing Fineness of Feed Materials by Sieving, American Society of Agricultural and Biological Engineers (ASABE).
- Aurangzaib, M., Moore, K. J., Archontoulis, S. V., Heaton, E. A., Lenssen, A. W. and Fei, S. 2016. Compositional differences among upland and lowland switchgrass ecotypes grown as a bioenergy feedstock crop. *Biomass and Bioenergy*, 87, 169 – 177.
- Aurangzaib, M., Moore, K. J., Lenssen, A. W., Archontoulis, S. V., Heaton, E. A. and Fei, S. 2018. Developmental morphology and biomass yield of upland and lowland switchgrass ecotypes grown in Iowa. *Agronomy*, 8, 61 – 75.
- Babujanathanam, R. and Kavitha, P. 2014. Simultaneous saccharification and fermentation of dilute acid pretreated red algae (*Gelidiella acerosa*) for bioethanol production. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 36(12), 1305–1314.
- Badve, M. P., Gogate, P. R., Pandit, A. B. and Csoka, L. 2014. Hydrodynamic cavitation as a novel approach for delignification of wheat straw for paper manufacturing. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21: 162-168.
- Baeyens, J., Kang, Q., Appels, L., Dewil, R., Lv, Y. and Tan, T. 2015. Challenges and opportunities in improving the production of bio-ethanol. *Progress in Energy and Combustion Science*, 47, 60 – 88.
- Bai, Y., Luo, L. and van der Voet, E. 2010. Life cycle assessment of switchgrass-derived ethanol as transport fuel. *International Journal of Life Cycle Assessment* 15, 468 – 477.
- Bali, G., Meng, X., Deneff, J. I., Sun, Q. and Ragauskas, A. J. 2015. The effect of alkaline pretreatment methods on cellulose structure and accessibility. *Chemsuschem Communications*, 8, 275–279.
- Ballesteros, L. F., Michelin, M., Vicente, A. A., Teixeira, J. A. and Cerqueira, M. A. 2018a. Lignocellulosic materials: Sources and processing technologies. *Lignocellulosic Materials and Their Use in Bio – based Packaging*. SpringerLink pp: 13 – 33.
- Ballesteros, L. F., Michelin, M., Vicente, A. A., Teixeira, J. A. and Cerqueira, M. A. 2018b. Functional properties of lignocellulosic materials. *Lignocellulosic Materials and Their Use in Bio – based Packaging*. SpringerLink pp: 35 – 47. .
- Bals, B., Teachworth, L., Dale, B. and Balan, V. 2007. Extraction of proteins from switchgrass using aqueous ammonia within an integrated biorefinery. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 143(2), 187–198.

- Banerjee, G., Car, S., Liu, T., Williams, D. L., Meza, S. L., Walton, J. D. and Hodge, D. B. 2011. Scale-up and integration of alkaline hydrogen peroxide pretreatment, enzymatic hydrolysis and ethanolic fermentation. *Biotechnology and Bioengineering*, 109(4), 922 – 931.
- Bansal, A., Illukpitiya, P., Singh, S. P. and Tegegne, F. 2013. Economic competitiveness of ethanol production from cellulosic feedstock in tennessee. *Renewable Energy*, 59, 53–57.
- Bansal A., Illukpitiya P., Tegegne F. and Singh S. P. 2016. Energy efficiency of ethanol production from cellulosic feedstock. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 58, 141 – 146.
- Barbu, M. C., Reh, R. and Çavdar, A. D. 2017. Non – wood lignocellulosic composites. *Material Science and Engineering: Concepts, Methodologies, Tools and Applications*. IGI Global pp: 947 – 977.
- Barros-Rios, J., Romani, A., Peleteiro, S., Garrote, G. and Ordas, B. 2016. Second-generation bioethanol of hydrothermally pretreated stover biomass from maize genotypes. *Biomass and Bioenergy*, 90, 42–49.
- Başar, İ. A. 2018. Dallı darı bitkisinden hidrojen peroksit – asetik asit ön arıtma yöntemi ile biyoyakıt üretim prosesinin optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi, Antalya.
- Başar, E., Acaroğlu, M. ve Kan, M. 2008. Peletlenmiş dallı darının (*Panicum virgatum*) biyoyakıt olarak kullanım ekonomisi. VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu.
- Baxi, P. B. and Pandit, A. B. 2012. Using cavitation for delignification of wood. *Bioresource Technology*, 110: 697-700.
- Bergman, R. D., Reed, D. L., Taylor, A. M., Harper, D. P. and Hodges, D. G. 2015. Cradle-to-gate life cycle assessment of switchgrass fuel pellets manufactured in the Southeastern United States. *Wood and Fiber Science* 47(2), 147 – 159.
- Bezerra, M. A., Santelli, R. E., Oliveira, E. P., Villar, L. S. and Escaleira, L. A. 2008. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*, 76(5), 965–977.
- Bichraoui-Draper, N., Xu, M., Miller, S. A. and Guillaume, B. 2015. Agent-based life cycle assessment for switchgrass-based bioenergy systems. *Resources, Conservation and Recycling* 103, 171 – 178.
- Bisinella, V., Conradsen, K., Christensen, T. H., Astrup, T. F. 2016. A global approach for sparse representation of uncertainty in life cycle assessments of waste management systems. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 21, 378–394.
- Boczka, G., Gagol, M., Klein, M. and Przyjazny, A. 2018. Effective method of treatment of effluents from production of bitumens under basic pH conditions using hydrodynamic cavitation aided by external oxidants. *Ultrasonics – Sonochemistry*, 40, 969 – 979.
- Bodner, G. M. 1986. Metabolism Part I: Glycolysis for the Embden-Meyerhoff pathway. *Journal of Chemical Education*, 63(7), 566.

- Braguglia, C. M., Gagliano, M. C. and Rossetti, S. 2012. High frequency pretreatment for sludge anaerobic digestion: Effect on floc structure and microbial population. *Bioresource Technology*, 110, 43-49.
- Bridoux, G., Dhulster, P. and Manem, J., 1994. Grease Analysis on Municipal Waste Water Treatment Plants. *Techniques Sciences Methodes*, 5: Pp. 257-262.
- Buffiere, P., Loisel, D., Bernet, N. and Delgenes, J. P. 2006. Towards new indicators for the prediction of solid waste anaerobic digestion properties. *Water Science and Technology*, 53(8), 233–241.
- Butkutė, B., Lemežienė, N., Cesevičienė, J., Liatukas, Ž. and Dabkevičienė, G. 2013. Carbohydrate and lignin partitioning in switchgrass *Panicum virgatum* biomass as a bioenergy feedstock. *Zemdirbyste-Agriculture*, 100(3), 251–260.
- Camesasca, L., Ramírez, M. B., Guigou, M., Ferrari, M. D. and Lareo, C. 2015. Evaluation of dilute acid and alkaline pretreatments, enzymatic hydrolysis and fermentation of napiergrass for fuel ethanol production. *Biomass and Bioenergy*, 74, 193–201.
- Canabarro, N. I., Alessio, C., Foletto, E. L., Kuhn, R. C., Priamo, W. L. and Mazutti, M. A. 2017. Ethanol production by solid-state saccharification and fermentation in a packed-bed bioreactor. *Renewable Energy*, 102, 9–14.
- Capecchi, L., Galbe, M., Wallberg, O., Mattarelli, P. and Barbanti, L. 2016. Combined ethanol and methane production from switchgrass (*Panicum virgatum* L.) impregnated with lime prior to steam explosion. *Biomass and Bioenergy*, 90, 22–31.
- Carpenter, D. L., Bain, R. L., Davis, R. E., Dutta, A., Feik, C. J., Gaston, K. R., Jablonski, W., Philips, S.D. and Nimlos, M. R. 2010. Pilot-scale gasification of corn stover, switchgrass, wheat straw, and wood: 1. Parametric study and comparison with literature. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49(4), 1859–1871.
- Carrere, H., Sialve, B., Bernet, N. 2009. "Improving pig manure into biogas by thermal and thermo-chemical pretreatments", *Bioresource Technology*, 100, 3690–3694.
- Chandrasekaran, S. R., Hopke, P. K., Rector, L., Allen, G. and Lin, L. 2012. Chemical composition of wood chips and wood pellets. *Energy and Fuels*, 26(8), 4932–4937.
- Chang, V.S., Burr, B., and Holtapple, M.T. 1997. Lime pretreatment of switchgrass. *Applied Biochemistry Biotechnology*, 63,(5), 3-19.
- Chang, H. N., Kim, N. J., Kang, J., Jeong, C. M. 2010. Biomass-derived volatile fatty acid platform for fuels and chemicals. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 15, 1-10.
- Chapla, D., Parikh, B. S., Liu, L. Z., Cotta, M. A. and Kumar, A. K. 2015. Enhanced cellulosic ethanol production from mild-alkali pretreated rice straw in SSF using *Clavispora NRRL Y-50464*. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 9(4), 381–388.
- Chen, Y., Cheng, J. J. and Creamer, K. S. 2008. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology*, 99, 4044 – 4064.

- Cherubini, F. and Jungmeier, G. 2010. LCA of biorefinery concept producing bioethanol, bioenergy and chemicals from switchgrass. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 15, 53 – 66.
- Chi, Z., Zhao, X., Daugaard, T., Dalluge, D., Rover, M., Johnston, P., Salazar, A. M., et al. 2019. Comparison of product distribution, content and fermentability of biomass in a hybrid thermochemical/biological processing platform. *Biomass and Bioenergy*, 120, 107 – 116.
- Cianchetta, S., Bregoli, L. and Galletti, S. 2017. Microplate-based evaluation of the sugar yield from giant reed, giant miscanthus and switchgrass after mild chemical pretreatments and hydrolysis with tailored *Trichoderma* enzymatic blends. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 183, 876 – 892.
- Clavreul, J., Guyonnet, D. and Christensen, T. H. 2012. Quantifying uncertainty in LCA modelling of waste management systems. *Waste Management*, 32, 2482–2495.
- Clavreul, J., Baumeister, H., Christensen, T. H. and Damgaard, A. 2014. An environmental assessment system for environmental technologies. *Environmental Modelling & Software*, 60, 18–30.
- Cole, D. P., Smith, E. A., Dalluge, D., Wilson, D. M., Heaton, E. A., Brown, R. C. and Lee, Y. J. 2013. Molecular characterization of nitrogen – containing species in switchgrass bio-oils at various harvest times. *Fuel*, 111, 718–726.
- Costa, D., Quinteiro, P. and Dias, A. C. 2019. A systematic review of life cycle sustainability assessment: Current state, methodological challenges and implementation issues. *Science of the Total Environment*, 686, 774–787.
- Çetecioglu, Z., İnce, B., Gros, M., Mozaz Rodriguez, S., Barcelo, D., Orhon, D. and İnce, O. 2013. Chronic impact of tetracycline on the biodegradation of an organic substrate mixture under anaerobic conditions. *Water Research*, 47, 2959–2969.
- Çoban, Ö. 2018. Alkali hidrojen peroksit (ahp) ön arıtma prosesinin dallı darıdan etanol ve biyogaz üretim verimine etkisinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi, Antalya.
- Daylan, B. and Cılız, N. 2016. Life cycle assessment and environmental life cycle costing analysis of lignocellulosic bioethanol as an alternative transportation fuel. *Renewable Energy*, 89, 578–587.
- Demirel, B., Yenigun, O., Onay, T. T. 2005. Anaerobic treatment of dairy wastewaters: A review. *Process Biochemistry*, 40:2583–95.
- Demirer, G. 2011. Yaşam Döngüsü Analizi Pratik Yaşam Döngüsü Analizi Klavuzu AB Sürecinde İşletmeler ve Kamu için Yaşam Döngüsü Analizi Yöntem ve Örnekleri. Sürdürülebilir Üretim ve Tüketim Yayınları – I, 44 s.
- Dererie, D. Y., Trobro, S., Momeni, M. H., Hansson, H., Blomqvist, J., Passoth, V., Schnürer, A., Sandgren, M. and Ståhlberg, J. 2011. Improved bio-energy yields via sequential ethanol fermentation and biogas digestion of steam exploded oat straw. *Bioresource Technology*, 102, 4449 – 4455.
- Deshavath, N. N., Veeranki, V. D. and Goud, V. V. 2019. Lignocellulosic feedstocks for the production of bioethanol: availability, structure and composition. Sustainable Bioenergy, Rai, M. and Ingle A. (Eds). Elsevier, 416 p.

- Dien, B. S., Mitchell, R. B., Bowmann, M. J., Jin, V. L., Quarterman, J., Schmer, M. R., Singh, V. and Slininger, P. J. 2018. Bioconversion of pelletized big bluestem, switchgrass and low diversity grass mixtures into sugars and bioethanol. *Frontiers in Energy Research*, 6, 129.
- Dowe, N. and Mcmillan, J. 2008. SSF Experimental Protocols — Lignocellulosic Biomass Hydrolysis and Fermentation Laboratory Analytical Procedure (LAP) SSF Experimental Protocols — Lignocellulosic Biomass Hydrolysis and Fermentation Laboratory Analytical Pro. *Renewable Energy*, (10/30/2001), 19.
- Dreywood, R., 1946. Qualitative test for carbohydrate material. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 18, 199.
- Du, J., Chen, L., Li, J., Zuo, R., Yang, X., Chen, H., Zhuang, X. and Tian, S. 2018. High-solids ethanol fermentation with single-stage methane anaerobic digestion for maximizing bioenergy conversion from a C4 grass (*Pennisetum purpureum*). *Applied Energy*, 215, 437–443.
- Duan, X., Zhang, C., Ju, X., Li, Q., Chen, S., Wang, J. and Liu, Z. 2013. Effect of lignocellulosic composition and structure on the bioethanol production from different poplar lines. *Bioresource Technology*, 140, 363–367.
- Earles, J. M. and Halog, A. 2011. Consequential life cycle assessment: a review. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 16, 445–453.
- Ebrahimi, M., Caparanga, A. R., Ordone, E. E. and Villaflores, O. B. 2017. Evaluation of organosolv pretreatment on the enzymatic digestibility of coconut coir fibers and bioethanol production via simultaneous saccharification and fermentation. *Renewable Energy*, 109, 41–48.
- Elcock, D. 2007. Life cycle thinking for the oil and gas exploration and production industry. Argonne National Laboratory, ANL/EVS/R-07/5. Chicago, ABD, 160 p.
- El-Mashad, H. M. 2015. Biomethane and ethanol production potential of *Spirulina platensis* algae and enzymatically saccharified switchgrass. *Biochemical Engineering Journal*, 93: 119-127.
- EPDK, 2012. Benzin Türlerine Etanol Harmanlanması Hakkında Tebliğ. 28346 sayılı ve 16.06.2017 son değişiklik tarihli.
- Fahmi, R., Bridgwater, A. V., Darvell, L. I., Jones, J. M., Yates, N., Thain, S. and Donnison, I. S. 2007. The effect of alkali metals on combustion and pyrolysis of *Lolium* and *Festuca* grasses, switchgrass and willow. *Fuel*, 86(10–11), 1560–1569.
- Fengel, D. and Wegener, G. 1989. Wood chemistry, ultrastructure, reactions. Walter de Gruyter, New York pp: 613.
- Fermoso, F. G., Serrano, A., Alonso-Farinas, B., Fernandez-Bolanos, J., Borja, R., Rodriguez-Gutierrez, G. 2018. Valuable compound extraction, anaerobic digestion and composting: A leading biorefinery approach for agricultural wastes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 66, 8451 – 8468.
- Fernandes, M. C., Ferro, M. D., Paulino, A. F. C., Mendes, J. A. S., Gravitis, J., Evtuguin, D. V. and Xavier, A. M. R. B. 2015. Enzymatic saccharification and bioethanol

- production from *Cynara cardunculus* pretreated by steam explosion. *Bioresource Technology*, 186, 309–315.
- Filikci, C. and Marakoğlu, T. 2017. Determination of mechanization properties in switchgrass (*Panicum virgatum* L.) agriculture. *Selcuk Journal of Agriculture and Food Sciences*, 31(3), 111 – 115.
- Fockink, D. H., Maceno, M. A. C. and Ramos, L. P. 2015. Production of cellulosic ethanol from cotton processing residues after pretreatment with dilute sodium hydroxide and enzymatic hydrolysis. *Bioresource Technology*, 187, 91–96.
- Forrestal, P. J., Adani, F., Snauwaert, E., Veeken, A., Bernard, J. P. and Jensen, L. S. 2016. Towards increasing the mineral fertiliser replacement value of bio-based fertilisers. *EIP – AGRI Focus Group – Nutrient recycling*, 21 p.
- Frigon, J. C., Mehta, P. and Guiot, S. R. 2012. Impact of mechanical, chemical and enzymatic pre-treatments on the methane yield from the anaerobic digestion of switchgrass. *Biomass and Bioenergy*, 36, 1–11.
- Fu, S. F., Wang, F., Yuan, X. Z., Yang, Z. M., Luo, S. J., Wang, C. S. and Guo, R. B. 2015. The thermophilic (55°C) microaerobic pretreatment of corn straw for anaerobic digestion. *Bioresource Technology*, 175, 203–208.
- Garlock R. J., Balan V., Dale B. E., Pallapolu V. R., Lee Y. Y., Kim Y., Mosier N. S., Ladisch M. R., Holtzapple M. T., Falls M., Sierra R., Shi J., Ebrik M. A., Redmond T., Yang B., Wyman C. E., Donohoe B. S., Vinzant T. B., Elander R. T., Hames B., Thomas S. and Warner R. E. 2011. Comparative material balances around pretreatment technologies for the conversion of switchgrass to soluble sugars. *Bioresource Technology* 102, 11063 – 11071.
- Gebhart, D. L., Johnson, H. B., Mayeux, H. S. and Polley, H. W. 1994. The CRP increases soil organic carbon. *Journal of Soil and Water Conservation*, 49(5), 488–492.
- Geng, A., Xin, F. and Ip, J. yu. 2012. Ethanol production from horticultural waste treated by a modified organosolv method. *Bioresource Technology*, 104, 715–721.
- Geng, W., Venditti, R.A., Pawlak, J.J. and Chang, H.M. 2018. Effect of delignification on hemicellulose extraction from switchgrass, poplar and pine and its effect on enzymatic convertibility of cellulose-rich residues. *BioResources*, 13(3), 4946–4963.
- Gerakines, P. A., Schutte, W. A., Greenberg, J. M. and van Dishoeck, E. F. 1995. The infrared band strengths of H₂O, CO and CO₂ in laboratory simulations of astrophysical ice mixtures. *Astronomy & Astrophysics*, 296, 810-818.
- Gerardi, M. H. 2003. The Microbiology of anaerobic digesters. John Wiley&Sons Inc. Publications, USA, 188 p.
- Gilpin, G. S. and Andrae, A. S. G. 2017. Comparative attributional life cycle assessment of European cellulase enzyme production for use in second generation lignocellulosic bioethanol production. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 22, 1034 – 1053.
- Gogate, P. R. 2008. Cavitation reactors for process intensification of chemical processing applications: A critical review. *Chemical Engineering and Processing*, 47: 515-527.

- Gökgöl, S. 2016. Sera atıklarından metan üretim veriminin artırılması için alkali hidrojen peroksit (AHP) ön arıtma prosesinin optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi, Antalya.
- Gönen, Ç. 2018. Enhancing bioconversion potential of duckweed by acid and hydrogen peroxide pretreatment methods to improve biofuel productivity. *Sugar Tech*, 20:4, 474–481.
- Grady, C. P. L., Daigger, G. T. and Lim, H. C. 1999. Biological Wastewater Treatment, 2nd Edition. Marcel Dekker, New York, USA, 1093p.
- Granato, D., Bigaski, J., Castro, I.A. and Masson, M. L. 2010. Sensory evaluation and physicochemical optimisation of soy-based desserts using response surface methodology. *Food Chemistry*, 121:3, 899-906.
- Grigatti, M., Barbanti, L., Pritoni, G. and Venturi, G. 2004. Comparison of switchgrass (*Panicum virgatum* L.) genotypes as potential energy crop. *2nd World Conference on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection*, Rome, Italy.
- Gupta, R. and Lee, Y. Y. 2010. Investigation of biomass degradation mechanism in pretreatment of switchgrass by aqueous ammonia and sodium hydroxide. *Bioresource Technology*, 101, 8185–8191.
- Guo, X., Cavka, A., Jönsson, L. J. and Hong, F. 2013. Comparison of methods for detoxification of spruce hydrolysate for bacterial cellulose production. *Microbial Cell Factories*, 12, 93–107.
- Hamelin, L., Wesnaes, M., Wenzel, H. and Petersen, B. M. 2011. Environmental consequences of future biogas technologies based on separated slurry. *Environmental Science & Technology*, 45, 5869–5877.
- Hauschild, M. Z., Goedkoop, M., Guinee, J., Heijungs, R., Huijbregts, M., Joliet, O., Margni, M., De Schryver, A., Humbert, S., Laurent, A., Sala, S. and Pant, R. 2013. Identifying best existing practise for characterization modeling in life cycle impact assessment. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 18, 683–697.
- Heinrichs, D. M., Poggi-Varaldo, H. M. and Olieskewicz, J. A. 1990. Effects of ammonia on anaerobic digestion of simple organic substrates. *Journal of Environmental Engineering*, 116, 698-710.
- Henriksen, T., Astrup, T. F. and Damgaard, A. 2018. Linking data choices and context specificity in life cycle assessment of waste treatment technologies: A landfill case study. *Research and Analysis*, 22(5), 1039 – 1049.
- Hilares, R. T., César Dos Santos, J., Ahmed, M. A., Jeon, S. H., Silvério Da Silva, S., Han, J. I. 2016. Hydrodynamic cavitation-assisted alkaline pretreatment as a new approach for sugarcane bagasse biorefineries. *Bioresource Technology*, 214, 609-614.
- Hilares, R. T., Ienny, J. V., Marcelino, P. F., Ahmed, M. A., Antunes, F. A. F., da Silva, S. S. and dos Santos, J. C. 2017. Ethanol production in a simultaneous saccharification and fermentation process with interconnected reactors employing hydrodynamic cavitation pretreated sugarcane bagasse as raw material. *Bioresource Technology*, 243, 652–659.

- Hu, Z., Sykes, R., Davis, M. F., Brummer, E. C. and Ragauskas, A. J. 2010. Chemical profiles of switchgrass. *Bioresource Technology*, 101, 3253–3257.
- Hu, Z. and Ragauskas A. J. 2011. Hydrothermal Pretreatment of Switchgrass. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50, 4225–4230.
- Hu, Z., Foston, M. B. and Ragauskas, A. J. 2011. Biomass characterization of morphological portions of alamo switchgrass. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(14), 7765–7772.
- Huang, Q., Yan, Q., Fu, J., Lv, X., Xiong, C., Lin, J. and Liu, Z. 2011. Comparative study of different alcoholate pretreatments for enhanced enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*, 211, 464–471.
- Hsu, T. C., Guo, G. L., Chen, W. H. and Hwang, W. S. 2010. Effect of dilute acid pretreatment of rice straw on structural properties and enzymatic hydrolysis. *Bioresource Technology*, 101(13), 4907–4913.
- Hsu, C. L., Chang, K. S., Lai, M. Z., Chang, T. C., Chang, Y. H. and Jang, H. Der. 2011. Pretreatment and hydrolysis of cellulosic agricultural wastes with a cellulase-producing *Streptomyces* for bioethanol production. *Biomass and Bioenergy*, 35(5), 1878–1884.
- ILCD Handbook. 2011. General guide for life cycle assessment – detailed guidance. European Commission, EC – JRC, Luxembourg, 417 p.
- Imam, T. and Capareda, S. 2012. Characterization of bio-oil, syn-gas and bio-char from switchgrass pyrolysis at various temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 93, 170–177.
- Ishola, M. M., Ylittero, P. and Taherzadeh, M. J. 2015. Co-utilization of glucose and xylose for enhanced lignocellulosic ethanol production with reverse membrane bioreactors. *Membranes*, 5, 844–856.
- Iskalieva, A., Yimmou, B.M., Gogate, P.R., Horvath, M., Horvath, P.G. and Csoka, L. 2012. Cavitation assisted delignification of wheat straw: A review. *Ultrasonics Sonochemistry*, 19, 984–993.
- ISO 14040:2006, Environmental management – Life cycle assessment: Requirements and guidelines.
- Işıkgör, F.H. and Becer, C. R. 2016. Lignocellulosic biomass: A sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. *Polymer Chemistry*, 6, 4497–4559.
- Iversen, J. A. 2014. Optimization of lignocellulosic bioethanol production using pentose fermenting yeasts and raman spectroscopy. PhD Thesis. Aalborg University, Denmark, 123 p.
- Jackowiak, D., Frigon, J. C., Ribeiro, T., Pauss, A. and Guiot, S. 2011. Enhancing solubilisation and methane production kinetic of switchgrass by microwave pretreatment. *Bioresource Technology*, 102(3), 3535–3540.
- Jansen, M. L. A., Bracher, J. M., Papapetridis, I., Verhoeven, M. D., de Bruijn, H., de Waal, P. P., van Maris, A. J. A., Klaassen, P. and Pronk, J. T. 2017. *Saccharomyces cerevisiae* strains for second-generation ethanol production: from

- academic exploration to industrial implementation. *FEMS Yeast Research*, 17, 1–20.
- Jin, P., Bhattacharya, S. K., Williams, C. J. and Zhang, H. 1998. Effects of sulfide addition on copper inhibition in methanogenic systems. *Water Research*, 32, 977–988.
- Jin, G., Bierma, T. and Walker, P. M. 2014. Low-heat, mild alkaline pretreatment of switchgrass for anaerobic digestion. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 49, 565–574.
- Joao, K. A. G. 2013. Pretreatment of different types of lignocellulosic biomass using ionic liquids. Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciencias e Tecnologia, 164 p.
- Jönsson, L. J. and Martin, C. 2016. Pretreatment of lignocellulose: Formation of inhibitory by-products and strategies for minimizing their effects. *Bioresource Technology*, 199, 103–112.
- Kandasamy, M., Hamawand, I., Bowtell, L., Seneweera, S., Chakrabarty, S., Yusaf, T., Shakoar, Z., Algayyim, S and Eberhard, F. 2017. Investigation of ethanol production potential from lignocellulosic material without enzymatic hydrolysis using the ultrasound technique. *Energies*, 10(1).
- Karimi, K., Shafiei, M. and Kumar, R. 2013. Progress in physical and chemical pretreatment of lignocellulosic biomass. *Biofuel Technologies Recent Developments*, pp: 53 – 96.
- Karimi, M., Jenkins, B. and Stroeve, P. 2014. Ultrasound irradiation in the production of ethanol from biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 40, 400–421.
- Karp, E. M., Resch, M. G., Donohoe, B. S., Ciesielski, P. N., O'Brien, M. H., Nill, J. E., Mittal, A., Bidy, M. J. and Beckham, G. T. 2015. Alkaline pretreatment of switchgrass. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 3, 1479–1491.
- Kayhanian, M. 1999. Ammonia inhibition in high-solids biogasification: An overview and practical solutions. *Environmental Technology*, 20, 355–365.
- Kelley, T. R. 2010. Optimization, an important stage of engineering design. *The Technology Teacher*, 69(5), 18 – 23.
- Keshav, P. K., Naseeruddin, S. and Rao, L. V. 2016. Improved enzymatic saccharification of steam exploded cotton stalk using alkaline extraction and fermentation of cellulosic sugars into ethanol. *Bioresource Technology*, 214, 363–370.
- Keshwani, D. R. and Cheng, J. J. 2009. Switchgrass for bioethanol and other value-added applications: A review. *Bioresource Technology*.
- Keshwani, D. R. and Cheng, J. J. 2010. Microwave-based alkali pretreatment of switchgrass and coastal bermudagrass for bioethanol production. *Biotechnology Progress*, 26(3), 644–652.
- Khanal, S. K. 2008. *Anaerobic Biotechnology for Bioenergy Production: Principles and Applications*. A John Wiley & Sons, Ltd. Publications, USA, 299 p.

- Khanal, S. K., Surampalli, R.Y., Zhang, T.C., Lamsal, B.P., Tyagi, R.D., Kao, C.M. 2010. Bioenergy and Biofuel from Biowastes and Biomass. American Society of Civil Engineers, USA, 522 p.
- Kim, Y., Mosier, N. S., Ladisch, M. R., Pallapolui V. R., Lee, Y. Y., Garlock, R., Balan, V., et al. 2011. Comparative study on enzymatic digestibility of switchgrass varieties and harvests processed by leading pretreatment technologies. *Bioresource Technology*, 102, 11089–11096.
- Kim, S. M., Guo, J., Kwak, S., Jin, Y. S., Lee, D. K. and Singh, V. 2015. Effects of genetic variation and growing condition of prairie cordgrass on feedstock composition and ethanol yield. *Bioresource Technology*, 183, 70–77.
- Klöppfer, W. 1997. Life cycle assessment from the beginning to the current state. *Environmental Science and Pollution Research*, 4(4), 223–228.
- Koçar, G. and Civaş, N. 2013. An overview of biofuels from energy crops: Current status and future prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 28, 900–916.
- Kuhad, R. C., Gupta, R., Khasa, Y. P. and Singh, A. 2010. Bioethanol production from Lantana camara (red sage): Pretreatment, saccharification and fermentation. *Bioresource Technology*, 101(21), 8348–8354.
- Langone, M., Ferrentino, R., Trombino, G., Waubert De Puiseau, D., Andreottola, G., Rada, E.C. and Ragazzi, M. 2015. Application of a novel hydrodynamic cavitation system in wastewater treatment plants. *U.P.B. Scientific Bulletin, Series D*, 77: 225–234.
- Lee, I. and Han, J. I. 2013. The effects of waste-activated sludge pretreatment using hydrodynamic cavitation for methane production. *Ultrasonics Sonochemistry*, 20: 1450–1455.
- Leitner, V. and Lindorfer, J. 2016. Evaluation of technology structure based on energy yield from wheat straw for combined bioethanol and biomethane facility. *Renewable Energy*, 87, 193–202.
- Lewis, A. J., Ren, S., Ye, X., Kim, P., Labbe, N. and Borole, A. P. 2015. Hydrogen production from switchgrass via an integrated pyrolysis – microbial electrosynthesis process. *Bioresource Technology*, 195, 231–241.
- Li, J., Lin, J., Zhou, P., Wu, K., Liu, H., Xiong, C., Gong, Y., Xiao, W. and Liu, Z. 2014. One-pot simultaneous saccharification and fermentation: A preliminary study of a novel configuration for cellulosic ethanol production. *Bioresource Technology*, 161, 171–178.
- Li, X., Li, M., Pu, Y., Ragauskas, A. J., Klett, A. S., Thies, M. and Zheng, Y. 2018a. Inhibitory effects of lignin on enzymatic hydrolysis: The role of lignin chemistry and molecular weight. *Renewable Energy*, 123, 664–674.
- Li, X., Wei, Y., Xu, J., Xu, N. and He, Y. 2018b. Quantitative visualization of lignocellulose components in transverse sections of moso bamboo based on FTIR macro and micro spectroscopy coupled with chemometrics. *Biotechnology for Biofuels*, 11, 263–279.
- Liang, S. and Wan, C. 2017. Biorefinery lignin to renewable chemicals via sequential fractionation and depolymerization. *Waste Biomass Valorization*, 8, 393 – 400.

- Lijo, L., Frison, N., Fatone, F., Gonzales – Garcia, S., Feijoo, G. and Moreira, M. T. 2018. Environmental and sustainability evaluation of livestock waste management practices in Cyprus. *Science of the Total Environment*, 634, 127–140.
- Lin, Y. and Tanaka, S. 2006. Ethanol fermentation from biomass resources: Current state and prospects. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 69(6), 627–642.
- Liptow, C., Tillman, A. M., Janssen, M., Walberg, O. and Taylor, G. A. 2013. Ethylene based on woody biomass – what are environmental key issues of a possible future Swedish production on industrial scale. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 18, 1071–1081.
- Litescu, S.-C., Teodor, E. D., Truica, G.-I., Tach, A. and Radu, G.-L. 2012. Fourier Transform Infrared Spectroscopy – Useful Analytical Tool for Non-Destructive Analysis. *Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology*, 353–368.
- Lopes, M. L., Paulillo, S. C. de L., Godoy, A., Cherubin, R. A., Lorenzi, M. S., Giometti, F. H. C., Bernardino, C. D., et al. 2016. Ethanol production in Brazil: a bridge between science and industry. *Brazilian Journal of Microbiology*, 47S, 64–76.
- Loow, Y. L., Wu, T. Y., Yang, G. H., Jahim, J. M., Teoh, W. H. and Mohammad, A. W. 2016. Role of energy irradiation in aiding pretreatment of lignocellulosic biomass for improving reducing sugar recovery. *Cellulose*, 23, 2761–2789.
- Lowry, H. O., Rosebrough, J. N., Farr, L. and Randall, R. 1951. Protein measurement with the Folin reagent. *Journal of Biological Chemistry*, 193, 264–675.
- Madison, M. J., Coward-Kelly, G., Liang, C., Karim, M. N., Falls, M. and Holtzapple, M. T. 2017. Mechanical pretreatment of biomass – Part I: Acoustic and hydrodynamic cavitation. *Biomass and Bioenergy*, 98, 135 – 141.
- Magbanua, B. S., Adams, T. T. and Johnston, P. 2001. Anaerobic codigestion of hog and poultry waste. *Biosource Technology*, 76, 165-168.
- Makaju, S. O., Wu, Y. Q., Zhang, H., Kakani, V. G., Taliaferro, C. M. and Anderson, M. P. 2013. Switchgrass winter yield, year-round elemental concentrations and associated soil nutrients in a zero input environment. *Agronomy Journal*, 105(2), 463 – 470.
- Manual of Practice—WPCF. 1987. Water Pollution Control Federation. Task Force on Anaerobic Sludge Digestion. 118 p.
- Martin, M., Svensson, N., Fonseca, J. and Eklund, M. 2014. Quantifying the environmental performance of integrated bioethanol and biogas production. *Renewable Energy*, 61, 109–116.
- Martin, M. and Grossmann, I. E. 2014. Optimal simultaneous production of i-butene and ethanol from switchgrass. *Biomass and Bioenergy*, 61, 93–103.
- Martin, M. and Grossmann, I. E. 2015. Optimal production of furfural and DMF from algae and switchgrass. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 55, 3192–3202.

- Martins, L. H. da S., Rabelo, S. C. and Costa, A. C. 2015. Effects of the pretreatment method on high solids enzymatic hydrolysis and ethanol fermentation of the cellulosic fraction of sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*, 191, 312 – 321.
- Massé, D., Gilbert, Y., Savoie, P., Bélanger, G., Parent, G. and Babineau, D. 2011. Methane yield from switchgrass and reed canarygrass grown in Eastern Canada. *Bioresource Technology*, 102(22), 10286–10292.
- Mata-Alvarez, J. 2002. Biomethanization of the Organic Fraction of Municipal Solid Waste, IWA Publishing, London, UK. 339 p.
- McLaughlin S., Bouton J., Bransby D., Conger B., Ocumpaugh W., Parrish D., Taliaferro C., Vogel K. and Wullschleger S. 1999. Developing switchgrass as a bioenergy crop. *Perspectives on New Crops and New Uses* ASHS Press, Alexandria, VA.
- Meng, X., Sun, Q., Kosa, M., Huang, F., Pu, Y. and Ragauskas, A. J. 2016. Physicochemical structural changes of poplar and switchgrass during biomass pretreatment and enzymatic hydrolysis. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4, 4563–4572.
- Miles, A. A., Misra, S. S. and Irwin, J. O. 1938. The estimation of the bactericidal power of the blood. *Journal of Hygiene*, 38(6), 732–749.
- Miller, G. L. 1959. Use of dinitrosalicylic reagent for determination of reducing sugar. *Anal. Chem.*, 31(3), 426–428.
- Miloski, K., Wallace, K., Fenger, A., Schneider, E. and Bendinskas, K. 2008. Comparison of biochemical and chemical digestion and detection methods for carbohydrates. *American Journal of Undergraduate Research*, 7, 7–18.
- Moholkar, V. S. and Pandit, A. B. 2001. Modeling of hydrodynamic cavitation reactors: A unified approach. *Chemical Engineering Science*, 56: 6295-6302.
- Montalbo – Lomboy M. and Grewell D. 2015. Rapid dissolution of switchgrass in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride by ultrasonication. *Ultrasonics Sonochemistry* 22, 588 – 599.
- Morales, M., Quintero, J., Conejeros, R. and Aroca, G. 2015. Life cycle assessment of lignocellulosic bioethanol: Environmental impacts and energy balance. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42, 1349 – 1361.
- Moreno, A. D. and Olsson, L. 2017. Pretreatment of lignocellulosic feedstocks. *Extremophilic Enzymatic Processing of Lignocellulosic Feedstocks to Bioenergy*, pp: 31 – 52.
- Möller, K., Müller, T. 2012. Effects of anaerobic digestion on digestate nutrient availability and crop growth: A review. *Engineering in Life Sciences*, 12, 242 – 257.
- Mupondwa, E., Li, X., Tabil, L., Sokhansanj, S. and Adapa, P. 2017. Status of Canada's lignocellulosic ethanol: Part I: Pretreatment technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 72(October 2015), 178–190.
- Muralikrishna, I. V. and Manickam, V. 2017. Life cycle assessment. *Environmental Management*, 57–75.

- Mutegi, E., Stottlemeyer, A. L., Snow, A. A. and Sweeney, P. M. 2014. Genetic Structure of Remnant Populations and Cultivars of Switchgrass (*Panicum virgatum*) in the context of prairie conservation and restoration. *Restoration Ecology*, 22, 223 – 231.
- Nagao, N., Tajima, N., Kawai, M., Niwa, C., Kurosawa, N., Matsuyama, T., Yusoff, F. M. and Toda, T. 2012. Maximum organic loading rate for the single-stage wet anaerobic digestion of food waste. *Bioresource Technology*, 118, 210 – 218.
- Nakashima, K., Ebi, Y., Shibasaki-Kitakawa, S., Soyama, H. and Yonemoto, T. 2016. Hydrodynamic cavitation reactor for efficient pretreatment of lignocellulosic biomass. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55, 1866–1871.
- Narendranath, N. V., Thomas, K. C. and Ingledew, W. M. 2001. Effects of acetic acid and lactic acid on the growth of *Saccharomyces cerevisiae* in a minimal medium. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 26, 171–177.
- Neves, P. V., Pitarello, A. P., Ramos, L. P. 2016. Production of cellulosic ethanol from sugarcane bagasse by steam explosion: Effect of extractives content, acid catalysis and different fermentation Technologies. *Bioresource Technology*, 208, 184 – 194.
- Nguyen, N., Fargues, C., Guiga, W. and Lameloise, M. L. 2015. Assessing nanofiltration and reverse osmosis for the detoxification of lignocellulosic hydrolysates. *Journal of Membrane Science*, 487, 40–50.
- Nlewem K. C. and Thrash Jr. M. E. 2010. Comparison of different pretreatment methods based on residual lignin effect on the enzymatic hydrolysis of switchgrass. *Bioresource Technology* 101, 5426–5430.
- Oginni, O., Singh, K. and Zondlo, J. W. 2017. Pyrolysis of dedicated bioenergy crops grown on reclaimed mine land in West Virginia. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 123, 319–329.
- Olson, D. G., Sparling, R. and Lynd, L. R. 2015. Ethanol production by engineered thermophiles. *Current Opinion in Biotechnology*, 33, 130–141.
- Ozonek, J. 2012. Application of Hydrodynamic Cavitation in Environmental Engineering. International Standard Book Number 13: 978-0-203-10609-9.
- Özdingiş, A. G. B. and Kocar, G. 2018. Current and future aspects of bioethanol production and utilization in Turkey. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, 2196–2203.
- Özer, B. 2017. Biogas energy opportunity of Ardahan city of Turkey. *Energy*, 139, 1144–1152.
- Öztürk, İ. 2007. Anaerobik Arıtma ve Uygulamaları. Su Vakfı Yayınları, İstanbul, 479 s.
- Öztürk, M. and Yüksel, Y. E. 2016. Energy structure of Turkey for sustainable development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 53, 1259 – 1272.
- Papa, G., Rodriguez, S., George, A., Schievano, A., Orzi, V., Sale, K. L., Singh, S., Adani, F. and Simmons, B. A. 2015. Comparison of different pretreatments for the production of bioethanol and biomethane from corn stover and switchgrass. *Bioresource Technology*, 183, 101–110.

- Passoth, V., Tabassum, M. R., Nair, H. A. S., Olstorpe, M., Tiukova, I. and Stahlberg, J. 2013. Enhanced ethanol production from wheat straw by integrated storage and pre-treatment (ISP). *Enzyme and Microbial Technology*, 52, 105–110.
- Patil, P.N., Gogate, P.R., Csoka, L., Dregelyi-Kiss, A. and Horvath, M. 2016. Intensification of biogas production using pretreatment based on hydrodynamic cavitation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 30: 79–86.
- Perendeci, N. A. 2004. Şeker Fabrikası Anaerobik Atıksu Arıtma Tesisinin Yatışkın Olmayan Durumda Modellenmesi Çalışmaları. Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 123 s.
- Perendeci, N. A., Kökdemir Ünşar, E. ve Yılmaz, F. 2019. Biyoatıkların ve atıksuların değerlendirilmesi. Fermente Ürünler Kitabı Osman Erkmen (Ed.)
- Pessani, N. K., Atiyeh, H. K., Wilkins, M. R., Bellmer, D. D. and Banat, I. M. 2011. Simultaneous saccharification and fermentation of Kanlow switchgrass by thermotolerant *Kluyveromyces marxianus* IMB3: The effect of enzyme loading, temperature and higher solid loadings. *Bioresource Technology*, 102(22), 10618–10624.
- Pham, T. P. T., Kaushik, R., Parshetti, G. K., Mahmood, R., Balasubramanian, R. 2015. Food waste-to-energy conversion technologies: Current status and future directions. *Waste Management*, 38, 399–408.
- Prasad, A., Sotenko, M., Blenkinsopp, T. and Coles, S. R. 2016. Life cycle assessment of lignocellulosic biomass pretreatment methods in biofuel production. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 21, 44–50.
- Qureshi, A. S., Zhang, J. and Bao, J. 2015. High ethanol fermentation performance of the dry dilute acid pretreated corn stover by an evolutionarily adapted *Saccharomyces cerevisiae* strain. *Bioresource Technology*, 189, 399 – 404.
- Rabelo, S. C., Carrere, H., Filho, R. M. and Costa, A. C. 2011. Production of bioethanol, methane and heat from sugarcane bagasse in a biorefinery concept. *Bioresource Technology* 102, 7887 – 7895.
- Rahman, W. A. W. A., Adenan, N., Raşit Ali, R. and Sulaiman, H. 2009. Effect of silane crosslinker on the thermal properties of rice straw/HDPE biocomposite. *Journal of Applied Sciences*, 9(17), 3041–3047.
- Rajendran, K. and Taherzadeh, M. J. 2014. Pretreatment of lignocellulosic materials. *Bioprocessing of Renewable Resources to Commodity Bioproducts*, Pp: 43 – 77.
- Rittmann, B. E. and McCarty, P. L. 2001. *Environmental Biotechnology: Principles and Applications*. McGraw-Hill Book Co., Newyork, 570 p.
- Rivera, X. C. S., Bacenetti, J., Fusi, A. and Niero, M. 2017. The influence of fertiliser and pesticide emissions model on life cycle assessment of agricultural products: The case of Danish and Italian barley. *Science of the Total Environment*, 592, 745–757.
- Robak, K and Balcerek, M. 2018. Review of second generation bioethanol production from residual biomass. *Food Technology & Biotechnology*, 56(2), 174 – 188.

- Rodero, M. R., Angeles, R., Marin, D., Diaz, I., Colzi, A., Posadas, E., Lebrero, R., Munoz, R. 2018. Biogas purification and upgrading technologies. Biogas: Fundamentals, process and operation, Springer, Switzerland, 471 p.
- Rodrigues, C. I. S., Jackson, J. J. and Montross, M. D. 2016. A molar basis comparison of calcium hydroxide, sodium hydroxide and potassium hydroxide on the pretreatment of switchgrass and miscanthus under high solids conditions. *Industrial Crops and Products*, 92, 165–173.
- Roosendaal, D., Stewart, C. E., Denef, K., Follet, R. F., Pruessner, E., Comas, L. H., Varvel, G. E., et al. 2016. Switchgrass ecotypes alter microbial contribution to deep-soil C. *Soil*, 2, 185 – 197.
- Roozeboom, K. L., Wang, D., McGowan, A. R., Propheter, J. L., Staggenborg, S. A. and Rice, C. W. 2018. Long-term biomass and potential ethanol yields of annual and perennial biofuel crops. *Agronomy Journal*, 110(5), 74 – 83.
- Rustagi, J. S. 1994. Optimization Techniques in Statistics. Optimization Techniques in Statistics (Vol. i).
- Saharan, V. K. V. 2016. Computational study of different venturi and orifice type hydrodynamic cavitating devices. *Journal of Hydrodynamics*, 28(2), 293 – 305.
- Saikia, B. J., Parthasarathy, G., Borah, R. R. and Borthakur, R. 2016. Raman and FTIR spectroscopic evaluation of clay minerals and estimation of metal contaminations in natural deposition of surface sediments from Brahmaputra river. *International Journal of Geosciences*, 7, 873–883.
- Sainio, T., Turku, I. and Heinonen, J. 2011. Adsorptive removal of fermentation inhibitors from concentrated acid hydrolyzates of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 102, 6048–6057.
- Sanz – Cobena, A., Garcia – Marco, S., Quemada, M., Gabriel, J. L., Almendros, P. and Vallejo, A. 2014. Do cover crops enhance N₂O, CO₂ or CH₄ emissions from soil in Mediterranean arable systems? *Science of the Total Environment*, 466–467: 164–174.
- Scagline-Mellor, S., Griggs, T., Skousen, J., Wolfrum, E. and Holaskova, I. 2018. Switchgrass and giant miscanthus biomass and theoretical ethanol production from reclaimed mine lands. *BioEnergy Research*, 11, 562 – 573.
- Serapiglia, M. J., Dien, B. S., Boateng, A. A. and Casler, M. D. 2017. Impact of Harvest Time and Switchgrass Cultivar on Sugar Release Through Enzymatic Hydrolysis. *Bioenergy Research*, 10(2), 377–387.
- Sezek Tıraş, B. 2017. Sera atıklarından biyogaz üretim potansiyeline hidrodinamik kaviteasyon destekli NaOH ön arıtma ve enzimatik hidroliz proseslerinin etkilerinin belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi, Antalya.
- Shao, L., Wang, T., Li, T., Lu, F. and He, P. 2013. Comparison of sludge digestion under aerobic and anaerobic conditions with a focus on the degradation of proteins at mesophilic temperature. *Bioresource Technology*, 140, 131–137.
- Sharma, R., Palled, V., Sharma-Shivappa, R. R. and Osborne, J. 2013. Potential of potassium hydroxide pretreatment of switchgrass for fermentable sugar production. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 169, 761–772.

- Sheets, J. P., Ge, X. and Li, Y. 2015. Effect of limited air exposure and comparative performance between thermophilic and mesophilic solid-state anaerobic digestion of switchgrass. *Bioresource Technology*, 180, 296–303.
- Singh, G., Verma, A. K. and Kumar, V. 2016. Catalytic properties, functional attributes and industrial applications of β -glucosidases. *3 Biotech*, 6, 3–18.
- Singh, J. K., Vyas, P., Dubey, A., Upadhyaya, C. P., Kothari, R., Tyagi, V. V. and Kumar, A. 2018. Assessment of different pretreatment technologies for efficient bioconversion of lignocellulose to ethanol. *Frontiers in Bioscience*, 10, 350 – 371.
- Sinistore, J. C., Reinemann, D. J., Izaurralde, R. C., Cronin, K. R., Meier, P. J., Runge, T. M. and Zhang X. 2015. Life cycle assessment of switchgrass cellulosic ethanol production in the Wisconsin and Michigan agricultural contexts. *Bioenergy Research* 8, 897 – 909.
- Sluiter, A., Hames, B., Ruiz, R. and Scarlata, C. 2008. Determination of sugars, byproducts, and degradation products in liquid fraction process samples. *National Renewable Energy Laboratory (NREL)*, (January), 1–14.
- Sluiter, A., Hames, B., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., Templeton, D. and Nrel, D. C. 2012. Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass, *National Renewable Energy Laboratory (NREL)*.
- Smullen, E., Finnan, J., Dowling, D. and Mulcahy, P. 2017. Bioconversion of switchgrass: Identification of a leading pretreatment option based on yield, cost and environmental impact. *Renewable Energy*, 111, 638–645.
- Smullen, E., Finnan, J., Dowling, D. and Mulcahy, P. 2019. The environmental performance of pretreatment technologies for the bioconversion of lignocellulosic biomass to ethanol. *Renewable Energy*, 142, 527–534.
- Sorensen, A., Lübeck, M., Lübeck, P. S. and Ahring, B. K. 2013. Fungal beta-glucosidases: A bottleneck in industrial use of lignocellulosic materials. *Biomolecules*, 3, 612 – 631.
- Soto, M., Mendez, R. and Lema, J. M. 1993. Methanogenic and nonmethanogenic activity tests: Theoretical basis and experimental setup. *Water Research*, 27, 1361–1376.
- Spatari, S., Zhang, Y. and Maclean H. L. 2005. Life cycle assessment of switchgrass and corn stover-derived ethanol-fueled automobiles. *Environmental Science & Technology* 39, 9750 – 9758.
- Spatari, S., Bagley, D.M., Maclean, H.L. 2010. Life cycle evaluation of emerging lignocellulosic ethanol conversion technologies. *Bioresource Technology*, 101: 654 – 667.
- Sun, Y.; Cheng, J. Y. 2002. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production : a review. *Bioresource Technology*, 83(1), 1–11.
- Sun, C., Liu, R., Cao, W., Yin, R., Mei, Y. and Zhang, L. 2015. Impacts of Alkaline Hydrogen Peroxide Pretreatment on Chemical Composition and Biochemical Methane Potential of Agricultural Crop Stalks. *Energy and Fuels*, 29(8), 4966–4975.

- Sun, S., Sun, S., Cao, X. and Sun, R. 2016. The role of pretreatment in improving the enzymatic hydrolysis of lignocellulosic materials. *Bioresource Technology*, 199, 49 – 58.
- Suryawati, L., Wilkins, M. R., Bellmer, D. D., Huhnke, R. L., Maness, N. O. and Banat, I. M. 2009. Effect of hydrothermolysis process conditions on pretreated switchgrass composition and ethanol yield by SSF with *Kluyveromyces marxianus* IMB4. *Process Biochemistry*, 44(5), 540–545.
- Stat Teaser, News from Stat-Ease, Inc. 2004. Interpreting Lack of Fit, <http://www.statease.com/news/news0405.pdf> [Son erişim tarihi: 23.05.2019]
- Stewart, C. E., Roosendaal, D., Denef, K., Prussner, E., Comas, L. H., Sarath, G., Jin, V. L., Schmer, M. R. and Soundararajan, M. 2017. Seasonal switchgrass ecotype contributions to soil organic carbon, deep soil microbial community composition and rhizodeposit uptake during an extreme drought. *Soil Biology & Biochemistry*, 112, 191 – 203.
- Tabatabaei, M., Rahim, R. A., Abdullah, N., Wright, A. D. G., Shirai, Y., Sakai, K., Sulaiman, A. Hassan, M. A. 2010. Importance of the methanogenic archaea populations in anaerobic wastewater treatments. *Process Biochemistry*, 45(8):1214-1225.
- Tan, I. S. and Lee, K. T. 2014. Enzymatic hydrolysis and fermentation of seaweed solid wastes for bioethanol production: An optimization study. *Energy*, 78, 53 – 62.
- Tan, H. T., Corbin, K. R. and Fincher, G. B. 2016. Emerging technologies for the production of renewable liquid transport fuels from biomass sources enriched in plant cell walls. *Frontiers in Plant Science*, 7, 1854.
- Tao, L., Aden, A., Elander, R. T., Pallapolu, V. R., Lee, Y. Y., Garlock, R. J., Warner, R. E. 2011. Process and technoeconomic analysis of leading pretreatment technologies for lignocellulosic ethanol production using switchgrass. *Bioresource Technology*, 102(24), 11105–11114.
- Tchobanoglous, G., Burton, F.L., Stensel, H. D. 2003. Wastewater engineering: Treatment and reuse. Boston: McGraw-Hill, ABD, 1819 p.
- Theuretzbacher, F., Blomqvist, J., Lizasoain, J., Kietz, L., Potthast, A., Horn, S. J., Nilsen, P. J., Gronauer, A., Passoth, V. and Bauer, A. 2015. The effect of a combined biological and thermo-mechanical pretreatment of wheat straw on energy yields in coupled ethanol and methane generation. *Bioresource Technology*, 194, 7–13.
- Tonini, D. 2013. Environmental assessment of energy production from waste and biomass. DTU Environment PhD Thesis, Denmark, 91 p.
- Toprak, R., Yavuz, D. ve Süheri S. 2008. Yağmurlama sulamada enerji tüketimi: Yer altı suyu kaynakları ile sulama üzerine bir çalışma. *Selçuk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 22(45), 82–88.
- TSE 14040:2007, Çevre Yönetimi – Hayat Boyu Değerlendirme – İlkeler ve Çerçeve, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- Turan, M. D. ve Altundoğan, H. S. 2011. Hidrometalurjik araştırmalarda yanıt yüzey yöntemlerinin (YYY) kullanımı. *Madencilik*, 50(3), 11–23.

- Türker, M. 2008. Anaerobik Biyoteknoloji ve Biyoenerji Üretimi, ÇEVKOR, 10, İzmir, 255 p.
- Us, E. and Perendeci, N. A. 2012. Improvement of methane production from greenhouse residues: Optimization of thermal and H₂SO₄ pretreatment process by experimental design. *Chemical Engineering Journal*, 181–182, 120–131.
- Uysal, I., Severcan, F. and Evis, Z. 2013. Characterization by Fourier transform infrared spectroscopy of hydroxyapatite co-doped with zinc and fluoride. *Ceramics International*, 39(7), 7727–7733.
- Vadenbo, C., Tonini, D., Burg, V., Astrup, T. F., Thees, O. and Hellweg, S. 2018. Environmental optimization of biomass use for energy under alternative future energy scenarios. *Biomass and Bioenergy*, 119, 462–472.
- Valijanian, E., Tabatabaei, M., Aghbashlo, M., Sulaiman, A., Chisti, Y. 2018. Biogas production systems. Biogas: Fundamentals, process and operation, Springer, Switzerland, 471 p.
- Van Soest, P. J. 1963. Use of detergent in the analysis of fibrous feeds. A rapid method for the determination of fibre and lignin. *Journal of the Association of Analytical Chemists*, 46(5), 829–835.
- Wang, L., Luo, Z., Xiu, S. and Shahbazi, A. 2011. Pretreatment and fractionation of wheat straw with acetic acid to enhance enzymatic hydrolysis and ethanol fermentation. *Energy Sources Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 33, 1230–1238.
- Wang, Z., Xu, J., Pandey, P., Cheng, J. J., Li, R. and Qu, R. 2012. Improvement of sugar production from transgenic switchgrass with low-temperature alkali pretreatment. *Energy & Fuels*, 26, 3054–3061.
- Wang, X., Taylor, S. and Wang, Y. 2016. Improvement of radio frequency (RF) heating-assisted alkaline pretreatment on four categories of lignocellulosic biomass. *Bioprocess and Biosystem Engineering*, 39, 1539–1551.
- Wang, P., Chen, Y. M., Wang, Y., Lee, Y. Y., Zong, W., Taylor, S., et al. 2019. Towards comprehensive lignocellulosic biomass utilization for biorefinery production: Efficient bioutanol production from acetic acid pretreated switchgrass. *Applied Energy*, 236, 551 – 559.
- Ward, A. J., Hobbs, P. J., Holliman, P. J. and Jones, D. L. 2008. Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resource. *Bioresource Technology*, 99, 7928–7940.
- Wernet, G., Bauer, C., Steubing, B., Reinhard, J., Moreno-Ruiz, E., and Weidema, B. 2016. The ecoinvent database version 3 (part I): overview and methodology. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 21(9), 1218–1230. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/s11367-016-1087-8>, Erişim tarihi: 26.08.2019.
- Wikandari, R., Millati, R., Syamsiyah, S., Muriana, R. and Ayuningsih, Y. 2010. Effect of furfural, hydroxymethylfurfural and acetic acid on indigeneous microbial isolate for bioethanol production. *Agricultural Journal*, 5(2), 105 – 109.

- Wilson, D. M., Gunther, T. P., Schulte, L. A., Moore, K. J. and Heaton, E. A. 2016. Variety interacts with space and time to influence switchgrass quality. *Crop Science*, 56, 773 – 785.
- Winkler, J. and Bilitewski, B. 2007. Comparative evaluation of life cycle assessment models for solid waste management. *Water Management* 27(8), 1021 – 1031.
- Wright, L. and Turhollow, A. 2010. Switchgrass selection as a “model” bioenergy crop: A history of the process. *Biomass and Bioenergy*, 34(6), 851–868.
- Wu, M., Wu, Y. and Wang, M. 2006. Energy and emission benefits of alternative transportation liquid fuels derived from switchgrass: A fuel life cycle assessment. *Biotechnology Progress* 22, 1012 – 1024.
- Wu, W., Rondon, V., Weeks, K., Pullammanappallil, P., Ingram, L. O. and Shanmugam, K. T. 2018. Phosphoric acid based pretreatment of switchgrass and fermentation of entire slurry to ethanol using a simplified process. *Bioresource Technology*, 251, 171–180.
- Xu, J., Cheng, J. J., Sharma-Shivappa, R. R. and Burns, J. C. 2010. Sodium hydroxide pretreatment of switchgrass for ethanol production. *Energy & Fuels*, 24, 2113–2119.
- Xu, J. and Cheng, J. J. 2011. Pretreatment of switchgrass for sugar production with the combination of sodium hydroxide and lime. *Bioresource Technology*, 102, 3861–3868.
- Xu, F., Yu, J., Tesso, T., Dowell, F. and Wang, D. 2013. Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques: A mini-review. *Applied Energy*, 104: 801-809.
- Yadvika, S., Sreekrishnan, T. R., Kohli, S. and Rana, V. 2004. Enhancement of biogas production from solid substrates using different techniques: A review. *Bioresource Technology*, 95(1), 1 – 10.
- Yan, J., Hu, Z., Pu, Y., Brummer, E. C. and Ragauskas, A. J. 2010. Chemical compositions of four switchgrass populations. *Biomass and Bioenergy*, 34, 48 – 53.
- Yan, J., Xu, H., Yan, L. and Li, X. 2012. Bm lignin structure and chemical compositional characteristics of switchgrass. *Advanced Materials Research*, 455-456, 1257.
- Yang, Y., Sharma-Shivappa, R. R., Burns, J. C. and Cheng, J. 2009. Saccharification and fermentation of dilute-acid-pretreated freeze-dried switchgrass. *Energy and Fuels*, 23(11), 5626–5635.
- Yano, S. 2015. Enzymatic saccharification and fermentation technology for ethanol production from woody biomass. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 3, 128 – 134.
- Yoon, L. W., Ang, T. N., Ngoh, G. C. and Chua, S. M. 2012. Regression analysis on ionic liquid pretreatment of sugarcane bagasse and assessment of structural changes. *Biomass and Bioenergy*, 36, 160–169.
- Yu, J., Paterson, N., Blamey, J. and Millan, M. 2017. Cellulose, xylan and lignin interactions during pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Fuel*, 191, 140–149.

- Zabaniotou, A. and Kamaterou, P. 2019. Food waste valorization advocating Circular Bioeconomy – A critical review of potentialities and perspectives of spent coffee grounds biorefinery. *Journal of Cleaner Production*, 211, 1553 – 1566.
- Zabed, H., Sahu, J. N., Suely, A., Boyce, A. N. and Faruq, G. 2017. Bioethanol production from renewable sources: Current perspectives and technological progress. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 71, 475–501.
- Zhang, J., Wang, X., Chu, D., He, Y. and Bao, J. 2011. Dry pretreatment of lignocellulose with extremely low steam and water usage for bioethanol production. *Bioresource Technology*, 102, 4480–4488.
- Zhang, Y., Li, M., Wang, Y., Ji, X., Zhang, L. and Hou, L. 2015. Simultaneous concentration and detoxification of lignocellulosic hydrolyzates by vacuum membrane distillation coupled with adsorption. *Bioresource Technology*, 197, 276–283.
- Zhang, G. C., Kong, I. I., Wei, N., Peng, D., Turner, T. L., Sung, B. H., Sohn, J. H., Jin, Y. S. 2016. Optimization of an acetate reduction pathway for producing cellulosic ethanol by engineered yeast. *Biotechnology and Bioengineering*, 113, 2587–2596.
- Zhang, X., Fu, J., Lin, G., Jiang, D. and Yan, X. 2017. Switchgrass-based bioethanol productivity and potential environmental impact from marginal lands in China. *Energies*, 10(2).
- Zhao, X., Liu, J., Liu, J., Yang, F., Zhu, W., Yuan, X., Hu, Y., Cui, Z. and Wang, X. 2017. Effect of ensiling and silage additives on biogas production and microbial community dynamics during anaerobic digestion of switchgrass. *Bioresource Technology*, 241, 349–359.
- Zhao, Y., Damgaard, A. and Christensen, T. H. 2018. Bioethanol from corn stover – a review and technical assessment of alternative biotechnologies. *Progress in Energy and Combustion Science*, 67, 275 – 291.
- Zhao, Y., Damgaard, A., Xu, Y., Liu, S. and Christensen, T. H. 2019. Bioethanol from corn stover – Global warming footprint of alternative biotechnologies. *Applied Energy*, 247, 237 – 253.
- Zheng, Z., Liu, J., Yuan, X., Wang, X., Zhu, W., Yang, F. and Cui, Z. 2015. Effect of dairy manure to switchgrass co-digestion ratio on methane production and the bacterial community in batch anaerobic digestion. *Applied Energy*, 151, 249–257.
- Zhuang, X., Wang, W., Yu, Q., Qi, W., Wang, Q., Tan, X., Zhou, G. and Yuan, Z. 2016. Liquid hot water pretreatment of lignocellulosic biomass for bioethanol production accompanying with high valuable products. *Bioresource Technology*, 199, 68 -75.
- Zielinski, M., Debowski, M., Kisielska, M., Nowicka, A., Rokicka, M. and Szwarc, K. 2019. Comparison of ultrasonic and hydrothermal cavitation pretreatments of cattle manure mixed with straw wheat on fermentative biogas production. *Waste Biomass Valorization*, 10, 747 – 754.

ÖZGEÇMİŞ

ELÇİN KÖKDEMİR ÜNŞAR

elcinkokdemir@akdeniz.edu.tr



ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Doktora 2013-2019	Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Antalya
Yüksek Lisans 2010-2013	Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Antalya
Lisans 2004-2010	Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Antalya

MESLEKİ VE İDARİ GÖREVLER

Araştırma Görevlisi 2012 - 2019	Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Antalya
------------------------------------	---

ESERLER:

Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler

Kökdemir Ünşar E., Perendeci N.A., "What kind of effects do Fe₂O₃ and Al₂O₃ nanoparticles have on anaerobic digestion, inhibition or enhancement?.", CHEMOSPHERE, vol.211, pp.726-735, 2018

Yilmaz F., **Kökdemir Ünşar E.**, Perendeci N.A., "Enhancement of methane production from banana harvesting residues: Optimization of thermal – alkaline hydrogen peroxide pretreatment process by experimental design", WASTE AND BIOMASS VALORIZATION, <https://doi.org/10.1007/s12649-018-0499-z>, 2018

Özay Y., **Kökdemir Ünşar E.**, Işık Z., Yılmaz F., Dizge N., Perendeci N.A., et al., "Optimization of electrocoagulation process and combination of anaerobic digestion for the treatment of pistachio processing wastewater", JOURNAL OF CLEANER PRODUCTION, vol.196, pp.42-50, 2018

Kökdemir Ünşar E., Çiğgin A.S., Erdem A., Perendeci N.A., "Long and short term impacts of CuO, Ag and CeO₂ nanoparticles on anaerobic digestion of municipal waste activated sludge", ENVIRONMENTAL SCIENCE-PROCESSES & IMPACTS, vol.18, pp.277-288, 2016

Diğer dergilerde yayınlanan makaleler

Yılmaz F., **Kökdemir Ünşar E.**, Akman H.E., Perendeci N.A., Yıldız O., "Büyükbaş Hayvan Atıkları İle Sera Hasat Atıklarından Biyogaz Üretimi Ve Birlikte Anaerobik Parçalanma Prosesinin Modellenmesi", Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi, cilt.28, ss.62-69, 2018

Kökdemir Ünşar E., Perendeci N.A., "Nanopartiküllerin çevresel akıbetleri ve anaerobik parçalanma prosesine etkileri", Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, cilt.22, ss.503-512, 2016

Çoban Ö., **Kökdemir Ünşar E.**, Perendeci N.A., "Alkali Hidrojen Peroksit (AHP) Ön Arıtma Prosesinin Enerji Bitkisi Dalı Darı'nın Biyogaz Üretim Verimine Etkisi", Çevre Bilim ve Teknoloji, cilt.1, ss.146-154, 2016

Hakemli kongre/sempozyum bildiri kitaplarında yer alan yayınlar

Başar İ. A., **Kökdemir Ünşar E.**, Perendeci N.A., "Effects of enzymatic hydrolysis on ethanol and subsequent methane productions from energy crop *Panicum virgatum* L. (Switchgrass), Shawnee", The 16th IWA World Conference on Anaerobic Digestion, Delft, HOLLANDA., 23-27 Haziran 2019

Yılmaz F., **Kökdemir Ünşar E.**, Perendeci N.A., "Co-Digestion of Alcohol Distillery Wastes: Interaction of Vinasse, Aniseed and Pomace" The 16th IWA World Conference on Anaerobic Digestion, Delft, HOLLANDA., 23-27 Haziran 2019

Kökdemir Ünşar E., Perendeci N.A., "Thermal – NaOH Pretreatment of Adapted Switchgrass for the Enhancement of Consecutive Ethanol and Methane Production", The 16th IWA World Conference on Anaerobic Digestion, Delft, HOLLANDA., 23-27 Haziran 2019

Ünyay H., **Kökdemir Ünşar E.**, Başar İ.A., Perendeci N.A., Yıldız O., Akman H.E., et al., "Is Switchgrass The New Ground-Breaking Energy Crop For Biofuel Production?", CIGR 2018 XIX. World Congress of CIGR, ANTALYA, TÜRKİYE, 22-25 Nisan 2018, vol.1, no.1, pp.235-235

Başar İ.A., Ünyay H., **Kökdemir Ünşar E.**, Perendeci N.A., Yıldız O., "Evaluation of Enzyme Doses on Ethanol Production from Raw Switchgrass Variety of

Kanlow", 19th World Congress of CIGR, ANTALYA, TÜRKİYE, 22-25 Nisan 2018, vol.1, no.1, pp.126-126

Kökdemir Ünşar E., Başar İ.A., Gönülal E., Perendeci N.A., Akman H.E., Yıldız O. , et al., "Biochemical Characterization of Switchgrass Varieties Grown in Turkey for Biofuel Production ", CIGR 2018 XIX. World Congress of CIGR, ANTALYA, TÜRKİYE, 22-25 Nisan 2018, vol.1, no.1, pp.91-91

Yilmaz F., **Kökdemir Ünşar E.**, Perendeci N.A., "Evsel Atıksuların Arıtılmasında Anaerobik Membran Biyoreaktörler", 5. Ulusal Membran Teknolojileri ve Uygulamaları Sempozyumu - MEMTEK 2017, İSTANBUL, TÜRKİYE, 21-23 Eylül 2017, ss.96-96

Yilmaz F., **Kökdemir Ünşar E.**, Akman H.E., Perendeci N.A., Yıldız O., "Büyükbaş Hayvan Atıkları ve Sera Atıklarından Biyogaz Üretimi ve Birlikte Anaerobik Parçalanma Prosesinin Modellenmesi", 12. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, ANKARA, TÜRKİYE, 5-7 Ekim 2017, ss.69-71

Karatay M., **Kökdemir Ünşar E.**, Otuzaltı M.M., Yilmaz F., Ateş M., Perendeci N.A., et al., "Kanalizasyon Şebekesine Sızan Yeraltı Suyu ve Yağmur Suyunun Atıksu Arıtma Tesisine Etkisi: Antalya Örneği", 4th International Water Congress, İZMİR, TÜRKİYE, 2-4 Kasım 2017, no.4016987, pp.783-793

Tığız E., Çevik T.N., Tekirler E., Sezek Tıraş B., **Kökdemir Ünşar E.**, Yilmaz F., et al., "Termal-NaOH Ön Arıtma Prosesinin Zeytinyağı Üretim Atıklarından Biyogaz Üretimine Etkisi", 12. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, ANKARA, TÜRKİYE, 5-7 Ekim 2017, ss.66-68

Yilmaz F., Otuzaltı M.M., **Kökdemir Ünşar E.**, Karatay M., Ateş M., Akın R., et al., "Comparison of Full Scale Aerobic Membrane Bioreactor (AMBR) and Anaerobic, Anoxic - Aerobic (A²O) Process for Treating Municipal Wastewater", 4th International Water Congress, İZMİR, TÜRKİYE, 2-4 Kasım 2017, no.4016816, pp.782-782

Yilmaz F., **Kökdemir Ünşar E.**, Perendeci N.A., "Enhancement of Biogas Production from Banana Harvesting Residues (BHR): Effects of Alkaline H₂O₂ Pretreatment ", The 15th IWA World Conference on Anaerobic Digestion, Pekin, ÇİN HALK CUM., 17-20 Ekim 2017, no.4017939, pp.69-69

Kökdemir Ünşar E., Çiğgin A.S., Perendeci N.A., "Modelling the impacts of CuO, Ag and CeO₂ nanoparticles on waste activated sludge anaerobic digestion", 14th World Congress on Anaerobic Digestion, Vina del Mar, ŞİLİ, 15-18 Kasım 2015, pp.*-*

Çoban Ö., **Kökdemir Ünşar E.**, Perendeci N.A., "Alkali Hidrojen Peroksit (AHP) Ön Arıtım Prosesinin Enerji Bitkisi Dallı Darı'nın Biyogaz Üretim Verimine Etkisi", 11. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, BURSA, TÜRKİYE, 15-17 Ekim 2015, cilt.1, ss.88-95

Sezek B., **Kökdemir Ünşar E.**, Ertekin C., Perendeci N.A., "Akdeniz Bölgesinde Oluşan Hayvansal, Tarımsal, Evsel Organik Katı Atık ve Arıtma Çamurlarının Biyogaz

ve Elektrik Üretimi Potansiyeline Katkısı ", 11. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, BURSA, TÜRKİYE, 15-17 Ekim 2015, cilt.2, ss.768-769

Çiğgin A.S., **Kökdemir Ünşar E.**, Perendeci N.A., "Optimization of the High Temperature-NaOH Pretreatment Process of Waste Activated Sludge for Enhanced Biogas Production", TAKAG 2015 Young Researchers' Forum, İZMİR, TÜRKİYE, 26-29 Mayıs 2015, pp.YRF 25-YRF 29

Kökdemir Ünşar E., Perendeci N.A., "Ag and Al₂O₃ Nanoparticles Long and Short Term Impacts on Waste Activated Sludge Anaerobic Digestion", 1st International NanoBioTechnology Symposium, MUĞLA, TÜRKİYE, 27-29 Ağustos 2014, pp.102-102

Öztoprak D., Kır M., Ay Y., Yücel S., **Kökdemir Ünşar E.**, Perendeci N.A., "Türkiye Şeker Fabrikaları AŞ. Tarafından Kurulan Anaerobik Atıksu Arıtma Tesislerinin Biyogaz Üretim ve Atıksu Arıtım Performanslarının Değerlendirilmesi", I. Ulusal Kompost ve Biyogaz Çalıştayı, ANTALYA, TÜRKİYE, 11-14 Nisan 2013, ss.42-43

Çiğgin A.S., **Kökdemir Ünşar E.**, Perendeci N.A., "Evaluation Of Anaerobic Co-Digestion Process Of Peanut and Cotton Residues with Sewage Sludge by Simplified Mathematical Modelling", 11th IWA Conference on Instrumentation, Control and Automation, Narbonne, FRANSA, 18-20 Eylül 2013, pp.IWA12651-IWA12651

Çoban Ö., Bahar S., Tarlan S., Çolak G., Yüksel M., **Kökdemir Ünşar E.**, et al., "Tohum Üretimi Aşamasında Oluşan Bitki ve Meyve Atıklarından Aerobik Koşullarda Kompost Üretimi", 10. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, ANKARA, TÜRKİYE, 12-14 Eylül 2013, ss.23-25

Kökdemir Ünşar E., Perendeci N.A., "The Effects Of Fe₂O₃ And Ag Nanoparticles On Waste Activated Sludge Anaerobic Digestion", 13th IWA World Congress on Anaerobic Digestion, Santiago de Compostela, İSPANYA, 25-28 Haziran 2013, pp.IWA11161-IWA11161

Dündar R., Kocayığit D., Karakoca T.Z., **Kökdemir Ünşar E.**, Özkaleli M., Perendeci N.A., "Pamuk ve Yerfıstığı Üretiminden Kaynaklanan Lignoselülozik Atıklar ile Arıtma Çamurunun Birlikte Anaerobik Parçalanabilirliği", 4. Ulusal Katı Atık Yönetimi Kongresi, ANTALYA, TÜRKİYE, 17-20 Ekim 2012, ss.53-53

Kökdemir Ünşar E., Erdem A., Perendeci N.A., "The Effects of CuO an Al₂O₃ Nanoparticles on Waste Activated Sludge Anaerobic Digestion", Society of Environmental Toxicology and Chemistry North America 33rd Annual Meeting, California, ABD, 11-15 Kasım 2012, pp.391-391

Kökdemir Ünşar E., Erdem A., Perendeci N.A., "Nanopartiküllerin Çevresel Akıbetleri", 4. Ulusal Katı Atık Yönetimi Kongresi, ANTALYA, TÜRKİYE, 17-20 Ekim 2012, ss.14-14

Fırat U., Varlı E., Özkaleli M., **Kökdemir Ünşar E.**, Perendeci N.A., "Yemek Atıkları ile Arıtma Çamurunun Birlikte Anaerobik Parçalanabilirliğinin Değerlendirilmesi", 4. Ulusal Katı Atık Yönetimi Kongresi, ANTALYA, TÜRKİYE, 17-20 Ekim 2012, ss.79-79

Dumlu L., Günerhan Ü., **Kökdemir Ünşar E.**, Yılmaz V., Carrere H., Perendeci N.A., "Tarımsal Atıklardan Biyogaz Üretiminde Termal-Ca(OH)₂ Ön Arıtım Prosesinin Optimizasyonu", 9. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, SAMSUN, TÜRKİYE, 5-8 Ekim 2011, ss.116-123

Dumlu L., Günerhan Ü., **Kökdemir Ünşar E.**, Perendeci N.A., Yılmaz V., "Organik Atıkların Biyogaz Potansiyelinin Belirlenmesinde Biyokimyasal Metan Potansiyeli Testinin Rolü", 9. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, SAMSUN, TÜRKİYE, 5-8 Ekim 2011, ss.109-115

