

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MİKROALG HASADINDA MEMBRAN PROSESLERİN KULLANIMI VE
İŞLETME ŞARTLARININ OPTİMİZASYONU**

HARUN ELCİK

**DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. MEHMET ÇAKMAKCI**

İSTANBUL, 2016

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MİKROALG HASADINDA MEMBRAN PROSESLERİN KULLANIMI VE
İŞLETME ŞARTLARININ OPTİMİZASYONU**

Harun ELCİK tarafından hazırlanan tez çalışması 22.04.2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Mehmet ÇAKMAKCI
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

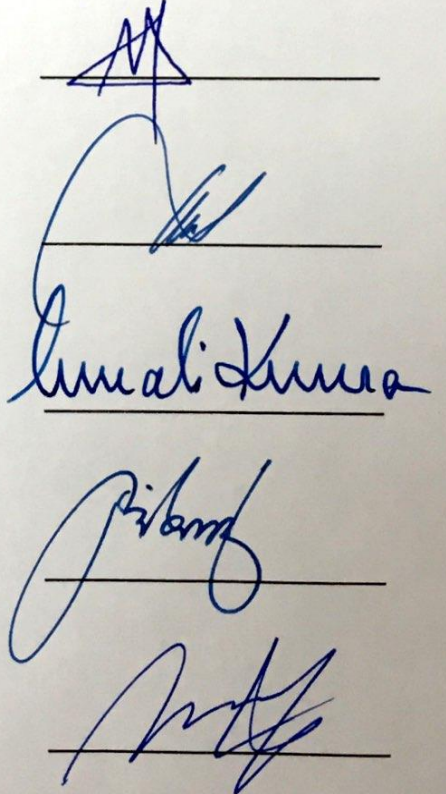
Prof. Dr. Mehmet ÇAKMAKCI
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ahmet DEMİR
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Cumali KINACI
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Bestami ÖZKAYA
Yıldız Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Mahmut ALTINBAŞ
İstanbul Teknik Üniversitesi



Bu alışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) 2211-C ncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Doktora Bursu ve makine-teçhizat ve sarf kullanımı bakımından 1643.STZ.2012-2 nolu SANTEZ ve 2014-05-02-KAP04 nolu YTÜ BAP projeleri ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Bu çalışma Yıldız Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerinden Prof. Dr. Mehmet ÇAKMAKCI yönetiminde hazırlanarak YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Doktora tezi olarak sunulmuştur.

Çalışmanın yürütülmesinde akademik bilgi ve birikiminlerinin yanında manevi moral ve motivasyonları ile destek veren değerli danışman hocam Prof. Dr. Mehmet ÇAKMAKCI'ya sonsuz şükranlarımı sunarım.

Çalışma konusunun seçilmesinden başlayarak tezin bütün aşamalarında akademik tecrübe ve bilgisi ile yol gösteren ve her zaman manevi desteği ile beni motive eden değerli hocam Prof. Dr. Bestami ÖZKAYA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Yoğun çalışmalarımnda manevi desteklerini esirgemeyen ve her zaman yanımda olan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Nisan, 2016

Harun ELCİK

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
KISALTMA LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xiv
ÖZET	xvi
ABSTRACT.....	xviii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	2
1.3 Hipotez	3
BÖLÜM 2	
LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	4
2.1 Enerji Üretimi, Çevresel Etkileri ve Hukuki Düzenlemeler	4
2.2 Mikroalg Nedir?	11
2.3 Mikroalg Üretiminin Tarihçesi	13
2.4 Mikroalg İzolasyonu	15
2.5 Mikroalg Biyokütle Üretimi	17
2.5.1 Mikroalg Üretiminde Etkili Olan Faktörler	17
2.5.1.1 Işık	18
2.5.1.2 Sıcaklık.....	19
2.5.1.3 Besin Maddesi	20
2.5.1.4 pH	23
2.5.1.5 Karıştırma	24
2.5.1.6 Tuzluluk	25
2.5.1.7 Biyolojik Faktörler	25
2.5.2 Mikroalg Üretim Sistemleri	25
2.6 Mikroalg Üretiminde Eş Süreçler	30

2.6.1	Mikroalgleri Kullanarak CO ₂ Emisyonlarının Azaltılması	30
2.6.2	Mikroalgleri Kullanarak Atıksuların Arıtılması	32
2.7	Mikroalglerin Hasadı	32
2.7.1	Koagülasyon/Flokülasyon	35
2.7.2	Biyoflokülasyon	35
2.7.3	Flotasyon	36
2.7.4	Elektriksel esaslı yöntemler	36
2.7.5	Santrifüj	37
2.7.6	Membran Filtrasyonu	38
2.7.6.1	Membran Üretimi	40
2.7.6.2	Membran Seçimi	42
2.7.6.3	Membran Tıkanması	42
2.8	Mikroalglerden Biyoyakıt Üretimi.....	55
2.8.1	Biyodizel.....	55
2.8.2	Biyohidrojen	58
2.8.3	Biyoetanol.....	60
2.8.4	Biyometan.....	61
2.9	Mikroalg Biyoyakıtların Ticarileşme Durumu.....	62

BÖLÜM 3

MATERYAL VE METOT	63
3.1 Mikroalglerin Kültivasyonu	63
3.1.1 Kullanılan Mikroalg Türü	63
3.2 Kültürün Üretildiği Besin Ortamı	64
3.2.1 Sentetik Besin Ortamı.....	64
3.2.2 Çöp Sızıntı Suyu Membran Tesisi Çıkış Suyu.....	65
3.3 Mikroalglerin Yetiştirildiği Biyoreaktörler.....	65
3.4 Hasat Çalışmalarının Yapıldığı Membran Sistemler	66
3.5 Kullanılan Membranlar	68
3.6 Polimer Kullanılarak Laboratuvar Ortamında Membran Üretimi.....	69
3.7 Kimyasal Temizleme	71
3.8 Analizler	71
3.8.1 Mikroalglerin Biyokütle Konsantrasyonlarının Belirlenmesi ve EOM Ekstraksiyonu	72
3.8.2 Membran Karakterizasyonu	73
3.8.3 Membranların Tersinir ve Tersinmez Tıkanma Ölçümleri	73
3.8.4 Mikroalg Yağ Ekstraksiyonu	74

BÖLÜM 4

BULGULAR VE TARTIŞMA.....	75
4.1 Kültivasyon Çalışmaları	75
4.1.1 Laboratuvar Ölçekli Biyoreaktörde Gerçekleştirilen Çalışmalar.....	75
4.1.1.1 BBM Kullanılarak Gerçekleştirilen Çalışmalar	76
4.1.1.2 NF Çıkış Suyu Kullanılarak Gerçekleştirilen Çalışmalar	78
4.1.2 Pilot Ölçekli Tübüler Fotobiyoreaktörde Gerçekleştirilen Çalışmalar	82

4.2	Çapraz Akışlı Membran Sistemi ile Hasat Çalışmaları	86
4.2.1	Düz Plaka Membran Modülü ile Gerçekleştirilen Çalışmalar	87
4.2.1.1	Kritik Akı	87
4.2.1.2	Transmembran Basıncının ve Çapraz Akış Hızının Filtrasyon Akısı Üzerindeki Etkisi	94
4.2.1.3	Tersinir ve Tersinmez Tıkanmalar	98
4.2.1.4	Filtrasyon Dirençleri	100
4.2.1.5	Konsantrasyon Faktörü ve Hacimsel Azaltma Faktörü	102
4.2.1.6	Membranların Karakterizasyonu	104
4.2.1.6.1	Membranların SEM Görüntüleri	104
4.2.1.6.2	Membranların ATR-FTIR Spektrumları	108
4.2.1.6.3	Membranların Temas Açısı Analizleri.....	109
4.2.2	Seramik Membran Modülü ile Gerçekleştirilen Çalışmalar.....	110
4.3	Dikey Akışlı Membran Sistemi ile Hasat Çalışmaları	112
4.3.1	Temiz Membranların Karakterizasyonu	112
4.3.1.1	Membranların SEM Görüntüleri	113
4.3.1.2	Membranların AFM Görüntüleri	115
4.3.1.3	Membranların Temas Açısı Analizleri.....	117
4.3.1.4	Membranların EDS Analizleri	119
4.3.2	Membranların Akı Değerleri	120
4.3.3	Tersinir ve Tersinmez Tıkanmalar	122
4.3.4	Mikroalg Konsantrasyonlarının ve Transmembran Basıncının Süzüntü Akısı Üzerindeki Etkisi	124
4.3.5	Membranların Tıkanma Mekanizmaları	126
4.3.6	Kullanılmış Membranların Karakterizasyonu	130
4.3.6.1	Membranların SEM Görüntüleri	130
4.3.6.2	Membranların Temas Açısı Analizleri.....	132
4.3.6.3	Membranların ATR-FTIR Spekturumları	134
4.3.6.4	Membranların EDS Analizleri	136
4.3.7	Kimyasal Temizleme	137
4.4	Batık Membran Sistemi ile Hasat Çalışmaları	140
4.4.1	Kritik Akı.....	141
4.4.2	Tersinir ve Tersinmez Tıkanmalar.....	144
4.4.2.1	Su ile Temizleme	144
4.4.2.2	Hava ile Temizleme	146
4.4.3	Kullanılmış MV020 Membranının Karakterizasyonu	148
4.4.3.1	MV020 Membranına Ait SEM Görüntüleri.....	148
4.4.3.2	MV020 Membranının ATR-FTIR Spekturumları	150
4.4.3.3	MV020 Membranının Temas Açısı Analizleri	151
4.5	Mikroalg Yağ Ekstraksiyonu	152

BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE ÖNERİLER	156
KAYNAKLAR.....	161
EK-A.....	186

Membran Sistemlerin Görüntüleri	186
A-1 Çapraz Akışlı Membran Sistemi	186
A-2 Dikey Akışlı Membran Sistemi	187
A-3 Batık Membran Sistemi	188
EK-B	189
Yağ Asitleri Kompozisyonu Analiz Raporu	189
EK-C	190
Tez Çalışmasından Üretilen Makaleler	190
ÖZGEÇMİŞ	191

KISALTMA LİSTESİ

AB	Avrupa Birliği
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
Abs	Absorbans
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
ATP	Adenozin trifosfat
ATR-FTIR	Zayıflatılmış toplam yansıma fourier dönüşümü kızılötesi
BM	Birleşmiş Milletler
BMİDÇS	Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesi
BP	British Petroleum
CFV	Çapraz akış hızı
COP7	7. Taraflar Konferansı
EDS	Enerji dağılım spektrometresi
EOM	Hücre dışı organik madde
FAME	Yağ asidi metil esterleri
HAF	Hacimsel azaltma faktörü
IPCC	Hükümetlerarası İklim Değişimi Paneli
KF	Konsantrasyon faktörü
Mbar	Milibar
MF	Mikrofiltrasyon
NADP	Nikotinamid adenin dinükleotit fosfat
OECD	Ekonomik Kalkınma ve İşbirliği Örgütü
PBR	Fotobiyoreaktör
PEG	Polietilen glikol
PSU	Pratik tuzluluk birimi
RO	Ters osmoz
SEM	Taramalı elektron mikroskop
TMP	Transmembran basıncı
U.S. EPA	Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı
UF	Ultrafiltrasyon
WMO	Dünya Meteoroloji Örgütü

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	2013 yılı kaynaklarına göre enerji tüketim oranları..... 4
Şekil 2.2	CO ₂ emisyonlarının büyük çoğunluğunu oluşturan ülkelerin yüzdelik oranları..... 6
Şekil 2.3	Ülkelerin 2012 yılına ait Kyoto Protokolüne katılma durumları 8
Şekil 2.4	Tipik mikroalg üretim sistemlerinin şekilleri..... 26
Şekil 2.5	Mikroalg üretim, hasat ve işleme aşamalarının şematik gösterimi..... 33
Şekil 2.6	Mikroalg hasat yöntemleri 34
Şekil 2.7	Dikey akışlı ve çapraz akışlı membran sistemlerinin çalışma prensibi..... 39
Şekil 2.8	Membran tıkanma mekanizmalarının şematik gösterimi..... 44
Şekil 2.9	Güçlü ve zayıf kritik akının karşılaştırması 47
Şekil 2.10	Kritik ve limit akının transmembran basıncının bir fonksiyonu olarak gösterimi 48
Şekil 2.11	Filtrasyon dirençlerinin şematik gösterimi 52
Şekil 3.1	<i>Chlorella vulgaris</i> hücrelerinin mikroskop görüntüsü..... 63
Şekil 3.2	Stok kültür yetiştirilmesi 64
Şekil 3.3	Laboratuvar ölçekli biyoreaktörlerin görüntüsü 65
Şekil 3.4	İstaç Odayerine kurulan seranın görüntüsü, (a); tübüler fotobiyoreaktörün görüntüsü, (b) 66
Şekil 3.5	Hasat çalışmalarının yapıldığı membran sistemlerin akım şemaları: (a) çapraz akışlı sistem, (b) dikey akışlı sistem, (c) batık membran sistemi..... 67
Şekil 3.6	Membran hazırlama işlemlerine ait görüntüler: (a) polimerlerin çözünmesi, (b) otomatik film aplikatörü ile polimer dökümü, (c) su banyosunda polimerlerin faz dönüşümü, (d) üretilen membran 70
Şekil 4.1	Mikroalglerin zamana bağlı optik yoğunluk değerleri, (BBM besiyeri)..... 76
Şekil 4.2	Mikroalglerin zamana bağlı kuru ağırlık değerleri, (BBM besiyeri)..... 77
Şekil 4.3	Biyoreaktörde zamana bağlı NO ₃ ⁻ -N değerleri, (BBM besiyeri) 77
Şekil 4.4	Biyoreaktörde zamana bağlı PO ₄ ⁻³ -P değerleri, (BBM besiyeri)..... 78
Şekil 4.5	Mikroalglerin zamana bağlı optik yoğunluk değerleri, (NF çıkışı)..... 79
Şekil 4.6	Mikroalglerin zamana bağlı kuru ağırlık değerleri, (NF çıkışı)..... 80
Şekil 4.7	Biyoreaktörde zamana bağlı NH ₄ ⁺ -N değerleri, (NF çıkışı) 80
Şekil 4.8	Biyoreaktörde zamana bağlı PO ₄ ⁻³ -P değerleri, (NF çıkışı) 81
Şekil 4.9	Biyoreaktörde zamana bağlı pH değerleri, (NF çıkışı) 81
Şekil 4.10	Pilot PBR’de mikroalglerin zamana bağlı optik yoğunluk değerleri..... 82
Şekil 4.11	Pilot PBR’de mikroalglerin zamana bağlı kuru ağırlık değerleri..... 82

Şekil 4.12	Pilot PBR’de zamana bağlı NH_4^+ -N değerleri.....	83
Şekil 4.13	Pilot PBR’de zamana bağlı PO_4^{3-} -P değerleri.....	84
Şekil 4.14	Pilot PBR’de zamana bağlı pH değerleri.....	84
Şekil 4.15	Pilot PBR’de zamana bağlı çözünmüş oksijen değerleri	85
Şekil 4.16	Pilot PBR’de zamana bağlı sıcaklık değerleri.....	85
Şekil 4.17	Pilot PBR’de zamana bağlı iletkenlik değerleri.....	86
Şekil 4.18	Süzüntü akısı üzerinde transmembran basıncının etkisi, UC030 membran (CFV=0.78 m/s, $T=25^\circ\text{C}$)	88
Şekil 4.19	Süzüntü akısı üzerinde transmembran basıncının etkisi, UH050 membran (CFV=0.78 m/s, $T=25^\circ\text{C}$)	89
Şekil 4.20	Süzüntü akısı üzerinde transmembran basıncının etkisi, UP150 membran (CFV=0.78 m/s, $T=25^\circ\text{C}$)	91
Şekil 4.21	Süzüntü akısı üzerinde transmembran basıncının etkisi, MV020 membran (CFV=0.78 m/s, $T=25^\circ\text{C}$)	92
Şekil 4.22	Kritik akıda işletilen membranların filtrasyon sonundaki görüntüsü	93
Şekil 4.23	Membranların kararlı durumdaki süzüntü akısı üzerinde transmembran basıncı ve çapraz akış hızının etkisi ($T=25^\circ\text{C}$)	95
Şekil 4.24	Farklı çapraz akış hızlarında işletilen membranların fotoğrafları: (A) UC030, (B) UH050, (C) UP150, (D) MV020 (TMP=0.9 bar, $T=25^\circ\text{C}$)	96
Şekil 4.25	Membranların filtrasyon sırasında akı değişimleri (a) ve tersinir-tersinmez tıkanma dereceleri (b) (TMP=0.9 bar, CFV=0.78 m/s, $T=25^\circ\text{C}$).....	99
Şekil 4.26	Membranların farklı çapraz akış hızlarındaki tıkanma dirençleri (TMP=0.9 bar, $T=25^\circ\text{C}$).....	101
Şekil 4.27	Membranların akı değerlerine ve zamana göre konsantrasyon faktörleri ve hacimsel azaltma faktörleri.....	103
Şekil 4.28	Temiz (solda) ve kullanılmış (sağda) membranların kesitten SEM görüntüleri: (A) UC030, (B) UH050, (C) UP150, (D) MV020 (Kullanılmış membranların işletme şartları: TMP=0.9 bar, CFV=0.78 m/s, $T=25^\circ\text{C}$).....	105
Şekil 4.29	Temiz (solda) ve kullanılmış (sağda) membranların yüzeyden SEM görüntüleri: (A) UC030, (B) UH050, (C) UP150, (D) MV020 (Kullanılmış membranların işletme şartları: TMP=0.9 bar, CFV=0.78 m/s, $T=25^\circ\text{C}$).....	106
Şekil 4.30	Kullanılmış UP150 membranına ait detaylı SEM görüntüsü (TMP=0.9 bar, CFV=0.78 m/s, $T=25^\circ\text{C}$).....	107
Şekil 4.31	Membranların ATR-FTIR analizleri: Pembe ve koyu mavi pikler sırasıyla temiz ve kullanılmış membranlara aittir (kullanılmış membranların işletme şartları: TMP=0.9 bar, CFV=0.78 m/s, $T=25^\circ\text{C}$)	108
Şekil 4.32	Seramik membranın filtrasyon sırasındaki akı değişimi (a) ve tersinir-tersinmez tıkanma derecesi (b) (TMP=0.5 bar, CFV=2 m/s, $T=25^\circ\text{C}$).....	111
Şekil 4.33	Membran üretiminde kullanılan polimerlerin ATR-FTIR spektrumları....	113
Şekil 4.34	Temiz membranların yüzeyden (solda) ve kesitten (sağda) SEM görüntüleri: (a); %0, (b); %4, (c); %8, (d); %12, (e); %16 Pluronik F 127 içeren PS membranlar	114
Şekil 4.35	Temiz membranların kesitten AFM görüntüleri: (a); %0, (b); %4, (c); %8, (d); %12, (e); %16 Pluronik F 127 içeren PS membranlar.....	115
Şekil 4.36	Temiz membranların yüzeyden AFM görüntüleri: (a); %0, (b); %4, (c); %8, (d); %12, (e); %16 Pluronik F 127 içeren PS membranlar	116

Şekil 4.37	Temiz membranların temas açısı görüntüleri/değerleri: (a); %0, (b); %4, (c); %8, (d); %12, (e); %16 Pluronik F 127 içeren PS membranlar	118
Şekil 4.38	Temiz membranların EDS analizleri: (a); %0, (b); %4, (c); %8, (d); %12, (e); %16 Pluronik F 127 içeren PS membranlar	119
Şekil 4.39	Farklı Pluronik F 127 konsantrasyonlarında hazırlanan membranların akı değerleri (TMP=1 bar, $T=25^{\circ}\text{C}$).....	121
Şekil 4.40	Membraların filtrasyon sırasında akı değişimleri (a) ve tersinir-tersinmez tıkanma dereceleri (b): (PS0); %0, (PS1); %4, (PS2); %8, (PS3); %12, (PS4); %16 Pluronik F 127 içeren PS membranlar (TMP=1 bar, $T=25^{\circ}\text{C}$)	123
Şekil 4.41	%4 Pluronik F 127 polimeri içeren PS1 membranının farklı mikroalg konsantrasyonlarındaki süzüntü akıları (TMP=1 bar, $T=25^{\circ}\text{C}$).....	124
Şekil 4.42	%4 Pluronik F 127 polimeri içeren PS1 membranının farklı transmembran basınçlarındaki süzüntü akıları (0.5 g/L mikroalgal kültür, $T=25^{\circ}\text{C}$).....	125
Şekil 4.43	Tıkanma modellerine ait şematik gösterim: (a); tamamen tıkanma, (b); standart tıkanma, (c); orta düzeyli tıkanma, (d); kek filtrasyonu	126
Şekil 4.44	%4 Pluronik F 127 polimeri içeren PS1 membranında mikroalgal kültürün sebep olduğu tıkanmalara ait regresyon analizleri: (a); tamamen tıkanma, (b); standart tıkanma, (c); orta düzeyli tıkanma, (d); kek filtrasyonu.....	127
Şekil 4.45	%4 Pluronik F 127 polimeri içeren PS1 membranında mikroalglerden salgılanan hücre dışı organik madde (EOM)'lerin sebep olduğu tıkanmalara ait regresyon analizleri: (a); tamamen tıkanma, (b); standart tıkanma, (c); orta düzeyli tıkanma, (d); kek filtrasyonu	129
Şekil 4.46	Kullanılmış membranların yüzeyden (solda) ve kesitten (sağda) SEM görüntüleri: (a); %0, (b); %4, (c); %8, (d); %12, (e); %16 Pluronik F 127 içeren PS membranlar.....	131
Şekil 4.47	Kullanılmış membranların temas açıları: (a); %0, (b); %4, (c); %8, (d); %12, (e); %16 Pluronik F 127 içeren PS membranlar (TMP=1 bar, $T=25^{\circ}\text{C}$)	133
Şekil 4.48	Membranların ATR-FTIR analizleri: Renkli ve siyah pikler sırasıyla temiz ve kullanılmış membranlara aittir (Kullanılmış membranların işletme şartları: TMP=1 bar, $T=25^{\circ}\text{C}$)	135
Şekil 4.49	%16 Pluronik F 127 içeren PS membranına ait EDS spektrumları: Kırmızı ve siyah pikler sırasıyla temiz ve kullanılmış membranlardır (Kullanılmış membranın işletme şartları: TMP=1 bar, $T=25^{\circ}\text{C}$)	137
Şekil 4.50	%16 Pluronik F 127 içeren PS membranına ait akı değerleri: Mavi ve siyah çizgiler sırasıyla kimyasal temizleme yapılmayan ve yapılan membranlar içindir (TMP=1 bar, $T=25^{\circ}\text{C}$)	138
Şekil 4.51	Kimyasal temizleme işleminden sonra %16 Pluronik F 127 içeren PS membranının SEM görüntüleri ve EDS analizi sonuçları.....	139
Şekil 4.52	Temiz (üstte) ve kullanılmış (altta) membranların görüntüleri: (a)=1 μm seramik membran, (b)=0.2 μm seramik membran, (c)=0.2 μm polimerik membran.....	140
Şekil 4.53	Süzüntü akısı üzerinde transmembran basıncının etkisi, MV020 membran ($T=25^{\circ}\text{C}$).....	141
Şekil 4.54	Süzüntü akısı üzerinde transmembran basıncının etkisi, 1 μm seramik membran ($T=25^{\circ}\text{C}$).....	142

Şekil 4.55	Süzüntü akısı üzerinde transmembran basıncının etkisi, 0.2 µm seramik membran ($T=25^{\circ}\text{C}$)	143
Şekil 4.56	Membranların filtrasyon sırasında akı değişimleri (a) ve tersinir-tersinmez tıkanma dereceleri (b), (su ile geri yıkama), (TMP=0.01-0.1 bar, $T=25^{\circ}\text{C}$)	145
Şekil 4.57	Membranların filtrasyon sırasında akı değişimleri (a) ve tersinir-tersinmez tıkanma dereceleri (b), (hava ile geri yıkama), (TMP=0.01-0.1 bar, $T=25^{\circ}\text{C}$)	147
Şekil 4.58	MV020 membranına ait detaylı SEM görüntüleri: (a)=temiz membran, (b)=kirlenmiş membran, (c)=kirlenmiş membran yakınlaştırılmış kesit, (d)=kirlenmiş membran destek tabakası, (TMP=0.01-0.1 bar, $T=25^{\circ}\text{C}$)...	149
Şekil 4.59	Temiz (solda) ve kullanılmış (sağda) MV020 membranın ATR-FTIR analizleri (kullanılmış membranın işletme şartları: TMP=0.01-0.1 bar, $T=25^{\circ}\text{C}$).....	151
Şekil 4.60	Temiz (a) ve kullanılmış (b) MV020 membranın temas açıları (Kullanılmış membranın işletme şartları: TMP=0.01-0.1 bar, $T=25^{\circ}\text{C}$)	152
Şekil 4.61	Mikroalgal biyokütleden elde edilen yağın görüntüsü	153

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1	Fosil yakıtların rezerv miktarları ve tahmini rezerv ömürleri..... 5
Çizelge 2.2	Türkiye’deki enerji kullanım miktarlarının kaynaklarına göre dağılımı..... 9
Çizelge 2.3	Bazı mikroalglerin karakteristik özellikleri ve mikroskop görüntüleri..... 11
Çizelge 2.4	Bazı mikroalg türlerinin yapısındaki bileşenlerin yüzdelik oranları..... 12
Çizelge 2.5	Yaygın olarak bilinen mikroalg kültür koleksiyonları 16
Çizelge 2.6	Bazı mikroalglerin kültivasyonunda kullanılan fotoperiyot zamanları ve ışık şiddetleri 19
Çizelge 2.7	Bazı mikroalglerin büyüme sıcaklıkları 20
Çizelge 2.8	Mikroalgler için yaygın kullanılan besin ortamları 23
Çizelge 2.9	Farklı mikroalg üretim sistemlerinin karşılaştırılması 29
Çizelge 2.10	Farklı mikroalg üretim sistemlerinin biyokütle üretim verimleri 30
Çizelge 2.11	Farklı mikroalg türlerinin CO ₂ kullanım verimleri..... 31
Çizelge 2.12	Farklı atıksular kullanılarak yetiştirilen farklı mikroalg türlerinin azot ve fosfor giderim verimleri 32
Çizelge 2.13	Mikroalgal biyokütle hasadında kullanılan farklı hasat yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları 37
Çizelge 2.14	Membran sistemlerin sınıflandırılması 39
Çizelge 2.15	Polimer malzemeden üretilen membranların hasat performansları..... 41
Çizelge 2.16	Membran proseslerde tıkanmaya sebep olan maddeler ve tıkanma biçimleri..... 44
Çizelge 2.17	Mikroalglerle ilgili FTIR cihazındaki temel absorpsiyon bantları..... 45
Çizelge 2.18	Kritik akının tanımları 48
Çizelge 2.19	Kritik akı ölçümünde kullanılan metotların karşılaştırması..... 50
Çizelge 2.20	UF membranı ile mikroalg hasadında kritik akı değerleri 51
Çizelge 2.21	Çeşitli membran teknolojilerini kullanarak gerçekleştirilen mikroalg hasat çalışmalarının özetleri..... 54
Çizelge 2.22	Geliştirilmiş ekstraksiyon yöntemlerinin özet prosedürleri..... 56
Çizelge 2.23	Ekstraksiyon yöntemlerinin karşılaştırması..... 56
Çizelge 2.24	Farklı yağ ekstraksiyon yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları 57
Çizelge 2.25	Farklı mikroalg türlerinin yağ içeriği ve verimliliği 58
Çizelge 2.26	Farklı alg türlerinden üretilen biyometan verimleri..... 61
Çizelge 2.27	Algal biyoyakıtların ticarileşmesi için girişimde bulunan şirketler 62
Çizelge 3.1	Bold’s Basal Besin Ortamının (BBM) içeriği..... 64
Çizelge 3.2	Polimerik ticari membranların özellikleri 69
Çizelge 3.3	Seramik membranların özellikleri 69

Çizelge 3.4	Membran üretiminde kullanılan kimyasalların özellikleri.....	70
Çizelge 3.5	Polisülfon membran dökme çözeltisi kompozisyonları	71
Çizelge 3.6	Membranların kimyasal temizleme ile geri döndürülebilir tıkanma potansiyellerinin belirlenmesi için uygulanan işlem adımları.....	71
Çizelge 3.7	Analizlere ait özet bilgiler	72
Çizelge 4.1	23 günlük ortalama değerler	76
Çizelge 4.2	15 günlük ortalama değerler	79
Çizelge 4.3	Membranların basınç-akı değerlerine uyarlanan fonksiyonun sabitleri ve R^2 değerleri.....	93
Çizelge 4.4	Kritik akı için tahmini basınç değerleri	94
Çizelge 4.5	Membranların konsantrasyon faktörü, hacimsel azaltma faktörü ve mikroalg kazanım oranı değerleri	104
Çizelge 4.6	Farklı çapraz akış hızlarında işletilen kullanılmış membranların temas açıları (TMP=0.9 bar, $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$).....	109
Çizelge 4.7	Tıkanma modellerine ait eşitlikler	127
Çizelge 4.8	Mikroalgal kültürün sebep olduğu tıkanma mekanizmalarına ait regresyon analizlerinin R^2 değerleri	128
Çizelge 4.9	Mikroalglerden salgılanan hücre dışı organik madde (EOM)'lerin sebep olduğu tıkanma mekanizmalarına ait regresyon analizlerinin R^2 değerleri	130
Çizelge 4.10	Kirlenmiş membranlara ait temel absorpsiyon bantları	136
Çizelge 4.11	<i>Chlorella vulgaris</i> 'in yağ asidi kompozisyonu.....	154

MİKROALG HASADINDA MEMBRAN PROSESLERİN KULLANIMI VE İŞLETME ŞARTLARININ OPTİMİZASYONU

Harun ELCİK

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mehmet ÇAKMAKCI

Bu çalışmada, mikroalgal kültürün sebep olduğu membran tıkanması esas alınarak mikroalg hasadı için en uygun membran yönteminin belirlenmesi amaçlanmıştır. Hasat çalışmalarında, ticari ve laboratuvar ortamında üretilen polimerik düz plaka membranlar ve farklı konfigürasyonlara sahip seramik membranlar kullanılmıştır.

Membran tıkanmasını azaltmak için tıkanmaya dirençli ve yüksek akıya sahip hidrofilik yardımcı polimer katkılı polisülfon (PS) membranlar laboratuvar ortamında üretilmiştir. Membran özelliklerini iyileştirmek için hidrofilik yardımcı polimer olarak Pluronik F 127 kullanılmıştır. Üretilen membranların morfolojileri, yüzey pürüzlülükleri, kimyasal yapıları ve hidrofobisiteleri/hidrofilisiteleri gibi karakteristik özellikleri sırasıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM), atomik kuvvet mikroskobu (AFM), enerji dağılım spektroskopisi (EDS), zayıflatılmış toplam yansıma fourier dönüşümü kızılötesi (ATR-FTIR) spektroskopisi ve temas açısı cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Membranların hasat performanslarının belirlenmesi amacıyla, membran özelliklerinin ve işletme şartlarının membran tıkanması üzerindeki etkileri incelenmiştir, farklı temizleme prosedürleri ile tıkanmanın geri kazanılabilirliği araştırılmıştır, membran tıkanmasının filtrasyon dirençleri üzerindeki etkisi incelenmiştir, tıkanma mekanizmalarının daha iyi anlaşılabilmesi için kirlenmiş membranların karakterizasyonu SEM, EDS, ATR-FTIR ve temas açısı cihazları kullanılarak yapılmıştır. Ayrıca, membranların kritik ve limit akı değerleri, mikroalg hasat verimleri (mikroalg kazanma oranları, konsantrasyon ve hacimsel azaltma faktörleri) de incelenmiştir.

Çalışma sonuçları, mikroalgal hücrelerin yanı sıra hücrelerin salgıladıkları hücre dışı organik maddelerin (polisakkaritler, proteinler, yağlar) de önemli ölçüde membran tıkanmasına sebep olduğunu göstermiştir. Membran sistemler karşılaştırıldığında, mikroalg hasadında batık membran sistemlerin belirli aralıklarla fiziksel (su veya hava ile) geri yıkamalar yapılarak uzun süre işletilebilmesinin mümkün olduğu görülmüştür. Kullanılan tüm membranlarda mikroalgal hücreler hem tersinir hem de tersinmez membran tıkanmasına sebep olmuştur. Polimerik membranlarda önemli ölçüde tersinmez membran tıkanması meydana gelmiştir. Seramik membranlar kullanılarak su ve hava ile yapılan temizleme çalışmalarında basınçlı havanın membran temizlenmesinde daha etkili olduğu görülmüştür. Bu çalışmada, batık membran sisteminde 0.1-1 µm gözenek çapına sahip seramik membranların belirli aralıklarda basınçlı hava ile temizlenerek mikroalg hasadında verimli bir şekilde kullanılabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Mikroalg, hasat, membran, membran tıkanması, mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon

**APPLICATION OF MEMBRANE PROCESSES IN MICROALGAE HARVESTING
AND OPTIMISATION OF OPERATIONAL CONDITIONS**

Harun ELCİK

Department of Environmental Engineering

Ph.D. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Mehmet ÇAKMAKCI

In this study, determination of the most appropriate membrane method for microalgae harvesting was aimed to taking on the basis of membrane fouling caused by microalgal cells. In the harvesting studies, polymeric flat sheet membranes both commercial and manufactured in the laboratory as well as ceramic membranes which have different configurations were used. In order to reduce membrane fouling, in the laboratory, polysulfone (PS) membranes, which modified with hydrophilic co-polymer, have fouling resistant property and high permeability were fabricated. In order to improve the membrane's properties, Pluronic F 127 was used as a hydrophilic co-polymer. Characteristic specifications of the fabricated membranes, such as morphology, surface roughness, chemical structures and hydrophobicity/hydrophilicity, were studied by using scanning electron microscopy, atomic force microscopy (AFM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), attenuated total reflection-Fourier infrared (ATR-FTIR) spectroscopy, and contact angle devices.

To determine the harvesting performance of membranes, the effects of the membrane properties and operating conditions on the membrane fouling were examined, the reversibility of membrane fouling was investigated using different cleaning procedures, the effect of membrane fouling on the filtration resistances was investigated, in order to better understand the mechanisms of fouling, characterisation of fouled

membranes were performed by using SEM, EDS, ATR-FTIR and contact angle devices. Moreover, critical and limiting flux values and microalgae harvesting efficiencies (microalgae recovery rates, concentration and volumetric reduction factors) of membranes were also investigated.

The experimental results showed that microalgal cells as well as extracellular organic matters which contain proteins, polysaccharides and lipids cause severe membrane fouling. Compared to the membrane systems, it was found that submerged membrane systems can be operate for long time with periodic physical (with water or air) backwashing. Microalgal cells caused both reversible and irreversible fouling for all membranes. In the polymeric membranes, significantly irreversible fouling was occurred. In the cleaning studies conducted with water and air using ceramic membranes, pressure air exhibited better performance than water in terms of the membrane cleaning. Results in this study showed that ceramic membrane having 0.1-1 μm pore size in the submerged membrane system can be used with periodically cleaning via pressure air.

Keywords: Microalgae, harvest, membrane, membrane fouling, microfiltration, ultrafiltration

1.1 Literatür Özeti

Enerji ihtiyacının büyük bir bölümünü karşılayan fosil yakıt rezervleri hızla tükenmektedir ve bu yakıtların çevresel zararları her geçen gün artmaktadır. Bu sebeple, tüm gelişmiş ve gelişmekte olan ülkeler gibi ülkemiz de yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımına yönelmiştir. Bu kapsamda ülkemizde, yenilenebilir enerji yasası çıkarılarak yenilenebilir enerji kaynaklarının ekonomiye kazandırılması, sürdürülebilir enerji üretiminin desteklenmesi ve çevrenin korunması amaçlanmıştır.

Son dönemde önemi artan yenilenebilir enerji kaynaklarından birisi de biyokütle enerjisidir. Biyokütle enerji kaynağı olarak, ana bileşenleri karbonhidrat bileşikler olan bitkisel ve hayvansal kökenli tüm organik maddeler kullanılabilir. Bu enerji kaynakları içerisinde mikroalgler, yüksek fotosentetik etkinlikleri, yüksek biyokütle üretimleri ve hızlı çoğalmaları gibi avantajlarıyla biyoyakıt üretimi için umut verici görülmektedir. Mikroalglerden, biyokimyasal yöntemler ile elektrik, etanol, hidrojen (gaz), metan ve biyoyağ üretilbildiği gibi termokimyasal yöntemler kullanılarak singaz, biyoyağ ve elektrik üretmek de mümkündür. Ayrıca, mikroalgler gıda, ziraat, tekstil, kozmetik, tıp gibi birçok alanda ham madde olarak kullanılmaktadır.

Mikroalg hücreleri küçük (3-30 μm çapında) olup, mikroalg çamurlarında biyokütle konsantrasyonu (<1 g/L) azdır. Bu nedenle, maliyet açısından uygun mikroalg biyokütle kazanımı zor olmakta ve büyük hacimlerin işlenmesini gerektirmektedir. Mikroalg ürünlerin üretiminde biyokütle kazanım maliyeti, toplam üretim maliyetinin yaklaşık %20-30'u arasında olmaktadır.

Mikroalgal biyokütlenin hasadı için en yaygın olarak kullanılan metotlar koagülasyon/flokülasyon, flotasyon, elektrokoagülasyon, filtrasyon ve santrifüjdür. Mevcut teknolojilerle hasat ve susuzlaştırma işlemleri hem maliyetli olmakta hem de enerji sarfiyatı fazla olmaktadır. Mikroalgal hasat genellikle bir veya iki kademeli bir prosestir. İlk hasattan sonra elde edilen alg bulamacı genellikle %2 ila %7 arasında katı madde içeriğine sahip olur. İkincil kademededen sonra ise bu %15-%25 arasına çıkarılır. Genel olarak ilk hasat flokülasyon-çöktürme ya da flotasyonla yapılırken, santrifüj ve filtrasyon susuzlaştırma amacıyla kullanılır. Mesela, santrifüj çok verimli bir susuzlaştırma prosesi olmasına rağmen, bu sistemlerde ilk kademe olarak kullanılması durumunda enerji maliyetleri oldukça artmaktadır.

Son yıllarda, membran filtrasyon yöntemi mikroalglerin hasat işleminde umut verici gelişmiş bir metot olarak görülmektedir. Membran teknolojisi genel olarak santrifüjden daha ucuz bir yöntemdir. Membran filtrasyon ile algal biyokütlenin neredeyse tamamı kazanılmaktadır. Ayrıca, bu sistemlerin koagülant madde gibi kimyasal madde ihtiyacı bulunmamaktadır ve enerji sarfiyatları da düşüktür.

1.2 Tezin Amacı

Membran sistemler birçok avantaja sahip olmasına rağmen tıkanma problemleri membran teknolojilerinin kullanımını sınırlandıran en önemli dezavantajlardan bir tanesidir. Bu sebeple, son yıllarda tıkanma konusu birçok araştırmacının ilgi odağı haline gelmiştir. Membran tıkanması konusunda birçok çalışma yapılmış olmasına rağmen mikroalgal kültürün sebep olduğu membran tıkanması ile ilgili sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır.

Bu çalışmanın amacı, mikroalgal kültürün sebep olduğu membran tıkanması esas alınarak mikroalglerin hasadı için en uygun membran yönteminin (kullanılacak membran sistemi, membran, işletme şartları, membran temizleme prosedürü vb.) belirlenmesidir. Çalışma kapsamında, 3 farklı membran sisteminin (çapraz akışlı, dikey akışlı ve batık membran sistemi) ve 12 farklı membranın hasat performansları araştırılmıştır.

1.3 Hipotez

Mikroalglerin biyoyakıt üretiminde ve diğer uygulamalarda kullanımı için endüstriyel ölçekte gerçekleştirilen hasat uygulamalarının, üretim maliyetinin önemli bir bölümünü oluşturmaları sebebiyle verimli bir hasat yönteminin seçilmesi oldukça önemlidir.

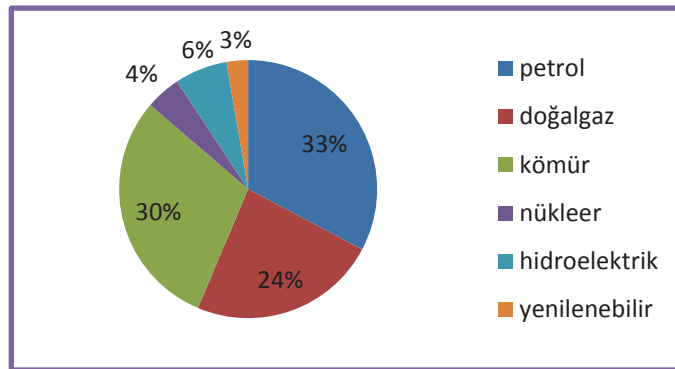
Mikroalglerin hasadında membran sistemlerin kullanılmasının birçok avantajı olmasına rağmen, tıkanma problemleri önemli bir dezavantaj olarak görülmektedir. Mikroalglerin sebep olduğu membran tıkanmasının azaltılması için yapılan çalışmalar sınırlıdır.

Bu çalışmada, mikroalglerin sebep olduğu membran tıkanması detaylı bir şekilde incelenerek membran tıkanmasına etki eden parametrelerin belirlenmesi amaçlanmıştır. Tıkanmayı etkileyen faktörler dikkate alınarak mikroalglerin hasadı için en uygun yöntemin belirlenmesi bu çalışmanın hipotezini oluşturmaktadır.

LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1 Enerji Üretimi, Çevresel Etkileri ve Hukuki Düzenlemeler

Nüfus artışı ve teknolojinin gelişimiyle birlikte enerjiye olan ihtiyaç her geçen gün artmaktadır. Dünya nüfusu 1993 yılında 5.5 milyar iken 2011 yılında %27 artarak 7 milyara ulaşmış ve 2020 yılı nüfus projeksiyonlarına göre 8.1 milyar olacağı tahmin edilmektedir [1]. British Petroleum (BP) şirketinin raporuna göre global enerji tüketimi 2012 yılında (12544.9 milyon ton petrol eşdeğeri) %1.8'in üzerinde artış gösterirken, 2013 yılında (12795.8 milyon ton petrol eşdeğeri) artarak %2.3'e ulaşmıştır. 2013 yılı esas alınarak yapılan istatistiklerde, enerji tüketimi son 10 yılda %27'nin üzerinde artış göstermiştir. BP şirketinin 2035 yılı enerji tüketim projeksiyonlarına göre mevcut ihtiyacın %32 artacağı öngörülmektedir. Kaynaklarına göre enerji tüketim oranları dikkate alındığında 2013 yılında petrol, doğalgaz ve kömür gibi fosil kaynakların kullanım oranı yaklaşık %87'dir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 2013 yılı kaynaklarına göre enerji tüketim oranları

Enerji tüketiminde büyük paya sahip fosil yakıtların kullanımı, 2013 yılı BP şirketinin raporlarına göre son 10 yılda %26 artış göstermiştir. Artan enerji ihtiyacı dikkate alındığında fosil yakıt rezervlerinin enerji ihtiyacını karşılamada yetersiz kalacağı öngörülmektedir. Çizelge 2.1’de fosil yakıtların rezerv miktarları ve tahmini rezerv ömürleri verilmiştir.

Çizelge 2.1 Fosil yakıtların rezerv miktarları ve tahmini rezerv ömürleri

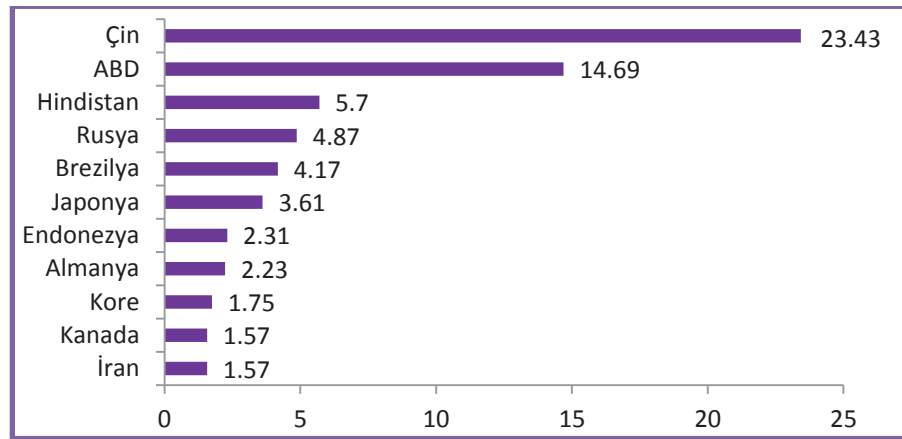
Enerji kaynakları	Birimi	Rezerv miktarı	2013 yılı tüketimi	Tahmini rezerv ömrü, yıl
Petrol	milyar varil	1687.90	33.33	53.30
Kömür	milyon ton	891531	5466	113
Doğalgaz	trilyon m ³	185.70	3.34	55.10

Fosil yakıtlar, oluşumları milyonlarca yıl süren kömür, petrol ve doğalgaz kökenli yakıtlardır. Yapılarında karbon ve hidrojen elementlerini bulundurmaktadır. Yakıldıklarında açığa çıkan karbondioksit, sera gazı emisyonlarının başlıca kaynağı olarak ifade edilmektedir.

Sera gazı emisyonları etkisiyle sıcaklığı artan atmosfer, küresel ısınma ve iklim değişikliği gibi çevresel sorunlara sebep olmaktadır. 1905-2005 yılları arasında sera gazı emisyonları sebebiyle Dünyanın yüzey sıcaklığı ortalama 0.74 ± 0.18 °C artmıştır. IPCC’nin 2013 raporuna göre 21. yüzyılda Dünya yüzey sıcaklığının 1.4-2.2 °C arasında artacağı tahmin edilmektedir [2]. Birleşmiş Milletler (BM) Çevre Raporunda küresel ısınma ve iklim değişikliğiyle birlikte 21. yüzyılda ortalama hava sıcaklığının artacağı, buzulların erimesiyle denizlerin yükseleceği, belirli bölgelerde kuraklık olacağı, kasırga ve sel gibi doğal felaketlerin artacağı, sıtma ve kolera gibi hastalıkların artacağı, bitki ve hayvan türlerinin sayısının değişeceği vb. tahminler yapılmaktadır.

Sera gazı emisyonları aynı zamanda doğal yaşamı ve insan hayatını da etkilemektedir [3]. Fosil yakıtların kullanımı ile atmosfere verilen SO₂ ve NO_x bileşikleri asit yağmurlarına yol açmaktadır [4], [5]. Asit yağmurları, göller ve akarsulardaki asit dengesini bozarak sucul canlılara zarar vermekte ve besin zinciri yolu ile diğer canlıları da etkileyebilmektedir. Ayrıca, topraktaki mineralleri yıkayarak, toprağın tarımsal değerini de düşürebilmektedir.

Dünya enerji konseyinin 2013 yılı raporuna göre 1993 yılı CO₂ emisyonları 21 milyar ton/yıl iken 2011 yılında % 44 artarak 30 milyar ton/yıl olmuştur. 2020 yılı projeksiyonlarına göre CO₂ emisyonlarının 42 milyar ton/yıl olacağı tahmin edilmektedir. CO₂ emisyonları, gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerden kaynaklanmaktadır. Türkiye'nin, 2012 yılında toplam sera gazı emisyonları 1990 yılına göre %133.4 artış göstererek, 439.9 milyon ton'u (Mt) bulmuştur [6]. Dünya genelinde 2014 yılında CO₂ emisyonlarının büyük çoğunluğunu oluşturan ülkeler Şekil 2.2'de verilmiştir.



Şekil 2.2 CO₂ emisyonlarının büyük çoğunluğunu oluşturan ülkelerin yüzdelik oranları

Avrupa birliği ülkelerinde, sera gazı emisyonlarının en önemli kaynakları arasında taşımacılık (%20) ve enerji (%60) sektörleri gelmektedir [3]. U.S. EPA'nın 2012 yılı değerlendirmesine göre Amerika Birleşik Devletlerinde fosil yakıtların kullanımıyla açığa çıkan sera gaz emisyonları elektrik üretiminden (%32), taşımacılık sektöründen (%28), endüstriyel faaliyetlerden (%20), tarımsal faaliyetlerden (%10), yerleşim yerleri ve işletmelerin ısınma faaliyetlerinden (%10) kaynaklanmaktadır. Hindistan ve Çin gibi gelişmekte olan ülkelerin enerji tüketimlerinin artışıyla beraber global ölçekte enerji tüketimi daha fazla çevre kirliliğini beraberinde getirmektedir.

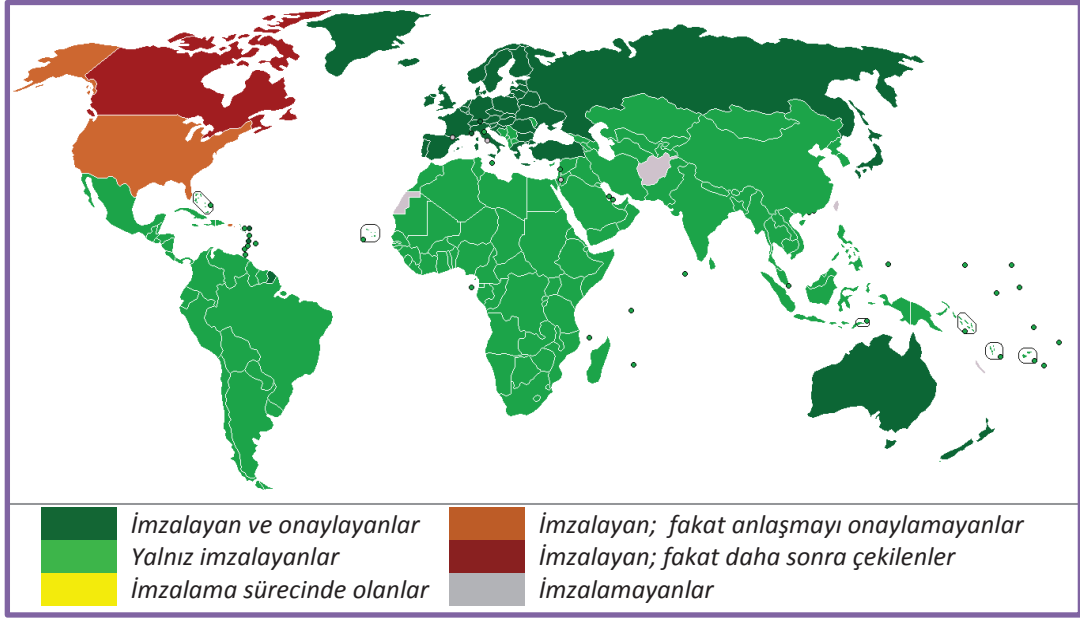
Atmosferdeki karbondioksit birikiminin artışıyla birlikte iklim değişikliklerinin meydana geleceği ihtimali, ilk kez 1896 yılında İsveçli S. Arrhenius (1896) tarafından öngörülmüştür. Daha sonra bu konuyla ilgili 1979 yılında Dünya Meteoroloji Örgütü'nün düzenlediği Birinci Dünya İklim Konferansı gerçekleştirilmiş ve iklim değişikliğinin önemi vurgulanmıştır. Ardından 1985 ve 1987 yıllarında Villach'ta, 1988

yılında Toronto’da düzenlenen konferanslarda iklim değışikliğı konusunda siyasal seçenekler geliştirilmesi konusu gündeme gelmiştir. Aralık 1988 yılında BM Genel Kurulu tarafından “İnsanoğlunun Bugünkü ve Gelecek Kuşakları için Küresel İklimin Korunması” konulu 43/53 sayılı kararı kabul edilmiştir.

Küresel ısınma ile meydana gelen iklim değışikliğinin zararlı etkilerinin azaltılması için gereken tedbirlerin alınmasına yönelik ilk adım WMO (Dünya Meteoroloji Örgütü) öncülüğünde 29 Ekim-7 Kasım 1990 tarihleri arasında Cenevre’de İkinci Dünya İklim Konferansı’nda atılmıştır. Ana konusu iklim değışikliğı ve sera gazları olan Bakanlar Deklarasyonu, aralarında Türkiye’nin de bulunduğu 137 ülke tarafından kabul edilmiştir. Kabul edilen bu bildiride sera gazı emisyonlarının azaltılmasına yönelik önlemler tanımlanmıştır. 1992 yılında Rio’da Birleşmiş Milletler İklim Değışikliğı Çerçeve Sözleşmesi (BMİDÇS) imzalanmıştır. Ancak, hazırlanan bu sözleşmeler, bağlayıcı nitelikte olmadığı için sera gazı salınımlarının azaltılmasına yönelik katkıları olmamıştır. Daha sonra, Aralık 1997’de Birleşmiş Milletlerin Japonya’nın Kyoto şehrinde düzenlediğı toplantıda küresel ısınma ve iklim değışikliğı konusunda mücadeleyi sağlamaya yönelik uluslararası tek çerçeve olan Birleşmiş Milletler İklim Değışikliğı Çerçeve Sözleşmesi (BMİDÇS) içerisinde yer alan Kyoto Protokolü hazırlanmıştır. Anlaşma, 16 Mart 1998’de imzaya açılmış, 15 Mart 1999’da son halini almış, 16 Şubat 2005 tarihinde yürürlüğe girebilmiştir.

Kyoto Protokolünün amacı, atmosferdeki sera gazlarının iklime tehlikeli etki yapmayacak seviyelerde kalmasını sağlamaktır. Kyoto Protokolü ile atmosfere salınan sera gazlarının miktarı %5’e düşürülmesi, atmosferdeki sera gazlarının azaltımına yönelik mevzuatlar düzenlenmesi, teknolojiler geliştirilmesi, alternatif enerji kaynaklarının kullanımının artırılması, karbon emisyonu fazla olandan daha fazla vergi alınması kararlaştırılmıştır.

2013 yılı itibariyle Kyoto Protokolünü 192 ülke onaylamıştır. Şekil 2.3’de ülkelerin 2012 yılına ait Kyoto Protokolüne katılma durumları verilmiştir.



Şekil 2.3 Ülkelerin 2012 yılına ait Kyoto Protokolüne katılma durumları

Türkiye 2004 yılında Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesi'ne (BMİDÇS) taraf olmuştur ancak, Kyoto Protokolüne 2009 yılında imza atarak katılmıştır. Başlangıçta tüm Ekonomik Kalkınma ve İşbirliği Örgütü (OECD) ülkeleri gibi Ek-1 ve Ek-2 listelerinde yer alan Türkiye, başvurusu üzerine 2001'de Marakeş'te gerçekleştirilen 7. Taraflar Konferansı'nda (COP7) alınan 26/CP.7 sayılı kararla Ek-2 listesinden çıkarılmıştır. Ayrıca ülkemiz, anlaşma kabul edildiğinde BMİDÇS üyesi olmadığı için Ek-1 taraflarının sayısallaştırılmış salım sınırlama veya azaltım yükümlülüklerinin tanımlandığı Ek-B listesine de dahil edilmemiştir. Bu sebeple, Türkiye'nin, anlaşmada yer alan 2008-2012 yıllarını kapsayan birinci yükümlülük döneminde herhangi bir sayısallaştırılmış salım sınırlama veya azaltım yükümlülüğü olmamıştır. Kyoto Protokolünün, ikinci yükümlülük dönemi 1 Ocak 2013 tarihinde başlamış 2020 yılına kadar devam edecektir. Avrupa Birliği (AB) de, 1990 yılında Lüksemburg Çevre ve Enerji Konseyi'nde belirlediği hedefler doğrultusunda BMİDÇS'den önce üye ülkelere yükümlülükler getirmiştir. AB ülkelerinde sera gazı salımının 2030 yılına kadar, 1990 yılındaki oranın %40 altına indirilmesi hedeflenmektedir. AB üyelik müzakereleri devam eden Türkiye'nin de küresel ısınma ve iklim değişikliği konusunda, sera gazı salınımlarını azaltacak politikalar geliştirerek küresel ısınma ve iklim değişikliği faaliyetlerine katkıda bulunması, AB uyum sürecinde önemli bir rol oynayacaktır. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığının 2008 yılı raporlarına göre Türkiye'deki enerji

kullanım miktarlarının kaynaklarına göre dağılımı ve projeksiyonları Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2 Türkiye’deki enerji kullanım miktarlarının kaynaklarına göre dağılımı, [7]

Enerji kaynakları (kiloton eşdeğer petrol)	2006	2010	2015	2020
Taş kömürü	14721	17282	26884	48156
Linyit	11188	18001	24190	32044
Asfaltit	259	301	301	301
Petrol	32551	41184	50420	60918
Doğal gaz	28867	37192	44747	51536
Nükleer	0	0	8229	8229
Rüzgâr	11	421	571	721
Güneş	403	495	605	862
Yakacak odun	4023	3383	3075	3075
Hayvan ve bitki kalıntıları	1146	1034	926	850
Jeotermal (ısınma)	1081	1750	2836	4584
Jeotermal (elektrik)	330	330	330	330
Hidrolik	3556	4903	7060	9419
Büyüme oranı (%)		29	35	31

Türkiye’nin enerji tüketim hızının üretim hızına oranı hızlı bir şekilde büyümektedir. Petrol, doğalgaz, kömür gibi birincil enerji kaynakları içerisinde büyük paya sahip ham maddelerin temininde dışa bağımlı olan Türkiye, 2008 yılında birincil enerji ihtiyacının %73’ünü ithal etmiştir. Fosil yakıtların rezerv ömürlerinin kısalığı, kullanımındaki artış ve meydana getirdiği çevresel etkiler dikkate alındığında, dünya genelinde yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımına ilginin her geçen gün arttığı görülmektedir. Türkiye yenilenebilir enerji kaynakları yönünden zengin bir ülke olmasına rağmen bu zamana kadar teknik ve ekonomik gerekçelerden ötürü bu kaynaklarını elverişli şekilde değerlendirememiştir. 2001 yılından itibaren ekonomisi ve sanayisi hızla gelişim gösteren Türkiye’nin, belirlediği enerji stratejilerine göre Cumhuriyetin kuruluşunun 100. yılı olan 2023 yılına kadar, enerjide dışa bağımlılığın azaltılması, karbon emisyonlarını azaltarak, yenilenebilir ve çevre dostu enerji kaynaklarının kullanımına geçilmesi hedeflenmektedir. Ayrıca Türkiye’nin, 2009 yılında imzaladığı Kyoto Protokolü gereği ve devam eden AB’ye üyelik süreci içerisinde yer alan çevre müktesebatına uyum sağlanması için yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmesi gerekmektedir.

Yenilenebilir enerji kaynakları, biyokütle, hidrogüç, jeotermal, güneş, rüzgâr ve dalga enerjisi olarak sınıflandırılmaktadır [8], [9]. Son dönemde önemi artan yenilenebilir

enerji kaynaklarından birisi de biyokütle enerjisidir [10]. Ana bileşenleri karbonhidrat bileşikleri olan bitkisel ve hayvansal kökenli tüm organik maddeler biyoyakıt olarak kullanılabilir. Biyokütleden bitkisel yağ, biyodizel, biyoetanol, biyosingaz, biyoyağ, biyohidrojen gibi birçok biyoyakıt üretilmektedir [11]. Biyoyakıtlar, konvansiyonel enerji kaynaklarına göre birçok avantaja sahiptir. Biyoyakıtlar, sürdürülebilir enerji kaynaklarıdır, çevre dostudur [12]. Enerji kaynağı olarak biyoyakıtları kullanarak, fosil yakıtlardan kaynaklanan karbondioksit emisyonları azalmakta ve fosil yakıt rezervlerine bağlı kalınsızın, enerji güvenliği artmaktadır [13]. Biyoyakıtlar, ham madde kaynaklarına göre 1. nesil, 2. nesil ve 3. nesil yakıtlar olarak sınıflandırılmaktadır [12], [14]. Jatrofa, badem, arpa, ketencik, hindistan cevizi, yer fıstığı, defne, yulaf, haşhaş, bamya tohumu, pirinç, kepek, susam, ay çiçeği, kolza 1. nesil biyoyakıtlar, hayvansal yağlar ve yemek atıkları 2. nesil biyoyakıtlar ve mikroorganizmalardan elde edilen biyoyakıtlar ise 3. nesil biyoyakıtlar olarak adlandırılmaktadır [12].

Hali hazırda, yağ üretilen bitkilerden ve atık yağlardan üretilen biyoyakıtlar mevcut yakıt ihtiyacını karşılayacak potansiyele sahip değilken, mikroalgler yakıt üretimi için umut verici bir ham madde kaynağı olarak görülmektedir [10], [15].

Mikroalgler, yüksek oranda karbonhidrat, protein, vitamin, mineral ve yağ asidi içeriğine sahiptir. Türüne göre değişmekle birlikte mikroalgler %20-75 oranında yağ içerirler. Alglerden elde edilen yağ oranı, soya, kanola gibi diğer yağ üretilen bitkilere göre daha yüksektir. Ayrıca diğer yağ bitkilerine göre daha hızlı büyümektedirler. Gelişimleri için verimli tarımsal topraklar gerekmemektedir.

Mikroalglerin gelişiminde, besin kaynağı olarak atıksuların kullanılabilmesi üretim maliyetlerini düşürmekte ve atıksuların arıtılmasını sağlamaktadır. Mikroalgler, su ürünleri üretiminde yumuşakça ve kabuklu larvaların beslenmesinde, balık yetiştiriciliğinde zooplanktonların beslenmesinde kullanılmaktadır. Tarımda, içeriğindeki besin değerlerinin yüksek olması dolayısıyla gübre olarak kullanılmaktadır. Alkol sanayisinde, bira ve şarap berraklaştırıcı olarak, kâğıt sanayisinde, kâğıt yüzeylerinin cilalanmasında ve dolgu materyali olarak, kozmetik sanayisinde, cilt

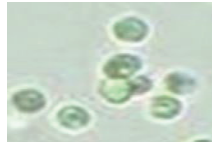
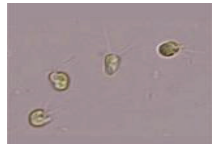
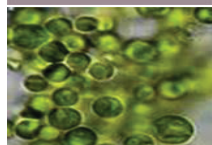
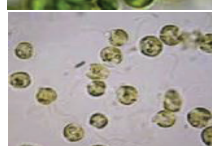
temizleme maddeleri, saç boyaları içerisinde ana madde olarak, sabunlarda köpük artırıcı olarak, ilaç sanayisinde, ilaçların ham maddesi olarak kullanılabilir. [15].

Mikroalglerden, farklı türde yenilenebilir biyoyakıtlar temin edilebilmektedir [15]. Alglerden, anaerobik çürüme ile algal biyokütleden biyogaz [16], [17], mikroalgal yağlardan biyodizel [17], [18], [19], [20], fotobiyolojik olarak hidrojen [20], [21] üretimi mümkün olabilmektedir.

2.2 Mikroalg Nedir?

Mikroalg, sucul ortamda gelişen, tek hücreli ve çok hücreli yapılarda olabilen, basit mikroskobik heterotrofik ve/veya ototrofik fotosentetik organizmadır [22]. Prokaryotik veya okaryotik yapıda bulunabilen mikroalgler, hızlı bir şekilde çoğalabilmekte ve tek hücreli veya basit çok hücreli yapıları sayesinde olumsuz şartlarda bile yaşayabilmektedir [3]. Mikroalg'in kimyasal formülü bazı kaynaklarda $CO_{0.48}H_{1.83}N_{0.11}P_{0.01}$ [15], [22], [23], [24] olarak, bazı kaynaklarda ise $C_{106}H_{181}O_{45}N_{16}P_1$ [25] olarak ifade edilmektedir.

Çizelge 2.3 Bazı mikroalglerin karakteristik özellikleri ve mikroskop görüntüleri, [26]

Alg türleri	Tahmini boyut (µm)	Tür	Morfoloji	Görünüm
<i>Nannochloropsis oculata</i>	1.5-3	Yeşil; alg; kamçıllılar	Küresel; rijit hücre duvarı	
<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	8-35	Kahverengi; diatom	Oval, fusiform ve triradiat; rijit hücre duvarı	
<i>Isochrysis sp.</i>	3-5	Altın/ kahverengi; alg; kamçıllılar	Küresel; rijit hücre duvarı yok	
<i>Chlorella vulgaris</i>	2-10	Yeşil alg	Küresel; rijit hücre duvarı	
<i>Pavlova lutheri</i>	5-7	Altın/ kahverengi; alg; kamçıllılar	Küresel; rijit hücre duvarı yok	

Mikroalglerin 50.000'den fazla türü olduğu tahmin edilmektedir, ancak yaklaşık 30.000'e yakın tür belirlenebilmiştir [3]. Çizelge 2.3'de bazı mikroalglerin karakteristik özellikleri ve mikroskop görüntüleri verilmiştir.

Mikroalglerin yapısında lipit (%7-23), karbonhidrat (%5-23), protein (%6-52) gibi birçok bileşen yer almaktadır [22]. Bazı mikroalg türlerinin %70'den (kuru ağırlık bazında) fazla lipit içerdiği rapor edilmiştir [27], [28]. Mikroalg'in kimyasal kompozisyonu çoğunlukla türe ve kültür şartlarına göre değişiklik göstermektedir [22]. Bazı mikroalg türlerinin yapısındaki bileşenlerin yüzdelik oranları Çizelge 2.4'de verilmiştir.

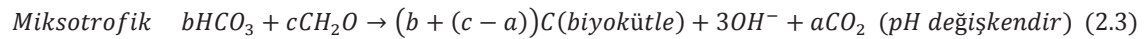
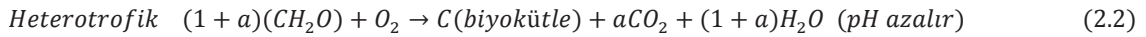
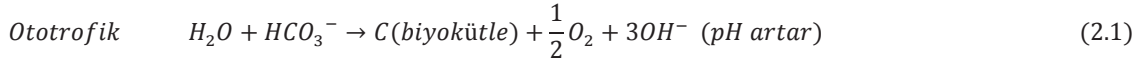
Çizelge 2.4 Bazı mikroalg türlerinin yapısındaki bileşenlerin yüzdelik oranları

Mikroalg	Bileşenler (% kuru ağırlık olarak)			Referans
	Karbonhidratlar	Proteinler	Lipitler	
<i>Chlorella vulgaris</i>	6-10	25-30	30-40	[29]
<i>Scenedesmus obliquus</i>	10-17	50-56	12-14	[30]
<i>Spirulina platensis</i>	8-14	46-63	4-9	[31]
<i>Pavlova lutheri</i>	11.7	28.8	37	[32]
<i>Isochrysis sp.</i>	26.7	21.5	31.9	[32]
<i>Chlorella protothecoides</i>	10.6	52.6	14.6	[33]
<i>Prymnesium parvum</i>	25-33	28-45	22-38	[34]
<i>Dunaliella salina</i>	32	57	6	[35]
<i>Porphyridium cruentum</i>	40-57	28-39	9-14	[36]
<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	17	48	21	[37]
<i>Chlamydomonas sp. JSC4</i>	33.2	17.9	41.1	[38]

Mikroalgler, genellikle ototrofik olarak yaşarlar ve pigmentlerini kullanarak fotosentez yaparlar. Fotosentez yaparak, karbondioksit, su ve güneş ışığını biyokütleye dönüştürürler [11], [22]. Ancak, türlerin spesifik özelliklerine göre ototrofik şartlar haricinde, heterotrofik ve miksotrofik olarak da gelişebilirler. Örneğin, *Haematococcus pluvialis* [39], *C. Sorokiniana* [40], *Chlorella vulgaris* [41], ototrofik, heterotrofik ve miksotrofik şartlarda gelişebilmektedir [42].

Heterotrofik mikroalgler, karanlık şartlarda karbon kaynağı olarak organik karbonu kullanırlar [43]. Miksotrofik algler, ototrofik ve heterotrofik beslenmenin birleşimi bir karakteristik gösterirler, karbon kaynağı olarak hem organik karbonu hem de inorganik karbonu kullanırlar [12], [42], [43]. Heterotrofik ve miksotrofik gelişimde, yaygınlıkla organik karbon kaynağı olarak glikoz, galaktoz, mannoz, fruktoz, sükroz ve laktoz

kullanılmaktadır [44]. Organik karbondan elde edilen enerji, hücre sentezinde kullanılırken, ışık enerjisinden dönüştürülen kimyasal enerji depolanmaktadır [42]. Ortamın pH değeri şartlara göre değişim göstermektedir. Ototrofik, heterotrofik ve miksotrofik şartlarda pH değişiminin metabolik reaksiyonları Eşitlik 2.1-2.3'te verilmiştir.



Ototrofik mikroalgler, inorganik karbonu kullanırlar ve hidroksil üreterek pH'ı yükseltirler. Heterotrofik mikroalgler, organik karbonu kullanırlar ve CO₂ üreterek pH'ı düşürürler. Miksotrofik mikroalgler eş zamanlı olarak hem organik hem de inorganik karbonu kullanırlar ve pH değeri değişkenlik göstermektedir.

Mikroalglerin fotosentez hızı biyoyakıt üretilen diğer karasal bitkilere göre yaklaşık 50 kat daha fazladır [27]. Karasal bitkilere göre biyoyakıt verimleri (>12000 L/ha) oldukça yüksektir [28]. Trigliserit üretiminde karasal bitkilere göre 45-220 kat daha fazla verim elde edilmektedir [45].

Biyoyakıt üretimi ile birlikte mikroalgler, biyofiksasyon ile endüstriyel baca gazlarından karbondioksit gideriminde [3], [46], çeşitli atıksulardan azot, fosfor ve toksik metal gideriminde [18], [47], [48], [49], yağ ekstraksiyonundan sonra kalan biyokütlenin etanol ve metan üretiminde kullanımı mümkündür [3]. Ayrıca, mikroalg türüne bağlı olarak bünyesinde bulunan şekerler, pigmentler, antioksidanlar, yüksek değerli biyoaktif bileşenler farklı endüstriyel uygulamalarda kullanılabilir [3]. Mikroalgler bu üstün özellikleri sayesinde biyoyakıt olarak kullanılmasının yanı sıra kozmetik, tıp ve gıda sektörlerinde, tarım ve hayvancılıkta, ayrıca kirliliği önleme gibi biyoteknolojinin birçok alanında kullanım potansiyeline sahiptir [3].

2.3 Mikroalg Üretim Tarihçesi

Mikroalglerin laboratuvar ortamında yetiştirilmesi yaklaşık 140, ticari olarak yetiştirilmesi ise yaklaşık 60 yıllık bir süreyi kapsamaktadır [50]. İlk kültür çalışması

Cohn [51] tarafından *Haematococcus pluvialis* türü ile yapılmış, daha sonra Famintzin [52] tarafından yeşil alglerden *Chlorococum infusionum* ve *Desmococcus olivaceus* basit inorganik kültür ortamında geliştirilmiştir [50]. Modern mikroalg kültür çalışmaları Beijerinck [53] tarafından *Chlorella vulgaris* ile başlamıştır [50]. İlk olarak, zengin lipit içeriklerine sahip olan mikroalglerin, besin ve yakıt üretimi için kullanılabileceği Harder ve von Witsch tarafından önerilmiştir [50], [54], [55]. Daha sonra Milner tarafından algleri kullanarak fotosentetik yağ üretiminin mümkün olabileceği ifade edilmiştir [56]. Bu konuyla ilgili detaylı araştırma Aach tarafından *Chlorella pyrenoidosa* ile yapılmış, mikroalglerin azot sınırlayıcı ortamda bünyelerinde %70 (kuru ağırlık)'den fazla lipit biriktirebildikleri rapor edilmiştir [50], [57].

1948-1950'li yıllarda alg yetiştirme sistemleri için büyük ölçekli çalışmalar Stanford Araştırma Enstitüsü'nde başlamıştır [50]. 1951 yılında pilot ölçekli açık sistemler kullanılarak *Chlorella* türü mikroalg üretimi çalışmaları Cambridge, ABD'de gerçekleştirilmiştir. 1960'larda William (Bill) Oswald ve ekibi Kaliforniya Üniversitesinde biyokütle üretimi ve atıksu arıtımı için büyük ölçekli alg geliştirme çalışmalarına odaklanmıştır [50], [58], [59]. 1960'ların başında 2700 m² alanda 1000 m³ kapasiteli kıvrımlı havuz Richmond tarafından Kaliforniya'da kurulmuştur.

Mikroalglerin, Meksika, Afrika, Asya'da [60], [61], [62] besin kaynağı olarak kullanımı yüzyıllar öncesine dayansa da, mikroalg yetiştiriciliği yakın zamanda gelişmeye başlamıştır [50]. 1960 yıllarında Tayvan ve Japonya'da ticari amaçlı, besin kaynağı olarak *Chlorella* yetiştirilmiş ve 1970'li yıllarda gelişerek Asya'daki Çin ve diğer ülkeler de yetiştirmeye başlamıştır. İlk *Spirulina* üretim tesisi 1970'li yılların başında Meksiko şehrinin yakınındaki Texcoco gölü üzerinde kurulmuş, 1995 yılına kadar faaliyet göstermiştir [50]. 1980 yılında ABD'de geliştirilen yarış pisti kùltivasyon (yetiştirme) havuzlarında *Spirulina* üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu *Spirulina* havuzlarının yıllık kapasitesi 1000 ton kuru *Spirulina* biyokütle olarak rapor edilmiştir [50].

1980 yıllarında İsrail, ABD ve Avustralya'da tuzlu suda yaşayan *Dunaliella salina* türü yeşil alg'in, β -karoten kaynağı olarak ticari amaçlı üretimi gerçekleştirilmiştir. Günümüzde Avustralya ve İsrail'de yıllık >1000 ton kuru *Dunaliella* biyokütle üretimi gerçekleşmekte, içeriğindeki β -karoten tıbbi amaçlar için kullanılmaktadır. Tatlı su yeşil

alg'i olan *Haematococcus pluvialis*'in karoten kaynağı olarak kullanımı 1990'ların sonunda Cyanotech firmasıyla Hawaii'de başlamıştır.

1970'lerin ortalarından 1990'ların ortalarına kadar ABD Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı, mikroalglerin biyodizel kaynağı olarak kullanımının geliştirilmesiyle ilgili projeler gerçekleştirmiştir [3], [63]. 1990'ların ortalarında ABD Enerji Bakanlığı (ABDEB) benzin fiyatlarının düşüklüğü sebebiyle bu çalışmalara son vermiştir [63]. 2008 yılında ABDEB algal biyoyakıtlarla ilgili projelere yatırım yapmaya tekrar başlamıştır [63]. Günümüzde, algal yakıtların ticarileştirmesi için birçok şirket araştırmalarını sürdürmektedir [64]. Örneğin, ExxonMobil firması mikroalglerden biyoyakıt üretimi için 600 milyon dolar yatırım yapmıştır [63]. OriginOil firması yaptığı son çalışmalarda üretim maliyetini 0.60\$/L'ye düşürmüştür [65]. Singh ve Gu [66] dünya genelinde algal yakıt üreten bu firmaların %78'inin ABD'de %13'ünün Avrupa'da ve %9'unun diğer bölgelerde olduğunu rapor etmiştir.

2.4 Mikroalg İzolasyonu

Mikroalglerin izolasyonu ve seçilmesi kullanım amacına göre değişmektedir [12]. Örneğin, kirlenmiş bir bölgeden toplanan türler, kontaminantlara daha dayanıklı olacağı için atıksu arıtımında kullanılabilir [12]. Benzer şekilde, yağ içeren bir bölgeden toplanan türler, besin olarak yağı kullanıp, bünyelerinde depolayacakları için yağ biriktirme yetenekleri gelişmiş olacaktır [12] ve biyoyakıt üretiminde kullanılabilir.

Doğru mikroalg türünün seçimi için belirli parametrelerin göz önünde bulundurulması gerekmektedir [12]. Genel olarak, seçilecek mikroalg türü sıcaklık, ışık, pH, besin miktarı, karbon miktarı ve bakteriyel kontaminasyon gibi çevresel değişimlere dirençli olmalıdır [12]. Özellikle biyoyakıt üretimi için gerçekleştirilen büyük ölçekli mikroalg kültivasyonunda başarılı olabilmek için o bölgenin belirli çevresel ve iklimsel koşullarına adapte olmuş yerli mikroalg türleri seçilmelidir [19].

Mikroorganizmaların sınıflandırılmasında, suş (strain) bir mikroorganizmanın farklı alt türlerinin aralarında genetik farklılıklar bulunan gruplarını, tür (species) aynı soydan gelen ve benzer özellikleri taşıyan mikroorganizmaları, cins (genus) benzer türlerin meydana getirdiği daha büyük grubu ifade etmektedir. Doğada, 1-10 milyon arasında

algıl tür olduğu rapor edilmiştir [19], [67]. Bu türler tatlı su, göl, hafif tuzlu su, deniz, olgunlaşma (maturasyon) havuzları ve yüksek tuzlu vb. sucul ortamlarda bulunmaktadır [19]. Ayrıca, birçok mikroalg türünün temin edilebildiği kùltür koleksiyonlarından uygun türlerin satın alınarak çoğaltılması mümkündür. UTEX (ABD), ACOI (Portekiz), ANACC (Avustralya), CCAP (İngiltere), NIES (Japonya), SAG (Almanya), CPCC (Kanada) yaygın olarak bilinen kùltür koleksiyonlarıdır. UTEX (The University of Texas Algal Culture Collection), 1953 yılında Texas Üniversitesinde kurulmuştur ve koleksiyonunda 2300 farklı mikroalg suřu bulundurmaktadır [3]. ACOI (Coimbra collection of algae), Coimbra Üniversitesinde kurulmuş olup, koleksiyonunda 4000’den fazla suş ve 1000’den fazla tür bulundurmaktadır [3]. SAG, 1920 yılında Goettingen Üniversitesinde kurulmuştur ve koleksiyonunda yaklaşık 2213 suş ve 1273 tür bulunmaktadır [3]. Çizelge 2.5’de yaygın olarak bilinen mikroalg koleksiyonları ile ilgili bilgiler verilmiştir.

Çizelge 2.5 Yaygın olarak bilinen mikroalg kùltür koleksiyonları

	Koleksiyon Adı	Ülke	Algıl suş sayısı	İnternet adresi
1	ACOI, Coimbra Collection of Algae	Portekiz	4000	http://acoi.ci.uc.pt/
2	ANACC, Australian National Algae Culture Collection	Avustralya	1149	http://www.csiro.au/ANACC
3	CCAC, Culture Collection of Algae at the University of Cologne	Almanya	1370	http://www.ccac.uni-koeln.de/
4	CCAP, Culture Collection of Algae and Protozoa	İngiltere	2500	http://www.ccap.ac.uk
5	CCMP, Provasoli-Guillard National Center for Marine Algae and Microbiota	ABD	2799	http://ncma.bigelow.org/
6	FACHB, Freshwater Algae Culture Collection, Chinese Academy of Sciences	Çin	1138	http://algae.ihb.ac.cn/
7	KMMCC, Korea Marine Microalgae Culture Center	Kore	1299	http://www.kmcc.re.kr/
8	NIES, Microbial Culture Collection at National Institute for Environmental Studies	Japonya	2159	http://mcc.nies.go.jp/
9	SAG, Sammlung von Algenkulturen at University of Goettingen	Almanya	2041	http://epsag.uni-goettingen.de/
10	SCCAP, Scandinavian Culture Collection of Algae & Protozoa	Danimarka	1033	http://www.sccap.dk/
11	UTEX, The Culture Collection of Algae at the University of Texas Austin	ABD	2300	http://www.utex.org/

Kùltür koleksiyonlarında yetiştirilen birçok mikroalg türü yıllar geçtikçe orijinal özelliklerini kaybedebilmektedir [68]. Bundan dolayı, o bölgenin çevresel şartlarına adapte olmuş yeni türlerin doğadan izole edilmesi daha doğrudur.

Literatürde, doğadan numune alınması ile ilgili belirlenmiş bir numune alma prosedürü bulunmamaktadır [67]. Bu yüzden araştırmacılar basit ve ucuz numune alma metotlarını kullanmaktadır [67]. Numuneler, kaya yüzeylerinden veya dip sedimentlerden yontma, ayıklama, fırçalama yolu ile toplanabilmektedir. Fırçalama yöntemi en etkili yöntem olup, mikroalgal hücreler zarar görmeden toplanabilmektedir. Derin tatlı su göllerinden ve barajlardan numune alma işleminde, en az üç farklı derinlikten numuneler alınarak, farklı ışık şiddetlerine toleranslı türler seçilebilmektedir [67].

Doğadan toplanan mikroalg türlerinin izolasyonu için birçok yöntem kullanılmaktadır. Mikropipet ile tek hücre izolasyonu, agar yöntemi ile izolasyon, seyreltme tekniği, ağırlığa göre ayırma en çok bilinen izolasyon yöntemleridir.

İzolasyon işleminde izlenen prosedür genel olarak: (1) doğadan toplanarak laboratuvara getirilen numuneden, büyük boyuttaki istenmeyen türlerin filtre edilerek ayrılması, (2) filtre edilen numuneden seyreltmeler yapılarak kademeli bir şekilde hücre sayısının azaltılması, (3) seyreltilmiş numune mikroskopta incelenerek, belirlenen mikroalg türünün petri kaplarında hazırlanan agar besi ortamına ekilmesi, (4) agar besi ortamında, belirlenen büyüme şartları altında (ör. sıcaklık 20-30 °C, ışık 20-200 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) üretilen mikroalglerin mikroskopta incelenerek iğne uçlu öze ile sıvı besi ortamına ekilmesi adımlarından oluşmaktadır.

2.5 Mikroalgal Biyokütle Üretimi

Mikroalglerden biyoyakıt üretim teknolojisi, mikroalglerin izolasyonu ve karakterizasyonu, mikroalglerden biyokütle kültürasyonu, hasat ve ürün işleme prosesleri olmak üzere temelde dört aşamadan oluşmaktadır [68]. Mikroalglerden biyoyakıt üretiminin geliştirilmesinde birçok faktör önemli rol oynamaktadır. Bunların arasında mikroalg kültürasyonu işlemi anahtar rol oynamaktadır [68].

2.5.1 Mikroalg Üretiminde Etkili Olan Faktörler

Mikroalglerin üretiminde, biyolojik, biyolojik olmayan ve işletme parametrelerinden kaynaklanan birçok faktör etkili olmaktadır [3]. Işık [69], [70], sıcaklık [68], besin

maddesi [71], oksijen [12], karbondioksit [72], [73], pH, tuzluluk [15] ve toksik kimyasallar biyolojik olmayan faktörlerdendir [3]. Bakteri, fungi virüs gibi patojenler ve diğer alg türlerinden kaynaklanan rekabet ortamı ise biyolojik faktörler içerisinde yer almaktadır [3]. Ayrıca karıştırma [12], seyreltme oranı, hasat sıklığı [74], [75], gibi işletme parametreleri de mikroalgal büyükle üretimini etkilemektedir [3].

2.5.1.1 Işık

Günümüzde, mikroalglerin yetiştirilmesinde kullanılan en yaygın yöntem fotoototrofik kültürasyondur [76]. Fotoototrofik mikroalgler, karbondioksit ve ışığı kullanarak fotosentez yaparlar [12]. Işık kaynağına bağlı olarak absorbe edilen enerjiyi, adenosin trifosfat (ATP) ve nikotinamid adenin dinükleotit fosfat (NADP) gibi kimyasal enerjiye dönüştürürler [77]. Fotosentez reaksiyonu temel olarak Eşitlik 2.4'te verilmiştir.



Mikroalglerin fototrofik kültürasyonu önemli ölçüde ışık enerjisine bağlıdır [78]. Işık, mikroalglerin fotosentetik etkinliğini doğrudan etkilemektedir [79]. Fotosentetik etkinlik, fotoototrofik gelişim süresince ışık enerjisinin kimyasal enerjiye dönüştürülmesi olarak ifade edilmektedir [73].

Fotosentetik etkinlik, ışık spektrumuna göre farklılık göstermektedir. Mikroalgler fotosentez için genellikle, 400-700 nm dalga boyundaki ışığı kullanırlar [12], [77] [80]. Absorbe edilen dalga boyu mikroalg türüne bağlı olarak değişebilmektedir [77]. Örneğin, yeşil mikroalgler fotosentez sırasında klorofil (yeşil) pigmentleri ile 450-475 nm ve 630-675 nm aralığındaki ışık enerjisini absorbe etmektedir [77], [80], [81].

Mikroalglerin büyüme hızı ve lipid üretimleri ışık şiddetine göre değişebilmektedir [77]. Aşırı ışık yoğunluğu fotooksidasyon ve fotoinhibisyona sebep olabilirken [12], [82], düşük ışık seviyeleri büyüme sınırlayıcı olabilmektedir [81]. Bu sebeple, mikroalg gelişiminde, ışığın hangi şiddetinde yeterli doygunluğa ulaştığı, ışık kullanım verimliliğinin belirlenmesinde önemli bir faktördür. Genel olarak, birçok fotosentetik mikroorganizmanın doygunluğa ulaştığı ışık şiddeti yaklaşık $200 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ olduğu rapor edilmiştir [81]. Sharma vd. [83] yaptıkları çalışmada, ışık şiddetini

20 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ 'den 50 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ 'ye çıkardıklarında mikroalglerin spesifik büyüme hızının üç kat arttığını ifade etmiştir.

Mikroalglerin gelişiminde etkili olan faktörlerden bir tanesi de fotoperiyot zamanıdır [84]. Fotoperiyot, mikroalglerin gün içinde maruz kaldığı aydınlık/karanlık saatleri ifade etmektedir. Wahidin vd. [85] *Nannochloropsis sp.* ile fotoperiyot zamanının mikroalg gelişimine ve lipid üretimine etkisini araştırmış, en iyi sonuçları (maksimum hücre konsantrasyonu: 6.5×10^7 hücre $\cdot\text{ml}^{-1}$, lipid: %31.3 kuru ağırlık) 18 sa. aydınlık 6 sa. karanlık döngüde bulmuştur. Lee vd. [86], karbon giderimi için fotoperiyot süresi içerisinde, karanlık döngünün uzatılmasının avantaj, azot ve fosfor giderimi için dezavantaj olduğunu ifade etmiştir. Ayrıca, Lee vd. [86] mikroalgal biyokütle üretimi için aydınlık sürenin uzun tutulmasının avantajlı olacağını belirtmiştir. Bazı mikroalg türlerinin kültivasyonunda kullanılan fotoperiyot zamanları ve ışık şiddetleri Çizelge 2.6'da verilmiştir.

Çizelge 2.6 Bazı mikroalglerin kültivasyonunda kullanılan fotoperiyot zamanları ve ışık şiddetleri

Mikroalg	Aydınlık/karanlık döngü (saat)	Işık şiddeti ($\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)	Referans
<i>Chlorella vulgaris</i>	14/10	250	[87]
<i>Tetraselmis suecica</i>	12/12	125	[88]
<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	12/12	125	[88]
<i>Chlorococcum sp. RAP-13</i>	13/11	40	[89]
<i>Scenedesmus obliquus</i>	14/10	250	[87]
<i>Desmodesmus sp. EJ9-6</i>	15/9	120	[90]
<i>Nannochloropsis oculata</i>	24/0	150	[91]
<i>Cheatoceros sp.</i>	16/8	40	[76]
<i>Spirulina platensis</i>	12/12	27	[92]
<i>Botryococcus braunii-TN101</i>	16/8	30	[93]

2.5.1.2 Sıcaklık

Sıcaklık, mikroalg gelişimini, özellikle hücre morfolojisi ve fizyolojisini etkileyen önemli faktörlerdendir [94]. Genellikle, yüksek sıcaklıklar metabolizma hızını artırırken, düşük sıcaklıklar mikroalgal büyümeyi engellemektedir [79], [95], [96]. Mikroalg hücrelerindeki enzimler, optimum sıcaklık şartlarında en yüksek aktiviteye sahiptir [79]. Optimum sıcaklık değerleri mikroalg türüne göre değişiklik göstermekle birlikte ışık şiddeti gibi çevresel faktörlerden de etkilenmektedir [79], [96]. Mikroalgler, 5-35 °C gibi

geniş sıcaklık değerlerinde gelişebilmektedir [12]. Ancak birçok mikroalg türü için optimum büyüme sıcaklığı 20-30 °C arasındadır [13], [15], [46].

Sıcaklık, aynı zamanda mikroalgler için bir fiziksel stres faktörüdür [97]. Hücrenin lipid kompozisyonu, besin maddesi alımı, karbon fiksasyonu ve büyüme hızı sıcaklıktan etkilenmektedir [97]. Sıcaklık stresi, sitoplazmik viskozite değişikliklerine sebep olmakta, karbon ve azot kullanımını azaltabilmektedir [97]. Bazı mikroalglerin büyüme sıcaklıkları Çizelge 2.7’de verilmiştir.

Çizelge 2.7 Bazı mikroalglerin büyüme sıcaklıkları

Mikroalg	Kültivasyon sıcaklığı, °C	Referans
<i>Chlorella sp. ADE5</i>	30±2	[98]
<i>Spirulina platensis</i>	25±1	[92]
<i>Botryococcus braunii</i>	26±1	[99]
<i>Desmodesmus sp. EJ9-6</i>	24±1	[90]
<i>Desmodesmus communis</i>	18-25	[71]
<i>Chlorella zofingiensis</i>	25±1	[100]
<i>Coccomyxa actinabiotis</i>	24±2	[101]
<i>Platymonas subcordiformis</i>	25	[102]
<i>Chlorella vulgaris</i>	22±2	[103]
<i>Anabaena sp. PCC 7120</i>	30	[104]
<i>Chodatella sp.</i>	25	[105]
<i>Scenedesmus obliquus</i>	30±3	[106]
<i>Chaetoceros sp.</i>	35	[107]
<i>Monoraphidium sp. SB2</i>	25-35	[108]

Sakamoto vd. [109] *Synechococcus sp. PCC 7002* ile yaptığı çalışmada, en kısa ikilenme süresini (3.5 saat) 38 °C kültivasyon sıcaklığında bulmuştur. Chokshi vd. [110] *Acutodesmus dimorphus* ile yaptıkları çalışmada en iyi büyümenin 35 °C’de gerçekleştiğini ve bünyesinde %22.7 lipid, %33.7 karbonhidrat ve %38 protein biriktirebildiğini ifade etmiştir. Converti vd. [111] *N. oculata* ile yaptıkları çalışmada, optimum sıcaklık şartlarında (25 °C), lipid üretiminin iki katına çıktığını belirlemiştir.

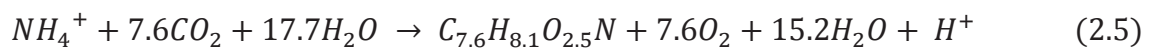
2.5.1.3 Besin Maddesi

Karbon, azot ve fosfor mikroalglerin yetiştirilmesinde gerekli olan başlıca besin maddeleridir [10], [112]. Ayrıca eser miktarda silika, kalsiyum, magnezyum, potasyum, demir, mangan, sülfür, çinko, bakır, kobalt gibi mikro besin maddelerine ihtiyaç vardır [10].

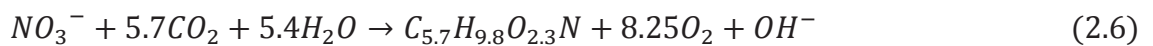
Karbon: Mikroalgal biyokütlenin kuru ağırlık olarak yaklaşık %50'si karbon içermektedir [111], [113]. Mikroalgler hem organik hem de inorganik karbon kaynaklarını kullanabilmektedir [12]. Ototrof mikroalgler inorganik karbonu kullanırken, heterotrof mikroalgler organik karbonu kullanmaktadır [12]. Ototrofik mikroalgler inorganik karbon kaynağı olarak öncelik sırasına göre karbondioksit (CO_2) > bikarbonat (HCO_3^{-1}) > karbonat (CO_3^{-2})'ı kullanırlar [10]. Mikroalg kültürüne verilen karbondioksit genellikle atmosferden temin edilmektedir. CO_2 'nin sudaki çözünürlüğü düşük olduğu için, bir hava pompası yardımı ile sürekli besleme gerekmektedir [12]. Sisteme verilen CO_2 , su ile reaksiyona girip pH'ı düşürebilmektedir. Bunu önlemek için, yüksek yoğunlukta aşı kullanılarak CO_2 'nin tamamının mikroalgal kültür tarafından kullanılması sağlanmalıdır [12]. Rashid vd. [12] %1-15 CO_2 seviyesinde mikroalg büyüme hızı ve biyokütle üretiminin arttığını ifade etmiştir.

Azot: Azot, mikroalg'in büyüme, çoğalma ve diğer fizyolojik aktiviteleri için gerekli olan elementlerden bir tanesidir [68]. Mikroalgler azotu nitrat, nitrit, amonyum ve üre formunda kullanmaktadır [12]. Mikroalglerin hangi azot formunu kullanacağı türe göre değişmekle birlikte, büyük çoğunluğu azot kaynağı olarak amonyumu tercih etmektedir [12]. Mikroalgler, genellikle öncelik sırasına göre amonyum > üre > nitrat > nitriti kullanırlar [68].

Azot kullanımı mikroalgal kültürün pH'ını değiştirmektedir. Mikroalglerin amonyumu kullanması durumunda H^+ iyonu açığa çıkarak pH azalmaktadır. Reaksiyon, Eşitlik 2.5'de verilmiştir.



Amonyumun fazla kullanılması durumunda pH (<6) düşerek mikroalg gelişimini durdurabilir. Mikroalglerin nitratı kullanması durumunda pH artmaktadır. Teorik olarak bir mol nitrat kullanıldığında, 1 mol OH^- üretilmektedir [12], [114]. Reaksiyon, Eşitlik 2.6'da verilmiştir.



Nitrat kullanımı ile ortamın pH'ı ve mikroalgal gelişim arasında doğrusal bir ilişki vardır. Nitrat'ın fazla kullanılması durumunda pH artarak 10'un üzerine çıkabilir ve mikroalg

gelişimini etkileyebilmektedir. Bu sebeple, azot kaynağı olarak amonyum ve nitratin kullanılması durumunda pH'ın ayarlanması gerekmektedir.

Azot eksikliği, mikroalgler için kimyasal bir stres faktörüdür [115]. Birçok çalışmada, azot sınırlayıcı büyüme şartlarında mikroalglerin, daha fazla lipit biriktirebildikleri ifade edilmiştir [116], [117], [118], [119], [120]. Schenk vd. [121], birçok alg türünün normal şartlarda yaklaşık %10-30 (kuru ağırlık) arasında yağ içerdiğini, azot sınırlayıcı şartlarda yağ üretiminin 2-3 katına çıkabileceğini ifade etmiştir. Breuer vd. [122], *Chlorella vulgaris*, *Chlorella zofingiensis*, *Neochloris oleoabundans* ve *Scenedesmus obliquus* türlerinin azot sınırlayıcı büyüme şartlarında kuru ağırlık olarak %35'den fazla lipit biriktirebildiğini rapor etmiştir.

Fosfor: Fosfor, mikroalglerin önemli bir bileşenidir [123]. Fosfolipit, nükleik asit veya nükleotit gibi temel hücre bileşenleri içerisinde bulunmaktadır [123]. Ayrıca fosfor, hücre gelişimi ve mikroalg metabolizması için gerekli bir besin maddesidir [35]. Enerji transferi, hücresel sinyal iletimi, fotosentez ve solunum gibi hücresel metabolik süreçlerde önemli rol oynamaktadır [124]. Mikroalgler üzerinde, fosforun farklı formlarının metabolik mekanizması değişmektedir [68]. Örneğin, ortofosfatlar mikroalgler tarafından kolay absorbe edilmekte ve mikroalg gelişimine önemli ölçüde katkıda bulunmaktadır [68].

Fosfor, mikroalglerin lipit üretimini de etkilemektedir. Yapılan çalışmalarda, fosfor sınırlayıcı şartlarda mikroalglerin lipit üretimlerinin arttığı görülmüştür [116], [124]. Liang vd. [125] *Chlorella sp.* ile yaptıkları çalışmada, düşük fosfor konsantrasyonlarında mikroalglerin lipit içeriklerinin ve lipit üretimlerinin arttığını ifade etmiştir.

Diğer Besin Maddeleri: Mikroalglerin yetiştirilmesinde, temel besin maddeleri (karbon, azot, fosfor)'nin dışında eser miktarda silika, kalsiyum, magnezyum, potasyum, demir, bakır, çinko gibi mikro besin maddelerine de ihtiyaç vardır. Ancak, mikro besin maddelerinin çoğu, yüksek konsantrasyonlarda birçok mikroalg türü için toksik etki oluşturmaktadır [18]. Ayrıca, mikro besin maddelerinin bazıları, diğer temel elementler ile çökelti oluşturarak, bu elementlerin kullanılabilirliğini azaltmaktadır [18]. Örneğin, pH 9-11 arasında fosfor, kalsiyum fosfat olarak çökelmektedir [18], [126].

Mikroalglerin büyüme hızı ve hücresel bileşimi, besin ortamının içeriğine bağlı olarak önemli ölçüde değişmektedir [38]. Mikroalglerin yetiştirilmesinde, doğal ve yapay besin ortamları kullanılmaktadır. Doğal besin ortamları daha ucuz olmalarına rağmen, mikroalglerin gelişimi için yeterli miktarda gereken besin maddelerini içermemeleri sebebiyle tercih edilmemektedir [12]. Yapay besin ortamları içerisindeki besin maddeleri ve konsantrasyonları mikroalg türüne göre değişmektedir [12]. Mikroalgler için yaygın kullanılan sentetik besin ortamları Çizelge 2.8’de verilmiştir.

Çizelge 2.8 Mikroalgler için yaygın kullanılan besin ortamları

Mikroalg	Besin ortamı	Referans
<i>Chlorella zofingiensis</i>	BG-11	[127]
<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	F/2	[128]
<i>Nannochloropsis oculata</i>	F/2	[129]
<i>Nannochloropsis salina</i>	ASW	[130]
<i>Chlorella vulgaris</i>	Bold Basal	[131]
<i>Dunaliella salina</i>	De Walne’s	[132]
<i>Spirulina platensis</i>	Zarrouk	[133]
<i>Scenedesmus obliquus</i> CNW-N	Detmer’s	[134]
<i>Anabaena sp. CH1</i>	Arnon	[135]
<i>Tetraselmis suecica</i>	Walne	[136]

2.5.1.4 pH

pH değeri, mikroalglerin metabolik aktivitelerini değiştirmektedir [12]. pH, besin alımı ile doğrudan ilişkilidir [12]. Karbondioksit ve nitrat alımında pH yükselirken, amonyak alımında düşmektedir [12]. Genel olarak, pH 10-11’in üzerinde, mikroalglerin gelişimi inhibe olmaktadır. Birçok alg türünün gelişimi için uygun pH değeri 7-9 arasındadır [137], [138]. Ancak, bazı türler asidik veya alkali şartlarda da optimum gelişim gösterebilirler [79]. Örneğin, *Spirulina platensis* ve *C. Littorale* türleri için optimum pH değeri sırasıyla 9 ve 4 olarak belirlenmiştir [79].

Mikroalgal kültürasyon işleminde pH çoğunlukla karbondioksit, karbonat ve bikarbonat ile kontrol edilir. Bu karbon türleri pH’ı tamponlama etkisi gösterirler [12]. pH değeri 5’in altında iken, çözülmüş inorganik karbonların büyük çoğunluğu CO₂ formundadır [68]. pH 6.6 iken, CO₂ ve HCO₃⁻ eşit miktarda, pH 8.3 iken neredeyse tamamı HCO₃⁻ formundadır [68]. Bundan dolayı, mikroalg kültürasyon işleminde mikroalglerin karbondioksit kullanımını arttırmak için pH kontrol edilmelidir.

Mikroalgler fotosentez yaparak CO₂'yi kullanırlar ve pH yükselir [68]. Yükselen pH'ı kontrol etmek için hidroklorik asit veya asetik asit kullanılır. Asetik asit, aynı zamanda karbon kaynağı olarak mikroalglerin gelişimine katkı sağladığı için hidroklorik asite göre daha avantajlıdır [68].

2.5.1.5 Karıştırma

Karıştırma, mikroalgler için önemli bir büyüme parametresidir [3]. Optimum karıştırma, ışık, sıcaklık ve gazların (O₂ ve CO₂) homojen dağılımı için gerekmektedir [12]. Ayrıca, mikroalglerin çökmesini önlemek ve besin maddelerinin kullanımını artırmak için karıştırma gereklidir [13]. Karıştırma işlemi yavaş olursa, mikroalgal kültür içerisinde karanlık bölgeler oluşabilir [12]. Ayrıca, anaerobik bölgeler oluşarak, mikroalglerin gelişimini etkileyebilir. Karıştırma hızlı olursa, kesme gerilmesinden dolayı mikroalgal hücreler zarar görebilir [3], [139].

Karıştırma işlemi, mekanik karıştırıcılar (ör. çark, karıştırma kolu), mekanik pompalar veya gaz (hava veya diğer gaz karışımları) dağıtıcı sistemler ile yapılabilir [13]. Çoğunlukla, mekanik karıştırıcılar açık sistemlerde kullanılırken, pompalar kapalı sistemlerde kullanılmaktadır [13]. Pompaların kullanılması durumunda verimli bir karıştırma sağlanmaktadır ancak gaz transfer hızı düşüktür [96]. Mekanik karıştırma ile iyi bir karıştırma ve gaz transferi verimi elde edilebilmektedir ancak hidrodinamik stres oluşumu muhtemeldir [96]. Bu problem, yeterli sayıda bölme (perde) kullanıp, türbülansı kontrol ederek önlenabilir [96]. Gaz enjeksiyonu, daha az hidrodinamik stres oluşturmaktadır, iyi bir gaz transferi ve karıştırma verimi sağlamaktadır [96]. Uygun karıştırma sisteminin seçilmesi durumunda, biyokütle üretimi %75'e kadar artırılabilir [12].

Pawlowski vd. [140] 20 m³'lük yarış pisti biyoreaktörde karıştırma işlemi için 8 bıçaklı 1.2 metre çapında mekanik çark kullanmıştır. De Bhowmick vd. [141] mikroalgal kültürü 0.3 m/s'lik lineer hızda mekanik çark karıştırıcı ile sürekli olarak karıştırmıştır. Rao vd. 80 litrelik işletme kapasitesine sahip yarış pisti havuzu, 15 rpm karıştırma hızında işletmiştir [99]. Komolafe vd. [142] mikroalg kültürasyonu için kullandığı açık havuz biyoreaktörde, besin maddelerinin homojen dağılımı için hava pompası kullanmıştır.

2.5.1.6 Tuzluluk

Tuzluluk, mikroalgal biyokütle üretimini etkileyen faktörlerden bir tanesidir [12], [121]. Her mikroalg türünün kültivasyonu için gereken optimum tuzluluk değeri değişmektedir [3]. *Synechococcus sp.*, *Nannochloropsis salina*, *Chlorococcum littorale*, ve *Botryococcus braunii* gibi deniz mikroalgleri, yüksek tuzlu büyüme ortamında daha iyi gelişebilmektedir [12]. *Chlorella vulgaris* ve *Microcystisa eruginosa* gibi tatlı su mikroalgleri ise daha az tuzlu besin ortamında gelişebilmektedir [12]. Örneğin, deniz mikroalglerinden *Nannochloropsis salina* genellikle 34 psu tuzlulukta yetişmektedir [143]. *Nannochloropsis salina* 68 psu'nun üzerinde ve 8 psu'nun altında yetişmemektedir [143]. Shaleh [144] tarafından *Chlorella vulgaris* kültivasyonu için en iyi tuzluluk değeri 30 psu olarak belirlenmiştir. Fathi ve Asem [145] *Chlorella sp.* türünün en iyi gelişim gösterdiği tuzluluk değerini aynı şekilde 30 psu olarak bulmuştur. Abu-Rezq vd. [146] optimum üretim şartlarını *Nannochloropsis* için 20-40 psu, *Tetraselmis* için 20-35 psu, *Isochrysis* için 25-35 psu arasında bulmuştur.

Tuzluluk mikroalglerin lipit üretimini etkilemektedir [20], [73], [147]. Bartley vd. [143] *Nannochloropsis salina* ile yaptıkları çalışmada en yüksek lipit üretimini (%37.5 biyokütle eş değeri) 34 psu ile elde etmiştir.

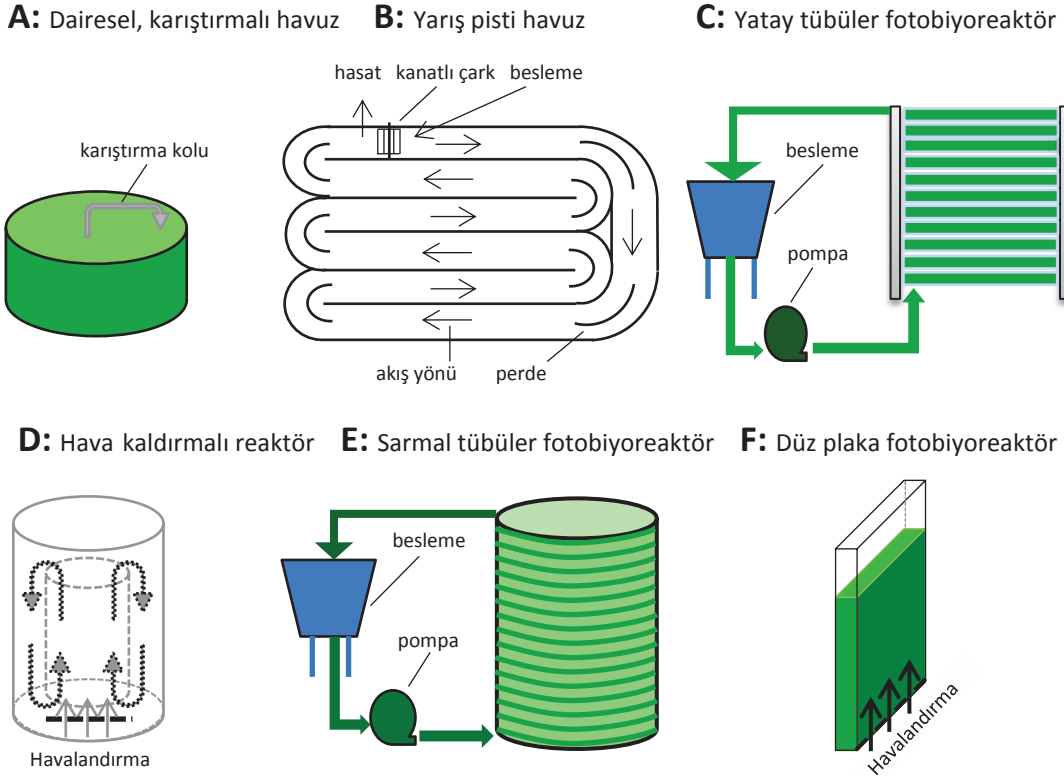
2.5.1.7 Biyolojik Faktörler

Mikroalg kültivasyonunda küf, maya, mantar, bakteri ve istenmeyen algler tarafından biyolojik kontaminasyon meydana gelebilmektedir [3]. Azot, fosfor gibi besin maddelerinin bu mikroorganizmalar tarafından tüketilmesi mikroalgal büyümeyi inhibe edebilmektedir. Biyolojik kontaminasyon, sıcaklık, pH, ışık gibi çevresel faktörler geçici olarak değiştirilerek önlenabilir [3]. Örneğin, *Chytridium sp.* gibi yüksek aerobik şartlarda gelişen parazit mantarların kontaminasyonunu, günlük 1 saat gibi kısa zaman diliminde oksijen seviyesini düşürerek kolayca önlemek mümkündür [95].

2.5.2 Mikroalg Üretim Sistemleri

Mikroalglerin üretiminde açık ve kapalı sistemler kullanılmaktadır [27] (Şekil 2.4). Açık sistemlerdeki mikroalg kültivasyonu, dairesel, eğimli, karıştırmasız (sığ) ve yarış pisti

olarak kategorize edilmiş açık havuzlarda gerçekleşir [27]. Kapalı sistemlerdeki mikroalg kültürasyonu ise tübüler, düz plaka, fermentör tipi ve içten aydınlatmalı fotobiyoreaktörlerde gerçekleşir [27].



Şekil 2.4 Tipik mikroalg üretim sistemlerinin şekilleri

Açık havuzlarda mikroalg yetiştirilmesi 1950'li yıllarda başlamıştır [15], [18], [73], [140]. Mikroalg kültürasyonunda en yaygın kullanılan büyük ölçekli sistemler yarış pisti (raceway) havuzlardır [10], [19]. Yarış pisti havuzlar oval biçimli kapalı döngü resirkülasyon kanalından oluşurlar. Derinlikleri 0.2-0.5 metre arasında olup [73], genişlikleri yaklaşık olarak 0.25 metredir [28]. 0.15-0.20 metre derinlikte işletilen yarış pisti havuzlarda muhtemel mikroalg konsantrasyonu 1 g/L kuru ağırlık ve üretkenlik 60-100 mg/L gün arasındadır [121], [148]. Uygulamada bazı kaynaklarda mikroalg üretim veriminin 10-20 g/m²gün aralığında değiştiği rapor edilmiştir [10]. *Chlorella sp.*, *Spirulina platensis*, *Hematococcus sp.* ve *D. salina* yarış pisti havuzlarda ticari olarak üretilen en yaygın türlerdir [35]. Yarış pisti havuzlarda, sürekli çalışan kanatlı çark yardımı ile mikroalglerin çökmesi engellenir [15], [73]. Kanatlı çark ayrıca, alglerin ve besin maddelerinin sirkülasyonunu sağlar [10]. Sürekli üretim döneminde besleme,

kanatlı çark'ın önünden yapılırken [73], hasat işlemi çarkın arka tarafından yapılır [15], [148]. Akıntı, kanal içindeki perdeler yardımı ile yönlendirilir [15].

Yarış pisti havuzların temel avantajları: (1) yatırım ve işletme maliyetleri nispeten ucuzdur [10], (2) atıksuların besin kaynağı olarak kullanılması ile üretim maliyeti azalır [19], (3) zirai amaçlar için uygun olmayan alanlar kullanılabilir [19], (4) soğutma ihtiyacı yoktur [28]. Ancak, bazı çevresel faktörler sebebiyle kapalı fotobiyoreaktörlere göre mikroalg üretim verimi düşüktür [19]. Örneğin, yarış pisti havuzlar atmosfere açık olduğu için buharlaşma ile su kaybı olmakta, kültür ortamının iyon konsantrasyonu artarak mikroalglerin gelişimine zarar vermektedir [19]. Mikroalglerin büyümesine engel olan diğer mikroorganizmalar tarafından kolayca kontamine olabilmektedir [28]. Sıcaklık ve güneş ışığının günlük ve sezonsal değişimleri de mikroalg üretimini etkilemektedir. Ayrıca, kültür yoğunluğunun artmasıyla CO₂ transfer hızının azalması üretim verimliliğini düşürmektedir.

Kapalı fotobiyoreaktörler, açık havuz sistemlerin dezavantajlarını gidermek için tasarlanmıştır [28]. Fotobiyoreaktörler, açık havuzlara göre daha iyi pH ve sıcaklık kontrolü, daha iyi karıştırma, daha az buharlaşma kayıpları, yüksek biyokütle üretimi, yüksek yüzey-hacim oranı gibi avantajlara sahiptir. Ayrıca, açık havuzların aksine, kontaminasyon riski daha düşük olup, tek tür mikroalg kültivasyonu için uygundur [73]. Literatürde, fotobiyoreaktörlerin mikroalg üretim veriminin 20-40 g/m²gün aralığında değiştiği rapor edilmiştir [10]. Avantajlarının yanı sıra, kurulum maliyetleri açık havuzlara göre oldukça fazladır. Kapalı fotobiyoreaktörlerin tübüler, düz plaka, dikdörtgen, sürekli karıştırmalı vb. birçok çeşidi vardır [149].

Tübüler fotobiyoreaktörler, en yaygın kullanılan kapalı biyoreaktörlerdir [148]. Tübüler fotobiyoreaktörler camdan veya plastik malzemeden üretilmiş şeffaf tüplerden meydana gelmektedir [15]. Tüplerin tasarımına göre dikey [150], yatay [151], sarmal [152] ve eğimli [153] konfigürasyonları vardır. Tüplerin çapları, ışığın yoğun kültür ortamına temasını etkilediği için genellikle 0.1 m veya daha azdır [15], [19]. Literatürde tüpler içerisindeki akış hızının 0.3-0.5 m/s olması tavsiye edilmektedir [27]. Tübüler fotobiyoreaktörde mikroalgal kültür, pompa yardımıyla besleme haznesi ile reaktör

arasında dolaşır [149]. Böylelikle besin maddelerinin kültür ortamında karışımı sağlanır, gaz transferi artar, mikroalglerin çökmesi en aza indirilir [149].

Düz plaka (DP) fotobiyoreaktörler, kapalı sistemlerin en eski konfigürasyonlarından [73]. DP fotobiyoreaktörlerin ışığa temas eden yüzey alanlarının büyük olması sebebiyle biyokütle yoğunlukları (>80 g/L) yüksektir [73]. Işık kaynağının reaktöre temasını artırmak için şeffaf malzemeden imal edilirler [19]. Karıştırma işlemi için sisteme 1 L/L reaktör·dakika hava verilir [19]. DP reaktörlerin fotosentetik verimlilikleri yüksektir [19]. Reaktörlerin maliyeti ucuzdur, yapımı ve temini kolaydır [149]. Ancak, yüzey alanlarının büyük olması sebebiyle sıcaklık ve CO₂ dağılım hızı kontrolü zordur, mikroalgler yüzeye yapışma eğilimindedirler [149].

Dikdörtgen fotobiyoreaktörler, tübüler reaktörlerden farklı olarak karıştırma donanımı gerektirmez [149]. Reaktörün alt kısmına yerleştirilmiş gaz dağıtıcı sistem ile karıştırma sağlanır [149].

Sürekli karıştırmalı tank reaktörler açık veya kapalı mekanlarda kullanılabilen kontaminasyon riskleri düşük sistemlerdir [149]. Mekanik karıştırıcı ve ışık kaynağı reaktörün üst kısmına yerleştirilir [149]. Tahliye kanalı ve gaz enjektörü reaktörün alt kısmındadır [149].

Hava kaldırmalı (HK) fotobiyoreaktörler birçok mikroalg türünün üretiminde kullanılan basit ve ucuz reaktörlerdir [28]. Genellikle ucuz ve kolay temin edilebilen pleksiglas malzemeden üretilirler [28]. Hava kaldırmalı reaktörün içerisinde dikey sirkülasyon akımını oluşturan akış kolonu bulunur [13]. Biyoreaktörlerin çapı genellikle 0.15-0.40 m arasındadır [13]. HK fotobiyoreaktörde kontaminasyon riski düşüktür [28]. HK fotobiyoreaktörler günlük 0.21 g/L biyokütle üretimiyle *Chlorella sp.* türünün kültivasyonu için uygun sistemlerdir [154].

Schenk vd. [121], açık sistemlere göre su, kimyasal ve enerji tasarrufu sağlayan fotobiyoreaktörlerin mikroalgal biyokütle üretimi için daha uygun olduğunu ifade etmiştir. Ancak, yüksek verimli laboratuvar ölçekli fotobiyoreaktörlerin endüstriyel ölçekte kullanılmasında bazı problemler bulunmaktadır. Reaktör hacmi ve boyutlarının endüstriyel uygulamalar için büyütülmesi ile biyokütle üretim verimlerinde azalma

görülebilmektedir. Çizelge 2.9'da farklı mikroalgal biyokütle üretim sistemlerinin karşılaştırılması verilmiştir.

Çizelge 2.9 Farklı mikroalg üretim sistemlerinin karşılaştırılması

Üretim sistemi	Avantaj	Dezavantaj
Yarış pisti havuz	• Yatırım ve işletme maliyetleri ucuzdur. • İşletilmesi kolaydır. • Zirai amaçlar için uygun olmayan alanlara kurulabilir.	• Biyokütle üretim verimi düşüktür. • Alan ihtiyacı fazladır. • Karıştırma, aydınlatma ve CO₂ kullanım verimliliği düşüktür. • Üretilen mikroalg türleri sınırlıdır. • Buharlaştırma ile su kayıpları fazladır. • Kültürlerin kontaminasyon riski yüksektir.
Tübüler fotobiyoreaktör	• Yüzey alanı büyüktür. • Biyokütle üretim verimi yüksektir. • Dış ortamda üretim için uygundur. • Kültürlerin kontaminasyon riski düşüktür. • Sistem kontrolü yüksektir. • Alan ihtiyacı azdır.	• Fotoinhibisyona karşı hassastır. • Sıcaklık kontrolü gerektirir. • Mikroalgler yüzeye tutunma eğilimindedir. • Açık sistemlere göre kurulumu maliyetlidir.
Düz plaka fotobiyoreaktör	• Biyokütle üretim verimi yüksektir. • Sterilizasyonu kolaydır. • Yüzey alanı büyüktür. • Sistemde O₂ birikimi azdır. • Güneş ışığına karşı yönlendirilebilir. • Kültürlerin kontaminasyon riski düşüktür. • Alan ihtiyacı azdır.	• Mikroalgler yüzeye tutunma eğilimindedir. • Sıcaklık kontrolü zordur. • Açık sistemlere göre kurulumu maliyetlidir. • Ölçek büyütmek zordur.
Hava kaldırmalı fotobiyoreaktör	• Kompakt bir sistemdir, alan ihtiyacı azdır. • Enerji tüketimi azdır. • Kütle transferi yüksektir. • Sterilizasyonu kolaydır. • Karıştırma verimi iyidir. • Kültürlerin kontaminasyon riski düşüktür.	• Aydınlatma alanı azdır. • Reaktör tasarımı komplikedir. • Ölçek büyütmek zordur. • Açık sistemlere göre kurulumu maliyetlidir.

Fotobiyoreaktörler ile açık havuzları iki aşamalı bir proses olarak birleştirip her iki sistemin avantajlarını kullanarak istenilen mikroalgal biyokütle üretimini gerçekleştirmek mümkündür [155]. Bu sistemler birleştirildiğinde toplam yatırım ve işletme maliyetleri de azalacaktır.

Literatürdeki farklı üretim sistemlerinin biyokütle üretim verimlerinin karşılaştırılması zordur. Yapılan deneysel çalışmalarda üretim şartları, kullanılan mikroalg türü ve biyokütle üretim amaçları birbirinden farklıdır. Bazı çalışmalar açık mekanlarda bazıları

ise kapalı mekanlarda gerçekleştirilmiştir. Bazı sistemler yıl boyunca ve bazıları ise yaz dönemi boyunca işletilmiştir. Kullanılan sistemlerin hacimleri de oldukça önemlidir. Çizelge 2.10'da farklı mikroalg üretim sistemlerinin biyokütle üretim verimleri listelenmiştir.

Çizelge 2.10 Farklı mikroalg üretim sistemlerinin biyokütle üretim verimleri

Üretim sistemi	Işık kaynağı	Hacim (L)	Mikroalg türü	Biyokütle konsantrasyonu g/L	Biyokütle üretimi	Referans
Boru tipi reaktör	Güneş ışığı	70	<i>Chaetoceros calcitrans</i>	2.5	37.3 ^a	[156]
Dairesel kolon	Güneş ışığı	120	<i>Tetraselmis suecica</i>	1.7	38.2 ^a	[157]
Eğimli tübüler	Güneş ışığı	6	<i>Chlorella sorokiniana</i>	1.5	1.47 ^b	[153]
Hava kaldırmalı	Beyaz floresan	3	<i>Botryococcus braunii</i>	2.31	-	[158]
Hava kaldırmalı tübüler	Güneş ışığı	200	<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	2.38	20 ^a	[159]
Kabarcık kolon	Güneş ışığı	55	<i>Haematococcus pluvialis</i>	1.4	0.55 ^b	[160]
Tübüler	Güneş ışığı	65	<i>Spirulina platensis</i>	2.2	32.5 ^a	[161]
Yarış pisti	Güneş ışığı	375	<i>Neochloris oleoabundans</i>	2.8	20 ^a	[162]
Yarış pisti	Güneş ışığı	150	<i>Chlorella variabilis</i>	1.6	8.1 ^a	[141]

a= g/m² gün, b= g/L gün

2.6 Mikroalg Üretiminde Eş Süreçler

Mikroalgler atmosferden sera gazlarının gideriminin yanı sıra atıksuların arıtımında da kullanılabilmektedir [163]. Mikroalglerden biyodizel ve diğer biyolojik esaslı ürünlerin üretimi bu prosesler ile birleştirildiğinde mikroalg üretim maliyetleri azalmakta ve çevresel sürdürülebilirlik sağlanabilmektedir [3].

2.6.1 Mikroalgleri Kullanarak CO₂ Emisyonlarının Azaltılması

Karbondioksit azaltma yöntemleri, kimyasal reaksiyon esaslı uygulamalar ve biyolojik yöntemler olmak üzere ikiye ayrılır [46]. Kimyasal CO₂ azaltım prosesleri enerji tüketen, masraflı işlemlerin uygulandığı ve tutulan CO₂'nin bertarafının problem teşkil ettiği uygulamalardır [3]. Biyolojik CO₂ azaltımı ise fotosentez ile CO₂ fiksasyonunun

gerçekleştirilip biyokütle enerjisinin üretimine imkan sağladığı son yıllarda oldukça ilgi gören bir yöntemdir.

Küresel ısınmaya sebep olan baca gazları %15'in üzerinde CO₂ içermektedir ve mikroalglerin gelişimi için zengin bir CO₂ kaynağıdır. Bununla birlikte, baca gazlarının mikroalgal biyofiksasyonu, sera gazı emisyonlarının azaltımı stratejileri içerisinde umut verici alternatif bir yöntem olarak görülmektedir [46].

CO₂ biyomitigasyonunda uygun mikroalg türünün seçimi, yüksek CO₂ fiksasyonunun sağlanması ve mikroalglerin baca gazları içerisinde bulunan SO_x ve NO_x gibi zararlı gazlara toleransı açısından oldukça önemlidir [73]. Zeiler vd. [164] *Monoruphidium minutum* türünü kullanarak yaptıkları laboratuvar çalışmasında, yüksek oranda CO₂ içeren baca gazlarının mikroalgler tarafından kullanılabilirliğini rapor etmiştir. Doucha vd. [165] *Chlorella sp.* türü ile farklı oranlarda CO₂ içeren baca gazlarının biyofiksasyon verimini araştırmıştır. Çalışmada, %10-50 arasında CO₂ kullanım verimi elde edilirken CO₂ miktarı arttıkça biyofiksasyon veriminin düştüğü belirlenmiştir. Farklı mikroalg türlerinin CO₂ kullanım verimlerine ait detaylı bilgiler Çizelge 2.11'de verilmiştir.

Çizelge 2.11 Farklı mikroalg türlerinin CO₂ kullanım verimleri

Mikroalg türü	CO ₂ , %	Biyokütle üretimi, g/L gün	CO ₂ kullanımı, g/L gün	Referans
<i>Aphanothece microscopica</i>	15	0.770	1.440	[166]
<i>Nageli</i>				
<i>Chlorella sp.</i>	20	0.700	1.316	[167]
<i>Chlorella sp.</i>	5	0.335	0.700	[168]
<i>Chlorella vulgaris</i>	10	0.273	0.512	[169]
<i>Chlorella vulgaris</i>	0.034	0.040	0.075	[170]
<i>Chlorococcum littorale</i>	20	0.530	0.900	[171]
<i>Euglena gracilis</i>	10	0.153	0.382	[172]
<i>Microcystis aeruginosa</i>	10	0.220	0.520	[169]
<i>Scenedesmus obliquus</i>	6	0.105	0.198	[170]
<i>Spirulina sp.</i>	6	0.210	0.394	[170]

2.6.2 Mikroalgleri Kullanarak Atıksuların Arıtılması

Son yıllarda atıksuların algleri kullanarak arıtılmasına yönelik ilgi artmıştır. Atıksuların alglerle arıtımının en önemli avantajları arıtma tesislerinde yüksek enerji ihtiyacı ve havalandırma ihtiyacı gerektirmemesidir [173]. Ayrıca, mikroalgleri kullanarak atıksulardan besin maddesi giderimi birçok avantaja sahiptir. Örneğin, biyolojik besin maddesi giderim proseslerinde: 1) nitrifikasyon/denitrifikasyon için gerekli olan ilave organik karbon ihtiyacı yoktur, 2) fotosentez sayesinde CO₂ azaltımı gerçekleşir, 3) yatırım ve işletme maliyetleri düşüktür [173].

Atıksuların içeriği kaynağına göre değişmektedir. Farklı besin maddesi içeriğine sahip atıksular mikroalglerin gelişimini ve besin maddesi giderimini etkilemektedir [18]. Çizelge 2.12’de farklı atıksular kullanılarak yetiştirilen mikroalglerin azot ve fosfor giderim yüzdeleri verilmiştir.

Çizelge 2.12 Farklı atıksular kullanılarak yetiştirilen farklı mikroalg türlerinin azot ve fosfor giderim verimleri

Mikroalg türü	Atıksu	Toplam azot		Toplam fosfor		Referans
		Baş. Kons., mg/L	Giderim ver., %	Baş. kons., mg/L	Giderim ver., %	
• <i>Chlorella sp.</i>	Çürütülmüş gübre	100-240	76-83	15-30	63-75	[174]
• <i>Chlorella pyrenoidosa</i>	Soya işleme	267	87-89	56	70	[175]
• <i>Chlorella vulgaris</i>	Sentetik ortam	13-410	23-100 ^a	5-8	46-94 ^c	[176]
• <i>Chlorella vulgaris</i>	Gıda endüstrisi	3-36	30-95 ^a	112	20-55	[177]
• <i>Chlorella vulgaris</i>	Eysel	48-1550	55-88	4-42	12-100	[178], [179]
• <i>Scenedesmus sp.</i>	Sentetik ortam	14-44	30-100 ^{a,b}	1.4-6.0	30-100 ^c	[180]
• <i>Scenedesmus obliquus</i>	Eysel	27	79-100 ^a	12	47-98	[181]
• <i>Arthrospira platensis</i>	Nişasta endüstrisi	2-3	96-100 ^a	18-21	87-99 ^c	[182]
• <i>Oscillatoria sp.</i>	Eysel	498	100	76	100	[183]
• <i>Phaeodactylum tricornutum</i>	Eysel	498-835	80-100	76-116	50-100	[183], [184]

a: Amonyum azotu (NH₄⁺-N), b: Nitrat (NO₃-N), Nitrit (NO₂-N), c: Toplam ortofosfat (PO₄³⁻-P)

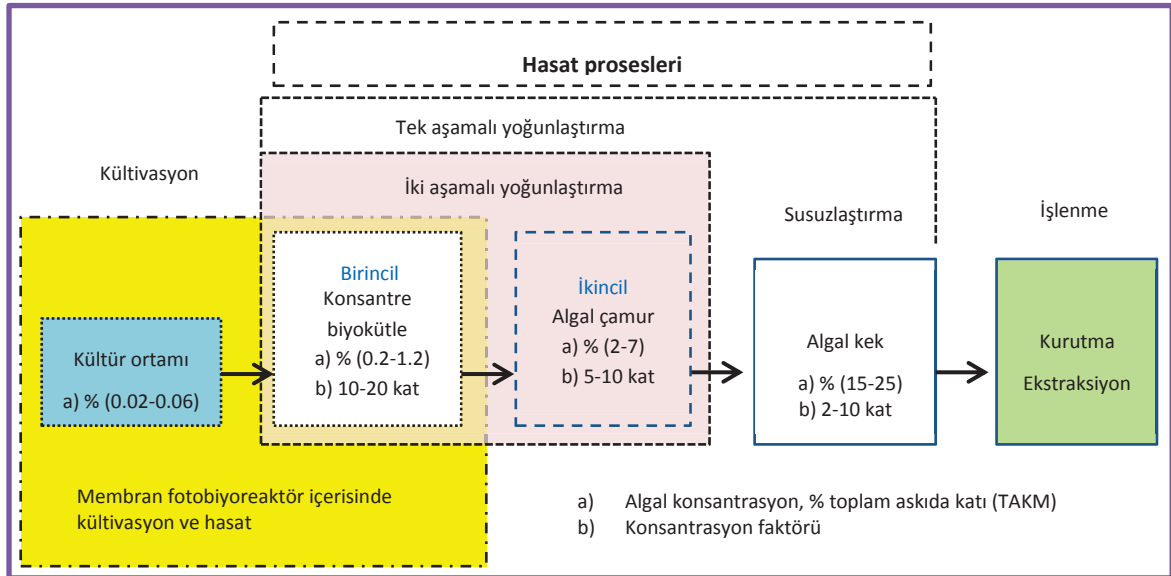
2.7 Mikroalglerin Hasadı

Hasat, kültivasyon ortamı içerisinde oldukça seyreltik (% 0.02-0.06 toplam askıda katı madde (TAKM)) konsantrasyona sahip mikroalgal biyokütlenin, sonraki kurutma, yağ ekstraksiyonu vb. işlemler için %5-25 TAKM oranında konsantre edilmesi işlemidir. İstenilen mikroalg konsantrasyonunu bir ya da iki aşamadan oluşan hasat uygulamaları ile elde etmek mümkündür [185], [186]. İki aşamalı hasat işleminde, ilk olarak %2-7

askıda katı madde konsantrasyonunda algal çamur, ikinci adımda %15-25 askıda katı madde konsantrasyonunda algal kek elde edilmektedir [185].

Mikroalglerin hasat işlemi, toplam mikroalg üretim maliyetinin yaklaşık %20-30 arasında olmaktadır [10], [187], [188], [189]. Bu maliyetin temel nedeni, mikroalglerin boyutunun küçük olması (3-30 μm çapında), kültür ortamının yoğunluğunun (1 g L^{-1} 'den az) düşük olması ve büyük hacimli suları işleme almanın zorluğundan kaynaklanmaktadır [187], [188], [190].

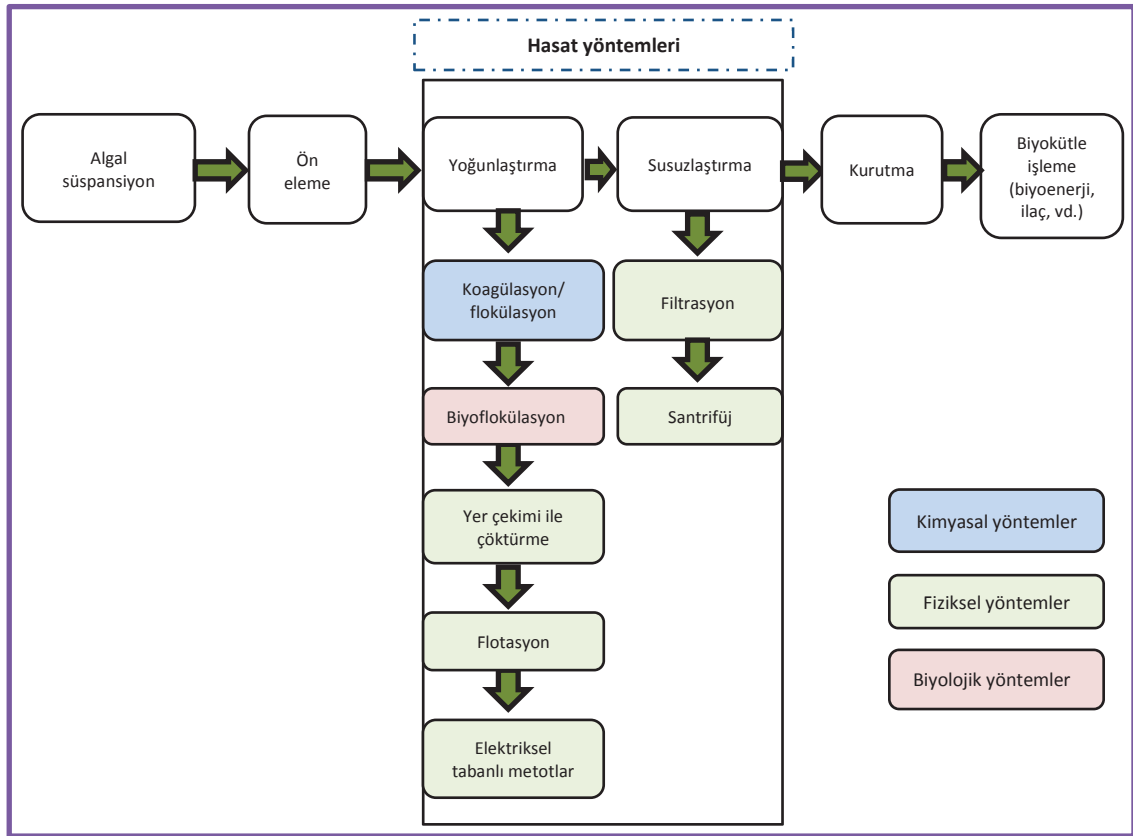
İdeal bir hasat yöntemi, mikroalgal türlerin birçoğu için uygulanabilmeli ve düşük işletme maliyetleriyle yüksek biyokütle konsantrasyonlarına ulaşabilmelidir [188]. Doğru hasat yönteminin seçimi, elde edilecek ürünün özelliğine bağlıdır [186]. Bu sebeple mikroalgal kültür ortamının, nem içeriği, tuz konsantrasyonu ve yoğunluk, boyut gibi özelliklerinin kabul edilebilir aralıklarının bilinmesi gerekmektedir [186]. Mikroalgal hasat prosesi, hasattan sonraki işlemler için toksik etki göstermemeli ve kontaminasyona sebep olmamalıdır [186]. Seçilecek hasat yöntemi, kültür ortamının yeniden kullanımına uygun olmalıdır. Şekil 2.5'de mikroalglerin üretim, hasat ve ürüne dönüştürme aşamalarının şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.5 Mikroalg üretim, hasat ve işleme aşamalarının şematik gösterimi, [185], [191]

Mikroalg hasadı fiziksel, kimyasal, biyolojik yöntemler ile yapılmaktadır (Şekil 2.6). Santrifüj, flokülasyon, yer çekimi ile çöktürme, hava flotasyonu ve elektroforez gibi katı-sıvı ayırımında kullanılan mevcut teknolojiler, düşük hücre yoğunluklu mikroalgal

kültürün hasadı için hem maliyetli olmakta hem de enerji sarfiyatı fazla olmaktadır [192]. Düşük maliyetle yüksek ayırma oranları elde etmek için bu yöntemlerin iki ya da daha fazlasının bir arada kullanımı yaygındır. Örneğin, flokülasyon-sedimentasyon ile santrifüjün birlikte kullanımı işletme maliyetlerini düşürebilmektedir [186], [193]. Yeni geliştirilen biyolojik yöntemler ile de işletme maliyetleri azaltılabilmektedir [186]. Ayrıca, mikroalg hasadı için yaygın olarak kullanılan mekanik yöntemlerin kimyasal veya biyolojik yoğunlaştırma aşamalarından önce kullanılmasıyla hasat verimlerinin artırılması, işletme ve bakım maliyetlerinin azaltılması mümkündür [186].



Şekil 2.6 Mikroalgal hasat yöntemleri, [186]

Mikroalgal biyokütlenin hasat verimi, hasat işleminden önce ve sonra algal sıvı süspansiyonun spektrofotometrik olarak belirlenen dalga boyunda optik yoğunlukları ölçülerek hesaplanabilmektedir. Mikroalgal biyokütlenin hasat verimi (η_a (%)) Eşitlik 2.7'ye göre belirlenir.

$$\eta_a = \frac{OD_f - OD_p}{OD_f} \quad (2.7)$$

Formülde OD_f giriş optik yoğunluk değeri, OD_p ise filtrasyon çıkışı optik yoğunluk değerini ifade etmektedir.

2.7.1 Koagülasyon/Flokülasyon

Koagülasyon, kolloid halde ve askıdaki maddelerin, bazı koagülantların (kimyasal madde) eklenmesi ile çökebilir hale getirilmesi işlemidir. Flokülasyon ise hızlı çöken bir flok oluşturmak için gerçekleştirilen hafif çalkalama ve karıştırma işlemidir. Kimyasal koagülasyon/flokülasyon yöntemi büyük hacimli mikroalg sistemleri için uygundur. Bu yöntem ile biyokütle 20-100 kat arasında konsantre edilebilir [186], [194]. Koagülasyon/flokülasyon prosesinde pH ayarlaması ve katyonik polimer ilavesi gerekmektedir [186], [195]. Mikroalglerin hasadında $Al_2(SO_4)_3$, $Fe_2(SO_4)_3$ ve $FeCl_3$ gibi çok değerlikli tuzlar koagülant madde olarak kullanılmaktadır [73], [196]. Ancak bu kimyasalların yüksek konsantrasyonları mikroalglerin hücre duvarına zarar verebilmektedir [12]. Ayrıca, kitosan [197] ve katyonit poliakrilamid [198] gibi katyonik polimerler de mikroalg hasadında kullanılabilir. Kitosan, dünyada en yaygın bulunan biyopolimerdendir, metal tuzları gibi toksik değildir, biyolojik olarak ayrışabilir [196], [199]. Rashid vd. [200] yaptığı çalışmada, *Chlorella vulgaris*'in hasadı için kitosan kullanarak, %92 hasat verimi elde etmiştir. Papazi vd. [195] *Chlorella minutissima*'nın koagülasyonla hasadında $AlCl_3$ kullanmış, 0.5 g/L başlangıç alg konsantrasyonunda %80 hasat verimi elde etmiştir.

2.7.2 Biyoflokülasyon

Biyoflokülasyon, mikroalglerin sentezlediği biyopolimerlerle (özellikle ekzopolisakkaritler (EPS)) gerçekleşmektedir [186]. Bazı mikroalg türleri diğerlerine göre daha kolay floküle olabilmektedir [194]. Kolay floküle olan bu mikroalg türleri diğer türler ile karıştırılarak da biyoflokülasyon gerçekleştirilebilmektedir [194]. Son zamanlarda, *Skeletonema* türlerinin de diğer mikroalg türleri içerisinde biyoflokülasyon amacıyla kullanılabildiği rapor edilmiştir [194]. Biyoflokülasyon yöntemi, kimyasal kullanımını ortadan kaldırarak, işletme maliyetini düşürmektedir. Fakat, bakteri ve fungi gibi diğer türlerin kontaminasyonu, mikroalg biyokütlenin gıda ve yem sektörü gibi kullanımları için uygun olmamaktadır [194]. Ayrıca, flokülasyon için kullanılan

bakterilerin gelişimi için ekstra organik madde ve enerji kaynağı gerekebilmektedir [186]. Salim vd. [201] *Ettlia texensis*, *Scenedesmus obliquus*, *Ankistrodesmus falcatus* mikroorganizmalarını kullanarak *Chlorella vulgaris*'in biyoflokülasyonu üzerine araştırma yapmış, sırasıyla, %55, %34, %50 hasat verimi elde etmiştir.

2.7.3 Flotasyon

Diğer bir hasat yöntemi olan flotasyon, partiküler maddelerin hava kabarcıkları yardımıyla yukarı doğru iletilmesi ve ayrılması esasına dayanır ve ters çevrilmiş çökeltme olarak tanımlanmaktadır [186]. Uygulamada, çözünmüş hava flotasyonu, dağınık hava flotasyonu, ozon flotasyonu ve elektroflotasyon olmak üzere 4 farklı flotasyon yöntemi mevcuttur [12], [186]. Flotasyon verimi, mikroalg hücrelerinin ve hava kabarcıklarının boyutuna bağlıdır [12]. Küçük boyutlu kabarcıkların yüzey alanı daha fazla olduğu için partiküllere daha hızlı tutunur [186]. Ayrıca hava kabarcıklarının hareketi de önemli bir faktördür [186], [202].

Flotasyon yöntemi, 10-30 µm çapındaki mikroalgler için uygundur [12]. 3-7 µm çapındaki *Microcystis sp.* türünün etkili bir şekilde flotasyon yöntemi ile hasat edilmesi için ön koagülasyon/flokülasyon işlemi yardımıyla minimum 10 µm çapında floklar oluşturulmalıdır [186].

Flotasyon ile %80-90 oranında hasat verimi elde etmek mümkündür [12]. Liu vd. [203] *Chlorella sp.* türü mikroalg hasadında flotasyon yöntemini kullanmış, %90 hasat verimi elde etmiştir.

Flotasyon işlemi nispeten düşük işletme süresi gerektirir, bu yöntemde alan ihtiyacı ve ilk yatırım maliyeti düşüktür [204]. Ancak, büyük ölçekli uygulamalarda kontaminasyon problemleri maliyeti artırmaktadır. Ayrıca flotasyon işlemi, genellikle flokülant madde kullanımı gerektirmektedir [186].

2.7.4 Elektriksel esaslı yöntemler

Mikroalg hasadı için kullanılan elektriksel esaslı yöntemler henüz çok yaygın değildir [186]. Ancak bu yöntemler birçok mikroalg türü için kullanılabilir ve ek kimyasal gerektirmediği için çevre dostudur [185], [205]. Elektrik esaslı yöntemlerde, kullanılan

elektrot çeşidine göre hasat verimi değişmektedir [186]. Bu yöntemlerde genellikle alüminyum ve demir elektrotlar tercih edilmektedir. Alüminyum elektrotlarda demir elektrotlara göre daha yüksek verim elde edilmektedir [186].

2.7.5 Santrifüj

Diğer bir hasat yöntemi olan santrifüj, hızlı bir yöntemdir [11]. Fakat, enerji sarfiyatının yüksek olması sebebiyle maliyetli bir yöntemdir [19]. Santrifüj'ün pahalı bir hasat yöntemi olması yağ asidi eldesinde ve ilaç sektörü gibi alanlarda kullanımını sınırlandırmaktadır [10], [187], [189], [206] . Molina Grima vd., [187] *Scenedesmus sp.* ve *Coelastrum proboscideum* türleri ile yapılan çalışmalarda, başlangıç konsantrasyonu 0.1 g/L'den 12 g/L konsantre alg elde edildiğini rapor etmiştir.

Çizelge 2.13 Mikroalgal biyokütle hasadında kullanılan farklı hasat yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları, [186]

Hasat yöntemi	Avantaj	Dezavantaj
Kimyasal koagülasyon/flokülasyon	•Basit ve hızlı bir yöntemdir. •Enerji gereksinimi yoktur.	•Kimyasal flokülant pahalı ve mikroalgal biyokütle için toksik olabilir. •Kültür ortamının tekrar kullanımı sınırlıdır.
Biyoflokülasyon	•Pahalı olmayan bir yöntemdir. •Kültür ortamı tekrar kullanılabilir. •Mikroalgal biyokütle için toksik değildir.	•Hücre konsantrasyonunda değişiklik. •Mikrobiyolojik kontaminasyon olabilir.
Yerçekimi çöktürme	•Basit ve pahalı olmayan bir yöntemdir.	•Zaman ihtiyacı fazladır. •Biyokütlenin bozunma ihtimali vardır. •Algal kek konsantrasyonu düşüktür.
Flotasyon	•Büyük hacimli uygulamalar için uygun. •Maliyeti düşük yöntem. •Alan ihtiyacı az. •Kısa işletme zamanı.	•Genellikle kimyasal flokülant ihtiyacı gerekir. •Deniz mikroalglerinin hasadı için uygun değildir.
Elektriksel esaslı prosesler	•Birçok mikroalg türü için uygulanabilir. •Ek kimyasal flokülant ihtiyacı gerektirmez.	•Düşük konsantre üretimi. •Yüksek enerji ve ekipman maliyeti.
Filtrasyon	•Yüksek geri kazanım verimi. •Hassas türlerin ayrışımına izin verir.	•Filtre tıkanma durumları işletme maliyetini artırabilir. •Membran düzenli olarak temizlenmelidir.
Santrifüj	•Hızlı yöntem. •Yüksek geri kazanım verimi. •Neredeyse bütün mikroalg türleri için uygulanabilir.	•Pahalı bir yöntemdir. •Enerji gereksinimi yüksektir. •Sadece yüksek değerli ürünlerin geri kazanımında uygundur. •Hücre yapısına zarar verebilir.

2.7.6 Membran Filtrasyonu

Son yıllarda, membran filtrasyon yöntemi mikroalglerin hasat işleminde umut verici gelişmiş bir metot olarak görülmektedir [190]. Membran teknolojisi genel olarak santrifüjden daha ucuz bir yöntemdir [207]. Ayrıca, algal biyokütlenin hemen hemen tamamı tutulmakta, protozoa ve virüslerin giderimiyle dezenfeksiyon sağlanmaktadır [207]. Koagülant madde gibi kimyasal madde ihtiyacı bulunmamaktadır [207]. Membran sistemlerin enerji sarfiyatları da düşüktür [208]. Membran filtrasyonda, filtre edilen sudaki besin maddeleri tekrar kültür ortamına geri beslenebilmektedir ve böylelikle mikroalg hasadı için maliyet ve enerji sarfiyatı azaltılabilmektedir.

Membran prosesler, işletme prensibine, kullanılan membranın çeşidine ve proses konfigürasyonuna bağlı olarak sınıflandırılmaktadır (Çizelge 2.14). Mikroalg hasadında yaygın kullanılan basınç sürücülü ultrafiltrasyon (UF) ve mikrofiltrasyon (MF) membranları, nanofiltrasyon ve ters osmoz membranlarına göre daha yüksek akı değerlerine ulaşılabilir. UF ve MF membranları düşük transmembran basınçlarında işletildiği için enerji sarfiyatları düşüktür [191]. Gözenek boyutları, mikroalg hücrelerinin ($>1\mu\text{m}$) tutulması için uygundur [191]. Gözenek boyutları mikroalg hücresinden daha küçük olması sebebiyle UF ve MF membranları ile mikroalglerin tamamı tutulabilmektedir [191]. Basınç sürücülü membran sistemler dışında son yıllarda ileri osmoz yöntemi de konsantre mikroalg üretiminde kullanılmaktadır [209]. Bu yöntem, düşük tıkanma eğilimleri ve kararlı akı değerleri ile umut veren bir proses olarak görülmektedir [191]. Ancak, çekme çözeltisi olarak deniz suyu kullanıldığında, yüksek osmotik basınç altında tıkanma eğilimleri yüksektir [191]. Ayrıca, membran diyaliz yöntemi de, konsantre mikroalg biyokütle üretiminde kullanılmaktadır [210], [211].

Membran filtrasyon uygulamalarında, yaygın olarak basınç tahrikiyle işletilen dikey akışlı ve çapraz akışlı filtrasyon teknikleri kullanılmaktadır. (Şekil 2.7). Çapraz akışlı sistemler genellikle büyük ölçekli proseslerde kullanılmaktadır [191].

Filtrasyon yöntemi ile hasat, çoğunlukla kültivasyondan sonra tek adımlı olarak uygulanır. Ayrıca, fotobiyoreaktör içerisinde batık membran fotobiyoreaktör olarak da uygulanabilmektedir. Ancak, tek adımlı hasat uygulamalarında yüksek biyokütle

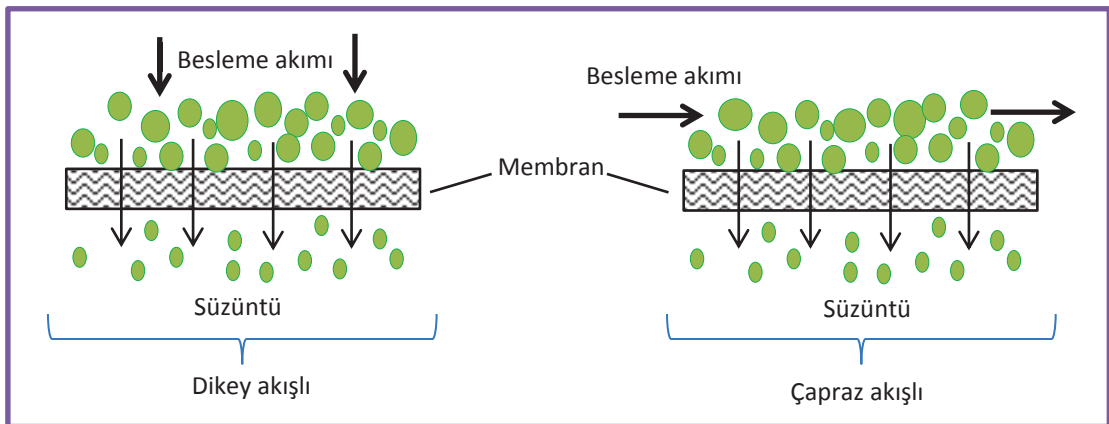
konsantrasyonlarına ulaşıldığında membran tıkanma problemleri meydana gelmektedir [191].

Çizelge 2.14 Membran sistemlerin sınıflandırılması, [212]

Sınıflandırma	Mikrofiltrasyon (MF)	Ultrafiltrasyon (UF)	Nanofiltrasyon (NF)	Ters osmoz (RO)
Akı ($L/m^2 \text{ bar}$)	>1000	10-1000	1.5-30	0.05-1.5
Basınç (bar)	0.1-2	0.1-5	3-20	5-120
Gözenek boyutu (nm)	100-10000	2-100	0.5-2	<0.5
Giderim	Tek değerlikli iyonlar	-	-	+
	Çok değerlikli iyonlar	-	+	+
	Küçük organik bileşikler	-	-/+	+
	Makromoleküller	-	+	+
	Partiküller	+	+	+
Ayırma mekanizması	eleme	eleme	eleme	difüzyon
Uygulamalar	Ön arıtma, bakterilerin giderimi	Makromoleküllerin, bakterilerin ve virüslerin giderimi	İyonların ve küçük organik maddelerin giderimi	Saf su üretimi

Not: Tablodaki "+" ve "-" sırasıyla evet ve hayır anlamındadır.

Zhang vd. [190] UF membranıyla tek adımlı kesikli olarak gerçekleştirdiği çalışmada *Scenedesmus quadricauda* türünü %15'in üzerinde konsantre hale getirmiştir. Bhave vd. [213] iki adımlı membran filtrasyon yöntemi ile hasat işlemini gerçekleştirmiştir. Çalışmada, ilk adımda, polimerik membran, ikinci adımda seramik membran kullanılmıştır.



Şekil 2.7 Dikey akışlı ve çapraz akışlı membran sistemlerinin çalışma prensibi

Membran sistemlerin birçok avantajı olmasına rağmen konsantrasyon polarizasyonu, membran tıkanması, düşük membran ömrü, düşük filtrasyon akısı gibi dezavantajları da bulunmaktadır.

2.7.6.1 Membran Üretimi

Membranlar üretildikleri malzemeye göre polikarbonat, poliakrilonitril, polisülfon malzemeler gibi organik veya paslanmaz çelik, seramik ve zeolit gibi inorganik yapıya sahiptirler. Membran üretiminde yaygın olarak kullanılan polimerler poliakrilonitril, selüloz esterler, poliimid/polieterimid, poliamid (alifatik), polivinilidenflorür, polietereterketon, polisülfon (PS) ve polietersülfon (PES)'lerdir.

Polimer yapılı membranlar esneklik, dayanıklılık, seçicilik gibi fiziksel özellikleri sebebiyle tercih edilmektedir. Polimer membranlar birçok yönden avantajlı olmalarına rağmen mekanik, kimyasal ve termal dayanımları sınırlıdır. Özellikle hidrofobik membranların tıkanmaya karşı dirençleri düşüktür. Polimer bazlı polisülfon (PS) membranlar üretim kolaylıkları, mekanik, kimyasal özelliklerinin ve dayanımlarının yüksek olması sebebiyle yaygın kullanım alanına sahiptir. Ancak hidrofobik özellikleri sebebiyle özellikle su arıtımında tıkanma potansiyellerinin yüksek oluşu işletme aşamasında akı azalmalarına sebep olmaktadır. Termoplastik özelliği taşıyan, sentetik ve yarı kristal organik bir polimer olan poliakrilonitril (PAN) ile hidrofilik özellikte, düşük tıkanma potansiyellerine sahip membranlar üretilerek su arıtımında kullanılmaktadır. Polieterimid (PEİ) bazlı membranlar termal stabiliteleri, membran ayırma özellikleri ile gaz ayırma proseslerinde uygulama alanı bulmaktadır [214].

Son yıllarda, nanoteknolojinin gelişmesiyle birlikte polimer yapılı membranların hidrofilik özelliklerinin iyileştirilmesi, seçicilik ve tıkanma dirençlerinin artırılması için nano yapılı taneciklerin polimerlerin içerisine potansiyel güçlendirici ve membran özelliklerini iyileştirici malzeme olarak ilave edilmektedir [215], [216], [217]. Literatürdeki nanoparçacık katkılı membranlarla ilgili yürütülen çalışmalara bakıldığında, polimerik membranların yapısına ilave edilen pek çok nanoparçacık bulunduğu görülmektedir. Karbon nanotüp (CNP), titanyum dioksit (TiO₂) ve kitosan bu nano yapılı taneciklerdendir.

Polimer esaslı malzemenin sıvı fazdan katı faza kontrollü şartlar altında dönüştürülmesi genellikle faz inversiyonu yöntemi ile gerçekleştirilmektedir. Membran hazırlama aşamasında polimer konsantrasyonu, buharlaşma süresi, nem, sıcaklık, dökme çözeltisinin bileşimi, çözelti karıştırma süresi dikkat edilmesi gereken parametrelerdendir. Bu parametreler, üretilecek membran performansını (membran akısı, seçiciliği, dayanımı) ve dolayısıyla hangi amaçlar için kullanılacağını belirler. Tomaszewska [218], yaptığı çalışmada polivinilidenflorür (PVDF) polimeri ile faz dönüşümü metodunu kullanarak düz-plaka membranlar hazırlamıştır. Çalışmasında, dökme çözeltisinin kompozisyonu, koagülasyondan önceki maruziyet süresi ve koagülasyon banyosunun sıcaklığı gibi şartların membran üretimindeki etkilerini incelemiştir. Feng vd. [219], poly(vinylidene fluoride-co-tetrafluoroethylene) (F2.4) polimeri ile ürettikleri membranları, membran distilasyon (MD) uygulamalarında kullanmışlardır.

Membran materyalinin kimyası, özellikle yüzey yükü ve hidrofobikliği mikroalgin tutulmasında önemli rol oynamaktadır. Aynı zamanda membran konfigürasyonu, moleküler ağırlık ayırma sınırı (MWCO), gözenek boyutunun yanı sıra işletme şartları da önemlidir. Çizelge 2.15’de mikroalg hasadı için laboratuvar ortamında farklı polimer malzemelerden üretilmiş membranlara ait bilgiler verilmiştir.

Çizelge 2.15 Polimer malzemedan üretilen membranların hasat performansları

Mikroalg	Membran materyali	Membran gözenek boyutu, akı değeri, temas açısı	Hasat verimi	Referans
<i>Chlorella sp.</i>	PVDF + PEI + Pluronic F-127	15-20 nm, 96 L/m ² saat, 55 °	%100	[220]
	PVDF + PEI + PVP	15-20 nm, 85 L/m ² saat, 47 °	%100	[220]
<i>Chlorella vulgaris</i>	PVDF+PVP	36 nm, 20 L/m ² saat	%99	[207]
<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	PVDF+PVP	36 nm, 35 L/m ² saat	%99	[207]
<i>Nannochloropsis sp.</i>	PES+ F-MWCNT+ LiCl	40 nm, 50-60 L/m ² saat, 74.94 °	%100	[221]
<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	PSf + Pluronic F-127	11±1 L/m ² saat bar, 81±5 °	>%99	[222]
	PAN	22±1 L/m ² saat bar, 75±3 °	%100	[222]
	ABS	19±2 L/m ² saat bar, 94±3 °	%100	[222]
	PLA	5±1 L/m ² saat bar, 76±2°	>%97	[222]

ABS: akrilonitril butadiyen sitren, F-MWCNT: fonksiyonalteli çok duvarlı karbon nanotüp, PAN: poliakrilonitril, PEI: polietilenimin, PES: polieter sulfon, PLA: polilaktik asit, PVDF: polivinilidin florür, PVP: polivinilpirolidon, LiCl: lityum klorür

Hwang vd. [220], PVDF polimerine hidrofilik özelliği yüksek polimerler ekleyerek ürettikleri membranların gözenek boyutu, yüzey yükü ve akı üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Ayrıca, üretilen membranların mikroalg hasadındaki performanslarını ve tıkanmaya karşı dirençlerini incelemişlerdir.

2.7.6.2 Membran Seçimi

Mikroalg hasadında kullanılan membranların yapısı genellikle organik (polimerik) olmakla birlikte inorganik yapıli membranlar da kullanılmaktadır. UF ve MF membranlarında polivinilidin florür (PVDF), selüloz asetat (CA), politeirafloretilen (PTFE), polipropilen (PP), polietersülfon (PES), polivinil klorür (PVC), poliakrilonitril (PAN), polietilen tereftalat (PET) organik polimerler kullanılmaktadır. Ayrıca, inorganik materyal olarak alüminyum oksit (Al_2O_3) seramik kullanılmaktadır. Kullanılan membranların çoğunluğu ticari membranlardır. Gözenek boyutları, polimerik membranlarda 0.1 nm ile 4 μm , inorganik membranlarda 0.1 μm ile 2 μm arasında değişmektedir. Rossi vd. [223] *Spirulina* türü mikroalgin hasat çalışmasında 3 kDa'dan 1.5 μm gözenek boyutu aralığında 11 adet farklı gözenek boyutuna sahip MF ve UF membranlarını incelemişlerdir. Çalışma sonuçlarına göre, *Spirulina* için optimal hasat işleminin 40-100 kDa kesme sınırında ve seramik membran kullanılarak elde edildiği rapor edilmiştir. Seramik membran filtrasyonu, yüksek basınç ve çapraz akış hızlarına izin verebilmektedir. Bilad vd. [207] tatlı su yeşil alg türlerinden *Chlorella vulgaris* ve deniz diatomlarından *Phaeodactylum tricornutum*'un hasat edilebilirliğini laboratuvar ortamında ürettikleri 0.008, 0.013 ve 0.036 μm gözenek boyutuna sahip üç adet PVDF membranlarıyla araştırmışlardır.

2.7.6.3 Membran Tıkanması

Membran tıkanma problemleri membran teknolojilerinin birçok alanda kullanımını sınırlandırmaktadır [191]. Bu sebeple, membran tıkanma kontrolü, membran teknolojilerinin temel araştırma konuları arasındadır [191]. Sabit basınç ve akıda işletilen sistemlerde işletme basıncının artması veya akıdaki azalma tıkanmanın bir göstergesi olarak ifade edilmektedir [191]. Tıkanmanın büyüklüğü, kullanılan membrana, besleme çözeltisinin karakteristiğine ve işletme parametrelerine göre

belirlenmektedir [191]. Bundan dolayı, doğru membran türünün seçimi başarılı bir filtrasyon için önemli kriterlerden bir tanesidir.

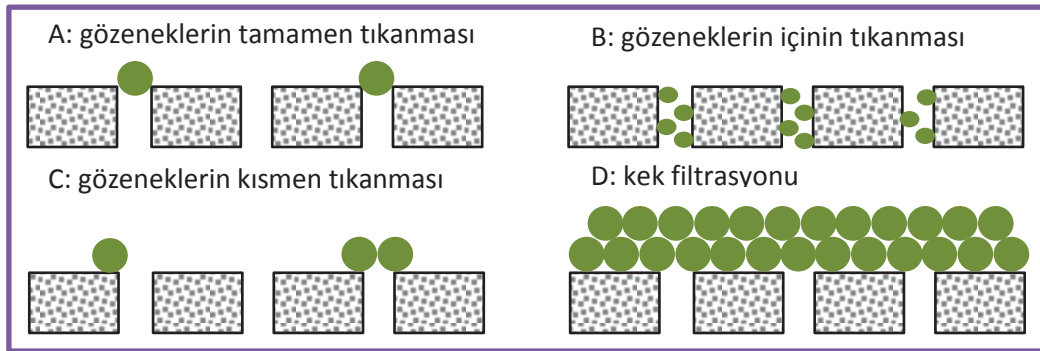
Membran sistemlerde akının azalması, konsantrasyon polarizasyonu ve membran yüzeyinde biriken maddelerden (adsorplanan makromoleküller, jel oluşumu, membran yüzeyinde veya içerisinde biriken partiküller) kaynaklanmaktadır [224]. Konsantrasyon polarizasyonu, membrandan geçemeyen partiküllerin veya çözünmüş maddelerin membran yüzeyine yakın kütle transfer sınır tabakasında birikmesi ile meydana gelmektedir [225] (Şekil 2.8). Membrandan geçemeyen maddeler sınır tabakada bir konsantrasyon gradyanı oluşturmaktadır ve ana çözeltiye doğru bir geri akım meydana gelmektedir [225]. Membran akısına ters yönde meydana gelen bu geri akım filtrasyon direnci oluşturarak akının azalmasına sebep olabilmektedir. Konsantrasyon polarizasyonu membran filtrasyonunda beklenen bir durumdur, transmembran basıncını azaltarak önlenabilir [226]. Akı azalmasına sebep olan ikinci faktör tıkanmadır. Membran tıkanması adsorpsiyon, gözeneklerin tıkanması, birikme ve jel tabakası oluşumu ile meydana gelmektedir [226].

Membran tıkanması kaynaklarına göre organik tıkanma, biyolojik tıkanma, inorganik tıkanma/kireçlenme, partiküler/kolloidal tıkanma olmak üzere dörde ayrılır [227]. Organik tıkanma, besleme suyu içerisindeki organik bileşenlerin membran yüzeyinde tutunması ve birikmesi ile meydana gelmektedir. Organik maddeler (makromoleküller, proteinler, yağlar) membran yüzeyinde ve gözeneklerde organik jel tabakasının oluşumuna sebep olmaktadır. Bu tabakanın oluşumu ilk olarak adsorpsiyon ile başlamaktadır. Biyolojik tıkanma, mikroorganizmaların membran yüzeyinde büyümesi ve birikmesi ile meydana gelmektedir. İnorganik tıkanma/kireçlenme, NF ve RO gibi gözenek boyutları küçük membranlarda CaCO_3 , CaSO_4 , BaSO_4 gibi inorganik maddelerden meydana gelmektedir. İnorganik tıkanmaya sebep olan başlıca iyonlar kalsiyum, magnezyum, bikarbonat, sülfat, silika, demir ve baryumdur. Partiküler/kolloidal tıkanma ise kil mineralleri, kolloidal silika, alüminyum oksit, demir oksit, mangan oksit, organik kolloidler ve askıda maddelerin membran yüzeyindeki gözenekleri tıkanması ile meydana gelmektedir. Membran proseslerde tıkanmaya sebep olan maddeler ve tıkanma biçimleri Çizelge 2.16'da verilmiştir.

Çizelge 2.16 Membran proseslerde tıkanmaya sebep olan maddeler ve tıkanma biçimleri, [224]

Membranı tıkayan maddeler	Tıkanma biçimi
Büyük askıda partiküller	Partiküller membran modül kanalları tıkayabilir ve membran yüzeyinde kek tabakası oluşturabilir
Küçük kolloidal partiküller	Kolloidal partiküller tıkanma tabakası oluşturabilir (ör. demir hidroksitler ince kahverengi bir tabaka oluşturabilir.)
Makromoleküller	Membran yüzeyinde jel veya kek tabakası oluşturabilir. Membran gözeneklerinde tıkanma olabilir.
Küçük moleküller	Bazı organik moleküller (ör. polipropilen glikol) bazı polimerik membranlarla etkileşim gösterebilir
Proteinler	Membranın yüzeyi ve gözenekleri ile etkileşim gösterir
Kireçlenmeye sebep olan kimyasal reaksiyonlar	Konsantrasyon artışı ve pH'ın değişmesi tuzların ve hidroksitlerin çökmesine sebep olur
Biyolojik	Mikroorganizmaların membran yüzeyinde gelişmesi ve hücre dışı polimer salgılaması ile meydana gelmektedir.

Membranda tıkanmanın gerçekleştiği yere ve meydana gelen filtrasyon dirençlerine bağlı olarak tıkanma, gözeneklerin tıkanması, gözeneklerin içinin tıkanması, kek tabakası oluşumu olarak sınıflandırılabilir [191] (Şekil 2.8).



Şekil 2.8 Membran tıkanma mekanizmalarının şematik gösterimi, [224]

Gözeneklerin içinin tıkanması, membran gözeneklerinden küçük olan maddelerin gözeneklerin içine girmesi ile meydana gelmektedir [191]. Membran gözenek çapından büyük olan maddeler ise gözenek girişlerini tıkamaktadır [191]. Tıkanmaya sebep olan maddelerin membran yüzeyinde birikip, membran yüzeyini kaplamasıyla kek tabakası meydana gelmektedir [191]. Kek tabakası, hücreler, hücre dışı polimerik maddeler gibi farklı birçok maddeden oluşmaktadır. Kek tabakası ayrıca ikincil filtrasyon tabakası işlevi görebilmektedir [191].

Mikroalglerin membran sistemler ile hasadında, mikroalg hücreleriyle birlikte salgıladıkları hücre dışı organik maddeler (EOM) de önemli ölçüde membran tıkanmasına sebep olmaktadır [228]. Algal hücre dışı maddelerin temel bileşenleri polisakkaritler, proteinler, nükleik asitler, lipitler ve küçük organik moleküller gibi çok sayıda organik bileşikler içermektedir [229]. Babel ve Takizawa [230] alglerin salgıladığı bu hücre dışı organik maddelerin algal türe, büyüme fazına ve büyüme şartlarına göre değiştiğini ifade etmiştir. Lee vd. [231] protein ve polisakkarit gibi algal organik maddelerin düşük basınçla işletilen membranlarda (MF/UF) tıkanmaya sebep olduğunu belirtmiştir. Benzer şekilde Ahmad vd. [229] mikroalglerin salgıladığı EOM'lerin UF ve MF membranlarının tıkanmasında önemli rol oynadıklarını ifade etmiştir.

Membran yüzeyinde tıkanmaya sebep olan maddeler fourier dönüşümlü toplam yansıması azaltılmış IR spektroskopisi (ATR-FTIR) ile belirlenebilmektedir [228]. Mikroalglerin yapısındaki fonksiyonel gruplara ait dalga sayıları Çizelge 2.17'de verilmiştir.

Çizelge 2.17 Mikroalglerle ilgili FTIR cihazındaki temel absorpsiyon bantları, [232]

Dalga sayısı aralığı / esas pik (cm ⁻¹)	Bant belirleme	Fonksiyonel gruplar
3029-3639 / 3327	<i>vs</i> (O-H) gerilme <i>vs</i> (N-H) gerilme	Su Protein (amit A)
2809-3012 / 2928	<i>vas</i> (CH ₂) ve <i>vs</i> (CH ₂) gerilme	Lipit - karbonhidrat
1763-1712 / 1737	<i>vs</i> (C-O) esterlerin gerilmesi	Selüloz-yağ asitleri
1583-1709 / 1649	<i>vs</i> (C-O) gerilme	Protein amit 1 bant
1481-1585 / 1543	$\angle$ (N-H) eğilme ve <i>vs</i> (C-N) gerilme	Protein amit 2 bant
1425-1477 / 1452	$\angle as$ (CH ₂) ve $\angle as$ (CH ₃) metilin eğilmesi	Protein
	$\angle as$ (CH ₂) metilin eğilmesi	Lipit
1357-1423 / 1389	$\angle$ (CH ₂) ve $\angle$ (CH ₃) metilin eğilmesi	Protein
	<i>vs</i> (C-O) karboksilat (COO ⁻) gruplarının gerilmesi	Karboksilik asit
	$\angle$ (N(CH ₃) ₃) metilin eğilmesi	Lipit
1191-1356 / 1248	<i>vas</i> (>P=O) fosfodiesterlerin gerilmesi	Nükleik asit
1134-1174 / 1149	<i>vs</i> (C-O-C) polisakkaritlerin	Karbonhidrat
1072-1099 / 1082	<i>vs</i> (C-O-C) polisakkaritlerin	Karbonhidrat
	<i>vs</i> (>P=O) fosfodiesterlerin gerilmesi	Nükleik asit
980-1072 / 1036	<i>vs</i> (C-O-C) polisakkaritlerin	Karbonhidrat

vs: simetrik gerilme, *vas*: asimetrik gerilme, $\angle$: simetrik eğilme, $\angle as$: asimetrik eğilme

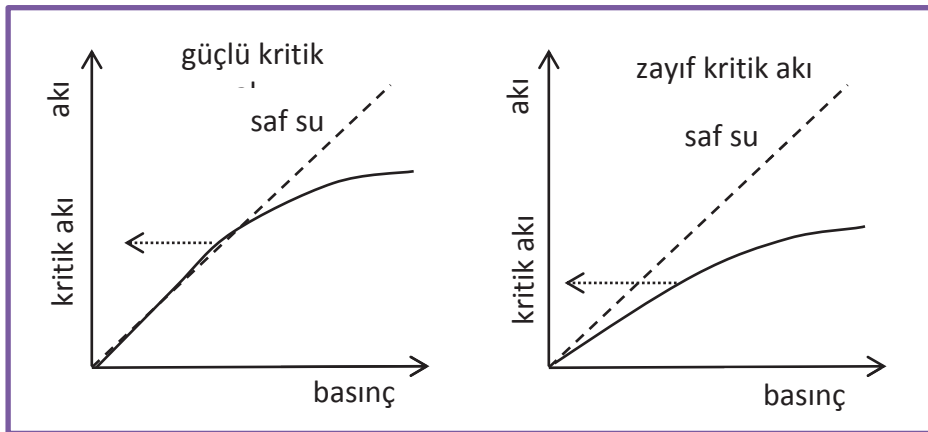
Chiou vd. [233] üç farklı algal türe (*C. vulgaris*, *Chodatella sp.* ve *Microcystis sp.*) ait hücre dışı polimerik maddelerin (EPS) sahip oldukları fonksiyonel grupları FTIR analizi ile incelemiştir. Analiz sonuçları proteinlerin ve polisakkarit benzeri maddelerin algal EPS'lerin başlıca bileşenleri olduğunu göstermiştir [233]. Qu vd. [228] ATR-FTIR analizi ile siyanobakterilerin ve salgıladıkları hücre dışı organik maddelerin (EOM) membran (UF) tıkanmasına etkisini araştırmıştır. Analiz sonuçları, membran yüzeyinde bulunan siyanobakterilere ve EOM'lere ait proteinlerin ve polisakkaritlerin tıkanmaya sebep olduğunu göstermiştir [228].

Membran tıkanması, tıkanmanın giderilebilirliğine bağlı olarak tersinir, tersinmez ve düzeltilemez olarak ifade edilmektedir [191]. Tersinir tıkanmada, kirletici membran yüzeyinde zayıf bir şekilde tutunur. Tıkanma, fiziksel, örneğin geri yıkama ile giderilebilmektedir. Tersinmez tıkanmada, membranda tıkanmaya sebep olan maddeler, membran üzerinden güçlü bir kimyasal yardımıyla temizlenerek giderilebilmektedir. Tersinmez tıkanma, detaylı bir temizleme işlemi gerektirmektedir. Qu vd. [228] alglerin ve salgıladıkları hücre dışı organik maddelerin UF membranında sadece tersinir tıkanmaya değil aynı zamanda tersinmez tıkanmaya da sebep olduğunu ifade etmiştir. Düzeltilemez tıkanmada ise herhangi bir şekilde tıkanma giderilememektedir. Bu durumda, membranın değiştirilmesi gerekmektedir [234]. Baerdemaeker vd. [26] tarafından yapılan çalışmalar sonucunda membran akısı, tersinir ve tersinir olmayan tıkanma ve geri temizlenme performansları açısından PVDF, en iyi polimer olarak belirtilmiştir.

Membran tıkanmasının kontrolünde, kritik akının belirlenmesi, membran temizleme sıklığı ve prosedürü ve membran materyalinin seçimi gibi kriterler dikkate alınmaktadır.

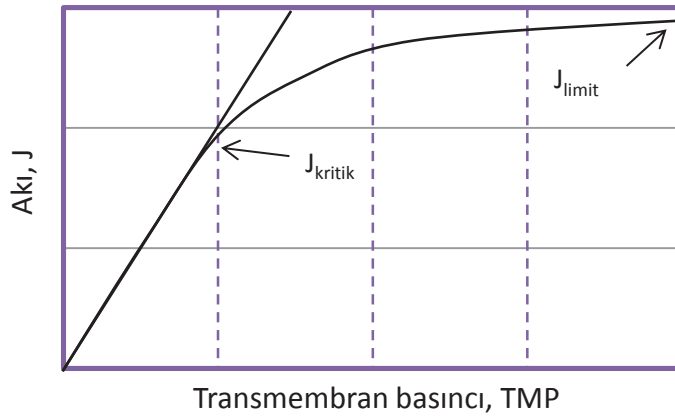
Kritik Akı: Akı, membran filtrasyonda en önemli parametrelerden bir tanesidir [191]. Tıkanmanın derecesi, akıyla doğrudan ilişkilidir. Kritik akı, membranın tıkanma eğiliminin ölçüsünü belirlemek için ve konsantrasyon faktörünün filtre edilebilirlik üzerindeki etkisinin değerlendirilmesi maksadıyla kullanılmaktadır [191]. Ayrıca, farklı mikroalg türleri ve membran performanslarının karşılaştırılması için de kullanılmaktadır [191]. Literatürde kritik akı ile ilgili birçok tanımlama bulunmaktadır. Bacchin vd. [235] kritik akıyı tıkanmanın olmadığı maksimum akı değeri olarak tanımlamıştır. Field vd.

[236] kritik akıyı zamanla akıda azalmanın olmadığı maksimum akı değeri olarak tanımlamıştır, bu değerin üzerinde ise tıkanmanın gözlemlendiğini ifade etmiştir. Ayrıca, bu kritik akı değerinin, güçlü ve zayıf kritik akı olmak üzere ikiye ayrıldığını belirtmiştir (Şekil 2.9). Güçlü kritik akı akı-transmembran basıncı (TMP) eğrisinin doğrusallıktan sapmaya başladığı akı değeri olarak tanımlanmıştır. Zayıf kritik akıda ise başlangıçta oldukça hızlı bir tıkanmanın meydana geldiği, akı-TMP eğrisinde basınca göre akı değerinin saf su eğrisinin altında yer aldığı ve doğrusal olmadığı ifade edilmiştir. Howell [237] ise kritik akıyı kolloidal partiküller tarafından tıkanmanın olmadığı maksimum akı değeri olarak tanımlamıştır. Bu akı değerinin altındaki tıkanmanın olmadığı bölgeyi alt kritik olarak tanımlamıştır, bu bölgedeki akıyı ise alt kritik akı olarak ifade etmiştir. Membran sistemleri alt kritik şartlarda çalıştırmanın birçok avantajı vardır. Örneğin, alt kritik şartlarda daha az enerji sarfiyatı olmaktadır, daha az kimyasal kullanımı gerekmektedir, sistem kontrolü daha kolaydır, membran maliyetleri azalmaktadır [226]. Bu tanımlamalara göre kritik akıyı membranda tersinmez tıkanmanın gerçekleştiği en düşük akı değeri olarak ifade edebiliriz [238]. Membran sistemler kritik akı değerlerinde işletilmelerine rağmen uzun zaman diliminde membranda tersinmez tıkanmanın görülmesi kaçınılmazdır. Membran proseslerin ekonomik ve işletimsel sürdürülebilirliği membran tıkanma hızı ile ilişkilidir [226]. Düşük ve yüksek tıkanma hızları arasındaki farkı belirlemek için sürdürülebilir akı terimi ortaya çıkmıştır. Sürdürülebilir akı filtrasyon süresi ile ilişkilidir ve filtrasyon uygulamasına göre önemli ölçüde değişmektedir [226].



Şekil 2.9 Güçlü ve zayıf kritik akının karşılaştırması

Kritik akının üstündeki yüksek akı değerlerinde membran, daha fazla tıkanma eğilimindedir. Transmembran basıncı yükseldiği anda dengeye gelen maksimum akı değeri ise limit akı olarak ifade edilmektedir [239]. Genellikle kritik akı limit akının 2/3'ü olmaktadır (Şekil 2.10) [240]. Farklı kritik akı türlerinin hangi durumlarda kullanıldığı Çizelge 2.18'de verilmiştir.



Şekil 2.10 Kritik ve limit akının transmembran basıncının bir fonksiyonu olarak gösterimi, [240]

Çizelge 2.18 Kritik akının tanımları, [226]

Tanımlar	Kısaltmalar	Farklı durumların birbirinden ayrılması	Belirlenen kriter
Güçlü kritik akı	J_{cs}	Tıkanma yok	Her türlü tıkanma
Zayıf kritik akı	J_{cw}	Solvent transferinden bağımsız tıkanma	Solvent transferi ile tıkanma
Tersinmez tıkanma için kritik akı	J_{ci}	Tersinir tıkanma	Tersinmez tıkanma
Sürdürülebilir kritik akı	-	Sürdürülebilir akı	Sürdürülebilir akı yok

Güçlü kritik akı (J_{cs}), tıkanmanın olmadığı şartlar ile tıkanmanın olduğu durumları birbirinden ayırmak için geliştirilmiştir. Tıkanmanın olmadığı şartlarda sadece membran direnci etkindir (Eşitlik 2.8-2.9).

$$J < J_{cs} \rightarrow J = \frac{\Delta P}{\eta \cdot R_m} \quad (2.8)$$

$$J > J_{cs} \rightarrow J = \frac{\Delta P}{\eta \cdot (R_m + (R_{rev} + R_{irrev}))} \quad (2.9)$$

ΔP transmembran basıncını, η süzütünün dinamik viskozitesini, R_m membran iç direncini, R_{rev} tersinir tıkanma direncini, R_{irrev} tersinmez tıkanma direncini ifade etmektedir.

Kritik akı değeri genellikle akı veya basıncın kademeli ölçümleriyle elde edilen akı-TMP grafiklerine göre belirlenmektedir. Ayrıca partikül kütle transferi ve membran üzerinden doğrudan gözlem yoluyla da belirlenebilmektedir.

Kritik akı ölçümünde kullanılan metotlar Çizelge 2.19'da verilmiştir.

Çizelge 2.19 Kritik akı ölçümünde kullanılan metotların karşılaştırması, [226]

Metot	Avantaj	Dezavantaj	Belirlenen kritik akı türleri	Uygunluk
Akı-basınç grafiği: Lineerliğin değişimi	Basitlik	Çalışmaya göre değişebilir, tersinirlik ile ilişkili değildir	Güçlü ve zayıf kritik akı değerleri	Düşük osmotik basıncı içeren beslemeler
Akı veya basıncın zamanla karşılaştırılması: Kademeli akı artırma ve azaltma metodu	Artan ve azalan adımlarla birlikte tıkanma gecikmesi belirlenir Her bir adım için dirençler belirlenebilir	Akı devir metodundan farklı olarak tersinmez tıkanma noktası belirlenemeyebilir	Güçlü ve zayıf kritik akı değerleri	Düşük osmotik basıncı içeren beslemeler
Akı veya basıncın zamanla karşılaştırılması: Akı devir metodu	Kesinlik	Zaman alıcıdır ve karmaşıktır	Güçlü, zayıf ve tersinmez kritik akı değerleri	Her türlü beslemede
Membran üzerinden doğrudan gözlem	Akının doğrudan gözlemlenmesi birikmeyi göstermektedir Tersinmez tıkanma belirlenebilir	Partiküler besleme ile sınırlıdır	Güçlü, zayıf ve tersinmez kritik akı ilişkisi belirsizdir fakat kritik akı değerleri belirlidir	Partiküler beslemeler
Kütle dengesi	Biriken kütlelerde birbirini tamamlayan parametreler bağlantılıdır	Diğer metotlarla birlikte kullanılması gerekir	Güçlü, zayıf ve tersinmez kritik akı ilişkisi belirsizdir fakat kritik akı değerleri belirlidir	Partiküler beslemeler
Tıkanma hızı analizi	Tıkanma düşük ise dP/dt (sabit akıda) belirlenerek sürdürülebilir akı değeri belirlenebilir Tıkanmanın olmadığı değer kritik akıya karşılık gelir	Çalışmaya göre değişebilir, tersinirlik ile ilişkili değildir	Güçlü, zayıf ve sürdürülebilir kritik akı değerleri	Bütün beslemeler

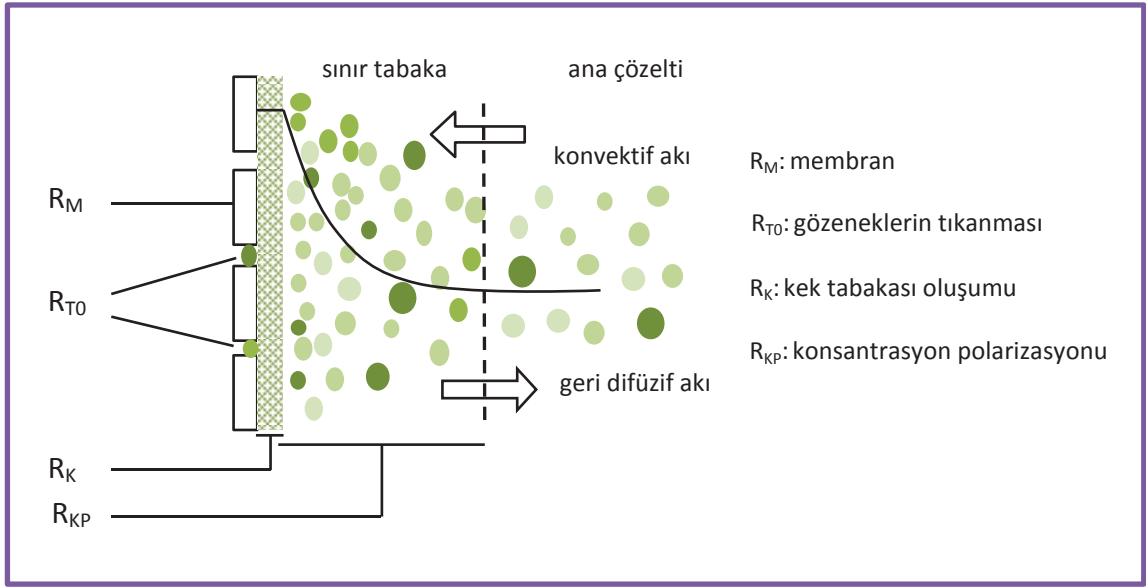
Baerdemaeker [26] vd. farklı mikroalg türleri için 0.05 µm gözenek boyutuna sahip ultrafiltrasyon membranı kullanarak yaptıkları hasat çalışmalarında her bir tür için belirledikleri kritik akı değerleri Çizelge 2.20’de verilmiştir.

Çizelge 2.20 UF membranı ile mikroalg hasadında kritik akı değerleri, [26]

Mikroalg	Tahmini boyut (µm)	Konsantrasyon (g/L)	Kritik akı (L/m ² saat)
<i>Isochrysis</i>	3-5	0.3	15
<i>Chlorella vulgaris</i>	2-10	0.4	50
<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	8-35	0.3	50
<i>Pavlova lutheri</i>	5-7	0.9	20
<i>Nannochloropsis oculata</i>	1.5-3	8.4	20

Membran Temizliği: Membran tıkanmasını önlemek için fiziksel ve kimyasal birçok temizleme prosedürü uygulanmaktadır. Fiziksel yöntemler arasında membran yüzeyine uygulanan su jeti, su-hava jeti ve ultrasonik temizleme gibi işlemler yer almaktadır. Kimyasal temizlemede ise NaOH, NaOCl ve sitrik asik kullanılabilir. Kesikli çalışmalarda genellikle çalışma sonrasında temizleme işlemi gerçekleştirilmektedir. Sürekli çalışmalarda ise akı ve membran basıncında belirlenen kritik değerlere ulaşıldığında temizleme gerçekleştirilmektedir. Yapılan çalışmalarda, membran temizleme prosedürleri ile ilgili özet bilgiler ve mikroalg hasadında kullanılan yöntemler Çizelge 2.21’de verilmiştir.

Filtrasyon Direnci: Mikroalg hasadı için en çok UF ve MF membranları tercih edilmektedir. Süzüntü akıları dikkate alındığında MF membranları, UF membranlarına göre daha iyi performans göstermektedir. Ancak filtrasyonun ilk aşamalarında MF membranlarının gözenekleri tıkanmaya başlamaktadır. Gözeneklerin tıkanması daha sonraki aşamada membran üzerinde filtrasyon direncini artıran kek tabakasının oluşmasına sebep olmaktadır. Sonuç olarak, genellikle MF membranlarının akı değerleri UF membranlarından daha düşük seviyelere gelerek dengeye ulaşmaktadır. UF membranlarının gözenek boyutlarının küçük olması sebebiyle membran gözenekleri üzerine adsorpsiyon nispeten daha azdır ve membran direnci daha yüksektir. Filtrasyon sırasında meydana gelebilecek dirençler Şekil 2.11’de gösterilmiştir.



Şekil 2.11 Filtrasyon dirençlerinin şematik gösterimi

Temel filtrasyon eşitliğine göre filtrasyon direnci Eşitlik 2.10'a göre hesaplanmaktadır.

$$R_T = \frac{P_{TM}}{\eta \cdot J} \quad (2.10)$$

R_T toplam filtrasyon direnci (Eşitlik 2.11), P_{TM} transmembran basıncı, J filtrasyon akısı, η süzütünün dinamik viskozitesi olarak ifade edilmektedir. Toplam filtrasyon direnci, membran iç direnci (R_M) (Eşitlik 2.12), membran yüzeyinde oluşan kek tabakasının direnci (R_K) (Eşitlik 2.14), konsantrasyon polarizasyonu (R_{KP}) (Eşitlik 2.15), gözeneklerin tıkanması sebebiyle oluşan tıkanma direnci (R_{T0}) (Eşitlik 2.13) olarak ifade edilir.

$$R_T = R_M + R_K + R_{KP} + R_{T0} \quad (2.11)$$

Filtrasyon çalışmalarında, membran direncinin (R_M) belirlenebilmesi için ilk olarak saf su akısı ölçülür. Daha sonra, mikroalgal biyokütle membrandan geçirilir ve akı kaydedilir. Tekrar aynı şartlar altında membran sistemine saf su verilerek (R_M) + (R_K) + (R_{T0}) dirençleri oluşturulur. Daha sonra, kek tabakası giderildikten sonra, saf su akısı tekrar ölçülerek, gözeneklerin tıkanması sebebiyle meydana gelen tıkanma direnci (R_{T0}) hesaplanır. Kek tabakası direnci (R_K), membran yüzeyine su püskürtülerek giderilebilen direnci ifade etmektedir. Bu dirençler Eşitlik 2.12-2.15 yardımıyla hesaplanabilmektedir.

$$R_M = \frac{P_{TM}}{\eta \cdot J_0} \quad (2.12)$$

$$R_{T0} = \frac{P_{TM}}{\eta \cdot J_1} - R_M \quad (2.13)$$

$$R_K = \frac{P_{TM}}{\eta \cdot J_2} - R_M - R_{T0} \quad (2.14)$$

$$R_{KP} = \frac{P_{TM}}{\eta \cdot J_3} - R_M - R_{T0} - R_K \quad (2.15)$$

J_0 saf su akısı, J_1 kek tabakası giderildikten sonraki su akısı, J_2 kek tabakası giderilmeden önceki su akısı, J_3 dengedeki mikroalg akısı olarak ifade edilmektedir.

Çizelge 2.21 Çeşitli membran teknolojilerini kullanarak gerçekleştirilen mikroalg hasat çalışmalarının özetleri

Proses (mikroalg türleri, konsantrasyon aralığı)	Membran (materyal, tür, gözenek çapı, akı, biyokütle tutma yüzdesi)	Filtrasyon işletme modu, parametre ve filtrasyon zamanı	Membran temizliği	Sonuçlar, tıkanma kontrolü, enerji tüketimi vb.	Referans
<i>Arthrospira platensis</i> , 1 g/L'den 5 g/L'ye hacimsel konsantrasyon faktörü 5	PAN, UF, 40 kDa, düz tabaka, 15 L/m ² saat, R= %100	Çapraz akışlı, (hız (v) : 2 m/s), sabit transmembran basıncı 2 bar	1) 0.4 g/L NaOH, 40 °C, 20 dakika, 2) HNO ₃ , 40 °C, 20 dakika 3) Saf su	40 kDa, PAN, hidrofilik UF membran süzünü akısı ve temizlenebilirlik açısından en iyi performansı göstermiştir.	[223]
<i>Chlorella sp.</i> , 1.2–1.4 g/L'den 32.5 g/L'ye, hacimsel konsantrasyon faktörü 25, PVA kaplı membran (membran materyali PET ve PVDF)	PET, MF, 4 µm, düz tabaka, 25-75 L/m ² saat, R= %50-90 PVDF, MF, 0.45 µm, 50-120 L/m ² saat, R= %70-95	Sürekli resirkülasyon, çapraz akışlı - (v: 1 m/s), transmembran basıncı 200 kPa (1 bar: 100 kPa), 4 saat/devir		%3 PVA kaplı membran en uygun olarak belirlenmiştir. Sabit akıda 4 saat boyunca işletilen kesikli çalışmada 25 hacimsel konsantrasyon faktörü elde edilmiştir.	[241]
<i>Scenedemus sp.</i> , 1 g/L'den 60 g/L'ye hacimsel konsantrasyon faktörü 60	PES, MF, 0.1 µm, spiral sarımlı, 72.4 L/m ² saat, R= %99	Çapraz akışlı, (hız (v) : 1.01 m/s), sabit transmembran basıncı 1.95 bar	Saf su 50-55 °C, 15-30 dakika sirkülasyon	Enerji gereksinimi 0.90 kWh/m ³ ve maliyet 0.058 \$/kg mikroalg hasadı olarak hesaplanmıştır.	[242]
<i>Tetraselmis suecica</i> , 0.42 g/L'den 32.76 ve 62.16 g/L'ye, hacimsel konsantrasyon faktörü 78 ve 148	PVDF, MF, 0.22 µm, düz tabaka, 20 L/m ² saat, R= %100	Kesikli, çapraz akışlı, (hız: 3 ve 5 L/dakika) sabit transmembran basıncı 30 psi (1 bar: 14.5 psi), 45 ve 150 dakika/devir	0.1 M NaOH, oda sıcaklığında	32.76 ve 62.16 g/L konsantrasyon için enerji tüketimi sırasıyla 1.97 ve 2.15 kW/saat/m ³ olarak hesaplanmıştır.	[243]
(i) <i>Chaetoceros calcitrans</i> , 0.063 g/L'den 6.42 g/L'ye, hacimsel konsantrasyon faktörü 102 (ii) <i>Nannochloropsis gaditana</i> , 0.095 g/L'den 7.88 g/L'ye, hacimsel konsantrasyon faktörü 83 (iii) <i>Phaeodactylum tricornutum</i> , 0.075 g/L'den 1.42 g/L'ye	Seramik (Al ₂ O ₃), MF, 0.7-2 µm, düz tabaka (i) Akı 269 L/m ² saat (8.5 saatten sonra), R= % 89 (ii) Akı 365 L/m ² saat, R= % 97 (iii) Akı 129 L/m ² saat, R= %85	Kesikli, çapraz akışlı, hız: 250 L/saat, sabit transmembran basıncı 1 bar, 1110 dakika/devir	Membran, her filtrasyon çalışmasından sonra 400 mg/L NaOCl içeren suda 12 saat bekletilip daha sonra suyla durulandı.	Optimum gözenek çapı 2 µm olarak belirlendi. pH ayarlamasından sonra akıda önemli artış görüldü.	[244]

PVC: polivinil klorür, PVDF: polivinilid florür, MF: mikrofiltrasyon, UF: ultrafiltrasyon, PVA: polivinil alkol, PET: polietilen tereftalat, R: reddetme

2.8 Mikroalglerden Biyoyakıt Üretimi

Mikroalgler, birçok türde biyoyakıt için ham madde kaynağı olarak kullanılabilir. Örneğin, mikroalgal biyokütlenin anaerobik bozunması ile metan, mikroalgal yağlardan biyodizel ve fotobiyolojik reaksiyonlar ile biyohidrojen üretimi mümkün olabilmektedir.

2.8.1 Biyodizel

Biyodizel, trigliserid içeren bitkisel ve hayvansal yağlardan üretilmektedir [245]. Biyodizel üretiminde gliserol ile metanolün reaksiyonu sonucunda yağ asidi metil esterleri (FAME) (biyodizel) ve gliserol (yan ürün) meydana gelmektedir. Yan ürün gliserol, faz ayrımı yöntemi ile biyodizelden ayrılabilir. Bu dönüşüm reaksiyonları transesterifikasyon olarak adlandırılmaktadır ve alkali veya asidik katalizör kullanarak metanol ve gliserolün kimyasal reaksiyonla yer değiştirmesi esasına dayanmaktadır. Metanol yerine etanol, propanol, butanol vb.'de kullanılabilir.

Yağ asitlerinin temel yapısı nötral (doymuş) ve polar (doymamış) yağ moleküllerinden meydana gelmektedir [246]. Doymuş yağ asitleri çift bağlara sahip değilken doymamış yağ asitlerinin yapısında en az bir adet çift bağ bulunmaktadır. Mikroalglerin yağ miktarı türe göre değişiklik gösterebilmektedir. Ayrıca, türlerin yağ asidi profili sıcaklık, ışık, büyüme ortamı gibi kültürasyon şartlarına göre değişebilmektedir. Mikroalglerin sahip oldukları yağ asidi profili C_{12} - C_{22} arasındadır [247]. Mikroalgal yağlar çoğunlukla düşük seviyede doymamış yağ içeren nötral yağlardır.

Mikroalglerden yağ çıkarma işlemlerinde mekanik ve kimyasal yöntemler kullanılmaktadır [247]. Mekanik yöntemler, mikrodalga yardımıyla ekstraksiyon, ultrasonik esaslı ekstraksiyon ve mekanik sıkıştırıcı kullanılarak gerçekleştirilen ekstraksiyon işlemleridir. Kimyasal yöntemler, solvent yardımıyla yapılan ekstraksiyon, süperkritik CO_2 esaslı ekstraksiyon ve iyonik sıvılar ([Bmim] $[CF_3SO_3]$, [Bmim] $[MeSO_4]$ vb. gibi) kullanılarak yapılan ekstraksiyon işlemleridir [246]. Ayrıca mekanik ve kimyasal yöntemlerin birlikte kullanıldığı geliştirilmiş yöntemler de bulunmaktadır. Örneğin Teo ve Idris [248] 4 farklı solvent ekstraksiyon yöntemi içerisinde mikrodalga ile ısıtma işlemi uygulamıştır. Geliştirdikleri bu yöntem ile yağ ekstraksiyon verimini artırmayı

başarmışlardır. Çalışmada kullanılan yöntemler ve prosedürleri Çizelge 2.22’de verilmiştir.

Çizelge 2.22 Geliştirilmiş ekstraksiyon yöntemlerinin özet prosedürleri, [248]

Metot	Hara ve Radin	Folch vd.	Chen vd.	Bligh ve Dyer
1. Eks. solvent	20 mL C ₃ H ₇ OH	25 mL CH ₃ OH	25 mL CH ₃ OH	25 mL CH ₃ OH + 12.5 mL CHCl ₃ + 5 mL H ₂ O
Konvansiyonel ısıtma	100 °C’de 4 dak.	100 °C’de 3 dak.	100 °C’de 3 dak.	100 °C’de 40 dak.
Mikrodalga ile ısıtma	65 °C’de 5 dak.	65 °C’de 5 dak.	65 °C’de 5 dak.	65 °C’de 5 dak.
2. Eks. solvent	30 mL C ₆ H ₁₄	50 mL CHCl ₃	50 mL CH ₂ Cl ₂	12.5 mL CHCl ₃ + 12.5 mL Na ₂ SO ₄
Konvansiyonel ısıtma	100 °C’de 56 dak.	100 °C’de 27 dak.	100 °C’de 27 dak.	100 °C’de 4 dak. 100 °C’de 20 dak.
Mikrodalga ile ısıtma	65 °C’de 5 dak.	65 °C’de 5 dak.	65 °C’de 5 dak.	65 °C’de 5 dak.

Yağ çıkarma işleminde kullanılan yöntemle göre yağ elde etme verimi değişiklik göstermektedir. Çizelge 2.23’de ekstraksiyon yöntemlerinin yağ çıkarma verimleri karşılaştırılmıştır.

Çizelge 2.23 Ekstraksiyon yöntemlerinin karşılaştırması, [246]

Ekstraksiyon metodu	Kullanılan solvent	İşletme şartları	Kullanılan mikroalg türü	Yağ verimi (%)
Süperkritik	CO ₂ ve etanol CO ₂	40 °C, 35 MPa, 30 dak.	<i>Shizochytrium limacinum</i> <i>Pavlova sp.</i>	33.9 34
Soxhlet	n-Hekzan Diklorometan n-Hekzan Etanol n-Hekzan Petrol etheri Etanol	40 °C, 0.1 MPa, 18 saat	<i>Shizochytrium limacinum</i> <i>Nannochloropsis oculata</i> <i>Nannochloropsis oculata</i> <i>Nannochloropsis oculata</i> <i>Pavlova sp.</i> <i>Nannochloropsis oculata</i> <i>Synechocystis PCC 6803</i>	45 9 5.79 40.90 45.2 8.2 48
Karışık solvent ekstraksiyonu	Hekzan/etanol Hekzan/izopropanol Kloroform/metanol Kloroform/metanol/su	200 °C, 0.1 MPa, 2 saat	<i>Synechocystis PCC 6803</i> <i>Synechocystis PCC 6803</i> <i>Synechocystis PCC 6803</i> <i>Synechocystis PCC 6803</i>	52 36 40 42
Basınçlı sıvı ekstraksiyonu	n-Hekzan n-Hekzan/propan-2-ol (2:1 % hacim) Etanol %96 hacim	60 °C, 10-12 MPa, 10 dak.	<i>Nannochloropsis oculata</i> <i>Nannochloropsis oculata</i> <i>Nannochloropsis oculata</i>	6.1 20 36
Ultrasonik yardımcı ekstraksiyon	Petrol etheri	Frekans 40 kHz, 1 saat	<i>Nannochloropsis oculata</i>	3.3
Islak ekstraksiyon	Hekzan	60 °C, 0.1 MPa	<i>Chlorella and Scenedesmus sp.</i>	59.3

Yağ ekstraksiyonu için kullanılan yöntemlerin avantaj ve dezavantajları göz önünde bulundurularak en uygun yöntem seçilmelidir. Bu avantaj ve dezavantajlar Çizelge 2.24’de özetlenmiştir.

Çizelge 2.24 Farklı yağ ekstraksiyon yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları, [66], [246]

Metot	Avantaj	Dezavantaj
Mekanik sıkıştırma	• Uygulaması kolay. • Solvent gereksinimi yok.	• Çok miktarda biyokütle gerekmektedir. • Uygulama yavaştır.
Ultrasonik yardımcı ekstraksiyon	• Ekstraksiyon zamanı düşüktür. • Solvent gereksinimi düşüktür. • Solventin hücrelere tesiri daha iyi olduğu için yağ verimi yüksektir.	• Yüksek enerji tüketimi.
Mikrodalga yardımcı ekstraksiyon	• Daha ekonomiktir. • Çevre dostudur. • Ekstraksiyon zamanı düşüktür. • Solvent gereksinimi düşüktür. • Yağ ekstraksiyon verimi yüksektir.	• Katı kalıntıların giderilmesi için filtrasyon veya santrifüj gereklidir. • Çözelti içerisinde polar olmayan ve uçucu bileşenlerin olması durumunda mikrodalga verimi düşüktür.
Solvent ekstraksiyon	• Ucuz ve kolaydır. • Küçük ölçekli çalışmalarda iyidir. • Verim yüksektir.	• Ekstraksiyon zamanı uzundur. • Fazla miktarda yanabilir ve toksik solvent gereklidir. • Solvent geri kazanımı enerji gerektirir.
Süperkritik CO ₂	• Ekstraksiyon zamanı düşüktür. • Sıcaklık ve basıncı değiştirerek çözücü gücü ayarlanabilir ve seçicilik artırılabilir. • Düşük solvent toksisitesi. • Akışkan difüzyon/viskozite özellikleri vasıtasıyla uygun kütle transfer dengesi. • Solvent içermeyen ekstrakt eldesi.	• Altyapı ve işlem maliyeti yüksektir.
Islak ekstraksiyon	• Biyokütle kurutma işlemi için gereken enerji korunur. • Solvent gereksinimi düşüktür.	• Ekstrakte edilen yağın kalitesi kurutulmuş biyokütleden ekstrakte edilen yağın kalitesinden düşük olabilir.

Mikroalglerden biyodizel üretiminde kullanılacak mikroalg türü önemli rol oynamaktadır. Her bir türün yağ üretme hızı farklılık göstermektedir. Çizelge 2.25’de farklı mikroalg türlerinin yağ içeriği ve yağ üretim hızları verilmiştir.

Çizelge 2.25 Farklı mikroalg türlerinin yağ içeriği ve verimliliği, [3]

Mikroalg türü	Yağ içeriği (% kuru ağırlık biyokütle)	Yağ üretkenliği (mg/L gün)	Biyokütlenin hacimsel üretkenliği (g/L gün)	Biyokütlenin alansal üretkenliği (g/m ² gün)
• <i>Ankistrodesmus sp.</i>	24.0–31.0	–	–	11.5–17.4
• <i>Botryococcus braunii</i>	25.0–75.0	–	0.02	3.0
• <i>Chlorella emersonii</i>	25.0–63.0	10.3–50.0	0.036–0.041	0.91–0.97
• <i>Chlorella sorokiniana</i>	19.0–22.0	44.7	0.23–1.47	–
• <i>Chlorella vulgaris</i>	5.0–58.0	11.2–40.0	0.02–0.20	0.57–0.95
• <i>Chlorella sp.</i>	10.0–48.0	42.1	0.02–2.5	1.61–16.47/25
• <i>Chlorella</i>	18.0–57.0	18.7	–	3.50–13.90
• <i>Dunaliella salina</i>	6.0–25.0	116.0	0.22–0.34	1.6–3.5/20–38
• <i>Dunaliella tertiolecta</i>	16.7–71.0	–	0.12	–
• <i>Euglena gracilis</i>	14.0–20.0	–	7.70	–
• <i>Haematococcus pluvialis</i>	25.0	–	0.05–0.06	10.2–36.4
• <i>Isochrysis galbana</i>	7.0–40.0	–	0.32–1.60	–
• <i>Monodus subterraneus</i>	16.0	30.4	0.19	–
• <i>Nannochloropsis oculata</i>	22.7–29.7	84.0–142.0	0.37–0.48	–
• <i>Nannochloropsis sp.</i>	12.0–53.0	37.6–90.0	0.17–1.43	1.9–5.3
• <i>Oocystis pusilla</i>	10.5	–	–	40.6–45.8
• <i>Pavlova salina</i>	30.9	49.4	0.16	–
• <i>Phaeodactylum tricornutum</i>	18.0–57.0	44.8	0.003–1.9	2.4–21
• <i>Scenedesmus obliquus</i>	11.0–55.0	–	0.004–0.74	–
• <i>Scenedesmus sp.</i>	19.6–21.1	40.8–53.9	0.03–0.26	2.43–13.52
• <i>Spirulina platensis</i>	4.0–16.6	–	0.06–4.3	1.5–14.5/24–51
• <i>Spirulina maxima</i>	4.0–9.0	–	0.21–0.25	25
• <i>Tetraselmis suecica</i>	8.5–23.0	27.0–36.4	0.12–0.32	19
• <i>Tetraselmis sp.</i>	12.6–14.7	43.4	0.30	–

2.8.2 Biyohidrojen

Hidrojen enerjisi, artan enerji ihtiyaçlarıyla birlikte çevresel etkileri de dikkate alındığında yenilenebilir, sürdürülebilir ve çevre dostu alternatif bir enerji kaynağı olarak kabul edilmektedir [20]. Günümüzde fosil yakıtların kullanıldığı konvansiyonel ve yeni geliştirilmiş birçok yöntem ile hidrojen üretimi gerçekleştirilmektedir. Fosil yakıtların kullanıldığı kimyasal hidrojen üretim prosesleri yaygın olmasına karşın 1920'lerden itibaren biyolojik prosesler de ilgi çekmeye başlamıştır [20]. Bu proseslerden bir tanesi de hidrojen üreticisi olarak mikroalglerin kullanıldığı sistemlerdir.

Bazı mikroalg türleri güneş enerjisini ve hidrojenaz/nitrojenaz enzimlerini kullanarak anaerobik şartlarda suyu hidrojen ve oksijene ayırıp biyolojik hidrojen üretimini gerçekleştirebilmektedir. *Anabaena sp.*, *Chlorella pyrenoidosa*, *Chlorella vulgaris*, *Platymonas subcordiformis*, *Spirulina platensis* ve özellikle *Chlamydomonas reinhardtii* biyohidrojen üretimi için yaygın olarak kullanılan mikroalg türleridir [20].

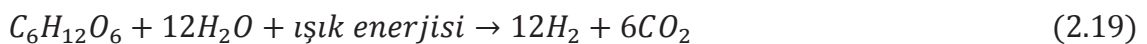
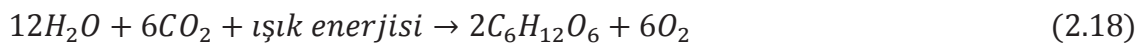
Mikroalgler tarafından suyun fotolizi direkt ve indirekt fotoliz olmak üzere iki farklı mekanizma ile gerçekleşir. Direkt fotoliz mekanizması ile suyun hidrojen ve oksijene ayrılak hidrojen üretilmesi Eşitlik 2.16-2.17’de ifade edilmektedir.



Direkt fotoliz mekanizmasında, fotosistem II ışığı absorbe eder ve elektronları üretir [28]. Daha sonra elektronlar, absorbe edilen ışık enerjisi kullanılarak fotosistem I aracılığıyla ferredoksine gönderilir [13]. Son olarak, mikroalglerin kloroplastlarında bulunan hidrojenaz enzimleri ferredoksinde gelen elektronları kabul eder ve protonlarla (H^+) birleştirerek H_2 üretimini gerçekleştirir [28]. H_2 üretimiyle birlikte gerçekleşen O_2 ($H_2/O_2:2/1$) üretimi anaerobik şartlarda aktif olan hidrojenaz enzimlerini inhibe etmektedir. Bu sebeple üretilen oksijen sistemden sürekli olarak uzaklaştırılmalıdır.

Fe-Fe-Hidrojenaz ve Ni-Fe-Hidrojenaz emzimleri mikroalglerin yapısında faaliyet gösteren iyi bilinen emzimlerdir. Fe-Fe-Hidrojenaz enzimlerinin aktiviteleri Ni-Fe-Hidrojenaz enzimlerine göre 10-100 kat daha fazla verimlidir [249]. Zhang ve Melis [250] *Chlamydomonas reinhardtii* türünün 2-7 mM metilamin hidroklorür varlığında %10-20 oranında H_2 ürettiğini rapor etmiştir [28]. Ayrıca, aynı tür için Kruse vd. [251] maksimum H_2 üretim hızını 4 mL/saat ve 540 ml H_2 /L kültür, Torzillo vd. [252] 5.8 mL/saat ve 504 mL H_2 /L kültür olarak rapor etmiştir [13].

Mikroalglerin kullanıldığı diğer bir H_2 üretim mekanizması da Eşitlik 2.18-2.19’da ifade edilen indirekt biyofotolizdir [28].



İndirekt fotoliz mekanizmasında mikroalglerin ürettiği fermente edilebilir organik besinler fotosentetik bakteriler tarafından kullanılarak H₂ üretimi gerçekleşir [13]. Kawaguchi vd. [253] *Rhodobium marinum* ve *Lactobacillus amylovorus* türlerinden oluşan karışık kültürde sırasıyla *Chlamydomonas reinhardtii* ve *Dunaliella tertiolecta* biyokütlelerini kullanarak H₂ üretimi gerçekleştirmiştir [13]. Çalışmalarında 0.85 (*C. reinhardtii*) ve 1.55 (*D. tertiolecta*) mmol H₂/saat L kültür H₂ üretim hızına ulaşmışlardır [13].

2.8.3 Biyoetanol

Son yıllarda etanol önemli bir alternatif yakıt veya yakıt katkısı olmuştur. Biyoetanol yakıtı kurşun, kükürt, karbonmonoksit ve partikül emisyonları azaltmaktadır. Brezilyada yakıt olarak kullanılan etanol toplam emisyonu %15 düşürerek karbon emisyonlarının azalmasına katkı sağlamıştır [28].

Mikroalglerin yapısında bulunan zengin karbonhidrat içeriği, besin kaynağı olarak bakterilerin fermentasyonunda kullanılmasıyla biyoetanol üretimi gerçekleştirilebilmektedir [28].

Biyokütleden etanol üretimini ifade eden reaksiyon Eşitlik 2.20’de verilmiştir.



Etanol üretimi iki adımda gerçekleşir. İlk olarak, enzimatik şekerlenme ile büyük yapılı karbonhidratlar ve hücre duvarı nişasta üretimi için hidrolize edilir. Daha sonra, *Saccharomyces cerevisiae* gibi mayalar şekerleri etanole dönüştürmesi için ilave edilir. Son olarak üretilen etanol distilasyon ile saflaştırılır.

C. vulgaris ve *Chlorococcum sp.* yüksek nişasta içerikleri sebebiyle biyoetanol üretiminde yaygın olarak kullanılan türlerdir [28]. Ueno vd. [254] *C. Littorale* türü ile yaptıkları çalışmada 30 °C’lik fermentasyon sıcaklığında 450 µmol etanol/gram alg üretmiştir. Fermentasyon enzimlerinin 25 °C’de 35 °C’ye göre daha aktif olduğu belirlenmiştir [254].

Mikroalglerden biyoetanol fermentasyonu biyodizel üretimine göre daha az enerji gerektirir. İstenilmeyen CO₂ yan ürünü mikroalg kültürasyonunda kullanılabilir. Ancak, ticari olarak mikroalglerden biyoetanol üretimi halen araştırma aşamasındadır [28].

2.8.4 Biyometan

Alglerin kullanıldığı metan fermentasyon uygulamaları biyogaz gibi faydalı yan ürün üretimleri sebebiyle önemli ölçüde ilgi görmüştür [245]. Biyogaz anaerobik mikroorganizmalar tarafından parçalanmış organik maddelerden oluşur ve ağırlıklı olarak metan (%55-75) ve karbondioksitten (%25-45) meydana gelir [245]. Üretilen metan, yakıt gazı olarak veya elektrik üretimi için kullanılabilir. Anaerobik parçalanma sonucunda kalıntı biyokütle gübre olarak kullanılabilir. Böylelikle sürdürülebilirlik sağlanabilir ve üretim maliyeti azaltılabilir.

Mikroalglerin yapısında lignin yoktur ve selüloz muhtevası düşüktür. Bu sebeple, metan üretimi için organik maddelerin parçalanması daha kolay gerçekleşmektedir ve proses stabilitesi sağlanmaktadır [16]. Çizelge 2.26’da farklı alg türlerinden üretilen biyometan verimleri verilmiştir.

Anaerobik parçalanma prosesleri ile biyogaz üretiminde organik yükleme, sıcaklık, pH ve bekletme süreleri metan verimi etkileyen başlıca parametrelerdir. Genel olarak, yüksek bekletme süreleri ve organik yükleme hızları yüksek metan verimleri ile sonuçlanmaktadır. Ek olarak, anaerobik parçalanma mezofilik (35 °C) ve termofilik (55 °C) şartlarda gerçekleştirilebilmektedir [245].

Çizelge 2.26 Farklı alg türlerinden üretilen biyometan verimleri

Biyokütle	Metan verimi (m ³ /kg)	Referans
<i>Laminaria sp.</i>	0.26-0.28	[255]
<i>Gracilaria sp.</i>	0.28-0.4	[256]
<i>Macrocystis</i>	0.39-0.41	[255]
<i>L. Digitata</i>	0.5	[257]
<i>Ulva sp.</i>	0.2	[258]

Otsuka ve Yoshino [259] sabit mezofilik sıcaklık derecesinde *Ulva sp.* türü algin anaerobik parçalanması sonucunda 180 mL/g (uçucu katı) metan üretimi elde etmiştir.

2.9 Mikroalgal Biyoyakıtların Ticarileşme Durumu

Mikroalgal yakıtlar henüz ticarileşmiş değildir [64]. Mikroalgal biyoenerji üretiminin ticarileşmesindeki en önemli engel üretim maliyetinden kaynaklanmaktadır [28]. Gelecekte fosil yakıt rezervlerinin ihtiyacı karşılayamayacak duruma gelmesi ve çevresel etkileri göz önünde bulundurulduğunda mikroalg esaslı biyoyakıt üretimi daha fazla önem kazanacaktır. Mikroalglerden yakıt üretimi ham petrol fiyatlarının $\geq 100\$/\text{varil}$ 'i geçmesi durumunda ekonomik olarak uygulanabilir olacağı düşünülmektedir [64].

Hali hazırda birçok şirket mikroalgal biyoyakıtların ticarileşmesi için girişimlerini sürdürmektedir. Bu şirketlerin %78'i Amerikada, %13'ü Avrupada ve kalan %9'u diğer bölgelerde bulunmaktadır. Çizelge 2.27'de mikroalgal biyoyakıt üretiminin ticarileşmesi için yatırım yapan bazı şirketlerin listesi verilmiştir. Ayrıca, birçok araştırma grubu ve devlet kurumu algal biyoyakıtların ticarileşmesine katkıda bulunmaktadır [28].

Çizelge 2.27 Algal biyoyakıtların ticarileşmesi için girişimde bulunan şirketler, [28], [64]

Şirket	Bulunduğu yer	İnternet adresi
Algenol Biofuels	Bonita Springs, FL, ABD	www.algenolbiofuels.com
Aquaflow	Nelson, Yeni Zelanda	www.aquaflowgroup.com
Alga Fuel	S.A., Sines, Portekiz	www.a4f.pt
Bioalgene	Seattle, WA, ABD	www.bioalgene.com
Bionavitas, Inc.	Redmond, WA, ABD	www.bionavitas.com
Cellana	Hawaii, ABD	www.cellana.com
Community Fuels	Encinitas, CA, ABD	www.communityfuels.com
Diversified Energy	Gilbert, Arizona, ABD	www.diversified-energy.com
Eni	İtalya	www.eni.com
Galp Energia	Lisbon, Portekiz	www.galpennergia.com
HR Biopetroleum	Hawaii, ABD	www.hrbiopetroleum.com
Ingrepo B.V.	Zutphen, Hollanda	www.ingrepro.nl
LiveFuels, Inc.	San Carlos, CA, ABD	www.livefuels.com
Neste Oil	Helsinki, Finlandiya	www.nesteoil.com
Origin Oil	Los-Angeles, CA, ABD	www.originoil.com
PetroAlgae Inc.	Melbourne, FL, ABD	www.petroalgae.com
Phyco Biosciences	Chandler, AZ, ABD	www.phyco.net
Sapphire Energy, Inc.	San Diego, CA, ABD	www.sapphireenergy.com
Seambiotic Ltd.	Tel Aviv, İsrail	www.seambiotic.com
Solazyme, Inc.	San Francisco, ABD	www.solazyme.com
Solix Biofuels, Inc	Fort Collins, CO, ABD	www.solixbiofuels.com
XL Renewables	Phoenix, Arizona, ABD	www.xlrenewables.com

MATERYAL VE METOT

3.1 Mikroalglerin Kültivasyonu

3.1.1 Kullanılan Mikroalg Türü

Çalışmada tek hücreli yeşil alglerden *Chlorella vulgaris* kullanılmıştır. *Chlorella vulgaris* protein, karbonhidrat ve yağ içeriği yüksek bir tür olması sebebiyle biyoyakıt üretimi ve diğer uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır [29].

Mikroalg hücreleri dijital kamerası olan bir mikroskop (Olympus BX51) yardımıyla görüntülenmiştir (20x büyütme) ve çapları ölçülmüştür (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 *Chlorella vulgaris* hücrelerinin mikroskop görüntüsü

Mikroskopta görüldüğü gibi mikroalg hücreleri küreseldir. Hücrelerin çapları 2-7 µm arasında değişiklik göstermektedir. Ortalama hücre çapı 5 µm olarak belirlenmiştir.

3.2 Kùltürün Üretildiği Besin Ortamı

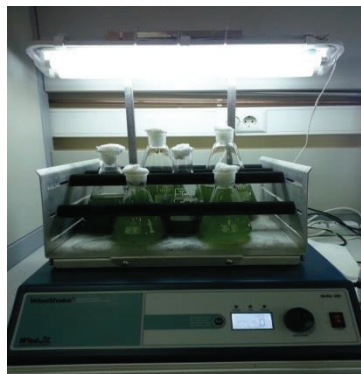
3.2.1 Sentetik Besin Ortamı

Mikroalgler ilk olarak sentetik olarak hazırlanan Bold's Basal Besin Ortamı'nda yetiştirilmiştir. Besin ortamının içeriği Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Bold's Basal Besin Ortamının (BBM) içeriği

Bold's Basal Medium (BBM)	
1. NaNO ₃	10.0 g/400 mL
2. MgSO ₄ .7H ₂ O	3.0 g/400 mL
3. NaCl	1.0 g/400 mL
4. K ₂ HPO ₄	3.0 g/400 mL
5. KH ₂ PO ₄	7.0 g/400 mL
6. CaCl ₂ .2H ₂ O	1.0 g/400 mL
7. ZnSO ₄ .7H ₂ O	8.82 g/L
8. MnCl ₂ .4H ₂ O	1.44 g/L
9. MoO ₃	0.71 g/L
10. CuSO ₄ .5H ₂ O	1.57 g/L
11. Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	2.24 g/L
12. H ₃ BO ₃	1.486 g/L
13. EDTA	50.0 g/L
14. KOH	12 g/L
15. FeSO ₄ .7H ₂ O	4.98 g/L
H ₂ SO ₄ (konst.)	1.0 mL /L besi ortamı
Besin Ortamı	1 L için
Stok Çözelti 1 -6	Her birinden 10.0 mL
Stok Çözelti 7-15	Her birinden 1.0 mL

Çalışmadan önce kullanılacak cam malzemeler otoklavda (121 °C, 15 dakika) steril edilmiştir. Mikroalgler ilk olarak 250, 500 ve 1000 mL'lik erlenlere alınarak BBM besin ortamında orbital çalkalayıcı (Daihan Sho-2d) (Şekil 3.2) kullanılarak (120 rpm), 36 W floresan ışığı altında çoğaltılmıştır. Çoğaltılan kùltürler daha sonra biyoreaktörlere aşılanmıştır.



Şekil 3.2 Stok kùltür yetiştirilmesi

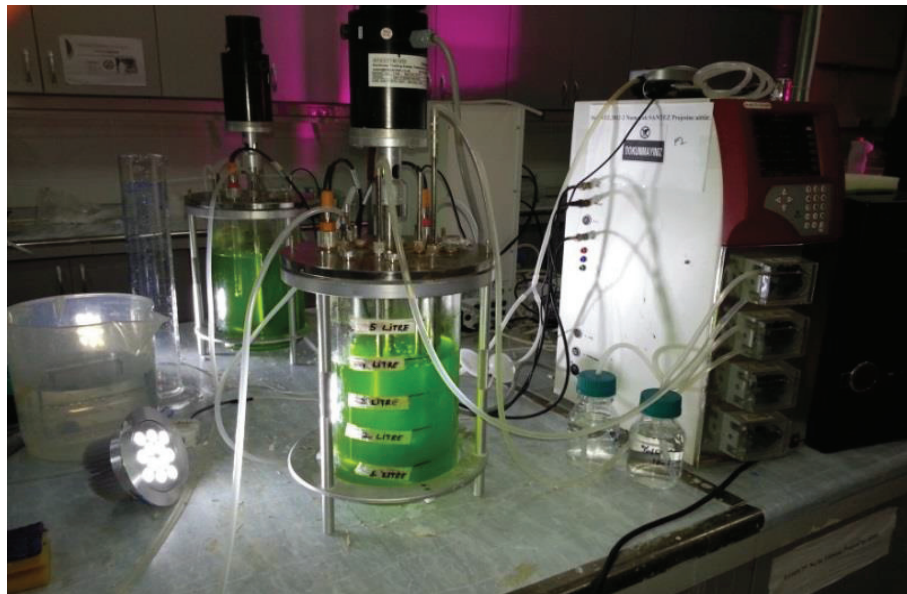
3.2.2 Çöp Sızıntı Suyu Membran Tesisi Çıkış Suyu

Biyoreaktörlere alınan kültürler İSTAÇ A.Ş. Odayeri Katı Atık Düzenli Depolama Tesisi arıtılmış sızıntı suyu ile yetiştirilmiştir. Sızıntı suyu, nanofiltrasyon membranı çıkışından temin edilmiştir. Nanofiltrasyon çıkış suyunun karakterizasyonu sırasıyla verilmiştir: Renk, 12 PtCo; KOİ, 1145 mg/L; iletkenlik, 24.5 mS/cm; [260], $\text{NH}_4^+\text{-N}$, 250-2250 mg/L; Fe, 0.29 mg/L; Cu, 0.03 mg/L ve Ni, 0.27 mg/L. 100 mg/L K_2HPO_4 , 15:1 N/P oranı elde etmek için sentetik olarak eklenmiştir. pH 0.1 N HCl ve 0.1 N NaOH eklenerek ayarlanmıştır.

3.3 Mikroalglerin Yetiştirildiği Biyoreaktörler

Nanofiltrasyon çıkışından temin edilen sızıntı suları ile yapılan kültürasyon işlemleri 2 adet 5 L'lik laboratuvar ölçekli tam karışımli biyoreaktörde (Electrolab Fermac 320) ve 200 L'lik pilot ölçekli tübüler fotobiyoreaktör (PBR)'de (Varicon Biofence) gerçekleştirilmiştir.

Laboratuvar ölçekli biyoreaktörde (Şekil 3.3) kültürasyon şartları: karıştırma, 200 rpm; hava, 0.6 L/dakika; ışık şiddeti, $70 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ (MIC Lightmeter, Model 98209 ile ölçülmüştür); aydınlık/karanlık, 24:0; sıcaklık, 25 ± 2 °C ve pH, 7.5 ± 1 . Havadan mikroorganizma kontaminasyonunu önlemek için hava hattına 0.22 mikron hidrofobik siringa filtre takılmıştır. Işık kaynağı olarak led ampüller kullanılmıştır.



Şekil 3.3 Laboratuvar ölçekli biyoreaktörlerin görüntüsü

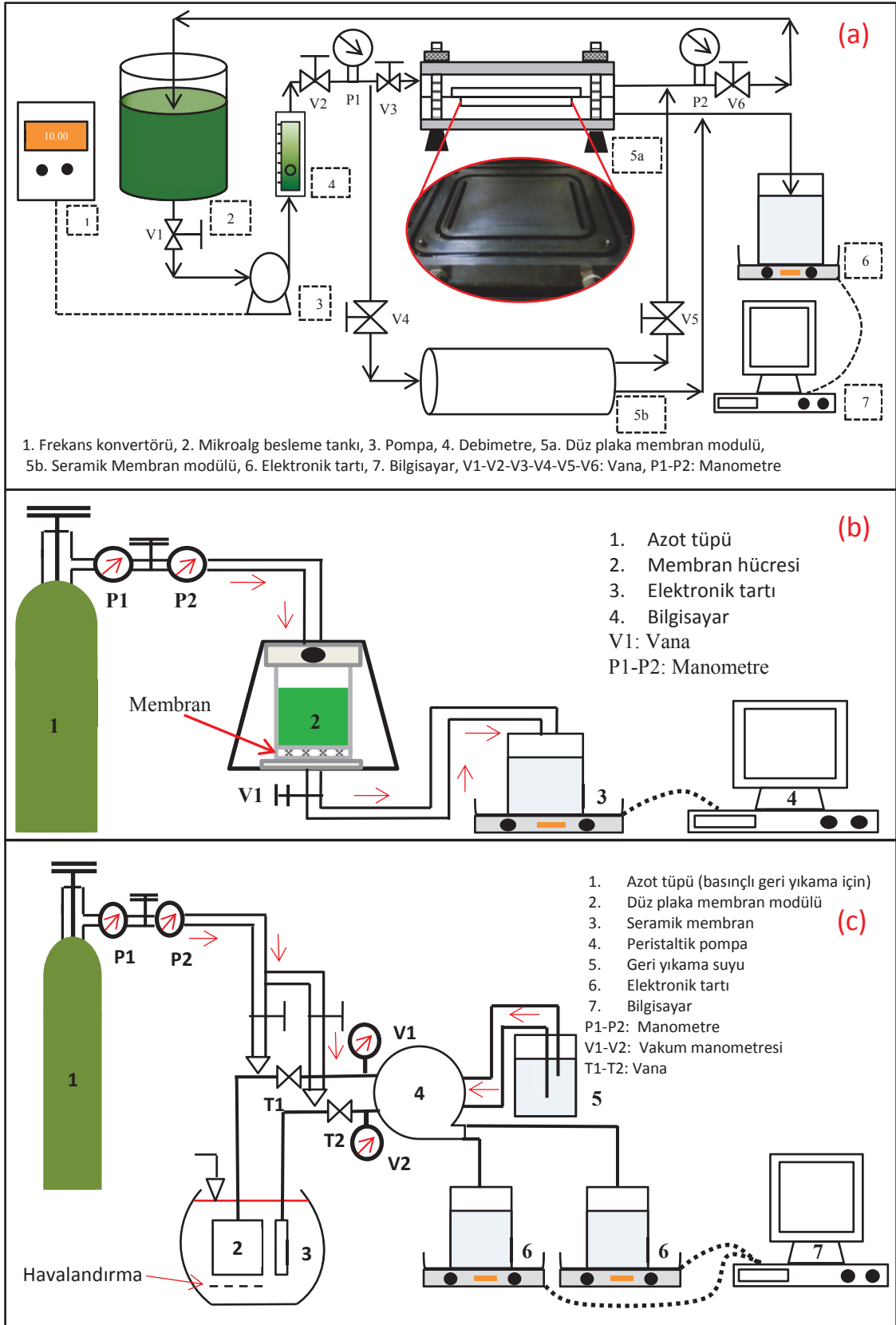
Tübüler fotobiyoreaktör İSTAÇ A.Ş. Odayeri Katı Atık Düzenli Depolama Tesisi'ne kurulan sera içerisinde işletilmiştir (Şekil 3.4). Tübüler sistem sürekli olarak sirkülasyon pompası ile karıştırılmıştır. Sistemde ışık kaynağı olarak 4 adet kırmızı ışık kullanılmıştır.



Şekil 3.4 İstaç Odayerine kurulan seranın görüntüsü, (a); tübüler fotobiyoreaktörün görüntüsü, (b)

3.4 Hasat Çalışmalarının Yapıldığı Membran Sistemler

Çalışmada 3 farklı çalışma prensibine sahip membran sistemi kullanılmıştır. Bu sistemlerin akım şemaları Şekil 3.5'te verilmiştir; a) çapraz akışlı sistem, b) dikey akışlı sistem, c) batık membran sistemi



Şekil 3.5 Hasat çalışmalarının yapıldığı membran sistemlerin akım şemaları: (a) çapraz akışlı sistem, (b) dikey akışlı sistem, (c) batık membran sistemi

Çalışmada ilk olarak düz plaka (etkili membran alanı 138 cm^2) ve seramik membran modülüne sahip çapraz akışlı membran sistemi kullanılmıştır (Şekil 3.5(a)). Sistemde konsantre akım besleme tankına tekrar gönderilirken süzüntü, bir beherde toplanmıştır. Çapraz akış hızı debimetre ile ölçülürken, transmembran basıncı manometreler ile ölçülerek hesaplanmıştır. Tank içerisindeki ısı eşanjörü yardımıyla sıcaklık $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ayarlanmıştır.

Laboratuvar ölçekli dikey akışlı (dead-end) membran sisteminde 300 ml'lik işletme hacmine sahip etkili membran alanı 41.8 cm^2 olan membran hücresi (Amicon 8400, Millipore Corp., ABD) kullanılmıştır. Transmembran basıncı azot gazı ile oluşturulmuştur.

Batık membran sisteminde polimerik ve seramik membranlar kullanılmıştır. Polimerik membranların kullanımı için tasarlanan modülün etkili alanı 53.8 cm^2 'dir. Seramik membranlara ait bilgiler Çizelge 3.3'te verilmiştir. Mikroalg hasat işlemi peristaltik pompa ile vakum basıncı oluşturularak gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık 10 litrelik cam reaktöre daldırılan modüller belirlenen çekme hızlarında işletilmiştir. Membranların tekrar kullanılabilirliğini test etmek için su ve hava ile temizleme işlemi uygulanmıştır. Hava ile temizleme azot gazı ile 0.5 bar basınçta 5 dakika boyunca yapılmıştır. Su ile temizleme ise ayrı olarak hazırlanan geri yıkama haznesinden 5 dakika boyunca 0.3 bar basınçta saf su verilerek gerçekleştirilmiştir. Polimerik düz plaka membran modülünde tıkanma etkisini azaltmak için membran modülünün ön kısmında membran yüzeyine bitişik şekilde konumlandırılan difüzörler ile etkili filtrasyon alanının tamamına 3.5 L/dakika debide hava verilmiştir. Ayrıca, membran sisteminde bulunan vakum manometresi ile basınç değişimi izlenmiştir.

Membran akısının hesaplanması için bütün membran sistemlerinde bilgisayara bağlı bir elektronik tartı kullanılarak süzüntü miktarı hesaplanmıştır.

3.5 Kullanılan Membranlar

Bu çalışmada 4 adet ticari membran (Microdyn-Nadir), 5 adet laboratuvar ortamında hazırlanmış membran ve 3 adet seramik membran olmak üzere toplam 12 adet

membran kullanılmıştır. Ticari polimerik ve seramik membranlara ait karakteristik özellikler sırasıyla Çizelge 3.2 ve Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çapraz akışlı ve dikey akışlı membran sistemlerinde polimerik temiz membranlardan 30 dakika boyunca 1 bar transmembran basıncında saf su geçirilerek membran yüzeyindeki kalıntı kimyasallar temizlenmiştir. Daha sonra basınç 3 bar'a yükselterek 5 dakika boyunca kompaksiyon (sıkıştırma) yapılmıştır.

Çizelge 3.2 Polimerik ticari membranların özellikleri

Membran	UC030	UH050	UP150	MV020
Materyal ^a	RC	PESH	PES	PVDF
Maksimum işletme sıcaklığı (°C)	55	95	95	95
pH aralığı	1-11	1-14	1-14	2-11
Gözenek boyutu	30 ^b	50 ^b	150 ^b	0.2 ^c
Saf su akışı (L/m ² ·saat·bar)	>100	>83	>285	>715
Temas açısı (°)	9.19±1.33	66.72±1.31	67.59±1.14	50.66±1.39

İşletme şartları= 20 °C, karıştırmalı hücre, ^a= (RC: rejenere selüloz, PES: polietersülfon, PESH: hidrofilik polietersülfon, PVDF: polivinilidin florür), ^b= kDa, ^c=µm.

Çizelge 3.3 Seramik membranların özellikleri

Membran	Malzeme	Gözenek çapı	Etkili alanı	Üretici
1 µm seramik	Silika	1 µm	113 cm ²	Dumlupınar Üni. Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü
SiCFM-00145	Silikon karbid	0.2 µm	93 cm ²	Cembrane A/S
0.02 µm seramik	Aluminyum oksit	0.02 µm	90 cm ²	Toho Ceramic Technology Co., Ltd (TOHO)

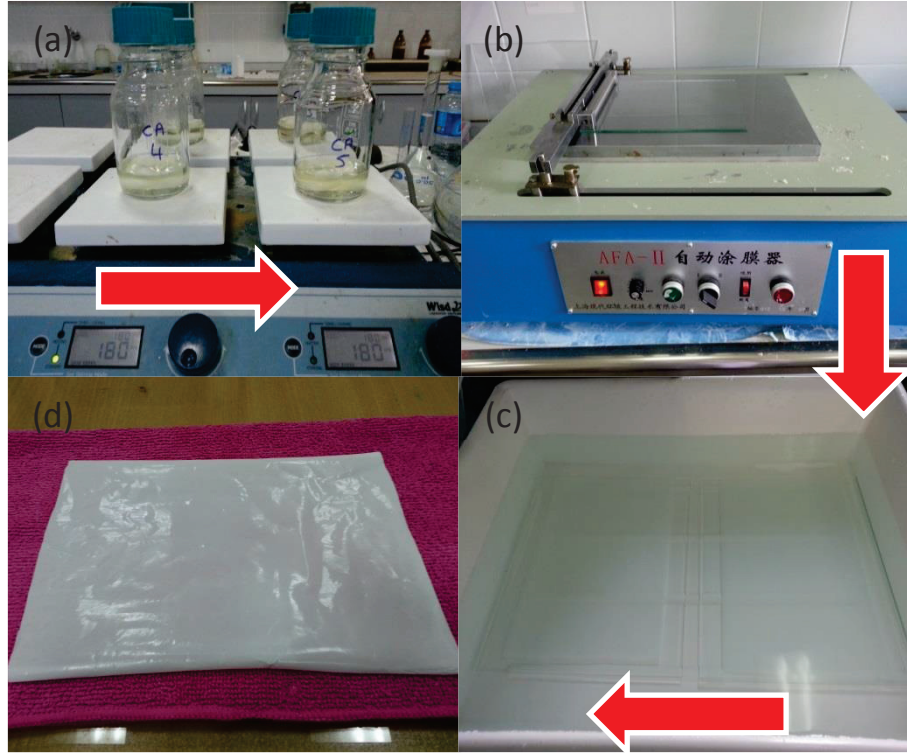
3.6 Polimer Kullanılarak Laboratuvar Ortamında Membran Üretimi

Çalışmada membran hazırlama işlemi, faz dönüşümü metoduna göre daldırma çökelmesi tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Membran polimeri olarak polisülfon kullanılmıştır. Yardımcı polimer olarak amfifilik PEG 10000 ve membranın hidrofilik özelliklerini iyileştirici yardımcı polimer olarak, Pluronik F 127 kullanılmıştır. Pluronik F 127 pahalı olmayan hidrofilik özelliği yüksek yardımcı polimer olarak kullanılmaktadır [261]. Çözücü kimyasal olarak N,N-Dimetilasetamit kullanılmıştır. Kullanılan kimyasallara ait özellikler Çizelge 3.4'te verilmiştir

Çizelge 3.4 Membran üretiminde kullanılan kimyasalların özellikleri

Kimyasallar	Üretici	CAS No.	Kimyasal formül
Polisülfon	Sigma-Aldrich	25135-51-7	$(C_{27}H_{22}O_4S)_n$
PEG 10000	Alfa Aesar	25322-68-3	$H(OCH_2CH_2)_nOH$
Pluronik F-127	Sigma-Aldrich	9003-11-6	-
N,N- Dimetilasetamit (DMAc)	Merck	127-19-5	$CH_3CON(CH_3)_2$

Membran hazırlama işlemlerine ait görüntüler Şekil 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.6 Membran hazırlama işlemlerine ait görüntüler: (a) polimerlerin çözünmesi, (b) otomatik film aplikatörü ile polimer dökümü, (c) su banyosunda polimerlerin faz dönüşümü, (d) üretilen membran

Membranlar, içeriğinde Polisülfon, PEG 10000, Pluronik F 127 ve N,N- dietilasetamit bulunan Çizelge 3.5'teki dökme çözeltisi kompozisyonlarına göre hazırlanmıştır.

Farklı kompozisyonlarda hazırlanan dökme çözeltileri, erlenlere alınarak 80 °C sıcaklıkta, 180 rpm'de 24 saat boyunca karıştırılarak polimerlerin tamamen çözünmesi sağlanmıştır. Polimerler tamamen çözündükten sonra çözelti içindeki hava kabarcıklarının gitmesi için minimum 30 dakika bekletilmiştir. Polimerler cam plaka üzerine 200 µm kalınlığındaki aplikatör kullanılarak uygun çekme hızında dökülmüştür.

Dökümü yapılan polimerler su banyosuna daldırılarak faz dönüşümü metoduna göre membranlar hazırlanmıştır. Su banyosunda saf su kullanılmıştır ve sıcaklığı 24 ± 1 °C 'ye ayarlanmıştır.

Çizelge 3.5 Polisülfon membran dökme çözeltisi kompozisyonları

Membran	PS (g)	PEG (g)	DMAc (g)	Pluronik F 127 (g)	Pluronik F 127/PS wt/wt (%)
No: 0	15	3.75	81.25	0	0
No: 1	15	3.75	80.95	0.6	4
No: 2	15	3.75	80.65	1.2	8
No: 3	15	3.75	80.35	1.8	12
No: 4	15	3.75	80.05	2.4	16

3.7 Kimyasal Temizleme

Laboratuvar ortamında üretilen polimer esaslı polisülfon membranlar ile yapılan çalışmada, üretilen membranların kimyasal temizleme ile geri döndürülebilir tıkanma potansiyellerini belirlemek maksadıyla Çizelge 3.6'da verilen işlem adımları uygulanmıştır.

Çizelge 3.6 Membranların kimyasal temizleme ile geri döndürülebilir tıkanma potansiyellerinin belirlenmesi için uygulanan işlem adımları

İşlem sırası	Süre (dakika)	Basınç (bar)	Sıcaklık (°C)	Besleme
1) Saf su akısı	10	1	25	Saf su
2) Mikroalg filtrasyonu	45	1	25	Mikroalg
3) Saf su durulama	5	1	25	Saf su
4) Kimyasal temizleme	15	0.5	70	NaOH
5) Saf su durulama	5	1	25	Saf su
6) Kimyasal temizleme	7.5	0.5	50	HNO ₃
7) Saf su akısı	10	1	25	Saf su

3.8 Analizler

Çalışmada kullanılan analizlere ait bilgiler Çizelge 3.7'de özetlenmiştir. SEM, EDS ve AFM analizleri Biyonanoteknoloji Ar-Ge Merkezinde (BİNATAM, İstanbul), yağ asitleri kompozisyonu analizi Gıda Güvenliği ve Tarımsal Araştırmalar Merkezinde (Antalya) yaptırılmıştır.

Çizelge 3.7 Analizlere ait özet bilgiler

	Parametre	Metot Adı	Deney Yöntemi
1	pH	Elektrokimyasal Metot	SM 4500 H ⁺ B
2	İletkenlik, Sıcaklık	Laboratuvar Metodu	sırasıyla SM 2510 B, SM 2550 B
3	Optik Yoğunluk	Spektrofotometrik Metot	680 nm
4	Toplam AKM	Gravimetrik Metot	SM 2540 D
5	Çözünmüş Oksijen	Membran Elektrot Metodu	SM 4500 O G
6	Amonyum Azotu	Merck Test Kiti Metodu	WTW PhotoLab 6600 UV-VIS kat. No: 14544
7	Nitrat Azotu	Merck Test Kiti Metodu	WTW PhotoLab 6600 UV-VIS kat. No: 14764
8	Nitrit Azotu	Merck Test Kiti Metodu	WTW PhotoLab 6600 UV-VIS kat. No: 609
9	Toplam Azot	Merck Test Kiti Metodu	WTW PhotoLab 6600 UV-VIS kat. No: 14537
10	Fosfat Fosforu	Merck Test Kiti Metodu	WTW PhotoLab 6600 UV-VIS kat. No: 14543
11	Fe, Cu, Ni	Direkt Hava-Asetilen Flame	SM 3111 B
12	Lipit Ekstraksiyonu	Bligh-Dyer	Bligh, E.G. ve Dyer, W.J. 1959F
13	Yağ Asidi	Gaz kromatografisi (GC)	Alev iyonizasyon dedektörü (FID)
14	Hidrofobisite	Temas açısı	Sessile Damla
15	SEM, EDS	SEM	İkincil elektron görüntüleme
16	ATR-FTIR	ATR-FTIR	ATR
17	AFM	AFM	Non-contact (temassız)

3.8.1 Mikroalglerin Biyokütle Konsantrasyonlarının Belirlenmesi ve EOM Ekstraksiyonu

Mikroalglerin optik yoğunluk değerleri bir spektrofometre (WTW Photo Lab 6600 UV–VIS Spektrofotometre) ile 680 nm dalga boyunda ölçülmüştür. Mikroalgal kültürlerin kuru biyokütle ağırlığının belirlenmesi için 50 mL mikroalgal kültür 0.45 µm cam elyaf filtreden geçirilmiştir. Filtrasyondan önce ve sonra filtre 105 °C’de 2 saat boyunca kurutulmuştur, 30 dakika desikatörde bekletilmiştir ve ağırlığı hesaplanmıştır. Kuru biyokütle ağırlığı temiz filtre ağırlığından çıkartılarak g/L olarak hesaplanmıştır. Daha sonra optik yoğunluk ve kuru ağırlık korelasyonu yapılarak Eşitlik 3.1 elde edilmiştir.

$$Kuru\ ağırlık\ (gL^{-1}) = 0.497 \times OD_{680} + 0.26, \quad R^2 = 0.9959 \quad (3.1)$$

Membran çalışmaları 0.50 g/L biyokütle konsantrasyonunda gerçekleştirilmiştir.

Hücre dışı organik madde (EOM) ekstraksiyonu için 0.5 g/L mikroalgal kültüre ilk olarak konsantrasyonu %0.6 olacak şekilde NaCl eklenmiştir (osmotik dengelyi korumak ve hücre yıkımını önlemek için). Daha sonra, +4 °C’de muhafaza edilen mikroalgal kültür 3750 rpm’de 15 dakika boyunca santrifüj edilmiştir. Ayrılan üst faz 0.45 µm filtreden

geçirilerek kalan hücreler giderildi. Ekstrakte edilen çözelti +4 °C soğutucuda muhafaza edilmiştir [262].

3.8.2 Membran Karakterizasyonu

Membranların hidrofobisite/hidrofilisite analizi için sessile drop tekniğine göre temas açıları ölçülmüştür. Ölçümler 10 µl'lik saf su damlalarının membran yüzeyine temasından 30 saniye sonra gerçekleştirilmiştir (süre aç değerin kararlı hale gelmesi için yeterlidir). Her bir membran için en az üç ölçüm yapılmıştır.

Mikroalgal kirleticilerin membran yüzeyindeki etkilerini anlamak için membranların SEM (taramalı elektron mikroskop) görüntüleri JSM-7001F marka termal alanlı SEM cihazı ile çekilmiştir. Membranlar ilk olarak 24±1 °C'de kurutulmuştur ve daha sonra altın ile kaplanmıştır.

Membran yüzeyinde biriken mikroalgal kirleticilerin fonksiyonel gruplarını tanımlamak için ATR-FTIR (zayıflatılmış toplam yansıma fourier dönüşümü kızılötesi) spektroskopisi (Cary 630, Agilent) cihazı kullanılmıştır. Tüm spektrumlar ortalama 10 tarama yapılarak 4000–400 cm⁻¹ aralığında, 4 cm⁻¹ spektral çözünürlükte, 1 cm⁻¹ aralıklarla ölçülmüştür. Her bir analizden önce ortam havası için düzeltme yapılmıştır. Taramalar Agilent Microlab (versiyon 5.0.98.0) spektroskopik yazılım ile kaydedilmiştir. Her bir analizden önce Elmas ATR hekzan ile temizlenmiştir.

3.8.3 Membranların Tersinir ve Tersinmez Tıkanma Ölçümleri

Ölçümler çapraz akışlı sistemde 0.9 bar, dikey akışlı sistemde 1 bar transmembran basıncında ve pH 7±0.1'de gerçekleştirilmiştir. Her deneyden önce her bir membranın saf su akısı 30 dakika boyunca ölçülmüştür ve bu değer $J_{(0)}$ olarak adlandırılmıştır. Her bir filtrasyon deneyi devam eden 4 filtrasyon döngüsünden meydana gelmektedir. Deneylerde her bir döngüde çapraz akışlı sistem için 1200 mL, dikey akışlı sistem için 300 ml mikroalgal kültür (0.5 g/L) kullanılmıştır. Her bir filtrasyon döngüsü 3 adımdan oluşmaktadır: (1) mikroalgal kültürün filtrasyonu; (2) 2.5 L saf su ile 0.5 bar basınç altında membran yüzeyinin temizlenmesi; (3) 30 dakika boyunca saf su ile filtrasyon. Her bir filtrasyon prosesinden sonraki akı değeri $J_{X(n)}$ (n: döngü sayısı) olarak

adlandırılmıştır. Temizlemeden sonraki saf su akısı ise J_n olarak adlandırılmıştır. Daha sonra tersinir tıkanma, kümülatif tersinmez tıkanma ve her bir filtrasyon döngüsü için toplam tıkanma aşağıdaki denklemler ile Jermann vd. [263]'lerine göre hesaplanmıştır:

$$Tersinmez tıkanma_n = \frac{J_0 - J_n}{J_0} \quad (3.2)$$

$$Toplam tıkanma_n = \frac{J_0 - J_{x(n)}}{J_0} \quad (3.3)$$

$$Tersinir tıkanma_n = Toplam tıkanma_n - Tersinmez tıkanma_n \quad (3.4)$$

3.8.4 Mikroalgal Yağ Ekstraksiyonu

Yağ ekstraksiyonu işlemi Homsy [264] tarafından kullanılan aşağıdaki prosedüre göre yapılmıştır:

1. 0,10 gram toz haline getirilmiş alg numunesi tartılır ve huni şeklindeki 5 ml cam şişeye dökülür.
2. 2 ml 2:1 kloroform/metanol karışımı cam şişeye eklenir.
3. Cam şişeler buz banyosu içerisine yerleştirilir ve ultrasonikatör ile 5 saniye aralıklarla 1 dakika boyunca 19 kHz'lik ultrasonik dalgalara maruz bırakılır.
4. Şişelerin ağzı kapatılır ve 30 saniye yüksek hızlı vorteks işlemi uygulanır.
5. Homojen karışım daha sonra 10 dakika 3000 rpm'de santrifüj edilir.
6. Pastör pipet kullanılarak sıvı faz 20 ml'lik cam şişeye alınır.
7. 2 ml 2:1 kloroform/metanol karışımı cam şişeye eklenir.
8. Şişelerin ağzı kapatılır ve 30 saniye yüksek hızlı vorteks işlemi uygulanır.
9. Homojen karışım daha sonra 10 dakika 3000 rpm'de santrifüj edilir.
10. Pastör pipet kullanılarak sıvı faz 20 ml'lik cam şişeye alınır.
11. 0,8 ml saf su 20 ml'lik cam şişeye eklenir. Şişenin ağzı kapatılıp 30 saniye yüksek hızda vorteks işlemi uygulanır.
12. Şişe 3000 rpm de 5 dakika faz ayrımı oluşması için santrifüj edilir.
13. Üstteki sulu faz pastör pipet ile çekilir ve dipteki kloroform fazı 20 ml'lik şişeye toplanır.
14. Kloroform evaporatörde uçurulur.
15. Kalan yağ terazide tartılır ve % kuru ağırlık olarak hesaplanır.

$$Yağ içeriği (\% kuru ağırlık) = \frac{kuru alg numunesi miktarı - yağ miktarı}{kuru alg numunesi miktarı} \times 100 \quad (3.5)$$

BÖLÜM 4

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez kapsamındaki çalışmalar aşağıda ana hatları ile özetlenmiştir.

- Pilot ölçekli ve laboratuvar ölçekli biyoreaktörlerde mikroalglerin kültivasyonu, kültivasyon şartlarının izlenmesi ve besin maddesi giderimi çalışmaları;
- Çapraz akışlı membran sisteminde mikroalglerin hasadı ve mikroalglerden kaynaklanan membran tıkanmasına etki eden faktörlerin etkilerinin incelenmesi;
- Dikey akışlı membran sisteminde, laboratuvar ortamında polimer esaslı (modifiye edilmiş polisülfon) malzemeden üretilen membranların mikroalg tıkanma etkilerinin incelenmesi;
- Batık membran sisteminde polimer esaslı ve seramik membranların mikroalg hasat potansiyellerinin ve geri yıkama verimlerinin incelenmesi;
- Hasadı yapılan mikroalglerin yağının ekstrakte edilmesi ve ekstrakte edilen yağın yağ asidi profilinin belirlenmesi.

4.1 Kültivasyon Çalışmaları

4.1.1 Laboratuvar Ölçekli Biyoreaktörde Gerçekleştirilen Çalışmalar

Laboratuvar ölçekli karıştırmalı biyoreaktörlerde mikroalg kültivasyon çalışmaları hem sentetik besiyeri (BBM) ile hem de farklı seyrelme oranlarında hazırlanan NF çıkış suyunda gerçekleşmiştir.

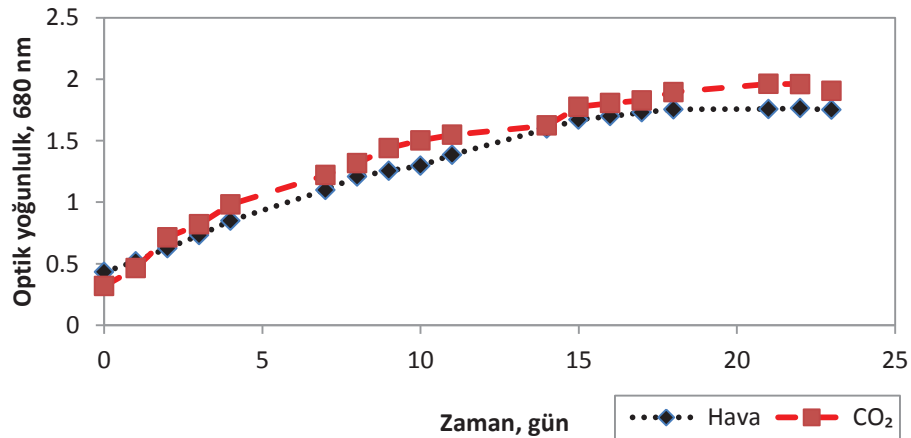
4.1.1.1 BBM Kullanılarak Gerçekleştirilen Çalışmalar

Literatürde *Chlorella vulgaris* kültürasyonunda yaygın olarak kullanılan sentetik besiyeri Bold's Basal Besiyeri (BBM)'dir [131]. Bu çalışmada, hava ve CO₂ ile beslenen mikroalglerin BBM ortamında gelişimleri incelenmiştir. Mikroalglerin gelişimi için 23 günlük kültürasyon süresi yeterli olmuştur. Çizelge 4.1'de biyoreaktördeki 23 günlük pH, sıcaklık, çözünmüş oksijen ve iletkenlik değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.1 23 günlük ortalama değerler

	Hava	CO ₂
pH	7±0.10	7.25±0.25
Sıcaklık (°C)	26±1	26±1
Çözünmüş oksijen (mg/L)	8.10±0.30	8.40±0.60
İletkenlik (ms/cm)	1233±34	1012±65

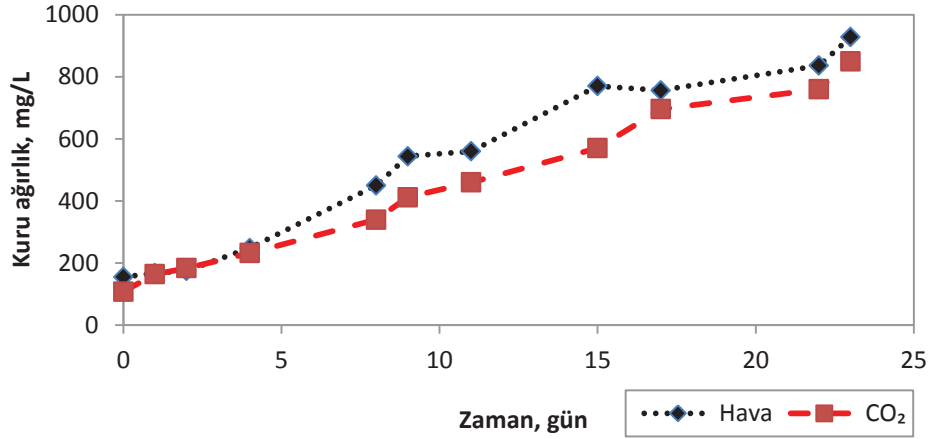
Biyoreaktöre pH'ya göre CO₂ beslemesi yapılmıştır. pH değeri 7 civarında tutulmuştur. CO₂ beslemesi JBL Proflora M 1003 karbondioksit seti ile yapılmıştır. Sistem biyoreaktörün pH'sına göre ortama CO₂ beslemektedir ve pH'yı 7 civarında tutmaktadır. Sıcaklık ise biyoreaktörün içinde bulunan ısı eşanjörleri ile sabit tutulmuştur. Şekil 4.1'de hava ve CO₂ ile beslenen mikroalglerin zamana bağlı olarak artan optik yoğunluk değerleri verilmiştir.



Şekil 4.1 Mikroalglerin zamana bağlı optik yoğunluk değerleri, (BBM besiyeri)

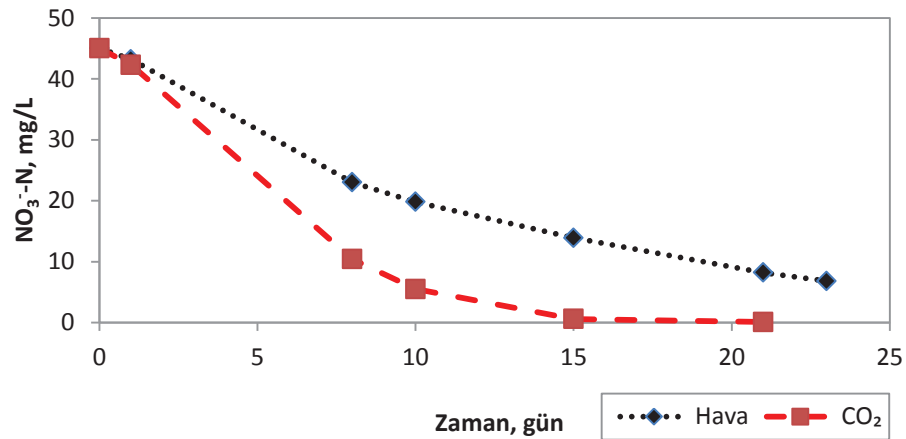
Optik yoğunluk değerlerini incelediğimizde CO₂ ile beslenen mikroalgler hava ile beslenenlere göre daha hızlı gelişim göstermiştir. 23. günün sonunda CO₂ ile beslenen mikroalglerin optik yoğunluğu 1.90 abs iken hava ile beslenen mikroalglerin optik

yoğunluğu 1.75 abs olarak ölçülmüştür. Kültivasyon süreleri belirlenirken mikroalglerin gelişimlerinin durgunluk evresine ulaştıkları zamanlar dikkate alınmıştır. Optik yoğunluk değerlerine bakıldığında 18. günden sonra mikroalg gelişimleri durgunluk evresine ulaşmıştır. Bu evrede hücre sayısında artış olmamaktadır. Dolayısıyla, optik yoğunluk değerleri sabittir. Şekil 4.2’de mikroalglerin 23 günlük kuru ağırlık değerleri verilmiştir.



Şekil 4.2 Mikroalglerin zamana bağlı kuru ağırlık değerleri, (BBM besiyeri)

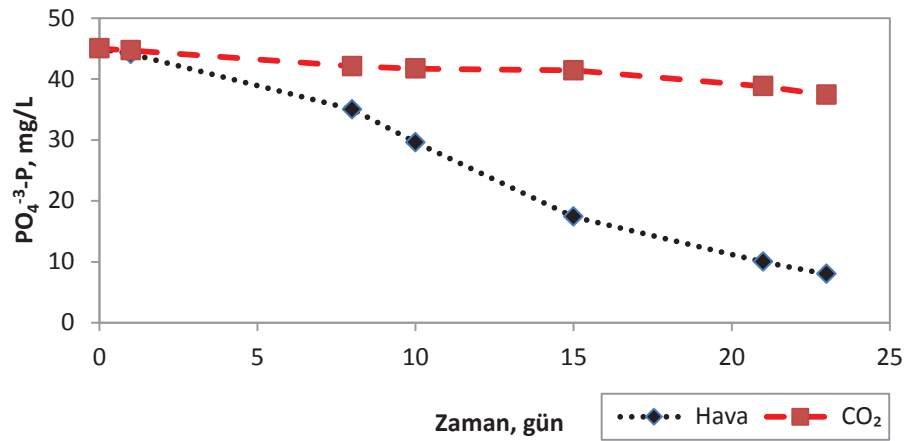
Kuru ağırlık değerleri incelendiğinde optik yoğunluk değerlerinde olduğu gibi hava ve CO₂ ile beslenen mikroalglerin kuru ağırlık değerleri birbirine yakındır. Şekil 4.3’te zamana bağlı olarak biyoreaktörlerdeki nitrat değişimi görülmektedir.



Şekil 4.3 Biyoreaktörde zamana bağlı NO₃⁻-N değerleri, (BBM besiyeri)

Amini vd. [265] içeriğinde 190.7 mg/L NO₃⁻ - N bulunan evsel atıksu arıtma tesisi ikincil arıtım prosesinden aldıkları atıksuda *Chlorella sp.* türü mikroalg ile nitrat giderimini incelemiştir. 100 mL atıksu kullanarak erlenlerde gerçekleştirilen çalışmada, 14. günün sonunda %68.23 nitrat giderim verimi elde etmişlerdir. Benzer şekilde, Kothari vd.

[266] 36.6 mg/L nitrat içeren süt endüstrisi atıksuyunda *Chlorella pyrenoidosa* türü ile kültürasyon süresi boyunca besin maddesi giderimini incelemiştir. 10 günlük kültürasyon çalışması sonunda nitrat konsantrasyonu 26.2 mg/L'ye düşerek yaklaşık %60 giderim verimi elde etmiştir. Bu çalışmada, 45 mg/L nitrat konsantrasyonu ile CO₂ ile beslenen biyoreaktörde 15. günün sonunda %98.6, hava ile beslenen biyoreaktörde 23. günün sonunda %84.8 nitrat giderim verimi elde edilmiştir. Şekil 4.4'de hava ve CO₂ ile beslenen mikroalgal kültürde zamana bağlı olarak azalan fosfat değerleri verilmiştir.



Şekil 4.4 Biyoreaktörde zamana bağlı PO₄⁻³-P değerleri, (BBM besiyeri)

Kültürlerdeki fosfat değişimleri incelendiğinde CO₂ ile beslenen kültürlerde fosfat giderimi hava ile beslenenlere göre daha az olmuştur. 23. günün sonunda fosfat değerleri, 45 mg/L başlangıç konsantrasyonundan hava ve CO₂ için sırasıyla 8 mg/L ve 37.4 mg/L'ye düşmüştür. Giderim verimleri hava ve CO₂ için sırasıyla %82.2 ve %16.8 olarak hesaplanmıştır. Hongyang vd. [175] içeriğinde 45.6-56.3 mg/L fosfat içeren soya işleme atıksuyunda 5 günlük kültürasyon süresi sonunda *Chlorella pyrenoidosa* kültürü ile %70.3±11.4 giderim verimi elde etmiştir.

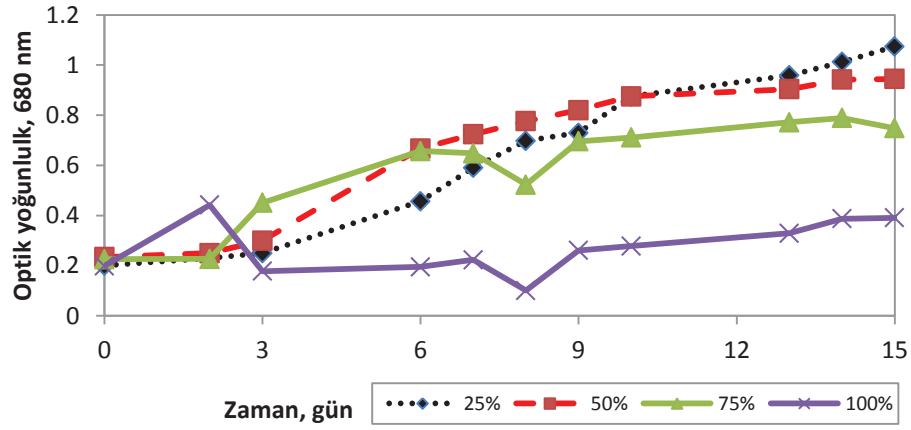
4.1.1.2 NF Çıkış Suyu Kullanılarak Gerçekleştirilen Çalışmalar

Laboratuvar ölçekli biyoreaktörlerde sentetik besin ortamı ile kültürasyon işleminden sonra farklı oranlarda hazırlanan NF çıkış suları kullanılarak kültürasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. CO₂ kaynağı olarak hava kullanılmıştır. Kültürasyon süresi 15 gün seçilen (gelişimin doygunluk fazına ulaşması için yeterlidir) çalışmada sıcaklık, çözünmüş oksijen ve iletkenlik değerlerine ait bilgiler Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2 15 günlük ortalama değerler

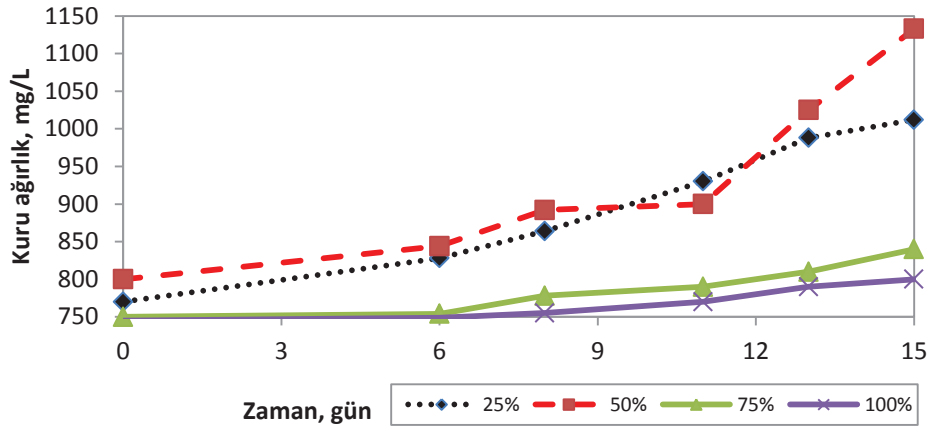
	%25 NF	%50 NF	%75 NF	%100 NF
Sıcaklık (°C)	25.10±0.90	24.50±1.30	25±1.50	25.75±1
Çözünmüş oksijen (mg/L)	8.20±0.40	8.30±0.25	8.75±0.85	8.75±0.75
İletkenlik (ms/cm)	12.50±0.15	24.30±0.30	32±0.45	37±0.10

Biyoreaktörde sıcaklık 25 ± 2 °C’de tutulmuştur. Bu sıcaklık, mikroalglerin kültivasyonu için ideal bir sıcaklık aralığıdır [13]. Bütün deneylerdeki çözünmüş oksijen değerleri 7.8-9.6 mg/L aralığında değişmiştir. İletkenlik değerleri incelendiğinde ise NF çıkış suyu oranlarına göre iletkenlik değerlerinin değiştiği görülmektedir. Şekil 4.5’te mikroalglerin gelişimine bağlı olarak değişen optik yoğunluk değerleri verilmiştir.



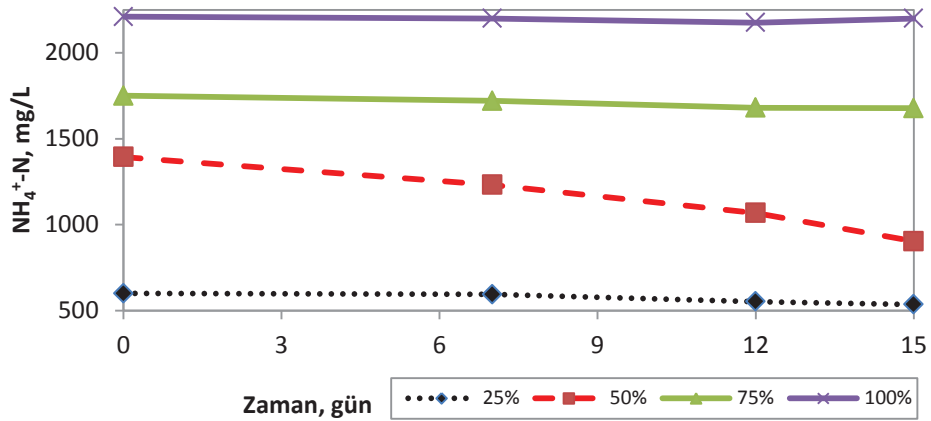
Şekil 4.5 Mikroalglerin zamana bağlı optik yoğunluk değerleri, (NF çıkışı)

Optik yoğunluk değerlerine bakıldığında NF çıkış suyu konsantrasyonunun artmasıyla mikroalglerin gelişimlerinin yavaşladığı görülmektedir. 15. günün sonunda optik yoğunluk değerleri sırasıyla %25, %50, %75 ve %100 için 1.074, 0.945, 0.748 ve 0.391 abs olarak ölçülmüştür. Sentetik BBM ile beslenen kültürdeki bu değer 15. günün sonunda 1.671 abs olarak ölçülmüştür (Şekil 4.1). Her iki deney karşılaştırıldığında, NF çıkış suyundaki yüksek amonyum konsantrasyonlarının toksik etkisi ile büyüme hızının yavaşlayabileceği düşünülmektedir. Şekil 4.6’da zamana bağlı kuru ağırlık değerleri verilmiştir.



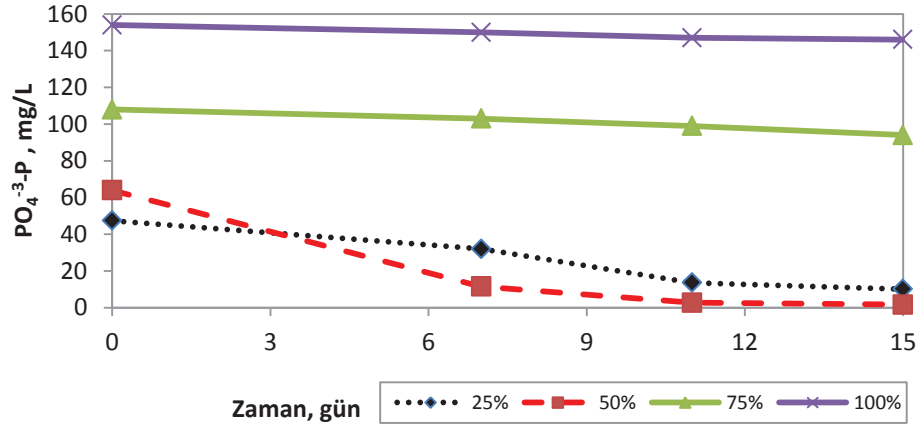
Şekil 4.6 Mikroalglerin zamana bağlı kuru ağırlık değerleri, (NF çıkışı)

Dört farklı oranda hazırlanan NF çıkış suları ile yapılan çalışmada mikroalglerin gelişimlerine bağlı olarak değişen kuru ağırlık değerleri incelendiğinde optik yoğunluk değerlerine benzer sonuçlar elde edilmiştir. %75 ve %100 NF çıkış suyu içeren kültürler daha yavaş gelişim göstermiştir. Şekil 4.7’de zamana bağlı değişen amonyum konsantrasyonları verilmiştir.



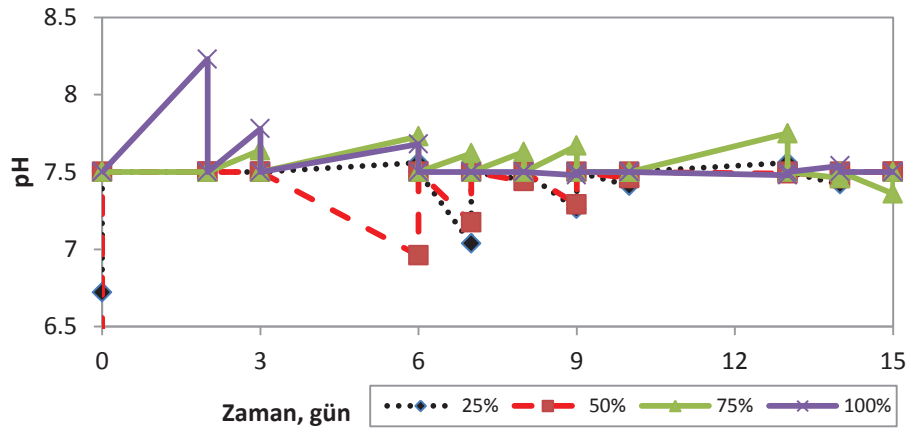
Şekil 4.7 Biyoreaktörde zamana bağlı $\text{NH}_4^+\text{-N}$ değerleri, (NF çıkışı)

Başlangıçtaki ve kültürasyon sonundaki amonyum değerleri karşılaştırıldığında, %25 NF çıkış suyundaki amonyum konsantrasyonu 600 mg/L’den 536 mg/L’ye, %50 NF çıkış suyunda 1394 mg/L’den 904 mg/L’ye, %75 NF çıkış suyunda 1750 mg/L’den 1678 mg/L’ye, %100 NF çıkış suyunda ise 2210 mg/L’den 2200 mg/L’ye düşmüştür. Sonuçlar, yüksek amonyum konsantrasyonlarının mikroalglerin gelişimi üzerinde toksik etki yaptığını göstermektedir. Şekil 4.8’de zamana bağlı olarak değişen fosfat değerleri verilmiştir.



Şekil 4.8 Biyoreaktörde zamana bağlı PO₄³⁻-P değerleri, (NF çıkışı)

Fosfat konsantrasyonları incelendiğinde %25 ve %50 NF çıkış suyu içeren kültürlerde önemli oranda fosfat giderimi gerçekleşmiştir. %25 NF çıkış suyunda fosfat konsantrasyonu 47.4 mg/L'den 11. günde 2.7 mg/L'ye, 15. günde 1.7 mg/L'ye düşmüştür. %50 NF çıkış suyunda fosfat konsantrasyonu 64 mg/L'den 15. günün sonunda 10.1 mg/L'ye düşmüştür. %75 ve %100 NF çıkış suyu içeren kültürlerde fosfat konsantrasyonlarında önemli oranda bir azalma olmamıştır. Bunun temel sebebi, mikrobiyal faaliyeti yavaşlayan mikroalglerin fosfat alımını da durdurmaları olabilir.

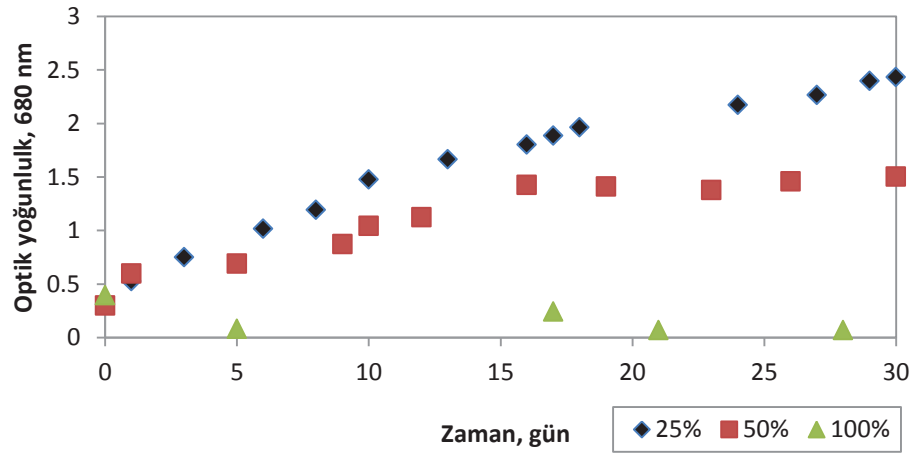


Şekil 4.9 Biyoreaktörde zamana bağlı pH değerleri, (NF çıkışı)

Şekil 4.9'daki pH değerleri incelendiğinde %75 ve %100 NF çıkış sularına göre daha iyi gelişim gösteren diğer kültürlerin pH değerlerinin azalma eğiliminde olduğu görülmektedir. pH değerleri belirli aralıklarla verilen 0.1 N HCl ve NaOH ile 7.5'a ayarlanmıştır.

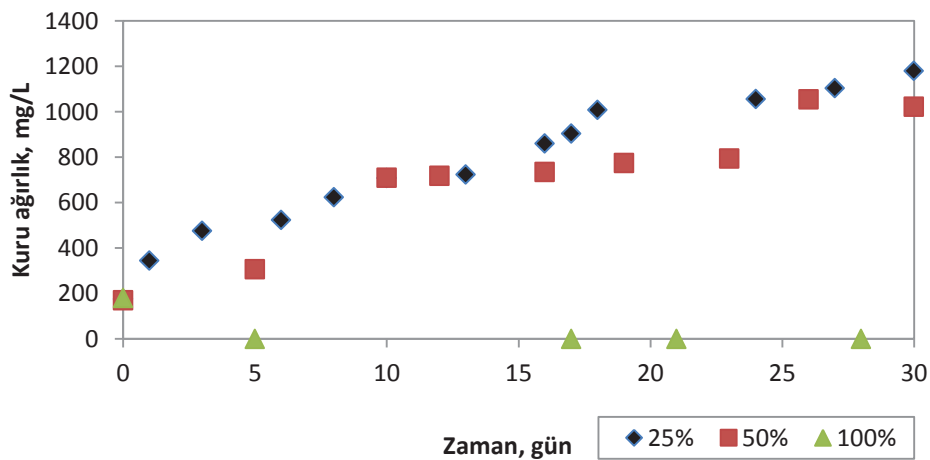
4.1.2 Pilot Ölçekli Tübüler Fotobiyoreaktörde Gerçekleştirilen Çalışmalar

Şekil 4.10’da pilot ölçekli tübüler fotobiyoreaktörde gelişen mikroalglerin zamana bağlı optik yoğunluk değerleri verilmiştir. Çalışma, üç farklı oranda (%25, %50, %100) hazırlanan NF çıkış suyu ile gerçekleştirilmiştir. Her biri için yaklaşık 30 gün boyunca mikroalglerin gelişimi incelenmiştir.



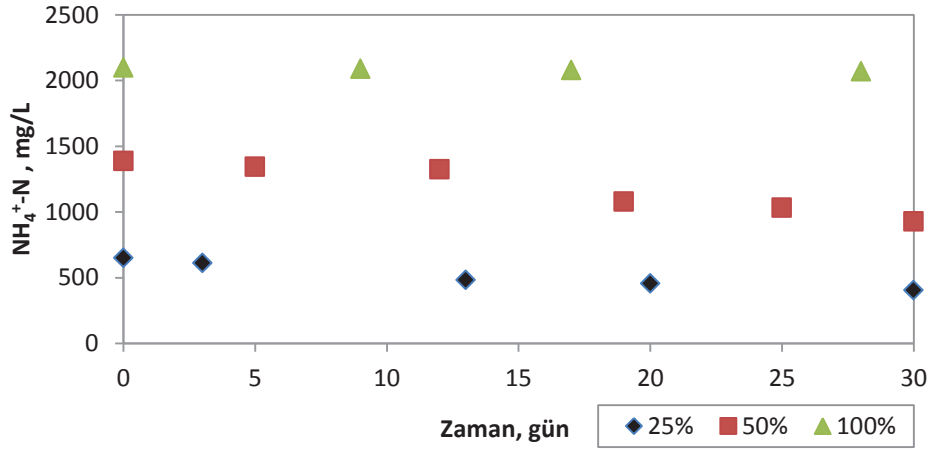
Şekil 4.10 Pilot PBR’de mikroalglerin zamana bağlı optik yoğunluk değerleri

Optik yoğunluk değerleri incelendiğinde en fazla gelişimin %25 oranında hazırlanan NF çıkış suyu ile gerçekleştiği görülmektedir. İkinci olarak %50 oranında NF çıkış suyu ile 30. günün sonunda 1.50 abs optik yoğunluk değerine ulaşıldığı görülmektedir. %100’lük NF çıkış suyunda ise gelişimin inhibe olduğu 28. günün sonuna kadar gelişim olmadığı görülmektedir. Şekil 4.11’de tübüler fotobiyoreaktörde geliştirilen mikroalglerin zamana bağlı kuru ağırlık değerleri verilmiştir.



Şekil 4.11 Pilot PBR’de mikroalglerin zamana bağlı kuru ağırlık değerleri

Üç farklı oranda gerçekleştirilen çalışmalar incelendiğinde kuru ağırlık değerlerinde optik yoğunluk değerlerine benzer bir trend görülmektedir. Oranlarına göre gelişim hızları sırasıyla %25> %50> %100 oranlarında NF çıkış sularında gerçekleşmiştir. Şekil 4.12’de üç farklı NF çıkış suyunda zamana bağlı NH_4^+ -N değerleri verilmiştir.



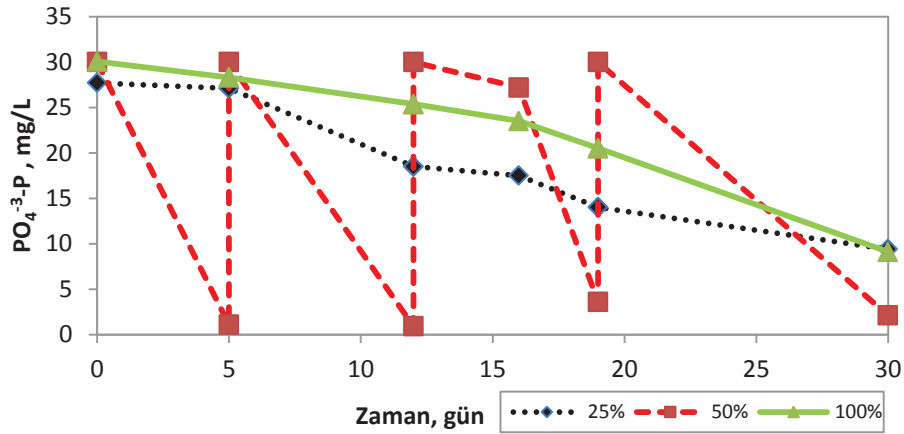
Şekil 4.12 Pilot PBR’de zamana bağlı NH_4^+ -N değerleri

Mikroalglerin azot kaynağı olarak öncelikle tercih ettikleri amonyum, yüksek konsantrasyonlarda toksik etki yapabilmektedir ve büyümeyi etkilemektedir. Şekil 4.12’de farklı oranlarda hazırlanan besin ortamlarına göre zamana bağlı olarak amonyum konsantrasyonlarının değişimi incelendiğinde %100 oranında hazırlanan NF çıkış suyunda neredeyse değişim olmamıştır, %50 oranında NF çıkış suyunda, amonyum konsantrasyonunda 30. günün sonunda %33.1 azalma olmuştur, %25 oranında hazırlanan NF çıkış suyunda ise %37.7 azalma olmuştur.

Khan ve Hoshida [179] yaptıkları çalışmada besin ortamında bulunan yüksek konsantrasyonlarda amonyumun birçok mikroalg türü için toksik etki yapabileceğini rapor etmiştir. Benzer şekilde, Park vd. [267] yüksek konsantrasyonlarda amonyumun mikroalglerde toksik etki yapabileceğini ve büyümelerini inhibe edeceğini ifade etmiştir.

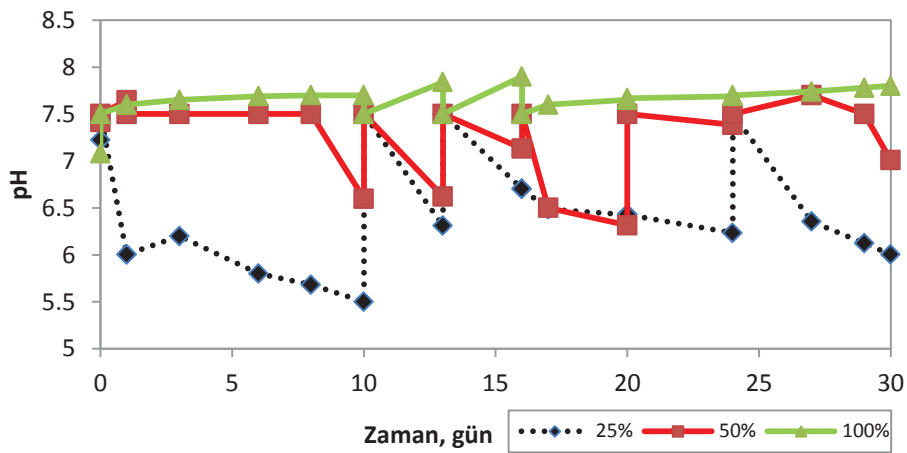
Şekil 4.13 zamana bağlı PO_4^{3-} -P değişimlerini göstermektedir. NF çıkış suyunda fosfat konsantrasyonu çok düşük olduğu için sentetik olarak eklenmiştir. Tübüler fotobiyoreaktördeki fosfat konsantrasyonu %50 NF çıkış suyunda belirli aralıklarla sıfıra yaklaşmıştır. %50 NF çıkış suyunda, konsantrasyonun dikey olarak yükseldiği günlerde biyoreaktöre fosfat ilavesi yapıldığı görülmektedir. 30 günlük kültivasyon süresinde

toplam 3 defa besleme yapılmıştır. %25 ve %100 NF çıkış suları ile yapılan kültürasyon çalışmalarında fosfat 30. günün sonunda sırasıyla 9.4 ve 9.1 mg/L'ye ulaşmıştır. %50 NF çıkış suyunda ise kültürasyon sonunda fosfat konsantrasyonu 2.1 mg/L'ye ulaşmıştır.



Şekil 4.13 Pilot PBR'de zamana bağlı $PO_4^{3-}P$ değerleri

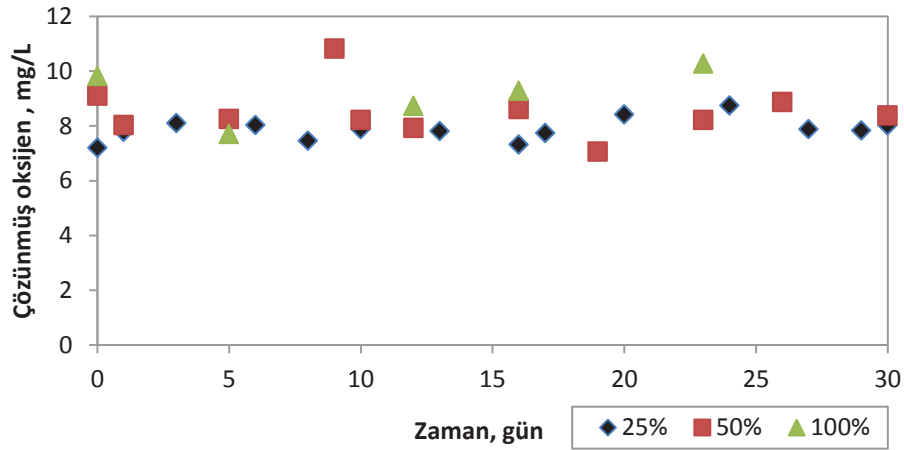
Şekil 4.14 yatay tübüler fotobiyoreaktördeki pH değişimini göstermektedir. Mikroalglerin optimum gelişimi için gerekli olan pH aralığı 7-9 arasındadır. Bu çalışmada pH aralığı 5.5-8 arasında tutulmuştur. pH değişimi ile birlikte mikroalglerin gelişimini gösteren optik yoğunluk değerleri de göz önünde bulundurularak bu pH aralığı belirlenmiştir.



Şekil 4.14 Pilot PBR'de zamana bağlı pH değerleri

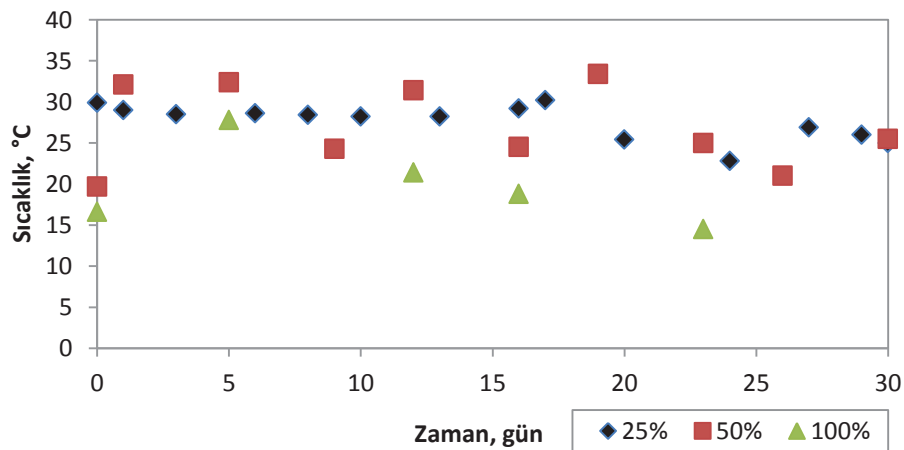
%25 NF çıkış suyunda daha fazla azalma eğilimi gösteren pH, %100 NF çıkış suyunda çok fazla değişmemiştir. Bu değişimin temel sebebi mikroalglerin amonyum kullanımından kaynaklanmaktadır. Literatürde, mikroalglerin amonyumu kullanması

durumunda pH'n düşeceği rapor edilmiştir [12]. %50 NF çıkış suyundaki pH değişimi incelendiğinde, ilk 8 gün belirgin bir değişiklik olmazken, amonyum kullanımı ile birlikte pH'da azalma eğilimi olduğu görülmüştür. Kültivasyon boyunca büyümeyi etkileyen parametreler belirli aralıklarla ölçülmüş ve optimum değerlere ayarlanmıştır. Fotobiyoreaktördeki çözünmüş oksijen değerleri sıklıkla kontrol edilmiştir (Şekil 4.15).



Şekil 4.15 Pilot PBR'de zamana bağlı çözünmüş oksijen değerleri

Değerler incelendiğinde, önemli bir azalmanın ve artmanın olmadığı görülmektedir. Çözünmüş oksijen konsantrasyonu, bütün deneyler için genellikle 7-10 mg/L arasında değişim göstermiştir. Bu aralık mikroalglerin gelişimi için uygundur. Şekil 4.16'de 30 günlük kültivasyon süresi boyunca reaktördeki sıcaklık değişimlerini göstermektedir.



Şekil 4.16 Pilot PBR'de zamana bağlı sıcaklık değerleri

Sıcaklık değerleri incelendiğinde 14.5-33.4 °C arasında değiştiği görülmektedir. Kültivasyon çalışmaları yaz aylarında gerçekleştiği için ve fotobiyoreaktörün kapalı sera içinde olması sebebiyle önemli derecede sıcaklık azalması olmamıştır. Ayrıca, besleme tankı içerisinde bulunan soğutucu eşanjörler ile gündüz saatlerinde sıcaklığın yükselmesi önlenmiştir. Mikroalglerin optimum gelişimi için sıcaklığın genel olarak 20-30 °C arasında olması istenmektedir. Dolayısıyla sıcaklık istenilen aralıkta tutularak kültivasyon gerçekleşmiştir. Şekil 4.17’de farklı NF çıkış sularına ait iletkenlik değerleri verilmiştir.



Şekil 4.17 Pilot PBR’de zamana bağlı iletkenlik değerleri

İletkenlik, su içerisindeki çözünmüş mineral konsantrasyonlarından kaynaklanmaktadır. Mikroalgler ise mineralleri besin kaynağı olarak kullanmaktadır. Şekildeki 3 farklı seyreltme oranına sahip NF çıkış sularına ait iletkenlik değerleri incelendiğinde, konsantrasyona bağlı olarak iletkenlik değerlerinin farklı ve oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Bu sebeple başlangıçta ve kültivasyon sonunda iletkenlik değerlerinde önemli bir azalma olmamıştır.

4.2 Çapraz Akışlı Membran Sistemi ile Hasat Çalışmaları

Çapraz akışlı membran sistemi ile gerçekleştirilen çalışmalarda hem seramik membran hem de düz plaka membranlar kullanılmıştır.

4.2.1 Düz Plaka Membran Modülü ile Gerçekleştirilen Çalışmalar

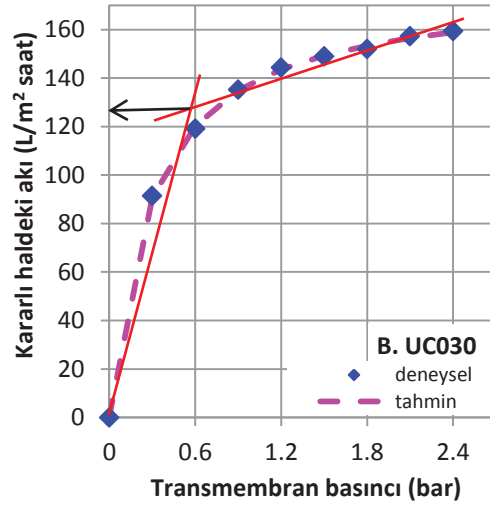
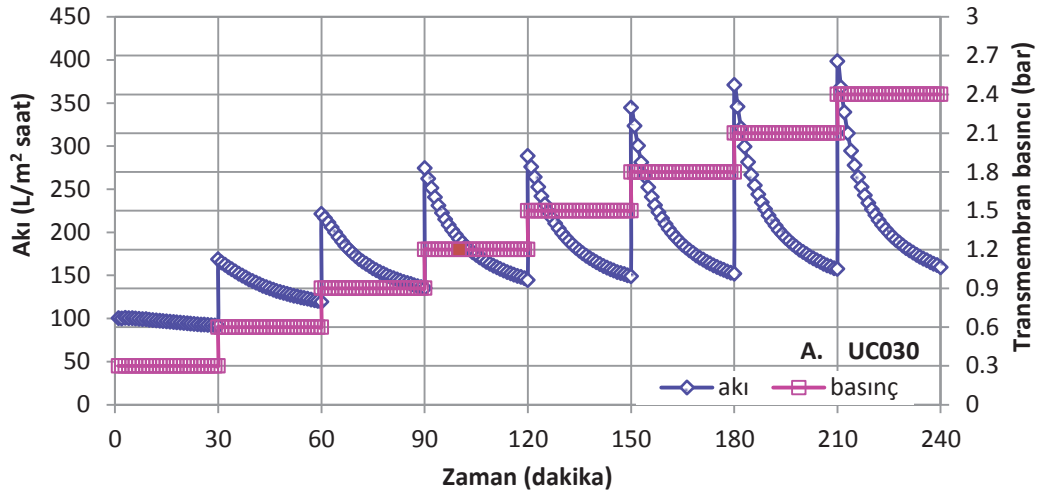
Bu çalışmada, UC030, UH050, UP150 ve MV020 olmak üzere 4 adet ticari membran kullanılmıştır. Çalışma kapsamında, membranların kritik akı değerleri, farklı transmembran basıncı ve çapraz akış hızlarındaki akı değerleri, tersinir ve tersinmez tıkanma potansiyelleri, filtrasyon dirençleri, mikroalg hasat verimleri incelenmiştir. Ayrıca, mikroalg hücreler tarafından kirlenmiş membranlar hakkında daha fazla bilgi sahibi olmak için SEM, ATR-FTIR ve temas açısı (hidrofobisite/hidrofilisite) analizleri yapılmıştır.

4.2.1.1 Kritik Akı

Çalışmada kullanılan kritik akı yöntemi, transmembran basınçlarının kademeli olarak artırılması esasına dayanmaktadır. Bu çalışmada, UF membranları için 0.3-2.4 bar, MV020 membranı için 0.2-1.6 bar arasında, 8 kademeli basınç artışı ile mikroalglerin hasadında membran tıkanmasının azaltılması için kritik akı değerleri belirlenmiştir.

Kritik akı değerlerinin belirlenmesi ile tersinmez tıkanma hızı azaltılarak membran ömrünün artırılması hedeflenmektedir. Ayrıca, tıkanmanın azaltılması ile birlikte süzüntü akısındaki azalma da minimuma indirilmiş olacaktır. Böylelikle optimum işletme akısı belirlenerek, belirli aralıklarla fiziksel temizleme periyotlarıyla hasat işlemlerinin gerçekleştirilebileceği düşünülmektedir. Ayrıca, yüksek işletme basınçlarının getireceği enerji maliyeti azaltılacaktır ve yüksek basınçlara maruz kalan membranların daha çabuk tıkanması önlenerek membranların kullanım süresi artırılabilecektir.

Şekil 4.18'de UC030 membranına ait kademeli basınç artışına göre 30 dakikalık aralıklarla akı değişimleri görülmektedir.

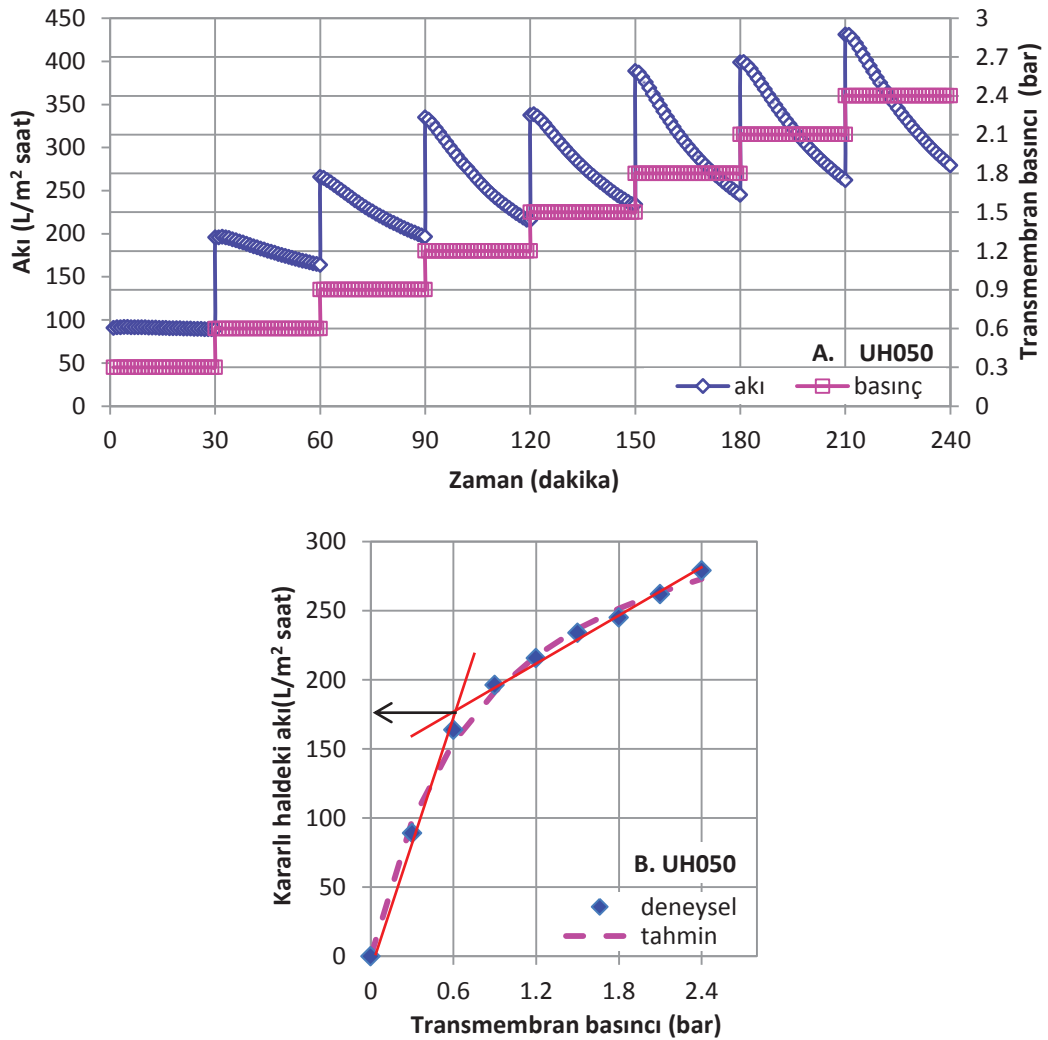


Şekil 4.18 Süzüntü akısı üzerinde transmembran basıncının etkisi, UC030 membran (CFV=0.78 m/s, $T=25^{\circ}\text{C}$)

Şekil 4.18(a)'da filtrasyon akısının zamana ve transmembran basıncına göre değişimi görülmektedir. Birinci kademe olan 0.3 bar basınçta 30 dakikalık filtrasyon süresi boyunca süzüntü akısında önemli bir değişim olmamıştır. İşletme basıncı 0.3 bar'dan 0.6 bar'a yükseltildiğinde başlangıç akı değerleri de $100.18 \text{ L/m}^2 \text{ saat}$ 'ten $168.56 \text{ L/m}^2 \text{ saat}$ 'e yükselmiştir. 0.6 bar basınçta 30 dakikalık filtrasyon süresi sonunda süzüntü akısı $119.13 \text{ L/m}^2 \text{ saat}$ 'e düşmüştür. 0.9 bar ve üzerindeki basınçlarda da benzer şekilde süzüntü akılarındaki azalma artarak devam etmiştir.

Şekil 4.18(b)'de transmembran basıncına bağlı olarak 30 dakikalık filtrasyon sonrasındaki akı değerleri verilmiştir. Akı değerleri incelendiğinde 0.6 bar'dan sonra doğrusallığın bozulduğu görülmektedir. 0.9 bar'dan sonra ise basınç artışı ile birlikte

mikroalglerin membran gözeneklerini tıkaması sebebiyle akıda basınca bağlı önemli bir artış olmamıştır. Kritik akı bölgesi basınç artışı ile birlikte akı değerlerindeki doğrusallığın bozulmaya başladığı bölgedir. UC030 membranı için kritik akı değeri yaklaşık 125 L/m² saat olarak belirlenmiştir. UC030 için limit akı değeri ise yaklaşık 160 L/m² saat olarak hesaplanmıştır. Limit akı bölgesi transmembran basıncının artırılması ile akıda önemli bir değişimin olmadığı bölge olarak bilinmektedir. Ayrıca, Bacchin [240] kritik akı değerinin limit akının 2/3'ü olduğunu ifade etmiştir. Hesaplanan limit akı değeri bu tanımlamaya uymaktadır. Şekil 4.19'da UH050 membranına ait süzüntü akısı üzerinde transmembran basıncının etkisi verilmiştir.



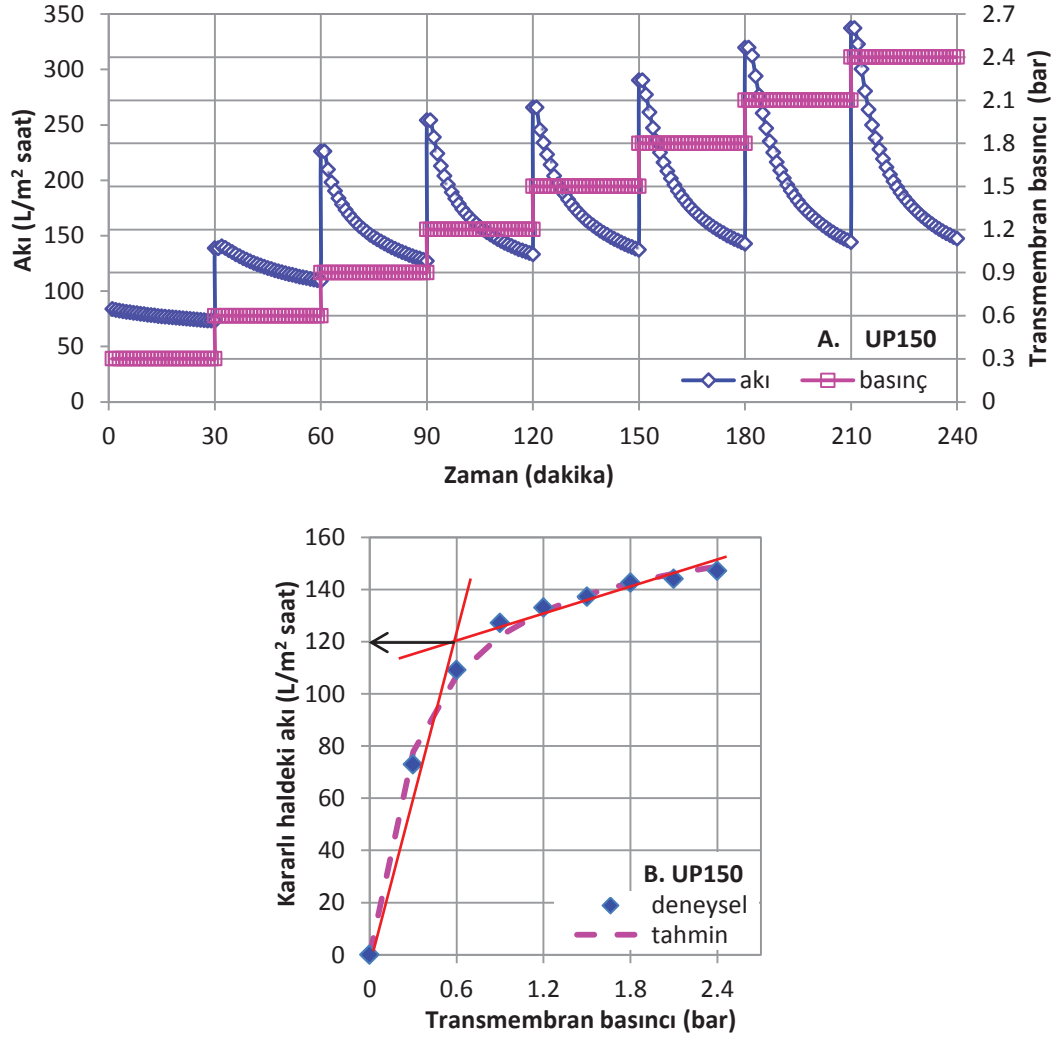
Şekil 4.19 Süzüntü akısı üzerinde transmembran basıncının etkisi, UH050 membran (CFV=0.78 m/s, T=25 °C)

Şekil 4.19(a)'da transmembran basıncının akı üzerindeki etkisi incelendiğinde 0.3 bar'da süzüntü akısı sabit bir şekilde devam etmiştir. Transmembran basıncı bir kademe artırılarak 0.6 bar'a yükseltildiğinde süzüntü akısı bir miktar azalmıştır. 0.9 bar işletme basıncında ise başlangıçtaki süzüntü akısı 265.91 L/m^2 saat iken 30 dakikalık filtrasyon sonunda yaklaşık %26 azalarak 196.18 L/m^2 saat olmuştur. 0.9 bar'dan sonraki kademelerde de akıdaki azalma UC030 membranına benzer şekilde hızlı bir şekilde azalarak devam etmiştir.

Şekil 4.19(b)'de basınca bağlı 30 dakikalık filtrasyon sonundaki akı değerlerini incelediğimizde kritik akı bölgesinin $163.7\text{-}196.18 \text{ L/m}^2$ saat arasında olduğu görülmektedir. UH050 membranı için kritik akı değeri yaklaşık olarak 170 L/m^2 saat olarak belirlenmiştir. Limit akı değeri ise 280 L/m^2 saat olarak hesaplanmıştır. UH050 membranı için kritik akının altında kalan $90\text{-}170 \text{ L/m}^2$ saat arasındaki akı bölgesi alt kritik bölge olarak ifade edilebilir. Bu bölgede akı azalması daha yavaş olmaktadır [238].

Şekil 4.20'de UP150 membranına ait süzüntü akısı üzerinde transmembran basıncının etkisi verilmiştir. Şekil 4.20(a)'da transmembran basıncının akı üzerindeki etkisi incelendiğinde 0.6 bar'dan sonra filtrasyon akısında hızlı bir azalmanın olduğu görülmektedir. 0.9 bar ve sonrasında uygulanan transmembran basınçlarında, filtrasyon akısındaki eğilime bakıldığında belirli bir süre sonunda 0.6 bar'daki akı değerlerine yakın değerlere ulaşacağı görülmektedir.

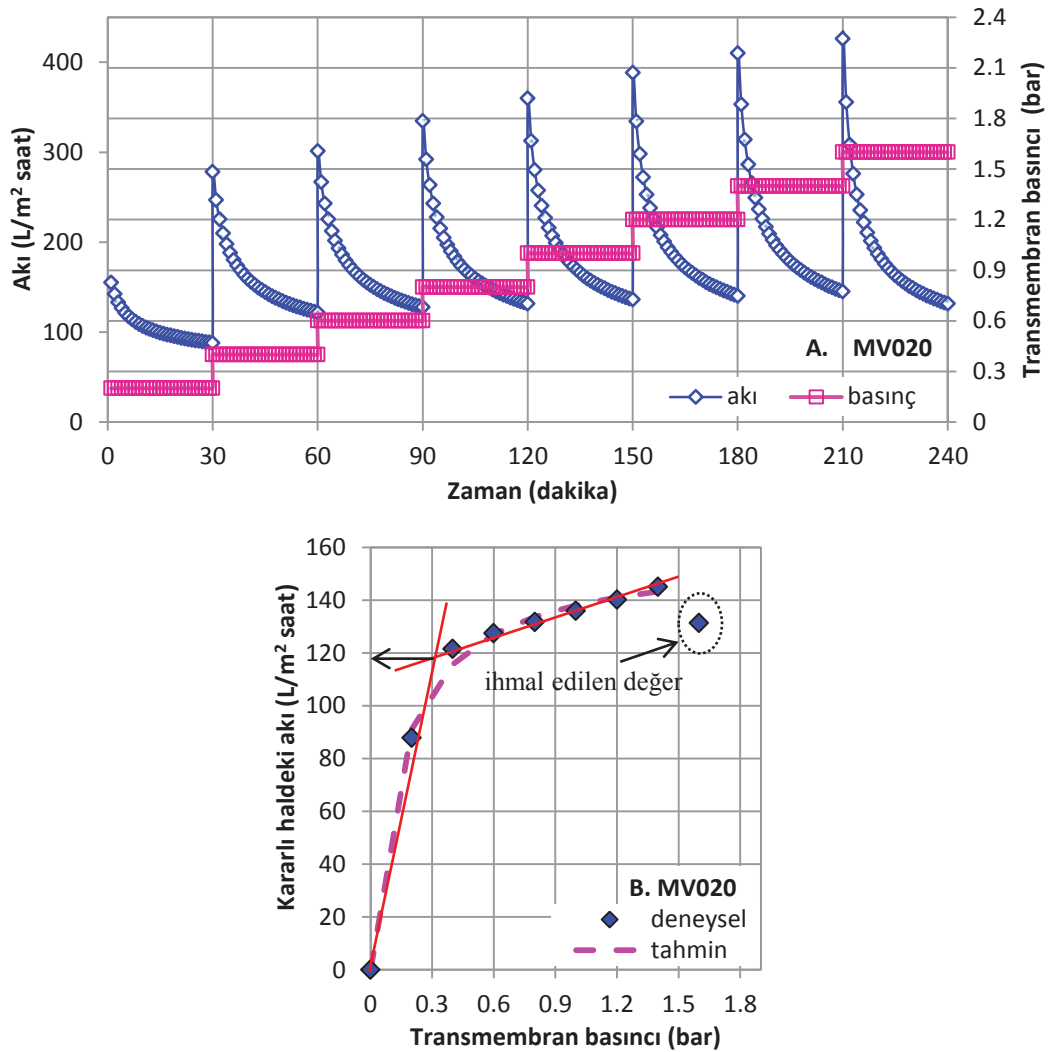
Şekil 4.20(b)'de artan transmembran basınçlarına göre akı değerlerindeki değişime bakıldığında, eğrinin kırıldığı bölge veya basınçla artan ve basınçla sabit kalan akı değerlerinin üzerinden geçen iki doğrunun kesiştiği nokta kritik akıyı ifade etmektedir. Bu çalışmada UP150 membranı için kritik akı değeri 120 L/m^2 saat olarak belirlenmiştir. Limit akı değeri ise 145 L/m^2 saat olarak belirlenmiştir. $73\text{-}120 \text{ L/m}^2$ saat arasındaki akı bölgesi alt kritik bölge olarak tanımlanabilir. Hasat çalışmalarının tanımlanan bu alt kritik bölgede yapılması ile daha az membran tıkanması olacaktır. Ayrıca, membran kullanım süresi daha uzun olacaktır, enerji ve kimyasal sarfiyatı azalacaktır.



Şekil 4.20 Süzüntü akısı üzerinde transmembran basıncının etkisi, UP150 membran (CFV=0.78 m/s, T=25 °C)

Şekil 4.21(a)'da MV020 membranı için transmembran basıncının akı üzerindeki etkisi incelendiğinde UF membranlarına göre tıkanmanın daha çabuk gerçekleştiği görülmektedir. 0.3 bar transmembran basıncında 30 dakikalık filtrasyon sonunda süzüntü akısı 155.06 L/m² saat'ten 87.86 L/m² saat'e düşmüştür. Yaklaşık olarak %43.9 oranında akıda azalma olmuştur. 0.6 bar ve sonraki basınç kademelerinde bu oran daha fazla artarak devam etmiştir. Bunun temel sebebi mikrofiltrasyon membranlarının gözenek çaplarının büyük olmasından kaynaklanmaktadır. Büyük gözenekler mikroalgal hücreler tarafından filtrasyon başlangıcında membranı tıkararak süzüntü akısının azalmasına sebep olmaktadır.

Şekil 4.21(b)'de MV020 membranı için transmembran basınçlarına bağlı akı değerleri incelendiğinde kritik akının yaklaşık $118 \text{ L/m}^2 \text{ saat}$ olduğu görülmektedir. MV020 membranı (MF) için limit akı değeri ise $140 \text{ L/m}^2 \text{ saat}$ olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, 1.6 bar basınçta filtrasyon akısının önemli miktarda düştüğü görülmektedir. Bunun temel sebebi, mikroalgal kültürün basıncın etkisi ile membran yüzeyinde önemli ölçüde birikmesi ve membran gözeneklerini tıkamasının yanı sıra yüzeyde tabaka oluşturmaları olarak düşünülmektedir.



Şekil 4.21 Süzüntü akısı üzerinde transmembran basıncının etkisi, MV020 membran (CFV=0.78 m/s, $T=25^\circ\text{C}$)

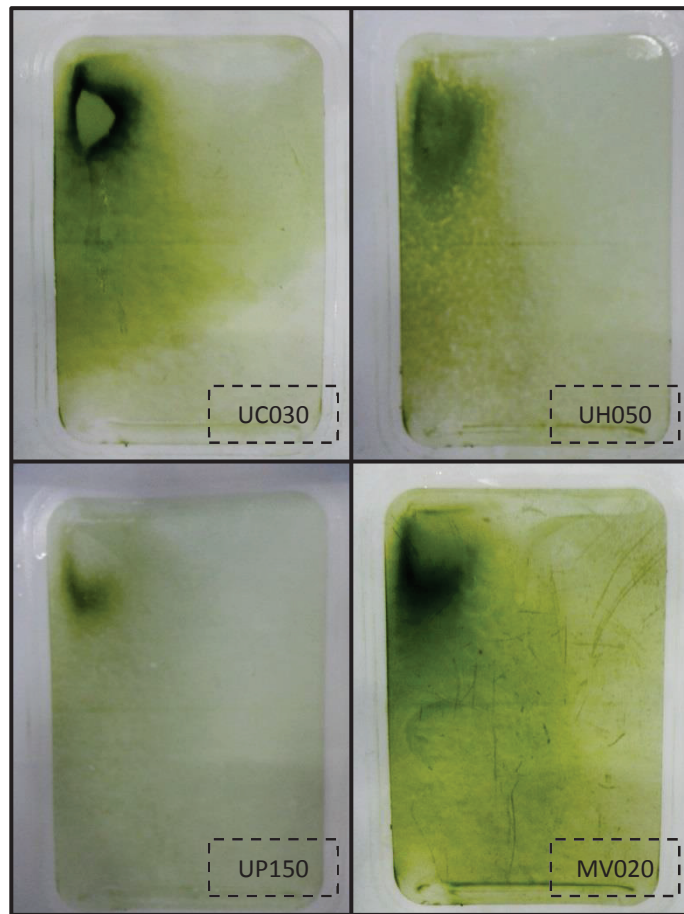
Membranların kademeli basınç artışı yöntemine bağlı filtrasyon akılarındaki değişimler $f=A \cdot x / (B+x)$ fonksiyonuna göre modellenerek hasat çalışmalarının kritik akı bölgesinde gerçekleştirilmesi için gerekli olan optimum işletme basınçları tespit edilmiştir

(Çizelge 4.4). Tek dikdörge hiperbol modeline göre hesaplanan regresyon analizindeki sabitler (A ve B) ve determinasyon katsayıları (R^2) Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3 Membranların basınç-akı değerlerine uyarlanan fonksiyonun sabitleri ve R^2 değerleri

Membran	A	B	R^2
MV020	158.378	0.148	0.996
UC030	177.939	0.287	0.999
UH050	366.495	0.822	0.995
UP150	171.036	0.358	0.996

Tahmin edilen değerlerin gerçek değerler ile ilişkisini gösteren determinasyon katsayıları (R^2) kullanılan membranlar için %99'un üzerinde çıkmıştır. Bu sonuca göre, tahmin edilen değerlerin gerçek değerlere çok yakın olduğu görülmektedir.



Şekil 4.22 Kritik akıda işletilen membranların filtrasyon sonundaki görüntüsü

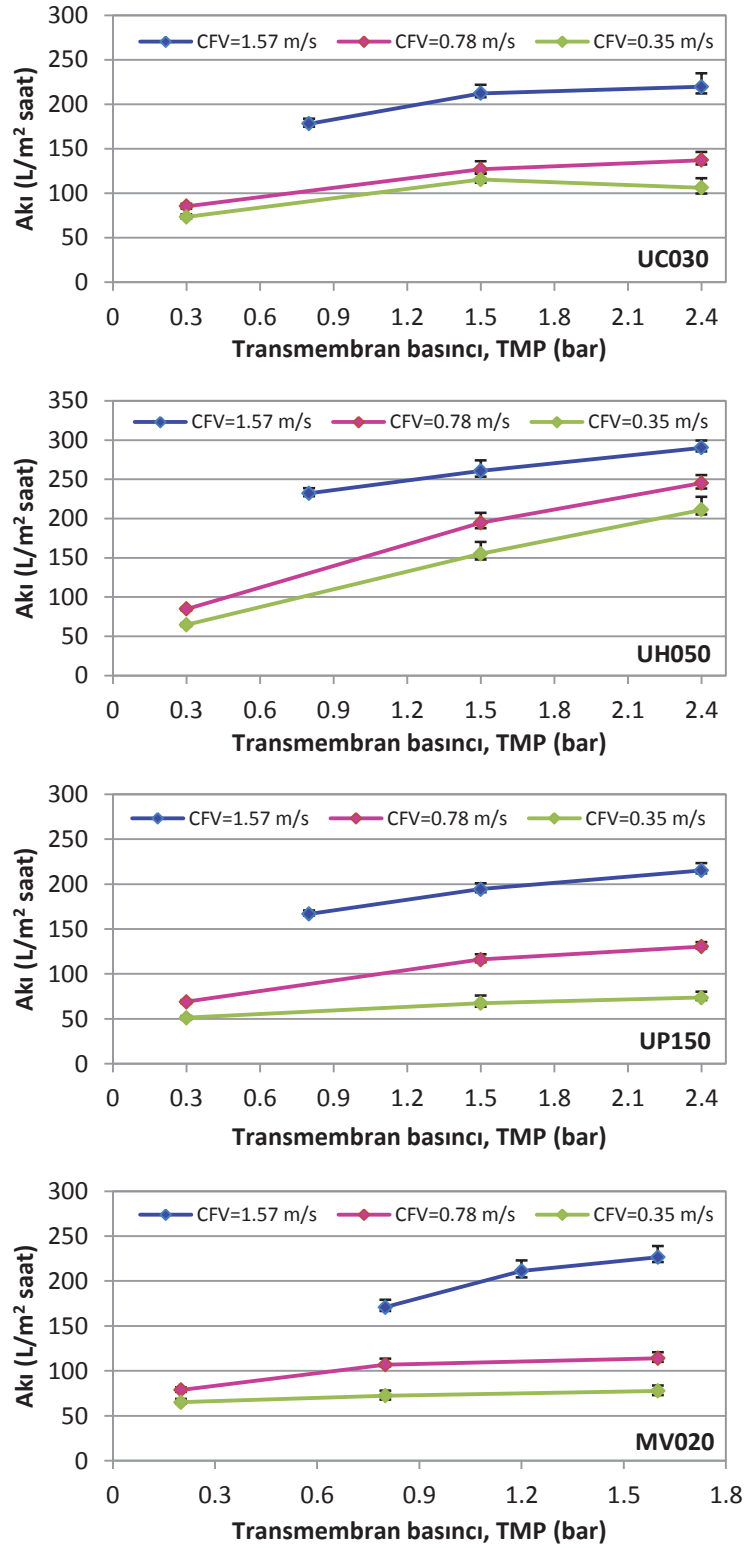
Çizelge 4.4 Kritik akı için tahmini basınç değerleri

Membran	Kritik akı (L/m ² saat)	Basınç (bar)
MV020	118	~0.45
UC030	125	~0.70
UH050	170	~0.70
UP150	120	~0.85

Bu çalışmada hesaplanan kritik akı değerlerine göre membranlar değerlendirildiğinde, MF membranının gözenek boyutlarının büyük olması sebebiyle tıkanma eğiliminin daha fazla olduğu görülmektedir. Tıkanmanın en aza indirilebilmesi için daha düşük transmembran basınçlarının uygulanması gerekmektedir. MV020 membranı için optimum transmembran basıncı yaklaşık 0.45 bar olarak hesaplanmıştır. UF membranlarının ise MV020 membranına göre daha yüksek kritik akı değerlerinde işletilebileceği görülmektedir. Fakat, MF membranına göre işletme basınçları daha yüksektir. Şekil 4.22’de kritik akıda işletilen membranların filtrasyon sonundaki görüntülerine bakıldığında mikroalglerin MV020 membranının yüzeyinde daha fazla biriktiği görülmektedir. Kritik akı hesaplamalarına göre en iyi performans gösteren membran UH050 membranı olmuştur. Bunu farklılığın temel sebebi membran karakteristiğinin (ör. gözenek çapı, morfoloji, hidrofilik afinite) diğerlerine göre farklı olması olarak düşünülmektedir.

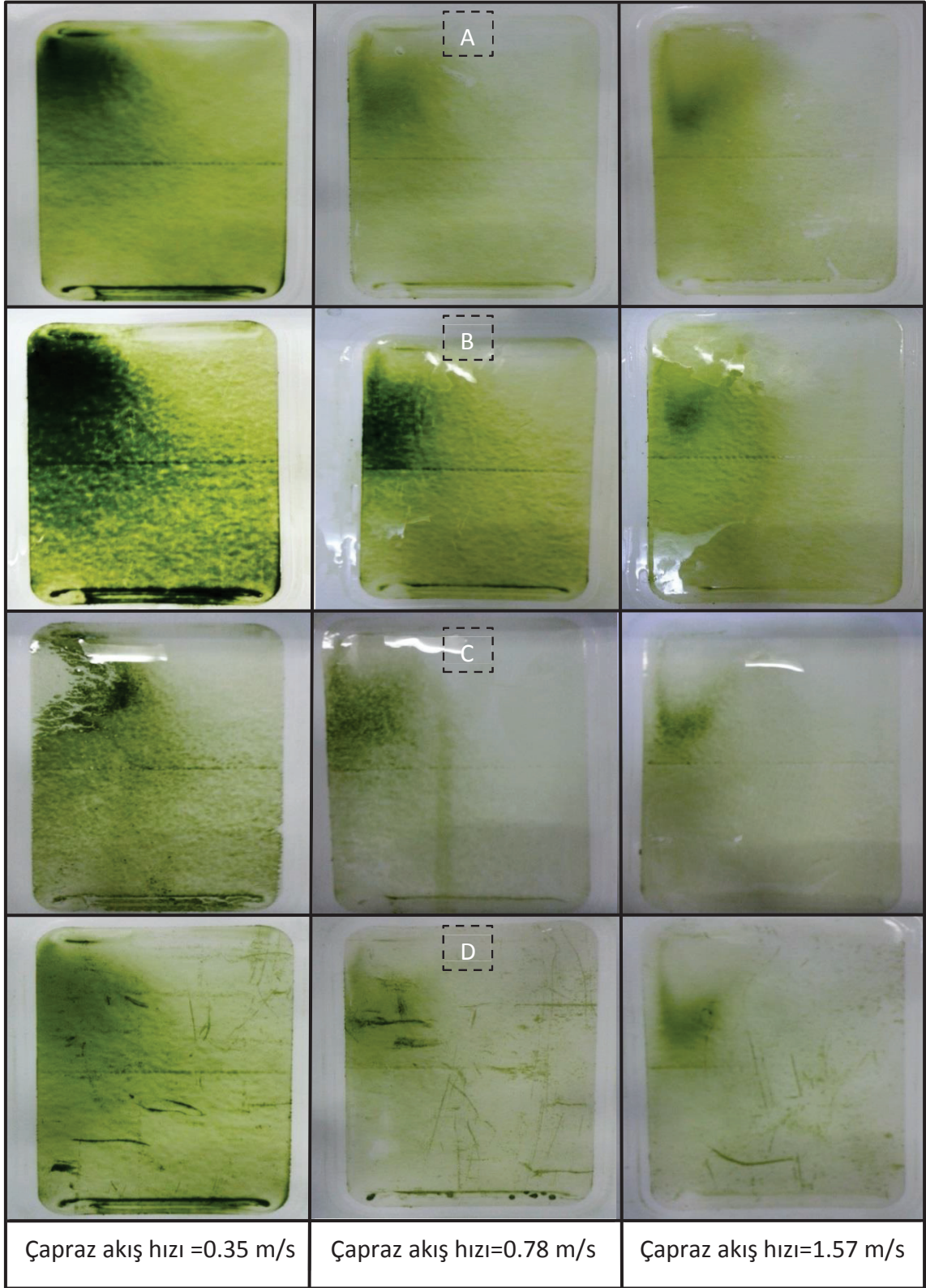
4.2.1.2 Transmembran Basıncının ve Çapraz Akış Hızının Filtrasyon Akısı Üzerindeki Etkisi

Şekil 4.23 membranların farklı transmembran basınçlarında 60 dakikalık filtrasyon sonunda kararlı durumdaki süzüntü akılarını göstermektedir. Birçok durumda, membranların işletme basınçlarının artmasıyla süzüntü akıları da artar. Bu durum hem UF hem de MF membranları için gözlenebilir [268]. UF membranları için basıncın 0.3 bar’dan 1.5 bar’a yükseltilmesi ile süzüntü akısı oldukça artmıştır. Fakat basınç 2.4 bar’a yükseltildiğinde süzüntü akısında önemli bir artış olmamıştır. Bunun yanı sıra, UC030 membranında 0.35 m/s çapraz akış hızında basıncın 2.4 bar’a yükseltilmesi ile akı daha da azalmıştır. Buna benzer durumlar polisakkarit içeren diğer organik süspansiyonlarda (ör. bakteri, meyva suyu) da görülmüştür [268]. Bu sonuçlara göre, basıncın artırılması ile süzüntü akısının her zaman artmayacağı söylenebilir.



Şekil 4.23 Membranların kararlı durumdaki süzüntü akısı üzerinde transmembran basıncı ve çapraz akış hızının etkisi ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Şekil 4.24'te farklı çapraz akış hızlarında işletilen membranların görüntüleri görülmektedir.



Şekil 4.24 Farklı çapraz akış hızlarında işletilen membranların fotoğrafları: (A) UC030, (B) UH050, (C) UP150, (D) MV020 (TMP=0.9 bar, $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Membranların basınç artışına göre akı değerleri karşılaştırıldığında, UH050 membranı haricindeki membranların akı değerleri basınç artışı ile önemli ölçüde artmazken UH050 membranının akı değerleri örneğin 0.35 m/s çapraz akış hızı için 0.3 bar'da 64.63 L/m² saat iken 1.5 bar'da 155.04 L/m² saat, 2.4 bar'da ise 211.17 L/m² saat olmuştur. Sun vd. [268] basınç artışı ile membran yüzeyinde biriken mikroalglerin hücre dışı polimerik maddeler salgılayabileceğini ifade etmiştir.

Çapraz akış hızı filtrasyon performansını etkileyen diğer önemli parametredir [268]. Şekil 4.23'te kullanılan membranlar için her bir çapraz akış hızında transmembran basınçlarından bağımsız olarak filtrasyon akısının arttığı görülmektedir. Bu durumun temel sebebi, çapraz akış hızının artması ile mikroalglerin membran yüzeyinde birikmesinin daha zor olması olarak düşünülmektedir. Bu sebeple, çapraz akış hızının artması ile süzüntü akısı artmaktadır. Ahmad vd. [269] benzer şekilde çapraz akışlı membran sistemi ile mikroalglerin hasadı üzerinde araştırma yapmışlardır. Çalışmalarında, çapraz akış hızının artması ile süzüntü akısının arttığını ifade etmişlerdir.

Şekil 4.24'ü incelediğimizde tıkanmaya sebep olan mikroalglerin membran yüzeyindeki birikimi herhangi bir cihaz yardımı olmaksızın çıplak gözle görülebilmektedir. Membranların sol üst köşesinde mikroalgal hücreler daha fazla birikmiştir. Bu birikim zamanla burada filtrasyon için ölü bölge oluşumuna yol açmaktadır. Görüntülerden de görüldüğü gibi birikimin olduğu bölgeler çapraz akış hızının artması ile azalmaktadır. Çapraz akış hızının artması membran yüzeyinde tıkanmanın azalmasını, dolayısıyla süzüntü akısında iyileşmeyi sağladığı görüntülerden de doğrulanmıştır.

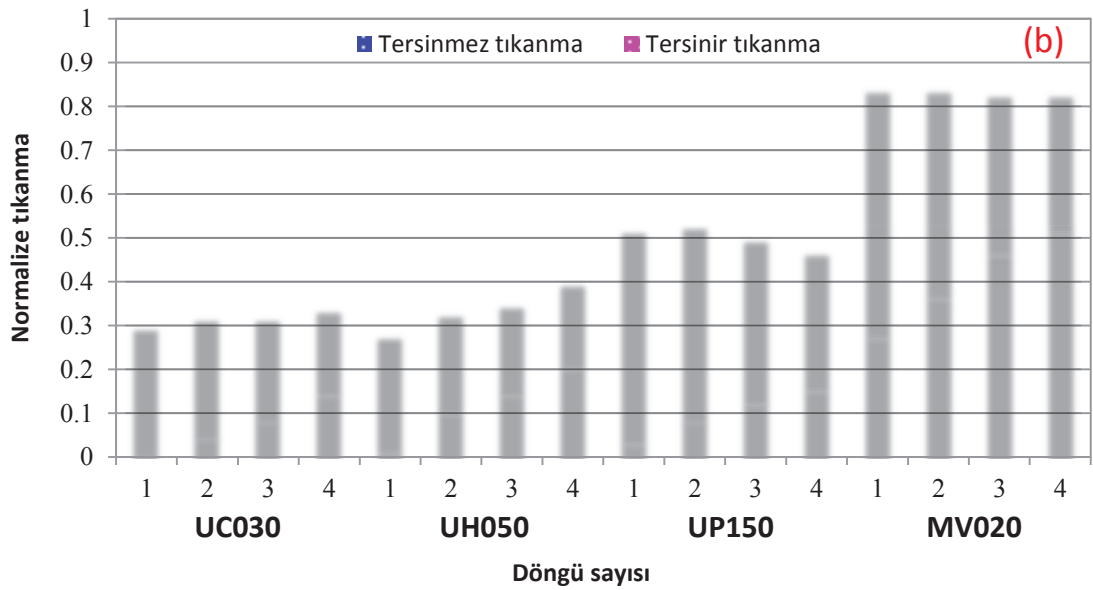
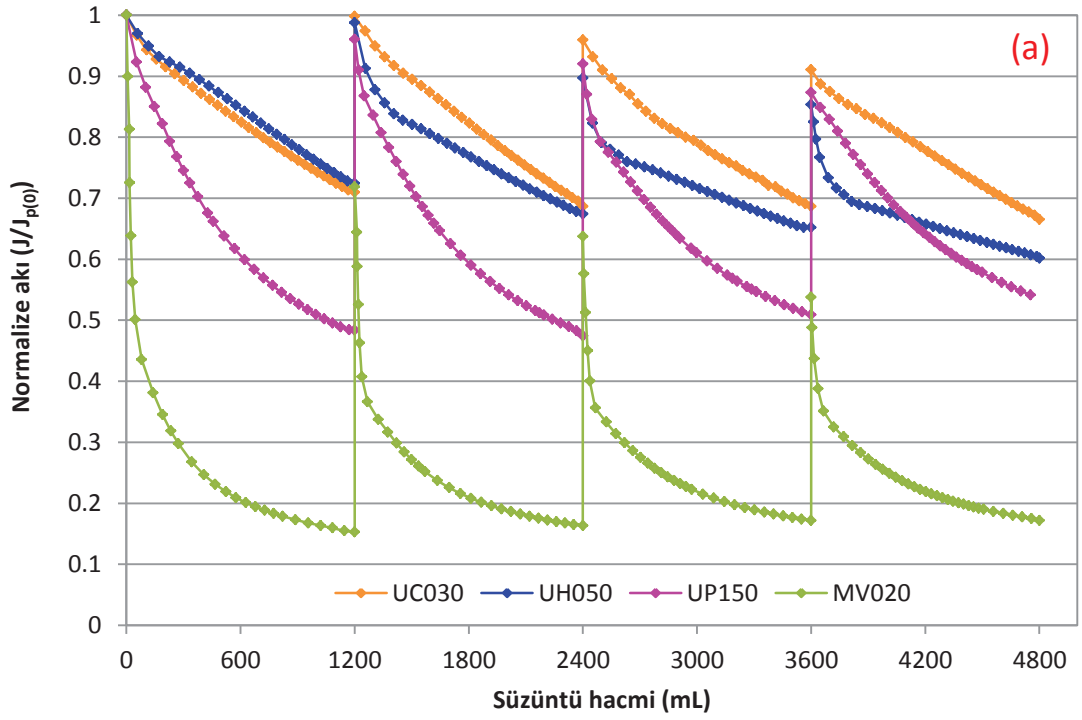
Rossi vd. [238] yüksek çapraz akış hızlarında membran tıkanmasının azalacağını, fakat siyanobakteri hücreleri üzerinde kesme stresinin artacağını ifade etmiştir. Ayrıca, transmembran basıncını artırarak süzüntü akısının iyileştirilemeyeceğini vurgulamıştır.

DeneySEL sonuçlar, membran tıkanmasında membran özelliklerinden ziyade transmembran basıncının ve özellikle çapraz akış hızının etkili olduğunu göstermiştir. Benzer şekilde, Sun vd. [268] UF ve MF membranlarının tıkanma eğilimlerini karşılaştırdığında, gözenek çapı ve porozitenin kek tabakasının oluşumunda çok az etkili olduğunu ifade etmiştir.

4.2.1.3 Tersinir ve Tersinmez Tıkanmalar

Şekil 4.25(a) dört farklı membran kullanılarak gerçekleştirilen mikroalg kültürün filtrasyonu sırasında normalize edilmiş akı değerlerini göstermektedir. Akı eğrileri incelendiğinde, filtrasyonun ilk evrelerinde süzüntü akısının hızlıca düştüğü görülmektedir. Bu durumun temel sebebi mikroalg hücrelerinin filtrasyon işleminin ilk aşamalarında membran gözeneklerini tıkaşmasıdır. Daha sonra gözenekler tıkaşması için membran yüzeyinde mikroalg hücrelerinin zamanla birikmesiyle kek tabakası oluşmaktadır [228]. Bu kek tabakası ayrıca ikincil bir filtrasyon tabakası olarak görev yapabilmektedir [191]. MV020 membranı için bu durum süzüntü hacmi 300 mL'ye ulaşana kadar devam etmiştir. Süzüntü akısındaki bu hızlı düşüş membran yüzeyinde tıkanma tabakasının oluşmasından ve bu tabakanın membran üzerindeki kompaksiyonundan kaynaklanmaktadır. Süzüntü hacmi 600 mL'ye ulaştıktan sonra süzüntü akıları tıkanma hızlarına bağlı olarak 4 filtrasyon döngüsü için benzer eğilimi izlemiştir. Ahmad vd. [269]'de MF membranı ile gerçekleştirdikleri çalışmada mikroalglerin membran yüzeyinde birikmesi sebebiyle filtrasyon deneylerinin başlangıcında süzüntü akısının hızlı bir şekilde düştüğünü rapor etmiştir. Benzer sonuçlar Qu vd. [228] tarafından algal hücrelerin ultrafiltrasyon membranı ile filtrasyonunda rapor edilmiştir. Mikrofiltrasyon membranı (MV020) ultrafiltrasyon membranları (UC030, UH050, UP150) ile karşılaştırıldığında akıdaki azalma MV020'de daha fazla olmuştur. MV020 membranında normalize edilmiş akı değeri 0.15'e kadar düşmüştür. Bu durum büyük membran gözenekleri tıkanma ve daralmaya daha fazla eğilimlidir kabulünü desteklemektedir [270].

Şekil 4.25(b) dört farklı membran türü ile gerçekleştirilen mikroalg hasat çalışmasında membranların tersinir ve tersinmez tıkanma derecelerini göstermektedir. Sonuçlara göre mikroalg hücreler hem tersinir tıkanmaya hem de tersinmez tıkanmaya sebep olmaktadır. Filtrasyon döngüleri boyunca bütün membranlarda tersinmez tıkanma giderek artarken, tersinir tıkanma kısmen azalmıştır. Literatürde, mikroalg hücreler tarafından salgılanan hücre dışı organik maddelerin (EOM) tersinmez tıkanma üzerinde önemli rol oynadığı rapor edilmiştir [262].



Şekil 4.25 Membranların filtrasyon sırasında akı değişimleri (a) ve tersinir-tersinmez tıkanma dereceleri (b) (TMP=0.9 bar, CFV=0.78 m/s, T=25 °C)

Filtrasyon döngüleri sonunda tersinmez tıkanma yüzdeleri UC030, UH050, UP150, MV020 membranları için sırasıyla %15, %21, %16, %52'dir. Bu sonuçlar, MF membranlarının UF membranlarına göre tersinmez tıkanmaya daha fazla eğilimli olduğunu göstermektedir. Bu durum büyük olasılıkla hücre dışı organik maddelerle (EOM) doğrudan etkileşim halinde olan membran gözeneklerinden kaynaklanmaktadır.

Benzer şekilde, Qu vd. [270] membran ile EOM arasındaki hidrofobik etkileşimin tersinmez tıkanmaya sebep olduğunu ifade etmiştir.

Şekil 4.25(b)'de UP150 ve MV020 membranlarının tersinir tıkanma dereceleri açısından benzer sonuçlara sahip oldukları görülmektedir. Bu sonuç, mikroalg hasadında membran gözenek boyutlarının tersinir tıkanma ile ilişkili olmadığını göstermektedir. Bu durum membranların geri yıkama sonucunda tekrar kullanımını etkileyen membran malzemesinin özellikleriyle ilgili olabilir. Bu çalışmada, hidrofilik polietersülfon (PESH) malzemeden üretilmiş MV020 membranı, kullanılan diğer UF membranlarına göre tersinir tıkanma derecesi bakımından en iyi performansı göstermiştir.

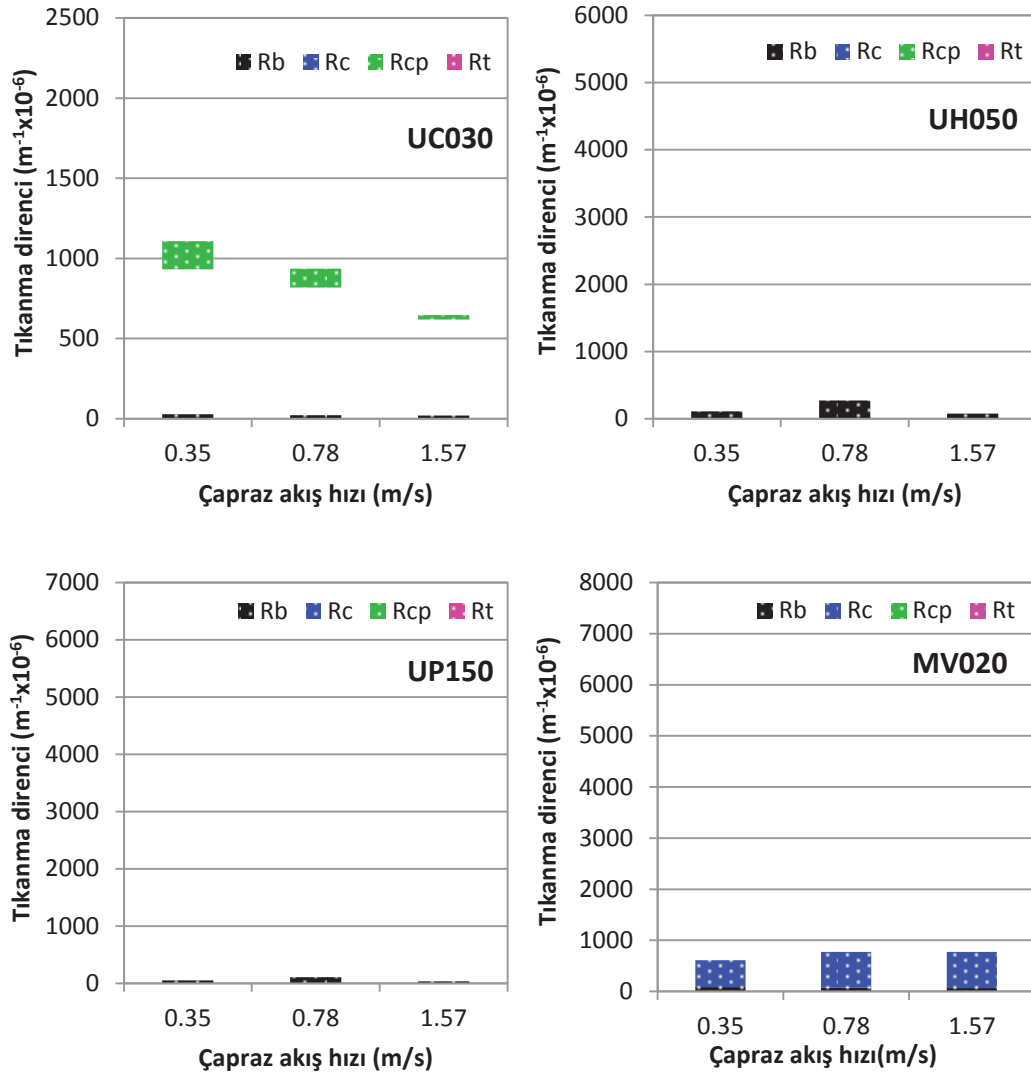
4.2.1.4 Filtrasyon Dirençleri

Birçok araştırmacı tarafından çapraz akışlı membran filtrasyonunda akı azalmasının nasıl gerçekleştiğini tanımlamak için çeşitli tıkanma mekanizmaları önerilmiştir. Bu tıkanma mekanizmaları konsantrasyon polarizasyonu, kek oluşumu ve gözeneklerin tıkanmasıdır [271]. Bu mekanizmalar membran yüzeyinde ilave filtrasyon direnci oluşmasına sebep olmaktadır [269]. Mikroalgal hücrelerin filtrasyonundan kaynaklanan bu dirençler Eşitlik 2.12-2.15 kullanılarak hesaplanmıştır.

Şekil 4.26 farklı çapraz akış hızlarında 45 dakikalık filtrasyon çalışması sonrasındaki nihai filtrasyon dirençlerini göstermektedir. Membranın iç direncinden kaynaklanan membran direnci hesaplamalarda ihmal edilmiştir. Hesaplamalar sadece tıkanmadan kaynaklanan dirençleri ifade etmektedir.

Sonuçlar incelendiğinde, çapraz akış hızı arttıkça gözenek tıkanma direnci haricinde bütün filtrasyon dirençlerinin azaldığı görülmektedir. Daha önce bahsedildiği gibi çapraz akış hızının artması daha güçlü kesme kuvvetinin oluşmasına sebep olmaktadır. Böylece, mikroalg hücrelerinin membran yüzeyinde birikmesi daha zor olmaktadır ve filtrasyon dirençleri düşmektedir [272].

Çapraz akış hızının düşmesi mikroalglerin membran yüzeyinde birikmesine ve kek direncinin oluşmasına sebep olabilir. Kullanılan membranlarda, filtrasyon başlangıcında mikroalg hücreleri membran yüzeyinde kompaksiyona sebep olmazken, daha sonra kek tabakası kalınlığı zamanla artarak sabit bir seviyeye ulaşmıştır.



Şekil 4.26 Membranların farklı çapraz akış hızlarındaki tıkanma dirençleri (TMP=0.9 bar, $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

UF membranları için tüm filtrasyon dirençleri içerisinde kek tabakası direnci, (R_c) mikroalg hücrelerinin doğrudan membran yüzeyinde biriktiği ve önemli derecede kek direncine sebep olduğu için önemlidir.

Mikroalg hücrelerinin çaplarının membran gözeneklerinden büyük olması sebebiyle hücreler membran gözeneklerine nüfuz edemez ve gözeneklerin tıkanmasına yol açamaz. Dolayısıyla, kullanılan membranlar için gözeneklerin tıkanması sebebiyle meydana gelen R_b direnci ihmal edilebilir seviyelerdedir.

MV020 membranı için bütün çapraz akış hızlarında konsantrasyon polarizasyonu (R_{cp}) direnci yüksektir ve çapraz akış hızı azaldıkça artmaktadır. Mikroalg hücrelerinin

membran yüzeyinde bulunan kütle transfer sınır tabakası yakınında birikmesi sebebiyle filtrasyon performansı düşmektedir. Bu durum süzüntü ve konsantre arasındaki osmotik basınçtan kaynaklanmaktadır. Meydana gelen bu olay akı azalması üzerinde konsantrasyon polarizasyonunun etkisini göstermektedir. Ahmad vd. [269] membran yüzeyine yakın bölgede hidrodinamik koşulların iyileştirilmesiyle membran akısının arttırılabileceğini rapor etmiştir.

Babel ve Takizawa [273] membran tıkanması üzerinde yaptıkları araştırmada, *Chlorella* türü algler için kek direncinin oluşmasında membran malzemesinin önemsiz olduğunu rapor etmiştir. Ayrıca, filtrasyon dirençlerinin besleme çözeltisi konsantrasyonunun artması ile artış gösterdiğini ifade etmişlerdir [273].

Deneysel sonuçlar, çapraz akış hızının yanı sıra membran gözenekleri ve membran malzemesinin de bir dereceye kadar filtrasyon dirençleri üzerinde etkili olduğunu göstermiştir.

4.2.1.5 Konsantrasyon Faktörü ve Hacimsel Azaltma Faktörü

Membranların hasat verimi konsantrasyon faktörü (KF) [274], hacimsel azaltma faktörü (HAF) [223] ve mikroalg kazanım oranı [220] ile belirlenmiştir. Membranların hasat verimi Eşitlik 4.1-4.3'e göre hesaplanmıştır.

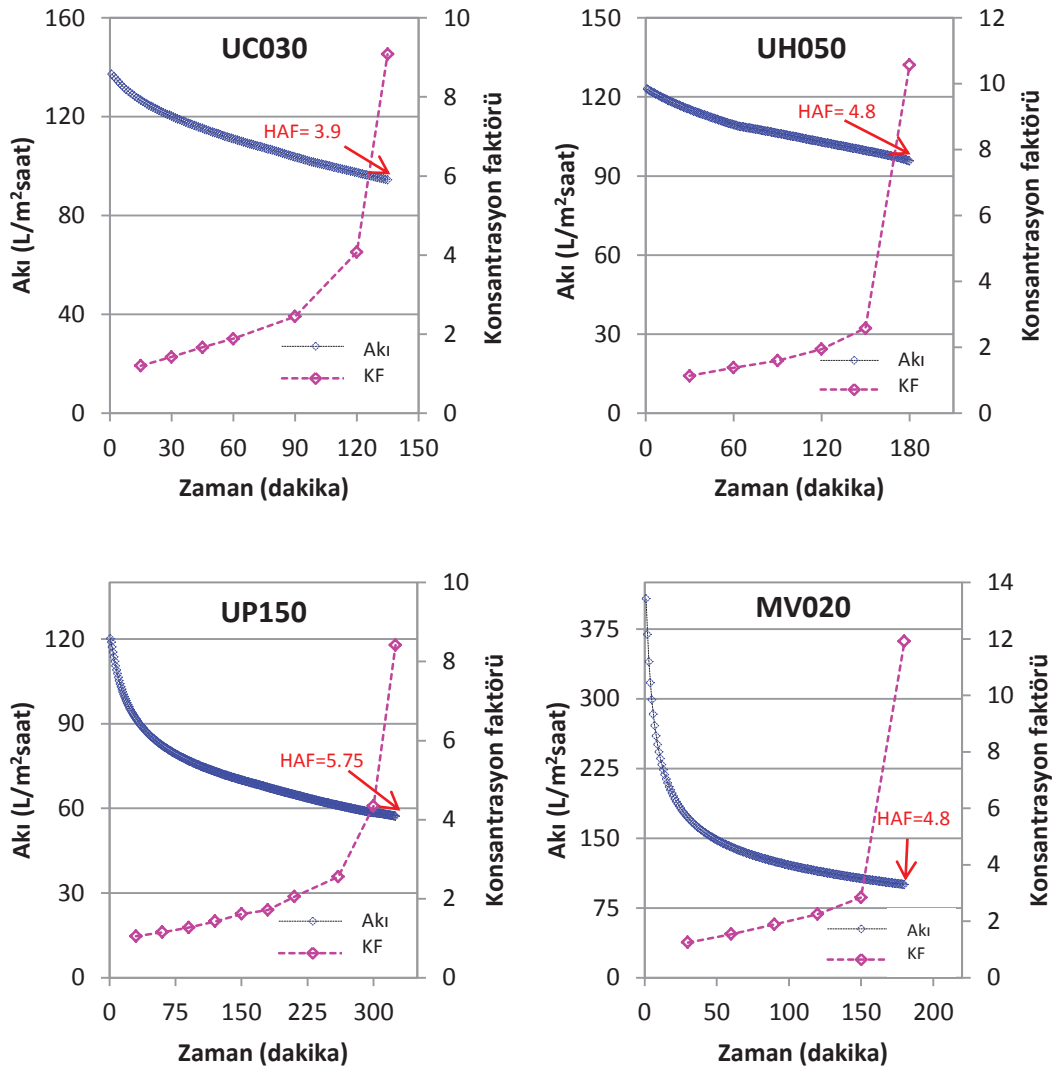
$$\text{Konsantrasyon faktörü (KF)} = \frac{C_f}{C_0} \quad (4.1)$$

$$\text{Hacimsel azaltma faktörü (HAF)} = \frac{V_0}{V_f} \quad (4.2)$$

$$\text{Mikroalg kazanımı} = 1 - \frac{OY_{680 \text{ nm süzüntü}}}{OY_{680 \text{ nm besleme}}} \times 100 \quad (4.3)$$

Eşitliklerde, C_f nihai mikroalg konsantrasyonu (g/L), C_0 başlangıç mikroalg konsantrasyonu (g/L), V_0 başlangıçtaki mikroalgal kültür hacmi (L), V_f nihai mikroalgal kültür hacmi (L), $OY_{680 \text{ nm süzüntü}}$ süzüntünün 680 nm'deki optik yoğunluğu, $OY_{680 \text{ nm besleme}}$ başlangıçtaki mikroalgal kültürün 680'nm deki optik yoğunluğu olarak ifade edilmiştir.

Membranların kritik akı bölgesindeki akı değerlerine göre konsantrasyon faktörü, hacimsel azaltma faktörü değerleri Şekil 4.27’de ve mikroalg kazanım oranı değerleri Çizelge 4.5’te verilmiştir.



Şekil 4.27 Membranların akı değerlerine ve zamana göre konsantrasyon faktörleri ve hacimsel azaltma faktörleri

Konsantrasyon faktörü ve hacimsel azaltma faktörlerinin büyüklüğü membran akısı ve zaman ile ilişkilidir. Yüksek akı değerlerinde ve uzun hasat sürelerinde bu değerlerin arttığı görülmektedir. Rossi vd. [223] 40 kda’luk UF membranı ile 0.45 g/L mikroalg biyokütlenin hasadı üzerinde çalışmıştır. Çalışmalarında, yaklaşık 750 dakika işletme süresi sonunda hacimsel azaltma faktörünü 5 olarak hesaplamıştır. Hwang vd. [241] modifiye edilmiş PVDF membranı ile yaptıkları hasat çalışmasında hacimsel konsantrasyon faktörünü ilk 9 saat içerisinde 5’in altında hesaplarken 15. saatte

yaklaşık 10, 17. saatte ise yaklaşık 50 olarak hesaplamıştır. 1.2-1.4 g/L başlangıç mikroalg konsantrasyonu ile gerçekleştirilen çalışmada konsantrasyon faktörü de benzer şekilde artış göstermiştir. 0.45 µm gözenek çapına sahip PVDF membranının mikroalg kazanım oranı ise %70-95 arasında hesaplanmıştır.

Çizelge 4.5 Membranların konsantrasyon faktörü, hacimsel azaltma faktörü ve mikroalg kazanım oranı değerleri

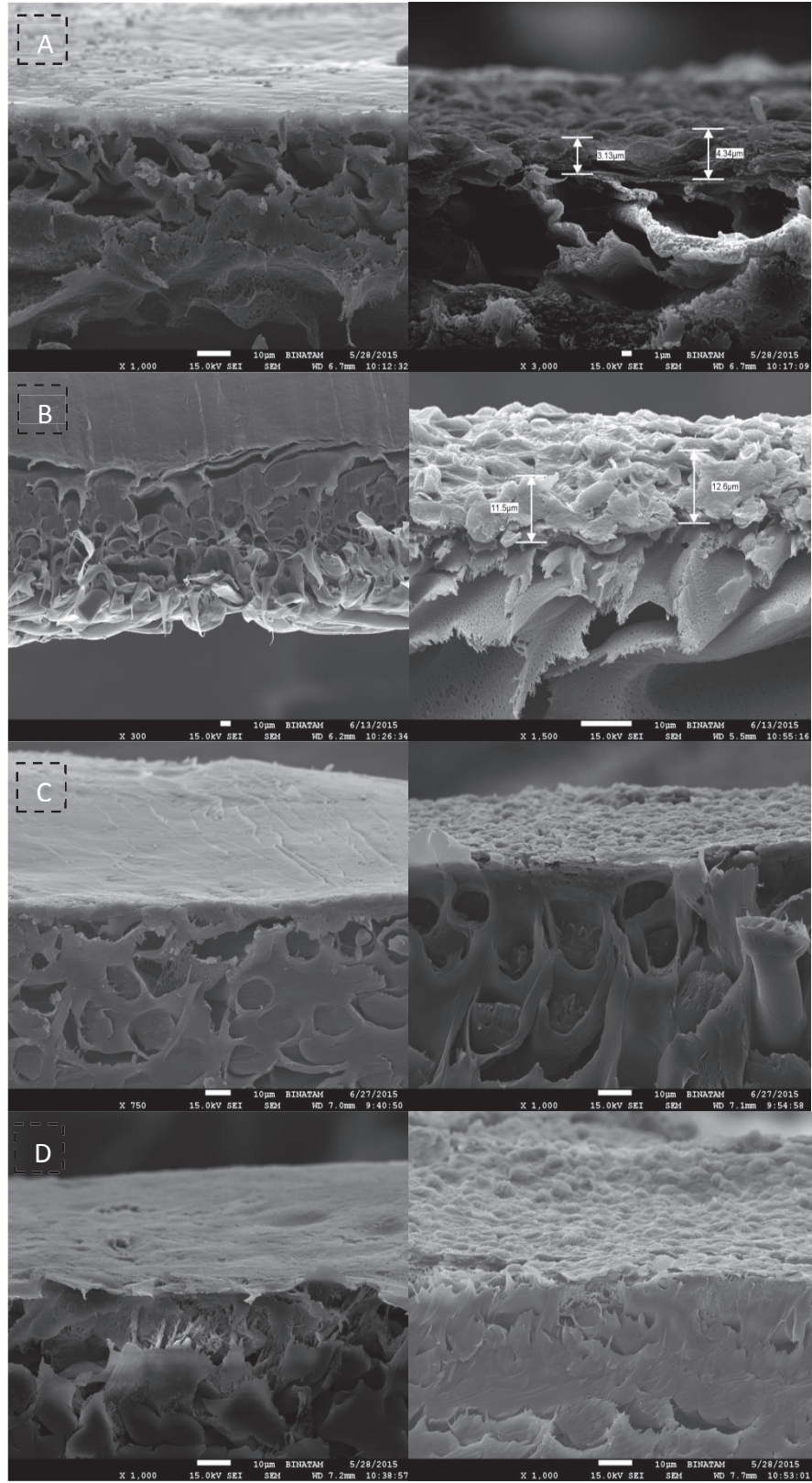
Membran	Konsantrasyon faktörü	Hacimsel azaltma faktörü	Mikroalg kazanımı
MV020	11.90	4.80	%100
UC030	9.08	3.90	%100
UH050	10.56	4.80	%100
UP150	8.41	5.75	%100

Bu çalışmada kullanılan membranların hasat performansı incelendiğinde hasat işleminin son dakikalarında konsantrasyon faktörünün besleme hacminin azalmasına bağlı olarak hızlı bir şekilde arttığı görülmektedir. Bütün membranların konsantrasyon faktörü ve hacimsel azaltma faktörü değerleri neredeyse birbirine yakındır. Membranlar arasındaki performans farklılığı süzüntü akılarına bağlı olarak işletme süreleri açısından değerlendirilebilir. Kullanılan membranlarda mikroalg kazanım oranı yaklaşık %100 olarak hesaplanmıştır.

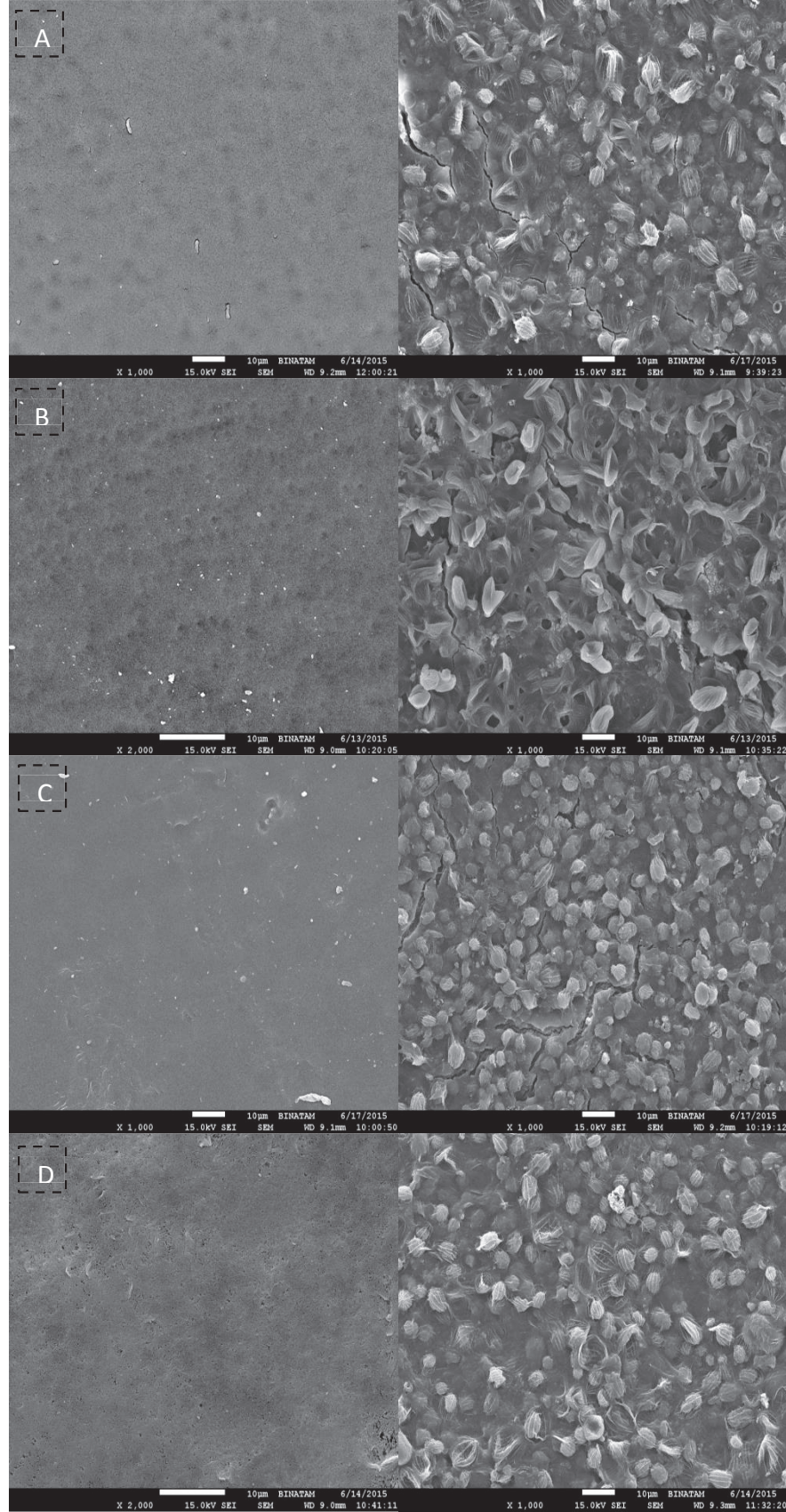
4.2.1.6 Membranların Karakterizasyonu

4.2.1.6.1 Membranların SEM Görüntüleri

Membran yapısını karakterize etmek için birçok yöntem bulunmaktadır. Membran yüzeyini görüntüleyerek sağlanan en yaygın karakterizasyon yöntemlerinden bir tanesi de SEM analizidir [275]. Temiz (solda) ve kullanılmış (sağda) membranların SEM görüntüleri Şekil 4.28 ve Şekil 4.29'da verilmiştir. Membranların yüzey ve kesitleri SEM cihazı kullanılarak incelenmiştir. Şekillerdeki görüntüler incelendiğinde temiz membranların yüzeyleri oldukça temiz ve pürüzsüzdür. Kullanılmış membranlarda ise tam tersine membran yüzeyleri çok sayıda mikroalg hücresi ile kaplanmıştır. Filtrasyon sırasında hızlı akı azalmasının temel sebebi gözenek girişlerindeki boşlukların azalmasından kaynaklanmaktadır [275].



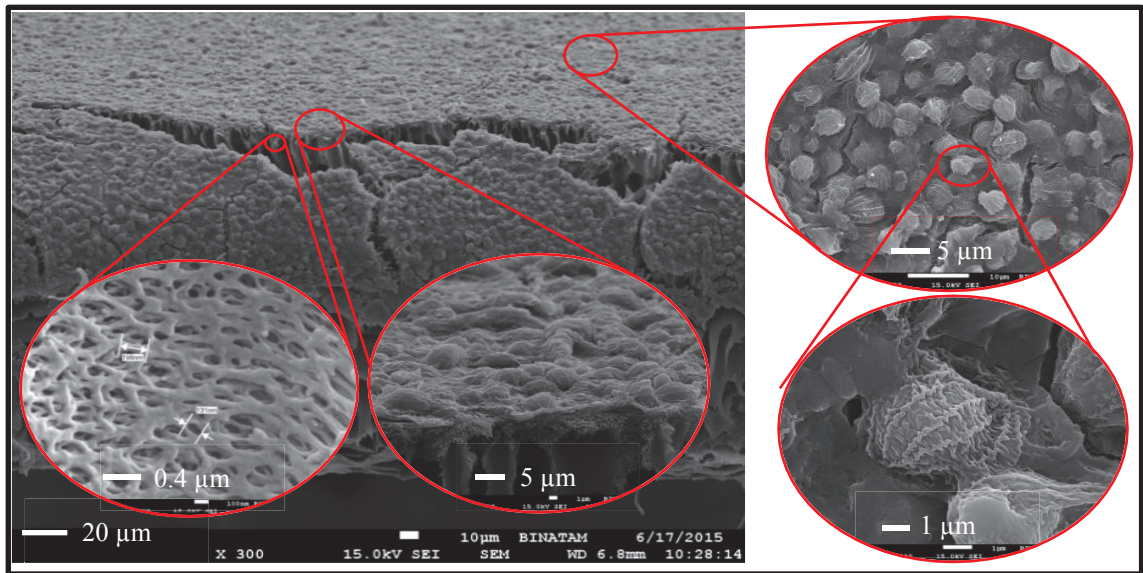
Şekil 4.28 Temiz (solda) ve kullanılmış (sağda) membranların kesitten SEM görüntüleri: (A) UC030, (B) UH050, (C) UP150, (D) MV020 (Kullanılmış membranların işletme şartları: TMP=0.9 bar, CFV=0.78 m/s, $T=25^{\circ}\text{C}$)



Şekil 4.29 Temiz (solda) ve kullanılmış (sağda) membranların yüzeyden SEM görüntüleri: (A) UC030, (B) UH050, (C) UP150, (D) MV020 (Kullanılmış membranların işletme şartları: TMP=0.9 bar, CFV=0.78 m/s, T=25 °C)

Bununla birlikte, kullanılmış membranların kesit görüntülerine bakıldığında mikroalg hücrelerinin çapları membran gözeneklerinden büyük olduğu için gözeneklerin iç kısımları mikroalg hücreleri tarafından bloke edilmemiştir.

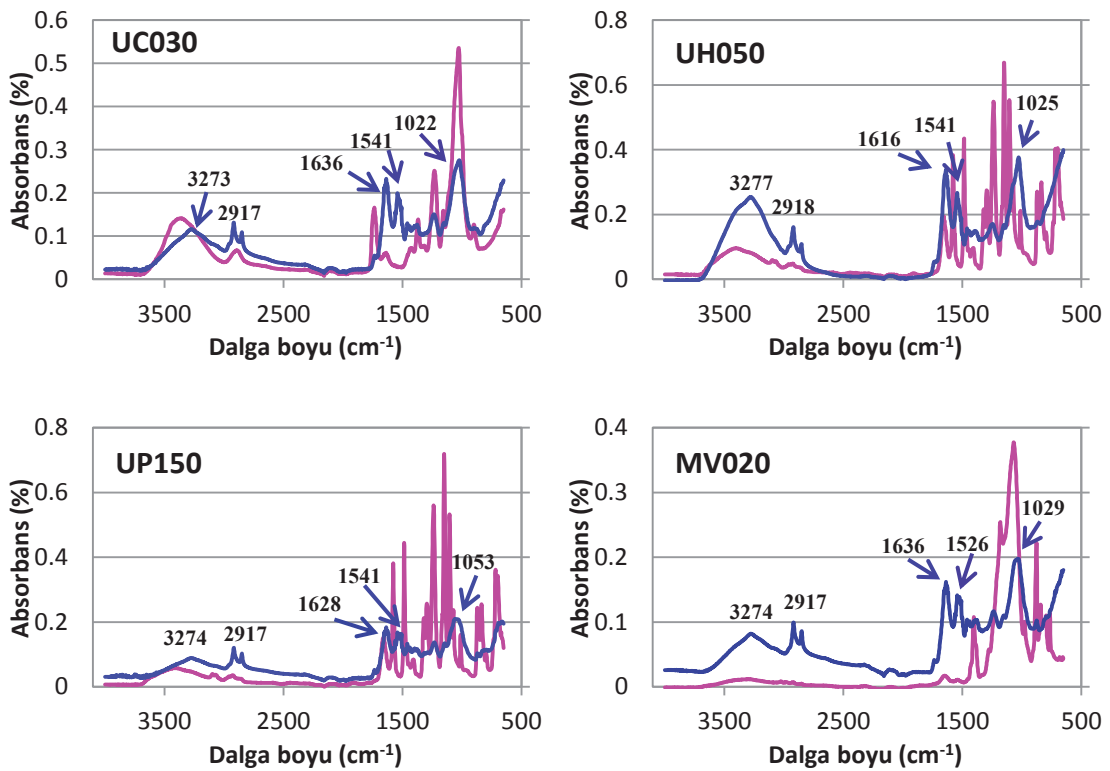
Membran yüzeyinde oluşan algal kek tabakasının kalınlığı da SEM cihazı ile ölçülmüştür. UC030 ve UH050 membranları için kek kalınlıkları sırasıyla 3.73 μm ve 12.05 μm olarak ölçülmüştür. Kek tabakası kalınlıklarındaki bu farklılığın temel sebebi membran özelliklerinden kaynaklanabilir. Yu vd. [276] hücre dışı organik maddelerden (EOM) kaynaklanan membran yüzeyindeki kek tabakası kalınlığını 0.56 μm olarak rapor etmiştir. Zhang vd. [190] bir model kullanarak algal kek tabakası kalınlığının zamanla değişimini hesaplamıştır ve 30 dakikalık filtrasyon sonunda yaklaşık olarak 12.3 μm bulmuştur. Bu sonuçlar, membran yüzeyindeki kek tabakası kalınlığının kirletici çeşidine göre değişebildiğini göstermiştir. Şekil 4.30'da kullanılmış UP150 membranına ait detaylı SEM görüntüleri verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi, membran yüzeyi hücreler ile kaplanmış iken gözenekler ve destek tabakası temizdir. Membran gözeneklerinin boyutları mikroalg hücrelerinden küçük olması sebebiyle hücrelerin geçişine izin vermemiştir. Şekilde ayrıca membran yüzeyinde bulunan bir mikroalg hücresinin yapısı görülmektedir.



Şekil 4.30 Kullanılmış UP150 membranına ait detaylı SEM görüntüsü (TMP=0.9 bar, CFV=0.78 m/s, T=25 °C)

4.2.1.6.2 Membranların ATR-FTIR Spektrumları

Membran üzerindeki organik kirleticilerin yapısı ATR-FTIR kullanılarak analiz edilebilir [228]. ATR-FTIR spektrumları kirleticilerin karakteristik fonksiyonel gruplarını göstermektedir. Şekil 4.31 temiz ve kullanılmış membranların karakteristik adsorpsiyon piklerini göstermektedir. Şekil 4.31’de açıkça görüldüğü gibi, temiz ve kirlenmiş membranlar arasında önemli farklılıklar vardır. Ayrıca, tüm kullanılmış membranlar benzer fonksiyonel gruplara sahiptir. Kirlenmiş membranlar için güçlü absorpsiyon bantları 3273–3277, 2917–2918, 1628–1636, 1526–1541 ve 1022–1053 cm^{-1} aralıklarında baskındır. Bu bantlar sırasıyla proteinlerden Amit A’nın $\nu(\text{N-H})$ bağı [232], yağlardan metilenin $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ gerilme bandı [277], protein gruplarına ait Amit I’in $\nu(\text{C=O})$ gerilme bandı ve Amit II’nin $\nu(\text{N-H})$ eğilme bandı [233] ve son olarak karbonhidratlardan polisakkaritlerin $\nu(\text{C-O-C})$ gerilme bantlarından [278] oluşmaktadır.



Şekil 4.31 Membranların ATR-FTIR analizleri: Pembe ve koyu mavi pikler sırasıyla temiz ve kullanılmış membranlara aittir (kullanılmış membranların işletme şartları: TMP=0.9 bar, CFV=0.78 m/s, $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

FTIR analizleri ile belirlenen bu organiklerin miktarları alg türüne, büyüme fazına ve büyüme koşullarına göre değişebilir. Ayrıca, çapraz akış filtrasyonu sırasında mikroalg hücreleri yüksek kesme kuvvetinin etkisi ile hücre dışı organik maddeler (ör. proteinler, polisakkaritler ve yağlar) salgılayabilir. Birçok çalışma proteinlerin ve polisakkaritlerin membran tıkanmasında önemli rol oynadıklarını göstermiştir [190], [238], [279]. Bu çalışmada da benzer şekilde proteinler, polisakkaritler ve yağlar içeren hücre dışı organik maddeler ile birlikte mikroalg hücrelerinin önemli derecede membran tıkanmasına sebep olduğu tespit edilmiştir.

4.2.1.6.3 Membranların Temas Açısı Analizleri

Membran yüzeyinin hidrofobikliği/hidrofilikliği temas açısı ölçümleri ile belirlenebilir [225]. Bu çalışmada, temiz membranlar ve farklı çapraz akış hızlarında işletilen kullanılmış membranlar temas açısı ölçümleri ile karakterize edilmiştir (Çizelge 4.6).

Çizelge 4.6 Farklı çapraz akış hızlarında işletilen kullanılmış membranların temas açıları (TMP=0.9 bar, $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

İşletme şartları	Membran			
	UC030	UH050	UP150	MV020
Temiz membran	9.19±1.33	66.72±1.31	67.59±1.14	50.66±1.39
CFV=0.35 m/s	57.40±1.22	53.80±1.07	53.12±1.76	57.15±0.96
CFV=0.78 m/s	59.76±1.01	55.19±1.18	57.69±1.16	69.76±1.03
CFV=1.57 m/s	67.66±1.68	63.45±1.59	69.21±1.61	68.55±1.68

Temas açısı sonuçları, mikroalglerden kaynaklanan membran tıkanmasının membranların temas açılarını değiştirebileceğini ve dolayısıyla süzüntü akısının azalabileceğini göstermiştir.

UC030 membranının temas açısı sonuçları incelendiğinde temiz ve kullanılmış membranların temas açılarının oldukça farklı olduğu görülmektedir. Temiz UC030 membranı $9.19\pm1.33^{\circ}$ temas açısı ile oldukça hidrofilik bir yüzeye sahiptir. Mikroalgal hücreler tarafından membranın tıkanmasıyla, temas açısı değerleri de çapraz akış hızına bağlı olarak artmıştır. Kirlenmiş UC030 membranının 0.35, 0.78, ve 1.57 m/s

çapraz akış hızlarındaki temas açısı değerleri sırasıyla $57.40 \pm 1.22^\circ$, $59.76 \pm 1.01^\circ$ ve $67.66 \pm 1.68^\circ$ olarak ölçülmüştür. Bu sonuca göre, mikroalgal hücrelerin membran yüzeyinde seçici bir tabaka vazifesi gördüğünü ve mikroalgal tıkanmanın membran hidrofobikliğini artırdığı söylenebilir.

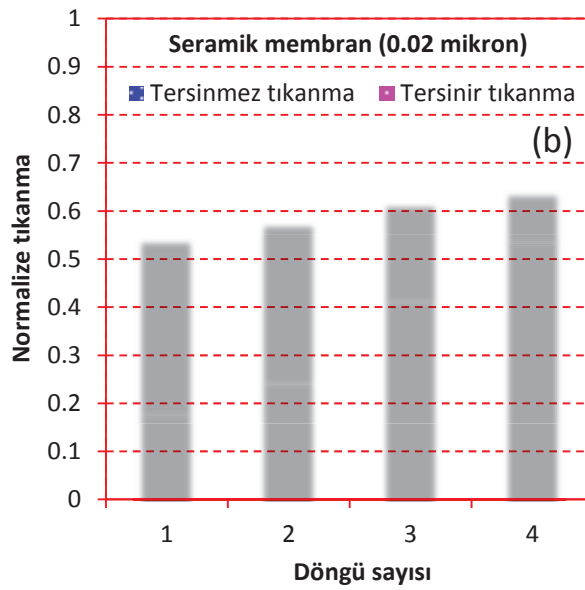
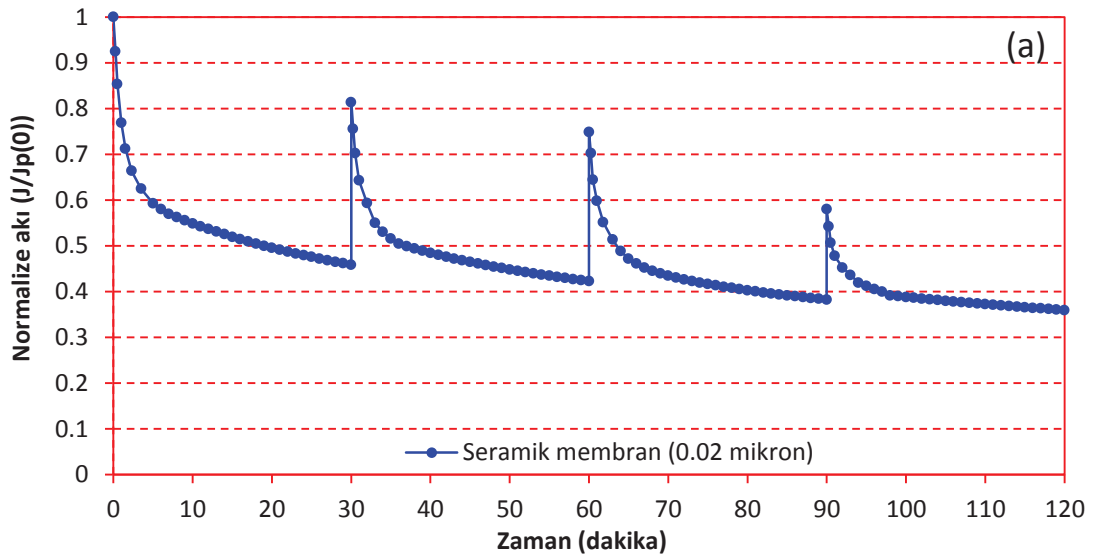
UC030 membranının tam tersi bir durum UH050 membranında görülmüştür. UH050 membranında temiz membranın temas açısı değeri mikroalgal tıkanma ile azalmıştır. Bunun temel sebebi mikroalgal tıkanma sonucunda membran yüzeyinde oluşan biyolojik kirlilik tabakasının hidrofobik/hidrofilik karakterinden kaynaklanmaktadır. Her iki membranın temas açıları arasındaki farklılığın membran malzemesinden kaynaklanabildiği düşünülmektedir. Ayrıca, membranların temas açıları çapraz akış hızı arttıkça artış göstermiştir. Bu durum, organik maddelerin salgılanmasına ve hücre yıkımına sebep olan yüksek kesme stresinin etkisiyle meydana gelmiş olabilir.

4.2.2 Seramik Membran Modülü ile Gerçekleştirilen Çalışmalar

Şekil 4.32(a) $0.02 \mu\text{m}$ gözenek boyutuna sahip seramik membran (üretici firma: Toho Ceramic Technology Co., Ltd) kullanılarak gerçekleştirilen mikroalgal kültürün filtrasyonu sırasında normalize edilmiş akı değerlerini göstermektedir. Akı eğrileri incelendiğinde polimerik UF ve MF membranlarında olduğu gibi filtrasyonun özellikle ilk 5 dakikası içerisinde süzüntü akısının hızlı bir şekilde azaldığı görülmektedir. Bu durum, kullanılan membrandan bağımsız olarak mikroalgal hücrelerin membran gözeneklerini hızlı bir şekilde tıkaması sebebiyle meydana gelmektedir. Bu çalışmada, seramik membranda 30'ar dakikalık 4 filtrasyon döngüsü boyunca meydana gelen tersinir ve tersinmez membran tıkanmaları incelenmiştir. Her 30 dakikalık hasat çalışmasından sonra membran, 2 bar basınç altında 2.5 litre saf su ile temizlenmiştir.

Şekil 4.32(b) seramik membran ile gerçekleştirilen mikroalg hasat çalışmasında membranların tersinir ve tersinmez tıkanma derecelerini göstermektedir. Sonuçlar incelendiğinde, mikroalgal hücreler polimerik membranlarda olduğu gibi hem tersinir hem de tersinmez tıkanmaya sebep olmuştur. $0.02 \mu\text{m}$ seramik membranda tersinmez tıkanma dereceleri, filtrasyon döngüleri sonunda sırasıyla yaklaşık %19, %25, %42 ve %54 olarak hesaplanmıştır. Tersinir tıkanma ise her bir döngü sonunda tersinmez

tıkanmaya dönüşerek azalmıştır. Toplam tıkanma, birinci filtrasyon sonunda %54 iken dördüncü döngü sonunda %64'e yükselmiştir.



Şekil 4.32 Seramik membranın filtrasyon sırasındaki akı değişimi (a) ve tersinir-tersinmez tıkanma derecesi (b) (TMP=0.5 bar, CFV=2 m/s, $T=25^{\circ}\text{C}$)

Membran gözeneklerinin küçük olması sebebiyle mikroalglerden kaynaklanan tıkanma oldukça fazla olmuştur. Ayrıca her bir filtrasyon döngüsü sonrasında saf suyla gerçekleştirilen yıkama işlemi ile tersinmez tıkanma önlenememiştir.

Çalışma sonunda, seramik membrana NaOH ile kimyasal temizleme yapılmıştır. Kimyasal temizleme işlemi membran modülü saf su ile temizlendikten sonra gerçekleştirilmiştir. Sistemden 15 dakika boyunca 10 g/L NaOH çözeltisi (40°C)

geçirilmiştir (TMP=1 bar, CFV=2 m/s). Daha sonra 15 dakika boyunca tekrar saf su ile durulanmıştır (TMP=1 bar, CFV=2 m/s).

Temiz membranın saf su akısı başlangıçta 579 ± 1 L/m² saat bar iken dördüncü filtrasyon döngüsü sonunda 188 ± 3 L/m² saat bar olarak ölçülmüştür. Kimyasal temizleme sonrasında ise saf su akısı 340 ± 2 L/m² saat bar'a yükselmiştir. Kimyasal temizleme ile filtrasyon sonrasında akıda yaklaşık %26 geri kazanım gerçekleşmiştir. Bu oran sürekli işletilecek sistemler için yeterli değildir. 0.02 µm seramik membran ile mikroalg hasat çalışmasında önemli ölçüde tersinmez ve geri döndürülemez tıkanma meydana gelmiştir. Bu sebeple, mikroalglerin hasadı için bu tip membranların kullanılmasının uygun olmayacağı düşünülmektedir.

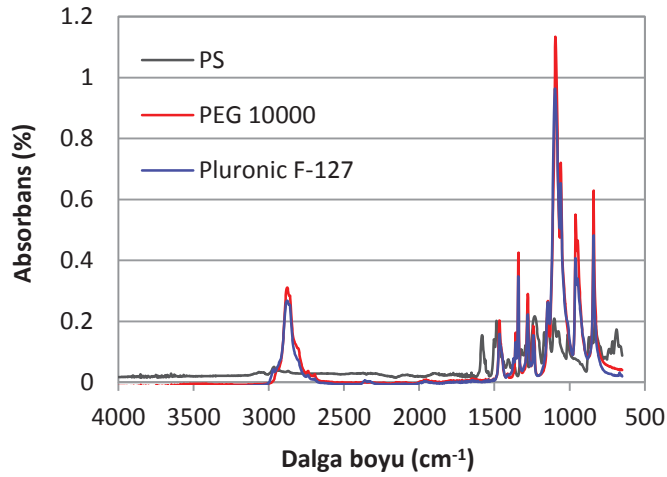
4.3 Dikey Akışlı Membran Sistemi ile Hasat Çalışmaları

Bu çalışmada, dikey akışlı membran sisteminde (Şekil 3.5 (b)) faz dönüşümü yöntemine göre üretilen polimerik membranlar kullanılmıştır. İlk olarak SEM, AFM, Hidrofobisite/hidrofilisite ve EDS analizleri ile üretilen membranların karakterizasyonu yapılmıştır. Daha sonra, mikroalg hücreler tarafından meydana gelen membran tıkanması incelenmiştir. Farklı polimer kompozisyonlarında üretilen membranların tersinir ve tersinmez tıkanma potansiyelleri ve tıkanma mekanizmaları araştırılmıştır. Farklı mikroalg konsantrasyonlarında ve farklı basınçlarda hasat çalışmaları yapılarak bu parametrelerin akı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Ayrıca, kimyasal temizleme ile geri kazanılabilen tıkanma yüzdeleri hesaplanmıştır. Ek olarak, mikroalg hücrelerin sebep olduğu membran tıkanmasını daha iyi anlamak için kullanılmış membranlarda SEM, EDS, ATR-FTIR ve Hidrofobisite/hidrofilisite analizleri yapılmıştır.

4.3.1 Temiz Membranların Karakterizasyonu

Bu çalışmada polisülfon, PEG 10000 ve Pluronik F 127 polimerleri kullanılarak üretilen düz plaka membranlarda mikroalglerin hasadı gerçekleştirilmiştir. Farklı oranlarda (Pluronik F 127/PS; %0-16) hazırlanan polimerik membranların mikroalg hasadında meydana gelen membran tıkanması üzerindeki etkileri incelenmiştir. Pluronik F 127 polimeri hidrofilik özellikte yardımcı polimer olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada Pluronik F 127'nin membran özelliklerini iyileştirerek mikroalg hasadı için tıkanmaya

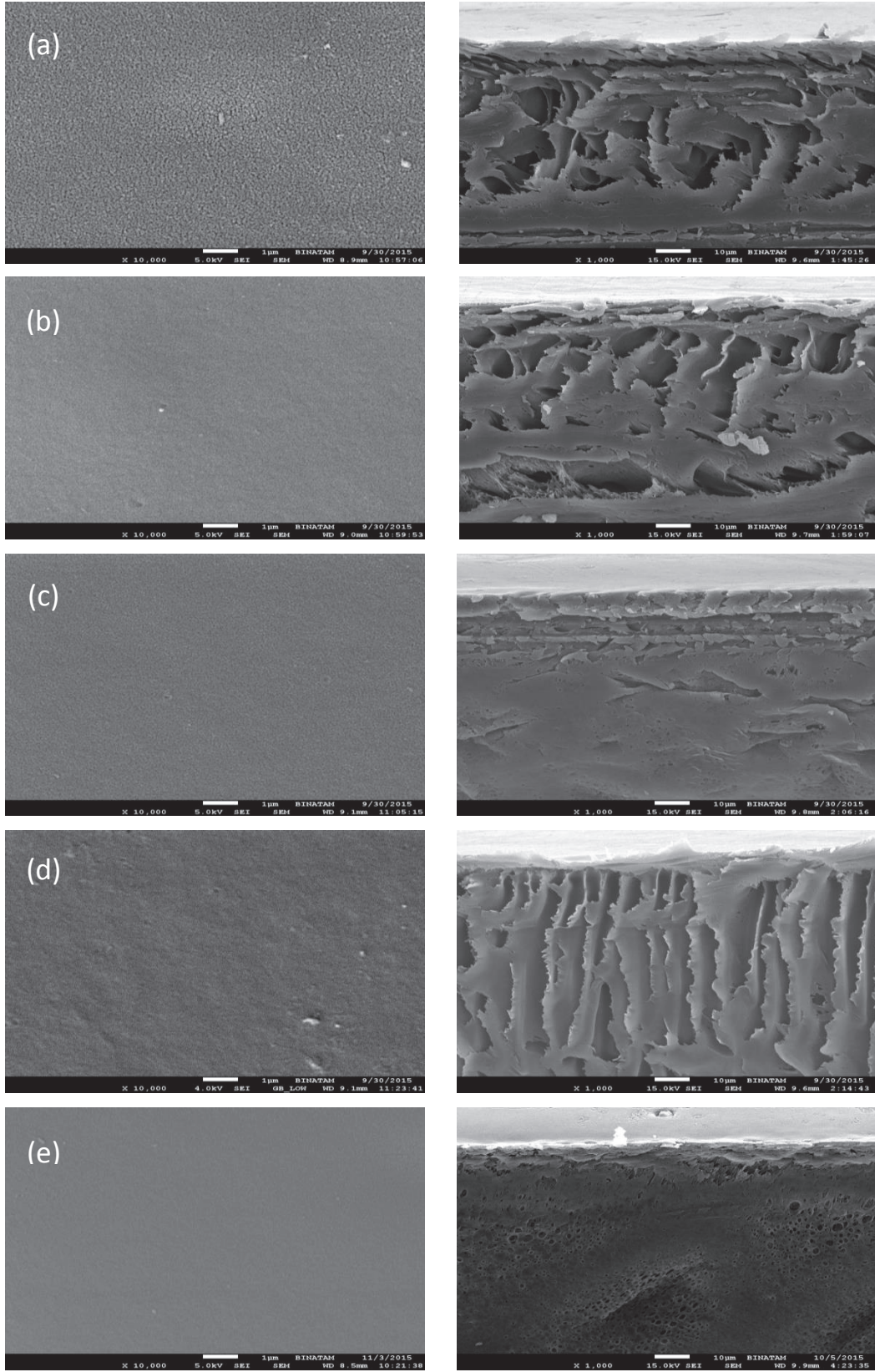
karşı daha dirençli membranların üretilmesi amaçlanmıştır. Çalışmada kullanılan polimerlerin ATR-FTIR spektrumları Şekil 4.33'te verilmiştir.



Şekil 4.33 Membran üretiminde kullanılan polimerlerin ATR-FTIR spektrumları

4.3.1.1 Membranların SEM Görüntüleri

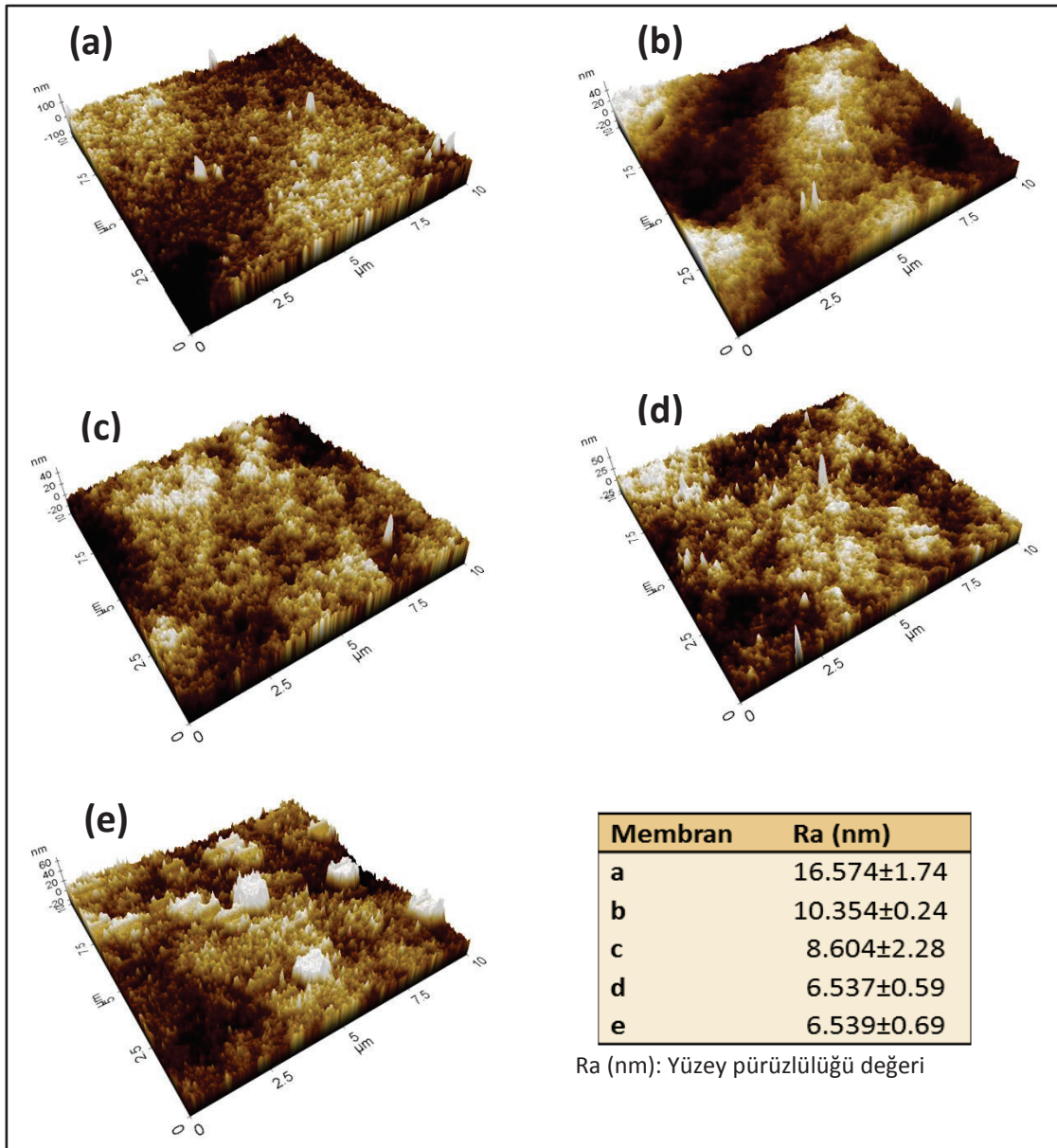
Membranın yüzey ve kesit görüntüleri membran morfolojisi ile ilgili önemli bir göstergedir [280]. Üretilen membranların yüzeyden ve kesitten SEM görüntüleri Şekil 4.34'te verilmiştir. Membranların yüzeyden çekilmiş SEM görüntüleri incelendiğinde yüzeylerin pürüzsüz bir yapıda olduğu görülmektedir. Membranların kesitten SEM görüntüleri incelendiğinde yoğun üst tabaka ve gözenekli alt tabakadan oluşan asimetric yapıları görülmektedir. Membranların yüzeyleri oldukça yoğun iken kesitten görüntülerinde parmak şeklinde ve süngerimsi gözenekli yapılar görülmektedir. Liu vd. [261] PVC+PEG+Pluronic F 127 polimerlerinden ürettikleri membranların SEM görüntülerini incelemiştir. Farklı oranlarda Pluronic F 127 kullanarak hazırladıkları membranların kesitten SEM görüntülerinde, Pluronic F 127 konsantrasyonu arttıkça parmak şeklindeki yapıların kaybolduğu görülmüştür. Bu durumun, amfifilik yardımcı polimerin faz dönüşümü hızını yavaşlatması sebebiyle meydana geldiği rapor edilmiştir. Zhao vd. [281] ürettikleri PSf/PANI nanokompozit membranlarının SEM görüntülerini incelediklerinde, 0.39-3.02 μm kalınlıklarında yoğun üst tabakanın ve üst tabakanın altında 0.72-3.29 μm genişliklerinde gözeneklerin bulunduğunu gözlemlemişlerdir.



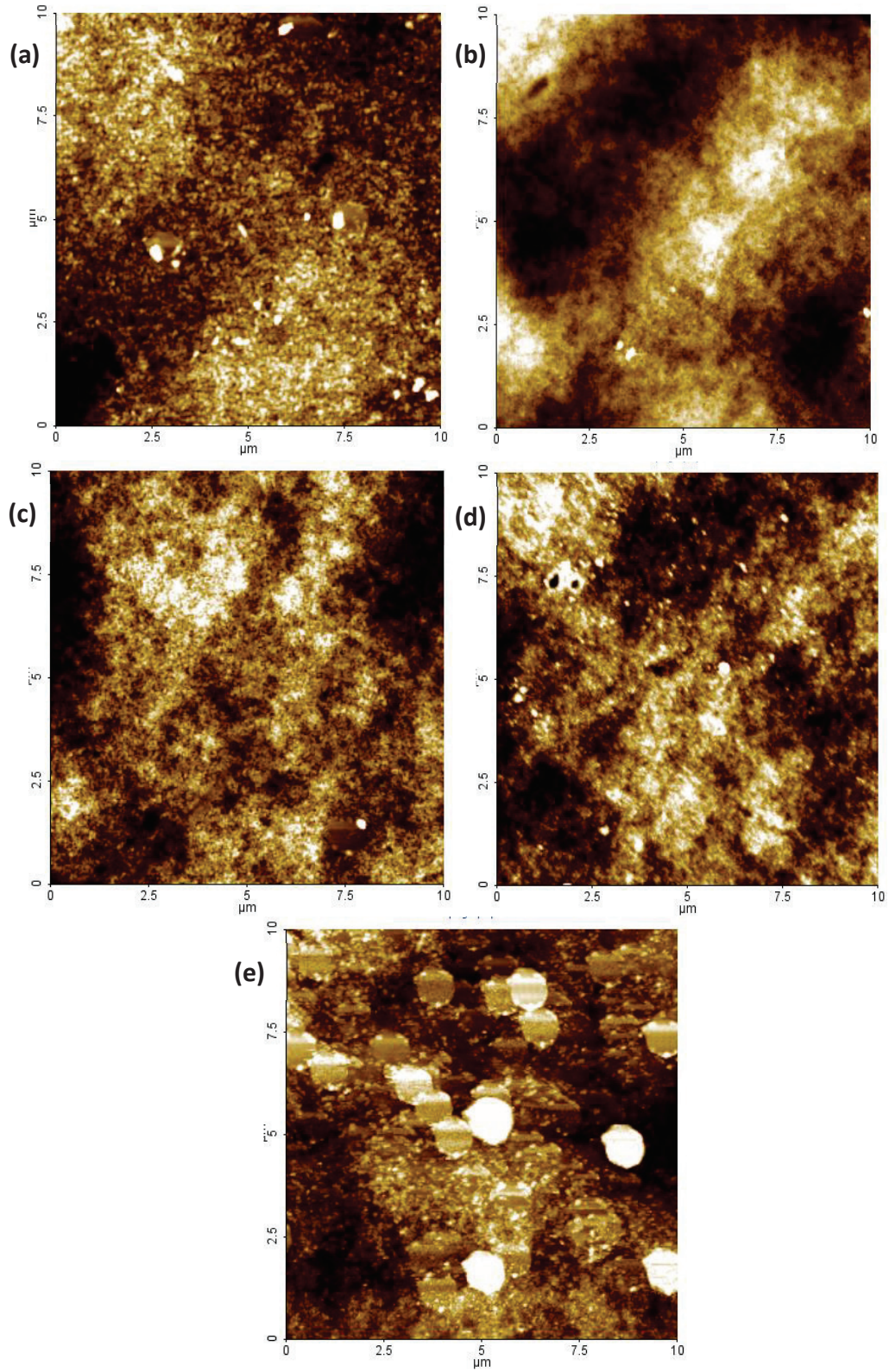
Şekil 4.34 Temiz membranların yüzeyden (solda) ve kesitten (sağda) SEM görüntüleri: (a); %0, (b); %4, (c); %8, (d); %12, (e); %16 Pluronic F 127 içeren PS membranlar

4.3.1.2 Membranların AFM Görüntüleri

Membran yüzey pürüzlülüğü en önemli yüzey özelliklerinden bir tanesi olarak nitelendirilir ve membranın tıkanma davranışları ile membran permabilitesi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir [280]. Genel olarak membran yüzeyinin pürüzlülüğü polimerin boyutuna, şekline, dağılımına ve sıklığına bağlıdır [280]. Şekil 4.35 ve Şekil 4.36'da membranların farklı açılardan AFM görüntüleri verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde membran yüzeylerinin oldukça pürüzsüz olduğu görülmektedir.



Şekil 4.35 Temiz membranların kesitten AFM görüntüleri: (a); %0, (b); %4, (c); %8, (d); %12, (e); %16 Pluronic F 127 içeren PS membranlar



Şekil 4.36 Temiz membranların yüzeyden AFM görüntüleri: (a); %0, (b); %4, (c); %8, (d); %12, (e); %16 Pluronic F 127 içeren PS membranlar

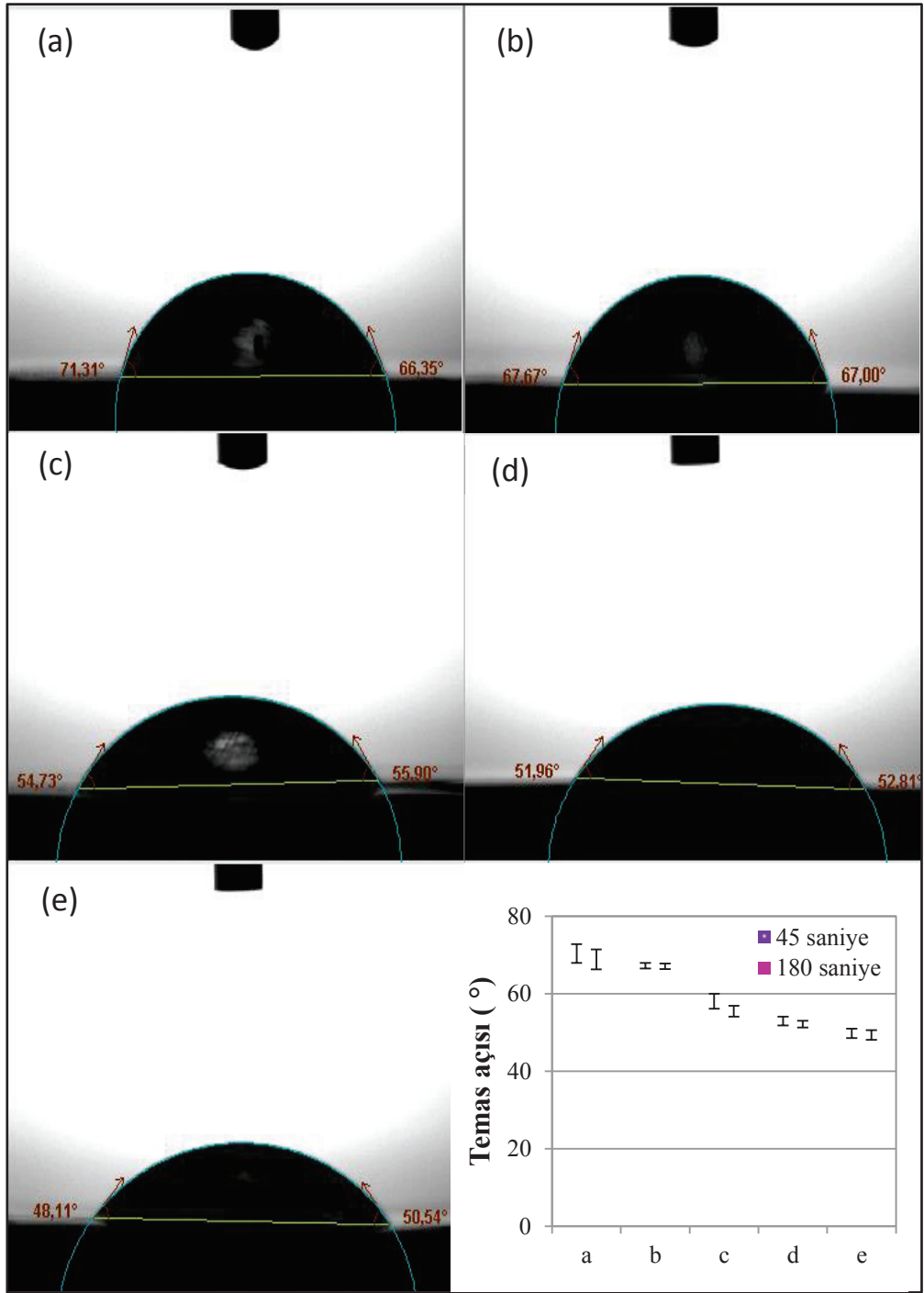
AFM görüntüleri incelendiğinde membran yüzeyinde karanlık ve küresel biçimde aydınlık bölgelerin bulunduğu görülmektedir. Daha önceki çalışmalarda karanlık bölgelerin gözenekleri veya yerleşik iyonik bölgeleri, aydınlık bölgelerin ise yüksek noktaları veya hidrofobik polimer yapılarını ifade edebileceği rapor edilmiştir [280].

Ayrıca AFM görüntülerinden, Pluronik F 127 konsantrasyonu arttıkça membranların daha pürüzsüz olduğu görülmektedir. Liu vd. [261] yaptıkları çalışmada yüzey pürüzlülüğünün Pluronik F 127 içeriği ile değişmediğini rapor etmiştir. Ürettikleri PVC+PEG+Pluronik F 127 içeriğine sahip membranların ortalama yüzey pürüzlülüğünü 8 ± 0.4 - 8.9 ± 0.3 nm arasında ölçmüşlerdir. Bu çalışmada PS+PEG+Pluronik F 127 içeren membranların yüzey pürüzlülüğü ortalama 6.539 ± 0.69 - 10.354 ± 0.24 nm arasında ölçülmüştür. Fan vd. [282] PS polimerini kullanarak ürettikleri membranın ortalama yüzey pürüzlülüğünü 6.1 nm olarak ölçmüşlerdir.

4.3.1.3 Membranların Temas Açısı Analizleri

Bu çalışmada, membranların hidrofobisite/hidrofilisite analizleri temas açısı ölçümleri ile gerçekleştirildi. Membranın temas açısı membran yüzeyinin pürüzlülüğüne, porozitesine, gözenek çapına ve gözeneklerin dağılımına göre değişiklik göstermektedir [283]. Membran eğer gözenekli bir yüzeye sahip ise temas açısı değeri düşük olmaktadır. Bununla birlikte, membranın temas açısı değeri büyük ise yüzey pürüzlülük değeri de büyük olmaktadır [283].

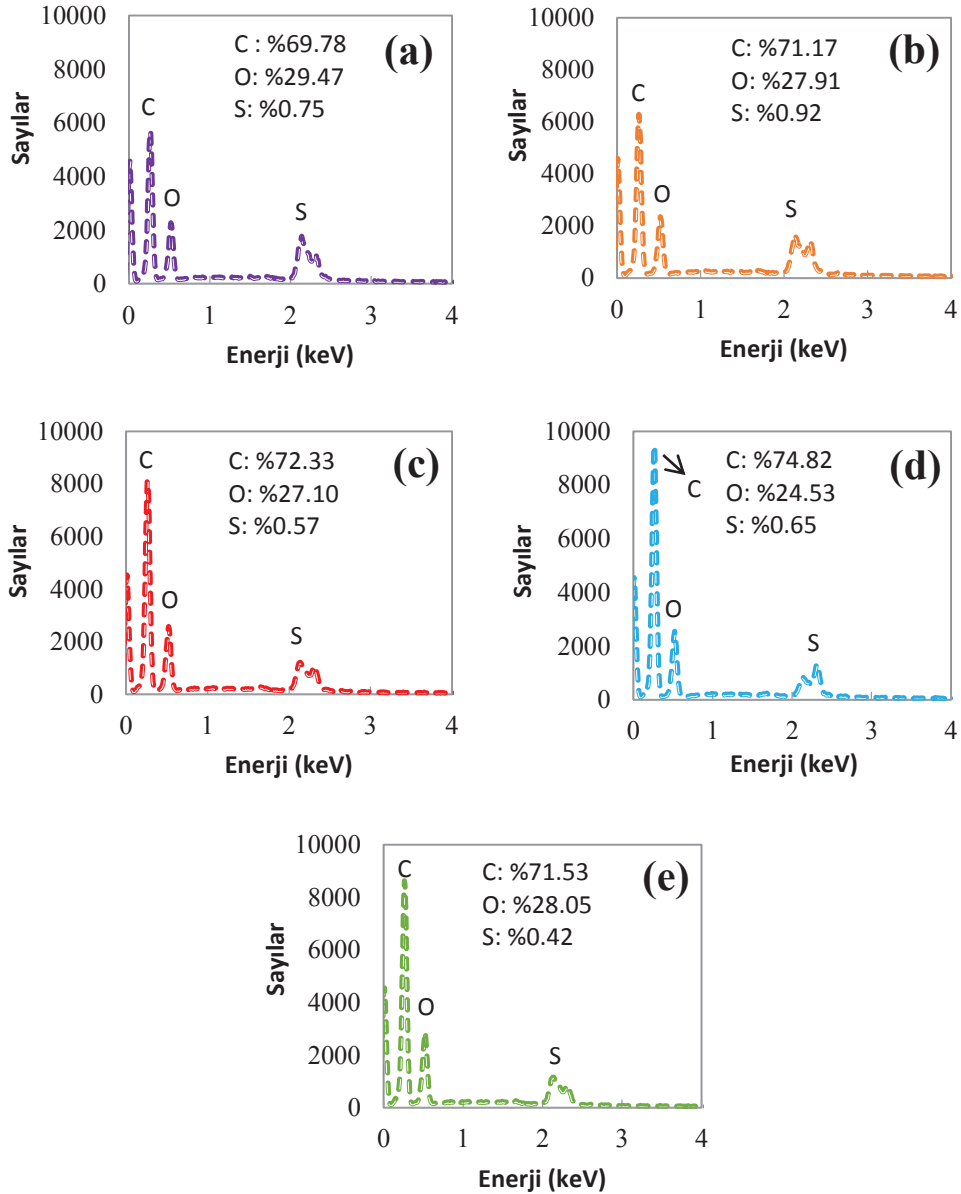
Şekil 4.37’de membranların temas açısı görüntüleri/değerleri verilmiştir. Membranların temas açısı değerleri incelendiğinde Pluronik F 127 konsantrasyonu arttıkça temas açısı değerleri azalmıştır ve dolayısıyla membranların hidrofiliği artmıştır. Pluronik F 127 içermeyen PS membranının ortalama temas açısı 180 saniye sonunda 68.83° iken %16 Pluronik F 127 içeriğine sahip membranın temas açısı 49.32° olarak ölçülmüştür. Liu vd. [261] yaptıkları çalışmada PVC membranının ortalama temas açısını 86.38° , %10 Pluronik F 127 içeren PVC membranının ortalama temas açısını ise 69.93° olarak ölçmüşlerdir. Benzer şekilde, Wang vd. [284] PES+Pluronik F 127 membranı ile yaptıkları çalışmada Pluronik F 127 konsantrasyonu arttıkça membran yüzeyinin daha hidrofilik olduğunu ve temas açısı değerlerinin azaldığını rapor etmiştir.



Şekil 4.37 Temiz membranların temas açısı görüntüleri/değerleri: (a); %0, (b); %4, (c); %8, (d); %12, (e); %16 Pluronic F 127 içeren PS membranlar

4.3.1.4 Membranların EDS Analizleri

Membran yüzeyinin elementel kompozisyonu EDS (EDX) analizi ile incelenmiştir. %0-16 Pluronic F 127 içeren PS membranların EDS spektrumları Şekil 4.38’de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde bütün membranların yüzeylerinin karbon (C), oksijen (O) ve kükürt (S) elementlerini içerdiği görülmektedir. Benzer şekilde, Teli vd. [280] PES membranının EDX analizini yaparak yüksek miktarda C, O, S içerdiğini rapor etmiştir.



Şekil 4.38 Temiz membranların EDS analizleri: (a); %0, (b); %4, (c); %8, (d); %12, (e); %16 Pluronic F 127 içeren PS membranlar

Wang vd. [284] PES+Pluronic F 127 membranları ile yaptıkları XPS analizi sonuçlarına göre eter karbon pik yoğunluğunun (-C-O-, -C-S-) Pluronic F 127 konsantrasyonu ile

arttığını rapor etmiştir. Liu vd. [261] Pluronik F 127 içermeyen PVC membranının oksijen içeriğini %4.05, %10 Pluronik F 127 içeren PVC membranının oksijen içeriğini ise %10.35 bularak Pluronik F 127 içeriğinin artması ile oksijen yüzdesinin artış gösterdiğini rapor etmiştir.

Fan vd. [282] PS membranının XPS analizi sonuçlarına göre elementel içeriğini C(%79.6), O(%17.7) ve S(%2.7) olarak ölçmüşlerdir. Benzer şekilde bu çalışmada, Pluronik F 127 içermeyen PS membranının elementel içeriği C(%69.78), O(%29.47) ve S(%0.75) olarak ölçülmüştür. Ayrıca, Pluronik F 127 konsantrasyonunun artmasıyla karbon atomik yüzdesinin arttığı görülmüştür.

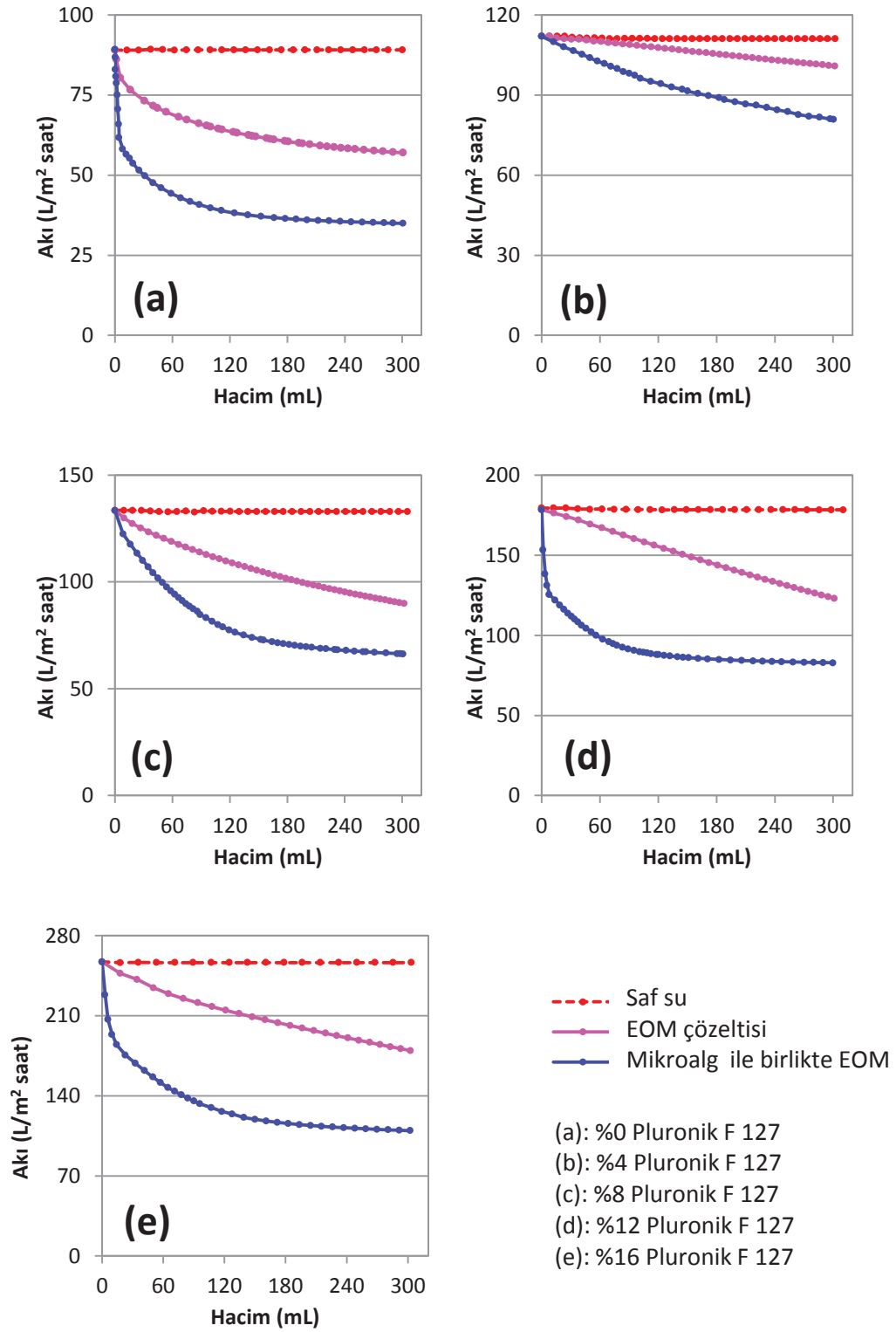
4.3.2 Membranların Akı Değerleri

Bu çalışmada, beş farklı Pluronik F 127 kompozisyonlarında hazırlanan membranların saf su akıları, mikroalglerden ekstrakte edilen hücre dışı organik madde (EOM) çözeltisi akıları ve mikroalgal kültür akıları ölçülmüştür (Şekil 4.39).

İlk olarak membranların saf su akıları incelendiğinde Pluronik F 127 konsantrasyonunun artmasıyla saf su akılarının arttığı görülmektedir. %0-16 Pluronik F 127 içeren PS membranının saf su akıları sırasıyla yaklaşık 89, 111, 132, 178, 256 L/m² saat bar olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlardan farklı olarak Wang vd. [284] membranların saf su akılarının Pluronik F 127 konsantrasyonu ile çok değişmediğini rapor etmiştir.

Lalia vd. [285] polimer membranların hidrofilik/hidrofobik özelliklerinin süzüntü akısı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu ifade etmiştir. Benzer şekilde bu çalışmada membranların hidrofilikliğinin artmasıyla birlikte süzüntü akılarının da arttığı görülmüştür.

Yüzey pürüzlülüğünün süzüntü akısı üzerindeki etkisi değerlendirildiğinde pürüzlülük azaldıkça membranların saf su akılarının artış gösterdiği belirlenmiştir. Bu durumdan farklı olarak Lalia vd. [285] yüzey pürüzlülüğünün membran akısı üzerindeki etkisi hakkında farklı yorumların yapıldığını ifade etmiştir. Hirose vd. [286] RO membranları için yüzey pürüzlülüğü ile akı arasında doğrusal bir ilişki olduğunu rapor ederken, Al-Jeshi ve Neville [287] yüzey pürüzlülüğü ile akı arasında doğrusal bir korelasyon olmadığını rapor etmiştir.



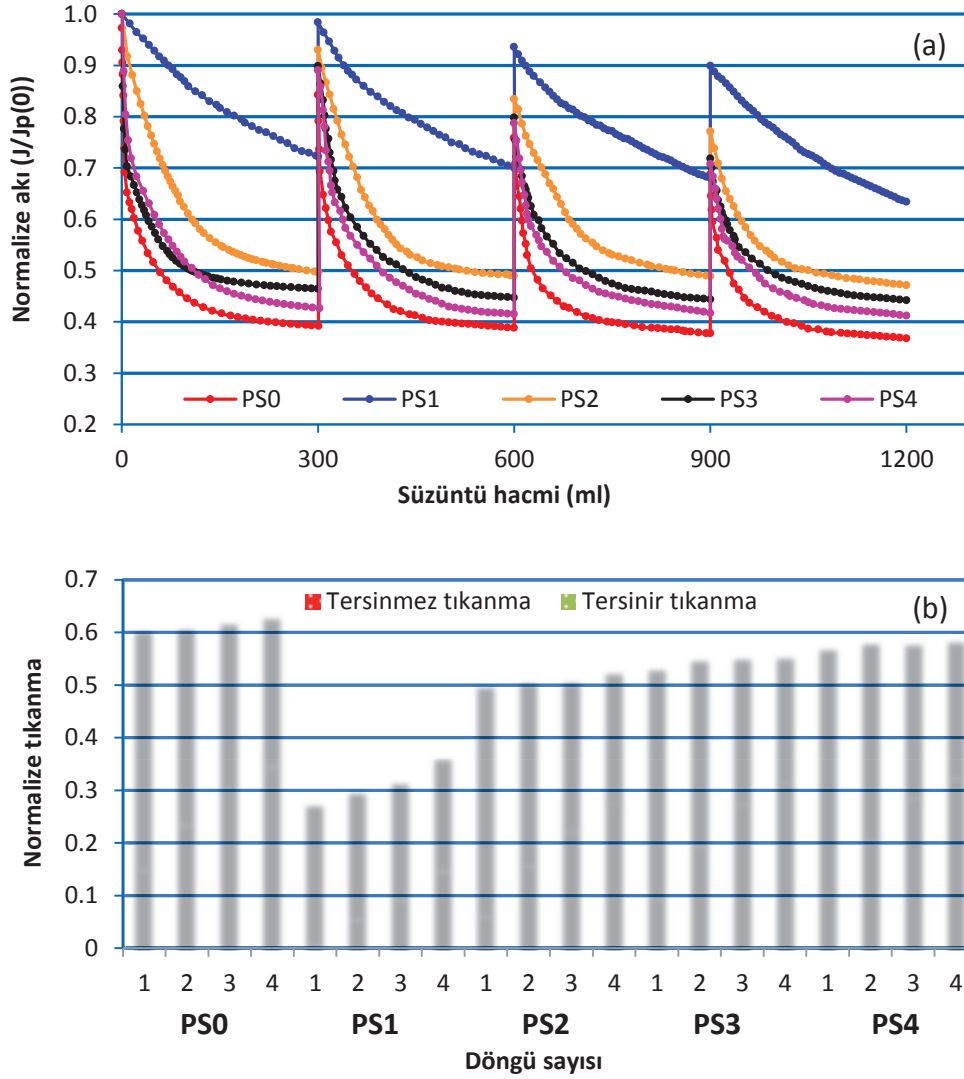
Şekil 4.39 Farklı Pluronic F 127 konsantrasyonlarında hazırlanan membranların akı değerleri (TMP=1 bar, $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Zhang vd. [262] mikroalglerin salgıladığı hücre dışı organik maddelerin (polisakkaritler, proteinler) membran tıkanmasını önemli ölçüde etkilediğini rapor etmiştir. Bu çalışmada, hücre dışı organik maddelerin akı azalmasındaki etkileri incelenmiştir. Şekil 4.39'daki EOM çözeltilerinin filtrasyonu sırasında süzüntü akılarının değişimi incelendiğinde, Pluronik F 127 içeren PS membranlarında akıların doğrusal bir şekilde azaldığı görülmektedir. Bu durum, hücre dışı organik maddelerin sadece membranların gözeneklerini tıkaması sebebiyle gerçekleşmiş olabilir. Filtrasyondan sonra membran yüzeyinde tıkanma tabakasının oluşmaması bu düşüncüyü desteklemektedir. Sistemin uzun süre işletilmesi durumunda akı azalmasındaki bu doğrusal eğilim muhtemelen değişecektir ve Yu vd. [276]'nın çalışmasında olduğu gibi membran yüzeyinde ince bir jel tabakası oluşacaktır. Mikroalgal kültürün filtrasyonu sırasında meydana gelen akı azalmaları incelendiğinde, %4 Pluronik F 127 içeren PS membranı haricinde bütün membranlarda filtrasyonun ilk evresinde akının hızlı bir şekilde azaldığı görülmektedir.

4.3.3 Tersinir ve Tersinmez Tıkanmalar

Şekil 4.40(a) farklı Pluronik F 127 konsantrasyonlarında hazırlanan PS membranlar kullanılarak gerçekleştirilen mikroalgal kültürün filtrasyonu sırasında değişen normalize edilmiş akı grafiklerini göstermektedir. Akı grafikleri incelendiğinde, Pluronik F 127 içermeyen PS membranında (PS0) akının çok hızlı bir şekilde azaldığı görülmektedir. PS0 membranı için dördüncü filtrasyon döngüsü sonundaki toplam akı azalması %63 olarak hesaplanmıştır. Pluronik F 127 polimeri içeren bütün membranlarda ise mikroalgal hücrelerin sebep olduğu akı azalması daha az olmuştur. Benzer şekilde Liu vd. [261] Pluronic F 127 polimerinin membran akısındaki azalmayı düşürdüğünü rapor etmiştir.

Şekil 4.40(b) farklı Pluronik F 127 konsantrasyonlarında hazırlanan PS membranlar ile gerçekleştirilen mikroalg hasat çalışmasında membranların tersinir ve tersinmez tıkanma derecelerini göstermektedir. Sonuçlar incelendiğinde, tüm membranlarda mikroalgal hücrelerin hem tersinir hem de tersinmez tıkanmaya sebep olduğu görülmektedir. Pluronik F 127 içermeyen PS membranında önemli derecede tersinir ve tersinmez tıkanma meydana gelmiştir. Pluronik F 127 içeren PS membranlarında ise filtrasyon akısı yüksek olan membranlarda daha fazla tıkanma olmuştur.



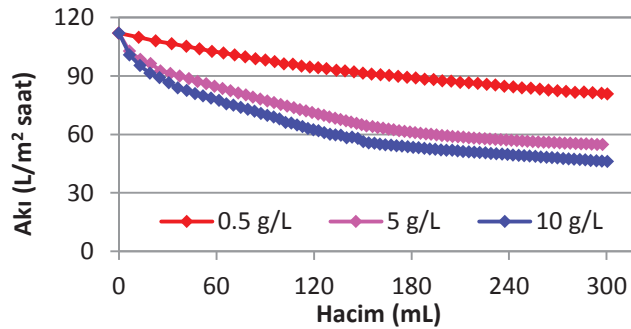
Şekil 4.40 Membraların filtrasyon sırasında akı değişimleri (a) ve tersinir-tersinmez tıkanma dereceleri (b): (PS0); %0, (PS1); %4, (PS2); %8, (PS3); %12, (PS4); %16 Pluronik F 127 içeren PS membranlar (TMP=1 bar, $T=25^{\circ}\text{C}$)

Bu durum, membran gözenek boyutlarının farklı olmasından kaynaklanıyor olabilir. Liu vd. [261] Pluronik F 127 eklenmesiyle akının azaldığını ve benzer şekilde bu durumun membranların gözenek boyutundan kaynaklandığını ifade etmiştir. Wang vd. [284] Pluronik F 127 polimerinin eklenmesiyle birlikte bovin serum albümin (protein) filtrasyonunda toplam membran tıkanmasının ve özellikle tersinmez membran tıkanmasının azaldığını rapor etmiştir. Ayrıca, Pluronik F 127 konsantrasyonu fazla olan membranlarda tersinir membran tıkanmasının baskın olduğunu ifade etmiştir [284]. Benzer şekilde bu çalışmada Pluronik F 127 polimerinin tersinir ve özellikle tersinmez

membran tıkanmasını azalttığı görülmüştür. Tersinir ve tersinmez membran tıkanması açısından en iyi performans %4 Pluronik F 127 içeren PS1 membranında görülmüştür.

4.3.4 Mikroalg Konsantrasyonlarının ve Transmembran Basıncının Süzüntü Akısı Üzerindeki Etkisi

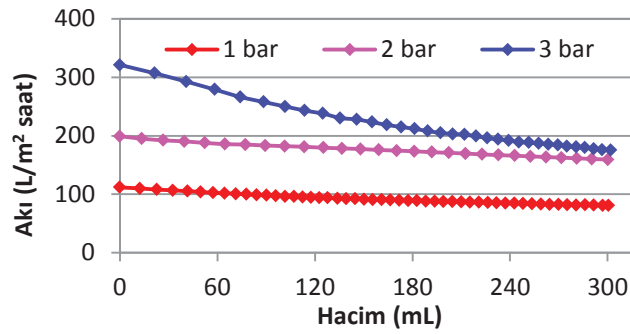
Şekil 4.41’de %4 Pluronik F 127 içeren PS membranının farklı mikroalg konsantrasyonlarındaki süzüntü akıları verilmiştir. Süzüntü akıları incelendiğinde mikroalg kültürün konsantrasyonu arttıkça süzüntü akılarının azaldığı görülmektedir. Kwon vd. [288] membran üzerinde algal hücrelerin birikmesiyle birlikte yoğun bir kek tabakasının oluşabileceğini ve bu kek tabakasının membran permabilitesini azaltabileceğini rapor etmiştir.



Şekil 4.41 %4 Pluronik F 127 polimeri içeren PS1 membranının farklı mikroalg konsantrasyonlarındaki süzüntü akıları (TMP=1 bar, T=25 °C)

Qu vd. [228] siyanobakteriyel hücrelerin filtrasyonunda akının hızlı bir şekilde azaldığını ve hücre konsantrasyonunun artması ile süzüntü akısındaki azalma hızının arttığını ifade etmiştir. Rossi vd. [223] düşük konsantrasyona sahip mikroalg kültürün filtrasyonunda daha yüksek süzüntü akısı elde edildiğini rapor etmiştir. Ayrıca, membran süzüntü akısı üzerinde hücre konsantrasyonu etkisini karşılaştırarak, yüksek konsantrasyona sahip mikroalg kültürün membran üzerinde hızlı bir şekilde kek tabakası oluşturup süzüntü akısının azalmasına sebep olabileceğini ifade etmişlerdir. Benzer şekilde Zhang vd. [190] yüksek konsantrasyona sahip algal kültürün ultrafiltrasyon membranları ile hasadında algal kek tabakasının membran yüzeyinde daha hızlı bir şekilde oluştuğunu ve akının buna bağlı olarak hızlı bir şekilde azaldığını ifade etmiştir. Ayrıca, kararlı haldeki süzüntü akısının yüksek mikroalg konsantrasyonlarında daha düşük olduğu vurgulanmıştır [190].

Şekil 4.42’de %4 Pluronik F 127 içeren PS membranının farklı basınçlardaki süzüntü akıları verilmiştir. Süzüntü akıları incelendiğinde transmembran basıncının artması ile akıların daha hızlı azaldığı görülmektedir. 1 bar işletme basıncında akı daha stabil iken basıncın artması ile özellikle 3 bar’da akının hızlı bir şekilde azaldığı görülmektedir. Bu durum, yüksek transmembran basıncının membran yüzeyinde daha hızlı bir şekilde mikroalglerin birikmesine sebep olduğunu ve süzüntü akısının da buna bağlı olarak hızlı bir şekilde düştüğünü göstermektedir.



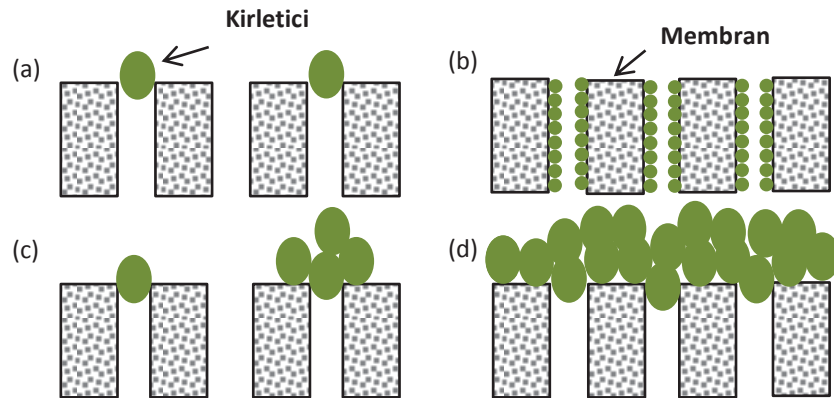
Şekil 4.42 %4 Pluronik F 127 polimeri içeren PS1 membranının farklı transmembran basınçlarındaki süzüntü akıları (0.5 g/L mikroalgal kültür, $T=25^{\circ}\text{C}$)

Ahmad vd. [269] çapraz akışlı membran sisteminde mikrofiltrasyon membranını kullanarak gerçekleştirdiği mikroalg hasat çalışmasında işletme basıncının süzüntü akısı üzerindeki etkilerini incelemiştir. 0.5-1.5 bar arasında gerçekleştirilen çalışmalarda, süzüntü akısının transmembran basıncı ile kısmen arttığını rapor etmişlerdir [269]. Babel ve Takizawa [230] mikroalgal kültürün mikrofiltrasyon membranı ile filtrasyonunda kek tabakası direncinin transmembran basıncı ile belirli bir dereceye kadar arttığını rapor etmiştir. Ayrıca, sabit basınç altında mikroalgal hücrelerin hücre dışı organik madde (EOM) salgılamadıkları durumda kek direncinin doğrusal bir şekilde arttığını ifade etmişlerdir [230]. Bununla birlikte, mikroalglerin EOM salgılamaları durumunda membran gözeneklerinin bu organik maddeler ile tıkanarak süzüntü akısında azalmaya sebep olduğu vurgulanmıştır [230]. Rossi vd. [238] mikroalglerin ultrafiltrasyon membranı ile hasadında transmembran basıncının artırılması ile filtrasyon performansının iyileşmediğini, tam tersine aşırı basınç artışının filtrasyon akısını düşürdüğünü rapor etmiştir. Ayrıca, mikroalglerin salgıladığı hücre dışı organik maddelerin membran yüzeyinde birikmesiyle zamanla meydana gelen jel tabakasının, ilave filtrasyon direnci oluşturarak süzüntü akısında azalmaya sebep olduğu

vurgulanmıştır [238]. Benzer şekilde Sun vd. [268] *Chlorella* hücrelerinin ultrafiltrasyon membranları ile hasat edilmesi durumunda, yüksek işletme basıncında başlangıçta daha yüksek olan filtrasyon akısının daha sonra hızlı bir şekilde düştüğünü ifade etmiştir. Ayrıca bu durumun, polisakkarit içeren diğer biyolojik süspansiyonlarda da görüldüğünü rapor etmiştir [268].

4.3.5 Membranların Tıkanma Mekanizmaları

Dikey akışlı membran sisteminde sabit transmembran basıncı altında akının azalması farklı tıkanma mekanizmalarının etkisi ile açıklanabilir [289]. Tamamen tıkanma, standart tıkanma, orta düzeyli tıkanma ve kek filtrasyonu olarak tanımlanan dört klasik filtrasyon modeli, sabit basınç altında dikey akışlı olarak işletilen düşük basınçlı membran filtrasyonu için akı azalmasının tanımlanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır [270]. Bu tıkanma modellerine ait şematik gösterim ve eşitlikler sırasıyla Şekil 4.43 ve Çizelge 4.7’de verilmiştir.



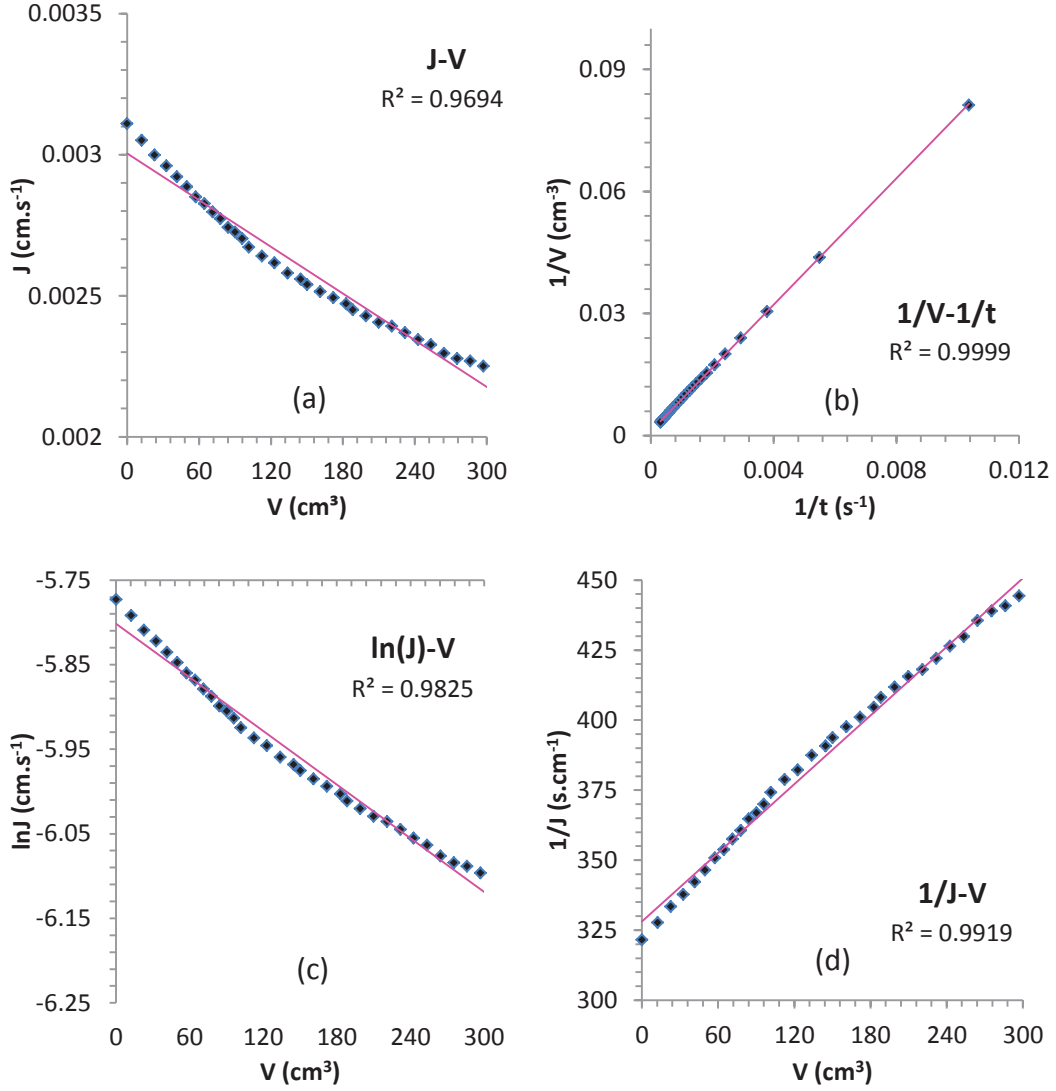
Şekil 4.43 Tıkanma modellerine ait şematik gösterim: (a); tamamen tıkanma, (b); standart tıkanma, (c); orta düzeyli tıkanma, (d); kek filtrasyonu

%4 Pluronik F 127 içeren PS1 membranında mikroalgal kültürün sebep olduğu tıkanma mekanizmalarına ait regresyon analizlerinin sonuçları Şekil 4.44’te verilmiştir. Tamamen tıkanma, standart tıkanma, orta düzeyli tıkanma ve kek filtrasyonu için R^2 değerleri sırasıyla 0.96, 0.99, 0.98, 0.99 olarak hesaplanmıştır. Sonuçlar incelendiğinde, PS1 membranı için mikroalgal kültürün filtrasyonu sırasında akıdaki azalmada bütün tıkanma mekanizmalarının önemli ölçüde etkili olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.7 Tıkanma modellerine ait eşitlikler

Modeller	Eşitlikler
Tamamen tıkanma	$J_0 - J = A * B$
Standart tıkanma	$1/t + B = J_0/V$
Orta düzeyli tıkanma	$\ln J_0 - \ln J = C * V$
Kek filtrasyonu	$(1/J) - (1/J_0) = D * V$

V, kümülatif hacim; t, filtrasyon zamanı; A,B,C ve D sabitler



Şekil 4.44 %4 Pluronic F 127 polimeri içeren PS1 membranında mikroalgal kültürün sebep olduğu tıkanmalara ait regresyon analizleri: (a); tamamen tıkanma, (b); standart tıkanma, (c); orta düzeyli tıkanma, (d); kek filtrasyonu

Qu vd. [270] mikroalglerin salgıladığı hücre dışı organik madde (EOM)'lerin filtrasyonunda kek oluşumunun temel tıkanma mekanizması olduğunu rapor etmiştir. Bununla birlikte Shen vd. [289] membran biyoreaktör sisteminde çözünür mikrobiyal ürünlerin hidrofilik fraksiyonlarının filtrasyonunda tamamen tıkanma mekanizmasının

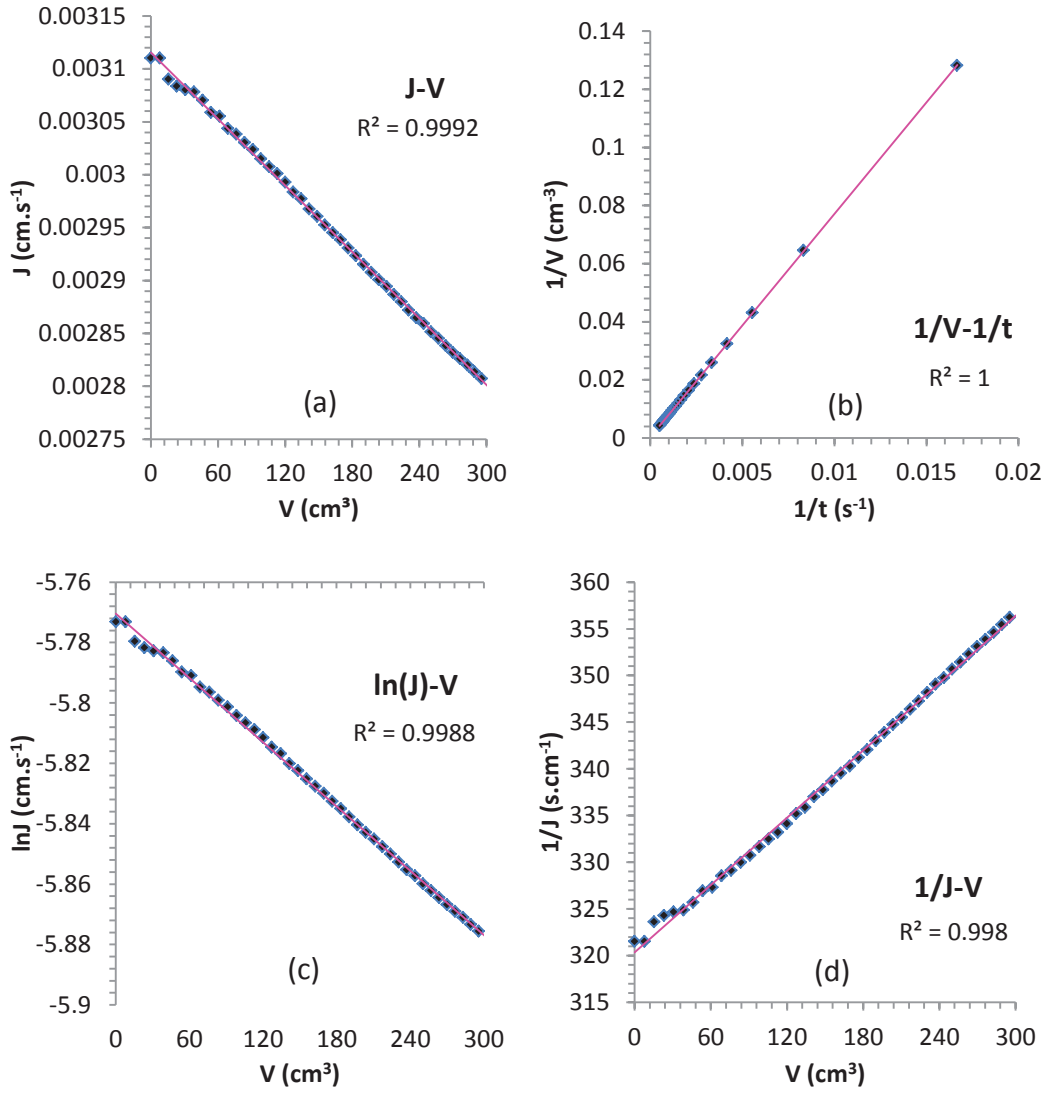
daha etkili olduğunu rapor etmiştir. Qu vd. [270] tıkanma mekanizmalarındaki farklılıkların filtre edilen besleme çözeltilerinden veya membranların gözenek boyutlarından kaynaklanabileceğini rapor etmiştir. Örneğin, hücre dışı organik maddelerin içerisindeki humik benzeri maddelerin hidrofobik yapıları dolayısıyla membran gözenekleri içerisinde hidrofobik adhezyona (yapışma) sebep olabileceği vurgulanmıştır [270]. Ayrıca, daha küçük gözenek yapılı membranlarda kalın kek tabakasının oluşmasıyla süzüntü akısında daha fazla azalma olabileceği ifade edilmiştir [270].

Çizelge 4.8’de mikroalgal kültürün sebep olduğu tıkanma mekanizmalarına ait regresyon analizlerinin determinasyon (R^2) katsayıları verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde kullanılan membranlar için mikroalgal kültürden kaynaklanan membran tıkanmasının R^2 değeri 0.99’dan büyük olan standart tıkanma mekanizması ile açıklanabileceği görülmektedir. Ayrıca, kek oluşumu da etkili bir tıkanma mekanizması olarak değerlendirilebilir.

Çizelge 4.8 Mikroalgal kültürün sebep olduğu tıkanma mekanizmalarına ait regresyon analizlerinin R^2 değerleri

Membran	Tamamen tıkanma	Standart tıkanma	Orta düzeyli tıkanma	Kek filtrasyonu
PS0	0.61	0.99	0.70	0.79
PS1	0.96	0.99	0.98	0.99
PS2	0.78	0.99	0.84	0.89
PS3	0.55	0.99	0.63	0.70
PS4	0.68	0.99	0.77	0.85

Bu çalışmada ayrıca mikroalglerin salgıladıkları hücre dışı organik madde (EOM)’lerin sebep olduğu tıkanma mekanizmaları da incelenmiştir. %4 Pluronik F 127 içeren PS1 membranında EOM’lerin sebep olduğu tıkanma mekanizmalarına ait regresyon analizlerinin sonuçları Şekil 4.45’te verilmiştir.



Şekil 4.45 %4 Pluronic F 127 polimeri içeren PS1 membranında mikroalglerden salgılanan hücre dışı organik madde (EOM)'lerin sebep olduğu tıkanmalara ait regresyon analizleri: (a); tamamen tıkanma, (b); standart tıkanma, (c); orta düzeyli tıkanma, (d); kek filtrasyonu

Tamamen tıkanma, standart tıkanma, orta düzeyli tıkanma ve kek filtrasyonu için R^2 değerleri sırasıyla 0.99, ~1, 0.99, 0.99 olarak hesaplanmıştır. Sonuçlar incelendiğinde, PS1 membranı için, mikroalgal kültürün sebep olduğu tıkanma mekanizması ile benzer şekilde EOM'lerin sebep olduğu tıkanmada da standart tıkanmanın baskın olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.9'dan EOM'lerin sebep olduğu membran tıkanma mekanizmalarına ait determinasyon katsayıları incelendiğinde bütün membranlar için standart tıkanmanın membran tıkanmasını daha iyi temsil ettiği görülmektedir. Ayrıca, Pluronic F 127

içermeyen PS0 membranı için standart tıkanma mekanizması haricindeki diğer tıkanma mekanizmalarının R^2 değerleri düşük iken Pluronik F 127 içeren membranlarda bütün tıkanma mekanizmalarının etkili olduğu görülmektedir. Bu durum, Pluronik F 127'nin membraların yüzey hidrofiliğini değiştirmesi sebebiyle meydana gelmiş olabilir. Bu durumdan farklı olarak Qu vd. [270] membranların tıkanma mekanizmalarının yüzey hidrofobikliğinden bağımsız olduğunu rapor etmiştir. Ayrıca, küçük gözenekli membranların tamamen tıkanma, standart tıkanma ve orta düzeyli tıkanma mekanizmaları ile daha iyi temsil edilebildiğini vurgulamıştır [270].

Çizelge 4.9 Mikroalglerden salgılanan hücre dışı organik madde (EOM)'lerin sebep olduğu tıkanma mekanizmalarına ait regresyon analizlerinin R^2 değerleri

Membran	Tamamen tıkanma	Standart tıkanma	Orta düzeyli tıkanma	Kek filtrasyonu
PS0	0.78	0.99	0.83	0.87
PS1	0.99	~1	0.99	0.99
PS2	0.97	0.99	0.98	0.99
PS3	0.99	~1	0.99	0.99
PS4	0.97	0.99	0.98	0.99

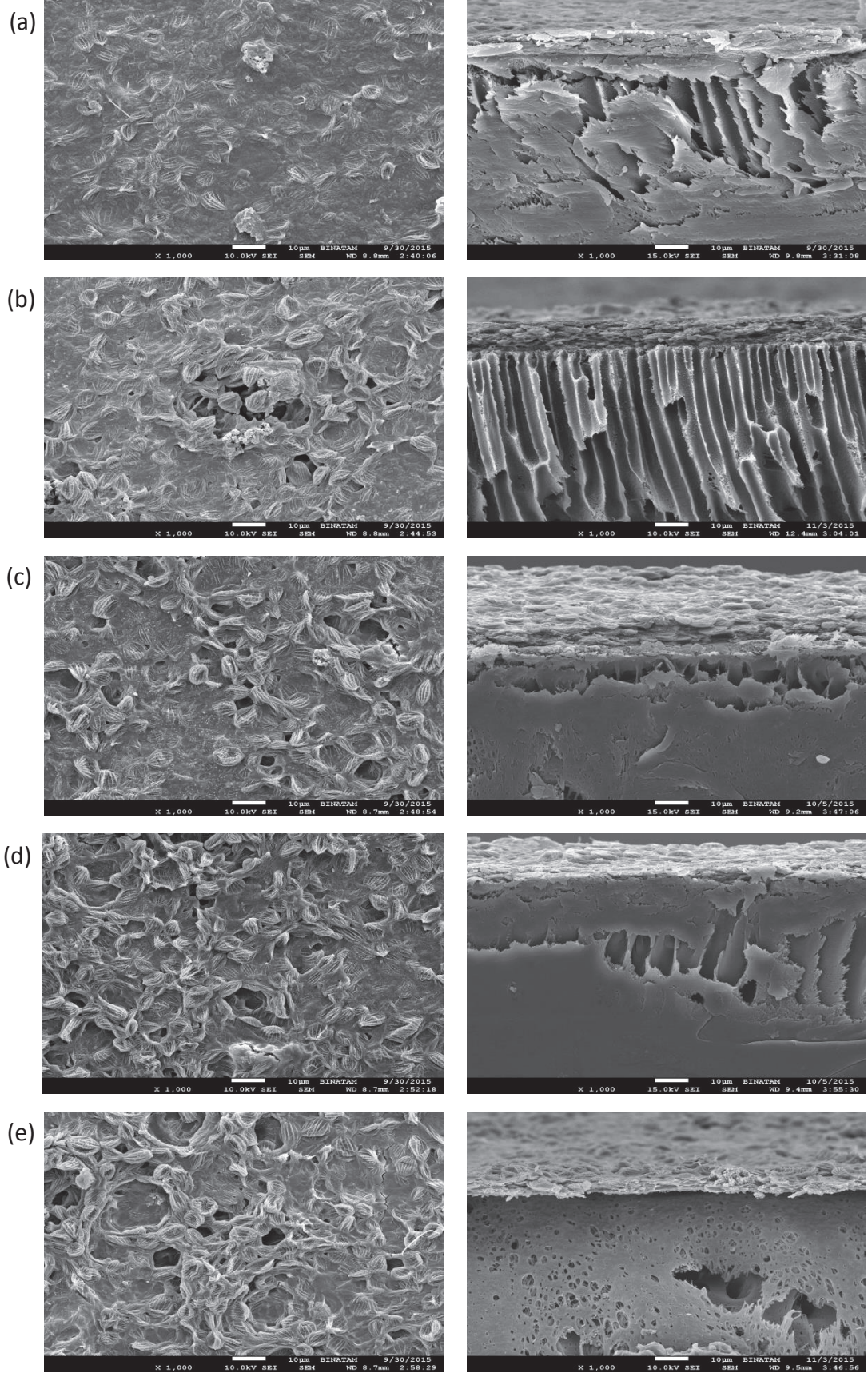
Sonuç olarak, hem mikroalgal kültür hem de EOM'lerin tıkanma eğilimleri standart tıkanma mekanizması ile temsil edilebilir.

4.3.6 Kullanılmış Membranların Karakterizasyonu

Bu çalışmada, mikroalgal kültürün sebep olduğu membran tıkanmasının daha iyi anlaşılabilmesi için SEM, hidrofobisite/hidrofilisite, ATR-FTIR ve EDS analizleri gerçekleştirilmiştir.

4.3.6.1 Membranların SEM Görüntüleri

Membranların yüzeyden ve kesitten SEM görüntüleri Şekil 4.46'da verilmiştir. Membranların yüzeyden SEM görüntüleri incelendiğinde yüzeylerin mikroalgal hücreler tarafından kaplanarak bir mikroalgal kek tabakasının oluştuğu görülmektedir. Benzer şekilde Rickman vd. [290] MF membranı kullanarak mikroalgal kültürün membran tıkanması üzerindeki etkilerini SEM analizi ile incelemiştir. Analiz sonuçlarına göre, ~10 μm çapındaki mikroalglerin membran yüzeyinde kek tabakası oluşturduğunu ve bu kek tabakası içerisinde hücre içi maddelerin de bulunduğunu rapor etmiştir [290].



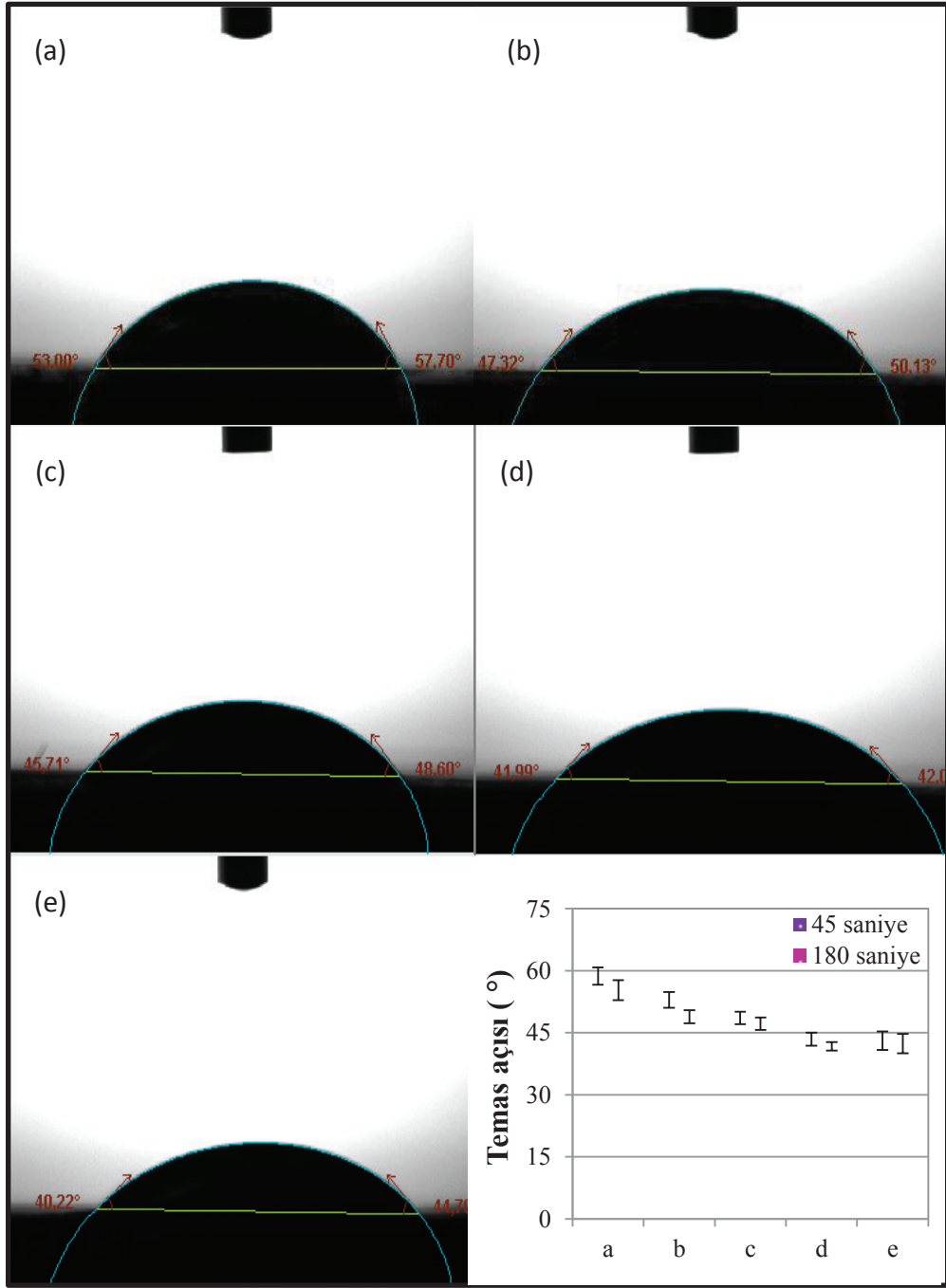
Şekil 4.46 Kullanılmış membranların yüzeyden (solda) ve kesitten (sağda) SEM görüntüleri: (a); %0, (b); %4, (c); %8, (d); %12, (e); %16 Pluronic F 127 içeren PS membranlar

Qu vd. [228] UF membranı ile yaptığı çalışmada SEM analizlerini inceleyerek mikroalgal hücrelerin membran yüzeyini kapladığını rapor etmiştir. Benzer şekilde Ahmad vd. [275] 1.2 ve 3 μm gözenek çapına sahip selüloz asetat MF membranları ile yaptıkları çalışmada, SEM analizlerinden mikroalg hücrelerinin membran yüzeyinde biriktiğini rapor etmiştir. Ayrıca, bu birikimin membran gözenek çaplarını küçülterek filtrasyon direncinin artmasına sebep olduğu vurgulanmıştır [275]. Zhang vd. [190] UF membranı ile yaptıkları çalışmada kirlenmiş membranların SEM analizlerini yaparak, mikroalgal hücrelerin membran yüzeyinde kek tabakası oluşturduğunu rapor etmiştir.

Şekil 4.46'dan kullanılmış membranların kesitten SEM görüntüleri incelendiğinde mikroalgal hücrelerin sadece membran yüzeyinde biriktiği, gözeneklerin iç kısımlarında kirlenmenin olmadığı görülmektedir. Benzer şekilde, Ahmad vd. [275] 1.2 μm gözenek çapına sahip MF membranında mikroalgal hücrelerin membran gözeneklerinin iç kısımlarını kirlenmediğini ifade etmiştir.

4.3.6.2 Membranların Temas Açısı Analizleri

Hidrofobisite/hidrofilisite özelliği alg-membran etkileşimi ve membran tıkanmasında önemli bir rol oynamaktadır [291]. Birçok çalışmada, membran hidrofilikliği arttığında süzöntü akısı ve temizlenebilirlik açısından iyileşme görülmüştür [223], [291]. Ochoa vd. [292] PVDF membranı kullanarak gerçekleştirdikleri çalışmada membranın hidrofilik özelliklerinin iyileştirilmesi ile tıkanmaya karşı direncinin arttığını rapor etmiştir. Xiao vd. [293] mikrofiltrasyon membranı kullanarak membran hidrofobisite ve yüzey yükünün adsorptif membran tıkanması üzerindeki birleşik etkisini incelemiştir. Deneysel çalışma sonuçlarına göre çözünür mikrobiyal ürünlerin sebep olduğu adsorptif membran tıkanması üzerinde elektrostatik etkileşimden ziyade hidrofobik yüzey etkileşiminin daha etkili olduğunu rapor etmişlerdir [293]. Juang vd. [271] tarafından hidrofobik yüzeye sahip membranlarda, monomerlerin güçlü adsorpsiyonu sonucunda membran gözenek çapının küçülüp akı azalmasına sebep olacağı rapor edilmiştir. Benzer şekilde Qu vd. [270] mikroalglerin salgıladığı hücre dışı organik madde (EOM)'ler ve membran yüzeyi arasında hidrofobik etkileşim olabileceğini rapor etmiştir. Bu çalışmada, mikroalgal kültürün filtrasyonu sonucunda kirlenmiş PS membranlarına ait temas açısı değerleri Şekil 4.47'de verilmiştir.



Şekil 4.47 Kullanılmış membranların temas açıları: (a); %0, (b); %4, (c); %8, (d); %12, (e); %16 Pluronik F 127 içeren PS membranlar (TMP=1 bar, $T=25^{\circ}\text{C}$)

Sonuçlar incelendiğinde mikroalgal kültürün membran yüzeyinde birikmesi sonucunda membranların temas açılarının düştüğü görülmektedir. Temiz membranların 180 saniye sonundaki ortalama temas açıları %0, 4, 8, 12, 16 Pluronik F 127 içeren PS membranlar için sırasıyla 68.33° , 67.34° , 55.32° , 52.38° , 49.32° iken kullanılmış membranların temas açıları 55.35° , 48.73° , 47.15° , 42° , 42.46° olarak ölçülmüştür. Kullanılmış membranların

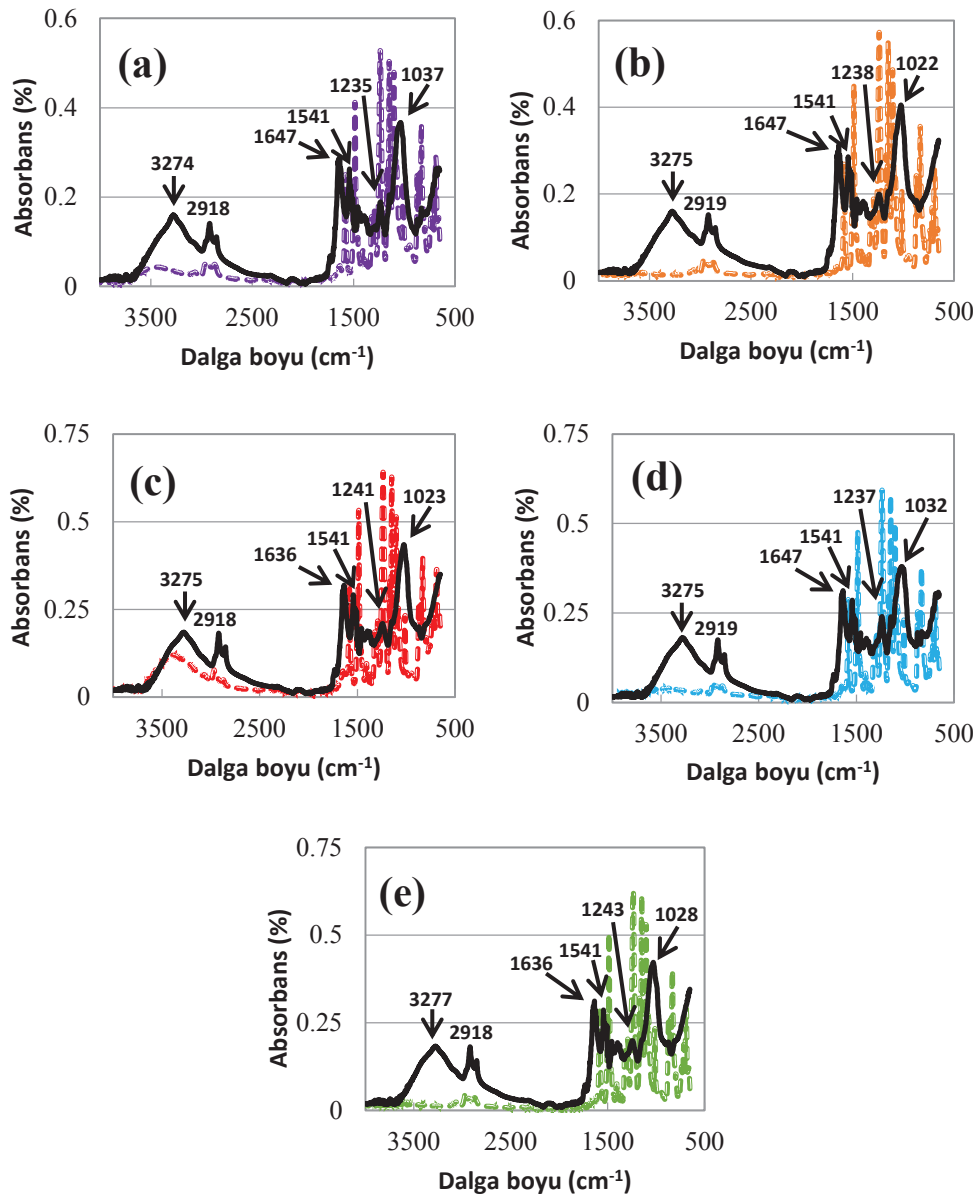
temas açılarındaki bu azalma mikroalgal hücrelerin membran yüzeyinde oluşturdıkları algal kek tabakasından kaynaklanmaktadır. Membran yüzeyinde oluşan bu biyolojik kek tabakası yüzey pürüzlülüğünü de değiştirerek temas açısının azalmasına sebep olmaktadır.

Bu durumdan farklı olarak Rana ve Matsuura [283] membran tıkanmasının artması ile süzüntü akısının azalacağını ve temas açısı değerinin artacağını ifade etmiştir. Bu durum kirleticilerin membran gözeneklerinin iç kısımlarında birikerek akının azalmasına sebep olduğu şartlarda geçerli olabilir. Mikroalgal hücrelerin haricinde, hücre dışı organik maddelerin de membran gözeneklerinin iç kısımlarını bloke ederek süzüntü akısının azalmasına sebep olabileceği için membran hidrofobisitesi/hidrofilisitesi açısından süzüntü akısı ile temas açısı arasında bir ilişki kurmak doğru olmayabilir.

Qu vd. [270] hücre dışı organik maddeler ile membran yüzeyi arasındaki hidrofobik etkileşimin yüksek tersinmez tıkanmaya sebep olduğunu rapor etmiştir. Bu çalışmada da benzer şekilde hidrofilik yardımcı polimer Pluronik F 127'nin membran hidrofobikliğini azaltarak önemli ölçüde tersinir ve tersinmez tıkanmayı azalttığı görülmüştür.

4.3.6.3 Membranların ATR-FTIR Spekturumları

ATR-FTIR spektroskopisi ile membran yüzeyine adsorbe olan organik moleküllerin fonksiyonel grupları tanımlanabilmektedir [234]. Nataraj vd. [294] ATR-FTIR cihazı kullanarak filtrasyon sonrasında membran yüzeyinde biriken polisakkaritleri incelemiştir. Benzer şekilde Wang vd. [295] batık membran biyoreaktörde tıkanmaya sebep olan hücre dışı organik maddelerin içeriğini ATR-FTIR cihazı kullanarak karakterize etmiştir. Bu çalışmada membran tıkanmasına sebep olan mikroalgal kültürün organik içeriğini daha iyi anlamak için ATR-FTIR analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.48'de temiz ve kullanılmış membranlara ait karakteristik adsorpsiyon pikleri verilmiştir. Temiz membranlara ait sonuçlar incelendiğinde farklı Pluronik F 127 konsantrasyonlarına sahip PS membranlarının ATR-FTIR spekturumlarının birbirlerine benzer olduğu görülmektedir. Aynı şekilde kullanılmış membranların adsorpsiyon pikleri de benzer eğilimdedir.



Şekil 4.48 Membranların ATR-FTIR analizleri: Renkli ve siyah pikler sırasıyla temiz ve kullanılmış membranlara aittir (Kullanılmış membranların işletme şartları: TMP=1 bar, $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Kullanılmış membranların güçlü absorpsiyon bantları 3274-3277, 2918-2919, 1636-1647, 1541, 1235-1243, 1022-1037 cm^{-1} aralıklarında baskındır. Bu bantlara ait karakteristik bilgiler Çizelge 4.10'da verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde karbonhidratların, proteinlerin ve yağların membran tıkanmasına sebep olduğu görülmektedir. Benzer şekilde Qu vd. [228] ultrafiltrasyon membranı ile yaptığı çalışmada tıkanmaya sebep olan mikroalgal kültürün içeriğinde proteinlerin ve polisakkaritlerin bulunduğunu rapor etmiştir. Zhang vd. [190] ultrafiltrasyon membranı

ile yaptığı mikroalgal hasat çalışmasında kirlenmiş membran yüzeylerinde polisakkaritlerin, proteinlerin ve yağların bulunduğunu ve bu maddelerin tersinmez tıkanmaya sebep olduğunu rapor etmiştir.

Çizelge 4.10 Kirlenmiş membranlara ait temel absorpsiyon bantları

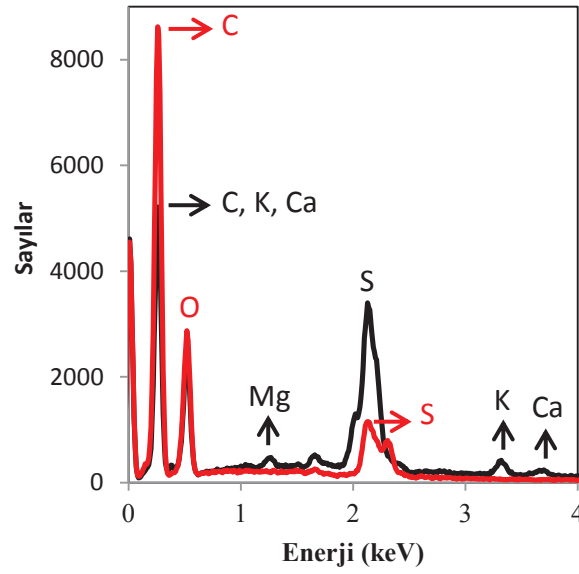
Dalga boyu aralığı (cm ⁻¹)	Bant tipi	İçerik	Çalışmadaki dalga boyu aralığı (cm ⁻¹)
3029-3639	Amit A'nın $\nu(\text{N-H})$ bağı	Protein	3274-3277
2809-3012	Metilenin $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ gerilme bandı	Yağ	2918-2919
1583-1709	Amit I'in $\nu(\text{C=O})$ gerilme bandı	Protein	1541, 1636-1647
1191-1356	Fosfodiesterlerin $\nu_{\text{as}}(>\text{P=O})$ gerilme bandı	Diğer fosfat içeren bileşenler	1235-1243
980-1072	Polisakkaritlerin $\nu(\text{C-O-C})$ gerilme bandı	Karbonhidrat	1022-1037

Not: Fonksiyonel gruplara ait bilgiler Duygu vd. [232]'den alınmıştır.

Her vd. [296] NF membranı ile yaptıkları çalışmada proteinlerin ve polisakkaritlerin membran tıkanmasına sebep olan başlıca maddeler olduğunu rapor etmiştir. Sonuç olarak, mikroalgal kültürün sebep olduğu membran tıkanmasında polisakkaritlerin, proteinlerin ve yağların önemli rol oynadıkları söylenebilir.

4.3.6.4 Membranların EDS Analizleri

Temiz ve kullanılmış %16 Pluronic F 127 içeren PS membranına ait EDS spekturumları Şekil 4.49'da verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde temiz membranda C, O, S elementleri bulunurken kirlenmiş membranın yüzeyinde ek olarak K, Ca, Mg elementlerinin bulunduğu görülmektedir. Benzer şekilde Zhang vd. [190] mikroalgal kültürün sebep olduğu membran tıkanmasını EDX analizi ile incelemiştir. Analiz sonuçlarına göre membran yüzeyindeki kek tabakası içerisinde Na, Ca, Mg ve Fe elementlerinin bulunduğunu rapor etmişlerdir [190]. Qu vd. [297] kirlenmiş membranın yüzeyini EDS analizi ile incelemiştir ve membran malzemesine bağlı olarak yüzeyinde C, O, Mn, Au, Si ve Fe elementlerinin bulunduğunu rapor etmiştir.



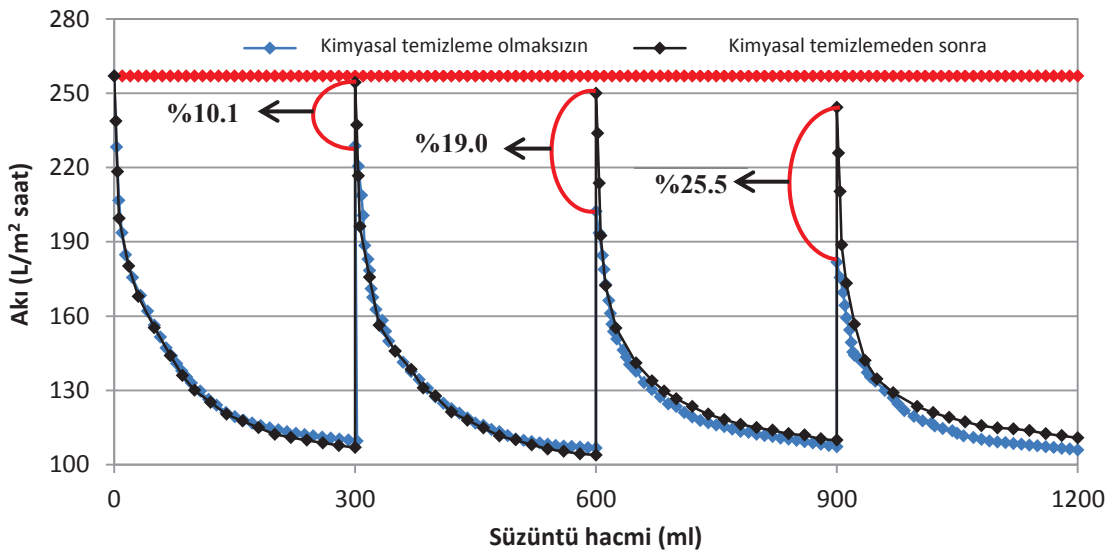
Şekil 4.49 %16 Pluronik F 127 içeren PS membranına ait EDS spekturumları: Kırmızı ve siyah pikler sırasıyla temiz ve kullanılmış membranlardır (Kullanılmış membranın işletme şartları: TMP=1 bar, $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

4.3.7 Kimyasal Temizleme

Membran filtrasyonda özellikle mikroalgal kültürün filtrasyonu sırasında kaçınılmaz olarak meydana gelen membran tıkanmasının üstesinden gelebilmek için birçok fiziksel ve kimyasal temizleme yöntemi uygulanmıştır [191]. Liang vd. [298] 25 kDa MWCO'ya sahip PS membranı ile gerçekleştirdiği mikroalg filtrasyonu sonrasında, fiziksel temizleme işlemi uygulanarak süzüntü akısında %50-80 geri kazanım sağlanabileceğini rapor etmiştir. Sun vd. [299] mikroalgal kültürün UF membranları ile filtrasyonu sonrasında uyguladığı fiziksel temizleme yöntemi ile filtrasyon akısında %68.15-96.15 geri kazanım sağlamıştır. Ahmad vd. [229] mikroalgal biyokütlenin sebep olduğu membran tıkanmasını NaOH, NaOCl, HNO_3 ve sitrik asit kimyasallarını kullanarak gidermeye çalışmıştır. Çalışma sonuçlarına göre, süzüntü akısı geri kazanımında bazik kimyasalların asidiklere göre daha iyi performans gösterdiğini ve en yüksek geri kazanım (yaklaşık %98) oranının %0.75 NaOCl ile elde edildiğini rapor etmişlerdir [229]. Sun vd. [299] mikroalgal kültürün sebep olduğu membran tıkanmasını iyileştirmek için kullandığı NaOH, NaOCl ve Ultrasil kimyasalları arasında, içeriğinde surfaktanlar (yüzey

aktif maddeler) bulunan kostik yapıdaki Ultrasil kimyasalının daha iyi performans gösterdiğini rapor etmiştir.

Bu çalışmada, %16 Pluronik F 127 içeren PS membranı kullanılarak 4 filtrasyon döngüsü boyunca mikroalgal kültürün sebep olduğu tersinir ve tersinmez tıkanmalar üzerinde fiziksel ve kimyasal temizleme işlemlerinin etkisi araştırılmıştır. Fiziksel temizleme işlemi, 2.5 L saf su ile 0.5 bar basınç altında membran yüzeyi temizlenerek gerçekleştirilmiştir. Kimyasal temizleme işlemi ise Çizelge 3.6'daki temizleme prosedürü uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Fiziksel ve kimyasal temizleme işlemleri için her filtrasyon sonrasında süzöntü akısındaki azalmalara ait farklar Şekil 4.50'de verilmiştir.

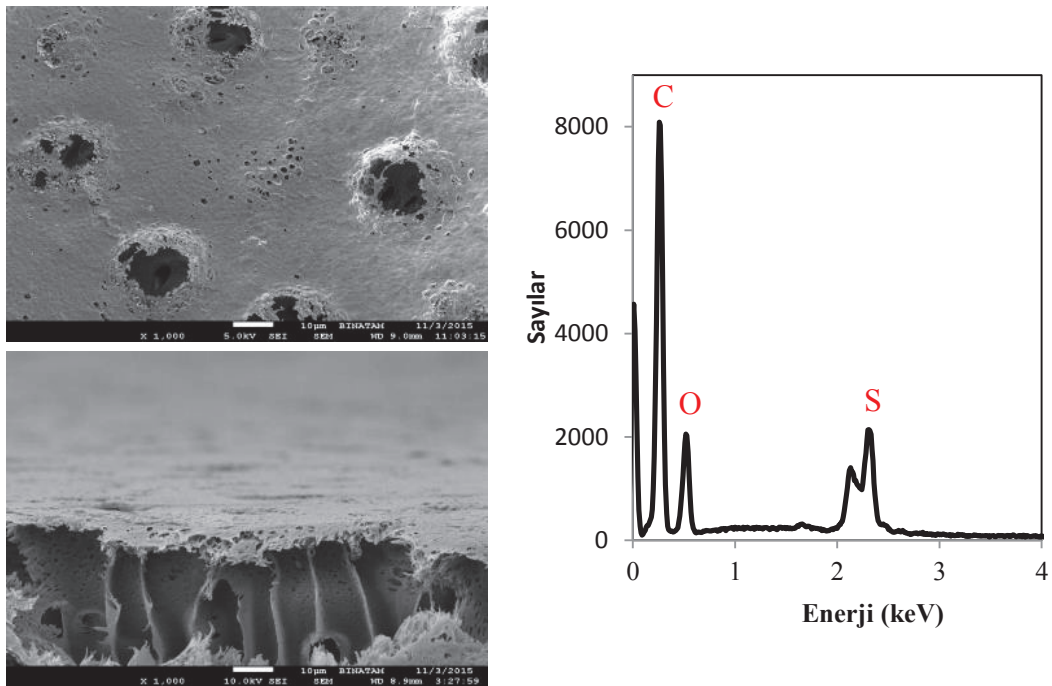


Şekil 4.50 %16 Pluronik F 127 içeren PS membranına ait akı değerleri: Mavi ve siyah çizgiler sırasıyla kimyasal temizleme yapılmayan ve yapılan membranlar içindir (TMP=1 bar, T=25 °C)

Akı grafiği incelendiğinde, birinci filtrasyon deneyi sonrasında kimyasal ve fiziksel temizleme arasında süzöntü akısında %10.1 geri kazanım farkı meydana geldiği görülmektedir. İkinci filtrasyon deneyi sonrasında bu oran %19.0 iken üçüncü filtrasyon deneyi sonrasında %25.5 oranında fark meydana gelmiştir. Sonuçlara göre tersinmez tıkanmanın membran temizleme yöntemi ile değişebileceği görülmektedir. Fiziksel temizleme ile geri kazanılabilen akı oranı düşük olmasına rağmen kimyasal temizleme ile dört filtrasyon deneyi sonrasında süzöntü akısının yaklaşık %95'i geri kazanılmıştır. Kalan %5 ise geri döndürülemeyen tıkanma olarak tanımlanmaktadır [191].

Kimyasal temizleme işleminden sonra membran morfolojisini ve yüzeyindeki kirleticileri incelemek maksadıyla SEM ve EDS analizleri yapılmıştır (Şekil 4.51). Membranın SEM görüntüleri incelendiğinde kimyasal temizlemeden sonra yüzeyde yaklaşık 10 µm çapında boşlukların meydana geldiği görülmektedir. Membranın kesitten SEM görüntüsü incelendiğinde herhangi bir deformasyonun meydana gelmediği görülmektedir. Membran temizliği için kullanılacak kimyasalı seçerken sadece kirliliği giderme potansiyeline değil aynı zamanda membrana zarar verme durumunu da göz önünde bulundurulması gerekmektedir.

Ahmad vd. [229] mikroalgal kültürün filtrasyonundan sonra farklı kimyasallar kullanarak gerçekleştirdiği kimyasal temizleme işlemlerinin membran üzerindeki etkilerini SEM analizi ile incelemiştir. SEM görüntülerine göre sitrik asit ve HNO₃ kimyasallarının mikroalgal hücreleri tamamen gideremediğini ifade etmişlerdir [229].

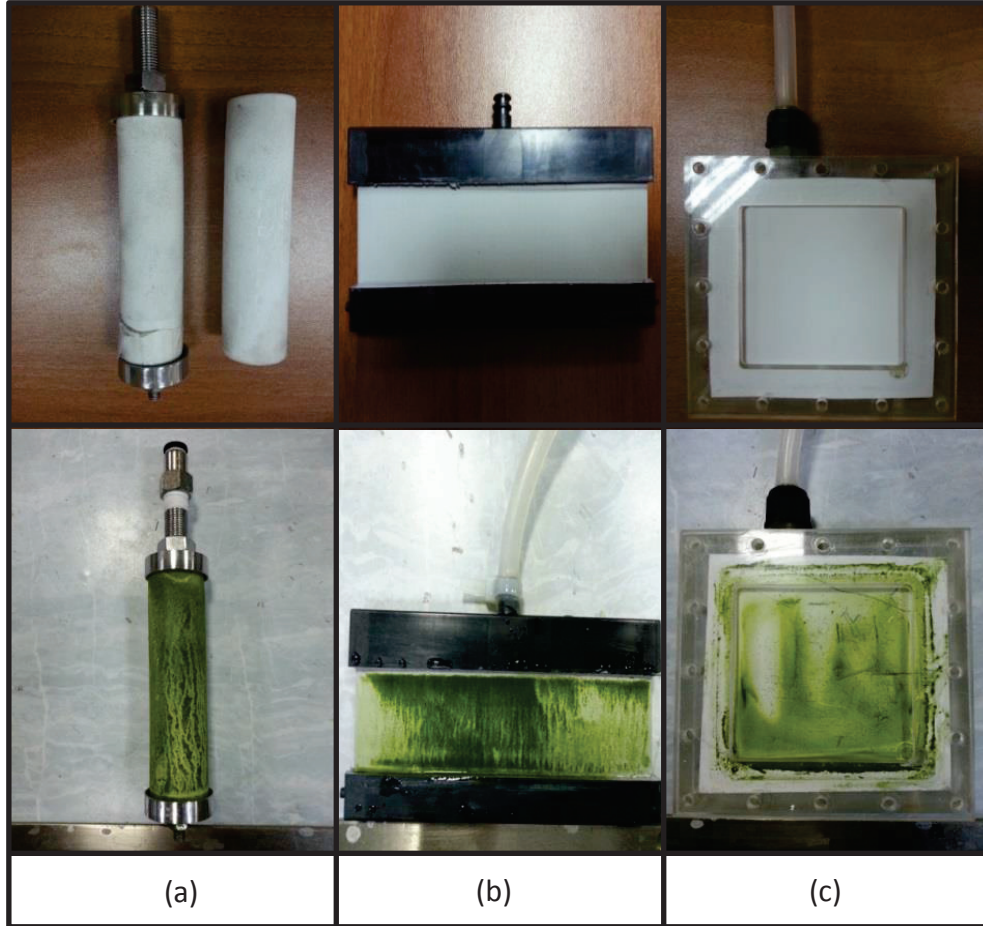


Şekil 4.51 Kimyasal temizleme işleminden sonra %16 Pluronic F 127 içeren PS membranının SEM görüntüleri ve EDS analizi sonuçları

Bu çalışmada, kimyasal temizleme işleminden sonra gerçekleştirilen SEM görüntülerinden ve EDS analizlerinden membran yüzeyinde herhangi bir kalıntı kirleticisi olmadığı görülmektedir.

4.4 Batık Membran Sistemi ile Hasat Çalışmaları

Bu çalışmada, mikroalgal kültürün hasadı batık membran sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Batık membran sisteminde 1 adet düz plaka membran modülü ve 2 adet farklı konfigürasyonlara ve özelliklere sahip seramik membran modülleri kullanılmıştır. Temiz ve kullanılmış membranların görüntüleri Şekil 4.52’de verilmiştir.



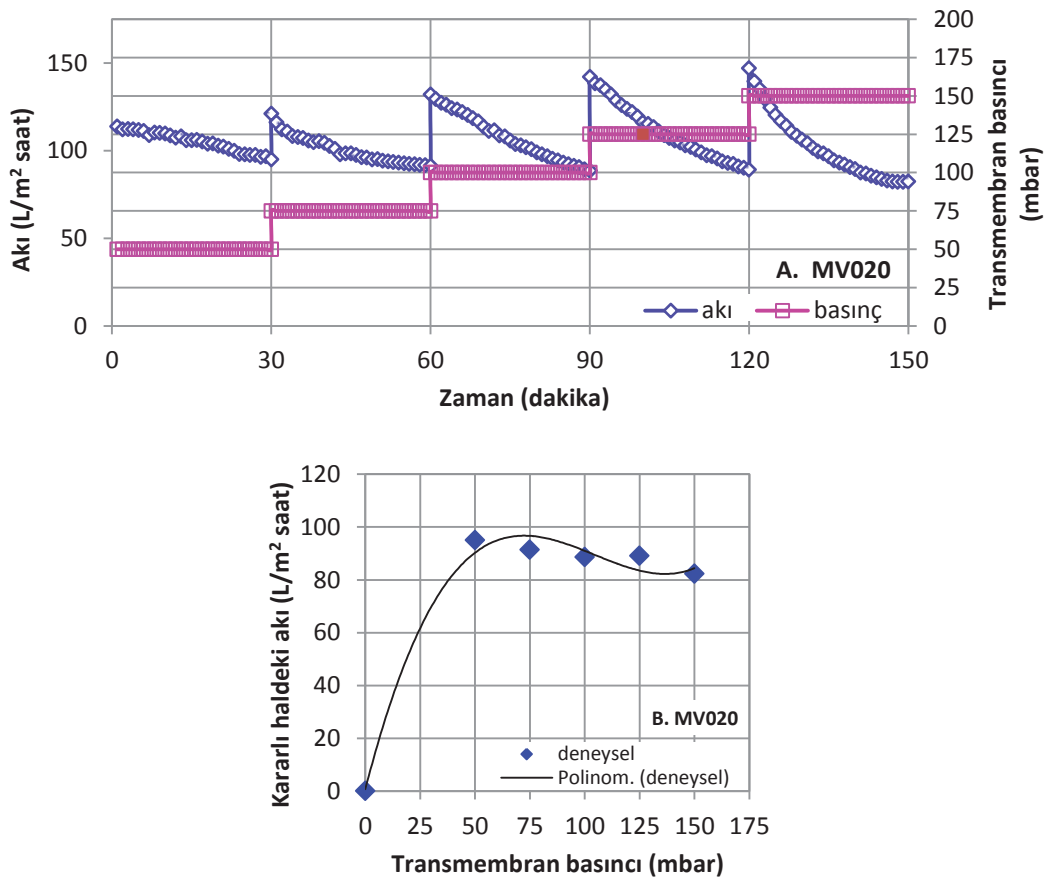
Şekil 4.52 Temiz (üstte) ve kullanılmış (altta) membranların görüntüleri: (a)=1 μm seramik membran, (b)=0.2 μm seramik membran, (c)=0.2 μm polimerik membran

Düz plaka membran modülünde Çizelge 3.2’de bilgileri verilen 0.2 μm gözenek çapına sahip polimerik mikrofiltrasyon membranı (MV020) kullanılmıştır. Düz plaka membran modülünde membran tıkanmasını azaltmak için membran yüzeyine yakın bölgede 3.5 L/dakika debide hava veren difüzörler kullanılmıştır. Mikroalgal kültürün hasadı için kullanılan seramik membranlara ait bilgiler Çizelge 3.3’te verilmiştir. Bu çalışma kapsamında, membranların kritik akı değerleri, su ve hava ile yapılan temizleme işlemlerinden sonra tersinir ve tersinmez tıkanma potansiyelleri incelenmiştir. Ayrıca,

mikroalgal hücreler tarafından kirlenmiş MV020 membranı hakkında daha fazla bilgi sahibi olmak için SEM, ATR-FTIR ve hidrofobisite/hidrofilisite analizleri yapılmıştır.

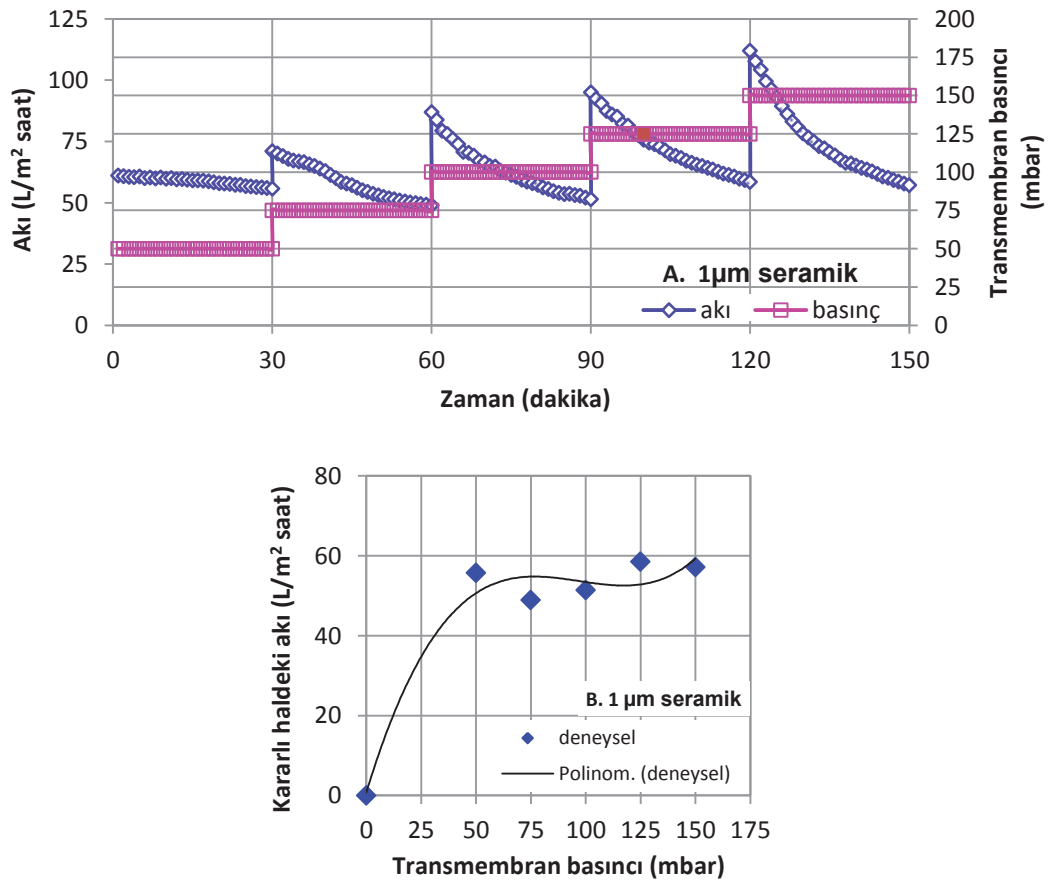
4.4.1 Kritik Akı

Bu çalışmada, mikroalgal kültürün filtrasyonu sırasında meydana gelen membran tıkanmasını azaltarak, filtrasyonun optimum akı değerlerinde işletilmesini sağlamak için membranların kritik akıları belirlenmiştir. Membranların kritik akı değerlerinde işletilmesi ile tersinmez tıkanmanın minimum seviyelerde tutulması amaçlanmıştır. Transmembran basınçlarının kademeli olarak artırılması ile gerçekleştirilen kritik akı çalışmaları 50-150 mbar transmembran basıncında, 5 kademeli basınç artışı ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.53'te MV020 membranına ait kademeli basınç artışına göre 30 dakikalık aralıklarla akı değişimleri görülmektedir.



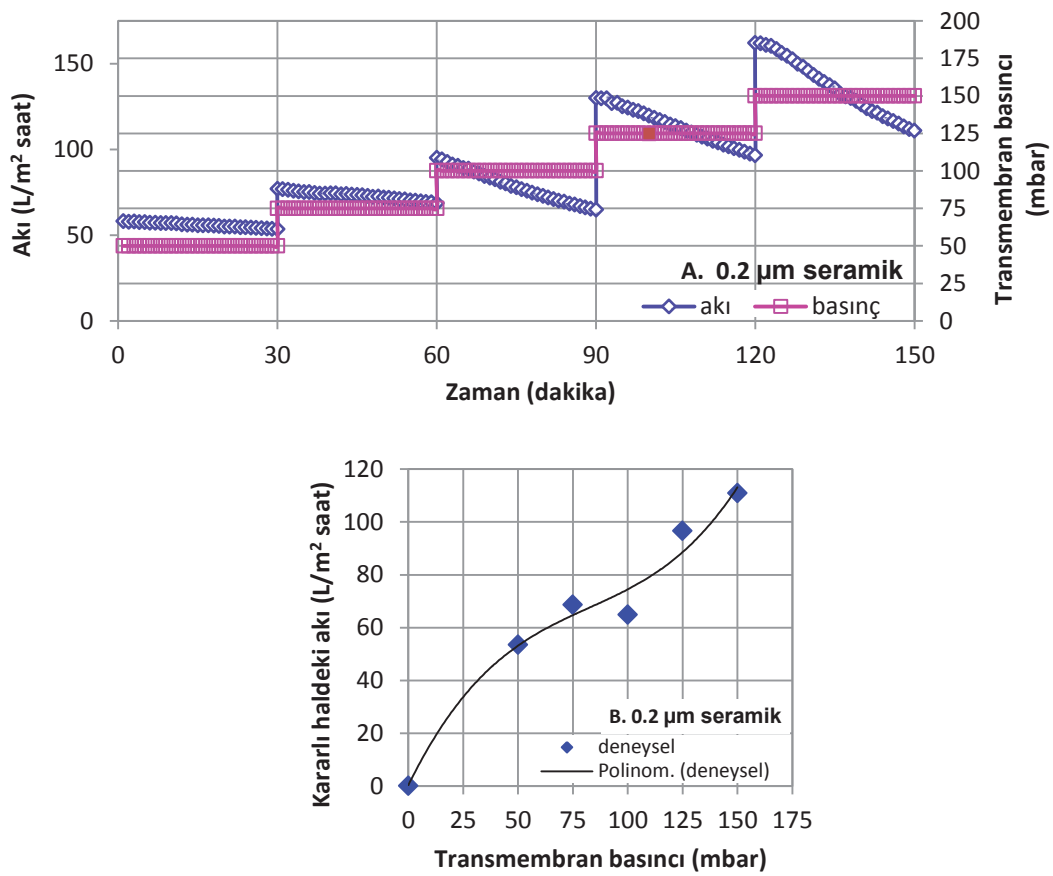
Şekil 4.53 Süzüntü akısı üzerinde transmembran basıncının etkisi, MV020 membran ($T=25^{\circ}\text{C}$)

Şekil 4.53(a)'da transmembran basıncının akı üzerindeki etkisi incelendiğinde basıncın artmasıyla birlikte akının daha hızlı azaldığı görülmektedir. 30 dakikalık filtrasyon deneyleri sonundaki akı değerleri basıncın artması ile azalmıştır. 50 mbar transmembran basıncında süzüntü akısı %16,5 azalırken, 100 mbar basınçta azalma oranı %32,8'e, 150 mbar basınçta ise %44'e yükselmiştir. Bu durum artan vakum basıncının etkisi ile mikroalgal kültürün membran gözeneklerini daha şiddetli bir şekilde tıkanması sebebiyle meydana gelmektedir. Şekil 4.53(b)'de basınca bağlı 30 dakikalık filtrasyon sonundaki akı değerleri incelendiğinde kritik akı bölgesinin ≤ 95 L/m² saat olduğu görülmektedir. Basınç artışı ile süzüntü akısı daha fazla azalmıştır. Bu sonuçlara göre MV020 membranı ile mikroalgal kültürün filtrasyonu için transmembran basıncının 50 mbar'ın altında tutulması gerektiği görülmektedir. 50 mbar'ın üzerinde membran tıkanmasının arttığı ve bu durumun zamanla daha fazla tersinmez tıkanmaya sebep olacağı görülmektedir. Şekil 4.54'de 1 µm seramik membrana ait süzüntü akısı üzerinde transmembran basıncının etkisi verilmiştir.



Şekil 4.54 Süzüntü akısı üzerinde transmembran basıncının etkisi, 1 µm seramik membran ($T=25^{\circ}\text{C}$)

Şekil 4.54(a)'da transmembran basıncının akı üzerindeki etkisi incelendiğinde MV020 membranı ile benzer şekilde basıncın artması ile akıdaki azalmanın daha fazla olduğu görülmektedir. 50 mbar transmembran basıncında süzüntü akısı %8.7 azalırken, 100 mbar basınçta azalma oranı %40.9'a, 150 mbar basınçta ise %48.9'a yükselmiştir. Şekil 4.54(b)'de 1 µm seramik membran için transmembran basınçlarına bağlı akı değerlerine bakıldığında kritik akı bölgesinin $\leq 55 \text{ L/m}^2 \text{ saat}$ olduğu görülmektedir. Kritik akı değerine bağlı olarak işletme basıncının $\leq 50 \text{ mbar}$ olması tıkanmanın en aza indirilmesi için uygun olacaktır. Şekil 4.55'te 0.2 µm seramik membrana ait süzüntü akısı üzerinde transmembran basıncının etkisi verilmiştir.



Şekil 4.55 Süzüntü akısı üzerinde transmembran basıncının etkisi, 0.2 µm seramik membran ($T=25^\circ\text{C}$)

Şekil 4.55(a)'da transmembran basıncının akı üzerindeki etkisi incelendiğinde 100 mbar ve sonrasındaki işletme basınçlarında süzüntü akısının hızlı bir şekilde azaldığı görülmektedir. 50 mbar transmembran basıncında süzüntü akısı %7,9 azalırken, 75

mbar basınçta azalma oranı %10.9'a, 100 ve 150 mbar basınçta ise %31,7'ye yükselmiştir.

Şekil 4.55(b)'de 0.2 µm seramik membran için transmembran basınçlarına bağlı akı değerlerine bakıldığında kritik akı bölgesinin $\leq 70 \text{ L/m}^2$ saat olduğu görülmektedir. Kritik akı değerine bağlı olarak işletme basıncının ≤ 75 mbar olması tıkanmanın en aza indirilmesi için uygun olacaktır.

Kritik akı değerlerinin belirlenmesinde membran özelliklerinin yanı sıra mikroalgal tür ve kültür konsantrasyonu da etkili olmaktadır. Baerdemaeker vd. [26] 0.05 µm UF membranı ile gerçekleştirdiği kritik akı çalışmasında farklı mikroalgal türler ve kültür konsantrasyonlarının etkilerini araştırmıştır. Çalışma sonuçlarına göre aynı membranda kritik akı değerlerini 0.3 g/L *Phaeodactylum tricornutum* ve 0.4 g/L *Chlorella vulgaris* kültürleri için 50 L/m^2 saat bulurken, 0.9 g/L *Pavlova lutheri* ve 8.4 g/L *Nannochloropsis oculata* türleri için 20 L/m^2 saat olarak hesaplamışlardır [26].

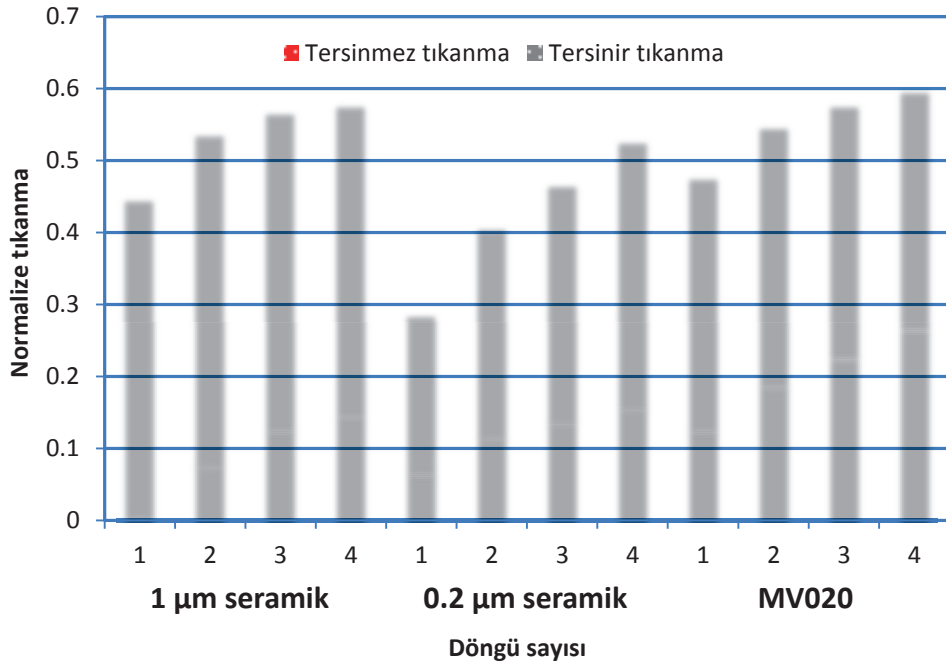
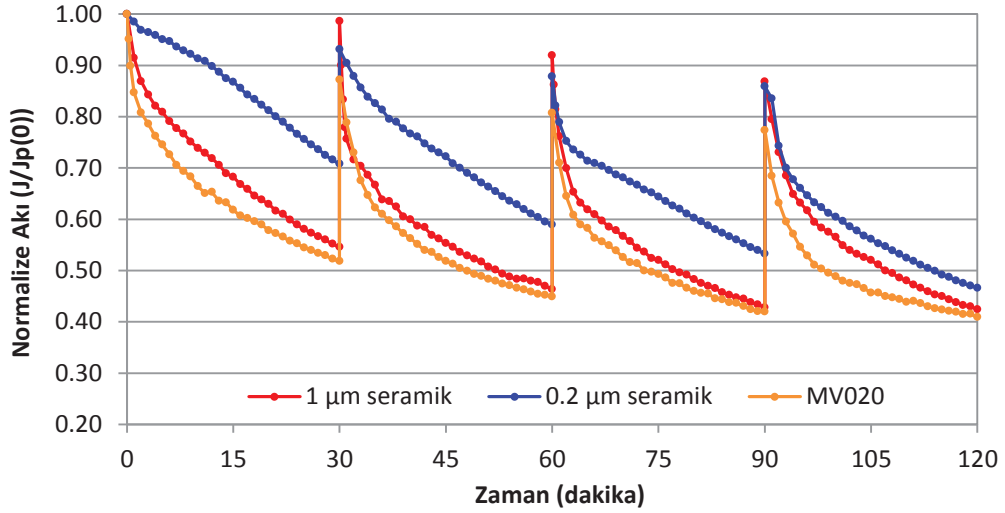
4.4.2 Tersinir ve Tersinmez Tıkanmalar

Mikroalgal kültürün sebep olduğu tersinir ve tersinmez membran tıkanmaları üzerinde fiziksel temizleme işleminin önemli bir etkisi bulunmaktadır. Fiziksel temizleme işlemlerinin optimize edilmesi ile tersinmez tıkanma azaltılarak membranın kullanım ömrünün uzatılması ve filtrasyon veriminin artırılması mümkün olabilmektedir.

Bu çalışmada batık membran sistemlerinde yaygın olarak uygulanan su ve hava ile temizleme işlemlerinden sonra membranların tersinir ve tersinmez tıkanma potansiyelleri incelenmiştir.

4.4.2.1 Su ile Temizleme

Şekil 4.56(a)'da farklı özelliklere sahip seramik ve polimerik membranlar kullanılarak gerçekleştirilen mikroalgal kültürün filtrasyonunda değişen normalize edilmiş akı değerlerini göstermektedir. Çalışmada her 30 dakikalık filtrasyon işleminden sonra saf su ile 5 dakika boyunca 0.3 bar basınçta geri yıkama yapılmıştır.



Şekil 4.56 Membranların filtrasyon sırasında akı değişimleri (a) ve tersinir-tersinmez tıkanma dereceleri (b), (su ile geri yıkama), (TMP=0.01-0.1 bar, $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Normalize edilmiş akı değerleri incelendiğinde 0.2 µm seramik membranın tıkanma eğilimi 1 µm seramik ve 0.2 µm polimerik membranlara göre daha düşüktür. 0.2 µm seramik membranda, ilk iki filtrasyon çalışmasında süzüntü akısındaki azalma daha doğrusal iken 3. ve 4. filtrasyon deneylerinin başlangıcında akı hızlı bir şekilde azalmıştır. Bu durumun temel sebebi mikroalgal kültürün öncelikli olarak membran gözeneklerini tıkayıp daha sonra membran yüzeyinde birikmesidir. Geri yıkama ile giderilemeyen gözeneklerdeki tıkanma sonraki filtrasyon döngülerinde akının hızlı bir

şekilde azalmasına sebep olmaktadır. Diğer membranların akılarında da nispeten benzer eğilim görülmüştür.

Şekil 4.56(b)'de 3 farklı membran türü ile gerçekleştirilen mikroalg hasat çalışmasında membranların tersinir ve tersinmez tıkanma derecelerini göstermektedir. Sonuçlar incelendiğinde mikroalgal kültürün polimerik membranda daha fazla tersinmez tıkanmaya sebep olduğu görülmektedir. Dördüncü filtrasyon döngüsü sonunda 1 µm seramik, 0.2 µm seramik ve 0.2 µm polimerik membranların tersinmez tıkanma yüzdeleri sırasıyla %15, %16 ve %27'dir.

Genellikle büyük gözenekli membranların tersinir tıkanma dereceleri daha büyük olmaktadır. Bu çalışmada da benzer şekilde dördüncü filtrasyon döngüsü sonundaki tersinir tıkanma yüzdeleri 1 µm seramik, 0.2 µm seramik ve 0.2 µm polimerik membranlar için sırasıyla %43, %37 ve %33'tür.

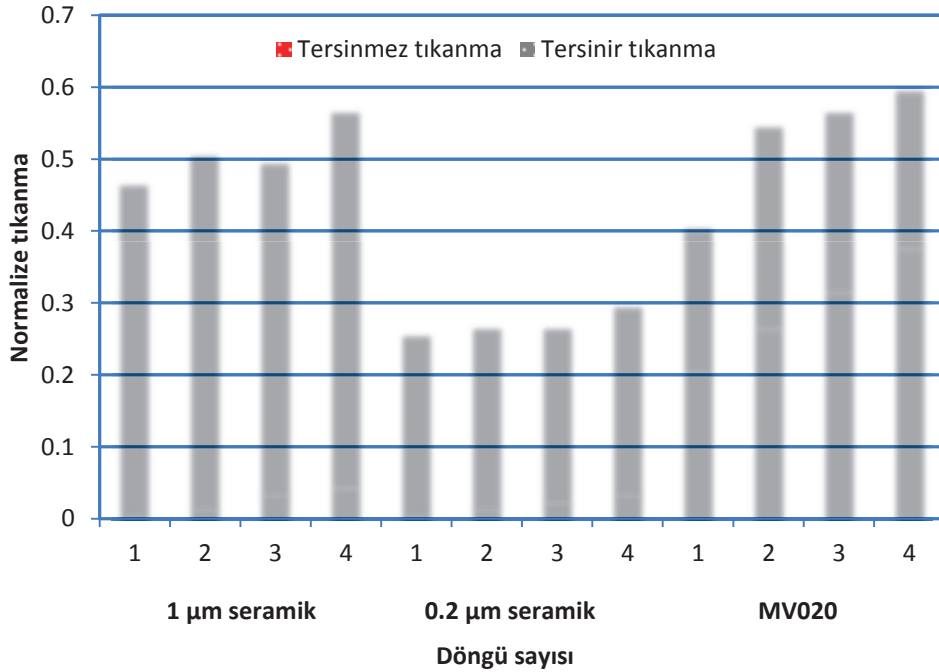
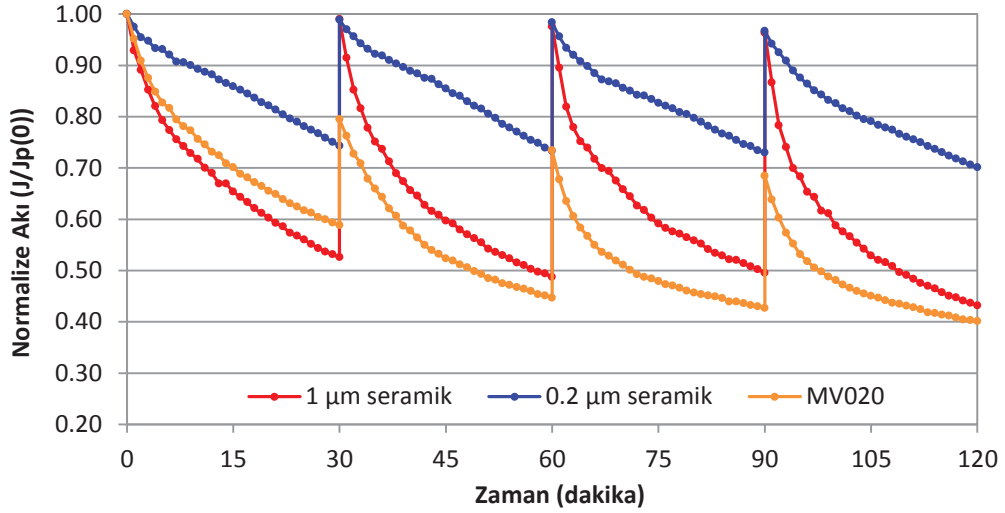
Sun vd. [299] farklı özelliklere sahip membranlar ile gerçekleştirdiği mikroalgal kültürün filtrasyonunda su ile geri yıkama yaparak süzüntü akısında %67.74-96.15 geri kazanım sağlamıştır. Çalışmalarında membran yüzeyinin hidrofiliği ve membran iç direncinin yüksek olmasının geri kazanım oranını artırdığını rapor etmişlerdir [299].

Liang vd. [298] mikroalgal kültürün filtrasyonunda kirlenmiş membranların akısında 20 dakika boyunca su ile geri yıkama yapılarak %80 geri kazanım sağlanabildiğini rapor etmiştir.

Bu çalışmada, mikroalgal kültürün sebep olduğu tersinmez membran tıkanması bütün membranlarda zamanla artış göstermiştir. Membranların tersinmez tıkanma yüzdeleri karşılaştırıldığında seramik membranların polimerik MV020 membranına göre daha avantajlı olduğu görülmektedir.

4.4.2.2 Hava ile Temizleme

Şekil 4.57(a) farklı özelliklere sahip seramik ve polimerik membranlar kullanılarak gerçekleştirilen mikroalgal kültürün filtrasyonunda değişen normalize edilmiş akı değerlerini göstermektedir. Çalışmada her 30 dakikalık filtrasyon işleminden sonra hava ile 5 dakika boyunca 0.5 bar basınçta temizleme yapılmıştır.



Şekil 4.57 Membranların filtrasyon sırasında akı değişimleri (a) ve tersinir-tersinmez tıkanma dereceleri (b), (hava ile geri yıkama), (TMP=0.01-0.1 bar, $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Membranların filtrasyon akıları incelendiğinde, uygulanan temizleme yönteminden bağımsız olarak su ile geri yıkama deneylerine benzer azalma eğilimi göstermişlerdir. 0.2 µm seramik membranda su ile geri yıkamada olduğu gibi ilk iki filtrasyon deneyinde süzüntü akısındaki azalma daha doğrusal iken 3. ve 4. filtrasyon deneylerinin başlangıcında akıdaki azalma eğilimi nispeten artmıştır.

Şekil 4.57(b) mikroalgal kültürün sebep olduğu tersinir ve tersinmez tıkanma derecelerini göstermektedir. Membranların tersinmez tıkanma dereceleri

incelendiğinde, seramik ve polimerik membranlar arasında önemli bir farklılık olduğu görülmektedir. Seramik membranlarda tersinmez tıkanmalar polimerik MV020 membranına göre oldukça düşüktür. Membranların dördüncü filtrasyon döngüsü sonundaki tersinmez tıkanma yüzdeleri 1 µm seramik, 0.2 µm seramik ve 0.2 µm polimerik membranlar için sırasıyla %5, %4 ve %38'dir. Tersinmez tıkanma yüzdeleri arasındaki bu önemli farklılık hava ile temizlemenin seramik membranlar için oldukça verimli olduğunu göstermektedir. Hava ile temizleme işleminde gözeneklerin içerisinde biriken mikroalgal hücreler ve hücre dışı organik maddeler büyük oranda temizlenebilmiştir.

Rios vd. [300] mikroalgal kültürün filtrasyonunda seramik ve polimerik membranlar kullanmıştır. Çalışmalarında gözenek yapılarının farklı olması sebebiyle seramik membranların polimerik membranlara göre daha kolay temizlenebildiğini rapor etmişlerdir [300].

4.4.3 Kullanılmış MV020 Membranının Karakterizasyonu

Bu çalışmada, mikroalgal hücrelerin sebep olduğu membran tıkanmasını daha iyi karakterize edebilmek için kullanılmış polimerik MV020 membranının SEM, ATR-FTIR ve hidrofobisite/hidrofilisite analizleri yapılmıştır.

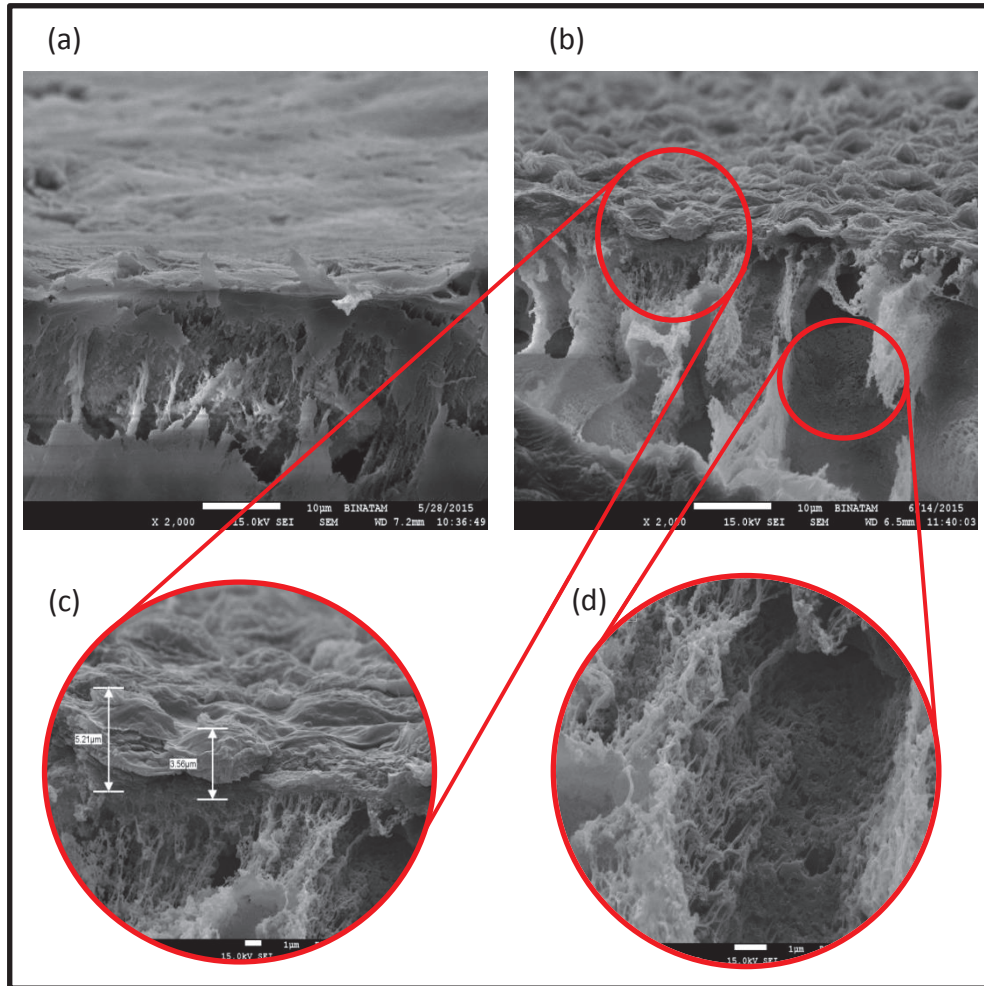
4.4.3.1 MV020 Membranına Ait SEM Görüntüleri

Membranın yüzey ve kesit görüntülerini çekerek membran morfolojisi hakkında bilgi sahibi olabilmek amacıyla yaygın olarak, taramalı elektron mikroskop (SEM) kullanılmaktadır [228].

Rickman vd. [290] mikrolagal kültürün sebep olduğu membran tıkanmasını SEM kullanarak incelemiştir. Membranların SEM görüntülerini inceleyerek yaklaşık 10 µm çapındaki mikroalgal hücrelerinin membran yüzeyinde kek tabakası oluşturduğunu ve bu kek tabakası içerisinde hücre içi maddelerin bulunduğunu rapor etmişlerdir [290]. Zhang vd. [190] temiz ve mikroalgal kültürün filtrasyonu sırasında kirlenmiş membranların karakterizasyonunu SEM kullanarak gerçekleştirmiştir. Çalışma sonuçlarına göre temiz membran yüzeyinin oldukça düzgün ve temiz olduğunu,

kirlenmiş membranın ise yüzeyinde algal kek tabakasının oluştuğunu rapor etmişlerdir [190]. Ayrıca, meydana gelen bu kek tabakasının yaklaşık 12.3 μm kalınlığında olduğunu rapor etmişlerdir [190]. Qu vd. [228] mikroalgal kültürün ve mikroalgal hücrelerinin salgıladıkları hücre dışı organik madde (EOM)'lerin sebep olduğu membran tıkanmasını SEM kullanarak incelemiştir. Çalışma sonuçlarına göre mikroalgal hücrelerin ve EOM'lerin filtrasyondan sonra membran yüzeyini kapladığı rapor edilmiştir [228]. Ayrıca, temizleme işleminden sonra tamamen giderilemeyen mikroalgal kültürün tersinmez tıkanmaya sebep olabileceği vurgulanmıştır [228].

Şekil 4.58 temiz ve mikroalgal kültürün filtrasyonu sırasında kirlenmiş MV020 membranına ait detaylı SEM görüntülerini göstermektedir.



Şekil 4.58 MV020 membranına ait detaylı SEM görüntüleri: (a)=temiz membran, (b)=kirlenmiş membran, (c)=kirlenmiş membran yakınlaştırılmış kesit, (d)=kirlenmiş membran destek tabakası, (TMP=0.01-0.1 bar, $T=25^{\circ}\text{C}$)

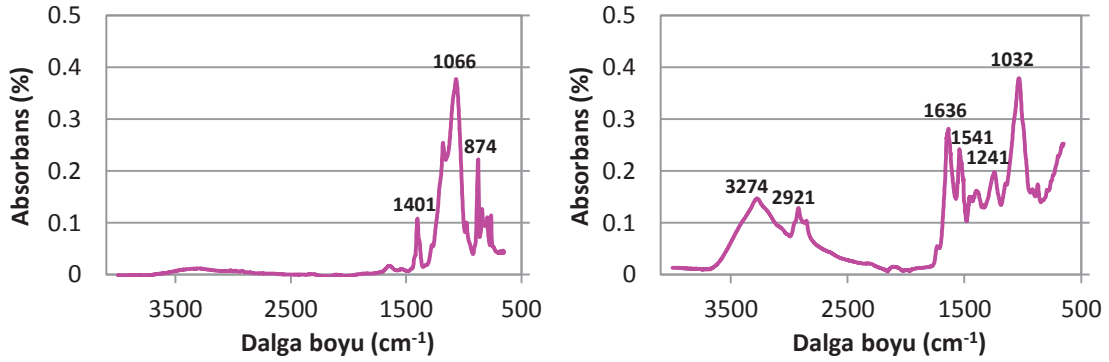
Şekil 4.58(a)'da temiz membranın SEM görüntüleri incelendiğinde membran yüzeyinin temiz ve nispeten düzgün olduğu görülmektedir. Şekil 4.58(b)'de kullanılmış membranın SEM görüntüleri incelendiğinde membran yüzeyinin mikroalgal hücreler tarafından kaplandığı görülmektedir. Mikroalgal hücrelerin meydana getirdiği bu kirlenmiş tabaka Şekil 4.58(c)'de daha belirgin bir şekilde görülmektedir. İki farklı noktadan 3.56 μm ve 5.21 μm olarak ölçülen algal kek tabakasının ortalama kalınlığı yaklaşık 4.38 μm 'dir. Mikroalgal hücrelerin membran yüzeyinde meydana getirdiği bu kek tabakasının kalınlığı membran sisteminin işletme prensibine, membran özelliklerine, işletme şartlarına ve mikroalgal kültüre göre değişebilir. Yu vd. [276] mikroalgal hücrelerin salgıladığı hücre dışı organik madde (EOM)'lerin membran yüzeyinde meydana getirdiği kek tabakasının kalınlığını SEM kullanarak ölçmüştür. Membranın kesitten alınan SEM görüntüsünde EOM'lerin yaklaşık 0.56 μm kalınlığında bir tabaka meydana getirdiğini rapor etmişlerdir [276]. Şekil 4.58(d)'de kullanılmış membranın destek tabakasına ait SEM görüntüsü incelendiğinde mikroalgal kültürün destek tabakasını kirletmediği görülmektedir.

4.4.3.2 MV020 Membranının ATR-FTIR Spekturumları

ATR-FTIR spektroskopisi kullanılarak filtrasyondan sonra membran üzerinde biriken maddelerin kimyasal yapıları belirlenebilmektedir [301]. Membranı tıkayan maddelerin spekturumları membran malzemesinin spekturumundan kolayca ayrılabilir [301]. Delaunay vd. [302] proteinlerin sebep olduğu membran tıkanmasını ATR-FTIR kullanarak incelemiştir. Ao vd. [303] membran tıkanmasına sebep olan polisakkaritleri ATR-FTIR ile analiz etmiştir. Li vd. [304] ATR-FTIR kullanarak membran tıkanmasına sebep olan organik maddeleri araştırmıştır.

Bu çalışmada, tıkanmaya sebep olan maddelerin kimyasal yapılarının daha iyi anlaşılabilmesi için temiz ve kullanılmış MV020 membranlarının ATR-FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.59'da verilen temiz ve kullanılmış membranların ATR-FTIR sonuçları incelendiğinde spekturumların birbirinden farklı olduğu görülmektedir. Kirlenmiş MV020 membranına ait absorpsiyon bantları 3274, 2921, 1636, 1541, 1241 ve 1032 cm^{-1} 'dir. Bu bantlar sırasıyla proteinlerden Amit A'nın $\nu(\text{N-H})$ bağı [232], yağlardan metilenin $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ gerilme bandı [277], protein gruplarına ait Amit I'in $\nu(\text{C=O})$

gerilme bandı ve Amit II'nin $\nu(\text{N-H})$ eğilme bandı [233], fosfodiesterlerin $\nu_{as}(>\text{P=O})$ gerilme bandı ve karbonhidratlardan polisakkaritlerin $\nu(\text{C-O-C})$ gerilme bantlarından [278] oluşmaktadır. Absorbsiyon bantları incelendiğinde mikroalgal kültürün sebep olduğu membran kirlenmesinin proteinlerden, karbonhidratlardan ve yağlardan kaynaklandığı görülmektedir.



Şekil 4.59 Temiz (solda) ve kullanılmış (sağda) MV020 membranının ATR-FTIR analizleri (kullanılmış membranın işletme şartları: TMP=0.01-0.1 bar, $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

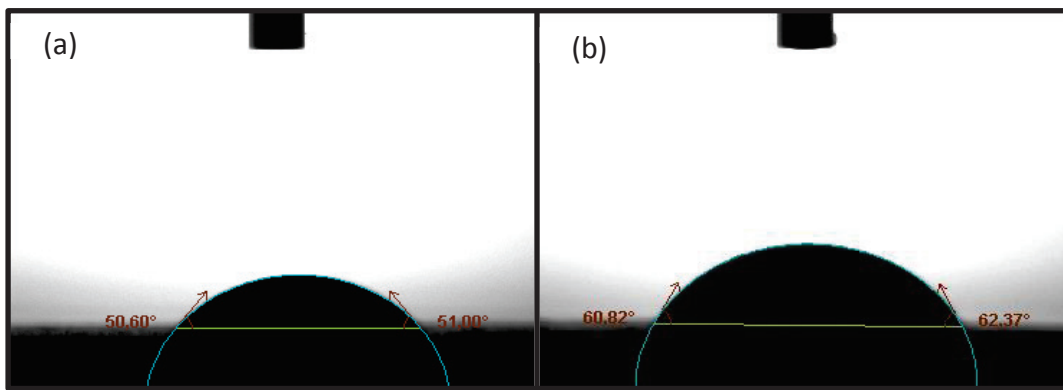
Zhang vd. [190] protein, polisakkarit ve yağ benzeri maddeler içeren mikroalgal kültür ortamının membran tıkanmasına sebep olduğunu vurgulamıştır. Benzer şekilde Qu vd. [228] mikroalgal hücrelerin ve salgıladıkları organik maddelerin protein ve polisakkarit içerdiğini ve bu maddelerin tıkanmaya sebep olduğunu rapor etmiştir.

4.4.3.3 MV020 Membranının Temas Açısı Analizleri

Membranın hidrofobik/hidrofilik yapısı temas açısı ölçümleri ile incelenebilmektedir [275]. Temas açısı membran yüzeyinin ıslanma özelliğini ölçmektedir [305]. Membran hidrofilik yapıda ise filtrasyon sırasında membran yüzeyinde bir hidratasyon tabakası oluşur ve kirleticiler bu tabakadan uzakta tutulur [305]. Sun vd. [268] mikroalg hasadında hidrofilik yüzeye sahip membranların düşük tıkanma eğilimi gösterdiğini ve herhangi bir kimyasal kullanmadan temizlenebildiğini, hidrofobik membranların ise önemli ölçüde tıkanıldığını rapor etmiştir. Qu vd. [270] mikroalgal hücrelerin salgıladıkları hücre dışı organik maddelerin sebep olduğu membran tıkanmasının hidrofobik membran kullanımı ile arttığını ifade etmiştir. Benzer şekilde Sun vd. [299] mikroalgal kültürün UF membranları ile filtrasyonunda hidrofobik PS ve PVDF

membranların hidrofilik selüloz asetat membranına göre tıkanma eğilimlerinin daha fazla olduğunu rapor etmiştir.

Bu çalışmada, süper hidrofilik yüzeye sahip 2 adet seramik membran ve polimerik MV020 membranının temas açıları sırasıyla $<10^\circ$ ve $50.66 \pm 1.39^\circ$ olarak ölçülmüştür. Mikroalgal kültürün filtrasyonunda seramik membranların hidrofilik yapıları sebebiyle Şekil 4.56(b) ve Şekil 4.57(b)'de görüldüğü gibi tersinir ve özellikle tersinmez membran tıkanmaları polimerik MV020 membranına göre daha düşük çıkmıştır. Bu çalışmada ayrıca kirlenmiş MV020 membranının temas açısı ($61.60 \pm 0.80^\circ$) ölçülmüştür.



Şekil 4.60 Temiz (a) ve kullanılmış (b) MV020 membranın temas açıları (Kullanılmış membranın işletme şartları: TMP=0.01-0.1 bar, $T=25^\circ\text{C}$)

Şekil 4.60'da temiz ve kullanılmış MV020 membranına ait temas açısı görüntüleri incelendiğinde mikroalgal kültürün membran yüzeyinin hidrofobikliğini artırdığı görülmektedir. Bu durum, mikroalgal hücrelerin membran yüzeyinde birikerek bir mikroalgal kek tabakası oluşturması sebebiyle meydana gelmiş olabilir. Membran yüzeyini kaplayan algal kek tabakası membran yüzeyi ile su damlacığının doğrudan etkileşimini engellemektedir.

4.5 Mikroalgal Yağ Ekstraksiyonu

Bu çalışmada hasadı yapılan mikroalgal biyokütlenin yağı Homsy [264] tarafından tanımlanan ultrasonik esaslı ekstraksiyon yöntemine göre çıkarılmıştır (Şekil 4.61). Homsy [264] tarafından 0.1 g mikroalgal biyokütle için tanımlanan prosedür 1 g mikroalgal biyokütlenin yağ ekstraksiyonu için uyarlanmıştır. Ekstrakte edilen mikroalgal yağın % biyokütle kuru ağırlık cinsinden oranı 36.73 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.61 Mikroalgal biyokütleden elde edilen yağın görüntüsü

Chen vd. [306] *Chlorella vulgaris*'in içerdiği mikroalgal yağı Nil kırmızısı ve Bligh-Dyer yöntemlerine göre belirlemişlerdir ve yağ oranlarını % kuru ağılık cinsinden sırasıyla ortalama %43 ve %36 olarak bulmuşlardır. Yin vd. [307] Soxhlet ekstraksiyonu yöntemini kullanarak gerçekleştirdiği yağ çıkarma işleminde *Chlorella vulgaris*'in yağ oranını %19.5 olarak hesaplamıştır. Araujo vd. [103] *Chlorella vulgaris* türünden mikroalgal yağ ekstraksiyonu için ultrasonik esaslı 5 farklı yöntem denemiştir ve algal yağ yüzdesini %1.8-52.5 bulmuştur. Santos vd. [308] *Chlorella vulgaris* türüne ait mikroalgal biyokütlenin yağ ekstraksiyonu için 7 farklı yöntem denemiştir ve en yüksek yağ oranını (yaklaşık %19) ultrasonik esaslı kloroform/metanol (2:1) yöntemi ile elde etmiştir.

Ekstrakte edilen mikroalgal yağın yağ asidi kompozisyonu üretilen biyodizelin kalitesini göstermektedir [3]. Algal yağların yağ asidi kompozisyonu genellikle doymuş ve doymamış 12-22 karbon atomuna sahip yağ asitlerinden meydana gelmektedir [3]. Mikroalgal yağların yağ asidi kompozisyonu besin ortamına, sıcaklığa, ışık yoğunluğuna, gece/gündüz döngüsüne ve havalandırma hızına göre değişiklik gösterebilmektedir [246].

Breuer vd. [122] *Chlorella vulgaris*'i azot olan ve olmayan besin ortamında geliştirerek yağ asidi kompozisyonlarındaki değişimi incelemiştir. Çalışmalarında azot olmayan

kültivasyon şartlarında üretilen mikroalgal yağın içerisinde palmitik asit (C16:0) ve oleik asit (C18:1) oranının yüksek olduğunu rapor etmişlerdir [122]. Khoeyi vd. [309] *Chlorella vulgaris*'i farklı ışık yoğunluğuna sahip ortamlarda yetiştirerek yağ asidi oranlarındaki değişimi incelemiştir. Çalışma sonuçlarına göre, maksimum toplam doymuş yağ asidi oranı (%33.38) 100 $\mu\text{mol foton m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ışık yoğunluğunda ve 16:8 saatlik fotoperiyot zamanında elde edilmiştir [309]. Ayrıca, tekli doymuş yağ asitlerinin ve çoklu doymamış yağ asitlerinin ışık yoğunluğu ve maruziyet süresinin artması ile azaldığını ifade etmişlerdir [309].

Çizelge 4.11 *Chlorella vulgaris*'in yağ asidi kompozisyonu

Yağ asidi	Ötleş ve Pire [310]	Breuer vd. [122]	Khoeyi vd. [309]	Gouveia ve Oliveira [311]	Yusof vd. [312]	Kim ve Hur [313]	Bu çalışmada
C8:0	0.26	—	—	—	—	—	0.210±0.010
C10:0	—	—	—	—	—	—	0.005±0.005
C11:0	1.39	—	—	—	—	2.5 ± 0.26	*
C12:0	0.87	—	—	—	—	2.0 ± 1.79	0.030±0
C13:0	1.03	—	—	—	—	2.2 ± 0.20	*
C14:0	0.69	2	0.60 ± 0.2	3.07	—	2.8 ± 0.31	0.280±0.010
C15:0	1.70	—	—	—	—	1.0 ± 0.04	0.050±0
C15:1	3.53	—	—	—	3.75 ± 0.00	3.3 ± 0.27	*
C16:0	14.42	20	20.22 ± 1.2	25.07	16.33 ± 0.31	22.2 ± 1.54	16.915±0.155
C16:1	4.04	1	0.70 ± 0.2	5.25	*	1.9 ± 0.23	0.010±0
C16:2	5.34	11	—	*	—	—	—
C16:3	4.90	14	—	1.27	—	—	—
C16:4	—	*	—	4.06	—	—	—
C17:0	0.12	—	—	—	9.19 ± 0.80	1.3 ± 0.13	0.240±0.020
C17:1	0.27	—	—	—	—	*	*
C18:0	1.57	1	3.00 ± 0.3	0.63	4.52 ± 0.06	1.7 ± 0.19	80.875±0.145
C18:1	17.62	4	12.00 ± 3.0	12.64	11.17 ± 0.27	4.9 ± 0.56	*
C18:2	11.97	19	—	7.19	16.16 ± 0.04	14.0 ± 0.72	*
C18:3	15.79	28	18.25 ± 6.0	19.05	21.07 ± 0.33	22.1 ± 0.77	*
C18:4	—	*	—	*	—	—	—
C20:0	0.14	—	0.11 ± 0.1	0.09	17.01 ± 1.57	3.0 ± 0.36	1.070±0
C20:1	—	—	0.50 ± 0.2	0.93	—	*	*
C20:2	*	—	0.34 ± 0.2	*	—	*	*
C20:3	*	—	—	0.83	—	—	*
C20:4	—	*	0.98 ± 0.2	0.23	—	1.2 ± 0.13	*
C20:5	*	*	0.88 ± 0.2	0.46	—	*	*
C22:0	—	—	—	—	—	—	0.305±0.005
C22:6	0.30	*	0.50 ± 0.1	—	—	*	*
C24:0	0.22	—	2.00 ± 0.5	—	—	—	*
Diğerleri	13.83	0	39.92	19.23	0.8	13.9	0.01

* : analizde tespit edilmemiştir, — : analiz edilmemiştir.

Yusof vd. [312] *Chlorella vulgaris* kültürasyonunda CO₂ miktarının üretilen yağ asidi içeriğini değiştirdiğini rapor etmiştir. Çalışmalarında, yağ asidi içeriğinde çoklu doymamış yağ asitlerinin (linoleik asit (C18:2) ve linolenik asit (C18:3)) diğer yağ asitlerine göre daha fazla üretildiğini ifade etmişlerdir. Ayrıca, palmitik (C16:0), oleik (C18:1), linoleik (C18:2) ve linolenik (C18:3) yağ asitlerin oranının karbondioksit miktarı arttıkça artış gösterdiğini vurgulamışlardır. Kim ve Hur [313] *Chlorella* türünü ototrofik ve heterotrofik büyüme şartlarında geliştirerek yağ asidi kompozisyonlarındaki değişimi

incelemiştir. Çalışma sonuçlarına göre, palmitik asit (C16:0) ve n-3 yüksek oranda doymamış yağ asitlerinin oranının ototrofik şartlarda daha yüksek olduğu rapor edilmiştir [313].

Çizelge 4.11’de farklı çalışmalardan ve bu çalışmada elde edilen *Chlorella vulgaris* türüne ait yağ asidi kompozisyonları verilmiştir. Bu çalışmada elde edilen yağ asitlerinin kompozisyonu incelendiğinde palmitik asit (C16:0) ve özellikle stearik asit (C18:0) miktarının fazla olduğu görülmüştür.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, çapraz akışlı, dikey akışlı ve batık membran sistemleri kullanılarak mikroalglerin hasadı araştırılmıştır. Hasadı yapılacak mikroalgler ilk olarak laboratuvar ölçekli ve pilot ölçekli biyoreaktörlerde yetiştirilmiştir. Daha sonra, 4 adet ticari polimerik düz plaka membran, 5 adet laboratuvar ortamında polimer malzemeden üretilen düz plaka membran ve 3 adet farklı konfigürasyonlara sahip seramik membran kullanılarak mikroalglerin hasat çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Son olarak, hasadı yapılan mikroalgal biyokütlenin yağı ekstrakte edilerek, algal yağın yağ asidi kompozisyonu belirlenmiştir. Bu çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- Kültivasyon çalışmalarında, arıtılmış sızıntı suyunun belirli oranlarda seyreltilerek mikroalgler için besin kaynağı olarak kullanılabileceği sonucuna ulaşılmıştır. Laboratuvar ölçekli biyoreaktörlerde gerçekleştirilen kültür çalışmalarında; (1) BBM besin ortamında CO₂ ile beslenen mikroalgal kültür hava ile beslenenlere göre daha hızlı gelişim göstermiştir, (2) BBM besin ortamında CO₂ ile beslenen biyoreaktörde 15. günün sonunda %98.6, hava ile beslenen biyoreaktörde 23. günün sonunda %84.8 nitrat giderim verimi elde edilmiştir, (3) BBM besin ortamında en yüksek fosfat giderim verimi (%82.2) hava ile yapılan çalışmalarda elde edilmiştir, (4) Arıtılmış sızıntı suyu ile yapılan çalışmalarda yüksek amonyum konsantrasyonlarının toksik etkisi ile büyüme hızının yavaşladığı görülmüştür. Pilot ölçekli PBR’de yapılan çalışmalarda; (1) En iyi gelişim %25 NF çıkış suyu ile gerçekleşmiştir, (2) %100’lük NF çıkış suyunda ise gelişimin inhibe olduğu görülmüştür, (3) En iyi amonyum giderimi (%37.7) %25 NF çıkış suyu ile yapılan çalışmalarda gerçekleşmiştir.

• Çapraz akışlı membran sisteminde ticari polimerik membranlarla gerçekleştirilen çalışmalarda; (1) Her filtrasyon çalışmasının başlangıç periyodunda mikroalgal hücrelerin membran yüzeyinde birikmesi sebebiyle meydana gelen membran tıkanmasına bağlı olarak filtrasyon akısı hızlı bir şekilde azalmıştır, (2) Gözenek boyutlarının büyük olması sebebiyle daha çabuk tıkanan MF (MV020) membranının kritik akı değerinin UF membranlarına göre daha düşük olduğu görülmüştür, (3) Kritik akı değerlerine göre UH050 membranı mikroalglerin hasadı için en iyi performansı göstermiştir, (4) Membranların kademeli basınç artışına bağlı filtrasyon akılarındaki değişimler $f=A*x/(B+x)$ fonksiyonuna göre tahmin edilerek kritik akı bölgesindeki optimum işletme basınçları UC030, UH050, UP150, MV020 membranları için sırasıyla ~0.70, ~0.70, ~0.85, ~0.45 bar olarak hesaplanmıştır, (5) Mikroalglerin çapraz akışlı membran sistemler ile hasadında işletme basınçlarının ve çapraz akış hızlarının filtrasyon performansını etkileyebilen önemli parametreler olduğu görülmüştür, (6) İşletme basıncının artması ile süzüntü akısının her durumda artmadığı görülmüştür, (7) Kullanılan tüm membranlarda çapraz akış hızlarının artması ile filtrasyon akılarının arttığı görülmüştür, (8) Mikroalgal hücreler membranlarda hem tersinir hem de tersinmez tıkanmaya sebep olmuştur, (9) Tersinir membran tıkanması açısından en iyi performansı PESH malzemeden üretilmiş UH050 membranı göstermiştir, (10) Çapraz akış hızlarının yanı sıra membranların gözenek boyutunun ve membran malzemesinin de bir dereceye kadar filtrasyon dirençlerini etkilediği görülmüştür, (11) Mikroalgal biyokütle kazanım oranının tüm membranlarda %100'e yakın olduğu belirlenmiştir, (12) Kullanılmış membranların SEM görüntüleri incelendiğinde, membran yüzeyinin mikroalgal hücreler ile kaplandığı görülmüştür, membran gözeneklerinin ise mikroalgal hücre çaplarının gözenek boyutlarından büyük olması sebebiyle kirlenmediği belirlenmiştir, (13) ATR-FTIR sonuçlarına göre, proteinlerin, polisakkaritlerin ve yağların membran tıkanmasında önemli rol oynadıkları görülmüştür. Çapraz akışlı membran sisteminde seramik membran ile gerçekleştirilen çalışmalarda; (1) Mikroalgal hücrelerin membran gözeneklerini tıkaması sebebiyle filtrasyon akısı hızlı bir şekilde azalmıştır, (2) Mikroalgal hücrelerin tersinir ve önemli ölçüde tersinmez tıkanmaya sebep olduğu görülmüştür, (3) Yeniden kullanım için gerçekleştirilen fiziksel temizleme işlemi ile membran tıkanması giderilememiştir, (4) Kimyasal temizleme ile filtrasyon

akısında %26 geri kazanım sağlanmıştır, (4) Mikroalglerin hasadı için bu özelliklere sahip membranların kullanılmasınn uygun olmadığı dışunılmektedir.

- Dikey akışlı membran sisteminde laboratuvar ortamında üretilen PS membranlarla gerçekleştirilen çalışmalarda; (1) retilen membranların içerisindeki Pluronik F 127 konsantrasyonu arttıķa, membranların yüzey pürüzlülükleri azalmıştır, hidrofiliteleri ve sznt akıları ise önemli ölçüde artmıştır, (2) Mikroalgal kltrnn filtrasyonu sırasında, Pluronik F 127 içermeyen PS membranında akının çok hızlı bir şekilde azaldığı görülmüştür. (3) Mikroalgal hücreler tüm membranlarda hem tersinir hem de tersinmez tıkanmaya sebep olmuştur, (4) Pluronik F 127 içermeyen PS membranında önemli derecede tersinir ve tersinmez tıkanma meydana gelmiştir, (5) Pluronik F 127 içeren PS membranlarında ise filtrasyon akısı yüksek olan membranlarda daha fazla tıkanma olmuştur, (6) Tersinir ve tersinmez membran tıkanması açısından en iyi performans %4 Pluronik F 127 içeren PS1 membranında görülmüştür, (7) Süzüntü akıları incelendiğinde mikroalgal kltrnn konsantrasyonu arttıķa sznt akılarının azaldığı belirlenmiştir, (8) Yüksek transmembran basıncı, membran yüzeyinde mikroalglerin daha hızlı bir şekilde birikmesine ve sznt akısının da buna bağlı olarak hızlı bir şekilde düşmesine sebep olmuştur, (9) Tüm membranlar için mikroalgal kltrnn ve EOM'lerin sebep olduğu tıkanmanın standart tıkanma ile daha iyi temsil edildiği belirlenmiştir, ayrıca kek oluşumunun da etkili bir tıkanma mekanizması olduğu görülmüştür, (10) Kullanılmış membranların kesitten SEM görüntüleri incelendiğinde mikroalgal hücrelerin sadece membran yüzeyinde biriktiği, gözeneklerin iç kısımlarında kirlenmenin olmadığı belirlenmiştir, (11) ATR-FTIR analizi sonuçlarına göre, mikroalgal kltrnn sebep olduğu membran tıkanmasında polisakkaritlerin, proteinlerin ve yağların etkili oldukları görülmüştür, (12) EDS analizi sonuçları incelendiğinde, temiz membranda C, O, S elementleri bulunurken kirlenmiş membranın yüzeyinde ek olarak K, Ca, Mg elementlerinin bulunduğu belirlenmiştir, (13) Kimyasal temizleme sonuçlarına göre, tersinmez tıkanmanın önemli ölçüde geri kazanılabildiği sonucuna ulaşılmıştır, (14) Membranların kimyasal temizleme işleminden sonra elde edilen SEM görüntülerinden ve EDS analizlerinden membran yüzeyinde herhangi bir kalıntı kimyasal ve kirletici olmadığı görülmüştür.

- Batık membran sisteminde gerçekleştirilen hasat çalışmalarında; (1) Kritik akı çalışmaları neticesinde işletme basınçlarının 1 µm seramik, 0.2 µm seramik ve 0.2 µm polimerik (MV020) membranlar için sırasıyla ≤50, ≤75, ≤50 mbar olmasının tıkanmanın en aza indirilmesi için uygun olduğu sonucuna ulaşılmıştır, (2) Su ile temizleme sonrasında polimerik MV020 membranının tersinir tıkanma yüzdesi seramiklere göre daha düşük iken tersinmez tıkanma yüzdesinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir, (3) Hava ile temizleme sonrasında seramik membranların tersinmez tıkanma yüzdeleri polimerik membrana göre oldukça düşüktür, (4) ATR-FTIR analizi sonuçlarına göre, mikroalgal kültürün sebep olduğu membran tıkanmasının proteinlerden, karbonhidratlardan ve yağlardan kaynaklandığı belirlenmiştir, (5) Membranların temas açısı sonuçlarına göre, seramik membranların hidrofilik yapılarının tersinir ve özellikle tersinmez membran tıkanmasını önemli ölçüde engellediği görülmüştür.

- Hasadı yapılan mikroalgal biyokütlenin yağ oranı %36.73 olarak hesaplanmıştır. Algal yağın yağ asidi içeriğinde palmitik asit (C16:0) ve özellikle stearik asit (C18:0) miktarının yüksek olduğu belirlenmiştir.

Bu çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar değerlendirilerek sonraki çalışmalar için bazı öneriler aşağıda özetlenmiştir:

- Bu ve diğer çalışmalarda, mikroalgal hücrelerin yanı sıra hücrelerin salgıladıkları hücre dışı organik maddelerin (polisakkaritler, proteinler, yağlar) de önemli ölçüde membran tıkanmasına sebep olduğu belirlenmiştir. Membran tıkanmasına sebep olan maddelerin daha iyi anlaşılması için, hücre dışı organik maddelerin salgılanmasına sebep olan durumlar (işletme basıncı, çapraz akış hızı, sıcaklık vb.) ve bu maddelerin mikroalgal kültür içerisindeki miktarları detaylı bir şekilde araştırılmalıdır.

- Mikroalglerin membran sistemler ile hasadında işletme maliyetleri, işletme kolaylıkları, hasat verimleri vb. dikkate alındığında batık membran sisteminin kullanılması, çapraz akışlı ve dikey akışlı membran sistemine göre daha avantajlıdır.

- Kullanılan tüm membranlarda mikroalgal hücreler hem tersinir hem tersinmez membran tıkanmasına sebep olmuştur. Bu tez kapsamında yapılan çalışmalarda, polimerik membranlarda tersinmez membran tıkanması seramik membranlara göre

daha fazla meydana gelmiştir. Bu sebeple mikroalglerin hasadında 0.1-1 µm gözenek çapına sahip seramik membranların kullanılması önerilmektedir.

- Seramik membranlar kullanılarak su ve hava ile yapılan temizleme çalışmalarında basınçlı havanın membran temizlenmesinde daha etkili olduğu görülmüştür. Polimerik membranların basınçlı havaya karşı dayanıklı olmadığı ve kolayca deforme olduğu görülmüştür. Basınçlı hava kullanılarak gerçekleştirilecek çalışmalar için hava basıncının ve temizleme süresinin optimize edilerek geri kazanım veriminin artırılması mümkün olabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Council, O.o.t.W.E., (2013). World energy resources 2013 survey.
- [2] Stocker, T.F. Qin, D. Plattner, G.-K. Tignor, M.M.B. Allen, S.K. Boschung, J. Nauels, A. Xia, Y. Bex, V. ve Midgley, P.M., (2013). Climate Change 2013 The Physical Science Basis.
- [3] Mata, T.M. Martins, A.A. ve Caetano, N.S., (2010). "Microalgae for biodiesel production and other applications: A review", Renewable & Sustainable Energy Reviews, 14: 217-232.
- [4] Liang, J., (2013). 6 - Acid rain, J. Liang, ed. Chemical Modeling for Air Resources. Boston: Academic Press, 115-142.
- [5] Likens, G.E., (2013). Chapter 15 - Acid Rain, K.C. Weathers Strayer, D.L. ve Likens, G.E., ed. Fundamentals of Ecosystem Science. Academic Press, 259-264.
- [6] TÜİK, (2014). Seragazi Emisyon Envanteri.
- [7] Gokcol, C. Dursun, B. Alboyaci, B. ve Sunan, E., (2009). "Importance of biomass energy as alternative to other sources in Turkey", Energy Policy, 37: 424-431.
- [8] Amponsah, N.Y. Troldborg, M. Kington, B. Aalders, I. ve Hough, R.L., (2014). "Greenhouse gas emissions from renewable energy sources: A review of lifecycle considerations", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 39: 461-475.
- [9] Singh, B. Guldhe, A. Rawat, I. ve Bux, F., (2014). "Towards a sustainable approach for development of biodiesel from plant and microalgae", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 29: 216-245.
- [10] Christenson, L. ve Sims, R., (2011). "Production and harvesting of microalgae for wastewater treatment, biofuels, and bioproducts", Biotechnology Advances, 29: 686-702.
- [11] Pragya, N. Pandey, K.K. ve Sahoo, P.K., (2013). "A review on harvesting, oil extraction and biofuels production technologies from microalgae", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 24: 159-171.

- [12] Rashid, N. Ur Rehman, M.S. Sadiq, M. Mahmood, T. ve Han, J.-I., (2014). "Current status, issues and developments in microalgae derived biodiesel production", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 40: 760-778.
- [13] Lakaniemi, A.-M., (2012). *Microalgal Cultivation and Utilization in Sustainable Energy Production*. Tampere: Tampere University of Technology, 107.
- [14] Farooq, W. Suh, W.I. Park, M.S. ve Yang, J.-W., (2015). "Water use and its recycling in microalgae cultivation for biofuel application", *Bioresource Technology*, 184:73-81.
- [15] Chisti, Y., (2007). "Biodiesel from microalgae", *Biotechnology Advances*, 25: 294-306.
- [16] Vergara-Fernández, A. Vargas, G. Alarcón, N. ve Velasco, A., (2008). "Evaluation of marine algae as a source of biogas in a two-stage anaerobic reactor system", *Biomass and Bioenergy*, 32: 338-344.
- [17] Harun, R. Davidson, M. Doyle, M. Gopiraj, R. Danquah, M. ve Forde, G., (2011). "Technoeconomic analysis of an integrated microalgae photobioreactor, biodiesel and biogas production facility", *Biomass and Bioenergy*, 35: 741-747.
- [18] Cai, T. Park, S.Y. ve Li, Y.B., (2013). "Nutrient recovery from wastewater streams by microalgae: Status and prospects", *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 19: 360-369.
- [19] Rawat, I. Ranjith Kumar, R. Mutanda, T. ve Bux, F., (2013). "Biodiesel from microalgae: A critical evaluation from laboratory to large scale production", *Applied Energy*, 103: 444-467.
- [20] Oncel, S.S., (2013). "Microalgae for a macroenergy world", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 26: 241-264.
- [21] Kapdan, I.K. ve Kargi, F., (2006). "Bio-hydrogen production from waste materials", *Enzyme and Microbial Technology*, 38: 569-582.
- [22] Zhu, L., (2015). "Biorefinery as a promising approach to promote microalgae industry: An innovative framework", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 41: 1376-1384.
- [23] Singh, A. Nigam, P.S. ve Murphy, J.D., (2011). "Mechanism and challenges in commercialisation of algal biofuels", *Bioresource Technology*, 102: 26-34.
- [24] Medeiros, D.L. Sales, E.A. ve Kiperstok, A., (2015). "Energy production from microalgae biomass: carbon footprint and energy balance", *Journal of Cleaner Production*, 96:493-500.
- [25] Xu, M. Bernards, M. ve Hu, Z., (2014). "Algae-facilitated chemical phosphorus removal during high-density *Chlorella emersonii* cultivation in a membrane bioreactor", *Bioresource Technology*, 153: 383-387.
- [26] Baerdemaeker, T.D. Lemmens, B. Dotremont, C. Fret, J. Roef, L. Goiris, K. ve Diels, L., (2013). "Benchmark study on algae harvesting with backwashable submerged flat panel membranes", *Bioresource Technology*, 129: 582-591.

- [27] Suali, E. ve Sarbatly, R., (2012). "Conversion of microalgae to biofuel", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16: 4316-4342.
- [28] Bahadar, A. ve Bilal Khan, M., (2013). "Progress in energy from microalgae: A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 27: 128-148.
- [29] Yeh, K.-L. Chang, J.-S. ve Chen, W.-m., (2010). "Effect of light supply and carbon source on cell growth and cellular composition of a newly isolated microalga *Chlorella vulgaris* ESP-31", *Engineering in Life Sciences*, 10: 201-208.
- [30] Bruton, T. Lyons, H. Lerat, Y. Stanley, M. ve Rasmussen, M.B., (2009). A Review of the Potential of Marine Algae as a Source of Biofuel in Ireland, Ireland, 0-88.
- [31] Becker, E.W., (2007). "Micro-algae as a source of protein", *Biotechnology Advances*, 25: 207-210.
- [32] Knuckey, R.M. Brown, M.R. Barrett, S.M. ve Hallegraeff, G.M., (2002). "Isolation of new nanoplanktonic diatom strains and their evaluation as diets for juvenile Pacific oysters (*Crassostrea gigas*)", *Aquaculture*, 211: 253-274.
- [33] Miao, X. ve Wu, Q., (2004). "High yield bio-oil production from fast pyrolysis by metabolic controlling of *Chlorella protothecoides*", *Journal of Biotechnology*, 110: 85-93.
- [34] Carioca, J.O.B. Hiluy Filho, J.J. Leal, M.R.L.V. ve Macambira, F.S., (2009). "The hard choice for alternative biofuels to diesel in Brazil", *Biotechnology Advances*, 27: 1043-1050.
- [35] Razzak, S.A. Hossain, M.M. Lucky, R.A. Bassi, A.S. ve de Lasa, H., (2013). "Integrated CO₂ capture, wastewater treatment and biofuel production by microalgae culturing—A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 27: 622-653.
- [36] Hariskos, I. ve Posten, C., (2014). "Biorefinery of microalgae - opportunities and constraints for different production scenarios", *Biotechnology Journal*, 9: 739-752.
- [37] Spolaore, P. Joannis-Cassan, C. Duran, E. ve Isambert, A., (2006). "Commercial applications of microalgae", *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 101: 87-96.
- [38] Ho, S.-H. Nakanishi, A. Ye, X. Chang, J.-S. Hara, K. Hasunuma, T. ve Kondo, A., (2014). "Optimizing biodiesel production in marine *Chlamydomonas* sp JSC4 through metabolic profiling and an innovative salinity-gradient strategy", *Biotechnology for Biofuels*, 7:1-16.
- [39] Kobayashi, M. Kakizono, T. Yamaguchi, K. Nishio, N. ve Nagai, S., (1992). "Growth and astaxanthin formation of *Haematococcus pluvialis* in heterotrophic and mixotrophic conditions", *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 74: 17-20.

- [40] Wang, H. Xiong, H. Hui, Z. ve Zeng, X., (2012). "Mixotrophic cultivation of *Chlorella pyrenoidosa* with diluted primary piggery wastewater to produce lipids", *Bioresource Technology*, 104: 215-220.
- [41] Mitra, D. van Leeuwen, J. ve Lamsal, B., (2012). "Heterotrophic/mixotrophic cultivation of oleaginous *Chlorella vulgaris* on industrial co-products", *Algal Research*, 1: 40-48.
- [42] Kim, S. Park, J.-e. Cho, Y.-B. ve Hwang, S.-J., (2013). "Growth rate, organic carbon and nutrient removal rates of *Chlorella sorokiniana* in autotrophic, heterotrophic and mixotrophic conditions", *Bioresource Technology*, 144: 8-13.
- [43] Chen, C.-Y. Yeh, K.-L. Aisyah, R. Lee, D.-J. ve Chang, J.-S., (2011). "Cultivation, photobioreactor design and harvesting of microalgae for biodiesel production: A critical review", *Bioresource Technology*, 102: 71-81.
- [44] Abreu, A.P. Fernandes, B. Vicente, A.A. Teixeira, J. ve Dragone, G., (2012). "Mixotrophic cultivation of *Chlorella vulgaris* using industrial dairy waste as organic carbon source", *Bioresource Technology*, 118: 61-66.
- [45] Huber, G.W. Iborra, S. ve Corma, A., (2006). "Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering", *Chemical Reviews*, 106: 4044-4098.
- [46] Wang, B. Li, Y. Wu, N. ve Lan, C.Q., (2008). "CO₂ bio-mitigation using microalgae", *Applied Microbiology and Biotechnology*, 79: 707-718.
- [47] Zhou, W. Min, M. Li, Y. Hu, B. Ma, X. Cheng, Y. Liu, Y. Chen, P. ve Ruan, R., (2012). "A hetero-photoautotrophic two-stage cultivation process to improve wastewater nutrient removal and enhance algal lipid accumulation", *Bioresource Technology*, 110: 448-455.
- [48] Boelee, N.C. Temmink, H. Janssen, M. Buisman, C.J.N. ve Wijffels, R.H., (2012). "Scenario Analysis of Nutrient Removal from Municipal Wastewater by Microalgal Biofilms", *Water*, 4: 460-473.
- [49] Sturm, B.S.M. ve Lamer, S.L., (2011). "An energy evaluation of coupling nutrient removal from wastewater with algal biomass production", *Applied Energy*, 88: 3499-3506.
- [50] Borowitzka, M.A. ve Moheimani, N.R., (2013). *Algae for Biofuels and Energy*, Springer, New York.
- [51] Cohn, F., (1850). "Zur Naturgeschichte des *Protococcus pluvialis* Kützinger", *Nova Acta Academia Leopoldensis Caroliensis*, 22: 607.
- [52] Famintzin, A., (1871). "Die anorganischen Salze als ausgezeichnete Hilfsmittel zum Studium der Entwicklung niederer chlorophyllhaltiger Organismen", *Bull Acad Sci St Petersburg*, 17: 31-70.
- [53] Beijerinck, M.W., (1890). "Kulturversuche mit Zoochloren, Lichenengonidien und anderen niederen Algen", *Bot Z*, 48: 725-785.

- [54] Harder, R. ve von Witsch, H., (1942a). "Bericht über Versuche zur Fettsynthese mittels autotropher Microorganismen", Forschungsdienst Sonderheft, 16: 270-275.
- [55] Harder, R. ve von Witsch, H., (1942b). "Die Massenkultur von Diatomeen", Ber Deutsch Bot Ges, 60: 146-152.
- [56] Milner, H.W., (1951). "Possibilities in photosynthetic methods for production of oils and proteins", JAOCS, 28: 363-367.
- [57] Aach, H.G., (1952). "Über Wachstum und Zusammensetzung von *Chlorella pyrenoidosa* bei unterschiedlichen Lichtstärken und Nitratmengen", Arch Mikrobiol, 17: 213-246.
- [58] Oswald, W.J. Gotaas, H.B. Golueke, C.G. ve Kellen, W.R., (1957). "Algae in waste treatment", Sewage Wastes, 29: 437-457.
- [59] Oswald, W.J. ve Golueke, C.G., (1960). "Biological transformation of solar energy", Advances in applied microbiology, 2: 223-262.
- [60] Farrar, W.V., (1966). "Tecuitlatl: a glimpse of Aztec food technology", Nature, 211: 341-342.
- [61] Johnston, H.W., (1970). "The Biological and Economic Importance of Algae, Part 3. Edible Algae of Fresh and Brackish Waters", Tuatara, 18: 19-24.
- [62] Ciferri, O., (1983). "Spirulina , the edible microorganism", Microbiol Rev, 47: 551-578.
- [63] Deng, X. Li, Y. ve Fei, X., (2009). "Microalgae: A promising feedstock for biodiesel", African Journal of Microbiology Research, 3: 1008-1014.
- [64] Chisti, Y. ve Yan, J., (2011). "Energy from algae: Current status and future trends: Algal biofuels – A status report", Applied Energy, 88: 3277-3279.
- [65] Gendy, T.S. ve El-Temtamy, S.A., (2013). "Commercialization potential aspects of microalgae for biofuel production: An overview", Egyptian Journal of Petroleum, 22: 43-51.
- [66] Singh, J. ve Gu, S., (2010). "Commercialization potential of microalgae for biofuels production", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 14: 2596-2610.
- [67] Mutanda, T. Ramesh, D. Karthikeyan, S. Kumari, S. Anandraj, A. ve Bux, F., (2011). "Bioprospecting for hyper-lipid producing microalgal strains for sustainable biofuel production", Bioresource Technology, 102: 57-70.
- [68] Zhu, J. Rong, J. ve Zong, B., (2013). "Factors in mass cultivation of microalgae for biodiesel", Chinese Journal of Catalysis, 34: 80-100.
- [69] Blanken, W. Cuaresma, M. Wijffels, R.H. ve Janssen, M., (2013). "Cultivation of microalgae on artificial light comes at a cost", Algal Research, 2: 333-340.
- [70] Hidaka, T. Inoue, K. Suzuki, Y. ve Tsumori, J., (2014). "Growth and anaerobic digestion characteristics of microalgae cultivated using various types of sewage", Bioresource Technology, 170: 83-89.

- [71] Samorì, G. Samorì, C. Guerrini, F. ve Pistocchi, R., (2013). "Growth and nitrogen removal capacity of *Desmodesmus communis* and of a natural microalgae consortium in a batch culture system in view of urban wastewater treatment: Part I", *Water Research*, 47: 791-801.
- [72] de Morais, M.G. ve Costa, J.A.V., (2007). "Isolation and selection of microalgae from coal fired thermoelectric power plant for biofixation of carbon dioxide", *Energy Conversion and Management*, 48: 2169-2173.
- [73] Brennan, L. ve Owende, P., (2010). "Biofuels from microalgae—A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14: 557-577.
- [74] Chiu, S.-Y. Kao, C.-Y. Tsai, M.-T. Ong, S.-C. Chen, C.-H. ve Lin, C.-S., (2009). "Lipid accumulation and CO₂ utilization of *Nannochloropsis oculata* in response to CO₂ aeration", *Bioresource Technology*, 100: 833-838.
- [75] Widjaja, A. Chien, C.-C. ve Ju, Y.-H., (2009). "Study of increasing lipid production from fresh water microalgae *Chlorella vulgaris*", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 40: 13-20.
- [76] Cheirsilp, B. ve Torpee, S., (2012). "Enhanced growth and lipid production of microalgae under mixotrophic culture condition: Effect of light intensity, glucose concentration and fed-batch cultivation", *Bioresource Technology*, 110: 510-516.
- [77] Blair, M.F. Kokabian, B. ve Gude, V.G., (2014). "Light and growth medium effect on *Chlorella vulgaris* biomass production", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2: 665-674.
- [78] Gonçalves, A.L. Simões, M. ve Pires, J.C.M., (2014). "The effect of light supply on microalgal growth, CO₂ uptake and nutrient removal from wastewater", *Energy Conversion and Management*, 85: 530-536.
- [79] Zeng, X. Danquah, M.K. Chen, X.D. ve Lu, Y., (2011). "Microalgae bioengineering: From CO₂ fixation to biofuel production", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15: 3252-3260.
- [80] Kim, T.-H. Lee, Y. Han, S.-H. ve Hwang, S.-J., (2013). "The effects of wavelength and wavelength mixing ratios on microalgae growth and nitrogen, phosphorus removal using *Scenedesmus* sp. for wastewater treatment", *Bioresource Technology*, 130: 75-80.
- [81] Teo, C.L. Atta, M. Bukhari, A. Taisir, M. Yusuf, A.M. ve Idris, A., (2014). "Enhancing growth and lipid production of marine microalgae for biodiesel production via the use of different LED wavelengths", *Bioresource Technology*, 162: 38-44.
- [82] Gris, B. Morosinotto, T. Giacometti, G.M. Bertucco, A. ve Sforza, E., (2014). "Cultivation of *Scenedesmus obliquus* in Photobioreactors: Effects of Light Intensities and Light-Dark Cycles on Growth, Productivity, and Biochemical Composition", *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 172: 2377-2389.

- [83] Sharma, Y.C. Singh, B. ve Korstad, J., (2011). "A critical review on recent methods used for economically viable and eco-friendly development of microalgae as a potential feedstock for synthesis of biodiesel", *Green Chemistry*, 13: 2993-3006.
- [84] George, B. Pancha, I. Desai, C. Chokshi, K. Paliwal, C. Ghosh, T. ve Mishra, S., (2014). "Effects of different media composition, light intensity and photoperiod on morphology and physiology of freshwater microalgae *Ankistrodesmus falcatus* – A potential strain for bio-fuel production", *Bioresource Technology*, 171: 367-374.
- [85] Wahidin, S. Idris, A. ve Shaleh, S.R.M., (2013). "The influence of light intensity and photoperiod on the growth and lipid content of microalgae *Nannochloropsis* sp", *Bioresource Technology*, 129: 7-11.
- [86] Lee, C.S. Lee, S.-A. Ko, S.-R. Oh, H.-M. ve Ahn, C.-Y., (2015). "Effects of photoperiod on nutrient removal, biomass production, and algal-bacterial population dynamics in lab-scale photobioreactors treating municipal wastewater", *Water Research*, 68: 680-691.
- [87] Arbib, Z. Ruiz, J. Álvarez-Díaz, P. Garrido-Pérez, C. ve Perales, J.A., (2014). "Capability of different microalgae species for phytoremediation processes: Wastewater tertiary treatment, CO₂ bio-fixation and low cost biofuels production", *Water Research*, 49: 465-474.
- [88] Goiris, K. Van Colen, W. Wilches, I. León-Tamariz, F. De Cooman, L. ve Muylaert, K., (2015). "Impact of nutrient stress on antioxidant production in three species of microalgae", *Algal Research*, 7: 51-57.
- [89] Ummalyma, S.B. ve Sukumaran, R.K., (2014). "Cultivation of microalgae in dairy effluent for oil production and removal of organic pollution load", *Bioresource Technology*, 165: 295-301.
- [90] Ji, F. Liu, Y. Hao, R. Li, G. Zhou, Y. ve Dong, R., (2014). "Biomass production and nutrients removal by a new microalgae strain *Desmodesmus* sp. in anaerobic digestion wastewater", *Bioresource Technology*, 161: 200-207.
- [91] Chen, F. Liu, Z. Li, D. Liu, C. Zheng, P. ve Chen, S., (2012). "Using ammonia for algae harvesting and as nutrient in subsequent cultures", *Bioresource Technology*, 121: 298-303.
- [92] Nautiyal, P. Subramanian, K.A. ve Dastidar, M.G., (2014). "Production and characterization of biodiesel from algae", *Fuel Processing Technology*, 120: 79-88.
- [93] Ashokkumar, V. Agila, E. Sivakumar, P. Salam, Z. Rengasamy, R. ve Ani, F.N., (2014). "Optimization and characterization of biodiesel production from microalgae *Botryococcus* grown at semi-continuous system", *Energy Conversion and Management*, 88: 936-946.

- [94] Raeesossadati, M.J. Ahmadzadeh, H. McHenry, M.P. ve Moheimani, N.R., (2014). "CO₂ bioremediation by microalgae in photobioreactors: Impacts of biomass and CO₂ concentrations, light, and temperature", *Algal Research*, 6, Part A: 78-85.
- [95] Muñoz, R. ve Guieysse, B., (2006). "Algal–bacterial processes for the treatment of hazardous contaminants: A review", *Water Research*, 40: 2799-2815.
- [96] Kumar, A. Ergas, S. Yuan, X. Sahu, A. Zhang, Q. Dewulf, J. Malcata, F.X. ve van Langenhove, H., (2010). "Enhanced CO₂ fixation and biofuel production via microalgae: recent developments and future directions", *Trends in Biotechnology*, 28: 371-380.
- [97] Venkata Subhash, G. Rohit, M.V. Devi, M.P. Swamy, Y.V. ve Venkata Mohan, S., (2014). "Temperature induced stress influence on biodiesel productivity during mixotrophic microalgae cultivation with wastewater", *Bioresource Technology*, 169: 789-793.
- [98] Cho, S. Lee, N. Park, S. Yu, J. Luong, T.T. Oh, Y.-K. ve Lee, T., (2013). "Microalgae cultivation for bioenergy production using wastewaters from a municipal WWTP as nutritional sources", *Bioresource Technology*, 131: 515-520.
- [99] Ranga Rao, A. Ravishankar, G.A. ve Sarada, R., (2012). "Cultivation of green alga *Botryococcus braunii* in raceway, circular ponds under outdoor conditions and its growth, hydrocarbon production", *Bioresource Technology*, 123: 528-533.
- [100] Zhu, L.D. Takala, J. Hiltunen, E. ve Wang, Z.M., (2013). "Recycling harvest water to cultivate *Chlorella zofingiensis* under nutrient limitation for biodiesel production", *Bioresource Technology*, 144: 14-20.
- [101] de Gouvion Saint Cyr, D. Wisniewski, C. Schrive, L. Farhi, E. ve Rivasseau, C., (2014). "Feasibility study of microfiltration for algae separation in an innovative nuclear effluents decontamination process", *Separation and Purification Technology*, 125: 126-135.
- [102] Guo, Z. Liu, Y. Guo, H. Yan, S. ve Mu, J., (2013). "Microalgae cultivation using an aquaculture wastewater as growth medium for biomass and biofuel production", *Journal of Environmental Sciences*, 25, Supplement 1: S85-S88.
- [103] Araujo, G.S. Matos, L.J.B.L. Fernandes, J.O. Cartaxo, S.J.M. Gonçalves, L.R.B. Fernandes, F.A.N. ve Farias, W.R.L., (2013). "Extraction of lipids from microalgae by ultrasound application: Prospection of the optimal extraction method", *Ultrasonics Sonochemistry*, 20: 95-98.
- [104] Nayak, B.K. ve Das, D., (2013). "Improvement of carbon dioxide biofixation in a photobioreactor using *Anabaena* sp. PCC 7120", *Process Biochemistry*, 48: 1126-1132.

- [105] Li, Y.-R. Tsai, W.-T. Hsu, Y.-C. Xie, M.-Z. ve Chen, J.-J., (2014). "Comparison of Autotrophic and Mixotrophic Cultivation of Green Microalgal for Biodiesel Production", *Energy Procedia*, 52: 371-376.
- [106] Mata, T.M. Melo, A.C. Meireles, S. Mendes, A.M. Martins, A.A. ve Caetano, N.S., (2013). "Potential of Microalgae *Scenedesmus obliquus* Grown in Brewery Wastewater for Biodiesel Production", *Icheap-11: 11th International Conference on Chemical and Process Engineering, Pts 1-4*, 32: 901-906.
- [107] Renaud, S.M. Thinh, L.-V. Lambrinidis, G. ve Parry, D.L., (2002). "Effect of temperature on growth, chemical composition and fatty acid composition of tropical Australian microalgae grown in batch cultures", *Aquaculture*, 211: 195-214.
- [108] Wu, L.F. Chen, P.C. ve Lee, C.M., (2013). "The effects of nitrogen sources and temperature on cell growth and lipid accumulation of microalgae", *International Biodeterioration & Biodegradation*, 85: 506-510.
- [109] Sakamoto, T. ve Bryant, D.A., (1998). "Growth at low temperature causes nitrogen limitation in the cyanobacterium *Synechococcus* sp. PCC 7002", *Archives of Microbiology*, 169: 10-19.
- [110] Chokshi, K. Pancha, I. Trivedi, K. George, B. Maurya, R. Ghosh, A. ve Mishra, S., (2015). "Biofuel potential of the newly isolated microalgae *Acutodesmus dimorphus* under temperature induced oxidative stress conditions", *Bioresource Technology*, 180: 162-171.
- [111] Converti, A. Casazza, A.A. Ortiz, E.Y. Perego, P. ve Del Borghi, M., (2009). "Effect of temperature and nitrogen concentration on the growth and lipid content of *Nannochloropsis oculata* and *Chlorella vulgaris* for biodiesel production", *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 48: 1146-1151.
- [112] Ramaraj, R. Tsai, D.D.-W. ve Chen, P.H., (2015). "Carbon dioxide fixation of freshwater microalgae growth on natural water medium", *Ecological Engineering*, 75: 86-92.
- [113] Mirón, A.S. García, M.C.C. Gómez, A.C. Camacho, F.G.a. Grima, E.M. ve Chisti, Y., (2003). "Shear stress tolerance and biochemical characterization of *Phaeodactylum tricornutum* in quasi steady-state continuous culture in outdoor photobioreactors", *Biochemical Engineering Journal*, 16: 287-297.
- [114] Song, W. Rashid, N. Choi, W. ve Lee, K., (2011). "Biohydrogen production by immobilized *Chlorella* sp. using cycles of oxygenic photosynthesis and anaerobiosis", *Bioresource Technology*, 102: 8676-8681.
- [115] Pancha, I. Chokshi, K. George, B. Ghosh, T. Paliwal, C. Maurya, R. ve Mishra, S., (2014). "Nitrogen stress triggered biochemical and morphological changes in the microalgae *Scenedesmus* sp. CCNM 1077", *Bioresource Technology*, 156: 146-154.

- [116] Courchesne, N.M.D. Parisien, A. Wang, B. ve Lan, C.Q., (2009). "Enhancement of lipid production using biochemical, genetic and transcription factor engineering approaches", *Journal of Biotechnology*, 141: 31-41.
- [117] Gao, Y. Yang, M. ve Wang, C., (2013). "Nutrient deprivation enhances lipid content in marine microalgae", *Bioresource Technology*, 147: 484-491.
- [118] Radakovits, R. Jinkerson, R.E. Darzins, A. ve Posewitz, M.C., (2010). "Genetic Engineering of Algae for Enhanced Biofuel Production", *Eukaryotic Cell*, 9: 486-501.
- [119] Zhila, N.O. Kalacheva, G.S. ve Volova, T.G., (2005). "Influence of nitrogen deficiency on biochemical composition of the green alga *Botryococcus*", *Journal of Applied Phycology*, 17: 309-315.
- [120] Guo, F. Wang, H. Wang, J. Zhou, W. Gao, L. Chen, L. Dong, Q. Zhang, W. ve Liu, T., (2014). "Special biochemical responses to nitrogen deprivation of filamentous oleaginous microalgae *Tribonema* sp", *Bioresource Technology*, 158: 19-24.
- [121] Schenk, P.M. Thomas-Hall, S.R. Stephens, E. Marx, U.C. Mussnug, J.H. Posten, C. Kruse, O. ve Hankamer, B., (2008). "Second Generation Biofuels: High-Efficiency Microalgae for Biodiesel Production", *Bioenergy Research*, 1: 20-43.
- [122] Breuer, G. Lamers, P.P. Martens, D.E. Draaisma, R.B. ve Wijffels, R.H., (2012). "The impact of nitrogen starvation on the dynamics of triacylglycerol accumulation in nine microalgae strains", *Bioresource Technology*, 124: 217-226.
- [123] Ruiz-Martinez, A. Serralta, J. Pachés, M. Seco, A. ve Ferrer, J., (2014). "Mixed microalgae culture for ammonium removal in the absence of phosphorus: Effect of phosphorus supplementation and process modeling", *Process Biochemistry*, 49: 2249-2257.
- [124] Singh, P. Guldhe, A. Kumari, S. Rawat, I. ve Bux, F., (2015). "Investigation of combined effect of nitrogen, phosphorus and iron on lipid productivity of microalgae *Ankistrodesmus falcatus* KJ671624 using response surface methodology", *Biochemical Engineering Journal*, 94: 22-29.
- [125] Liang, K. Zhang, Q. Gu, M. ve Cong, W., (2013). "Effect of phosphorus on lipid accumulation in freshwater microalga *Chlorella* sp", *Journal of Applied Phycology*, 25: 311-318.
- [126] Laliberté, G. Lessard, P. de la Noüe, J. ve Sylvestre, S., (1997). "Effect of phosphorus addition on nutrient removal from wastewater with the cyanobacterium *Phormidium bohneri*", *Bioresource Technology*, 59: 227-233.
- [127] Feng, P. Deng, Z. Fan, L. ve Hu, Z., (2012). "Lipid accumulation and growth characteristics of *Chlorella zofingiensis* under different nitrate and phosphate concentrations", *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 114: 405-410.

- [128] Islam, M.A. Magnusson, M. Brown, R.J. Ayoko, G.A. Nabi, M.N. ve Heimann, K., (2013). "Microalgal Species Selection for Biodiesel Production Based on Fuel Properties Derived from Fatty Acid Profiles", *Energies*, 6: 5676-5702.
- [129] Teo, S.H. Islam, A. Yusaf, T. ve Taufiq-Yap, Y.H., (2014). "Transesterification of *Nannochloropsis oculata* microalga's oil to biodiesel using calcium methoxide catalyst", *Energy*, 78: 63-71.
- [130] Boussiba, S. Vonshak, A. Cohen, Z. Avissar, Y. ve Richmond, A., (1987). "Lipid and biomass production by the halotolerant microalga *Nannochloropsis salina*", *Biomass*, 12: 37-47.
- [131] Ebrahimian, A. Kariminia, H.-R. ve Vosoughi, M., (2014). "Lipid production in mixotrophic cultivation of *Chlorella vulgaris* in a mixture of primary and secondary municipal wastewater", *Renewable Energy*, 71: 502-508.
- [132] Jayappriyan, K.R. Rajkumar, R. Venkatakrishnan, V. Nagaraj, S. ve Rengasamy, R., (2013). "In vitro anticancer activity of natural β -carotene from *Dunaliella salina* EU5891199 in PC-3 cells", *Biomedicine & Preventive Nutrition*, 3: 99-105.
- [133] Zhang, L. Chen, L. Wang, J. Chen, Y. Gao, X. Zhang, Z. ve Liu, T., (2015). "Attached cultivation for improving the biomass productivity of *Spirulina platensis*", *Bioresource Technology*, 181: 136-142.
- [134] Chan, M.-C. Ho, S.-H. Lee, D.-J. Chen, C.-Y. Huang, C.-C. ve Chang, J.-S., (2013). "Characterization, extraction and purification of lutein produced by an indigenous microalga *Scenedesmus obliquus* CNW-N", *Biochemical Engineering Journal*, 78: 24-31.
- [135] Chiang, C.-L. Lee, C.-M. ve Chen, P.-C., (2011). "Utilization of the cyanobacteria *Anabaena* sp. CH1 in biological carbon dioxide mitigation processes", *Bioresource Technology*, 102: 5400-5405.
- [136] Michels, M.H.A. Camacho-Rodríguez, J. Vermuë, M.H. ve Wijffels, R.H., (2014). "Effect of cooling in the night on the productivity and biochemical composition of *Tetraselmis suecica*", *Algal Research*, 6, Part B: 145-151.
- [137] Lavens, P. ve Sorgeloos, P., (1996). *Manual on the Production and Use of Live Food for Aquaculture*, Ghent, Belgium: University of Ghent.
- [138] Katarzyna, L. Sai, G. ve Singh, O.A., (2015). "Non-enclosure methods for non-suspended microalgae cultivation: literature review and research needs", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42: 1418-1427.
- [139] Eriksen, N.T., (2008). "The technology of microalgal culturing", *Biotechnology Letters*, 30: 1525-1536.
- [140] Pawlowski, A. Mendoza, J.L. Guzmán, J.L. Berenguel, M. Ación, F.G. ve Dormido, S., (2014). "Effective utilization of flue gases in raceway reactor with event-based pH control for microalgae culture", *Bioresource Technology*, 170: 1-9.

- [141] De Bhowmick, G. Subramanian, G. Mishra, S. ve Sen, R., (2014). "Raceway pond cultivation of a marine microalga of Indian origin for biomass and lipid production: A case study", *Algal Research*, 6, Part B: 201-209.
- [142] Komolafe, O. Velasquez Orta, S.B. Monje-Ramirez, I. Noguez, I.Y. Harvey, A.P. ve Orta Ledesma, M.T., (2014). "Biodiesel production from indigenous microalgae grown in wastewater", *Bioresource Technology*, 154: 297-304.
- [143] Bartley, M.L. Boeing, W.J. Corcoran, A.A. Holguin, F.O. ve Schaub, T., (2013). "Effects of salinity on growth and lipid accumulation of biofuel microalga *Nannochloropsis salina* and invading organisms", *Biomass and Bioenergy*, 54: 83-88.
- [144] Shaleh, S.R.M., (2004). *Optimum Growth Parameters for Both Indoor and Outdoor Propagation of Microalgae, Chlorella vulgaris and Isochrysis galbana*, Science Serdang: Universiti Putra Malaysia.
- [145] Fathi, M. ve Asem, A., (2013). "Investigating the impact of NaCl salinity on growth, β -carotene, and chlorophyll a in the content life of halophytes of algae *Chlorella* sp.", *AACL Bioflux*, 6: 241-245.
- [146] Abu-Rezq, T.S. Al-Musallam, L. Al-Shimmari, J. ve Dias, P., (1999). "Optimum production conditions for different high-quality marine algae", *Hydrobiologia*, 403: 97-107.
- [147] Ruangsomboon, S., (2012). "Effect of light, nutrient, cultivation time and salinity on lipid production of newly isolated strain of the green microalga, *Botryococcus braunii* KMITL 2", *Bioresource Technology*, 109: 261-265.
- [148] Khan, S.A. Rashmi Hussain, M.Z. Prasad, S. ve Banerjee, U.C., (2009). "Prospects of biodiesel production from microalgae in India", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13: 2361-2372.
- [149] Demirbas, A., (2010). "Use of algae as biofuel sources", *Energy Conversion and Management*, 51: 2738-2749.
- [150] Sánchez Mirón, A. Contreras Gómez, A. García Camacho, F. Molina Grima, E. ve Chisti, Y., (1999). "Comparative evaluation of compact photobioreactors for large-scale monoculture of microalgae", *Journal of Biotechnology*, 70: 249-270.
- [151] Molina, E. Fernández, J. Acién, F.G. ve Chisti, Y., (2001). "Tubular photobioreactor design for algal cultures", *Journal of Biotechnology*, 92: 113-131.
- [152] Watanabe, Y. ve Saiki, H., (1997). "Development of a photobioreactor incorporating *Chlorella* sp. for removal of CO₂ in stack gas", *Energy Conversion and Management*, 38, Supplement: S499-S503.
- [153] Ugwu, C.U. Ogbonna, J.C. ve Tanaka, H., (2002). "Improvement of mass transfer characteristics and productivities of inclined tubular photobioreactors by installation of internal static mixers", *Applied Microbiology and Biotechnology*, 58: 600-607.

- [154] Zhang, X. Zhou, B.C. Zhang, Y.P. Cai, Z.L. Cong, W. ve Fan, O.Y., (2002). "A simple and low-cost airlift photobioreactor for microalgal mass culture", *Biotechnology Letters*, 24: 1767-1771.
- [155] Huntley, M.E. ve Redalje, D.G., (2006). "CO₂ Mitigation and Renewable Oil from Photosynthetic Microbes: A New Appraisal", *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 12: 573-608.
- [156] Sato, T. Usui, S. Tsuchiya, Y. ve Kondo, Y., (2006). "Invention of outdoor closed type photobioreactor for microalgae", *Energy Conversion and Management*, 47: 791-799.
- [157] Chini Zittelli, G. Rodolfi, L. Biondi, N. ve Tredici, M.R., (2006). "Productivity and photosynthetic efficiency of outdoor cultures of *Tetraselmis suecica* in annular columns", *Aquaculture*, 261: 932-943.
- [158] Ge, Y. Liu, J. ve Tian, G., (2011). "Growth characteristics of *Botryococcus braunii* 765 under high CO₂ concentration in photobioreactor", *Bioresource Technology*, 102: 130-134.
- [159] Ación Fernández, F.G. Fernández Sevilla, J.M. Sánchez Pérez, J.A. Molina Grima, E. ve Chisti, Y., (2001). "Airlift-driven external-loop tubular photobioreactors for outdoor production of microalgae: assessment of design and performance", *Chemical Engineering Science*, 56: 2721-2732.
- [160] López, M.C.G.-M. Sánchez, E.D.R. López, J.L.C. Fernández, F.G.A. Sevilla, J.M.F. Rivas, J. Guerrero, M.G. ve Grima, E.M., (2006). "Comparative analysis of the outdoor culture of *Haematococcus pluvialis* in tubular and bubble column photobioreactors", *Journal of Biotechnology*, 123: 329-342.
- [161] Masojidek, J. Papacek, S. Sergejevova, M. Jirka, V. Cervený, J. Kunc, J. Korecko, J. Verbovikova, O. Kopecky, J. Stys, D. ve Torzillo, G., (2003). "A closed solar photobioreactor for cultivation of microalgae under supra-high irradiance: basic design and performance", *Journal of Applied Phycology*, 15: 239-248.
- [162] da Silva, T.L. Reis, A. Medeiros, R. Oliveira, A.C. ve Gouveia, L., (2009). "Oil Production Towards Biofuel from Autotrophic Microalgae Semicontinuous Cultivations Monitorized by Flow Cytometry", *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 159: 568-578.
- [163] Maity, J.P. Bundschuh, J. Chen, C.-Y. ve Bhattacharya, P., (2014). "Microalgae for third generation biofuel production, mitigation of greenhouse gas emissions and wastewater treatment: Present and future perspectives – A mini review", *Energy*, 78: 104-113.
- [164] Zeiler, K.G. Heacox, D.A. Toon, S.T. Kadam, K.L. ve Brown, L.M., (1995). "The use of microalgae for assimilation and utilization of carbon dioxide from fossil fuel-fired power plant flue gas", *Energy Conversion and Management*, 36: 707-712.

- [165] Doucha, J. Straka, F. ve Livansky, K., (2005). "Utilization of flue gas for cultivation of microalgae (*Chlorella* sp.) in an outdoor open thin-layer photobioreactor", *Journal of Applied Phycology*, 17: 403-412.
- [166] Jacob-Lopes, E. Scoparo, C.H.G. Lacerda, L.M.C.F. ve Franco, T.T., (2009). "Effect of light cycles (night/day) on CO₂ fixation and biomass production by microalgae in photobioreactors", *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 48: 306-310.
- [167] Sakai, N. Sakamoto, Y. Kishimoto, N. Chihara, M. ve Karube, I., (1995). "Chlorella strains from hot springs tolerant to high temperature and high CO₂", *Energy Conversion and Management*, 36: 693-696.
- [168] Ryu, H.J. Oh, K.K. ve Kim, Y.S., (2009). "Optimization of the influential factors for the improvement of CO₂ utilization efficiency and CO₂ mass transfer rate", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 15: 471-475.
- [169] Jin, H.-F. Lim, B.-R. ve Lee, K., (2006). "Influence of nitrate feeding on carbon dioxide fixation by microalgae", *Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 41: 2813-2824.
- [170] Ho, S.-H. Chen, C.-Y. Lee, D.-J. ve Chang, J.-S., (2011). "Perspectives on microalgal CO₂-emission mitigation systems — A review", *Biotechnology Advances*, 29: 189-198.
- [171] Kurano, N. Ikemoto, H. Miyashita, H. Hasegawa, T. Hata, H. ve Miyachi, S., (1995). "Fixation and utilization of carbon dioxide by microalgal photosynthesis", *Energy Conversion and Management*, 36: 689-692.
- [172] Chae, S.R. Hwang, E.J. ve Shin, H.S., (2006). "Single cell protein production of *Euglena gracilis* and carbon dioxide fixation in an innovative photo-bioreactor", *Bioresource Technology*, 97: 322-329.
- [173] Wang, M. Kuo-Dahab, W.C. Dolan, S. ve Park, C., (2014). "Kinetics of nutrient removal and expression of extracellular polymeric substances of the microalgae, *Chlorella* sp. and *Micractinium* sp., in wastewater treatment", *Bioresource Technology*, 154: 131-137.
- [174] Wang, L. Li, Y. Chen, P. Min, M. Chen, Y. Zhu, J. ve Ruan, R.R., (2010). "Anaerobic digested dairy manure as a nutrient supplement for cultivation of oil-rich green microalgae *Chlorella* sp", *Bioresource Technology*, 101: 2623-2628.
- [175] Hongyang, S. Yalei, Z. Chunmin, Z. Xuefei, Z. ve Jinpeng, L., (2011). "Cultivation of *Chlorella pyrenoidosa* in soybean processing wastewater", *Bioresource Technology*, 102: 9884-9890.
- [176] Aslan, S. ve Kapdan, I.K., (2006). "Batch kinetics of nitrogen and phosphorus removal from synthetic wastewater by algae", *Ecological Engineering*, 28: 64-70.

- [177] González, L.E. Cañizares, R.O. ve Baena, S., (1997). "Efficiency of ammonia and phosphorus removal from a colombian agroindustrial wastewater by the microalgae *Chlorella vulgaris* and *Scenedesmus dimorphus*", *Bioresource Technology*, 60: 259-262.
- [178] Ruiz-Marin, A. Mendoza-Espinosa, L.G. ve Stephenson, T., (2010). "Growth and nutrient removal in free and immobilized green algae in batch and semi-continuous cultures treating real wastewater", *Bioresource Technology*, 101: 58-64.
- [179] Khan, M. ve Yoshida, N., (2008). "Effect of l-glutamic acid on the growth and ammonium removal from ammonium solution and natural wastewater by *Chlorella vulgaris* NTM06", *Bioresource Technology*, 99: 575-582.
- [180] Zhang, E. Wang, B. Wang, Q. Zhang, S. ve Zhao, B., (2008). "Ammonia–nitrogen and orthophosphate removal by immobilized *Scenedesmus* sp. isolated from municipal wastewater for potential use in tertiary treatment", *Bioresource Technology*, 99: 3787-3793.
- [181] Lavoie, A. ve de la Noüe, J., (1985). "Hyperconcentrated cultures of *Scenedesmus obliquus*: A new approach for wastewater biological tertiary treatment?", *Water Research*, 19: 1437-1442.
- [182] Phang, S.M. Miah, M.S. Yeoh, B.G. ve Hashim, M.A., (2000). "Spirulina cultivation in digested sago starch factory wastewater", *Journal of Applied Phycology*, 12: 395-400.
- [183] Craggs, R.J. McAuley, P.J. ve Smith, V.J., (1997). "Wastewater nutrient removal by marine microalgae grown on a corrugated raceway", *Water Research*, 31: 1701-1707.
- [184] Craggs, R.J. Smith, V.J. ve McAuley, P.J., (1995). "Wastewater nutrient removal by marine microalgae cultured under ambient conditions in mini-ponds", *Water Science and Technology*, 31: 151-160.
- [185] Uduman, N. Qi, Y. Danquah, M.K. Forde, G.M. ve Hoadley, A., (2010). "Dewatering of microalgal cultures: A major bottleneck to algae-based fuels", *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 2:1-15.
- [186] Barros, A.I. Gonçalves, A.L. Simões, M. ve Pires, J.C.M., (2015). "Harvesting techniques applied to microalgae: A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 41: 1489-1500.
- [187] Molina Grima, E. Belarbi, E.H. Acien Fernández, F.G. Robles Medina, A. ve Chisti, Y., (2003). "Recovery of microalgal biomass and metabolites: process options and economics", *Biotechnology Advances*, 20: 491-515.
- [188] Danquah, M.K. Gladman, B. Moheimani, N. ve Forde, G.M., (2009). "Microalgal growth characteristics and subsequent influence on dewatering efficiency", *Chemical Engineering Journal*, 151: 73-78.

- [189] Rawat, I. Ranjith Kumar, R. Mutanda, T. ve Bux, F., (2011). "Dual role of microalgae: Phycoremediation of domestic wastewater and biomass production for sustainable biofuels production", *Applied Energy*, 88: 3411-3424.
- [190] Zhang, X. Hu, Q. Sommerfeld, M. Puruhito, E. ve Chen, Y., (2010). "Harvesting algal biomass for biofuels using ultrafiltration membranes", *Bioresource Technology*, 101: 5297-5304.
- [191] Bilad, M.R. Arafat, H.A. ve Vankelecom, I.F.J., (2014). "Membrane technology in microalgae cultivation and harvesting: A review", *Biotechnology Advances*, 32: 1283-1300.
- [192] Zhang, W. Zhang, W. Zhang, X. Amendola, P. Hu, Q. ve Chen, Y., (2013). "Characterization of dissolved organic matters responsible for ultrafiltration membrane fouling in algal harvesting", *Algal Research*, 2: 223-229.
- [193] Schlesinger, A. Eisenstadt, D. Bar-Gil, A. Carmely, H. Einbinder, S. ve Gressel, J., (2012). "Inexpensive non-toxic flocculation of microalgae contradicts theories; overcoming a major hurdle to bulk algal production", *Biotechnology Advances*, 30: 1023-1030.
- [194] Vandamme, D. Foubert, I. ve Muylaert, K., (2013). "Flocculation as a low-cost method for harvesting microalgae for bulk biomass production", *Trends in Biotechnology*, 31: 233-239.
- [195] Papazi, A. Makridis, P. ve Divanach, P., (2010). "Harvesting *Chlorella minutissima* using cell coagulants", *Journal of Applied Phycology*, 22: 349-355.
- [196] Xu, Y. Purton, S. ve Baganz, F., (2013). "Chitosan flocculation to aid the harvesting of the microalga *Chlorella sorokiniana*", *Bioresource Technology*, 129: 296-301.
- [197] Kurniawati, H.A. Ismadji, S. ve Liu, J.C., (2014). "Microalgae harvesting by flotation using natural saponin and chitosan", *Bioresource Technology*, 166: 429-434.
- [198] Beach, E.S. Eckelman, M.J. Cui, Z. Brentner, L. ve Zimmerman, J.B., (2012). "Preferential technological and life cycle environmental performance of chitosan flocculation for harvesting of the green algae *Neochloris oleoabundans*", *Bioresource Technology*, 121: 445-449.
- [199] Renault, F. Sancey, B. Badot, P.M. ve Crini, G., (2009). "Chitosan for coagulation/flocculation processes – An eco-friendly approach", *European Polymer Journal*, 45: 1337-1348.
- [200] Rashid, N. Rehman, M.S.U. ve Han, J.-I., (2013). "Use of chitosan acid solutions to improve separation efficiency for harvesting of the microalga *Chlorella vulgaris*", *Chemical Engineering Journal*, 226: 238-242.
- [201] Salim, S. Bosma, R. Vermuë, M.H. ve Wijffels, R.H., (2011). "Harvesting of microalgae by bio-flocculation", *Journal of Applied Phycology*, 23: 849-855.

- [202] Hanotu, J. Bandulasena, H.C.H. ve Zimmerman, W.B., (2012). "Microflotation performance for algal separation", *Biotechnology and Bioengineering*, 109: 1663-1673.
- [203] Liu, J.C. Chen, Y.M. ve Ju, Y.H., (1999). "Separation of algal cells from water by column flotation", *Separation Science and Technology*, 34: 2259-2272.
- [204] Rubio, J. Souza, M.L. ve Smith, R.W., (2002). "Overview of flotation as a wastewater treatment technique", *Minerals Engineering*, 15: 139-155.
- [205] Zenouzi, A. Ghobadian, B. Hejazi, M.A. ve Rahnemoon, P., (2013). "Harvesting of Microalgae *Dunaliella salina* Using Electroflocculation", *Journal of Agricultural Science and Technology*, 15: 879-888.
- [206] Zhou, W. Min, M. Hu, B. Ma, X. Liu, Y. Wang, Q. Shi, J. Chen, P. ve Ruan, R., (2013). "Filamentous fungi assisted bio-flocculation: A novel alternative technique for harvesting heterotrophic and autotrophic microalgal cells", *Separation and Purification Technology*, 107: 158-165.
- [207] Bilad, M.R. Vandamme, D. Foubert, I. Muylaert, K. ve Vankelecom, I.F.J., (2012). "Harvesting microalgal biomass using submerged microfiltration membranes", *Bioresource Technology*, 111: 343-352.
- [208] Bilad, M.R. Discart, V. Vandamme, D. Foubert, I. Muylaert, K. ve Vankelecom, I.F.J., (2013). "Harvesting microalgal biomass using a magnetically induced membrane vibration (MMV) system: Filtration performance and energy consumption", *Bioresource Technology*, 138: 329-338.
- [209] Buckwalter, P. Embaye, T. Gormly, S. ve Trent, J.D., (2013). "Dewatering microalgae by forward osmosis", *Desalination*, 312: 19-22.
- [210] Trent, J.D. Gormly, S.J. Delzeit, L.D. Flynn, M.T. ve Embaye, T.N., (2010). *Algae bioreactor using submerged enclosures with semi-permeable membranes*, United States patent application US 20100216203. US.
- [211] Dor, I., (1975). "High density, dialysis culture of algae on sewage", *Water Research*, 9: 251-254.
- [212] Van der Bruggen, B. Vandecasteele, C. Van Gestel, T. Doyen, W. ve Leysen, R., (2003). "A review of pressure-driven membrane processes in wastewater treatment and drinking water production", *Environmental Progress*, 22: 46-56.
- [213] Bhave, R. Kuritz, T. Powell, L. ve Adcock, D., (2012). "Membrane-Based Energy Efficient Dewatering of Microalgae in Biofuels Production and Recovery of Value Added Co-Products", *Environmental Science & Technology*, 46: 5599-5606.
- [214] Shieh, J.J. ve Chung, T.S., (1999). "Phase-inversion poly(ether imide) membranes prepared from water-miscible/immiscible mixture solvents", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38: 2650-2658.
- [215] Luo, M.L. Zhao, J.Q. Tang, W. ve Pu, C.S., (2005). "Hydrophilic modification of poly(ether sulfone) ultrafiltration membrane surface by self-assembly of TiO₂ nanoparticles", *Applied Surface Science*, 249: 76-84.

- [216] Yang, Y. Zhang, H. Wang, P. Zheng, Q. ve Li, J., (2007). "The influence of nano-sized TiO₂ fillers on the morphologies and properties of PSF UF membrane", *Journal of Membrane Science*, 288: 231-238.
- [217] Zodrow, K. Brunet, L. Mahendra, S. Li, D. Zhang, A. Li, Q. ve Alvarez, P.J.J., (2009). "Polysulfone ultrafiltration membranes impregnated with silver nanoparticles show improved biofouling resistance and virus removal", *Water Research*, 43: 715-723.
- [218] Tomaszewska, M., (1996). "Preparation and properties of flat-sheet membranes from poly(vinylidene fluoride) for membrane distillation", *Desalination*, 104: 1-11.
- [219] Feng, C. Shi, B. Li, G. ve Wu, Y., (2004). "Preparation and properties of microporous membrane from poly(vinylidene fluoride-co-tetrafluoroethylene) (F2.4) for membrane distillation", *Journal of Membrane Science*, 237: 15-24.
- [220] Hwang, T. Kotte, M.R. Han, J.-I. Oh, Y.-K. ve Diallo, M.S., (2015). "Microalgae recovery by ultrafiltration using novel fouling-resistant PVDF membranes with in situ PEGylated polyethyleneimine particles", *Water Research*, 73: 181-192.
- [221] Khairuddin, N.F.M. Idris, A. Irfan, M. Loong, T.C. ve Hwang, C.K., (2014). "Fabrication of PES/F-MWCNT/LiCl Membrane and Separation of *Nannochloropsis* Sp", *Journal of Applied Science and Agriculture*, 9: 8-13.
- [222] Nurra, C. Franco, E.A. MasPOCH, M.L. Salvado, J. ve Torras, C., (2014). "Cheaper membrane materials for microalgae dewatering", *Journal of Materials Science*, 49: 7031-7039.
- [223] Rossi, N. Jaouen, P. Legentilhomme, P. ve Petit, I., (2004). "Harvesting of *Cyanobacterium Arthrospira Platensis* Using Organic Filtration Membranes", *Food and Bioproducts Processing*, 82: 244-250.
- [224] Field, R., (2010). *Fundamentals of Fouling*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- [225] Shi, X. Tal, G. Hankins, N.P. ve Gitis, V., (2014). "Fouling and cleaning of ultrafiltration membranes: A review", *Journal of Water Process Engineering*, 1: 121-138.
- [226] Bacchin, P. Aimar, P. ve Field, R.W., (2006). "Critical and sustainable fluxes: Theory, experiments and applications", *Journal of Membrane Science*, 281: 42-69.
- [227] Nguyen, T. Roddick, F.A. ve Fan, L., (2012). "Biofouling of Water Treatment Membranes: A Review of the Underlying Causes, Monitoring Techniques and Control Measures", *Membranes*, 2: 804-840.
- [228] Qu, F. Liang, H. Tian, J. Yu, H. Chen, Z. ve Li, G., (2012). "Ultrafiltration (UF) membrane fouling caused by cyanobacteria: Fouling effects of cells and extracellular organics matter (EOM)", *Desalination*, 293: 30-37.

- [229] Ahmad, A.L. Mat Yasin, N.H. Derek, C.J.C. ve Lim, J.K., (2014). "Chemical cleaning of a cross-flow microfiltration membrane fouled by microalgal biomass", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45: 233-241.
- [230] Babel, S. ve Takizawa, S., (2010). "Microfiltration membrane fouling and cake behavior during algal filtration", *Desalination*, 261: 46-51.
- [231] Lee, N. Amy, G. ve Croué, J.-P., (2006). "Low-pressure membrane (MF/UF) fouling associated with allochthonous versus autochthonous natural organic matter", *Water Research*, 40: 2357-2368.
- [232] Duygu, D. Udoh, A.U. Ozer, T. Akbulut, A. Erkaya, I. Yildiz, K. ve Guler, D., (2012). "Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy for identification of *Chlorella vulgaris* Beijerinck 1890 and *Scenedesmus obliquus* (Turpin) Kützing 1833", *African Journal of Biotechnology*, 11: 3817–3824.
- [233] Chiou, Y.-T. Hsieh, M.-L. ve Yeh, H.-H., (2010). "Effect of algal extracellular polymer substances on UF membrane fouling", *Desalination*, 250: 648-652.
- [234] Drews, A., (2010). "Membrane fouling in membrane bioreactors—Characterisation, contradictions, cause and cures", *Journal of Membrane Science*, 363: 1-28.
- [235] Bacchin, P. Aimar, P. ve Sanchez, V., (1995). "Model for Colloidal Fouling of Membranes", *Aiche Journal*, 41: 368-376.
- [236] Field, R.W. Wu, D. Howell, J.A. ve Gupta, B.B., (1995). "Critical flux concept for microfiltration fouling", *Journal of Membrane Science*, 100: 259-272.
- [237] Howell, J.A., (1995). "Sub-critical flux operation of microfiltration", *Journal of Membrane Science*, 107: 165-171.
- [238] Rossi, N. Derouiniot-Chaplain, M. Jaouen, P. Legentilhomme, P. ve Petit, I., (2008). "Arthrospira platensis harvesting with membranes: Fouling phenomenon with limiting and critical flux", *Bioresource Technology*, 99: 6162-6167.
- [239] Tiranuntakul, M. Schneider, P.A. ve Jegatheesan, V., (2011). "Assessments of critical flux in a pilot-scale membrane bioreactor", *Bioresource Technology*, 102: 5370-5374.
- [240] Bacchin, P., (2004). "A possible link between critical and limiting flux for colloidal systems: consideration of critical deposit formation along a membrane", *Journal of Membrane Science*, 228: 237-241.
- [241] Hwang, T. Park, S.-J. Oh, Y.-K. Rashid, N. ve Han, J.-I., (2013). "Harvesting of *Chlorella* sp. KR-1 using a cross-flow membrane filtration system equipped with an anti-fouling membrane", *Bioresource Technology*, 139: 379-382.
- [242] Castaing, J.B. Massé, A. Pontié, M. Séchet, V. Haure, J. ve Jaouen, P., (2010). "Investigating submerged ultrafiltration (UF) and microfiltration (MF) membranes for seawater pre-treatment dedicated to total removal of undesirable micro-algae", *Desalination*, 253: 71-77.

- [243] Danquah, M.K. Ang, L. Uduman, N. Moheimani, N. ve Fordea, G.M., (2009). "Dewatering of microalgal culture for biodiesel production: exploring polymer flocculation and tangential flow filtration", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84: 1078-1083.
- [244] Ríos, S.D. Salvadó, J. Farriol, X. ve Torras, C., (2012). "Antifouling microfiltration strategies to harvest microalgae for biofuel", *Bioresource Technology*, 119: 406-418.
- [245] Harun, R. Singh, M. Forde, G.M. ve Danquah, M.K., (2010). "Bioprocess engineering of microalgae to produce a variety of consumer products", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14: 1037-1047.
- [246] Mubarak, M. Shaija, A. ve Suchithra, T.V., (2015). "A review on the extraction of lipid from microalgae for biodiesel production", *Algal Research*, 7: 117-123.
- [247] Halim, R. Danquah, M.K. ve Webley, P.A., (2012). "Extraction of oil from microalgae for biodiesel production: A review", *Biotechnology Advances*, 30: 709-732.
- [248] Teo, C.L. ve Idris, A., (2014). "Enhancing the various solvent extraction method via microwave irradiation for extraction of lipids from marine microalgae in biodiesel production", *Bioresource Technology*, 171: 477-481.
- [249] Rashid, N. Rehman, M.S.U. Memon, S. Ur Rahman, Z. Lee, K. ve Han, J.-I., (2013). "Current status, barriers and developments in biohydrogen production by microalgae", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 22: 571-579.
- [250] Zhang, L.P. ve Melis, A., (2002). "Probing green algal hydrogen production", *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series B-Biological Sciences*, 357: 1499-1507.
- [251] Kruse, O. Rupprecht, J. Bader, K.P. Thomas-Hall, S. Schenk, P.M. Finazzi, G. ve Hankamer, B., (2005). "Improved photobiological H₂ production in engineered green algal cells", *Journal of Biological Chemistry*, 280: 34170-34177.
- [252] Torzillo, G. Scoma, A. Faraloni, C. Ena, A. ve Johanningmeier, U., (2009). "Increased hydrogen photoproduction by means of a sulfur-deprived *Chlamydomonas reinhardtii* D1 protein mutant", *International Journal of Hydrogen Energy*, 34: 4529-4536.
- [253] Kawaguchi, H. Hashimoto, K. Hirata, K. ve Miyamoto, K., (2001). "H₂ production from algal biomass by a mixed culture of *Rhodobium marinum* A-501 and *Lactobacillus amylovorus*", *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 91: 277-282.
- [254] Ueno, Y. Kurano, N. ve Miyachi, S., (1998). "Ethanol production by dark fermentation in the marine green alga, *Chlorococcum littorale*", *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 86: 38-43.
- [255] Chynoweth, D.P., (2005). "Renewable biomethane from land and ocean energy crops and organic wastes", *Hortscience*, 40: 283-286.

- [256] Bird, K. Chynoweth, D. ve Jerger, D., (1990). "Effects of marine algal proximate composition on methane yields", *Journal of Applied Phycology*, 2: 207-213.
- [257] Morand, P. ve Briand, X., (1999). "Anaerobic digestion of *Ulva* sp. 2. Study of *Ulva* degradation and methanisation of liquefaction juices", *Journal of Applied Phycology*, 11: 165-177.
- [258] Briand, X. ve Morand, P., (1997). "Anaerobic digestion of *Ulva* sp. 1. Relationship between *Ulva* composition and methanisation", *Journal of Applied Phycology*, 9: 511-524.
- [259] Otsuka, K. ve Yoshino, A., (2004). "A fundamental study on anaerobic digestion of sea lettuce", *Oceans '04 Mts/IEEE Techno-Ocean '04*, 1-2: 1770-1773.
- [260] Campagna, M. Çakmakçı, M. Büşra Yaman, F. ve Özkaya, B., (2013). "Molecular weight distribution of a full-scale landfill leachate treatment by membrane bioreactor and nanofiltration membrane", *Waste Management*, 33: 866-870.
- [261] Liu, B. Chen, C. Zhang, W. Crittenden, J. ve Chen, Y., (2012). "Low-cost antifouling PVC ultrafiltration membrane fabrication with Pluronic F 127: Effect of additives on properties and performance", *Desalination*, 307: 26-33.
- [262] Zhang, Y. Zhao, Y. Chu, H. Zhou, X. ve Dong, B., (2014). "Dewatering of *Chlorella pyrenoidosa* using diatomite dynamic membrane: Filtration performance, membrane fouling and cake behavior", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 113: 458-466.
- [263] Jermann, D. Pronk, W. Kägi, R. Halbeisen, M. ve Boller, M., (2008). "Influence of interactions between NOM and particles on UF fouling mechanisms", *Water Research*, 42: 3870-3878.
- [264] Homsy, S.L., (2012). *Processing Algal Biomass To Renewable Fuel: Oil Extraction And Hydrothermal Liquefaction*, Bioengineering. Dayton, Ohio: University of Dayton, 137.
- [265] Rasoul-Amini, S. Montazeri-Najafabady, N. Shaker, S. Safari, A. Kazemi, A. Mousavi, P. Mobasher, M.A. ve Ghasemi, Y., (2014). "Removal of nitrogen and phosphorus from wastewater using microalgae free cells in bath culture system", *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 3: 126-131.
- [266] Kothari, R. Pathak, V.V. Kumar, V. ve Singh, D.P., (2012). "Experimental study for growth potential of unicellular alga *Chlorella pyrenoidosa* on dairy waste water: An integrated approach for treatment and biofuel production", *Bioresource Technology*, 116: 466-470.
- [267] Park, J. Jin, H.-F. Lim, B.-R. Park, K.-Y. ve Lee, K., (2010). "Ammonia removal from anaerobic digestion effluent of livestock waste using green alga *Scenedesmus* sp", *Bioresource Technology*, 101: 8649-8657.
- [268] Sun, X. Wang, C. Tong, Y. Wang, W. ve Wei, J., (2013). "A comparative study of microfiltration and ultrafiltration for algae harvesting", *Algal Research*, 2: 437-444.

- [269] Ahmad, A.L. Mat Yasin, N.H. Derek, C.J.C. ve Lim, J.K., (2012). "Crossflow microfiltration of microalgae biomass for biofuel production", *Desalination*, 302: 65-70.
- [270] Qu, F. Liang, H. Zhou, J. Nan, J. Shao, S. Zhang, J. ve Li, G., (2014). "Ultrafiltration membrane fouling caused by extracellular organic matter (EOM) from *Microcystis aeruginosa*: Effects of membrane pore size and surface hydrophobicity", *Journal of Membrane Science*, 449: 58-66.
- [271] Juang, R.-S. Chen, H.-L. ve Chen, Y.-S., (2008). "Resistance-in-series analysis in cross-flow ultrafiltration of fermentation broths of *Bacillus subtilis* culture", *Journal of Membrane Science*, 323: 193-200.
- [272] Choi, H. Zhang, K. Dionysiou, D.D. Oerther, D.B. ve Sorial, G.A., (2005). "Influence of cross-flow velocity on membrane performance during filtration of biological suspension", *Journal of Membrane Science*, 248: 189-199.
- [273] Babel, S. ve Takizawa, S., (2011). "Chemical pretreatment for reduction of membrane fouling caused by algae", *Desalination*, 274: 171-176.
- [274] Chen, X. Huang, C. ve Liu, T., (2012). "Harvesting of microalgae *Scenedesmus* sp. using polyvinylidene fluoride microfiltration membrane", *Desalination and Water Treatment*, 45: 177-181.
- [275] Ahmad, A.L. Yasin, N.H.M. Derek, C.J.C. ve Lim, J.K., (2013). "Microfiltration of *Chlorella* sp.: Influence of material and membrane pore size", *Membrane Water Treatment*, 4: 143-155.
- [276] Yu, H. Qu, F. Liang, H. Han, Z.-s. Ma, J. Shao, S. Chang, H. ve Li, G., (2014). "Understanding ultrafiltration membrane fouling by extracellular organic matter of *Microcystis aeruginosa* using fluorescence excitation–emission matrix coupled with parallel factor analysis", *Desalination*, 337: 67-75.
- [277] Mayers, J.J. Flynn, K.J. ve Shields, R.J., (2013). "Rapid determination of bulk microalgal biochemical composition by Fourier-Transform Infrared spectroscopy", *Bioresource Technology*, 148: 215-220.
- [278] Dean, A.P. Sigee, D.C. Estrada, B. ve Pittman, J.K., (2010). "Using FTIR spectroscopy for rapid determination of lipid accumulation in response to nitrogen limitation in freshwater microalgae", *Bioresource Technology*, 101: 4499-4507.
- [279] Hung, M.T. ve Liu, J.C., (2006). "Microfiltration for separation of green algae from water", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 51: 157-164.
- [280] Teli, S.B. Molina, S. Calvo, E.G. Lozano, A.E. ve de Abajo, J., (2012). "Preparation, characterization and antifouling property of polyethersulfone–PANI/PMA ultrafiltration membranes", *Desalination*, 299: 113-122.
- [281] Zhao, S. Wang, Z. Wang, J. Yang, S. ve Wang, S., (2011). "PSf/PANI nanocomposite membrane prepared by in situ blending of PSf and PANI/NMP", *Journal of Membrane Science*, 376: 83-95.

- [282] Fan, Z. Wang, Z. Sun, N. Wang, J. ve Wang, S., (2008). "Performance improvement of polysulfone ultrafiltration membrane by blending with polyaniline nanofibers", *Journal of Membrane Science*, 320: 363-371.
- [283] Rana, D. ve Matsuura, T., (2010). "Surface Modifications for Antifouling Membranes", *Chemical Reviews*, 110: 2448-2471.
- [284] Wang, Y.Q. Wang, T. Su, Y.L. Peng, F.B. Wu, H. ve Jiang, Z.Y., (2005). "Remarkable reduction of irreversible fouling and improvement of the permeation properties of poly(ether sulfone) ultrafiltration membranes by blending with pluronic F127", *Langmuir*, 21: 11856-11862.
- [285] Lalia, B.S. Kochkodan, V. Hashaiekh, R. ve Hilal, N., (2013). "A review on membrane fabrication: Structure, properties and performance relationship", *Desalination*, 326: 77-95.
- [286] Hirose, M. Ito, H. ve Kamiyama, Y., (1996). "Effect of skin layer surface structures on the flux behaviour of RO membranes", *Journal of Membrane Science*, 121: 209-215.
- [287] Al-Jeshi, S. ve Neville, A., (2006). "An investigation into the relationship between flux and roughness on RO membranes using scanning probe microscopy", *Desalination*, 189: 221-228.
- [288] Kwon, B. Park, N. ve Cho, J., (2005). "Effect of algae on fouling and efficiency of UF membranes", *Desalination*, 179: 203-214.
- [289] Shen, Y. Zhao, W. Xiao, K. ve Huang, X., (2010). "A systematic insight into fouling propensity of soluble microbial products in membrane bioreactors based on hydrophobic interaction and size exclusion", *Journal of Membrane Science*, 346: 187-193.
- [290] Rickman, M. Pellegrino, J. ve Davis, R., (2012). "Fouling phenomena during membrane filtration of microalgae", *Journal of Membrane Science*, 423–424: 33-42.
- [291] Mo, W. Soh, L. Werber, J.R. Elimelech, M. ve Zimmerman, J.B., (2015). "Application of membrane dewatering for algal biofuel", *Algal Research*, 11: 1-12.
- [292] Ochoa, N.A. Masuelli, M. ve Marchese, J., (2003). "Effect of hydrophilicity on fouling of an emulsified oil wastewater with PVDF/PMMA membranes", *Journal of Membrane Science*, 226: 203-211.
- [293] Xiao, K. Wang, X. Huang, X. Waite, T.D. ve Wen, X., (2011). "Combined effect of membrane and foulant hydrophobicity and surface charge on adsorptive fouling during microfiltration", *Journal of Membrane Science*, 373: 140-151.
- [294] Nataraj, S. Schomäcker, R. Kraume, M. Mishra, I.M. ve Drews, A., (2008). "Analyses of polysaccharide fouling mechanisms during crossflow membrane filtration", *Journal of Membrane Science*, 308: 152-161.

- [295] Wang, Z. Wu, Z. ve Tang, S., (2009). "Extracellular polymeric substances (EPS) properties and their effects on membrane fouling in a submerged membrane bioreactor", *Water Research*, 43: 2504-2512.
- [296] Her, N. Amy, G. Park, H.-R. ve Song, M., (2004). "Characterizing algogenic organic matter (AOM) and evaluating associated NF membrane fouling", *Water Research*, 38: 1427-1438.
- [297] Qu, F. Du, X. Liu, B. He, J. Ren, N. Li, G. ve Liang, H., (2015). "Control of ultrafiltration membrane fouling caused by *Microcystis* cells with permanganate preoxidation: Significance of in situ formed manganese dioxide", *Chemical Engineering Journal*, 279: 56-65.
- [298] Liang, H. Gong, W. Chen, J. ve Li, G., (2008). "Cleaning of fouled ultrafiltration (UF) membrane by algae during reservoir water treatment", *Desalination*, 220: 267-272.
- [299] Sun, X. Wang, C. Tong, Y. Wang, W. ve Wei, J., (2014). "Microalgae filtration by UF membranes: influence of three membrane materials", *Desalination and Water Treatment*, 52: 5229-5236.
- [300] Rios, S.D. Clavero, E. Salvado, J. Farriol, X. ve Torras, C., (2011). "Dynamic Microfiltration in Microalgae Harvesting for Biodiesel Production", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50: 2455-2460.
- [301] Howe, K.J. Ishida, K.P. ve Clark, M.M., (2002). "Use of ATR/FTIR spectrometry to study fouling of microfiltration membranes by natural waters", *Desalination*, 147: 251-255.
- [302] Delaunay, D. Rabiller-Baudry, M. Gozávez-Zafrilla, J.M. Balannec, B. Frappart, M. ve Paugam, L., (2008). "Mapping of protein fouling by FTIR-ATR as experimental tool to study membrane fouling and fluid velocity profile in various geometries and validation by CFD simulation", *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 47: 1106-1117.
- [303] Ao, L. Liu, W. Zhao, L. ve Wang, X., (2016). "Membrane fouling in ultrafiltration of natural water after pretreatment to different extents", *Journal of Environmental Sciences* (baskıda).
- [304] Li, H. Lin, Y. Yu, P. Luo, Y. ve Hou, L., (2011). "FTIR study of fatty acid fouling of reverse osmosis membranes: Effects of pH, ionic strength, calcium, magnesium and temperature", *Separation and Purification Technology*, 77: 171-178.
- [305] Jhaveri, J.H. ve Murthy, Z.V.P., (2016). "A comprehensive review on anti-fouling nanocomposite membranes for pressure driven membrane separation processes", *Desalination*, 379: 137-154.
- [306] Chen, W. Zhang, C. Song, L. Sommerfeld, M. ve Hu, Q., (2009). "A high throughput Nile red method for quantitative measurement of neutral lipids in microalgae", *Journal of Microbiological Methods*, 77: 41-47.

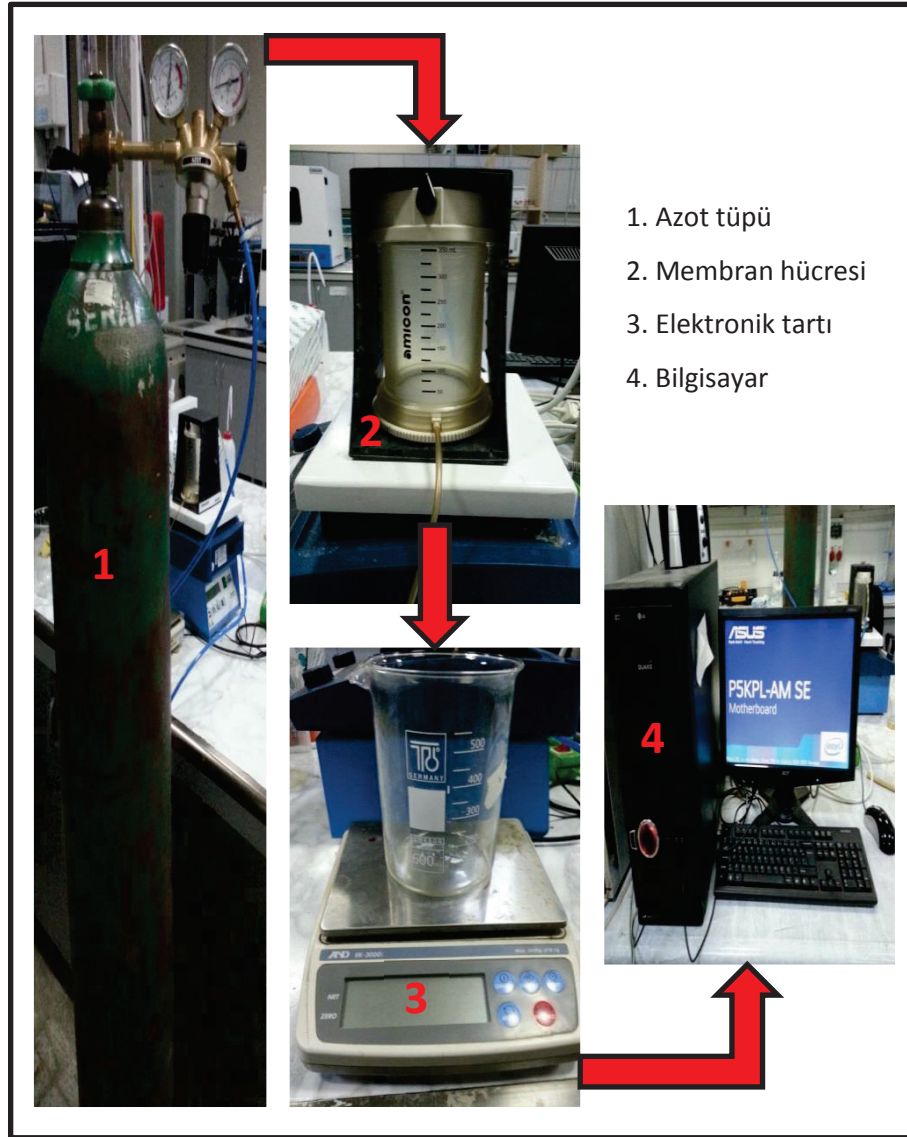
- [307] Yin, N.C. Yaakob, Z. Ali, E. Min, A.M. ve Wa, N.S., (2011). "Characterization of Various Microalgae for Biodiesel Fuel Production", *Journal of Materials Science and Engineering A*, 1: 80-86.
- [308] dos Santos, R.R. Moreira, D.M. Kunigami, C.N. Aranda, D.A.G. ve Teixeira, C.M.L.L., (2015). "Comparison between several methods of total lipid extraction from *Chlorella vulgaris* biomass", *Ultrasonics Sonochemistry*, 22: 95-99.
- [309] Khoeyi, Z.A. Seyfabadi, J. ve Ramezanpour, Z., (2012). "Effect of light intensity and photoperiod on biomass and fatty acid composition of the microalgae, *Chlorella vulgaris*", *Aquaculture International*, 20: 41-49.
- [310] Otles, S. ve Pire, R., (2001). "Fatty acid composition of *Chlorella* and *Spirulina* microalgae species", *Journal of Aoac International*, 84: 1708-1714.
- [311] Gouveia, L. ve Oliveira, A.C., (2009). "Microalgae as a raw material for biofuels production", *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 36: 269-274.
- [312] Yusof, Y.A.M. Basari, J.M.H. Mukti, N.A. Sabuddin, R. Muda, A.R. Sulaiman, S. Makpol, S. ve Ngah, W.Z.W., (2011). "Fatty acids composition of microalgae *Chlorella vulgaris* can be modulated by varying carbon dioxide concentration in outdoor culture", *African Journal of Biotechnology*, 10: 13536-13542.
- [313] Kim, D.G. ve Hur, S.B., (2013). "Growth and fatty acid composition of three heterotrophic *Chlorella* species", *Algae*, 28: 101-109.

Membran Sistemlerin Görüntüleri

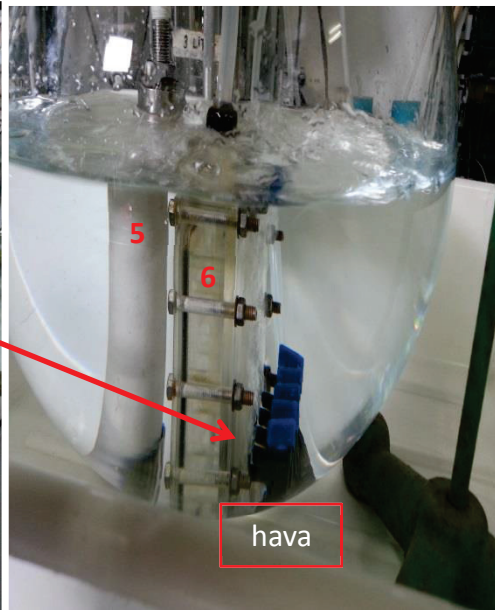
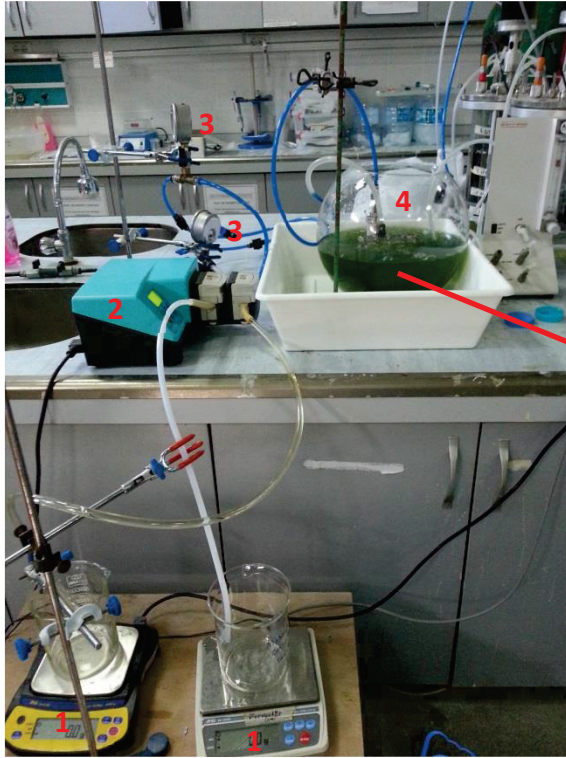
A-1 Çapraz Akışlı Membran Sistemi



A-2 Dikey Akışlı Membran Sistemi



A-3 Batık Membran Sistemi



1. Elektronik terazi,
2. Peristaltik pompa,
3. Vakummetre,
4. Reaktör,
5. Seramik membran modülü,
6. Düz plaka membran modülü

Yağ Asitleri Kompozisyonu Analiz Raporu



AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
GIDA GÜVENLİĞİ VE TARIMSAL ARAŞTIRMALAR MERKEZİ

Rapor No:2015 / 0583

Doymuş yağ asitleri (Saturated Fatty Acids-SFA)		1. Ölçüm (%)	2. Ölçüm (%)
C8:0	Caprylic acid	0,22	0,20
C10:0	Capric acid	0,01	T.E.D.B
C11:0	Undecanoic acid	T.E.D.B	T.E.D.B
C12:0	Lauric acid	0,03	0,03
C13:0	Tridecanoic acid	T.E.D.B	T.E.D.B
C14:0	Myristic acid	0,29	0,27
C15:0	Pentadecanoic acid	0,05	0,05
C16:0	Palmitic acid	16,75	17,07
C17:0	Heptadecanoic acid	0,22	0,26
C18:0	Stearic acid	81,02	80,73
C20:0	Arachidic acid	1,07	1,07
C21:0	Henicosanoic acid	T.E.D.B	T.E.D.B
C22:0	Behenic acid	0,31	0,30
C23:0	Tricosanoic acid	T.E.D.B	T.E.D.B
C24:0	Lignoceric acid	T.E.D.B	T.E.D.B
TOPLAM SFA		99,99	99,98
Tekli doymamış yağ asitleri (Monounsaturated Fatty Acids-MUFA)			
C14:1	Myristoleic acid	T.E.D.B	T.E.D.B
C15:1	cis-10-Pentadecenoic acid	T.E.D.B	T.E.D.B
C16:1	Palmitoleic acid	0,01	0,01
C17:1	cis-10-Heptadecenoic acid	T.E.D.B	T.E.D.B
C18:1n7c	Oleic acid	T.E.D.B	T.E.D.B
C18:1n7t	Elaidic acid	T.E.D.B	T.E.D.B
C20:1n9	cis-11-Eicosenoic acid	T.E.D.B	T.E.D.B
C22:1n9	Erucic acid	T.E.D.B	T.E.D.B
C24:1n9	Nervonic acid	T.E.D.B	T.E.D.B
TOPLAM MUFA		0,01	0,01
Çoklu doymamış yağ asitleri (Polyunsaturated Fatty Acids-PUFA)			
C18:2n6c	Linoleic acid	T.E.D.B	T.E.D.B
C18:2n6t	Linolelaidic acid	T.E.D.B	T.E.D.B
C18:3n6	γ-Linolenic acid	T.E.D.B	T.E.D.B
C18:3n3	α-Linolenic acid	T.E.D.B	T.E.D.B
C20:2	cis-11,14-Eicosadienoic acid	T.E.D.B	T.E.D.B
C20:3n6	cis-8,11,14-Eicosatrienoic acid	T.E.D.B	T.E.D.B
C20:3n3	cis-11,14,17-Eicosatrienoic acid	T.E.D.B	T.E.D.B
C20:4n6	Arachidonic acid	T.E.D.B	T.E.D.B
C20:5n3	cis-5,8,11,14,17-Eicosapentaenoic acid	T.E.D.B	T.E.D.B
C22:2	cis-13,16-Docosadienoic acid	T.E.D.B	T.E.D.B
C22:6n3	cis-4,7,10,13,16,19-Docosahexaenoic acid	T.E.D.B	T.E.D.B
TOPLAM PUFA		0,00	0,00

Analiz Uzmanı
H. Aydan YATMAZ

Merkez Müdürü
Prof. Dr. Mehmet İNAN

TS 4504 – Gıdaların ve bitkisel katı ve sıvı yağlar – yağ asitleri marifetleri için hazırlanması
**Enstrümantal cihaz olarak Thermo ISQ series Single Quadrupole GC/MS kullanılmıştır

Gıda Güvenliği ve Tarımsal Araştırmalar Merkezi, Akdeniz Üniversitesi Dumlupınar Bulvarı 07058 Kampüsü Antalya / TÜRKİYE

Tez Çalışmasından Üretilen Makaleler



The fouling effects of microalgal cells on crossflow membrane filtration



Harun Elcik*, Mehmet Cakmakci, Bestami Ozkaya

Department of Environmental Engineering, Yildiz Technical University, Istanbul, Turkey

ARTICLE INFO

Article history:
Received 1 September 2015
Received in revised form
13 October 2015
Accepted 17 October 2015
Available online 19 October 2015

ABSTRACT

The main drawback of membrane processes is biological membrane fouling which, in turn, leads to the membrane having an increased amount of transmembrane pressure and energy consumption. The fouling of microfiltration (MF) and ultrafiltration (UF) membranes caused by microalgal cells was investigated in this study. An MF membrane with a pore size of 0.20 μm (made of PVDF) and UF membranes with a molecular weight cutoff (MWCO) of 150, 50, and 30 kDa (made of PES, PESH and RC, respectively) were employed for the filtration experiments. An attenuated total reflection-Fourier infrared (ATR-FTIR) spectroscopy, a scanning electron microscope (SEM), and contact angle device were utilised in order to characterise the membranes fouled by microalgal cells. The results demonstrated that the MF membrane exhibited a faster decrease in flux when the normalised flux was reduced to as low as 0.15. An increase in the crossflow velocity (CFV), on the other hand, can dramatically decrease microalgal cells depositing on the surface of a membrane, thereby leading to higher flux. Moreover, microalgal cells caused both reversible and irreversible fouling for all membranes. In addition, the analysis of the different filtration resistances encountered in membrane filtration involving concentration polarisation, cake layer formation, and the clogging of pores was studied. The experimental results obtained in this study show that the cake resistance (R_c) had the highest resistance for the UF membranes and that the concentration polarisation (R_{cp}) was dominant in all crossflow velocities for MF membranes.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Recently, microalgae have attracted much attention due to their potential for being used in a wide variety of processes. They can be used in a vast array of areas, such as in pharmaceutical industries as antibiotics, antioxidants, cosmetics, and food supplements; in the biofuel industry as biodiesel and biogas; as a biotreatment of wastewaters; and in aquaculture and agriculture. Especially in the biodiesel industry, compared to terrestrial crops such as canola, soybean, and oil palm, microalgae have several advantages. For instance, microalgae have a higher photosynthetic efficiency than terrestrial plants [1]. Moreover, they grow approximately 50 times faster than other plants [2]. Microalgae (containing 30% oil by wt.) can give a biomass yield of 58,700 L/ha year, which is much higher than canola or rapeseed (1190 L/ha year), soybean (446 L/ha year), palm oil (5950 L/ha year) and jatropha (1892 L/ha year) [3]. With respect to air quality maintenance and improvement, microalgae can fix carbon dioxide (1 kg of algal biomass absorbs roughly 1.83 kg of CO_2) at higher rate than other plants [4]. In order to minimise the use of fertilizers, wastewaters which are rich in

carbon, nitrogen and other minerals can be used as a cultivation medium [5]. In addition, microalgae can be cultivated on non-arable land, such as deserts and soils with a high salination content [6].

Although microalgae have many advantages, recovering microalgal biomass is a significant problem because of the small size (3–30 μm diameter) of the algal cells, their low concentration in the culture medium (less than ~1 g/L dry weight), and the large amounts of water that must be processed in order to recover the biomass.

Several technologies for the harvesting of microalgae cultures have been developed. Centrifugation, coagulation, flocculation, flotation, sedimentation and filtration are well known processes among these technologies [7–9]. All of these technologies, however, are energy-intensive, time consuming, and environmentally harmful. Compared to these methods, membrane technology (e.g., microfiltration (MF) and ultrafiltration (UF)) offers several advantages. For example, membrane filtration allows for the complete retention of microalgae from the culture media while also preserving the structure, properties, and motility of the collected cells [10]. It can remove microorganisms from the used microalgae culture media while recovering residual nutrients, thereby allowing the nutrient media can be recycled [7]. Membrane filtration can potentially reduce the energy consumption from harvesting

* Corresponding author. Tel.: +90 212 383 54 02; fax: +90 212 383 53 58.
E-mail address: helic2010@gmail.com (H. Elcik).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2015.10.043>
0376-7388/© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Harun ELCİK
Doğum Tarihi ve Yeri : 03.07.1986 / İZMİR
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : helcik2010@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Doktora	Çevre Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2016
Y. Lisans	Çevre Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2013
Lisans	Çevre Mühendisliği	Aksaray Üniversitesi	2010
Lise	Sayısal	M. Seyfi Eraltay Lisesi	2004

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2010-2012	Bayburt Üniversitesi	Araştırma Görevlisi
2012-2016	Yıldız Teknik Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

YAYINLARI

Makale

1. Elcik, H. Cakmakci, M. ve Ozkaya, B., (2016). "The fouling effects of microalgal cells on crossflow membrane filtration", Journal of Membrane Science, 499: 116-125.
2. Elcik, H. Cakmakci, M. ve Ozkaya, B., (2015). "Performance of nanofiltration and reverse osmosis membranes for arsenic removal from drinking water", Desalination and Water Treatment, 1-8, (DOI: 10.1080/19443994.2015.1111812).
3. Sahinkaya, E. Yurtsever, A. Toker, Y. Elcik, H. Cakmakci, M. ve Kaksonen, A.H., (2015). "Biotreatment of As-containing simulated acid mine drainage using laboratory scale sulfate reducing upflow anaerobic sludge blanket reactor", Minerals Engineering, 75: 133-139.
4. Elcik, H. Cakmakci, M. Sahinkaya, E. ve Ozkaya, B., (2013). "Arsenic Removal from Drinking Water Using Low Pressure Membranes", Industrial & Engineering Chemistry Research, 52(29): 9958-9964.

Bildiri

1. Aydın, M. I. Elcik, H. Yaman, F. B. Karadag, D. Cakmakci, M. ve Ozkaya, B. (2012, Haziran). Sulfate Removal from Textile Wastewaters and Biochemical Methane Potential of Treated Wastewater. Recycling and Reuse 2012. Int. Conference on Recycling and Reuse.
2. Aydın, M. Yaman, F. Elcik, H. Karadag, D. Cakmakci, M. ve Ozkaya, B. (2012, Haziran). Biochemical Methane Potential of Membrane Concentrates: A Case Study of Textile Wastewaters. Int. Conference on Recycling and Reuse.

Proje

1. Düşük Basıncılı Membranlarla İçme Sularından Arsenik Gideriminin Araştırılması, YTÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (#2012-05-02-KAP05), Araştırmacı, 2013.
2. Tekstil Atıksularının Nanofiltrasyon Membranı ile Arıtımı Sonucu Oluşan Konsantrenin Anaerobik Arıtılabilirliği, TÜBİTAK, Araştırmacı, 2013.
3. Membran Distilasyon Prosesi ile İçme Sularındaki Arseniğin Arıtılabilirliği, YTÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (#2013-05-02-KAP09), Araştırmacı, 2016.
4. Evsel Atıksuların Kitosan Katkılı Farklı Polimerik Malzemelerden Üretilen Düz-Plaka Membranlarla Arıtılabilirliği, YTÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (#2014-05-02-KAP04), Araştırmacı, Devam ediyor.

ÖDÜLLERİ

1. Akademik Tez/Proje Ödülleri (Yılın yüksek lisans tezi), Ege Sanayicileri ve İşadamları Derneği (ESİAD), 2015.