

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**ALKALİ HİDROJEN PEROKSİT (AHP) ÖN ARITMA PROSESİNİN DALLI
DARIDAN ETANOL VE BİYOGAZ ÜRETİM VERİMİNE ETKİSİNİN
İNCELENMESİ**

Özge ÇOBAN

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS

TEMMUZ 2018

ANTALYA

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**ALKALİ HİDROJEN PEROKSİT (AHP) ÖN ARITMA PROSESİNİN DALLI
DARIDAN ETANOL VE BİYOGAZ ÜRETİM VERİMİNE ETKİSİNİN
İNCELENMESİ**

Özge ÇOBAN

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS

TEMMUZ 2018

ANTALYA

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

**ALKALİ HİDROJEN PEROKSİT (AHP) ÖN ARITMA PROSESİNİN DALLI
DARIDAN ETANOL VE BİYOGAZ ÜRETİM VERİMİNE ETKİSİNİN
İNCELENMESİ**

**Özge ÇOBAN
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS**

**Bu tez Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi
tarafından FYL-2015-711 nolu proje ile desteklenmiştir.**

TEMMUZ 2018

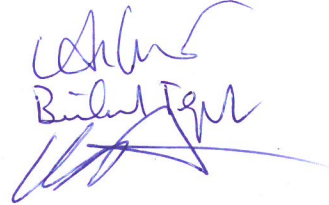
T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ALKALİ HİDROJEN PEROKSİT (AHP) ÖN ARITMA PROSESİNİN DALLI
DARIDAN ETANOL VE BİYOGAZ ÜRETİM VERİMİNE ETKİSİNİN
İNCELENMESİ**

ÖZGE ÇOBAN
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS

Bu tez 20/07/2018 tarihinde jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. N. Altınay PERENDECİ (Danışman)
Prof. Dr. Bülent TOPKAYA
Dr. Öğretim Üyesi Vedat YILMAZ



ÖZET

ALKALİ HİDROJEN PEROKSİT (AHP) ÖN ARITMA PROSESİNİN DALLI DARIDAN ETANOL VE BİYOGAZ ÜRETİM VERİMİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Özge ÇOBAN

Yüksek Lisans, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. N. Altınay PERENDECİ

Temmuz 2018; 118 sayfa

Bu tez çalışması enerji bitkisi dallı darı'dan biyoyakıt üretimi için kimyasal ön arıtma (Alkali Hidrojen Peroksit) ve biyoteknolojik prosesleri (etanol ve biyogaz fermantasyonu) kombine eden bir prosesin geliştirilmesi için proses optimizasyonu konusuna odaklanmıştır. Bu tez kapsamında; etanol ve metan üretim fermantasyon prosesleri için lignoselülozik kökenli dallı darının kullanılabilir şekerine ulaşmak ve fermantasyon proseslerini zenginleştirerek üretilen etanol ve metan miktarının artırılmasını sağlamak amacıyla AHP ön arıtma prosesi incelenmiş ve proses optimizasyonu yapılmıştır.

Tez kapsamında Selçuk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarım Makineleri ve Teknolojileri Mühendisliği ve Tarla Bitkileri Bölümleri tarafından araştırma amaçlı olarak yetiştiriciliği yapılan dallı darı enerji bitkisi kullanılmıştır. Dalli darının karakterizasyonunun belirlenmesi için toplam katı madde (KM), uçucu katı madde (UKM), toplam ve çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı (tKOİ ve çKOİ), çözünmüş indirgen şeker (çİndŞeker), Van Soest Fraksiyonu (selüloz, hemiselüloz, lignin, çözünmüş madde) ve elementel bileşim (C-H-N-S) analizleri yapılmıştır.

AHP ön arıtma proses optimizasyonunda Cevap Yüzey Yöntemi (CYY), Merkezi Kompozit Tasarım (MKT) kullanılmıştır. AHP ön arıtma prosesinin deneysel tasarımı Design Expert Trial 7.1.5 programı ile planlanmış ve AHP ön arıtma prosesi için program tarafından önerilen ön arıtma deneyleri yapılmıştır. AHP ön arıtma deneylerinin tamamlanmasından sonra AHP prosesi maksimum metan üretimi ve optimum proses maliyetinde maksimum metan üretimi için modellenerek ön arıtma prosesi optimize edilmiş ve optimum proses koşulları tespit edilmiştir. Önerilen modellerin uygunluğunun test edilmesinde ANOVA testi uygulanmıştır. Ayrıca, ön arıtma deneyleri sonrası dallı darının yüzey özellikleri değişiminin incelenebilmesi için Taramalı Elektron Mikroskop (TEM), numunedeki selüloz, hemiselüloz, lignin ve çözünür madde fraksiyon değişimleri için Van Soest yöntemi ve bağ karakterizasyonunun değişiminin incelenebilmesi için Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) kullanılmıştır.

Dalli darı numunelerinin lignin yapısını bozarak enzimlerin selüloz ve hemiselüloza erişimini arttırmak amacıyla AHP ön arıtma deneyleri yapılmıştır. Bu kapsamda, delignifikasyonda etkinliği kanıtlanmış AHP ön arıtma deneylerinde; reaksiyon sıcaklığı (50-100°C), reaksiyon süresi (6-24 saat), hidrojen peroksit (H₂O₂)

konsantrasyonu (%1-3) ve biyokütle katı madde miktarı (%3-7) gibi proses değişkenleri incelenerek dallı darının AHP ön arıtma ile delignifikasyonu için optimum koşullar belirlenmiştir. AHP ön arıtma etkinliğinin belirlenmesi için cevap değişkenleri olarak sıvı fraksiyonda çKOİ, çİndŞeker ve etanol ile katı fraksiyonda biyokimyasal metan potansiyeli (BMP) parametreleri incelenmiştir.

AHP ön arıtma deneyleri sonucunda, 100°C reaksiyon sıcaklığı, %3 H₂O₂ konsantrasyonu, 24 saat reaksiyon süresi ve %3 KM miktarı deney koşullarında maksimum çİndŞeker ve çKOİ değerleri sırasıyla 43,35 mgşeker/gUKM ve 1463,51 mgKOİ/gUKM olarak elde edilmiştir. AHP ön arıtmada katı madde miktarının artırılması metan üretim miktarını olumsuz olarak etkilemiş ve maksimum çİndŞeker ve çKOİ değerlerinin elde edildiği 100°C reaksiyon sıcaklığı, %3 H₂O₂ konsantrasyonu, 24 saat reaksiyon süresi ve %3 KM miktarı deney koşullarında minimum metan miktarı (233,9 mLCH₄/gUKM) elde edilmiştir. Ancak, maksimum KM miktarı ve H₂O₂ konsantrasyonunun uygulandığı ön arıtma deneylerinde, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresinin en aza indirilmesi (50°C reaksiyon sıcaklığı, % 3 H₂O₂ konsantrasyonu, 6 saat reaksiyon süresi ve % 7 KM konsantrasyonu) üretilen metan miktarının artmasına ve maksimum metan miktarının (367 mLCH₄/gUKM) gözlenmesine sebep olmuştur. AHP ön arıtma ile muamele edilen ve maksimum şeker içeren numunenin etanol fermantasyonu sonunda numunede etanol saptanamamıştır. AHP ile ön arıtılmış numunede etanol tespit edilemediği için AHP prosesi çKOİ, çİndŞeker ve metan (BMP) üretimi açısından optimize edilmiştir.

çİndŞeker, çKOİ ve BMP cevap değişkenlerine Design Expert® 7.1.5 paket programı tarafından sırasıyla lineer, 2FI ve modifiye (backward) modeller önerilmiştir. çİndŞeker, çKOİ ve BMP cevap değişkenleri için kurulan modellere ait regresyon katsayıları (R^2) sırasıyla 0,7620, 0,7345 ve 0,4409 olarak tespit edilmiştir. AHP ön arıtma prosesinin değerlendirilmesi ve BMP bağımsız değişkeninin optimizasyonunda iki farklı yaklaşım kullanılmıştır. Birinci yaklaşımda maliyet göz önünde bulundurularak; reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve H₂O₂ konsantrasyonu minimize edilmiş, çKOİ ve çİndŞeker artışı kullanılan aralıkta bırakılmıştır. İkinci yaklaşımda ise maksimum BMP üretilmesi için reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi minimize edilmiş, H₂O₂ konsantrasyonu, çKOİ ve çİndŞeker artışı ise kullanılan değer aralığında bırakılmıştır. Her iki yaklaşımda katı madde miktarı ve BMP miktarının maksimum olması tercih edilmiş ve maksimize edilmiştir.

Minimum proses maliyeti için yapılan optimizasyonunda optimum ön arıtmanın %1,03 H₂O₂ konsantrasyonu, 50°C reaksiyon sıcaklığı, 6 saat reaksiyon süresi ve %7 katı madde miktarı koşullarında sağlandığı tespit edilmiştir. Minimum proses maliyeti için Design Expert® Trial 7.1.5 paket programı tarafından tahmin edilen çKOİ ve çİndŞeker artış değerleri sırasıyla %580,75 ve %248,47'dir. Önerilen optimizasyon koşullarında yapılan validasyon deneyi sonucunda çKOİ ve çİndŞeker artış değerleri sırasıyla %542,59 ve %240,31 olarak tespit edilmiştir. Validasyon deneyi sonrasında BMP değeri 344 mLCH₄/gUKM olarak ölçülmüş ve ham numuneyle kıyaslandığında %27,94 artış gözlenmiştir.

Maliyet dikkate alınmadan sadece BMP'nin maksimize edildiği optimizasyonda optimum ön arıtmanın % 2,79 H₂O₂ konsantrasyonu, 50°C reaksiyon sıcaklığı, 6 saat reaksiyon süresi ve %6,96 katı madde miktarı koşullarında sağlandığı tespit edilmiştir.

Maksimum BMP miktarı için Design Expert® Trial 7.1.5 paket programı tarafından tahmin edilen çKOİ ve çİndŞeker artış değerleri sırasıyla %923,88 ve %8,87'dir. Önerilen optimizasyon koşullarında yapılan validasyon deneyi sonucunda çKOİ ve çİndŞeker artış değerleri sırasıyla %874,74 ve %8,98 olarak bulunmuştur. Maksimum BMP üretimi için model tarafından tahmin edilen yüzde artış değerleri ile validasyon deneyi sonucu elde edilen yüzde artış değerleri kıyaslandığında çKOİ ve çİndŞeker için hata değerleri sırasıyla %5,32 ve %1,22 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, validasyon deneyi sonrasında BMP değeri 383 mLCH₄/gUKM olarak tespit edilmiş ve ham numuneyle kıyaslandığında % 35,27 artış gözlenmiştir.

TEM görüntülerinden ham numunenin sabit, değişmez ve süreklilik arz eden bir yüzeye sahip olduğu gözlenirken, AHP ön arıtmanın numunenin yüzeyinde meydana getirdiği deformasyon etkisinin önemli derecede yüksek olduğu tespit edilmiştir. FTIR spektrum sonuçlarında dalga boylarında çok düşük düzeyde kaymalar olmakla birlikte, gözlenen piklerin lignin ve hemiselüloz parçalanma fragmentleri olduğu gözlenmiştir. Van soest analiz sonuçlarına göre; selüloz değerinde artış, hemiselüloz ile lignin değerinde ise azalma gözlenmiş ve bu sonuçlar literatür ile uyumlu bulunmuştur.

Literatürde, enerji bitkisi dallı darıya AHP ön arıtma uygulanarak ön arıtma prosesinin metan üretimi açısından optimizasyonunun yapıldığı bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Bu tez kapsamında, enerji bitkisi dallı darıdan üretilebilecek metan üretim potansiyelinin artırılması hedefiyle AHP ön arıtma prosesinin optimizasyonu yapılmış ve metan üretim potansiyeli belirlenmiştir. Literatürde enerji bitkisi dallı darı kullanılarak AHP ön arıtma prosesinin metan üretim potansiyelinin incelendiği, optimum proses koşullarının belirlendiği ve yüzey özelliklerinin incelendiği herhangi bir çalışma bulunmadığından, bu yüksek lisans tezi kapsamında yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar yapılacak olan çalışmalarda referans noktası olarak kullanılabilir.

ANAHTAR KELİMELEER: Alkali hidrojen peroksit ön arıtma, Biyokimyasal metan potansiyeli, Cevap yüzey yöntemi, Dallı darı, Enerji bitkisi, Etanol.

JÜRİ: Doç. Dr. N. Altınay PERENDECİ

Prof. Dr. Bülent TOPKAYA

Dr. Öğretim Üyesi Vedat YILMAZ

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE IMPACTS OF ALKALI HYDROGEN PEROXIDE (AHP) PRE-TREATMENT PROCESS ON ETHANOL AND BIOGAS PRODUCTION EFFICIENCY FROM SWITCHGRASS

Özge ÇOBAN

MSc Thesis in Environmental Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. N. Altınay PERENDECI

July 2018; 118 pages

This thesis focuses on process optimization for the development of a biofuel production process from an energy crop, switchgrass that combines chemical pre-treatment (Alkaline Hydrogen Peroxide) and biotechnological processes (ethanol and biogas fermentation). Within the scope of this thesis; AHP pre-treatment process was investigated and process optimization was carried out in order to obtain the sugar from the lignocellulosic switchgrass and to increase the amount of ethanol and methane production by the enhancement of fermentation processes.

Energy crop switchgrass cultivated by Selçuk University, Faculty of Agriculture, Agricultural Machinery and Technology Engineering and Field Crops Departments for research purposes was used in this thesis. Total solids (TS), volatile solids (VS), total and soluble chemical oxygen demand (sCOD), soluble reducing sugar (sRedSugar), Van Soest Fraction (cellulose, hemicellulose, lignin, soluble matter) and elemental composition (C-H-N-S) analyses were performed to determine the characterization of switchgrass.

Response Surface Methodology (RSM), Central Composite Design (CCD) was used for the AHP pretreatment process optimization. The experimental design of the AHP pretreatment process was planned with the Design Expert Trial 7.1.5 program and the pretreatment experiments proposed by the program were performed. The AHP process was optimized for the maximum methane production and the optimum process cost with the maximum methane production. Conditions for both optimization were determined. In the CCD experimental design, ANOVA was applied for the determination of the adequacy of the proposed models. In addition, after the pretreatment experiments, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and Van Soest method were used to examine the changes in bond characterization, surface characteristics and composition of cellulose, hemicellulose, lignin and soluble fraction of the switchgrass.

AHP pretreatment experiments were carried out in order to increase the availability of cellulose and hemicellulose to the enzymes by damaging the lignin structure of switchgrass samples. In this context, the AHP pretreatment experiments as proven efficient in delignification was evaluated with the process variables of reaction temperature (50-100°C), reaction time (6-24 hours), hydrogen peroxide (H₂O₂) concentration (1-3%) and biomass solid matter content (3-7%) and optimum AHP

pretreatment conditions for delignification were identified. To determine the AHP pretreatment efficiency, sCOD, soluble reducing sugar and ethanol in the liquid fraction and biochemical methane potential (BMP) parameter in the solid fraction were investigated as response variables.

As a result of the AHP pretreatment experiments, the maximum values of sRedSugar and sCOD values were obtained as 43.35 mgsugar/gVS and 1463.51 mgCOD/gVS, respectively under the reaction conditions of 100°C reaction temperature, 3% H₂O₂ concentration, 24 hour reaction time and 3% solid content. Increasing the amount of solid matter in the AHP pretreatment adversely affected methane production and the minimum amount of methane (233.9 mLCH₄/gVS) was obtained under the conditions of 100°C reaction temperature, 3% H₂O₂ concentration, 24 hours reaction time and 3% solid content which are the conditions where maximum sRedSugar and sCOD were obtained. However, in the pretreatment experiments in which the maximum amount of solid content and H₂O₂ concentration are applied, the reduction of the reaction temperature and reaction time to the minimum (50°C reaction temperature, 3% H₂O₂ concentration, 6 hour reaction time and 7% solid content concentration) increased the amount of methane produced and the maximum amount of methane (367 mLCH₄/gVS) was achieved under these conditions. No ethanol was detected in the samples at the end of ethanol fermentation of samples containing maximum sugars treated with AHP pretreatment. The AHP process has been optimized from the point of the production of sCOD, sRedSugar and Methane (BMP), since no ethanol can be detected in the samples pretreated with AHP.

Linear, 2FI, and modified (backward) models were proposed by the Design Expert® 7.1.5 program for the response variables of sRedSugar, sCOD and BMP, respectively. The regression coefficients of the developed models for the sRedSugar, sCOD and BMP response variables were determined as 0.7620, 0.7345 and 0.4409, respectively. Two different approaches were used in the evaluation of AHP pretreatment process and in the optimization of the BMP independent variable. Considering the cost in the first approach; reaction temperature, reaction time, and H₂O₂ concentration were minimized and sCOD and sRedSugar increase were left in range. In the second approach, maximum BMP production was considered and therefore, reaction temperature and reaction time were minimized, while H₂O₂ concentration, sCOD and sSugar increase were left in the used value in range. In both approaches, the amount of solid matter and the amount of BMP is preferred maximum and therefore, maximized.

Optimization for minimum process cost revealed 1.03% H₂O₂ concentration, 50°C reaction temperature, 6 hour reaction time and 7% solid content as optimum conditions. The estimated values of the increase of sCOD and sRedSugar by Design Expert® Trial 7.1.5 program are 580.75% and 248.47%, respectively for the minimum process cost conditions. As a result of the validation experiment performed under the recommended experimental conditions, the values of sCOD and sRedSugar were determined as 542.59% and 240.31%, respectively. After the validation experiment, the BMP value was determined as 344 mLCH₄/gVS and an increase of 27.94% compared to the raw sample BMP was observed.

It has been determined that the optimum pretreatment conditions for maximum BMP production without the consideration of cost is achieved at 2.79% H₂O₂ concentration, 50°C reaction temperature, 6 hour reaction time and 6.96% solid content. The estimated increase of sCOD and sRedSugar by the Design Expert® Trial 7.1.5 program are 923.88% and 8.87%, respectively. As a result of the validation experiment performed under the recommended experimental conditions, the increase of sCOD and sRedSugar were measured as 874.74% and 8.98% respectively. When the estimated values by the model are compared with values obtained from the validation test, the error for the sCOD and sRedSugar are calculated as 5.32% and 122%, respectively. In addition, the BMP value was determined as 383 mLCH₄/gVS after the validation experiment and an increase of 35.27% was observed when compared with the raw sample.

It was determined from the SEM images that the raw sample had a constant, invariant, and continuous surface, while observed damages on the surface of the sample was considerably high indicating that the AHP pretreatment is effective. FTIR spectrum results showed that the peaks observed were lignin and hemicellulose disintegration fragments, with very low shifts in wave length. Van Soest analysis results showed increase in cellulose and decrease in hemicellulose and lignin and these results were found to be compatible with the literature.

In the literature, there is no study of the optimization of AHP pretreatment process to the energy crop switchgrass for methane production. Within the scope of this thesis, with the aim of increasing the methane production potential, AHP pretreatment process has been optimized and methane production potential of the energy crop switchgrass has been determined. Since there is no literature studying the methane production potential of the AHP pretreatment process using energy crop switchgrass, the determination of optimum process conditions and the examination of surface properties, the results obtained from this master thesis have the value that can be used as a reference point in the works to be carried out.

KEYWORDS: Alkali hydrogen peroxide pretreatment, Biochemical methane potential, Energy crop, Ethanol, Response surface methodology, Switchgrass.

COMMITTEE: Assoc. Prof. Dr. N. Altınay PERENDECI

Prof. Dr. Bülent TOPKAYA

Dr. Lecturer Vedat YILMAZ

ÖNSÖZ

Bilimin öneminin her geçen gün arttığı çağımızda, tez çalışmam ile benim de bilime katkı sağlamama yardımcı olan ve tez konusunu belirlerken isteklerimi göz ardı etmeyip çalışmam boyunca bilgisini ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen tez danışmanım sayın Doç. Dr. N. Altınay PERENDECİ'ye;

Laboratuvar çalışmalarım sırasında bilgi ve tecrübeleriyle bana destek olan Arş. Gör. Elçin KÖKDEMİR ÜNŞAR'a ve diğer tüm çalışma arkadaşlarım ve hocalarıma;

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca her an her dakika yanımda olduğunu bildiğim ve bundan sonra da daima yanımda olmasını dilediğim, hiçbir zaman desteğini esirgemeyen, motivasyon kaynağım, sevgili dostum Çevre Yük. Müh. Dilek BOLAT'a;

Bugünlere gelmemde en büyük destekçilerim ve iyi ki hayatımda olan sevgili dedem Ferit ÇOBAN ve babaannem Fatma ÇOBAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iv
AKADEMİK BEYAN	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK TARAMASI	3
2.1. Dünya’da ve Türkiye’de Enerji Kullanımı.....	3
2.2. Biyokütleden Enerji Üretimi	4
2.3. Lignoselülozik Biyokütle	5
2.3.1. Selüloz	6
2.3.2. Hemiselüloz	7
2.3.3. Lignin.....	7
2.4. Dallı Darı Bitkisi ve Biyoyakıt Üretimindeki Yeri	7
2.5. Lignoselülozik Biyokütlenin Hidrolizini Etkileyen Faktörler.....	8
2.6. Ön Arıtma Yöntemleri.....	8
2.6.1. Fiziksel ön arıtma yöntemleri	9
2.6.1.1. Mekanik parçalanma	9
2.6.1.2. Ultrases ön arıtma.....	9
2.6.2. Fiziko-kimyasal ön arıtma yöntemleri.....	9
2.6.2.1. Amonyak fiber patlatma (AFP).....	9
2.6.2.2. Sıcak su ile ön arıtma	10
2.6.2.3. Buharla patlatma ön arıtma	10
2.6.3. Kimyasal ön arıtma yöntemleri	10
2.6.3.1. Asit ajanlar ile ön arıtma	10
2.6.3.2. Alkali ajanlar ile ön arıtma.....	11
2.6.3.3. Oksidatif ön arıtma.....	11
2.6.4. Biyolojik ön arıtma yöntemi.....	11
2.7. Alkali Hidrojen Peroksit (AHP) Ön Arıtma.....	11
2.7.1. Hidrojen peroksit’in temel özellikleri ve kimyası	11
2.8. Dallı Darı’ya Uygulanan Farklı Ön Arıtma Çalışmaları ile Alkali Hidrojen Peroksit (AHP) Ön Arıtma Konusunda Literatürde Mevcut Çalışmalar	15

2.9. Anaerobik Arıtma ve Biyogaz Üretimi	22
2.9.1. Anaerobik arıtmanın mekanizması	22
2.10. Biyoetanolün Tanımı ve Özellikleri	24
2.11. Biyoetanol Üretimi	25
2.11.1. Fermantasyon teknikleri	26
2.11.2. Etanol üretimi için maya fermantasyonu	27
2.12. Biyoetanolün Yakıt Olarak Kullanılması	27
2.13. Dünya’da ve Türkiye’de Biyoetanol	28
2.14. Dallı Darı’dan Ön Arıtma Prosesleri ile Kombine Biyoetanol ve Metan/ Biyogaz Üretimi Konusunda Yapılan Çalışmalar	29
2.15. Deneysel Proseslerin Optimizasyonu	31
2.15.1. Cevap yüzey yöntemi	31
2.15.2. Merkezi kompozit tasarım	33
2.15.3. Cevap yüzey yönteminde model seçimi	33
2.16. Tez Çalışmasının Amacı	33
3. MATERYAL ve METOT	35
3.1. Örneklem	35
3.2. Karakterizasyon Analizleri ve Kullanılan Ekipmanlar	35
3.2.1. Toplam katı madde ve uçucu katı madde analizi.....	36
3.2.2. Kimyasal oksijen ihtiyacı analizi.....	36
3.2.3. Çözünmüş indirgen şeker analizi.....	37
3.2.4. Selüloz, hemiselüloz, lignin ve çözünür madde fraksiyon analizleri	38
3.2.5. Elementel analiz.....	38
3.3. Merkezi Kompozit Tasarım (MKT) Metodu ile Deneysel Planlama.....	38
3.4. AHP Ön Arıtma Deneyleri	41
3.4.1. pH	42
3.4.2. Çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı (çKOİ) analizi	42
3.4.3. Çözünmüş indirgen şeker (çİndŞeker) analizi	43
3.4.4. Biyokimyasal metan potansiyeli (BMP) testi	43
3.4.4.1. Makro element çözeltisi	45
3.4.4.2. Mikro element çözeltisi.....	45
3.4.4.3. NaHCO ₃ çözeltisi	45
3.4.4.4. Anaerobik aşı çamur.....	45
3.4.4.5. Gaz kompozisyon analizi	45

3.4.4.6. Biyogaz miktarının ölçümü.....	46
3.4.4.7. Metan miktarının hesabı.....	47
3.5. Teorik Metan Potansiyeli ve Üst Isıl Değerin Hesaplanması.....	47
3.6. Etanol Fermantasyonu ve Etanol Analizi	48
3.7. Ön Arıtmanın Dallı Darı Yüzey ve Moleküler Karakterizasyonuna Etkisinin Tespit Edilmesi	49
3.7.1. Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) analizi	49
3.7.2. Selüloz, hemiselüloz, lignin ve çözünür madde fraksiyon analizleri	49
3.7.3. Taramalı elektron mikroskop (TEM) analizi.....	49
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	51
4.1. Dallı Darı'nın Karakterizasyonu	51
4.2. Alkali Hidrojen Peroksit (AHP) Ön Arıtma Sonuçları	52
4.2.1. AHP ön arıtmanın pH üzerine etkisi.....	52
4.2.2. AHP ön arıtmanın çİndŞeker üzerine etkisi	55
4.2.3. AHP ön arıtmanın çKOİ üzerine etkisi.....	59
4.2.4. AHP ön arıtmanın toplam katı madde (TKM) ve uçucu katı madde (UKM) üzerine etkisi.....	63
4.2.5. AHP ön arıtmanın biyokimyasal metan potansiyeli (BMP) üzerine etkisi.....	67
4.2.6. AHP ön arıtmanın etanol üzerine etkisi.....	70
4.3. Merkezi Kompozit Tasarım (MKT) Model Sonuçları	72
4.3.1. çKOİ için MKT model sonuçları.....	75
4.3.2. çİndŞeker için MKT model sonuçları	80
4.3.3. BMP için MKT model sonuçları	88
4.4. AHP Ön Arıtma Prosesinin Optimizasyonu ve Validasyon Sonuçları	91
4.5. AHP Ön Arıtma Sonrasında Elde Edilen Katı Faz Karakteristiği.....	95
4.5.1. AHP ön arıtma sonrasında elde edilen katı faz FTIR sonuçları	95
4.5.2. AHP ön arıtma sonrasında elde edilen katı faz Van Soest sonuçları.....	100
4.5.1. AHP ön arıtma sonrasında elde edilen katı faz TEM sonuçları.....	102
5. SONUÇ	105
6. KAYNAKLAR.....	109
ÖZGEÇMİŞ	

AKADEMİK BEYAN

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Alkali Hidrojen Peroksit (AHP) Ön Arıtma Prosesinin Dallı Darıdan Etanol ve Biyogaz Üretim Verimine Etkisinin İncelenmesi” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

20/07/2018

ÖZGE ÇOBAN



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

%	: Yüzde
°C	: Santigrat olarak sıcaklık birimi
Adj-R ²	: Ayarlanmış Regresyon Katsayısı
C	: Karbon
CO ₂	: Karbondioksit Gazı
dk	: Dakika
H	: Hidrojen
H ₂ O ₂	: Hidrojen Peroksit
H ₂ SO ₄	:Sülfirik Asit
HCl	: Hidrojen Klorür
L/ha	: Litre/hektar
ml	: mililitre
mm	: milimetre
Mt	: Milyon Ton
Mtoe	: Milyon Ton Eşdeğeri
N	: Azot
N ₂	: Azot Gazı
O ₂	:Oksijen
OH ⁻	: Hidroksil
pH	: Suyun pH Değeri
R ²	: Regresyon Katsayısı
rpm	:Karıştırma Hızı
sa	: Saat
w/v	:Ağırlık/hacim

w/w : Ağırlık/ağırlık

Kısaltmalar

AFEX : Amonyak Fiber Patlaması

AHP : Alkali Hidrojen Peroksit

BMP : Biyokimyasal Metan Potansiyeli

CELL : Selüloz

CYY : Cevap Yüzey Yöntemi

çİndŞeker: Çözünmüş İndirgen Şeker

çKOİ : Çözünmüş Kimyasal Oksijen İhtiyacı

DNS : Dinitrosalisilik Asit

FTIR : Fourier Transform Infrared Spektroskopisi

GC : Gaz Kromatografisi

HEMI : Hemiselüloz

HMF : Hidroksimetil Furfural

IEA : Uluslararası Enerji Ajansı

KOİ : Kimyasal Oksijen İhtiyacı

LIGN : Lignin

MKT : Merkezi Kompozit Tasarım

SOLU : Çözünmüş Organik Madde

TKM : Toplam Katı Madde

tKOİ : Toplam Kimyasal Oksijen İhtiyacı

TUKM: Toplam Uçucu Katı Madde

vb : ve benzeri

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.2. Lignoselülozik biyokütlenin yapısı (Ratanakhanokchai vd. 2013)	6
Şekil 2.3. Selülozun genel yapısı	6
Şekil 2.4. Partiküler organik maddelerin anaerobik parçalanması	23
Şekil 2.5. Etanol'ün (C_2H_5OH) kimyasal yapısı	24
Şekil 3.1. a) Karakterizasyon analizleri ve ön arıtma deneylerinde kullanılan dallı darı numuneleri; b) Öğütülerek homojen hale getirilen dallı darı numuneleri	35
Şekil 3.2. ϕKOI analizi için santrifüjlenmiş numune ve Hach- Dr. Lange hazır test kitleri	37
Şekil 3.3. AHP ön arıtma deney düzeneği	41
Şekil 3.4 a) AHP ön arıtma deneyleri hazırlık aşaması; b) AHP ön arıtma deneyleri	42
Şekil 3.5. BMP Şişesi	45
Şekil 3. 6. Gaz kromatografi ile gaz kompozisyonu ölçümü	46
Şekil 3. 7. Biyogaz miktarı ölçüm düzeneği	46
Şekil 3.8. Etanol fermantasyon düzeneği	49
Şekil 4.1. AHP ön arıtma öncesi ve sonrası pH değerleri	54
Şekil 4.2. Farklı AHP ön arıtma koşullarında ölçülen $\phi Ind\text{Şeker}$ değerleri	57
Şekil 4.4. Farklı AHP ön arıtma koşullarında ölçülen ortalama ϕKOI değerleri	61
Şekil 4.5. Ham dallı darı numunesine göre farklı AHP ön arıtma koşullarında muamele edilen dallı darı numunelerinin ϕKOI değişim sonuçları	62
Şekil 4.6. Farklı AHP ön arıtma koşullarında ölçülen ortalama TKM ve UKM değerleri	65
Şekil 4.8. Farklı AHP ön arıtma koşullarında ölçülen ortalama BMP değerleri	68
Şekil 4.9. Ham dallı darı numunesine göre farklı koşullarda AHP ön arıtma uygulanan numunelerin BMP değerlerindeki değişimler	69
Şekil 4.10. Farklı miktarlarda kuru maya içeren etanol fermantasyonu denemelerine ait OD ve Brix değerlerinin zamanla değişimi a) 0,02 gr kuru maya; b) 0,1 gr kuru maya; c) 0,2 gr kuru maya; d) 0,3 gr kuru maya; e) 0,4 gr kuru maya; f) 0,5 gr kuru maya	70

Şekil 4.11. AHP ile ön artırılmış numunelerin etanol fermantasyonu sürecinde ölçülen Brix ve OD değerlerinin değişimi a) Maksimum şeker içeren numunenin 0,02 gr kuru maya ile etanol fermantasyonu; b) Maksimum şeker içeren numunenin 0,1 gr kuru maya ile etanol fermantasyonu; c) Minimum şeker içeren numunenin 0,02 gr kuru maya ile etanol fermantasyonu; d) Minimum şeker içeren numunenin 0,1 gr kuru maya ile etanol fermantasyonu 71

Şekil 4.12. çKOİ değişimine ait teorik olarak hesaplanan sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı 77

Şekil 4.13. $\text{\%çKOİ}$ değişimine ait cevap yüzey ve kontur grafikleri; a) Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$) ve katı madde miktarı ($\text{\%}$) cevap yüzey grafiği (CYG); b) Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$) ve katı madde miktarı ($\text{\%}$) kontur grafiği (KG); c) Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$) ve H_2O_2 konsantrasyonu ($\text{\%}$) cevap yüzey grafiği (CYG); d) Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$) ve H_2O_2 konsantrasyonu ($\text{\%}$) kontur grafiği (KG); e) Reaksiyon süresi (saat) ve H_2O_2 konsantrasyonu ($\text{\%}$) cevap yüzey grafiği (CYG); f) Reaksiyon süresi (saat) ve H_2O_2 konsantrasyonu ($\text{\%}$) kontur grafiği (KG); g) Reaksiyon süresi (saat) ve katı madde miktarı ($\text{\%}$) cevap yüzey grafiği (CYG); h) Reaksiyon süresi (saat) ve katı madde miktarı ($\text{\%}$) kontur grafiği (KG). 78

Şekil 4.14. çİndŞeker değişimine ait teorik olarak hesaplanan sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı..... 83

Şekil 4.15. çŞeker değişimine ait cevap yüzey ve kontur grafikleri; a) Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$) ve katı madde miktarı ($\text{\%}$) cevap yüzey grafiği (CYG); b) Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$) ve katı madde miktarı ($\text{\%}$) kontur grafiği (KG); c) H_2O_2 konsantrasyonu ($\text{\%}$) ve katı madde miktarı ($\text{\%}$) CYG; d) H_2O_2 konsantrasyonu ($\text{\%}$) ve katı madde miktarı ($\text{\%}$) KG; e) Reaksiyon süresi (saat) ve katı madde miktarı ($\text{\%}$) CYG; f) Reaksiyon süresi (saat) ve katı madde miktarı ($\text{\%}$) KG; g) H_2O_2 konsantrasyonu ($\text{\%}$) ve reaksiyon sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$) CYG; h) H_2O_2 konsantrasyonu ($\text{\%}$) ve reaksiyon sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$) KG; i) Reaksiyon süresi (saat) ve reaksiyon sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$) CYG; j) Reaksiyon süresi (saat) ve reaksiyon sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$) KG; k) Reaksiyon süresi (saat) ve H_2O_2 konsantrasyonu ($\text{\%}$) CYG; l) Reaksiyon süresi (saat) ve H_2O_2 konsantrasyonu ($\text{\%}$) KG 85

Şekil 4.16. BMP değerlerine ait teorik olarak hesaplanan sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı 89

Şekil 4.17. BMP miktarına ait cevap yüzey grafikleri (CYG) ve kontur grafikleri (KG); (a): Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$) ve H_2O_2 konsantrasyonu ($\text{\%}$) CYG (b): Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$) ve H_2O_2 konsantrasyonu ($\text{\%}$) KG (c): Reaksiyon süresi (saat) ve H_2O_2 konsantrasyonu ($\text{\%}$) CYG (d): Reaksiyon süresi (saat) ve H_2O_2 konsantrasyonu ($\text{\%}$) KG 90

Şekil 4.18. Optimizasyon sonucunda önerilen koşulların tercih oranı ile değişimini açıklayan cevap yüzey grafikleri ve kontur grafikleri; Minimum proses maliyetinde maksimum metan üretimi için kullanılan optimizasyon şartlarında önerilen sonuçlara ait cevap yüzey grafiği (CYG) (a), Kontur grafiği (KG) (b),

Maksimum metan üretimi için kullanılan optimizasyon şartlarında önerilen sonuçlara ait cevap yüzey grafiği (CYG) (c), Kontur grafiği (KG) (d). 93

Şekil 4.19.(b). 1) Ham numune, **(2)** Maksimum ön arıtma koşullarında (100°C reaksiyon sıcaklığı, 24 saat reaksiyon süresi, %7 KM miktarı, %3 H₂O₂ konsantrasyonu) muamele edilen numune, **(3)** Minimum proses maliyetinde maksimum metan üretimi amacıyla belirlenen optimizasyon koşullarında (50°C reaksiyon sıcaklığı, 6 saat reaksiyon süresi, %7 KM miktarı, %1,03 H₂O₂ konsantrasyonu) muamele edilen numune, **(4)** Maksimum metan üretimi amacıyla belirlenen optimizasyon koşullarında (50°C reaksiyon sıcaklığı, 6 saat reaksiyon süresi, %6,96 KM miktarı, %2,79 H₂O₂ konsantrasyonu) muamele edilen numunelerin 0-1760 cm⁻¹ dalga boylarına ait FTIR spektrumları 97

Şekil 4.20. (1) Ham numune, **(2)** Maksimum ön arıtma koşullarında (100°C reaksiyon sıcaklığı, 24 saat reaksiyon süresi, %7 KM miktarı ve %3 H₂O₂ konsantrasyonu) muamele edilen numune, **(3)** Minimum proses maliyetinde maksimum metan üretimi amacıyla belirlenen optimizasyon koşullarında (50°C reaksiyon sıcaklığı, 6 saat reaksiyon süresi, %7 KM miktarı ve %1,03 H₂O₂ konsantrasyonu) muamele edilen numune, **(4)** Maksimum metan üretimi amacıyla belirlenen optimizasyon koşullarında (50°C reaksiyon sıcaklığı, 6 saat reaksiyon süresi, %6,96 KM miktarı ve %2,79 H₂O₂ konsantrasyonu) muamele edilen numunenin Van Soest analiz sonuçları 101

Şekil 4.21. TEM görüntüleri; (1) Ham numune, **(2)** Maksimum ön arıtma koşullarında (100°C reaksiyon sıcaklığı, 24 saat reaksiyon süresi, %7 KM miktarı ve %3 H₂O₂ konsantrasyonu) muamele edilen numune, **(3)** Minimum proses maliyetinde maksimum metan üretimi amacıyla belirlenen optimizasyon koşullarında (50°C reaksiyon sıcaklığı, 6 saat reaksiyon süresi, %7 KM miktarı ve %1,03 H₂O₂ konsantrasyonu) muamele edilen numune, **(4)** Maksimum metan üretimi amacıyla belirlenen optimizasyon koşullarında (50°C reaksiyon sıcaklığı, 6 saat reaksiyon süresi, %6,96 KM miktarı ve %2,79 H₂O₂ konsantrasyonu) muamele edilen numune 103

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Biyokütlenin enerji dönüşüm süreçleri ve oluşan ürünler	4
Çizelge 2.2. Lignoselülozik biyokütlenin içerikleri (% kuru bazda) (Limayem vd. 2012; Sarkar vd. 2012; Schmitt vd. 2012)	5
Çizelge 2.3. Hidrojen peroksit ve radikallerin reaksiyon sistemindeki görevleri ile aktif oldukları pH değerleri ve standart indirgenme potansiyelleri	12
Çizelge 2.4. H ₂ O ₂ katalizlenmiş sistemlerde radikallerin yarı reaksiyonları ve standart indirgenme potansiyelleri	14
Çizelge 2.5. Dallı darı'ya uygulanan çeşitli ön arıtma yöntemleri ile ilgili literatürde mevcut çalışmalar	17
Çizelge 2.6. Biyogazın genel özellikleri	22
Çizelge 2.7. Biyoetanolün yakıt özelliklerinin karşılaştırılması	25
Çizelge 2.8. Biyoetanol üretimi için kullanılan hammaddelerin biyoetanol üretim verimleri	28
Çizelge 3. 1. Karakterizasyon analizleri ve kullanılan ekipmanlar	36
Çizelge 3.2. AHP ön arıtma prosesinde kullanılan bağımsız değişkenler ve seviyeleri	39
Çizelge 3.3. Cevap yüzey yöntemi, merkezi kompozit tasarım kullanılarak Design Expert programı tarafından önerilen deneyler	40
Çizelge 3.4. BMP testi için gerekli makro elementler ve konsantrasyonları	43
Çizelge 3.5. BMP testi için gerekli mikro elementler ve konsantrasyonları	44
Çizelge 3.6. Maya çoğaltma için hazırlanan besiyeri ortamı	48
Çizelge 4.1. Dallı darı karakterizasyon analiz sonuçları	51
Çizelge 4.2. Merkezi kompozit tasarım ile önerilen AHP ön arıtma deneyleri ve bağımlı değişkenlere ait sonuçlar	73
Çizelge 4.3. çKOİ değişim modeline ait ANAVO testi sonuçları	75
Çizelge 4.4. çKOİ değişim modeline ait istatistiksel analiz sonuçları	75
Çizelge 4.5. çİndŞeker değişim modeline ait ANAVO testi sonuçları	81
Çizelge 4.6. çİndŞeker değişim modeline ait istatistiksel analiz sonuçları	81
Çizelge 4.7. BMP modeline ait ANAVO testi sonuçları	88

Çizelge 4.8. BMP modeline ait istatistiksel analiz sonuçları.....	88
Çizelge 4.9. Minimum proses maliyetinde maksimum BMP üretimi için kullanılan optimizasyon şartları ve önerilen sonuçlar.....	92
Çizelge 4.10. Maksimum BMP üretimi için kullanılan optimizasyon şartları ve önerilen sonuçlar	92
Çizelge 4.11. Minimum proses maliyetinde maksimum metan üretimi için validasyon deney sonuçları	94
Çizelge 4.12. Maksimum BMP üretimi için validasyon deney sonuçları.....	94
Çizelge 4.13. FTIR spektrumlarına ait dalga boylarının ham numuneye ait spektrum ile karşılaştırılması	99
Çizelge 5.1. Cevap değişkenlerine ait modeller ve modeller için hesaplanan R^2 ve Adj- R^2 değerleri	106
Çizelge 5.2. Minimum proses maliyetinde maksimum metan üretimi ve maksimum metan üretimi için program tarafından önerilen AHP ön arıtma koşulları.....	106
Çizelge 5.3. Minimum proses maliyetinde maksimum metan üretimi ve maksimum metan üretimi optimizasyonları için validasyon deney sonuçları	107

1. GİRİŞ

Hızla artan nüfus ve endüstrinin gelişmesine paralel olarak enerjiye olan talep miktarı da her geçen gün artmaktadır. Çeşitli amaçlarla kullanılan petrol ürünleri bu payda önemli bir yere sahiptir. Bununla birlikte, dünyada olduğu gibi ülkemizde de hızla artan petrol fiyatları karşısında enerji kaynakları çok hızlı bir şekilde değişim göstermektedir. Enerji tüketimindeki artış ile enerji arzı karşılaştırıldığında, alternatif enerji kaynaklarının geliştirilmesine olan ilginin hızla arttığı gözlenmektedir. Campbell ve Laherre (1998), dünyanın hali hazırda pik ham petrol üretim seviyesinde olduğunu ve gelecek on yıllarda ham petrol üretiminde kararlı bir düşüş olacağını tahmin etmişlerdir. Daha iyimser tahminler ise dünyanın pik ham petrol üretiminin gelecek 20 yılda olacağını belirtmektedir (Wood vd. 2003). Dünyada fosil yakıtların azalması nedeniyle petrol fiyatlarında da hızlı bir değişim gözlenmekte ve kaynak hakimiyeti için önemli rekabet ve savaşlar yaşanmaktadır. Bu doğrultuda temiz enerji olarak nitelendirilen yenilenebilir enerji kaynakları (güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, jeotermal enerji, dalga enerjisi ve biyokütle enerjisi) ham petrol bağımlılığının azaltılmasında umut vaat eden alternatif kaynaklardır.

Biyokütle, çevre dostu, yenilenebilir, her yerde yetiştirilebilen, sosyo-ekonomik gelişme sağlayan, elektrik üretilebilen ve taşıtlar için yakıt elde edilebilen stratejik bir enerji kaynağı olarak görülmektedir (Türkiye’de Enerji ve Geleceği 2007). Tarımsal atıklar ve enerji bitkileri biyokütle enerjisi olarak alternatif yenilenebilir enerji kaynakları arasına girmiştir. Enerji kaynağı olarak yetiştirilen bu bitkiler ile çölleşme, erozyon ve fakirleşme sorunlarının çözülmesine katkı sağlanmasının yanında artan enerji ihtiyacının karşılanmasına da katkı sağlayarak çözüm üretilmesi mümkündür. Biyokütle doğrudan yakılarak veya çeşitli süreçlerle yakıt kalitesi artırılıp, mevcut yakıtlara eşdeğer özelliklerde alternatif biyoyakıtlar (biyometan, biyoetanol ve biyodizel gibi) üretilerek enerji teknolojisinde değerlendirilmektedir.

Günümüzde insani tüketim amaçlı üretilen tarım ürünlerinin enerji üretiminde kullanılması, gıda pazarında gıda fiyatları üzerinde potansiyel baskılar yaratmaktadır. Bu sebeple, biyokütleden biyoyakıt üretiminde besin kaynağı olarak kullanılmayan lignoselülozik kaynakların, tarımsal atıkların ve enerji bitkilerinin kullanılması önem arz etmektedir. Lignoselülozik yapının biyolojik parçalanmaya dirençli ve sağlam olması sebebiyle biyoyakıt üretimi için fermantasyon prosesleri öncesinde ön arıtma proseslerinin uygulanması gerekmektedir.

Bu yüksek lisans tezinin amacı Ülkemizde yetiştiriciliğine pilot ölçekte yeni başlanılan enerji bitkisi dallı darının biyoyakıt üretim potansiyelinin araştırılmasıdır. Bu kapsamda lignoselülozik kökenli enerji bitkisi dallı darıdan etanol ve biyogaz olmak üzere iki biyoyakıt üretim veriminin artırılması için dallı darıya alkali hidrojen peroksit (AHP) ön arıtma uygulanarak AHP ön arıtma proses veriminin incelenmesi hedeflenmiştir.

Bu tez çalışması enerji bitkisinden biyoyakıt üretim için kimyasal (AHP ön arıtma) ve biyoteknolojik prosesleri (etanol ve biyogaz fermantasyonu) kombine eden bir prosesin geliştirilmesi için proses optimizasyonu konusuna odaklanmıştır. Literatürde dallı darıdan biyoyakıt üretimi için AHP ön arıtma prosesinin optimizasyonunun yapıldığı bir çalışma mevcut değildir. Bu kapsamda literatürde

önemli bir açığın doldurması sağlanmış olacaktır. Ayrıca, pilot ölçekli olarak Ülkemizde yetiştiriciliği yapılan dallı darının yem sanayi dışında biyoyakıt sektöründe kullanılabilme potansiyeline katkı sağlayacak bilginin üretilmesi de sağlanmış olacaktır.

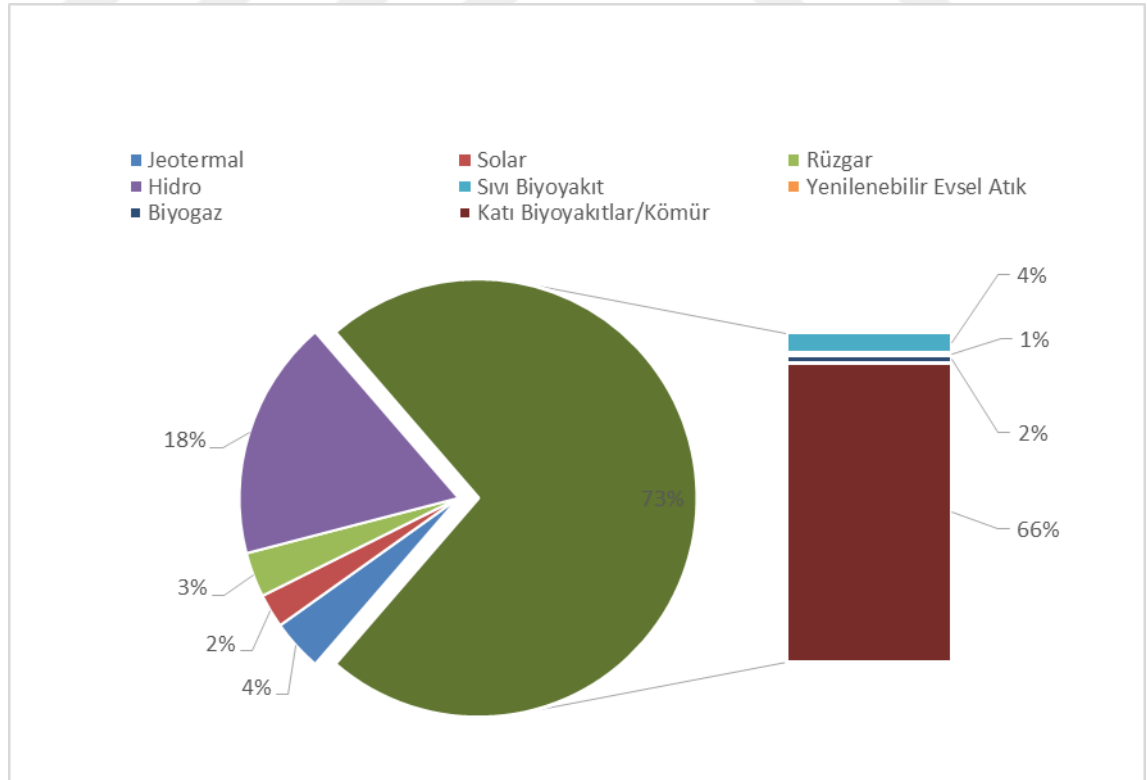


2. KAYNAK TARAMASI

2.1. Dünya’da ve Türkiye’de Enerji Kullanımı

Gelişen teknoloji ve artan nüfusa paralel olarak enerjiye olan talep her geçen gün artmaktadır. Dünya’da birincil enerji kaynaklarına arz 1973 yılında 6,101 Mtoe (milyon ton eşdeğeri) iken, 2014 yılında 13,699 Mtoe’ne ulaşmıştır. 2014 yılında bu değer %31,3’ü petrolden, %28,6’sı kömürden, %21,2’si doğalgazdan, %10,3’ü biyoyakıt ve atıktan, %4,8’i nükleerden, %2,4’ü hidroden ve %1,4’ü diğer kaynaklar sağlanmıştır. Toplam enerji tüketimi ise 1973 yılında 4,661 Mtoe iken, 2014 yılında 9,425 Mtoe’e ulaşmıştır. 2014 yılındaki bu tüketimin %39,9’u petrolden, %18,1’i elektrikten, %15,1’i doğalgazdan, %12,2’si biyoyakıt ve atıktan, %11,4’ü kömürden ve %3,3’ü diğer kaynaklardan sağlanmıştır. Yakıtlardan kaynaklanan CO₂ salınımlarını incelendiğinde 1973 yılında 15,458 Mt (milyon ton) olan CO₂ emisyonu, 2014 yılında artan sanayileşme ile birlikte 32,381 Mt’a ulaşmıştır. 2014 yılında salınan CO₂’in %45,9’u kömürden, %33,9’u petrolden, %19,7’si doğalgazdan ve %0,5’i diğer kaynaklardandır (IEA 2016a).

2014 dünya yenilenebilir enerji arzında katkısı olan kaynakların dağılımı Şekil 2.1’de verilmiştir. Dünya yenilenebilir enerji kaynakları arzı değerlendirildiğinde, %72,8’lik paya sahip biyokütle enerjisi kaynaklarının %66,2’sininin katı biyoyakıtlar/kömür, %4,1’inin sıvı biyoyakıtlar, %1,6’sının biyogaz ve %0,8’inin evsel kaynaklardan sağlandığı tespit edilmiştir. Dünya’da birincil enerji kaynaklarına arzda %2,4 olan hidro (su) katkısı, yenilenebilir enerji kaynaklarına arzda % 17,7 olarak gözlenmiştir (IEA 2016b).



Şekil 2.1. 2014 Dünya yenilenebilir enerji arzında katkısı olan kaynakların dağılımı

Enerji tüketim miktarlarının Ülkemizdeki durumu incelendiğinde ise Türkiye'deki birincil enerji kaynaklarına talebin 1973 yılında 24,4 Mtoe iken, 2015 yılında 129,7 Mtoe'ne ulaştığı görülmektedir. 2005 yılında 84,2 Mtoe olan enerji arzı 2015 yılına kadar %54 artış göstermiştir. 2015 yılında gözlenen 129,7 Mtoe arzın %27,3'ü kömürden, %30,2'si doğalgazdan, %30,1'i petrolden, %2,5'i biyoyakıtlar ve atıktan, %4,4'ü hidrojen (su), %3,7'si jeotermalden, %0,7'si solardan, %0,8'i rüzgardan ve %0,3'ü elektrik enerjisinden karşılanmıştır. 2015 yılı enerji arzına olan katkının %12,1'sini oluşturan yenilenebilir enerji miktarı 15,7 Mtoe olarak hesaplanmıştır. %12,1 olan yenilenebilir enerji arzına katkı %2,5 biyoyakıtlar ve atık, %4,4 hidro, %3,7 jeotermal, %0,7 solar ve % 0,8 rüzgar enerjisi kaynaklarından sağlanmıştır. 2012 yılından günümüze rüzgar ve jeotermal enerjisi arzında sırasıyla %97, 2 ve %112, 7 artış gözlenmiştir (IEA 2016c).

2.2. Biyokütleden Enerji Üretimi

Biyokütle enerjisi, biyokütlenin elektrik, ısı ve sıvı yakıtlara dönüştürülmüş halidir (Herzog vd. 2001). Biyokütleden enerji üretimi için kullanılan hammaddeler bitki, orman ve ahşap endüstrisi atıkları, enerji bitkileri, tarımsal atıklar, evsel atıklar ve alglerdir (Khan 2009). Biyokütleden enerji üretimi; kullanılan kaynağın türüne, miktarına, kimyasal içeriğine, enerji içeriğine, elde edilecek enerji türüne, çevresel ve ekonomik şartlara bağlı olarak farklılık göstermektedir (McKendry 2002). Yenilenebilir kaynak olan biyokütleden elde edilen enerji, kimyasallar ve yakıt üretimi amacıyla fosil yakıtların tüketilmesi ile birlikte ortaya çıkan CO₂ gazının azaltılması açısından önemlidir (Klass 1998). Günümüzde uygulanmakta olan biyokütle enerjisi dönüşüm süreçleri ve oluşan ürünler Çizelge 2.1'de sunulmuştur (Jäger-Waldau ve Ossenbrink 2004).

Çizelge 2.1. Biyokütlenin enerji dönüşüm süreçleri ve oluşan ürünler

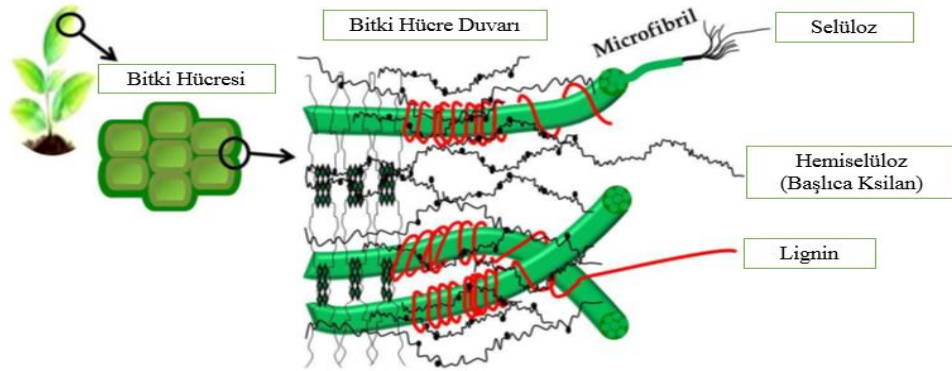
Biyokütlenin Enerji Dönüşümü	Oluşan Ürünler
Kömürle birlikte/Direkt yakma	Isı (ısıtma, proses ısısı, elektrik, buhar, yemek pişirme)
Anaerobik arıtım	Biyogaz, metan, karbondioksit
Gazlaştırma	Metanol, elektrik, hidrokarbon esaslı yakıtlar, buhar, ısı, hidrojen
Hidroliz ve alkolik fermentasyon	Etanol
Sıvılaştırma	Sıvı yakıt
Piroliz/kömürle birlikte piroliz	Biyoyağ, gaz, kok
Ekstraksiyon	Biyodizel

2.3. Lignoselülozik Biyokütle

Lignoselülozik atıklar genelde tarımsal üretim sonucu ortaya çıkan, selüloz, hemiselüloz ve lignin olmak üzere üç ana madde içeren atıklardır. Ayrıca bu atıklar biyoetanol üretimi gibi yenilenebilir enerji ve kimyasal üretimi için önemli bir girdidir (Conde-Mejía vd. 2012; Limayem vd. 2012). Gıda değeri olmayan çeşitli lignoselülozik bitkiler veya gıda değeri olan lignoselülozik biyokütlenin ekonomik değeri düşük sap ve kök gibi kullanılmayan kısımları biyoetanol ve biyogaz üretimi için değerlendirilebilmektedir. Tarımsal artık olarak nitelendirilen sap ve kök gibi lignoselülozik atıkların yapısında bulunan makro moleküllerin şekere ve sonrasında etanole yüksek verimle dönüştürülmesi için dünya çapında büyük çaba harcanmaktadır (Karagöz 2013). Şekil 2.2’de yapısı verilen lignoselülozik maddeler; hemiselüloz, selüloz ve lignin olarak adlandırılan üç farklı tipteki polimerin birleşmesinden oluşmaktadır (Fengel ve Wegener 1984). Lignoselülozik biyokütlenin kuru bazda yüzde hemiselüloz, selüloz, lignin ve kül vs. içerikleri Çizelge 2.2’de verilmektedir.

Çizelge 2.2. Lignoselülozik biyokütlenin içerikleri (% kuru bazda) (Limayem vd. 2012; Sarkar vd. 2012; Schmitt vd. 2012)

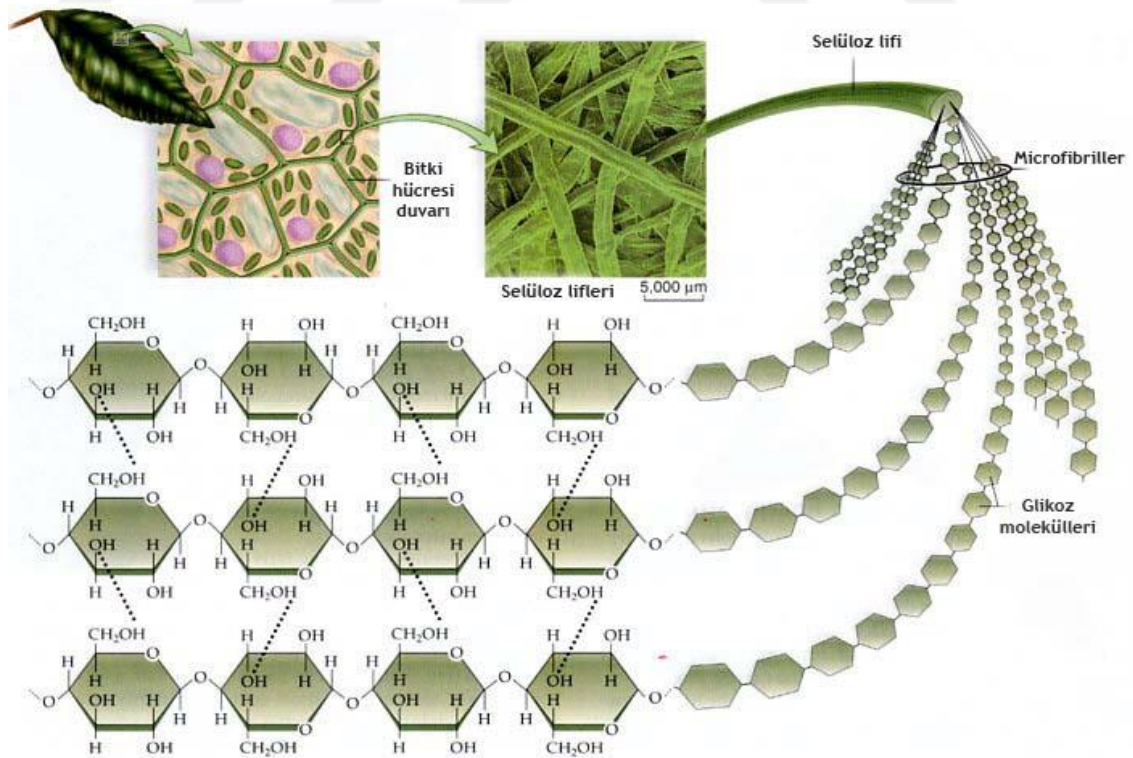
Ham Madde	Hemiselüloz (%)	Selüloz (%)	Lignin (%)	Diğer (Kül vs.) (%)
Tarımsal atıklar	25-50	37-50	5-15	12-16
Ahşap (Sert)	25-40	45-47	20-25	0,8
Ahşap (Yumuşak)	25-29	40-45	30-60	0,5
Çim	35-50	25-40	-	-
Atık kağıtlar	12-20	50-70	6-10	-
Gazete	25-40	40-55	18-30	-
Dallı Darı (<i>Panicum virgatum</i>)	30-35	40-45	12	-
Pirinç sapı	19-27	32-47	5-24	12,4
Buğday samanı	20-30	35-45	8-15	10,1
Mısır sapı	21,3	42,6	8,2	4,3
Yaprak ve çim	10,5	15,3	43,8	-
Yiyecek atığı	7,2	55,4	11,4	-



Şekil 2.2. Lignoselülozik biyokütlenin yapısı (Ratanakhanokchai vd. 2013)

2.3.1. Selüloz

Selüloz, α -glukoz birimlerinin β (1 $\rightarrow$ 4) glukozit bağlarıyla birbirine bağlanması sonucu oluşan doğrusal zincir yapıya sahip polisakkarit bir bileşiktir ve nişasta gibi $(C_6H_{10}O_5)_n$ formülüyle belirtilmektedir (Updegraff 1969, Crawford 1981). Selüloz zincirlerinin hidrojenle birleşmesi ile “mikrofibril” yapılar oluşmaktadır (Ha vd. 1998). Mikro fibriller birbirlerine hemiselülozlar ve farklı şekerlerin amorf polimerleriyle bağlanmakta ve ligninle çevrelenmektedir. Mikro fibriller birleşerek yığınlar ya da makrofibril formları ile bulunabilmektedirler (Delmer ve Amor 1995). Selülozun genel yapısı Şekil 2.3’de verilmiştir.



Şekil 2.3. Selülozun genel yapısı

2.3.2. Hemiselüloz

Hemiselüloz, lignoselülozik biyokütlenin yaklaşık olarak %30'unu oluşturan ve selülozdan sonra gelen ikinci önemli polisakkarit kısmıdır (McMillan 1994). Selülozun yanı sıra ksiloz, arabinoz gibi 5 karbonlu şekerler ve galaktoz, maltoz gibi 6 karbonlu şekerlerden oluşan heteropolimer yapıya sahiptir. Selülozik yapı tüm biyokütlelerde aynı olmasına rağmen hemiselülozun yapısı ve diziliş şekli değişim gösterebilmektedir. Bitki materyallerinin birçoğunda hemiselüloz 1/3 ile 1/4 arasındadır ve bitki türüne göre değişim göstermektedir. Örneğin, dallı darı bitkisinde 2 çeşit hemiselüloz vardır (Akkiriş 2012).

2.3.3. Lignin

Lignin, selüloz ve hemiselüloz ile birlikte doğada en fazla bulunan diğer bir polimerdir ve kendine ait hücre duvarı bulunmaktadır. Ayrıca heteropolimer ve amorf yapıdan oluşmaktadır. Bitki gövdesinde dayanıklılığı sağlamak, oksidatif ve mikrobiyal durumlara karşı direnç oluşturmak esas görevleri arasındadır (Hendriks ve Zeeman 2009). Yapısında üç değişik fenolik asit barındıran lignin karmaşık bir yapıdadır ve bunlar monolignoller olarak adlandırılmaktadır. Monolignollerin oranları lignoselülozik biyokütleye göre farklılık göstermektedir. Örneğin, dallı darı bitkisinde bu fenolik asitler eşit miktardadırlar (Keshwani 2009).

2.4. Dallı Darı Bitkisi ve Biyoyakıt Üretimindeki Yeri

Dallı darı; C4 yapısında, çok yıllık, salkımlı otların bir benzeri olup tohum ile üretilen ve ilk gelişimi yavaş olan bir bitkidir. Bitki, sap gövde üzerinde gelişmekte ve 0,5-2,7 m'ye kadar uzayabilmektedir (Beaty vd. 1978; Christian ve Elbersen 1998; Moser ve Vogel 1995). Dallı darı yüksek şeker içeriği ve düşük bakım ihtiyaçları nedeni ile yenilenebilir enerji üretiminde kullanılmaya elverişli lignoselülozik yapıya sahip, ülkemiz iklim koşullarında yetiştirmeye elverişli bir enerji bitkisidir. Bu nedenle son yıllarda ülkemizde yetiştiriciliği ile ilgili yapılan araştırmalar önem kazanmıştır.

Dallı darı, Amerika Birleşik Devletleri (ABD) Enerji Bakanlığı tarafından model enerji bitkisi olarak tanımlanmıştır (McLaughlin 1993). Dallı darı yüksek verim, marjinal arazi kalitesinde sürdürülebilirlik, düşük su ve besleyici gereksinimi, çevresel faydalar ve çoklu kullanım amaçları için fleksibilite sunması nedeniyle umut vaat eden bir bitkidir (McLaughlin vd. 1999). Dunn vd. (1993), çok yıllık bitki dallı darı ile ilişkili faydaları daha az yoğun tarımsal mekanizasyon talebi, daha az enerji ve agrokimyasal kullanımı ve toprak ile vahşi hayat üzerine pozitif etkiler olarak belirtmiştir.

Dallı darı'nın biyokütle verimi 15 Mg/ha olarak kabul edildiğinde (Parrish ve Fike 2005), adapte olmuş dallı darı çeşitlerinden teorik potansiyel etanol üretiminin 5000-6000 L/ha olacağı tahmin edilmektedir. Schmer vd. (2008) tarafından daha gerçekçi biyokütle verimi rapor edilmiş ve teorik etanol veriminin 2000-4000 L/ha olacağı bildirilmiştir. Mısır nişastası (Gulati vd. 1996) ve mısır koçanından (Perlack ve Turhollow 2003) üretilebilecek teorik etanol verimleri sırasıyla, yaklaşık 4000 L/ha ve 2000 L/ha olarak verilmiştir. Bununla birlikte, Perlack ve Turhollow (2003), toprak kalitesinin sağlanabilmesi için büyük miktarda mısır koçanının tarlada bırakılması nedeniyle, mısır koçanından elde edilebilecek gerçek etanol veriminin çok daha düşük

olacağını (700-800 L/ha) belirtmişlerdir. Sonuç olarak, alternatif enerji bitkisi dallı darıdan üretilebilecek etanol miktarının mısır ve mısır koçanından daha fazla olacağı tahmin edilmektedir.

Biyokütle enerji kaynağı olarak yetiştirilen bu bitkiler, enerji ihtiyacına cevap vermesinin yanı sıra çölleşme, erozyon ve yoksullaşma sorunlarına da çözümler üretebilmektedir. Dallı darı, tohumla üretilmesinden dolayı ilk tesis maliyeti düşüktür. Kurağa dayanıklı ve verimsiz toprakların daha iyi değerlendirilmesini sağlamaktadır (Başer vd. 2008).

2.5. Lignoselülozik Biyokütlenin Hidrolizini Etkileyen Faktörler

Lignoselülozik biyokütlenin kompleks yapısı sebebiyle dönüşüm proseslerinde hidrolizi etkileyen faktörler bulunmaktadır. Ulaşılabilir yüzey alanının etkisi, selüloz kristalinitesi, lignin ve hemiselüloz etkisi biyokütlenin hidrolizini etkileyen faktörler arasındadır (Taherzadeh ve Karimi 2008).

Selülozun 2/3'ü kristalin yapı içerisindedir (Chum vd. 1985; Taherzadeh ve Karimi 2008). Selülaz enzimleri daha ulaşılabilir kısım olan amorf bölgeyi kolayca hidrolize edebilirken, ulaşılması zor olan kristalin kısmın parçalanmasında etkisiz kalmaktadırlar. Bu sebeple, yüksek kristalinitesi olan selülozun enzimatik hidrolize karşı daha dirençli olabileceği bilinmekte ve kristalinitedeki azalmayla beraber lignoselülozik biyokütlenin parçalanmasının geniş bir oranda artacağı öngörülmektedir (Marsden ve Gray 1985; Taherzadeh ve Karimi 2008).

Lignin bol miktarda çapraz bağa sahiptir ve kimyasal parçalanmaya karşı dirençlidir (Uraki vd. 2007). Lignoselülozların bütünlüğünden, yapısal rijitliğinden ve şişmesinin engellenmesinden sorumludur. Bu sebepten, lignin içeriği ve dağılımı, lignoselülozik materyallerin enzim ulaşılabilirliğine etki ederek, enzimatik parçalanmaya karşı direncinden sorumlu faktörlerin en önemlisidir (Wyman 1996). Lignin giderimiyle hidroliz hızındaki iyileşmenin sebebi, ligninin gideriminden sonra gözeneklerdeki populasyon artışı sayesinde enzimlere uygun ulaşılabilir yüzey alanının elde edilmesiyle ilişkili bir durumdur (Taherzadeh ve Karimi 2008).

Hemiselüloz, selüloz fiberlerinin etrafını sarmakta ve selülozu enzimatik saldırılara karşı koruyan fiziksel bir bariyer görevi görmektedir. Bu sebeple hemiselüloz hidrolizi etkileyen önemli bir faktördür ve hemiselülozun giderimi enzimatik hidrolizin geliştirilmesini sağlamaktadır (Wyman 1996).

Lignin ve hemiselülozun gideriminden sonra enzimatik hidrolizin geliştirilmesinin asıl sebebi ulaşılabilir yüzey alanı ile ilişkili bir durumdur. Bu sebeple birçok çalışmada, hidrolizi kısıtlayan tek faktör ulaşılabilir yüzey alanının etkisi olarak dikkate alınmaktadır (Taherzadeh ve Karimi 2008).

2.6. Ön Arıtma Yöntemleri

Lignoselülozik atıkların yapısında hemiselüloz ve selüloz molekülleriyle kompleks oluşturan lignin bulunmaktadır. Ligninin yapıdan uzaklaştırılması sonraki basamakların etkinliği açısından önemli bir işlemdir. Selüloz ve hemiselülozu ligninden ayırmak için

hammadde çoğunlukla ısı, asit veya alkali gibi ön işlemlere tabi tutulmaktadır. Lignoselülozik atıkların ön arıtmaya tabi tutulmasındaki amaç lignin bariyerlerinin yıkılması, yüzey alanının genişletilmesi ve selüloz kristalinitesinin azaltılmasıdır (Verma vd. 2011). Hemiselülozun kısmi ya da tam hidrolizinin ardından selüloz sakkarifikasyonunun başarı ile gerçekleştirilmesi için selülozun kristalin yapısının tahrip edilmesi gerekmektedir. Bu işlem ön arıtma prosesi esnasında gerçekleşmektedir (Kumar vd. 2009).

2.6.1. Fiziksel ön arıtma yöntemleri

Fiziksel ön arıtma işlemleri mekanik olarak küçültme işleminin yapıldığı prosesler ile ultrases ve mikrodalga ön arıtma olmak üzere iki alt başlıkta toplanmaktadır.

2.6.1.1. Mekanik parçalanma

Çeşitli kesici, parçalayıcı araçlar yardımıyla maddenin partikül boyutu küçültülerek spesifik yüzey alanı ve por boyutları arttırılmaya çalışılmaktadır. Partikül boyutlarını 0,2-2 mm aralığında küçültme prosesler freze (milling); 2-10 mm aralığında küçültme öğütme (grinding) ve 10-30 mm aralığında küçültme doğrama (chipping) olarak adlandırılmaktadır. Yapılan bu fiziksel işlemler sonrasında biyokütlenin polimerizasyon derecesi, kristalinitesi azalmakta ve enzimatik parçalanabilirliği artmaktadır (Taherzadeh ve Karimi 2008). Uygulanacak işlem için enerji ihtiyacı parçacık boyutunun küçülmesiyle artmaktadır. Dolayısıyla mekanik ön işlem teknikleri zaman alan, enerji gerektiren ve pahalı proseslerdir.

2.6.1.2. Ultrases ön arıtma

Ultrases ön arıtma; ses ile birlikte desteklenen kimyasal oksidasyon sürecidir. Son yıllarda atıksu ve arıtma çamurlarına uygulanan bu yöntemde, güçlü ses kullanılması ile birlikte kavitasyon mekanizması ya da kimyasal oksidasyon ile kirleticilerin uzaklaştırılması sağlanmıştır. Bu yöntemde amaç, uygulanan kimyasal reaksiyonlar uygun sıcaklık ve basınç koşullarında hızlandırılarak, atıksu içerisindeki toksik maddelerin mümkün olan en az zararlı nihai ürünlere dönüştürülmesidir (Mason vd. 1996). Kavitasyon, bir süspansiyonda biyokütlenin önemli ölçüde bozulmasına neden olmaktadır. Katı-sıvı ara yüzeyi yakınında asimetrik kabarcık çökerek partikülleri parçalayan ve yüzey alanlarını arttıran sıvı jetleri üretmektedir (Rehman vd. 2013).

2.6.2. Fiziko-kimyasal ön arıtma yöntemleri

2.6.2.1. Amonyak fiber patlatma (AFP)

Bu proses alkali ortamda gerçekleştirilen bir fiziko-kimyasal işlemdir. Biyokütle yüksek sıcaklık (90-100 °C) ve basınç altında susuz sıvı amonyak ile işleme tabi tutulmakta ve buhar patlatmasında olduğu gibi biyokütle hızlı bir şekilde fiziksel ve kimyasal olarak parçalanmaktadır. Yapılan çalışmalar AFEX metodunun özellikle düşük miktarlarda lignin içeren lignoselülozik maddelere uygulanmasının daha verimli olduğunu göstermiştir (Taherzadeh ve Karimi 2008).

2.6.2.2. Sıcak su ile ön arıtma

Lignoselülozik maddelerin parçalanması için sıcak su ile kaynatılması oldukça eski bir yöntem olup kağıt endüstrisinde kullanılmaktadır. Yüksek basınç altında sıcak su ile işleme tabi tutulan biyokütle proses sonucunda ligninden büyük oranda arınmaktadır. Su sıcaklığı 100-374,2°C ve basınç kullanılarak suyun sıvı halde kalması sağlandığında su normal şartlardaki dielektrik sabitinden daha düşük bir dielektrik sabitine sahip olmakta ve iyonlaşma ürünü sayısı artmaktadır. Bu nedenle biyokütle hidrolizi için etkili bir ortam hazırlanmış olmaktadır (Kurtuluş 2010).

2.6.2.3. Buharla patlatma ön arıtma

Buharla patlatma ön arıtmada, basıncın aniden düşürülmesi ile birlikte ürünler patlayıcı etkisi olan basınç azalması ile karşılaşmaktadırlar. Yüksek basınç ile yüksek sıcaklıkta (160-260°C) birkaç saniyeden birkaç dakikaya (30 sn'den 20 dk'ya) kadar uygulanabilmektedir. Örnek olarak, bir çalışmada 210°C, 4 dk. buharla patlatma ön arıtma uygulanan numunede %95'den fazla selüloz giderimi, %60 civarlarında enzim hidroliz verimi ile %41 civarında ksiloz giderimi elde edilmiştir (Negro vd. 2003).

2.6.3. Kimyasal ön arıtma yöntemleri

2.6.3.1. Asit ajanlar ile ön arıtma

Asit ajanı ile ön arıtmanın amacı, hemiselüloz fraksiyonun çözünebilir hale geçirilip biyokütleden ayrılmasının sağlanmasıdır. Bu amaçla seyreltik veya konsantre halde H₂SO₄, HCl gibi asitler sıklıkla kullanılmaktadır. Düşük sıcaklıkta konsantre asitin kullanıldığı konsantre asit hidrolizi ve yüksek sıcaklıklarda düşük konsantrasyonlarda asitin kullanıldığı seyreltik asit hidrolizi olmak üzere iki farklı asit hidroliz prosesi mevcuttur. Konsantre asitin kullanıldığı proseslerde, konsantre asit çözeltisinin korozyona neden olması ve şeker monomerlerinin aşırı parçalanması sonucu inhibitör maddelerin ortaya çıkması nedeniyle çok tercih edilmeyen proseslerdir (Wyman 1996).

Lignoselülozik biyoetanol üretiminde yaygın olarak kullanılan proses yüksek sıcaklıklarda düşük konsantrasyonlarda asit ile gerçekleştirilen seyreltik asit hidrolizidir. Bu proses sonucunda uygulanan sıcaklığa, asit konsantrasyonuna ve reaksiyon süresine bağlı olarak bir miktar inhibitör madde oluşumu söz konusu olabilmektedir. Ancak, oluşan inhibitör madde konsantrasyonları konsantre asit hidrolizine oranla oldukça düşüktür.

Sun ve Chen tarafından 2005 yılında yayımlanan bir çalışmada çavdar sapları 121°C sıcaklıkta farklı konsantrasyonlarda (%0.6- 1.5) H₂SO₄ ile farklı reaksiyon sürelerinde (30-90 dk.) ön arıtma işlemine tabi tutulmuştur. En yüksek şeker üretim verimine (192 mg/g kuru çavdar sapı) 60 dk. reaksiyon süresinde %1.5 H₂SO₄ konsantrasyonunda muamele edilmiş çavdar saplarının enzimatik hidrolizi sonucunda ulaşılmıştır. Uygulanan reaksiyon sıcaklığı, asit konsantrasyonu ve uygulama süresine bağlı olarak monomerik şekerlerin asitle parçalanması sonucu furfural ve hidroksimetil furfural (HMF) gibi toksik maddeler ve ligninin parçalanması sonucu aromatik lignin bileşikleri oluşmaktadır (Saha vd. 2005).

Bir lignoselülozik maddenin asit ile ön arıtımının optimizasyonunda şeker oluşumunun yanı sıra inhibitör maddelerin oluşumu da göz önüne alınmalıdır.

2.6.3.2. Alkali ajanlar ile ön arıtma

Alkali ön arıtma işleminin mekanizması hemiselüloz ve lignin arasındaki çapraz ester bağlarının sabunlaşmasıdır. Alkali ön arıtmada gerçekleşen ilk reaksiyonlar çözülme ve sabunlaşmadır (Hendriks ve Zeeman 2009). Bu reaksiyonlar porozitenin ve iç yüzey alanının artmasına, biyokütlenin şişmesine neden olmakta ve böylece biyokütle enzimlerce daha kolay parçalanabilir hale getirilmektedir. Yüksek alkali konsantrasyonlarının kullanılması son grupların aşınmasına, çözünmüş polisakkaritlerin hidrolizine ve parçalanmasına neden olmaktadır.

Literatürde NaOH, Ca(OH)₂ ve amonyum kullanılarak gerçekleştirilmiş pek çok alkali ön arıtma işlemi raporlanmıştır. Yapılan çalışmalar düşük sıcaklıklarda, uzun bekleme sürelerinde ve yüksek alkali ortamda gerçekleştirilen ön arıtma işlemlerinin sakkarifikasyon verimini arttırdığını göstermiştir (Silverstein vd. 2007; Aita vd. 2011; Wu vd. 2011).

2.6.3.3. Oksidatif ön arıtma

Lignin'in biyolojik degradasyonunun hidrojen peroksit varlığında peroksidaz enzimiyle katalize olduğu 1989 yılında Azam tarafından yapılan bir çalışmayla saptanmıştır (Azzam 1989). Yapılan çalışmalar hidrojen peroksit ile ön arıtma yapılan lignoselülozik biyokütlelerin enzimatik hidroliz verimlerinin arttığını göstermektedir (Sun vd. 2002).

2.6.4. Biyolojik ön arıtma yöntemi

Lignoselülozik maddelerin biyolojik yöntemlerle degradasyonu günümüzde uygulanan diğer metotlara göre daha az çalışılmış ve hala çok etkin olarak kullanılmayan bir metottur. Lignoselülozik maddelerin biyolojik olarak ön arıtımında lignin ve hemiselüloz parçalayabilen mikroorganizmalar kullanılmaktadır. Bu amaçla kahverengi, beyaz ve yumuşak-çürükçül mantarlar kullanılmaktadır (Sanchez 2009). Bu mantarların lignoselülozik atıkların parçalanmasında kullanılmalarının sebebi peroksidaz ve lakkaz gibi lignini parçalayabilen enzimlere sahip olmalarıdır. Özellikle beyaz-çürükçül mantar, lignin giderimindeki başarısı nedeniyle diğer mantar türleri arasında öne çıkmaktadır (Kumar vd. 2009). Alınan sonuçlar lignoselülozik maddelerin biyolojik olarak ön arıtılması için en az 10 günlük süreye gereksinim olduğunu göstermektedir (Alvira vd. 2010). Uzun degradasyon süresi biyolojik ön arıtmanın en önemli dezavantajı olurken, prosesin kolaylığı, kimyasal madde gerektirmemesi, enerjiye ihtiyaç duyulmaması prosesi ekonomik ve ilgi çekici hale getirmektedir.

2.7. Alkali Hidrojen Peroksit (AHP) Ön Arıtma

2.7.1. Hidrojen peroksit'in temel özellikleri ve kimyası

Hidrojen Peroksit (H₂O₂) uzun zamandır su arıtma proseslerinde ve endüstriyel uygulamalarda kullanılan kuvvetli bir yükseltgeyicidir. H₂O₂, uygulama koşullarına

bağlı olarak geniş bir aralıktaki organik kirleticileri parçalama potansiyeline sahiptir. Su ile katalizlendiğinde H_2O_2 , organik kimyasalları parçalayan ya da farklı bir bileşiğe dönüştüren geniş bir çeşitlilikte serbest radikalleri ve diğer reaktif türleri oluşturmaktadır (Petri vd.2011).

H_2O_2 'in reaksiyon kimyası komplekstir. H_2O_2 'in moleküler ağırlığı 34 g/mol ve yoğunluğu $1,11\text{g/cm}^3$ 'dür (%30'luk çözelti). H_2O_2 kimyasında, hidroksil radikalleri ($OH^\bullet$), superoksit radikalleri ($O_2^{\bullet-}$) ve perhidroksil radikalleri ($HO_2^\bullet$) gibi radikaller önemli rol oynamaktadır. Farklı kimyasal koşullar altında farklı radikaller reaksiyona yön vermektedir ve reaksiyon; yükseltgeyici konsantrasyonu, katalist, inorganik ya da organik çözeltiler ve pH gibi parametreler tarafından kontrol edilmektedir. Bu durum performansı etkilediğinden bazı kirleticilerin parçalanması spesifik kimyasal koşullar altında gerçekleşmektedir. Çizelge 2.3'de H_2O_2 ve radikallerin reaksiyon sistemindeki görevleri ile aktif oldukları pH değerleri ve standart indirgenme potansiyelleri verilmiştir (Petri vd.2011).

Çizelge 2.3. Hidrojen peroksit ve radikallerin reaksiyon sistemindeki görevleri ile aktif oldukları pH değerleri ve standart indirgenme potansiyelleri

Türler	Formül	Standart İndirgenme Potansiyeli (V)	pH	Rol
Hidrojen peroksit	H_2O_2	1,776	pH<11,6	Güçlü yükseltgeyici, zayıf indirgeyici
Hidroksil radikalleri	$OH^\bullet$	2,59	pH<11,9	Güçlü yükseltgeyici
Superoksit anyon	$O_2^{\bullet-}$	-0,33	pH>4,8	Zayıf indirgeyici
Perhidroksil radikal	$HO_2^\bullet$	1,495	pH<4,8	Güçlü yükseltgeyici
Hidrojen peroksit anyon	HO_2^-	0,878	pH>11,6	Zayıf yükseltgeyici, zayıf indirgeyici
Fe iyonu (Fe IV)	FeO^{2+}	Bilinmiyor	Bilinmiyor	Güçlü yükseltgeyici
Çözünen elektronlar	$e^-(aq)$	-2,77	pH>7,85	Güçlü indirgeyici
Tekli oksijen	$^1O_2$	Uygunalabilir değil	Bilinmiyor	Dieller- Alder ve Ene reaksiyonları ile çökeltme
Atmosferik oksijen	O_2	1,23	Hiç	Zayıf indirgeyici

H_2O_2 süratli reaksiyon hızı nedeniyle reaktif transportu sınırlıdır. Bu nedenle de H_2O_2 'in ömrü genellikle saatler ve günler mertebesinde kısadır.

H_2O_2 genellikle katalizör veya aktivatör kombinasyonu ile uygulanmaktadır ve katalizlenmiş H_2O_2 tanımı H_2O_2 sistemleri tanımlamak için kullanılmaktadır.

Katalizlenmiş H_2O_2 sistemlerinde oluşan reaktif türler yükseltgeyicileri ve indirgeyicileri içermektedir. Çevre uygulamalarında katalizlenmiş H_2O_2 sistemlerin, organik kirleticilerin parçalanmasında ve detoksifikasyonunda yararlı olduğu kanıtlanmıştır. Katalizlenmiş H_2O_2 sistemleri çok sayıda farklı reaktif türleri ve mekanizmaları içermektedir. Bu reaktif türler organik kirleticilerin parçalanmasından ve dönüştürülmesinden sorumludur (Petri vd.2011).

Temel olarak katalizlenmiş H_2O_2 sistemlerin parçalama mekanizması; 1. direkt oksidasyon ve 2. serbest radikaller ve diğer reaktif türlerin etkileriyle açıklanmaktadır. Direkt oksidasyon, reaktant ve H_2O_2 arasında direkt elektron transfer reaksiyonu olarak tanımlanmaktadır. Oksidantları parçalamaya hizmet eden bazı biyolojik enzimler dışında, organik maddeler ve H_2O_2 arasındaki direkt oksidasyonun az önemli olduğu düşünülmektedir. H_2O_2 , bir çok organik bileşiğin direkt oksidasyonu için tercih edilen potansiyel olan yüksek standart indirgeme potansiyelinde iken ($E^\circ=1.776V$), bu reaksiyonların genellikle önemli olacak kadar yavaş olduğu düşünülmektedir (Petri vd.2011).

Organik kirleticilerin parçalanmasında görev alan bilinen ve şüphelenilen çok sayıda serbest radikal ve diğer reaktif türler bulunmaktadır. Bu radikaller H_2O_2 ve bazı katalistler arasındaki reaksiyonlar sonucunda oluşmaktadır. Genellikle, H_2O_2 katalizlenmiş sistemlerde bu radikallerin bulunmalarını ve önemlerini belirlemek oldukça zordur. Bu radikallerin yarılanma sürelerinin saniyeler ve bazen de milisaniyeler mertebesinde olması nedeniyle sistemde kalma süreleri kısadır. Bu nedenle de konvansiyonel direkt analiz metotları bu radikalleri ölçmek ve miktarlarını tespit etmekte kullanılamamaktadır. Bunun yerine, sistemde mevcudiyetleri veya yoklukları oldukça kompleks direkt olmayan kimyasal metotlarla onaylanmaktadır. Analitik olarak güçlükler, H_2O_2 katalizlenmiş sistemlerde rol alan radikallerin önemli belirsizliklerini sürdürmektedir (Petri vd.2011).

pH, H_2O_2 kimyası ve etkinliği üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir. pH, katalist çözünürlüğünü, H_2O_2 reaktivitesini, oluşan radikalleri ve hedef kirleticilerin parçalanmasını da etkilemektedir. Bazı H_2O_2 uygulamalarında pH'nın optimum aralığa modifiye edilmesi amacıyla asit ve baz kullanılmaktadır. Radikal üretimi ve reaktivitesi genellikle pH'a bağlıdır. Örneğin, bazı radikaller protonsuzlaştırılmış (örneğin superoksit karşı perhidroksi radikalleri) zayıf asit ve bazlardır. Protosuzlaştırılma, yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarından ortaya çıkan termodinamik özellikleriyle ilgili standart indirgenme potansiyellerini etkilediği gibi radikallerin yol izlerini ve mekanizmalarını etkilemektedir. Çizelge 2.4'de H_2O_2 katalizlenmiş sistemlerde radikallerin yarı reaksiyonları ve standart indirgenme potansiyelleri sunulmuştur. Genellikle, radikallerin indirgenme potansiyeli alkali sistemlerde, asidik sistemlere göre düşüktür (Petri vd.2011).

Çizelge 2.4. H₂O₂ katalizlenmiş sistemlerde radikallerin yarı reaksiyonları ve standart indirgenme potansiyelleri

Reaksiyon	Standart İndirgenme Potansiyeli (E°) (V'a karşı NHE)	pH	Kaynak
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,776	Asidik	Lide 2006
$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow 3\text{OH}^-$	0,878	Alkali	Lide 2006
$\text{OH}^\bullet + \text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,59	Asidik	Bossmann vd. 1998
$\text{OH}^\bullet + \text{e}^- \longrightarrow \text{OH}^-$	1,64	Alkali	Bossmann vd. 1998
$\text{HO}_2^\bullet + \text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	1,495	Asidik	Lide 2006
$\text{O}_2 + \text{e}^- \longrightarrow \text{O}_2^\bullet$	-0,33	Alkali	Afanas'ev 1989

Oldukça zayıf bir asit ve yeşil oksidatif ajan olan hidrojen peroksit (H₂O₂) genellikle kağıt hamuru ağartma işlemlerinde kullanılmaktadır (Ni ve He 2010). Alkali ortamlarda H₂O₂, ligninin kuinon yapılarına, çift bağlara veya ligninin karbonil yan zincirlerine etki ederek ligninin indirgenmesini sağlayan başlıca oksijen türlerinden hidrojen peroksit anyonuna (HOO⁻) ayrılmaktadır (Sixta, 2006). Parçalanmış ligninin çözünürlüğünün artması sebebiyle ligninin giderimi artmaktadır. NaOH ön arıtmada H₂O₂ ilavesinin delignifikasyona katkıda bulunabileceği (Zhang vd. 2014) ve amonyak fiber patlatma (AFEX) ile muamele edilen mısır koçanına kıyasla AHP ile işlenmiş/muamele edilmiş mısır koçanının hem glikoz hem de ksiloz verimlerinin oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir (Banerjee vd. 2011).

AHP ön arıtmanın selülozun kristalinitesini azalttığı ve yüksek ligninli kağıt hamurunun ağartılmasında kullanıldığı bilinmektedir. Delignifikasyondaki H₂O₂'nin görevi, son derece reaktif radikaller sağlamaktır. pH 6'nın üzerinde olduğunda, H₂O₂ kolayca hidroksil radikali (OH⁻) ve süperoksit anyon (O₂⁻) radikalleri gibi aktif radikallere ayrılmaktadır. Bu aktif radikaller, parçalanma ve oksitlenme ile lignoselülozu parçalayabilmektedir (Gould 1985). Lespedeza saplarına uygulanan H₂O₂ ön arıtma ile elde edilen glikoz veriminin buharla ön arıtma prosesinde elde edilen glikoz veriminden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir (Su vd. 2012).

AHP ön arıtma yeni geliştirilen yöntemlerden bir tanesidir ve genellikle biyokütle delignifikasyonu için kullanılmaktadır. H₂O₂ içeren alkali çözelti bitki materyalindeki hemiselülozun bir kısmını çözünür hale getirmektedir (Chen vd. 2008). H₂O₂, karbonhidrat ve lignin arasındaki karbon bağlarını kırarak (Kim vd. 2001) selüloz kristalinitesini azaltmaktadır (Yu vd. 2009). Bu kimyasal ön arıtım metodunun en önemli avantajı oksijen ve suya indirgenmesidir. Bu nedenle, ön arıtımı yapılan biyokütlede H₂O₂ kalıntısına rastlanmaz (Michalska ve Ledakowicz 2014). Diğer ön arıtma metodlarıyla karşılaştırılan AHP metodunun alkali ya da asit hidrolizi gibi keskin

proses koşullarına ihtiyacı yoktur (Yamashita vd. 2010). Atmosferik basınç, düşük sıcaklıklar ve nispeten reaktiflerin küçük miktarları bu metodu daha çevre dostu ve ucuz yapmaktadır (Rabelo vd. 2011). Delignifikasyonda H_2O_2 'in yüksek miktarda reaktif radikal sağladığı bilinmektedir. pH 6'nın üstünde olduğunda H_2O_2 , OH^- ve O_2^- radikallerine parçalanmaktadır. Bu aktif radikaller degradasyon ve oksidasyon yoluyla lignoselülozik maddeyi delignifiye etmektedir.

2.8. Dallı Darı'ya Uygulanan Farklı Ön Arıtma Çalışmaları ile Alkali Hidrojen Peroksit (AHP) Ön Arıtma Konusunda Literatürde Mevcut Çalışmalar

Yapılan literatür araştırması sonunda dallı darı'dan etanol ve/veya biyogaz üretimi öncesinde NaOH ön arıtmanın (Hu 2008; Xu 2010; Xu 2011; Wang 2012a; Wang 2012b; Keshwani 2010), $Ca(OH)_2$ ön arıtmanın (Chang vd. 1997; Wang 2012), H_2SO_4 ön arıtmanın (Yang vd. 2009; Garlock vd. 2011; Bunnell vd. 2013), amonyak fiber patlatma (AFEX) ön arıtmanın (Alizadeh 2005; Bals vd. 2010; Donohoe vd. 2011; Garlock vd. 2011; Garlock ve Rebecca 2011) ve KOH ön arıtmanın uygulandığı (Sharma vd. 2012) çalışmalara rastlanılmıştır. Ancak, literatürde AHP ön arıtma yönteminin dallı darı'da kullanıldığı sınırlı sayıda çalışma mevcuttur. Dallı darıya uygulanan çeşitli ön arıtma yöntemleri ile ilgili literatürdeki mevcut çalışmalar Çizelge 2.5'de özetlenmiştir.

Li ve arkadaşlarının (2013) yapmış olduğu çalışmada Cu^{II} bipiridin (bipyridine-bpy) katalizörü kullanılarak AHP ön arıtmanın geliştirilmesi amaçlanmıştır ve biyokütle olarak enerji bitkisi olan dallı darı kullanılmıştır. Alkali ekstraksiyonu önceden yapılan dallı darı'nın AHP ön arıtımı 15 ml santrifüj tüplerinde gerçekleştirilmiştir. Burada, 5 mM nihai katalizör konsantrasyonuna getirmek için alkali ile önceden ekstrakte edilen 500 mg dallı darıya %30 (w/w) 75 μ l H_2O_2 çözeltisi ve Cu^{II} (bpy) katalizörü ilave edilmiştir. Ön arıtma sonrası pH'ı 11,5'de tutabilmek için 2 ml 0,1 M Na_2HPO_4 -NaOH tamponu ilave edilmiştir. Numune tüplerindeki toplam sıvı hacmi, iyonize edilmiş su ilavesi ile 5 ml'ye ayarlanmış ve numune tüpleri vortekslenmiştir. Karıştırma olmadan 30°C'de 24 saat inkübasyondan sonra ön arıtma uygulanmış katı biyokütle iyonize su kullanılarak yıkanmıştır. Ön arıtmanın ardından pH 5,0'a ayarlanarak enzimatik hidroliz gerçekleştirilmiştir. pH'ın 11,5 ve H_2O_2 ilavesi ile yapılan ön arıtma ve ksiloz ilavesi olmayan enzimatik hidroliz sonrası glukan dönüşümü yaklaşık olarak %35 iken, ksilan dönüşümü %10'nun altında elde edilmiştir. Ancak, pH'ın 11,5'e ayarlanarak yapılan ön arıtmanın ardından 1:1 selüloz: ksiloz oranında ksiloz ilavesi ve 15 mg protein/g selüloz yüklemesi ile gerçekleştirilen enzimatik hidroliz sonucu glukan ve ksilan dönüşümü sırasıyla %48 ve %35 civarında elde edilmiştir.

Wang ve arkadaşlarının (2012) çalışmasında biyoetanol üretimi için elektrolize su ve iki aşamalı bir metodla dallı darı'nın ön arıtımı incelenmiştir. İlk olarak dallı darı asidik elektrolize su (AEW) ve alkali elektrolize su (ALEW) ile 170, 185, 200°C ve 5, 15 25 dk. reaksiyon süresinde olmak üzere farklı koşullarda ön arıtma ile muamele edilmiştir. Her bir reaktörde %20 katı madde konsantrasyonu olacak şekilde, 40 g sulu bulamaç elde etmek için su ve 8 g dallı darı (kuru bazda) ilave edilerek karışım hazırlanmıştır. Sıcaklık kontrol cihazı ile donatılmış akışkanlaştırılmış kum banyosunun sıcaklığı belirlenen reaksiyon sıcaklığından 20°C daha yüksek bir sıcaklığa ayarlanmıştır. Kum banyosu ayarlanan sıcaklığa ulaştığı zaman ısıtıcı kapatılmış ve dallı darı bulamaçlı reaktörler kum banyosuna yerleştirilmiştir. Yaklaşık 5 dk. sonra

reaktör ve kum banyosunun sıcaklığı istenilen sıcaklığa ulaşmış ve tepkimenin başlangıcı kabul edilmiştir. Reaksiyon sonrasında, reaksiyonları durdurmak için reaktörler buzlu suda bekletilmiştir. İki aşamalı ön arıtma için ikinci aşamada kimyasal madde olarak H_2O_2 çözeltisi kullanılmıştır. H_2O_2 çözeltisinin farklı konsantrasyonları (%1, 2, 3 w/w) hazırlanmış ve pH ayarlaması için 5 N NaOH solüsyonu kullanılmıştır. Katı/sıvı yükleme oranı %5'e ayarlanmış ve reaksiyon çalkalamalı bir su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Bulamaçların pH'ı 11,5'e ayarlanmış ve 8, 16, 24, 32 saat boyunca 150 rpm ve 50°C'de inkübe edilmiştir. İnkübasyon adımı sonrasında hemiselülozun çökmesi için süpernatant kısmı ayrılmış ve diğer ön arıtma basamağı için katı kısım %12,5 katı/sıvı yüklemesinde hiçbir kimyasal ilave edilmeksizin distile su kullanılarak yıkanmıştır ve son ön arıtma 121°C'de 30 dk. süresince otoklavda gerçekleştirilmiştir. Bu ön arıtma işleminden sonra hidroliz basamağı için, pH 5,0'a ayarlanarak enzim çözeltisi ilave edilmeksizin toplam ağırlık, %10'luk katı/sıvı yüklemesine karşılık gelen 100 g'a ayarlanmıştır. İki aşamalı ön arıtma için hidroliz, 96 saat süresince 50°C, 200 rpm'de gerçekleştirilirken, elektrolize su ön arıtma için hidroliz basamağı 120 saat süresince 50°C, 200 rpm'de yapılmıştır. Hidroliz basamağından sonra 96 saat reaksiyon süresince 30°C ve 200 rpm çalkalamalı su banyosunda, *S. Cerevisiae* mayası ile fermantasyon aşaması gerçekleştirilmiştir. Fermantasyon için hidrolizat pH'ı 5,5'e ayarlanmıştır. Bir aşamalı ön arıtma sonrası maksimum glukoz verimi hem AEW hem ALEW ön arıtımı ve 200°C, 25 dk. ön arıtma koşullarında sırasıyla %66 ve %67 olarak tespit edilmiştir. Maksimum ksiloz verimi ise 185°C ve 25 dk. reaksiyon süresi koşullarında %68 ve %63 olarak elde edilmiştir. Glikoz ve ksilozun en yüksek kombine verimi ise 185°C ve 25 dk. reaksiyon süresinde AEW ile ön arıtma uygulanmış numuneden edilmiş ve hidroliz süresince 15,4 g/L glikoz ve 15,6 g/L ksiloz açığa çıkmıştır. İki aşamalı ön arıtma sonrası ise en yüksek glukoz verimi 24 saat reaksiyon süresi sonunda %3 H_2O_2 ile muamele edilmiş numune için %89 olarak elde edilmiştir. Etanol fermantasyonunda en yüksek kombine şeker verimi (31,3 g/L glikoz ve 13,5 g/L ksiloz) 16 saat reaksiyon süresi, 150 rpm karıştırma hızı, %3 H_2O_2 konsantrasyonu, 50°C reaksiyon sıcaklığı koşullarında ön arıtma uygulanmış numunelerin hidrolizatlarında elde edilmiştir. Bu çalışmada iki aşamalı ön arıtmada 100 g dallı darı için 12 g (11,8 g/L) etanol elde edilmiştir.

Williams ve Hodge'nin (2013) yapmış olduğu çalışmada dallı darı'ya sıcak su ön arıtma ve AHP delignifikasyonu işlemleri uygulamıştır. İlk olarak dallı 5 mm boyuta getirilerek fiziksel ön arıtmaya tabi tutulmuştur. 500 g dallı darı numunesi 4 L su ile birlikte termal reaktöre konularak, termal reaktör 0,8°C/dk. artış hızı ile sıcaklık 160°C'ye çıkarılmış ve 5 dk. bekletilmiştir. Ardından sıcaklık belirli oranlarda azaltılarak 1 saat süresince soğutulmuştur. Sıcak su ile ön arıtma işlemi uygulanmamış ve uygulanmış dallı darı numunelerine dört farklı konsantrasyonda H_2O_2 uygulanarak dört koşulun tamamı %15 (w/v) oranında 8 g biyokütle ilave edilerek 250 ml erlenmayer içinde karışım hazırlanmıştır. Hazırlanan karışımlar 180 rpm karıştırma hızı ve 30°C reaksiyon sıcaklığında inkübe edilmiştir. Kullanılan koşullar için işlem sırasında pH'ın düşmesi nedeniyle 3, 6 ve 9 saat ön arıtma sürelerinde 5 M NaOH kullanılarak pH düzenlenmiş ve 11,5'e ayarlanmıştır. Delignifikasyon işlemi 24 saat sonra durdurulmuştur. Enzimatik hidroliz işlemi için ise konsantre H_2SO_4 kullanılarak pH yaklaşık olarak 4,8'e ayarlanmıştır. Bu çalışmada AHP'nin lignini çözündürürken selüloz ve ksilanın çoğunluğunun korunduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 2.5. Dallı darı'ya uygulanan çeşitli ön arıtma yöntemleri ile ilgili literatürde mevcut çalışmalar

Kullanılan Ön Arıtma Yöntemi	Ön Arıtma Koşulları	Ön Arıtmada Elde Edilen Ürün Kazanımları	Kaynak
AFEX	1,0 g NH ₃ /gKM + 0,8 g H ₂ O/KM 100°C - 30 dk.	%80 Glukoz verimi, %65 ksiloz verimi ve 0,2 g etanol/ gKM elde edilmiştir.	Alizadeh vd. 2005
Termokimyasal Ön Arıtma	%0-2,5 w/v Seyreltik H ₂ SO ₄ 121°C, 1 saat 150°C, 1 saat	235 g/kgKM şeker üretimi ile 150°C, 1 saat ön arıtma koşullarında 283 g/kgKM glukoz dönüşümü sağlanmıştır.	Dien 2006
Seyreltik H ₂ SO ₄ Ön Arıtma	% 0.5, 1.0, 1.5 w/v Seyreltik H ₂ SO ₄ 30, 45, 60 dk. reaksiyon süreleri	0,082 g etanol/g hammadde etanol üretimi, %1.5 w/v H ₂ SO ₄ ve 30 dk. ön arıtma koşullarında 32,18 g/100g maksimum glukoz verimi, %0.5 w/v H ₂ SO ₄ ve 30 dk. ön arıtma koşullarında 13,68 g/100g maksimum ksiloz verimi sağlanmıştır.	Yang vd. 2009
AFEX	0,4-2 g NH ₃ /gKM+ 0,4-2 gH ₂ O/kgKM, 80-200 °C, 5-30 dk.	80°C, 20 dk., 0.9 gNH ₃ /kg biyokütle ön arıtma koşullarında sırasıyla şeker ve glukoz verimi 385 g/kg biyokütle ile 276 g/kg biyokütle'dir. Ksiloz verimi ise 130°C, 30 dk., 2.0 g amonyak/kg biyokütle ön arıtma koşullarında 102 g/kg biyokütle'dir.	Bals vd. 2010

Çizelge 2.5.'in devamı

Alkali Ön Arıtma+Mikroalga		3 farklı alkali ile ön arıtma koşullarında şeker dönüşüm verimleri;	
(Na ₂ CO ₃ +Mikroalga)	%1,2,3 w/v alkali konsantrasyon	Na ₂ CO ₃ + mikroalga: 207mg/g	
(Ca(OH) ₂ +Mikroalga)	5, 10, 15, 20 dk. reaksiyon süresi	Ca(OH) ₂ + mikroalga: 372 mg/g	Keshwani 2010
(NaOH+Mikroalga)	250 W Mikroalga radyasyon	NaOH + mikroalga: 446 mg/g	
		Glukoz verimi 289 mg/g ve ksiloz verimi 127 mg/g olarak elde edilmiştir.	
NaOH ile Ön Arıtma		Maksimum şeker verimi, %1 NaOH, 12 saat, 50°C ön arıtma koşullarında 453,4 mg/g Ham biyokütle; glukan verimi, %1 NaOH, 0,5 saat, 121°C ön arıtma koşullarında %46,9; ksilan verimi ise %1 NaOH, 0,5 saat, 121°C ön arıtma koşullarında %22,2 olarak hesaplanmıştır.	Xu 2010
	% 0.5, 1.0, 2.0 w/v NaOH konsantrasyonu		
	21, 50, 121°C reaksiyon sıcaklığı		
	0.25, 0.5, 1, 3, 6, 12, 24, 48 saat reaksiyon süresi		
AFEX	1.5 g NH ₃ /gKM+ 2.0 g H ₂ O/g KM, 150°C, 30 dk.	%52,7 glukoz verimi ve %58 ksiloz verimi elde edilmiştir.	Donohoe vd. 2011

Çizelge 2.5.'in devamı

AFEX	1.5 g NH ₃ /gKM+ 2.0 g H ₂ O/g KM, 140°C, 20 dk.	%69,3 glukoz verimi ve %67,7 ksilo verimi elde edilmiştir.	Garlock vd. 2011
AFEX			
Seyreltik H ₂ SO ₄	120°C, 240 dk. kireç		
Kireç	150°C, 30 dk. AFEX		
Akıcı sıcak su (LHW)	140°C, 40 dk. H ₂ SO ₄ 200°C, 10 dk. LHW	Maksimum glukoz verimi 180°C, 10 dk. SO ₂ ile arıtma sonucu %54,5; ksilan verimi ise 160°C, 60 dk. SAA ile arıtma sonucu %21,2 olarak elde edilmiştir.	Garlock ve Rebecca 2011
Sulu Amonyak İçinde Islatma (SAA)	160°C, 60 dk. SAA 180°C, 10 dk. SO ₂		
Sülfür Dioksit (SO ₂)			
Kireç Ön Arıtma	21- 50°C reaksiyon sıcaklığı, 1, 3, 6, 12, 24, 48 saat reaksiyon süresi	Maksimum glukoz dönüşümü, 12 saat, 50°C, 0,1 g Ca(OH) ₂ /g ham biyokütle ön arıtma koşullarında 39.35 g/100g kuru madde olarak; ksilan dönüşümü ise 12 saat, 50°C, 0,1 g Ca(OH) ₂ /g ham biyokütle ön arıtma koşullarında 18.84 g/100g kuru madde olarak elde edilmiştir.	
Kireç ile Ön Arıtmaya NaOH İlavesi	0.025, 0.05, 0.075, 0.10, 0.15 g/g Ham biyokütle kireç yüklemesi 0.05, 0.075, 0.10, 0.15 g/g Ham biyokütle NaOH yüklemesi		Wang 2012a

Çizelge 2.5.'in devamı

KOH Ön Arıtma	% 0.5, 1, 2 w/v KOH 6, 12, 24, 48 saat reaksiyon süresi ve 21°C 6, 12, 24 saat reaksiyon süresi ve 50°C 0.25, 0.5, 1 saat reaksiyon süresi ve 121°C	Maksimum şeker verimi %0,5 w/v KOH konsantrasyonu, 21°C reaksiyon sıcaklığı, 12 saat reaksiyon süresi ve %30 enzim yüklemesi ön arıtma koşullarında 326,1 mg şeker/ g biyokütle elde edilmiştir.	Sharma vd. 2012
Asidik Elektrolize Su (AEW), Alkali Elektrolize Su (ALEW)+H ₂ O ₂	1. Aşamada; 170, 185, 200°C reaksiyon sıcaklığı, 5, 15, 25 dk. reaksiyon süresi, %20 w/w dallı darı konsantrasyonu 2. Aşamada; %1, 2, 3 w/w H ₂ O ₂ konsantrasyonu, pH 11.5, 150 rpm karıştırma hızı, 50°C ve 8, 16, 24, 32 saat	Glukoz verimi; %89 (%3 H ₂ O ₂ konsantrasyonu, 24 saat, 50°C ön arıtma koşullarında) Etanol üretimi; 12 g etanol/100 g dallı darı ya da 11,8 g/L etanol (16 saat, 150 rpm, 50°C, %3 H ₂ O ₂ ön arıtma koşullarında)	Wang vd. 2012
NaOH Ön Arıtma	% 0.5, 1, 2 w/v NaOH konsantrasyonu, 15, 30, 60 dk. reaksiyon süresi, 121°C reaksiyon sıcaklığı	Maksimum glukoz üretimi, %2 w/v NaOH, 30 dk., 121°C ön arıtma koşullarında 35,33 mg/g biyokütle; ksiloz üretimi, %1 w/v NaOH, 15 dk., 121°C ön arıtma koşullarında 14,5 mg/g biyokütle olarak bulunmuştur.	Wang 2012b

Çizelge 2.5.'in devamı

Nb ₂ O ₅ Ön Arıtma	30-60-90°C reaksiyon sıcaklığı, 30-75-120 dk. reaksiyon süresi, 0,25-0,625-1,00 gNb ₂ O ₅ /g Dallı darı	Maksimum gluklan verimi, 90°C, 75 dk., 0.25 Nb ₂ O ₅ g /g dallı darı ön arıtma koşullarında %28,7 olarak; ksilan verimi ise 60°C, 30 dk., 0.25 Nb ₂ O ₅ g /g dallı darı ön arıtma koşullarında %38,3 olarak elde edilmiştir.	Ansanay 2013
Amonyum Hidroksit Ön Arıtma	%2-8 w/w amonyum hidroksit konsantrasyonu, 160-180°C reaksiyon sıcaklığı ve 0-20 dk. reaksiyon süresi	%8 w/w amonyum hidroksit, 170°, 20 dk. ön arıtma koşullarında maksimum ürün elde edilmiştir. Etanol verimi; 138-159 g/kg dallı darı Glukan geri kazanımı; 318 g/kg dallı darı Ksilan geri kazanımı; 227 g/ kg dallı darı, olarak elde edilmiştir.	Dien vd. 2013

2.9. Anaerobik Arıtma ve Biyogaz Üretimi

Organik atıkların arıtılmasında en etkili ve enerji kazanımı sağlayan yöntemlerden birisi anaerobik parçalanma prosesidir (Taleghani ve Kia 2005; Bouallagui vd. 2009). Anaerobik arıtma, organik atıkların bakteriler yardımıyla oksijensiz ortamda bozunmasıdır. Bu sırada birçok farklı bakteri türü görev almaktadır ve anaerobik arıtma sonrası gaz karışımı olan biyogaz ile katı ve sıvı kısımdan meydana gelen fermente atık oluşmaktadır (Chynoweth vd. 2001). Arıtma sonucu oluşan enerjinin %10-12'si yeni hücre üretiminde kullanılmakta ve biyolojik olarak ayrıştırılabilen organik maddenin %85-90'ı ise biyogaz ve nihai ürünlere dönüştürülmektedir (McCarty 1964).

Organik maddenin anaerobik olarak parçalanması sonucu karbondioksit (CO_2) ve metan (CH_4) içeren biyogaz oluşmaktadır. Teorik olarak giderilen 1 kg kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) başına ortalama $0,35 \text{ m}^3$ (standart sıcaklık ve basınçta (SSB)) metan gazı elde edilebilmektedir. 1 m^3 metan gazı ise standart şartlarda 35.800 kJ/m^3 ısı değere sahiptir. Biyogaz olarak adlandırılan CH_4 ve CO_2 karışımının ısıtma değeri, bileşimine bağlı olarak $2200\text{-}30000 \text{ kJ/m}^3$ olarak verilmektedir (Perendeci 1997). Biyogazın genel özellikleri Çizelge 2.6'da sunulmuştur (Deublein ve Steinhauser 2008).

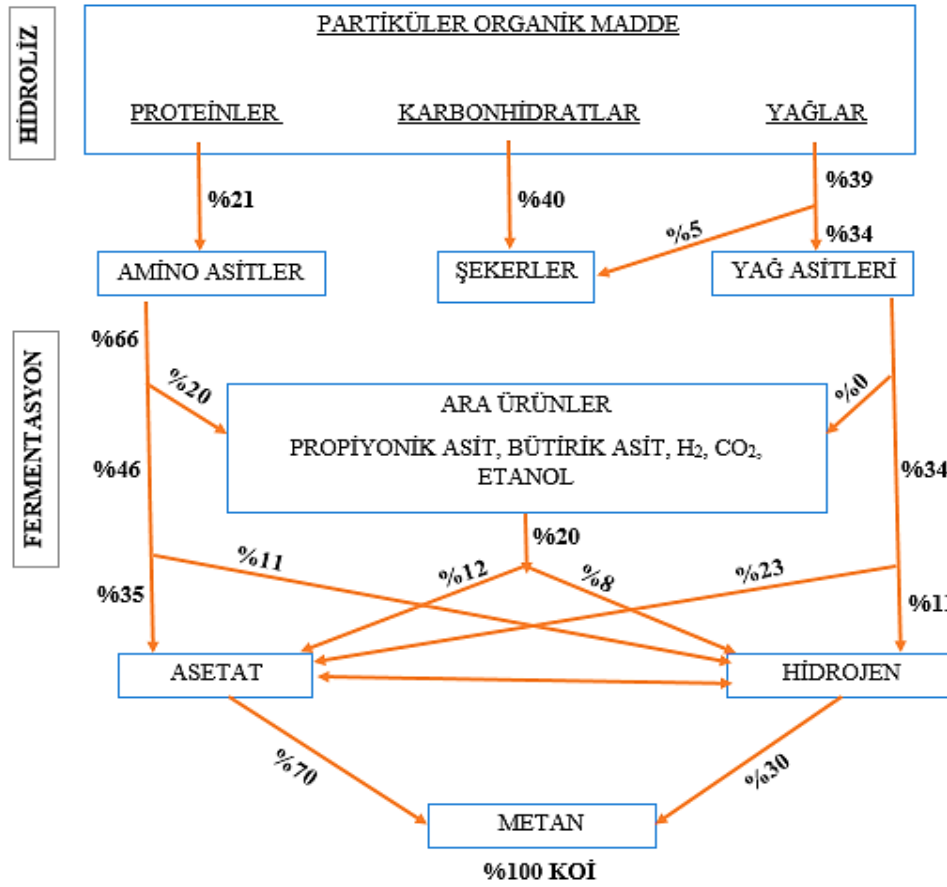
Çizelge 2.6. Biyogazın genel özellikleri

Kompozisyon	%55-70 Metan (CH_4) %30-45 Karbondioksit (CO_2) Eser Miktarda Diğer Gazlar
Enerji İçeriği	$6,0\text{-}6,5 \text{ kWsa m}^{-3}$
Yakıt Eşdeğeri	$0,60\text{-}0,65 \text{ L petrol/m}^3$ biyogaz
Patlama Limitleri	Hava ile %6-12 v/v
Tutuşma Sıcaklığı	$650\text{-}750^\circ\text{C}$
Kritik Basınç	75-89 bar
Kritik Sıcaklık	$-82,5^\circ\text{C}$
Normal Yoğunluk	$1,2 \text{ kg/m}^3$
Koku	Çürük yumurta
Molar Kütlesi	$16,043 \text{ kg kmol}^{-1}$

2.9.1. Anaerobik arıtmanın mekanizması

Katı atık veya atıksu içerisinde bulunan karbonhidratlar, proteinler ve yağlar gibi makro moleküllerin nihai son ürün olarak metan gazı ve karbondioksit gazına dönüşümü farklı mikroorganizmaların metabolik süreçleri ile gerçekleşmektedir (Khanal 2008). Şekil 2.4'de partiküler organik maddelerin anaerobik parçalanma

sırasında meydana gelen reaksiyonları KOİ akış yüzdeleriyle birlikte şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Partiküler organik maddelerin anaerobik parçalanması

Kompleks yapıdaki organik maddelerin fermentasyon bakterileri ile birlikte hidrolize olabilecek çözünabilir yapıdaki bileşiklere ve ardından basit yapıdaki moleküllere dönüştürülmesi hidroliz olarak adlandırılmaktadır (Buekens 2005; Ostrem 2004; Metcalf ve Eddy 2003; Verma 2002; Van Haandel ve Lettiga 1994). Anaerobik parçalanmanın ilk basamağı olan hidroliz aşamasında; proteinler, karbonhidratlar ve yağlar, sırasıyla amino asitler, şekerler ve yağ asitlerine dönüştürülmektedir (Solera vd. 2002; Lastella 2000).

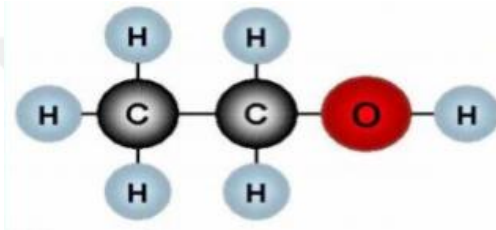
Anerobik parçalanmanın ikinci basamağı ardışık asidogenesis ve asetogenesis olarak adlandırılan amino asitler, şekerler ve yağ asitlerinin parçalanarak fermentasyonun nihai son ürünleri olan asetate, hidrojen (H₂), CO₂, bütirat ve propataya dönüştürüldüğü basamaktır. (Ostrem 2004; Metcalf ve Eddy 2003; Lastella 2000).

Metan oluşumu anaerobik parçalanmanın son basamağıdır. Bu kısımda metan bakterilerinin bazıları asetik asiti kullanarak, bazıları ise karbondioksiti ve hidrojeni kullanarak metan üretimini gerçekleştirmektedirler. Yapılan bir çalışmada karbondioksit ve hidrojen metana dönüşüm oranı yaklaşık olarak %70 iken, asetik asitten metana

dönüşüm oranının yaklaşık olarak %30 olduğu tespit edilmiştir. (Jeris ve McCarty 1962).

2.10. Biyoetanolün Tanımı ve Özellikleri

Dünya’da petrol kaynaklarının tükenmeye başlamasıyla birlikte alternatif enerji kaynakları üretme çalışmalarında artış gözlenmiştir. Uzun zamandır, taşımacılıkta ihtiyaç duyulan, %97’sini petrol kaynaklarının oluşturduğu enerjinin farklı şekillerde sağlanması için yeni teknolojiler geliştirilmeye çalışılmaktadır (Mielenz 2001). Etanol, alkoller olarak adlandırılan organik bileşikler sınıfının en önemli üyesidir. Moleküler formülünü (C_2H_5OH) göz önüne aldığımızda, doymuş bir hidrokarbon olan etanın (C_2H_6) altı hidrojeninden birinin yerine bir hidroksil grubunun (OH) bağlanması ile oluşmaktadır (Bulut 2006). Etanolün kimyasal yapısı Şekil 2.5’de verilmiştir (Acaroğlu 2008).



Şekil 2.5. Etanol’ün (C_2H_5OH) kimyasal yapısı

Etanol, karbon, hidrojen ve oksijenden oluşan sıvı alkoldür. Günümüzde etanol çoğunlukla, pancar ve şeker kamışı melası, mısır tanesi ve tahıl gibi tohumlardan fermantasyon ve damıtma yöntemiyle üretilmektedir. Her ne kadar selülozik biyoetanol teknolojisi hala gelişmekte olsa da tarımsal lignoselülozik atıklar, odun artıkları, hızlı büyüyen ağaçlar, otlar gibi selüloz malzemelerden de üretilebilmektedir. Yaygın olarak patates, mısır, şeker pancarı, tahıllar, şeker kamışı gibi tarım ürünlerinden üretilmektedir (Acaroğlu 2008).

Etanol, %35 oranında oksijen içeren bir yakıttır. Aynı zamanda yanmadan kaynaklanan azot oksit (NO_x) emisyonu düşüktür (Balat 2009). Yakıtın kalitesi oktan sayısına göre değerlendirilmektedir. Yüksek oktan sayısı genellikle içten yanmalı motorlar için tercih edilmektedir. Biyoetanol, oksijen içeriğinden dolayı daha etkili yanmakta ve egzoz gazından çıkan parçacık ve hidrokarbon oranı azalmaktadır. Biyoetanol, fosil yakıtların aksine yenilenebilir bir enerji kaynağıdır (Lin 2006). Biyoetanolün yakıt özelliklerinin karşılaştırılması Çizelge 2.7’de sunulmuştur (Anonim 1).

Çizelge 2.7. Biyoetanolün yakıt özelliklerinin karşılaştırılması

Özellik	Metanol	Etanol	Benzin (87 Oktan)	E85
Kimyasal formül	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₄ -C ₁₂ Zinciri	*
Ana maddeler (%) (ağırlık)	38C, 12H, 50 O	52C, 13H, 35O	85-88C, 12- 15H	57C, 13H,30O
Oktan (A+M)/2 ¹	100	98-100	86-94	96
Alt ısı değeri (Btu/lb)	8,570	11,500	18,000-19,000	12,500
Galon eşdeğeri	1,8	1,5	1	1,4
Benzine göre galon başına yapılan mil	% 55	%70	-	%72
Üretim için bağıl tank boyutu	1,8 kat büyük	1,5 kat büyük	1	1,4 kat büyük
Reid buhar basıncı (psi)	4,6	2,3	8-15	6-12
Tutuşma noktası havadaki yakıt (%)	7-36	3-19	1-8	*
Sıcaklık (°F)	800	850	495	*
Özgül ağırlık (60/65 °F)	0,796	0,794	0,72-0,78	0,78
Soğukta çalışma	Zayıf	Zayıf	İyi	İyi
Araç gücü	%4 Güç artışı	% 5 Güç artışı	Standart	%3-5 Güç artışı
Teorik hava/yakıt oranı (ağırlık)	6,45	9	14,7	10

A: Araştırma oktan sayısı, M: Motor oktan sayısı. *Hidrokarbon oranının tipi ve yüzdesine bağlı

Biyoetanolün önemli avantajları; petrol kökenli ürünlere olan bağımlılığı azaltması, yenilenebilir hammadde kaynaklarından elde edilmesi, emisyonları büyük ölçüde azaltması, yapısında bulunan oksijen ile benzinin daha verimli ve temiz yanmasına yardımcı olması, oktan sayısını arttırması, antitoksik özelliğe sahip olması ve biyobozunabilir olması olarak sıralanmaktadır (Luque vd. 2011).

2.11. Biyoetanol Üretimi

Biyoetanol, glukozun maya tarafından fermente edilmesi ile üretilmektedir (Liu vd. 2008). Glukoz genelde bitkiler ve tahıllarda tek başına bulunmamaktadır. Bunun yerine polisakkarit (nişasta, selüloz) olarak olarak saklanmaktadır. Bu iki karmaşık karbonhidrat temelde aynı formüle sahiptir (C₆H₁₀O₅)_n. Biyoetanol üretiminin başarılı bir şekilde gerçekleştirilmesi için nişasta ve selülozun glukozu ayrıştırılması gerekmektedir (Amutha 2001; Demirbaş 2005).

Biyoetanol, genellikle nişasta ve şeker içeriğine sahip biyokütleden fermantasyon yöntemi ile elde edilen bir yakıttır. Üretim sırasında yakıttan enerji elde edilirken, “damıtılmış yem taneleri (DDGS)” isimli ve proteince oldukça zengin, aynı zamanda hayvan yemi olarak kullanılabilen bir yan ürün elde edilmektedir (Lurgi 2009).

Genel olarak tarımsal ürünlerden biyoetanol dört aşamadan üretilmektedir;

- Hammaddeden bir şeker çözeltisi elde etmek için işlem,
- Maya veya bakteri yardımı ile şekerin biyoetanol ve karbondioksit'e dönüştürülmesi,
- Biyoetanolün fermantasyon çözeltisinden damıtılması,
- Biyoetanolün dehidrasyonu (Bulut 2006).

Biyoetanol monosakkaritler, disakkaritler ve polisakkaritler gibi karbohidratlardan üretilmektedir. Etanol üretim endüstrisinde genellikle şeker kamışı, şeker pancarı şerbeti veya melas, mısır, buğday ve arpa kullanılmaktadır. Etanol ayrıca kâğıt endüstrisinde ticari olarak üretilen yan üründür. Biyoetanol üretiminde kullanılan kaynaklar üç tipte sınıflandırılmaktadır (Balat vd. 2008):

1. Tip Biyoetanol Kaynakları: Sakkaroz içeren kaynaklar: şeker pancarı, şeker kamışı, sorgum vb.
2. Tip Biyoetanol Kaynakları: Nişasta içeren kaynaklar: Mısır, buğday, arpa vb.
3. Tip Biyoetanol Kaynakları: Lignoselülozik kaynaklar: Ağaç, çimen, ot vb.

Türkiye’de biyoetanol üretimi için kullanılan temel hammadde şekerpancarı melasıdır ve biyoetanol üretimi şeker üretimine bağlıdır.

2.11.1. Fermantasyon teknikleri

Fermantasyon tekniği, 1839’da Alman bir kimyager olan Liebig tarafından mekanik parçalanma olarak tanımlandıktan 18 yıl sonra Pasteur tarafından, mikroorganizmaların katalizlediği fizyolojik ve biyolojik olarak gerçekleştirilen dönüştürme yöntemi olarak ifade edilmiştir. Günümüzde fermantasyon teknikleri; ilaç, gıda bileşeni gibi birçok ürünün elde edilmesinde kullanıldığı gibi atıksuların arıtılması ve enerji eldesinde başarılı bir yöntem olarak kullanılmaktadır (Soyuduru 2007).

Fermentasyon işleyiş ve uygulama açısından temelde aşağıda tanımları verilen kesikli, sürekli ve yarı kesikli sistemlerde yapılmaktadır (Bayrakçı 2009).

Kesikli Fermentasyon; Fermentasyondan önce reaktör içerisine bütün ortam bileşenlerinin ilave edilmesi ve fermentasyonun sonunda bütün materyallerin uzaklaştırılmasıyla çalışan bir sistemdir. Fermentasyon sırasında reaktör içerisine hiçbir bileşen ilave edilmez ya da reaktörden hiçbir bileşen uzaklaştırılmaz. Endüstride kullanılan uygulamalarda genellikle bu sistemler kullanılmaktadır.

Sürekli Fermentasyon; Başlangıçta reaktöre gerekli olan bütün bileşenler konularak fermentasyonun başlatıldığı ve fermentasyon süresince reaktör

içerisine substrat eklemesi yapılarak elde edilen ürünün de uzaklaştırılması ile reaktördeki dengenin oluşturulduğu sistemlerdir.

Yarı Kesikli Fermentasyon: Yarı kesikli fermentasyon sistemi belirli sürelerde fermentasyon ortamına substrat girişi ve ürün çıkışının bulunduğu sistemlerdir.

2.11.2. Etanol üretimi için maya fermentasyonu

Etanol üretimi; maya fermentasyonu ve alkol fermentasyonu olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilmektedir. Alkol fermentasyonu öncesinde maya fermentasyonu ile mayanın çoğaltılması gerekmektedir. Alkol fermentasyonunda kullanılacak mikroorganizmaların bazı temel özelliklerinin bulunması gerekmektedir. Bunlar; yüksek fermentasyon yeteneği, etanol toleransının doygunluğu, yüksek ürün verimi, sıcaklık değişimlerine karşı tolerans, düşük pH değerlerine tolerans ve fermentasyon koşullarında stabilitesini korumasıdır (Bayrakçı 2009).

Endüstriyel alandaki en önemli uygulamalardan birisi şekerin mayalar tarafından etanole fermentasyonudur. En çok kullanılan maya türlerinden birisi de *Saccharomyces cerevisiae* türüdür. Şekerin yüksek verimle fermentasyonunu yapana *Saccharomyces cerevisiae* yüksek konsantrasyonlardaki etanole toleranslıdır (Bayrakçı 2009).

Mayaların farklı substratları kullanma kapasitesi vardır. Mayalar, genelde 28°C ile 35°C sıcaklık aralığında ve 3,5 ile 6,0 pH değerleri arasında biyokütleden etanol fermentasyonunu hızlı ve verimli olarak gerçekleştirmektedirler. Yüksek sıcaklıklarda etanol fermentasyonu gerçekleştirildiği zaman, başlangıç etanol verimi yüksek olmasına rağmen, fermentasyon süresi sonunda gerçekleşen ürün inhibisyonundan dolayı etanol verimi azalmaktadır (Aiba vd. 1968).

2.12. Biyoetanolün Yakıt Olarak Kullanılması

Biyoetanolün yakıt olarak yaygın kullanımı; alkol katkılı benzin (en fazla %5 oranında alkol içeren benzin), Gasohol (%10 alkol ve %90 benzin karışımı), E85 (%85 alkol ve %15 benzin karışımı), E-Dizel (en fazla %15 oranında alkol içeren motorin) şeklinde sıralanabilmektedir (İşler 2010; Erbaum 2009).

Biyoetanol bir otomotiv yakıtı olarak kullanımının yanı sıra içecek sanayinde, diğer endüstriyel uygulamalarda ve çeşitli kullanım amaçları için de üretilebilmektedir. Saç spreyi, gargara, tıraş losyonu, kolonya, parfüm alkol içermektedir. Etanol birçok deodorant, losyon, sabun ve şampuan yapımında da kullanılmaktadır. Temizlik ürünleri yüksek hacimde alkol içermektedir. Ev dezenfektan spreylerinin şişesi yaklaşık yüzde 80 etanol içerebilmektedir. İlaç endüstrisi için bir çözücü olarak etanol, antibiyotikler, aşılar, tabletler, haplar ve vitaminlerin işlenmesi için yararlıdır. Etanol boya, cila ve patlayıcılar da dahil olmak üzere pek çok maddenin üretiminde bir çözücü olarak kullanılmaktadır. Endüstriyel etanol sirke ve maya üretimi için bir hammadde olarak kullanılmaktadır. Havacılık sektöründe ise, Aviation Grade Ethanol (AGE-85) herhangi bir piston motorlu uçakta kullanım için %85 etanol karıştırılmış yüksek performanslı bir yakıttır. AGE-85 2.Dünya Savaşı'ndan bu yana havacılık için 100 oktan düşük havacılık benzini (AVGAS)'ın yerini almaya başlamıştır (Anonim 2).

2.13. Dünya’da ve Türkiye’de Biyoetanol

Biyoetanol, nişastalı ve şekerli bitkilerden elde edilen, benzinle belli oranlarda karıştırılarak kullanılabilen bir yakıttır. Benzinle harmanlanan miktarına bağlı olarak değişik şekillerde anılmaktadır. E2 (% biyoetanol+%98 benzin), E5, E10, E85 vb. şeklindedir. 2010 yılında Brezilya’da 335 adet, ABD’de ise 204 adet biyoetanol üretim tesisi bulunmaktadır. Türkiye’de ise yalnızca 3 adet üretim tesisi yer almaktadır. Bunların toplam üretim kapasitesi yıllık 149,5 milyon litredir. Konya’da bulunan tesiste hammadde olarak şeker pancarı ve şeker üretim prosesinin yan ürünü olan melas kullanılmaktadır. Bursa ve Adana’da bulunan tesiste ise mısır ve buğday kullanılmaktadır. Türkiye şartlarında biyoetanol üretimi için en verimli hammadde şeker pancarıdır (Anonim 3). Türkiye’de etanol üretiminde kullanılan hammadde kaynakları ve verim bilgileri Çizelge 2.8’de verilmiştir.

Çizelge 2.8. Biyoetanol üretimi için kullanılan hammaddelerin biyoetanol üretim verimleri

Hammadde	Üretilen Etanol(L)/Hektar Alan
Şeker Pancarı	6600
Mısır	3400
Buğday	3100

Ülkemizde Konya Şeker/PANKOBİRLİK-Konya, TARKİM- Bursa, Mustafa Kemal Paşa ve TEZKİM- Adana’da biyoetanol üretimi yapan tesisler bulunmaktadır.

5015 sayılı Petrol Piyasası Kanunu çerçevesinde Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu (EPDK) tarafından yapılan ikincil mevzuata yönelik çalışmalarla piyasaya akaryakıt olarak arz edilen benzin türlerinin, yerli tarım ürünlerinden üretilmiş etanol içeriğinin 1/1/2013 tarihi itibarıyla en az %2 (V/V) ve 1/1/2014 tarihi itibarıyla en az %3 (V/V) olması zorunluluğu getirilmiştir.

Biyoetanol bir çok ülkede yasal uygulamalar ve zorunluluklar nedeniyle %2, %5,7, %7,7, %10 ve %15 oranlarında benzine oktan sayısını artırmak, emisyon kalitesini artırmak ve hava kirliliğini azaltmak amacıyla harmanlanmaktadır. Benzin Türlerine ilişkin Teknik Düzenleme Tebliği ile teknik düzenleme haline getirilen TS EN 228 standardına göre, benzin türlerine hacmen azami %5 oranında etanol karıştırılabilmektedir (Sarpdağ 2013).

Avrupa Komisyonunun EC-2003/30 sayılı kararına göre bütün Avrupa Birliği (AB) ülkelerinde 2020 yılına kadar kullanılan taşımacılık yakıtlarının %5,75’i yenilenebilir kaynaklardan oluşmak zorundadır (Sobrinho 2009). Bu oran eğer uygun altyapı olursa %10’a çıkarılacaktır ve bu bütün üye ve aday ülkeler için bu limitlere uymak yasal bir zorunluluk olacaktır. Türkiye, Avrupa Birliği’ne aday bir ülke olduğundan bu koşulları sağlamak zorundadır. (Albostan 2011).

ABD, Brezilya ve Çin'in dünya biyoetanol üretimindeki payları sırasıyla %43,8, %33,9 ve %5 olup söz konusu üç ülke dünya üretiminin %80'den fazlasını gerçekleştirmektedir. Günümüzde, Brezilya dünyadaki en büyük biyoetanol üreten ve tüketen ülkedir. Yılda yaklaşık olarak 4 milyar galon etanol üretmektedir. Brezilya'da etanol üretiminin geliştirilmesi hükümet desteği ile sağlanmaktadır. Brezilya'da tüketilen tüm benzinin en azından %25'i etanol içermek zorundadır. Brezilya'daki tüm yeni araçlar esnek yakıtlı ya da benzin yerine saf etanolü yakabilecek özellikte araçlardır. Brezilya'da etanol yakıtı ve elektrik üretiminde yararlanılan yan ürünler, ülkenin petrole olan bağımlılığını ve hava kirliliğini azaltmada önemli katkıda bulunmaktadır (Anonim 4).

AB'nde biyoetanol üretiminde hammadde olarak buğday (%39), melas (%24), mısır (%13), arpa (%12), ham alkol (%8), pirinç (%3) ve ürün posalarının (%1) kullanıldığı bilinmektedir (Yaşar 2009).

AB'nin biyoetanol ile ilgili çeşitli bildiri ve direktifleri yer almaktadır. Bunlardan en önemlileri 2003 yılında yayınlanan "Biyoyakıt Direktifi (EC/2003/30)"'dir. AB'nin biyoyakıt yol haritası ve hedefleri şu şekilde özetlenebilir; 2010 yılında 1. nesil biyoyakıtlar kullanılarak mevcut teknolojilerin geliştirilmesi ile birlikte %5,75 biyoyakıt kullanımı, 2020 yılında 2. nesil biyoyakıtlar olan lignoselülozik hammadde ve enerji bitkileri ile %10 biyoyakıt kullanımı, 2030'da %25 biyoyakıt kullanımı ve 2050 yılında ise entegre biyorafinelerin kurulmasını hedeflenmektedir.

2.14. Dallı Darı'dan Ön Arıtma Prosesleri ile Kombine Biyoetanol ve Metan/ Biyogaz Üretimi Konusunda Yapılan Çalışmalar

Literatürde dallı darı'dan biyoetanol üretimi konusunda yapılan çalışmalar sınırlı sayıdadır. Alizadeh vd. (2005) tarafından yapılan çalışmada dallı darı'nın amonyum fiber patlaması ile ön arıtılması sonucu elde edilen glukoz, ksiloz ve etanol verimi incelenmiştir. Çalışmada ilk olarak gram kuru madde başına 1 g NH_3 ve 0,8 g H_2O ilave edilerek 100°C 'de 30 dk. ön arıtma uygulanmıştır. Ön arıtma sonrasında glukoz ve ksiloz verimi %80 ve %65 olarak bulunmuştur. Etanol üretimi 0,2 gram/g dallı darı olarak ölçülmüştür.

Yang (2009) tarafından yapılan çalışmada dallı darı'dan biyoetanol üretimine seyreltik asit ön arıtmanın etkisi incelenmiştir. Biyokütle % 0,5, 1,0, 1,5 konsantrasyonlarında seyreltik H_2SO_4 ilavesi yapılarak 30, 45 ve 60 dk. reaksiyon sürelerinde ön arıtmaya tabi tutulmuştur. Ön arıtma sonrası etanol verimi 0,082 g etanol/g hammadde olarak bulunmuştur.

Wang vd. (2012) tarafından yapılan çalışmada biyoetanol üretimi için iki aşamalı bir metodla ve elektrolize olmuş su ile dallı darı'nın ön arıtımı gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında asidik elektrolize olmuş su (AEW) ve alkali elektrolize olmuş su (ALEW) içerisine katı madde oranı %20 olacak şekilde dallı darı ilave edilmiş ve reaktör hazırlanmıştır. Farklı reaksiyon sıcaklıkları (170°C , 185°C , 200°C) ve farklı reaksiyon süreleri (5, 15, 25 dk.) kullanılarak ön arıtma gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada ise katı/sıvı oranı %5 olacak şekilde hazırlanan numuneye farklı konsantrasyonlarda H_2O_2 (%1, 2, 3 w/w) ilave edilerek ön arıtma

yapılmıştır. Ön arıtma ve etanol fermentasyonu çalışmaları sonucunda etanol konsantrasyonu 100 g biyokütlede 11,8 g/l etanol olarak elde edilmiştir.

Dien vd. (2013) dallı darı'dan etanol üretimi için seyreltik amonyum hidroksit kullanarak ön arıtma yapmıştır. Ağırlık olarak %15 oranındaki dallı darı numunesi %2-8 oranlarındaki amonyum hidroksit ile karıştırılarak elde edilen çözelti 160-180°C reaksiyon sıcaklığı ve 0-20 dk. reaksiyon süresine maruz bırakılarak ön arıtma gerçekleştirilmiştir. %8 amonyum hidroksit, 170°C reaksiyon sıcaklığı ve 20 dk. reaksiyon süresine maruz bırakılan numuneden maksimum etanol verimi elde edilmiştir. Bu şartlarda 1 kg dallı darıdan 138-159 g etanol üretilmiştir.

Literatürde dallı darı'dan biyogaz üretimi konusunda yapılan çalışmalar sınırlı sayıdadır ve genel olarak iki gruba ayrılarak inceleyebilir. Bu çalışmalar; dallı darı'nın başka bir atık materyal ile birlikte anaerobik parçalanmasının (co-digestion) ve enerji üretiminin araştırıldığı çalışmalar ve dallı darı'ya ön arıtma prosesleri uygulanarak biyogaz üretimi konusunda yapılan çalışmalar olarak sınıflandırılabilir.

Literatürde, dallı darı ile hayvan gübresi karışımının metan üretim verimi Ahn vd. (2010); Jean-Claude vd. (2012); Tartakovsky vd. (2013) ve Zheng vd. (2015) tarafından incelenmiştir. Ahn vd. (2010) dallı darı'yı sığır gübresi, kanatlı gübresi ve domuz gübresi ile karıştırarak metan verimini incelemişlerdir. En yüksek verimin domuz gübresi ve dallı darı karışımından elde edilebildiğini saptamışlardır. Jean-Claude vd. (2012) en yüksek metan veriminin sığır gübresi ve ön işlem görmüş dallı darı'dan elde edildiğini saptamışlardır. Tartakovsky vd. (2013) elektroliz ile geliştirilmiş anaerobik fermentasyon sonucu metan veriminin %26 arttığını belirlemişlerdir. Zheng vd. (2015) 2:2 oranında karıştırılan dallı darı ve sığır gübresi karışımından en yüksek metan verimini elde etmişlerdir. Hayvan atıklarından farklı olarak Hamed ve Mashad (2013) çalışmalarında dallı darı ile mavi-yeşil alg karışımından iki farklı sıcaklık koşullarında metan verimini inceleyerek 4 farklı modelle elde edilen sonuçlarla deneysel sonuçları karşılaştırmışlardır. 50°C sıcaklıkta üretilen metan miktarı 35°C'de üretilen metan miktarına göre daha fazla bulunmuştur. Deneysel çalışmaları en iyi temsil eden modelin Cone modeli olduğunu bildirmişlerdir. Jonhathon vd. (2015) ise sadece dallı darı bitkisinden metan üretiminde kuru madde miktarı ve sıcaklığın etkisini incelemişlerdir. Verim, katı fermentasyonda ve termofilik koşullarda mezofilik koşullara göre %13 ile %22 arasında daha yüksek bulunmuştur.

Xu ve Cheng (2010), Galbe ve Zacchi (2011), Brown vd. (2012), Jean-Claude vd. (2012), Behera vd. (2013), Jin vd. (2013), Lorenzo vd. (2014) ve Hamed ve Mashad (2015) dallı darı'nın kimyasal ve enzimatik ön işlemler ile metan veriminin artırılması konusunda çalışmalar yapmışlardır. Xu ve Cheng (2010) NaOH ve kireç (Ca(OH)₂) ile yapılan ön işlem sonucunda en yüksek verimin NaOH (0.10 g/g konsantrasyonda) ile 6 saat muamele edilen numuneden elde edildiğini bildirmişlerdir. Galbe ve Zacchi (2011) ön işlem metotlarının daha düşük maliyetle uygulanabilmesi için çalışmaların yapılması gerektiği sonucuna ulaşmışlardır. Brown vd. (2012) dallı darı, mısır koçanı, buğday

samanı, bahçe atıkları, yapraklar, çam, akça ağaç ve kağıt atıklarını enzimatik ön işleme tabi tutmuşlardır. En yüksek metan veriminin ağaç yapraklarında 753 mL/gUKM (kuru fermentasyon koşullarında) bulmuşlardır. Jean-Claude vd. (2012) çalışmalarında en yüksek metan verimini yaz hasadı yapılan dallı darı'da 256.6 mL/g olarak bulmuştur. Kış hasadı yapılmış dallı darı'da ise metan verimi 112.4, 132.5 ve 139.8 mL/g (sırasıyla öğütülmüş, alkalize olmuş öğütülmüş, alkalize olmuş öğütülmüş ve otoklavlanmış) şeklinde olduğunu saptamışlardır. Behera vd. (2013) çalışmaları sonucunda kimyasal ön işlemin lignoselülozik biyokütlenin dönüşümü için en ideal yöntem olduğunu bildirmişlerdir. Jin vd. (2013), 100°C reaksiyon sıcaklığında alkali ön işlem için en uygun NaOH konsantrasyonunun %5.5 ve bu koşullarda muamele edilen numunenin metan veriminin ise 33.2 m³ CH₄/kgUKM olduğunu bildirmişlerdir. Lorenzo vd. (2014) dallı darı ile yaptıkları çalışmada Ca(OH)₂ ile yapılan ön işlemde en yüksek metan verimini 300.5 mL/gUKM olarak bulmuşlardır. Hamed ve Mashad'ın (2015) yapmış oldukları çalışmada enzimatik ön işlem görmemiş dallı darının etanol üretiminden sonraki metan verimini (3904 MJ/ton), ön işlem görmemiş üründen (6774 MJ/ton) daha az olarak tespit edilmiştir.

2.15. Deneysel Proseslerin Optimizasyonu

Deneysel proseslerde, ekonomik açıdan en yüksek verimin sağlandığı koşulların belirlenmesi için optimizasyon yapılmaktadır. Sayısal, dinamik ve analitik yöntemler optimizasyonda yaygın şekilde kullanılmaktadır. Bu yöntemlerde, deneysel proses için belirlenen değişkenler sabitlenerek tek bir değişkenin değiştirilmesiyle elde edilen cevaplar, değiştirilen değişkene bağlı kalmaktadırlar. Bu sebepten dolayı çok fazla deney yapılması gerekmekte ve optimizasyon zorlaşmaktadır. Çok sayıdaki bu deneyler, malzeme, maliyet ve zaman giderlerinin artmasına neden olmaktadır. Ayrıca, değişkenlerin birbirleri ile olan etkileşimleri de belirlenememektedir (Ekinci 2007). Bu kapsamda, deneysel proseslerin optimizasyonunda en uygun koşulların elde edilebilmesi adına üzerinde çalışılacak deneysel prosesin iyi bir şekilde analiz edilmesi, deneysel proses üzerinde etkili olabilecek bütün değişkenlerin ve bu değişkenlere bağlı olarak meydana gelen cevap veya sonuçların en iyi şekilde belirlenmesi gerekmektedir (Antony 2003; Us 2010).

2.15.1. Cevap yüzey yöntemi

Cevap yüzey yöntemi (CYY), ilgili çalışmanın sonucunun farklı değişkenlerden etkilendiği, amacı bu sonucu optimize etmek olan problemlerin modellenmesi ve ilgili çalışma için yararlı olabilecek istatistiksel ve matematiksel tekniklerin toplamıdır (Montgomery 2009). CYY'nin en kapsamlı uygulamaları, kalite karakteristiklerini belirleme ya da özellikle bazı girdi değişkenlerinin potansiyel olarak ürün kalitesine etkisi ve üretim performansının belirlenmesi durumlarıdır. Kalite karakteristikleri ve performans ölçümleri cevap olarak adlandırılmaktadır. Girdi değişkenlerine bağımsız değişken adı verilmektedir. Bu bağımsız değişkenlerin ilgili proses için seçimi mühendisin ya da bilim adamı tarafından yapılmaktadır (Carley vd. 2004).

Bir başka deyişle, cevap yüzey yöntemi, bir cevabın birden fazla değişkenle değişebildiği ve amacın istediğimiz cevabın optimizasyonu olan herhangi bir sorunun

analizinde ve modellenmesinde kullanılan matematiksel ve istatistiksel yöntemidir. Örneğin, bir çalışmanın verimi basınç ve sıcaklıkla değişiyorsa, verim cevap yüzey yöntemiyle sıcaklık ve basınç değişkenlerinin bir fonksiyonu olarak Denklem 2.1’de verildiği şekilde yazılarak cevabın optimizasyonu elde edilen bu bağıntı ile gerçekleştirilmektedir (Türkyılmaz 2011).

Proses verimi (y) = f [sıcaklık (x_1) ve basınç (x_2)]

$$\underbrace{E(y)}_{\text{Cevap Yüzeyi}} = \underbrace{\eta = f(x_1, x_2)}_{\text{Bağımsız Değişkenler}} + \underbrace{\varepsilon}_{\text{Hata ve ya Gürültü}} \quad (2.1)$$

Birçok CYY probleminde bağımsız değişkenler ve cevap arasındaki ilişki bilinmemektedir. Bu yüzden, CYY’de ilk adım, bağımsız değişkenler ve proses verimi arasındaki gerçek fonksiyonel ilişkinin bulunabilmesi için uygun yaklaşımın belirlenmesidir. Eğer cevap, kullanılan bağımsız değişkenlerin lineer bir fonksiyonuyla iyi şekilde modellenebiliyorsa, belirlenen yaklaşım fonksiyonu birinci derecedir ve Eşitlik 2.2’de verilmiştir.

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon \quad (2.2)$$

Eğer cevap değişkeni lineer olarak tanımlanamıyorsa, yüksek dereceli bir polinom ile tanımlanabilmektedir. Örneğin, yaklaşım fonksiyonu ikinci derece ise cevap değişkeni Eşitlik 2.3’de sunulan denklem ile ifade edilmektedir.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (2.3)$$

Bütün CYY problemlerinde, bu denklemlerden biri ya da hepsi kullanılmaktadır. Elbetteki polinom modelinin, bütün bağımsız değişkenlerin gerçek fonksiyonel ilişkisine makul bir yaklaşım oluşturmaya olanak yoktur. Ancak, iyi bir yaklaşım ile cevap değişkeni modellenebilmektedir (Oban 2008).

Polinom yaklaşımlarında, parametrelerin tahmin edilebilmesinde en küçük kareler yöntemi kullanılmaktadır. Ardından, elde edilen yüzey kullanılarak, yüzey cevap analizi elde edilmektedir. Eğer elde edilen yüzey, gerçek yüzey fonksiyonuna uygun bir yaklaşımdaysa, elde edilen yüzey analizi, sistemin asıl analizine yaklaşık olarak eşit olacaktır (Oban 2008).

Cevap yüzey yöntemi ardışık bir prosedürdür. Genellikle, cevap yüzeyinde optimumdan daha ileride bir noktada bulunulduğunda, sistemde küçük eğim oluşmakta ve cevap değişkeni birinci derece model ile daha iyi açıklanabilmektedir. Cevap yüzeyinin optimum bölgesi bulunduğunda, daha ayrıntılı bir model olan ikinci derece model uygulanabilmektedir. Sonuç olarak CYY’nin amacı, sistemde optimum koşulların belirlenmesi ve çalışmanın gerekliliklerini karşılayabilen faktör bölgesinin belirlenmesidir (Oban 2008).

Bu yöntemle, deneysel prosesin cevabını belirleyen gerçek modele yakın olan regresyon modeli oluşturulmaktadır. Elde edilen bu modelle beraber istenen cevabın optimum koşulları tahmin edilebilmektedir. Bir faktörün (parametre) asıl etkisinin ya da

interaksiyon (etkileşim) etkisinin cevap değişken değerlerinde nasıl bir öneme sahip olduğu regresyon katsayılarıyla belirlenmektedir (Aslan vd. 2008).

Cevap yüzey yönteminin avantajları;

- Daha az deneysel çalışma sayesinde daha fazla bilgiye ulaşılabilmesi,
- Bağımsız değişkenlerin etkilerinin birlikte incelenebilmesi,
- Yöntemin matematiksel bir modelle tanımlanması ve bu sayede bağımlı ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişkinin cevap yüzey yöntemiyle ifade edilebilmesidir (Ürküt 2007).

Cevap yüzey yönteminin dezavantajları ise;

- Doğrusal olmayan sistemler olan biyokimyasal süreçlerin modellenmesinde başarılı olamaması,
- Çan eğrisi ya da hiperbolik şeklindeki simetrik olmayan fonksiyonlarla modellenememesidir (Myers ve Montgomery 1995).

2.15.2. Merkezi kompozit tasarım

Deneysel proseslerin optimizasyonunda farklı metotlar olmakla birlikte CYY içinde bulunan ve en çok kullanılan metotlardan birisi merkezi kompozit tasarım (MKT) metodudur (Whang ve Wan 2009).

MKT üç ayrı noktadan oluşmaktadır. Bunlar; iki düzey noktalar, aksiyal noktalar (iki düzey ötesi α) ve merkez noktalar. Tasarımın iki düzey (faktöriyel) noktaları, bir faktörün en düşük ve en yüksek yani -1 veya +1 düzeylerinden oluşmaktadır. Aksiyal noktalar ise deney yapan kişinin belirlediği iki düzey noktalarının daha da ötesinde olan ve program tarafından Eşitlik 2.4'de belirlenen $-\alpha$ ve $+\alpha$ değerlerdir. Program bu şekilde deney yapan kişinin belirlediği düzeyleri genişleterek hatayı azaltmayı amaçlamaktadır (Yiğit vd. 2013).

$$\alpha = 2^{k/4} \quad (k=\text{çalışılan bağımsız değişken sayısı}) \quad (2.4)$$

Merkez noktalar ise deneylerde oluşabilecek hatayı tahmin edebilmek için tekrar edilen ve parametrelerin iki düzey noktalarının orta noktalarıdır. Sonuçta merkezi kompozit tasarımda her parametrenin beş düzeyi vardır. Bu beş düzey; -1 ve +1 ile belirtilen faktöriyel noktalar, $-\alpha$ ve $+\alpha$ ile belirtilen aksiyal noktalar ve 0 olarak belirtilen merkez noktalardan oluşmaktadır (Yiğit vd. 2013).

2.15.3. Cevap yüzey yönteminde model seçimi

Design Expert® programı seçilen kriterlere en iyi uyumu gösteren modeli otomatik olarak vermektedir. Hesaplanan istatistiksel bilgiler değerlendirilerek deney çalışmaları için başka modeller de seçilebilmektedir (Us 2010).

2.16. Tez Çalışmasının Amacı

Literatürde, dallı darı'dan etanol ve biyogaz üretim veriminin artırılması için lignoselülozik kökenli enerji bitkisi dallı darı'ya AHP ön arıtmanın uygulandığı ve AHP

ön arıtmanın optimizasyonunun yapıldığı herhangi bir çalışma mevcut değildir. Bu çalışmada dallı darı'dan etanol ve biyogaz üretiminin zenginleştirilmesi için AHP ön arıtmanın optimum koşullarının tespit edilmesi, proses optimizasyonunun yapılması ve ön arıtmanın biyogaz üretim verimine etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır.



3. MATERYAL ve METOT

3.1. Örnekleme

Dallı Darı yetiştiriciliği Selçuk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarım Makineleri ve Teknolojileri Mühendisliği ve Tarla Bitkileri Bölümleri tarafından araştırma amaçlı olarak yapılmaktadır. Bu nedenle, tez kapsamında kullanılan numuneler Selçuk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi'nden temin edilmiştir. Karakterizasyon analizleri ve ön arıtma deneylerinde kullanılan dallı darı numunelerinin görüntüsü Şekil 3.1.a'da ve öğütülerek homojen hale getirilen dallı darı numunelerinin görüntüsü Şekil 3.1.b'de verilmiştir. Numuneler öğütüldükten sonra oda sıcaklığında plastik kavanozlarda muhafaza edilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 3.1. a) Karakterizasyon analizleri ve ön arıtma deneylerinde kullanılan dallı darı numuneleri; b) Öğütülerek homojen hale getirilen dallı darı numuneleri

3.2. Karakterizasyon Analizleri ve Kullanılan Ekipmanlar

Dallı darı numunelerinin karakterizasyonunun belirlenmesi amacıyla toplam katı madde (TKM), uçucu katı madde (UKM), toplam ve çözülmüş kimyasal oksijen ihtiyacı (tKOİ ve çKOİ), çözülmüş indirgen şeker (çİndŞeker), Van Soest fraksiyonları (selüloz, hemiselüloz, lignin, çözülmüş organik madde) analizleri yapılmıştır. Ayrıca, dallı darı numunesinin elementel (C-H-O-N) analizleri de hizmet alımı yoluyla yaptırılmıştır.

Yapılan analizler ve kullanılan ekipmanlar Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Karakterizasyon analizleri ve kullanılan ekipmanlar

Analiz sınıfı	Yapılan Analizler	Kullanılan Ekipman
Katı Madde Tayini	Toplam Katı Madde (TKM)	WTW Binder, ED115 Etüv, Presica XB 220A ve XT 1220M Terazi
	Uçucu Katı Madde (UKM)	Protherm PLF 120 Kül fırını, Presica XB 220A ve XT 1220M Terazi
Kimyasal Oksijen İhtiyacı Tayini	Toplam Kimyasal Oksijen İhtiyacı (tKOİ)	6'lı yakma seti Hach-Lange DR 5000 spektrofotometre
	Çözülmüş Kimyasal Oksijen İhtiyacı (çKOİ)	Lange LT200/Hach DRB200 ısıtıcı blok
Şeker Tayini	Çözülmüş İndirgen Şeker (çİndŞeker)	Memmert WNB 14 su banyosu Hach-Lange DR5000 spektrofotometre
Van Soest Tayini	Selüloz (CELL), Hemiselüloz (HEMI), Lignin (LIGN) ve Çözülmüş Organik Madde (SOLU)	Gerhardt FBS6 Van Soest Seti, WTW Binder, ED115 Etüv Protherm, PLF 120 Kül fırını Presica XB 220A ve XT 1220M Terazi

3.2.1. Toplam katı madde ve uçucu katı madde analizi

TKM ve UKM analizleri Standart Metot 2540-C'ye (Standard Methods 2005) göre yapılmıştır. TKM, belirli miktardaki numunenin 103-105°C'de etüvde kurutulmuş oluştan ağırlık kaybının sabit tartıma getirilerek belirlenmesi ile ölçülmüştür. TKM içeriği belirlenen numunenin 550°C'de kül fırınında yakılmasının ardından sabit tartıma getirilerek oluştan ağırlık kaybının belirlenmesine ile UKM miktarı ölçülmüştür. UKM, TKM'nin organik kısmını temsil etmektedir.

3.2.2. Kimyasal oksijen ihtiyacı analizi

Numunenin tKOİ analizleri Standart Metot 5220-B'ye göre yapılmıştır (APHA 2005). Kullanılan kimyasal oksijen ihtiyacı tayin yöntemi, 100-700 mg/L aralığı için geçerlidir. 0,1–0,5 g ağırlığında kurutulmuş dallı darı numuneleri saf su ile 20 mL'ye K₂Cr₂O₇ çözeltisi ile tamamen oksitlenmeyecek şekilde seyreltilmiştir. Örneğin içerisine kaynama taşı ilave edilerek, 0,4 g HgSO₄ ve 0,4 g Ag₂SO₄ eklenmiştir. Üzerine 40 mL derişik H₂SO₄ eklenmiş, örneğin bulunduğu rodajlı balon geri soğutucuya bağlanmış ve kaynama başladıktan sonra 15 dk. reaksiyon süresince beklenmiştir. Standart metoda göre KOİ analizinde kaynatma süresi 2 saattir. Kullanılan bu yöntemde H₂SO₄ miktarı artırılarak reaksiyon süresi 2 saatten 15 dakikaya indirilmiştir (Korenaga vd. 1990, Meredith 1990). Reaksiyon ortamı 10 dakika soğutulduktan sonra geri soğutucu 200 mL

saf su ile yıkanmış ve süzöntü çözeltiye eklenmiştir. Soğutulan numuneye 2 damla ferroin indikatörü ilave edilerek 0,25 N $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ çözeltisi ile titre edilmiştir. İndikatör renk değişimi sarımsı yeşilden mavimsi yeşil kırmızımsı kahverengi şeklindedir. $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ çözeltisinin faktör tayini için tam olarak titre edilen çözeltiye 10 mL 0,25 N'lik $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ilave edilmiş ve 0,25 N $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ çözeltisi ile geri titre edilmiştir. Şahit için aynı şartlarda örnek yerine 20 mL saf su kullanılmıştır (Güven 2004).

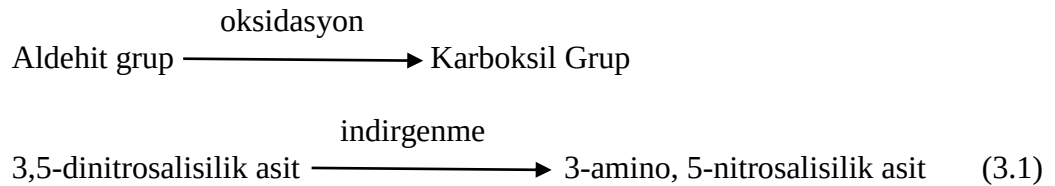
Numunelerin çKOİ içerikleri ise numunenin 15000 rpm'de 15 dakika santrifüjlenmesinden sonra (Valo vd. 2004) Hach - Dr. Lange hazır test kitleri kullanılarak yapılmıştır. Şekil 3.2'de çKOİ analizi için santrifüjlenmiş numune ile Hach - Dr. Lange test kitleri verilmiştir.



Şekil 3.2. çKOİ analizi için santrifüjlenmiş numune ve Hach- Dr. Lange hazır test kitleri

3.2.3. Çözünmüş indirgen şeker analizi

Çözünmüş indirgen şeker tayini için Dinitrosalisilik asit (DNS) metodu (Miller 1959) kullanılmıştır. Aşağıda verilen reaksiyon denkleminde açıklandığı gibi DNS metodu; aldehit grupların oksidasyonu sonucu oluşan ve indirgen şeker olarak bilinen serbest karboksil grupların ($\text{C}=\text{O}$), 3,5-dinitrosalisilik asitle indirgenmesi esasına dayanmaktadır. 3,5-dinitrosalisilik asit alkali şartlar altında sırasıyla 3-amino, 5-nitrosalisilik aside indirgenmektedir.



İndirgen şeker miktarı analizinde, glukoz kullanılarak standart glukoz çözeltileri hazırlanmıştır. Kalibrasyon eğrisinin hazırlanmasında 0, 200, 400, 600, 800, 1000 mg

glukoz/L konsantrasyonları kullanılmıştır. DNS ile muamele sonrası numunelerin absorbansı spektrofotometre (Hach-Lange DR5000) yardımıyla 575 nm’de ölçülmüştür.

3.2.4. Selüloz, hemiselüloz, lignin ve çözünür madde fraksiyon analizleri

Dalı darı numunesi fiber içeriği Van Soest (1963) metoduna göre belirlenmiştir. Gravimetrik analiz metodu olan Van Soest yöntemi, nötral ve asidik deterjanla ardışık ekstraksiyonun ardından selüloz miktarının belirlenmesi için güçlü asit ekstraksiyonu temeline dayanmaktadır. Van Soest analiz sonucu dört fraksiyonla ifade edilmektedir. SOLU (çözünür fraksiyon); nötral deterjanla ekstrakte edilen organik madde miktarıdır. HEMI (hemiselüloz fraksiyonu); nötral deterjan ile asit deterjan ekstraksiyonu arasındaki farktır. CELL (selüloz fraksiyonu); %72’lik H₂SO₄ ile ekstraksiyon sonrasında tespit edilmektedir. LIGN (lignin fraksiyonu) ise %72’lik H₂SO₄ ile muamele sonrasında elde edilen UKM miktarıdır (Van Soest vd. 1963). Selüloz (CELL), hemiselüloz (HEMI), lignin (LIGN), çözünür madde (SOLU) fraksiyon analizlerinin yapılmasında Gerhardt - FBS6 Van Soest Seti kullanılmıştır.

3.2.5. Elementel analiz

Dalı darı numunesinin elementel analizleri (C-H-N-S) Orta Doğu Teknik Üniversitesi, AR-GE Eğitim ve Ölçme Merkezi laboratuvarında hizmet alımı yoluyla yaptırılmıştır.

3.3. Merkezi Kompozit Tasarım (MKT) Metodu ile Deneysel Planlama

AHP ön arıtma proses optimizasyonunda Cevap yüzey yöntemi (CYY), Merkezi Kompozit Tasarım (MKT) kullanılmıştır. AHP ön arıtma prosesinin deneysel tasarımı Design Expert Trial 7.1.5 programı ile yapılmıştır. Belirlenen cevap değişkenlerinin analiz sonuçları Design Expert Trial 7.1.5 programına aktarılmıştır (Design-Expert® User’s Guide 2001). AHP ön arıtma prosesi maksimum metan üretimi açısından modellenerek proses optimize edilmiş ve optimum proses koşulları tespit edilmiştir. MKT deney tasarımında, cevap değişkeninin modellenmesi, önerilen modelin uygunluğunun test edilmesi için ANOVA testi uygulanmıştır. AHP ön arıtma prosesi için program ve model tarafından önerilen optimum ön arıtma koşullarına göre validasyon deneyleri yapılmıştır.

Merkezi kompozit tasarım dört faktörlü ve yüzey merkezli olarak uygulanmıştır. Sistem üzerinde etkisi olduğu düşünülen bağımsız değişkenler; reaksiyon sıcaklığı (°C), reaksiyon süresi (saat), biyokütle katı madde miktarı (%) ve H₂O₂ konsantrasyonu (%w/v) olarak belirlenmiştir. Bağımsız değişkenler ve seviyeleri Çizelge 3.2.’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. AHP ön arıtma prosesinde kullanılan bağımsız değişkenler ve seviyeleri

Bağımsız Değişkenler	Kodlu Değerler		
	Düşük Düzey (-1)	Merkez Seviye (0)	Yüksek Düzey (+1)
X_1 , Reaksiyon Sıcaklığı, (°C)	50	75	100
X_2 , Reaksiyon Süresi, (saat)	6	15	24
X_3 , Biyokütle Katı Madde Miktarı (%)	3	5	7
X_4 , H_2O_2 Konsantrasyonu (%), (w/v)	1	2	3

Bağımsız değişkenlerin sistem üzerindeki etkilerinin belirlenmesi bağımlı değişkenler (cevapların) vasıtasıyla yapılmaktadır. Bu nedenle bağımlı değişkenlerin belirlenmesi önem taşımaktadır. AHP ön arıtmanın etkinliğinin belirlenmesinde cevap değişkenleri olarak sıvı fazda çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı (çKOİ), çözünmüş indirgen şeker (çİndŞeker) ve etanol ile katı fazda biyokimyasal metan potansiyeli (BMP) parametreleri kullanılmıştır.

Deney setlerinin belirlenmesinde bağımsız değişkenler ve seviyeleri ile bağımlı değişken olarak belirlenen parametreler programa aktarılmıştır. Cevap yüzey tasarımı için yapılması gereken deney setleri Design Expert® program tarafından önerilmiştir. Önerilen deney setleri Çizelge 3.3’de verilmiştir.

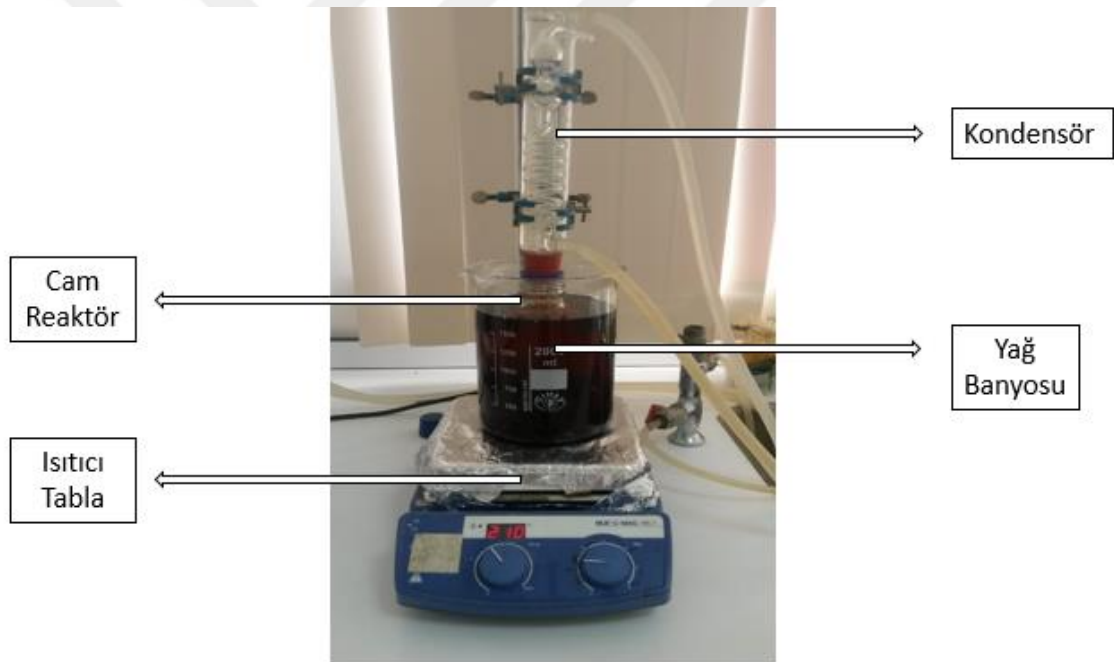
Çizelge 3.3. Cevap yüzey yöntemi, merkezi kompozit tasarım kullanılarak Design Expert programı tarafından önerilen deneyler

Biyokütle KM (%)	Sıcaklık (°C)	H ₂ O ₂ (% w/v)	Süre (saat)
7	100	3	24
7	100	3	6
7	100	1	24
7	100	1	6
5	100	2	15
3	100	3	24
3	100	3	6
3	100	1	24
3	100	1	6
7	75	2	15
5	75	3	15
5	75	2	24
5	75	2	15
5	75	2	15
5	75	2	6
5	75	1	15
3	75	2	15
7	50	3	24
7	50	3	6
7	50	1	24
7	50	1	6
5	50	2	15
3	50	3	24
3	50	3	6
3	50	1	24
3	50	1	6

3.4. AHP Ön Arıtma Deneyleri

Dallı darı numunelerinin lignin yapısını bozarak enzimlerin selüloz ve hemiselüloza erişimini artırmak amacıyla AHP ön arıtma deneyleri yapılmıştır. Bu kapsamda, delignifikasyonda etkinliği kanıtlanmış AHP ön arıtma deneylerinde; reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, H_2O_2 konsantrasyonu ve biyokütle katı madde miktarı gibi proses değişkenleri incelenerek dallı darının AHP ön arıtma ile delignifikasyonu için optimum koşullar belirlenmiştir. AHP ön arıtma etkinliğinin belirlenmesi için cevap değişkenleri olarak sıvı fraksiyonda çKOİ , çözülmüş indirgen şeker ve etanol ile katı fraksiyonda BMP parametreleri incelenmiştir.

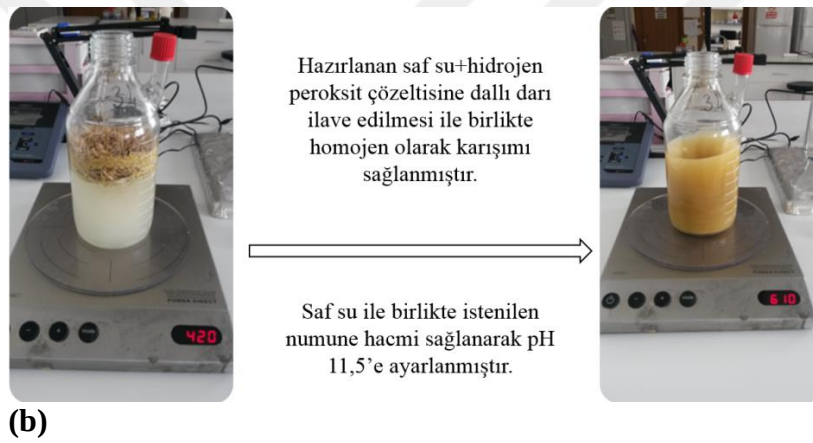
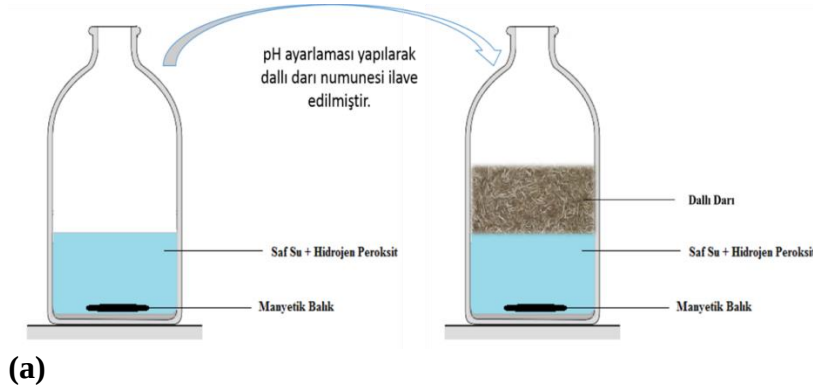
AHP ile ön arıtma deneyleri yüksek sıcaklığa dayanıklı 1000 ml hacimli cam reaktörlerde gerçekleştirilmiş ve reaksiyon sırasında buharlaşma kayıplarını önlemek için cam reaktörlerin üzerine geri soğutucu (kondenser) yerleştirilmiştir. Stabil reaksiyon sıcaklığı ve karıştırmanın elde edilebilmesi için cam reaktörler yağ banyoları içerisine yerleştirilmiş ve yağ banyoları ısıtma ve karıştırmanın sağlanabilmesi için ısıtıcı tabla üzerine konulmuştur. Ön arıtma deneylerinin gerçekleştirildiği deney düzeneği Şekil 3.3’de verilmiştir.



Şekil 3.3. AHP ön arıtma deney düzeneği

AHP ön arıtma deneylerinde; H_2O_2 'nin istenilen % konsantrasyonda saf su ile hazırlanan çözeltileri cam reaktörlere ilave edilmiş ve ardından hazırlanan karışımın pH'ı 10 M NaOH yardımıyla 11'e ayarlanmıştır. Belirlenen % konsantrasyona göre hesaplanan dallı darı numunesi, pH'ı ayarlanan saf su ve H_2O_2 karışımına ilave edilmiş (Şekil 3.4.a) ve karışım belirli bir süre manyetik karıştırıcı yardımı ile karıştırılmıştır. Hazırlanan karışımın pH'ı tekrar kontrol edilmiş ve 11,5 olacak şekilde ayarlanmıştır (Şekil 3.4.b). Cam reaktör yağ dolu beherlerin (yağ banyosu) içerisine oturtularak geri soğutucuya bağlanmıştır. Karıştırma hızının sabit olduğu ön arıtma deneylerinde, belirlenen sıcaklıkta reaksiyon süresi başlatılmıştır. Reaksiyon süresinin

tamamlanmasından sonra cam reaktörler buzlu su içerisine alınmış ve numunelerin hızlı bir şekilde soğuması sağlanmıştır. AHP ön arıtma deneyleri paralel olarak yürütülmüştür.



Şekil 3.4 a) AHP ön arıtma deneyleri hazırlık aşaması; b) AHP ön arıtma deneyleri

AHP ön arıtma deneyleri sonrası elde edilen toplam fazın pH'ı ölçülmüş ve ön arıtma etkinliğinin belirlenebilmesi için katı-sıvı karışım iki kademeli santrifüj işlemi (I. kademe; 4.400 rpm, 5 dk., II. kademe; 14.500 rpm, 15 dk.) ile ayrılarak sıvı fazda çKOİ çİndŞeker ve etanol analizleri yapılmıştır. Katı fazda ise BMP analizi gerçekleştirilmiştir.

3.4.1. pH

AHP ön arıtma deneyleri öncesinde ve sonrasında pH değerleri WTW Inolab pH 720 marka pH metre cihazı ile ölçülmüştür.

3.4.2. Çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı (çKOİ) analizi

KOİ, asidik ortamda kuvvetli kimyasal bir oksitleyici ile oksitlenebilen organik madde miktarının oksijen eşdeğeri cinsinden ifadesidir. AHP ön arıtma uygulamasından sonra sıvı fazda çKOİ analizleri Hach-Lange LCK014 hazır test kitleri ile yapılmıştır. Analizlerde kullanılan hazır kitler 1000-10000 mg/L aralığındadır. Analizin prensibi, oksitlenebilen maddeler, gümüş sülfatın katalizör olarak bulunduğu ortamda 148°C'de 2

saat oksitlenmekte ve sülfürik asit potasyum dikromat çözeltisi ile reaksiyona girmektedir. Numunenin KOİ (mg/L) değeri spektrofotometrede 605 nm dalga boyunda okunmuştur. KOİ analizinde Hach-Lange DR5000 spektrofotometre ve Lange LT200 marka ısıtıcı blok kullanılmıştır.

3.4.3. Çözünmüş indirgen şeker (çİndŞeker) analizi

Çözünmüş indirgen şeker tayini için DNS metodu (Miller 1959) kullanılmıştır.

3.4.4. Biyokimyasal metan potansiyeli (BMP) testi

Dallı darı numunelerine uygulanan AHP ön arıtma yönteminin metan potansiyeli üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla ön arıtma sonucunda elde edilen katı numunelerin BMP testleri Carrere vd (2009) ile Us ve Perendeci (2012) tarafından uygulanan standart yöntemle göre yapılmıştır. Önerilen standart yöntemle göre BMP şişesi içerisindeki aktif aşı konsantrasyonunun 3-4 g UKM/L ve substrat-aşı oranının ise 0,5 (katı numuneler için g UKM/g UKM, sıvı numuneler için g KOİ/g UKM) olması gerekmektedir. İlâveten, deney süresince aşı çamur aktivitesinin devam etmesi için uygun miktarda makro ve mikro besinlerin ilave edilmesi gerekmektedir. Deneysel prosedür kapsamında BMP şişelerine ilave edilen makro ve mikro element konsantrasyonları sırasıyla Çizelge 3.4 ve Çizelge 3.5’de verilmiştir. Ayrıca, reaktör içerisinde pH değişiminin tamponlanması amacıyla NaHCO₃ ilave edilmesi gerekmektedir. Numune, aşı ve gerekli besinlerin BMP şişesine ilave edilmesinden sonra ortamdaki oksijenin giderilmesi için N₂/CO₂ (%70/%30) gaz karışımı kullanılmalıdır. Oksijenin giderilmesinden sonra şişeler sızdırmaz septum ile kapatılıp inkübatöre yerleştirilmelidir.

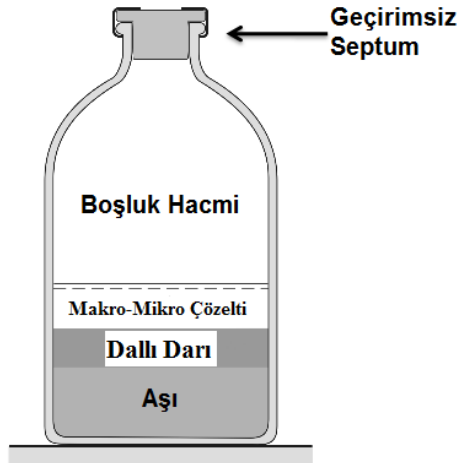
Çizelge 3.4. BMP testi için gerekli makro elementler ve konsantrasyonları

Besin	Konsantrasyon (mg/L)
NH ₄ Cl	172
KH ₂ PO ₄	65
MgCl ₂ . 6H ₂ O	39
CaCl ₂ . 2H ₂ O	19

Çizelge 3.5. BMP testi için gerekli mikro elementler ve konsantrasyonları

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

BMP testleri mezofilik (35°C) şartlarda 500 mL BMP şişelerinde 82 gün süresince devam ettirilmiştir. Hazırlanan BMP şişesi Şekil 3.5’de verilmiştir. BMP şişelerine konsantrasyonu 3 gUKM/L olacak şekilde anaerobik aşı çamur eklenmiştir. Her bir BMP şişesi içerisinde substrat aşı oranı 0,5 olacak şekilde numune ilave edilmiştir. Bu doğrultuda şişelerin içerisine ilave edilecek numune konsantrasyonu katı-sıvı karışım numunesi için 1,5 g UKM/L olacak şekilde belirlenmiştir. Ayrıca, aşı aktivitesinin sürekliliğini sağlamak amacıyla mikro ve makro elementleri içeren çözelti ile pH’nın tamponlaması için NaHCO₃ çözeltisi eklenmiştir. İnkübasyon öncesinde her BMP şişesine %70 N₂ ve %30 CO₂ içeren gaz karışımı 1 dakika süreyle verilerek başlangıç koşullarının anaerobik olması sağlanmıştır. Deney süresince BMP şişelerinden gaz kaçaşının engellenmesi için kalın plastik septumlar ve kapaklar kullanılmıştır. Her bir numune için biyokimyasal metan potansiyeli testi iki paralel olarak yapılmıştır. BMP şişeleri 82 gün süresince inkübatörde (New Brunswick Innova®43) 35°C’de bekletilmiştir. 82 gün süresince BMP analizinin yapıldığı BMP şişelerinde oluşan biyogaz miktarı belirli günlerde gaz-sıvı yer değiştirme prensibiyle çalışan gaz ölçüm sistemi kullanılarak ölçülmüş ve biyogaz kompozisyonu gaz kromatografisi cihazı ile belirlenmiştir. Aşıdan kaynaklanan metan üretiminin belirlenmesi için anaerobik aşı çamur şahit olarak kullanılmıştır. Ayrıca saf glukoz, standart substrat kaynağı olarak kontrol amacıyla kullanılmıştır.



Şekil 3.5. BMP Şişesi

3.4.4.1. Makro element çözeltisi

NH_4Cl (26,6 g/L), KH_2PO_4 (10 g/L), $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (6 g/L) ve $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3 g/L) içerecek şekilde stok çözelti hazırlanmıştır. Çizelge 3.4.'de verilen konsantrasyonları sağlayacak şekilde hazırlanan stok çözelti her bir BMP şişesi içerisine ilave edilmiştir.

3.4.4.2. Mikro element çözeltisi

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2 g/L), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,5 g/L), $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,1 g/L), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,1 g/L), ZnCl_2 (0,05 g/L), H_3BO_3 (0,05 g/L), Na_2SeO_3 (0,05 g/L), $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,04 g/L), $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,01 g/L) içerecek şekilde stok çözelti hazırlanmıştır. Çizelge 3.5.'de verilen konsantrasyonları sağlayacak şekilde hazırlanan stok çözeltiden her BMP şişesi içerisine ilave edilmiştir.

3.4.4.3. NaHCO_3 çözeltisi

BMP testi öncesinde, aşı aktivitesinin inhibisyonunu önlemek için numune pH'sının uygun çözelti kullanılarak tamponlanması gerekmektedir. Bunun için 50 g/L NaHCO_3 stok çözeltisi hazırlanmış ve her BMP şişesi içerisindeki NaHCO_3 konsantrasyonu 2,6 g/L olacak şekilde ilave edilmiştir.

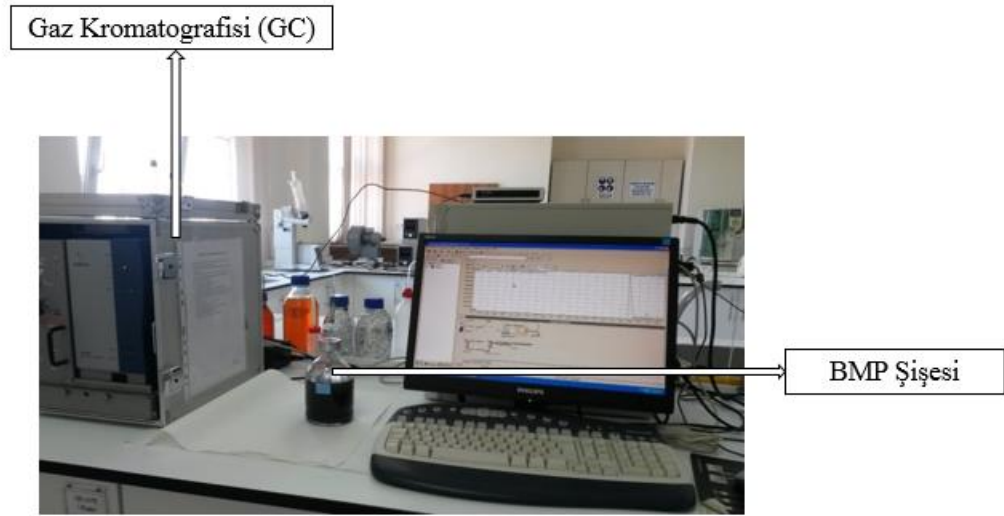
3.4.4.4. Anaerobik aşı çamur

BMP testinde kullanılan anaerobik aşı çamur Hurma Atıksu Arıtma Tesisi (AAT), anaerobik çamur çürütme ünitesinden sağlanmıştır.

3.4.4.5. Gaz kompozisyon analizi

BMP şişeleri içerisinde oluşan biyogaz bileşenleri metan (CH_4), karbondioksit (CO_2) ve azot (N_2) Varian CP-4900 Mikro gaz kromatografisi (GC) cihazı ile tespit edilmiştir. Kullanılan GC, termal iletkenlik dedektörü (online-TCD) ile donatılmış olup 10 m uzunluğunda PPQ kolona sahiptir. Analiz metodunda kullanılan enjektör ve kolon sıcaklıkları sırasıyla 110°C ve 70°C'dir. Varian CP-4900 Micro GC'de helyum (25

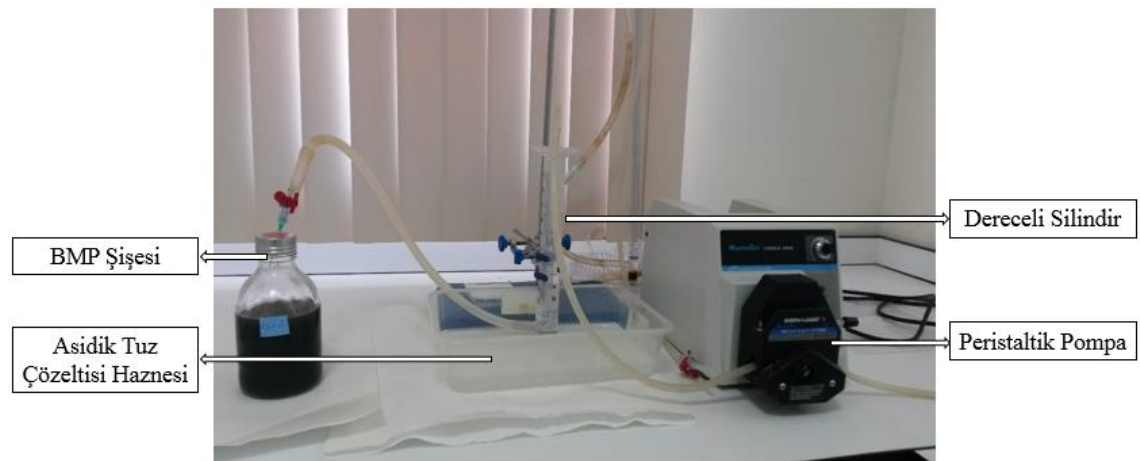
mL/dk) taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır. Şekil 3. 6'da gaz kromatografide BMP şişesi içerisinde gaz kompozisyonu ölçümü verilmiştir.



Şekil 3. 6. Gaz kromatografisi ile gaz kompozisyonu ölçümü

3.4.4.6. Biyogaz miktarının ölçümü

BMP testinde günlük olarak üretilen gaz miktarının belirlenmesinde gaz-su yer değiştirme metodu temel alınarak hazırlanan deney düzeneği (Şekil 3.7) kullanılmıştır. Deney düzeneği dereceli silindir, asidik tuz çözelti haznesi ve bir adet pompadan oluşmaktadır. Bununla birlikte, düzenekte asitli tuz çözeltisinin dereceli silindire doldurulup boşaltılabilmesi için Masterflex marka peristaltik pompa kullanılmıştır. Ayrıca, düzenekteki CO₂ gazının sudaki çözünürlüğünü engellemek için pH'ı 1 olacak şekilde asidik tuz çözeltisi Standart Metot 2720'ye göre hazırlanmıştır (APHA 2005). BMP şişelerinde oluşan biyogaz miktarı ölçülerek kayıt edilmiştir.



Şekil 3. 7. Biyogaz miktarı ölçüm düzeneği

3.4.4.7. Metan miktarının hesabı

BMP testinde kümülatif metan miktarının belirlenmesinde Eşitlik 3.2’de verilen hesaplama yöntemi kullanılmış olup bu hesaplamada sıcaklık düzeltmesi göz önüne alınmaktadır.

$$\text{mL CH}_4 = \left[\frac{V_h \cdot (P_2 - P_1)}{100} \cdot \frac{273,15}{T_1 + 273,15} \right] + \left[\frac{V_g \cdot (P_2 + P_1) \cdot 0,5}{100} \cdot \frac{273,15}{T_2 + 273,15} \right] \quad (3.2)$$

Burada;

V_h: BMP şişesindeki boşluk hacmi

P₁ ve **P₂**: Ardarda ölçüm günlerinde ölçülen metan gazının % değerleri

T₁: İnkübasyon sıcaklığı (°C),

T₂: Normal şartlar altındaki sıcaklık (°C) değeri,

V_g: Ölçülen biyogaz hacmini belirtmektedir.

BMP şişesindeki boşluk hacmi (V_h) Eşitlik 3.3’de verilen hesaplama yöntemi ile belirlenmiştir.

$$V_h = D_0 - D \quad (3.3)$$

Bu denklemde;

D₀: Su dolu BMP şişesinin ağırlığı,

D: BMP şişesi ile numune, aşı ve çözeltilerin beraber tartılan son ağırlığını göstermektedir.

3.5. Teorik Metan Potansiyeli ve Üst Isıl Değerin Hesaplanması

BMP testinin zaman alıcı ve uzmanlık isteyen bir test olması nedeniyle organik maddelerin biyogaz üretim potansiyelinin tespitinde farklı teorik metotlar da kullanılabilir. Bu metotlardan en yaygın kullanılan organik maddelerin elementel analiz içeriklerine bağlı olarak metan potansiyelinin hesaplanmasında kullanılan stokiyometrik eşitliği temel alan Buswell Eşitliği’dir. Ayrıca, yine organik maddelerin elementel analiz içeriklerine bağlı olarak teorik kalorifik değerinin hesaplanması da modifiye Dulong Eşitliği kullanılarak mümkün olmaktadır (Browne ve Murphy, 2013). Dallı darı numunesinin teorik BMP ve üst ısıl değerleri sırasıyla Buswell Eşitliği ve Dulong Eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır (Tchobanoglous vd. 1993; Lesteur vd. 2010).

3.6. Etanol Fermantasyonu ve Etanol Analizi

Dallı darı numunelerine uygulanan AHP ön arıtma yönteminin etanol üretim potansiyeli üzerindeki etkisinin belirlenmesi için ön arıtma sonucunda elde edilen sıvı numunelere etanol fermantasyonu testleri yapılmıştır. Etanol fermantasyonunda kullanılan deney düzeneği Şekil 3.8.'de sunulmuştur. Etanol fermantasyonunun yapılabilmesi için kapaklı otoklavlanmış cam şişeler fermantasyon reaktörleri olarak kullanılmıştır. Gaz çıkışının gözlenmesi ve numune alımı için steril hortum ve şırınga kullanarak numune alma düzeneği steril bir tıpa ile fermantasyon reaktörlerinin üstlerine yerleştirilmiştir. Reaktörler çalkalamalı su banyosuna yerleştirilerek fermantasyon gerçekleştirilmiştir.

Etanol fermantasyonunda kullanılacak mayanın çoğaltması için öncelikle maya çoğaltma denemeleri yapılmıştır. Maya çoğaltma için %2 dekstroz içeren Çizelge 3.6'da sunulan besiyeri ortamı hazırlanmış ve 121°C'de 15 dk. otoklavlanmıştır. Hazırlanan besiyeri ortamına 0,02; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 g olmak üzere farklı miktarlarda kuru maya ilave edilmiş ve maya fermantasyonunda kullanılacak optimum maya miktarı tespit edilmiştir.

Çizelge 3.6. Maya çoğaltma için hazırlanan besiyeri ortamı

Kullanılan Kimyasal	Miktar (g/L)
Yeast Extract	10
Pepton	20
Dextrose	20

AHP ön arıtma ile muamele edilen numunelere uygulanacak etanol fermantasyonu prosedürünün oluşturulabilmesi için ön arıtma sonrası ayrılan sıvı numunelerden maksimum ve minimum şeker üretimi gözlenen numuneler seçilmiştir. Seçilen numuneler hazırlanan besiyeri ortamına (100 ml besiyeri) belirli miktarda ilave edilerek, üzerine seçilen kuru maya miktarları ilave edilmiştir. Hazırlanan numune karışımı üzerine Şekil 3.8 de görüldüğü gibi tıplar yardımı ile kapatılmış ve parafilm ile sızdırmazlığı sağlanmıştır. Tıpların üzerine gaz çıkışının sağlanması için gaz çıkış hortumu ve belirli zaman aralıklarında numune alabilmek için şırınga bağlantısı yapılmıştır. Ön arıtılmış numune, besiyeri ve maya içeren şişeler 35°C'ye ayarlanmış olan su banyosunun içine yerleştirilmiş ve etanol fermantasyonu başlatılmıştır. Optik yoğunluk (OD), kuru madde (Brix) ve etanol miktarının tespit edilebilmesi için 0, 2, 4, 24, 48, 72 ve 96 saatlerinde numuneler alınmıştır. Belirlenen zaman aralıklarında numuneler hortum ucuna takılan steril şırıngalar yardımı ile alınmıştır. Alınan numunelerin OD ve Brix (%) değerleri sırasıyla Dr. Lange Hach Spektrofotometre ve Atago PAL1 cihazları ile ölçülmüştür. Aynı zamanda 1,5 mL hacimli eppendorf tüplerine, her bir numune alım zamanına ait numuneler alınarak etanol analizi için ayrılmıştır. Etanol analizleri için Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölüm Laboratuvarında bulunan YSI Instrument cihazı kullanılmıştır. Etanol fermantasyonunda 0,02 ve 0,1 gr kuru maya ile çalışılmıştır.



Şekil 3.8. Etanol fermantasyon düzeneği

3.7. Ön Arıtmanın Dallı Darı Yüzey ve Moleküler Karakterizasyonuna Etkisinin Tespit Edilmesi

Ham dallı darı ve ön arıtma uygulanmış dallı darı numunelerinin yüzey özelliklerindeki değişimin incelenebilmesi için Taramalı Elektron Mikroskop (TEM), numunedeki selüloz, hemiselüloz, lignin ve çözünür madde fraksiyon değişimleri için Van Soest yöntemi ve bağ karakterizasyonunun değişiminin incelenebilmesi için Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) kullanılmıştır.

3.7.1. Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) analizi

AHP ön arıtmanın dallı darı numunesinin yapısal değişimi üzerine etkilerinin moleküler bağ karakterizasyonu yoluyla incelenebilmesi için ham dallı darı numunesine ve optimum ön arıtma koşullarında AHP ön arıtma uygulanmış dallı darı numunelerine FTIR analizleri yapılmıştır. FTIR analizleri yapılmadan önce dallı darı ham numunesi ve AHP ön arıtma uygulanmış dallı darı numuneleri liyofilize edilmiştir. Liyofilize edilmiş numunelere, Attenuated total reflection-Fourier transform infrared spectrophotometer (ATR-FTIR_Varian 1000 model) yardımıyla FTIR analizi uygulanmıştır. Ölçümler farklı dalga boylarında (500 cm^{-1} ila 4000 cm^{-1} aralığında), ortalama 12 tarama sinyali ve 4 cm^{-1} spektral çözünürlüğü ile yapılmıştır.

3.7.2. Selüloz, hemiselüloz, lignin ve çözünür madde fraksiyon analizleri

Ham dallı darı ve optimum ön arıtma koşullarında AHP ön arıtma uygulanan dallı darı numunelerinin fiber içeriği (selüloz, hemiselüloz, lignin ve çözünür madde fraksiyonu) Bölüm 3.2.4’de sunulan Van Soest (1963) metoduna göre yapılmıştır.

3.7.3. Taramalı elektron mikroskop (TEM) analizi

AHP ön arıtmanın, dallı darı numunesinin yüzey özelliklerine etkisinin incelenebilmesi için ham dallı darı numunesi ve optimum ön arıtma koşullarında AHP ön arıtma uygulanmış dallı darı numuneleri TEM ile incelenmiştir. TEM incelemesinden önce ham dallı darı numunesi ve AHP ön arıtma uygulanmış dallı darı numuneleri liyofilize edilmiştir. Taramalı elektron mikroskop incelemesi Zeiss Leo

1430 marka cihaz yardımıyla yapılmıştır. İncelemelerin yapılabilmesi için numuneler 120 saniye boyunca 18 mA vakum altında altın palanduyum ile kaplanmıştır. Kaplamanın tamamlanmasıyla numuneler TEM ile 15 kV voltaj altında farklı büyütme ölçekleri kullanılarak incelenmiştir.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Dallı Darı'nın Karakterizasyonu

Enerji bitkisi olan dallı darı'nın karakterizasyonunun belirlenmesinde; toplam katı madde (TKM), uçucu katı madde (UKM), çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı (çKOİ), çözünmüş indirgen şeker, Van soest fraksiyonu (selüloz, hemiselüloz, lignin ve çözünmüş organik madde) ve elementel analiz yapılmıştır. Dallı darı karakterizasyon analiz sonuçları Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Dallı darı karakterizasyon analiz sonuçları

Analiz	Birim	Sonuç
Toplam Katı Madde, TKM	g/kgNumune	826,03
Uçucu Katı Madde, UKM	g/kgNumune	782,47
Çözünmüş Kimyasal Oksijen İhtiyacı, çKOİ	mg çKOİ/g UKM	51,7
Çözünmüş İndirgen Şeker	mg çİndŞeker/g UKM	3,8
Van Soest Fraksiyonu		
Selüloz	%	50,4
Hemiselüloz	%	34,2
Lignin	%	0,10
Çözünmüş Organik Madde	%	15,3
Elementel Analiz		
C	%	43,34
H	%	6,29
N	%	-
S	%	-
Teorik Metan Potansiyeli (Buswell Eşitliği)	mLCH ₄ /gUKM	446
Üst Isıl Değer (Dulong Eşitliği)	Kcal/kg	3368

Çizelge 4.1'den görüleceği üzere dallı darı numunesine ait TKM ve UKM analizlerinin sonuçları sırasıyla 826,03 g/kg (%82,60) ve 782,47 g/kg (%78,25), çKOİ değeri 51,7 mg çKOİ/g UKM, toplam şeker miktarı 19,9 mgŞeker/g UKM, çözünmüş indirgen şeker analiz sonucu ise 3,8 mgŞeker/g UKM olarak tespit edilmiştir.

Dallı darı numunesinin selüloz, hemiselüloz, lignin ve çözünmüş madde içerikleri sırasıyla %50,4, 34,2, 0,1 ve 15,3 olarak ölçülmüştür. Imam vd. (2012) tarafından enerji bitkisi dallı darı'nın selüloz, hemiselüloz, lignin ve çözünmüş madde içerikleri ise sırasıyla %32, 19,2, 18,8 ve 18,5 olarak bulunmuştur. Dallı darı'nın çeşitli türlere göre hemiselüloz içeriği %28-34 arasında değişmektedir (Ahmed, 2011). Bu tez çalışmasında kullanılan dallı darı numunesinin selüloz ve hemiselüloz içerikleri literatürde belirtilen değerlerden yüksek tespit edilmiştir.

Dallı darı numunesinin %C ve %H içerikleri sırasıyla %43,34 ve %6,29 olarak ölçülmüştür. Greenhalf vd. (2012)'nin yapmış olduğu çalışmada %C ve %H içerikleri sırasıyla %49.02 ve %6.15 olarak tespit edilmiştir. Literatürlere bakıldığında, enerji bitkisi dallı darı'nın C ve H içerikleri çeşitli türlere göre sırasıyla %42-47 ve %4,9-6,2 aralığında değişmektedir (Carpenter vd. 2010; Imam vd. 2011; Sadaka vd. 2014; Motasemi vd. 2014).

Dallı darı'nın teorik metan potansiyeli ve üst ısı değeri sırasıyla 446 mLCH₄/gUKM ve 3368 Kcal/kg olarak hesaplanmıştır.

Karakterizasyon analiz sonuçları genel olarak literatür ile uyumlu bulunmuştur (Ahmed 2011; Imam vd. 2012).

4.2. Alkali Hidrojen Peroksit (AHP) Ön Arıtma Sonuçları

4.2.1. AHP ön arıtmanın pH üzerine etkisi

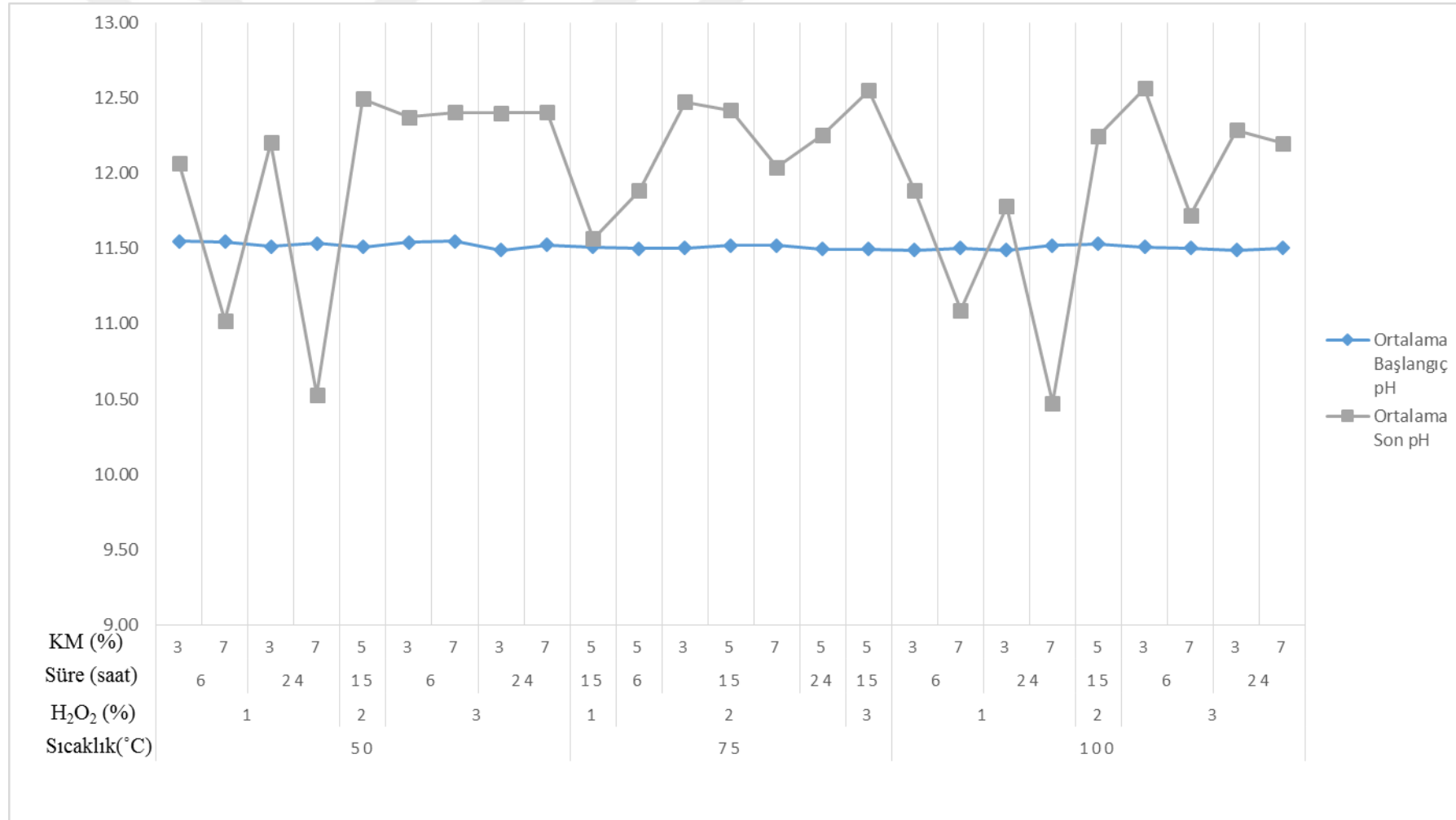
Alkali hidrojen peroksit ön arıtma öncesi ve sonrası ölçülen pH değerleri Şekil 4.1'de verilmiştir. AHP ön arıtma öncesi, H₂O₂'in aktivite gösterebilmesi için numunelerin pH'ı 11.5 ayarlanmıştır. Farklı KM miktarı (%), reaksiyon süresi (saat), H₂O₂ konsantrasyonu (%) ve reaksiyon sıcaklığı (°C) koşullarında ön arıtmaya maruz bırakılan numunelerin pH değerlerinde genel olarak ön arıtma sonrasında artış tespit edilmiştir. 50°C reaksiyon sıcaklığı, %1 H₂O₂ konsantrasyonu, %7 KM, 6 saat reaksiyon süresi koşullarında muamele edilen numunenin pH değeri (pH:11.00) ile aynı reaksiyon koşullarında sadece reaksiyon süresinin 24 saat uygulandığı numunenin pH değerinde (pH: 10.50) düşüş gözlenmiştir. Ayrıca, 50°C ve 100°C reaksiyon sıcaklıklarında, kullanılan H₂O₂ miktarının az (%1) ve katı madde miktarının yüksek (%7) olması pH değerinin düşmesine sebep olmuştur.

Literatürde, ağaç kerestesi (Alvarez-Vasco ve Zhang 2013), şeker kamışı küspesi (Rabelo vd. 2008), çeşitli enerji bitkileri (Michalska ve Ledakowicz 2013) ve dallı darı (Li vd 2013) gibi lignoselülozik materyallere AHP ön arıtma başlangıç pH değerleri sırasıyla 11.6, 11.5, 11.8 ve 11.5 olacak şekilde sabitlenerek uygulanmıştır. Ancak, pH değerlerinin AHP ön arıtma sonrasında ölçüldüğü ve değerlendirildiği bir çalışmaya rastlanılmamıştır.

Sun ve arkadaşları (2015), farklı ön arıtma koşullarında (25-60°C reaksiyon sıcaklığı, % 2-25 biyokütle yüklemesi, % 1-5 H₂O₂ konsantrasyonu, pH 11,5) buğday, mısır, pirinç, kolza ve pamuk saplarına AHP ön arıtma uygulamıştır. Optimum ön arıtma koşullarında (35°C reaksiyon sıcaklığı, % 10 biyokütle yüklemesi, % 2 H₂O₂

konsantrasyonu, pH 11,5) muamele sonrasında kolza sapı ve pirinç sapı için pH değerleri sırasıyla 12,9 ve 11,3 olarak tespit edilmiştir.





Şekil 4.1. AHP ön arıtma öncesi ve sonrası pH değerleri

4.2.2. AHP ön arıtmanın çİndŞeker üzerine etkisi

AHP ön arıtma prosesinin çözünmüş indirgen şeker üzerine etkilerini incelemek için AHP ön arıtma prosesi ile muamele edilen dallı darı numunelerinin sıvı fazda çözünmüş indirgen şeker konsantrasyonları ölçülmüştür. Farklı AHP ön arıtma koşullarında ölçülen ortalama çİndŞeker sonuçları Şekil 4.2’de sunulmuştur. Şekil 4.2’den görüleceği üzere maksimum çözünmüş indirgen şeker konsantrasyonu 100°C reaksiyon sıcaklığı, %3 H₂O₂ konsantrasyonu, 24 saat reaksiyon süresi ve %3 KM dallı darı numunesi içeren ön arıtma koşullarında 43,35 mg çİndŞeker/gUKM olarak tespit edilmiştir. Minimum çözünmüş indirgen şeker konsantrasyonu ise 50°C reaksiyon sıcaklığı, %3 H₂O₂ konsantrasyonu, 24 saat reaksiyon süresi ve %7 KM dallı darı numunesi içeren ön arıtma koşullarında 4,16 mgçİndŞeker/gUKM olarak saptanmıştır.

Şekil 4.2’den görüleceği üzere, 50°C reaksiyon sıcaklığı, %3 H₂O₂ konsantrasyonu, 24 saat reaksiyon süresi ve %7 KM dallı darı numunesi içeren ön arıtma koşullarında muamele edilen numunenin çözünmüş indirgen şeker konsantrasyonu 4,16 mgŞeker/gUKM iken, reaksiyon sıcaklığının 100°C’ye çıkarılarak diğer bağımsız değişkenlerin sabit tutulduğu ön arıtma koşullarında muamele edilen numunenin çözünmüş şeker konsantrasyonu 9,05 mgŞeker/gUKM olarak ölçülmüştür. Reaksiyon sıcaklığının 50°C’den 100°C’ye artırılması %118 çözünmüş indirgen şeker artışıyla sonuçlanmıştır. AHP ön arıtma prosesinde reaksiyon sıcaklığının artırılmasının çözünmüş indirgen şeker artışına olumlu etki yaptığı tespit edilmiştir.

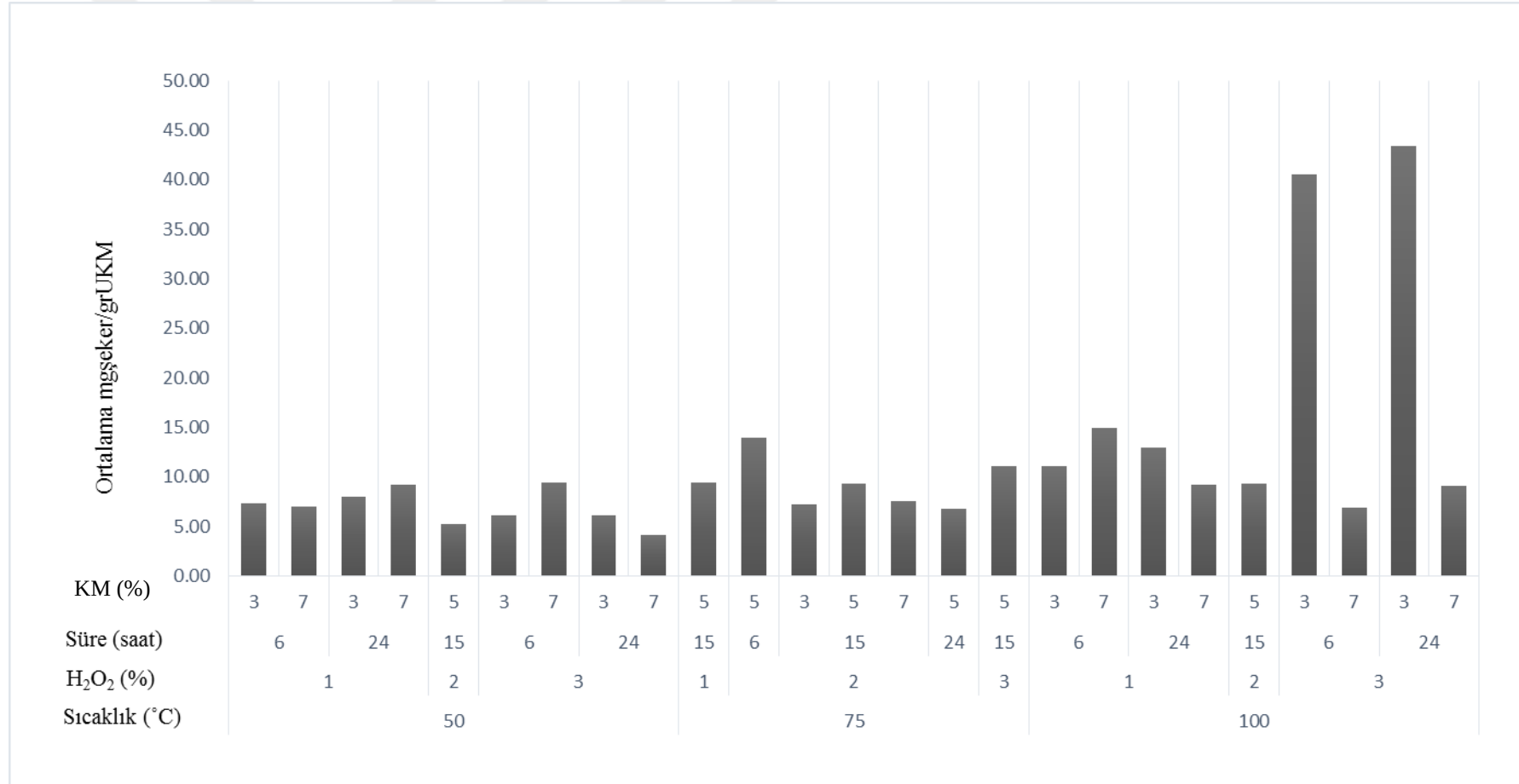
AHP ön arıtmanın, dallı darı numunelerinin çİndŞeker değerleri üzerine etkilerini tespit edebilmek için ön arıtma prosesi ile muamele edilen numunelerin ham dallı darı numunesine göre çİndŞeker değerlerindeki değişimler (artma ve azalma % olarak) hesaplanmıştır. Ham dallı darı numunesine göre farklı AHP ön arıtma koşullarında muamele edilen dallı darı numunelerinin çİndŞeker değerlerindeki değişim sonuçları Şekil 4.3’de sunulmuştur. Şekil 4.3’den görüleceği üzere ham dallı darı numunesine göre maksimum çİndŞeker artışı %1034,7 değeriyle 100°C reaksiyon sıcaklığı, %3 H₂O₂ konsantrasyonu, 24 saat reaksiyon süresi ve %3 KM dallı darı numunesi içeren ön arıtma koşullarında gerçekleşmiştir. 100°C reaksiyon sıcaklığı, %3 H₂O₂ konsantrasyonu, 6 saat reaksiyon süresi ve %3 KM dallı darı numunesi içeren ön arıtma koşullarında ise %960 çİndŞeker artışı gözlenmiştir. Elde edilen % çİndŞeker sonuçlarından AHP ön arıtma prosesi üzerine reaksiyon süresinin etkisinin az olduğu tespit edilmiştir.

Minumum çİndŞeker artışı ise %8,9 değeri ile 50°C reaksiyon sıcaklığı, %3 H₂O₂ konsantrasyonu, 24 saat reaksiyon süresi ve %7 KM dallı darı numunesi içeren ön arıtma koşullarında elde edilmiştir. Şekil 4.3’den görüleceği üzere çİndŞeker artışı üzerinde etkili proses parametresi reaksiyon sıcaklığıdır.

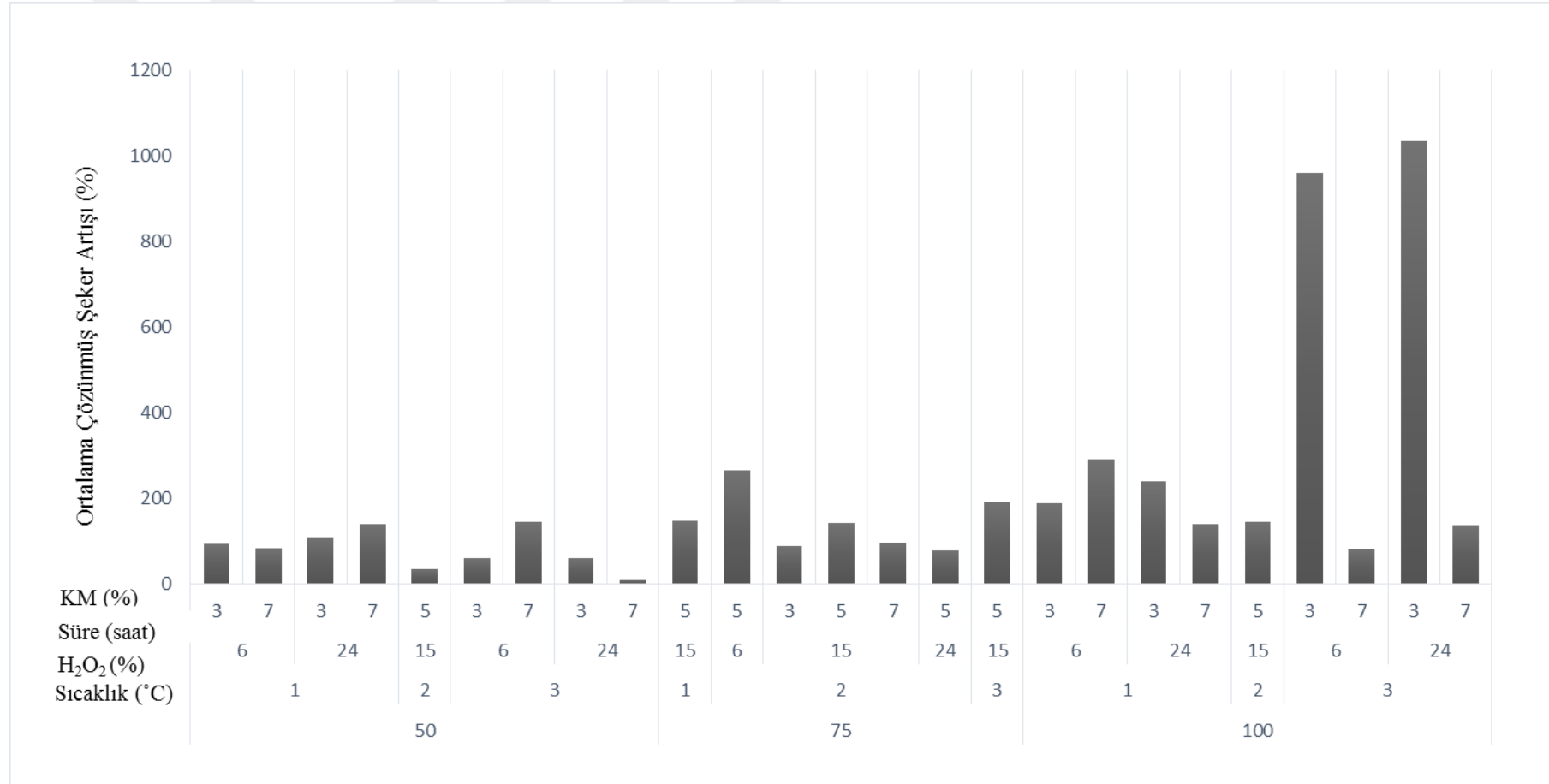
Literatürde dallı darı numunesine AHP ön arıtma prosesi uygulayan ve çözünmüş indirgen şeker konsantrasyonlarını değerlendiren bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Bununla birlikte, Ayeni ve arkadaşları (2016), tropik bir tür Afrika ağacı olan shea ağacı talaşına farklı sıcaklık koşullarında (120, 135, 150°C) AHP ön arıtma prosesi uygulamışlardır. Optimum ön arıtma koşulları (150°C, %1 H₂O₂ konsantrasyonu, 1,0 MPa hava basıncı, 45 dk. reaksiyon süresi ve enzimatik hidroliz)

sonrasında ön arıtılmış biyokütlenin şeker verimi 347,20 mg/gbiyokütle olarak tespit edilmiştir.





Şekil 4.2. Farklı AHP ön arıtma koşullarında ölçülen çİndŞeker değerleri



Şekil 4.3. Ham dallı darı numunesine göre farklı AHP ön arıtma koşullarında muamele edilen dallı darı numunelerinin çöndürme değışim sonuçları

4.2.3. AHP ön arıtmanın çKOİ üzerine etkisi

Dallı darı numunesine uygulanan AHP ön arıtmanın etkisinin belirlenmesi için ön arıtmaya maruz bırakılan numunelerin katı-sıvı fazları ayrılmış ve sıvı fazda çKOİ konsantrasyonları ölçülmüştür. Ölçülen ortalama çKOİ konsantrasyonları Şekil 4.4’de sunulmuştur. Şekil 4.4’den görüleceği üzere maksimum çKOİ konsantrasyonu 1463,51 mgKOİ/ gUKM değeriyle 100°C reaksiyon sıcaklığı, %3 H_2O_2 konsantrasyonu, 24 saat reaksiyon süresi ve %3 katı madde miktarı içeren ön arıtma koşullarında muamele edilen numunede ölçülmüştür. Aynı reaksiyon koşullarında çİndŞeker değeri de maksimum bulunmuştur. Minimum çKOİ konsantrasyonu ise 309,34 mgKOİ/ gUKM olarak 50°C reaksiyon sıcaklığı, %1 H_2O_2 konsantrasyonu, 24 saat reaksiyon süresi ve %7 katı madde miktarı uygulanan ön arıtma koşullarında tespit edilmiştir. Merkez noktada (75°C reaksiyon sıcaklığı, %2 H_2O_2 konsantrasyonu, 15 saat reaksiyon süresi ve %5 katı madde miktarı) ortalama çKOİ değeri 659,09 mgKOİ/ gUKM olarak elde edilmiştir.

Şekil 4.4 incelendiğinde, 100°C reaksiyon sıcaklığı, 24 saat reaksiyon süresi, %3 katı madde miktarı sabit tutularak, H_2O_2 konsantrasyonu bağımsız değişkeni %3’den %1’e düşürüldüğünde çKOİ değeri 673,19 olarak tespit edilmiş ve %46 değerinde bir azalma gerçekleşmiştir.

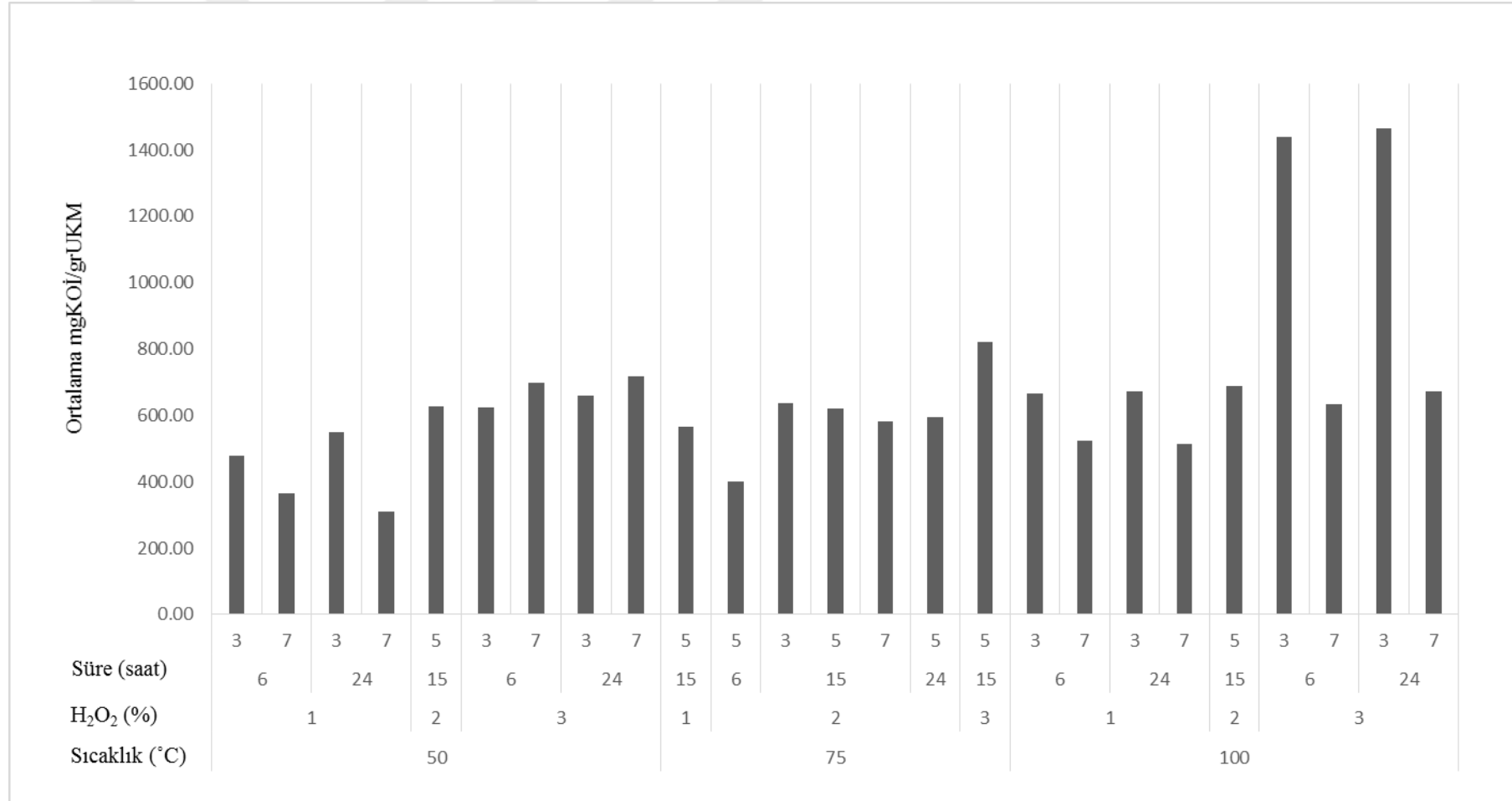
AHP ön arıtmanın, dallı darı numunelerinin çKOİ değerleri üzerine etkilerini tespit edebilmek için ön arıtma prosesi ile muamele edilen numunelerin ham dallı darı numunesine göre çKOİ değerlerindeki değişimler (artma ve azalma % olarak) hesaplanmıştır. Ham dallı darı numunesine göre farklı AHP ön arıtma koşullarında muamele edilen dallı darı numunelerinin çKOİ değişim sonuçları Şekil 4.5’de sunulmuştur. Şekil 4.5’den görüleceği üzere maksimum çKOİ artışı %2730,35 değeriyle 100°C reaksiyon sıcaklığı, %3 H_2O_2 konsantrasyonu, 24 saat reaksiyon süresi ve %3 KM dallı darı numunesi içeren ön arıtma koşullarında gerçekleşmiştir. Minimum çKOİ artışı ise %498,23 değeri ile 50°C reaksiyon sıcaklığı, %1 H_2O_2 konsantrasyonu, 24 saat reaksiyon süresi ve %7 KM dallı darı numunesi içeren ön arıtma koşullarında elde edilmiştir.

Dallı darı numunesine uygulanan alkali H_2O_2 ön arıtmanın çKOİ parametresi üzerine etkisi değerlendirildiğinde; çKOİ artışında en etkili proses parametrelerinin H_2O_2 konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığı olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.5. incelendiğinde 50°C reaksiyon sıcaklığı, %1 H_2O_2 konsantrasyonu, 24 saat reaksiyon süresi ve %7 KM dallı darı numunesi içeren koşullarda muamele edilen numunenin çKOİ değeri, ham dallı darı numunesine göre %498,23 artarken, aynı reaksiyon koşullarında sadece H_2O_2 konsantrasyonunun %3’e artırılmasıyla ham dallı darı numunesine göre çKOİ artışı %1286,6 olarak tespit edilmiştir. Aynı şekilde 100°C reaksiyon sıcaklığı, 24 saat reaksiyon süresi, %3 KM dallı darı numunesi miktarında, H_2O_2 konsantrasyonunun %1’den %3’e çıkarılmasıyla çKOİ değerinin %1201,9 değerinden %2730 değerine yükseldiği gözlenmiştir.

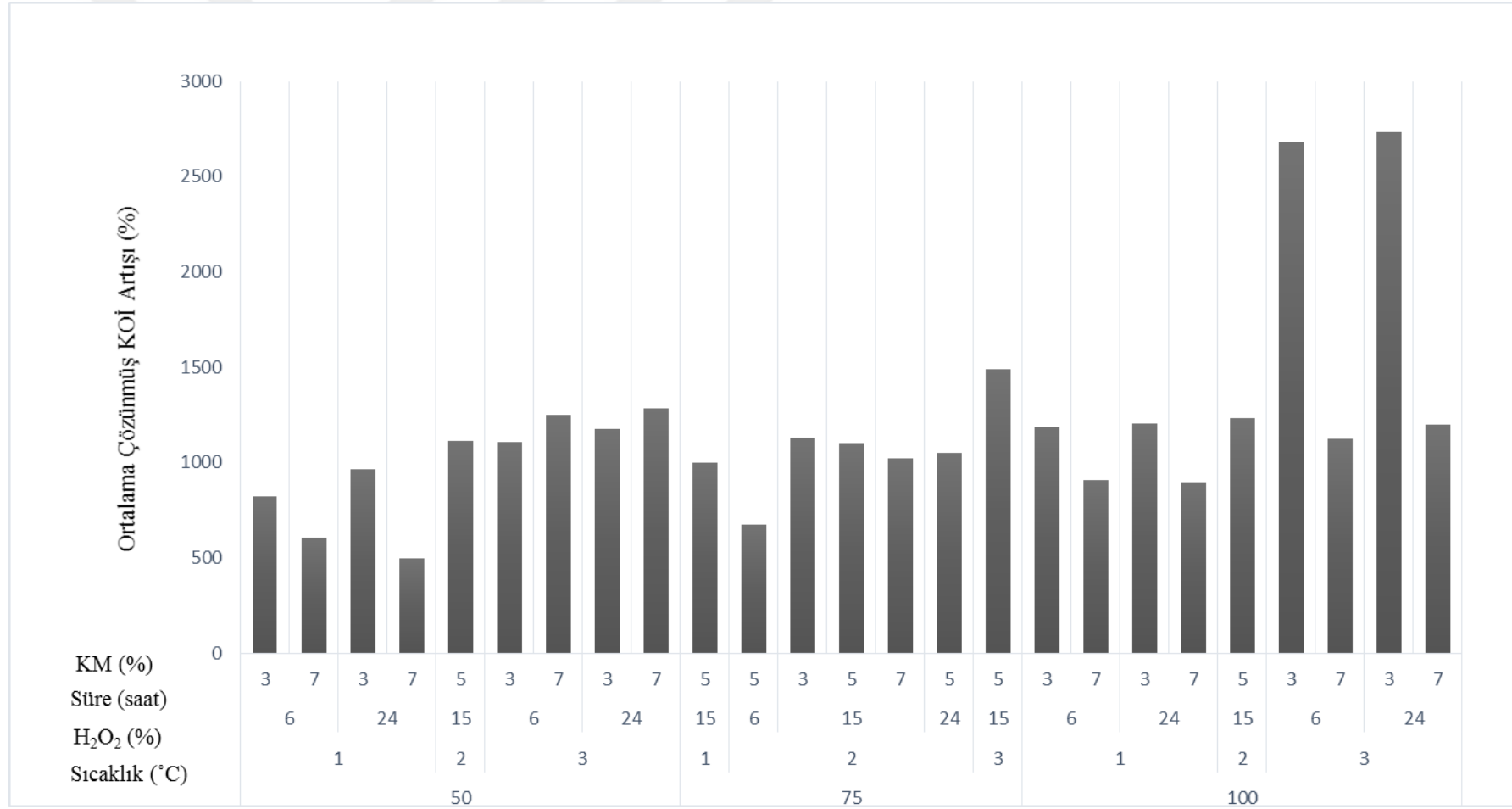
Literatürde dallı darı numunesine AHP ön arıtma prosesi uygulayan ve çKOİ konsantrasyonlarını değerlendiren bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Bununla birlikte, Sun ve arkadaşları (2015) buğday, mısır sapı, pirinç sapı, kolza sapı ve pamuk sapına AHP ön arıtma uygulamış ve çKOİ değerleri üzerindeki etkilerini incelenmişlerdir. %2 H_2O_2

konsantrasyonu, %10 (w/v) biyokütle yüklemesi, 35°C reaksiyon sıcaklığı ve pH 11,5 ön arıtma uygulaması sonrasında çKOİ artışları buğday, mısır sapı ve pirinç sapında 0,25 gKOİ/gUKM, kolza sapı ve pamuk sapı için 0,13 gKOİ/gUKM olarak tespit edilmiştir.





Şekil 4.4. Farklı AHP ön arıtma koşullarında ölçülen ortalama çKOİ değerleri



Şekil 4.5. Ham dallı darı numunesine göre farklı AHP ön arıtma koşullarında muamele edilen dallı darı numunelerinin çKOİ değişim sonuçları

4.2.4. AHP ön arıtmanın toplam katı madde (TKM) ve uçucu katı madde (UKM) üzerine etkisi

Farklı AHP ön arıtma koşullarında muamele edilen numunelerin TKM ve UKM sonuçları Şekil 4.6'da verilmiştir. Ham dallı darı numunesi TKM ve UKM değerleri sırasıyla 826,03 g/kgNumune ve 782,47 g/kgNumune olarak tespit edilmiştir. Şekil 4.6 incelendiğinde AHP ön arıtma ile muamele edilen dallı darı numunelerinin TKM değerlerinde %78 - %87 aralığında ve UKM değerlerinde ise %80 - %92 aralığında bir azalma tespit edilmiştir. Ham dallı darı numunesine göre TKM değerinde maksimum azalma (maksimum TKM giderimi) %87 değeriyle 100°C reaksiyon sıcaklığı, %1 H₂O₂ konsantrasyonu, 24 saat reaksiyon süresi ve % 3 KM içeren ön arıtma, koşullarında tespit edilmiştir. Ham dallı darı numunesine göre TKM değerinde minimum azalma ise %78 değeriyle 100°C reaksiyon sıcaklığı, %3 H₂O₂ konsantrasyonu, 6 saat reaksiyon süresi ve % 7 KM içeren ön arıtma, koşullarında gözlenmiştir. % 7 KM miktarı, 6 saat reaksiyon süresi ve %3 H₂O₂ konsantrasyonu koşullarında 50°C ve 100°C reaksiyon sıcaklıklarında ölçülen TKM değerleri sırasıyla 155,27 g/kgNumune ve 178,75 g/kgNumune olarak tespit edilmiştir. TKM değerinin 155,27 g/kgNumune olarak gözlemlendiği deney koşullarında (50°C, %3 H₂O₂, 6 saat ve %7 KM) TKM gideriminin daha yüksek olduğu ve bu koşullarda maksimum metan üretiminin gerçekleştiği gözlenmiştir.

AHP ön arıtma prosesi sonrasında ölçülen maksimum TKM değeri 100°C reaksiyon sıcaklığı, %3 H₂O₂ konsantrasyonu, 6 saat reaksiyon süresi ve % 7 KM içeren ön arıtma koşullarında 178,75 g/kgNumune olarak tespit edilmiştir. Aynı proses koşullarında reaksiyon süresinin 6 saatten 24 saate artırılmasıyla TKM değeri 173,06 olarak tespit edilmiştir. Bu noktada, TKM değişimi üzerinde reaksiyon süresinin etkisinin sınırlı olduğu gözlenmiştir.

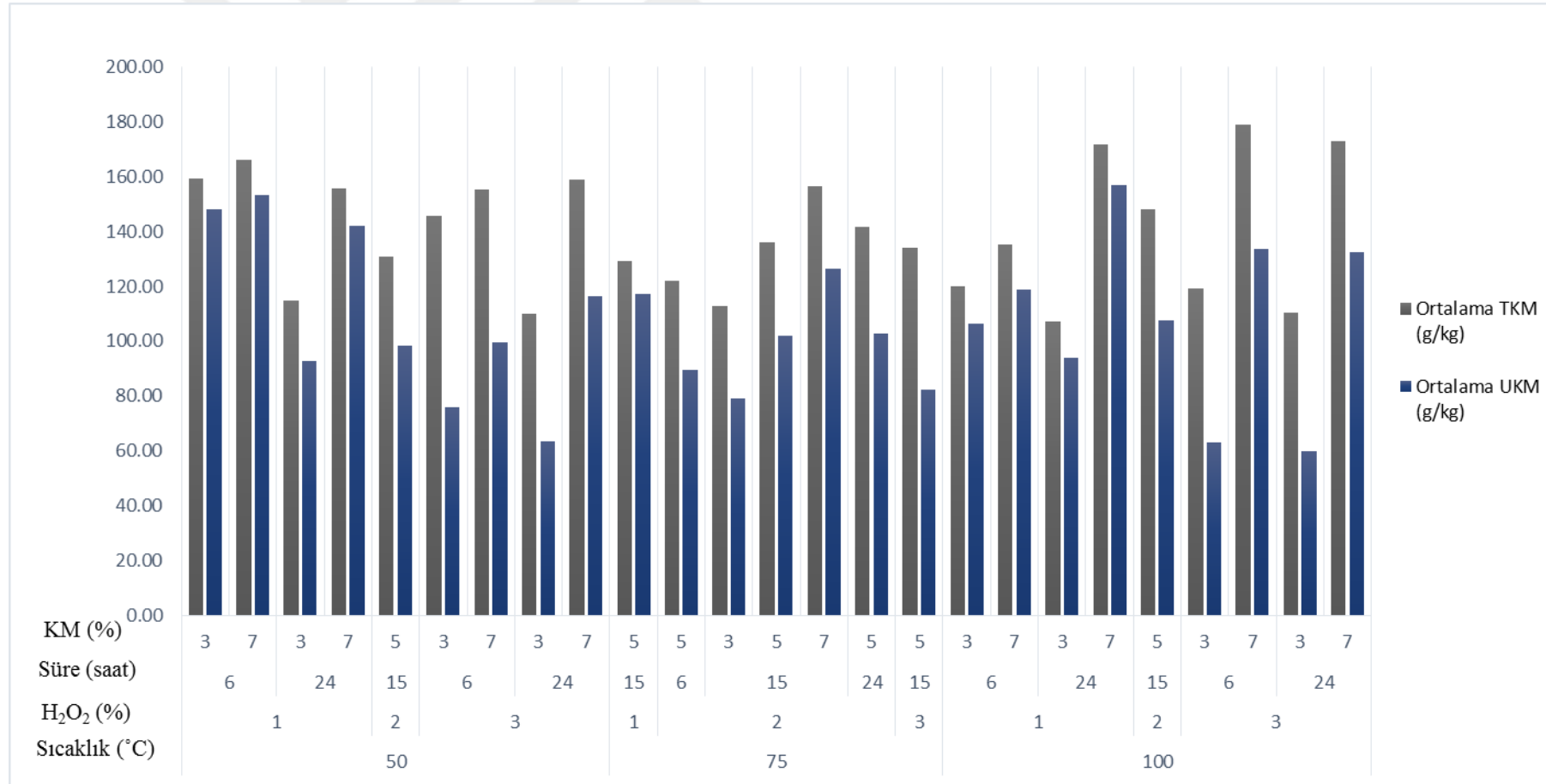
Minumun TKM değeri 100°C reaksiyon sıcaklığı, %1 H₂O₂ konsantrasyonu, 24 saat reaksiyon süresi ve % 3 KM içeren ön arıtma koşullarında 107,34 g/kgNumune olarak ölçülmüştür. Aynı ön arıtma proses koşullarında H₂O₂ konsantrasyonunun %1'den %3'e artırılmasıyla TKM değerinde bir değişim gözlenmemiş ve 110,48 olarak ölçülmüştür. Sonuç olarak, H₂O₂ konsantrasyonunun da tek başına TKM üzerinde etkili bir parametre olmadığı tespit edilmiştir.

Maksimum TKM değeri 178,75 g/kgNumune olarak 100°C reaksiyon sıcaklığı, %3 H₂O₂ konsantrasyonu, 6 saat reaksiyon süresi ve % 7 KM içeren ön arıtma koşullarında elde edilmiştir. Katı madde miktarının %7'den %3'e düşürüldüğü ve diğer ön arıtma proses koşullarının sabit tutulduğu ön arıtma deneyinde ise TKM değeri 119,08 g/kgNumune olarak ölçülmüştür. Bu değişime bakıldığında katı madde miktarının, toplam katı madde değişimi üzerinde etkili bir parametre olduğu görülmektedir.

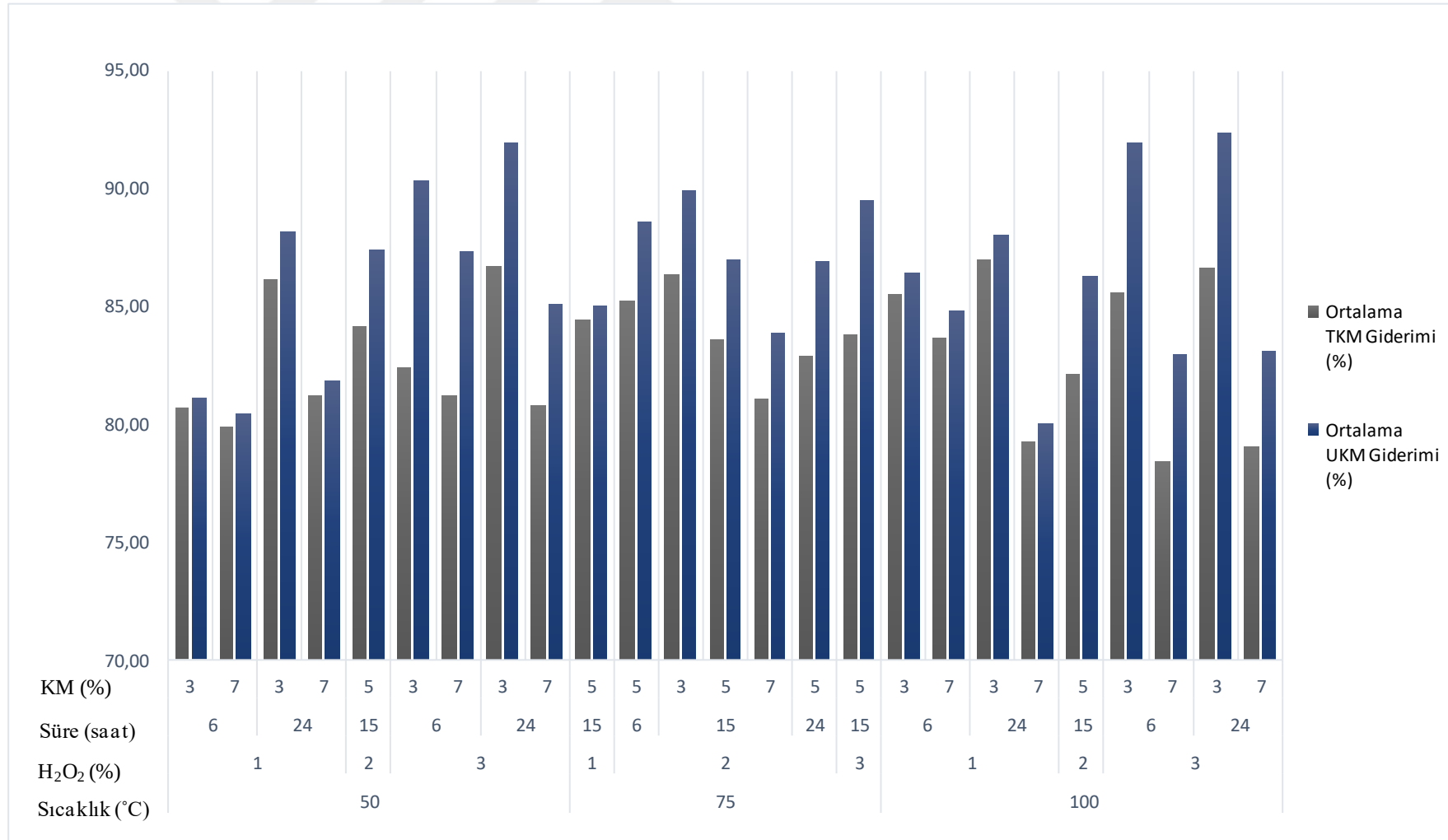
Şekil 4.7'de verilen UKM değerleri incelendiğinde, maksimum UKM değeri 100°C reaksiyon sıcaklığı, %1 H₂O₂ konsantrasyonu, 24 saat reaksiyon süresi ve % 7 KM içeren ön arıtma koşullarında 156,69 g/kgNumune; minimum UKM değeri ise 100°C reaksiyon sıcaklığı, %3 H₂O₂ konsantrasyonu, 24 saat reaksiyon süresi ve % 3 KM içeren ön arıtma koşullarında 60,07 g/kgNumune olarak ölçülmüştür. Ayrıca, minimum UKM değerinin (UKM gideriminin az olduğu) tespit edildiği ön arıtma proses

koşullarında maksimum çKOİ ve çİndşeker miktarları tespit edilmiştir. Bu, dallı darı numunesinde uygulanan ağır ön arıtma koşulları ile uçucu katı maddenin parçalandığını göstermektedir.

Sun ve arkadaşları (2015), farklı ön arıtma koşullarında (25-60°C reaksiyon sıcaklığı, % 2-25 biyokütle yüklemesi, % 1-5 H₂O₂ konsantrasyonu, pH 11,5) buğday, mısır, pirinç, kolza ve pamuk saplarına AHP ön arıtma prosesi uygulamışlardır. Ham numunelere ait TKM değerleri sırasıyla 95, 94, 94,9, 94,9 ve 97,4 ve UKM değerleri ise sırasıyla 89, 93,5, 85,2, 93,4 ve 96,8 olarak tespit edilmiştir. Optimum ön arıtma koşulları (35°C reaksiyon sıcaklığı, % 10 biyokütle yüklemesi, % 2 H₂O₂ konsantrasyonu, pH 11,5) sonrasında TKM değerleri sırasıyla 91,8, 92,6, 91,8, 92,0 ve 92,2 ve UKM değerleri ise sırasıyla 96,9, 96,7, 92,1, 96,3 ve 97,6 olarak tespit edilmiştir. Uygulanan AHP ön arıtma sonrası kuru kütle bazında TKM değerinde %1,5-5,3 azalma görülürken UKM değerinde ise % 0,9-8,9 artış belirlenmiştir.



Şekil 4.6. Farklı AHP ön arıtma koşullarında ölçülen ortalama TKM ve UKM değerleri



Şekil 4.7. Farklı AHP ön arıtma koşullarında ölçülen ortalama TKM ve UKM giderim verimleri

4.2.5. AHP ön arıtmanın biyokimyasal metan potansiyeli (BMP) üzerine etkisi

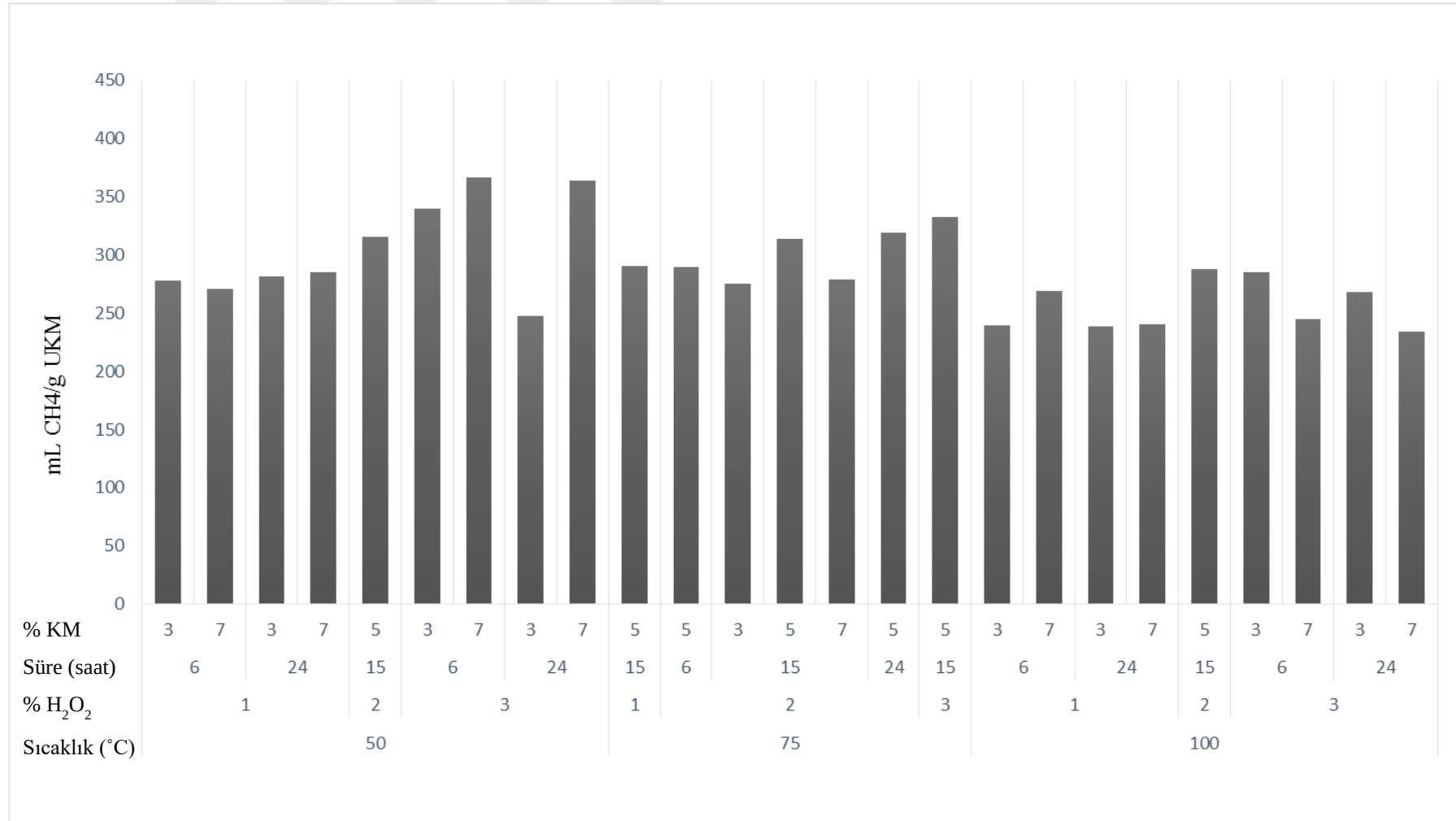
Dallı darı numunesine uygulanan AHP ön arıtma prosesi sonrasında numuneler katı-sıvı faz olarak ikiye ayrılmıştır ve katı faz numuneleri ile BMP testleri yapılmıştır. Toplam 82 gün devam ettirilen BMP testlerinden elde edilen sonuçlar $\text{mLCH}_4/\text{gUKM}$ olarak hesaplanmıştır. Farklı AHP ön arıtma koşullarında muamele edilen numunelerin BMP testi sonuçları Şekil 4.8’de verilmiştir.

AHP ön arıtmanın dallı darı numunelerinin BMP değerleri üzerine etkileri incelendiğinde; maksimum metan üretiminin $367 \text{ mLCH}_4/\text{gUKM}$ değeri ile 50°C reaksiyon sıcaklığı, %3 H_2O_2 konsantrasyonu, 6 saat reaksiyon süresi ve %7 KM dallı darı numunesi içeren ön arıtma koşullarında gerçekleştiği belirlenmiştir. Ham numuneden üretilen metan miktarı ise $247,9 \text{ mLCH}_4/\text{gUKM}$ olarak ölçülmüştür. Ham dallı darı numunesine göre farklı koşullarda AHP ön arıtma uygulanan numunelerin BMP değerlerindeki değişimler Şekil 4.9’da verilmiştir. Şekil 4.9’dan görüleceği üzere 50°C reaksiyon sıcaklığı, %3 H_2O_2 konsantrasyonu, 6 saat reaksiyon süresi ve %7 KM miktarı AHP ön arıtma koşullarında muamele edilen numuneden üretilen metan miktarı ($367 \text{ mLCH}_4/\text{gUKM}$), ham numuneden üretilen metan miktarından %48 fazladır. Minimum metan üretimi ise $233,9 \text{ mLCH}_4/\text{gUKM}$ değeri ile 100°C reaksiyon sıcaklığı, %3 H_2O_2 konsantrasyonu, 24 saat reaksiyon süresi ve %7 KM dallı darı içeren ön arıtma koşullarında muamele edilen numunede tespit edilmiştir ve üretilen metan miktarı ham numuneden %5,98 (%6) daha azdır.

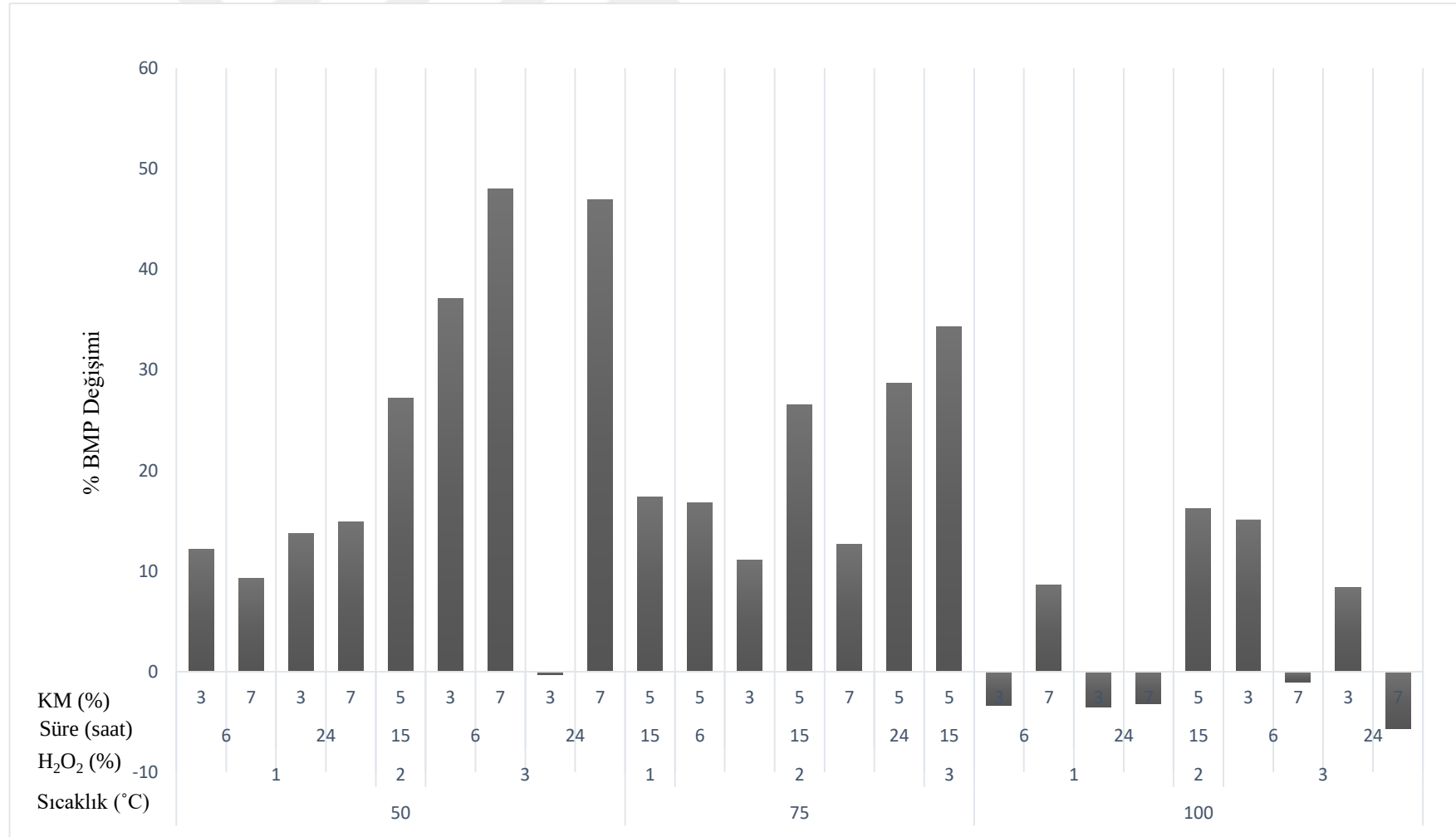
Şekil 4.8’den görüleceği üzere AHP ön arıtma prosesinde reaksiyon sıcaklığının artırılması metan üretiminin azalmasına sebep olmaktadır.

Sabit 50°C reaksiyon sıcaklığında yürütülen AHP ön arıtma deney sonuçları incelendiğinde ise %3 H_2O_2 konsantrasyonu, 24 saat reaksiyon süresi ve %3 KM dallı darı içeren ön arıtma koşullarında düşük metan üretimi ($247,2 \text{ mLCH}_4/\text{gUKM}$) elde edilmesine rağmen, %3 H_2O_2 konsantrasyonu, 24 saat reaksiyon süresi ve %7 KM dallı darı içeren ön arıtma koşullarında yüksek metan üretimi ($364,3 \text{ mLCH}_4/\text{gUKM}$) elde edilmiştir. Aynı reaksiyon sıcaklığı, H_2O_2 konsantrasyonu ve reaksiyon süresinde yürütülen deneylerde katı madde miktarının artırılması (%3’dan %7’ye) ham numuneye göre metan üretiminin artmasına sebep olmuştur.

Sun ve arkadaşları (2015), farklı ön arıtma koşullarında ($25-60^\circ\text{C}$ reaksiyon sıcaklığı, % 2-25 biyokütle yüklemesi, % 1-5 H_2O_2 konsantrasyonu, pH 11,5) buğday, mısır, pirinç, kolza ve pamuk saplarına AHP ön arıtma uygulamışlardır. Ön arıtma çalışmaları öncesinde ham numunelere ait metan miktarları sırasıyla 280 ± 7 , 256 ± 12 , 301 ± 7 , 263 ± 5 ve $174\pm12 \text{ mLCH}_4/\text{gUKM}$ olarak belirlenmiştir. Optimum ön arıtma koşulları (35°C reaksiyon sıcaklığı, % 10 biyokütle yüklemesi, % 2 H_2O_2 konsantrasyonu, pH 11,5) sonrasında numunelere ait metan miktarları sırasıyla 267 ± 6 , 171 ± 10 , 235 ± 5 , 205 ± 4 ve $216\pm6 \text{ mLCH}_4/\text{gUKM}$ olarak ölçülmüştür. Yapılan çalışmada AHP ön arıtmanın metan miktarı üzerindeki etkisi incelendiğinde yalnızca pamuk sapına ait metan miktarında artış belirlenmiştir. Bununla birlikte, pamuk sapına ait sindirilebilir substrat fraksiyonu %36’dan %44,7’ye yükselmiştir.



Şekil 4.8. Farklı AHP ön arıtma koşullarında ölçülen ortalama BMP değerleri

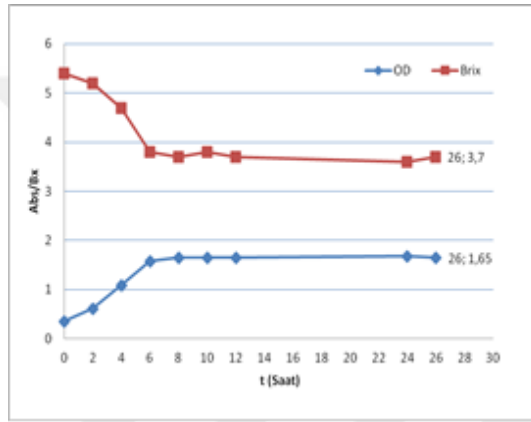


Şekil 4.9. Ham dallı darı numunesine göre farklı koşullarda AHP ön arıtma uygulanan numunelerin BMP değerlerindeki değişimler

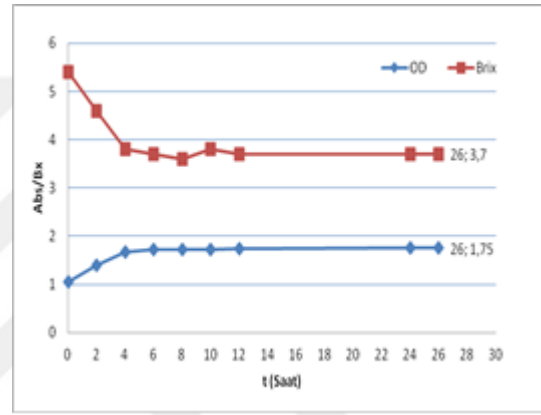
4.2.6. AHP ön arıtmanın etanol üzerine etkisi

Dallı darı numunelerine uygulanan AHP ön arıtma yönteminin etanol üretim potansiyeli üzerindeki etkisinin belirlenmesi için ön arıtma sonucunda elde edilen sıvı numunelere etanol fermantasyonu testleri yapılmıştır.

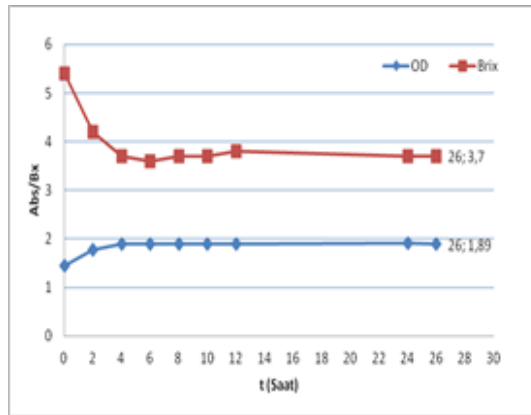
Etanol fermantasyonunda kullanılacak mayanın çoğalması için öncelikle maya çoğaltma denemeleri yapılmıştır. Kuru mayanın çoğaltılması için steril %2 dekstrozu içeren uygun besiyeri ortamı kullanılmıştır. Hazırlanan besiyeri ortamına farklı miktarlarda kuru maya (0,02; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 gr) ilave edilmiş ve 30 saat süresince OD ve Brix değerleri izlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.10'da sunulmuştur. En verimli maya çoğalması 0.02 gr ve 0.1 gr kuru maya miktarları kullanıldığında gözlenmiştir.



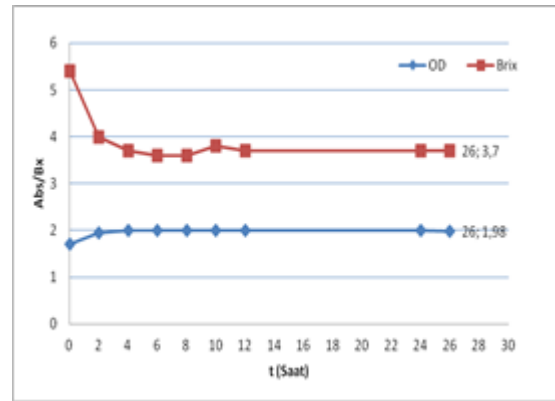
(a)



(b)

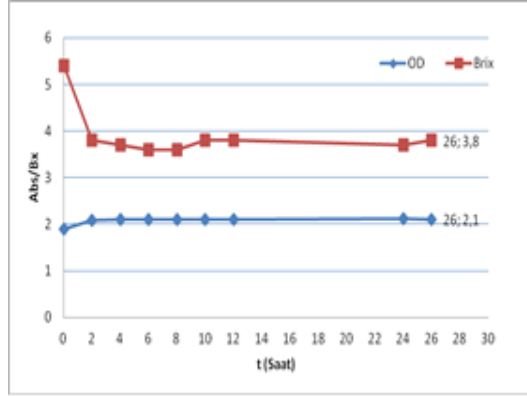


(d)

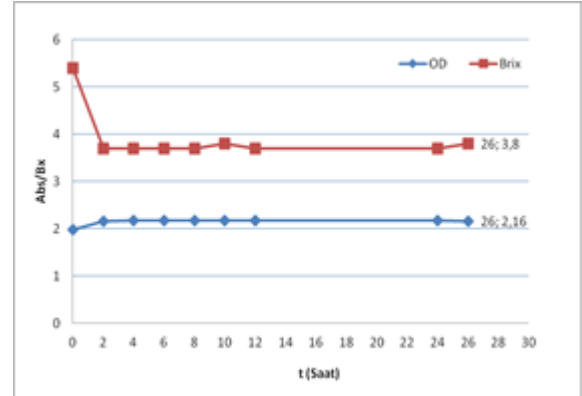


(e)

Şekil 4.10. Farklı miktarlarda kuru maya içeren etanol fermantasyonu denemelerine ait OD ve Brix değerlerinin zamanla değişimi a) 0,02 gr kuru maya; b) 0,1 gr kuru maya; c) 0,2 gr kuru maya; d) 0,3 gr kuru maya; e) 0,4 gr kuru maya; f) 0,5 gr kuru maya



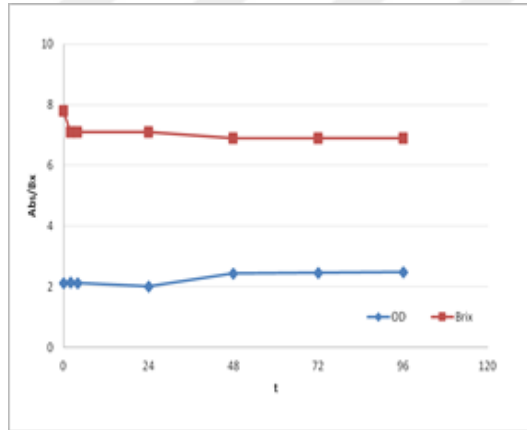
(e)



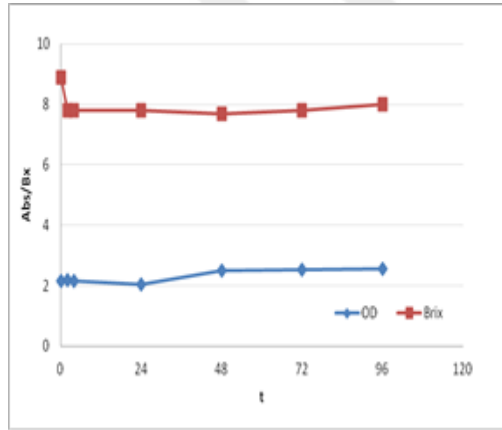
(f)

Şekil 4.10.'un devamı Farklı miktarlarda kuru maya içeren fermantasyon denemelerine ait OD ve Brix değerlerinin zamanla değişimi a) 0,02 gr kuru maya; b) 0,1 gr kuru maya; c) 0,2 gr kuru maya; d) 0,3 gr kuru maya; e) 0,4 gr kuru maya; f) 0,5 gr kuru maya

AHP ön arıtma ile muamele edilen numunelere uygulanacak etanol fermantasyonu prosedürünün oluşturulabilmesi ve denemelerde ön arıtılmış numune için kullanılacak kuru maya miktarının belirlenmesi için etanol fermantasyonunda 0,02 ve 0,1gr kuru maya ile çalışılmıştır. Etanol fermantasyonunun 0, 2, 4, 24, 48, 72 ve 96 saatlerinde alınan numunelerde OD, Brix ve etanol miktarları ölçülmüştür. Şekil 4.11'de farklı kuru maya miktarlarında ölçülen OD ve Brix değerleri verilmiştir.

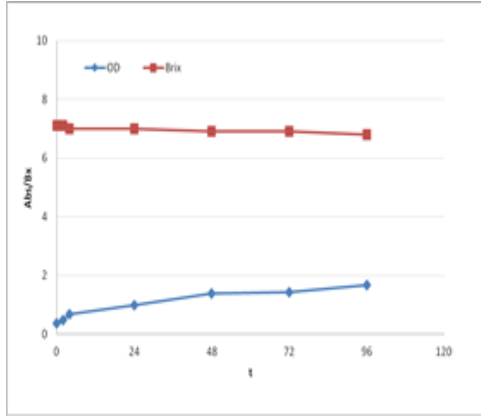


(a)

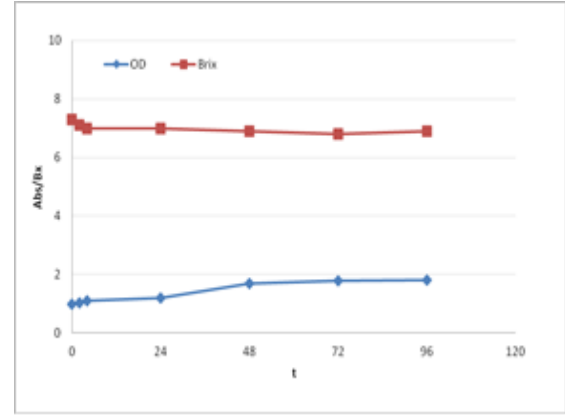


(b)

Şekil 4.11. AHP ile ön arıtılmış numunelerin etanol fermantasyonu sürecinde ölçülen Brix ve OD değerlerinin değişimi a) Maksimum şeker içeren numunenin 0,02 gr kuru maya ile etanol fermantasyonu; b) Maksimum şeker içeren numunenin 0,1 gr kuru maya ile etanol fermantasyonu; c) Minimum şeker içeren numunenin 0,02 gr kuru maya ile etanol fermantasyonu; d) Minimum şeker içeren numunenin 0,1 gr kuru maya ile etanol fermantasyonu



(c)



(d)

Şekil 4.11.'un devamı . AHP ile ön arıtılmış numunelerin etanol fermantasyonu sürecinde ölçülen Brix ve OD değerlerinin değişimi a) Maksimum şeker içeren numunenin 0,02 gr kuru maya ile etanol fermantasyonu; b) Maksimum şeker içeren numunenin 0,1 gr kuru maya ile etanol fermantasyonu; c) Minimum şeker içeren numunenin 0,02 gr kuru maya ile etanol fermantasyonu; d) Minimum şeker içeren numunenin 0,1 gr kuru maya ile etanol fermantasyonu

Şekil 4.11'den görüleceği üzere 96 saatlik etanol fermantasyonu sürecinde AHP ile ön arıtılmış maksimum ve minimum şeker içeren numunelerin Brix ve OD değerinde önemli bir değişim gözlenmemiştir. Şekil 4.11.(c)'den görüleceği üzere 0,02 gr maya ile yürütülen fermantasyon deneyinde OD'de bir miktar artış gözlenmiştir.

Bütün numunelerin etanol miktarları öncelikle Anton Paar DMA 35 taşınabilir yoğunluk ölçer ile ölçülmeye çalışılmış ancak herhangi bir sonuç elde edilememiştir. Fermantasyon sonunda üretilen etanol miktarının cihazın ölçüm limitinin altında olabileceği düşüncesi ile Gıda Mühendisliği Bölüm Laboratuvarında bulunan YSI Instrument cihazı yardımı ile etanol miktarı tayin edilmeye çalışılmıştır. Ancak, AHP ön arıtma ile muamele edilen maksimum ve minimum şeker içeren numunelerin etanol fermantasyonu sonunda numunelerde etanol saptanamamıştır. Numunelerde etanol saptanamamasının nedeninin iki farklı sebebi olabileceği düşünülmektedir. Bunlar; AHP ile ön arıtma aşamasında bazı inhibitörlerin (HMF, furfural) oluşabileceği ve etanol üretilmeyeceği ve YSI cihazı kalibrasyon aralığı ile tespit edebilme sınırının numunede üretilen etanol miktarından yüksek olabileceğidir. AHP ile ön arıtılmış numunelerde etanol tespit edilemediği için AHP prosesi çKOİ, çİndŞeker ve metan (BMP) üretimi açısından optimize edilmiştir.

4.3. Merkezi Kompozit Tasarım (MKT) Model Sonuçları

Merkezi kompozit tasarım tarafından önerilen AHP ön arıtma deneyleri ve bağımlı değişkenlere ait sonuçlar Çizelge 4.2'de verilmiştir. Dallı darı numunesine AHP ön arıtma prosesinin uygulamasından sonra çİndŞeker ve çKOİ artışı ile BMP miktarı optimizasyonu için uygulanan merkezi kompozit tasarımda cevap değişkenlerinin modellenmesi, modelin uygunluğunun testinin yapılması ve bağımsız değişkenlerle bu değişkenlere ait etkilerin belirlenebilmesi amacıyla ANAVO testi yapılmıştır.

Çizelge 4.2. Merkezi kompozit tasarım ile önerilen AHP ön arıtma deneyleri ve bağımlı değişkenlere ait sonuçlar

Deney No	Katı Madde Miktarı (% KM)	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	H ₂ O ₂ Konsantrasyonu (%)	Reaksiyon Süresi (Saat)	çKOİ Değişimi (%)	çİndŞeker Değişimi (%)	BMP (mLCH ₄ /gUKM)
1	3	50	3	6	1106,68	60,31	340
2	7	75	2	15	1023,5	97,03	279
3	5	50	2	15	1111,55	35,97	315
4	7	100	3	6	1123,39	81,53	245
5	7	100	1	6	910,41	291,49	269
6	5	75	2	15	1028,62	161,97	301
7	7	100	1	24	894,12	140,54	240
8	5	75	1	15	996,81	147,71	291
9	3	75	2	15	1130,3	89,3	275
10	3	100	1	24	1201,91	238,9	239
11	7	50	3	6	1252,63	145,51	367
12	5	75	2	15	1174,65	123,18	326

Çizelge 4.2.'nin devamı

13	5	100	2	15	1230,22	144,61	288
14	5	75	2	24	1052,85	78,26	319
15	3	100	3	24	2730,35	1034,72	269
16	5	75	3	15	1491,01	190,81	333
17	3	100	1	6	1185,56	189,45	240
18	3	100	3	6	2683,28	960,04	285
19	7	50	1	6	606,79	82,81	271
20	7	50	3	24	1286,57	8,86	364
21	3	50	1	6	823,86	92,71	278
22	3	50	3	24	1174,79	60,43	247
23	7	100	3	24	1199,34	136,77	234
24	7	50	1	24	498,24	141	285
25	5	75	2	6	676,25	265,92	290
26	3	50	1	24	965,42	109,47	282

4.3.1. çKOİ için MKT model sonuçları

Merkezi kompozit tasarım tarafından önerilen deneylerden (52 set) elde edilen ortalama çKOİ değişimlerine ait 26 adet veri çKOİ modelinin oluşturulması için kullanılmıştır. çKOİ değişiminin modellenmesi için kullanılan ve Design Expert Trial 7.1.5 programına aktarılan veriler Çizelge 4.2’de ve çKOİ değişim modeli ANAVO testi sonuçları Çizelge 4.3’de verilmiştir. çKOİ değişim modeli için istatistiksel analiz sonuçları ise Çizelge 4.4’de sunulmuştur.

Çizelge 4.3. çKOİ değişim modeline ait ANAVO testi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model	2,36	4	0,59	14,52	< 0.0001
A-Katı Madde Miktarı	0,54	1	0,54	13,17	0.0016
B-Reaksiyon Sıcaklığı	0,58	1	0,58	14,20	0.0011
C- H ₂ O ₂ Konsantrasyonu	1,23	1	1,23	30,28	< 0.0001
D-Reaksiyon Süresi	0,02	1	0,02	0,44	0.5133
Kalan/Hata	0,85	21	0,04		
Uyum Eksikliği	0,85	20	0,04	4,80	0.3471
Yalın Hata	8,812E ⁻⁰⁰³	1	8,812E ⁻⁰⁰³		
Düzeltilmiş Ortalamaların Toplamı	3,22	25			

Çizelge 4.4. çKOİ değişim modeline ait istatistiksel analiz sonuçları

Standart Sapma	0,20	R ²	0,7345
Ortalama	7,00	Adj R ²	0,6839
Varyasyon Katsayısı (%)	2,88	Pred R ²	0,5756
Press	1,37	Adeq Precision	14,5821

Design Expert Trial 7.1.5 programı istatistiksel analiz sonucunda çKOİ değişiminin lineer modelle tanımlanmasını önermiştir. Önerilen model (Eşitlik 4.1) için gerçekleştirilen ANOVA testi sonucunda model için elde edilen düşük p değeri (<0,0001) modelin %99,999 güven aralığında önemli olduğunu belirtmektedir. Lineer

model içerisinde yer alan değişkenlerden D (Reaksiyon Süresi) hariç diğer temel etkiler (A: Katı Madde Miktarı, B:Reaksiyon Sıcaklığı, C:H₂O₂ Konsantrasyonu) sahip oldukları düşük p değerleri (p<0,05) ile istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur.

Modelin yeterliliği ve geçerliliğinin kabulünde farklı teknikler (hata analizi, hatanın derecelendirilmesi, hata kareler toplamının tahmini ve uyum eksikliği vb.) kullanılmaktadır (Granato vd 2010). Regresyon katsayısı (R²) açıklanabilen değişimin toplam değişime oranı olarak tanımlanmakta ve modelin tahmin kapasitesini göstermektedir. çKOİ değişimi için kullanılan lineer modelde bu değer 0,7345 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuca göre toplam değişkenlerin ve model sonuçlarının %73,45'inin önerilen lineer model ile açıklanabileceğini ifade edilmektedir. Adj-R² (0,6839) değerinin R² değerine yakın olması model içerisine ilave terim eklenmesine ihtiyaç olmadığını göstermektedir.

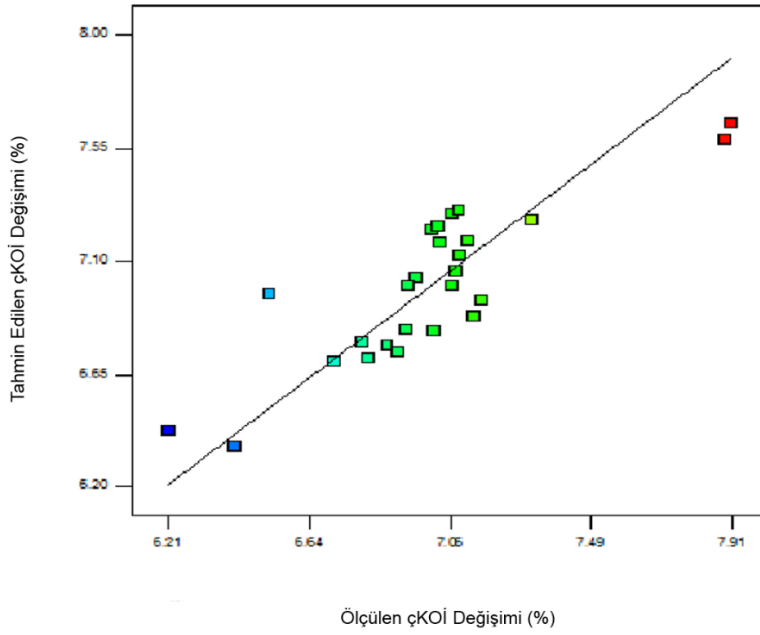
İstatistiksel olarak uyum eksikliği ölçülen ve tahmin edilen değerlerin ortalama karesinin, aynı koşullarda tekrar edilen deney sonuçlarının ortalama karesine bölümü olarak tanımlanmaktadır. Önemli uyum eksikliği tekrar edilen deneylerin ortalama sonuçları arasındaki değişimin design noktalarının tahmin edilen değerlerinin değişiminden az olması anlamına gelmektedir (Stat Teaser, News from Stat-Ease, Inc.2004). Model uyum eksikliği değerinin p>0,1 olması gerekmektedir. çKOİ değişimi için kullanılan modelde uyum eksikliği değeri 0,3471 olarak hesaplanmış ve uyum eksikliği istenildiği şekilde önemsiz olarak tespit edilmiştir.

Design Expert Trial 7.1.5 programı tarafından önerilen lineer modelin kodlu model eşitliği Eşitlik 4.1'de ve gerçek değerli model eşitliği ise Eşitlik 4.2'de verilmiştir.

$$\text{çKOİ Değişimi (\%)} = + 7,00 - 0,17 \times A + 0,18 \times B + 0,26 \times C + 0,032 \times D \dots\dots\dots (4.1)$$

$$\text{çKOİ Değişimi (\%)} = + 6,32013 - 0,086251 \times \text{Katı Madde Konsantrasyonu} + 7,16643E^{-003} \times \text{Reaksiyon Sıcaklığı} + 0,26160 \times \text{H}_2\text{O}_2 \text{ Konsantrasyonu} + 3,51276E^{-003} \times \text{Reaksiyon Süresi} \dots\dots\dots (4.2)$$

Eşitlik 4.2'de önerilen lineer modelin eşitliği kullanılarak tahmin edilen çKOİ değişimine karşı, ölçülen çKOİ konsantrasyonlarından hesaplanan çKOİ değişim sonuçlarının dağılımı Şekil 4.12'de verilmiştir. Şekil 4.12'den görüleceği üzere çKOİ değişiminin tahmin edilen ve ölçülen konsantrasyonlardan hesaplanan değerleri lineer bir doğrunun etrafında ve özellikle 6,64-7,49 çKOİ değişimi (%) aralığında dağılım göstermiştir. Bu dağılım, ölçüm sonucu elde edilen deneysel verilerden hesaplananlar ile modelden tahmin edilen verilerin birbirleriyle uyumlu olduğu göstermektedir.



Şekil 4.12. çKOİ değişimine ait teorik olarak hesaplanan sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı

Katı madde miktarı, reaksiyon sıcaklığı, H_2O_2 konsantrasyonu ve reaksiyon süresine göre çKOİ değişimini inceleyen cevap yüzey grafikleri ve kontur grafikleri Şekil 4.13’de verilmiştir.

Şekil 4.13 (a)’da çKOİ değişiminin (%), reaksiyon sıcaklığı ($^{\circ}C$) ve katı madde miktarı (%) ile değişimine ait cevap yüzey grafiği sunulmuştur. Reaksiyon sıcaklığının sabit tutulup katı madde miktarının %7’den %3’e düşürülmesi ile %çKOİ değişiminde bir artış gözlenmiştir. Katı madde miktarının minimum düzeyde tutularak sıcaklığın azaltılması ile % çKOİ değişiminde azalma görülmektedir. Şekil 4.12 (b)’de çKOİ değişiminin (%), reaksiyon sıcaklığı ($^{\circ}C$) ve katı madde miktarı (%) ile değişimine ait kontur grafiği (KG) verilmiştir. Şekil 4.12 (b)’de görülen KG incelendiğinde de maksimum %çKOİ artışının $85-100^{\circ}C$ reaksiyon sıcaklığı ve %3 KM miktarında elde edildiği tespit edilmiştir.

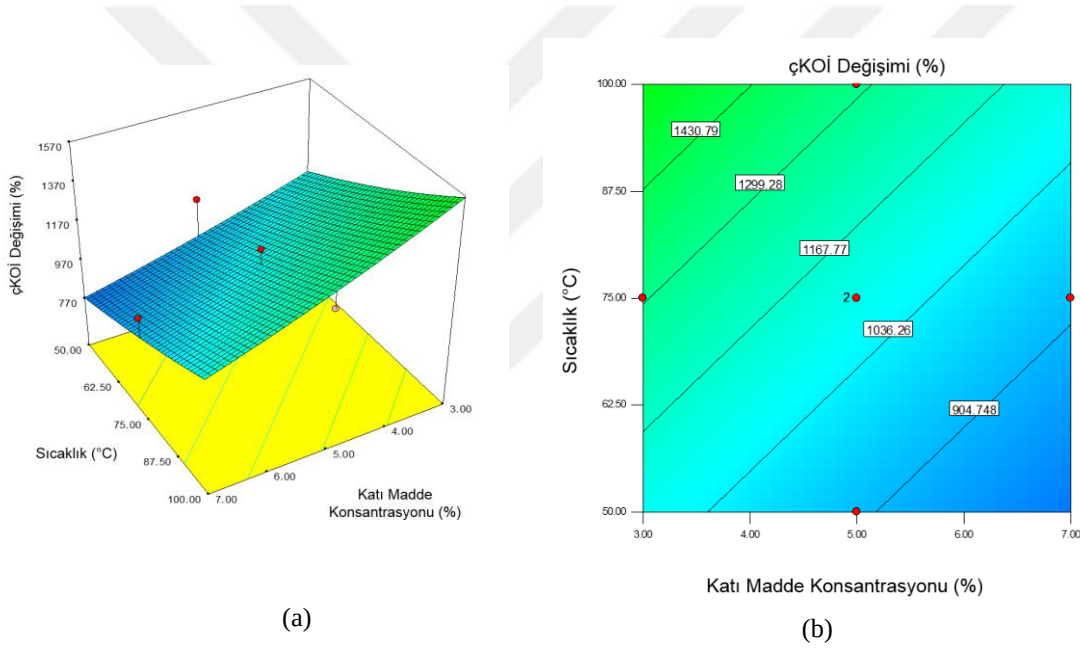
Şekil 4.13 (c)’de ve Şekil 4.12. (d)’de reaksiyon sıcaklığı ($^{\circ}C$) ve H_2O_2 konsantrasyonunun (%) %çKOİ değişimi üzerine etkisini inceleyen cevap yüzey grafiği ve kontur grafiği verilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı sabit tutulduğunda H_2O_2 konsantrasyonunun artırılması ile çKOİ değişiminde belirli miktarda artış tespit edilmiştir. Özellikle, $100^{\circ}C$ reaksiyon sıcaklığında H_2O_2 konsantrasyonunun artırılması ile çKOİ artışında ciddi bir artış gözlenmiştir. Şekil 4.12 (d)’de sunulan kontur grafiği incelendiğinde maksimum çKOİ artışının %1541,12 değeri ile $100^{\circ}C$ reaksiyon sıcaklığı ve %3 H_2O_2 konsantrasyonunun uygulandığı ön arıtma koşullarında gözlemlendiği tespit edilmiştir.

Şekil 4.13 (e)’de çKOİ değişiminin, reaksiyon süresi (saat) ve H_2O_2 konsantrasyonu (%) ile değişimini açıklayan cevap yüzey grafiği verilmiştir. Reaksiyon

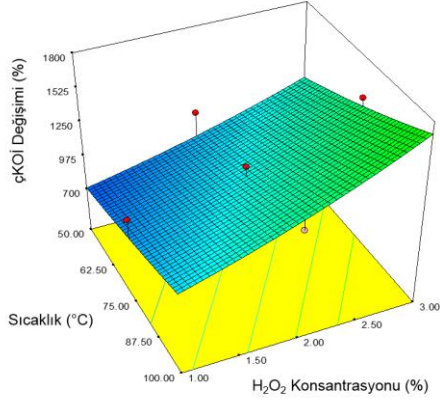
süresi sabit tutularak H_2O_2 konsantrasyonunun azaltılması ile $\% \text{KOİ}$ artışı azalmakta ve minimum seviyelere düşmektedir. Şekil 4.12 (f)'de sunulan kontur grafiği incelendiğinde ise maksimum $\% \text{KOİ}$ artışının ($\%1364,63$) $\%3$ H_2O_2 konsantrasyonu ve 15 saat reaksiyon süresi uygulanan ön arıtma koşullarında gözlemlendiği tespit edilmiştir.

Şekil 4.13 (g)'de reaksiyon süresi (saat) ve katı madde miktarının (%) $\% \text{KOİ}$ değişimi üzerine etkilerini inceleyen cevap yüzey grafiği sunulmuştur. Cevap yüzey grafiği incelendiğinde, reaksiyon süresinin sabit tutularak katı madde miktarının azaltılması ile $\% \text{KOİ}$ değerlerinde ciddi bir artış gözlenmiştir. Şekil 4.12 (h)'de bulunan kontur grafiğinden görüleceği üzere $\%3$ KM miktarı ve 24 saat reaksiyon süresinde maksimum $\% \text{KOİ}$ artışı elde edilmiştir.

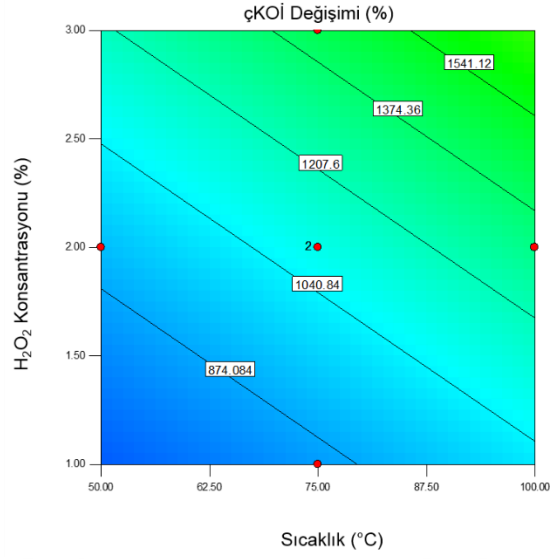
Şekil 4.13 (a), (b), (c), (d) cevap yüzey grafikleri ve kontur grafikleri genel olarak değerlendirildiğinde reaksiyon sıcaklığının $\% \text{KOİ}$ değişiminde önemli rol oynadığı gözlenmiştir.



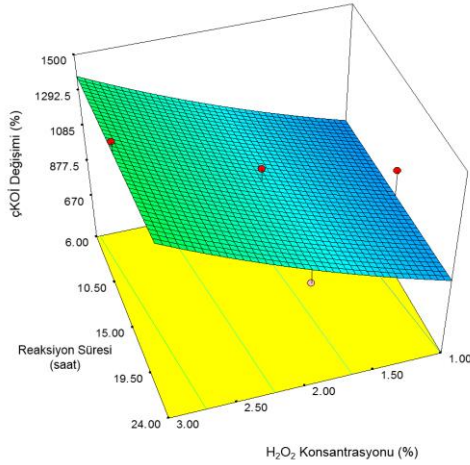
Şekil 4.13. $\% \text{KOİ}$ değişimine ait cevap yüzey ve kontur grafikleri; a) Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$) ve katı madde miktarı (%) cevap yüzey grafiği (CYG); b) Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$) ve katı madde miktarı (%) kontur grafiği (KG); c) Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$) ve H_2O_2 konsantrasyonu (%) cevap yüzey grafiği (CYG); d) Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$) ve H_2O_2 konsantrasyonu (%) kontur grafiği (KG); e) Reaksiyon süresi (saat) ve H_2O_2 konsantrasyonu (%) cevap yüzey grafiği (CYG); f) Reaksiyon süresi (saat) ve H_2O_2 konsantrasyonu (%) kontur grafiği (KG); g) Reaksiyon süresi (saat) ve katı madde miktarı (%) cevap yüzey grafiği (CYG); h) Reaksiyon süresi (saat) ve katı madde miktarı (%) kontur grafiği (KG).



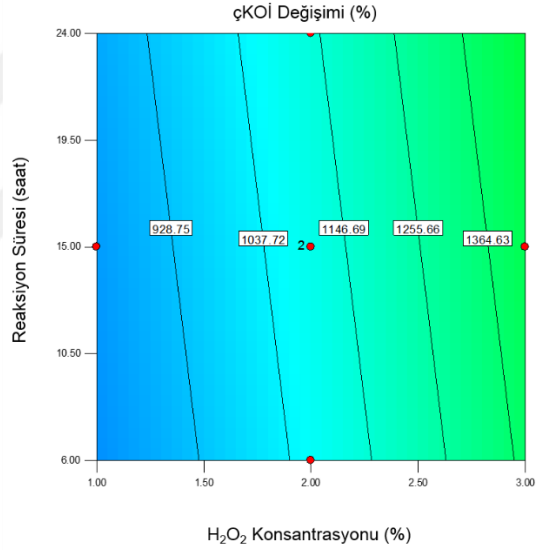
(c)



(d)

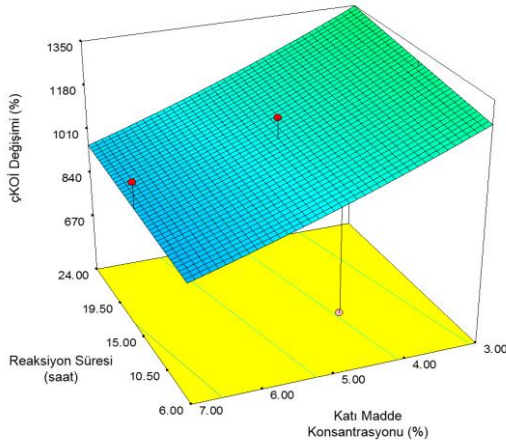


(e)

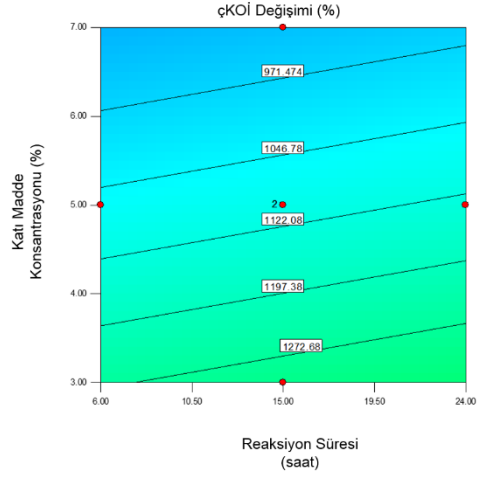


(f)

Şekil 4.13.'ün devamı %çKOİ değişimine ait cevap yüzey ve kontur grafikleri; a) Sıcaklık (°C) ve katı madde miktarı (%) cevap yüzey grafiği (CYG); b) Sıcaklık (°C) ve katı madde miktarı (%) kontur grafiği (KG); c) Sıcaklık (°C) ve H₂O₂ konsantrasyonu (%) cevap yüzey grafiği (CYG); d) Sıcaklık (°C) ve H₂O₂ konsantrasyonu (%) kontur grafiği (KG); e) Reaksiyon süresi (saat) ve H₂O₂ konsantrasyonu (%) cevap yüzey grafiği (CYG); f) Reaksiyon süresi (saat) ve H₂O₂ konsantrasyonu (%) kontur grafiği (KG); g) Reaksiyon süresi (saat) ve katı madde miktarı (%) cevap yüzey grafiği (CYG); h) Reaksiyon süresi (saat) ve katı madde miktarı (%) kontur grafiği (KG).



(g)



(h)

Şekil 4.13.'ün devamı %çKOİ değişimine ait cevap yüzey ve kontur grafikleri; a) Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$) ve katı madde miktarı (%) cevap yüzey grafiği (CYG); b) Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$) ve katı madde miktarı (%) kontur grafiği (KG); c) Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$) ve H_2O_2 konsantrasyonu (%) cevap yüzey grafiği (CYG); d) Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$) ve H_2O_2 konsantrasyonu (%) kontur grafiği (KG); e) Reaksiyon süresi (saat) ve H_2O_2 konsantrasyonu (%) cevap yüzey grafiği (CYG); f) Reaksiyon süresi (saat) ve H_2O_2 konsantrasyonu (%) kontur grafiği (KG); g) Reaksiyon süresi (saat) ve katı madde miktarı (%) cevap yüzey grafiği (CYG); h) Reaksiyon süresi (saat) ve katı madde miktarı (%) kontur grafiği (KG).

4.3.2. ÇİndŞeker için MKT model sonuçları

MKT deney tasarımı tarafından önerilen deneylerden (52 set) elde edilen ortalama ÇİndŞeker değişimlerine ait 26 adet veri ÇİndŞeker modeli için kullanılmıştır. ÇİndŞeker değişiminin modellenmesi için kullanılan ve Design Expert® 7.0 paket programına aktarılan veriler Çizelge 4.2'de, ÇİndŞeker değişim modeli ANOVA testine ait sonuçlar Çizelge 4.5'de ve istatistiksel analiz sonuçları ise Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.5. ÇİndŞeker değişim modeline ait ANAVO testi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model	1,145E ⁺⁰⁰⁶	10	1,145E ⁺⁰⁰⁵	4,80	0.0034
A-Katı Madde Miktarı	1,624E ⁺⁰⁰⁵	1	1,624E ⁺⁰⁰⁵	6,81	0.0197
B-Reaksiyon Sıcaklığı	3,420E ⁺⁰⁰⁵	1	3,420E ⁺⁰⁰⁵	14,34	0.0018
C-H ₂ O ₂ Konsantrasyonu	86098,67	1	86098,67	3,60	0.0768
D-Reaksiyon Süresi	2708,97	1	2708,97	0,11	0.7408
AB	2,089E ⁺⁰⁰⁵	1	2,089E ⁺⁰⁰⁵	8,76	0.0098
AC	1,954E ⁺⁰⁰⁵	1	1,954E ⁺⁰⁰⁵	8,19	0.0119
AD	6208,65	1	6208,65	0,26	0.6173
BC	1,413E ⁺⁰⁰⁵	1	1,413E ⁺⁰⁰⁵	5,92	0.0279
BD	506,25	1	506,25	0,021	0.8861
CD	24,85	1	24,85	1,042E ⁻⁰⁰³	0.9747
Kalan/Hata	3,578E ⁺⁰⁰⁵	15	23852,28		
Uyum Eksikliği	3,570E ⁺⁰⁰⁵	14	25502,28	33,90	0.1339
Yalın Hata	752,33	1	752,33		
Düzeltilmiş Ortalamaların Toplamı	1,503E ⁺⁰⁰⁶	25			

Çizelge 4.6. ÇİndŞeker değişim modeline ait istatistiksel analiz sonuçları

Standart Sapma	154,44	R ²	0,7620
Ortalama	196,51	Adj R ²	0,6033
Varyasyon Katsayısı (%)	78,59	Pred R ²	-0,3535
Press	2,035E ⁺⁰⁰⁶	Adeq Precision	9,211

Design Expert Trial 7.1.5 programı istatistiksel analiz sonucunda çİndŞeker değişiminin 2FI modelle tanımlanmasını önermiştir. Önerilen model (Eşitlik 4.3) için gerçekleştirilen ANOVA testi sonucunda model için elde edilen düşük p değeri ($<0,0001$) modelin %99,999 güven aralığında önemli olduğunu belirtmektedir. p-değerinin 0,0500'den düşük olması model teriminin önemli olduğunu göstermektedir. Bu durumda çİndŞeker değişimi modelinde A (Katı Madde Miktarı) ve B (Reaksiyon Sıcaklığı) önemli model terimlerdir. İnteraksiyon etkiler incelendiğinde AB (Katı madde miktarıxReaksiyon sıcaklığı), AC (Katı madde miktarıxH₂O₂ konsantrasyonu) ve BC (Reaksiyon sıcaklığıxH₂O₂ konsantrasyonu) model için önemli değişkenlerdir. Ancak, C (H₂O₂ konsantrasyonu) ve D (Reaksiyon süresi) çİndŞeker değişiminin modellenmesinde önemsiz model terimleridir.

Modelin tahmin kapasitesinin gösterilmesinde R² (Regrasyon Katsayısı) kullanılmaktadır. çİndŞeker değişimi için kullanılan 2FI model için bu değer 0,7620 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuca göre model sonuçlarının ve toplam değişkenlerin %76,20'sı önerilen 2FI model ile açıklanabilmektedir.

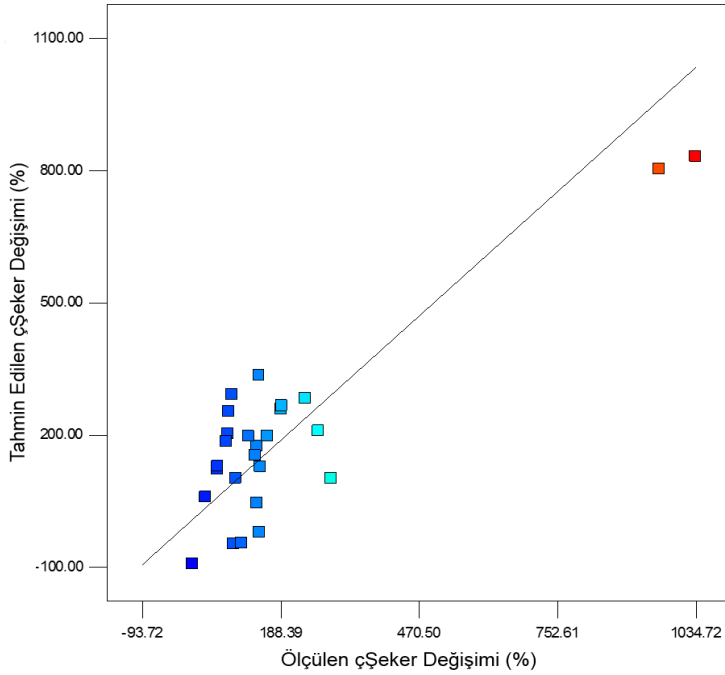
Model içerisinde uyum eksikliği değerinin $p>0,1$ olması gereklidir ve $p>0,1$ olduğu durumlarda uyum eksikliği önemsizdir ve her zaman uyumlu modeller istenilmektedir. çİndŞeker değişimi için kullanılan modelde uyum eksikliği değeri 0,1339 olarak hesaplanmış ve uyum eksikliği istenildiği şekilde önemsiz olarak tespit edilmiştir.

Design Expert Trial 7.1.5 programı tarafından önerilen 2FI modelin kodlu model eşitliği Eşitlik 4.3'de ve gerçek değerli model eşitliği ise Eşitlik 4.4'de verilmiştir.

$$\text{çİndŞeker Değişimi (\%)} = + 196,51 - 94,99 \times A + 137,83 \times B + 69,16 \times C - 12,27 \times D - 114,25 \times A \times B - 110,51 \times A \times C - 19,70 \times A \times D + 93,97 \times B \times C + 5,63 \times B \times D + 1,25 \times C \times D \dots\dots\dots(4.3)$$

$$\text{çİndŞeker Değişimi (\%)} = - 992,79168 + 250,80896 \times \text{Katı Madde Konsantrasyonu} + 9,04574 \times \text{Reaksiyon Sıcaklığı} + 61,43840 \times \text{H}_2\text{O}_2 \text{ Konsantrasyonu} + 1,95684 \times \text{Reaksiyon Süresi} - 2,28505 \times \text{Katı Madde Konsantrasyonu} \times \text{Reaksiyon Sıcaklığı} - 55,25437 \times \text{Katı Madde Konsantrasyonu} \times \text{H}_2\text{O}_2 \text{ Konsantrasyonu} - 1,09437 \times \text{Katı Madde Konsantrasyonu} \times \text{Reaksiyon Süresi} \dots\dots\dots(4.4)$$

Eşitlik 4.4'de önerilen 2FI model eşitliği kullanılarak tahmin edilen çİndŞeker değişimine karşı, ölçülen çİndŞeker konsantrasyonlarından hesaplanan çİndŞeker değişim sonuçlarının dağılımı Şekil 4.14'de verilmiştir. çİndŞeker değişiminin tahmin edilen ve ölçülen konsantrasyonlardan hesaplanan değerleri Şekil 4.14'den görüleceği üzere lineer bir doğrunun etrafında dağılım göstermemiş ve özellikle % -93,72 – 188,39 aralığında toplanmıştır.



Şekil 4.14. çİndŞeker değişimine ait teorik olarak hesaplanan sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı

Katı madde miktarı, reaksiyon sıcaklığı, H_2O_2 konsantrasyonu ve reaksiyon süresine göre çİndŞeker artışının değişimini inceleyen cevap yüzey grafikleri ve kontur grafikleri Şekil 4.15’de verilmiştir.

Şekil 4.15 (a)’da sunulan cevap yüzey grafiği, çİndŞeker değişimine reaksiyon sıcaklığı ($^{\circ}C$) ve katı madde miktarının (%) etkisini incelemektedir. Katı madde miktarının sabitlenerek reaksiyon sıcaklığının artırılması ile çİndŞeker değişiminde artış gözlenmiştir. %3 katı madde miktarı ve $50^{\circ}C$ reaksiyon sıcaklığı ile %7 katı madde miktarı ve $100^{\circ}C$ reaksiyon sıcaklığında çİndŞeker artış yüzdesi minimum düzeyde olup birbirine yakın değerler tespit edilmiştir. Bununla birlikte, düşük katı madde miktarında (%3) ve yüksek reaksiyon sıcaklığında ($100^{\circ}C$) çİndŞeker değişimindeki artış maksimum seviyeye ulaşmıştır. Şekil 4.15 (b)’de sunulan kontur grafiği incelendiğinde minimum katı madde miktarı ve maksimum reaksiyon sıcaklığında çİndŞeker artışının maksimum düzeyde olduğu görülmektedir.

Şekil 4.15 (c)’de H_2O_2 konsantrasyonu (%) ve katı madde miktarının (%) çİndŞeker değişimi üzerine etkisi inceleyen cevap yüzey grafiği verilmiştir. Katı madde miktarının %3 ve H_2O_2 konsantrasyonunun %1 olduğu reaksiyon koşulunda çİndŞeker değişimi minimum düzeyde iken katı madde miktarının %3 ve H_2O_2 konsantrasyonunun %3 olduğu reaksiyon koşulunda çİndŞeker değişimi maksimum düzeyde artmıştır. Şekil 4.15 (d)’de sunulan kontur grafiğinden görüleceği üzere %3-4 katı madde miktarı ve %2-3 H_2O_2 konsantrasyonu uygulanan deneysel koşullarda çİndŞeker değişiminde maksimum artış gözlenmiştir.

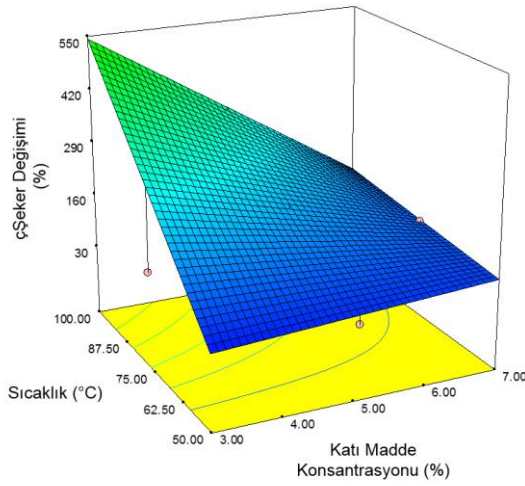
Şekil 4.15 (e)'de reaksiyon süresi (saat) ve katı madde miktarının (%) çİndŞeker değişimi üzerine etkisini inceleyen cevap yüzey grafiği sunulmuştur. Reaksiyon süresi sabit tutularak katı madde miktarının artırılması ile çİndŞeker değişimi azalmıştır. Şekil 4.15 (f)'de sunulan kontur grafiğinden görüleceği üzere reaksiyon süresinin 6-24 saat ve katı madde miktarının %3-4 aralığında tutulduğu reaksiyon koşullarından çİndŞeker artışı maksimum düzeye ulaşmıştır.

Şekil 4.15 (g)'de reaksiyon sıcaklığı (°C) ve H₂O₂ konsantrasyonunun (%) çİndŞeker değişimi üzerine etkisini inceleyen cevap yüzey grafiği sunulmuştur. Şekil 4.15. (g)'den görüleceği üzere reaksiyon sıcaklığının ve H₂O₂ konsantrasyonunun artırılması ile çİndŞeker değişimi maksimum düzeye ulaşmıştır. Şekil 4.15 (h)'de sunulan kontur grafiğinden %3 H₂O₂ konsantrasyonu ve 100°C reaksiyon sıcaklığında çİndŞeker artışının % 420,21 olduğu görülmektedir.

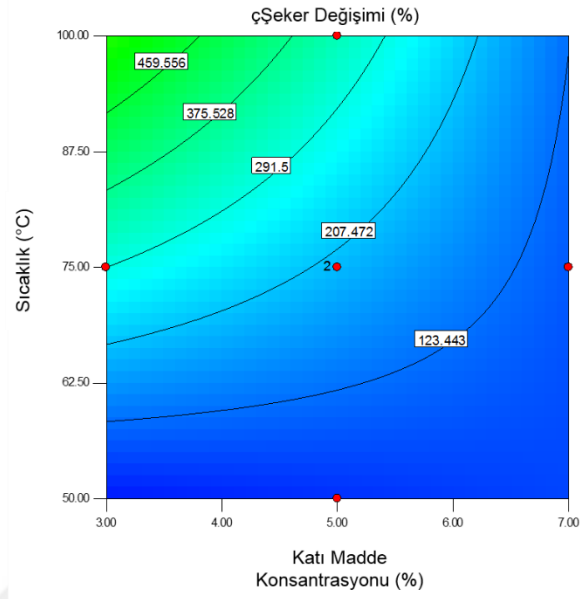
Şekil 4.15 (i)'de reaksiyon süresi (saat) ve reaksiyon sıcaklığının (°C) çİndŞeker değişimi üzerine etkisinin incelendiği cevap yüzey grafiği verilmiştir. Reaksiyon süresinin sabit tutularak reaksiyon sıcaklığının artırılması ile çİndŞeker değişiminde artış gözlenmiştir. Şekil 4.15. (j)'de verilen kontur grafiğinden görüleceği üzere çİndŞeker değişimindeki maksimum artış %290,95 değeri ile 6-24 (15 saat) saat reaksiyon süresi aralığı ve 90-100°C reaksiyon sıcaklığı koşullarında elde edilmiştir.

Şekil 4.15 (k)'da reaksiyon süresi (saat) ve H₂O₂ konsantrasyonunun (%) çİndŞeker değişimi üzerine etkisinin incelendiği cevap yüzey grafiği sunulmuştur. 6-24 saat reaksiyon süresi aralığında H₂O₂ konsantrasyonunun artırılması ile çİndŞeker değişiminde artış tespit edilmiştir. Şekil 4.15. (l)'de sunulan kontur grafiğinden çİndŞeker değişimindeki maksimum artışın %2,5-3 H₂O₂ konsantrasyonu ve 6-24saat reaksiyon süresi uygulanan koşullarda gözleendiği ve %249,551 olduğu tespit edilmiştir.

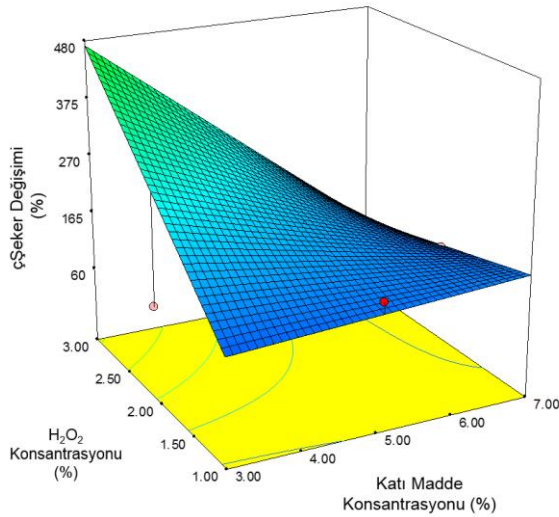
Genel olarak H₂O₂ ön arıtmada'da çİndŞeker değişimindeki en etkili parametrelerin reaksiyon sıcaklığı ve H₂O₂ konsantrasyonu olduğu gözlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı ve H₂O₂ konsantrasyonunun artırılması çİndŞeker'in önemli derecede artmasına sebep olmuştur. Bununla birlikte, reaksiyon süresinin çİndŞeker artışında herhangi bir etkisi bulunmamaktadır.



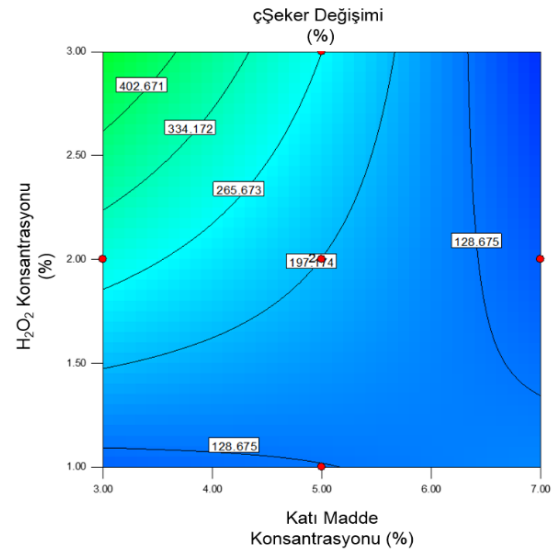
(a)



(b)

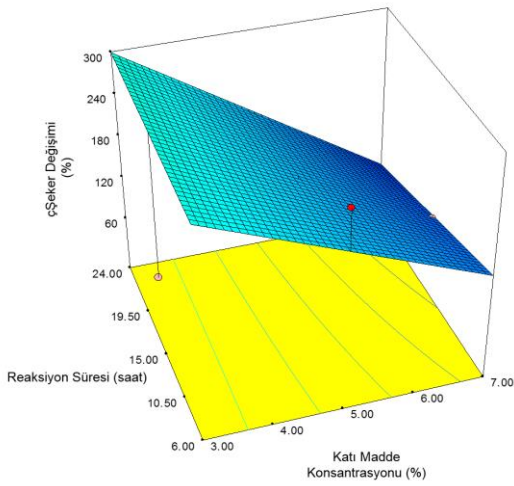


(c)

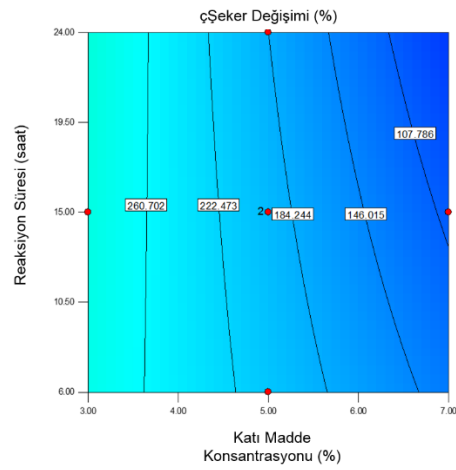


(d)

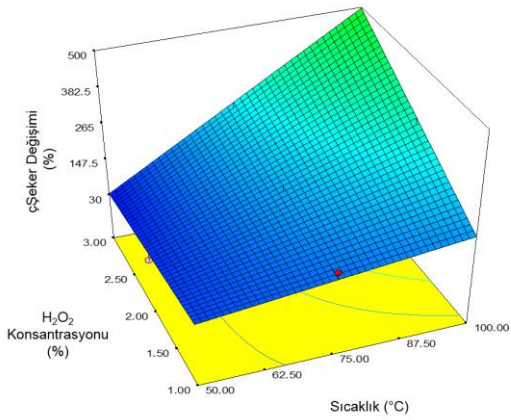
Şekil 4.15. çŞeker değişimine ait cevap yüzey ve kontur grafikleri; a) Sıcaklık (°C) ve katı madde miktarı (%) cevap yüzey grafiği (CYG); b) Sıcaklık (°C) ve katı madde miktarı (%) kontur grafiği (KG); c) H₂O₂ konsantrasyonu (%) ve katı madde miktarı (%) CYG; d) H₂O₂ konsantrasyonu (%) ve katı madde miktarı (%) KG; e) Reaksiyon süresi (saat) ve katı madde miktarı (%) CYG; f) Reaksiyon süresi (saat) ve katı madde miktarı (%) KG; g) H₂O₂ konsantrasyonu (%) ve reaksiyon sıcaklığı (°C) CYG; h) H₂O₂ konsantrasyonu (%) ve reaksiyon sıcaklığı (°C) KG; i) Reaksiyon süresi (saat) ve reaksiyon sıcaklığı (°C) CYG; j) Reaksiyon süresi (saat) ve reaksiyon sıcaklığı (°C) KG; k) Reaksiyon süresi (saat) ve H₂O₂ konsantrasyonu (%) CYG; l) Reaksiyon süresi (saat) ve H₂O₂ konsantrasyonu (%) KG



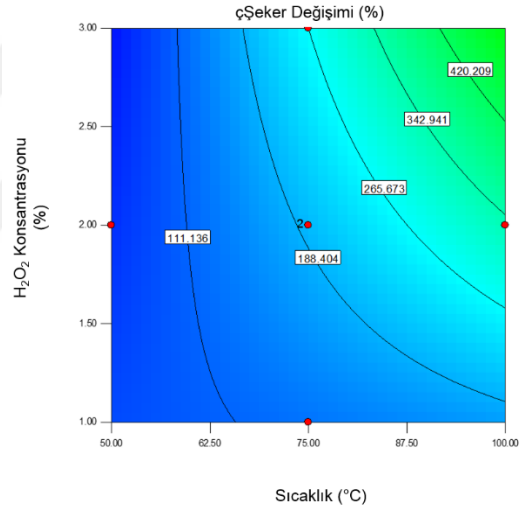
(e)



(f)

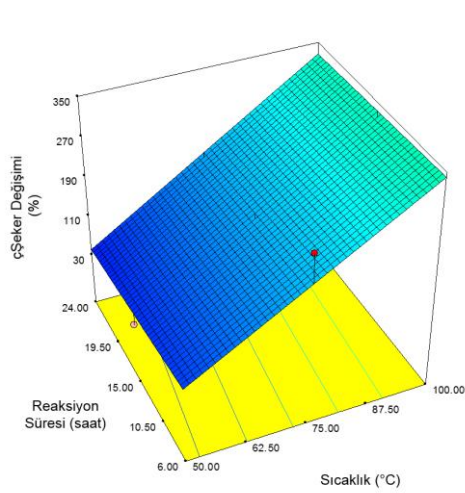


(g)

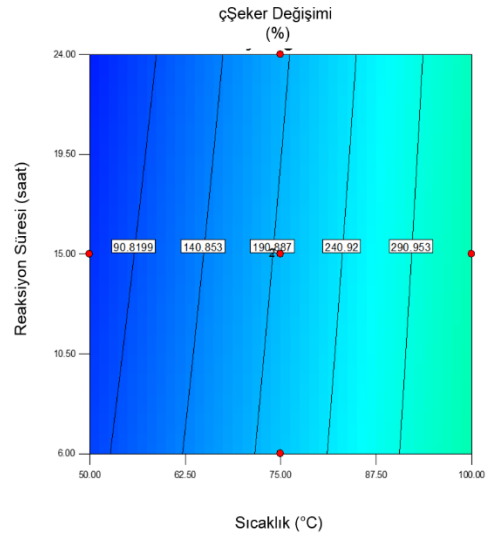


(h)

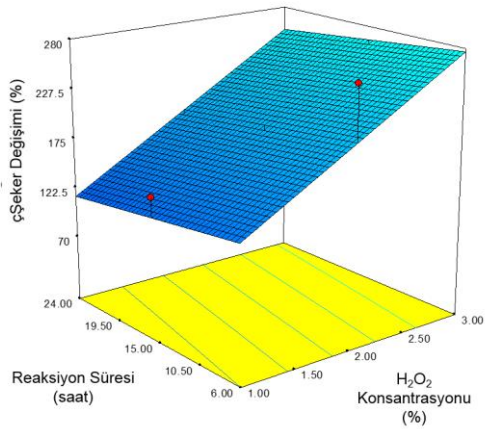
Şekil 4.15.'in devamı çŞeker değişimine ait cevap yüzey ve kontur grafikleri; a) Sıcaklık (°C) ve katı madde miktarı (%) cevap yüzey grafiği (CYG); b) Sıcaklık (°C) ve katı madde miktarı (%) kontur grafiği (KG); c) H₂O₂ konsantrasyonu (%) ve katı madde miktarı (%) CYG; d) H₂O₂ konsantrasyonu (%) ve katı madde miktarı (%) KG; e) Reaksiyon süresi (saat) ve katı madde miktarı (%) CYG; f) Reaksiyon süresi (saat) ve katı madde miktarı (%) KG; g) H₂O₂ konsantrasyonu (%) ve reaksiyon sıcaklığı (°C) CYG; h) H₂O₂ konsantrasyonu (%) ve reaksiyon sıcaklığı (°C) KG; i) Reaksiyon süresi (saat) ve reaksiyon sıcaklığı (°C) CYG; j) Reaksiyon süresi (saat) ve reaksiyon sıcaklığı (°C) KG; k) Reaksiyon süresi (saat) ve H₂O₂ konsantrasyonu (%) CYG; l) Reaksiyon süresi (saat) ve H₂O₂ konsantrasyonu (%) KG



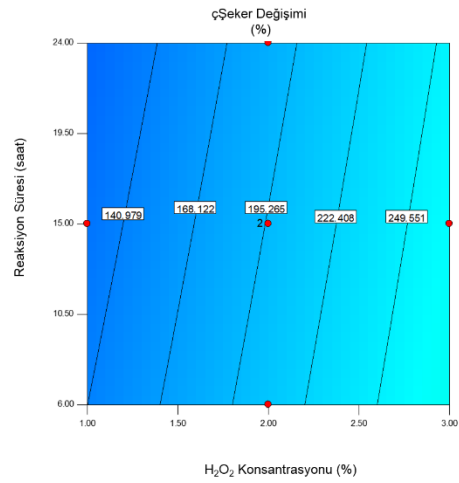
(i)



(j)



(k)



(l)

Şekil 4.15.'in devamı çŞeker değişimine ait cevap yüzey ve kontur grafikleri; a) Sıcaklık (°C) ve katı madde miktarı (%) cevap yüzey grafiği (CYG); b) Sıcaklık (°C) ve katı madde miktarı (%) kontur grafiği (KG); c) H₂O₂ konsantrasyonu (%) ve katı madde miktarı (%) CYG; d) H₂O₂ konsantrasyonu (%) ve katı madde miktarı (%) KG; e) Reaksiyon süresi (saat) ve katı madde miktarı (%) CYG; f) Reaksiyon süresi (saat) ve katı madde miktarı (%) KG; g) H₂O₂ konsantrasyonu (%) ve reaksiyon sıcaklığı (°C) CYG; h) H₂O₂ konsantrasyonu (%) ve reaksiyon sıcaklığı (°C) KG; i) Reaksiyon süresi (saat) ve reaksiyon sıcaklığı (°C) CYG; j) Reaksiyon süresi (saat) ve reaksiyon sıcaklığı (°C) KG; k) Reaksiyon süresi (saat) ve H₂O₂ konsantrasyonu (%) CYG; l) Reaksiyon süresi (saat) ve H₂O₂ konsantrasyonu (%) KG

4.3.3. BMP için MKT model sonuçları

MKT deney tasarımının önerdiği deney setlerinden elde edilen BMP değerlerine ait 26 veri BMP modeli için kullanılmıştır. BMP modeli için Çizelge 4.2’de sunulan ve Design Expert® 7.0 paket programına aktarılan veriler kullanılmış olup, model ANOVA testine ait sonuçlar Çizelge 4.7’de ve istatistiksel analiz sonuçları ise Çizelge 4.8’de verilmiştir.

Çizelge 4.7. BMP modeline ait ANAVO testi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model	15395,61	2	7697,81	9,07	0.0012
B-Reaksiyon Sıcaklığı	10755,56	1	10755,56	12,67	0.0017
C-H ₂ O ₂ Konsantrasyonu	4640,06	1	4640,06	5,47	0.0285
Kalan/Hata	19526,54	23	848,98		
Uyum Eksikliği	19214,04	22	873,37	2,79	0.4442
Yalın Hata	312,50	1	312,50		
Düzeltilmiş Ortalamaların Toplamı	34922,15	25			

Çizelge 4.8. BMP modeline ait istatistiksel analiz sonuçları

Standart Sapma	29,14	R ²	0,4409
Ortalama	287,38	Adj R ²	0,3922
Varyasyon Katsayısı (%)	10,14	Pred R ²	0,2609
Press	25811,94	Adeq Precision	8,184

Design Expert® 7.0 paket programı, istatistiksel analiz sonucunda BMP miktarının modellenmesi için lineer model önermiştir. Lineer model istatistiksel analiz sonuçlarını iyileştirmek için model ‘backward’ ile modifiye edilmiştir. Prob>F değeri 0,05’den küçük olduğunda model ve model değişkenleri önemlidir (Design Expert User Guide, 2001). Önerilen modifiye model (Eşitlik 4.5) için gerçekleştirilen ANOVA testi sonucunda model için p değeri 0.0012 olarak önemli bulunmuştur. Ayrıca, BMP

miktarının modellenmesinde B (Reaksiyon Sıcaklığı) ve C (H₂O₂ Konsantrasyonu) önemli model terimleridir.

Modelin tahmin kapasitesinin gösterilmesinde R² (Regrasyon Katsayısı) kullanılmaktadır. BMP miktarı için kullanılan lineer modelde bu değer 0,4409 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuca göre model sonuçlarının ve toplam değişkenlerinin %44,09'u önerilen lineer model ile açıklanabilmektedir. BMP modeli için elde edilen R² değeri genel olarak düşük bir değerdir.

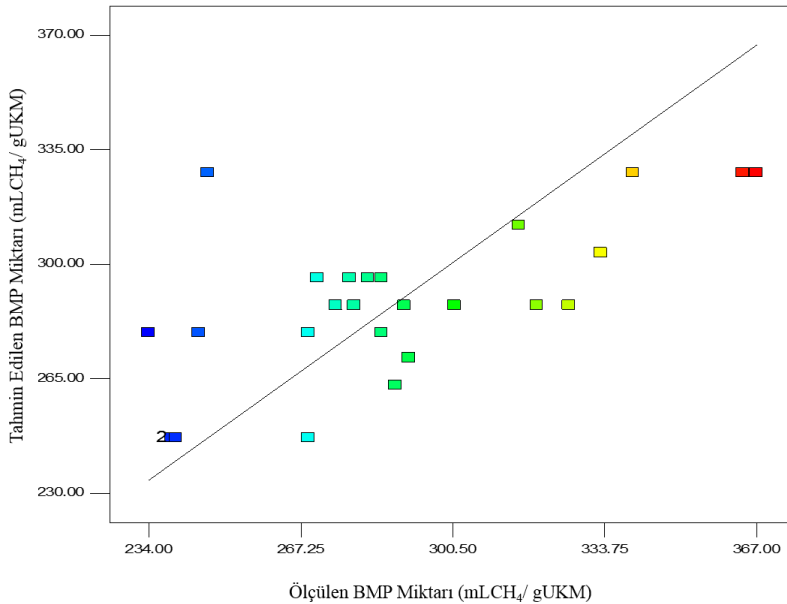
Model için uyum eksikliği değerinin p>0,1 olması gereklidir ve p>0,1 olduğu durumlarda uyum eksikliği önemsizdir. BMP miktarı için kullanılan modelde uyum eksikliği değeri 0,4442 olarak hesaplanmış ve uyum eksikliği istenildiği şekilde önemsiz olarak tespit edilmiştir.

Design Expert Trial 7.1.5 programı tarafından önerilen lineer modelin kodlu model eşitliği Eşitlik 4.5'de ve gerçek değerli model eşitliği ise Eşitlik 4.6'de verilmiştir.

$$\text{BMP Miktarı} = + 287,38 - 24,44 \times B + 16,06 \times C \dots\dots\dots(4.5)$$

$$\text{BMP Miktarı} = +328,60684 - 0,97778 \times \text{Reaksiyon Sıcaklığı} + 16,05556 \times \text{H}_2\text{O}_2 \text{ Konsantrasyonu} \dots\dots\dots(4.6)$$

Eşitlik 4.6'da önerilen lineer model eşitliği kullanılarak tahmin edilen BMP miktarlarına karşı ölçülen BMP miktarlarının dağılımı Şekil 4.16'da verilmiştir. BMP miktarının tahmin edilen ve ölçülen değerleri Şekil 4.16'da görüleceği üzere lineer doğrunun etrafında yaygın bir dağılım göstermiştir.



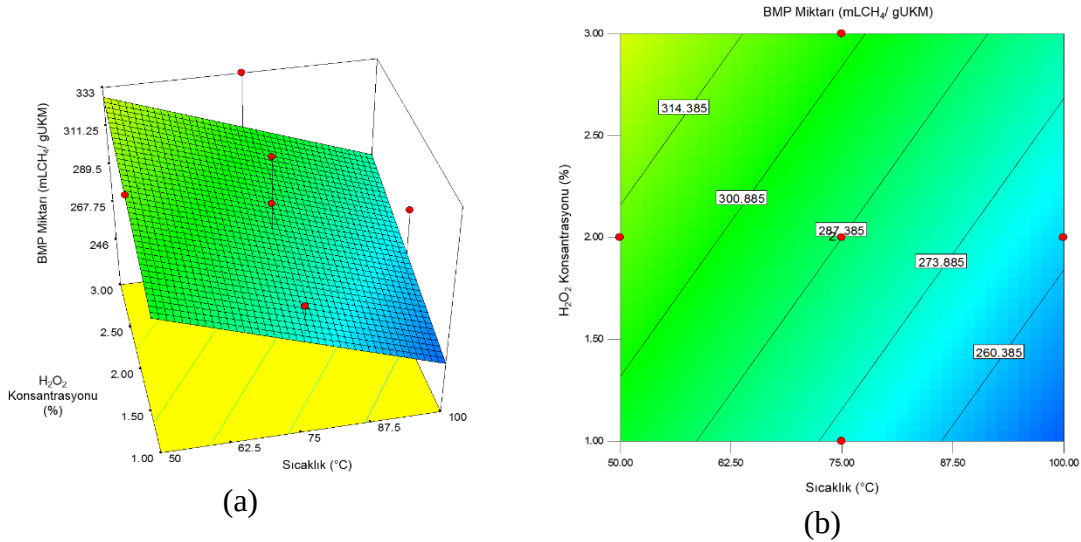
Şekil 4.16. BMP değerlerine ait teorik olarak hesaplanan sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı

Reaksiyon sıcaklığı, H_2O_2 konsantrasyonu ve reaksiyon süresine göre BMP miktarının değişimini inceleyen cevap yüzey grafikleri ve kontur grafikleri Şekil 4.17’de sunulmuştur.

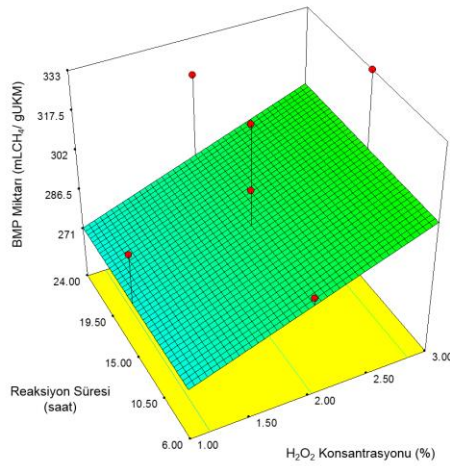
Şekil 4.17 (a)’da reaksiyon sıcaklığı ($^{\circ}C$) ve H_2O_2 konsantrasyonunun (%) BMP miktarına etkisini inceleyen cevap yüzey grafiği verilmiştir. Şekil 4.17.(a)’dan görüleceği üzere reaksiyon sıcaklığı sabit tutularak H_2O_2 konsantrasyonunun artırılması ile BMP miktarında artış görülmektedir. Bununla birlikte, H_2O_2 konsantrasyonu sabit tutularak reaksiyon sıcaklığın artırılması ile BMP miktarında düşme gözlenmiştir. Şekil 4.17 (b)’de sunulan kontur grafiği incelendiğinde maksimum BMP miktarı 314,38 mLCH₄/gUKM değeri ile 50 $^{\circ}C$ reaksiyon sıcaklığı ve %2-3 H_2O_2 konsantrasyonu uygulanan reaksiyon koşullarında elde edilmiştir. Sonuç olarak AHP ön arıtma prosesi reaksiyon sıcaklığının artırılmasının BMP değerlerinin azalmasına neden olduğu gözlenmiştir.

Şekil 4.17 (c)’de H_2O_2 konsantrasyonu (%) ve reaksiyon süresinin (saat) BMP miktarına etkisini inceleyen cevap yüzey grafiği sunulmuştur. Şekil 4.17. (c)’den görüleceği üzere reaksiyon süresi sabit tutularak H_2O_2 konsantrasyonunun artırılması ile BMP miktarında önemli derecede bir artış tespit edilmiştir. Şekil 4.17 (d)’de H_2O_2 konsantrasyonu ve reaksiyon süresine ait kontur grafiği verilmiştir. Maksimum BMP miktarı 298,1 mLCH₄/ gUKM olarak %3 H_2O_2 konsantrasyonu ve 6-24 saat aralığında tespit edilmiştir.

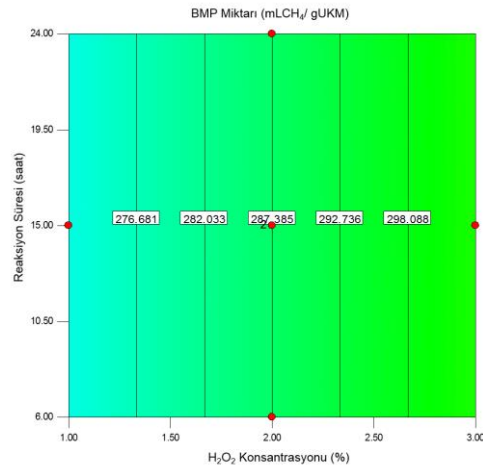
Sonuç olarak H_2O_2 konsantrasyonunun, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi ile etkileşimi sonucunda BMP miktarında değişim görülmektedir. H_2O_2 konsantrasyonu BMP miktarı üzerinde önemli rol oynamaktadır. Ancak, reaksiyon süresinin BMP miktarı üzerinde tek başına etkisi mevcut değildir.



Şekil 4.17. BMP miktarına ait cevap yüzey grafikleri (CYG) ve kontur grafikleri (KG); (a): Sıcaklık ($^{\circ}C$) ve H_2O_2 konsantrasyonu (%) CYG (b): Sıcaklık ($^{\circ}C$) ve H_2O_2 konsantrasyonu (%) KG (c): Reaksiyon süresi (saat) ve H_2O_2 konsantrasyonu (%) CYG (d): Reaksiyon süresi (saat) ve H_2O_2 konsantrasyonu (%) KG.



(c)



(d)

Şekil 4.17.’nin devamı BMP miktarına ait cevap yüzey grafikleri (CYG) ve kontur grafikleri (KG); (a): Sıcaklık (°C) ve H₂O₂ konsantrasyonu (%) CYG (b): Sıcaklık (°C) ve H₂O₂ konsantrasyonu (%) KG (c): Reaksiyon süresi (saat) ve H₂O₂ konsantrasyonu (%) CYG (d): Reaksiyon süresi (saat) ve H₂O₂ konsantrasyonu (%) KG.

4.4. AHP Ön Arıtma Prosesinin Optimizasyonu ve Validasyon Sonuçları

Dallı darı numunelerine uygulanan AHP ön arıtma prosesinin optimizasyonunda elde edilen modeller kullanılmış ve optimizasyon Design Expert® 7.1.5 paket programı ile yapılmıştır. Optimizasyonda amaç deneysel veriler sonucunda elde edilen model eşitlikleri yardımıyla bağımsız değişkenlerin istenilen cevap şartları doğrultusunda optimum değerlerine ulaşmaktır. Dallı darı numunelerinin AHP ön arıtımında etkili olduğu düşünülen katı madde miktarı, H₂O₂ konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi bağımsız değişkenlerinin, çKOİ ve çŞeker değişimi ile BMP miktarlarını değerlendiren farklı optimizasyonlar yapılmıştır.

Dallı darı numunesine AHP ön arıtma uygulanmasının ardından BMP bağımsız değişkeninin optimizasyonunda iki farklı yaklaşım kullanılmıştır. Birinci yaklaşımda minimum proses maliyeti göz önünde bulundurularak maksimum metan üretimi hedeflenmiştir. Bu amaç için reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve H₂O₂ konsantrasyonu minimize edilmiş, çKOİ ve çŞeker değişimi kullanılan aralıkta bırakılmış ve metan üretimi maksimize edilmiştir. İkinci yaklaşımda ise maksimum metan üretilmesi için reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi minimize edilmiş, H₂O₂ konsantrasyonu, çKOİ ve çŞeker değişimi kullanılan değer aralığında bırakılmış ve metan üretimi maksimize edilmiştir. Her iki yaklaşımda katı madde miktarı maksimize edilmiştir. Design Expert® Trial 7.1.5 paket programı ile optimizasyonda birinci yaklaşım olan minimum proses maliyeti için kullanılan koşullar ve program tarafından önerilen sonuçlar Çizelge 4.9’da ve ikinci yaklaşım olan maksimum metan üretimi için kullanılan koşullar ve program tarafından önerilen sonuçlar Çizelge 4.10’da verilmiştir.

Çizelge 4.9. Minimum proses maliyetinde maksimum BMP üretimi için kullanılan optimizasyon şartları ve önerilen sonuçlar

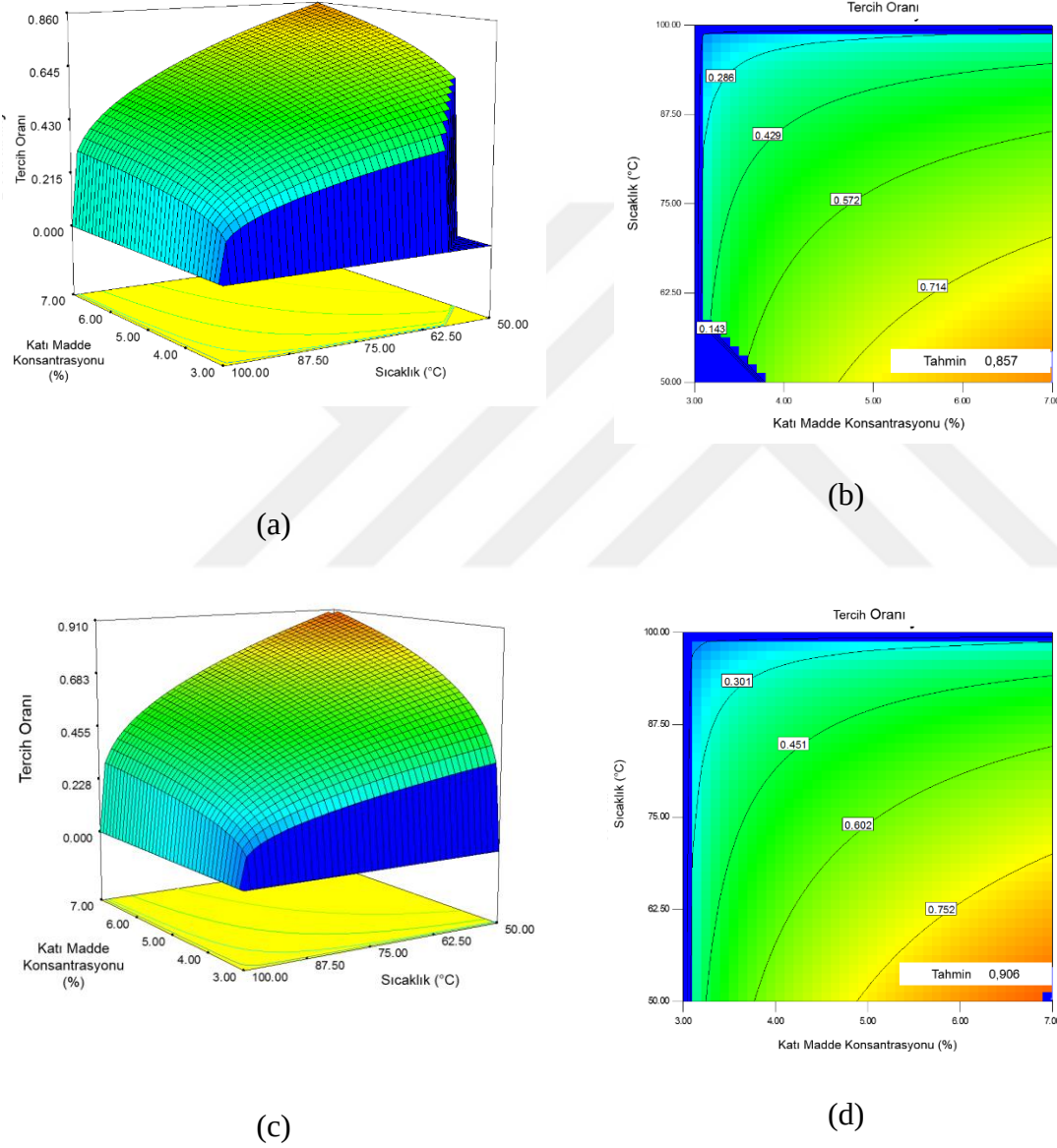
Parametre	Optimizasyon Koşulu	Program Tarafından Önerilen Sonuçlar
KM Miktarı (%)	Max +++++	7
Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Min +++++	50
H ₂ O ₂ Konsantrasyonu (%)	Min +++++	1,03
Reaksiyon Süresi (saat)	Min +++++	6
çKOİ Değişimi (%)	Aralık	580,75
çŞeker Değişimi (%)	Aralık	248,47
BMP Miktarı (mLCH ₄ / gUKM)	Max +++++	296,19
Tercih Oranı	0,857	0,857

Çizelge 4.10. Maksimum BMP üretimi için kullanılan optimizasyon şartları ve önerilen sonuçlar

Parametre	Optimizasyon Koşulu	Program Tarafından Önerilen Sonuçlar
KM Miktarı (%)	Max +++++	6,96
Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Min +++++	50
H ₂ O ₂ Konsantrasyonu (%)	Aralık	2,79
Reaksiyon Süresi (saat)	Min +++++	6
çKOİ Değişimi (%)	Aralık	923,88
çŞeker Değişimi (%)	Aralık	8,87
BMP Miktarı (mLCH ₄ / gUKM)	Max +++++	324,48
Tercih Oranı	0,906	0,906

Şekil 4.18 (a) ve (b)'de minimum proses maliyetinde maksimum metan üretimi için katı madde miktarı ve reaksiyon sıcaklığının tercih oranı üzerindeki etkisi açıklayan cevap yüzey grafiği ve kontur grafiği sunulmuştur. Şekil 4.18 (a) ve (b)'den görüleceği üzere yüksek katı madde miktarı (%7 KM) ve minimum reaksiyon sıcaklığı (50°C)

koşullarında program tarafından önerilen tercih oranı 0,857'dir. Şekil 4.18 (c) ve (d)'de ise maksimum metan üretimi için katı madde miktarı ve reaksiyon sıcaklığının tercih oranı üzerindeki etkisi açıklayan cevap yüzey grafiği ve kontur grafiği sunulmuştur. Maksimum metan üretimi için yüksek katı madde miktarı (%7 KM) ve minimum reaksiyon sıcaklığı (50°C) koşullarında program tarafından önerilen tercih oranı ise 0,906'dır. Optimizasyonda kullanılan modellerin kullanılabilirliğinin ve güvenilirliğinin daha iyi olabilmesi için yüksek tercih oranı verilen deney koşulları seçilmiş ve validasyon deneyleri yapılmıştır.



Şekil 4.18. Optimizasyon sonucunda önerilen koşulların tercih oranı ile değişimini açıklayan cevap yüzey grafikleri ve kontur grafikleri; Minimum proses maliyetinde maksimum metan üretimi için kullanılan optimizasyon şartlarında önerilen sonuçlara ait cevap yüzey grafiği (CYG) (a), Kontur grafiği (KG) (b), Maksimum metan üretimi için kullanılan optimizasyon şartlarında önerilen sonuçlara ait cevap yüzey grafiği (CYG) (c), Kontur grafiği (KG) (d).

Program tarafından önerilen optimum AHP ön arıtma koşullarında validasyon deneyleri yapılmıştır. Validasyon işleminde, optimizasyon sonucu program tarafından önerilen değerler ile validasyon deneylerinden elde edilen değerler karşılaştırılmakta ve modellere olan güven tespit edilmektedir. Minimum proses maliyetinde maksimum metan üretimi ve maksimum metan üretimi için program tarafından önerilen koşullarda yapılan validasyon deneyleri sonucunda elde edilen ortalama değerler sırasıyla Çizelge 4.11 ve Çizelge 4.12’de sunulmuştur.

Çizelge 4.11. Minimum proses maliyetinde maksimum metan üretimi için validasyon deney sonuçları

KM Miktarı (%)	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	H ₂ O ₂ Konsantrasyonu (%)	Reaksiyon Süresi (saat)	Ortalama çKOİ değişimi (%)	Ortalama çŞeker değişimi (%)	BMP Miktarı (mLCH ₄ / gUKM)
7	50	1,03	6	542,59	240,31	344

Çizelge 4.12. Maksimum BMP üretimi için validasyon deney sonuçları

KM Miktarı (%)	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	H ₂ O ₂ Konsantrasyonu (%)	Reaksiyon Süresi (saat)	Ortalama çKOİ değişimi (%)	Ortalama çŞeker değişimi (%)	BMP Miktarı (mLCH ₄ / gUKM)
6,96	50	2,79	6	874,74	8,98	383

Minimum proses maliyetinde maksimum metan üretimi için Design Expert® Trial 7.1.5 paket programı tarafından tahmin edilen çKOİ ve çŞeker artış değerleri sırasıyla %580,75 ve %248,47’dir. Önerilen koşullarda yapılan validasyon deneyi sonucunda çKOİ ve çŞeker artış değerleri sırasıyla %542,59 ve %240,31 olarak tespit edilmiştir. Modelin tahmin ettiği değerler ile validasyon deneyi sonucu elde edilen değerler kıyaslandığında çKOİ ve çŞeker için hata yüzdeleri sırasıyla %6,57 ve %3,29 olarak hesaplanmıştır. Minimum proses maliyetinde maksimum metan üretimi için Design Expert® Trial 7.1.5 paket programı tarafından BMP değeri 296,20 mLCH₄/gUKM olarak tahmin edilmiştir. Validasyon deneyi sonrasında ise BMP değeri 344 mLCH₄/gUKM olarak ölçülmüştür. Validasyon deneyi sonrasında ölçülen BMP değeri, tahmin edilen değerden yüksektir. Ayrıca, minimum proses maliyeti koşullarında muamele edilen numuneden elde edilen BMP değeri ham numuneden elde edilen BMP değerinden %27,94 daha yüksektir.

Maksimum BMP üretimi için Design Expert® Trial 7.1.5 paket programı tarafından tahmin edilen çKOİ ve çŞeker artış değerleri sırasıyla %923,88 ve %8,87’dir. Önerilen deney koşullarında yapılan validasyon deneyi sonucunda çKOİ ve çŞeker artış değerleri sırasıyla %874,74 ve %8,98 olarak bulunmuştur. Model tarafından tahmin edilen yüzde artış değerleri ile validasyon deneyi sonucu elde edilen yüzde artış

değerleri kıyaslandığında çKOİ ve çŞeker için hata yüzdeleri sırasıyla %5,32 ve %1,22 olarak hesaplanmıştır. Design Expert® Trial 7.1.5 paket programı tarafından BMP değeri 324,48 mLCH₄/gUKM olarak tahmin edilmiştir. Validasyon deneyi sonrasında BMP değeri 383 mLCH₄/gUKM olarak tespit edilmiş ve ham numuneyle kıyaslandığında % 35,27 artış gözlenmiştir.

Dallı darı numunesine uygulanan AHP ön arıtmanın optimizasyonunda program tarafından tahmin edilen değerler ve validasyon deneyleri sonucunda ölçülen değerlerin birbirine yakın olduğu gözlenmiş ve düşük hata tespit edilmiştir. Elde edilen kabul edilebilir hata değerleri minimum proses maliyetinde maksimum metan üretimi için optimize edilen proses koşullarının, maksimum metan üretimi için optimize edilen proses koşullarının ve önerilen modellerin güven içerisinde kullanılabileceğini göstermektedir.

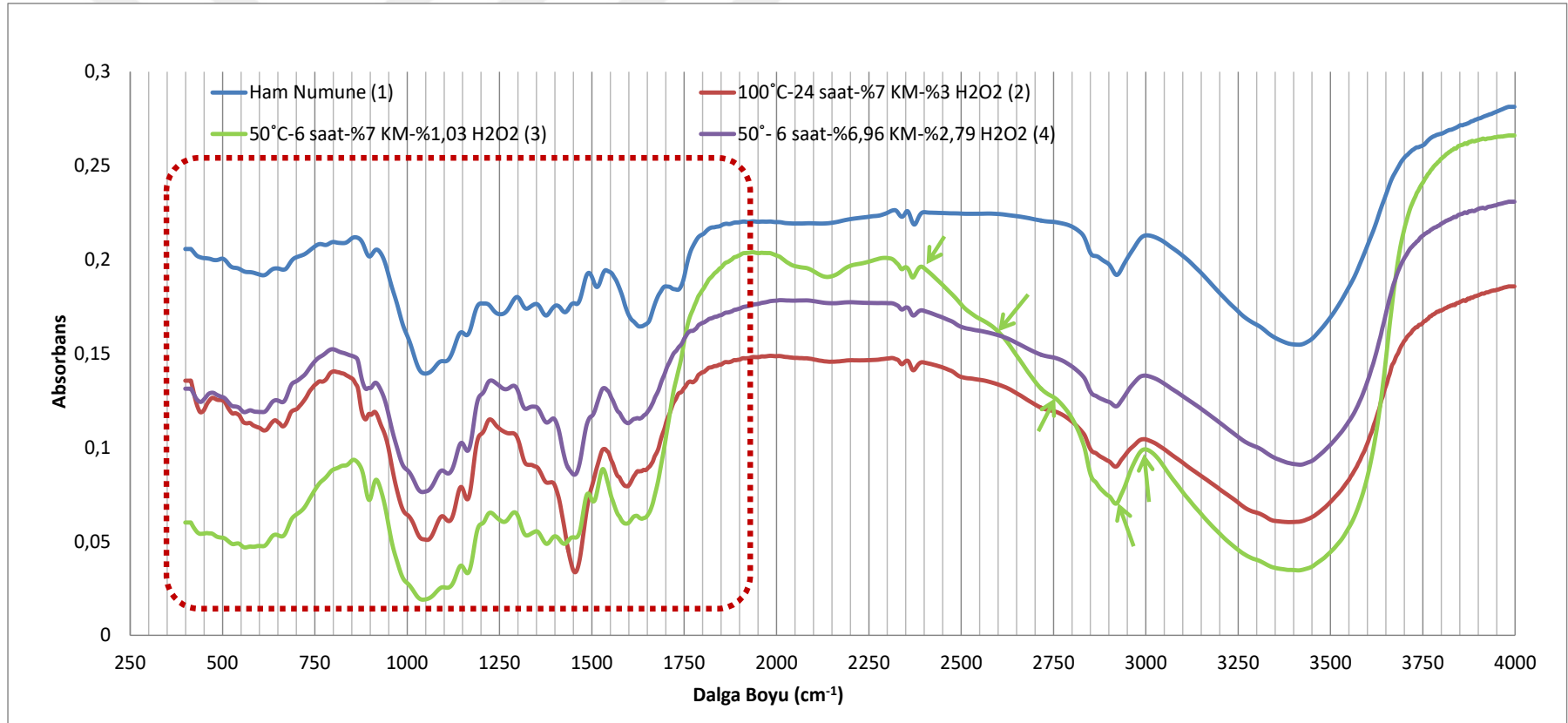
4.5. AHP Ön Arıtma Sonrasında Elde Edilen Katı Faz Karakteristiği

Dallı darı numunesine uygulanan AHP ön arıtma deneyleri sonrasında ön arıtma uygulanmış numunelerin ve ham dallı darı numunesinin katı faz karakteristikleri incelenmiştir. Ham dallı darı ve ön arıtma prosesi ile muamele edilen numunelerin bağ karakterizasyonu değişiminin incelenebilmesi için Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) ve yüzey özelliklerindeki değişiminin incelenebilmesi için Taramalı Elektron Mikroskop (TEM) kullanılmıştır. Ayrıca, numunelerdeki selüloz, hemiselüloz, lignin ve çözünür madde fraksiyon değişimlerinin tespit edilebilmesi amacıyla Van Soest analizi yapılmıştır.

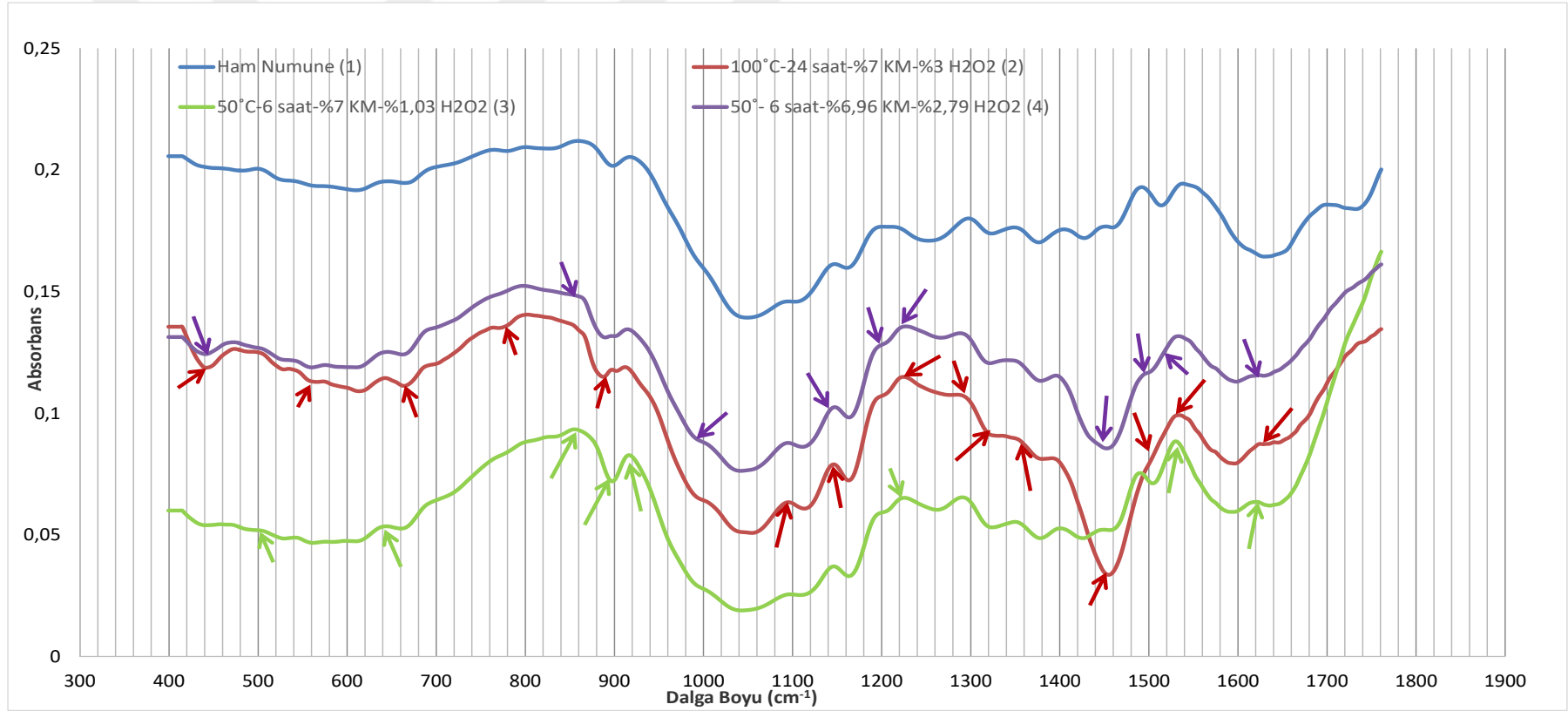
4.5.1. AHP ön arıtma sonrasında elde edilen katı faz FTIR sonuçları

Numunelerdeki bağ karakterizasyonu değişiminin tespit edilebilmesi amacıyla ham dallı darı numunesi ve ön arıtma uygulanmış dallı darı numuneleri Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) ile incelenmiştir. Ham numune (1), maksimum ön arıtma koşullarında (100°C reaksiyon sıcaklığı, 24 saat reaksiyon süresi, %7 KM miktarı ve %3 H₂O₂ konsantrasyonu) muamele edilen numune (2), minimum proses maliyetinde maksimum metan üretimi amacıyla belirlenen optimizasyon koşullarında (50°C reaksiyon sıcaklığı, 6 saat reaksiyon süresi, %7 KM miktarı ve %1,03 H₂O₂ konsantrasyonu) muamele edilen numune (3), maksimum metan üretimi amacıyla belirlenen optimizasyon koşullarında (50°C reaksiyon sıcaklığı, 6 saat reaksiyon süresi, %6,96 KM miktarı ve %2,79 H₂O₂ konsantrasyonu) muamele edilen numunenin (4) FTIR spektrumlarına ait sonuçlar Şekil 4.18.(a)'da sunulmuştur.

Ham dallı darı numunesi ve AHP ön arıtma uygulanmış numunelerin bağ karakterizasyonlarının FTIR spektrumları 0-4000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında (Şekil 4.19. (a)) incelenmiştir. Bununla birlikte, en fazla bağ karakterizasyon değişiminin gözlemlendiği 0-1760 cm⁻¹ dalga boyu aralığı kolay incelenebilme amacıyla Şekil 4.19.(b)'de verilmiştir.



Şekil 4.19.(a). (1) Ham numune, (2) Maksimum ön arıtma koşullarında (100°C reaksiyon sıcaklığı, 24 saat reaksiyon süresi, %7 KM miktarı, %3 H₂O₂ konsantrasyonu) muamele edilen numune, (3) Minimum proses maliyetinde maksimum metan üretimi amacıyla belirlenen optimizasyon koşullarında (50°C reaksiyon sıcaklığı, 6 saat reaksiyon süresi, %7 KM miktarı, %1,03 H₂O₂ konsantrasyonu) muamele edilen numune, (4) Maksimum metan üretimi amacıyla belirlenen optimizasyon koşullarında (50°C reaksiyon sıcaklığı, 6 saat reaksiyon süresi, %6,96 KM miktarı, %2,79 H₂O₂ konsantrasyonu) muamele edilen numunelerin tüm dalga boylarına ait FTIR spektrumları



Şekil 4.19.(b). 1) Ham numune, **(2)** Maksimum ön arıtma koşullarında (100°C reaksiyon sıcaklığı, 24 saat reaksiyon süresi, %7 KM miktarı, %3 H₂O₂ konsantrasyonu) muamele edilen numune, **(3)** Minimum proses maliyetinde maksimum metan üretimi amacıyla belirlenen optimizasyon koşullarında (50°C reaksiyon sıcaklığı, 6 saat reaksiyon süresi, %7 KM miktarı, %1,03 H₂O₂ konsantrasyonu) muamele edilen numune, **(4)** Maksimum metan üretimi amacıyla belirlenen optimizasyon koşullarında (50°C reaksiyon sıcaklığı, 6 saat reaksiyon süresi, %6,96 KM miktarı, %2,79 H₂O₂ konsantrasyonu) muamele edilen numunelerin 0-1760 cm⁻¹ dalga boylarına ait FTIR spektrumları

Ham numune spektrumuyla 2, 3 ve 4 numaralı numunelere ait spektrumların karşılaştırmaları Çizelge 4.13’de verilmiştir. Şekil 4.18 (a) ve (b) incelendiğinde numunelere ait FTIR spektrumlarında dalgalanmalar birçok dalga boyunda gözlenmiştir. Ancak bazı dalga boylarındaki deformasyonlara literatürde rastlanmamış olup bu durum Çizelge 4.13’de verilmektedir.

899 cm^{-1} dalga boyunda ön arıtma sonrası şeker birimleri arasındaki β glukosidik bağlar arasındaki gerilmede artış olduğu bilinmektedir (He vd. 2015). Meng vd. (2012), Li vd. (2016) ve Xu vd. (2014)’e göre 900 cm^{-1} dalga boyunda halka titreşimi katkısıyla glikozidik C-H deformasyonu gerçekleşmektedir. Şekil 4.18 (b)’de 860 cm^{-1} dalga boyunda (2) ve (4) numaralı numunelere ait FTIR spektrumlarında bir dalgalanma gözlenmiş ve Xu vd. (2014)’ün yapmış olduğu çalışmaya göre bu dalga boyunda selülozda C-H deformasyon titreşimi gerçekleşmektedir.

Maksimum metan üretimi amacıyla belirlenen optimizasyon koşullarında (50°C reaksiyon sıcaklığı, 6 saat reaksiyon süresi, %6,96 KM miktarı, %2,79 H_2O_2 konsantrasyonu) muamele edilen numunenin (4) FTIR spektrumunda 990 cm^{-1} ve 1200 cm^{-1} dalga boylarında diğer numunelere göre bir dalgalanma söz konusu olup bu dalga boylarında sırasıyla selülozda C-O valans titreşimi ve O-H bükülmesi olduğu bilinmektedir (Xu vd. 2013).

Şekil 4.19.(b) incelendiğinde 1450-1460 cm^{-1} dalga boyları arasında (2) ve (4) numaralı numunelerin bağ karakterizasyon yapısında ciddi bir değişim tespit edilmiştir. Amnuaycheewa vd. 2016, Xu vd. (2013), Kuba ve Kadla (2005), Gabhane vd. (2015)’e göre bu dalga boylarında lignindeki metoksi gruplarının C-H deformasyonu gerçekleşmektedir.

2370-2920 cm^{-1} dalga boylarında, 50°C reaksiyon sıcaklığı, 6 saat reaksiyon süresi, %7 KM miktarı ve %1,03 H_2O_2 konsantrasyonu ön arıtma koşullarında muamele edilen numunede (3), ham numuneye göre selülozda C-H gerilmesi artış göstermektedir. Ayrıca (3) numaralı numunenin 2920-2930 cm^{-1} dalga boylarında da ciddi bir dalgalanma görülmekte ve bu dalga boylarında Liu vd. (2015)’e göre lignin ve polisakkaritlerdeki alifatik kısımlara karşılık gelen O-H ve C-H gerilmesi olduğu bilinmektedir.

3400-4000 cm^{-1} dalga boylarında ham numuneye göre (2) ve (4) numaralı numuneler benzer bir değişim göstermesine rağmen, (3) numaralı numunenin bağ karakterizasyon değişiminde ciddi bir farklılık görülmektedir. Sukhbaatar vd. (2014), Xu vd. (2013), Kubo ve Kadla (2005), Xu vd. (2006)’ya göre 3400, 3421, 3429 cm^{-1} dalga boylarında hemiselüloz ve suyun OH gerilme titreşimleri artmaktadır.

Yapılan literatür araştırmaları ve FTIR sonuçlarına göre minimum proses maliyetinde maksimum metan üretimi amacıyla yapılan optimizasyon koşullarında (50°C reaksiyon sıcaklığı, 6 saat reaksiyon süresi, %7 KM miktarı ve %1,03 H_2O_2 konsantrasyonu) muamele edilen numunenin (3) bağ karakterizasyon değişiminde OH ile C-H bağlarının gerilme ve deformasyonunun etkili olduğu görülmektedir.

Sonuç olarak, maksimum ön arıtma koşullarında (100°C reaksiyon sıcaklığı, 24 saat reaksiyon süresi, %7 KM miktarı ve %3 H_2O_2 konsantrasyonu) muamele edilen

numune (2) ve maksimum metan üretimi amacıyla belirlenen optimizasyon koşullarında (50°C reaksiyon sıcaklığı, 6 saat reaksiyon süresi, %6,96 KM miktarı ve %2,79 H₂O₂ konsantrasyonu) muamele edilen numune (4) bağ karakterizasyonunun maksimum deformasyona uğradığı numunelerdir.

Çizelge 4.13. FTIR spektrumlarına ait dalga boylarının ham numuneye ait spektrum ile karşılaştırılması

Dalga Boyu (cm ⁻¹)	İlgili Bölge	(2)	(3)	(4)
440-445	Literatürde mevcut değil	+++	+	+++
500	Literatürde mevcut değil	+	++	+
560	Literatürde mevcut değil	++	+	+
630	Literatürde mevcut değil	+	++	+
670	Literatürde mevcut değil	++	+	+
780	Literatürde mevcut değil	+++	+	+
860	Selülozda C-H deformasyon titreşimi (Xu vd. 2014)	+++	++	+++
895	Literatürde mevcut değil	+++	+	+
898-900	β glukosidik bağlar (Ciolacu vd. 2010, Xu vd. 2014)	+	+	+
990	Selülozda C-O valans titreşimi (Xu vd. 2013)	+	+	+++
1140-1150	Guaiacyl halkasında düzlem içi aromatik C-H deformasyonu ve Syringyl halkasında aromatik C-H deformasyonu (Kuba ve Kadla, 2005, Xu vd. 2006)	+++	++	+++
1200	O-H bükülmesi (Xu vd. 2013)	+	+	+++
1215	C-C ve C-O gerilmesi (Xu vd. 2013, Kubo ve Kadla 2005)	+++	+	+
1225-1230	Literatürde mevcut değil	+	+++	+++
1295	Literatürde mevcut değil	++	+	+
1321	Syringyl ve guaiacyl halkalarının gerilmesi (Amnuaycheewa vd.2016)	+++	+	+
1355	Literatürde mevcut değil	++++	++	++
1450	Lignin yapısındaki C-H deformasyonu ile aromatik iskelet titreşimi (Gabhane vd. 2015)	+++++	++	+++++

Çizelge 4.13.'ün devamı

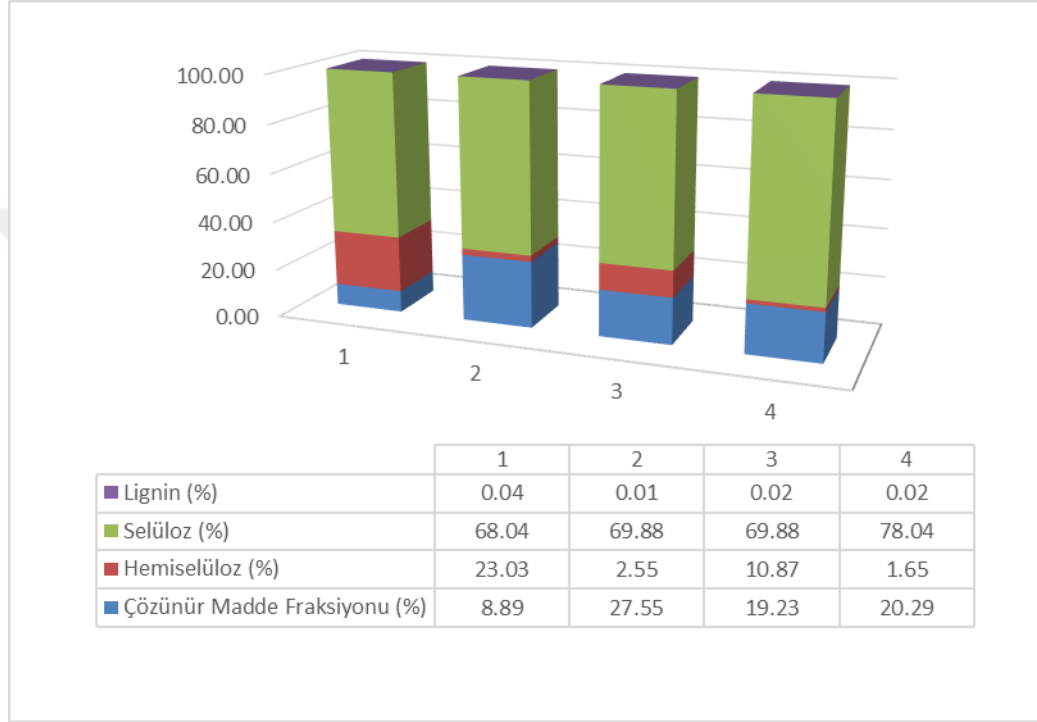
1450-1460	Lignindeki metoksi gruplarının C-H deformasyonu (Amnuaycheewa vd. 2016, Xu vd. 2013, Kuba ve Kadla 2005, Gabhane vd. 2015)	+++++	+	+++++
1460	Aromatik metil gruplarının titreşimi (Xu vd. 2006)			
1500	Aromatik halkaların titreşimi (Xu vd. 2013, Marcilla 2005)	+++	+	+++
1510-1515	Benzen halka iskeleti titreşimi (Amnuaycheewa vd. 2016) ve lignindeki aromatik halka titreşimleri (Liu vd. 2015)	++	++	+++++
1535-1537	1500-1610: Aromatik iskelet titreşimi (Ma vd. 2014)	++++	+++++	++
1620-1625	Literatürde mevcut değil	++	+++++	++++
1625	Literatürde mevcut değil	++++	++	++
2400	Literatürde mevcut değil	+	+++++	+
2600-2750	Literatürde mevcut değil	+	+++++	+
2370-2920	Selülozun metilen içindeki C-H gerilmesi (Ciolacu vd. 2010, Sukhbaatar vd. 2014, Xu vd. 2014, Chen vd. 2015)	++	+++++	++
2920-2930	Lignin ve polisakkaritlerdeki alifatik kısımlara karşılık gelen O-H ve C-H gerilmesi (Liu vd. 2015)	+	++++	+
2920-3400	Lignin ve polisakkaritlerdeki alifatik kısımlara karşılık gelen O-H ve C-H gerilmesi (Liu vd.2015)	+	+++	+
2980-2990	Alifatik CH ₃ -CH ₂ nin varlığını ifade etmektedir (Ayan, 2011)	+	+++++	+
3100-3600	OH gerilimli titreşimden kaynaklanan geniş bant, hidrojen bağlarıyla ilgili önemli bilgi verir (Ciolacu vd. 2010)	+	+++	+
3400-4000	3400: Hemiselüloz ve suyun OH gerilme titreşimi (Sukhbaatar vd. 2014)			
	3421: O-H gerilmesi (Xu vd. 2013, Kubo ve Kadla 2005)	+	+++++	+
	3429: OH gerilmesi (Xu vd. 2006)			

(+++++: en fazla, +: en az)

4.5.2. AHP ön arıtma sonrasında elde edilen katı faz Van Soest sonuçları

Numunelerdeki selüloz, hemiselüloz, lignin ve çözünür madde fraksiyon değişimlerinin belirlenebilmesi için ham dallı darı numunesine ve ön arıtma uygulanmış dallı darı numunelerine Van Soest analizi yapılmıştır. Ham numune (1), maksimum ön

arıtma koşullarında (100°C reaksiyon sıcaklığı, 24 saat reaksiyon süresi, %7 KM miktarı ve %3 H₂O₂ konsantrasyonu) muamele edilen numune (2), minimum proses maliyetinde maksimum metan üretimi amacıyla belirlenen optimizasyon koşullarında (50°C reaksiyon sıcaklığı, 6 saat reaksiyon süresi, %7 KM miktarı ve %1,03 H₂O₂ konsantrasyonu) muamele edilen numune (3), maksimum metan üretimi amacıyla belirlenen optimizasyon koşullarında (50°C reaksiyon sıcaklığı, 6 saat reaksiyon süresi, %6,96 KM miktarı ve %2,79 H₂O₂ konsantrasyonu) muamele edilen numunenin (4) Van Soest sonuçları Şekil 4.20’de sunulmuştur.



Şekil 4.20. (1) Ham numune, (2) Maksimum ön arıtma koşullarında (100°C reaksiyon sıcaklığı, 24 saat reaksiyon süresi, %7 KM miktarı ve %3 H₂O₂ konsantrasyonu) muamele edilen numune, (3) Minimum proses maliyetinde maksimum metan üretimi amacıyla belirlenen optimizasyon koşullarında (50°C reaksiyon sıcaklığı, 6 saat reaksiyon süresi, %7 KM miktarı ve %1,03 H₂O₂ konsantrasyonu) muamele edilen numune, (4) Maksimum metan üretimi amacıyla belirlenen optimizasyon koşullarında (50°C reaksiyon sıcaklığı, 6 saat reaksiyon süresi, %6,96 KM miktarı ve %2,79 H₂O₂ konsantrasyonu) muamele edilen numunenin Van Soest analiz sonuçları

Şekil 4.20 incelendiğinde, (2), (3) ve (4) numaralı numunelere ait çözünür madde fraksiyonları ve selüloz miktarlarında ham numunenin değerine göre artış gözlenmiştir. Hemiselüloz ve lignin miktarlarına bakıldığında ise ham numunenin değerine göre azaldığı tespit edilmiştir.

Michalska vd. 2014 tarafından yapılan çalışmada çeşitli enerji bitkilerine AHP ön arıtma uygulanmıştır (50 g/L KM miktarı, %5 H₂O₂ konsantrasyonu, 24 saat reaksiyon süresi, 25°C reaksiyon sıcaklığı). Üç farklı enerji bitkisinin başlangıçta selüloz içerikleri %52,2, %53,1 ve %48,3 olmasına rağmen ön arıtma sonrasında selüloz

içeriklerinin %73, %86 ve %86'ya yükseldiği gözlenmiştir. Bununla birlikte, hemiselüloz içerikleri %26,8, %17,9 ve %21,3 iken ön arıtma sonrası %8,9, %9,2 ve %8,7'ye düştüğü tespit edilmiştir.

Rabelo ve arkadaşları (2014) tarafından yapılan çalışmada farklı katı madde miktarlarındaki şeker kamışı küspesine 1 saat reaksiyon süresinde, 25°C reaksiyon sıcaklığında ve %7,4 H₂O₂ konsantrasyonunda ön arıtma uygulanmıştır. Ön arıtma öncesi selüloz, hemiselüloz ve lignin miktarları sırasıyla %39,6, %23,9 ve %25,8 bulunmuştur. % 15 katı madde miktarı yüklemesi ile AHP ön arıtma yapıldıktan sonra selüloz, hemiselüloz ve lignin miktarları sırasıyla %39,7, %14,1 ve %8,8 olarak tespit edilmiştir. Selüloz miktarı değişmemesine rağmen, hemiselüloz ve lignin miktarında ciddi oranda bir azalma tespit edilmiştir.

Sridevi ve diğerleri (2015) tarafından yapılan çalışmada talaş, buğday samanı, şeker kamışı ve pirinç kepeğine NaOH ön arıtma ve H₂O₂ ön arıtma uygulanmıştır. H₂O₂ ön arıtma için her bir numunenin 1 g'ı 50 mL distile su ile karıştırılarak %1 H₂O₂ ilavesi yapılmış ve 25°C oda sıcaklığında 20 saat ön arıtmaya tabi tutulmuştur. Ön arıtma öncesi talaş, buğday samanı, şeker kamışı ve pirinç kepeğine ait lignin değerleri sırasıyla %12,4, 11,9, 12,1, 10,9; hemiselüloz değerleri sırasıyla %16,9, 15,80, 15,0, 14,0; selüloz değerleri ise sırasıyla %47,7, 43,7, 43,9, 45,7 olarak tespit edilmiştir. H₂O₂ ön arıtma sonrasında talaş, buğday samanı, şeker kamışı ve pirinç kepeğine ait lignin değerleri sırasıyla %6,8, 6,9, 9,7, 7,9; hemiselüloz değerleri sırasıyla %17,9, 16,1, 15,0, 13,5; selüloz değerleri ise sırasıyla %50,0, 55,0, 51,6, 52,5 olarak ölçülmüştür. Yapılan çalışmada lignin değerinde azalma görülürken, selüloz değerinde artış gözlenmiştir.

Bu çalışmada Van soest analizi ile ölçülen selüloz değerinde artış ve hemiselüloz ile lignin değerinde azalma gözlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlar literatür ile uyumlu bulunmuştur.

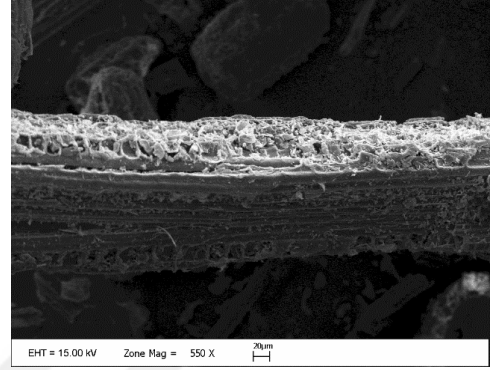
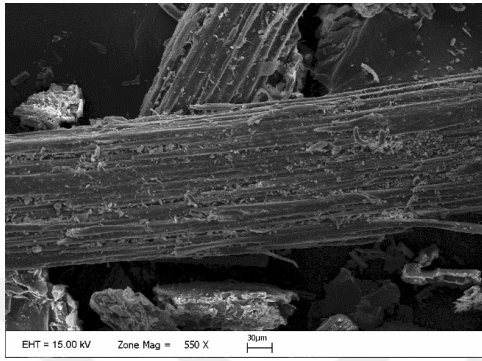
4.5.1. AHP ön arıtma sonrasında elde edilen katı faz TEM sonuçları

AHP ön arıtma uygulanmış dallı darı numunelerinin ve ham dallı darı numunesinin yüzey özelliklerindeki değişimleri Taramalı Elektron Mikroskop (TEM) yardımı ile incelenmiştir. Ham numune (1), maksimum ön arıtma koşullarında (100°C reaksiyon sıcaklığı, 24 saat reaksiyon süresi, %7 KM miktarı ve %3 H₂O₂ konsantrasyonu) muamele edilen numune (2), minimum proses maliyetinde maksimum metan üretimi amacıyla belirlenen optimizasyon koşullarında (50°C reaksiyon sıcaklığı, 6 saat reaksiyon süresi, %7 KM miktarı ve %1,03 H₂O₂ konsantrasyonu) muamele edilen numune (3), maksimum metan üretimi amacıyla belirlenen optimizasyon koşullarında (50°C reaksiyon sıcaklığı, 6 saat reaksiyon süresi, %6,96 KM miktarı ve %2,79 H₂O₂ konsantrasyonu) muamele edilen numunenin (4) TEM görüntüleri Şekil 4.21'de sunulmuştur.

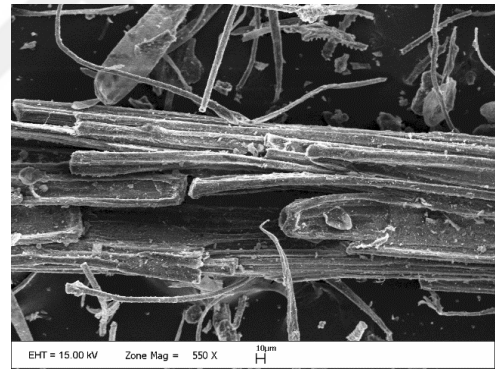
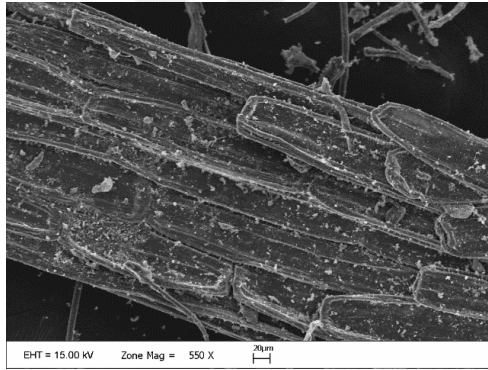
Şekil 4.21'den görüleceği üzere ham dallı darı numunesine (1) ait TEM görüntülerinde numune yüzeyinin diğer numunelere oranla daha sabit, süreklilik arz eden yapıda olduğu görülmektedir. Maksimum ön arıtma koşullarında muamele edilen numune (2) incelendiğinde ise numunenin yüzeyinde deformasyonun maksimum düzeyde olduğu ve temel yapının yüksek oranda zarar gördüğü gözlenmiştir. Program tarafından önerilen ön arıtma koşullarına göre yapılan deneylere ait numunelerde (3 ve

4) numune yüzeyindeki bozulmanın (2) numaralı numuneye göre daha az olduğu belirlenmiştir.

Ham dallı darı numunesine ait (1) TEM görüntüleri ve AHP ön arıtma uygulanmış (2), (3), (4) numunelerin TEM görüntüleri incelendiğinde; AHP ön arıtmanın numunenin yüzeyinde meydana getirdiği deformasyonun önemli derecede etkili ve yüksek olduğu görülmektedir.

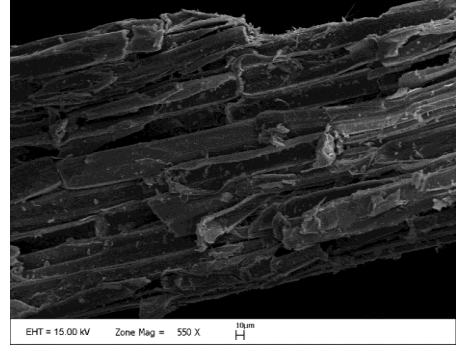
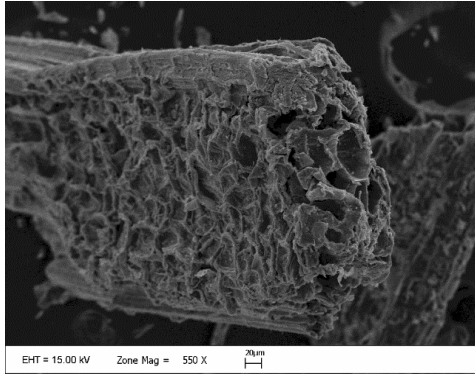


(1)

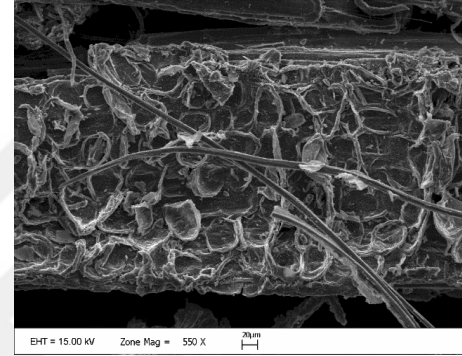
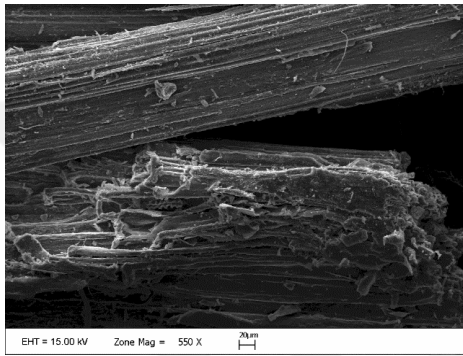


(2)

Şekil 4.21. TEM görüntüleri; (1) Ham numune, (2) Maksimum ön arıtma koşullarında (100°C reaksiyon sıcaklığı, 24 saat reaksiyon süresi, %7 KM miktarı ve %3 H₂O₂ konsantrasyonu) muamele edilen numune, (3) Minimum proses maliyetinde maksimum metan üretimi amacıyla belirlenen optimizasyon koşullarında (50°C reaksiyon sıcaklığı, 6 saat reaksiyon süresi, %7 KM miktarı ve %1,03 H₂O₂ konsantrasyonu) muamele edilen numune, (4) Maksimum metan üretimi amacıyla belirlenen optimizasyon koşullarında (50°C reaksiyon sıcaklığı, 6 saat reaksiyon süresi, %6,96 KM miktarı ve %2,79 H₂O₂ konsantrasyonu) muamele edilen numune



(3)



(4)

Şekil 4.21.'in devamı TEM görüntüleri; **(1)** Ham numune, **(2)** Maksimum ön arıtma koşullarında (100°C reaksiyon sıcaklığı, 24 saat reaksiyon süresi, %7 KM miktarı ve %3 H₂O₂ konsantrasyonu) muamele edilen numune, **(3)** Minimum proses maliyetinde maksimum metan üretimi amacıyla belirlenen optimizasyon koşullarında (50°C reaksiyon sıcaklığı, 6 saat reaksiyon süresi, %7 KM miktarı ve %1,03 H₂O₂ konsantrasyonu) muamele edilen numune, **(4)** Maksimum metan üretimi amacıyla belirlenen optimizasyon koşullarında (50°C reaksiyon sıcaklığı, 6 saat reaksiyon süresi, %6,96 KM miktarı ve %2,79 H₂O₂ konsantrasyonu) muamele edilen numune

5. SONUÇ

Ülkemiz enerji arzı açısından dışa bağımlıdır ve mevcut her türlü enerji kaynağının kullanımı özellikle de yenilenebilir enerji kaynaklarının enerji havuzuna eklenmesi ülkemiz için önemli katkıdır. Günümüzde, çevre kirliliği sorunlarının azaltılması amacıyla fosil yakıtların yerine çevre dostu olarak bilinen yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılmasına önem verilmeye başlanmıştır. Yenilenebilir enerji kaynakları içerisinde yer alan biyokütle enerjisi bitkisel ve hayvansal atık kaynaklar bakımından zengin olan Ülkemiz için önemli bir alternatiftir.

Bu yüksek lisans tez çalışmasında lignoselülozik kökenli bir enerji bitkisi olan dallı darı'dan biyogaz üretim veriminin artırılması için dallı darı'ya Alkali Hidrojen Peroksit (AHP) ön arıtma uygulanmış ve AHP ön arıtma prosesinin optimizasyonu yapılmıştır. AHP ön arıtma proses optimizasyonunda Cevap yüzey yöntemi (CYY), Merkezi kompozit tasarım (MKT) kullanılmıştır. AHP ön arıtma prosesinin deneysel tasarımı Design Expert Trial 7.1.5 (Design-Expert® User's Guide, 2001) programı ile yapılmıştır. AHP ön arıtma prosesi için program tarafından önerilen optimum ön arıtma koşullarına göre deneyler yapılmıştır. Belirlenen cevap değişkenlerinin analiz sonuçları Design Expert programına aktararak AHP ön arıtma prosesi maksimum metan üretimi ve minimum proses maliyetinde maksimum metan açısından modellenerek proses optimize edilmiş ve optimum proses koşulları tespit edilmiştir. MKT deney tasarımında, cevap değişkeninin modellenmesi, önerilen modelin uygunluğunun test edilmesi için ANOVA testi uygulanmıştır. Ayrıca, ön arıtma deneyleri sonrasında dallı darının yüzey özelliklerindeki değişiminin incelenebilmesi için Taramalı Elektron Mikroskop (TEM), numunedeki selüloz, hemiselüloz, lignin ve çözünür madde fraksiyon değişimleri için Van Soest yöntemi ve bağ karakterizasyonunun değişiminin incelenebilmesi için Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) kullanılmıştır.

Bu tez kapsamında; araştırma amaçlı olarak Selçuk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarım Makineleri ve Teknolojileri Mühendisliği ve Tarla Bitkileri Bölümleri tarafından yetiştiriciliği yapılan dallı darı numuneleri kullanılmıştır. Kuru şekilde temin edilen dallı darı numuneleri karakterizasyon analizlerinin yapılması ve ön arıtma deneylerinde kullanılmak üzere öğütülerek homojen hale getirilmiştir. Karakterizasyon analizleri sonucunda dallı darı numunesinin karbon (C) içeriği %43,34 olarak tespit edilmiştir. Selüloz ve hemiselüloz miktarları ise %50,4 ve %34,2 olarak ölçülmüştür. Yüksek karbon içeriği ve dikkati çeken miktarda selüloz ile hemiseloz miktarı (%84,6) dallı darının enerji üretiminde kullanılabileceğini ortaya koymaktadır.

AHP ön arıtma deneyleri sonucunda, 100°C reaksiyon sıcaklığı, %3 H₂O₂ konsantrasyonu, 24 saat reaksiyon süresi ve %3 KM miktarı deney koşullarında maksimum çİndŞeker ve çKOİ değerleri sırasıyla 43,35 mgşeker/gUKM ve 1463,51 mgKOİ/gUKM olarak elde edilmiştir. AHP ön arıtmada katı madde miktarının artırılması metan üretim miktarını olumsuz olarak etkilemiş ve maksimum çİndŞeker ile çKOİ değerlerinin elde edildiği 100°C reaksiyon sıcaklığı, %3 H₂O₂ konsantrasyonu, 24 saat reaksiyon süresi ve %3 KM miktarı deney koşullarında minimum metan miktarı (233,9 mLCH₄/gUKM) elde edilmiştir. Ancak maksimum KM miktarı ve H₂O₂ konsantrasyonunun uygulandığı ön arıtma deneylerinde, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresinin en aza indirilmesi (50°C reaksiyon sıcaklığı, % 3 H₂O₂ konsantrasyonu, 6 saat reaksiyon süresi ve % 7 KM konsantrasyonu) üretilen metan

miktarının artmasına ve maksimum metan üretim miktarının (367 mLCH₄/gUKM) gözlenmesine sebep olmuştur. AHP ön arıtma ile muamele edilen ve maksimum şeker içeren numunenin etanol fermantasyonu sonunda numunede etanol saptanamamıştır. AHP ile ön arıtılmış numunede etanol tespit edilemediği için AHP prosesi çKOİ, çİndŞeker ve metan (BMP) üretimi açısından optimize edilmiştir.

çŞeker ve çKOİ değişimi ve BMP cevap değişkenleri için Design Expert® programı tarafından sırasıyla lineer, 2FI ve modifiye (Backward) modeller önerilmiştir. Modeller için gerçekleştirilen ANAVO testleri sonucunda modellerin istatistiksel analizleri yapılmış ve elde edilen düşük p değerleri ile modellerin istatistiksel açıdan önemli oldukları belirlenmiştir. Cevap değişkenlerine ait önerilen modeller, regresyon katsayıları (R²) ve ayarlanmış regresyon (Adj-R²) katsayıları Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Cevap değişkenlerine ait modeller ve modeller için hesaplanan R² ve Adj-R² değerleri

Cevap Değişkeni	Model	R ²	Adj-R ²
çŞeker Değişimi	2FI	0,7620	0,6033
çKOİ Değişimi	Lineer	0,7345	0,6839
BMP	Modifiye (Backward)	0,4409	0,3922

Dallı darı numunesine AHP ön arıtma uygulanmasının ardından BMP bağımsız değişkeninin optimizasyonunda iki farklı yaklaşım kullanılmıştır. Birinci yaklaşımda minimum proses maliyetinde maksimum metan üretimi göz önünde bulundurularak reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve H₂O₂ konsantrasyonu minimize edilmiş, çKOİ ve çŞeker değişimi kullanılan aralıkta bırakılmıştır. İkinci yaklaşımda ise maksimum metan üretilmesi için reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi minimize edilmiş, H₂O₂ konsantrasyonu, çKOİ ve çŞeker değişimi ise kullanılan değer aralığında bırakılmıştır. Her iki yaklaşımda katı madde miktarı ve metan üretiminin maksimum olması tercih edilmiş ve maksimize edilmiştir. Design Expert® Trial 7.1.5 paket programı tarafından her iki optimizasyon için önerilen AHP ön arıtma koşulları Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Minimum proses maliyetinde maksimum metan üretimi ve maksimum metan üretimi için program tarafından önerilen AHP ön arıtma koşulları

Optimizasyon Yaklaşımı	Program Tarafından Önerilen Proses Koşulları
Minimum Proses Maliyetinde Maksimum Metan Üretimi	50°C reaksiyon sıcaklığı, % 1,03 H ₂ O ₂ konsantrasyonu, 6 saat reaksiyon süresi ve % 7 KM miktarı
Maksimum Metan Üretimi	50°C reaksiyon sıcaklığı, % 2,79 H ₂ O ₂ konsantrasyonu, 6 saat reaksiyon süresi % 6,96 KM miktarı

Program tarafından önerilen optimum AHP ön arıtma koşullarında validasyon deneyleri yapılmıştır. Minimum proses maliyetinde maksimum metan üretimi ve maksimum metan üretimi için program tarafından önerilen optimizasyon koşullarında yapılan validasyon deneyleri sonucunda elde edilen ortalama değerler Çizelge 5.3’de sunulmuştur.

Çizelge 5.3. Minimum proses maliyetinde maksimum metan üretimi ve maksimum metan üretimi optimizasyonları için validasyon deney sonuçları

Optimizasyon Yaklaşımı	çKOİ değişimi (%)	çİndŞeker Değişimi (%)	BMP (mLCH ₄ /gUKM)
Minimum Proses Maliyetinde Maksimum Metan Üretimi	542,59	240,31	344
Maksimum Metan Üretimi	874,74	8,98	383

Minimum proses maliyetinde maksimum metan üretimi için Design Expert® programı tarafından tahmin edilen çKOİ ve çİndŞeker değerleri sırasıyla %580,75 ve %248,47’dir. Önerilen deney koşullarında yapılan validasyon deneyi sonucunda çKOİ ve çİndŞeker değerleri sırasıyla %542,59 ve %240,31 olarak tespit edilmiştir. Modelin tahmin ettiği değerler ile validasyon deneyi sonucu elde edilen değerler kıyaslandığında çKOİ ve çİndŞeker için hata yüzdeleri sırasıyla %6,57 ve %3,29 olarak hesaplanmıştır. Minimum proses maliyeti için Design Expert® programı tarafından BMP değeri 296,198 mLCH₄/gUKM olarak tahmin edilmiştir. Validasyon deneyi sonrasında ise BMP değeri 344 mLCH₄/gUKM olarak ölçülmüştür. Minimum proses maliyeti koşullarında muamele edilen numuneden elde edilen BMP değeri ham numuneden elde edilen BMP değerinden %27,94 daha yüksektir.

Maksimum metan üretimi için Design Expert® programı tarafından tahmin edilen çKOİ ve çİndŞeker değerleri sırasıyla %923,88 ve %8,87’dir. Önerilen deney koşullarında yapılan validasyon deneyi sonucunda çKOİ ve çİndŞeker değerleri sırasıyla %874,74 ve %8,98 olarak bulunmuştur. Model tarafından tahmin edilen değerler ile validasyon deneyi sonucu elde edilen değerler kıyaslandığında çKOİ ve çİndŞeker için hata yüzdeleri sırasıyla %5,32 ve %1,22 olarak hesaplanmıştır. Design Expert® programı tarafından BMP değeri 324,48 mLCH₄/gUKM olarak tahmin edilmiştir. Validasyon deneyi sonrasında BMP değeri 383 mLCH₄/gUKM olarak ölçülmüştür ve ham numuneyle kıyaslandığında % 35,27 artış gözlenmiştir.

Ham dallı darı ve ön arıtma prosesi ile muamele edilen numunelerin bağ karakterizasyonu Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) ile incelenmiştir. FTIR spektrum sonuçlarına göre maksimum ön arıtma koşullarında (100°C reaksiyon sıcaklığı, 24 saat reaksiyon süresi, %7 KM miktarı ve %3 H₂O₂ konsantrasyonu) muamele edilen numune ve maksimum metan üretimi amacıyla belirlenen optimizasyon koşullarında (50°C reaksiyon sıcaklığı, 6 saat reaksiyon süresi, %6,96 KM miktarı ve %2,79 H₂O₂ konsantrasyonu) muamele edilen numune bağ karakterizasyonunun maksimum deformasyona uğradığı numunelerdir. Numunelerdeki selüloz, hemiselüloz,

lignin ve çözünür madde fraksiyon değişimlerinin tespit edilebilmesi amacıyla Van Soest yöntemi uygulanmıştır. Elde edilen Van soest analiz sonuçlarına göre; selüloz değerinde artış, hemiselüloz ile lignin değerinde ise azalma gözlenmiş ve bu sonuçlar literatür ile uyumlu bulunmuştur.

Ham dallı darı ve ön arıtma prosesi ile muamele edilen numunelerin yüzey özelliklerindeki değişim ise Taramalı Elektron Mikroskop (TEM) ile incelenmiştir. Ham dallı darı numunesine ait TEM görüntüleri ve AHP ön arıtma uygulanmış numunelere ait TEM görüntüleri incelendiğinde AHP ön arıtmanın numunenin yüzeyinde meydana getirdiği deformasyon etkisinin önemli derecede yüksek olduğu görülmektedir.

Literatürde, enerji bitkisi dallı darıya AHP ön arıtma uygulanarak ön arıtma prosesinin metan üretimi açısından optimizasyonunun yapıldığı bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Bu tez kapsamında, enerji bitkisi dallı darıdan üretilebilecek metan üretim potansiyelinin artırılması hedefiyle AHP ön arıtma prosesinin optimizasyonu yapılmış ve metan üretim potansiyeli belirlenmiştir. Literatürde enerji bitkisi dallı darı kullanılarak AHP ön arıtma prosesinin metan üretim potansiyelinin incelendiği, optimum proses koşullarının belirlendiği ve yüzey özelliklerinin incelendiği herhangi bir çalışma bulunmadığından, bu yüksek lisans tezi kapsamında yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar yapılacak olan sonraki çalışmalarda referans noktası olarak kullanılabilecek değerdedir.

6. KAYNAKLAR

- Acaroğlu, M. 2008. Türkiye’de Biyokütle, Biyoetanol ve Biyomotorin Kaynakları ve Biyoyakıt Enerjisinin Geleceği. V Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, ss. 351-362, 17-19 Aralık, İstanbul.
- Ahn, H. K., Smith M. C., Kondrad S. L., White J. W. Evaluation of Biogas Production Potential by Dry Anaerobic Digestion of Switchgrass–Animal Manure Mixtures. *Appl Biochem Biotechnol.* 160:965–975, (2010).
- Aiba, S., Shoda, M., Nagatai, M. 1968. Kinetics of Product Inhibition in Alcohol Fermentation. In: Wiley, J. and Sons (Eds.), *Biotechnology & Bioengineering*. Volume 10, Issue 6, pp. 845-864.
- Aita, G.A., Salvi, D.A., Walker, M.S. 2011. Enzyme hydrolysis and ethanol fermentation of dilute ammonia pretreated energy cane. *Bioresource Technology*, 102, 4444-4448.
- Akkiriş, M. C. 2012. Mikrodalga Metodu İle Tarımsal Atıktaki Lignoselülozik Yapının Parçalanması. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, 56s.
- Alexander, A. 2003. Example Moisture Mass Balance Calculations for Bioreactor Landfills. U.S. Environmental Protection Agency.
- Alizadeh, H., Farzaneh, T., Gilbert, T. I., Dale, B. E. 2005. Pretreatment of Switchgrass by Ammonia Fiber Explosion (AFEX). *Biochemistry and Biotechnology*, Vol. 121–124.
- Alizadeh, H., Teymour, F., Gilbert, T.I., Dale, B.E. 2005. Pretreatment of switchgrass by ammonia fiber explosion (AFEX). *Applied Biochemistry and Biotechnology*, Vol. 121–124.
- Alvarez-Vasco, C., Zhang, X. 2013. Alkaline hydrogen peroxide pretreatment of softwood: Hemicellulose degradation pathways. *Bioresource Technology*, 150 (2013) 321–327.
- Alvira, P., Tomas-Pejo, E., Ballester, M., Negr, M. 2010. Pretreatment technologies for an efficient bio ethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review. *Bioresource Technology*, 101, 4851–4861.
- Amutha, R., Gunasekaran, P. 2001. Production of ethanol from liquefied cassava starch using coimmobilized cells of *Zymomonas mobilis* and *Saccharomyces diastaticus*. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 92, 560-564, 2001.
- Anonim 1: <http://www.enerji.gov.tr/File/?path=ROOT%2F1%2FDocuments%2FSayfalar%2FBiyoetanol%2FBCn+Yak%2FB1t+%2F96zellikleri.pdf> [Son erişim tarihi: 23.05.2018]
- Anonim 3: <http://www2.tbmm.gov.tr/d24/10/10-103582gen.pdf> [Son erişim tarihi: 23.05.2018]
- Anonim 4: http://tr.wikipedia.org/wiki/Etanol_yak%2FB1t+%2FB1
- Anonymous 2: <http://www.ethanol.org/index.php?id=39&parentid=8> [Son erişim tarihi: 23.05.2018]
- Antony, J. 2003. Design of Experiments for Engineering Scientist. Elsevier Science and Technology Books, 1th Ed., England, 149 ss.
- Apha/Awwa/Wef. 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th Ed., APHA, Washington, D.C.
- Ar, F.F. 2012. Biyoetanol Kullanım Zorunluluğunun Türk Ekonomisinde Yaratacağı Etkiler. Pankobirlik / Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi, Enerji Kongresi.

- Aslan, N., Çiftçi, F. and Yan, D. 2008. Optimization of process parameters for producing graphite concentrate using response surface methodology. *Separation and Purification Tech.*, 59: 9-16.
- Ayeni, A. O., Omoleye, J. A., Hymore, F. K., Pandey, R. A. 2016. Effective Alkaline Peroxide Oxidation Pretreatment of Shea Tree Sawdust For The Production of Biofuels: Kinetics of Delignification and Enzymatic Conversion to Sugar and Subsequent Production of Ethanol by Fermentation Using *Saccharomyces cerevisiae*. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 33, No. 01, pp. 33 - 45, January - March, 2016 [dx.doi.org/10.1590/0104-6632.20160331s20140258](https://doi.org/10.1590/0104-6632.20160331s20140258). ISSN 0104-6632.
- Azzam, A.M. 1989. Pretreatment of cane bagasse with alkaline hydrogen peroxide for enzymatic hydrolysis of cellulose and ethanol fermentation. *Journal of Environmental Science and Health B.*, 24(4), 421-433.
- Bai, F.W., Anderson, W.A., Moo-Young, M. 2008. Ethanol fermentation technologies from sugar and starch feedstocks. *Biotechnol. Adv.*, 26: 89–105, 2008.
- Balat, M., ve Balat, H., ve Öz, C. 2008. Progress in bioethanol processing. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34, p. 551-573.
- Bals, B., Rogers, C., Jin, M., Balan, V., Dale, B. 2010. Evaluation of ammonia fibre expansion (AFEX) pretreatment for enzymatic hydrolysis of switchgrass harvested in different seasons and locations. *Biotechnology for Biofuels* 2010, 3:1.
- Banerjee, G.; Car, S.; Scott-Craig, J. S.; Hodge, D. B.; Walton, J. D. 2011. Alkaline peroxide pretreatment of corn stover: effects of biomass, peroxide, and enzyme loading and composition on yields of glucose and xylose. *Biotechnol. Biofuels* 2011, 4, DOI: 10.1186/1754-6834-4- 16.
- Barbanti, Lorenzo, vd. “Anaerobic digestion of annual and multi-annual biomass crops”. *Industrial Crops and Products*, c. 56, Elsevier B.V., Pp. 137–44, (2014).
- Başer, E., Acaroğlu, M., Kan, M. 2008. Peletlenmiş Dallı Darının (*Panicum Virgatum*) Biyoyakıt Olarak Kullanım Ekonomisi. VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, UTES’2008, 17-19 Aralık 2008, İstanbul.
- Bayrakçı, A. G. 2009. Değişik Biyokütle Kaynaklarından Biyoetanölün Elde Edilmesi Üzerine Bir Araştırma. Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir, 71s.
- Beaty, E.R., Engel, J.L., Powell, J.D. 1978. Tiller development and growth in switchgrass. *J. Range Manage*, 31:361-365.
- Behera S., Arora R., Nandhagop N., Kumar S. Importance of chemical pretreatment for bioconversion of lignocellulosic biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 36,91–106, (2013).
- Bouallagui, H., Lahdheb H., Romdan, E.B., Rachdi, B., Hamdi, M. 2009. Improvement of fruit and vegetable waste anaerobic digestion performance and stability with co-substrates addition. *Journal of Environmental management* 90, p. 1844-1849.
- Brown D., Shi J., Yebo Li Y. Comparison of solid-state to liquid anaerobic digestion of lignocellulosic feedstocks for biogas production. *Bioresource Technology*. 124, Pp. 379-386, (2012).
- Buekens, A. 2005. Energy Recovery from Residual Waste by Means of Anaerobic Digestion Technologies. Conference “The Future of Residual Waste Management in Europe” 2005, Brussel.

- Bulut, B. 2006. Tarıma Dayalı Alternatif Yakıt Kaynaklarından Biyoetanol Ve Türkiye İçin En Uygun Biyoetanol Hammaddesi Seçimi. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 145s.
- Bunnell, K., Rich, A., Luckett, C., Wang, Y., Martin, E., Carrier, D.J. 2013. Plant maturity effects on the physicochemical properties and dilute acid hydrolysis of switchgrass (*Panicum virgatum*, L.) Hemicelluloses. ACS Sustainable Chem. Eng., 1, 649–654.
- Campbell, C.J., Laherrere, J.H. 1998. The end of cheap oil. Scientific American, 3, 78-83.
- Carley, K., M., Kamneva, N., Y. ve Reminga, J. 2004. Response surface methodology. CASOS Technical Report, Carnegie Mellon University, School of Computer Science, CMU-ISRI-04-136.
- Carrere, H., Sialve, B., Bernet, N. 2009. Improving pig manure into biogas by thermal and thermo-chemical pretreatments. Bioresource Technology, 100, 3690–3694.
- Chang, V.S., Burr, B., and Holtapple, M.T. 1997. Lime pretreatment of switchgrass. Applied Biochemistry Biotechnology, 63,(5), 3-19.
- Chen, H., Han, Y., Xu, J. 2008. Simultaneous saccharification and fermentation of steam exploded wheat straw pretreated with alkaline peroxide. Process Biochemistry, 43, 1462-1466.
- Christian, D.G. and Elbersen, H.W. 1998. Prospects of using *Panicum virgatum* (switchgrass) as a biomass energy crop. In: N. ElBassam (ed.), pp. 257-263.
- Chum, H.L., Douglas, L.J. and Feinberg, D.A. 1985. Evaluation of pretreatments of biomass for enzymatic hydrolysis of cellulose. Solar Energy Research Institute: Golden, Colorado, 1-64.
- Chynoweth, D.P., Owens, J.M., Legrand, R. 2001. Renewable methane from anaerobic digestion of biomass. Renewable Energy 22 (2001) 1-8.
- Conde-Mejía C., Jiménez-Gutiérrez A., Halwagi M.E. 2012. A comparison of pretreatment methods for bioethanol production from lignocellulosic materials. Process Safety and Environmental Protection, 90, 189-202.
- Crawford, R.L. 1981. Lignin Biodegradation and Transformation. Wiley, Australia, 154.s.
- Delmer, D., P., Amor, Y. 1995. Cellulose Biosynthesis. The Plant Cell, 7 : 987-1000.
- Demirbas, A. 2005. Bioethanol from Cellulosic Materials: A Renewable Motor Fuel from Biomass. Energy Sources, Taylor & Francis Ltd, 327-337, 2005.
- Design-Expert® User's Guide, 2001. Section 6, Response Surface Optimization Tutorial.
- Deublein, D. and Steinhauser, A. 2008. Biogas from Waste and Renewable Resources. Wiley-Vch Verlag GmbH&Co. KGaA Publications, Germany, 443 ss.
- Dien B. S., O'Bryan P. J., Hector R. E., Iten L. B., Mitchell R. B., Qureshi N., Sarath G., Vogel K. P., Cotta M. A. 2013. Conversion of switchgrass to ethanol using dilute ammonium hydroxide pretreatment: influence of ecotype and harvest maturity. Environmental Technology, 2013. Vol. 34, Nos. 13–14, 1837–1848.
- Donohoe, B.S., Vinzant, T.B., Elander, R.T., Pallapolu, V.R., Lee, Y.Y., Garlock, R.J., Balan, V., Dale, B.E., Kim, Y., Mosier, N.S., Ladisch, M.R., Falls, M., Holtzapple, M.T., Sierra-Ramirez, R., Shi, J., Ebrik, M.A., Redmond, T., Yang, B., Wyman, C.E., Hames, B., Thomas, S., Warner, R.E. 2011. Surface and ultrastructural characterization of raw and pretreated switchgrass. Bioresour. Technol. 102, 11097–11104.

- Dunn, C.P., Stearns, F., Guntenspergen, G.R., Sharpe, D.M. 1993. Ecological benefits of the conservation reserve program. *Conserv. Biol.* 7 (1), 132–139.
- Ekinci, M.S. 2007. Tavuk Gübresinden Biyogaz Üretimi İçin En Uygun Koşulların Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, 105 ss.
- Erbaum, J.B. 2009. Bioethanol: Production, benefits and economics. Nova Science Publishers, New York.
- Fengel, D. and Wegener, G. 1984. Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions. De Gruyter, Berlin.
- Galbe M., Zacchi G. Pretreatment: The key to efficient utilization of lignocellulosic materials. *Biomass and bioenergy.* 46, 70-78, (2011).
- Garlock, R.J., Balan, V., Dale, B.E., Pallapolu, V. R., Lee , Y.Y., Kim, Y., Mosier, N.S., Ladisch, M.R., Holtzaple, M.T., Falls, M., Sierra-Ramirez, R., Shi, J., Ebrik, M.A., Redmond, T., Yang, B., Wyman, C.E., Donohoe, B.S., Vinzant, T.B., Elander, R.T., Hames, B., Thomas, S., Warner, R.E. 2011. Comparative material balances around pretreatment technologies for the conversion of switchgrass to soluble sugars. *Bioresource Technology* 102, 11063–11071.
- Gould, J.M. 1985. Studies on the mechanism of alkaline peroxide delignification of agricultural residues. *Biotechnol. Bioeng.* 27, 225–231.
- Granato, D., Ribeiro, J. C. B., Castro, I. A., & Masson, M. L. 2010. Sensory evaluation and physicochemical optimisation of soy-based desserts using response surface methodology. *Food Chemistry*, 121(3), 899-906.
- Greenhalf, C. E., Nowakowski, D. J., Bridgwater, A. V., Titiloye, J., Yates, N., Riche, A., Shield, I. 2012. Thermochemical characterisation of straws and high yielding perennial grasses. *Industrial Crops and Products* 36 (2012) 449–459.
- Gulati, M., Kohlmann, K., Ladisch, M.R., Hespell, R., Bothast, R.J. 1996. Assessment of ethanol production options for corn products. *Bioresour. Technol.* 58 (3), 253– 264.
- Güven, G. 2004. Peyniraltı Atıksuyunun Elektrokimyasal Olarak Arıtılması. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 128 s.
- Ha, M.A., Apperley, D.C., Evans, B.W., Huxham, I.M., Jardine, W.G., Vietor, R.J., Reis, D., Vian, B. and Jarvis, M.C. 1998. Fine structure in cellulose microfibrils: NMR evidence from onion and quince. *Plant J.* 16: 183-190.
- Hendriks, A. T. W. M. and Zeeman, G. 2009. Pretreatments to Enhance the Digestibility of Lignocellulosic Biomass. *Bioresource Technology* 100, no. 1 (2009): 10-18.
- Hendriks, T. W. M., Zeeman G. 2009. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 100(1), 10-8.
- Herzog, A. V., Lipman, T. E. and Kammen, D. M. 2001. Renewable Energy Sources. Energy and Resources Group Renewable and Appropriate Energy Laboratory (RAEL) University of California, Berkeley, USA 2001, pp.10.
- Hu, G., Heitmann, J.A., Rojas, O.J. 2008. Feedstocks pretreatment strategies for producing ethanol from wood, bark and forest residues. *Bioresources* 3 (1), 270– 294.
- International Energy Agency (IEA), 2016b. Key Renewables Trends Excerpt from: Renewables information. <http://www.iea.org/t&c/> [Son Erişim Tarihi: 10.06.2018]
- International Energy Agency (IEA), 2016c. Energy Policies of IEA Countries Turkey 2016 Review. <http://www.iea.org/t&c/> [Son Erişim Tarihi: 10.06.2018]

- International Energy Agency (IEA), 2016a. Key World Energy Statistics. <http://www.iea.org/t&c/> [Son Erişim Tarihi: 10.06.2018]
- İşler, A., Karaosmanoğlu, F. 2010. Biofuels in Turkey. In Karapınar, B., Adaman, F., Özertan, G. (Eds), Rethinking Structural Reform in Turkish Agriculture: Beyond the World Bank's Strategy, Nova Science Publishers.
- Jäger-Waldau, A. ve Ossenbrink, H. 2004. Progress of Electricity from Biomass, Wind and Photovoltaics in the European Union. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 8:157- 182.
- Jeris, J. S., McCarty, P. 1962. Biochemistry of methane fermentation using C14 tracers. Seventeenth Industrial Waste Conference, West Lafayette, USA, 1-3 May 1962.
- Karagöz, P. 2013. Lignoselülozik Atıkların Ko-Fermentasyonla Biyoetanole Dönüştürülmesi: Ön Arıtım ve Fermentasyon Proseslerinin İncelenmesi ve İyileştirilmesi. Doktora tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- Karlson, P. 1992. Tıp ve Fen Bilimciler için Biyokimya. Çeviren: Azmi Telefoncu, 216-313 ss.
- Keshwani, D. R. 2009. Microwave Pretreatment of Switchgrass for Bioethanol Production. North Carolina State University (2009).
- Keshwani, D.R. 2010. Microwave-based alkali pretreatment of Switchgrass and coastal Bermudagrass for bioethanol production. Biological Systems Engineering: Papers and Publications. 1-1-2010.
- Khan, A. A. 2009. Potential to Use Biomass for Bio-energy in Ontario. Guelph Engineering Journal, 2(39), s. 39.
- Khanal, S.K. 2008. Anaerobic Biotechnology for Bioenergy Production: Principles and Applications. A John Wiley & Sons, Ltd. Publications, USA, 299 ss.
- Kim, S.B., Um, B.H. Park, S.C. 2001. Effect of pretreatment reagent and hydrogen peroxide on enzymatic hydrolysis of oak in percolation process. Applied Biochemistry and Biotechnology, 91-93, 81-94.
- KLASS, D. L. 1998. Biomass for Renewable Energy. Fuels, and Chemicals, Academic Press, San Diego.
- Kumar, P., Barrett, M.D., Delwiche, M.J., Stroeve, P. 2009. Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production. Industrial Engineering and Chemical Research, 48(8), 3713-3729.
- Kurtuluş, M. 2010. Lignoselülozik materyallerden termokatalitik işlemle suda çözündürülen polisakkaritlerin moleküler yapılarının incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- Lastella, G., Testa, C., Cornacchia, G., Notornicola, M., Voltasio, F., Sharma, V. K. 2002. Anaerobic Digestion of Semi – Solid Organic Waste: Biogas Production and Its Purification. Energy Conversion and Management, 43: 63–75.
- Li, Z., Chen, C. H., Liu, T., Mathrubootham, V., Hegg, E. L., Hodge, D. B. 2013. Catalysis With Cu^{II}(bpy) Improves Alkaline Hydrogen Peroxide Pretreatment. Biotechnology and Bioengineering, Vol. 110, No. 4, April, 2013.
- Li, Z., Chen, C. H., Liu, T., Mathrubootham, V., Hegg, E. L., Hodge, D. B. 2013. Catalysis With Cu^{II}(bpy) Improves Alkaline Hydrogen Peroxide Pretreatment. Biotechnology and Bioengineering, Vol. 110, No. 4, April, 2013.

- Limayem, A., Ricke, S.C. 2012. Lignocellulosic biomass for bioethanol production: Current perspectives, potential issues and future prospects. *Progress in Energy and Combustion Science*, 38, 449-467.
- Lin, Y., Tanaka, S. 2006. Etanol Fermentation from Biomass Resource: Current State and Prospect. *Appl. Microbiol. Biotechnol*, 69: 627-642.
- Liu, R., Li, J., Shen, F. 2008. Refining bioethanol from stalk juice of sweet sorghum by immobilized yeast fermentation. *Renewable Energy*, 33, 1130-1135, 2008.
- Luque, R., Campelo, J., Clark, J.H. 2011. *Handbook of biofuels production: Processes and Technologies*. Woodhead Publishing, Oxford, Philadelphia.
- Marsden, W.L. and GRAY, P.P. 1985. Enzymatic hydrolysis of cellulose in lignocellulosic materials. *Critical Reviews in Biotechnology*, 3(3): 235-276.
- Mason, T.J., Cordemans, E. D. 1996. Ultrasonic İdensification of Chemical Prosesing and Related Operations: A Review. *Trans Icheme*, 74, Part A, 511-16.
- McKendry, P. 2002. Energy Production From Biomass (Part 2): Conversion Technologies. *Bioresource Technology*, 83:47-54.
- McLaughlin, S.B. 1993. New switchgrass biofuels research program for the southeast. In: *Proceedings 1992 Annual Automotive Technology Development*, pp. 111–115.
- McLaughlin, S.B., Bouton, J., Bransby, D., Conger, B.V., Ocumpaugh, W.R., Parrish, D.J., Taliaferro, C., Vogel, K.P., Wulschleger, S.D. 1999. Developing switchgrass as a bioenergy crop. In: Janick, J. (Ed.), *Perspectives on New Crops and New Uses*. ASHS Press, Alexandria, VA, pp. 282–299.
- Mcmillan, J.D. 1994. Pretreatment of lignocellulosic biomass. In: Himmel, M.E., Baker, J.O., Overend, R.P. (Eds.), *Enzymatic Conversion of Biomass for Fuels Production*. American Chemical Society, Washington, DC, pp. 292–324.
- Metcalf & Eddy 2003. *Wastewater Engineering*. Mc Graw Hill, New York, 1819s.
- Michalska, K., Ledakowicz, S. 2014. Alkaline hydrogen peroxide pretreatment of energy crops for biogas production. *Chemical Papers* 68 (7) 913–922 (2014). DOI: 10.2478/s11696-013-0531-5.
- Miller, G. L. 1959. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. *Analytical Chemistry* 31: 426-428.
- Montgomery, D.C. 2000. *Design and Analysis of Experiments*. Wiley Publisher, A.B.D..
- Moser, L.E. and K.P.Vogel. 1995. Switchgrass, Big Bluestem, and Indiangrass. In: R. F. Barnes, D. A. Miller and C. J. Nelson (Eds.), *An introduction to grassland agriculture. Forages*, 5th ed. Vol.1, Ames, IA:Iowa University Press, pp. 409-420.
- Myers, R.H., Montgomery, D.D. 1995. *Response surface Methodology: Process and product optimization using designed experiments*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 700p.
- Negro, M.J., Manzanares, P., Ballesteros, I., Oliva, J.M., Cabañas, A. and Ballesteros, M. 2003. Hydrothermal Pretreatment Conditions to Enhance Ethanol Production from Poplar Biomass. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 105, No. 1 (2003): 87-100.
- Ni, Y., He, Z. 2017. Review: using magnesium hydroxide as the alkali source for peroxide bleaching of mechanical pulps – process chemistry and industrial implementation. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 2010, 25, 170– 177.
- Oban, S. 2008. *Melastan Fermentasyonla Laktik Asit Üretimini Optimizasyonu*. Yüksek lisans tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 86s.

- Ostrem, K. 2004. Greening Waste: Anaerobic Digestion for Treating The Organic Fraction of Municipal Solid Wastes. Earth Engineering Center Colombia University, 59s.
- Parrish, D.J., Fike, J.H. 2005. The biology and agronomy of switchgrass for biofuels. *Crit. Rev. Plant Sci.* 24 (5–6), 423–459.
- Perendeci, A. Şeker endüstrisi atıksularının anaerobik arıtımı. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, Pp:107, (1997).
- Perlack, R.D., Turhollow, A.F. 2003. Feedstock cost analysis of corn stover residues for further processing. *Energy* 28 (14), 1395–1403.
- Petri, B.G., Watts, R.J., Teel, A.L, Huling, S.G. and Brown, R.A. 2011. Fundamentals of ISCO Using Hydrogen Peroxide. Springer Science + Business Media, 3:33-88.
- Rabelo, S. C., Amezquita Fonseca, N. A., Andrade, R. R., Filho, R. M., & Costa, A. C. 2011. Ethanol production from enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse pretreated with lime and alkaline hydrogen peroxide. *Biomass & Bioenergy*, 35, 2600–2607. DOI: 10.1016/j.biombioe.2011.02.042.
- Rabelo, S. C., Andrade, R. R., Filho, R. M., Costa, A. C. 2014. Alkaline hydrogen peroxide pretreatment, enzymatic hydrolysis and fermentation of sugarcane bagasse to ethanol. *Fuel* 136 (2014) 349–357.
- Rabelo, S. C., Filho, R. M., & Costa, A. C. 2008. A comparison between lime and alkaline hydrogen peroxide pretreatments of sugarcane bagasse for ethanol production. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 144, 87–100. DOI: 10.1007/s12010-007-8086-y.
- Ratanakhanokchai K., Waeonukul, R., Sakka, K., Kosugi, A., Mori, Y. 2013. *Paenibacillus curdlanolyticus* Strain B-6 multienzyme complex : a novel system for biomass utilization. In Matovic, M. D. (Eds.), *Biomass Now – Cultivation and Utilization*, 369–394, InTeOpP.
- Rehman, M. S. U., Kim, I., Chisti, Y., Han, J. 2013. Use of ultrasound in the production of bioethanol from lignocellulosic biomass. *Ebargy Education Science and Technology Part A: Energy Science and Research*, Volume (issues) 30(2): 1391-1410.
- Saha, B.C., Itena, L.B, Cotta, M.A., Wu, Y.V. 2005. Dilute acid pretreatment, enzymatic saccharification and fermentation of wheat straw to ethanol. *Process Biochemistry*, 40 (12), 3693–3700.
- Sanchez, C. 2009. Lignocellulosic residues: Biodegradation and bioconversion by fungi. *Biotechnology Advances*, 27(2), 185-194.
- Sarpdağ, M. 2013. Biyodizel ve biyoetanol harmanlama zorunluluğu konusunun değerlendirilmesi, *Enerji Piyasası Bülteni*, Şubat-Nisan 2013.
- Schmer, M.R., Vogel, K.P., Mitchell, R.B., Perrin, R.K. 2008. Net energy of cellulosic ethanol from switchgrass. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 105 (2), 464–469.
- Sharma, R., Palled, V., Sharma-Shivappa, R.R. Osborne, J. 2012. Potential of potassium hydroxide pretreatment of switchgrass for fermentable sugar production. *Appl Biochem Biotechnol.*, 169:761–772.
- Silverstein, R.A., Chen Y., Sharma-Shivappa, R.R., Boyette, M.D., Osborne, J. 2007. A comparison of chemical pretreatment methods for improving saccharification of cotton stalks. *Bioresource Technology*, 98, 3000–3011.
- Sixta, H. 2006. *Handbook of Pulp*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA: Weinheim, Germany, 2006.

- Solera, R., Romero, L. I., and Sales, D. 2002. The Evolution of Biomass in a Two-phase Anaerobic Treatment Process During Start-Up. *Chemical Biochemical Engineering*, 16: 25–29.
- Soyuduru, D. 2007. Fermentasyonla Etanol Üretiminde Etanol Veriminin Arttırılması. Yüksek Lisans tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, 119s.
- Speece, R.C., McCarty, P.L. Nutrient requirement and biological solid accumulation in anaerobic digestion. *Advance Water Pollution Research*, 2: 305 – 322, (1964).
- Sridevi, A., Narasimha, G., Ramanjaneyulu, G., Dileepkumar, K., Rajasekhar Reddy, B., Suvarnalatha Devi, P. 2015. Saccharification of pretreated sawdust by *Aspergillus niger* cellulase. *3 Biotech* (2015) 5:883–892, DOI 10.1007/s13205-015-0284-7.
- Standard Methods 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st ed. Washington, DC: American Public Health Association / American Water Works Association / Water Environment Federation.
- Stat Teaser, News from Stat-Ease, Inc.2004
- Su, Z., Bu, L., Zhao, D., Sun, R., Jiang, J. 2012. Processing of Lespedeza stalks by pretreatment with low severity steam and post-treatment with alkaline peroxide. *Ind. Crops Prod.* 36, 1–8.
- Sun, C., Liu, R., Cao, W., Yin, R., Mei, Y., Zhang, L. 2015. Impacts of Alkaline Hydrogen Peroxide Pretreatment on Chemical Composition and Biochemical Methane Potential of Agricultural Crop Stalks. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.5b00838, *Energy Fuels* 2015, 29, 4966–4975.
- Sun, Y., Cheng, J. 2002. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology*, 83,1-11.
- Taherzadeh, M. J. and Karimi, K. 2008. Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: a review. *International Journal of Molecular Sciences*, 9: 1621-1651.
- Taherzadeh, M.J. and Karimi, K. 2008. Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: A review. *International Journal of Molecular Science*, 9: 1621-1651.
- Taleghani, G., Kia, A.S. 2005. Technical-economical analysis of the Saveh biogas power plant. *Renewable Energy* 30, 441-446.
- Tartakovsky B., Mehta P., Santoyo G., Roy C., Frigon J. C., Guiot S. R. Electrolysis-enhanced co-digestion of switchgrass and cow manure. *Chem Technol Biotechnol* 89: 1501–1506, (2013).
- Türkyılmaz, H. 2011. Kurşun İyonlarının Kesikli Adsorpsiyon Prosesi İle Gideriminin Cevap Yüzey Yöntemiyle Optimizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, 87s.
- Updegraff, D.M. 1969. Semi-micro Determination of Cellulose in Biological Materials. *Anal. Biochem.* 32: 420-424.
- Uraki, Y., Nakamura, A., Kishimoto, T. and Ubukata, M. 2007. Interaction of hemicelluloses with monolignols. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 27: 9–21, (2007).
- Us, E. 2010. Sera Atıklarına Uygulanan Kimyasal Ön Arıtım Yöntemlerinin Anaerobik Arıtılabilirlik Üzerine Etkilerinin Değerlendirilmesi. Yüksek Lisans tezi, Akdeniz Üniversitesi, Antalya, 169s.

- Us, E., Perendeci, A. 2012. Improvement of methane production from greenhouse residues: optimization of thermal and H₂SO₄ pretreatment process by experimental design. *Chem Eng J*, 181-182, 120-131.
- Ürküt, Z. 2007. Kalsiyum aljinatta immobilize edilmiş *Aureobasidium pullulans* P56 hücreleri ile pullulan üretiminin optimizasyonu. Yüksek lisans tezi, Ege Üniversitesi, İzmir, 125s.
- Van Haandel, A.C. and Lettinga, G. 1994. *Anaerobic Sewage Treatment*. John Wiley & Sons, England, 226.
- Van Soest, P.J. 1963. Use of detergent in the analysis of fibrous feeds. A rapid method for the determination of fibre and lignin. *J Assoc Off Anal Chem*, 46(5), 829–835.
- Verma A., Kumar S., Jain P.K. 2011. Key pretreatment technologies on cellulosic ethanol production. *Journal of Scientific Research Banaras Hindu University, Varanasi*, 55,57-63.
- Verma, S. 2002. *Anaerobic Digestion of Biodegradable Organics in Municipal Solid Wastes*. Department of Earth & Environmental Engineering, 56s.
- Wang X., Feng H., Li Z. 2012. Pretreatment of Switchgrass with Electrolyzed Water and a Two-stage Method for Bioethanol Production. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 17: 624-633 (2012).
- Wang, Z. 2012a. Improvement of sugar production from transgenic Switchgrass with low-temperature alkali pretreatment. *Energy&Fuels*, 26, 3054-3061.
- Wang, Z. 2012b. Sodium hydroxide pretreatment of genetically modified Switchgrass for improved enzymatic release of sugars. *Bioresource Technology* 110,364–370.
- Whang, J. and Wan, W. 2009. Experimental design methods for fermentative hydrogen production: a review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34: 235-244.
- Williams, D. L., Hodge, D. B. 2013. Impacts of delignification and hot water pretreatment on the water induced cell wall swelling behavior of grasses and its relation to cellulolytic enzyme hydrolysis and binding. *Springer Science, Cellulose* (2014) 21:221–235, DOI 10.1007/s10570-013-0149-3.
- Williams, J. A. 2002. Keys to Bioreactor Selections. *Chemical Engineering Progress*, 98: 34-41.
- Wood, J.H., Long, G., Morehouse, D. 2003. World conventional oil supply expected to peak in 21st century. *Offshore*, April 2003, Vol. 63 Issue 4, pp. 90.
- Wu L., Arakane M., Ike M., Wada M., Takai T., Gau M., Tokuyasu K. 2011. Low temperature alkali pretreatment for improving enzymatic digestibility of sweet sorghum bagasse for ethanol production. *Bioresource Technology*, 102, 4793-4799.
- Wyman C.E. 1996. *Handbook on Bioethanol: Production and utilization*. Taylor Francis, Washington, 417.
- Xu J., Cheng J. J. Pretreatment of switchgrass for sugar production with the combination of sodium hydroxide and lime. *Bioresource Technology*. 102, 3861–3868, (2010).
- Xu, J. 2010. Sodium hydroxide pretreatment of Switchgrass for ethanol production. *Energy Fuels*, 24, 2113-2119.
- Xu, J. 2011. Delignification of Switchgrass cultivars for bioethanol production. *Bioresources* 6(1), 707-720.
- Yamashita, Y., Shono, M., Sasaki, C., & Nakamura, Y. 2010. Alkaline peroxide pretreatment for efficient enzymatic saccharification of bamboo. *Carbohydrate Polymers*, 79, 914–920. DOI: 10.1016/j.carbpol.2009.10.017.

- Yang, Y., Sharma-Shivappa, R., Burns, J.C., Cheng, J.J. 2009. Dilute acid pretreatment of oven-dried switchgrass germplasms for bioethanol production. *Energy & Fuels*, 23, 3759–3766.
- Yiğit, A., Aktaş, N. Ve Şahan, T. 2013. *Lactobacillus Brevis* Mikroorganizmasının Çoğalma Kinetiğinin Cevap Yüzeyi Yöntemi İle İncelenmesi. *Journal Of The Institute Of Natural & Applied Sciences*, 18 : (1-2): 25-32.
- Yu J., Zhang L., He J., Liu Z., Yu Z. 2009. Combinations of mild physical or chemical pretreatment with biological pretreatment for enzymatic hydrolysis of rice hull. *Bioresource Technology*, 100, 903-908.
- Zhang, L. M.; You, T. T.; Zhang, L.; Yang, H. Y.; Xu, F. 2014. Enhanced fermentability of poplar by combination of alkaline peroxide pretreatment and semi-simultaneous saccharification and fermentation. *Bioresour. Technol.* 2014, 164, 292–298.
- Zheng Z., Liu J., Yuan X., Wang X., Zhu W., Yang F., Cui Z. Effect of dairy manure to switchgrass co-digestion ratio on methane production and the bacterial community in batch anaerobic digestion. *Applied Energy*. 151, 249–257, (2015).

ÖZGEÇMİŞ

ÖZGE ÇOBAN
ozgecoban.09@gmail.com



ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Lisans 2009-2013	Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Antalya
---------------------	--

MESLEKİ VE İDARİ GÖREVLER

Çevre Mühendisi 2015-Devam Ediyor	Trans Anadolu Doğalgaz Boru Hattı Projesi (TANAP) / Lot 2 Sicim-Yüksel-Akkord J.V. /SİVAS
--------------------------------------	---

ESERLER

Ulusal ve uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler

- 1- **Çoban O.**, Kökdemir Ünşar E., Perendeci N.A. 2016. Alkali Hidrojen Peroksit (AHP) Ön Arıtma Prosesinin Enerji Bitkisi Dallı Darı'nın Biyogaz Üretim Verimine Etkisi. Çevre Bilim ve Teknoloji, Teknik Dergi, ISSN: 1302-5627 Cilt: 1, Sayı: 1, Ağustos 2016.
- 2- **Çoban O.**, Kökdemir Ünşar E., Perendeci N.A. 2015. Alkali Hidrojen Peroksit (AHP) Ön Arıtım Prosesinin Enerji Bitkisi Dallı Darı'nın Biyogaz Üretim Verimine Etkisi. 11. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, 15-17 Ekim 2015, Bursa.
- 3- **Çoban O.**, Karakuş Ç., Cıvız F., Keleşli T., Kökdemir Ünşar E., Perendeci N.A. 2014. Evaluation of the biogas and energy potentials of the sewage sludge produced in Antalya. 1st International Biogas and Compost Workshop, 5-6 December 2014, Antalya-Turkey.
- 4- **Çoban O.**, Kökdemir Ünşar E., Perendeci N.A. 2014. Evaluation of the Biogas and Energy Potentials of the Sewage Sludge Produced in Antalya. Summer School on Energetic and Material Utilization of Biomass, 1-6 September, 2014, Braunschweig-Germany.
- 5- **Çoban O.**, Bahar S., Tarlan S., Çolak G., Yüksel M., Kökdemir Ünşar E., Çığgın A.S., Perendeci N. A. 2013. Tohum Üretimi Aşamasında Oluşan Bitki ve Meyve Atıklarından Aerobik Koşullarda Kompost Üretimi. 10. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, 12-14 Eylül 2013, Ankara.
- 6- **Çoban O.**, Bahar S., Tarlan S., Çolak G., Yüksel M., Kökdemir Ünşar E., Çığgın A.S., Perendeci N.A. 2013. Tohum Üretimi Aşamasında Oluşan Sebze ve Meyve Atıklarından Aerobik Koşullarda Kompost Üretimi, Sanayi Odaklı Lisans Bitirme Projeleri Yarışması, 4-9 Temmuz, 2013, Ankara Congressium ATO Uluslararası Kongre ve Fuar Merkezi, Ankara.