



T.C.
EGE ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü



***Cynara cardunculus* L. BİTKİSİ VE SIĞIR
ATIĞININ BİRLİKTE FERMANTASYONUNDA
FARKLI ÖN İŞLEM TEKNİKLERİNİN
BİYOMETAN POTANSİYELİNE ETKİSİNİN
İNCELENMESİ**

Doktora Tezi

Beril GÜNDOĞAN

Güneş Enerjisi Anabilim Dalı

İzmir
2023

T.C.
EGE ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü

***Cynara cardunculus* L. BİTKİSİ VE SIĞIR
ATIĞININ BİRLİKTE FERMANTASYONUNDA
FARKLI ÖN İŞLEM TEKNİKLERİNİN
BİYOMETAN POTANSİYELİNE ETKİSİNİN
İNCELENMESİ**

Beril GÜNDOĞAN

Danışman: Prof. Dr. Günnur KOÇAR

Güneş Enerjisi Anabilim Dalı
Enerji Teknolojileri Doktora Programı

İzmir
2023



Beril GÜNDOĞAN tarafından doktora tezi olarak sunulan “*Cynara cardunculus* L. Bitkisi ve Sığır Atığının Birlikte Fermantasyonunda Farklı Ön İşlem Tekniklerinin Biyometan Potansiyeline Etkisinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışma EÜ Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile EÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi’nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 20/01/2023 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:

İmza

Jüri Başkanı :Prof. Dr. Günnur KOÇAR

Raportör Üye : Doç. Dr. Ahmet YILANCI

Üye : Prof. Dr. Nurşen ALPAGUT KESKİN

Üye : Prof. Dr. İlgi KARAPINAR

Üye : Prof. Dr. Evren Meltem TOYGAR



EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ETİK KURUL UYGUNLUK BEYANI

EÜ Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Doktora Tezi olarak sunduğum “*Cynara cardunculus* L. Bitkisi ve Sığır Atığının Birlikte Fermantasyonunda Farklı Ön İşlem Tekniklerinin Biyometan Potansiyeline Etkisinin İncelenmesi” başlıklı bu tezin kendi çalışmam olduğunu, sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi, tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını, bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı, bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

20/ 01/ 2023

İmzası

Beril GÜNDOĞAN



ÖZET

***Cynara cardunculus* L. BİTKİSİ VE SIĞIR ATIĞININ BİRLİKTE FERMANTASYONUNDA FARKLI ÖN İŞLEM TEKNİKLERİNİN BİYOMETAN POTANSİYELİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

GÜNDOĞAN, Beril

Doktora Tezi, Enerji Teknolojileri Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Günnur KOÇAR

Ocak 2023, 237 sayfa

Tez çalışmasında, *Cynara cardunculus* L.'un tarımsal üretimi sonucu ortaya çıkan bitki kalıntılarının biyogaz üretim potansiyeli araştırılmıştır. Ayrıca, *Cynara cardunculus* L. enerji bitkisinin farklı ön işlem uygulamalarının metan verimi (ml CH₄/g UK) üzerindeki etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda, *Cynara cardunculus* L. biyokütlesi farklı asit (H₂SO₄, HCl, HNO₃ ve H₃BO₃) ve alkali (NaOH) ön işlemlerle muamele edilmiştir. Design Expert 7.0.0 yazılımı kullanılarak ön işlemlerin istatistiksel modellemesi ve optimizasyonu için Box-Behnken deney tasarımı kullanılmıştır. Ön işlemler sonucu sıvı numunedeki en yüksek şeker miktarı (51,47 mg/ml) %1 HNO₃ ön işlemi sonucu elde edilmiştir. Farklı ön işlemlerle muamele görmüş *Cynara cardunculus* L. biyokütlesi ile sığır atığı, mezofilik (35°C) ve termofilik (55°C) koşullarda anaerobik fermantasyona tabi tutulmuştur. Varyans analizi (ANOVA) kullanılarak verilerin istatistiksel analizi için Python 3.8 yazılımı kullanılmıştır. Denemeler sonucunda, en yüksek metan verimi mezofilik koşullardaki NaOH (606 ml CH₄/g UK) deney setinden elde edilmiştir. Bununla birlikte, *Cynara cardunculus* L. bitkisinin Türkiye'deki yetiştiriciliği göz önünde bulundurulduğunda, özellikle biyogaz üretiminde alternatif bir hammadde kaynağı olarak kullanılabilirliği ortaya konmuştur.

Anahtar sözcükler: *Cynara cardunculus* L., Anaerobik fermantasyon, Termo-kimyasal ön işlemler, Biyogaz üretimi.



ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF DIFFERENT PRE-TREATMENT TECHNIQUES ON BIOMETHANE POTENTIAL FOR THE CO-FERMENTATION OF *Cynara cardunculus* L. AND CATTLE MANURE

GÜNDOĞAN, Beril

PhD in Energy Technology

Supervisor: Prof. Dr. Günnur KOÇAR

January 2023, 237 pages

In this thesis, the utilization of the residues obtained from agricultural production of *Cynara cardunculus* L. in biogas production potential was investigated. Furthermore, it was aimed to investigate the effect of acidic and alkaline pre-treatment applications of *Cynara cardunculus* L. energy crop on methane yield (ml CH₄/g VS). With this approach, *Cynara cardunculus* L. biomass was pretreated with various acid (H₂SO₄, HCl, HNO₃ and H₃BO₃) and alkaline (NaOH) solutions. Using Design Expert 7.0.0 software, the Box-Behnken experiment design was used for statistical modeling and optimization of thermo-chemical pretreatments. According to the experimental results, the highest total sugar (51,47 mg/ml) amounts were obtained from the 1% HNO₃. Anaerobic fermentation of *Cynara cardunculus* L. biomass subjected to different pre-treatments and mixed with cattle manure in mesophilic (35°C) and thermophilic (55°C) conditions were performed. Python 3.8 software was used for statistical analysis of anaerobic fermentation data using analysis of variance (ANOVA). As a result of anaerobic fermentation experiments, the highest methane yield was obtained from NaOH (606 ml CH₄/g VS) in mesophilic conditions. Considering the cultivation of *Cynara cardunculus* L. in Turkey, it has been demonstrated that it can be used as an alternative feedstock, especially in biogas production.

Keywords: *Cynara cardunculus* L., Anaerobic fermentation, Thermo-chemical pretreatments, Biogas production.



ÖNSÖZ

Son yıllarda iklim krizi ve küresel ısınmayla birlikte sürdürülebilir enerji kaynaklarına olan ihtiyaç artmaktadır. Bu kapsamda, yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji kaynaklarından biri olan biyokütle enerjisi ön plana çıkmaktadır. Biyokütlenin kapsamında, hayvansal atıklarla birlikte çeşitli tarımsal atık/artıklar da yer almaktadır. Özellikle tarımsal faaliyetler ve hayvancılığın yaygın olduğu coğrafyalarda tarımsal ve hayvansal atıklardan biyogaz üretimi sürdürülebilir enerji üretimine alternatif bir çözüm olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu tez çalışması kapsamında, tarımsal artık ve hayvan atıklarının anaerobik fermantasyonunda biyogaz üretimi ve metan veriminin artırılması üzerine çeşitli araştırmalar gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışmaları boyunca gerçekleştirdiğim birbirinden farklı laboratuvar çalışmaları ve analizleri sayesinde motivasyon ve sabrın önemini bir kez daha anladım. Tüm süreç boyunca, farklı disiplinlerdeki değerli hocalarım ve sevgili arkadaşlarımla aramdaki bilgi paylaşımı ve yardımlaşma tez çalışmalarımda büyük bir öneme sahip olmuştur. Literatür ve deneysel araştırmalarımın edindiğim tecrübe sayesinde farklı bakış açıları ve sorgulama yeteneği kazandığımı düşünmekte ve edindiğim tecrübelerimin önümüzdeki yıllarda gerçekleştirmeyi planladığım bilimsel araştırmaların temelini oluşturacağını ön görmekteyim.

Beril GÜNDOĞAN

İZMİR

20/01/2023



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ.....	xx
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1 Biyokütle Enerjisi	5
2.2 Biyogaz	6
2.3 Biyogaz Üretiminin Biyokimyası	8
2.4 Biyogaz Üretiminde Kullanılan Lignoselülozik Hammaddeler	13
2.4.1 Lignoselülozik Yapı.....	15
2.4.2 Enerji bitkileri.....	19
2.4.3 <i>Cynara cardunculus</i> L.	22
2.5 Lignoselülozik Hammaddeye Uygulanan Ön İşlemler.....	28
2.5.1 Fiziksel Ön İşlemler.....	29
2.5.2 Kimyasal Ön İşlemler	30
2.5.3 Biyolojik Ön İşlemler	31
3. GEREÇ VE YÖNTEM.....	33
3.1 Kullanılan Hammaddeler.....	33
3.2 İnokulum (Aşı) Materyali	34
3.3 Kimyasallar	34

3.4	Ön işlemler.....	35
3.4.1	Fiziksel ön işlemler	35
3.4.2	Termo-kimyasal ön işlemler	37
3.5	Fiber Analizler	46
3.6	Uçucu Yağ Asitleri (UYA) Tayini.....	47
3.7	Analitik Metotlar.....	48
3.8	Laboratuvar Ölçekli Biyogaz Üretim Denemeleri	49
3.9	İstatistiksel Analizler.....	51
4.	BULGULAR.....	53
4.1	Ham ve Ön İşlem Muamelesi Sonrası <i>Cynara cardunculus</i> L. Biyokütlesinin Toplam Katı (TK), Uçucu Katı (UK) ve Fiber Analiz Sonuçları.....	53
4.2	Ön İşlem Optimizasyonları	55
4.2.1	Asit Ön İşlem Optimizasyonları	56
4.2.2	Alkali Ön İşlem Optimizasyonları	79
4.3	Mezofilik Koşullar Altında Gerçekleşen <i>Cynara cardunculus</i> L. ve Sığır Atığının Birlikte Fermantasyonunda Biyogaz ve Metan Üretiminin İncelenmesi	85
4.3.1	Ham <i>Cynara cardunculus</i> L. ve sığır atığının mezofilik koşullardaki anaerobik fermantasyonunda biyogaz ve metan üretimi.....	85
4.3.2	Sülfürik asit (H ₂ SO ₄) ön işlemiyle muamele edilmiş <i>Cynara cardunculus</i> L. ve sığır atığının mezofilik koşullardaki anaerobik fermantasyonunda biyogaz ve metan üretimi	91
4.3.3	Hidroklorik asit (HCl) ön işlemiyle muamele edilmiş <i>Cynara cardunculus</i> L. ve sığır atığının mezofilik koşullardaki anaerobik fermantasyonunda biyogaz ve metan üretimi	97

4.3.4	Nitrik asit (HNO_3) ön işlemlle muamele edilmiş <i>Cynara cardunculus</i> L. ve sığır atığının mezofilik koşullardaki anaerobik fermantasyonunda biyogaz ve metan üretimi	103
4.3.5	Borik asit (H_3BO_3) ön işlemlle muamele edilmiş <i>Cynara cardunculus</i> L. ve sığır atığının mezofilik koşullardaki anaerobik fermantasyonunda biyogaz ve metan üretimi	109
4.3.6	Sodyum hidroksit (NaOH) ön işlemlle muamele edilmiş <i>Cynara cardunculus</i> L. ve sığır atığının mezofilik koşullardaki anaerobik fermantasyonunda biyogaz ve metan üretimi	115
4.4	Termofilik Koşullar Altında Gerçekleşen <i>Cynara cardunculus</i> L. ve Sığır Atığının Birlikte Fermantasyonunda Biyogaz ve Metan Üretimnin İncelenmesi	121
4.4.1	Ham <i>Cynara cardunculus</i> L. ve sığır atığının termofilik koşullardaki anaerobik fermantasyonunda biyogaz ve metan üretimi	121
4.4.2	Sülfürik asit (H_2SO_4) ön işlemlle muamele edilmiş <i>Cynara cardunculus</i> L. ve sığır atığının termofilik koşullardaki anaerobik fermantasyonunda biyogaz ve metan üretimi	126
4.4.3	Hidroklorik asit (HCl) ön işlemlle muamele edilmiş <i>Cynara cardunculus</i> L. ve sığır atığının termofilik koşullardaki anaerobik fermantasyonunda biyogaz ve metan üretimi	133
4.4.4	Nitrik asit (HNO_3) ön işlemlle muamele edilmiş <i>Cynara cardunculus</i> L. ve sığır atığının termofilik koşullardaki anaerobik fermantasyonunda biyogaz ve metan üretimi	139
4.4.5	Borik asit (H_3BO_3) ön işlemlle muamele edilmiş <i>Cynara cardunculus</i> L. ve sığır atığının termofilik koşullardaki anaerobik fermantasyonunda biyogaz ve metan üretimi	145
4.4.6	Sodyum hidroksit (NaOH) ön işlemlle muamele edilmiş <i>Cynara cardunculus</i> L. ve sığır atığının termofilik koşullardaki anaerobik fermantasyonunda biyogaz ve metan üretimi	151
5.	TARTIŞMA VE SONUÇ	157

KAYNAKLAR DİZİNİ	170
TEŞEKKÜR.....	202
ÖZGEÇMİŞ	203



ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1 Anaerobik fermantasyon sürecindeki temel basamaklar	9
Şekil 2.2 Lignoselülozik yapı	16
Şekil 2.3 Selülozun moleküler yapısı	17
Şekil 2.4 Hemiselülozun moleküler yapısı	18
Şekil 2.5 Ligninin moleküler yapısı	19
Şekil 3.1 Kurumaya bırakılan <i>Cynara cardunculus</i> L. bitki materyalinin gövde ve yaprakları	33
Şekil 3.2 Fiziksel ön işleme muamele edilmiş ham <i>Cynara cardunculus</i> L. bitki materyalleri	36
Şekil 3.3 <i>Cynara cardunculus</i> L. materyalinin asidik ön işlemlerle muamelesi ...	37
Şekil 3.4 Asidik ön işlemler sonrası <i>Cynara cardunculus</i> L. bitki materyaline ait katı ve sıvı faz	42
Şekil 3.5 120° sıcaklık koşullarında %1-2,5-5 NaOH ön işleminin öncesi	43
Şekil 3.6 NaOH ön işleminin sonrası <i>Cynara cardunculus</i> L. bitki materyaline ait katı ve sıvı faz	45

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil

Sayfa

Şekil 3.7 NaOH ön işlemi öncesi ve sonrası *Cynara cardunculus* L. materyali ...46

Şekil 4.1 Toplam şeker miktarının sıcaklık ve asit konsantrasyonuna göre 3 boyutlu değişimi.....60

Şekil 4.2 Toplam şeker miktarının sıcaklık ve bekletme süresine göre 3 boyutlu değişimi.....61

Şekil 4.3 Toplam şeker miktarının asit konsantrasyonu ve bekletme süresine göre 3 boyutlu değişimi.....62

Şekil 4.4 Toplam şeker miktarının sıcaklık ve asit konsantrasyonuna göre 3 boyutlu değişimi.....66

Şekil 4.5 Toplam şeker miktarının sıcaklık ve bekletme süresine göre 3 boyutlu değişimi.....67

Şekil 4.6 Toplam şeker miktarının asit konsantrasyonu ve bekletme süresine göre 3 boyutlu değişimi.....68

Şekil 4.7 Toplam şeker miktarının sıcaklık ve asit konsantrasyonuna göre 3 boyutlu değişimi.....72

Şekil 4.8 Toplam şeker miktarının sıcaklık ve bekletme süresine göre 3 boyutlu değişimi.....73

Şekil 4.9 Toplam şeker miktarının asit konsantrasyonu ve bekletme süresine göre 3 boyutlu değişimi.....73

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 4.10 Toplam şeker miktarının sıcaklık ve asit konsantrasyonuna göre 3 boyutlu değişimi	77
Şekil 4.11 Toplam şeker miktarının sıcaklık ve bekletme süresine göre 3 boyutlu değişimi.....	78
Şekil 4.12 Toplam şeker miktarının asit konsantrasyonu ve bekletme süresine göre 3 boyutlu değişimi	79
Şekil 4.13 Toplam şeker miktarının sıcaklık ve asit konsantrasyonuna göre 3 boyutlu değişimi	83
Şekil 4.14 Toplam şeker miktarının sıcaklık ve bekletme süresine göre 3 boyutlu değişimi.....	84
Şekil 4.15 Toplam şeker miktarının baz konsantrasyonu ve bekletme süresine göre 3 boyutlu değişimi	84
Şekil 4.16 Mezofilik CS deney setine ait günlük biyogaz üretimi (ml)	86
Şekil 4.17 Mezofilik CS deney setine ait günlük metan üretimi (ml)	87
Şekil 4.18 Mezofilik CS deney setine ait metan verimi (ml CH ₄ /g UK).....	88
Şekil 4.19 Mezofilik CS deney setlerine ait kümülatif biyogaz üretimi (ml).....	88
Şekil 4.20 Mezofilik CS deney setlerine ait kümülatif metan üretimi (ml)	89

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 4.21 Mezofilik CS deney setlerine ait saatlik biyogaz üretim miktarı (ml)..	90
Şekil 4.22 Mezofilik CS deney setlerine ait saatlik metan üretim miktarı (ml)	90
Şekil 4.23 Mezofilik H ₂ SO ₄ deney setine ait günlük biyogaz üretimi (ml).....	92
Şekil 4.24 Mezofilik H ₂ SO ₄ deney setine ait günlük biyogaz üretimi (ml).....	93
Şekil 4.25 H ₂ SO ₄ deney setine ait metan verimi (ml CH ₄ /g UK).....	94
Şekil 4.26 Mezofilik H ₂ SO ₄ deney setlerine ait kümülatif biyogaz üretimi	95
Şekil 4.27 Mezofilik H ₂ SO ₄ deney setlerine ait kümülatif metan üretimi	95
Şekil 4.28 Mezofilik H ₂ SO ₄ deney setlerine ait saatlik biyogaz üretim miktarı (ml)	96
Şekil 4.29 Mezofilik H ₂ SO ₄ deney setlerine ait saatlik metan üretim miktarı (ml)	97
Şekil 4.30 Mezofilik HCl deney setine ait günlük biyogaz üretimi (ml).....	98
Şekil 4.31 Mezofilik HCl deney setine ait günlük metan üretimi (ml).....	99
Şekil 4.32 HCl deney setine ait metan verimi (ml CH ₄ /g UK).....	100
Şekil 4.33 Mezofilik HCl deney setine ait kümülatif biyogaz üretimi (ml)	101

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 4.34 Mezofilik HCl deney setine ait kümülatif metan üretimi (ml).....	101
Şekil 4.35 Mezofilik HCl deney setine ait saatlik biyogaz üretimi (ml)	102
Şekil 4.36 Mezofilik HCl deney setine ait saatlik metan üretimi (ml)	103
Şekil 4.37 Mezofilik HNO ₃ deney setine ait günlük biyogaz üretimi (ml)	104
Şekil 4.38 Mezofilik HNO ₃ deney setine ait günlük metan üretimi (ml)	105
Şekil 4.39 HNO ₃ deney setine ait metan verimi (ml CH ₄ /g UK)	106
Şekil 4.40 Mezofilik HNO ₃ deney setine ait kümülatif biyogaz üretimi (ml).....	107
Şekil 4.41 Mezofilik HNO ₃ deney setine ait kümülatif metan üretimi (ml).....	107
Şekil 4.42 Mezofilik HNO ₃ deney setine ait saatlik biyogaz üretimi (ml).....	108
Şekil 4.43 Mezofilik HNO ₃ deney setine ait saatlik metan üretimi (ml).....	108
Şekil 4.44 Mezofilik H ₃ BO ₃ deney setine ait günlük biyogaz üretimi (ml).....	110
Şekil 4.45 Mezofilik H ₃ BO ₃ deney setine ait günlük metan üretimi (ml)	111
Şekil 4.46 H ₃ BO ₃ deney setine ait metan verimi (ml CH ₄ /g UK)	112
Şekil 4.47 Mezofilik H ₃ BO ₃ deney setine ait kümülatif biyogaz üretimi (ml)....	113

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 4.48 Mezofilik H_3BO_3 deney setine ait kümülatif metan üretimi (ml).....	113
Şekil 4.49 Mezofilik H_3BO_3 deney setine ait saatlik biyogaz üretimi (ml)	114
Şekil 4.50 Mezofilik H_3BO_3 deney setine ait saatlik metan üretimi (ml)	114
Şekil 4.51 Mezofilik NaOH deney setine ait günlük biyogaz üretimi (ml)	116
Şekil 4.52 Mezofilik NaOH deney setine ait günlük metan üretimi (ml)	117
Şekil 4.53 Mezofilik NaOH deney setine ait metan verimi (ml CH_4/g UK)	118
Şekil 4.54 Mezofilik NaOH deney setine ait kümülatif biyogaz üretimi (ml).....	119
Şekil 4.55 Mezofilik NaOH deney setine ait kümülatif metan üretimi (ml)	119
Şekil 4.56 Mezofilik NaOH deney setine ait saatlik biyogaz üretimi (ml).....	120
Şekil 4.57 Mezofilik NaOH deney setine ait saatlik metan üretimi (ml).....	120
Şekil 4.58 Termofilik CS deney setine ait günlük biyogaz üretimi (ml)	122
Şekil 4.59 Termofilik CS deney setine ait günlük metan üretimi (ml)	123
Şekil 4.60 Termofilik CS deney setine ait metan verimi (ml CH_4/g UK)	124
Şekil 4.61 Termofilik CS deney setlerine ait kümülatif biyogaz üretimi (ml)	124

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 4.62 Termofilik CS deney setlerine ait kümülatif metan üretimi (ml).....	125
Şekil 4.63 Termofilik CS deney setlerine ait saatlik biyogaz üretim miktarı (ml)	126
Şekil 4.64 Termofilik CS deney setlerine ait saatlik metan üretim miktarı (ml)	126
Şekil 4.65 Termofilik H ₂ SO ₄ deney setine ait günlük biyogaz üretimi (ml).....	128
Şekil 4.66 Termofilik H ₂ SO ₄ deney setine ait günlük metan üretimi (ml).....	129
Şekil 4.67 Termofilik H ₂ SO ₄ deney setinde metan verimi (ml CH ₄ /g UK)	130
Şekil 4.68 Termofilik H ₂ SO ₄ deney setlerine ait kümülatif biyogaz üretimi (ml)	131
Şekil 4.69 Termofilik H ₂ SO ₄ deney setlerine ait kümülatif metan üretimi	131
Şekil 4.70 Termofilik H ₂ SO ₄ deney setlerine ait saatlik biyogaz üretim miktarı (ml)	132
Şekil 4.71 Termofilik H ₂ SO ₄ deney setlerine ait saatlik metan üretim miktarı (ml)	133
Şekil 4.72 Termofilik HCl deney setine ait günlük biyogaz üretimi (ml).....	134
Şekil 4.73 Termofilik HCl deney setine ait günlük metan üretimi (ml).....	135
Şekil 4.74 Termofilik HCl deney setinde metan verimi (ml CH ₄ /g UK)	136

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil

Sayfa

Şekil 4.75 Termofilik HCl deney setlerine ait kümülatif biyogaz üretimi (ml)...137

Şekil 4.76 Termofilik HCl deney setlerine ait kümülatif metan üretimi (ml)137

Şekil 4.77 Termofilik HCl deney setlerine ait saatlik biyogaz üretim miktarı (ml)
.....138

Şekil 4.78 Termofilik HCl deney setlerine ait saatlik metan üretim miktarı (ml)
.....138

Şekil 4.79 Termofilik HNO₃ deney setine ait günlük biyogaz üretimi (ml)140

Şekil 4.80 Termofilik HNO₃ deney setine ait günlük metan üretimi
(ml)..... 140

Şekil 4.81 Termofilik HNO₃ deney setine ait metan verimi (ml CH₄/g UK)141

Şekil 4.82 Termofilik HNO₃ deney setine ait kümülatif biyogaz üretimi (ml) ...142

Şekil 4.83 Termofilik HNO₃ deney setine ait kümülatif metan üretimi (ml)143

Şekil 4.84 Termofilik HNO₃ deney setine ait saatlik biyogaz üretimi (ml)144

Şekil 4.85 Termofilik HNO₃ deney setine ait saatlik metan üretimi (ml)144

Şekil 4.86 Termofilik H₃BO₃ deney setine ait günlük biyogaz üretimi (ml).....146

Şekil 4.87 Termofilik H₃BO₃ deney setine ait günlük metan üretimi (ml).....146

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 4.88 H_3BO_3 deney setine ait metan verimi (ml CH_4/g UK)	147
Şekil 4.89 Termofilik H_3BO_3 deney setine ait kümülatif biyogaz üretimi (ml) ..	148
Şekil 4.90 Termofilik H_3BO_3 deney setine ait kümülatif metan üretimi (ml)	149
Şekil 4.91 Termofilik H_3BO_3 deney setine ait saatlik biyogaz üretimi (ml)	150
Şekil 4.92 Termofilik H_3BO_3 deney setine ait saatlik metan üretimi (ml)	150
Şekil 4.93 Termofilik NaOH deney setine ait günlük biyogaz üretimi (ml)	152
Şekil 4.94 Termofilik NaOH deney setine ait günlük metan üretimi (ml)	152
Şekil 4.95 Termofilik NaOH deney setinde metan verimi (ml CH_4/g UK)	153
Şekil 4.96 Termofilik NaOH deney setine ait kümülatif biyogaz üretimi (ml) ...	154
Şekil 4.97 Termofilik NaOH deney setine ait kümülatif metan üretimi (ml)	155
Şekil 4.98 Termofilik NaOH deney setine ait saatlik biyogaz üretimi (ml)	156
Şekil 4.99 Termofilik NaOH deney setine ait saatlik metan üretimi (ml)	156

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo

Sayfa

Tablo 3.1 Ham <i>Cynara cardunculus</i> L. bitkisine ait toplam katı (TK) ve uçucu katı (UK) madde içerikleri	34
Tablo 3.2 İnokulum (aşı) materyalinin toplam katı (TK) ve uçucu katı (UK) madde içerikleri.....	34
Tablo 3.3 Asidik ön işlemler için belirlenen bağımsız değişken ve aralıkları	38
Tablo 3.4 H ₂ SO ₄ ön işlem optimizasyonu için oluşturulan deney tasarımı	38
Tablo 3.5 HCl ön işlem optimizasyonu için oluşturulan deney tasarımı	39
Tablo 3.6 HNO ₃ ön işlem optimizasyonu için oluşturulan deney tasarımı	39
Tablo 3.7 H ₃ BO ₃ ön işlem optimizasyonu için oluşturulan deney tasarımı	40
Tablo 3.8 Asidik ön işlemler sonrasında sıvı numuneyi nötralize etmek için harcanan NaOH miktarları	41
Tablo 3.9 NaOH ön işlemleri için belirlenen bağımsız değişken ve aralıkları	43
Tablo 3.10 Alkali ön işlemler için bağımsız değişkenler ve aralıkları	44
Tablo 3.11 Alkali ön işlemleri sonrasında sıvı numuneyi nötralize etmek için harcanan HCl miktarı	45
Tablo 3.12 Mezofilik deney setlerine ait toplam katı (g) ve başlangıç ve bitiş pH değerleri	50

TABLÖLAR DİZİNİ (devam)

Tablo

Sayfa

Tablo 3.13 Termofilik deney setlerine ait toplam katı (g) ve başlangıç ve bitiş pH değerleri	50
Tablo 4.1 Ham <i>Cynara cardunculus</i> L. numunesine ait toplam katı (TK) ve uçucu katı (UK) madde analizi sonuçları	53
Tablo 4.2 Ön işlem görmüş <i>Cynara cardunculus</i> L. numunelerine ait toplam katı (TK) ve uçucu katı (UK) madde analiz sonuçları	54
Tablo 4.3 Ham <i>Cynara cardunculus</i> L. numunesine ait fiber analiz sonuçları	54
Tablo 4.4 Ön işlem görmüş <i>Cynara cardunculus</i> L. numunelerine ait fiber analiz sonuçları	55
Tablo 4.5 H ₂ SO ₄ ön işlemleri sonrası sıvı fazda elde edilen monomerik ve toplam şeker miktarı (mg/ml)	56
Tablo 4.6 H ₂ SO ₄ ön işlemleri sonrası sıvı fazda elde edilen en yüksek monomerik ve toplam şeker miktarı (mg/ml)	57
Tablo 4.7 H ₂ SO ₄ ön işlemine ait toplam şeker miktarları için varyans analizi sonuçları	58
Tablo 4.8 H ₂ SO ₄ ön işlemine ait deney tasarım standart sapma değerleri	58
Tablo 4.9 H ₂ SO ₄ ön işlemine ait validasyon sonuçları	59
Tablo 4.10 HCl ön işlemleri sonrası sıvı fazda elde edilen en yüksek monomerik ve toplam şeker miktarı (mg/ml)	63

TABLÖLAR DİZİNİ (devam)

Tablo

Sayfa

Tablo 4.11 HCl ön işlemleri sonrası sıvı fazda elde edilen en yüksek monomerik ve toplam şeker miktarı (mg/ml).....	63
Tablo 4.12 HCl ön işlemine ait toplam şeker miktarları için varyans analizi sonuçları	64
Tablo 4.13 HCl ön işlemine ait deney tasarım standart sapma değerleri	65
Tablo 4.14 HCl ön işlemine ait validasyon sonuçları.....	65
Tablo 4.15 HNO ₃ ön işlemleri sonrası sıvı fazda elde edilen monomerik ve toplam şeker miktarı (mg/ml).....	69
Tablo 4.16 HNO ₃ ön işlemleri sonrası sıvı fazda elde edilen en yüksek monomerik ve toplam şeker miktarı (mg/ml)	69
Tablo 4.17 HNO ₃ ön işlemine ait toplam şeker miktarları için varyans analizi sonuçları	70
Tablo 4.18 HNO ₃ ön işlemine ait deney tasarım standart sapma değerleri.....	71
Tablo 4.19 HNO ₃ ön işlemine ait validasyon sonuçları	71
Tablo 4.20 H ₃ BO ₃ ön işlemleri sonrası sıvı fazda elde edilen monomerik ve toplam şeker miktarı (mg/ml)	74
Tablo 4.21 H ₃ BO ₃ ön işlemleri sonrası sıvı fazda elde edilen en yüksek monomerik ve toplam şeker miktarı (mg/ml)	75

TABLÖLAR DİZİNİ (devam)

Tablo

Sayfa

Tablo 4.22 H_3BO_3 ön işlemine ait toplam şeker miktarları için varyans analizi sonuçları.....	75
Tablo 4.23 H_3BO_3 ön işlemine ait deney tasarım standart sapma değerleri	76
Tablo 4.24 H_3BO_3 ön işlemine ait validasyon sonuçları.....	77
Tablo 4.25 NaOH ön işlemleri sonrası elde edilen monomerik ve toplam şeker miktarı (mg/ml).....	80
Tablo 4.26 NaOH ön işlemleri sonrası sıvı fazda elde edilen en yüksek monomerik ve toplam şeker miktarı (mg/ml).....	80
Tablo 4.27 NaOH ön işlemine ait toplam şeker miktarları için varyans analizi sonuçları.....	81
Tablo 4.28 NaOH ön işlemine ait deney tasarım standart sapma değerleri	82
Tablo 4.29 NaOH ön işlemine ait validasyon sonuçları	82
Tablo 4.30 Mezofilik CS deney setine ait g UK başına biyogaz (ml biyogaz / g UK) ve metan (ml CH_4 / g UK) üretimleri	87
Tablo 4.31 Mezofilik H_2SO_4 deney setine ait g UK başına biyogaz (ml biyogaz / g UK) ve metan (ml CH_4 / g UK) üretimleri	93
Tablo 4.32 Mezofilik H_2SO_4 deney setine ait monomerik şeker tüketimine göre biyogaz (ml biyogaz / g şeker) ve metan (ml CH_4 / g şeker) üretimleri.....	94

TABLÖLAR DİZİNİ (devam)

Tablo

Sayfa

Tablo 4.33 Mezofilik HCl deney setine ait g UK başına biyogaz (ml biyogaz/g UK) ve metan (ml CH₄/g UK) üretimleri.....99

Tablo 4.34 Mezofilik HCl deney setine ait monomerik şeker tüketimine göre biyogaz (ml biyogaz/g şeker) ve metan (ml CH₄/g şeker) üretimleri100

Tablo 4.35 Mezofilik HNO₃ deney setine ait g UK başına biyogaz (ml biyogaz/g UK) ve metan (ml CH₄/g UK) üretimleri.....105

Tablo 4.36 Mezofilik HNO₃ deney setine ait monomerik şeker tüketimine göre biyogaz (ml biyogaz/g şeker) ve metan (ml CH₄/g şeker) üretimleri106

Tablo 4.37 Mezofilik H₃BO₃ deney setine ait g UK başına biyogaz (ml biyogaz/g UK) ve metan (ml CH₄/g UK) üretimleri.....111

Tablo 4.38 Mezofilik H₃BO₃ deney setine ait monomerik şeker tüketimine göre biyogaz (ml biyogaz/g şeker) ve metan (ml CH₄/g şeker) üretimleri112

Tablo 4.39 Mezofilik NaOH deney setine ait g UK başına biyogaz (ml biyogaz/g UK) ve metan (ml CH₄/g UK) üretimleri.....117

Tablo 4.40 Mezofilik NaOH deney setine ait monomerik şeker tüketimine göre biyogaz (ml biyogaz/g şeker) ve metan (ml CH₄/g şeker) üretimleri118

Tablo 4.41 Termofilik CS deney setine ait g UK başına biyogaz (ml biyogaz/g UK) ve metan (ml CH₄/g UK) üretimleri.....123

Tablo 4.42 Termofilik H₂SO₄ deney setine ait g UK başına biyogaz (ml biyogaz/g UK) ve metan (ml CH₄/g UK) üretimleri.....129

TABLÖLAR DİZİNİ (devam)

Tablo

Sayfa

Tablo 4.43 Termofilik H_2SO_4 deney setine ait monomerik şeker tüketimine göre biyogaz (ml biyogaz / g şeker) ve metan (ml CH_4 / g şeker) üretimleri..... 130

Tablo 4.44 Termofilik HCl deney setine ait g UK başına biyogaz (ml biyogaz / g UK) ve metan (ml CH_4 / g UK) üretimleri 135

Tablo 4.45 Termofilik HCl deney setine ait monomerik şeker tüketimine göre biyogaz (ml biyogaz/g şeker) ve metan (ml CH_4 /g şeker) üretimleri..... 136

Tablo 4.46 Termofilik HNO_3 deney setine ait g UK başına biyogaz (ml biyogaz/g UK) ve metan (ml CH_4 /g UK) üretimleri 141

Tablo 4.47 Termofilik HNO_3 deney setine ait monomerik şeker tüketimine göre biyogaz (ml biyogaz / g şeker) ve metan (ml CH_4 / g şeker) üretimleri..... 142

Tablo 4.48 Termofilik H_3BO_3 deney setine ait g UK başına biyogaz (ml biyogaz/g UK) ve metan (ml CH_4 /g UK) üretimleri 147

Tablo 4.49 Termofilik H_3BO_3 deney setine ait monomerik şeker tüketimine göre biyogaz (ml biyogaz / g şeker) ve metan (ml CH_4 / g şeker) üretimleri..... 148

Tablo 4.50 Termofilik NaOH deney setine ait g UK başına biyogaz (ml biyogaz / g UK) ve metan (ml CH_4 / g UK) üretimleri 153

Tablo 4.51 Termofilik NaOH deney setine ait monomerik şeker tüketimine göre biyogaz (ml biyogaz/g şeker) ve metan (ml CH_4 /g şeker) üretimleri..... 154

Tablo 5.1 Mezofilik deney setine ait ortalama metan (ml CH_4 /g UK) verimleri 166

TABLÖLAR DİZİNİ (devam)

Tablo

Sayfa

Tablo 5.2 Termofilik deney setine ait ortalama metan (ml CH ₄ /g UK) verimleri	
.....	166



KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
SKH	Sürdürülebilir Kalkınma Hedefleri
UYA	Uçucu Yağ Asidi
TK	Toplam Katı
UK	Uçucu Katı
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
NDF	Nötral Deterjan Lifi
ADF	Asit Deterjan Lifi
ADL	Asit Deterjan Lignin Tayini
MTBE	Metil Tert Bütıl Eter



1. GİRİŞ

Enerji, toplumların sosyal evrimine ve ekonomik gelişimine katkıda bulunan dünyadaki tüm ekosistemlerin temel bir bileşenidir (Wu et al., 2018). Tüm dünyada nüfus, sanayileşme ve teknolojik gelişmeler gibi parametrelere bağlı olarak enerji ihtiyacı giderek artmaktadır. Yoğun enerji tüketimi ve talebi nedeniyle enerji ihtiyacı petrol, doğal gaz ve kömür gibi sürdürülebilir ve yenilenebilir olmayan fosil yakıtlardan karşılanmaktadır (Goswami et al., 2016). Geride bırakılan yarım yüzyılda enerji yaklaşık %85-93 oranında fosil kaynaklardan sağlanmıştır (López-Bellido, Wery, & López-Bellido, 2014). Günümüzde ise talep edilen enerjinin yaklaşık %88'i fosil kaynaklardan elde edilmekte ve güncel araştırmalar bu oranın 2050 yılına kadar artış göstereceğini ortaya koymaktadır (Bharathiraja et al., 2018).

Her geçen yıl artış gösteren enerji talebinin fosil kökenli kaynaklardan karşılanıyor olması ve bahsi geçen bu kaynakların yoğun bir şekilde tüketiliyor olması nedeniyle son yıllarda çeşitli çevresel sorunlarla karşılaşmaktadır. Fosil kökenli kaynakların kullanımının çevre ve insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkilerinin yanında küresel iklim değişikliğine de olumsuz yönde katkıda bulunmaktadır (Panwar, Kaushik, & Kothari, 2011; Acquadro et al., 2013). Son 40 yılda endüstriyel faaliyetler ve fosil yakıt kullanımı sonucu sera gazı emisyonlarında %78'e varan artış gözlenmiştir (Peter, Helming, & Nendel, 2017). Uzun yıllardır atmosferdeki karbondioksit (CO₂) ve diğer sera gazlarının konsantrasyonlarını azaltma çabaları dünya çapında dikkat çekmiştir (Lal, 2005). Artan fosil yakıt maliyetleri ve olumsuz çevresel etkilerden dolayı bilim insanları yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji kaynaklarına odaklanmışlardır (Jin et al. 2017; Bharathiraja et al. 2018). Dünyada toplam enerji üretiminin %13,4'ü yenilenebilir enerji kaynaklarından, kalanı ise fosil kaynaklardan karşılanmaktadır (Spence, Blanco Madrigal, Patil, & Bajón Fernández, 2019). Birçok gelişmiş ülkede mevzuat ve politika teşviklerinin yenilenebilir enerji kullanımını sağladığı ve sera gazı salınımını azalttığı bildirilmiştir (Glithero, Wilson, & Ramsden, 2015). Araştırmalara göre yenilenebilir enerjinin küresel enerji pazarında önemli bir yer tutacağı tahmin edilmektedir (Üçtuğ & Azapagic, 2018).

Türkiye, Malezya, Rusya Federasyonu, Çin ve Avrupa dahil olmak üzere dünya çapında birçok ülke ve bölge, biyoenerji dahil olmak üzere yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmektedir (Mariusz Jerzy Stolarski, Warمیński, Krzyżaniak, Olba–Zięty, & Akincza, 2020a). Biyoenerji, fosil yakıt tüketimini ve sera gazlarının etkisini azaltmak için kullanılan yenilenebilir enerjilerden biridir (Jiang et al., 2017). Veriler, biyoenerjinin 2017 sonunda enerji sektörüne %12,4 katkı sağladığını göstermektedir (Review & Kusch-brandt, 2019). Biyoenerji sektörü 2000-2018 yılları arasında %2'lik bir büyüme oranına ulaşmış olup, tüm hammadde türleri arasında en hızlı büyüme oranına sahip sektörler sıvı biyoyakıtlar (%13) ve biyogaz (%9) olmuştur (Global Bioenergy Statistics 2020, 2020).

1970 yılından itibaren anaerobik fermantasyon süreci ile biyogaz üretimi, fosil yakıtların tükenmesi ve yenilenebilir enerjilerin elde edilmesi gibi çeşitli nedenlerle önem kazanmıştır (Herrera, Esteves, Morgado, & Esteves, 2020). Biyogaz, çeşitli biyokütlelerin anaerobik fermantasyonu yoluyla üretilmektedir. Biyokütle kaynakları, tüm dünyada yaygın olarak tarımı yapılan bitkiler, bitki artıkları ve enerji bitkilerini içermektedir (Avcıoğlu, Dayıoğlu, & Türker, 2019). Görüldüğü üzere, tarım sektörü biyokütle üretiminde oldukça umut vericidir ve veriler, tüm ana mahsullerden elde edilen biyokütlenin yıllık 4,3-9,4 milyar ton civarında olduğunu göstermektedir (World Bioenergy Association, 2019). Ayrıca, biyokütle enerjisi kullanımının sosyo-ekonomik açıdan sürdürülebilir enerji sistemlerine katkı sağlayacağı öngörülmektedir (G. Mao, Huang, Chen, & Wang, 2018).

Son zamanlarda, enerji üretimi için biyokütle kullanımı araştırmaları sosyal, ekonomik ve çevresel kaygılar nedeniyle hızla artmıştır. Amerika Birleşik Devletleri, Çin, Hindistan, Almanya ve İtalya gibi ülkeler yenilenebilir enerji çalışmalarına biyokütleyi dahil eden ülkeler arasındadır (Mariusz Jerzy Stolarski, Warمیński, Krzyżaniak, Olba–Zięty, & Akincza, 2020b). Türkiye, sahip olduğu biyokütle potansiyeli nedeniyle bu ülkeler arasında yer almaktadır (Toklu, 2017). Bu bağlamda, biyokütle enerjisinin önümüzdeki yıllarda birincil yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olması beklenmektedir.

Anaerobik fermantasyon, biyokütleyi farklı mikrobiyal yollar ve biyokimyasal reaksiyonlar yoluyla biyogaza dönüştüren karmaşık bir biyolojik süreçtir. Bu süreçte organik maddelerin ayrışması sonucu biyogaz üretimi gerçekleşmekte ve anaerobik fermantasyon farklı organik atıkların arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Biyogaz üretimi, tarımsal biyokütlenin sürdürülebilir kullanımı için de önemlidir (Amon et al., 2007a). Ayrıca, enerji bitkilerinin yetiştirilmesi, biyogaz üretimi için ana biyokütle kaynağıdır (Rodias et al., 2019). Tarımsal biyokütle kaynakları arasında enerji bitkileri kapsamlı bir şekilde araştırılmaktadır (Mayer et al., 2014). Son yıllarda *Cynara cardunculus* L. sahip olduğu özellikler nedeniyle enerji bitkisi olarak farklı disiplinlerdeki birçok araştırmacı tarafından çalışma konularına dahil edilmiştir. *Cynara cardunculus* L. sürdürülebilir üretimi sayesinde özellikle Akdeniz bölgelerinde biyogaz üretimi için umut verici bir biyokütle kaynağı olarak ön plana çıkmaktadır.

Cynara cardunculus L. başta Akdeniz, Ege ve Marmara bölgesi olmak üzere Türkiye'nin çeşitli lokasyonlarında farklı amaçlarla yetiştirilmektedir. Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (FAO)'nın 2019 verilerine göre, dünya genelinde *Cynara cardunculus* L. üretiminin %2,5'luk kısmı Türkiye'de gerçekleşmekte olup, bu tarımsal üretim sonucu elde edilen artık miktarı yılda yaklaşık olarak 225.000 tona karşılık gelmektedir (Gündoğan & Koçar, 2022). Ancak, ülkemizde *Cynara cardunculus* L. bitkisine ait artık potansiyelinin değerlendirilmesi ve bu artıkların özellikle biyogaz üretiminde kullanımına ilişkin günümüze kadar herhangi bir çalışma gerçekleştirilmemiştir. Tez çalışması kapsamında, Türkiye'nin sahip olduğu atık/artık potansiyeli de göz önünde bulundurularak *Cynara cardunculus* L. bitki kalıntılarının biyogaz üretim potansiyelinin araştırılması amaçlanmıştır. Bununla birlikte, *Cynara cardunculus* L. bitkisinin sahip olduğu lignoselülozik yapısı nedeniyle anaerobik fermantasyon aracılığıyla biyogaz üretiminde metan veriminin artırılabilmesi amacıyla farklı ön işlem uygulamaları tez çalışmalarına dahil edilmiştir. Bu yaklaşımla tez çalışmasında, *Cynara cardunculus* L. bitki atık/artıklarının sığır atığıyla birlikte fermantasyonunda, lignoselülozik biyokütleye uygulanan termo-kimyasal ön işlemlerin mezofilik (35°C) ve termofilik (55°C) sıcaklık koşullarındaki anaerobik

fermantasyon sonucu biyogaz üretimi ve metan verimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır.



2. GENEL BİLGİLER

2.1 Biyokütle Enerjisi

Biyokütle, fosil olmayan, biyolojik ve bitki kökenli, canlı organizma ve organik maddeler olarak tanımlanabilmektedir. Daha geniş bir tanımla, farklı hayvansal ve bitkisel organik atıklar, endüstriyel ve kentsel atıklar biyokütle kapsamı içerisine girmektedir. Aynı zamanda biyokütle, tüm dünyada yaygın olarak bulunabilen tarımsal bitkileri, bitki kalıntılarını ve enerji bitkilerini de kapsamaktadır. Spesifik olarak, bitkisel kökenli biyokütle fotosentez sürecinde karbon dioksitin (CO_2) yakalanarak selüloz, hemiselüloz ve lignin formunda bitki materyallerine dönüştürüldüğü, depolanmış bir güneş enerjisi kaynağı olarak da tanımlanmaktadır (Konuk, Zeren, Akpınar, & Yıldız, 2021).

Son yıllarda, tüm dünyanın karşı karşıya kaldığı iklim krizi ve küresel ısınma nedeniyle, sürdürülebilir ve yenilenebilir enerji kaynaklarına artan ihtiyaca paralel olarak, farklı biyokütle kaynaklarından elde edilebilen biyokütle enerjisine olan ilgi de giderek artmaktadır. Biyokütle enerjisini, diğer enerji kaynakları içerisinde ön plana çıkaran özellikleri, depolanabilme, karbon nötre yakınlığı ve tüm yıl boyunca çeşitli kaynaklardan elde edilebilir olmasıdır (Ozturk et al., 2017; Bajwa, Peterson, Sharma, Shojaeiarani, & Bajwa, 2018; Zafar, Sinha, Ahmed, Qin, & Zaidi, 2021). Sürdürülebilir enerji üretimindeki öneminin yanı sıra biyokütle enerjisinin verimli kullanımı ülkelerin sürdürülebilir kalkınma hedeflerine (SKH) ulaşmasında da önemli bir rol oynamaktadır (Destek, Sarkodie, & Asamoah, 2021). Özellikle biyokütle sektörü, SKH 7 - erişilebilir ve temiz enerji, SKH 8 - insana yakışır iş ve ekonomide büyüme, SKH 13 - iklim eylemi ve SKH 15 – karasal yaşam dahil olmak üzere çeşitli sürdürülebilir kalkınma hedeflerini doğrudan veya dolaylı olarak etkilemesinden dolayı büyük önem teşkil etmektedir (Vijay, Kapoor, Singh, Hiloidhari, & Ghosh, 2022).

Uzun yıllar önce, biyokütle geleneksel kullanımı nedeniyle insanoğlunun birincil yakıtı olmasına rağmen, ilerleyen yıllarda fosil yakıtların keşfi ve kullanımının yaygınlaşmasıyla önemini yitirmişti (da Silva et al., 2018). Ancak

günümüzde, biyokütle enerjisi toplam enerji tüketiminde yenilenebilir enerji kaynakları içerisinde önemli bir paya sahiptir (Kevser, Tekbaş, Doğan, & Koyluoglu, 2022). Farklı biyokütle kaynaklarından elde edilen yakıtlar, dünyadaki güncel enerji kullanımının %10-14'lük kısmını oluştururken, spesifik olarak kırsal alanlarda enerji üretiminin %90'ı, kentsel alanlarda ise %40'ı biyokütle kaynaklarından elde edilen yakıtlar sayesinde gerçekleştirilmiştir (Amjith & Bavanish, 2022). Biyokütle kaynaklarından elde edilen enerjinin, 2050 yılına kadar özellikle gelişmiş ülkelerin çoğunluğunda enerji ihtiyacının yaklaşık %50'sini karşılaması beklenmektedir (Saleem, 2022). Tüm bunlarla birlikte, biyokütle insanoğlunun en uzun süre faydalandığı önemli bir enerji kaynağı olmasına rağmen, biyokütle enerjisinin durumu her ülkenin politikası ve ilgili endüstrileri nedeniyle ülkeler arasında farklılık gösterebilmektedir (C. Yang, Kwon, Bang, Jeong, & Lee, 2022).

Çeşitli biyokütle kaynakları doğrudan ya da dolaylı olarak kullanılabilirdiği gibi, çeşitli dönüşüm yöntemleri aracılığıyla katı, sıvı ve gaz olmak üzere farklı biyoyakıt türlerine dönüştürülebilmektedir (Long, Li, Wang, & Jia, 2013; Ozcan, Öztürk, & Oguz, 2015). Biyokütle enerjisinin küçük ve büyük ölçekli üretiminde biyokimyasal ve termo-kimyasal yöntemler yaygın olarak kullanılmaktadır. Biyokimyasal dönüşüm yöntemleri biyogaz ve etanol gibi yakıt üretiminin gerçekleştiği fermantasyon yöntemini içerirken, termo-kimyasal dönüşüm yöntemleri, doğrudan yanma, piroliz, gazlaştırma, sıvılaştırma ve torrefaksiyon dahil olmak üzere biyokütlenin kimyasal ve fiziksel özelliklerini dönüştürmek için uygulanan yöntemleri içermektedir (Xu et al., 2018; Isa, Abdullah, & Ali, 2018; Tezer, Karabağ, Öngen, Çolpan, & Ayol, 2022).

2.2 Biyogaz

Biyogazın doğada oluşum süreci eski çağlardan beri bilinmektedir (Barker, 1936). Örneğin, Asur ve İran bölgesindeki tarihsel kanıtlar biyogazın MÖ 10. yüzyılda banyo suyunu ısıtmak için kullanıldığını gösterirken, Orta Çağ'da Jean Baptiste van Helmont, göl gibi durgun sularda organik maddelerin bozunması sonucu yanıcı gaz üretiminin gerçekleştiğini gözlemlemiştir. Bununla birlikte

Alessandro Volta, bataklıklarda ortaya çıkan yanıcı gaz üzerinde bir dizi deney gerçekleştirerek, bozunmuş organik madde ile gaz üretimi arasında doğrudan bir ilişki gözlemlemiştir. Son olarak, 1808 yılında Humphry Davy, anaerobik fermantasyon sonucu sığır gübresinden metan üretiminin gerçekleştiğini keşfetmiştir (Meegoda, Li, Patel, & Wang, 2018). Günümüzde ise anaerobik fermantasyon süreci ile biyogaz üretimine olan ilgi, 1970'lerden itibaren fosil yakıtların tükenmesi, organik maddelerin sürdürülebilirliği ve yenilenebilir enerjilerin elde edilmesi gibi çeşitli nedenlerle önem kazanmıştır (Herrera et al., 2020).

Anaerobik fermantasyon işlemi, doğal ortamlarda ve küçük veya büyük ölçekli kontrollü üretim için uygulanabilmektedir. Özellikle gelişmiş ülkelerde tam otomatik merkezi sistemler baskın iken, gelişmekte olan ve kırsal ülkelerde Hint-Çin tipi olarak adlandırılan küçük sistemler yaygındır (Rajendran, Aslanzadeh, & Taherzadeh, 2012). Anaerobik fermantasyonun biyogaz üretiminde sürdürülebilir atık yönetimi ile verimli bir alternatif ve çevre dostu bir teknoloji olduğu bilinmektedir. Özellikle atık/artık malzemelerin biyokütle hammaddesi olarak değerlendirilmesi hem atık yönetimi hem de çevresel açıdan önemlidir. Anaerobik fermantasyon aracılığıyla biyogaz üretim prosesi sonucunda tarımsal faaliyetlerde kullanılabilecek şekilde yüksek azot içeriğine sahip fermente gübre elde edilmektedir (Nkoa, 2014).

Biyogaz, doğrudan ve dolaylı kullanımı sayesinde yemek pişirme, ısı ve elektrik üretimi gibi amaçlar için kullanılabilmektedir. Biyogaz, enerji ve ısı üretiminde konvansiyonel yakıtların yerini alırken, otomotiv uygulamalarında da yakıt olarak kullanılmaktadır (Achinas, Achinas, & Euverink, 2017). Bu özellikleri nedeniyle biyogaz hem gelişmiş hem de gelişmekte olan ülkelerde giderek daha fazla ilgi gören önemli yenilenebilir enerji kaynaklarından biri haline gelmiştir (Bluemling, Mol, & Tu, 2013). Ayrıca, tarımsal ve hayvansal kaynaklı biyokütle kaynaklarından ve enerji bitkilerinden anaerobik çürütme yoluyla elde edilen biyogaz, enerji üretiminde de önemli bir rol oynamaktadır (Weiland, 2010). Diğer bir deyişle, düşük maliyetle enerji üretimi, tarımsal, endüstriyel ve evsel

atıklar gibi faydaları nedeniyle biyogazın kullanımı tüm dünyada hızla artmaktadır.

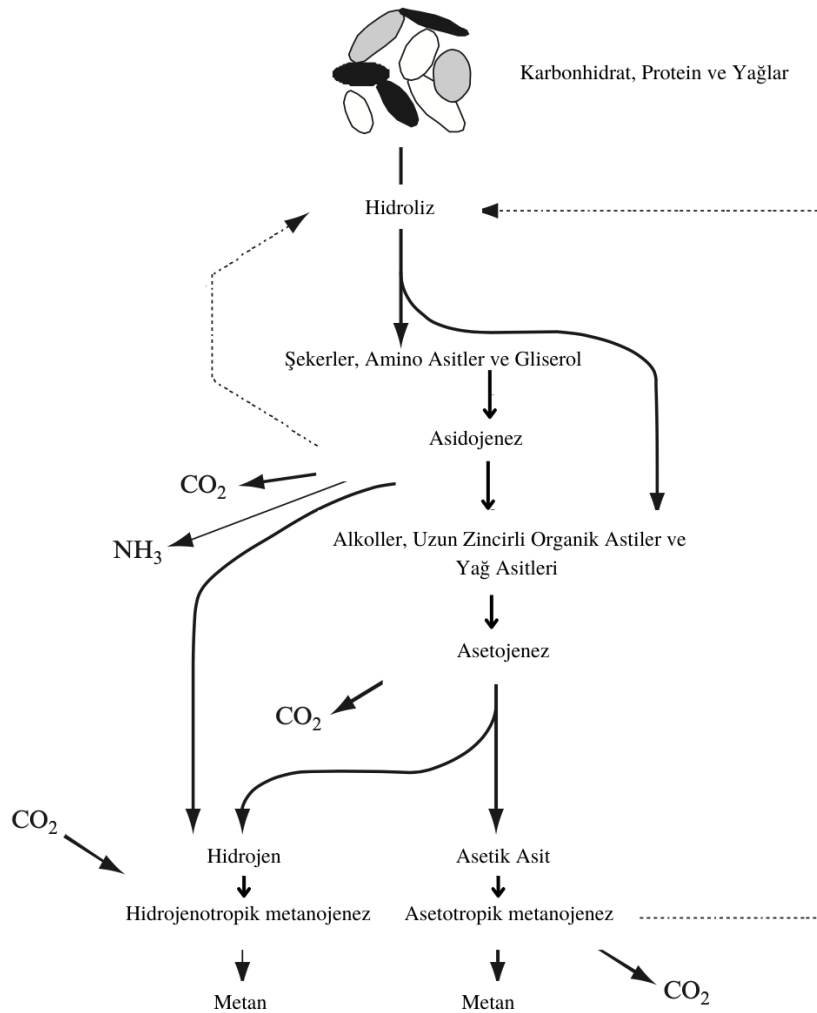
Tarımsal kökenli atıklar ve hayvan gübresi biyogaz üretiminde hammadde olarak kullanılmaktadır (González-García, Bacenetti, Negri, Fiala, & Arroja, 2013). Özellikle, biyogaz üretim performansını artırmak için farklı organik atıkların birlikte fermentasyonu gerçekleştirilmekte ve genel olarak, birlikte fermentasyonda temel hammadde (hayvan gübresi veya kanalizasyon çamuru) ve ikincil hammadde (tarım veya gıda atığı) kullanılmaktadır (Valenti et al., 2018). Biyogaz üretim süreçlerinde kullanılan farklı biyokütle kaynaklarının yanı sıra minimum üretim girdisi ve yüksek biyokütle potansiyeli olan ürünlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu kapsamda enerji bitkileri biyogaz üretim prosesinde alternatif biyokütle kaynağı olarak karşımıza çıkmaktadır. Çalışmalar, tarımsal atıklar/artıklar ve hayvan gübresinin değerlendirilemediğinde ciddi çevre sorunlarına ve enerji kaybına neden olduğunu ve bu atıkların sadece biyogaz üretimine değil aynı zamanda emisyon azaltımına da yardımcı olduğunu göstermektedir (Zou & Kang, 2018). Biyogaz, fosil yakıtlardan kaynaklanan sera gazı etkisi, asit yağmurları ve ozon tabakasının incilmesi gibi çevresel sorunlara neden olmadığı için anaerobik fermentasyon aracılığıyla biyogaz üretiminin gelecekteki enerji talebinin karşılanmasında önemli rol oynayacağı düşünülmektedir (Khalid, Arshad, Anjum, Mahmood, & Dawson, 2011). Sahip olduğu çeşitli uygun tarımsal hammadde ve kapalı bir gıda döngüsü potansiyeli gibi özellikleri, biyogaz üretimini çevre dostu teknolojilerden biri olarak ön plana çıkarmaktadır (Bauer et al., 2010).

2.3 Biyogaz Üretiminin Biyokimyası

Biyogaz, anaerobik fermentasyon sürecinin sonucunda ortaya çıkmaktadır. Anaerobik fermentasyon, organik karbonun oksidasyon ve indirgeme reaksiyonlarıyla metan (CH_4) ve karbon dioksit (CO_2) dönüştürüldüğü bir süreç olarak adlandırılmaktadır (Kougiyas & Angelidaki, 2018). Biyogaz içeriğinin bileşimi, anaerobik fermentasyonda yer alan hammaddenin içeriği gibi parametrelere bağlı olarak değişmekte ve genellikle %50-75 metan (CH_4), %25-

50 karbondioksit (CO_2) ve su (H_2O), hidrojen sülfür (H_2S) ve amonyak (NH_3) gibi eser bileşenlerden oluşmaktadır (Surendra, Takara, Hashimoto, & Khanal, 2014).

Anaerobik fermentasyon aracılığıyla gerçekleşen biyogaz üretim süreci, birbirinden farklı mikrobiyal yollar ve çeşitli biyokimyasal reaksiyonların meydana geldiği çok basamaklı biyolojik bir süreç olarak tanımlanabilmektedir. Anaerobik fermentasyon süreci; hidroliz, asidojeniz, asetojeniz ve metanojeniz olmak üzere 4 aşamaya ayrılmaktadır. Şekil 2.1’de anaerobik fermentasyon aracılığıyla metan üretiminin biyokimyası verilmektedir.



Şekil 2.1 Anaerobik fermentasyon sürecindeki temel basamaklar (Angelidaki, Karakashev, Batstone, Plugge, & Stams, 2011)

Anaerobik fermantasyonun ilk iki adımı olan hidroliz ve asidojenez basamağında karbohidrat, protein ve yağ gibi polimer yapıdaki bileşenler kısa zincirli yağ asitlerine, alkollere dönüştürülecek olan monomerlere (uzun zincirli yağ asitleri, gliserol, amino asitler, şekerler vb.) indirgenmektedir. Asetojenez aşamasına gelindiğinde ise asetojenler tarafından metanojenler tarafından kullanılacak olan asetat, karbondioksit ve hidrojen oluşturulmaktadır (Angelidaki, Karakashev, Batstone, Plugge, & Stams, 2011). Anaerobik fermantasyonun metanojenez aşamasındaysa adından da anlaşılacağı üzere, metanojenler tarafından metan (CH_4) üretimi gerçekleştirilmektedir. Anaerobik fermantasyon sürecinde üretilen metanın (CH_4) büyük bir kısmını asetat oluştururken, bu bileşen organik maddelerin anaerobik fermantasyonunda önemli bir rol oynamaktadır. Asetatın anaerobik fermantasyonda rol oynayan mikroorganizmalar tarafından üretim ve tüketimi asidojenez, asetojenez ve metanojenez aşamalarındaki çeşitli parametrelere bağlı olarak değişmektedir (Pan et al., 2021).

Hidroliz süreci anaerobik fermantasyon aracılığıyla biyogaz üretimindeki ilk aşama olup, bu aşamadaki dönüşüm süreci, *Clostridia* sp., *Micrococci* sp., *Bacteroides* sp., *Butyrivibrio* sp., *Fusobacterium* sp., *Selenomonas* sp., *Streptococcus* sp. gibi hidrolitik bakteriler ile sağlanmakta ancak değişebilecek olan fermantasyon koşulları nedeniyle mikrobiyal ortam değişebilmekte ve zenginleşebilmektedir. Bahsi geçen bu hidrolitik mikroorganizmalara ilave olarak, *Neocalimastix*, *Piromyces* ve *Orpinomyces* gibi anaerobik mantarlar, fermantasyon ortamında selülozik kökenli materyalin varlığında sahip oldukları güçlü enzim sistemleri sayesinde selülozik kökenli substratların hidrolizinde önemli bir rol oynamaktadır (Menzel, Neubauer, & Junne, 2020). Ayrıca hidroliz süreci, karbohidrat, protein ve yağlar gibi karmaşık bileşiklerin mono- ve disakkaritlere dönüşmesini sağlayan, fermentatif bakteriler tarafından salgılan selülaz, selobiaz, ksilanaz, amilaz, proteaz, lipaz gibi ekzoenzimlerin üretilmesini gerektirmektedir (Náthia-Neves, Berni, Dragone, Mussatto, & Forster-Carneiro, 2018). Anaerobik fermantasyonun ilk aşaması olan hidroliz süreci, özellikle anaerobik fermantasyon aracılığıyla biyogaz üretiminde hız belirleyici basamaklardan biri olup, organik bileşiklerin bozunma hızı substratların doğasına

ve çözünürlüğüne bağlı olmaktadır (Angelidaki et al., 2011; Schnürer, Bohn, & Moestedt, 2016).

Hidroliz aşamasından sonra asidojenez, bir diğer deyişle fermantasyon aşaması meydana gelmektedir. Fermantasyon aşamasında, organik bileşiklerin monomerlerine indirgendiği hidroliz basamağından farklı olarak, birçok biyokimyasal reaksiyon gerçekleşmektedir. Anaerobik fermantasyonun diğer basamaklarında da olduğu gibi, hidroliz sürecinde hidrolitik bakteriler tarafından kompleks yapılı organik bileşiklerin indirgendiği daha basit yapılı bileşikler, fermantasyon aşamasında rol oynayan farklı mikroorganizma grupları tarafından substrat olarak kullanılmaktadır. Asidojenez aşamasında rol oynayan mikroorganizmaların birçoğu Firmicutes, Bacteroidetes, Proteobacteria, Chloroflexi ve Actinobacteria filumlarına dahil olmakta ve bu filumların altında genellikle *Clostridium* sp., *Bacillus* sp., *Bacteroides* sp., *Proteiniphilum* sp., *Desulfovibrio* sp., *Geobacter* sp., *Chloroflexus* sp., ve *Mycobacterium* sp. cinsleri yer almaktadır (Leng et al., 2018). Hidroliz aşamasında meydana gelen hidrolize ürünler (amino asitler, basit şekerler, uzun ve kısa zincirli yağ asitleri, alkoller, organik asitler vb.), asidojenez aşamasında fermentatif bakteriler tarafından fermente edilerek yan ürün olarak asetat, karbondioksit (CO₂) ve hidrojen (H₂) ile birlikte, ara ürün olarak uçucu yağ asitleri de (UYA) meydana gelmektedir (Zhu, Angelidaki, 2018). Genellikle, asidojenez ve asetojenez aşamaları arasında net bir ayrım yapabilmek her zaman mümkün olmamaktadır. Anaerobik fermantasyon sürecinin bu iki aşamasında gerçekleşen reaksiyonlar sırasında asetat ve hidrojen (H₂) üretilmekte ve bu nedenle, her iki aşamada metanojenik mikroorganizmalara substrat sağlamaktadır (Bajpai, 2017).

Asidojenez aşamasında oluşturulan ürünler, anaerobik oksidasyon reaksiyonlarıyla yıkıma uğratılmaktadır. Asetojenez olarak adlandırılan bu süreç, karbondioksitin (CO₂) indirgenmesi ve organik asitlerden asetat oluşumunu ifade etmektedir. Asetojenez sürecinde asetat hidrojen üreten ve hidrojen kullanan asetojenik mikroorganizmalar (asetojenler) tarafından meydana getirilmektedir. Asidojenez, yani fermantasyon aşamasında üretilen fermantasyon ürünleri, hidrojen üreten asetojenik mikroorganizmalar tarafından da kullanılmaktadır.

Asetojenez sırasında, asetojenler üzerinde toksik etki gösterebilecek hidrojen açığa çıkmakta ve anaerobik fermantasyonun bu aşamasında asetojenler, metan (CH_4) üretimini gerçekleştiren metanojenlerle sintrofik bir ilişki içerisinde olmakta (Krzysztof Ziemiński, 2012) ve süreç, anaerobik fermantasyon aracılığıyla biyogaz üretimi için oldukça önemli bir aşamayı ifade etmektedir.

Anaerobik fermantasyonun son aşaması olan metanojeniz, metanojenik mikroorganizmalar tarafından metan (CH_4) üretiminin gerçekleşmesini kapsamaktadır. Metanojeniz aşamasında, anaerobik fermantasyon sürecinin diğer basamaklarında oluşan substratlardan metan (CH_4) üretimi gerçekleştirilmekte ve yalnızca bazı bakteri grupları asetik asitten (CH_3COOH) metan (CH_4) üretebilmesine rağmen, anaerobik fermantasyon sürecinde ortaya çıkan metanın (CH_4) büyük bir kısmı, asetik asitin heterotrofik metanojenler tarafından dönüşümünden meydana gelmektedir (Demirel & Scherer, 2008). Metan üretiminden sorumlu olan metanojenler, anaerobik fermantasyon sürecinde rol oynayan diğer bakteri grupları ve mikroorganizmalardan farklı olarak, benzersiz bir hücre duvarı ve zarlarının yanı sıra farklı enzim ve metabolik yollara sahiptir (Moissl-Eichinger et al., 2018). Günümüze kadar kültüre alınabilmiş metanojenler Archaea domainin Euryarchaeota sınıfında yer alan Methanobacteriales, Methanococcales, Methanomicrobiales, Methanosarcinales, Methanopyrales, Methanocellales ve Methanomassiliicoccales takımlarında yer almaktadır. Metanojeniz sürecinde metan üretimi, bu takımlar içerisine dahil olan metanojenlerin metan üretiminde kullandığı substrata bağlı olarak 3 farklı yoldan ilerlemektedir. Bu yollar; (i) asetoklastik ya da asetotrofik metanojeniz (asetatın parçalanması), (ii) hidrojenotrofik metanojeniz (CO_2 'in, H_2 veya format ve nadiren etanol veya ikincil alkollere indirgenmesi) ve (iii) metilatropik metanojeniz (metanol, metillenmiş aminler veya metillenmiş sülfidler gibi metillenmiş bileşiklerin metil gruplarının indirgenmesi). Yalnızca Methanosarcinales takımı içerisinde yer alan *Methanosarcina* sp., ve *Methanosaeta* sp., cinsleri asetattan metan üretimi gerçekleştirirken, bilinen metanojenlerin birçoğu hidrojenotrofik metanojeniz aracılığıyla metan üretimi gerçekleştirmektedir. Ayrıca, Methanomassiliicoccales'in bilinen metanojenik

üyeleri ise metilatropik metanojenez sürecinde metan üretiminden sorumludur (Chojnacka et al., 2015).

2.4 Biyogaz Üretiminde Kullanılan Lignoselülozik Hammaddeler

Lignoselülozik biyokütle biyometan, biyohidrojen ve biyoetanol gibi enerji kaynaklarının üretimi için sürdürülebilir ve yenilenebilir bir hammadde olarak kabul edilmekle birlikte (Abraham et al., 2020), enerji üretiminde alternatif bir hammadde kaynağı olmasından dolayı özellikle biyogaz üretiminde yüksek bir potansiyele sahiptir (Govarthanan et al., 2022). Özellikle tarımsal atık/artıklar, çevresel ve gıda güvenliği konusunda olumsuz etkileri önleyebilme potansiyeli sayesinde önemli bir enerji kaynağı olarak ön plana çıkmaktadır (Saif et al., 2021).

Son yıllarda biyogaz üretiminde hammadde kaynağı olarak kullanılmak üzere enerji bitkileri ön plana çıkmaktadır. Enerji bitkilerinin biyogaz üretiminde biyokütle kaynağı olarak kullanımı, birlikte fermantasyona ilginç ve dikkat çekici bir alternatif olmaktadır. Özellikle anaerobik fermantasyona uygun enerji bitkileri, hayvan atıklarıyla birlikte fermantasyon aracılığıyla gerçekleştirilebilecek biyogaz üretim prosesinde yaygın olarak araştırılmaktadır (Mayer et al., 2014). İlk çalışmalar, 1930'lu yıllarda Amerika'da gerçekleştirilirken, bu çalışmaları 1950 ve sonraki yıllarda Almanya'daki farklı bitki ve bitki materyallerinin biyometan potansiyeline ilişkin araştırmalar takip etmiştir (Braun, Weiland, & Wellinger, 2010). 1990'lı yıllara gelindiğinde ise, Almanya'da spesifik olarak biyogaz üretim proseslerine enerji bitkileri dahil edilmeye başlanmış ve bu uygulamaları takip eden yıllarda geniş çaplı biyogaz üretim proseslerinin önemli bir kısmında biyokütle kaynağı olarak kullanılmaya devam etmiştir (Weiland, 2003).

Enerji bitkilerinin biyometan potansiyellerine yönelik çalışmalar incelendiğinde, literatürde farklı enerji bitkilerinin biyometan potansiyellerinin ortaya konduğu çalışmalara rastlamak mümkün olmaktadır (Amon et al., 2007b; Gissén et al., 2014; Dandikas et al., 2018; Emmerling, 2018; Meneses-Quelal, Velázquez-Martí, Gaibor-Chávez, & Niño-Ruiz, 2021; Ruf & G. Yang et al.,

2021; Espinosa-Solares et al., 2022). Araştırmalar, Avrupa’da özellikle mısır bitkisine ait atık/artık materyallerin biyogaz üretim proseslerinde biyokütle kaynağı olarak kullanıldığına işaret etmektedir (N. H. Garcia et al., 2019; Herrmann, Idler, & Heiermann, 2016). Bu uygulamalar içerisinde özellikle Almanya’da biyogaz üretim proseslerinde mısır silağı yaygın olarak kullanılmakta ve biyogaz üretiminde hammadde olarak kullanılan enerji bitkileri içerisinde %78 oranında mısır bitkisi yer almaktadır (Surendra et al., 2018). 2016 yılına ait bir araştırmada, mısır bitkisine benzer farklı enerji bitkilerinin biyogaz üretim prosesi üzerindeki enerji verimlilikleri karşılaştırılmalı olarak çalışılmıştır (Jankowski, Dubis, Budzyński, B rawski, & Bułkowska, 2016a). Bařka bir çalışmada ise geleneksel enerji bitkilerine kıyasla daha fazla ekolojik avantajlara sahip olan bir enerji bitkisi, biyogaz üretiminde hammadde kaynağı olarak araştırılmıştır (Gansberger, Montgomery, & Liebhard, 2015). Bunlara ilaveten, enerji bitkileri yetiştiriciliğinde hektar başına düşen yüksek biyokütle verimi ve düşük girdi gereksinimleri gibi parametrelerin araştırıldığı çalışmalar da yapılmıştır (Schmidt, Fernando, Monti, & Rettenmaier, 2015).

Enerji bitkilerinin yetiştirilmesi ve farklı tarımsal artıkların kullanımının, biyogaz üretiminde temel biyokütle kaynaklarını oluşturduğunu söylemek mümkündür (Rodias et al., 2019). Enerji bitkisinin sahip olduğu biyokütle verimi, biyokütlenin anaerobik fermentasyon aracılığıyla biyogaza dönüştürülebilirliği ve hektar başına düşen net enerji verimi gibi parametreler, biyogaz üretim proseslerinde bahsi geçen lignoselülozik materyallerin hammadde kaynağı olarak kullanılmasında dikkat edilmesi gereken önemli noktalar olarak ön plana çıkmaktadır (Lehtom ki, 2006). Bu parametrelere ilave olarak, biyogaz üretiminde maksimum verimin elde edilebilmesi için hammadde kaynağı olarak kullanılan bitkin türü, hasat zamanı, biyogaz prosesi öncesi saklama koşulları ve bitkinin kimyasal bileşimi gibi faktörlerin de göz önünde bulundurulması gerekmektedir (Amon et al., 2007a).

Araştırmalar, hayvan atıklarının enerji bitkileriyle birlikte fermentasyonu sonucu biyogaz üretiminde verim artışlarının olduğuna işaret etmektedir (Nges & Björnsson, 2012). Farklı  alışmalar, enerji bitkilerinin özellikle sığır atığıyla

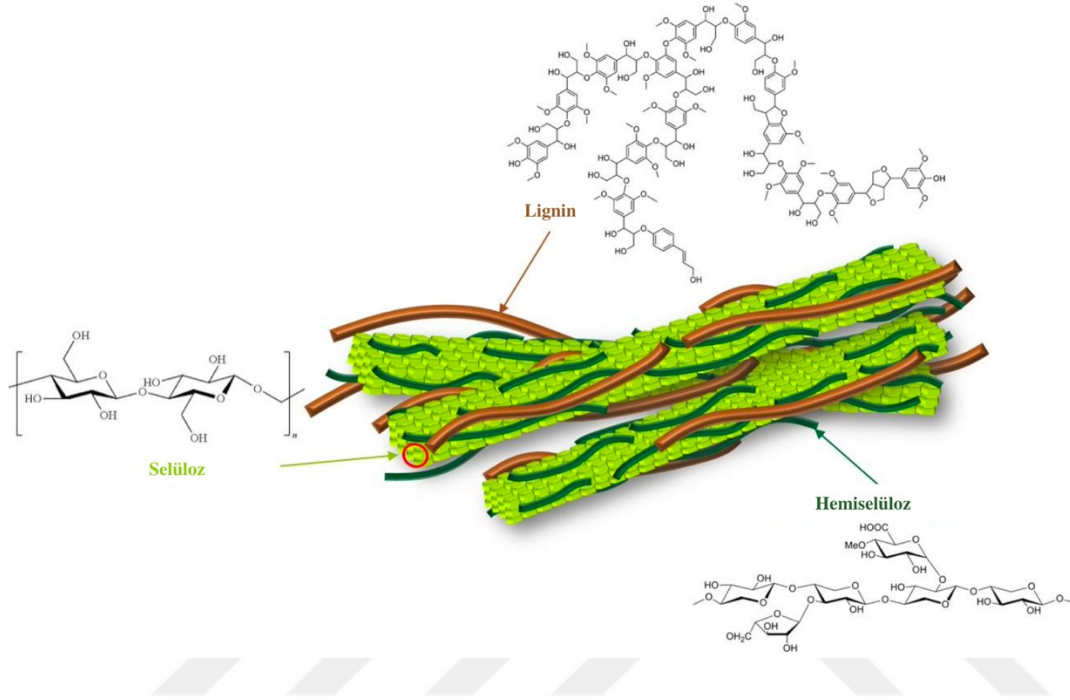
birlikte fermantasyonunun biyogaz üretiminde metan verimini artırdığını ortaya koymuştur (Oliveira, Gominho, Diberardino, & Duarte, 2012).

Enerji bitkilerinin de dahil olduğu lignoselülozik biyokütle kaynakları, genel olarak biyogaz üretiminde yaygın olarak kullanılmasına rağmen, yapısında bulunan selüloz, hemiselüloz ve lignin gibi bileşenlerinden dolayı anaerobik fermantasyon sürecinde lignoselülozik yapının hidrolizi ve delignifikasyonu oldukça zordur. Selüloz ve ligninin suda çözünmeyen yapısı, anaerobik fermantasyon sırasında mikroorganizma ve enzimlerin nüfuz etmesine engel teşkil etmektedir (Xie, Frost, Lawlor, Wu, & Zhan, 2011). Bu durum anaerobik fermantasyonun hidroliz aşamasının uzamasına ve dolayısıyla biyogaz üretim sürecinde aksaklıklara neden olmaktadır. Bu nedenle, biyokütle bozunması ve biyogaz verimini artırabilmek amacıyla lignoselülozik biyokütle içeriğindeki polimer zincirlerinin mikrobiyal parçalanmaya maruz bırakılabilmesi için ön işlemler gerekli olmaktadır (Zheng, Zhao, Xu, & Li, 2014). Literatürde yer alan bir çok çalışma, anaerobik degradasyonu zor olan lignoselülozik yapının anaerobik fermantasyon sürecinde mikroorganizmalar tarafından biyolojik sindirimini kolaylaştıracak birkaç ön işlem yöntemlerini içermektedir (Sun, Cui, Li, Guo, & Dong, 2021). Ayrıca, son yıllarda enerji bitkilerinin ön işlem uygulamaları için özel reaktör sistemleri geliştirilmiştir (Weiland, 2003).

2.4.1 Lignoselülozik Yapı

Lignoselülozik yapı, su moleküllerinin nüfuz etmesini zorlaştıran kristal yapıdaki glikoz zincirlerinden oluşan ve lignoselülozik yapının ana bileşenini oluşturan selüloz (%40-50), ksiloz ve mannoz gibi monomerik şekerlerden oluşan hemiselüloz (%25-30) ve hemiselüloz ile birlikte selülozun etrafında bariyer oluşturan lignin (%15-20) bileşenlerinden oluşmaktadır (Anu et al., 2020; Baghbanzadeh et al., 2021). Bu bileşenler, lignoselülozik yapının %80'inden fazlasını oluşturmakta ve düşük miktardaki monosakkaritler, nişasta, protein ve yağların bulunduğu moleküler bir havuzda yerleşim göstermektedir (G. Kumar et al., 2019; Mirmohamadsadeghi et al., 2021). Selüloz ve hemiselüloz gibi hidrokarbon polimerler ve lignin gibi aromatik polimerden meydana gelen

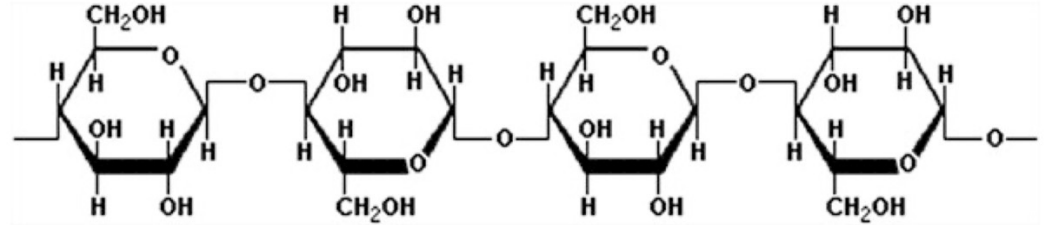
lignoselülozik yapının içeriği, lignoselülozik biyokütle kaynağına göre değişkenlik göstermektedir (Hashemi, Sarker, Lamb, & Lien, 2021). Şekil 2.2’de lignoselülozik yapı verilmektedir.



Şekil 2.2 Lignoselülozik yapı (Jensen, Rodriguez Guerrero, Karatzos, Olofsson, & Iversen, 2017)

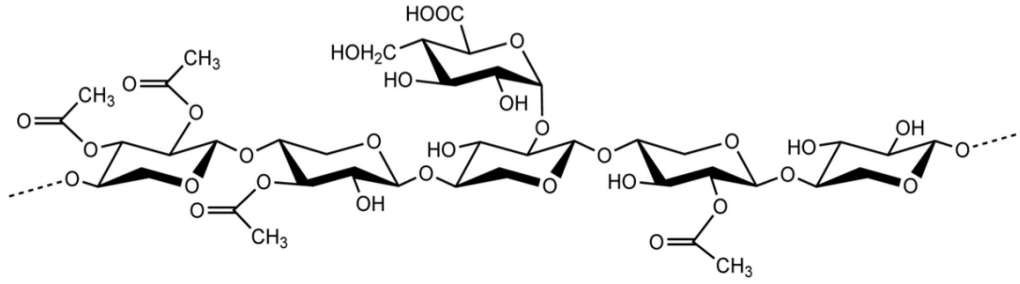
Lignoselülozik yapının ana bileşeni olan selüloz ($C_6H_{10}O_5$)_x, birbirine β -(1,4)-glikosidik bağlarla bağlı olan doğrusal D-glikoz monomer zincirlerinden oluşmakta (Raud, Kikas, Sippula, & Shurpali, 2019) ve bu zincir yapısı hidrojen bağları ile sertleştirilerek, kristal yapı oluşumu meydana gelmektedir (Paul & Dutta, 2018). Ayrıca selüloz, tekrarlayan β -(1,4)-glikosidik bağlantılı d-glikopiranoz birimlerinden oluşmakta ve her bir d-glikopiranoz birimi üç reaktif hidroksil grubu içermektedir (H. Zhu, Han, Cheng, & Sun, 2022). Aynı zamanda, selülozun kristal yapısı hidrojen bağları ile korunmakta ve bu sayede kristal yapı oksidatif strese karşı da dirençli hale gelmektedir (Paritosh et al., 2021). Selüloz zincirlerinin uzunluğu, anhidroglikoz (AGU) birimlerinin sayısına bağlı olmakta ve selülozun sahip olduğu AGU birimlerinin sayısı, selülozun polimerizasyon derecesini temsil etmektedir (Han, Zhu, & Cheng, 2022). Lignoselülozik

biyokütle yapısında bulunan selüloz, malzeme bilimi ve mühendislik alanlarında sıklıkla kullanılmaktadır (Gokce Bahcegul, Bahcegul, & Ozkan, 2022). Şekil 2.3'te, selülozun moleküler yapısı verilmektedir.



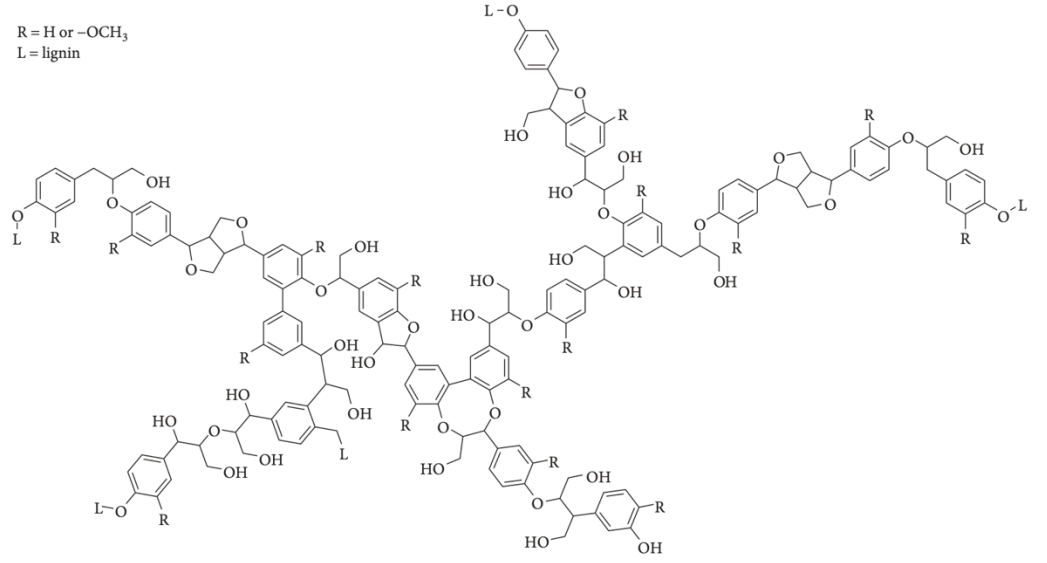
Şekil 2.3 Selülozun moleküler yapısı (Bajpai, 2016)

Hemiselüloz, yapısında heksozlar (glukoz, mannoz ve galaktoz), pentozlar (ksiloz ve arabinoz) ve az miktarda diğer sakkaritler (ramnoz ve fruktoz) bulunan heterojen bir polisakkarit olup, aynı zamanda bazı üronik asit ve asetil gruplarını içermektedir (Chen, Wang, Cheng, & Zhou, 2022). Hemiselüloz yapısında bulunan bu monosakkaritlerin, yapıdaki dağılımı bitki ve hücre türüne göre değişkenlik göstermektedir (Scapini et al., 2021). Hemiselüloz, selüloz ile lignine sırasıyla hidrojen ve kovalent bağlarla bağlanarak (Yue et al., 2022), bu iki yapı arasında bir bağlantı görevi görmekte ve kurmuş olduğu bu bağlantı sayesinde lignoselülozik yapının sağlamlığını sağlamaktadır (Ehite, Drumm, & Abdoulmoumine, 2021). Dallı ve amorf bir yapıya sahip olan hemiselüloz, lignoselülozik yapının diğer ana bileşenleri olan selüloz ve ligninle kıyaslandığında çok daha düşük bir polimerizasyon derecesine sahiptir (Luo et al., 2019). Şekil 2.4'te hemiselülozun moleküler yapısı verilmektedir.



Şekil 2.4 Hemiselülozun moleküler yapısı (Hu, Fang, Du, Luo, & Guo, 2020)

Lignoselülozik yapının bir diğer bileşeni olan lignin, sahip olduğu üç boyutlu heterojen yapısı sayesinde selüloz ve hemiselüloz arasındaki boşlukları doldurarak herhangi bir bozulmaya karşı selülozunun yapısını korumakta (C. Wang et al., 2019) ve aynı zamanda bitki hücre duvarının mekanik gücünü artırmaktadır (J. Zhang, Wang, Du, & Qu, 2020). Hücre duvarının sağlamlığına katkıda bulunmasının yanı sıra selüloz ve hemiselüloz bileşenlerini bitki patojenlerinin saldırısına karşı da korumaktadır (dos Santos, Ximenes, Kim, & Ladisch, 2019). Lignin yapısı, p-kumaril, koniferil ve sinapil gibi üç ana hidroksisinnamil alkolden oluşmakta (Sheng et al., 2021) ve ayrıca tipik olarak, guayasil (G), siringil (S) ve p-hidroksifenil (H) birimlerini içermektedir (Yuan et al., 2022). Lignoselülozik yapı bileşenlerinden hemiselüloz, selüloz ile hidrojen bağlarıyla birbirine bağlanmaktayken, lignin ve hemiselüloz spesifik olarak birbirine ester bağlarıyla bağlanmaktadır (Yu, Paterson, Blamey, & Millan, 2017). Lignin bileşeninin fonksiyonel çeşitliliği sayesinde biyoyakıt, kimyasal, kompozit üretimi ve özellikle fenolik ve aromatik bileşiklerin üretimi için substrat olarak kullanılabilir (Ma et al., 2022). Şekil 2.5'te ligninin moleküler yapısı verilmektedir.



Şekil 2.5 Ligninin moleküler yapısı (Lu et al., 2017)

2.4.2 Enerji bitkileri

Enerji bitkileri, geleneksel gıda ve yem bitkilerinin aksine, enerji üretiminde hammadde olarak kullanılmak üzere yetiştirilen bitkileri ifade etmektedir (Peter et al., 2017). Genel bir ifadeyle, bu bitkiler ürünün sahip olduğu biyokütle verimini artırabilmek ve diğer bitki özelliklerini optimize edebilmek için yetiştirilmektedir (Kocar, 2008). Enerji mahsulü terimi, lignoselülozik biyokütle üreten bitkileri tanımlamak için de kullanılmaktadır (Lewandowski, 2016). Enerji bitkilerinde yüksek enerji oranı ve enerji verimliliği ile düşük enerji girdileri gibi bazı özellikler ön plana çıkmaktadır (Finnan & Styles, 2013). Bu özelliklere ek olarak, ideal enerji bitkilerinin verimli ve marjinal alanlarda ekime uygun olması gerekmektedir (Chmelíková & Wolfrum, 2019). Enerji bitkileri farklı parametreler açısından değerlendirilebilmeli ve sürdürülebilir enerji üretiminde kullanım şekilleri belirlenmelidir (Fazio & Monti, 2011). Fosil kaynakların yerini alma ve sera gazı emisyonlarının azaltılmasına katkıda bulunma gibi kriterler de, enerji üretim süreci için uygun enerji bitkilerinin seçiminde önemlidir (Boehmel, Lewandowski, & Claupein, 2008). Aynı zamanda, diğer hammadde kaynaklarından farklı olarak enerji bitkileri, en düşük maliyetle yetiştirilebilmelidir (Hallam, Anderson, & Buxton, 2001).

Enerji bitkileri; yağ bakımından zengin ürünler, şeker bakımından zengin ürünler ve lignoselülozik ürünler olarak üç kategoride değerlendirilmektedir (Haggerty, 2011). Ayrıca enerji bitkileri, yaşam döngülerine göre yıllık ve çok yıllık enerji bitkileri olarak da sınıflandırılabilir (Paschalidou, Tsatiris, Kitikidou, & Papadopoulou, 2018). Bazı çalışmalarda enerji bitkileri; i) *Salix* sp., *Populus* spp., ve *Robinia pseudoacacia* sp. gibi hızlı büyüyen bitkiler, ii) *Helianthus tuberosus* L., *Helianthus salicifolius* ve *Silphium perfoliatum* L. gibi çok yıllık bitkiler, iii) *Miscanthus*, *Arundo donax* L. gibi bitkiler olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır (Mariusz J. Stolarski, Śnieg, Krzyżaniak, Tworkowski, & Szczukowski, 2018).

Biyoenerji üretimi ile ilgili araştırmalar, enerji üretiminin şeker açısından zengin ürünlere kıyasla çok yıllık ve hızlı büyüyen bitkiler ile yapıldığını göstermektedir (W. Li, Ciaş, Makowski, & Peng, 2018). Çok yıllık bitkilerden elde edilen biyokütle, katı yakıt veya pellet olarak kullanılmaktadır (Mariusz J. Stolarski, Krzyżaniak, Warمیński, Tworkowski, Szczukowski, et al., 2017). Çok yıllık enerji bitkileri, sıvı yakıt üretimi için alternatif bir hammadde olarak ön plana çıkmaktadır (Smith, Current, Schulman, & Easter, 2018). Sıvı ve gaz biyoyakıtlara ek olarak, farklı ürünlerin üretimi için de hammadde olarak kullanılabilir (Mariusz J. Stolarski, Krzyżaniak, Warمیński, Tworkowski, & Szczukowski, 2017). Çok yıllık bitki türlerinden elde edilen lignoselülozik malzemenin tek yıllık bitkilere göre yenilenebilir enerji üretimi için daha uygun olduğu ortaya konmuştur (Heaton et al., 2008). Bu bağlamda, çok yıllık enerji bitkileri, birkaç yıl boyunca yeniden büyümeleri ve gelişmiş kök sistemleri sayesinde tek yıllık enerji bitkilerine göre daha avantajlı hale gelmektedir (Tilvikiene et al., 2020). Ayrıca, kısa yaşam döngüsüne sahip odunsu bitkiler ve çok yıllık çim türleri de dahil olmak üzere lignoselülozik enerji bitkileri, tek yıllık bitkilerden daha fazla çevresel sürdürülebilirliğe sahiptir (Zegada-Lizarazu & Monti, 2011). Bununla birlikte, tatlı sorgum gibi bitki türleri, yüksek biyokütle ve kuraklığa toleransları sayesinde enerji ürünü olarak hizmet edebilmekte ve özellikle çiftçiler için biyoyakıt üretiminde hammadde kaynağı olarak kullanılabilir (Bergtold, Shanoyan, Fewell, & Williams, 2017). Son

yıllarda mısır, buğday, şeker pancarı ve dev kral otu gibi bitki türleri de enerji üretiminde hammadde kaynağı olarak kullanılmak üzere yaygın olarak yetiştirilmektedir (Testa, Foderà, Di Trapani, Tudisca, & Sgroi, 2016). Enerji bitkileriyle ilgili çalışmalar, enerji üretimi amaçlı yetiştirilen ve biyokütle kaynağı olarak kullanılan enerji bitkilerinin sayısının her geçen gün giderek artış gösterdiğini işaret etmektedir.

Bu bağlamda, enerji bitkilerinden elde edilen biyokütlenin, elektrik, ısı ve ulaşım yakıtı üretiminde kullanılabilmesi sayesinde enerji bitkileri alternatif bir hammadde kaynağı özelliğine sahip olmakta ve gelecekteki biyokütle talebinin önemli bir bölümünü karşılaması beklenmektedir (Chao, Liu, Zhang, Ying, & Song, 2019). Son yıllarda elektrik üretiminin yaklaşık %1,5'u, ısı üretiminin ve sıvı ulaşım yakıtlarının %3'ü enerji bitkileri tarafından sağlanmakta ve bu oranların gelecekte artacağı tahmin edilmektedir (Del Grosso, Smith, Galdos, Hastings, & Parton, 2014). Güneş enerjisini yüksek verim, düşük su gereksinimleri ve düşük girdilerle dönüştürme yetenekleri sayesinde, enerji bitkileri tarım ve çevre için oldukça faydalıdır (Cui et al., 2018). Bu açıdan bakıldığında tarım sektörü, biyokütlenin ana tedarikçilerinden biri olarak ön plana çıkmaktadır (Jankowski, Dubis, Budzyński, Bórawski, & Bułkowska, 2016b). Ayrıca, enerji bitkilerinden elde edilen biyokütle, çiftçiler için önemli bir gelir kaynağı sağlamaktadır (Demirel & Scherer, 2009).

Araştırmalar, etanol ve biyodizel gibi birinci nesil biyoyakıtların enerji talebine önemli katkılar sağladığını, ancak lignoselülozik kaynakların da yılda $1,5 \times 10^{10}$ ton biyokütle arzı sayesinde biyoenerji üretiminde büyük bir artışa yol açtığını göstermektedir (Y. Wang et al., 2016). Diğer biyoenerji kaynaklarıyla karşılaştırıldığında, önümüzdeki yıllarda enerji bitkilerinin yeni nesil biyoyakıtların ana kaynağı olabileceği öngörülmektedir (Nie et al., 2019). Enerji bitkilerinden çeşitli biyoyakıtların üretilmesi, dünya ekonomisinin gelişmesinde ve küresel iklim değişikliğinin azaltılmasında önemli bir rol oynamaktadır (Koçar & Civaş, 2013). Farklı biyoenerji üretim teknolojileri, gelecekteki enerji taleplerini karşılayacak olsa da enerji bitkilerinden elde edilen biyokütle, sera gazı emisyonları gibi çevresel etkilerle mücadelede önemli bir etkiye sahiptir ve

yenilenebilir enerji kaynakları içindeki payı dünya çapında artmaktadır (Jaradat, 2010).

1970'li yıllardan günümüze kadar, dünya çapında birçok ülke enerji üretimi için farklı bitkilerden elde edilen biyokütle kaynaklarını artırmış ve o yıllardan beri enerji bitkileri ile ilgili çalışmalarda büyük ilerleme kaydedilmiştir (Solano et al., 2010). Biyokütle üretiminde *Cynara cardunculus* L. ile ilgili çalışmalar ise 1980'li yıllarda başlamıştır (Cravero et al., 2012). *Cynara cardunculus* L., çoklu kullanımının yanı sıra Akdeniz iklimine uygun dağılım ve büyüme döngüsü sayesinde biyokütle üretimi için ideal bir aday haline gelmiştir. Aynı zamanda *Cynara cardunculus* L., diğer ürünlere göre daha az azota ihtiyaç duyması, ekim sırasında herhangi bir kimyasal madde kullanılmaması ve sulama gerektirmeden yüksek biyokütle verimine sahip olması gibi çevre dostu özellikleri ile, diğer enerji bitkileri içerisinde biyoenerji üretimi için yetiştirilmeye son derece uygun bir bitki olarak ön plana çıkmaktadır (Archontoulis, Danalatos, Struik, Vos, & Yin, 2008; Grammelis, Malliopoulou, Basinas, & Danalatos, 2008). Geçmiş yıllardaki çalışmalar, *Cynara cardunculus* L. biyokütle veriminin, bitkinin yetiştigi bölgedeki yağış miktarına bağlı olarak 14 ton kuru madde ha⁻¹ yıl⁻¹ olduğunu göstermektedir (J. Fernández, Hidalgo, Del Monte, & Curt, 2005).

2.4.3 *Cynara cardunculus* L.

Cynara, Akdeniz bölgesine özgü sekiz cins ve dört alt türü olan ve adını Ege'deki Kynara adasından alan bir cinstir (Zayed, Serag, & Farag, 2020). Spesifik olarak, Asteraceae (=Compositae) familyasının bir üyesi olan *Cynara cardunculus* L., çapraz tozlanan bir diploid tür ($2n=2x=34$) (Gatto, De Paola, Bagnoli, Vendramin, & Sonnante, 2013; Barracosa, Oliveira, Barros, & Pires, 2018) olup, Akdeniz Havzası'na özgü çok yıllık otsu bir bitki türüdür. Bu tür, küre enginar (var. scolymus L.), ekili kardon (var. altilis DC.) ve ortak ataları yabani kardon (var. sylvestris Lam.) olmak üzere üç taksonu içermektedir (Mauromicale, Sortino, Pesce, Agnello, & Mauro, 2014; Mauro et al., 2015). Çalışmalar, yabani kardonun ekilen her iki türün de atası olduğunu göstermektedir (Ierna & Mauromicale, 2010). Buna ek olarak, önceki yıllarda yapılan sistematik çalışmalar

Cynara cardunculus L.'un coğrafi dağılımına göre iki alt türe (subsp. *flavescens* ve subsp. *cardunculus*) ayrılabilceğini göstermektedir (Fernandez & Marquez, n.d.). *Cynara cardunculus* L.'un tarımı geleneksel olarak sebze yetiştiriciliği şeklinde yapılmaktadır ve bu bağlamda yaygın olarak 'kardon' olarak anılırken, enerji amaçlı yetiştirilmesi durumunda ise 'Cynara' adı tercih edilmektedir (J. Fernández & Curt, 2005). Yaygın olarak 'Cynara' veya 'Cardoon' olarak bilinen *Cynara cardunculus* L., sonbahardan yazı kadar uzun vadeli bir büyüme döngüsüne sahiptir (Sanz et al., 2016).

Cynara cardunculus L. türleri, çeşitli çevresel koşullara ve stres ajanlarına adapte olma yeteneğinden dolayı neredeyse dünyanın her yerine dağılmıştır (Mandim et al., 2021). *Cynara cardunculus* L. bitkisi sonbahar, kış ve ilkbahar aylarında yetişip gelişmekte ve sonra yaz aylarında hasat edilebilmektedir (Archontoulis, Struik, Vos, & Danalatos, 2010). *Cynara cardunculus* L., tohumların çimlenmesi ile vejetasyon döngüsüne başlamakta ve kışın, bitki yaprak rozete sahip olmaktadır. Daha sonra ilkbaharda bitki sapı büyümekte, yaz aylarında ilk kapitula şekillenmekte ve bu döngüden sonra bitkinin toprak üstü kısmı, kökler uykuya geçerken kurumaya başlamaktadır (Mañas, Castro, & De Las Heras, 2014). Görünüşte *Cynara cardunculus* L. yeterince olgunlaştığında oldukça dallı bir gövdeye sahip olup, yaklaşık 2 metre uzunluğa ulaşmakta (Gominho, Curt, Lourenço, Fernández, & Pereira, 2018) ve kök sistemi 7 metre derinliğe kadar inebilmektedir (Pari, Del Giudice, Pochi, Gallucci, & Santangelo, 2016). Asteraceae familyasına ait olan *Cynara cardunculus* L. türleri genellikle dikenli, iri yapraklı, mor veya mavimsi çiçek başlarına sahiptir (Gostin & Waisundara, 2019). *Cynara cardunculus* L. bitkisinin yaklaşık %35,4 kuru ağırlığı yapraklardan oluşmaktadır (Brás, Paulino, Neves, Crespo, & Duarte, 2020). *Cynara cardunculus* L., büyük bir kök köke ve her yıl bu köklerden bir veya daha fazla rozet veren bir büyüme formuna sahiptir (Marushia & Holt, 2006).

2.4.3.1 *Cynara cardunculus* L. biyokütlesinin kullanım alanları

Biyokütlesinin farklı alanlardaki çoklu kullanımlarından elde edilen verim değerleri, *Cynara cardunculus* L.'ye olan ilgiyi her geçen gün arttırmıştır (Ierna & Mauromicale, 2010). *Cynara cardunculus* L. bugüne kadar Güney Avrupa'nın bazı bölgelerinde, özellikle İtalya, Fransa ve İspanya'da besin kaynağı olarak yetiştirilmiştir (Piscioneri, Sharma, Baviello, & Orlandini, 2000). Geleneksel olarak, *Cynara cardunculus* L. bitkisi, etli yaprak sapı için bir sebze olarak yetiştirilerek tüketilmekteyken (Lahoz, Fernández, Migliaro, Macua, & Egea-Gilabert, 2011) gıda endüstrisinde peynir üretimi için doğal peynir mayası olarak da kullanılmaktadır (Gostin & Waisundara, 2019). Akdeniz bölgesinde, *Cynara cardunculus* L. bitkisinin çiçek özleri, geleneksel peynir yapımında yaygın olarak kullanılmakta (Zikiou et al., 2020) ve süt-pıhtılaştırıcı aktiviteleri, özellikle bitkinin çiçeğinde bulunan aspartik proteazlardan kaynaklanmaktadır (Liburdi, Emiliani Spinelli, Benucci, Lombardelli, & Esti, 2018; Alavi & Momen, 2020). Uzun yıllardır *Cynara cardunculus* L. bitkisinin çiçeği, farklı peynir mayasına alternatif olarak peynir üretimi için bir enzim kaynağı olarak da araştırılmaktadır (E. Galán, Prados, Pino, Tejada, & Fernández-Salguero, 2008; Agboola, Chan, Zhao, & Rehman, 2009; Elena Galán, Cabezas, & Fernández-Salguero, 2012; Llorente, Obregón, Avilés, Caffini, & Vairo-Cavalli, 2014; Gomes et al., 2019; Barracosa, Simões, Martins, Barros, & Pires, 2021). *Cynara cardunculus* L. bitkisinin köklerinden inülin (Castellino et al., 2020) ve yapraklarından farmakolojik özelliklere sahip polifenol (Lourenço et al., 2015) eldesi gibi farklı alanlarda kullanılmıştır. *Cynara cardunculus* L., farmasötik ve nutrasötik endüstrisinde kullanılabilecek zengin bir biyoaktif bileşik kaynağı olduğu için katma değeri yüksek bir ürün olabilmektedir (S. A. Petropoulos, Pereira, Tzortzakakis, Barros, & Ferreira, 2018; Shallan, Ali, Meshrf, & Marrez, 2020). *Cynara cardunculus* L.'nin klorojenik asitler (kafeoilkinik asit, kısaca sinarin), flavonoidler (luteolin, apigenin ve naringenin) ve antosiyaninler (siyanidin, delphinidin ve peonidin) gibi biyoaktif bileşiklere benzeyen birçok bileşiğe sahip olduğu çeşitli çalışmalarla gösterilmiştir (S. Petropoulos et al., 2019; Mandim et al., 2020). Ayrıca, *Cynara cardunculus* L. yaprakları, anti-tümör ve anti-

inflatuar gibi bazı özelliklere sahip olan cynaropicrin'in ana kaynaklarıdır (Brás, Neves, Crespo, & Duarte, 2020; Brás et al., 2021). Geçmişten günümüze farklı *Cynara cardunculus* L. türlerinin ve bunların parçalarının (sap, yaprak, çiçek vb.) çeşitli fenolik bileşiklere sahip olduğu konusunda çok sayıda çalışma yapılmıştır (Barracosa et al., 2021; Castellino et al., 2020; Gomes et al., 2019; Llorente et al., 2014; Lourenço et al., 2015; S. A. Petropoulos et al., 2018). Bu fenolik bileşikler, antioksidan aktivite, sağlığı geliştirici faydalar ve besin değerleri gibi birçok özelliğe sahiptir (Avio et al., 2020; S. A. Petropoulos et al., 2018). *Cynara cardunculus* L.'un tüm organları, çoğunlukla yapraklar ve tohumlar da bu bileşikleri içerir (Graziani et al., 2020). Doğal bir herbisit olarak kullanılan siringik asit, p-kumarik asit, mirisitrin, kersetin ve naringenin gibi çeşitli fenolik bileşikler içeren *Cynara cardunculus* L.'un metanolik ekstraktları hakkında başka bir çalışma da bulunmaktadır (Graziani et al., 2020). *Cynara cardunculus* L. bitki özütü, kersetin, amentoflavon, flavon, gallik asit ve vanilik asit gibi antioksidanlar içermekte ve bu özler sayesinde bitki, AgNP'ler olarak adlandırılan gümüş nanoparçacıkların sentezinde de kullanılmaktadır (Ruíz-Baltazar et al., 2018).

Bu araştırmalara ek olarak, besin değeri ve mineraller açısından bazı özelliklerin belirlendiği ve böylece, *Cynara cardunculus* L. bitkisinin içerdiği bazı ağır metallerin tespit edildiği çalışmalar da bulunmaktadır (Machado, Cesio, & Pistón, 2017; Machado, Dol, Rodríguez-Arce, Cesio, & Pistón, 2016). Ağır metallerle ilgili olarak, önceki çalışmalar *Cynara cardunculus* L. bitkisinin çeşitli metallerin fitoekstraksiyonunda kullanıldığını göstermekte (Hernández-Allica, Garbisu, Barrutia, & Becerril, 2007; Llugany, Miralles, Corrales, Barceló, & Poschenrieder, 2012; Papazoglou, 2011) ve ayrıca son çalışmalar, *Cynara cardunculus* L.'un Pb ve Cd gibi bazı ağır metallerin yüksek fitoekstraksiyon potansiyeli sayesinde fitoremedasyon için ideal bir bitki olduğunu ortaya koymaktadır (Arena et al., 2017; del Mar Delgado et al., 2017; Sorrentino et al., 2018).

2.4.3.2 *Cynara cardunculus* L. biyokütlesinin endüstriyel kullanım alanları

Cynara cardunculus L.'un geleneksel ve çoklu kullanımlarının yanı sıra marjinal arazilerde yetiştirilmesi ve üretimde düşük veya sıfır girdi gibi özellikleri sayesinde birçok avantajı bulunmakta ve bu sayede, *Cynara cardunculus* L. özellikle Akdeniz bölgesinde ideal bir enerji bitkisi olarak ön plana çıkmaktadır (Lag-Brotons, Gómez, Navarro-Pedreño, Mayoral, & Curt, 2014). *Cynara cardunculus* L., gıda bitkisi ile rekabet etmeyen çok yıllık bir bitki olup, düşük maliyetli bir enerji bitkisi olması nedeniyle çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır (Bouriazos, Ikonmakou, & Papadogianakis, 2014). Özellikle *Cynara cardunculus* L.'un Akdeniz iklimine adaptasyonu ve çok yıllık büyüme döngüsü, enerji üretimi potansiyelini ortaya koymaktadır. *Cynara cardunculus* L.'un lignoselülozik biyokütlesi yanma, piroliz ve gazlaştırma yoluyla enerji üretimi için katı bir biyoyakıt olarak kullanılabilir (Raccuia & Melilli, 2007). Özellikle *Cynara cardunculus* L. biyokütlesinin %75'ten fazla uçucu madde içeriği, gazlaştırma işlemi için uygun bir hammadde olmasını sağlamaktadır (Serrano, Kwapinska, Horvat, Sánchez-Delgado, & Leahy, 2016). *Cynara cardunculus* L. biyokütlesini hammadde olarak kullanarak gazlaştırma deneyleri yapılmıştır (Gómez-Hernández, Serrano, Soria-Verdugo, & Sánchez-Delgado, 2016; Serrano et al., 2016; Zabaniotou, Bitou, Kanellis, Manara, & Stavropoulos, 2014).

Buna ilaveten, *Cynara cardunculus* L.'un pirolizi ile diğer enerji bitkilerinden (Christodoulou et al., 2014) daha fazla biyokömür üretilbildiği belirlenmiş ve *Cynara cardunculus* L. biyokütle pirolizinin (Morato-Godino, Sánchez-Delgado, García-Hernando, & Soria-Verdugo, 2018) çalışma parametrelerinin ve *Cynara cardunculus* L.'un termal bozunma davranışının analiz edilmesine yönelik araştırmalar yapılmıştır (Damartzis, Vamvuka, Sfakiotakis, & Zabaniotou, 2011). Bu bitki biyokütlesinin, 14,9 ile 20,3 MJ kg⁻¹ arasındaki brüt kalorifik değeri (GCV) sayesinde ısı ve güç enerjisi üretimi için iyi bir hammadde kaynağı olduğu bilinmektedir (Gominho et al., 2018). *Cynara cardunculus* L., biyorafineri

sistemlerinde (Fernandes et al., 2015) ve biyodizel üretiminde özellikle (Bouriazos et al., 2014) endüstriyel uygulamalarda kullanılabilecek çeşitli moleküller üretme kabiliyeti sayesinde temel bir hammadde haline gelmiştir. *Cynara cardunculus* L. bitkisinden elde edilen tohum yağı biyodizel üretimi için kullanılabilmektedir (Sengo et al., 2010). *Cynara cardunculus* L. biyokütlesinin yaklaşık %6'sı tohumlardan oluşmakta (Torres et al., 2013) ve bu tohumların yağ içeriğinin yaklaşık %25 oranında olduğu bilinmektedir (Alexandre et al., 2012; Koutsouki et al., 2015). *Cynara cardunculus* L. tohumlarının yağ içeriği, ayçiçeği tohumlarına çok benzemektedir ve bu da onu biyodizel üretimi için özellikle uygun hale getirmektedir (J. M. Encinar, González, Rodríguez, & Tejedor, 2002; José M. Encinar, González, Sabio, & Ramiro, 2002; Lapuerta, Armas, Ballesteros, & Fernández, 2005). Rutin biyodizel üretimine ek olarak, mevcut bir çalışma, *Cynara cardunculus* L.'tan maya biyodizel üretiminin sağlandığını göstermiştir (Barbanera et al., 2021). Ayrıca *Cynara cardunculus* L., biyoetanol üretiminde hammadde olarak kullanılmaktadır. *Cynara cardunculus* L. biyokütlesinden asit hidrolizi (Ballesteros et al., 2008; Fernandes et al., 2015; Pesce, Fernandes, & Mauromicale, 2020), enzimatik sakarifikasyon ve fermantasyon işlemi (Cotana et al., 2015; Fernandes et al., 2015) yapılarak biyoetanol elde edilmiş ve bu çeşitli ön işlemlerin sonuçları birbirleriyle karşılaştırılmıştır (Fernandes et al., 2018). Ayrıca *Cynara cardunculus* L.'tan türetilen biyoetanol, çevresel etki açısından lignoselülozik etanol ile karşılaştırılmıştır (Espada, Villalobos, & Rodríguez, 2021). Bu çalışmalara ek olarak, *Cynara cardunculus* L.'un uzun yıllardır kâğıt ve kâğıt hamuru üretimi gibi endüstriyel uygulamalarda hammadde olarak kullanıldığı bilinmektedir (Jesús Fernández, Curt, & Aguado, 2006; Gominho, Fernandez, & Pereira, 2001). *Cynara cardunculus* L. biyokütlesi hem kâğıt (Abrantes, Amaral, Costa, & Duarte, 2007; Coccia, Cotana, Cavalaglio, Gelosia, & Petrozzi, 2014; Gominho, Lourenço, Curt, Fernández, & Pereira, 2009) hem de kâğıt hamuru üretiminde (Gominho & Pereira, 2006; Ligeró, Villaverde, Vega, & Bao, 2008; Pari, Alfano, Mattei, & Santangelo, 2017; Shatalov & Pereira, 2014) yaygın olarak kullanılmıştır.

2.5 Lignoselülozik Hammaddeye Uygulanan Ön İşlemler

Farklı bitkisel atık/artıklar ve özellikle enerji bitkilerinin biyogaz üretiminde hammadde olarak kullanılması giderek yaygın hale gelmektedir. Fakat bitkisel kökenli kaynakların lignoselülozik içeriğinin karmaşık yapısı ve biyolojik bozunurluğunun yavaş gerçekleşmesi biyogaz üretimini sınırlandırmaktadır. Bugüne kadar, lignoselülozik biyokütlenin kompleks polimer matriksinin bozulması, biyokütlenin etkin olarak kullanılabilmesinin önünde ana sorun olarak kalmıştır (Ho, Ong, & Wu, 2019). Özellikle lignoselülozik biyokütlenin yapısında bulunan selüloz, hemiselüloz ve lignin gibi bileşenlerin birbiriyle olan bağlantısı (Anu et al., 2020), yapısal ve kimyasal özellikleri, enzim ve mikroorganizmalar tarafından gerçekleştirilen biyolojik bozunmaya karşı dirençli hale gelmekte ve lignoselülozik biyokütlenin yapısında bulunan bu üç bileşenin fermente edilebilir ürünlere dönüşümü için bariyer oluşturmaktadır. Özellikle selülozun kristal yapısı ve ligninin suda çözünmeyen hidrofobik yapısı, anaerobik fermantasyon sırasında mikroorganizmaların ve enzimlerin nüfuz etmesinde engel oluşturmakta (Xie et al., 2011) ve bu yüzden anaerobik fermantasyon sürecinde hidroliz basamağının uzamasına neden olmaktadır. Bu nedenle, lignoselülozik biyokütlenin özellikle anaerobik fermantasyon süreçlerinde yapısal ve bileşimsel engelleri azaltarak mikrobiyal bozunmaya maruz bırakmak için çeşitli ön işlemlerden geçirilmesi gerekmektedir (Zheng et al., 2014). Ön işlemler, anaerobik fermantasyon yoluyla biyogaz üretiminde lignoselülozik biyokütlenin bozunabilirliğini artırmak için uygulanan ek bir aşamadır (Atelge et al., 2020).

Son yıllarda, farklı lignoselülozik biyokütle kaynaklarının anaerobik fermantasyon sürecinde hidroliz sürelerini kısaltabilmek ve lignoselülozik yapıyı oluşturan bileşenlerin fermente edilebilir ürünlere dönüştürülebilirliğini hızlandırmak amacıyla çeşitli ön işlem tekniklerini içeren çalışmalar yapılmaktadır. Lignoselülozik materyallerin ön işlemlere maruz bırakılmasının temel nedenleri; dönüşüm sırasında enerji tüketiminin azaltılması, maliyetin düşürülmesi ve lignoselülozik biyokütleden doğrudan şeker elde edilmesidir (Awogbemi & Kallon, 2022). Lignoselülozik biyokütlenin sahip olduğu selüloz ve hemiselüloz gibi karbonhidrat bileşenleri, biyogaz üretiminde rol oynayan

mikroorganizmalar için önemli substratları oluşturmaktadır. Özellikle, anaerobik fermantasyon sürecinde mikroorganizmalar tarafından en fazla kullanılan bileşen glikozdur (Michalska, Bizukojć, & Ledakowicz, 2015). Bu nedenle, lignoselülozik biyokütlenin yapısal bileşenlerini mikrobiyal bozunmaya maruz bırakarak anaerobik fermantasyon verimini artırabilmek amacıyla çeşitli ön işlemler gerekli olmaktadır (Antonopoulou, Vayenas, & Lyberatos, 2020). Ön işlemler temel olarak fiziksel, kimyasal ve biyolojik ön işlem olmak üzere 3 gruba ayrılmaktadır. Biyobozunurluğun artması için ön işlemlerin seçimi, esas olarak delignifikasyon verimliliğine, ön işlem maliyetine, fermantasyon inhibitörlerinin üretilip üretilmemesine ve çevre üzerindeki etkisine bağlıdır (S. Kumar et al., 2019).

2.5.1 Fiziksel Ön İşlemler

Fiziksel ön işlem yöntemleri, biyokütleyle uygulanan ön işlemler sırasında herhangi bir mikroorganizma ya da kimyasal kullanmayı gerektirmeyen yöntemleri ifade etmektedir (Khan, Akbar, Xu, & Wang, 2021). Lignoselülozik biyokütleyle uygulanan mekanik ön işlemler, lignoselülozik biyokütlerde parçacık boyutunun küçültülmesine bağlı olarak sınıflandırılmaktadır (Arce & Kratky, 2022). Fiziksel ön işlemler arasında yer alan yontma, öğütme, ultrasonikasyon, ekstrüzyon ve mikrodalga uygulamaları gibi yöntemler lignoselülozik biyokütlenin karmaşık yapısını ve polimerizasyon derecesini azaltmaktadır (Malik et al., 2022). Lignoselülozik biyokütleyle uygulanan fiziksel ön işlemler aynı zamanda biyokütlenin boyutunu küçültmekte ve minimum faaliyet alanı yaratması nedeniyle biyokütlenin dönüştürülebilirlik oranını (X. Li et al., 2022; Thamizhakaran Stanley et al., 2022) artırmaktadır. Ayrıca bu ön işlemler, özellikle lignoselülozik biyokütle hücre duvarını ve yüzey tabakasını değiştirerek biyokütle ve mikroorganizmalar arasındaki reaksiyon alanını genişletmektedir (Mohammad Rahmani et al., 2022).

2.5.2 Kimyasal Ön İşlemler

Lignoselülozik biyokütlenin asitler, alkaliler ve organik çözücülerle kimyasal ön işlemden geçirilmesi, karmaşık yapılu lignoselülozik biyokütlenin ayrıştırılmasında en umut verici yöntemlerden biri olarak kabul edilmektedir. Bu ön işlemler sayesinde lignoselülozik yapı bileşenlerinden biri olan lignin uzaklaştırılmakta ve selülozun kristallliği azaltılarak karbonhidratların mikroorganizmalar tarafından kullanımı artırılmaktadır (Hernández-Beltrán et al., 2019). Aynı zamanda bu ön işlemler, lignoselülozik biyokütlenin hidroliz hızını artırmakta ve metan üretiminden sorumlu olan metanojenlerin metabolizmasını geliştirmektedir (Kainthola, Kalamdhad, & Goud, 2019).

Asit ön işleminde, sülfürik asit (H_2SO_4), hidroklorik asit (HCl) gibi inorganik asitler ile asetik asit (CH_3COOH), sitrik asit ($C_6H_8O_7$) ve oksalik asit ($C_2H_2O_4$) gibi organik asitler biyogaz üretim sürecinde metan verimini artırmak için kullanılabilir. Bu asitler arasında sülfürik asit (H_2SO_4) ve hidroklorik asit (HCl) yaygın olarak kullanılmaktadır. İlave olarak, fermantasyon sürecindeki asit-indirgeyen mikroorganizmaların bastırılabilmesinin yanı sıra ekonomik ve çevresel nedenlerden dolayı ön işlemlerde seyreltik asit kullanımı konsantre asitlere kıyasla daha uygun olmaktadır (Millati, Wikandari, Ariyanto, Putri, & Taherzadeh, 2020). Lignoselülozik yapı bileşenleri içerisinde asit ön işlemi tekniğinden etkilenen ana fraksiyon hemiselüloz bileşeni olup, bununla birlikte bu ön işlem lignin ve selülozun bir kısmını çözerek oligomer ve karbohidratların serbest kalmasını sağlamaktadır (Solarte-Toro et al., 2019a). Konsantre asitlerin kullanıldığı asit ön işlem uygulamalarında yüksek şeker verimleri elde edilebilmekte ve ilave olarak enzimatik hidroliz adımı gerektirmemektedir. Seyreltik asit uygulamalarıysa, konsantre asitlere kıyasla daha az toksik, aşındırıcı ve tehlikeli süreçlerdir. Seyreltik asit ön işlemleri; yüksek sıcaklıklar (örneğin $100-190^{\circ}C$) ile kısa sürelerde (20 dakika) veya daha düşük sıcaklıklar (örneğin 120°) ile daha uzun sürelerde (30-90 dakika) uygulanabilmektedir (Lorenci Woiciechowski et al., 2020).

Lignoselülozik biyokütleyle uygulanan alkali ön işlemlerin, biyokütle delignifikasyonunda birçok avantajı bulunmaktadır (Park & Kim, 2012). Sodyum hidroksit (NaOH), potasyum hidroksit (KOH), kalsiyum hidroksit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ve amonyak (NH_3) gibi çeşitli alkali çözeltiler, ligninin yapısını bozarak lignin ve karbohidratlar arasındaki bağlantı yapısının değişmesine yol açmaktadır. Alkali ön işlemleri sırasındaki ana reaksiyonlar arasında lignin ve hemiselülozun çözülmesi ve moleküller arası ester bağlarının giderilmesi (sabunlaştırma) bulunmakta ve bunlar her bir bileşenin polimerizasyon derecesini değiştirerek lignoselülozik biyokütlenin fiziksel özelliklerinde değişiklikler meydana getirmektedir (J. S. Kim, Lee, & Kim, 2016). Aynı zamanda alkali ön işlemi sırasındaki çözümler lignoselülozik yapının şişmesini indüklemekte ve yapının yüzey alanını artırmakta, böylece lignoselülozik yapı fermantasyon süreci için mikroorganizma ve enzimler için erişilebilir hale getirilmektedir (Paudel et al., 2017). Alkali ön işlemler tipik olarak, oda sıcaklığında daha uzun bir süre veya daha kısa süre için yüksek sıcaklıkta sodyum hidroksit (NaOH), potasyum hidroksit (KOH), kalsiyum hidroksit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ve amonyum hidroksit (NH_4OH) gibi alkaliler kullanılarak gerçekleştirilebilmektedir (B. Kumar, Bhardwaj, Agrawal, Chaturvedi, & Verma, 2020).

2.5.3 Biyolojik Ön İşlemler

Lignoselülozik biyokütleyle uygulanan çeşitli ön işlem yöntemlerinden biri olan biyolojik ön işlem, düşük enerji tüketimi, çevre dostu olması ve düşük inhibitör üretimi sayesinde ön plana çıkmaktadır (Guo, Yang, Zhou, Xiao, & Cai, 2022). Lignoselülozik biyokütlenin özellikle anaerobik fermantasyon sürecinde bozunabilirliğini hızlandırmak ve biyogaz üretiminde verimliliği artırabilmek amacıyla lignoselülozik yapı bileşenlerinin degradasyonunda etkili mikroorganizmalar üzerinde çeşitli araştırmalar yapılmaktadır. Mikroorganizmalar ve onların enzim sistemleri sayesinde lignoselülozik yapı modifiye edilmekte (Baramée et al., 2020) ve biyolojik ön işlem süreci için iyi seçilmiş mikroorganizmalar sayesinde biyogaz üretiminden sorumlu diğer mikroorganizmaların bolluğu ve verimliliği artırabilmektedir (Rubežius, Bleizgys, Venslauskas, & Navickas, 2020). Lignoselülozik materyallerin biyolojik ön

işleminde farklı mantar türlerinin kullanılmasıyla, lignoselülozik yapı bileşenlerinden hemiselüloz ve ligninin ayrıştırılması sağlanarak daha fazla selüloz açığa çıkarılabilmektedir (Zhao et al., 2019).



3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1 Kullanılan Hammaddeler

Ege Üniversitesi Biyokütle Enerji Sistemleri ve Teknolojileri Uygulama ve Araştırma Merkezi (BESTMER)'inde gerçekleştirilen tez çalışmasında, *Cynara cardunculus* L. bitkisi artıkları ve sığır atığının birlikte fermantasyonunda, mezofilik (35°C) ve termofilik (55°C) sıcaklık koşullarında termo-kimyasal ön işlemlerin biyogaz üretimi ve metan verimi üzerindeki etkisinin araştırılması amaçlanmıştır. Bu kapsamda, tez denemelerinde kullanılacak olan *Cynara cardunculus* L. bitki materyali Urla'nın Kuşçular Köyü'nden temin edilmiştir. Hasat sonu temin edilen bitki materyalleri, BESTMER Enerji Bitkileri-2 laboratuvarında kurumaya bırakılmıştır.



Şekil 3.1 Kurumaya bırakılan *Cynara cardunculus* L. bitki materyalinin gövde ve yaprakları

Cynara cardunculus L. bitkisinin gövde ve yaprak kısımlarının karışımı olan materyallerin toplam katı (TK) ve uçucu katı (UK) madde içerikleri, Standart Metotlar'a (APHA,1995) göre belirlenmiştir.

Tablo 3.1 Ham *Cynara cardunculus* L. bitkisine ait toplam katı (TK) ve uçucu katı (UK) madde içerikleri

	Toplam Katı (TK) %	Uçucu Katı (UK) %
<i>Cynara cardunculus</i> L.	90,27	88,81

3.2 İnokulum (Aşı) Materyali

Anaerobik fermantasyon denemelerinde kullanılan sığır atığı, mezofilik şartlarda çalışan bir biyogaz tesisinden temin edilmiştir. Laboratuvar ölçekli denemelerin öncesinde, inokulum materyali +4°C sıcaklık koşullarında depolanmıştır. İnokulum materyalinin toplam katı (TK) ve uçucu katı (UK) madde içeriği, Standart Metotlar'a göre (APHA, 1995) belirlenmiştir.

Tablo 3.2 İnokulum (aşı) materyalinin toplam katı (TK) ve uçucu katı (UK) madde içerikleri

	Toplam Katı (TK) %	Uçucu Katı (UK) %
İnokulum (Aşı) Materyali	7,83	64,52

3.3 Kimyasallar

Asit ön işlemlerinde sırasıyla, sülfürik asit ön işlemleri için Tekkim markalı %95-98 saflıkta sülfürik asit (H₂SO₄), hidroklorik asit ön işlemleri için Riedel-de Haen markalı %37 saflıkta hidroklorik asit (HCl), nitrik asit ön işlemleri için Riedel-de Haen markalı %65 saflıkta nitrik asit (HNO₃) ve borik asit ön işlemleri

için Sigma-Aldrich markalı %99,5 saflıkta borik asit (H₃BO₃) kullanılmıştır. Alkali n işlemlerde ise, Riedel de Haen markalı %99-100 saflıkta sodyum hidroksit (NaOH) kullanılmıştır.

Sigma Aldrich (St. Louis, MO, ABD) markalı glikoz, ksiloz, arabinoz ve sellobiyoz, yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) analizi için standartlar olarak kullanılmıştır. Tüm sulu zltiler, yüksek saflıkta deiyonize su (18.2 Mcm, Simplicity Millipore Waters, Milford, MA, ABD) kullanılarak hazırlanmıştır.

3.4 n işlemler

Cynara cardunculus L. bitki biyokütlesi farklı sıcaklık, bekletme süresi ve kimyasal konsantrasyonunda n işlemlere tabi tutulmuştur. Aynı zamanda, *Cynara cardunculus* L. bitkisine ait materyallerin parçacık boyutunun küçültülmesi amacıyla fiziksel ön işlem uygulanmıştır.

3.4.1 Fiziksel n işlemler

Kurutulmuş *Cynara cardunculus* L. bitkisine ait materyaller, Bosch AXT Rapid 2200 markalı dal gtme cihazı ile gtlmştr. Ardından gtlen bitki materyalleri, ASTM standartlarına uygun olarak Restch 5657 Haan W. Germany markalı elekler aracılığıyla parçacık boyutu 3 mm'den küçük olacak şekilde eleme yöntemiyle ayrılmıştır.



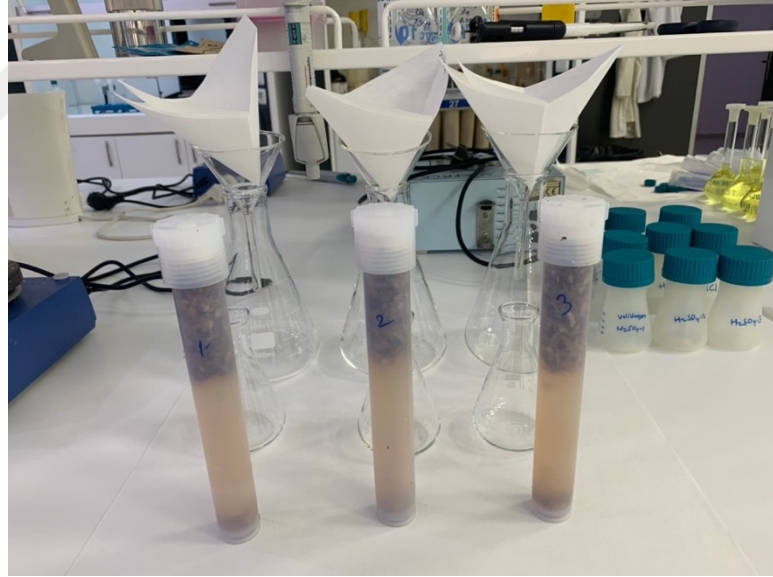
Şekil 3.2 Fiziksel ön işleme muamele edilmiş ham *Cynara cardunculus* L. bitki materyalleri

Elekten geçirilen bitki materyali parçacık boyutuna göre sınıflandırılarak nem almaması için kilitli poşetler içerisine aktarılmıştır. Ön işlem denemelerinde kullanılmak üzere 3mm parçacık boyutundan küçük, 1mm parçacık boyutundan büyük olan bitki materyali tercih edilmiştir.

3.4.2 Termo-kimyasal ön işlemler

Tez çalışması kapsamında, *Cynara cardunculus* L. bitki materyalleri sülfürik asit (H_2SO_4), hidroklorik asit (HCl), nitrik asit (HNO_3) ve borik asit (H_3BO_3) ön işlem uygulamalarına ilave olarak, sodyum hidroksit (NaOH) ile muamele edilmiştir.

Tablo 3.3'te verilen bağımsız değişkenler ile Box-Behnken deney tasarımı ile Design Expert 7.0.0 programı kullanılarak her bir asit ön işlem uygulaması için deney setleri oluşturulmuştur. 1-3 mm parçacık boyutuna sahip bitki numunelerinden 2,5 gram tartılarak %1-5 konsantrasyonlarında hazırlanan 50 ml asit solüsyonları içerisine aktarılmış ve ardından karışımlar $100^{\circ}C$ - $140^{\circ}C$ 'de 20-30 dakika etüv içerisinde ön işleme tabi tutulmuştur. Şekil 3.3'te *Cynara cardunculus* L. materyalinin asidik ön işlem ortamı verilmektedir.



Şekil 3.3 *Cynara cardunculus* L. materyalinin asidik ön işlemlerle muamelesi

Tablo 3.3 Asidik ön işlemler için belirlenen bağımsız değişken ve aralıkları

Değişkenler	Değişken Aralığı	
Sıcaklık (°C)	100	140
Asit Konsantrasyonu (v/v%)	1	5
Süre (dakika)	20	30

Bağımsız değişkenler ile Design Expert 7.0.0 programı kullanılarak her bir asit ön işlemi için oluşturulan deney basamakları Tablo 3.4, 3.5, 3.6 ve 3.7’de sırasıyla verilmiştir.

Tablo 3.4 H₂SO₄ ön işlem optimizasyonu için oluşturulan deney tasarımı

Sıcaklık (°C)	H ₂ SO ₄ Konsantrasyonu (%)	Süre (dakika)
120	1	30
100	5	25
140	3	30
120	3	25
120	5	30
120	3	25
120	1	20
100	3	20
100	1	25
140	3	20
100	3	30

120	3	25
140	1	25
140	5	25
120	5	20

Tablo 3.5 HCl ön işlem optimizasyonu için oluşturulan deney tasarımı

Sıcaklık (°C)	HCl Konsantrasyonu (%)	Süre (dakika)
120	1	30
140	5	25
120	3	25
100	1	25
100	3	30
120	5	20
120	5	30
120	3	25
120	1	20
100	3	20
140	1	25
120	3	25
100	5	25
140	3	20
140	3	30

Tablo 3.6 HNO₃ ön işlem optimizasyonu için oluşturulan deney tasarımı

Sıcaklık (°C)	HNO ₃ Konsantrasyonu (%)	Süre (dakika)
120	3	25

100	3	30
120	1	30
140	3	30
120	1	20
100	3	20
120	5	30
100	1	25
140	5	25
140	1	25
120	5	20
140	3	20
120	3	25
100	5	25
120	3	25

Tablo 3.7 H_3BO_3 ön işlem optimizasyonu için oluşturulan deney tasarımı

Sıcaklık (°C)	H_3BO_3 Konsantrasyonu (%)	Süre (dakika)
120	3	25
140	5	25
120	1	30
120	5	30
140	3	20
140	1	25
100	3	20
120	3	25
140	3	30
120	1	20
100	1	25
100	3	30
120	5	20

100	5	25
120	3	25

Ön işleme tabi tutulan *Cynara cardunculus* L. biyokütlesinden elde edilen sıvı numuneler ayrılarak HPLC analizleri için buzdolabında saklanmıştır. Dört farklı asit ön işlemleri sonucu elde edilen sıvı numuneler HPLC analizi için hazırlanmıştır. İlk olarak sıvı numunelerin 1M NaOH ile pH=7 olacak şekilde nötralizasyonu gerçekleştirilmiştir. Tablo 3.8’de asit ön işlemleri sonrasında gerçekleştirilen nötralizasyon işlemleri için harcanan NaOH miktarı verilmektedir. Tablo 3.8’de verilen değerler 1 ml sıvı numuneyi nötralize etmek için gereken NaOH miktarıdır.

Tablo 3.8 Asidik ön işlemler sonrasında sıvı numuneyi nötralize etmek için harcanan NaOH miktarları

Ön İşlem	<i>Cynara cardunculus</i> L. (g TK)	Nötralizasyon (1M NaOH) (ml)
H ₂ SO ₄	1	0,07
HCl	1	0,01
HNO ₃	1	0,26
H ₃ BO ₃	1	0,005

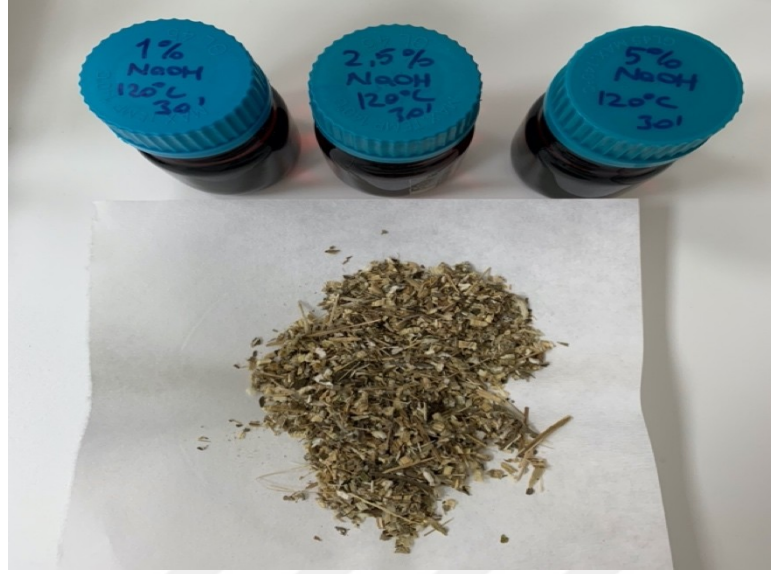
Şekil 3.4’te *Cynara cardunculus* L. materyalinin asidik ön işlemler sonrası anaerobik fermantasyon denemelerinde kullanılmak üzere katı ve sıvı fazın eldesi verilmektedir.



Şekil 3.4 Asidik ön işlemler sonrası *Cynara cardunculus* L. bitki materyaline ait katı ve sıvı faz

Ardından sıvı numuneler ependorf tüplere aktarılarak SIGMA 2-16 KL markalı soğutmalı santrifüjde 15 dakika boyunca 12.000 rpm’de santrifüj edilmiştir. Santrifüj sonrasında ependorf tüplerdeki sıvı numunelerin süpernatantları alınmış ve 0,20 µm filtrelerden geçirilerek cam tüplere aktarılmıştır. HPLC analizleri için hazırlıkları tamamlanan sıvı numunelerin analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen toplam şeker verileri, Box-Behnken deney tasarımının sonucu olarak istatistiki olarak değerlendirilmiştir.

Alkali ön işlem denemelerinde, Tablo 3.9’da verilen bağımsız değişkenler ile Box-Behnken deney tasarımı ile Design Expert 7.0.0 programı kullanılarak deney setleri oluşturulmuştur. 1-3 mm parçacık boyutuna sahip bitki numunelerinden 5 gram tartılarak %1-5 konsantrasyonlarda hazırlanan 100 ml NaOH solüsyonları içerisine aktarılmış ve ardından karışımlar 90°C-120°C’de 30-60 dakika etüv içerisinde ön işleme tabi tutulmuştur. Şekil 3.5’te *Cynara cardunculus* L. materyalinin NaOH ön işlemlerine hazırlık aşaması verilmektedir.



Şekil 3.5 120° sıcaklık koşullarında %1-2,5-5 NaOH ön işlemi öncesi

Tablo 3.9 NaOH ön işlemleri için belirlenen bağımsız değişken ve aralıkları

Değişkenler	Değişken Aralığı	
Sıcaklık (°C)	90	120
NaOH Konsantrasyonu (w/v%)	1	5
Süre (dakika)	30	60

Bağımsız değişkenler ile Design Expert 7.0.0 programı kullanılarak her bir alkali ön işlem için oluşturulan deney basamakları Tablo 3.10'da verilmiştir.

Tablo 3.10 Alkali ön işlemler için bağımsız değişkenler ve aralıkları

Sıcaklık (°C)	NaOH Konsantrasyonu (%)	Süre (Dakika)
120	3	60
105	1	30
120	1	45
120	5	45
120	3	30
105	5	60
105	3	45
105	5	30
105	1	60
90	3	60
90	1	45
105	3	45
90	5	45
105	3	45
90	3	30

Ön işleme tabi tutulan *Cynara cardunculus* L. biyokütlesinden elde edilen sıvı numuneler ayrılarak HPLC analizleri için buzdolabında saklanmıştır. NaOH ön işleminin sonucu elde edilen sıvı numuneler HPLC analizi için hazırlanmıştır. İlk olarak sıvı numunelerin 1M HCl ile pH=7 olacak şekilde nötralizasyonu gerçekleştirilmiştir. Tablo 3.11’de alkali ön işlemleri sonrasında gerçekleştirilen nötralizasyon işlemleri için harcanan HCl miktarı verilmektedir. Tablo 3.11’de verilen değerler, 1 ml sıvı numuneyi nötralize etmek için gereken HCl miktarıdır.

Tablo 3.11 Alkali ön işlemleri sonrasında sıvı numuneyi nötralize etmek için harcanan HCl miktarı

Ön İşlem	<i>Cynara cardunculus</i> (gTK)	Nötralizasyon (1M HCl) (ml)
NaOH	1	0,05

Şekil 3.6’da *Cynara cardunculus* L. materyalinin NaOH ön işlemleri sonrasında anaerobik fermentasyon denemelerinde kullanılmak üzere katı ve sıvı fazın eldesi verilmektedir.



Şekil 3.6 NaOH ön işlemi sonrası *Cynara cardunculus* L. bitki materyaline ait katı ve sıvı faz

Ardından sıvı numuneler ependorf tüplere aktararak SIGMA 2-16 KL markalı soğutmalı santrifüjde 15 dakika boyunca 12.000 rpm’de santrifüj edilmiştir. Santrifüj sonrasında ependorf tüplerdeki sıvı numunelerin süpernatantları alınarak, 0,20 µm filtrelerden geçirilerek cam tüplere aktarılmıştır. HPLC analizleri için hazırlıkları tamamlanan sıvı numunelerin HPLC ile analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen toplam şeker verileri, Box-Behnken deney tasarımının sonucu olarak istatistiki olarak değerlendirilmiştir.



Şekil 3.7 NaOH ön işlemi öncesi ve sonrası *Cynara cardunculus* L. materyali

3.5 Fiber Analizler

Farklı asidik ve alkali ön işlemlerin lignoselülozik yapının degradasyonu üzerindeki etkisini görebilmek amacıyla Van Soest (1963) yöntemiyle fiber analizler yapılmıştır. Fiber analizinde, ham, asidik ve alkali ön işlemlere tabi tutulmuş *Cynara cardunculus* L. bitkisinin lignoselülozik yapı bileşenlerinin (nötral deterjan lifi = NDF, asit deterjan lifi = ADF, asit deterjan lignin tayini = ADL) belirlenmesinde Van Soest analiz yöntemlerine dayandırılan ve standart Van Soest analiz yönteminin bir modifikasyonu olan filtre torba yöntemi kullanılmıştır.

NDF analizinde, filtre torbalarının (Ankom F57) daraları alınarak, içerisine 0.45-0.50 g arasında numune koyulmuş ve torbaların ağızları preslenerek sıkıca kapatılmıştır. 1 litre NDF çözeltisi hazırlanarak filtre torbalarla birlikte balon jojeye aktarılmıştır. Filtre torbaların bulunduğu balon joje içerisine 6 ml α -amilaz (# FAA Sıcaklık Stabil Alfa Amilaz, Aktivite: 17.400 Liquefon Units/ml, Etkin sıcaklık aralığı: 100 °C ve üzeri, pH: 5.5-7.0) ilave edilerek 100 °C’de 75 dakika boyunca kaynatılmıştır. Analiz sonunda, filtre torbalar NDF solüsyonu içerisinden çıkarılarak saf su ile yıkanmıştır. Yıkama işleminin ardından torbalar 3-5 dakika

boyunca asetonla muamele edilmiş ve ortam sıcaklığında aseton uzaklaştırılmıştır. Ardından filtre torbalar 105 °C etüv içerisinde 2-4 saat kurumaya bırakılmıştır. Filtre torbaların kurumasının ardından tartılarak numunelerin % NDF içerikleri hesaplanmıştır.

ADF analizinde ise, NDF analizine benzer olarak tartımı yapılan filtre torbalar hazırlanmış 1 litre ADF çözeltisine aktarılmıştır. Balon joje içerisindeki ADF çözeltisi içerisinde bulunan filtre torbalar, 100 °C’de 60 dakika boyunca kaynatılmıştır. Kaynatma işlemi sonucunda, NDF analizinde olduğu gibi filtre torbalar asetonla muamele edilerek kurumaya bırakılmıştır. Tartım işlemi sonucunda numunelerin % ADF içerikleri hesaplanmıştır. Numunelerin %NDF ve %ADF’leri hesaplanırken aşağıda verilen eşitlik kullanılmıştır. Ardından kurutulan ADF numuneleri kullanılarak ADL tayini gerçekleştirilmiştir.

$$\% \text{ NDF ve } \% \text{ ADF} = [W_3 - (W_1 \times D_f) / W_2] \times 100$$

W1; boş torba ağırlığı,

W2; numune ağırlığı,

W3; kuru örnek + torba ağırlığı,

Df; düzeltme faktörünü (kuru kör torba ağırlığı / kör torba ağırlığı)

3.6 Uçucu Yağ Asitleri (UYA) Tayini

Mezofilik ve termofilik şartlar altında gerçekleştirilen deneylerde, uçucu yağ asitleri analizi için giriş ve çıkış reaktörlerinden alınan reaktör numunelerle Metil Tert Bütıl Eter (MTBE) ekstraksiyonu yapılmıştır. Uçucu yağ asidi analizleri için hazırlanan numuneler, analizlere kadar +4°C’de buzdolabında saklanmıştır.

Hazırlanan numunelerin uçucu yağ asidi analizleri, gaz kromatografisi (Scion 436, Hollanda) aracılığıyla gerçekleştirilmiştir. Uçucu yağ asitleri analizlerinde, numunelerde asetik, propiyonik, bütirik ve valerik asit miktarları (mg/L) belirlenmiştir.

3.7 Analitik Metotlar

Toplam katı (TK) ve uçucu katı (UK) madde miktarlarının belirlenmesi, Standart Metotlar'a göre yapılmıştır (APHA,1995).

pH ve EC ölçümleri, WTW pH/Cond 3320 marka ölçüm cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Şeker tayini analizlerinde, Agilent Technologies 1260 Infinity Series markalı yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) cihazı kullanılmıştır. Kırılma indisi dedektörü (RID), Aminex HPX-87H kolon ve 0,005 M H₂SO₄ çözeltisi (mobil faz) kullanılmıştır.

Farklı asidik ve alkali ön işlemlerin lignoselülozik yapının degradasyonu üzerindeki etkisini görebilmek amacıyla Van Soest (1963) yöntemi aracılığıyla fiber analizler gerçekleştirilmiştir.

Uçucu yağ asitlerinin belirlenmesinde, Scion-436 GC markalı gaz kromatografisi (GC) cihazı kullanılmıştır. DB-FFA P kolon, FID dedektör ve taşıyıcı olarak N₂ (28 ml/dk) kullanılmıştır.

Anaerobik fermentasyon deneyleri, Grant-Bio Orbital Shaker-Incubator ES-20 ve Lab-Kits BSD-100 markalı inkübatörlerde gerçekleştirilmiştir. Reaktörlerde üretilen günlük gaz hacimleri, suyun yer değiştirme prensibi ile ölçülmüştür. Günlük olarak oluşan biyogazın metan (CH₄), karbondioksit (CO₂) ve hidrojen (H₂) içeriği, Agilent Technologies markalı 6890N Network GC System gaz kromatografisi cihazı ile belirlenmiştir.

3.8 Laboratuvar Ölçekli Biyogaz Üretim Denemeleri

Ham ve farklı termo-kimyasal ön işlemlerle muamele edilen *Cynara cardunculus* L. bitki kalıntılarının sığır atıyla birlikte fermantasyonunda biyogaz ve metan verimini inceleyebilmek amacıyla, mezofilik (35°C) ve termofilik (55°C) olmak üzere iki farklı sıcaklık koşullarında anaerobik fermantasyon denemeleri gerçekleştirilmiştir. Mezofilik ve termofilik anaerobik fermantasyon denemelerinde, 3'er paralel olan 6 ayrı deney seti (CS, H₂SO₄, HCl, HNO₃, H₃BO₃ ve NaOH olmak üzere) ve 6 adet kör (sığır atığı) deney seti olmak üzere toplamda 42 adet koyu renkli amber şişe (reaktör) kullanılmıştır. Reaktörlerin çalışma hacimleri 80 ml'dir. Reaktörlerin içerikleri VDI 4630 standartlarına göre ve substrat/aşı oranı 1:2 olacak şekilde hazırlanmış ve *Cynara cardunculus* L. bitkisinin ön işlemlerinden gelen sıvı numuneyle doldurulmuştur. Reaktörler kauçuk tıpa ile kapatılmıştır. Mezofilik ve termofilik deney setlerine ait toplam katı (g) ve başlangıç ve bitiş pH değerlerine ait veriler Tablo 3.12 ve Tablo 3.13'te verilmektedir.

Tablo 3.12 Mezofilik deney setlerine ait toplam katı (g) ve başlangıç ve bitiş pH değerleri

	<i>Cynara cardunculus</i> L. g TK	<i>Cynara cardunculus</i> L. g UK	Karışım % TK	Başlangıç pH	Bitiş pH
CS-1	1,14	1,02	5,00	7,88	7,22
CS-2	1,14	1,02	5,01	7,88	7,19
CS-3	1,14	1,02	5,02	7,87	7,14
H ₂ SO ₄ -1	1,14	1,12	4,73	7,44	4,21
H ₂ SO ₄ -2	1,16	1,14	4,65	7,56	4,16
H ₂ SO ₄ -3	1,15	1,14	4,94	7,51	4,28
HCl-1	1,08	1,07	4,52	7,41	6,99
HCl-2	1,11	1,10	4,84	7,37	6,86
HCl-3	1,12	1,11	4,63	7,36	7,01
HNO ₃ -1	1,04	1,04	4,57	6,96	7,42
HNO ₃ -2	1,04	1,04	4,53	7,06	7,28
HNO ₃ -3	1,04	1,04	4,58	7,01	7,82
H ₃ BO ₃ -1	1,06	1,02	4,62	7,93	7,61
H ₃ BO ₃ -2	1,07	1,03	4,64	7,96	7,61
H ₃ BO ₃ -3	1,06	1,02	4,78	7,94	7,79
NaOH-1	0,99	0,93	4,47	7,99	7,13
NaOH-2	0,99	0,93	4,46	8	7,13
NaOH-3	0,99	0,93	4,52	7,95	7,13

Tablo 3.13 Termofilik deney setlerine ait toplam katı (g) ve başlangıç ve bitiş pH değerleri

	<i>Cynara cardunculus</i> L. g TK	<i>Cynara cardunculus</i> L. g UK	Karışım % TK	Başlangıç pH	Bitiş pH
CS-1	1,13	0,99	5,26	8,59	7,80
CS-2	1,13	0,99	5,26	8,59	7,82
CS-3	1,13	0,99	5,28	8,51	7,83
H ₂ SO ₄ -1	1,14	1,12	4,78	7,44	5,11
H ₂ SO ₄ -2	1,12	1,10	4,77	7,56	5,26

H₂SO₄-3	1,12	1,10	4,93	7,51	5,08
HCl-1	1,03	1,02	4,58	8,31	5,49
HCl-2	1,02	1,02	4,61	8,39	5,44
HCl-3	1,03	1,02	4,79	8,39	5,66
HNO₃-1	1,06	1,05	4,93	8,28	5,61
HNO₃-2	1,07	1,06	4,80	8,24	5,33
HNO₃-3	1,06	1,06	4,86	8,26	5,69
H₃BO₃-1	1,08	1,04	4,74	7,93	6,20
H₃BO₃-2	1,09	1,05	4,78	7,95	6,87
H₃BO₃-3	1,08	1,04	4,78	7,97	6,37
NaOH-1	1	0,94	4,63	8,64	9,51
NaOH-2	1	0,95	4,59	8,66	9,67
NaOH-3	1	0,94	4,52	8,65	9,20

Reaktörler içerisindeki anaerobik koşullar, reaktörlerin içerisinde 2 dakika boyunca azot gazı (N₂) geçirilmesiyle oluşturulmuştur. Mezofilik anaerobik fermantasyon denemeleri, 120 rpm çalkalamalı Grant-Bio Orbital Shaker-Incubator ES-20 markalı inkübatörlerde 100 gün boyunca ve termofilik anaerobik fermantasyon denemeleri ise Lab-Kits BSD-100 markalı inkübatörlerde 120 rpm’de aralıksız çalkalanacak şekilde 67 gün boyunca devam etmiştir. Her bir reaktörde günlük gaz hacimleri suyun yer değiştirme prensibi ile ölçülerek rapor edilmiş ve reaktörlerde günlük olarak oluşan gaz içerikleri (CH₄, CO₂ ve H₂) belirlenmiştir. Her bir deney seti için biyogaz (ml biyogaz/g UK) ve metan üretimi (ml CH₄/g UK) hesaplanmıştır. Ham ve ön işlemlerle muamele edilmiş *Cynara cardunculus* L. biyokütlesinin gram uçucu katı (g UK) başına biyogaz ve metan verimi karşılaştırılmış ve sonuçlar istatistiksel olarak değerlendirilmiştir.

3.9 İstatistiksel Analizler

Design Expert 7.0.0 yazılımı kullanılarak termo-kimyasal ön işlemlerin istatistiksel modellenmesi ve optimizasyonu için Box-Behnken deney tasarımı kullanılmıştır. İstatistiksel modelleme ve deney tasarımı sayesinde farklı sıcaklık, bekletme süresi ve kimyasal konsantrasyonu gibi parametrelerin şeker verimliliği üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir.

Tüm biyogaz denemeleri üçer tekrarlı olarak gerçekleştirilmiş ve ortalama değerler rapor edilmiştir. Varyans analizi (ANOVA) kullanılarak laboratuvar verilerinin istatistiksel analizi için Python 3.8 (Python Software Foundation, <https://www.python.org/>) yazılımı kullanılmıştır. Ortalama değerler arasındaki anlamlı farklılıkları %95 güven aralığında tahmin etmek ve karşılaştırmak için Tamhane's T2 yöntemi ($p < 0,05$ ile) uygulanmıştır.



4. BULGULAR

4.1 Ham ve Ön İşlem Muamelesi Sonrası *Cynara cardunculus* L. Biyokütlesinin Toplam Katı (TK), Uçucu Katı (UK) ve Fiber Analiz Sonuçları

Ham *Cynara cardunculus* L. ile asidik ve alkali ön işlemler sonrası elde edilen numunelerin toplam katı (TK) ve uçucu katı (UK) madde içerikleri Standart Metotlar'a (APHA, 1995) göre belirlenmiştir. Ham *Cynara cardunculus* L. materyaline ait toplam katı (TK) ve uçucu katı (UK) madde içerikleri, Tablo 4.1'de verilmektedir.

Tablo 4.1 Ham *Cynara cardunculus* L. numunesine ait toplam katı (TK) ve uçucu katı (UK) madde analizi sonuçları

	Toplam Katı (TK) (%)	Uçucu Katı (UK) (%)
Ham <i>Cynara cardunculus</i> L.	90,27	88,81

Cynara cardunculus L. biyokütlesinin ön işlemler sonrası elde edilen numunelerine ait toplam katı (TK) ve uçucu katı (UK) madde içerikleri ise Tablo 4.2'de verilmektedir. Katı madde içeriği %90,27 olarak belirlenen ham *Cynara cardunculus* L. numunelerinin asidik ve alkali ön işlemleriyle muamele edilmesi sonucunda, numunelerdeki katı madde miktarı yaklaşık olarak %73-75 oranında azaltılmıştır. Uçucu katı madde (UK) miktarı %88,81 olarak belirlenen ham *Cynara cardunculus* L. biyokütlesinin asidik ön işlemleri sonucunda numunelerdeki uçucu katı madde (UK) miktarı yaklaşık olarak %11-12 ve alkali ön işlemleri sonucunda ise %5-6 oranlarında yükseltilmiştir.

Tablo 4.2 Ön işlem görmüş *Cynara cardunculus* L. numunelerine ait toplam katı (TK) ve uçucu katı (UK) madde analiz sonuçları

Ön İşlemler	Toplam Katı (TK) (%)	Uçucu Katı (UK) (%)
H ₂ SO ₄ (%1-120°C-30 dk)	15,83	98,82
HCl (%1-120°C-20 dk)	14,34	99,27
HNO ₃ (%1-140°C-25 dk)	17,19	99,52
H ₃ BO ₃ (%1-100°C-25 dk)	17,63	96,52
NaOH (%1-105°C-30 dk)	14,10	94,29

Ham ve ön işlem görmüş *Cynara cardunculus* L. numunelerinin selüloz, hemiselüloz ve lignin içerikleri, Van Soest (1963) yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen fiber analizler sonucunda belirlenmiştir. Fiber analizler sonucu ham *Cynara cardunculus* L. numunesine ait sonuçlar, Tablo 4.3'te verilmektedir. Ön işlem görmemiş ham *Cynara cardunculus* L. numunesine ait selüloz içeriği %36,37, hemiselüloz içeriği %14,29 ve lignin içeriği ise %5,67 olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.3 Ham *Cynara cardunculus* L. numunesine ait fiber analiz sonuçları

	Selüloz (%)	Hemiselüloz (%)	Lignin (%)
Ham <i>Cynara cardunculus</i> L.	36,37	14,29	5,67

Fiber analizler sonucu ön işlem görmüş *Cynara cardunculus* L. numunelerine ait sonuçlar, Tablo 4.4'te verilmektedir. 120°C'de %1 H₂SO₄ konsantrasyonunda ön işlem sonrası *Cynara cardunculus* L. numunelerinde selüloz ve lignin içeriği sırasıyla %52,73 ve %11,13'e artış göstermiştir. Benzer şekilde, 120°C ve

140°C'de %1 HCl, HNO₃ ön işlemleri sonrası *Cynara cardunculus* L. numunelerinde selüloz içerikleri sırasıyla %56,61 ve %53,23'e, lignin içerikleri ise sırasıyla %8,93 ve 10,48'e artış göstermiştir. 100°C'de %1 H₃BO₃ ön işlem sonrası *Cynara cardunculus* L. numunelerinde selüloz ve lignin içeriği sırasıyla %54,87 ve %6,09'a artış göstermiştir. 105°C'de %1 konsantrasyonundaki NaOH ile muamele edilen *Cynara cardunculus* L. numunelerinde ise selüloz ve lignin içerikleri sırasıyla %56,04 ve %11,56'ya yükselmiştir. %1 konsantrasyonundaki H₂SO₄, HCl, HNO₃ ve NaOH ile muamele edilmiş *Cynara cardunculus* L. numunelerinde hemiselüloz miktarı sırasıyla %10,24, %12,67, %10,95 ve %12,76'ya azalış gösterirken, aynı konsantrasyondaki H₃BO₃ ile muamele edilmiş *Cynara cardunculus* L. numunelerindeki hemiselüloz miktarında ise önemli miktarda bir düşüş gözlenmemiştir.

Tablo 4.4 Ön işlem görmüş *Cynara cardunculus* L. numunelerine ait fiber analiz sonuçları

Ön İşlemler	Selüloz (%)	Hemiselüloz (%)	Lignin (%)
H ₂ SO ₄ (%1-120°C-30 dk)	52,73	10,24	11,13
HCl (%1-120°C-20 dk)	56,61	12,67	8,93
HNO ₃ (%1-140°C-25 dk)	53,23	10,95	10,48
H ₃ BO ₃ (%1-100°C-25 dk)	44,87	14,04	6,09
NaOH (%1-105°C-30 dk)	56,04	12,76	11,56

4.2 Ön İşlem Optimizasyonları

Cynara cardunculus L. bitki biyokütlesi farklı sıcaklık, bekletme süresi ve kimyasal konsantrasyonunda ön işlemlere tabi tutulmuştur. Lignoselülozik biyokütleye uygulanan farklı termo-kimyasal ön işlemlerden elde edilen sıvı

numunelerin yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) analizi sonucunda, sıvı numunelerin içerdikleri monomerik şeker (glikoz, ksiloz, arabinoz ve sellobiyoz) miktarları (mg/ml) saptanmıştır. Şeker tayini analizlerinde, Agilent Technologies 1200 Infinity Series markalı yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) cihazı kullanılmıştır. Kırılma indisi dedektörü (RID), Aminex HPX-87H kolon ve 0,005 M H₂SO₄ çözeltisi (mobil faz) kullanılmıştır. Design Expert 7.0.0 yazılımı kullanılarak termo-kimyasal ön işlemlerin istatistiksel modellenmesi ve optimizasyonu için Box-Behnken deney tasarımı kullanılmıştır.

4.2.1 Asit Ön İşlem Optimizasyonları

4.2.1.1 Sülfürik asit (H₂SO₄) ön işlem uygulamaları ve optimizasyonu

Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) aracılığıyla gerçekleştirilen monomerik şeker analizleri sonucuna göre, Tablo 4.5'te H₂SO₄ ön işlemleri sonrasında sıvı fazdaki monomerik şeker miktarları (mg/ml) verilmektedir. Ön işlemler sonucu elde edilen sıvı numunelerin içeriğinde ağırlıklı olarak glikoz ve ksiloz saptanırken, genel olarak sellobiyoz ve arabinoza rastlanılmamıştır.

Tablo 4.5 H₂SO₄ ön işlemleri sonrası sıvı fazda elde edilen monomerik ve toplam şeker miktarı (mg/ml)

Konsantrasyon (%)	Bekletme Süresi (dk)	Sıcaklık (°C)	Sellobiyoz (mg/ml)	Glikoz (mg/ml)	Ksiloz (mg/ml)	Arabinoz (mg/ml)	Toplam Şeker Miktarı (mg/ml)
1	30	120	-	17,08	24,84	-	41,92
5	25	100	-	8,49	12,39	-	20,89
3	30	140	-	10,22	13,55	5,40	29,19
3	25	120	-	12,11	17,08	-	29,19
5	30	120	-	8,70	11,75	3,61	24,07
3	25	120	-	11,78	16,62	-	28,40
1	20	120	-	16,34	22,74	-	39,09
3	20	100	-	11,10	17,02	-	28,13

1	25	100	-	16,44	23,37	-	39,81
3	20	140	-	10,67	13,82	4,01	28,51
3	30	100	-	11,23	16,22	-	27,46
3	25	120	-	12,11	16,97	-	29,09
1	25	140	-	14,59	22,36	-	36,95
5	25	140	-	8,62	10,82	3,96	23,40
5	20	120	-	8,78	13,16	-	21,94

Tablo 4.6’da görüleceği üzere, sıvı fazda saptanan en yüksek glikoz miktarı 17,08 mg/ml ve ksiloz miktarı ise 24,84 mg/ml olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.6 H₂SO₄ ön işlemleri sonrası sıvı fazda elde edilen en yüksek monomerik ve toplam şeker miktarı (mg/ml)

	Konsantrasyon (%)	Bekletme Süresi (dk)	Sıcaklık (°C)	Sellobiyoz (mg/ml)	Glikoz (mg/ml)	Ksiloz (mg/ml)	Arabinoz (mg/ml)	Toplam Şeker Miktarı (mg/ml)
H ₂ SO ₄	1	30	120	-	17,08	24,84	-	41,92

H₂SO₄ ön işlemi sonucu sıvı numunelerden elde edilen monomerik şeker miktarlarının varyans analizi, Tablo 4.7’de verilmektedir. Bu çalışmada Model F değerinin 67,70 ve p değerinin 0,0001’den küçük olması modelin önemli olduğunu göstermektedir. Gürültü nedeniyle önemli bir p-değerinin meydana gelme olasılığı yalnızca %0,04’tür. Ayrıca, p değeri 0,0001’den küçük olduğu için ANOVA model terimlerinin %99,9’luk bir güven düzeyi için istatistiksel olarak anlamlı olduğunu göstermektedir. X₂, X₁X₂ ve X₂²’nin p değerleri 0,05’ten az olduğu için, bu model terimlerinin anlamlı model terimleri olduğunu göstermektedir. 0,1’den büyük p değerleri, modelde kullanılan model terimlerinin önemsiz olduğunu göstermektedir. Modelin uygunluğuna bağlı olarak, X değişkenleri için sülfürik asit ön işleminin optimum koşulları en yüksek toplam şeker miktarını elde etmek için X₁=120°C, X₂=%1 ve X₃=30 dakika olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.7 H₂SO₄ ön işlemine ait toplam şeker miktarları için varyans analizi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	df	Ortalamaların Kareleri	F-değeri	p-değeri Prof F	
Model	607.58	9	67.52	67.70	0.0001	Significant
X ₁	0.39	1	0.39	0.39	0.5601	
X ₂	568.96	1	568.96	570.56	<0.0001	
X ₃	3.09	1	3.09	3.09	0.1389	
X ₁ X ₂	7.23	1	7.23	7.25	0.0432	
X ₁ X ₃	0.45	1	0.45	0.46	0.5297	
X ₂ X ₃	0.13	1	0.13	0.13	0.7374	
X ₁ ²	3.94	1	3.94	3.96	0.1034	
X ₂ ²	21.34	1	21.34	21.40	0.0057	
X ₃ ²	0.78	1	0.78	0.78	0.4162	
Residual	4.99	5	1.00			
Lack of Fit	4.62	3	1.54	8.50	0.1071	Not significant
Pure Error	0.36	2	0.18			
Cor Total	612.57	14				

Toplam şeker için deney tasarım standart sapma değerleri, Tablo 4.8’de verilmektedir. Sonuçlara göre, R² değeri 0,9919 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç, 3 bağımsız değişkenin birlikte toplam şeker miktarındaki değişimin %99,19’unu açıkladığını göstermektedir.

Tablo 4.8 H₂SO₄ ön işlemine ait deney tasarım standart sapma değerleri

Standart Sapma	1.00
R ² (Çoklu Belirleme Katsayısı)	0.9919
Ayarlamalı R ²	0.9772

Design Expert 7.0.0 yazılımı aracılığıyla rastgele atanan ön işlem koşulları ve toplam şeker miktarı kullanılarak ek deneyler yapılmış ve sonuçlar doğrulanmıştır. H_2SO_4 ön işlemine ait validasyon çalışmaları, Tablo 4.9’da verilmektedir.

Tablo 4.9 H_2SO_4 ön işlemine ait validasyon sonuçları

Ön işlem	Ön İşlem Koşulları	Beklenen Toplam Şeker Miktarı (mg/ml)	Elde Edilen Toplam Şeker Miktarı (mg/ml)
H_2SO_4	100°C-1%-30 dk	40,74	41,30

Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3’te gösterildiği gibi, her bağımsız değişkenin etkileşimlerini belirlemek için üç boyutlu yüzey çizimleri oluşturulmuştur. Şekil 4.1, farklı sıcaklıklar ve H_2SO_4 konsantrasyonları için 25 dakikalık bir optimal reaksiyon süresinde toplam şeker miktarı için tepki yüzey grafiğini göstermektedir. Bekletme süresi 25 dakika olarak sabit tutulduğunda, 100°C ve %1 H_2SO_4 konsantrasyonunda en yüksek toplam şeker miktarı 41,92 mg/ml olarak bulunmuştur. 25 dakika bekletme süresi, 100°C sıcaklık ve %5 H_2SO_4 konsantrasyonu ile deneme yapıldığında 20,89 mg/ml ile en düşük toplam şeker miktarı elde edilmiştir. Şekil 4.1’de görüldüğü gibi, sıcaklık 140°C’den 100°C’ye ve H_2SO_4 konsantrasyonu %5’ten %1’e düşürüldüğünde toplam şeker miktarının arttığı gözlenmektedir. ANOVA’ya göre, H_2SO_4 konsantrasyonunun toplam şeker miktarı üzerinde önemli bir etkisi bulunmaktadır. %1’den yüksek H_2SO_4 konsantrasyonları, toplam şeker miktarında azalmaya neden olmuştur (Şekil 4.1).

Design-Expert® Software

şeker miktarı

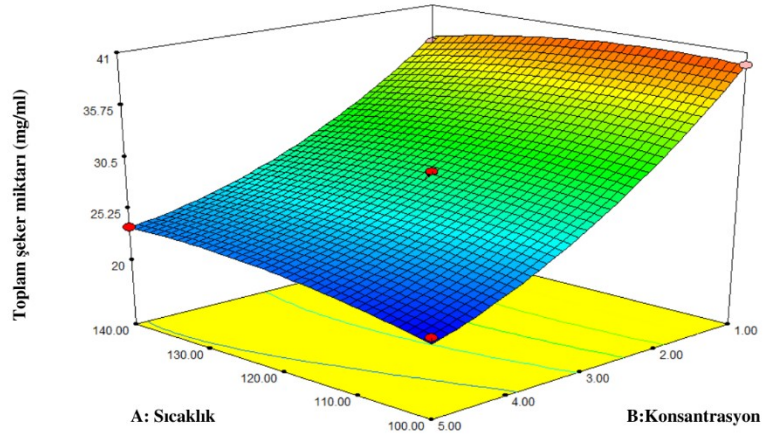


X1 = A: sıcaklık

X2 = B: konsantrasyon

Actual Factor

C: bekletme süresi = 25.00



Şekil 4.1 Toplam şeker miktarının sıcaklık ve asit konsantrasyonuna göre 3 boyutlu değişimi

Şekil 4.2, sıcaklık ve bekletme sürelerinin toplam şeker miktarı üzerindeki etkisini göstermektedir. Sıcaklık, H_2SO_4 ön işlem uygulamalarında toplam şeker eldesi için önemli proses değişkenlerinden biridir. Tablo 4.5’te verildiği üzere, ön işlemler 100°C-140°C sıcaklıkları arasında gerçekleştirilmiştir. %1 H_2SO_4 konsantrasyonunda düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen denemelerde, toplam şeker miktarının arttığı görülmektedir. Bu 3 boyutlu grafiğe göre, bekletme süresi ne kadar yüksek olursa, elde edilen toplam şeker miktarı (mg/ml) da o kadar yüksek olmaktadır (Şekil 4.2).

Design-Expert® Software

şeker miktarı

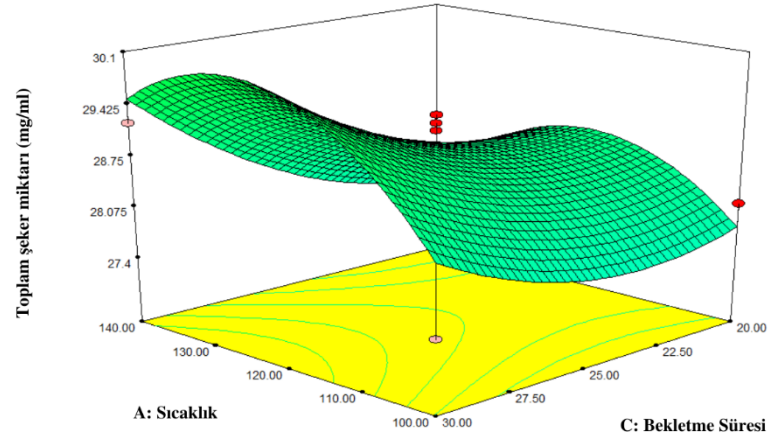
41.929
20.894

X1 = A: sıcaklık

X2 = C: bekletme süresi

Actual Factor

B: konsantrasyon = 3.00



Şekil 4.2 Toplam şeker miktarının sıcaklık ve bekletme süresine göre 3 boyutlu değişimi

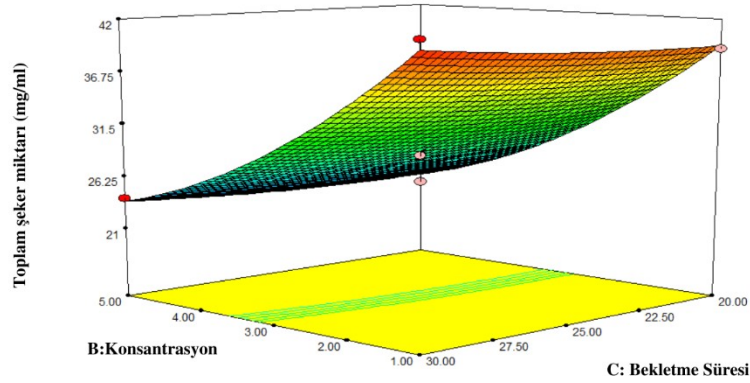
Şekil 4.3'te verilen grafiğe göre; H_2SO_4 konsantrasyonu asidik ön işlem kullanılarak toplam şeker eldesi için önemli proses değişkenlerinden biridir. Ön işlemde H_2SO_4 konsantrasyonunun verim üzerine etkilerini incelemek için Tablo 4.5'te görüldüğü gibi, H_2SO_4 kullanılarak asidik ön işlemler %1 ve %5 konsantrasyonları arasında gerçekleştirilmiştir. H_2SO_4 konsantrasyonunun %1'e düşürülmesinin, toplam şeker miktarını artırdığı görülmüştür.

Design-Expert® Software

şeker miktarı
41.929
20.894

X1 = B: konsantrasyon
X2 = C: bekleme süresi

Actual Factor
A: sıcaklık = 120.00



Şekil 4.3 Toplam şeker miktarının asit konsantrasyonu ve bekleme süresine göre 3 boyutlu değişimi

Üç boyutlu yüzey çizimleriyle ilgili her bir değişkenin toplam etkileşimlerini göz önünde bulundurarak, H_2SO_4 konsantrasyonunun en büyük etkiye sahip olduğu ve ardından bu parametreyi sıcaklığın takip ettiği belirlenmiştir. Ayrıca bu parametreler, ANOVA testindeki p değerlerinden de belirlenmiştir.

4.2.1.2 Hidroklorik asit (HCl) ön işlem uygulamaları ve optimizasyonu

Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) aracılığıyla gerçekleştirilen monomerik şeker analizleri sonucuna göre, Tablo 4.10'da HCl ön işlemleri sonrasında sıvı fazdaki monomerik şeker miktarları (mg/ml) verilmektedir. Ön işlemler sonucu elde edilen sıvı numunelerin içeriğinde ağırlıklı olarak glikoz ve ksiloz saptanırken, genel olarak sellobiyoz ve arabinoza rastlanılmamıştır.

Tablo 4.10 HCl ön işlemleri sonrası sıvı fazda elde edilen en yüksek monomerik ve toplam şeker miktarı (mg/ml)

Konsantrasyon (%)	Bekletme Süresi (dk)	Sıcaklık (°C)	Sellobiyoz (mg/ml)	Glikoz (mg/ml)	Ksiloz (mg/ml)	Arabinoz (mg/ml)	Toplam Şeker Miktarı (mg/ml)
1	30	120	-	18,13	26,08	-	44,22
5	25	140	-	17,32	23,29	-	40,62
3	25	120	-	16,11	23,90	-	40,02
1	25	100	-	21,07	22,78	-	43,86
3	30	100	-	15,96	23,28	-	39,24
5	20	120	-	14,27	21,98	-	36,25
5	30	120	-	14,30	18,74	4,68	37,73
3	25	120	-	16,09	23,84	-	39,93
1	20	120	-	19,51	24,84	-	44,35
3	20	100	-	16,03	22,80	-	38,84
1	25	140	-	22,47	21,80	-	44,27
3	25	120	-	16,09	23,88	-	39,97
5	25	100	-	15,71	21,17	-	36,88
5	20	140	-	13,60	18,73	4,97	37,32
3	30	140	-	18,74	21,09	-	39,83

Tablo 4.11’de görüldüğü gibi, sıvı fazda en yüksek glikoz miktarı 19,51 mg/ml ve ksiloz miktarı ise 24,84 mg/ml olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.11 HCl ön işlemleri sonrası sıvı fazda elde edilen en yüksek monomerik ve toplam şeker miktarı (mg/ml)

	Konsantrasyon (%)	Bekletme Süresi (dk)	Sıcaklık (°C)	Sellobiyoz (mg/ml)	Glikoz (mg/ml)	Ksiloz (mg/ml)	Arabinoz (mg/ml)	Toplam Şeker Miktarı (mg/ml)
HCl	1	20	120	-	19,51	24,84	-	44,35

HCl ön işleminin sonucu sıvı numunelerden elde edilen şeker miktarlarının varyans analizi, Tablo 4.12’de verilmiştir. Bu çalışmada Model F değerinin 40,61 ve p değerinin 0,0004’ten küçük olması modelin önemli olduğunu göstermektedir. Gürültü nedeniyle önemli bir p-değerinin meydana gelme olasılığı yalnızca %0,04’tür. Ayrıca, p değeri 0,0004’ten küçük olduğu için ANOVA model terimlerinin %99,9’luk bir güven düzeyi için istatistiksel olarak anlamlı olduğunu göstermektedir. X_2 , X_3 ve X_2^2 ’nin p değerleri 0,05’ten az olduğu için, bu model terimlerinin anlamlı model terimleri olduğunu göstermektedir. 0,1’den büyük p değerleri, modelde kullanılan model terimlerinin önemsiz olduğunu göstermektedir. Modelin uygunluğuna bağlı olarak, X değişkenleri için hidroklorik asit ön işleminin optimum koşulları en yüksek toplam şeker miktarını elde etmek için $X_1=120^\circ\text{C}$, $X_2=\%1$ ve $X_3=20$ dakika olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.12 HCl ön işlemine ait toplam şeker miktarları için varyans analizi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	df	Ortalamaların Kareleri	F-değeri	p-değeri	Prof F
Model	113.1	9	12.56	40.61	0.0004	Significant
X_1	6.21E-003	1	6.216E-003	0.020	0.8928	
X_2	99.52	1	99.52	570.56	<0.0001	
X_3	3.09	1	2.27	3.09	0.0423	
X_1X_2	7.23	1	0.025	7.25	0.7857	
X_1X_3	0.45	1	1.12	0.46	0.1157	
X_2X_3	0.13	1	0.65	0.13	0.2064	
X_1^2	3.94	1	0.61	3.96	0.2184	
X_2^2	21.34	1	7.48	21.40	0.0044	
X_3^2	0.78	1	0.67	0.78	0.1997	
Residual	4.99	5	0.31			
Lack of Fit	4.62	3	0.32	1.09	0.5108	Not

				significant
Pure Error	0.36	2	0.29	
Cor Total	612.57	14		

Toplam şeker için deney tasarım standart sapma değerleri, Tablo 4.13'te verilmiştir. Sonuçlara göre, R^2 değeri 0,9865 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç, 3 bağımsız değişkenin birlikte toplam şeker miktarındaki değişimin %98,65'ini açıkladığını göstermektedir.

Tablo 4.13 HCl ön işlemine ait deney tasarım standart sapma değerleri

Standart Sapma	0.56
R^2 (Çoklu Belirleme Katsayısı)	0.9865
Ayarlamalı R^2	0.9672

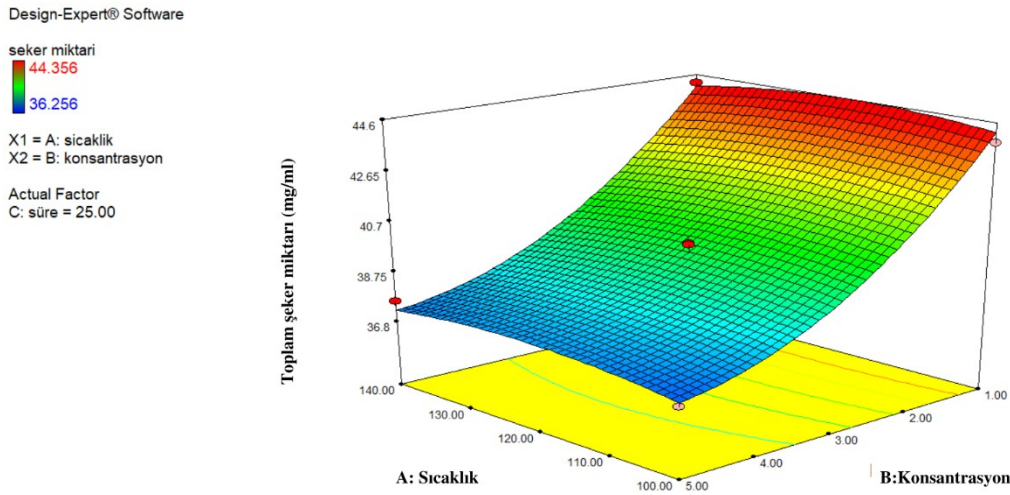
Design Expert 7.0.0 yazılımı aracılığıyla rastgele atanan ön işlem koşulları ve toplam şeker miktarı kullanılarak ek deneyler yapılmış ve sonuçlar doğrulanmıştır. HCl ön işlemine ait validasyon çalışmaları, Tablo 4.14'te verilmektedir.

Tablo 4.14 HCl ön işlemine ait validasyon sonuçları

Ön işlem	Ön İşlem Koşulları	Beklenen Toplam Şeker Miktarı (mg/ml)	Elde Edilen Toplam Şeker Miktarı (mg/ml)
HCl	100°C-1%-22,65 dk	44,33	43,53

Şekil 4.4, 4.5 ve 4.6'da gösterildiği gibi, her bağımsız değişkenin etkileşimlerini belirlemek için üç boyutlu yüzey çizimleri oluşturulmuştur. Şekil 4.4, farklı sıcaklıklar ve HCl konsantrasyonları için 25 dakikalık bir optimal reaksiyon süresinde toplam şeker miktarı için tepki yüzey grafiğini göstermektedir. Bekletme süresi 25 dakika olarak sabit tutulduğunda, 120°C ve

%1 HCl konsantrasyonunda en yüksek toplam şeker miktarı 44,35 mg/ml olarak bulunmuştur. 20 dakika bekletme süresi, 120°C sıcaklık ve %5 HCl konsantrasyonu ile deneme yapıldığında 36,25 mg/ml ile en düşük toplam şeker miktarı elde edilmiştir. ANOVA'ya göre, HCl konsantrasyonunun toplam şeker miktarı üzerinde önemli bir etkisi bulunmaktadır. HCl konsantrasyonu ne kadar az olursa, elde edilen toplam şeker miktarı o kadar yüksek olmaktadır. %1'den yüksek HCl konsantrasyonları, toplam şeker miktarında azalmaya neden olmaktadır (Şekil 4.4).



Şekil 4.4 Toplam şeker miktarının sıcaklık ve asit konsantrasyonuna göre 3 boyutlu değişimi

Şekil 4.5'te görüldüğü üzere; sıcaklık HCl ön işlemi kullanılarak toplam şeker eldesinde önemli proses parametrelerinden biridir. Tablo 4.10'da görüldüğü üzere, bekletme süresi 25 dakikada sabitlendiğinde, 100°C'de %1 HCl konsantrasyonunda toplam şeker miktarı 22,78 mg/ml iken, 140°C'de aynı konsantrasyon ve bekletme süresinde toplam şeker miktarının 44,27 mg/ml'ye yükseldiği görülmektedir. HCl konsantrasyonu ve bekleme süresi sabit tutulduğunda sıcaklığın artmasıyla toplam şeker miktarında da artış gözlenmektedir. Bu 3 boyutlu grafiğe göre, bekletme süresi ne kadar yüksek olursa, elde edilen toplam şeker miktarı (mg/ml) da o kadar yüksek olmaktadır.

Design-Expert® Software

şeker miktarı

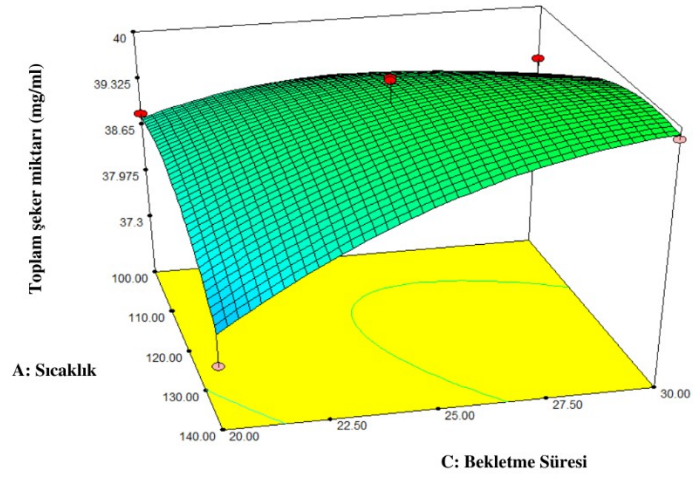


X1 = A: sıcaklık

X2 = C: süre

Actual Factor

B: konsantrasyon = 3.00



Şekil 4.5 Toplam şeker miktarının sıcaklık ve bekletme süresine göre 3 boyutlu değişimi

Şekil 4.6’da görüleceği üzere; bekletme süresi HCl ön işlemi kullanılarak toplam şeker eldesinde önemli proses parametrelerinden bir tanesidir. HCl ön işlem denemelerinde bekletme süresinin verim üzerindeki etkilerini incelemek için Tablo 4.10’da görüldüğü gibi, HCl ön işlemi 20-30 dakika arasında gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık ve konsantrasyon değerleri sabit tutulduğunda bekletme süresindeki artışın, toplam şeker konsantrasyonunu artırdığı görülmektedir.

Design-Expert® Software

şeker miktarı

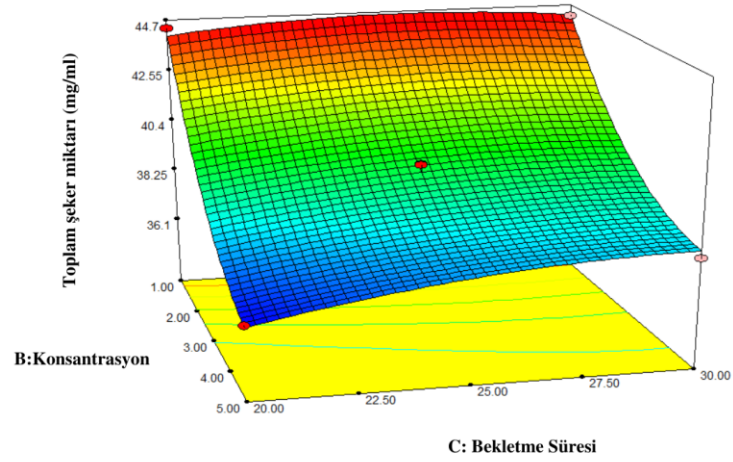


X1 = B: konsantrasyon

X2 = C: süre

Actual Factor

A: sıcaklık = 120.00



Şekil 4.6 Toplam şeker miktarının asit konsantrasyonu ve bekletme süresine göre 3 boyutlu değişimi

Üç boyutlu yüzey çizimleriyle ilgili her bir değişkenin toplam etkileşimlerini göz önünde bulundurarak, hidroklorik asit konsantrasyonunun en büyük etkiye sahip olduğu ve ardından bu parametreyi bekletme süresinin takip ettiği belirlenmiştir. Ayrıca bu parametreler, ANOVA testindeki p değerlerinden de belirlenmiştir.

4.2.1.3 Nitrik asit (HNO₃) ön işlem uygulamaları ve optimizasyonu

Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) aracılığıyla gerçekleştirilen monomerik şeker analizleri sonucuna göre, Tablo 4.15'te HNO₃ ön işlemleri sonrasında sıvı fazdaki monomerik şeker miktarları (mg/ml) verilmektedir. Ön işlemler sonucu elde edilen sıvı numunelerin içeriğinde ağırlıklı olarak glikoz ve ksiloz saptanırken, genel olarak sellobiyoz ve arabinoza rastlanılmamıştır.

Tablo 4.15 HNO₃ ön işlemleri sonrası sıvı fazda elde edilen monomerik ve toplam şeker miktarı (mg/ml)

Konsantrasyon (%)	Bekletme Süresi (dk)	Sıcaklık (°C)	Sellobiyoz (mg/ml)	Glikoz (mg/ml)	Ksiloz (mg/ml)	Arabinoz (mg/ml)	Toplam Şeker Miktarı (mg/ml)
3	25	120	-	19,08	23,48	-	42,56
3	30	100	-	18,21	22,88	-	41,10
1	30	120	-	21,72	28,56	-	50,29
3	30	140	-	19,33	23,93	6,56	49,84
1	20	120	-	20,51	26,76	-	47,27
3	20	100	-	17,19	22,91	-	40,11
5	30	120	-	15,12	19,33	-	34,45
1	25	100	-	20,40	25,27	-	45,68
5	25	140	-	15,89	18,13	-	34,03
1	25	140	-	21,98	29,48	-	51,47
5	20	120	-	13,44	19,71	-	33,16
3	20	140	-	18,03	22,91	-	40,95
3	25	120	-	20,21	25,06	-	45,27
5	25	100	-	16,55	17,17	-	33,72
3	25	120	-	18,99	23,77	-	42,76

Tablo 4.16’da görüldüğü gibi, sıvı fazda en yüksek glikoz miktarı 21,98 mg/ml ve ksiloz miktarı ise 29,48 mg/ml olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.16 HNO₃ ön işlemleri sonrası sıvı fazda elde edilen en yüksek monomerik ve toplam şeker miktarı (mg/ml)

	Konsantrasyon (%)	Bekletme Süresi (dk)	Sıcaklık (°C)	Sellobiyoz (mg/ml)	Glikoz (mg/ml)	Ksiloz (mg/ml)	Arabinoz (mg/ml)	Toplam Şeker Miktarı (mg/ml)
HNO ₃	1	25	140	-	21,98	29,48	-	51,47

HNO₃ ön işlemi sonucu sıvı numunelerden elde edilen şeker miktarlarının varyans analizi, Tablo 4.17’de verilmiştir. Bu çalışmada, Model F değerinin 29,72 ve p değerinin 0,0008’den küçük olması modelin önemli olduğunu göstermektedir. Gürültü nedeniyle önemli bir p-değerinin meydana gelme olasılığı

yalnızca %0,08'tür. Ayrıca, p değeri 0,0008'ten küçük olduğu için ANOVA model terimlerinin %99,9'luk bir güven düzeyi için istatistiksel olarak anlamlı olduğunu göstermektedir. X_1 , X_2 , X_3 , X_1X_3 ve X_2^2 'nin p değerleri 0,05'ten az olduğu için, bu model terimlerinin anlamlı model terimleri olduğunu göstermektedir. 0,1'den büyük p değerleri, modelde kullanılan model terimlerinin önemsiz olduğunu göstermektedir. Modelin uygunluğuna bağlı olarak, X değişkenleri için hidroklorik asit ön işleminin optimum koşulları en yüksek toplam şeker miktarını elde etmek için $X_1=140^\circ\text{C}$, $X_2=\%1$ ve $X_3=25$ dakika olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.17 HNO₃ ön işlemine ait toplam şeker miktarları için varyans analizi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	df	Ortalamaların Kareleri	F-değeri	p-değeri Prof F	
Model	534.93	9	59.44	29.72	0.0008	Significant
X_1	30.69	1	30.69	15.35	0.0112	
X_2	440.21	1	440.21	220.14	<0.0001	
X_3	25.20	1	25.20	12.60	0.0164	
X_1X_2	7.53	1	7.53	3.76	0.1101	
X_1X_3	15.59	1	15.59	7.80	0.0383	
X_2X_3	0.74	1	0.74	0.37	0.5690	
X_1^2	0.34	1	0.34	0.17	0.6977	
X_2^2	14.88	1	14.88	7.44	0.0414	
X_3^2	0.20	1	0.20	0.10	0.7645	
Residual	10.00	5	2.00			
Lack of Fit	5.43	3	1.81	0.79	0.5995	Not significant
Pure Error	4.57	2	2.28			
Cor Total	544.93	14				

Toplam şeker için deney tasarım standart sapma değerleri, Tablo 4.18’de verilmiştir. Sonuçlara göre, R^2 değeri 0,9817 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç 3 bağımsız değişkenin birlikte toplam şeker miktarındaki değişimin %98,17’sini açıkladığını göstermektedir.

Tablo 4.18 HNO₃ ön işlemine ait deney tasarım standart sapma değerleri

Standart Sapma	1.41
R^2 (Çoklu Belirleme Katsayısı)	0.9817
Ayarlamalı R^2	0.9486

Design Expert 7.0.0 yazılımı aracılığıyla rastgele atanan ön işlem koşulları ve toplam şeker miktarı kullanılarak ek deneyler yapılmış ve sonuçlar doğrulanmıştır. HNO₃ ön işlemine ait validasyon çalışmaları, Tablo 4.19’da verilmektedir.

Tablo 4.19 HNO₃ ön işlemine ait validasyon sonuçları

Ön işlem	Ön İşlem Koşulları	Beklenen Toplam Şeker Miktarı (mg/ml)	Elde Edilen Toplam Şeker Miktarı (mg/ml)
HNO ₃	100°C-1%-27,41 dk	45,37	45,58

Şekil 4.7’de gösterildiği gibi, her bağımsız değişkenin etkileşimlerini belirlemek için üç boyutlu yüzey çizimleri oluşturulmuştur. Şekil 4.7, farklı sıcaklıklar ve nitrik asit konsantrasyonları için 25 dakikalık bir optimal reaksiyon süresinde toplam şeker miktarı için tepki yüzey grafiğini göstermektedir. ANOVA’ya göre, nitrik asit konsantrasyonunun toplam şeker miktarı üzerinde önemli bir etkisi bulunmaktadır. Nitrik asit konsantrasyonu ne kadar az olursa, elde edilen toplam şeker miktarı o kadar yüksek olmaktadır. %1’den yüksek nitrik asit konsantrasyonları toplam şeker miktarında azalmaya neden olmaktadır (Şekil

4.7).

Design-Expert® Software

şeker miktarı

51.471

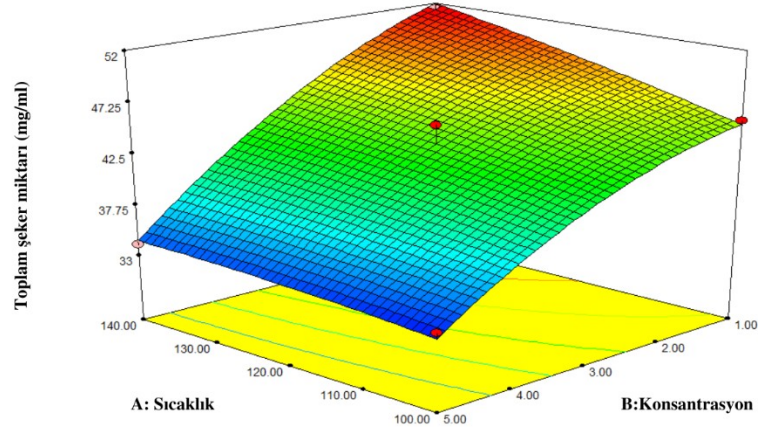
33.162

X1 = A: sıcaklık

X2 = B: konsantrasyon

Actual Factor

C: süre = 25.00



Şekil 4.7 Toplam şeker miktarının sıcaklık ve asit konsantrasyonuna göre 3 boyutlu değişimi

Şekil 4.8, sıcaklık ve bekletme sürelerinin toplam şeker miktarı üzerindeki etkisini göstermektedir. Bu 3 boyutlu grafiğe göre, sıcaklık ile kıyaslandığında bekletme süresinin monomerik şeker eldesinde önemli bir etkisi olmadığını göstermektedir.

Design-Expert® Software

şeker miktarı

51.471

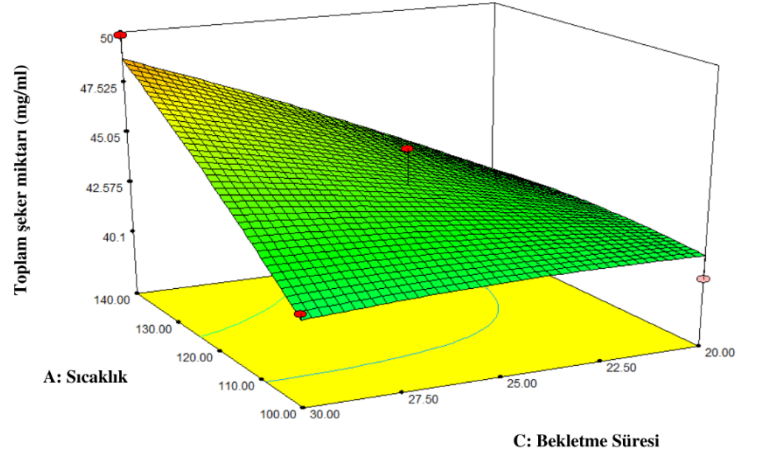
33.162

X1 = A: sıcaklık

X2 = C: süre

Actual Factor

B: konsantrasyon = 3.00



Şekil 4.8 Toplam şeker miktarının sıcaklık ve bekletme süresine göre 3 boyutlu değişimi

Asit konsantrasyonu ile korelasyon göz önüne alındığında, Şekil 4.9, bekletme süresinin toplam şeker miktarı üzerinde daha az bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir.

Design-Expert® Software

şeker miktarı

51.471

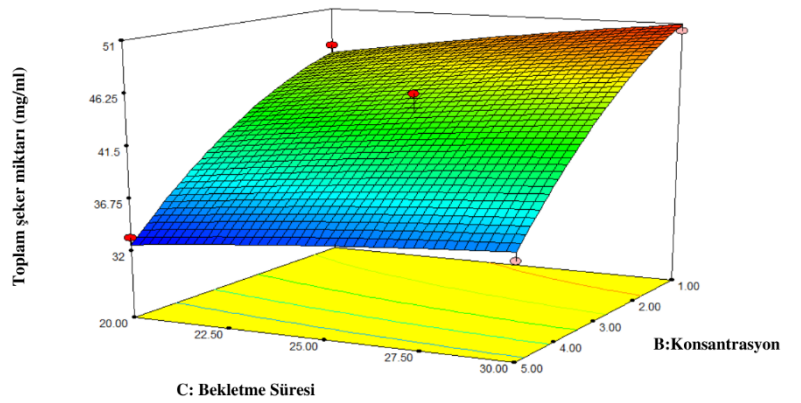
33.162

X1 = B: konsantrasyon

X2 = C: süre

Actual Factor

A: sıcaklık = 120.00



Şekil 4.9 Toplam şeker miktarının asit konsantrasyonu ve bekletme süresine göre 3 boyutlu değişimi

Üç boyutlu yüzey çizimleriyle ilgili her bir değişkenin toplam etkileşimlerini göz önünde bulundurarak, nitrik asit konsantrasyonunun en büyük etkiye sahip olduğu ve ardından bu parametreyi sıcaklığın takip ettiği belirlenmiştir. Ayrıca, bunlar ANOVA testindeki p değerlerinden de belirlenmiştir.

4.2.1.4 Borik asit (H_3BO_3) ön işlem uygulamaları ve optimizasyonu

Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) aracılığıyla gerçekleştirilen monomerik şeker analizleri sonucuna göre, Tablo 4.20’de H_3BO_3 ön işlemleri sonucu sıvı fazdaki monomerik şeker miktarları (mg/ml) verilmektedir. Ön işlemler sonucu elde edilen sıvı numunelerin içeriğinde ağırlıklı olarak glikoz ve ksiloz saptanırken, genel olarak sellobiyoz ve arabinoza rastlanılmamıştır.

Tablo 4.20 H_3BO_3 ön işlemleri sonrası sıvı fazda elde edilen monomerik ve toplam şeker miktarı (mg/ml)

Konsantrasyon (%)	Bekletme Süresi (dk)	Sıcaklık (°C)	Sellobiyoz (mg/ml)	Glikoz (mg/ml)	Ksiloz (mg/ml)	Arabinoz (mg/ml)	Toplam Şeker Miktarı (mg/ml)
3	25	120	-	18,42	14,89	-	33,32
5	25	140	-	14,62	11,86	-	26,48
1	30	120	-	17,74	14,48	-	32,23
5	30	120	-	14,92	11,59	-	26,51
3	20	140	-	12,05	14,33	-	26,39
1	25	140	-	16,26	13,06	-	29,32
3	20	100	-	17,43	13,82	-	31,25
3	25	120	-	15,47	13,08	-	28,55
3	30	140	-	15,75	13,05	-	28,81
1	20	120	-	17,55	15,07	-	32,62
1	25	100	-	18,64	15,05	-	33,69
3	30	100	-	17,81	14,11	-	31,92
5	20	120	-	13,84	11,06	-	24,90
5	25	100	-	15,02	11,84	-	26,87
3	25	120	-	16,64	13,23	-	29,88

Tablo 4.21’de görüldüğü gibi, sıvı fazdaki en yüksek glikoz miktarı 18,64 mg/ml ve ksiloz miktarı ise 15,05 mg/ml olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.21 H_3BO_3 ön işlemleri sonrası sıvı fazda elde edilen en yüksek monomerik ve toplam şeker miktarı (mg/ml)

	Konsantrasyon (%)	Bekletme Süresi (dk)	Sıcaklık (°C)	Sellobiyoz (mg/ml)	Glikoz (mg/ml)	Ksiloz (mg/ml)	Arabinoz (mg/ml)	Toplam Şeker Miktarı (mg/ml)
H_3BO_3	1	25	100	-	18,64	15,05	-	33,69

H_3BO_3 ön işlemi sonucu sıvı numunelerden elde edilen şeker miktarlarının varyans analizi, Tablo 4.22’de verilmiştir. Bu çalışmada Model F değerinin 12,10 ve p değerinin 0,0067’den küçük olması modelin önemli olduğunu göstermektedir. Gürültü nedeniyle önemli bir p-değerinin meydana gelme olasılığı yalnızca %0,67’tür. Ayrıca, p değeri 0,0067’den küçük olduğu için ANOVA model terimlerinin %99,9’luk bir güven düzeyi için istatistiksel olarak anlamlı olduğunu göstermektedir. X_1 ve X_2 ’nin p değerleri 0,05’ten az olduğu için, bu model terimlerinin anlamlı model terimleri olduğunu göstermektedir. 0,1’den büyük p değerleri, modelde kullanılan model terimlerinin önemsiz olduğunu göstermektedir. Modelin uygunluğuna bağlı olarak, X değişkenleri için borik asit ön işleminin optimum koşulları en yüksek toplam şeker miktarını elde etmek için $X_1=100^\circ C$, $X_2=\%1$ ve $X_3=25$ dakika olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.22 H_3BO_3 ön işlemine ait toplam şeker miktarları için varyans analizi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	df	Ortalamaların Kareleri	F-değeri	p-değeri	Prof F
Model	95.72	9	10.64	12.10	0.0067	Significant
X_1	20.25	1	20.25	23.04	0.0049	
X_2	66.71	1	66.71	75.92	0.0003	
X_3	2.31	1	2.31	2.63	0.1656	
X_1X_2	3.96	1	3.96	4.51	0.0870	
X_1X_3	0.77	1	0.77	0.87	0.3929	

X_2X_3	1.01	1	1.01	1.15	0.3321	
X_1^2	0.12	1	0.12	0.14	0.7227	
X_2^2	0.43	1	0.43	0.49	0.5145	
X_3^2	0.092	1	0.092	0.10	0.7594	
Residual	4.39	5	0.88			
Lack of Fit	3.51	3	1.17	2.65	0.2854	Not significant
Pure Error	0.88	2	0.44			
Cor Total	100.11	14				

Toplam şeker için deney tasarım standart sapma değerleri, Tablo 4.23'te verilmiştir. Sonuçlara göre, R^2 değeri 0,9561 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç, 3 bağımsız değişkenin birlikte toplam şeker miktarındaki değişimin %95,61'ini açıkladığını göstermektedir.

Tablo 4.23 H_3BO_3 ön işlemine ait deney tasarım standart sapma değerleri

Standart Sapma	0.94
R^2 (Çoklu Belirleme Katsayısı)	0.9561
Ayarlamalı R^2	0.8771

Design Expert 7.0.0 yazılımı aracılığıyla rastgele atanan ön işlem koşulları ve toplam şeker miktarı kullanılarak ek deneyler yapılmış ve sonuçlar doğrulanmıştır. H_3BO_3 ön işlemine ait validasyon çalışmaları, Tablo 4.24'te verilmektedir.

Tablo 4.24 H₃BO₃ ön işlemine ait validasyon sonuçları

Ön işlem	Ön İşlem Koşulları	Beklenen Toplam Şeker Miktarı (mg/ml)	Elde Edilen Toplam Şeker Miktarı (mg/ml)
H ₃ BO ₃	100°C-1%-23,82 dk	34,67	33,42

Şekil 4.10, 4.11 ve 4.12’de gösterildiği gibi, her bağımsız değişkenin etkileşimlerini belirlemek için üç boyutlu yüzey çizimleri oluşturulmuştur. Şekil 4.10, farklı sıcaklıklar ve borik asit konsantrasyonları için 25 dakikalık bir optimal reaksiyon süresinde toplam şeker miktarı için tepki yüzey grafiğini göstermektedir. Borik asit konsantrasyonu ne kadar az olursa, elde edilen toplam şeker miktarı da o kadar yüksek olmaktadır. ANOVA'ya göre, borik asit konsantrasyonunun toplam şeker miktarı üzerinde önemli bir etkisi bulunmaktadır. %1'den yüksek borik asit konsantrasyonları, toplam şeker miktarında azalmaya neden olmuştur (Şekil 4.10).

Design-Expert® Software

şeker miktarı

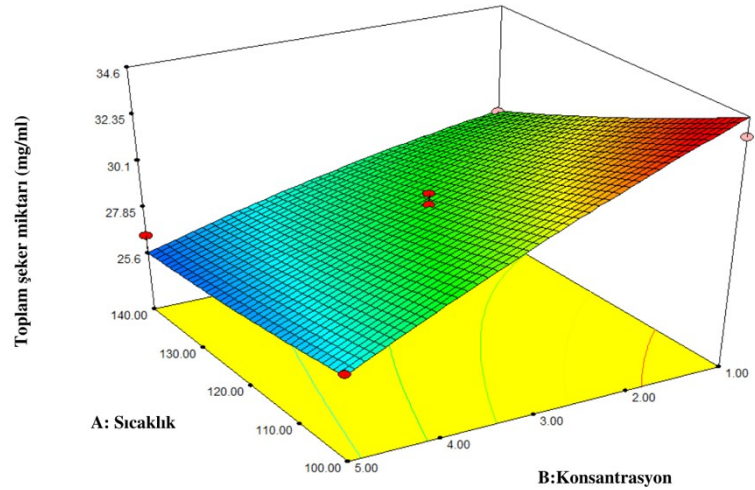
33.6967
24.9051

X1 = A: sıcaklık

X2 = B: konsantrasyon

Actual Factor

C: bekleme süresi = 25.00



Şekil 4.10 Toplam şeker miktarının sıcaklık ve asit konsantrasyonuna göre 3 boyutlu değişimi

Şekil 4.11, sıcaklık ve bekletme sürelerinin toplam şeker miktarı üzerindeki etkisini göstermektedir. Bu 3 boyutlu grafiğe göre, bekletme süresinin sıcaklığa kıyasla toplam şeker miktarında minimum etkiye sahip olduğu görülmektedir.

Design-Expert® Software

şeker miktarı

33.6967

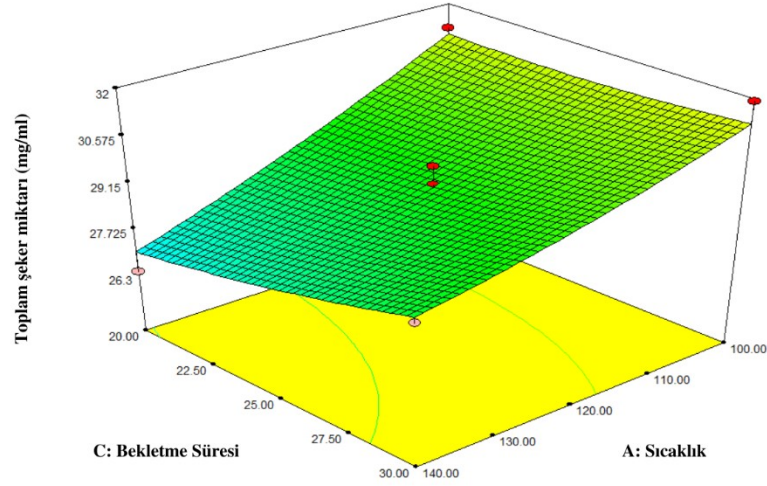
24.9051

X1 = A: sıcaklık

X2 = C: bekletme süresi

Actual Factor

B: konsantasyon = 3.00



Şekil 4.11 Toplam şeker miktarının sıcaklık ve bekletme süresine göre 3 boyutlu değişimi

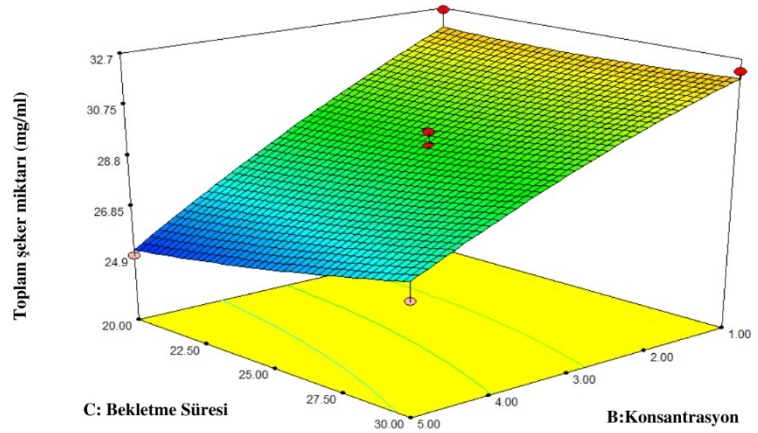
Konsantrasyon ile korelasyon göz önüne alındığında, Şekil 4.12, bekletme süresinin toplam şeker miktarı üzerinde minimum etkiye sahip olduğunu göstermektedir.

Design-Expert® Software

şeker miktarı
33.6967
24.9051

X1 = B: konsantrasyon
X2 = C: bekleme süresi

Actual Factor
A: sıcaklık = 120.00



Şekil 4.12 Toplam şeker miktarının asit konsantrasyonu ve bekleme süresine göre 3 boyutlu değişimi

Üç boyutlu yüzey çizimleriyle ilgili her bir değişkenin toplam etkileşimlerini göz önünde bulundurarak, borik asit konsantrasyonunun en büyük etkiye sahip olduğu ve ardından bu parametreyi sıcaklığın takip ettiği belirlenmiştir. Ayrıca bu parametreler, ANOVA testindeki p değerlerinden de belirlenmiştir.

4.2.2 Alkali Ön İşlem Optimizasyonları

4.2.2.1 Sodyum Hidroksit (NaOH) ön işlem uygulamaları ve optimizasyonu

Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) aracılığıyla gerçekleştirilen monomerik şeker analizleri sonucuna göre, Tablo 4.25'te NaOH ön işlemleri sonucu sıvı fazdaki monomerik şeker miktarları (mg/ml) verilmektedir. Ön işlemler sonucu elde edilen sıvı numunelerin içeriğinde ağırlıklı olarak glikoz ve ksiloz saptanırken, sellobiyoz ve arabinoza rastlanılmamıştır.

Tablo 4.25 NaOH ön işlemleri sonrası elde edilen monomerik ve toplam şeker miktarı (mg/ml)

Konsantrasyon (%)	Bekletme Süresi (dk)	Sıcaklık (°C)	Sellobiyoz (mg/ml)	Glikoz (mg/ml)	Ksiloz (mg/ml)	Arabinoz (mg/ml)	Toplam Şeker Miktarı (mg/ml)
3	60	120	-	6,36	3,66	-	10,02
1	30	105	-	13,51	8,60	-	22,12
1	45	120	-	8,19	6,61	-	14,80
5	45	120	-	5,44	3,76	-	9,20
3	30	120	-	4,21	3,64	-	7,85
5	60	105	-	5,42	3,98	-	9,40
3	45	105	-	5,67	4,81	-	10,48
5	30	105	-	4,84	3,83	-	8,67
1	60	105	-	9,02	7,03	-	16,05
3	60	90	-	5,71	4,96	-	10,68
1	45	90	-	9,95	7,63	-	17,59
3	45	105	-	5,41	4,96	-	10,38
5	45	90	-	4,16	3,80	-	7,97
3	45	105	-	5,07	4,51	-	9,59
3	30	90	-	8,71	5,27	-	13,99

Tablo 4.26’da görüldüğü gibi, sıvı fazdaki en yüksek glikoz miktarı 13,51 mg/ml ve ksiloz miktarı ise 8,60 mg/ml olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.26 NaOH ön işlemleri sonrası sıvı fazda elde edilen en yüksek monomerik ve toplam şeker miktarı (mg/ml)

	Konsantrasyon (%)	Bekletme Süresi (dk)	Sıcaklık (°C)	Sellobiyoz (mg/ml)	Glikoz (mg/ml)	Ksiloz (mg/ml)	Arabinoz (mg/ml)	Toplam Şeker Miktarı (mg/ml)
NaOH	1	30	105	-	13,51	8,60	-	22,12

NaOH ön işlemi sonucu sıvı numunelerden elde edilen şeker miktarlarının varyans analizi, Tablo 4.27’de verilmiştir. Bu çalışmada Model F değerinin 13,94 ve p değerinin 0,0049’dan küçük olması modelin önemli olduğunu göstermektedir. Gürültü nedeniyle önemli bir p-değerinin meydana gelme olasılığı

yalnızca %0,49'dur. Ayrıca, p değeri 0,0049'dan küçük olduğu için ANOVA model terimlerinin %99,9'luk bir güven düzeyi için istatistiksel olarak anlamlı olduğunu göstermektedir. X_2 ve X_2^2 'nin p değerleri 0,05'ten az olduğu için, bu model terimlerinin anlamlı model terimleri olduğunu göstermektedir. 0,1'den büyük p değerleri, modelde kullanılan model terimlerinin önemsiz olduğunu göstermektedir. Modelin uygunluğuna bağlı olarak, X değişkenleri için sodyum hidroksit ön işleminin optimum koşulları en yüksek toplam şeker miktarını elde etmek için $X_1=105^\circ\text{C}$, $X_2=\%1$ ve $X_3=30$ dakika olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.27 NaOH ön işlemine ait toplam şeker miktarları için varyans analizi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	df	Ortalamaların Kareleri	F-değeri	p-değeri Prof F	
Model	228.24	9	25.36	13.95	0.0049	Significant
X_1	8.74	1	8.74	4.81	0.0799	
X_2	155.94	1	155.94	85.78	0.0002	
X_3	5.25	1	5.25	2.89	0.1500	
X_1X_2	4.04	1	4.04	2.22	0.1962	
X_1X_3	7.51	1	7.51	4.13	0.0978	
X_2X_3	11.56	1	11.56	6.36	0.0531	
X_1^2	1.30	1	1.30	0.71	0.4370	
X_2^2	29.62	1	29.62	16.30	0.0100	
X_3^2	4.29	1	4.29	2.36	0.1852	
Residual	9.09	5	1.82			
Lack of Fit	8.61	3	2.87	12.08	0.0774	Not significant
Pure Error	0.48	2	0.24			
Cor Total	237.33	14				

Toplam şeker için deney tasarım standart sapma değerleri, Tablo 4.28’de verilmiştir. Sonuçlara göre, R^2 değeri 0,9617 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç, 3 bağımsız değişkenin birlikte toplam şeker miktarındaki değişimin %96,17’sini açıkladığını göstermektedir.

Tablo 4.28 NaOH ön işlemine ait deney tasarım standart sapma değerleri

Standart Sapma	1.35
R^2 (Çoklu Belirleme Katsayısı)	0.9617
Ayarlamalı R^2	0.8928

Design Expert 7.0.0 yazılımı aracılığıyla rastgele atanan ön işlem koşulları ve toplam şeker miktarı kullanılarak ek deneyler yapılmış ve sonuçlar doğrulanmıştır. NaOH ön işlemine ait validasyon çalışmaları, Tablo 4.29’da verilmektedir.

Tablo 4.29 NaOH ön işlemine ait validasyon sonuçları

Ön işlem	Ön İşlem Koşulları	Beklenen Toplam Şeker Miktarı (mg/ml)	Elde Edilen Toplam Şeker Miktarı (mg/ml)
NaOH	90°C-%1-35 dk	21,61	21,91

Şekil 4.13, 4.14 ve 4.15’te gösterildiği gibi, her bağımsız değişkenin etkileşimlerini belirlemek için üç boyutlu yüzey çizimleri oluşturulmuştur. Şekil 4.13, farklı sıcaklıklar ve sodyum hidroksit konsantrasyonları için 25 dakikalık bir optimal reaksiyon süresinde toplam şeker miktarı için tepki yüzey grafiğini göstermektedir. Bekletme süresi 30 dakika olarak sabit tutulduğunda, 105°C ve %1 NaOH konsantrasyonunda en yüksek toplam şeker miktarı 22,12 mg/ml olarak bulunmuştur. 30 dakika bekletme süresi, 120°C sıcaklık ve %3 NaOH konsantrasyonu ile deneme yapıldığında 7,85 mg/ml ile en düşük toplam şeker miktarı elde edilmiştir. Şekil 4.13’te görüldüğü gibi,

sıcaklık ve NaOH konsantrasyonu düşürüldüğünde toplam şeker miktarının arttığı gözlenmektedir.

Design-Expert® Software

şeker miktarı

22.12

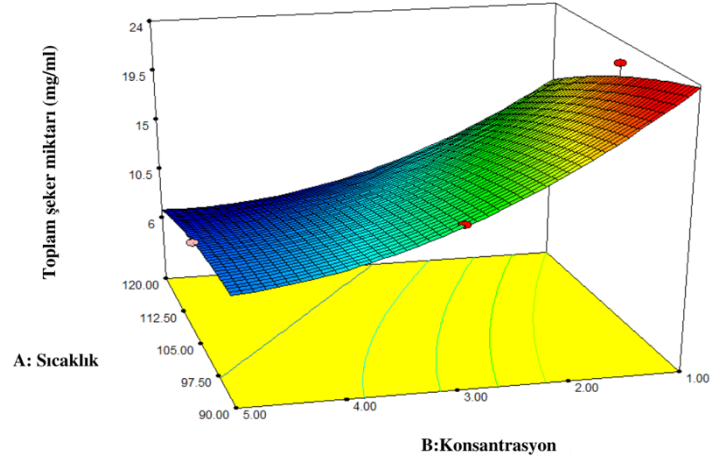
7.85

X1 = A: sıcaklık

X2 = B: konsantrasyon

Actual Factor

C: süre = 30.00



Şekil 4.13 Toplam şeker miktarının sıcaklık ve asit konsantrasyonuna göre 3 boyutlu değişimi

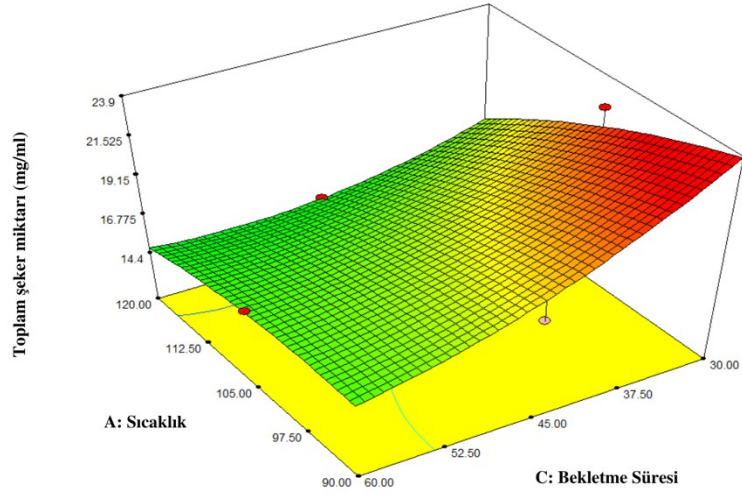
Şekil 4.14'te görüldüğü üzere; bekletme süresi NaOH ön işlemi kullanılarak toplam şeker eldesinde önemli proses parametrelerinden biridir. Tablo 4.13'te görüldüğü üzere, NaOH konsantrasyonu %1'de sabit tutulduğunda, düşük bekletme sürelerinde toplam şeker miktarının arttığı görülmektedir.

Design-Expert® Software

şeker miktarı
22.12
7.85

X1 = A: sıcaklık
X2 = C: süre

Actual Factor
B: konsantrasyon = 1.00



Şekil 4.14 Toplam şeker miktarının sıcaklık ve bekletme süresine göre 3 boyutlu değişimi

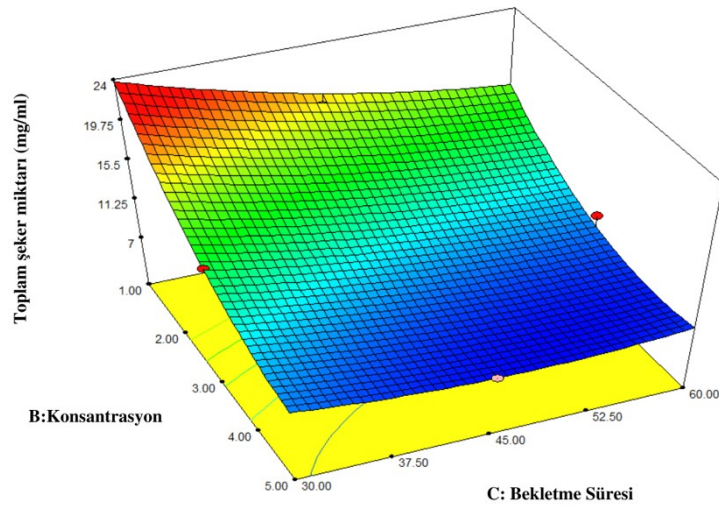
Şekil 4.15'te görüldüğü üzere; NaOH konsantrasyonu NaOH ön işlemi kullanılarak toplam şeker eldesinde önemli proses parametrelerinden biridir. NaOH konsantrasyonu düşük tutulduğunda toplam şeker miktarında artış olduğu gözlenmektedir.

Design-Expert® Software

şeker miktarı
22.12
7.85

X1 = B: konsantrasyon
X2 = C: süre

Actual Factor
A: sıcaklık = 90.00



Şekil 4.15 Toplam şeker miktarının baz konsantrasyonu ve bekletme süresine göre 3 boyutlu değişimi

Üç boyutlu yüzey çizimleriyle ilgili her bir değişkenin toplam etkileşimlerini göz önünde bulundurarak, sodyum hidroksit konsantrasyonunun en büyük etkiye sahip olduğu ve ardından bu parametreyi sıcaklığın takip ettiği belirlenmiştir. Ayrıca bu parametreler, ANOVA testindeki p değerlerinden de belirlenmiştir.

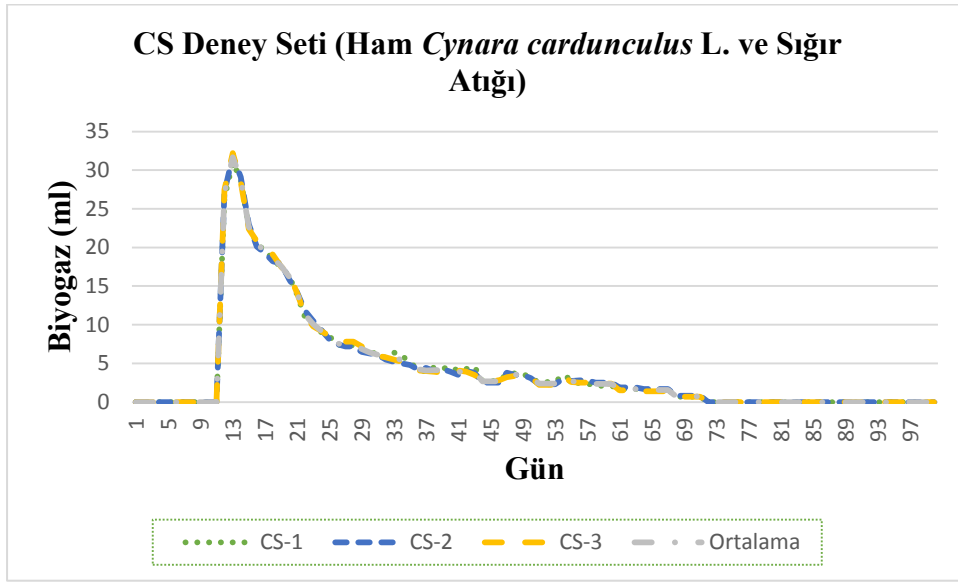
4.3 Mezofilik Koşullar Altında Gerçekleşen *Cynara cardunculus* L. ve Sığır Atığının Birlikte Fermantasyonunda Biyogaz ve Metan Üretiminin İncelenmesi

Asidik ve alkali ön işlemlerin biyogaz üretimi ve metan verimi üzerindeki etkilerini değerlendirmek için, asidik ve alkali koşullarla muamele edilmiş *Cynara cardunculus* L. Biyokütlesi, sığır atığıyla birlikte mezofilik şartlar (35°C) altında anaerobik ko-fermantasyona tabi tutulmuştur. Mezofilik koşullarda 100 gün boyunca devam eden anaerobik fermantasyon denemeleri, 120 rpm'de çalkalamalı Grant-Bio Orbital Shaker-Incubator ES-20 markalı inkübatörlerde gerçekleştirilmiş ve reaktörlere ait biyogaz ve metan üretimi günlük olarak takip edilmiştir. Deney setlerine ait biyogaz üretimi ve metan verimi, *Cynara cardunculus* L. uçucu katı maddesi (g UK) ve monomerik şeker miktarı (g/ml) dikkate alınarak değerlendirilmiştir.

4.3.1 Ham *Cynara cardunculus* L. ve sığır atığının mezofilik koşullardaki anaerobik fermantasyonunda biyogaz ve metan üretimi

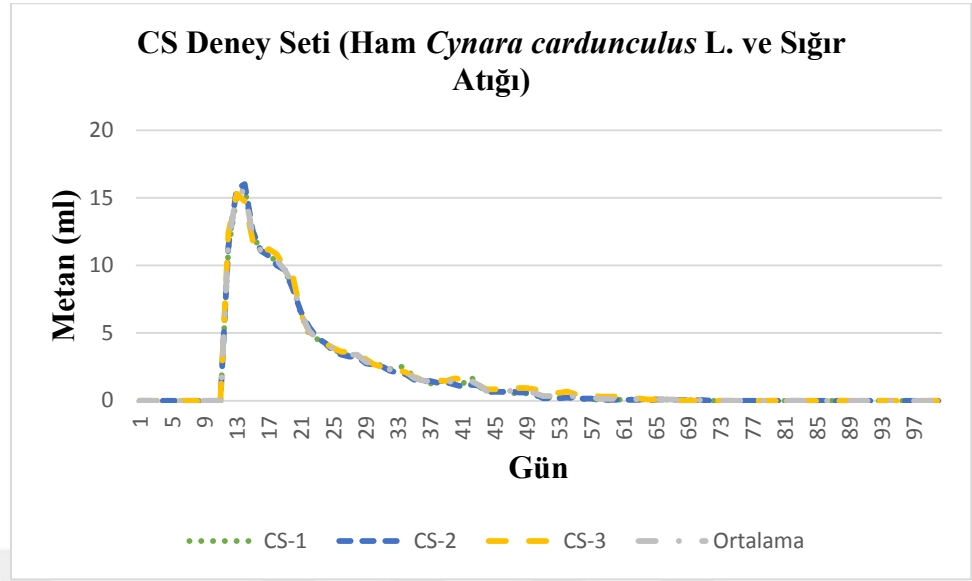
Mezofilik koşullar altında (35°C), CS deney setinde biyogaz ve metan üretimi günlük olarak takip edilmiştir. Ham *Cynara cardunculus* L. ve sığır atığının ko-fermantasyonundan elde edilen veriler, *Cynara cardunculus* L. içeriğindeki uçucu katı madde miktarı (g UK) baz alınarak değerlendirilmiştir. Şekil 4.16 ve 4.17'de CS deney setine ait reaktörlerdeki (CS-1, CS-2 ve CS-3) günlük biyogaz ve metan üretimi, Tablo 4.30 ve Şekil 4.18'de ise ham *Cynara cardunculus* L. uçucu katı madde miktarına (g UK) göre biyogaz ve metan üretimi verilmektedir. Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'da CS deney setlerine ait kümülatif biyogaz ve metan üretimi incelenmektedir.

Şekil 4.16’da görüldüğü üzere, anaerobik fermantasyon sürecinin yaklaşık ilk 10 gününde biyogaz üretimi gözlenmemiştir. Deney setinde günlük en yüksek biyogaz üretimi 13. günde ortalama 31,7 ml olarak belirlenmiştir. Deneylerin 12. gününden itibaren 71. güne kadar biyogaz üretimleri azalarak devam etmiştir. 72. günden itibaren fermantasyon sürecinin sonlandığı güne kadar biyogaz üretimi gözlenmemiştir.



Şekil 4.16 Mezofilik CS deney setine ait günlük biyogaz üretimi (ml)

Şekil 4.17’de görüldüğü üzere, anaerobik fermantasyon sürecinin yaklaşık ilk 10 gününde biyogaz üretimine bağlı olarak metan üretimi gözlenmemiştir. Deney setinde günlük en yüksek metan üretimi 14. günde ortalama 15,5 ml olarak belirlenmiştir. Deneylerin 12. gününden itibaren 67. güne kadar biyogaz üretimleri azalarak devam etmiş ve 68. günden itibaren fermantasyon sürecinin sonlandığı güne kadar metan üretimi gözlenmemiştir.

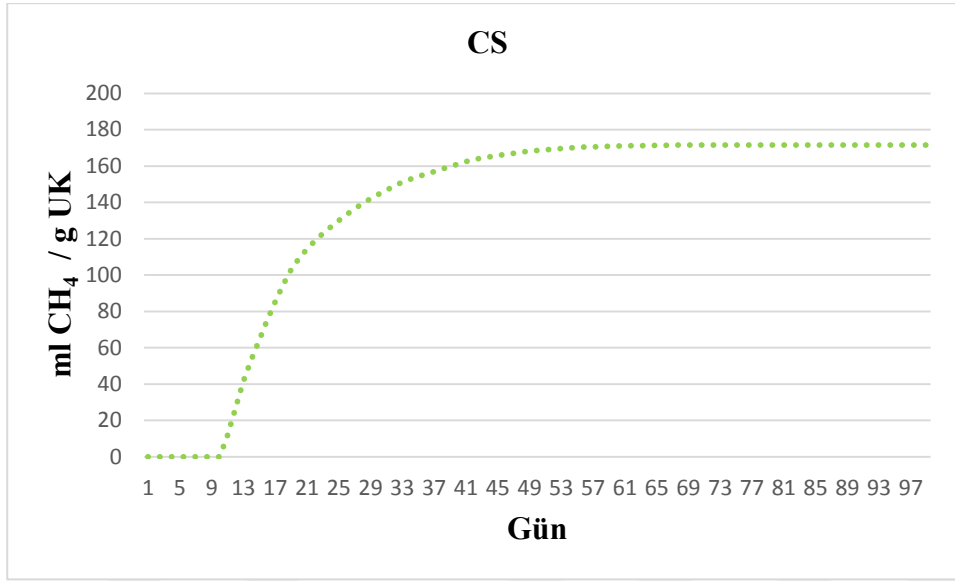


Şekil 4.17 Mezofilik CS deney setine ait günlük metan üretimi (ml)

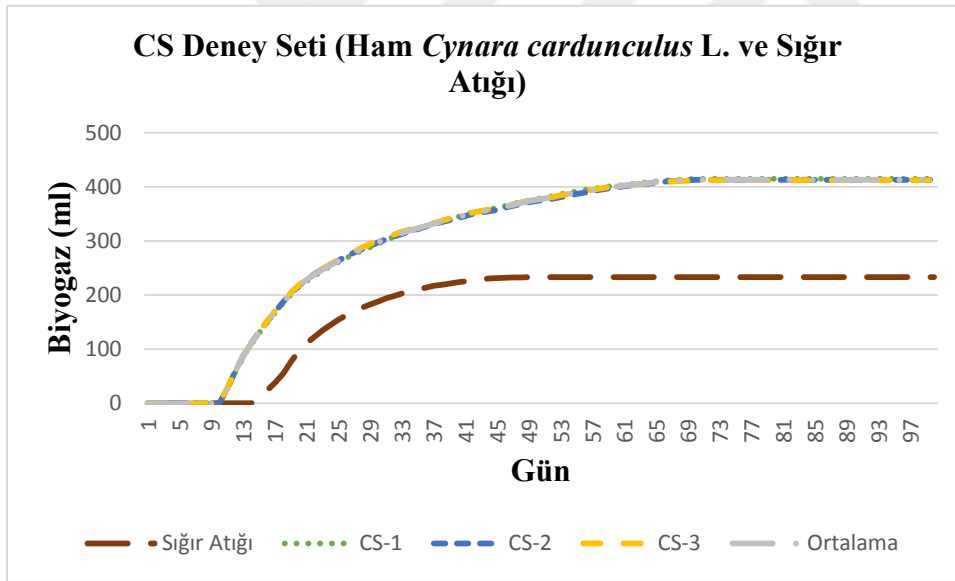
Tablo 4.30 ve Şekil 4.18’de görüldüğü üzere, CS deney setlerinde ham *Cynara cardunculus* L. biyokütlesinin g UK başına biyogaz üretimi ortalama 403,7 ml biyogaz/g UK, metan üretimi ise ortalama 171,6 ml CH₄/g UK olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.30 Mezofilik CS deney setine ait g UK başına biyogaz (ml biyogaz / g UK) ve metan (ml CH₄/ g UK) üretimleri

	ml biyogaz / g UK	ml CH ₄ / g UK	Biyogaz (ml)	CH ₄ (ml)
CS-1	405,2	169,4	414,5	173,3
CS-2	403,3	168,2	412,6	172,1
CS-3	402,7	177,3	412	181,4
Ortalama	403,7	171,6	413	175,6

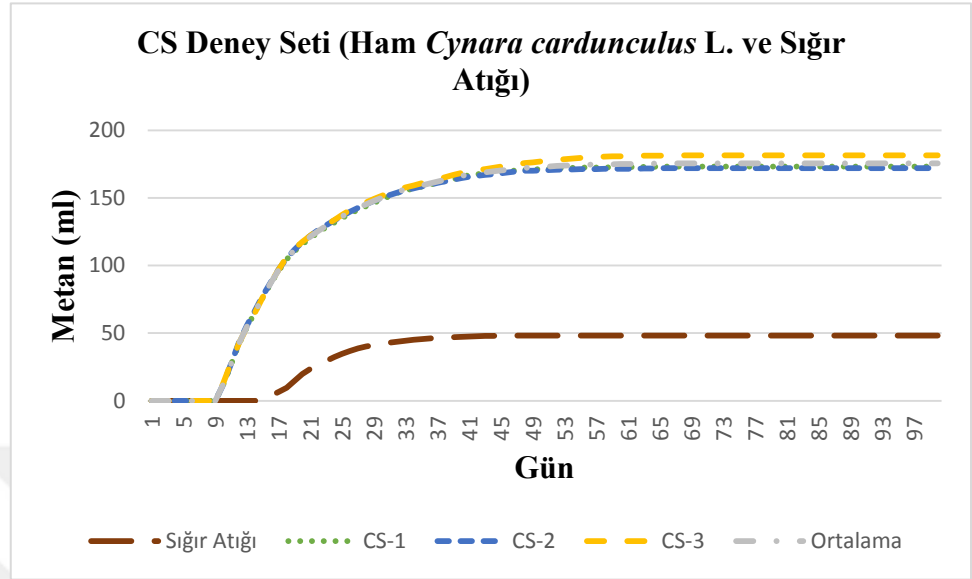


Şekil 4.18 Mezofilik CS deney setine ait metan verimi (ml CH₄/g UK)



Şekil 4.19 Mezofilik CS deney setlerine ait kümülatif biyogaz üretimi (ml)

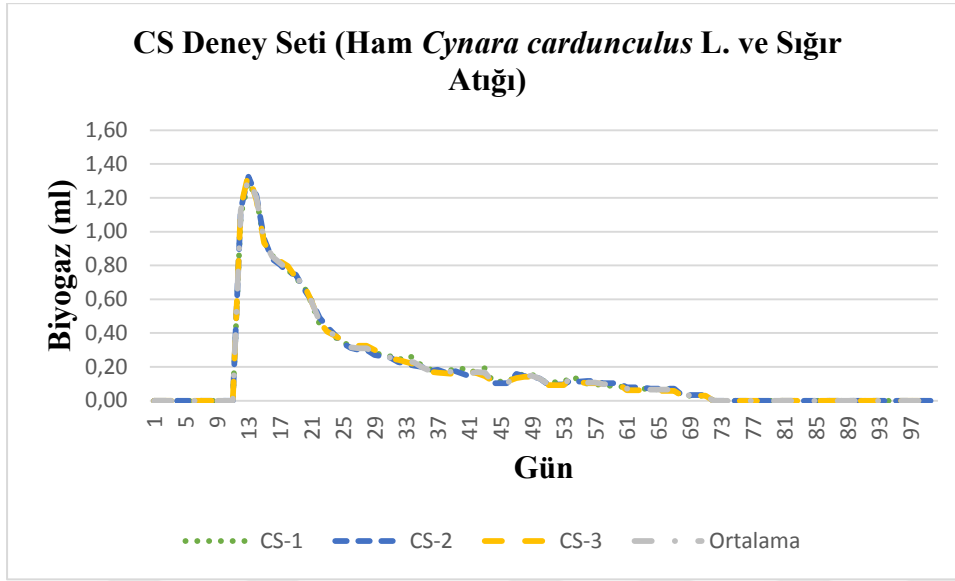
Şekil 4.19 ve Şekil 4.20’de, CS deney setindeki reaktörlerin kümülatif biyogaz ve metan üretimi, kontrol grubuyla karşılaştırmalı incelenmektedir. Tablo 4.30’da da görüleceği üzere, CS deney setlerinde kümülatif biyogaz üretimi ortalama 413 ml, kümülatif metan üretimi ise ortalama 175,6 ml olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.20 Mezofilik CS deney setlerine ait kümülatif metan üretimi (ml)

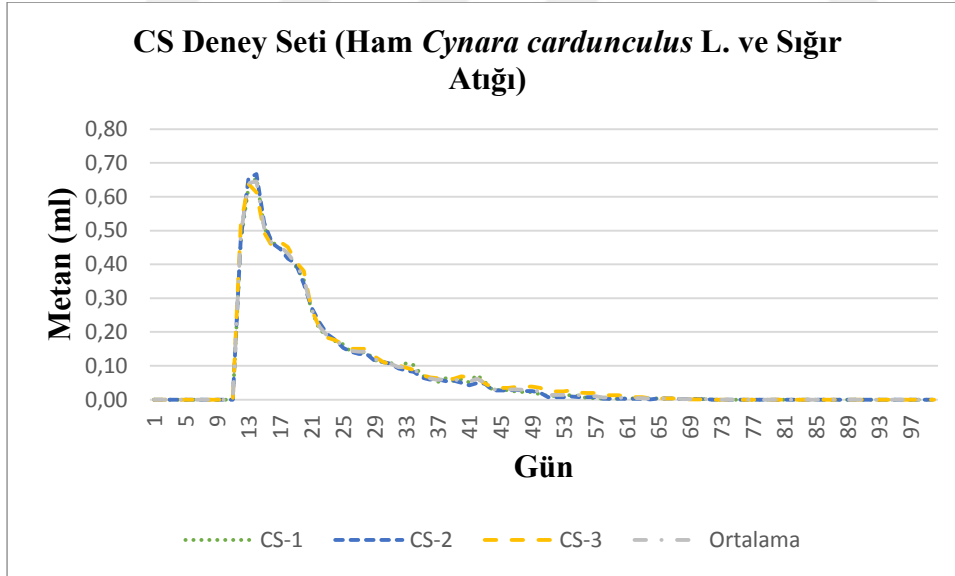
CS deney setlerinde günlük biyogaz ve metan üretimine ilave olarak, saatlik olarak üretilen biyogaz ve metan üretim miktarları grafiklerle incelenmiştir. Şekil 4.21 ve Şekil 4.22’de sırasıyla, CS deney setine ait her bir anaerobik reaktörde gerçekleşen saatlik biyogaz ve metan üretim miktarları verilmektedir.

Şekil 4.21’de görüldüğü üzere, CS deney setine ait en yüksek saatlik biyogaz üretim miktarı ortalama 1,32 ml olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.21 Mezofilik CS deney setlerine ait saatlik biyogaz üretim miktarı (ml)

Şekil 4.22’de görüldüğü üzere, CS deney setine ait en yüksek saatlik metan üretim miktarı ortalama 0,65 ml olarak belirlenmiştir.

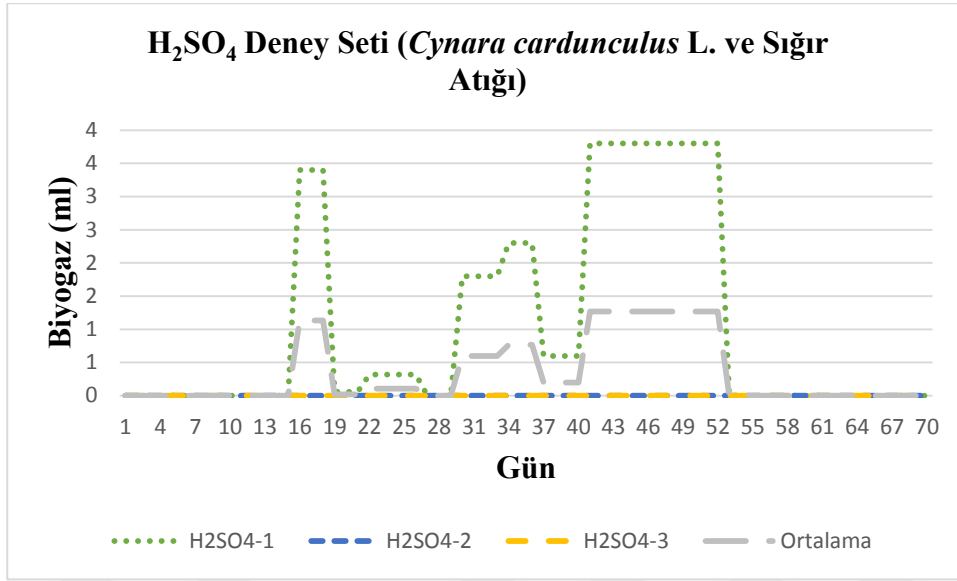


Şekil 4.22 Mezofilik CS deney setlerine ait saatlik metan üretim miktarı (ml)

4.3.2 Sülfürik asit (H₂SO₄) ön işlemiyle muamele edilmiş *Cynara cardunculus* L. ve sığır atığının mezofilik koşullardaki anaerobik fermantasyonunda biyogaz ve metan üretimi

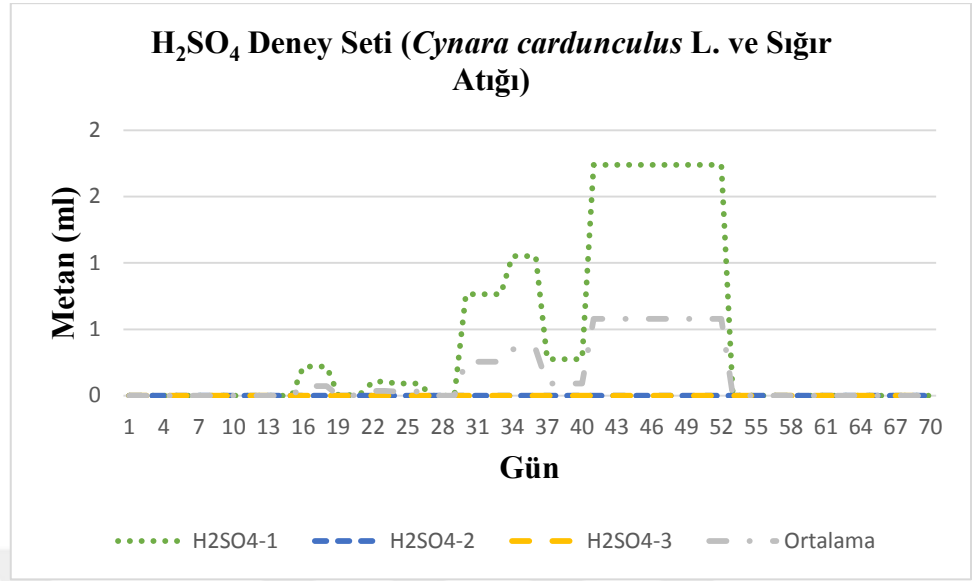
Box-Behnken deney tasarımıyla optimize edilen H₂SO₄ ön işlemiyle muamele edilmiş *Cynara cardunculus* L. biyokütlesi ve sığır atığının birlikte fermantasyonundaki biyogaz ve metan üretimini değerlendirebilmek amacıyla, ön işlem görmüş *Cynara cardunculus* L. ve sığır atığının mezofilik koşullar altında (35°C) biyogaz ve metan üretimi günlük olarak takip edilmiştir. Ön işlem görmüş *Cynara cardunculus* L. ve sığır atığının ko-fermantasyonundan elde edilen veriler, *Cynara cardunculus* L. içeriğindeki uçucu katı madde miktarı (g UK) ve ön işlemler sonrası elde edilen sıvı fazdaki monomerik şeker miktarı (g şeker) baz alınarak değerlendirilmiştir. Şekil 4.23 ve 4.24'te H₂SO₄ deney setlerine ait (H₂SO₄-1, H₂SO₄-2 ve H₂SO₄-3) günlük biyogaz ve metan üretimi, Tablo 4.31 ve Şekil 4.25'te ön işlem görmüş *Cynara cardunculus* L. uçucu katı madde miktarına (g UK) göre ve Tablo 4.32'de ön işlemler sonrası sıvı fazdaki monomerik şeker miktarına (g şeker) göre biyogaz ve metan üretimi verilmektedir. Şekil 4.26 ve Şekil 4.27'de, H₂SO₄ deney setlerine ait kümülatif biyogaz ve metan üretimi incelenmektedir. H₂SO₄-2 ve H₂SO₄-3 deney setlerinde biyogaz ve metan üretiminin gerçekleşmemesinden dolayı yalnızca H₂SO₄-1 deney setine ait sonuçlar verilmektedir.

Şekil 4.23'te görüldüğü üzere, anaerobik fermantasyon sürecinin yaklaşık ilk 15 gününde biyogaz üretimi gözlenmemiştir. 16. günden itibaren biyogaz üretimi başlamış ancak 3 deney setine ait günlük biyogaz üretim miktarlarında farklılıklar olduğu görülmüştür. H₂SO₄-1 deney setinde, 16. ve 52. günler arasında biyogaz üretimi gerçekleşmiş ancak biyogaz miktarlarında değişkenlikler gözlenmiştir. Bu deney setinde en yüksek günlük biyogaz üretim miktarı 3,8 ml olarak belirlenmiştir. H₂SO₄-2 ve H₂SO₄-3 deney setlerinde anaerobik fermantasyon denemeleri boyunca biyogaz üretimi gerçekleşmemiştir. Anaerobik fermantasyon deneylerinin 53. gününden itibaren günlük biyogaz üretim ölçümlerine devam edilmiş ancak 69. güne kadar biyogaz üretiminin gerçekleşmemesi nedeniyle H₂SO₄ deney setlerindeki anaerobik fermantasyon deneyleri sonlandırılmıştır.



Şekil 4.23 Mezofilik H₂SO₄ deney setine ait günlük biyogaz üretimi (ml)

Şekil 4.24'te görüldüğü üzere, biyogaz üretimine bağlı olarak H₂SO₄ deney setine ait anaerobik reaktörlerdeki günlük metan üretim miktarları değişkenlik göstermektedir. H₂SO₄ deney setinde 16. günden itibaren biyogaz üretiminin başlamasıyla metan üretimi gözlenmiştir ancak 3 deney setinde günlük metan üretim miktarlarında farklılıklar olduğu görülmüştür. H₂SO₄-1 deney setinde, 16. ve 52. günler arasında biyogaz üretimine bağlı olarak en yüksek günlük metan üretim miktarı 1,7 ml olarak belirlenmiştir. H₂SO₄-2 ve H₂SO₄-3 deney setlerinde anaerobik fermantasyon denemeleri boyunca biyogaz üretiminin gerçekleşmemesi nedeniyle metan üretimi meydana gelmemiştir.

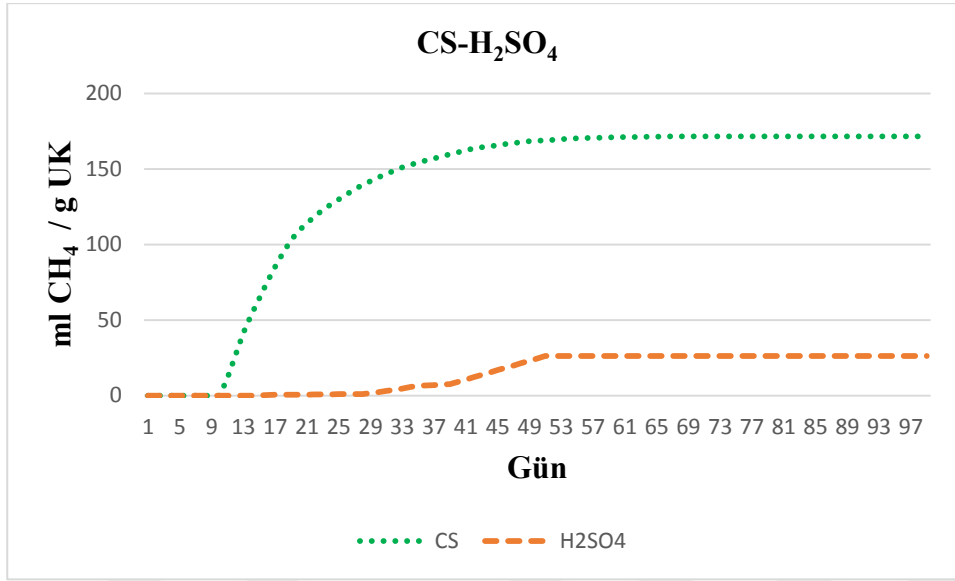


Şekil 4.24 Mezofilik H₂SO₄ deney setine ait günlük biyogaz üretimi (ml)

Tablo 4.31 ve Şekil 4.25'te görüldüğü üzere, H₂SO₄ deney setlerinde ön işlem görmüş *Cynara cardunculus* L. biyokütlesinin g UK başına biyogaz üretimi, H₂SO₄-1 deney setinde 65,9 ml biyogaz/g UK, metan üretimi ise H₂SO₄-1 deney setinde 26,2 ml CH₄/g UK olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.31 Mezofilik H₂SO₄ deney setine ait g UK başına biyogaz (ml biyogaz / g UK) ve metan (ml CH₄/ g UK) üretimleri

	ml biyogaz / g UK	ml CH ₄ / g UK	Biyogaz (ml)	CH ₄ (ml)
H ₂ SO ₄ -1	65,9	26,2	74,1	29,3
H ₂ SO ₄ -2	0	0	0	0
H ₂ SO ₄ -3	0	0	0	0



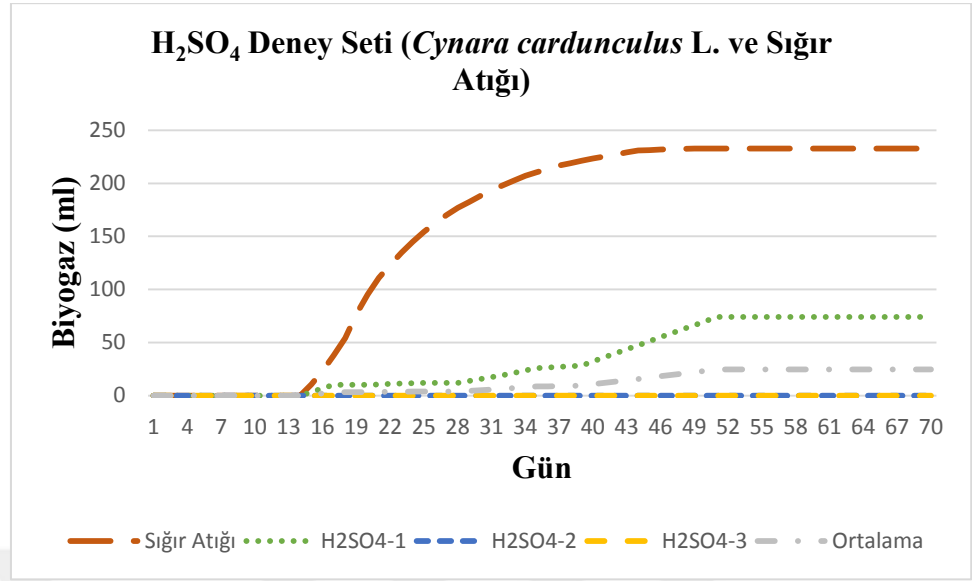
Şekil 4.25 H₂SO₄ deney setine ait metan verimi (ml CH₄/g UK)

Tablo 4.32’de görüldüğü üzere, H₂SO₄ deney setlerinde ön işlem görmüş *Cynara cardunculus* L. biyokütlesinin ön işlem sıvısındaki monomerik şeker miktarına göre biyogaz üretimi, H₂SO₄-1 deney setinde 33,67 ml biyogaz/g şeker, metan üretimi ise 13,34 ml CH₄/g şeker olarak belirlenmiştir.

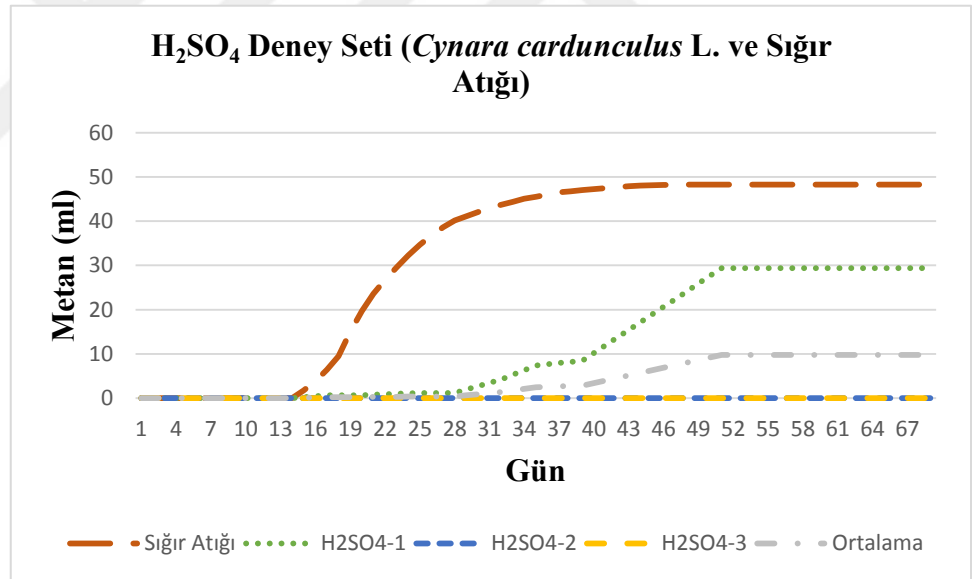
Tablo 4.32 Mezofilik H₂SO₄ deney setine ait monomerik şeker tüketimine göre biyogaz (ml biyogaz / g şeker) ve metan (ml CH₄ / g şeker) üretimleri

	ml biyogaz / g şeker	ml CH ₄ / g şeker	Monomerik şeker miktarı (g)
H ₂ SO ₄ -1	33,67	13,34	2,20
H ₂ SO ₄ -2	0	0	2,18
H ₂ SO ₄ -3	0	0	2,15

Şekil 4.26 ve 4.27’de, H₂SO₄ deney setlerindeki kümülatif biyogaz ve metan üretimleri kontrol grubuyla karşılaştırmalı incelenmektedir. H₂SO₄-2 ve H₂SO₄-3 deney setlerinde anaerobik fermantasyon denemeleri boyunca biyogaz üretimi gerçekleşmediğinden ötürü, kümülatif biyogaz ve metan üretimleri H₂SO₄-1 deney setinde incelenmiştir. Deney setinde kümülatif biyogaz üretimi ortalama 74,1 ml ve kümülatif metan üretimi 29,3 ml olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.26 Mezofilik H₂SO₄ deney setlerine ait kümülatif biyogaz üretimi

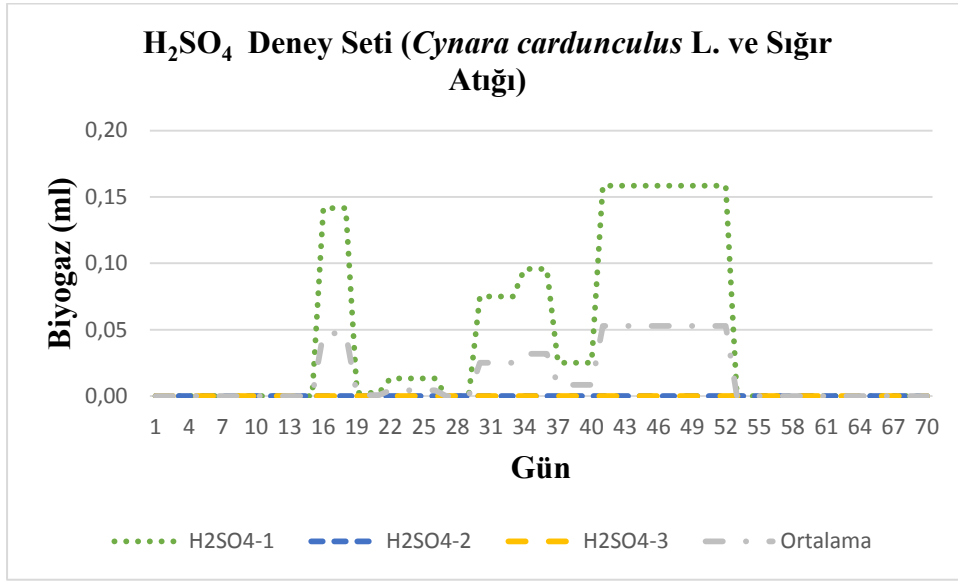


Şekil 4.27 Mezofilik H₂SO₄ deney setlerine ait kümülatif metan üretimi

H₂SO₄ deney setlerinde günlük biyogaz ve metan üretimine ilave olarak, saatlik olarak üretilen biyogaz ve metan üretim miktarları, Şekil 4.28 ve Şekil 4.29'da verilen grafiklerle incelenmiştir. Buna göre, Şekil 4.28 ve Şekil 4.29'da sırasıyla H₂SO₄ deney setine ait her bir anaerobik reaktörde gerçekleşen saatlik biyogaz ve metan üretim miktarları verilmektedir. H₂SO₄-2 ve H₂SO₄-3 deney

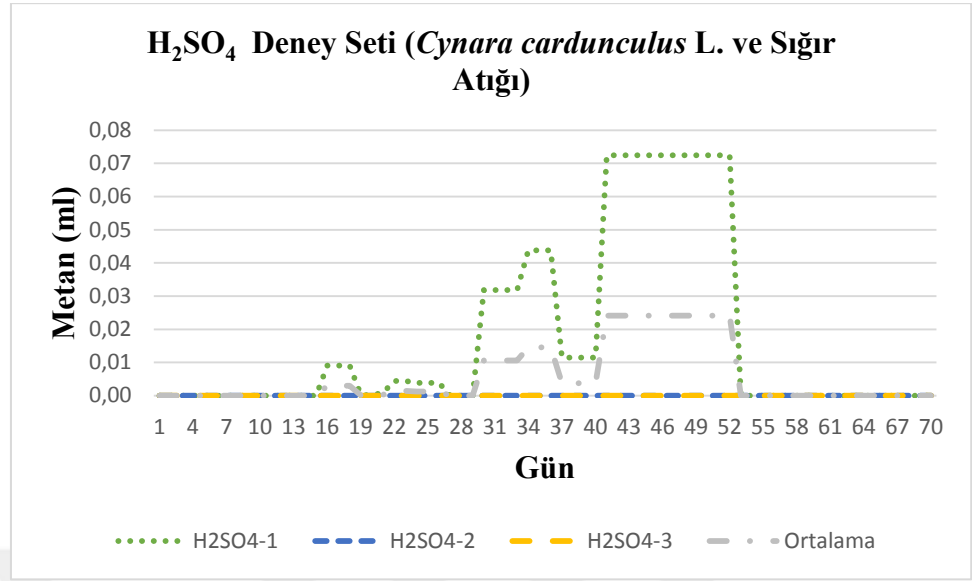
setlerinde anaerobik fermentasyon denemeleri boyunca biyogaz üretimi gerçekleşmediğinden ötürü, saatlik biyogaz ve metan üretimleri H₂SO₄-1 deney setinde incelenmiştir.

Şekil 4.28’de görüldüğü üzere, H₂SO₄-1 deney setine ait en yüksek saatlik biyogaz üretim miktarı 0,16 ml ve en düşük saatlik metan üretimi 0,01 ml olarak gözlenmiştir.



Şekil 4.28 Mezofilik H₂SO₄ deney setlerine ait saatlik biyogaz üretim miktarı (ml)

Şekil 4.29’da görüldüğü üzere, H₂SO₄-1 deney setine ait en yüksek saatlik metan üretim miktarı 0,07 ml ve en düşük saatlik metan üretimi 0,01 ml olarak gözlenmiştir.

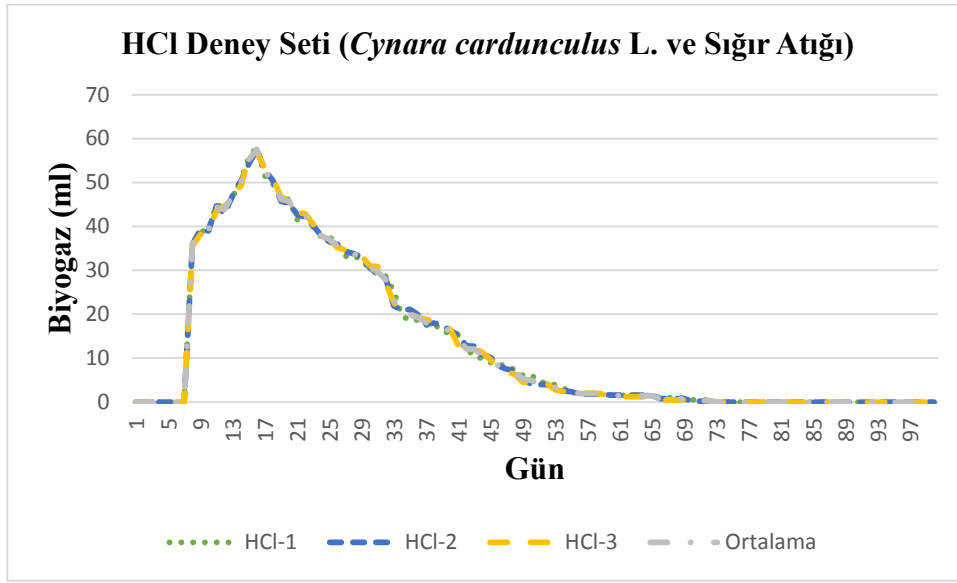


Şekil 4.29 Mezofilik H₂SO₄ deney setlerine ait saatlik metan üretim miktarı (ml)

4.3.3 Hidroklorik asit (HCl) ön işlemlle muamele edilmiş *Cynara cardunculus* L. ve sığır atığının mezofilik koşullardaki anaerobik fermantasyonunda biyogaz ve metan üretimi

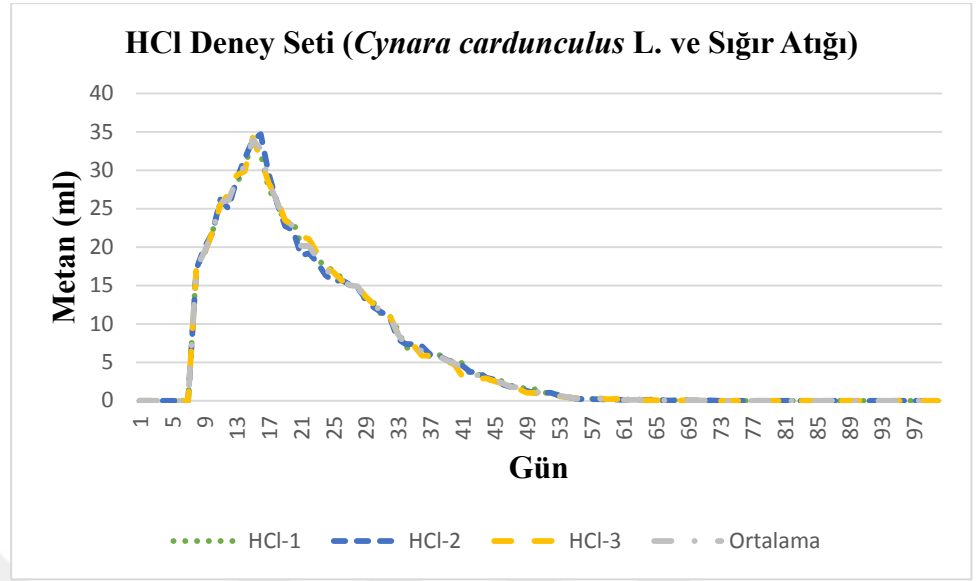
Box-Behnken deney tasarımıyla optimize edilen HCl ön işlemlle muamele edilmiş *Cynara cardunculus* L. biyokütlesi ve sığır atığının birlikte fermantasyonundaki biyogaz ve metan üretimini değerlendirebilmek amacıyla, ön işlem görmüş *Cynara cardunculus* L. ve sığır atığının mezofilik koşullar altında (35°C) biyogaz ve metan üretimi günlük olarak takip edilmiştir. Ön işlem görmüş *Cynara cardunculus* L. ve sığır atığının ko-fermantasyonundan elde edilen veriler, *Cynara cardunculus* L. içeriğindeki uçucu katı madde miktarı (g UK) ve ön işlemler sonrası elde edilen sıvı fazdaki monomerik şeker miktarı (g şeker) baz alınarak değerlendirilmiştir. Şekil 4.30 ve Şekil 4.31’de HCl deney setlerine ait (HCl-1, HCl-2 ve HCl-3) günlük biyogaz ve metan üretimi, Tablo 4.33 ve Şekil 4.32’de ön işlem görmüş *Cynara cardunculus* L. uçucu katı madde miktarına (g UK) ve Tablo 4.34’te ön işlemler sonrası elde edilen sıvı fazdaki monomerik şeker miktarına göre biyogaz ve metan üretimi verilmektedir. Şekil 4.33 ve Şekil 4.34’te, HCl deney setlerine ait kümülatif biyogaz ve metan üretimi incelenmektedir.

Şekil 4.30’da görüldüğü üzere, anaerobik fermantasyon sürecinin ilk 7 gününde biyogaz üretimi gözlenmemiştir. Deney setinde günlük en yüksek biyogaz üretimi, 15. günde ortalama 57,6 ml olarak belirlenmiştir. Deneylerin 16. gününden itibaren 69. güne kadar biyogaz üretimleri azalarak devam etmiştir. 70. günden itibaren fermantasyon sürecinin sonlandığı güne kadar biyogaz üretimi gözlenmemiştir.



Şekil 4.30 Mezofilik HCl deney setine ait günlük biyogaz üretimi (ml)

Şekil 4.31’de görüldüğü üzere, anaerobik fermantasyon sürecinin ilk 7 gününde metan üretimi gözlenmemiştir. Deney setinde günlük en yüksek metan üretimi, 15. günde ortalama 33,9 ml olarak belirlenmiştir. Deneylerin 16. gününden itibaren 69. güne kadar metan üretimleri azalarak devam etmiştir. 70. günden itibaren fermantasyon sürecinin sonlandığı güne kadar metan üretimi gözlenmemiştir.

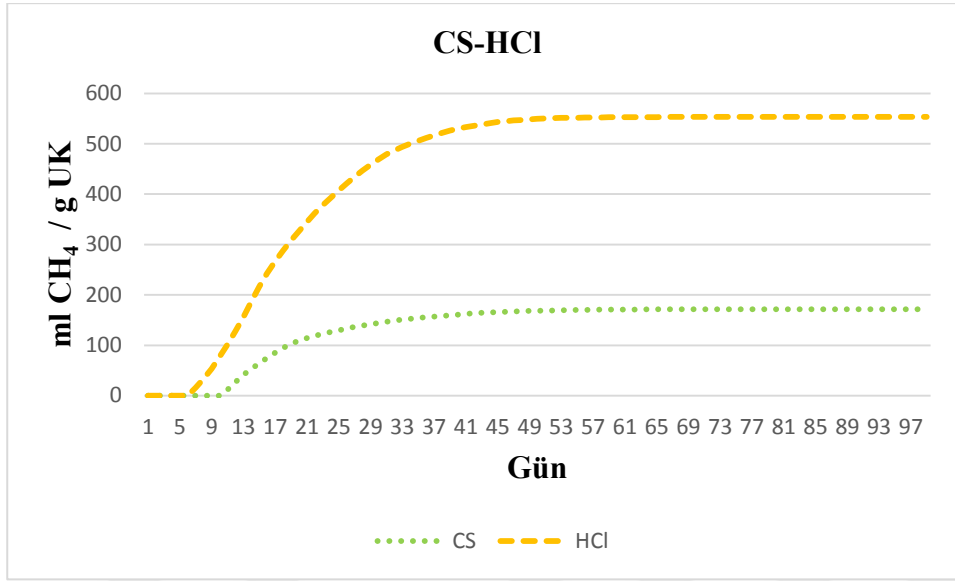


Şekil 4.31 Mezofilik HCl deney setine ait günlük metan üretimi (ml)

Tablo 4.33 ve Şekil 4.32’de görüldüğü üzere, HCl deney setlerinde ön işlem görmüş *Cynara cardunculus* L. biyokütlesinin g UK başına biyogaz üretimi ortalama 1201 ml biyogaz/g UK, metan üretimi ise ortalama 553,4 ml CH₄/g UK olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.33 Mezofilik HCl deney setine ait g UK başına biyogaz (ml biyogaz/g UK) ve metan (ml CH₄/g UK) üretimleri

	ml biyogaz / g UK	ml CH ₄ / g UK	Biyogaz (ml)	CH ₄ (ml)
HCl-1	1229,6	567,4	1312,8	605,8
HCl-2	1195,3	549,2	1313,1	603,3
HCl-3	1177,9	543,5	1310,5	604,7
Ortalama	1201	553,4	1312,1	604,6



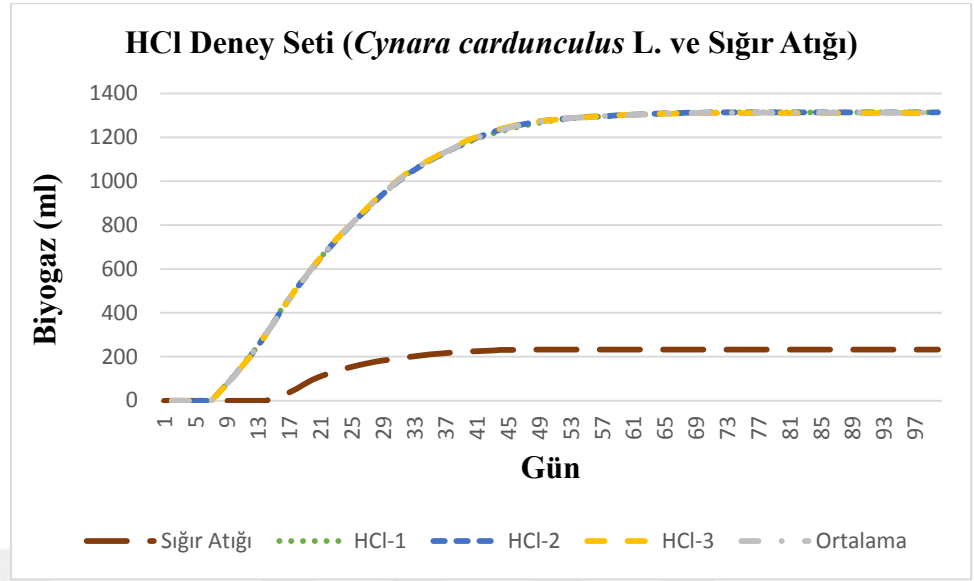
Şekil 4.32 HCl deney setine ait metan verimi (ml CH₄/g UK)

Tablo 4.34'te görüldüğü üzere, HCl deney setlerinde ön işlem görmüş *Cynara cardunculus* L. biyokütlesinin ön işlem sıvısındaki monomerik şeker miktarına göre biyogaz üretimi ortalama 694,3 ml biyogaz/g şeker, metan üretimi ise ortalama 319,4 ml CH₄/g şeker olarak belirlenmiştir.

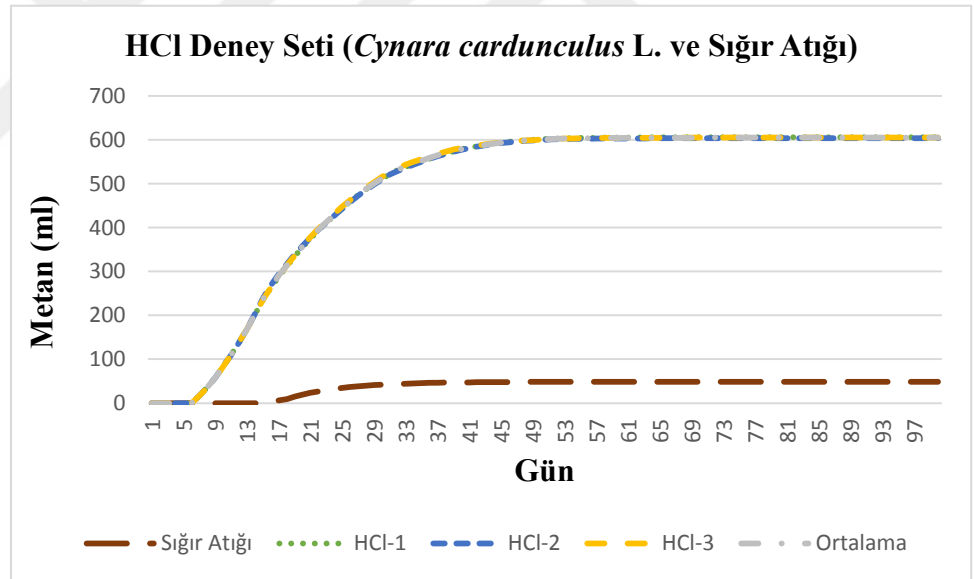
Tablo 4.34 Mezofilik HCl deney setine ait monomerik şeker tüketimine göre biyogaz (ml biyogaz/g şeker) ve metan (ml CH₄/g şeker) üretimleri

	ml biyogaz / g şeker	ml CH ₄ / g şeker	Monomerik şeker miktarı (g)
HCl-1	694,60	320,55	1,89
HCl-2	687,49	315,88	1,91
HCl-3	700,80	323,35	1,87
Ortalama	694,3	319,4	1,89

Şekil 4.33 ve Şekil 4.34'te, HCl deney setine ait reaktörlerin kümülatif biyogaz ve metan üretimleri kontrol grubuyla karşılaştırmalı olarak incelenmektedir. Tablo 4.33'te de görüleceği üzere, HCl deney setlerinde kümülatif biyogaz üretimi ortalama 1312,1 ml, kümülatif metan üretimi ise ortalama 604,6 ml olarak belirlenmiştir.



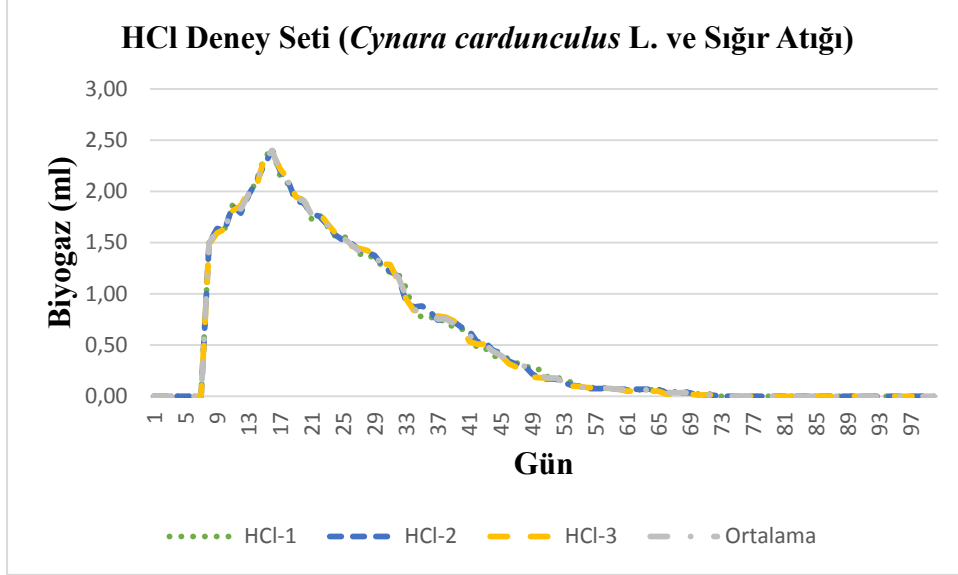
Şekil 4.33 Mezofilik HCl deney setine ait kümülatif biyogaz üretimi (ml)



Şekil 4.34 Mezofilik HCl deney setine ait kümülatif metan üretimi (ml)

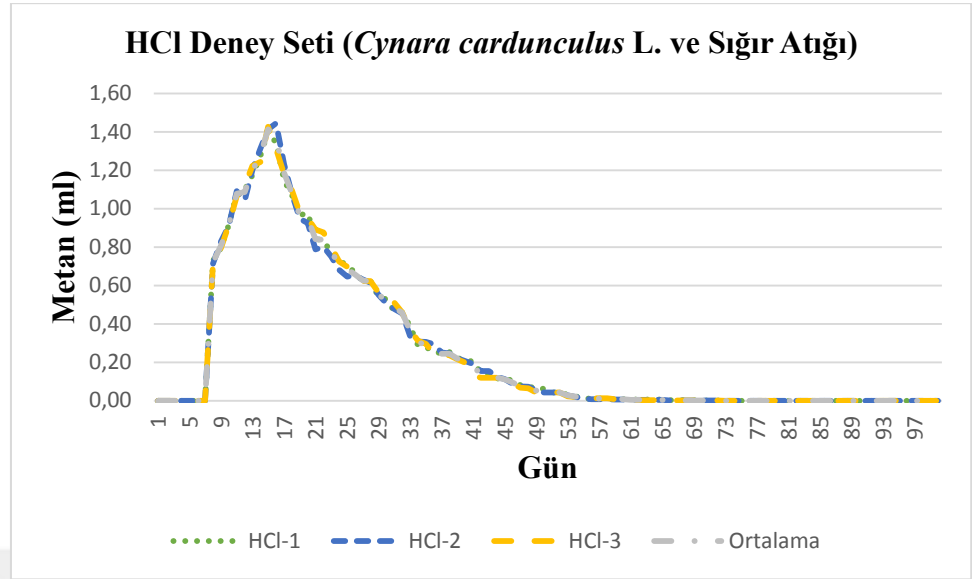
HCl deney setlerinde günlük biyogaz ve metan üretimine ilave olarak, saatlik olarak üretilen biyogaz ve metan üretim miktarları grafiklerle incelenmiştir. Şekil 4.35 ve Şekil 4.36’da sırasıyla, HCl deney setine ait her bir anaerobik reaktörde gerçekleşen saatlik biyogaz ve metan üretim miktarları verilmektedir.

Şekil 4.35'te görüldüğü üzere, HCl deney setine ait en yüksek saatlik biyogaz üretim miktarı ortalama 2,40 ml olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.35 Mezofilik HCl deney setine ait saatlik biyogaz üretimi (ml)

Şekil 4.36'da görüldüğü üzere, HCl deney setine ait en yüksek saatlik metan üretim miktarı ortalama 1,41 ml olarak belirlenmiştir.

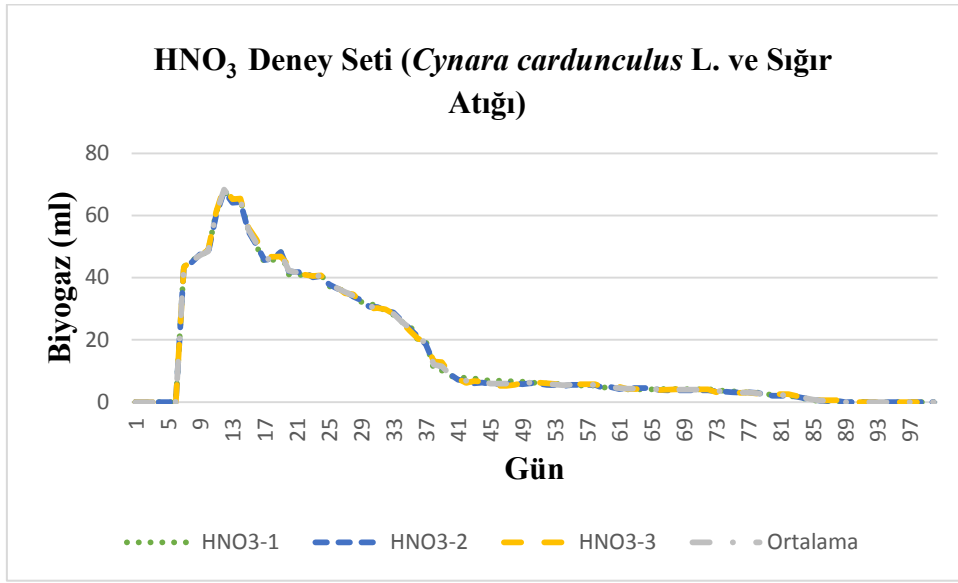


Şekil 4.36 Mezofilik HCl deney setine ait saatlik metan üretimi (ml)

4.3.4 Nitrik asit (HNO_3) ön işlemlerle muamele edilmiş *Cynara cardunculus* L. ve sığır atığının mezofilik koşullardaki anaerobik fermantasyonunda biyogaz ve metan üretimi

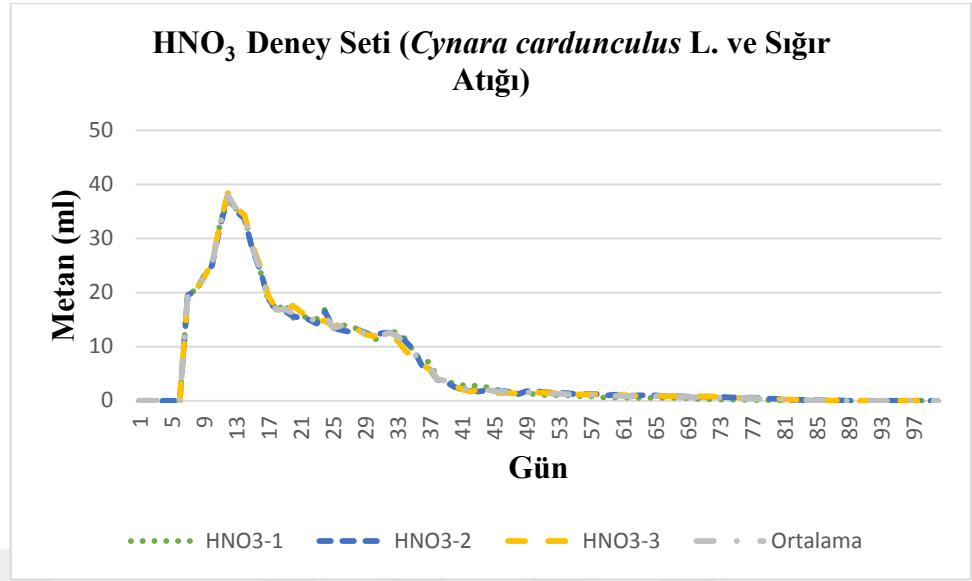
Box-Behnken deney tasarımıyla optimize edilen HNO_3 ön işlemlerle muamele edilmiş *Cynara cardunculus* L. biyokütlesi ve sığır atığının birlikte fermantasyonundaki biyogaz ve metan üretimini değerlendirebilmek amacıyla, ön işlem görmüş *Cynara cardunculus* L. ve sığır atığının mezofilik koşullar altında (35°C) biyogaz ve metan üretimi günlük olarak takip edilmiştir. Ön işlem görmüş *Cynara cardunculus* L. ve sığır atığının ko-fermantasyonundan elde edilen veriler, *Cynara cardunculus* L. içeriğindeki uçucu katı madde miktarı (g UK) ve ön işlemler sonrası elde edilen sıvı fazdaki monomerik şeker miktarı (g şeker) baz alınarak değerlendirilmiştir. Şekil 4.37 ve Şekil 4.38'de HNO_3 deney setlerine ait (HNO_3 -1, HNO_3 -2 ve HNO_3 -3) günlük biyogaz ve metan üretimi, Tablo 4.35 ve Şekil 4.39'da ön işlem görmüş *Cynara cardunculus* L. uçucu katı madde miktarına (g UK) göre ve Tablo 4.36'da ön işlemler sonrası elde edilen sıvı fazdaki monomerik şeker miktarına (g şeker) göre biyogaz ve metan üretimi verilmektedir. Şekil 4.40 ve Şekil 4.41'de, HNO_3 deney setlerine ait kümülatif biyogaz ve metan üretimi incelenmektedir.

Şekil 4.37’de görüldüğü üzere, anaerobik fermantasyon sürecinin ilk 6 gününde biyogaz üretimi gözlenmemiştir. Deney setinde günlük en yüksek biyogaz üretimi, 12. günde ortalama 68,3 ml olarak belirlenmiştir. Deneylerin 13. gününden itibaren 88. güne kadar biyogaz üretimleri azalarak devam etmiştir. 89. günden itibaren fermantasyon sürecinin sonlandığı güne kadar biyogaz üretimi gözlenmemiştir.



Şekil 4.37 Mezofilik HNO₃ deney setine ait günlük biyogaz üretimi (ml)

Şekil 4.38’de görüldüğü üzere, anaerobik fermantasyon sürecinin ilk 6 gününde metan üretimi gözlenmemiştir. Deney setinde günlük en yüksek metan üretimi, 12. günde ortalama 38 ml olarak belirlenmiştir. Deneylerin 13. gününden itibaren 88. güne kadar metan üretimleri azalarak devam etmiştir. 89. günden itibaren fermantasyon sürecinin sonlandığı güne kadar metan üretimi gözlenmemiştir.

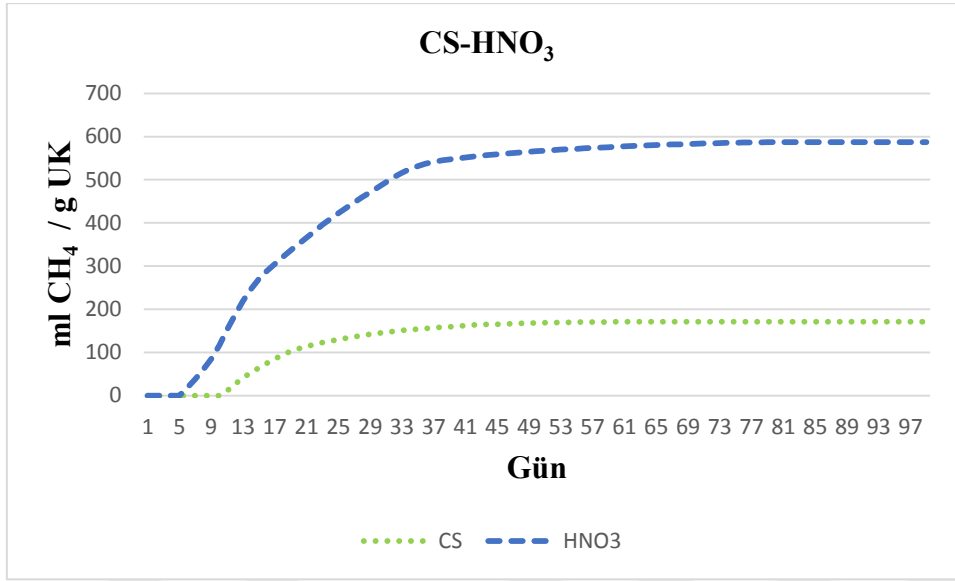


Şekil 4.38 Mezofilik HNO₃ deney setine ait günlük metan üretimi (ml)

Tablo 4.35 ve Şekil 4.39’da görüldüğü üzere, HNO₃ deney setlerinde ön işlem görmüş *Cynara cardunculus* L. biyokütlesinin g UK başına biyogaz üretimi ortalama 1457,9 ml biyogaz/g UK, metan üretimi ise ortalama 587,4 ml CH₄/g UK olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.35 Mezofilik HNO₃ deney setine ait g UK başına biyogaz (ml biyogaz/g UK) ve metan (ml CH₄/g UK) üretimleri

	ml biyogaz / g UK	ml CH ₄ / g UK	Biyogaz (ml)	CH ₄ (ml)
HNO₃-1	1458,6	584,4	1515,2	608,1
HNO₃-2	1452,1	587,9	1506	609,8
HNO₃3	1463	588,9	1522,3	612,8
Ortalama	1457,9	587,4	1514,5	610,2



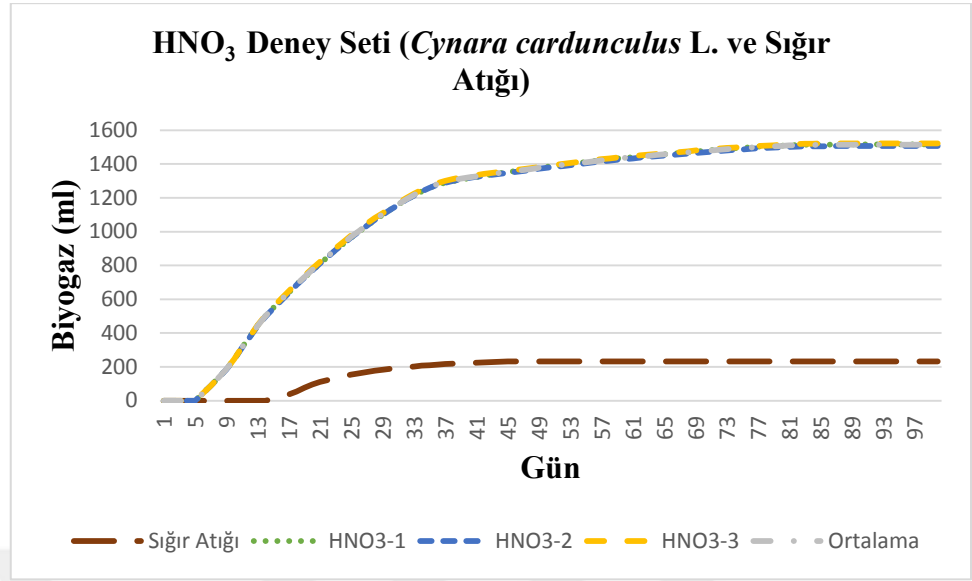
Şekil 4.39 HNO₃ deney setine ait metan verimi (ml CH₄/g UK)

Tablo 4.36’da görüldüğü üzere, HNO₃ deney setlerinde ön işlem görmüş *Cynara cardunculus* L. biyokütlesinin ön işlem sıvısındaki monomerik şeker miktarına göre biyogaz üretimi ortalama 677,2 ml biyogaz/g şeker, metan üretimi ise ortalama 272,9 ml CH₄/g şeker olarak belirlenmiştir.

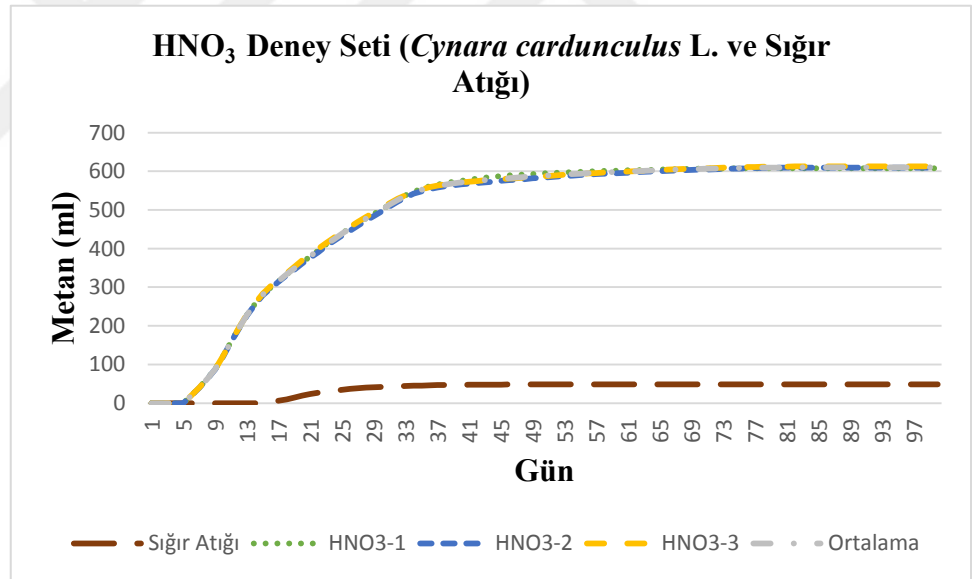
Tablo 4.36 Mezofilik HNO₃ deney setine ait monomerik şeker tüketimine göre biyogaz (ml biyogaz/g şeker) ve metan (ml CH₄/g şeker) üretimleri

	ml biyogaz / g şeker	ml CH ₄ / g şeker	Monomerik şeker miktarı (g)
HNO ₃ -1	673,4	270,3	2,25
HNO ₃ -2	684,5	277,2	2,20
HNO ₃ 3	673,6	271,1	2,26
Ortalama	677,2	272,9	2,24

Şekil 4.40 ve Şekil 4.41’de, HNO₃ deney setine ait reaktörlerin kümülatif biyogaz ve metan üretimleri kontrol grubuyla karşılaştırmalı olarak incelenmektedir. Tablo 4.35’te de görüleceği üzere, HNO₃ deney setlerinde kümülatif biyogaz üretimi ortalama 1514,5 ml, kümülatif metan üretimi ise ortalama 610,2 ml olarak belirlenmiştir.



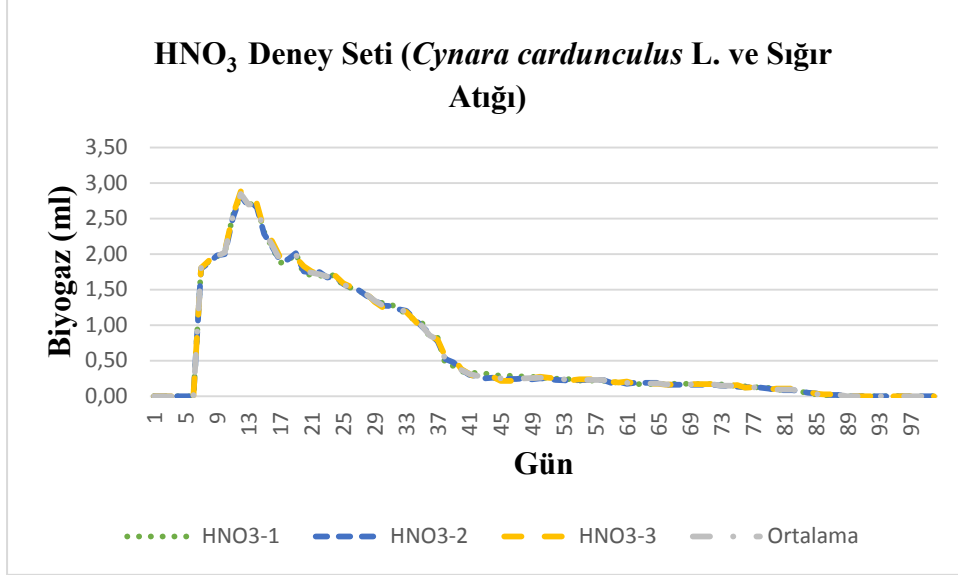
Şekil 4.40 Mezofilik HNO₃ deney setine ait kümülatif biyogaz üretimi (ml)



Şekil 4.41 Mezofilik HNO₃ deney setine ait kümülatif metan üretimi (ml)

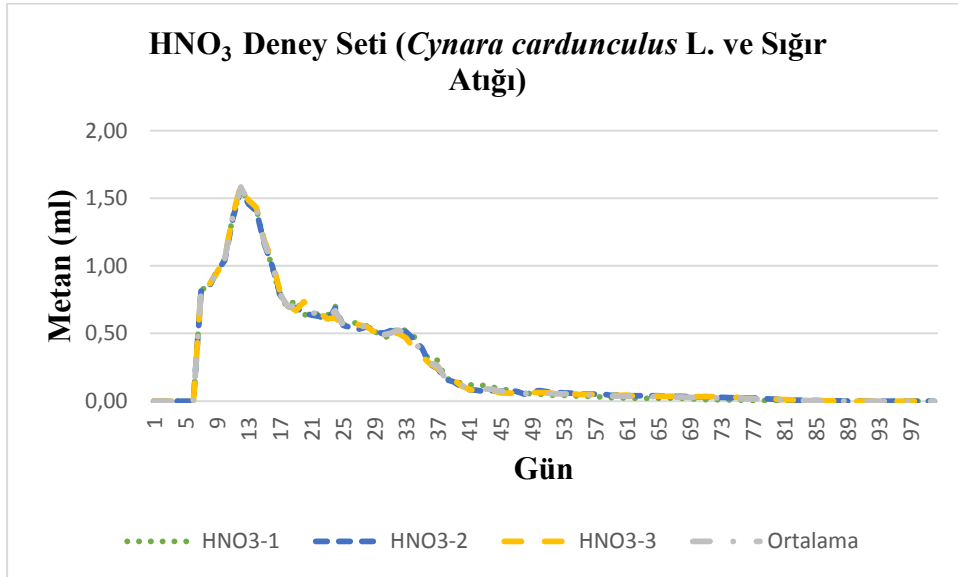
HNO₃ deney setlerinde günlük biyogaz ve metan üretimine ilave olarak, saatlik olarak üretilen biyogaz ve metan üretim miktarları grafiklerle incelenmiştir. Şekil 4.42 ve Şekil 4.43'te sırasıyla, HNO₃ deney setine ait her bir anaerobik reaktörde gerçekleşen saatlik biyogaz ve metan üretim miktarları verilmektedir.

Şekil 4.42’de görüldüğü üzere, HNO₃ deney setine ait en yüksek saatlik biyogaz üretim miktarı ortalama 2,85 ml/saat olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.42 Mezofilik HNO₃ deney setine ait saatlik biyogaz üretimi (ml)

Şekil 4.43’te görüldüğü üzere, HNO₃ deney setine ait en yüksek saatlik metan üretim miktarı ortalama 1,41 ml olarak belirlenmiştir.

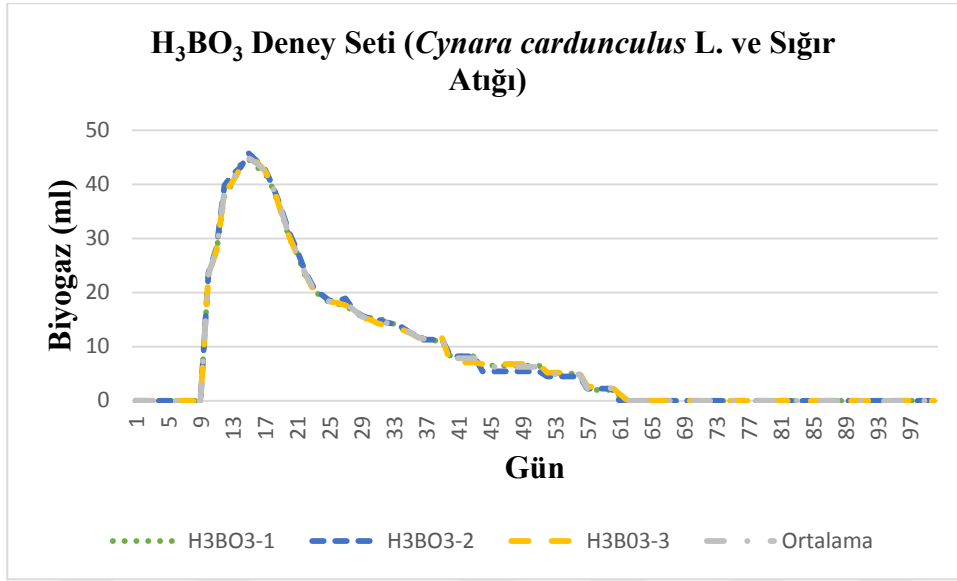


Şekil 4.43 Mezofilik HNO₃ deney setine ait saatlik metan üretimi (ml)

4.3.5 Borik asit (H_3BO_3) ön işlemleriyle muamele edilmiş *Cynara cardunculus* L. ve sığır atığının mezofilik koşullardaki anaerobik fermantasyonunda biyogaz ve metan üretimi

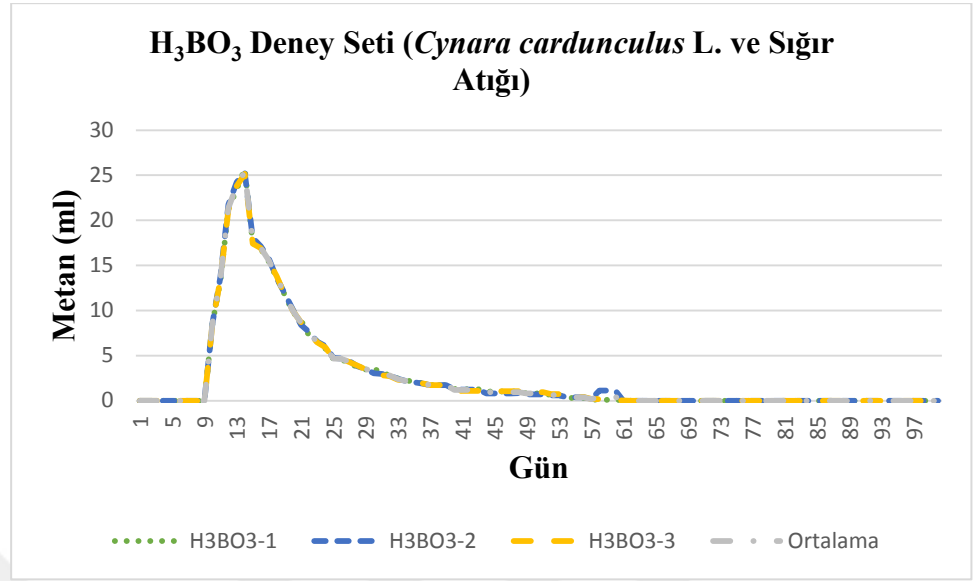
Box-Behnken deney tasarımıyla optimize edilen H_3BO_3 ön işlemleriyle muamele edilmiş *Cynara cardunculus* L. biyokütlesi ve sığır atığının birlikte fermantasyonundaki biyogaz ve metan üretimini değerlendirebilmek amacıyla, ön işlem görmüş *Cynara cardunculus* L. ve sığır atığının mezofilik koşullar altında ($35^{\circ}C$) biyogaz ve metan üretimi günlük olarak takip edilmiştir. Ön işlem görmüş *Cynara cardunculus* L. ve sığır atığının ko-fermantasyonundan elde edilen veriler, *Cynara cardunculus* L. içeriğindeki uçucu katı madde miktarı (g UK) ve ön işlemler sonrası elde edilen sıvı fazdaki monomerik şeker miktarı (g şeker) baz alınarak değerlendirilmiştir. Şekil 4.44 ve Şekil 4.45'te H_3BO_3 deney setlerine ait (H_3BO_3 -1, H_3BO_3 -2 ve H_3BO_3 -3) günlük biyogaz ve metan üretimi, Tablo 4.37 ve Şekil 4.46'da ön işlem görmüş *Cynara cardunculus* L. uçucu katı madde miktarına (g UK) göre ve Tablo 4.38'de ön işlemler sonrası elde edilen sıvı fazdaki monomerik şeker miktarına göre biyogaz ve metan üretimi verilmektedir. Şekil 4.47 ve Şekil 4.48'de, H_3BO_3 deney setlerine ait kümülatif biyogaz ve metan üretimi incelenmektedir.

Şekil 4.44'te görüldüğü üzere, anaerobik fermantasyon sürecinin ilk 9 gününde biyogaz üretimi gözlenmemiştir. Deney setinde günlük en yüksek biyogaz üretimi deneyin 15. gününde ortalama 44,8 ml olarak belirlenmiştir. Deneylerin 16. gününden itibaren 61. güne kadar biyogaz üretimleri azalarak devam etmiştir. 62. günden itibaren fermantasyon sürecinin sonlandığı güne kadar biyogaz üretimi gözlenmemiştir.



Şekil 4.44 Mezofilik H₃BO₃ deney setine ait günlük biyogaz üretimi (ml)

Şekil 4.45'te görüldüğü üzere, anaerobik fermantasyon sürecinin ilk 9 gününde metan üretimi gözlenmemiştir. Deney setinde günlük en yüksek metan üretimi 14. günde ortalama 25,4 ml olarak belirlenmiştir. Deneylerin 15. gününden itibaren 60. güne kadar metan üretimleri azalarak devam etmiştir. 61. günden itibaren fermantasyon sürecinin sonlandığı güne kadar metan üretimi gözlenmemiştir.

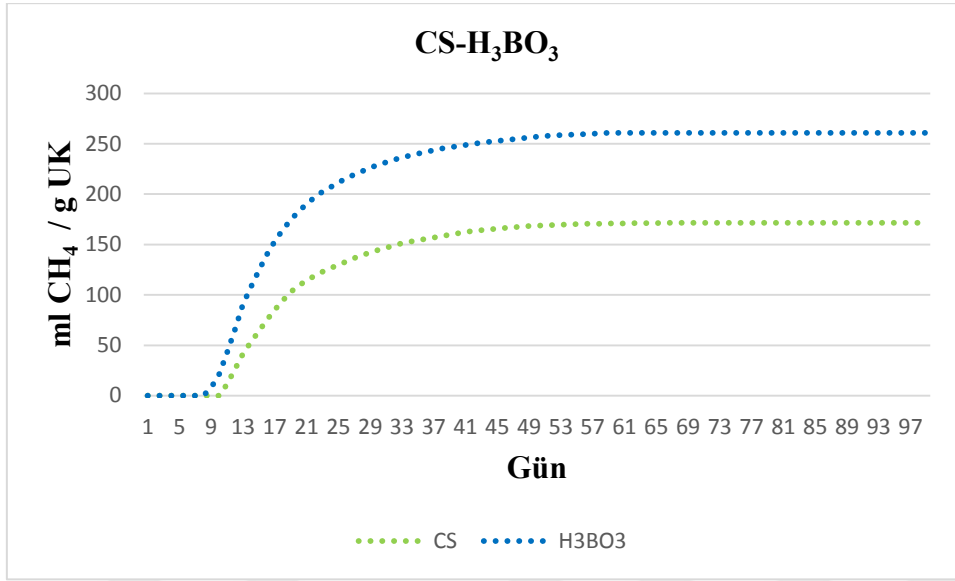


Şekil 4.45 Mezofilik H₃BO₃ deney setine ait günlük metan üretimi (ml)

Tablo 4.37 ve Şekil 4.46’da görüldüğü üzere, H₃BO₃ deney setlerinde ön işlem görmüş *Cynara cardunculus* L. biyokütlesinin g UK başına biyogaz üretimi ortalama 816,5 ml biyogaz/g UK, metan üretimi ise ortalama 260,8 ml CH₄/g UK olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.37 Mezofilik H₃BO₃ deney setine ait g UK başına biyogaz (ml biyogaz/g UK) ve metan (ml CH₄/g UK) üretimleri

	ml biyogaz / g UK	ml CH ₄ / g UK	Biyogaz (ml)	CH ₄ (ml)
H₃BO₃-1	818,9	260,4	832,4	264,7
H₃BO₃-2	809,3	261,1	834,8	269,4
H₃BO₃3	821,4	260,8	834,9	265,1
Ortalama	816,5	260,8	834	266,4



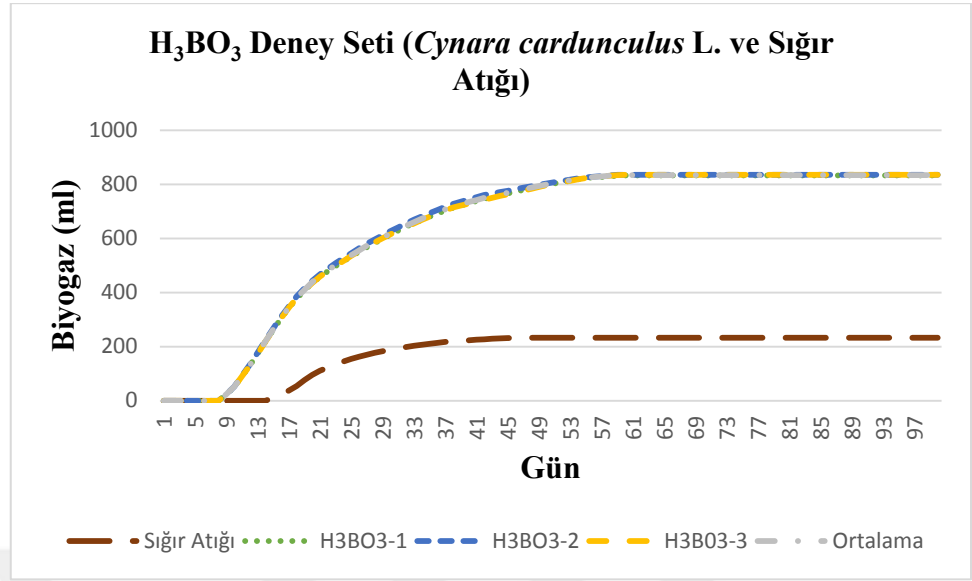
Şekil 4.46 H₃BO₃ deney setine ait metan verimi (ml CH₄/g UK)

Tablo 4.38’de görüldüğü üzere, H₃BO₃ deney setlerinde ön işlem görmüş *Cynara cardunculus* L. biyokütlesinin ön işlem sıvısındaki monomerik şeker miktarına göre biyogaz üretimi ortalama 594,4 ml biyogaz/g şeker, metan üretimi ise ortalama 189,8 ml CH₄/g şeker olarak belirlenmiştir.

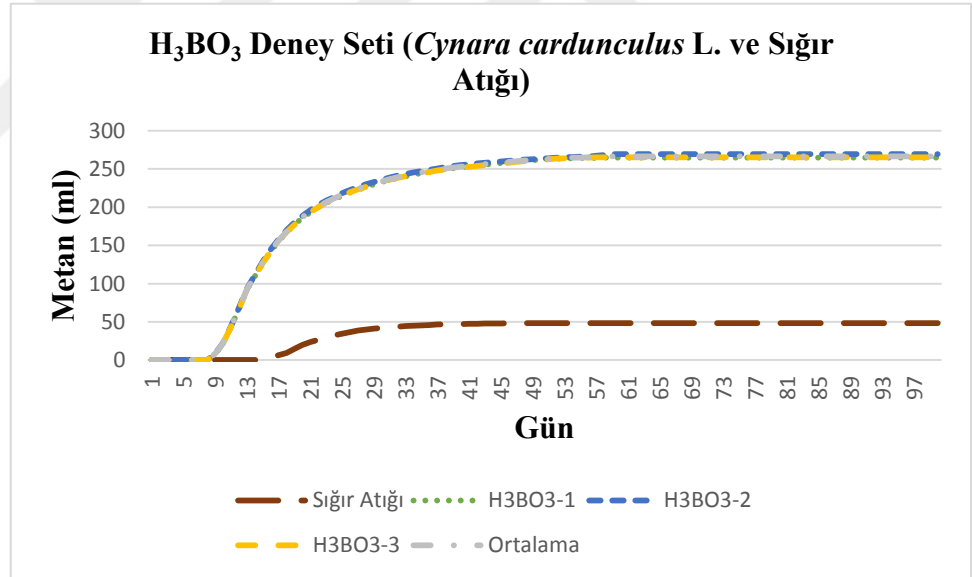
Tablo 4.38 Mezofilik H₃BO₃ deney setine ait monomerik şeker tüketimine göre biyogaz (ml biyogaz/g şeker) ve metan (ml CH₄/g şeker) üretimleri

	ml biyogaz / g şeker	ml CH ₄ / g şeker	Monomerik şeker miktarı (g)
H₃BO₃-1	598,8	190,4	1,39
H₃BO₃-2	587,9	189,7	1,42
H₃BO₃3	596,4	189,4	1,40
Ortalama	594,4	189,8	1,40

Şekil 4.47 ve Şekil 4.48’de, H₃BO₃ deney setine ait reaktörlerin kümülatif biyogaz ve metan üretimleri kontrol grubuyla karşılaştırmalı incelenmektedir. Tablo 4.37’de de görüleceği üzere, H₃BO₃ deney setlerinde kümülatif biyogaz üretimi ortalama 816,5 ml, kümülatif metan üretimi ise ortalama 260,8 ml olarak belirlenmiştir.



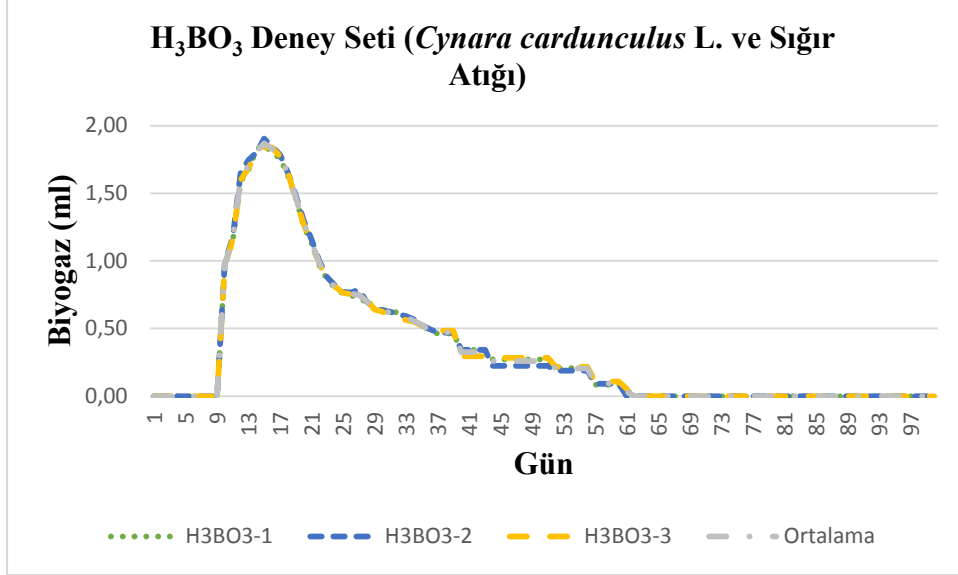
Şekil 4.47 Mezofilik H₃BO₃ deney setine ait kümülatif biyogaz üretimi (ml)



Şekil 4.48 Mezofilik H₃BO₃ deney setine ait kümülatif metan üretimi (ml)

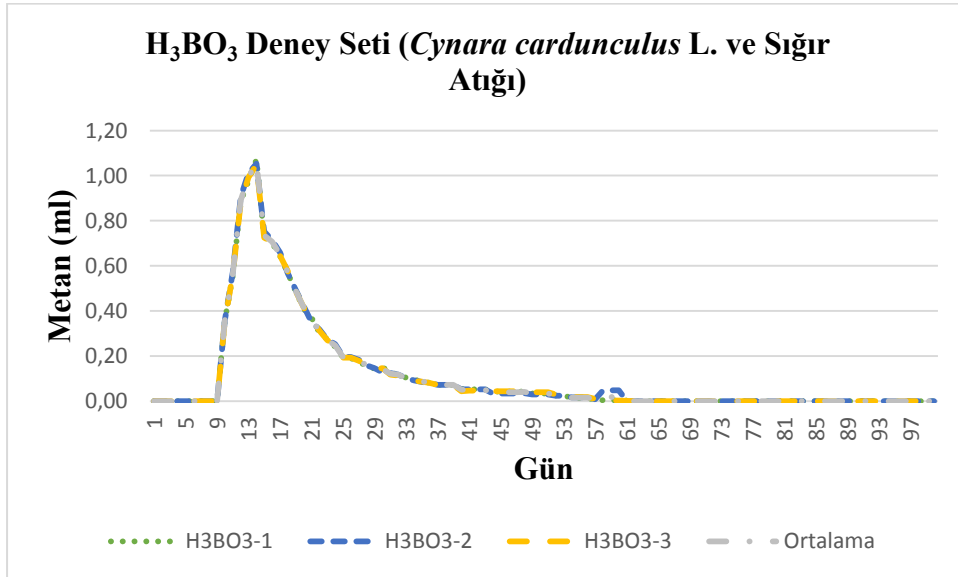
H₃BO₃ deney setlerinde günlük biyogaz ve metan üretimine ilave olarak, saatlik olarak üretilen biyogaz ve metan üretim miktarları grafiklerle incelenmiştir. Şekil 4.49 ve Şekil 4.50’de sırasıyla, H₃BO₃ deney setine ait her bir anaerobik reaktörde gerçekleşen saatlik biyogaz ve metan üretim miktarları verilmektedir.

Şekil 4.49’da görüldüğü üzere, H_3BO_3 deney setine ait en yüksek saatlik biyogaz üretim miktarı ortalama 1,87 ml olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.49 Mezofilik H_3BO_3 deney setine ait saatlik biyogaz üretimi (ml)

Şekil 4.50’de görüldüğü üzere, H_3BO_3 deney setine ait en yüksek saatlik metan üretim miktarı ortalama 1,06 ml/saat olarak belirlenmiştir.

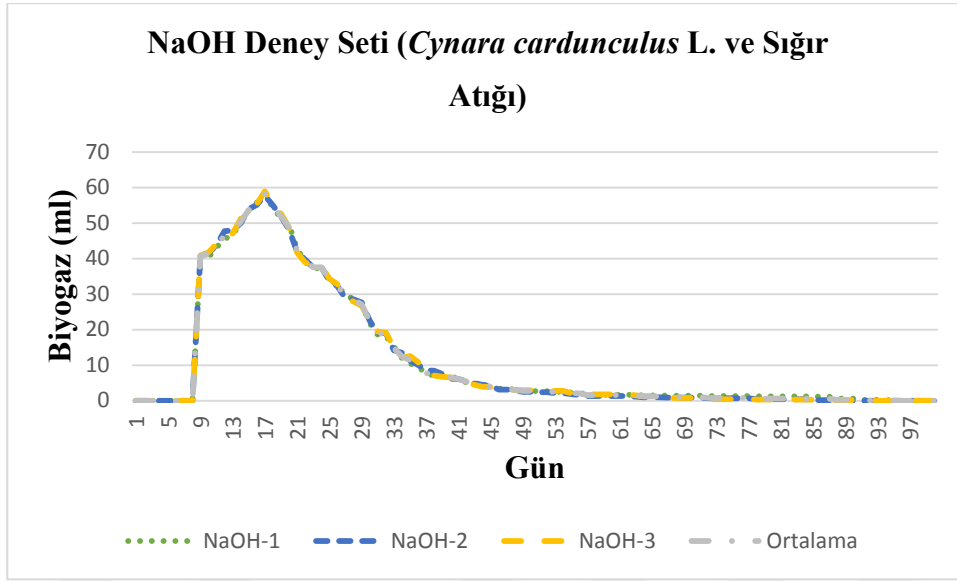


Şekil 4.50 Mezofilik H_3BO_3 deney setine ait saatlik metan üretimi (ml)

4.3.6 Sodyum hidroksit (NaOH) ön işlemleriyle muamele edilmiş *Cynara cardunculus* L. ve sığır atığının mezofilik koşullardaki anaerobik fermantasyonunda biyogaz ve metan üretimi

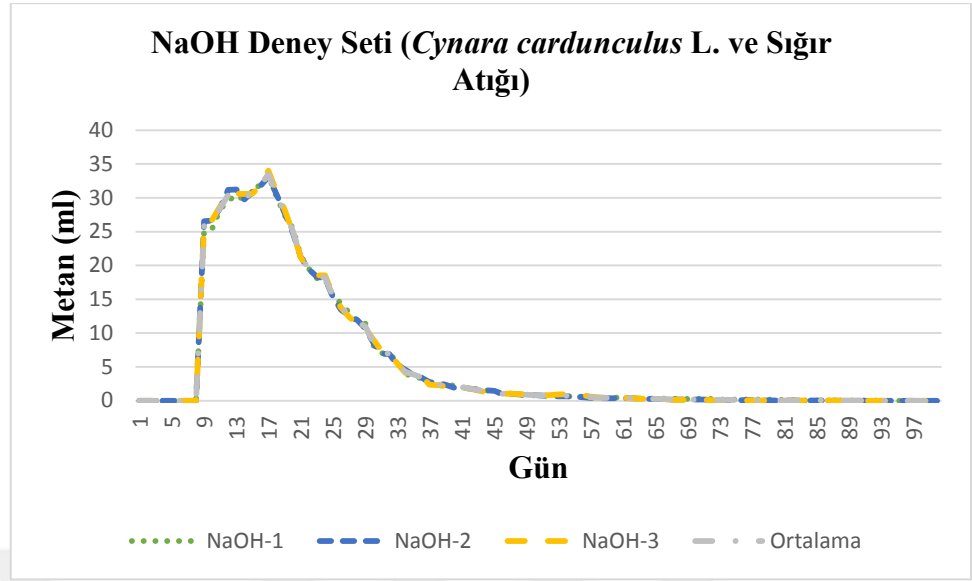
Box-Behnken deney tasarımıyla optimize edilen NaOH ön işlemleriyle muamele edilmiş *Cynara cardunculus* L. biyokütlesi ve sığır atığının birlikte fermantasyonundaki biyogaz ve metan üretimini değerlendirebilmek amacıyla, ön işlem görmüş *Cynara cardunculus* L. ve sığır atığının mezofilik koşullar altında (35°C) biyogaz ve metan üretimi günlük olarak takip edilmiştir. Ön işlem görmüş *Cynara cardunculus* L. ve sığır atığının ko-fermantasyonundan elde edilen veriler, *Cynara cardunculus* L. içeriğindeki uçucu katı madde miktarı (g UK) ve ön işlemler sonrası elde edilen sıvı fazdaki monomerik şeker miktarı (g şeker) baz alınarak değerlendirilmiştir. Şekil 4.51 ve Şekil 4.52’de NaOH deney setlerine ait (NaOH-1, NaOH-2 ve NaOH-3) günlük biyogaz ve metan üretimi, Tablo 4.39 ve Şekil 4.53’te ön işlem görmüş *Cynara cardunculus* L. uçucu katı madde miktarına (g UK) ve Tablo 4.40’ta ön işlemler sonrası elde edilen sıvı fazdaki monomerik şeker miktarına (g şeker) göre biyogaz ve metan üretimi verilmektedir. Şekil 4.54 ve Şekil 4.55’te, NaOH deney setlerine ait kümülatif biyogaz ve metan üretimi incelenmektedir.

Şekil 4.51’de görüldüğü üzere, anaerobik fermantasyon sürecinin ilk 8 gününde biyogaz üretimi gözlenmemiştir. Deney setinde günlük en yüksek biyogaz üretimi 17. günde ortalama 58,3 ml olarak belirlenmiştir. Deneylerin 18. gününden itibaren 90. güne kadar biyogaz üretimleri azalarak devam etmiştir. 91. günden itibaren fermantasyon sürecinin sonlandığı güne kadar biyogaz üretimi gözlenmemiştir.



Şekil 4.51 Mezofilik NaOH deney setine ait günlük biyogaz üretimi (ml)

Şekil 4.52’de görüldüğü üzere, anaerobik fermantasyon sürecinin ilk 8 gününde metan üretimi gözlenmemiştir. Deney setinde günlük en yüksek metan üretimi 17. günde ortalama 33,5 ml olarak belirlenmiştir. Deneylerin 18. gününden itibaren 82. güne kadar metan üretimleri azalarak devam etmiştir. 83. günden itibaren fermantasyon sürecinin sonlandığı güne kadar metan üretimi gözlenmemiştir.

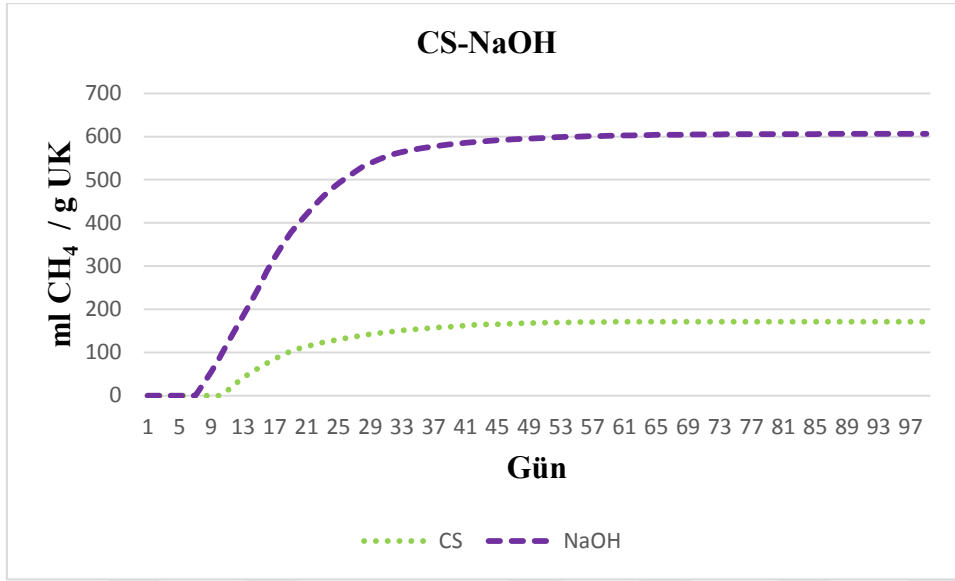


Şekil 4.52 Mezofilik NaOH deney setine ait günlük metan üretimi (ml)

Tablo 4.39 ve Şekil 4.53'te görüldüğü üzere, NaOH deney setlerinde ön işlem görmüş *Cynara cardunculus* L. biyokütlesinin g UK başına biyogaz üretimi ortalama 1205,3 ml biyogaz/g UK, metan üretimi ise ortalama 606 ml CH₄/g UK olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.39 Mezofilik NaOH deney setine ait g UK başına biyogaz (ml biyogaz/g UK) ve metan (ml CH₄/g UK) üretimleri

	ml biyogaz / g UK	ml CH ₄ / g UK	Biyogaz (ml)	CH ₄ (ml)
NaOH-1	1215,1	603,9	1131,9	562,5
NaOH -2	1197,2	605,9	1116,8	564,9
NaOH-3	1203,5	608,6	1121,1	566,9
Ortalama	1205,3	606	1123,2	564,8



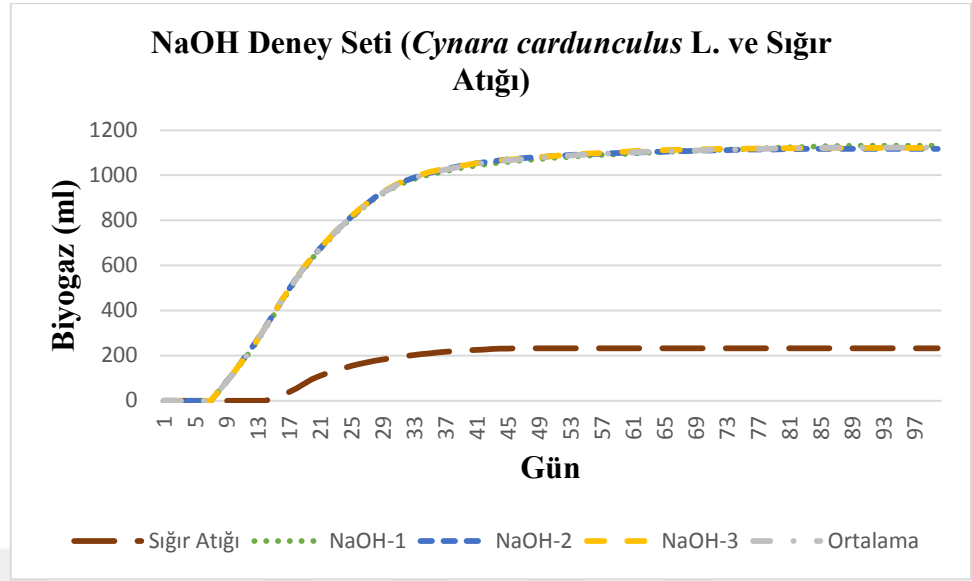
Şekil 4.53 Mezofilik NaOH deney setine ait metan verimi (ml CH₄/g UK)

Tablo 4.40'ta görüldüğü üzere, NaOH deney setlerinde ön işlem görmüş *Cynara cardunculus* L. biyokütlesinin ön işlem sıvısındaki monomerik şeker miktarına göre biyogaz üretimi ortalama 915,8 ml biyogaz/g şeker, metan üretimi ise ortalama 460,2 ml CH₄/g şeker olarak belirlenmiştir.

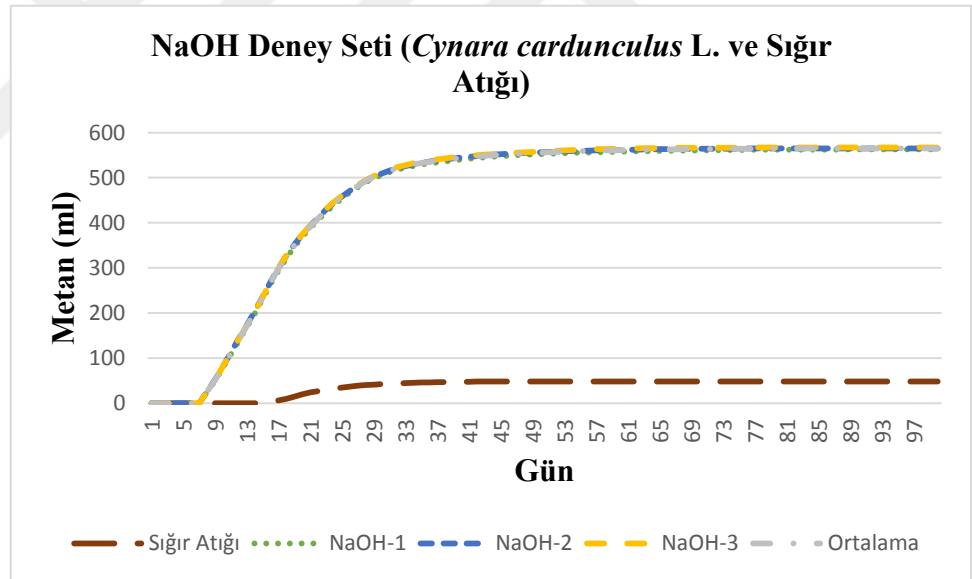
Tablo 4.40 Mezofilik NaOH deney setine ait monomerik şeker tüketimine göre biyogaz (ml biyogaz/g şeker) ve metan (ml CH₄/g şeker) üretimleri

	ml biyogaz / g şeker	ml CH ₄ / g şeker	Monomerik şeker miktarı (g)
NaOH-1	1010,6	502,3	1,12
NaOH-2	744,5	376,	1,50
NaOH-3	992,1	501,7	1,13
Ortalama	915,8	460,2	1,25

Şekil 4.54 ve Şekil 4.55'te, NaOH deney setine ait reaktörlerin kümülatif biyogaz ve metan üretimleri kontrol grubuyla karşılaştırmalı olarak incelenmektedir. Tablo 4.39'da da görüleceği üzere, NaOH deney setlerinde kümülatif biyogaz üretimi ortalama 1223,2 ml, kümülatif metan üretimi ise ortalama 564,8 ml olarak belirlenmiştir.



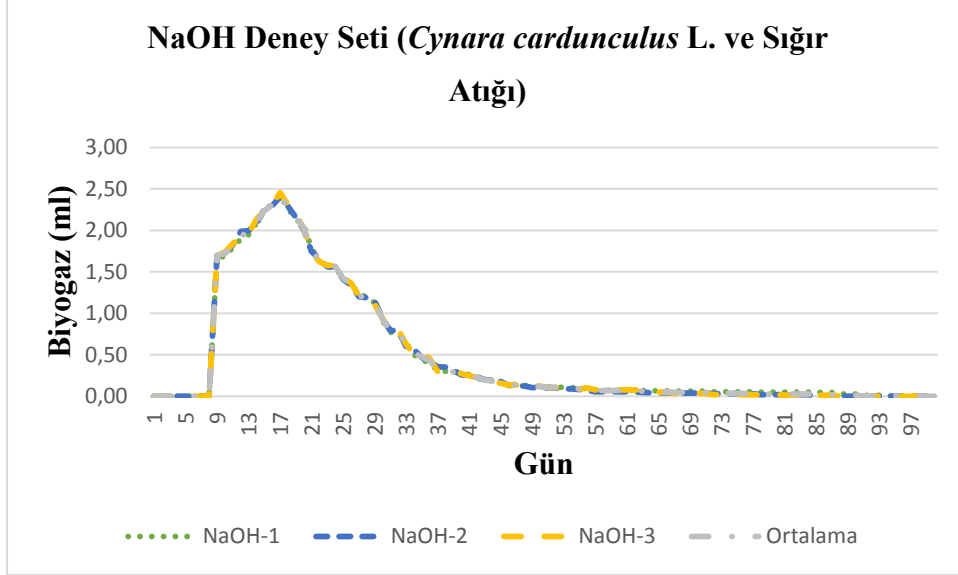
Şekil 4.54 Mezofilik NaOH deney setine ait kümülatif biyogaz üretimi (ml)



Şekil 4.55 Mezofilik NaOH deney setine ait kümülatif metan üretimi (ml)

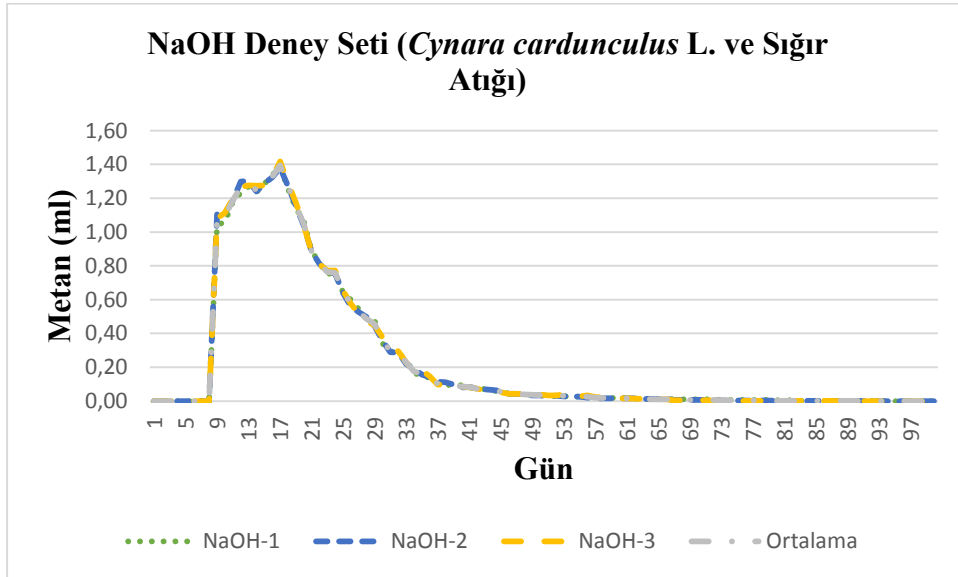
NaOH deney setlerinde günlük biyogaz ve metan üretimine ilave olarak, saatlik olarak üretilen biyogaz ve metan üretim miktarları grafiklerle incelenmiştir. Şekil 4.56 ve Şekil 4.57’de sırasıyla, NaOH deney setine ait her bir anaerobik reaktörde gerçekleşen saatlik biyogaz ve metan üretim miktarları verilmektedir.

Şekil 4.56’da görüldüğü üzere, NaOH deney setine ait en yüksek saatlik biyogaz üretim miktarı ortalama 2,43 ml olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.56 Mezofilik NaOH deney setine ait saatlik biyogaz üretimi (ml)

Şekil 4.57’de görüldüğü üzere, NaOH deney setine ait en yüksek ortalama saatlik metan üretim miktarı 1,40 ml/saat olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.57 Mezofilik NaOH deney setine ait saatlik metan üretimi (ml)

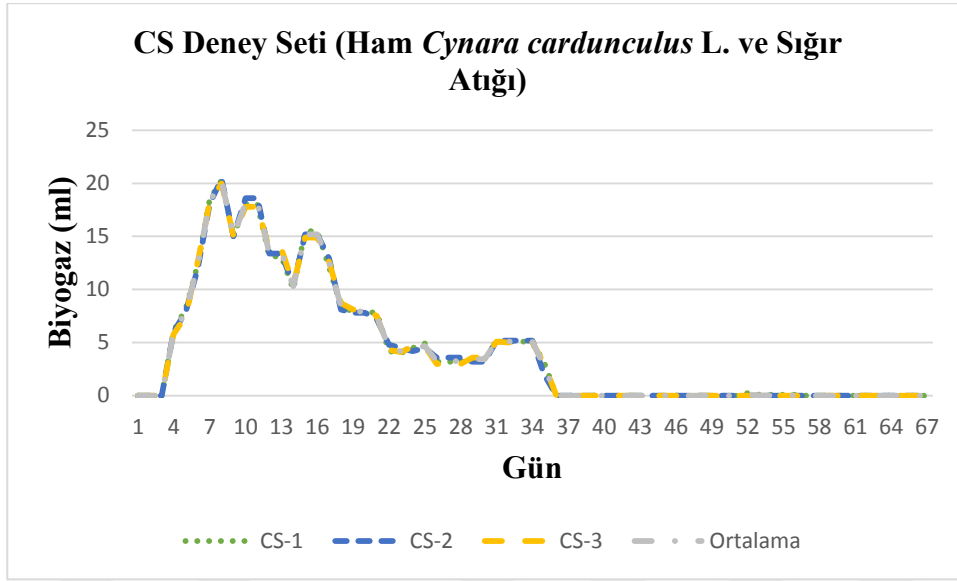
4.4 Termofilik Koşullar Altında Gerçekleşen *Cynara cardunculus* L. ve Sığır Atığının Birlikte Fermantasyonunda Biyogaz ve Metan Üretiminin İncelenmesi

Asidik ve alkali ön işlemlerin biyogaz ve metan üretimi üzerindeki etkilerini değerlendirmek için, asidik ve alkali koşullarla muamele edilmiş *Cynara cardunculus* L. biyokütlesi sığır atığıyla birlikte termofilik şartlar (55°C) altında anaerobik ko-fermantasyona tabi tutulmuştur. Termofilik koşullarda 67 gün boyunca devam eden anaerobik fermantasyon denemeleri, 120 rpm'de çalkalamalı Lab-Kits BSD-100 markalı inkübatörlerde gerçekleştirilmiş ve reaktörlere ait biyogaz ve metan üretimi günlük olarak takip edilmiştir. Deney setlerine ait biyogaz ve metan üretimi, *Cynara cardunculus* L. uçucu katı maddesi (g UK) ve monomerik şeker tüketimi (g/ml) dikkate alınarak değerlendirilmiştir.

4.4.1 Ham *Cynara cardunculus* L. ve sığır atığının termofilik koşullardaki anaerobik fermantasyonunda biyogaz ve metan üretimi

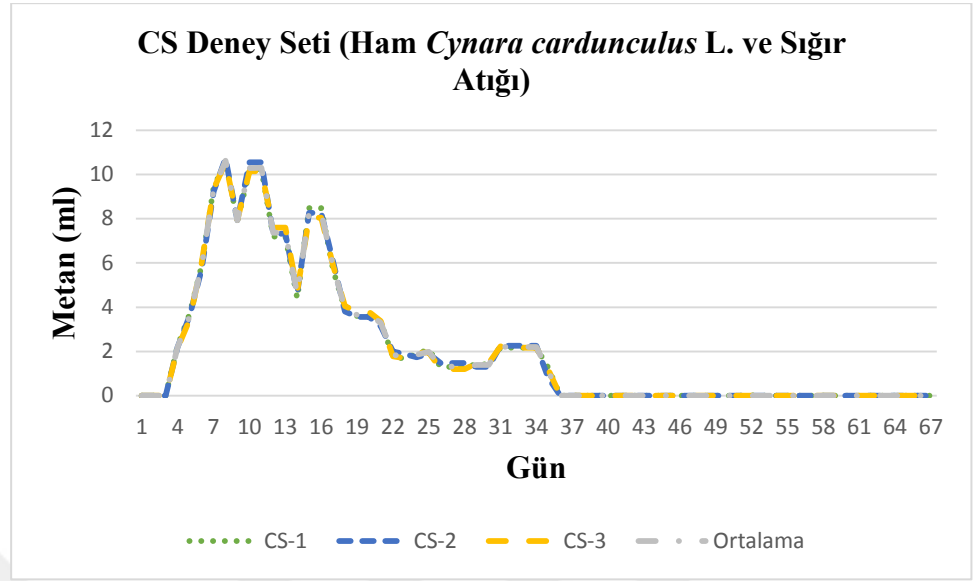
Termofilik koşullar altında (55°C), CS deney setinde biyogaz ve metan üretimi günlük olarak takip edilmiştir. Ham *Cynara cardunculus* L. ve sığır atığının ko-fermantasyonundan elde edilen biyogaz ve metan üretim değerleri, *Cynara cardunculus* L. içeriğindeki uçucu katı madde miktarı (g UK) baz alınarak belirlenmiştir. Şekil 4.58 ve 4.59'da CS deney setlerine ait (CS-1, CS-2 ve CS-3) günlük biyogaz ve metan üretimi, Tablo 4.41 ve Şekil 4.60'ta ise ham *Cynara cardunculus* L.'un uçucu katı madde miktarına (g UK) göre biyogaz ve metan üretimi verilmektedir. Şekil 4.61 ve Şekil 4.62'de, CS deney setlerine ait kümülatif biyogaz ve metan üretimi incelenmektedir.

Şekil 4.58'de görüldüğü üzere, anaerobik fermantasyon sürecinin yaklaşık ilk 3 gününde biyogaz üretimi gözlenmemiştir. Deney setinde günlük en yüksek biyogaz üretimi 8. günde ortalama 20,2 ml olarak belirlenmiştir. Deneylerin 4. gününden itibaren biyogaz üretimi başlamış, 7. günde azalarak 10. ve 11. günlerde artış göstermiş ve ardından azalarak üretim devam etmiştir. 18. günden itibaren azalarak biyogaz üretimi devam etmiştir. Anaerobik fermantasyon sürecinin 36. gününden itibaren biyogaz üretimi gözlenmemiştir.



Şekil 4.58 Termofilik CS deney setine ait günlük biyogaz üretimi (ml)

Şekil 4.59’da görüldüğü üzere, anaerobik fermantasyon sürecinin yaklaşık ilk 3 gününde biyogaz üretimine bağlı olarak metan üretimi gözlenmemiştir. Deney setinde günlük en yüksek metan üretimi 8. günde ortalama 10,6 ml olarak belirlenmiştir. Metan üretiminin deneylerin 10. ve 11. gününde yükselmesini takiben birkaç günlük düşüş sonrasında 15. ve 16. günlerde tekrar arttığı gözlenmiştir. 17. günden sonra azalarak devam eden metan üretimi, 36. günden itibaren fermantasyon sürecinin sonlandığı güne kadar hiç gözlenmemiştir.

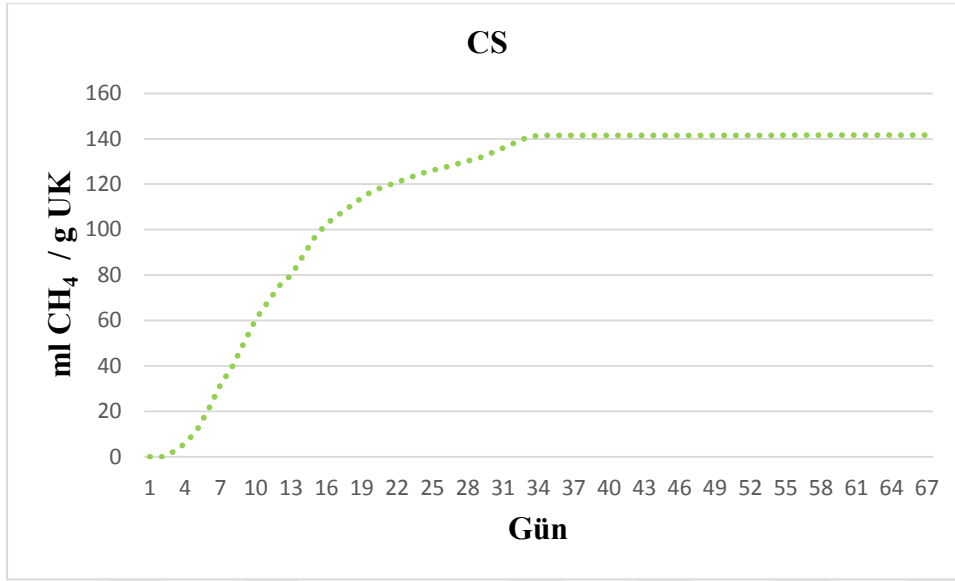


Şekil 4.59 Termofilik CS deney setine ait günlük metan üretimi (ml)

Tablo 4.41 ve Şekil 4.60’ta görüldüğü üzere, CS deney setlerinde ham *Cynara cardunculus* L. biyokütlesinin g UK başına biyogaz üretimi ortalama 288,4 ml biyogaz/g UK, metan üretimi ise ortalama 141,8 ml CH₄/g UK olarak belirlenmiştir.

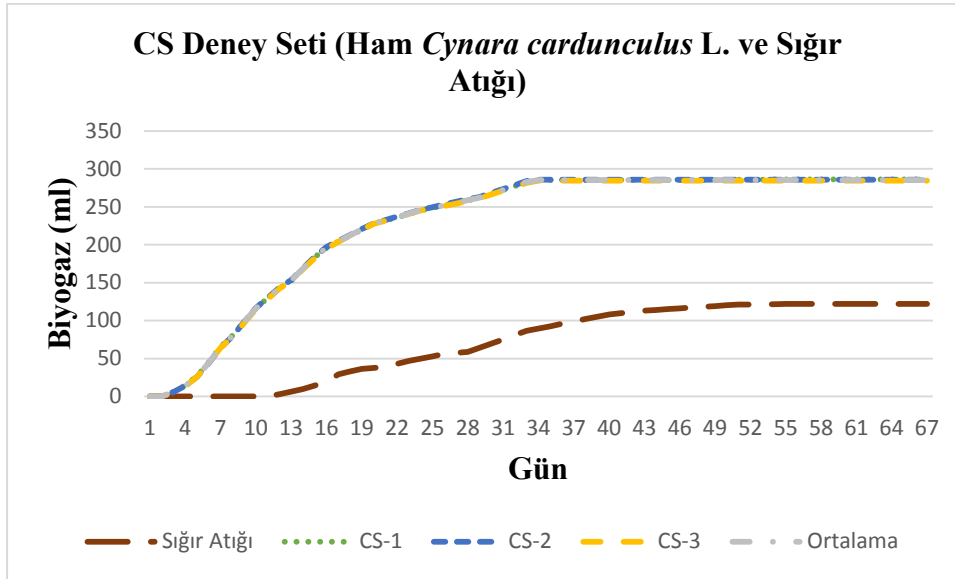
Tablo 4.41 Termofilik CS deney setine ait g UK başına biyogaz (ml biyogaz/g UK) ve metan (ml CH₄/g UK) üretimleri

	ml biyogaz / g UK	ml CH ₄ / g UK	Biyogaz (ml)	CH ₄ (ml)
CS-1	289	141,5	286,1	140,1
CS-2	288,8	142,2	285,9	140,8
CS-3	287,4	141,7	284,5	140,3
Ortalama	288,4	141,8	285,5	140,4

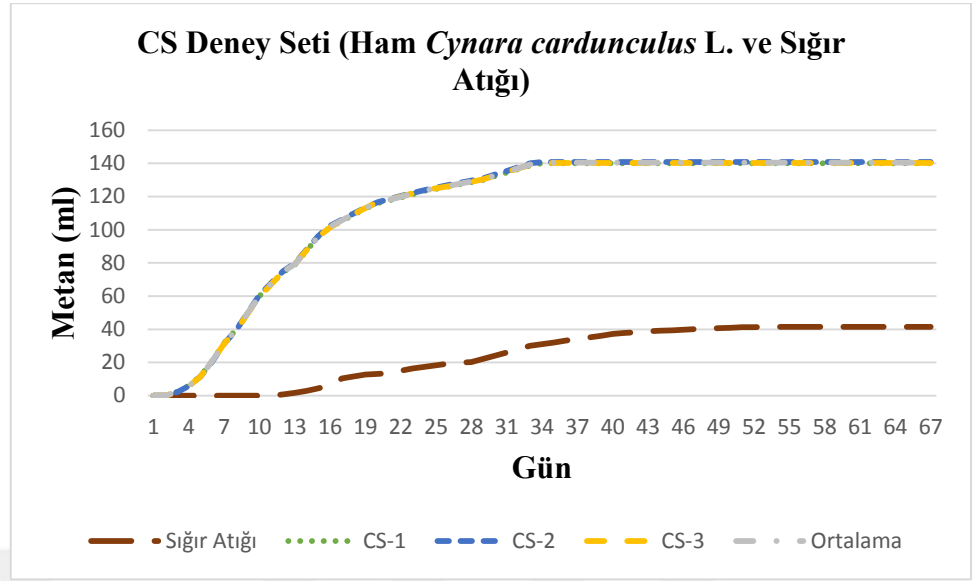


Şekil 4.60 Termofilik CS deney setine ait metan verimi (ml CH₄/g UK)

Şekil 4.61 ve Şekil 4.62’de CS deney setine ait reaktörlerin kümülatif biyogaz ve metan üretimleri kontrol grubuyla karşılaştırmalı olarak incelenmektedir. Tablo 4.41’de de görüleceği üzere, CS deney setlerinde kümülatif biyogaz üretimi ortalama 285,5 ml, kümülatif metan üretimi ise ortalama 140,4 ml olarak belirlenmiştir.



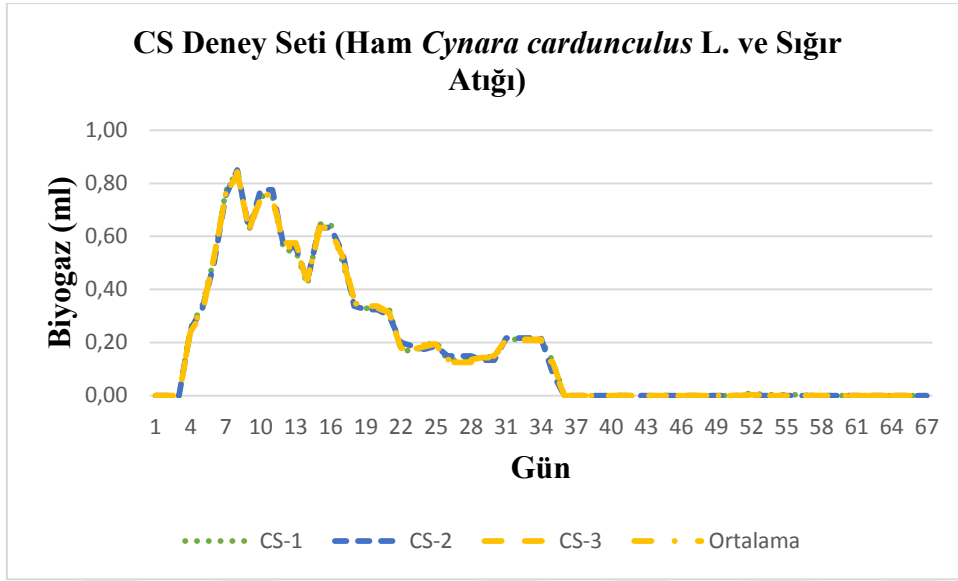
Şekil 4.61 Termofilik CS deney setlerine ait kümülatif biyogaz üretimi (ml)



Şekil 4.62 Termofilik CS deney setlerine ait kümülatif metan üretimi (ml)

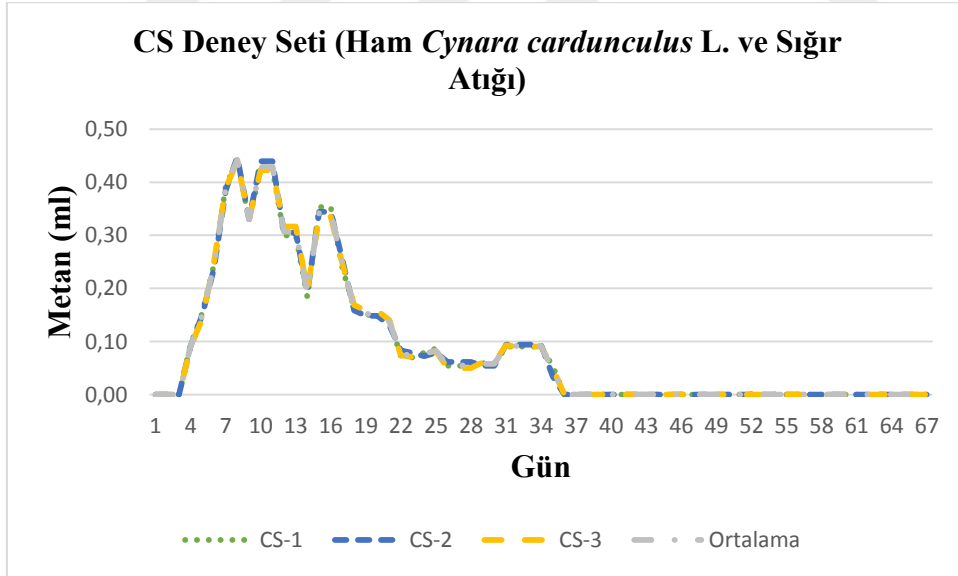
CS deney setlerinde günlük biyogaz ve metan üretimine ilave olarak, saatlik olarak üretilen biyogaz ve metan üretim miktarları grafiklerle incelenmiştir. Şekil 4.63 ve Şekil 4.64'te sırasıyla, CS deney setine ait her bir anaerobik reaktörde gerçekleşen saatlik biyogaz ve metan üretim miktarları verilmektedir.

Şekil 4.63'te görüldüğü üzere, CS deney setine ait en yüksek saatlik biyogaz üretim miktarı ortalama 0,84 ml/saat olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.63 Termofilik CS deney setlerine ait saatlik biyogaz üretim miktarı (ml)

Şekil 4.64'te görüldüğü üzere, CS deney setine ait en yüksek saatlik metan üretim miktarı ortalama 0,44 ml/saat olarak belirlenmiştir.

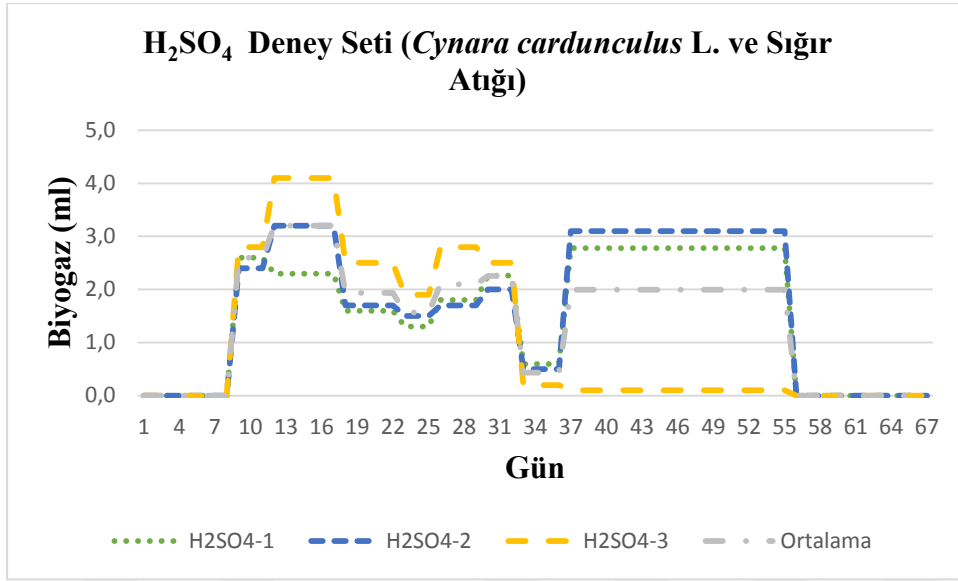


Şekil 4.64 Termofilik CS deney setlerine ait saatlik metan üretim miktarı (ml)

4.4.2 Sülfürik asit (H_2SO_4) ön işlemlle muamele edilmiş *Cynara cardunculus* L. ve sığır atığının termofilik koşullardaki anaerobik fermentasyonunda biyogaz ve metan üretimi

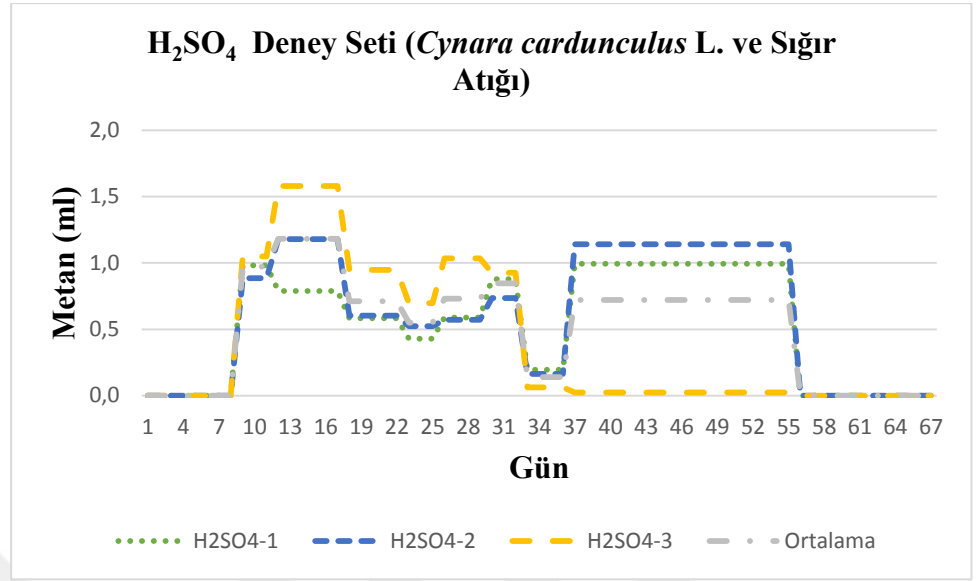
Box-Behnken deney tasarımıyla optimize edilen H_2SO_4 ön işlemiyle muamele edilmiş *Cynara cardunculus* L. biyokütlesi ve sığır atığının birlikte fermantasyonundaki biyogaz ve metan üretimini değerlendirebilmek amacıyla, ön işlem görmüş *Cynara cardunculus* L. ve sığır atığının termofilik koşullar altında ($55^\circ C$) biyogaz ve metan üretimi günlük olarak takip edilmiştir. Ön işlem görmüş *Cynara cardunculus* L. ve sığır atığının ko-fermantasyonundan elde edilen veriler *Cynara cardunculus* L. içeriğindeki uçucu katı madde miktarı (g UK) ve ön işlemler sonrası elde edilen sıvı fazdaki monomerik şeker miktarı (g şeker) baz alınarak değerlendirilmiştir. Şekil 4.65 ve 4.66'da H_2SO_4 deney setlerine ait (H_2SO_4 -1, H_2SO_4 -2 ve H_2SO_4 -3) günlük biyogaz ve metan üretimi, Tablo 4.42 ve Şekil 4.67'de ön işlem görmüş *Cynara cardunculus* L. uçucu katı madde miktarına (g UK) göre ve Tablo 4.43'te ön işlemler sonrası sıvı fazdaki monomerik şeker miktarına (g şeker) göre biyogaz ve metan üretimi verilmektedir. Ardından, Şekil 4.68 ve Şekil 4.69'da H_2SO_4 deney setlerine ait kümülatif biyogaz ve metan üretimi incelenmektedir.

Şekil 4.65'te görüldüğü üzere, anaerobik fermantasyon sürecinin ilk 8 gününde biyogaz üretimi gözlenmemiştir. 9. günden itibaren biyogaz üretimi başlamış ancak 3 deney setine ait reaktörlerde günlük biyogaz üretim miktarlarının oldukça değişkenlik gösterdiği gözlenmiştir. H_2SO_4 setinde ortalama en yüksek günlük biyogaz üretim miktarı 3,2 ml olarak belirlenmiştir. Anaerobik fermantasyon sürecinin 30. gününde biyogaz üretim miktarlarında yeniden artış gözlenmiştir. 37. günden itibaren H_2SO_4 -1 ve H_2SO_4 -2 deney setlerinde biyogaz üretimi devam etmiş ancak H_2SO_4 -3 deney setinde biyogaz üretimi giderek azalarak durma noktasına gelmiştir. Deneylerin 56. gününden itibaren H_2SO_4 deney setine ait reaktörlerde biyogaz üretimi gözlenmemiştir.



Şekil 4.65 Termofilik H₂SO₄ deney setine ait günlük biyogaz üretimi (ml)

Şekil 4.66’da görüldüğü üzere, biyogaz üretimine bağlı olarak H₂SO₄ deney setine ait anaerobik reaktörlerdeki günlük metan üretim miktarları değişkenlik göstermektedir. H₂SO₄ deney setinde 9. günden itibaren metan üretimi gözlenmiş ancak 3 deney setinde günlük metan üretim miktarlarında farklılıklar olduğu görülmüştür. H₂SO₄ deney setinde ortalama en yüksek metan üretim miktarı 1,2 ml olarak belirlenmiştir. H₂SO₄ deney setine ait reaktörlerdeki günlük biyogaz üretimindeki değişkenliğe bağlı olarak her bir reaktörün günlük biyogaz üretimlerinin değişkenlik gösterdiği gözlenmiştir. Deneylerin 56. gününden itibaren metan üretimi gözlenmemiştir.

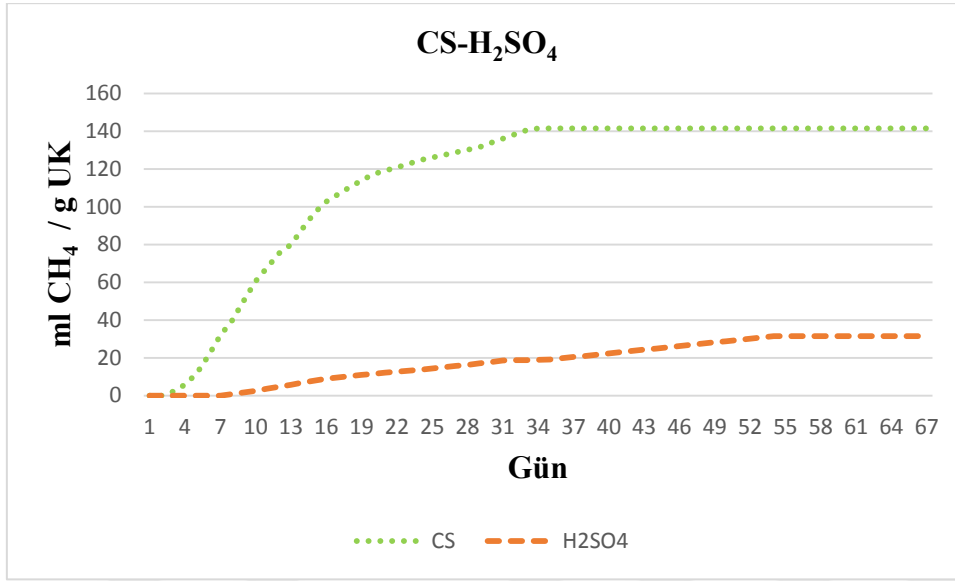


Şekil 4.66 Termofilik H₂SO₄ deney setine ait günlük metan üretimi (ml)

Tablo 4.42 ve Şekil 4.67’de görüldüğü üzere, H₂SO₄ deney setlerinde ön işlem görmüş *Cynara cardunculus* L. biyokütlesinin g UK başına biyogaz üretimi ortalama 86,6 ml biyogaz/g UK, metan üretimi ise ortalama 31,5 ml CH₄/g UK olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.42 Termofilik H₂SO₄ deney setine ait g UK başına biyogaz (ml biyogaz/g UK) ve metan (ml CH₄/g UK) üretimleri

	ml biyogaz / g UK	ml CH ₄ / g UK	Biyogaz (ml)	CH ₄ (ml)
H₂SO₄-1	91,7	32,6	102,7	36,5
H₂SO₄-2	102,5	37,3	113,1	41,2
H₂SO₄-3	65,7	24,5	72,6	27,1
Ortalama	86,6	31,5	96,1	34,9



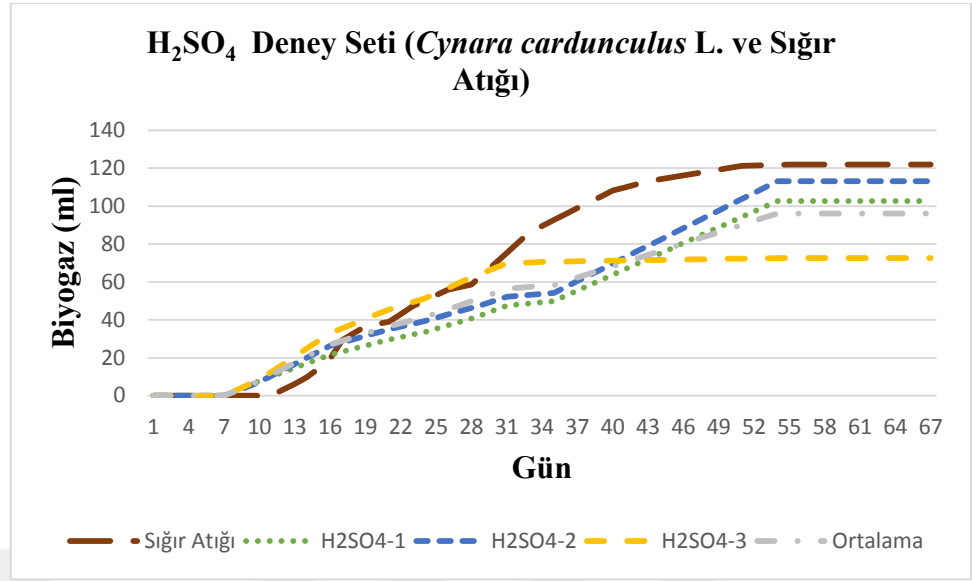
Şekil 4.67 Termofilik H₂SO₄ deney setinde metan verimi (ml CH₄/g UK)

Tablo 4.43'te görüldüğü üzere, H₂SO₄ deney setlerinde ön işlem görmüş *Cynara cardunculus* L. biyokütlesinin ön işlem sıvısındaki monomerik şeker miktarına göre biyogaz üretimi ortalama 96,1 ml biyogaz/g şeker, metan üretimi ise ortalama 15,8 ml CH₄/g şeker olarak belirlenmiştir.

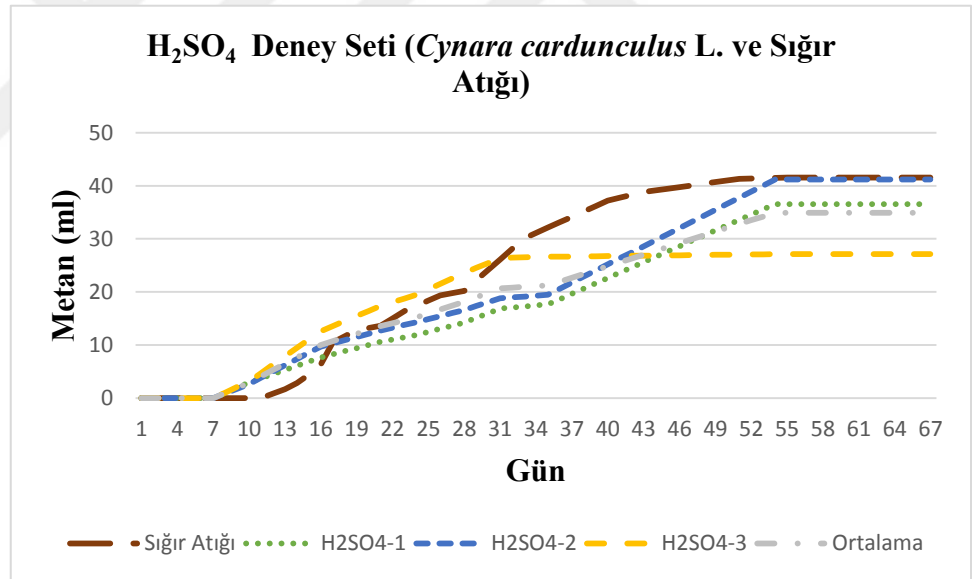
Tablo 4.43 Termofilik H₂SO₄ deney setine ait monomerik şeker tüketimine göre biyogaz (ml biyogaz / g şeker) ve metan (ml CH₄ / g şeker) üretimleri

	ml biyogaz / g şeker	ml CH ₄ / g şeker	Monomerik şeker miktarı (g)
H ₂ SO ₄ -1	102,7	16,8	2,18
H ₂ SO ₄ -2	113,1	18,4	2,24
H ₂ SO ₄ -3	72,6	12,3	2,20
Ortalama	96,1	15,8	2,21

Şekil 4.68 ve 4.69'da H₂SO₄ deney setindeki reaktörlerin kümülatif biyogaz ve metan üretimleri kontrol grubuyla karşılaştırmalı incelenmektedir. Tablo 4.42'de de görüleceği üzere, HNO₃ deney setlerinde kümülatif biyogaz üretimi ortalama 96,1 ml ve kümülatif metan üretimi ise ortalama 34,9 ml olarak belirlenmiştir.



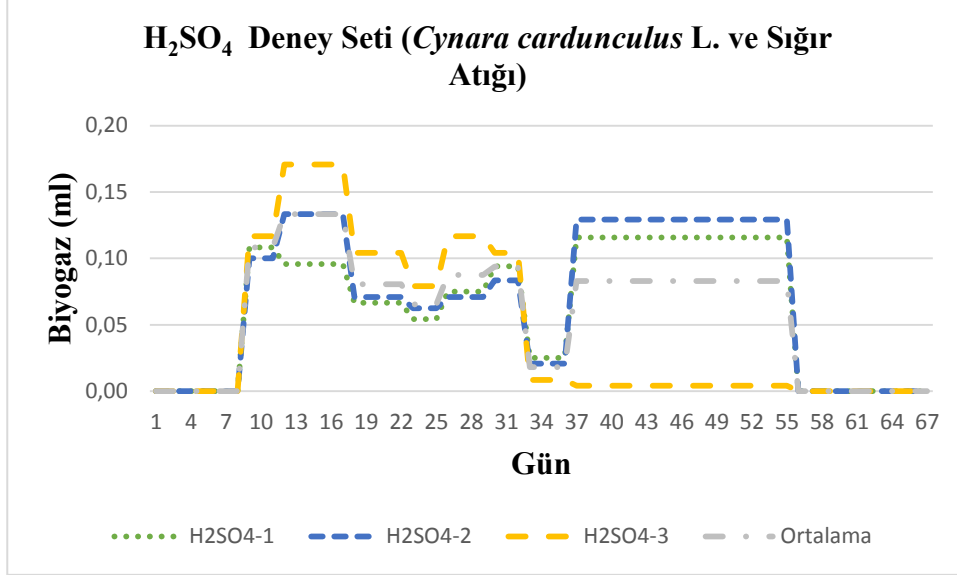
Şekil 4.68 Termofilik H₂SO₄ deney setlerine ait kümülatif biyogaz üretimi (ml)



Şekil 4.69 Termofilik H₂SO₄ deney setlerine ait kümülatif metan üretimi

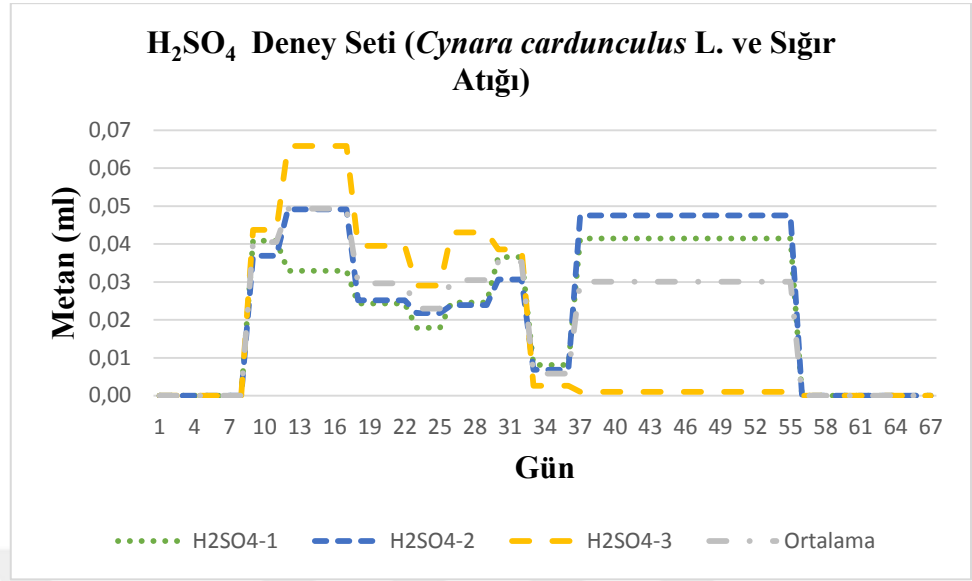
H₂SO₄ deney setlerinde günlük biyogaz ve metan üretimine ilave olarak, saatlik olarak üretilen biyogaz ve metan üretim miktarları grafiklerle incelenmiştir. Şekil 4.70 ve Şekil 4.72’de sırasıyla, H₂SO₄ deney setine ait her bir anaerobik reaktörde gerçekleşen saatlik biyogaz ve metan üretim miktarları verilmektedir.

Şekil 4.70’te görüldüğü üzere, H₂SO₄ deney setine ait en yüksek saatlik biyogaz üretim miktarı ortalama 0,13 ml olarak gözlenmiştir.



Şekil 4.70 Termofilik H₂SO₄ deney setlerine ait saatlik biyogaz üretim miktarı (ml)

Şekil 4.71’de görüldüğü üzere, H₂SO₄ deney setine ait en yüksek saatlik metan üretim miktarı ortalama 0,05 ml gözlenmiştir.

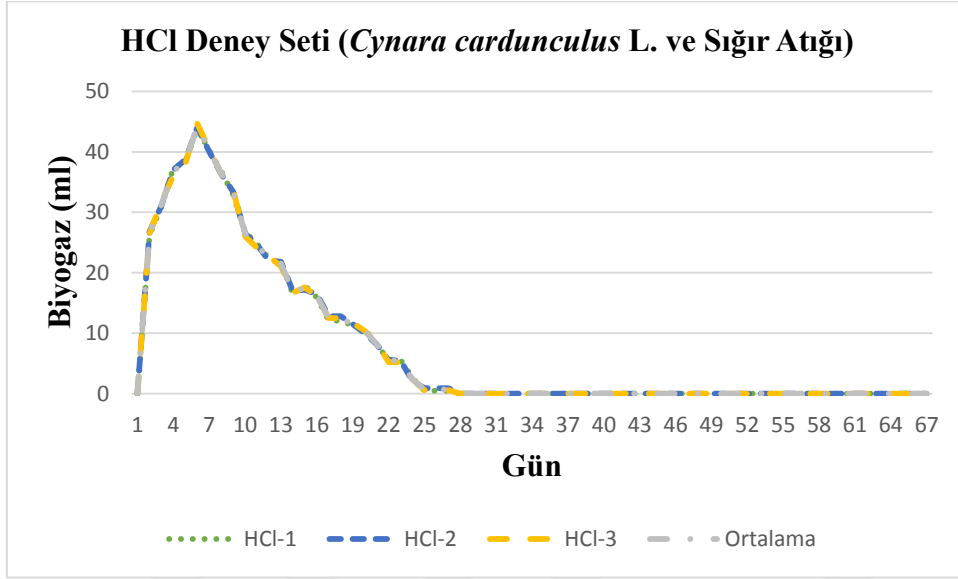


Şekil 4.71 Termofilik H₂SO₄ deney setlerine ait saatlik metan üretim miktarı (ml)

4.4.3 Hidroklorik asit (HCl) ön işlemlle muamele edilmiş *Cynara cardunculus* L. ve sığır atığının termofilik koşullardaki anaerobik fermentasyonunda biyogaz ve metan üretimi

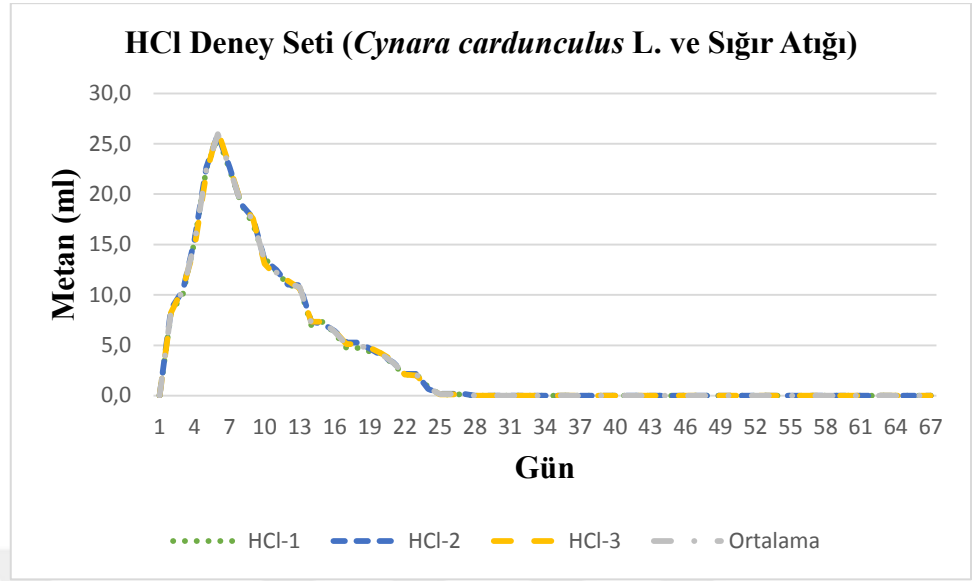
Box-Behnken deney tasarımıyla optimize edilen HCl ön işlemlle muamele edilmiş *Cynara cardunculus* L. biyokütlesi ve sığır atığının birlikte fermentasyonundaki biyogaz ve metan üretimini değerlendirebilmek amacıyla, ön işlem görmüş *Cynara cardunculus* L. ve sığır atığının termofilik koşullar altında (55°C) biyogaz ve metan üretimi günlük olarak takip edilmiştir. Ön işlem görmüş *Cynara cardunculus* L. ve sığır atığının ko-fermantasyonundan elde edilen veriler *Cynara cardunculus* L. içeriğindeki uçucu katı madde miktarı (g UK) ve ön işlemler sonrası elde edilen sıvı fazdaki monomerik şeker miktarı (g şeker) baz alınarak değerlendirilmiştir. Şekil 4.72 ve 4.73'te HCl deney setlerine ait (HCl-1, HCl-2 ve HCl-3) günlük biyogaz ve metan üretimi, Tablo 4.44 ve Şekil 4.74'te ön işlem görmüş *Cynara cardunculus* L. uçucu katı madde miktarına (g UK) göre ve Tablo 4.45'te ön işlemler sonrası sıvı fazdaki monomerik şeker miktarına (g şeker) göre biyogaz ve metan üretimi verilmektedir. Ardından, Şekil 4.75 ve Şekil 4.76'da HCl deney setlerine ait kümülatif biyogaz ve metan üretimi incelenmektedir.

Şekil 4.72’de görüldüğü üzere, anaerobik fermantasyon sürecinin 2. gününde HCl deney setine ait reaktörlerde günlük biyogaz üretimi ortalama 26,5 ml olarak ölçülmüştür. Deney setlerinde biyogaz üretimi 6. günde ortalama 44,20 ml ile en yüksek değere ulaşmıştır. Deneylerin 7. gününden itibaren biyogaz üretimi giderek azalmış ve 28. günden itibaren ise hiç üretim gözlenmemiştir.



Şekil 4.72 Termofilik HCl deney setine ait günlük biyogaz üretimi (ml)

Şekil 4.73’te görüldüğü üzere, biyogaz üretimine bağlı olarak HCl deney setine ait anaerobik reaktörlerdeki günlük metan üretimi deneylerin 2. gününde başlamıştır. Deneylerin 6. gününde en yüksek günlük ortalama metan üretimi, 26 ml olarak ölçülmüştür. Deneylerin 7. gününden itibaren giderek azalan metan üretimi 28. günden itibaren ise hiç gözlenmemiştir.

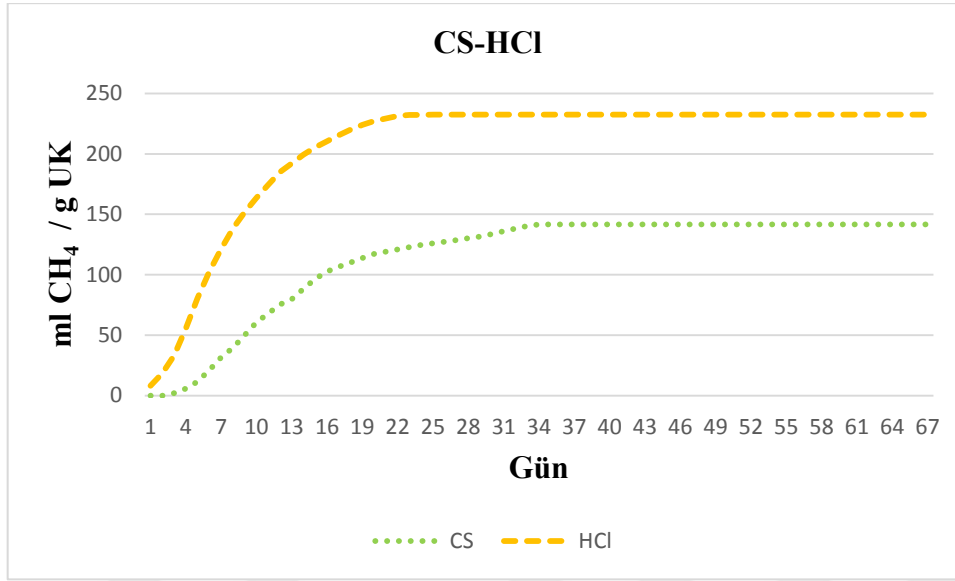


Şekil 4.73 Termofilik HCl deney setine ait günlük metan üretimi (ml)

Tablo 4.44 ve Şekil 4.74'te görüldüğü üzere, HCl deney setlerinde ön işlem görmüş *Cynara cardunculus* L. biyokütlesinin g UK başına biyogaz üretimi ortalama 492,4 ml, metan üretimi ise ortalama 232,6 ml olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.44 Termofilik HCl deney setine ait g UK başına biyogaz (ml biyogaz / g UK) ve metan (ml CH₄ / g UK) üretimleri

	ml biyogaz / g UK	ml CH ₄ / g UK	Biyogaz (ml)	CH ₄ (ml)
HCl-1	490,4	229,7	501,9	235,1
HCl-2	495,6	235,5	503,8	239,4
HCl-3	491,3	232,5	501,8	237,4
Ortalama	492,4	232,6	502,5	237,3



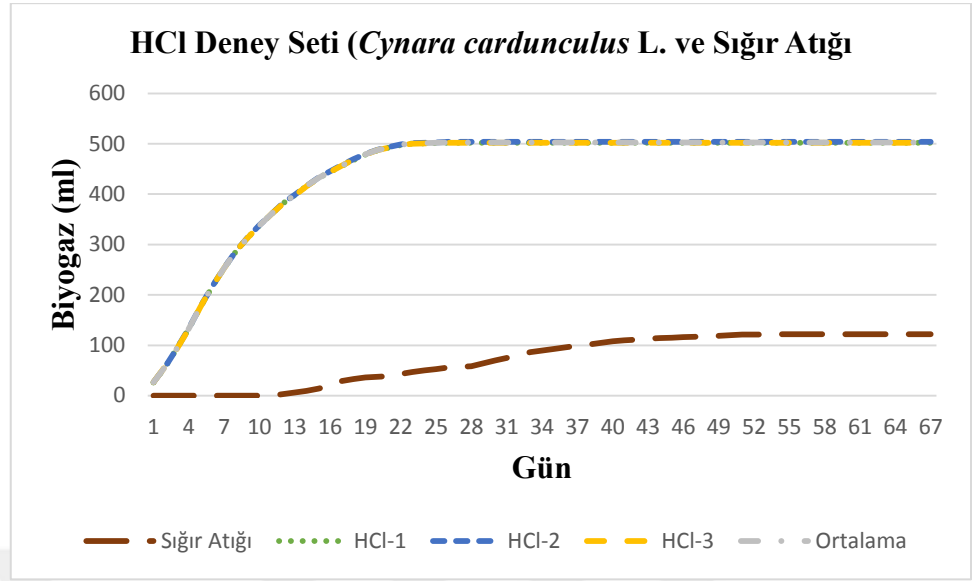
Şekil 4.74 Termofilik HCl deney setinde metan verimi (ml CH₄/g UK)

Tablo 4.45'te görüldüğü üzere, HCl deney setlerinde ön işlem görmüş *Cynara cardunculus* L. biyokütlesinin ön işlem sıvısındaki monomerik şeker miktarına göre biyogaz üretimi HCl deney setinde 502,5 ml biyogaz/g şeker, metan üretimi ise 124,7 ml CH₄/g şeker olarak belirlenmiştir.

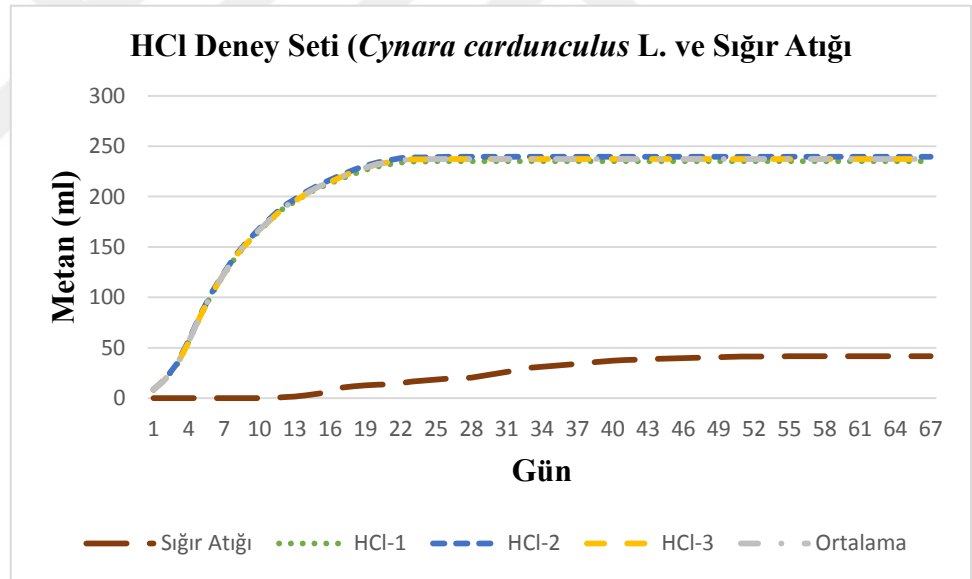
Tablo 4.45 Termofilik HCl deney setine ait monomerik şeker tüketimine göre biyogaz (ml biyogaz/g şeker) ve metan (ml CH₄/g şeker) üretimleri

	ml biyogaz / g şeker	ml CH ₄ / g şeker	Monomerik şeker miktarı (g)
HCl-1	501,9	123,1	1,91
HCl -2	503,8	127,3	1,88
HCl -3	501,8	123,7	1,92
Ortalama	502,5	124,7	1,90

Şekil 4.75 ve 4.76'da HCl deney setindeki reaktörlerin kümülatif biyogaz ve metan üretim miktarları kontrol grubuyla karşılaştırmalı incelenmektedir. Tablo 4.44'te de görüleceği üzere, HNO₃ deney setlerinde kümülatif biyogaz üretimi ortalama 502,5 ml ve kümülatif metan üretimi ise ortalama 237,3 ml olarak belirlenmiştir.



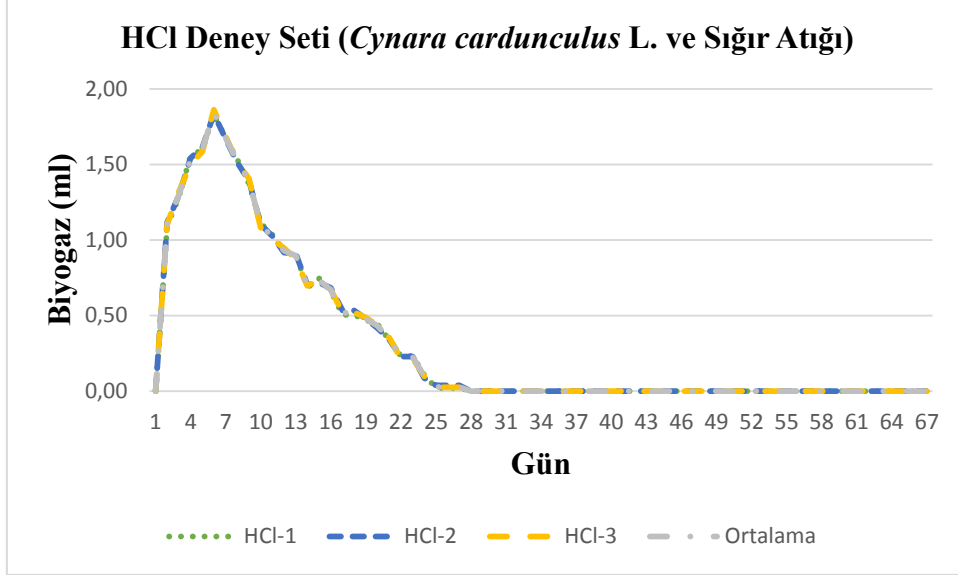
Şekil 4.75 Termofilik HCl deney setlerine ait kümülatif biyogaz üretimi (ml)



Şekil 4.76 Termofilik HCl deney setlerine ait kümülatif metan üretimi (ml)

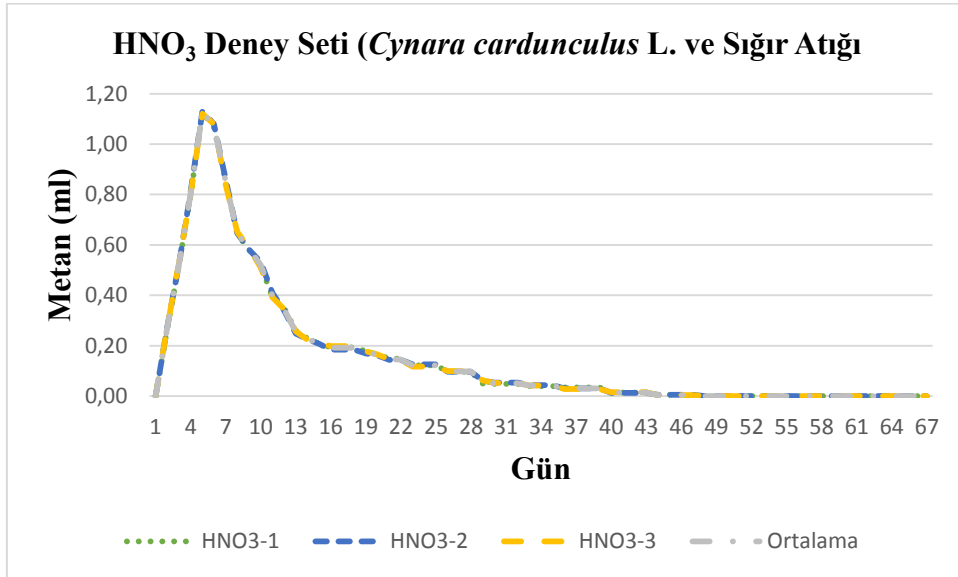
HCl deney setlerinde günlük biyogaz ve metan üretimine ilave olarak, saatlik olarak üretilen biyogaz ve metan üretim miktarları grafiklerle incelenmiştir. Şekil 4.77 ve Şekil 4.78’de sırasıyla, HCl deney setine ait her bir anaerobik reaktörde gerçekleşen saatlik biyogaz ve metan üretim miktarları verilmektedir.

Şekil 4.77’de görüldüğü üzere, HCl deney setine ait en yüksek saatlik biyogaz üretim miktarı ortalama 1,84 ml olarak gözlenmiştir.



Şekil 4.77 Termofilik HCl deney setlerine ait saatlik biyogaz üretim miktarı (ml)

Şekil 4.78’de görüldüğü üzere, HCl deney setine ait en yüksek saatlik metan üretim miktarı ortalama 1,08 ml olarak gözlenmiştir.

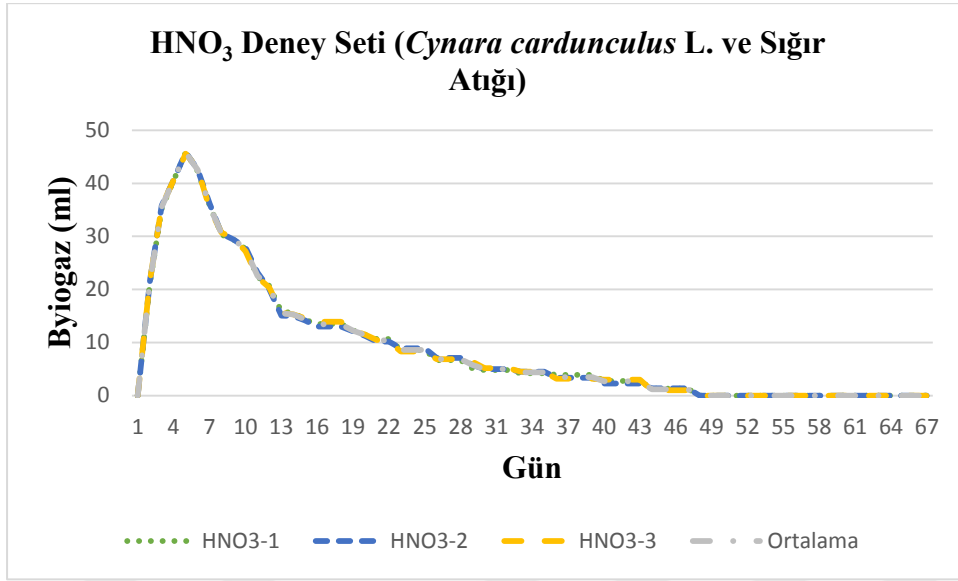


Şekil 4.78 Termofilik HCl deney setlerine ait saatlik metan üretim miktarı (ml)

4.4.4 Nitrik asit (HNO₃) ön işlemleriyle muamele edilmiş *Cynara cardunculus* L. ve sığır atığının termofilik koşullardaki anaerobik fermantasyonunda biyogaz ve metan üretimi

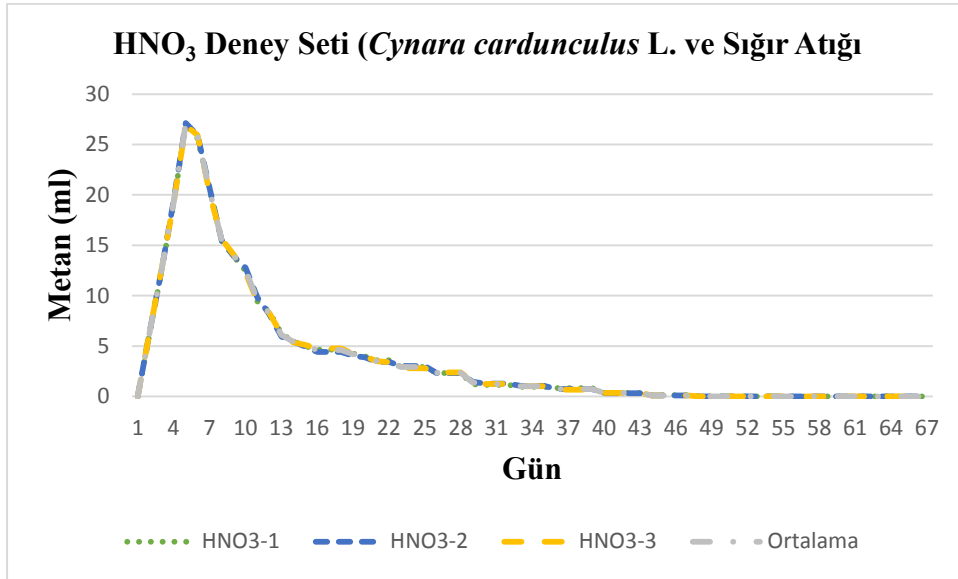
Box-Behnken deney tasarımıyla optimize edilen HNO₃ ön işlemleriyle muamele edilmiş *Cynara cardunculus* L. biyokütlesi ve sığır atığının birlikte fermantasyonundaki biyogaz ve metan üretimini değerlendirebilmek amacıyla, ön işlem görmüş *Cynara cardunculus* L. ve sığır atığının termofilik koşullar altında (55°C) biyogaz ve metan üretimi günlük olarak takip edilmiştir. Ön işlem görmüş *Cynara cardunculus* L. ve sığır atığının ko-fermantasyonundan elde edilen biyogaz ve metan üretim verileri, *Cynara cardunculus* L. içeriğindeki uçucu katı madde miktarı (g UK) ve ön işlemler sonrası elde edilen sıvı fazdaki monomerik şeker miktarı (g şeker) baz alınarak değerlendirilmiştir. Şekil 4.79 ve Şekil 4.80'de HNO₃ deney setlerine ait (HNO₃-1, HNO₃-2 ve HNO₃-3) günlük biyogaz ve metan üretimi, Tablo 4.46'da ön işlem görmüş *Cynara cardunculus* L. uçucu katı madde miktarına (g UK) ve Tablo 4.47 ve Şekil 4.81'de ön işlemler sonrası elde edilen sıvı fazdaki monomerik şeker miktarına göre biyogaz ve metan üretimi verilmektedir. Ardından, Şekil 4.82 ve Şekil 4.83'te HNO₃ deney setlerine ait kümülatif biyogaz ve metan üretimi incelenmektedir.

Şekil 4.79'da görüldüğü üzere, HNO₃ deney setinde anaerobik fermantasyon sürecinin 2. gününde biyogaz üretimi ortalama 21,40 ml olarak belirlenmiştir. Deneylerin 5. gününde en yüksek günlük biyogaz üretimi ortalama 45,73 ml olarak ölçülmüştür. HNO₃ deney setine ait reaktörlerde deneylerin 6. gününden itibaren biyogaz üretimi azalarak devam etmiş ve deneylerin 48. gününden itibaren ise hiç üretim gerçekleşmemiştir.



Şekil 4.79 Termofilik HNO₃ deney setine ait günlük biyogaz üretimi (ml)

Şekil 4.80’de görüldüğü üzere, HNO₃ deney setinde anaerobik fermantasyon sürecinin 2. gününde biyogaz üretimine bağlı olarak metan üretimi ortalama 6,5 ml olarak gözlenmiştir. Deney setinde günlük en yüksek metan üretimi, 5. günde ortalama 27 ml olarak belirlenmiştir. Deneylerin 6. gününden itibaren azalarak devam eden metan üretiminin, 48. günden itibaren gözlenmediği belirlenmiştir.

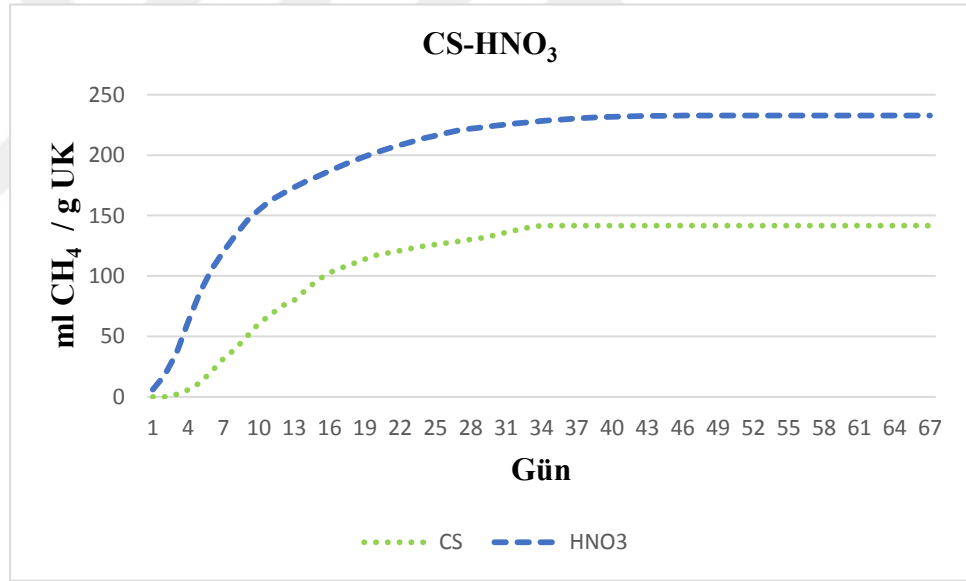


Şekil 4.80 Termofilik HNO₃ deney setine ait günlük metan üretimi (ml)

Tablo 4.46 ve Şekil 4.81’de görüldüğü üzere, HNO₃ deney setlerinde ön işlem görmüş *Cynara cardunculus* L. biyokütlesinin g UK başına biyogaz üretimi ortalama 560,6 ml biyogaz/g UK, metan üretimi ise ortalama 232,3 ml CH₄/g UK olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.46 Termofilik HNO₃ deney setine ait g UK başına biyogaz (ml biyogaz/g UK) ve metan (ml CH₄/g UK) üretimleri

	ml biyogaz / g UK	ml CH ₄ / g UK	Biyogaz (ml)	CH ₄ (ml)
HNO ₃ -1	564,3	233,4	592,5	245,1
HNO ₃ -2	557,8	232	591,3	246
HNO ₃ -3	559,8	231,6	593,4	245,5
Ortalama	560,6	232,3	592,4	245,5



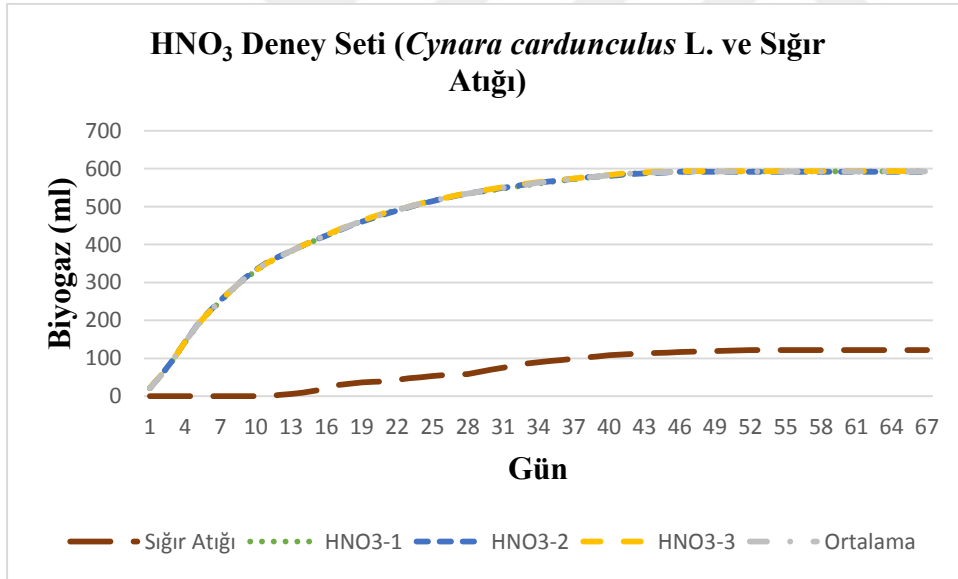
Şekil 4.81 Termofilik HNO₃ deney setine ait metan verimi (ml CH₄/g UK)

Tablo 4.47’de görüldüğü üzere, HNO₃ deney setlerinde ön işlem görmüş *Cynara cardunculus* L. biyokütlesinin ön işlem sıvısındaki monomerik şeker miktarına göre biyogaz üretimi ortalama 592,40ml biyogaz/g şeker, metan üretimi ise ortalama 108 ml CH₄/g şeker olarak belirlenmiştir.

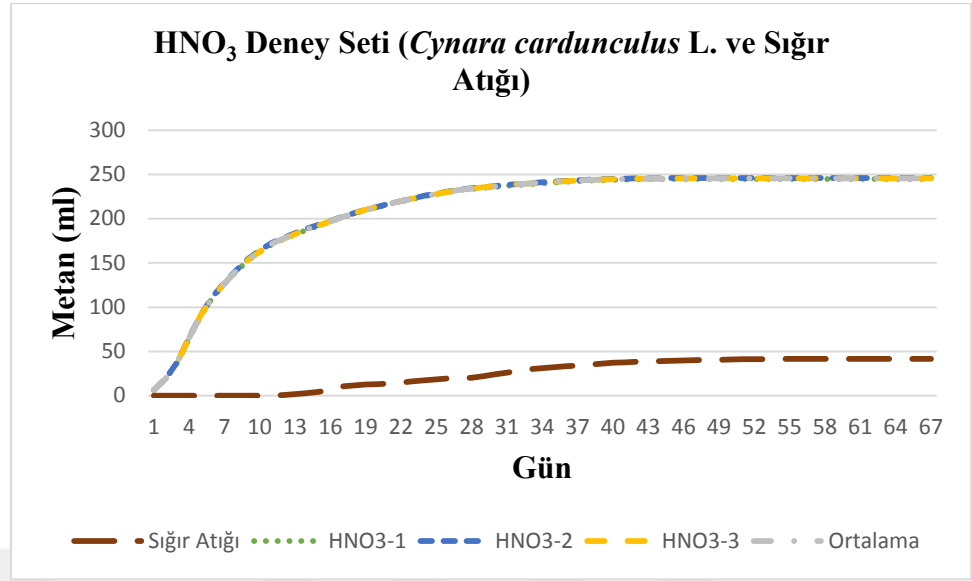
Tablo 4.47 Termofilik HNO₃ deney setine ait monomerik şeker tüketimine göre biyogaz (ml biyogaz / g şeker) ve metan (ml CH₄ / g şeker) üretimleri

	ml biyogaz / g UK	ml CH ₄ / g UK	Monomerik şeker miktarı (g)
HNO ₃ -1	592,5	106,5	2,30
HNO ₃ -2	591,3	108,3	2,27
HNO ₃ -3	593,4	109,1	2,25
Ortalama	592,4	108	2,27

Şekil 4.82 ve Şekil 4.83'te, HNO₃ deney setine ait reaktörlerin kümülatif biyogaz ve metan üretimi verilmektedir. Tablo 4.46'da da görüleceği üzere, HNO₃ deney setlerinde kümülatif biyogaz üretimi ortalama 592,4 ml, kümülatif metan üretimi ise ortalama 245,5 ml olarak belirlenmiştir.



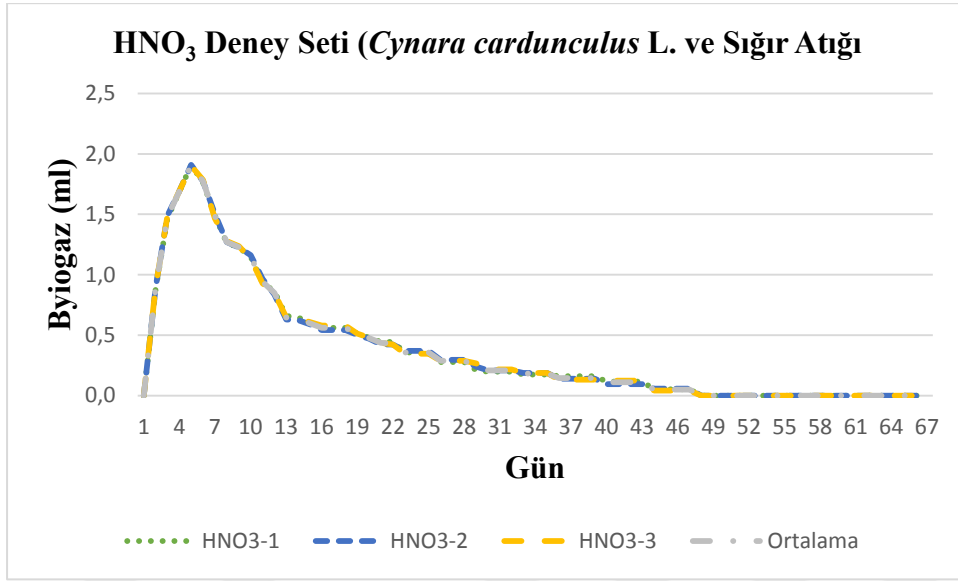
Şekil 4.82 Termofilik HNO₃ deney setine ait kümülatif biyogaz üretimi (ml)



Şekil 4.83 Termofilik HNO₃ deney setine ait kümülatif metan üretimi (ml)

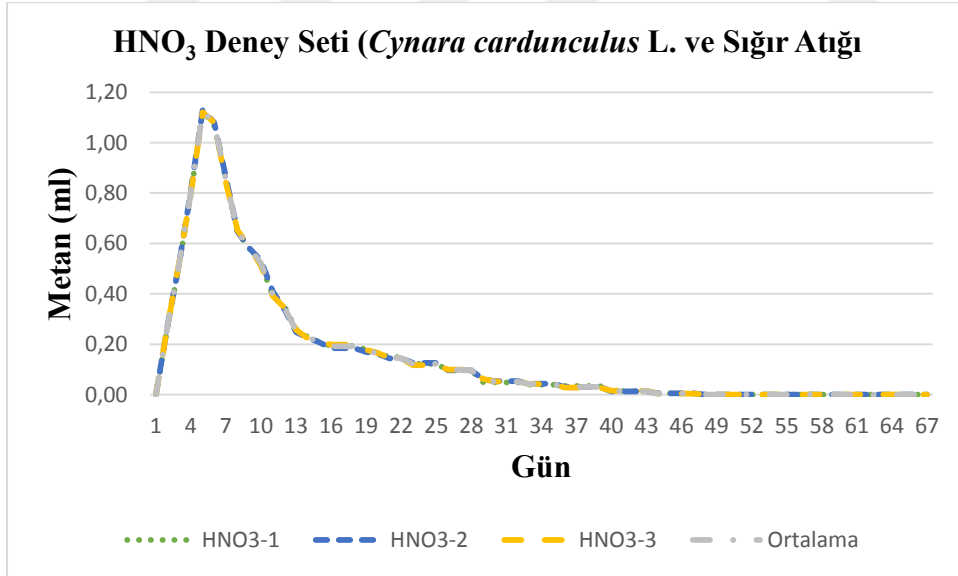
HNO₃ deney setlerinde günlük biyogaz ve metan üretimine ilave olarak, saatlik olarak üretilen biyogaz ve metan üretim miktarları grafiklerle incelenmiştir. Şekil 4.84 ve Şekil 4.85'te sırasıyla, HNO₃ deney setine ait her bir anaerobik reaktörde gerçekleşen saatlik biyogaz ve metan üretim miktarları verilmektedir.

Şekil 4.84'te görüldüğü üzere, HNO₃ deney setine ait en yüksek saatlik biyogaz üretim miktarı ortalama 1,90 ml olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.84 Termofilik HNO₃ deney setine ait saatlik biyogaz üretimi (ml)

Şekil 4.85’te görüldüğü üzere, HNO₃ deney setine ait en yüksek saatlik metan üretim miktarı ortalama 1,13 ml olarak belirlenmiştir.

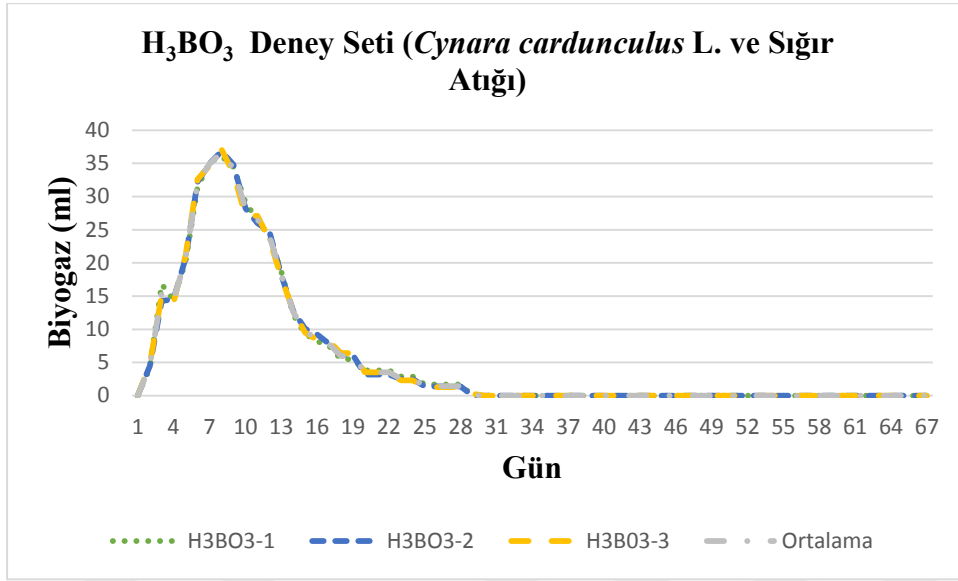


Şekil 4.85 Termofilik HNO₃ deney setine ait saatlik metan üretimi (ml)

4.4.5 Borik asit (H_3BO_3) ön işlemleriyle muamele edilmiş *Cynara cardunculus* L. ve sığır atığının termofilik koşullardaki anaerobik fermantasyonunda biyogaz ve metan üretimi

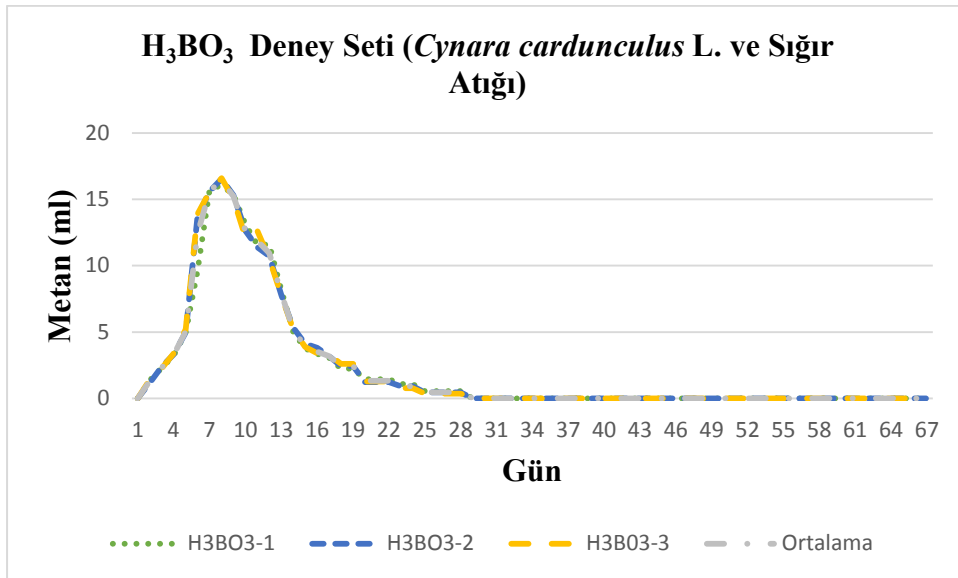
Box-Behnken deney tasarımıyla optimize edilen H_3BO_3 ön işlemleriyle muamele edilmiş *Cynara cardunculus* L. biyokütlesi ve sığır atığının birlikte fermantasyonundaki biyogaz ve metan üretimini değerlendirebilmek amacıyla, ön işlem görmüş *Cynara cardunculus* L. ve sığır atığının termofilik koşullar altında ($55^\circ C$) biyogaz ve metan üretimi günlük olarak takip edilmiştir. Ön işlem görmüş *Cynara cardunculus* L. ve sığır atığının ko-fermantasyonundan elde edilen veriler, *Cynara cardunculus* L. içeriğindeki uçucu katı madde miktarı (g UK) ve ön işlemler sonrası elde edilen sıvı fazdaki monomerik şeker miktarı (g şeker) baz alınarak değerlendirilmiştir. Şekil 4.86 ve Şekil 4.87’de H_3BO_3 deney setlerine ait (H_3BO_3 -1, H_3BO_3 -2 ve H_3BO_3 -3) günlük biyogaz ve metan üretimi, Tablo 4.48’de ön işlem görmüş *Cynara cardunculus* L. uçucu katı madde miktarına (g UK) ve Tablo 4.49 ve Şekil 4.88’de ön işlemler sonrası elde edilen sıvı fazdaki monomerik şeker miktarına göre biyogaz ve metan üretimi verilmektedir. Ardından, Şekil 4.89 ve Şekil 4.90’da H_3BO_3 deney setlerine ait kümülatif biyogaz ve metan üretimi incelenmektedir.

Şekil 4.86’da görüldüğü üzere, anaerobik fermantasyon sürecinin 2. gününde biyogaz üretimi başlamıştır. H_3BO_3 deney setinde biyogaz üretimi anaerobik fermantasyonun 8. gününe kadar artarak devam etmiş ve en yüksek biyogaz üretimi ortalama 36,7 ml olarak ölçülmüştür. Deneylerin 10. gününden itibaren biyogaz üretimleri azalarak devam etmiş ve 30. günden itibaren üretim gözlenmemiştir.



Şekil 4.86 Termofilik H₃BO₃ deney setine ait günlük biyogaz üretimi (ml)

Şekil 4.87’de görüldüğü üzere, anaerobik fermantasyon sürecinin 2. gününde biyogaz üretimine bağlı olarak metan üretimi gözlenmiştir. H₃BO₃ deney setinde anaerobik fermantasyonun 8. gününde en yüksek metan üretimi ortalama 16,4 ml olarak belirlenmiştir. Deneylerin 10. gününden itibaren metan üretimi azalarak devam etmiş ve 30. günden itibaren üretim gerçekleşmemiştir.

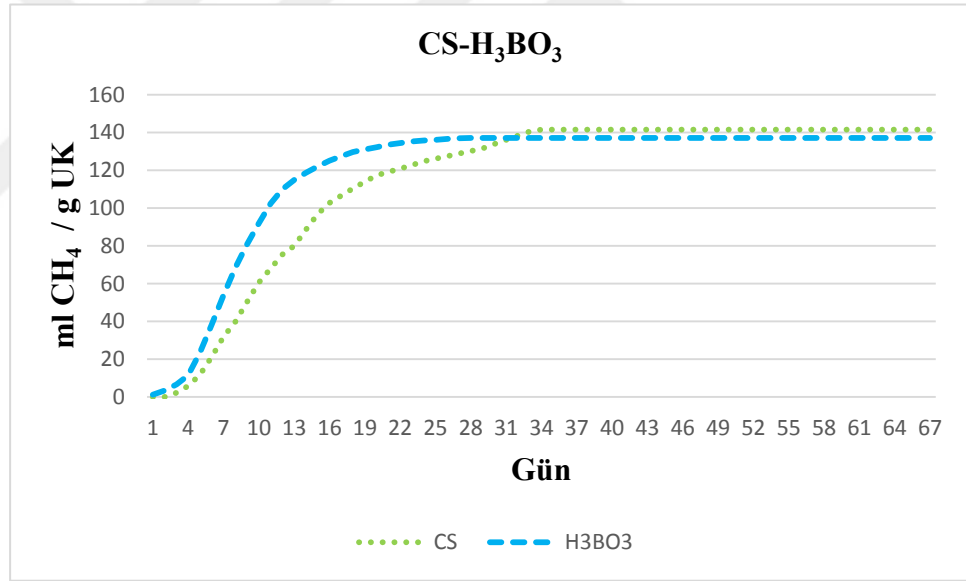


Şekil 4.87 Termofilik H₃BO₃ deney setine ait günlük metan üretimi (ml)

Tablo 4.48 ve Şekil 4.88’de görüldüğü üzere, H_3BO_3 deney setlerinde ön işlem görmüş *Cynara cardunculus* L. biyokütlesinin g UK başına biyogaz üretimi ortalama 346,3 ml biyogaz/g UK, metan üretimi ise ortalama 137 ml CH_4 /g UK olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.48 Termofilik H_3BO_3 deney setine ait g UK başına biyogaz (ml biyogaz/g UK) ve metan (ml CH_4 /g UK) üretimleri

	ml biyogaz / g UK	ml CH_4 / g UK	Biyogaz (ml)	CH_4 (ml)
H_3BO_3 -1	348,2	135,5	363,3	141,4
H_3BO_3 -2	344,9	137,3	362,3	144,2
H_3BO_3 3	345,7	138,2	361	144,2
Ortalama	346,3	137	362,2	143,3



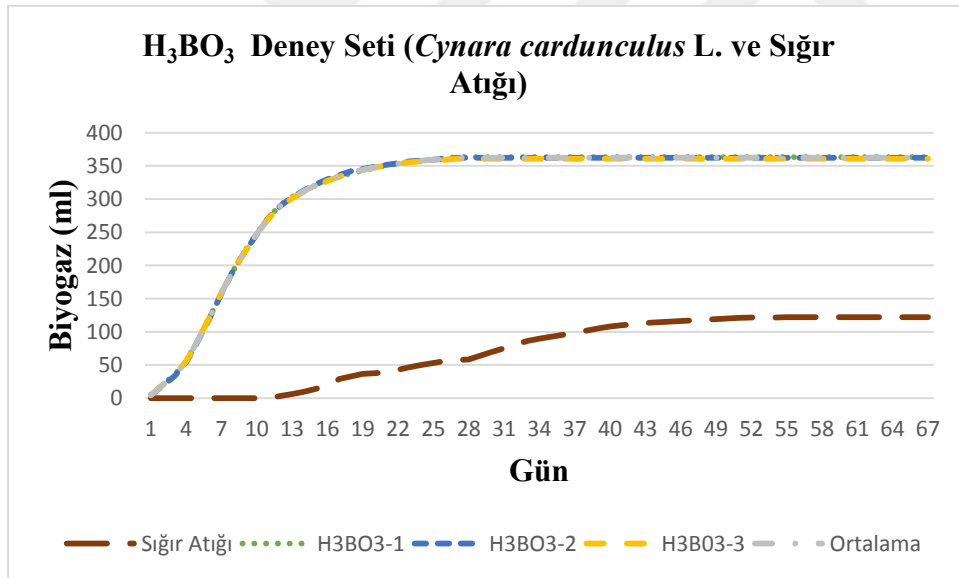
Şekil 4.88 H_3BO_3 deney setine ait metan verimi (ml CH_4 /g UK)

Tablo 4.49’da görüldüğü üzere, H_3BO_3 deney setlerinde ön işlem görmüş *Cynara cardunculus* L. biyokütlesinin ön işlem sıvısındaki monomerik şeker miktarına göre biyogaz üretimi ortalama 279,4 ml biyogaz/g şeker, metan üretimi ise ortalama 110,5 ml CH_4 /g şeker olarak belirlenmiştir.

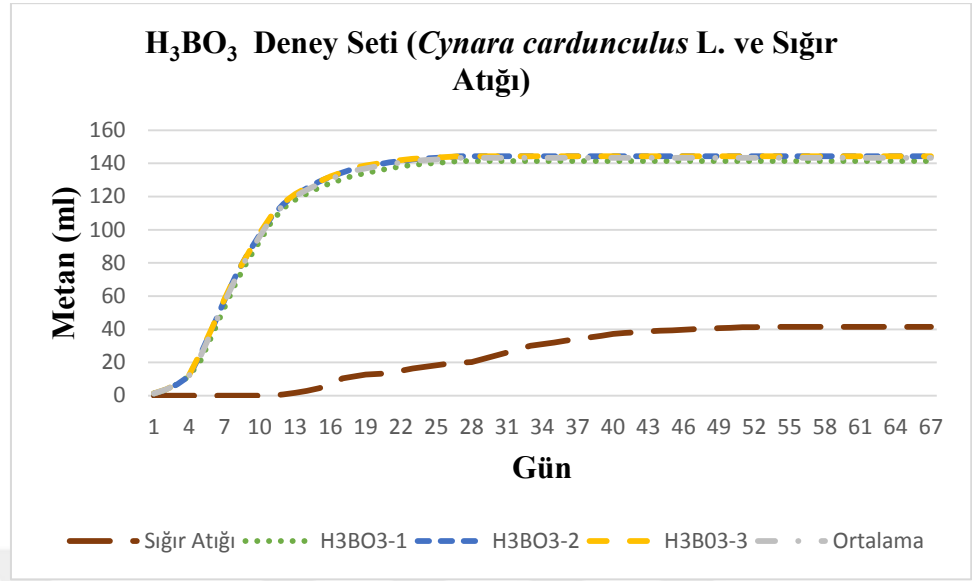
Tablo 4.49 Termofilik H_3BO_3 deney setine ait monomerik şeker tüketimine göre biyogaz (ml biyogaz / g şeker) ve metan (ml CH_4 / g şeker) üretimleri

	ml biyogaz / g şeker	ml CH_4 / g şeker	Monomerik şeker miktarı (g)
H_3BO_3 -1	279,5	108,8	1,30
H_3BO_3 -2	283	112,7	1,28
H_3BO_3 3	275,8	110,1	1,31
Ortalama	279,4	110,5	1,30

Şekil 4.89 ve Şekil 4.90'da H_3BO_3 deney setine ait reaktörlerin kümülatif biyogaz ve metan üretimi verilmektedir. Tablo 4.48'de de görüleceği üzere, H_3BO_3 deney setlerinde kümülatif biyogaz üretimi ortalama 362,2 ml, kümülatif metan üretimi ise ortalama 143,3 ml olarak belirlenmiştir.



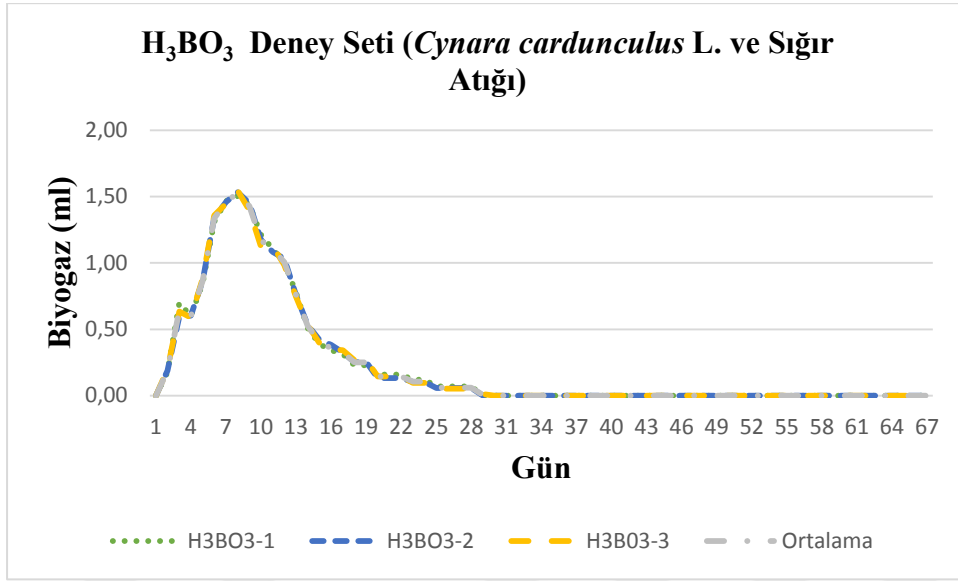
Şekil 4.89 Termofilik H_3BO_3 deney setine ait kümülatif biyogaz üretimi (ml)



Şekil 4.90 Termofilik H_3BO_3 deney setine ait kümülatif metan üretimi (ml)

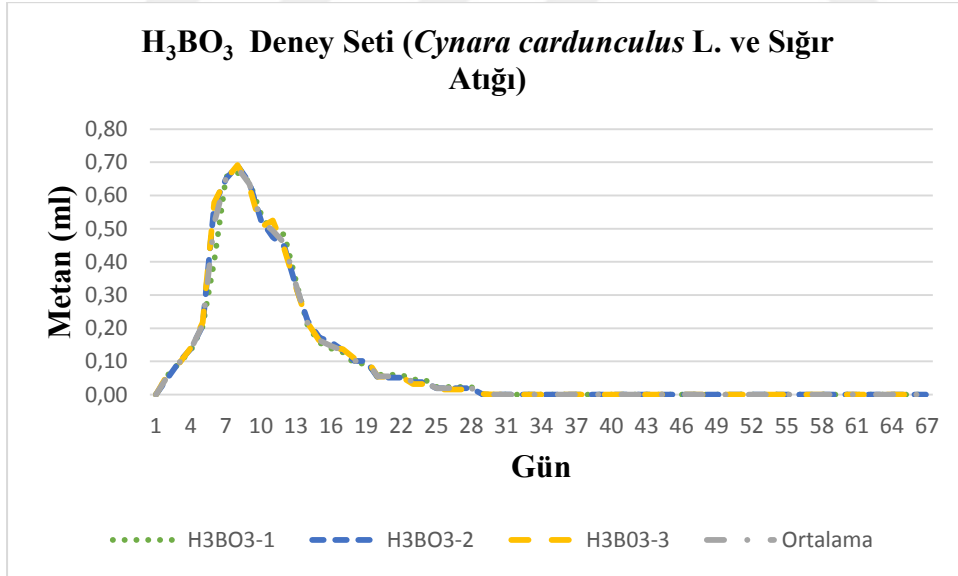
H_3BO_3 deney setlerinde günlük biyogaz ve metan üretimine ilave olarak, saatlik olarak üretilen biyogaz ve metan üretim miktarları grafiklerle incelenmiştir. Şekil 4.91 ve Şekil 4.92’de sırasıyla, H_3BO_3 deney setine ait her bir anaerobik reaktörde gerçekleşen saatlik biyogaz ve metan üretim miktarları verilmektedir.

Şekil 4.91’de görüldüğü üzere, H_3BO_3 deney setine ait en yüksek saatlik biyogaz üretim miktarı ortalama 1,53 ml olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.91 Termofilik H₃BO₃ deney setine ait saatlik biyogaz üretimi (ml)

Şekil 4.92’de görüldüğü üzere, H₃BO₃ deney setine ait en yüksek saatlik metan üretim miktarı ortalama 0,68 ml olarak belirlenmiştir.

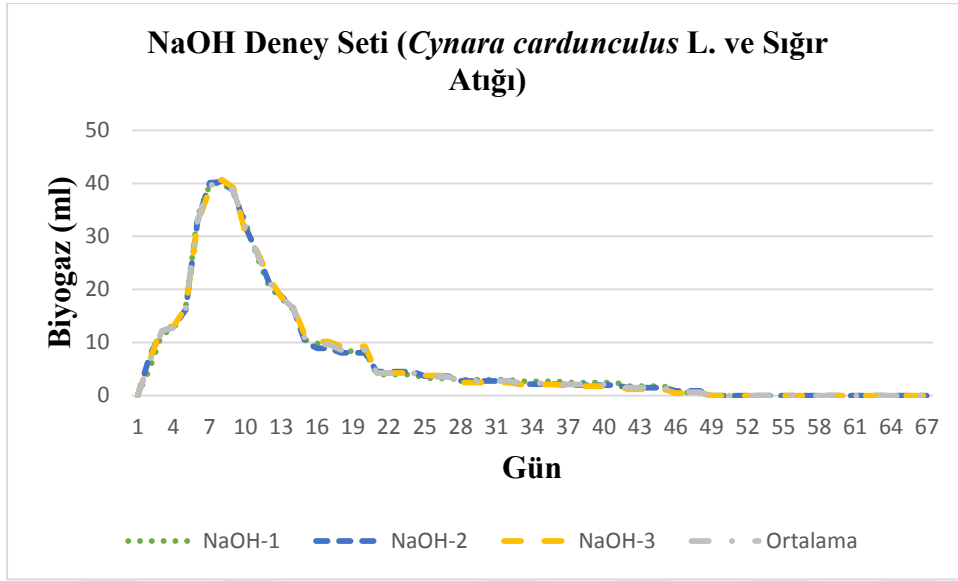


Şekil 4.92 Termofilik H₃BO₃ deney setine ait saatlik metan üretimi (ml)

4.4.6 Sodyum hidroksit (NaOH) ön işlemleriyle muamele edilmiş *Cynara cardunculus* L. ve sığır atığının termofilik koşullardaki anaerobik fermantasyonunda biyogaz ve metan üretimi

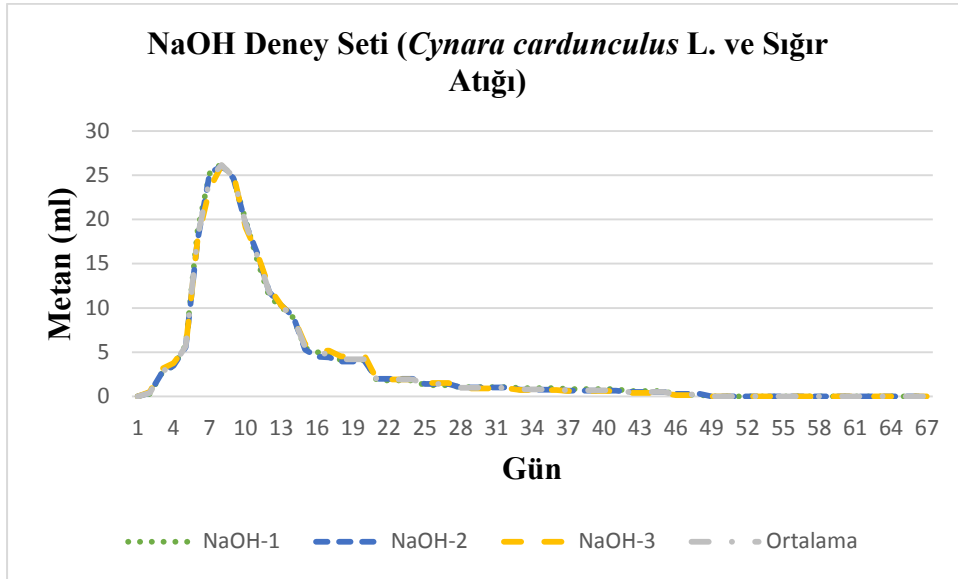
Box-Behnken deney tasarımıyla optimize edilen NaOH ön işlemleriyle muamele edilmiş *Cynara cardunculus* L. biyokütlesi ve sığır atığının birlikte fermantasyonundaki biyogaz ve metan üretimini değerlendirebilmek amacıyla, ön işlem görmüş *Cynara cardunculus* L. ve sığır atığının termofilik koşullar altında (55°C) biyogaz ve metan üretimi günlük olarak takip edilmiştir. Ön işlem görmüş *Cynara cardunculus* L. ve sığır atığının ko-fermantasyonundan elde edilen biyogaz ve metan üretim verileri, *Cynara cardunculus* L. içeriğindeki uçucu katı madde miktarı (g UK) ve ön işlemler sonrası elde edilen sıvı fazdaki monomerik şeker miktarı (g şeker) baz alınarak değerlendirilmiştir. Şekil 4.93 ve Şekil 4.94'te NaOH deney setlerine ait (NaOH-1, NaOH-2 ve NaOH-3) günlük biyogaz ve metan üretimi, Tablo 4.50 ve Şekil 4.95'te ön işlem görmüş *Cynara cardunculus* L. uçucu katı madde miktarına (g UK) ve Tablo 4.51'de ön işlemler sonrası elde edilen sıvı fazdaki monomerik şeker miktarına göre biyogaz ve metan üretimi verilmektedir. Ardından, Şekil 4.96 ve Şekil 4.97'de NaOH deney setlerine ait kümülatif biyogaz ve metan üretimi incelenmektedir.

Şekil 4.93'te görüldüğü üzere, NaOH deney setine ait reaktörlerde biyogaz üretimi anaerobik fermantasyon sürecinin 2. gününden itibaren başlamıştır. Deneylerin 8. gününde NaOH deney setinde en yüksek biyogaz üretimi ortalama 40,4 ml olarak ölçülmüştür. 11. günden itibaren biyogaz üretimi azalarak devam etmiş ve deneylerin 49. gününden itibaren üretim gerçekleşmemiştir.



Şekil 4.93 Termofilik NaOH deney setine ait günlük biyogaz üretimi (ml)

Şekil 4.94'te görüldüğü üzere, anaerobik fermantasyon sürecinin 2. gününde biyogaz üretimine bağlı olarak metan üretimi gözlenmiştir. Deneylerin 8. gününde NaOH deney setinde en yüksek metan üretimi ortalama 26,1 ml olarak ölçülmüştür. Anaerobik fermantasyon sürecinin 10. gününden itibaren metan üretimi azalarak devam etmiş ve 49. günden itibaren üretim gerçekleşmemiştir.

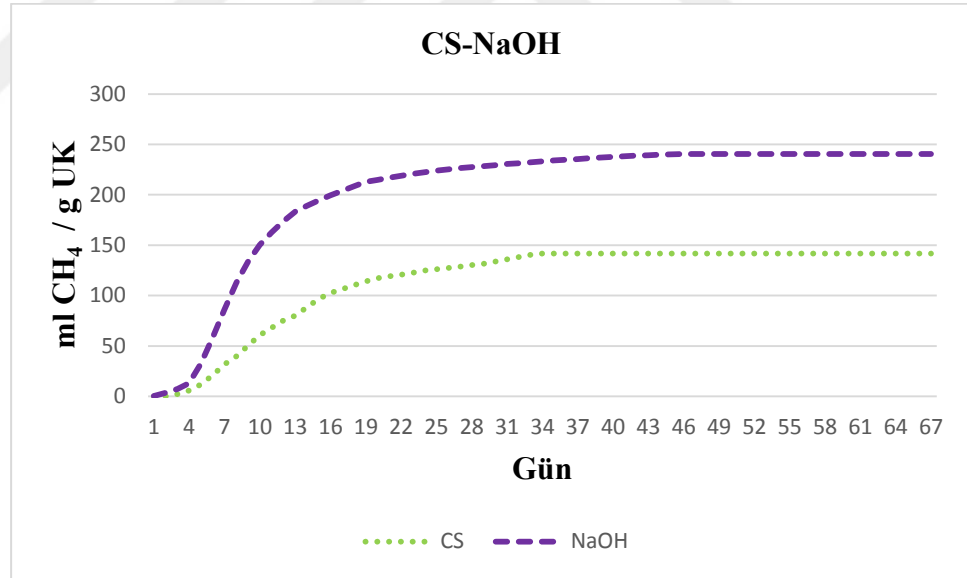


Şekil 4.94 Termofilik NaOH deney setine ait günlük metan üretimi (ml)

Tablo 4.50 ve Şekil 4.95'te görüldüğü üzere, NaOH deney setlerinde ön işlem görmüş *Cynara cardunculus* L. biyokütlesinin g UK başına biyogaz üretimi ortalama 466,9 ml biyogaz/g UK, metan üretimi ise ortalama 240,6 CH₄/g UK olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.50 Termofilik NaOH deney setine ait g UK başına biyogaz (ml biyogaz / g UK) ve metan (ml CH₄ / g UK) üretimleri

	ml biyogaz / g UK	ml CH ₄ / g UK	Biyogaz (ml)	CH ₄ (ml)
NaOH-1	470,2	243	440	227,4
NaOH -2	463,7	238,1	438,4	225,1
NaOH-3	466,6	240,5	439,9	226,7
Ortalama	466,9	240,6	439,4	226,4



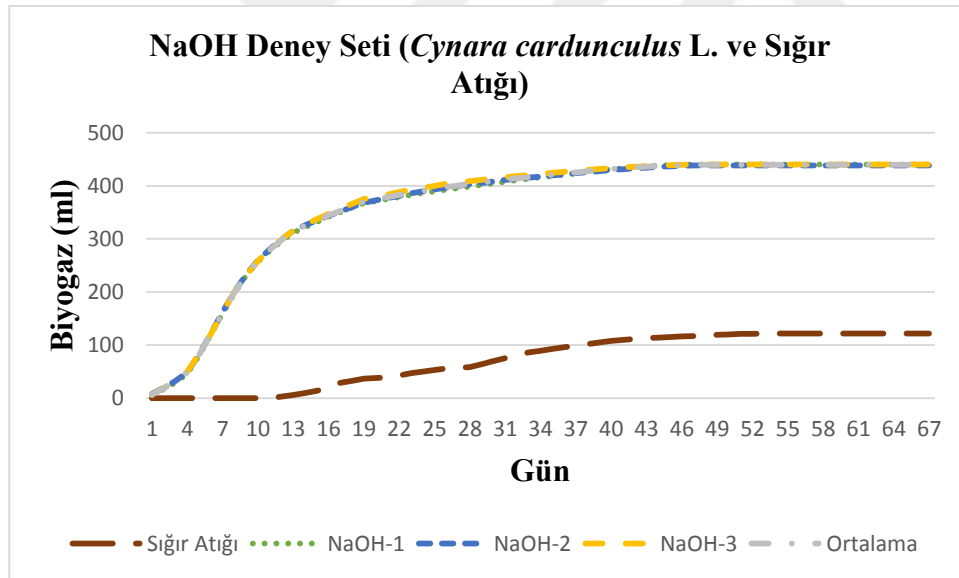
Şekil 4.95 Termofilik NaOH deney setinde metan verimi (ml CH₄/g UK)

Tablo 4.51'de görüldüğü üzere, NaOH deney setlerinde ön işlem görmüş *Cynara cardunculus* L. biyokütlesinin ön işlem sıvısındaki monomerik şeker miktarına göre biyogaz üretimi ortalama 391,3 ml biyogaz/g şeker, metan üretimi ise ortalama 201,6 ml CH₄/g şeker olarak belirlenmiştir.

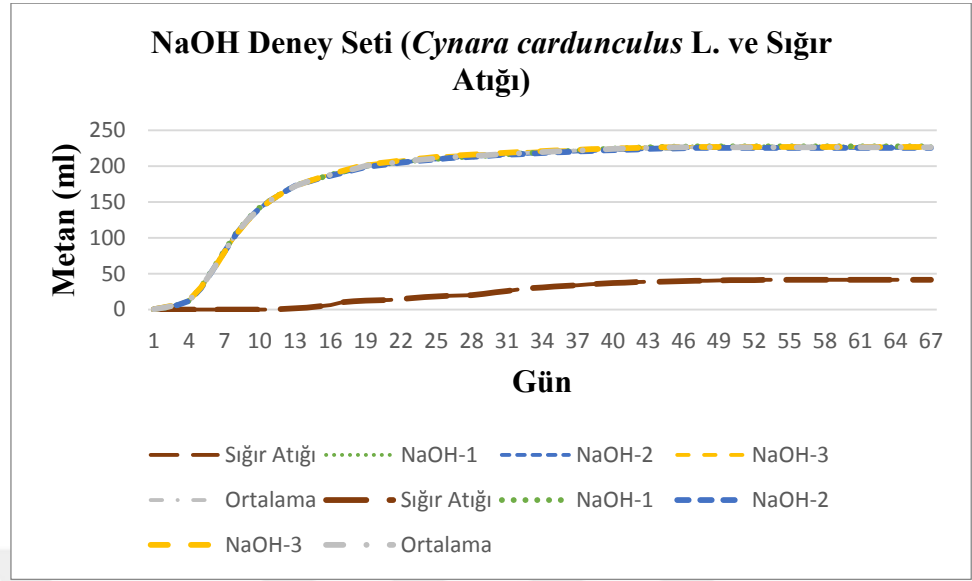
Tablo 4.51 Termofilik NaOH deney setine ait monomerik şeker tüketimine göre biyogaz (ml biyogaz/g şeker) ve metan (ml CH₄/g şeker) üretimleri

	ml biyogaz / g şeker	ml CH ₄ / g şeker	Monomerik şeker miktarı (g)
NaOH-1	400	206,8	1,10
NaOH -2	388	199,2	1,13
NaOH-3	385,5	198,9	1,14
Ortalama	391,3	201,6	1,12

Şekil 4.96 ve Şekil 4.97’de, NaOH deney setine ait reaktörlerin kümülatif biyogaz ve metan üretimi verilmektedir. Tablo 4.50’de de görüleceği üzere, NaOH deney setlerinde kümülatif biyogaz üretimi ortalama 439,4 ml, kümülatif metan üretimi ise ortalama 226,4 ml olarak belirlenmiştir.



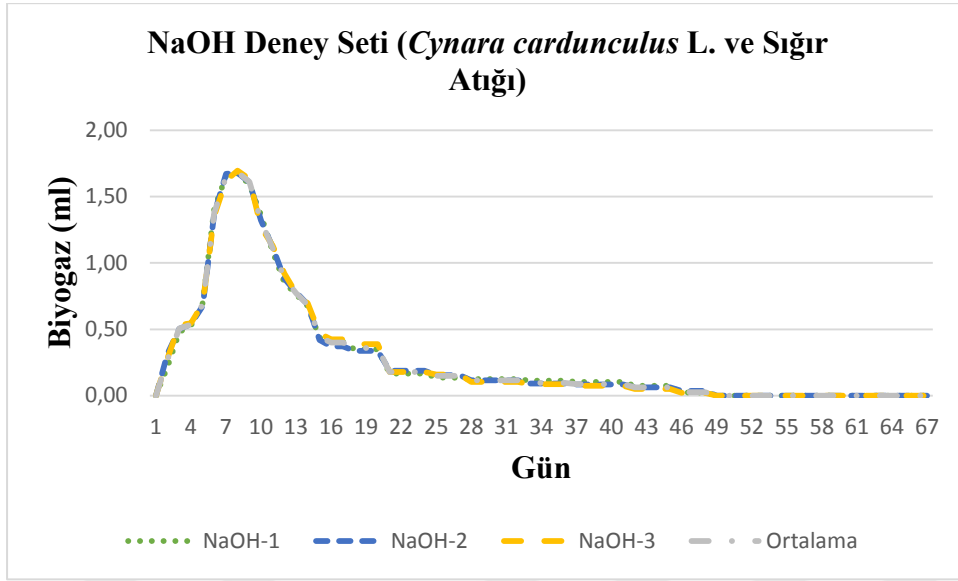
Şekil 4.96 Termofilik NaOH deney setine ait kümülatif biyogaz üretimi (ml)



Şekil 4.97 Termofilik NaOH deney setine ait kümülatif metan üretimi (ml)

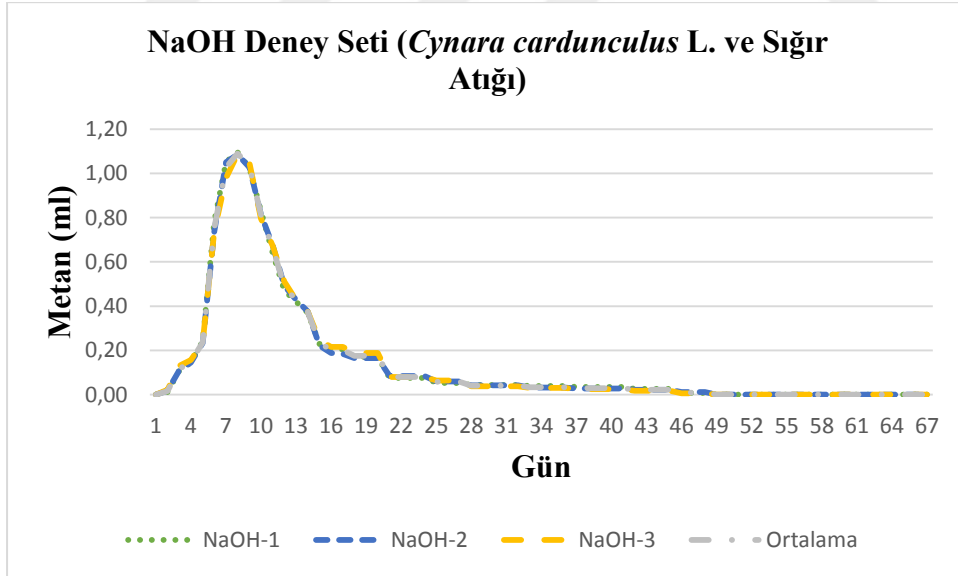
NaOH deney setlerinde günlük biyogaz ve metan üretimine ilave olarak, saatlik olarak üretilen biyogaz ve metan üretim miktarları (ml) grafiklerle incelenmiştir. Şekil 4.98 ve Şekil 4.99’da sırasıyla, NaOH deney setine ait her bir anaerobik reaktörde gerçekleşen saatlik biyogaz ve metan üretim miktarları verilmektedir.

Şekil 4.98’de görüldüğü üzere, NaOH deney setine ait en yüksek saatlik biyogaz üretim miktarı ortalama 1,68 ml olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.98 Termofilik NaOH deney setine ait saatlik biyogaz üretimi (ml)

Şekil 4.99’da görüldüğü üzere, NaOH deney setine ait en yüksek saatlik metan üretim miktarı ortalama 1,09 ml/saat olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.99 Termofilik NaOH deney setine ait saatlik metan üretimi (ml)

5. TARTIŞMA

Tez çalışması kapsamında, *Cynara cardunculus* L. biyokütlesi ve sığır atığının anaerobik ko-fermantasyonunda biyogaz ve metan üretimleri incelenmiştir. Anaerobik fermentasyon denemeleri öncesinde, *Cynara cardunculus* L. farklı asidik ve alkali ön işlemlerle muamele edilmiştir. Design Expert 7.0.0 yazılımı kullanılarak, Box-Behnken deney tasarımı aracılığıyla asidik ve alkali ön işlemlerine ait istatistiksel modelleme ve optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, mezofilik (35°C) ve termofilik (55°C) koşullarda laboratuvar ölçekli anaerobik fermentasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Anaerobik fermentasyon deneylerinde varyans analizi (ANOVA) kullanılarak, tüm deneylerin Python 3.8 programı aracılığıyla istatistiksel analizleri gerçekleştirilmiştir. Tez çalışmasında kapsamındaki çalışmalardan elde edilen tüm veriler bulgular bölümünde verilmekte olup, *Cynara cardunculus* L. biyokütlesinin ön işlem uygulamaları ve anaerobik fermentasyon deneylerine ait tüm sonuçlar bu bölümde karşılaştırmalı olarak incelenmekte ve analiz edilmektedir.

Cynara cardunculus L. biyokütlesinin sığır atığıyla anaerobik ko-fermantasyonunda biyogaz ve metan üretimini artırabilmek amacıyla lignoselülozik biyokütle farklı asidik ve alkali ön işlemlerle muamele edilmiştir. Lignoselülozik biyokütlenin farklı asidik ve alkali ön işlemlere maruz bırakılmasıyla, ön işlemler sonrası elde edilen katı fazın anaerobik fermentasyonda rol oynayan mikroorganizmalar tarafından daha kolay hidrolize edilerek fermentasyon sürecindeki hidroliz basamağının kısaltılması ve ön işlem sonrası elde edilen sıvı fazda substrat olarak kullanılmak üzere monomerik şeker miktarının artırılması amaçlanmıştır. Literatür çalışmaları kapsamında, çeşitli inorganik asitler (sülfürik, hidroklorik, nitrik ve fosforik asit) ve bazı organik asitler (trifloroasetik, fumarik ve maleik asit) lignoselülozik hammaddelerin ön işlemlerinde kullanılabilmektedir (Dotsenko, Osipov, Zorov, & Sinitsyn, 2016). Lignoselülozik biyokütlenin hidrolizinde, inorganik asitler içerisinde sülfürik asit yaygın olarak kullanılmakta olup (Wolfaardt et al., 2021), aynı koşullar altında diğer inorganik asitlere (hidroklorik, nitrik ve fosforik asit) kıyasla daha yüksek

monomerik şeker verimleri elde edildiği ortaya konmuştur (Oriez, Peydecastaing, & Pontalier, 2019). Benzer Şekilde, *Cynara cardunculus* L. biyokütlesine ait çalışmalar incelendiğinde, biyoetanol üretiminde hammadde olarak kullanılmak üzere *Cynara cardunculus* L. biyokütlesinin asidik ön işlemlerle muamelesinde özellikle sülfürik asit yaygın olarak kullanılmıştır. Ballesteros ve arkadaşlarının (2008) çalışmasında, *Cynara cardunculus* L. biyokütlesi, sıcaklık (160-200°C), reaktördeki katı konsantrasyonu (%5-10, w/v) ve sülfürik asit konsantrasyonu (%0-0,2 w/w) gibi işlem parametreleri altında ön işleme tabi tutulmuştur. Çalışmalardan elde edilen en iyi sonuçlara; toplam glikoz verimi için %7,5 katı konsantrasyonu, 200°C sıcaklık ve %0,2 asit ilavesi ile, toplam ksiloz verimi için ise %7,5 katı konsantrasyonu, 180°C sıcaklık ve %0,1 asit ilavesi ile ulaşılmıştır. Pesce ve arkadaşlarının çalışmasında (2020), *Cynara cardunculus* var. *scolymus* (L.) biyokütlesinin fermantasyon aracılığıyla etanol üretimi için şeker eldesinin değerlendirilmesi yapılmıştır. Bitki biyokütlesi, lignoselülozik yapının parçalanması amacıyla farklı oranlarda seyreltik sülfürik asit çözeltileri (%0, 0,5 ve 2) ile çeşitli ön işlemlerle muamele edilmiştir. Deney sonuçlarına göre şeker (glikoz ve ksiloz) üretimi açısından en iyi değerlere, 1 saat boyunca 121°C'de %2'lik sülfürik asit ön işlemi ile ulaşılmıştır. Ancak farklı çalışmalar, lignoselülozik biyokütlenin hidrolizinde farklı inorganik asitlerin de sülfürik aside kıyasla daha verimli olabileceğini göstermektedir (Idrees, Adnan, Sheikh, & Qureshi, 2013). Dolayısıyla bu sonuçlar, lignoselülozik materyallerin hidrolizinde farklı asitlerin lignoselülozik yapı bileşenlerinin üzerindeki etkisinin değişebileceğine işaret etmektedir. Tez çalışmaları kapsamında, *Cynara cardunculus* L. biyokütlesinin anaerobik fermantasyon sürecindeki hidroliz basamağında lignoselülozik yapının hidrolizinin kolaylaştırılması ve sıvı fazdaki monomerik şeker miktarının artırılması amacıyla, lignoselülozik biyokütle sülfürik asite ilave olarak hidroklorik asit, nitrik asit ve borik asitle muamele edilmiştir.

Tez çalışmaları kapsamında, Design Expert 7.0.0 yazılımı kullanılarak, Box-Behnken deney tasarımı aracılığıyla gerçekleştirilen istatistiksel modelleme ve optimizasyon çalışmaları sayesinde en yüksek monomerik şeker miktarının elde

edildiği ön işlem parametre ve koşulları belirlenmiştir. HPLC analizlerine göre, ön işlemler sonucu elde edilen sıvı fazdaki monomerik şeker miktarları incelenmiştir. Analizler doğrultusunda, *Cynara cardunculus* L. biyokütlesinin ön işlemler sonucu elde edilen sıvı fazındaki en yüksek monomerik şeker miktarına (51,47 mg/ml) nitrik asit ön işlemi ile ulaşılmıştır. Lignoselülozik materyalin nitrik asitle muamelesinde, sülfürik aside kıyasla sıvı fazda yaklaşık %27 oranında daha fazla monomerik şeker elde edilmiştir. Literatür çalışmalarına kıyasla, *Cynara cardunculus* L. biyokütlesinin nitrik asitle ön işlemlerinin, sülfürik aside göre özellikle hemiselülozların monomerik şekerlere dönüştürülmesinde daha etkili olduğu görülmüştür. Lignoselülozik biyokütlenin asidik ön işlemlerle muamelesinde, nitrik asitten sonra sıvı fazda en yüksek monomerik şeker miktarı hidroklorik asit ön işleminden (44,35 ml/mg) elde edilmiştir. Nitrik asit ön işlemi sonucunda elde edilen sıvı numunedeki monomerik içeriğin daha fazla olmasının, lignoselülozik biyokütlenin nitrik asit ile muamelesi sonucu hemiselülozun hidrolizi ve selülozun kısmen hidrolizi sayesinde fermente edilebilir monomerik şekerlerin oluşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Nitrik asit, diğer asitlere kıyasla lignoselülozik biyokütlenin hidrolizinde (I. Kim, Lee, Park, Choi, & Han, 2014; R. Zhang, Lu, Sun, Wang, & Zhang, 2011) ve monomerik şeker eldesinde oldukça etkilidir (Ascencio, Chandel, Philippini, & da Silva, 2020; Dziekońska-Kubczak et al., 2018). Farklı lignoselülozik biyokütleyle gerçekleştirilen çalışmalar, nitrik asidin sülfürik asit ve hidroklorik asit ile karşılaştırıldığında yüksek şeker konsantrasyonu sağladığını göstermektedir (R. Zhang, Liu, Liu, & Zhang, 2018). *Cynara cardunculus* L. bitkisine benzer olarak Asteraceae (=Compositae) familyası üyesi olan *Helianthus tuberosus* L. bitki saplarının nitrik asitle muamele edilmesi sonucunda elde edilen glikoz veriminin, diğer asidik (sülfürik ve hidroklorik asit) ve alkali (sodyum hidroksit ve potasyum hidroksit) ön işlemler sonrası elde edilen glikoz verimine kıyasla yaklaşık olarak %47-74 oranında daha fazla olduğu ortaya konmuştur (Dziekońska-Kubczak et al., 2018). Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen asidik ve alkali ön işlemlere ait analizler sonucunda; *Cynara cardunculus* L. biyokütlesinin nitrik asit ile muamelesinin diğer asidik ve alkali ön işlemlere kıyasla, ön işlemler sonucu elde edilen sıvı fazda daha fazla miktarda monomerik

şekerin (glikoz ve ksiloz) açığa çıkmasını sağladığı belirlenmiştir. HPLC sonuçlarına ilave olarak, *Cynara cardunculus* L. biyokütlesinin ön işlemler sonrası elde edilen katı fazında gerçekleştirilen fiber analiz verilerine göre, nitrik asit ön işlem uygulamalarının *Cynara cardunculus* L. materyalinin lignoselülozik bileşenlerinin hidrolizinde de oldukça etkili olduğu ortaya konmuştur. Nitrik asitle muamele edilen *Cynara cardunculus* L. numunelerinin fiber analizlerinden elde edilen sonuçlara göre, ham *Cynara cardunculus* L. numunelerine kıyasla katı fazda selüloz ve lignin bileşenlerinin sırasıyla, yaklaşık %46 ve %85 oranlarında artmasına rağmen hemiselüloz miktarının yaklaşık %23 oranında azaldığı belirlenmiştir. *Cynara cardunculus* L. biyokütlesinin asidik ön işlem uygulamalarına ilave olarak, sodyum hidroksitle de ön işlem uygulamaları gerçekleştirilmiştir. *Cynara cardunculus* L. biyokütlesinin sodyum hidroksitle muamelesi ile sıvı fazda en düşük monomerik şeker miktarı (22,12 mg/ml) elde edilmiştir. Bu durum, lignoselülozik biyokütlenin sodyum hidroksit gibi alkali bileşiklerle muamelesi sonucunda, lignoselülozik yapıdaki lignin bileşenlerinin uzaklaştırılması ve hemiselülozun kısmen ortadan kaldırılarak daha az şeker verimine neden olmasıyla açıklanabilmektedir (Ascencio et al., 2020). Ancak, lignoselülozik biyokütlenin sodyum hidroksitle muamelesi sonucunda yapıdaki lignin konsantrasyonu önemli miktarda düşürülmekte (Lorenci Woiciechowski et al., 2020) ve bu nedenle biyogaz üretim sürecinde verimin artırılmasından dolayı çalışmalarda sıklıkla kullanılmaktadır (Anu et al., 2020).

Literatürde, biyogaz üretiminde hammadde olarak kullanılmak üzere ve metan veriminin artırılması için *Cynara cardunculus* L. bitki kalıntılarına farklı asidik ve alkali ön işlemlerin uygulandığı çalışmalar bulunmaktadır. Oliveira ve arkadaşlarının (2010) çalışmasında, *Cynara cardunculus* L. bitkisinin sapları kullanılarak biyogaz üretimi gerçekleştirilmiştir. Biyogaz üretim denemelerinde, fiziksel, termal ve termo-kimyasal olmak üzere 3 farklı ön işlem uygulamaları gerçekleştirilerek, lignoselülozik biyokütle sodyum hidroksit (%14), amonyak (%1,5), nitrik asit (%1) ve asetik asitle (%1) muamele edilmiştir. Anaerobik fermantasyon sürecinde metan verimi, ön işlem uygulanmış ve uygulanmamış substratlardan sırasıyla 0,59 l/g VS ve 0,31 l/g VS olarak elde edilmiştir.

Anaerobik fermantasyon sonucu biyogaz ve metan verimleri incelendiğinde, *Cynara cardunculus* L. biyokütlesinin sodyum hidroksitle ile ön işlemi, karbon çözünürlüğü, uçucu katı indirgeme, biyogaz ve metan verimi açısından en iyi sonuçları gösteren ön işlem olmuştur. Oliveira ve arkadaşlarının (2012) bir başka çalışmasında, *Cynara* sapları kullanılarak iki farklı anaerobik fermantasyon denemeleri gerçekleştirilmiştir. Önceki çalışmaya benzer şekilde, deneylerde fiziksel, termal ve termo-kimyasal ön işlemler uygulanmıştır. Termo-kimyasal ön işlem uygulamaları, 160°C'lik sabit bir sıcaklık ve 20 dakikalık bir reaksiyon süreci boyunca gerçekleştirilmiş ve ayrıca %1,4 (w/v)'lük sodyum hidroksit çözeltisi kullanılmıştır. Minimum metan verimi 0,3 l CH₄ g/VS₀ ve maksimum metan verimi 0,5-0,6 l CH₄ g/VS₀ olarak elde edilmiştir. Önceki çalışmaya benzer olarak, NaOH ile mekanik ve termal ön işlem, karbon çözünürlüğü, uçucu katı indirgeme, biyogaz ve metan verimi artışı açısından olumlu etki göstermiştir. Kalamaras ve Kotsopoulos (2014)'un çalışmasında, sorgum, mısır, devedikeni, saman ve kardon gibi farklı enerji bitkilerinin sığır atığıyla birlikte fermantasyonunda biyogaz üretim potansiyellerini ortaya koymak amacıyla anaerobik fermantasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Anaerobik fermantasyon sonuçları, diğer bitkilere kıyasla kardon atıklarının sığır atığıyla birlikte fermantasyonunda 308 L CH₄/kg UK ile en yüksek biyogaz üretiminin gerçekleştiğini ortaya koymuştur. Bu çalışmayla, özellikle kardon artıklarının biyogaz üretiminde mısır bitkisine alternatif olabileceği gösterilmiştir.

Tez çalışması kapsamında, mezofilik (35°C) ve termofilik (55°C) koşullarda *Cynara cardunculus* L. bitki artıklarının sığır atığıyla ko-fermantasyonu sonucunda elde edilen biyogaz ve metan üretim verimleri incelenmiştir. Mezofilik ve termofilik koşullarda gerçekleştirilen denemelerde; kontrol grubu olarak sığır atığı kullanılarak gerek ham gerekse de farklı asidik ve alkali ön işlemlerden geçirilmiş *Cynara cardunculus* L. ile sığır atığının anaerobik ko-fermantasyon sonuçları karşılaştırılmalı olarak değerlendirilmiştir. Mezofilik koşullardaki ham *Cynara cardunculus* L. ve sığır atığının kullanıldığı CS deney setinde, biyogaz ve metan üretimleri sırasıyla 403,7 ml/g UK ve 171,6 ml/g UK olarak elde edilmiştir. CS deney setine ait sonuçlar kontrol grubuyla kıyaslandığında; biyogaz üretimi ve

metan verimi açısından sırasıyla, %77 ve %100'den fazla artış olduğu gözlenmiş olsa da, her iki gruba ait veriler istatistiksel olarak karşılaştırıldığında aralarında istatistiksel olarak anlamlı bir fark bulunmamaktadır ($p>0,05$). Termofilik koşullardaki CS deney setinde ise biyogaz üretimi ve metan verimi sırasıyla, 287,8 ml/g UK ve 141,6 ml/g UK olarak elde edilmiş ve CS deney setine ait sonuçlar kontrol grubuyla kıyaslandığında, biyogaz üretimi ve metan veriminde %100 oranından daha fazla bir artış olduğu gözlenmiştir. Her iki gruba ait veriler istatistiksel olarak karşılaştırıldığında ise biyogaz ve metan üretim değerleri açısından gözlenen farklar, istatistiksel olarak anlamlı ($p<0,05$) bulunmuştur. Ayrıca, CS deney setinde termofilik koşullara kıyasla mezofilik koşullarda %21 daha fazla metan verimi elde edilmiştir.

Mezofilik ve termofilik anaerobik fermentasyon denemelerinde, en iyi sonuçlar HNO_3 deney setinden elde edilmiştir. HNO_3 deney setinde mezofilik koşullarda *Cynara cardunculus* L.'un g UK başına biyogaz üretimi ve metan verimi sırasıyla 1457,9 ml biyogaz /g UK ve 587,4 ml CH_4 /g UK olarak belirlenirken, termofilik koşullarda sırasıyla 561,4 ml biyogaz /g UK ve 232,7 ml CH_4 /g UK olarak belirlenmiştir. İstatistiksel analizler sonucu, mezofilik ve termofilik koşullarda nitrik asit ön işlemlerinin biyogaz üretimini iyileştirdiğini ($p<0,05$) söylemek mümkün olsa da termofilik koşullarda metan verimi açısından CS ve HNO_3 deney setleri arasında anlamlı bir fark bulunmamıştır ($p>0,05$). HCl deney setindeki mezofilik koşullarda biyogaz üretimi ve metan verimi sırasıyla 1201 ml biyogaz/g UK ve 553,4 ml CH_4 /g UK olarak belirlenmiştir. Termofilik bölgedeki HCl deney setine ait sonuçlar ise sırasıyla 492,4 ml biyogaz/g UK ve 232,6 ml CH_4 /g UK olarak elde edilmiştir. CS deney setiyle kıyaslandığında, HNO_3 deney setine benzer olarak, istatistiksel analizlere dayanarak hidroklorik ön işlemin mezofilik koşullarda biyogaz üretimi ve metan verimi üzerinde pozitif etkisinin olduğu ($p<0,05$) sonucuna ulaşılmaktadır. Ancak istatistiksel analizlere göre, termofilik koşullardaki biyogaz üretimi ve metan verimine ait sonuçlar ile CS deney setine ait sonuçlar arasında anlamlı bir fark olmadığı ($p>0,05$) ortaya konmuştur. H_3BO_3 deney setine ait sonuçlar incelendiğinde, HNO_3 ve HCl deney setlerine kıyasla, biyogaz üretiminde önemli bir artış olmadığı görülmektedir.

İstatistik analizlerden elde edilen veriler, H_3BO_3 deney seti ile CS deney seti arasında mezofilik ve termofilik koşullarda biyogaz üretimi ve metan verimi açısından anlamlı bir fark olmadığını ($p>0,05$) ortaya koymuştur. Literatürde lignoselülozik biyokütlenin borik asitle muamelesiyle ilgili olarak herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Ancak, HPLC ve fiber analizlerinden elde edilen sonuçlara göre, borik asit ön işleminin lignoselülozik biyokütle üzerinde diğer asit ön işlemlerine kıyasla önemli bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Borik asit ön işleminin sonucu elde edilen sıvı fazda, nitrik asit ön işlemine kıyasla %33 oranında daha az monomerik şekere rastlanmıştır. Bunun nedeni, borik asidin diğer asidik ön işlemlere kıyasla (H_2SO_4 , HNO_3 ve HCl) lignoselülozik yapı bileşenlerinden biri olan hemiselülozun hidrolizi üzerinde etkisinin olmamasıyla açıklanabilmektedir. Bu durum fiber analizler sonucunda, ham *Cynara cardunculus* L. numunelerinde rastlanan hemiselüloz miktarıyla, borik asitle muamele edilmiş *Cynara cardunculus* L. numunelerinde rastlanan hemiselüloz miktarının benzer olmasıyla desteklenmektedir. Sonuç olarak, borik asit ön işleminin metan veriminde etkili olmamasının nedeni, anaerobik fermantasyon ortamında mikroorganizmalar tarafından katı fazın yeteri kadar hidrolize edilememesi ve ortamda metan üretiminden sorumlu metanojenler için yeteri kadar substrat (glukoz ve ksiloz) bulunmamasıyla açıklanabilmektedir.

Mezofilik H_2SO_4 deney setine ait günlük ve kümülatif biyogaz ile metan üretimleri incelendiğinde, deney setine ait reaktörlerden yalnızca H_2SO_4 -1 reaktöründe biyogaz üretimi gözlenmiştir. Ancak, diğer deney setleriyle kıyaslandığında H_2SO_4 -1 reaktöründe gerçekleşen biyogaz üretimi beklenen sonuçların oldukça altındadır. H_2SO_4 deney setindeki üretimler kontrol grubuyla (sığır atığı) kıyaslandığında ise, biyogaz ve metan üretimlerinin daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durum deney setine ait reaktörlerdeki anaerobik fermantasyon ortamında inhibisyon gerçekleştiğine işaret etmektedir. Anaerobik fermantasyon süreci sona erdirilen H_2SO_4 deney setine ait her bir reaktörde pH ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Fermantasyon öncesi giriş reaktörlerindeki anaerobik ortamın pH değerleri; H_2SO_4 -1, H_2SO_4 -2 ve H_2SO_4 -3 reaktörleri için sırasıyla 7,44, 7,56 ve 7,51 olarak belirlenmiş ve reaktörlerdeki bitiş pH değerleri

deney setine ait her bir reaktör için sırasıyla 4,21, 4,16 ve 4,28 olarak ölçülmüştür. Reaktörlere ait pH değerlerinden de görüldüğü üzere, ortam pH'ı anaerobik fermentasyon sürecinde asitleşmeye doğru kaymıştır. Termofilik koşullarda H_2SO_4 deney setine ait biyogaz üretim grafikleri incelendiğinde ise, mezofilik koşullarda karşılaşılan inhibisyon durumlarının tekrar ettiği görülmektedir. Mezofilik denemelerden farklı olarak, termofilik H_2SO_4 deney setine ait reaktörlerin her birinde biyogaz üretimi gözlenmiş olsa da reaktörlere ait başlangıç ve pH değerleri karşılaştırıldığında fermentasyon ortamında asitleşmenin önüne geçilemediği görülmektedir. Bu durum, lignoselülozik materyalin H_2SO_4 ile muamelesi sonucunda, şekerlerin degradasyonu ve ligninin ayrışmasına bağlı olarak farklı inhibe edici bileşiklerin (aldehitler, ketonlar, fenolik asitler gibi) meydana gelmiş olmasıyla açıklanabilir (Solarte-Toro et al., 2019b). Bu sonuçlardan yola çıkarak, fermentasyon sürecinde ortam pH'ının aside doğru kayması nedeniyle metan üretiminden sorumlu bakteri ve metanojenler üzerinde inhibe edici etkinin yaratılarak biyogaz üretiminin gerçekleşmediği düşünülmektedir. Mezofilik H_2SO_4 -1 deney setine ait reaktörden alınan numunelerde gerçekleştirilen uçucu yağ asit analizleri (UYA) sonucunda, reaktör ortamında asetik asit 8403,02 mg/ml, propiyonik asit 1529,17 mg/ml, bütirik asit 4484,95 mg/ml ve valerik asit ise 224,99 mg/ml olarak belirlenmiştir. Propiyonik ve bütirik asit, anaerobik fermentasyon reaktörlerinde asetik asit ve hidrojene dönüştürülebilen önemli yağ asitleri olup (Aguilar, Casas, & Lema, 1995), birikmeleri durumunda metan üretiminden sorumlu mikroorganizmaların büyümelerini ve aktivitelerini engelleyerek, metan üretimini etkilemektedirler (B. K. Ahring, Sandberg, & Angelidaki, 1995; Dogan, Ince, Oz, & Ince, 2005; Hajarnis & Ranade, 1994). Termofilik H_2SO_4 reaktörlerine ait uçucu yağ asitleri (UYA) analizlerinde ise fermentasyon ortamında mezofiliğe kıyasla daha düşük uçucu yağ asitleri tespit edilmiştir. Yüksek asetik asit konsantrasyonlarının organik maddenin birincil parçalanmasını geciktirdiği ancak metanojenlerin aktivitelerini etkilemediği gösterilmiştir (Stafford, 1982). Önceki çalışmalar, anaerobik reaktörlerde uçucu yağ asitlerinin 250 mg/L ya da daha az miktarda bulunmaları durumunda, fermentasyon sürecinin sorunsuz ilerlediğini ortaya koymuştur (Vavilin & Lokshina, 1996). Aynı zamanda, 4000 mg/L asetik asit

konsantrasyonunun anaerobik reaktörlerde gaz üretimini engellemediği aksine uyarıcı bir etkisinin olduğu saptanmıştır (Stafford, 1982). Mezofilik ve termofilik bölgedeki inhibisyonun, ön işlem görmüş lignoselülozik biyokütlenin katı fazının, fermantasyon öncesinde yeteri kadar nötralize edilememiş olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Cynara cardunculus L. biyokütlesinin sodyum hidroksit ön işlemiyle muamelesi sonucu sığır atığıyla ko-fermantasyona tabi tutulduğu anaerobik fermantasyon denemelerinde, *Cynara cardunculus* L. bitkisinin uçucu katı madde başına (g UK) mezofilik koşullarda biyogaz ve metan üretimleri sırasıyla ortalama 1205,3 ml biyogaz/g UK ve 606 ml CH₄/g UK olarak belirlenmiştir. Ham *Cynara cardunculus* L. biyokütlesinin sığır atığıyla ko-fermantasyon grubuyla kıyaslandığında, NaOH deney setinde g UK başına biyogaz üretiminde yaklaşık olarak 3 kat ve metan veriminde ise yaklaşık olarak 3,5 kat artış olduğu gözlenmiştir. Ayrıca istatistiksel analizler, sodyum hidroksit ön işleminin biyogaz üretimi ve metan veriminde istatistiksel olarak anlamlı olduğunu ($p<0,05$) ortaya koymuştur. Termofilik NaOH deney setine ait sonuçlar, 466, 9 ml biyogaz /g UK ve 240,6 ml CH₄/g UK olarak elde edilmiştir. İstatistiksel analizler, termofilik koşullarda NaOH ve CS deney seti arasında anlamlı bir fark olmadığını ($p>0,05$) ortaya koymuştur. Termofilik koşullarda elde edilen metan veriminde mezofilik koşullara göre %60 oranında düşüş olduğu görülmüştür. Termofilik koşullardaki NaOH deney setinden elde edilen sonuçlar, literatürde verilen sonuçlarla kıyaslandığında, beklenen biyogaz ve metan üretimi gerçekleşmemiştir. Bu durumda iki ihtimal üzerinde durulmaktadır. Birincisi, mikroorganizmalar tarafından fermantasyon süresince karışım içerisinde bulunan hazır substratların hızla tüketilmesine bağlı olarak biyogaz üretiminde azalma gerçekleşmiştir. İkinci bir ihtimal olarak, lignoselülozik biyokütlenin NaOH muamelesinin ardından fermantasyon sürecinde NaOH'in toksik etkisinin metanojenlerin büyük bir kısmında inhibe edici etki yaratmış olmasıdır (J. Zhu, Wan, & Li, 2010).

Tablo 5.1 ve 5.2'de mezofilik ve termofilik deney setlerine ait ortalama metan verimleri (ml CH₄/g UK) verilmektedir.

Tablo 5.1 Mezofilik deney setine ait ortalama metan verimleri (ml CH₄/g UK)

Deney Setleri	<i>Cynara cardunculus</i> L. g UK	ml CH₄/g UK	Ortalama Başlangıç pH	Ortalama Bitiş pH
CS	1,02	171,6	7,87	7,17
H₂SO₄	1,14	0	7,50	4,21
HCl	1,04	*553,4	7,38	6,95
HNO₃	1,04	*587,4	7,01	7,50
H₃BO₃	1,03	260,8	7,94	7,67
NaOH	0,93	*606	7,98	7,13

*p<0,05

Tablo 5.2 Termofilik deney setine ait ortalama metan verimleri (ml CH₄/g UK)

Deney Setleri	<i>Cynara cardunculus</i> L. g UK	ml CH₄/g UK	Ortalama Başlangıç pH	Ortalama Bitiş pH
CS	0,99	*141,8	8,56	7,81
H₂SO₄	1,11	31,5	7,50	5,15
HCl	1,02	232,6	8,36	5,53
HNO₃	1,06	232,3	8,26	5,54
H₃BO₃	1,05	137	7,95	6,48
NaOH	0,94	240,6	8,65	9,46

*p<0,05

Biyogaz üretim prosesleri genellikle mezofilik (35°C) ve termofilik (55°C) koşullar altından gerçekleştirilse de özellikle termofilik koşulların yüksek enerji girdisi gerektirmesi nedeniyle çoğunlukla mezofilik koşullar tercih edilmektedir. Tez çalışmaları kapsamında gerçekleştirilen anaerobik fermantasyon denemelerinde iki farklı sıcaklık koşullarının anaerobik fermantasyon aracılığıyla biyogaz üretimindeki metan verimine etkisi incelenmiştir. Mezofilik (35°C) ve termofilik (55°C) sıcaklık koşullarında gerçekleştirilen anaerobik fermantasyon

denemelerinden elde edilen sonuçlara göre, en iyi metan verimi termofilik koşullara kıyasla mezofilik koşullarda elde edilmiştir. Genellikle mezofilik koşullarda gerçekleşen anaerobik fermantasyon termofilik koşullara kıyasla daha düşük metan verimliliği sergilese de tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen denemelerde termofilik süreçlerden elde edilen metan verimlerinde mezofilik koşulların sonuçlarına göre yaklaşık %50-60 oranında bir düşüş meydana gelmiştir. Anaerobik fermantasyon sürecinde termofilik koşulların özellikle düşük bekletme süresi ve ortamdaki bileşiklerin kısa sürede degradasyona uğraması gibi avantajlara sahip olduğu bilinse de fermantasyon ortamında asidifikasyona neden olması nedeniyle çoğunlukla süreç inhibisyonla sonlanabilmektedir (C. Mao, Feng, Wang, & Ren, 2015). Termofilik koşullarda gerçekleştirilen anaerobik fermantasyon denemelerinde her bir deney setine ait pH değerleri incelendiğinde, ortamların asitleşmeye doğru kaydığı gözlenmiş ancak H_2SO_4 deney seti dışındaki herhangi bir deney setinde inhibisyon gözlenmemiştir. Ayrıca, anaerobik fermantasyonda metan üretiminden sorumlu metanojenlerin fermantasyon ortamındaki dağılım ve adaptasyonunun sıcaklık ve pH gibi parametrelere bağlı olmasından dolayı (J. L. Garcia, 1990), özellikle termofilik metanojenler pH değişimlerinden kolaylıkla etkilenebilmekte ve ortamın asidik ya da bazikleşmesine bağlı olarak metan verimi kolaylıkla düşebilmektedir. Ayrıca Bölüm 2.3'te de bahsedildiği üzere, anaerobik fermantasyonun metanojenez aşamasında metan üretimi asetotrofik, hidrojenotrofik ve metilatrotrofik gibi farklı yollarla meydana getirilmektedir. Termofilik koşullarda, özellikle asetotrofik yollarla metan üretimi gerçekleştiren metanojenlerin sıcaklığa karşı duyarlılığının diğer metanojenlere kıyasla daha fazla olması sebebiyle aktivitelerinin azalması ve bu durumun metan veriminde düşüşe yol açabildiği bilinmektedir (Birgitte K. Ahring, Ibrahim, & Mladenovska, 2001). Bu sonuçlardan yola çıkarak, özellikle termofilik koşullarda gerçekleştirilen anaerobik fermantasyon denemelerinde sıcaklık ve pH gibi ortam koşullarının metanojenlerin aktivitelerini ve dolayısıyla metan verimini etkilediği düşünülmektedir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez çalışmaları kapsamında, *Cynara cardunculus* L. biyokütlesinin farklı ön işlemlerle muamelesinin, anaerobik fermantasyon sürecinde metan verimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Anaerobik fermantasyon denemelerinden elde edilen sonuçlara göre, literatürde bulunan çalışmalara benzer olarak en yüksek metan verimi (606 ml CH₄/g UK) NaOH deney setinden elde edilmiştir (Oliveira et al., 2010; Oliveira et al., 2012). Elde edilen sonuçlar istatistiksel analizlerle desteklenmiştir. Ayrıca, tez çalışmaları kapsamında *Cynara cardunculus* L. lignoselülozik biyokütlesinin farklı ön işlem koşullarına maruz kalması sonucu lignoselülozik biyokütlenin yapısal bozunması incelenmiştir. Elde edilen veriler sayesinde, asidik ve alkali ön işlemlerin lignoselülozik yapı üzerindeki etkileri belirlenmiştir. Ancak, lignoselülozik yapının degradasyonunda ön işlem etkilerinin yapısal olarak daha detaylı incelenebilmesi ve yorumlanabilmesi adına çeşitli görüntüleme sistemlerinin (FTIR, SEM vs.) kullanıldığı çalışmaların da dahil edilmesi gerekli görülmektedir.

Termo-kimyasal ön işlem uygulamalarında kimyasal konsantrasyonu, sıcaklık ve bekletme süreleri gibi parametreler dikkate alınarak, ön işlem koşulları optimize edilmiştir. Lignoselülozik biyokütleye uygulanan kimyasal maddelerin lignoselülozik biyokütle türüne göre etkisinin değişebileceği göz önünde bulundurularak, farklı kimyasalların kullanıldığı ön işlem uygulamaları sayesinde elde edilebilecek sonuçların çeşitlendirilebileceği öngörülmektedir. Uygulamalarda kullanılan kimyasalların biyokütle hidrolizi ve delignifikasyondaki etkilerinin yanı sıra çevresel ve maliyet açısından da değerlendirilebilmesi gerekmektedir. Tüm bunlarla birlikte, özellikle ön işlem uygulamaları ve çevresel koşullar (sıcaklık, pH vs.) gibi parametrelerin metan verimi üzerindeki etkisinin araştırıldığı çalışmaların, anaerobik fermentasyon sürecinde rol alan mikroorganizmaların fermantasyon ortamındaki aktiviteleri ve birbirleriyle olan dinamiklerinin daha iyi anlaşılabilmesi adına gerçekleştirilecek moleküler çalışmalarla desteklenmesi gerektiği düşünülmektedir. Moleküler çalışmalar sayesinde, anaerobik fermantasyon sürecine pozitif ve negatif etkisi

olduğu düşünölen bileşik ve parametrelerin detaylı bir şekilde ortaya konabileceği öngörölmektedir.

Özellikle tarımsal faaliyetler ve hayvancılığın yaygın olduğu bölgelerde, anaerobik fermantasyon aracılığıyla biyogaz üretiminde sığır atığıyla birlikte tarımsal atık/artıkların hammadde olarak kullanılmasının çevresel ve sosyo-ekonomik açıdan önemli katkılar sağlayabileceği düşünölmektedir. Ülkeler özelinde çeşitli coğrafik ve iklim koşulları gibi parametrelerin göz önünde bulundurularak modelleme çalışmalarının yapılmasının, ölkelerin biyokötle potansiyellerinin ortaya konularak literatüre önemli katkılar sağlayabileceği düşünölmektedir. Özellikle Türkiye'nin sahip olduğu tarımsal biyokötle potansiyeli ve enerji talebi göz önünde bulundurulduğunda, gerçekleştirilecek çalışmalar sayesinde biyokötle enerjisi ve biyogaz üretim teknolojileri konusunda önemli ölçüde ilerleme kaydedilebileceği öngörölmektedir.

Türkiye'de *Cynara cardunculus* L. yetiştiriciliğinin özellikle Akdeniz, Ege ve Marmara bölgelerinde yaygın olarak yapılması nedeniyle, *Cynara cardunculus* L. kalıntılarının bu bölgelerdeki biyogaz tesisleri için sürdürülebilir bir biyokötle kaynağı olabileceği ön görölmektedir. Anaerobik fermantasyon aracılığıyla biyogaz üretiminde *Cynara cardunculus* L. artıklarının alternatif bir hammadde kaynağı olarak değeriendirilmesi hem çevresel sorunların çözölmesinde hem de enerji gereksinimlerinin karşılanmasında önemli katkılar sağlayabileceği düşünölmektedir. Ayrıca, tarımsal artıkların biyogaz üretiminde kullanılması sayesinde Türkiye'de biyogaz üretiminin yaygınlaşabileceği ve bu biyogaz tesislerinin Türkiye ekonomisine entegre edilebileceği ön görölmektedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abraham, A., Mathew, A. K., Park, H., Choi, O., Sindhu, R., Parameswaran, B., ... Sang, B. I.,** 2020, Pretreatment strategies for enhanced biogas production from lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 301(October 2019), 122725. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122725>
- Abrantes, S., Amaral, M. E., Costa, A. P., & Duarte, A. P.,** 2007, *Cynara cardunculus* L. alkaline pulps: Alternatives fibres for paper and paperboard production. *Bioresource Technology*, 98(15), 2873–2878. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.09.052>
- Achinas, S., Achinas, V., & Euverink, G. J. W.,** 2017, A Technological Overview of Biogas Production from Biowaste. *Engineering*, 3(3), 299–307. <https://doi.org/10.1016/J.ENG.2017.03.002>
- Acquadro, A., Portis, E., Scaglione, D., Mauro, R. P., Campion, B., Falavigna, A., ... Lanteri, S.,** 2013, Cynergia Project: Exploitability of *Cynara Cardunculus* L. As Energy Crop. *Acta Horticulturae*, (983), 109–115. <https://doi.org/10.17660/ActaHortic.2013.983.13>
- Agboola, S. O., Chan, H. H., Zhao, J., & Rehman, A.,** 2009, Can the use of Australian cardoon (*Cynara cardunculus* L.) coagulant overcome the quality problems associated with cheese made from ultrafiltered milk? *LWT - Food Science and Technology*, 42(8), 1352–1359. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2009.03.015>
- Aguilar, A., Casas, C., & Lema, J. M.,** 1995, Degradation of volatile fatty acids by differently enriched methanogenic cultures: Kinetics and inhibition. *Water Research*, 29(2), 505–509. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(94\)00179-B](https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)00179-B)
- Ahring, B. K., Sandberg, M., & Angelidaki, I.,** 1995, Volatile fatty acids as indicators of process imbalance in anaerobic digestors. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 43(3), 559–565. <https://doi.org/10.1007/BF00218466>
- Ahring, Birgitte K., Ibrahim, A. A., & Mladenovska, Z.,** 2001, Effect of temperature increase from 55 to 65°C on performance and microbial population dynamics of an anaerobic reactor treating cattle manure. *Water Research*, 35(10), 2446–2452. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00526-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00526-1)
- Alavi, F., & Momen, S.,** 2020, Aspartic proteases from thistle flowers: Traditional coagulants used in the modern cheese industry. *International Dairy Journal*, 107, 104709. <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2020.104709>

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Alexandre, A. M. R. C., Dias, A. M. A., Seabra, I. J., Portugal, A. A. T. G., De Sousa, H. C., & Braga, M. E. M.,** 2012, Biodiesel obtained from supercritical carbon dioxide oil of *Cynara cardunculus* L. *Journal of Supercritical Fluids*, 68, 52–63. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2012.03.012>
- Amjith, L. R., & Bavanish, B.,** 2022, A review on biomass and wind as renewable energy for sustainable environment. *Chemosphere*, 293(January), 133579. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133579>
- Amon, T., Amon, B., Kryvoruchko, V., Machmüller, A., Hopfner-Sixt, K., Bodiroza, V., ... Zollitsch, W.,** 2007a, Methane production through anaerobic digestion of various energy crops grown in sustainable crop rotations. *Bioresource Technology*, 98(17), 3204–3212. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.07.007>
- Amon, T., Amon, B., Kryvoruchko, V., Machmüller, A., Hopfner-Sixt, K., Bodiroza, V., ... Zollitsch, W.** 2007b, Methane production through anaerobic digestion of various energy crops grown in sustainable crop rotations. *Bioresource Technology*, 98(17), 3204–3212. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.07.007>
- Angelidaki, I., Karakashev, D., Batstone, D. J., Plugge, C. M., & Stams, A. J. M.,** 2011, *Biomethanation and its potential*. *Methods in Enzymology* (1st ed., Vol. 494). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385112-3.00016-0>
- Antonopoulou, G., Vayenas, D., & Lyberatos, G.,** 2020, Biogas production from physicochemically pretreated grass lawn waste: Comparison of different process schemes. *Molecules*, 25(2), 1–14. <https://doi.org/10.3390/molecules25020296>
- Anu, Kumar, A., Rapoport, A., Kunze, G., Kumar, S., Singh, D., & Singh, B.,** 2020, Multifarious pretreatment strategies for the lignocellulosic substrates for the generation of renewable and sustainable biofuels: A review. *Renewable Energy*, 160, 1228–1252. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.07.031>
- Arce, C., & Kratky, L.,** 2022, Mechanical pretreatment of lignocellulosic biomass toward enzymatic/fermentative valorization. *IScience*, 25(7), 104610. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2022.104610>

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Archontoulis, S. V., Struik, P. C., Vos, J., & Danalatos, N. G., 2010, Phenological growth stages of *Cynara cardunculus*: Codification and description according to the BBCH scale. *Annals of Applied Biology*, 156(2), 253–270. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7348.2009.00384.x>
- Archontoulis, S. V., Danalatos, N. G., Struik, P. C., Vos, J., & Yin, X., 2008, Agronomy of *Cynara cardunculus* growing on an aquic soil in central Greece, (July 2015).
- Arena, C., Figlioli, F., Sorrentino, M. C., Izzo, L. G., Capozzi, F., Giordano, S., & Spagnuolo, V., 2017, Ultrastructural, protein and photosynthetic alterations induced by Pb and Cd in *Cynara cardunculus* L., and its potential for phytoremediation. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 145(April), 83–89. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.07.015>
- Ascencio, J. J., Chandel, A. K., Philippini, R. R., & da Silva, S. S., 2020, Comparative study of cellulosic sugars production from sugarcane bagasse after dilute nitric acid, dilute sodium hydroxide and sequential nitric acid-sodium hydroxide pretreatment. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 10(4), 813–822. <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00547-6>
- Atelge, M. R., Atabani, A. E., Banu, J. R., Krisa, D., Kaya, M., Eskicioglu, C., ... Duman, F., 2020, A critical review of pretreatment technologies to enhance anaerobic digestion and energy recovery. *Fuel*, 270(January), 117494. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117494>
- Avcioglu, A. O., Dayioglu, M. A., & Türker, U., 2019, Assessment of the energy potential of agricultural biomass residues in Turkey. *Renewable Energy*, 138, 610–619. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.01.053>
- Avio, L., Maggini, R., Ujvári, G., Incrocci, L., Giovannetti, M., & Turrini, A., 2020, Phenolics content and antioxidant activity in the leaves of two artichoke cultivars are differentially affected by six mycorrhizal symbionts. *Scientia Horticulturae*, 264(May 2019), 109153. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2019.109153>
- Awogbemi, O., & Kallon, D. V. Von., 2022, Pretreatment techniques for agricultural waste. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 6(June), 100229. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2022.100229>

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Baghbanzadeh, M., Savage, J., Balde, H., Sartaj, M., VanderZaag, A. C., Abdehagh, N., & Strehler, B.,** 2021, Enhancing hydrolysis and bio-methane generation of extruded lignocellulosic wood waste using microbial pre-treatment. *Renewable Energy*, 170, 438–448. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.01.131>
- Bajpai, P.** 2017, Anaerobic Technology in Pulp and Paper Industry, 7–13. <https://doi.org/10.1007/978-981-10-4130-3>
- Bajwa, D. S., Peterson, T., Sharma, N., Shojaeiarani, J., & Bajwa, S. G.,** 2018, A review of densified solid biomass for energy production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 96(July), 296–305. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.07.040>
- Ballesteros, I., Ballesteros, M., Manzanares, P., Negro, M. J., Oliva, J. M., & Sáez, F.,** 2008, Dilute sulfuric acid pretreatment of cardoon for ethanol production. *Biochemical Engineering Journal*, 42(1), 84–91. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2008.06.001>
- Baramée, S., Siriatcharanon, A. kavitch, Ketbot, P., Teeravivattanakit, T., Waeonukul, R., Pason, P., ... Phitsuwan, P.,** 2020, Biological pretreatment of rice straw with cellulase-free xylanolytic enzyme-producing *Bacillus firmus* K-1: Structural modification and biomass digestibility. *Renewable Energy*, 160, 555–563. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.06.061>
- Barbanera, M., Castellini, M., Tasselli, G., Turchetti, B., Cotana, F., & Buzzini, P.,** 2021, Prediction of the environmental impacts of yeast biodiesel production from cardoon stalks at industrial scale. *Fuel*, 283(August 2020), 118967. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118967>
- Barker, H. A.,** 1936, Studies upon the methane-producing bacteria. *Archiv Für Mikrobiologie*, 7(1–5), 420–438. <https://doi.org/10.1007/BF00407414>
- Barracosa, P., Oliveira, J., Barros, M., & Pires, E.,** 2018, Morphological evaluation of cardoon (*Cynara cardunculus* L.): assessing biodiversity for applications based on tradition, innovation and sustainability. *Genetic Resources and Crop Evolution*, 65(1), 17–28. <https://doi.org/10.1007/s10722-017-0579-0>
- Barracosa, P., Simões, I., Martins, A. P., Barros, M., & Pires, E.,** 2021, Biochemical diversity of cardoon flowers (*Cynara cardunculus* L.): Predicting PDO Mediterranean cheese textures. *Food Bioscience*, 39(March 2020). <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2020.100805>

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Bauer, A., Leonhartsberger, C., Bösch, P., Amon, B., Friedl, A., & Amon, T.,** 2010, Analysis of methane yields from energy crops and agricultural by-products and estimation of energy potential from sustainable crop rotation systems in EU-27. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 12(2), 153–161. <https://doi.org/10.1007/s10098-009-0236-1>
- Bergtold, J. S., Shanoyan, A., Fewell, J. E., & Williams, J. R.,** 2017, Annual bioenergy crops for biofuels production: Farmers' contractual preferences for producing sweet sorghum. *Energy*, 119, 724–731. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.11.032>
- Bharathiraja, B., Sudharsana, T., Jayamuthunagai, J., Praveenkumar, R., Chozhavendhan, S., & Iyyappan, J.,** 2018, Biogas production – A review on composition, fuel properties, feed stock and principles of anaerobic digestion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 90(August 2017), 570–582. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.093>
- Bluemling, B., Mol, A. P. J., & Tu, Q.,** 2013, The social organization of agricultural biogas production and use. *Energy Policy*, 63, 10–17. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2013.08.035>
- Boehmel, C., Lewandowski, I., & Claupein, W.,** 2008, Comparing annual and perennial energy cropping systems with different management intensities. *Agricultural Systems*, 96(1–3), 224–236. <https://doi.org/10.1016/j.agsy.2007.08.004>
- Bouriazos, A., Ikonmakou, E., & Papadogianakis, G.,** 2014, Aqueous-phase catalytic hydrogenation of methyl esters of Cynara cardunculus alternative low-cost non-edible oil: A useful concept to resolve the food, fuel and environment issue of sustainable biodiesel. *Industrial Crops and Products*, 52, 205–210. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.10.040>
- Brás, T., Neves, L. A., Crespo, J. G., & Duarte, M. F.,** 2020, Effect of extraction methodologies and solvent selection upon cynaropicrin extraction from Cynara cardunculus leaves. *Separation and Purification Technology*, 236(November 2019), 116283. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116283>
- Brás, T., Paulino, A. F. C., Neves, L. A., Crespo, J. G., & Duarte, M. F.,** 2020, Ultrasound assisted extraction of cynaropicrin from Cynara cardunculus leaves: Optimization using the response surface methodology and the effect of pulse mode. *Industrial Crops and Products*, 150(November 2019), 112395. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112395>

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Brás, T., Rosa, D., Gonçalves, A. C., Gomes, A. C., Brazinha, C., Neves, L. A., ... Crespo, J. G.,** 2021, Fractionation of *Cynara cardunculus* ethanolic extracts using dnanofiltration. *Separation and Purification Technology*, 256(July 2020). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117856>
- Braun, R., Weiland, P., & Wellinger, A.,** 2010, Biogas from energy crop digestion. *IEA Bioenergy, Energy from Biogas and Landfill Gas, Task 37 Br*, 12.
- Castellino, M., Renna, M., Leoni, B., Calasso, M., Difonzo, G., Santamaria, P., ... Paradiso, V. M.,** 2020, Conventional and unconventional recovery of inulin rich extracts for food use from the roots of globe artichoke. *Food Hydrocolloids*, 107(April), 105975. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.105975>
- Chao, Z., Liu, N., Zhang, P., Ying, T., & Song, K.,** 2019, Estimation methods developing with remote sensing information for energy crop biomass: A comparative review. *Biomass and Bioenergy*, 122(February), 414–425. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.02.002>
- Chen, Z., Wang, Y., Cheng, H., & Zhou, H.,** 2022, Hemicellulose degradation: An overlooked issue in acidic deep eutectic solvents pretreatment of lignocellulosic biomass. *Industrial Crops and Products*, 187(PA), 115335. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115335>
- Chmelíková, L., & Wolfrum, S.,** 2019, Mitigating the biodiversity footprint of energy crops – A case study on arthropod diversity. *Biomass and Bioenergy*, 125(May), 180–187. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.04.023>
- Chojnacka, A., Szczęsny, P., Błaszczyk, M. K., Zielenkiewicz, U., Detman, A., Salamon, A., & Sikora, A.,** 2015, Noteworthy facts about a methane-producing microbial community processing acidic effluent from sugar beet molasses fermentation. *PLoS ONE*, 10(5), 1–23. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0128008>
- Christodoulou, C., Tsekos, C., Tsalidis, G., Fantini, M., Panopoulos, K. D., De Jong, W., & Kakaras, E.,** 2014, Attempts on cardoon gasification in two different circulating fluidized beds. *Case Studies in Thermal Engineering*, 4, 42–52. <https://doi.org/10.1016/j.csite.2014.06.004>
- Coccia, V., Cotana, F., Cavalaglio, G., Gelosia, M., & Petrozzi, A.,** 2014, Cellulose nanocrystals obtained from *Cynara cardunculus* and their application in the paper industry. *Sustainability (Switzerland)*, 6(8), 5252–5264. <https://doi.org/10.3390/su6085252>

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Cotana, F., Cavalaglio, G., Gelosia, M., Coccia, V., Petrozzi, A., Ingles, D., & Pompili, E., 2015, A comparison between SHF and SSSF processes from cardoon for ethanol production. *Industrial Crops and Products*, 69, 424–432. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.02.064>
- Cravero, V., Martin, E., Crippa, I., Anido, F. L., García, S. M., & Cointry, E., 2012, Fresh biomass production and partitioning of aboveground growth in the three botanical varieties of *Cynara cardunculus* L. *Industrial Crops and Products*, 37(1), 253–258. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.12.028>
- Cui, Z., Liu, Y., Jia, C., Huang, Z., He, H., Han, F., ... Wu, G. L., 2018, Soil water storage compensation potential of herbaceous energy crops in semi-arid region. *Field Crops Research*, 223(February), 41–47. <https://doi.org/10.1016/j.fcr.2018.03.026>
- da Silva, C. M. S., Carneiro, A. de C. O., Vital, B. R., Figueiró, C. G., Fialho, L. de F., de Magalhães, M. A., ... Cândido, W. L., 2018, Biomass torrefaction for energy purposes – Definitions and an overview of challenges and opportunities in Brazil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82(May 2017), 2426–2432. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.095>
- Damartzis, T., Vamvuka, D., Sfakiotakis, S., & Zabaniotou, A., 2011, Thermal degradation studies and kinetic modeling of cardoon (*Cynara cardunculus*) pyrolysis using thermogravimetric analysis (TGA). *Bioresource Technology*, 102(10), 6230–6238. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.02.060>
- Dandikas, V., Heuwinkel, H., Lichti, F., Eckl, T., Drewes, J. E., & Koch, K., 2018, Correlation between hydrolysis rate constant and chemical composition of energy crops. *Renewable Energy*, 118(mi), 34–42. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.10.100>
- Del Grosso, S., Smith, P., Galdos, M., Hastings, A., & Parton, W. (2014). Sustainable energy crop production. *Current Opinion in Environmental Sustainability*, 9, 20–25. <https://doi.org/10.1016/j.cosust.2014.07.007>
- del Mar Delgado, M., de Imperial, R. M., González, I., Lobo, C., Plaza, A., Martínez, S., & Martín, J. V., 2017, Phytoremediation potential of thistle (*Cynara cardunculus* L.) and its ability to remove heavy metals from polluted soils with high rates of sewage sludge. *Polish Journal of Environmental Studies*, 26(5), 1935–1941. <https://doi.org/10.15244/pjoes/68957>

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Demirel, B., & Scherer, P.,** 2008, The roles of acetotrophic and hydrogenotrophic methanogens during anaerobic conversion of biomass to methane: A review. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 7(2), 173–190. <https://doi.org/10.1007/s11157-008-9131-1>
- Demirel, B., & Scherer, P.,** 2009, Bio-methanization of energy crops through mono-digestion for continuous production of renewable biogas. *Renewable Energy*, 34(12), 2940–2945. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2009.05.013>
- Destek, M. A., Sarkodie, S. A., & Asamoah, E. F.,** 2021, Does biomass energy drive environmental sustainability? An SDG perspective for top five biomass consuming countries. *Biomass and Bioenergy*, 149(April), 106076. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106076>
- Dogan, T., Ince, O., Oz, N. A., & Ince, B. K.,** 2005, Inhibition of volatile fatty acid production in granular sludge from a UASB reactor. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 40(3), 633–644. <https://doi.org/10.1081/ESE-200046616>
- dos Santos, A. C., Ximenes, E., Kim, Y., & Ladisch, M. R.,** 2019, Lignin–Enzyme Interactions in the Hydrolysis of Lignocellulosic Biomass. *Trends in Biotechnology*, 37(5), 518–531. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2018.10.010>
- Dotsenko, G. S., Osipov, D. O., Zorov, I. N., & Sinitsyn, A. P.,** 2016, Comparative analysis of the effect of pretreating aspen wood with aqueous and aqueous-organic solutions of sulfuric and nitric acid on its reactivity during enzymatic hydrolysis. *Catalysis in Industry*, 8(1), 88–94. <https://doi.org/10.1134/S2070050416010049>
- Dziekońska-Kubczak, U., Berłowska, J., Dziugan, P., Patelski, P., Pielech-Przybylska, K., & Balcerek, M.,** 2018, Nitric acid pretreatment of Jerusalem artichoke stalks for enzymatic saccharification and bioethanol production. *Energies*, 11(8). <https://doi.org/10.3390/en11082153>
- Ehite, E. H., Drumm, E., & Abdoulmoumine, N.,** 2021, The effect of hemicellulose on the interparticle frictional behavior of lignocellulosic biomass particulates. *Particuology*, 55, 16–22. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2020.09.002>
- Encinar, J. M., González, J. F., Rodríguez, J. J., & Tejedor, A.,** 2002, Biodiesel fuels from vegetable oils: Transesterification of *Cynara cardunculus* L. Oils with ethanol. *Energy and Fuels*, 16(2), 443–450. <https://doi.org/10.1021/ef010174h>

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Encinar, José M., González, J. F., Sabio, E., & Ramiro, M. J.,** 2002, Preparation and Properties of Biodiesel from *Cynara cardunculus* L. Oil . *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38(8), 2927–2931. <https://doi.org/10.1021/ie990012x>
- Espada, J. J., Villalobos, H., & Rodríguez, R.,** 2021, Environmental assessment of different technologies for bioethanol production from *Cynara cardunculus*: A Life Cycle Assessment study. *Biomass and Bioenergy*, 144(December 2020). <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105910>
- Espinosa-Solares, T., Solís-Cruz, D. E., Aguilar-Toalá, J. E., Meneses-Reyes, J. C., Gallegos-Vázquez, C., & Hernández-Eugenio, G.,** 2022, Biochemical methane potential of *Opuntia ficus-indica* (L.) Mill. cladodes in co-digestion with cow manure. *Journal of Arid Environments*, 202(April). <https://doi.org/10.1016/j.jaridenv.2022.104757>
- Fazio, S., & Monti, A.,** 2011, Life cycle assessment of different bioenergy production systems including perennial and annual crops. *Biomass and Bioenergy*, 35(12), 4868–4878. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.10.014>
- Fernandes, M. C., Ferro, M. D., Paulino, A. F. C., Chaves, H. T., Evtuguin, D. V., & Xavier, A. M. R. B.,** 2018, Comparative study on hydrolysis and bioethanol production from cardoon and rockrose pretreated by dilute acid hydrolysis. *Industrial Crops and Products*, 111(November 2017), 633–641. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.11.037>
- Fernandes, M. C., Ferro, M. D., Paulino, A. F. C., Mendes, J. A. S., Gravitis, J., Evtuguin, D. V., & Xavier, A. M. R. B.,** 2015, Enzymatic saccharification and bioethanol production from *Cynara cardunculus* pretreated by steam explosion. *Bioresource Technology*, 186, 309–315. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.03.037>
- Fernández, J., & Curt, M. D.,** 2005, State of the Art of Multi-Processors, 5–40. https://doi.org/10.1007/978-3-642-83248-2_2
- Fernández, J., Hidalgo, M., Del Monte, J. P., & Curt, M. D.,** 2005, *Cynara cardunculus* L. as a perennial crop for non-irrigated lands: Yields and applications. *Acta Horticulturae*, 681, 109–116. <https://doi.org/10.17660/ActaHortic.2005.681.10>
- Fernandez, J., & Marquez, L. (n.d.).** Technical And Economic Aspects Of *Cynara Cardunculus* L .: An Energy Crop For The Mediterranean Region, 48–51.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Fernández, Jesús, Curt, M. D., & Aguado, P. L.,** 2006, Industrial applications of *Cynara cardunculus* L. for energy and other uses. *Industrial Crops and Products*, 24(3), 222–229. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2006.06.010>
- Finnan, J., & Styles, D.,** 2013, Hemp: A more sustainable annual energy crop for climate and energy policy. *Energy Policy*, 58, 152–162. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2013.02.046>
- Galán, E., Prados, F., Pino, A., Tejada, L., & Fernández-Salguero, J.,** 2008, Influence of different amounts of vegetable coagulant from cardoon *Cynara cardunculus* and calf rennet on the proteolysis and sensory characteristics of cheeses made with sheep milk. *International Dairy Journal*, 18(1), 93–98. <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2007.06.003>
- Galán, Elena, Cabezas, L., & Fernández-Salguero, J.,** 2012, Proteolysis, microbiology and sensory properties of ewes' milk cheese produced with plant coagulant from cardoon *Cynara cardunculus*, calf rennet or a mixture thereof. *International Dairy Journal*, 25(2), 92–96. <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2012.02.001>
- Gansberger, M., Montgomery, L. F. R., & Liebhard, P.,** 2015, Botanical characteristics, crop management and potential of *Silphium perfoliatum* L. as a renewable resource for biogas production: A review. *Industrial Crops and Products*, 63, 362–372. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.09.047>
- Garcia, J. L.,** 1990, Taxonomy and ecology of methanogens. *FEMS Microbiology Letters*, 87(3–4), 297–308. [https://doi.org/10.1016/0378-1097\(90\)90470-B](https://doi.org/10.1016/0378-1097(90)90470-B)
- Garcia, N. H., Mattioli, A., Gil, A., Frison, N., Battista, F., & Bolzonella, D.,** 2019, Evaluation of the methane potential of different agricultural and food processing substrates for improved biogas production in rural areas. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 112(May), 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.05.040>
- Gatto, A., De Paola, D., Bagnoli, F., Vendramin, G. G., & Sonnante, G.,** 2013, Population structure of *Cynara cardunculus* complex and the origin of the conspecific crops artichoke and cardoon. *Annals of Botany*, 112(5), 855–865. <https://doi.org/10.1093/aob/mct150>

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Gissén, C., Prade, T., Kreuger, E., Nges, I. A., Rosenqvist, H., Svensson, S. E., ... Björnsson, L., 2014, Comparing energy crops for biogas production - Yields, energy input and costs in cultivation using digestate and mineral fertilisation. *Biomass and Bioenergy*, 64, 199–210. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.03.061>
- Glithero, N. J., Wilson, P., & Ramsden, S. J., 2015, Optimal combinable and dedicated energy crop scenarios for marginal land. *Applied Energy*, 147, 82–91. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.01.119>
- Global Bioenergy Statistics 2020.*, 2020, Retrieved from https://worldbioenergy.org/uploads/201210_WBA_GBS_2020.pdf
- Gokce Bahcegul, E., Bahcegul, E., & Ozkan, N., 2022, 3D printing of crude lignocellulosic biomass extracts containing hemicellulose and lignin. *Industrial Crops and Products*, 186(February), 115234. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115234>
- Gomes, S., Belo, A. T., Alvarenga, N., Dias, J., Lage, P., Pinheiro, C., ... Martins, A. P. L., 2019, Characterization of *Cynara cardunculus* L. flower from Alentejo as a coagulant agent for cheesemaking. *International Dairy Journal*, 91, 178–184. <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2018.09.010>
- Gómez-Hernández, J., Serrano, D., Soria-Verdugo, A., & Sánchez-Delgado, S., 2016, Agglomeration detection by pressure fluctuation analysis during *Cynara cardunculus* L. gasification in a fluidized bed. *Chemical Engineering Journal*, 284, 640–649. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.044>
- Gominho, J., Curt, M. D., Lourenço, A., Fernández, J., & Pereira, H., 2018, *Cynara cardunculus* L. as a biomass and multi-purpose crop: A review of 30 years of research. *Biomass and Bioenergy*, 109(December 2017), 257–275. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.01.001>
- Gominho, J., Fernandez, J., & Pereira, H., 2001, *Cynara cardunculus* L. - A new fibre crop for pulp and paper production. *Industrial Crops and Products*, 13(1), 1–10. [https://doi.org/10.1016/S0926-6690\(00\)00044-3](https://doi.org/10.1016/S0926-6690(00)00044-3)
- Gominho, J., Lourenço, A., Curt, M., Fernández, J., & Pereira, H., 2009, Characterization of hairs and pappi from *Cynara cardunculus* capitula and their suitability for paper production. *Industrial Crops and Products*, 29(1), 116–125. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2008.04.022>

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Gominho, J., & Pereira, H.,** 2006, Influence of raw-material and process variables in the kraft pulping of *Cynara cardunculus* L. *Industrial Crops and Products*, 24(2), 160–165. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2006.03.004>
- González-García, S., Bacenetti, J., Negri, M., Fiala, M., & Arroja, L.,** 2013, Comparative environmental performance of three different annual energy crops for biogas production in Northern Italy. *Journal of Cleaner Production*, 43, 71–83. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.12.017>
- Gostin, A. I., & Waisundara, V. Y.,** 2019, Edible flowers as functional food: A review on artichoke (*Cynara cardunculus* L.). *Trends in Food Science and Technology*, 86(February), 381–391. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.02.015>
- Goswami, R., Chattopadhyay, P., Shome, A., Banerjee, S. N., Chakraborty, A. K., Mathew, A. K., & Chaudhury, S.,** 2016, An overview of physico-chemical mechanisms of biogas production by microbial communities: A step towards sustainable waste management. 3 *Biotech*, 6(1), 1–12. <https://doi.org/10.1007/s13205-016-0395-9>
- Govarthanan, M., Manikandan, S., Subbaiya, R., Krishnan, R. Y., Srinivasan, S., Karmegam, N., & Kim, W.,** 2022, Emerging trends and nanotechnology advances for sustainable biogas production from lignocellulosic waste biomass: A critical review. *Fuel*, 312(October 2021), 122928. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122928>
- Grammelis, P., Malliopoulou, A., Basinas, P., & Danalatos, N. G.,** 2008, Cultivation and characterization of *Cynara cardunculus* for solid biofuels production in the mediterranean region. *International Journal of Molecular Sciences*, 9(7), 1241–1258. <https://doi.org/10.3390/ijms9071241>
- Graziani, G., Docimo, T., De Palma, M., Sparvoli, F., Izzo, L., Tucci, M., & Ritieni, A.,** 2020, Changes in phenolics and fatty acids composition and related gene expression during the development from seed to leaves of three cultivated cardoon genotypes. *Antioxidants*, 9(11), 1–17. <https://doi.org/10.3390/antiox9111096>
- Guo, Z., Yang, Q., Zhou, W., Xiao, N., & Cai, J.,** 2022, Effect of three kinds of biological pretreatments on substrate characteristics and sugar yield by enzymatic hydrolysis of *Eichhornia crassipes* biomass. *Bioresource Technology Reports*, 17(February), 100983. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2022.100983>

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Gündoğan, B., & Koçar, G.,** 2022, Potential Usability of *Cynara cardunculus* L. Residues in Biogas Production in Various Regions of Turkey, *BioEnergy Research*, <https://doi.org/10.1007/s12155-021-10375-0>
- Haggerty, A. P.,** 2011, Biomass Crops: Production, Energy and the Environment. (A. P. Haggerty, Ed.). New York: Nova Science Publishers, Inc.
- Hajarnis, S. R., & Ranade, D. R.,** 1994, Inhibition of methanogens by n- and iso-volatile fatty acids. *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, 10(3), 350–351. <https://doi.org/10.1007/BF00414879>
- Hallam, A., Anderson, I. C., & Buxton, D. R.,** 2001, Comparative economic analysis of perennial, annual, and intercrops for biomass production. *Biomass and Bioenergy*, 21(6), 407–424. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(01\)00051-4](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(01)00051-4)
- Han, Z., Zhu, H., & Cheng, J. H.,** 2022, Structure modification and property improvement of plant cellulose: Based on emerging and sustainable nonthermal processing technologies. *Food Research International*, 156(April), 111300. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2022.111300>
- Hashemi, B., Sarker, S., Lamb, J. J., & Lien, K. M.,** 2021, Yield improvements in anaerobic digestion of lignocellulosic feedstocks. *Journal of Cleaner Production*, 288, 125447. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125447>
- Heaton, E. A., Flavell, R. B., Mascia, P. N., Thomas, S. R., Dohleman, F. G., & Long, S. P.,** 2008, Herbaceous energy crop development: recent progress and future prospects. *Current Opinion in Biotechnology*, 19(3), 202–209. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2008.05.001>
- Hernández-Allica, J., Garbisu, C., Barrutia, O., & Becerril, J. M.,** 2007, EDTA-induced heavy metal accumulation and phytotoxicity in cardoon plants. *Environmental and Experimental Botany*, 60(1), 26–32. <https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2006.06.006>
- Hernández-Beltrán, J. U., Hernández-De Lira, I., Cruz-Santos, M., Saucedo-Luevanos, A., Hernández-Terán, F., & Balagurusamy, N.,** 2019, Insight into pretreatment methods of lignocellulosic. *Applied Sciences*, 9(18), 3721.
- Herrera, A. M. N., Esteves, E. M. M., Morgado, C. R. V., & Esteves, V. P. P.,** 2020, Carbon Footprint Analysis of Bioenergy Production from Cattle Manure in the Brazilian Central-West. *Bioenergy Research*, (c). <https://doi.org/10.1007/s12155-020-10216-6>

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Herrmann, C., Idler, C., & Heiermann, M.,** 2016, Biogas crops grown in energy crop rotations: Linking chemical composition and methane production characteristics. *Bioresource Technology*, 206, 23–35. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.01.058>
- Ho, M. C., Ong, V. Z., & Wu, T. Y.,** 2019, Potential use of alkaline hydrogen peroxide in lignocellulosic biomass pretreatment and valorization – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 112(May), 75–86. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.04.082>
- Idrees, M., Adnan, A., Sheikh, S., & Qureshi, F. A.,** 2013, Optimization of dilute acid pretreatment of water hyacinth biomass for enzymatic hydrolysis and ethanol production. *EXCLI Journal*, 12, 30–40.
- Ierna, A., & Mauromicale, G.,** 2010, Cynara cardunculus L. genotypes as a crop for energy purposes in a Mediterranean environment. *Biomass and Bioenergy*, 34(5), 754–760. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.01.018>
- Isa, K. M., Abdullah, T. A. T., & Ali, U. F. M.,** 2018, Hydrogen donor solvents in liquefaction of biomass: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81(October 2016), 1259–1268. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.006>
- Jankowski, K. J., Dubis, B., Budzyński, W. S., Bórawski, P., & Bulkowska, K.,** 2016a, Energy efficiency of crops grown for biogas production in a large-scale farm in Poland. *Energy*, 109, 277–286. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.04.087>
- Jankowski, K. J., Dubis, B., Budzyński, W. S., Bórawski, P., & Bulkowska, K.,** 2016b, Energy efficiency of crops grown for biogas production in a large-scale farm in Poland. *Energy*, 109, 277–286. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.04.087>
- Jaradat, A. A.,** 2010, Genetic resources of energy crops: Biological systems to combat climate change. *Australian Journal of Crop Science*, 4(5), 309–323.
- JIANG, R., WANG, T. tong, SHAO, J., GUO, S., ZHU, W., YU, Y. jun, ... HATANO, R.,** 2017, Modeling the biomass of energy crops: Descriptions, strengths and prospective. *Journal of Integrative Agriculture*, 16(6), 1197–1210. [https://doi.org/10.1016/S2095-3119\(16\)61592-7](https://doi.org/10.1016/S2095-3119(16)61592-7)

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kainthola, J., Kalamdhad, A. S., & Goud, V. V.,** 2019, A review on enhanced biogas production from anaerobic digestion of lignocellulosic biomass by different enhancement techniques. *Process Biochemistry*, 84(May), 81–90. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2019.05.023>
- Kevser, M., Tekbaş, M., Doğan, M., & Koyluoglu, S.,** 2022, Nexus among biomass energy consumption, economic growth, and financial development: Evidence from selected 15 countries. *Energy Reports*, 8, 8372–8380. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2022.06.033>
- Khalid, A., Arshad, M., Anjum, M., Mahmood, T., & Dawson, L.,** 2011, The anaerobic digestion of solid organic waste. *Waste Management*, 31(8), 1737–1744. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.03.021>
- Khan, M. F. S., Akbar, M., Xu, Z., & Wang, H.,** 2021, A review on the role of pretreatment technologies in the hydrolysis of lignocellulosic biomass of corn stover. *Biomass and Bioenergy*, 155(November), 106276. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106276>
- Kim, I., Lee, B., Park, J. Y., Choi, S. A., & Han, J. I.,** 2014, Effect of nitric acid on pretreatment and fermentation for enhancing ethanol production of rice straw. *Carbohydrate Polymers*, 99, 563–567. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.08.092>
- Kim, J. S., Lee, Y. Y., & Kim, T. H.,** 2016, A review on alkaline pretreatment technology for bioconversion of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 199, 42–48. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.085>
- Kocar, G.,** 2008, Anaerobic digesters: From waste to energy crops as an alternative energy source. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 30(7), 660–669. <https://doi.org/10.1080/00908310600628404>
- Koçar, G., & Civaş, N.,** 2013, An overview of biofuels from energy crops: Current status and future prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 28, 900–916. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.08.022>
- Konuk, F., Zeren, F., Akpınar, S., & Yıldız, Ş.,** 2021, Biomass energy consumption and economic growth: Further evidence from NEXT-11 countries. *Energy Reports*, 7, 4825–4832. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2021.07.070>

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kougias, P. G., & Angelidaki, I.**, 2018, Biogas and its opportunities—A review. *Frontiers of Environmental Science and Engineering*, 12(3). <https://doi.org/10.1007/s11783-018-1037-8>
- Koutsouki, A. A., Tegou, E., Kontakos, S., Kontominas, M. G., Pomonis, P. J., & Manos, G.**, 2015, In situ transesterification of *Cynara cardunculus* L. seed oil via direct ultrasonication for the production of biodiesel. *Fuel Processing Technology*, 134, 122–129. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.01.024>
- Krzysztof Ziemiński.**, 2012, Methane fermentation process as anaerobic digestion of biomass: Transformations, stages and microorganisms. *African Journal of Biotechnology*, 11(18), 4127–4139. <https://doi.org/10.5897/ajbx11.054>
- Kumar, B., Bhardwaj, N., Agrawal, K., Chaturvedi, V., & Verma, P.**, 2020, Current perspective on pretreatment technologies using lignocellulosic biomass: An emerging biorefinery concept. *Fuel Processing Technology*, 199(July 2019). <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106244>
- Kumar, G., Dharmaraja, J., Arvindnarayan, S., Shoban, S., Bakonyi, P., Saratale, G. D., ... Kim, S. H.**, 2019, A comprehensive review on thermochemical, biological, biochemical and hybrid conversion methods of bio-derived lignocellulosic molecules into renewable fuels. *Fuel*, 251(April), 352–367. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.04.049>
- Kumar, S., Gandhi, P., Yadav, M., Paritosh, K., Pareek, N., & Vivekanand, V.**, 2019, Weak alkaline treatment of wheat and pearl millet straw for enhanced biogas production and its economic analysis. *Renewable Energy*, 139, 753–764. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.02.133>
- Lag-Brotons, A., Gómez, I., Navarro-Pedreño, J., Mayoral, A. M., & Curt, M. D.**, 2014, Sewage sludge compost use in bioenergy production - A case study on the effects on *Cynara cardunculus* L energy crop. *Journal of Cleaner Production*, 79(2014), 32–40. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.05.021>
- Lahoz, I., Fernández, J. A., Migliaro, D., Macua, J. I., & Egea-Gilabert, C.**, 2011, Using molecular markers, nutritional traits and field performance data to characterize cultivated cardoon germplasm resources. *Scientia Horticulturae*, 127(3), 188–197. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2010.10.002>

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Lal, R.**, 2005, World crop residues production and implications of its use as a biofuel. *Environment International*, 31(4), 575–584. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.09.005>
- Lapuerta, M., Armas, O., Ballesteros, R., & Fernández, J.**, 2005, Diesel emissions from biofuels derived from Spanish potential vegetable oils. *Fuel*, 84(6 SPEC. ISS.), 773–780. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.11.010>
- Lehtomäki, A.**, 2006, Biogas Production from Energy Crops and Crop Residues. *Annimari Lehtomäki Biogas Production from Energy Crops and Crop Residues*. Science.
- Leng, L., Yang, P., Singh, S., Zhuang, H., Xu, L., Chen, W. H., ... Lee, P. H.**, 2018, A review on the bioenergetics of anaerobic microbial metabolism close to the thermodynamic limits and its implications for digestion applications. *Bioresource Technology*, 247(September 2017), 1095–1106. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.103>
- Lewandowski, I.**, 2016, *Biomass Production from Lignocellulosic Energy Crops*. *Encyclopedia of Applied Plant Sciences* (Second Edi, Vol. 3). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-394807-6.00171-4>
- Li, W., Ciais, P., Makowski, D., & Peng, S.**, 2018, Data descriptor: A global yield dataset for major lignocellulosic bioenergy crops based on field measurements. *Scientific Data*, 5, 1–10. <https://doi.org/10.1038/sdata.2018.169>
- Li, X., Shi, Y., Kong, W., Wei, J., Song, W., & Wang, S.**, 2022, Improving enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass by bio-coordinated physicochemical pretreatment—A review. *Energy Reports*, 8, 696–709. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2021.12.015>
- Liburdi, K., Emiliani Spinelli, S., Benucci, I., Lombardelli, C., & Esti, M.**, 2018, A preliminary study of continuous milk coagulation using *Cynara cardunculus* flower extract and calf rennet immobilized on magnetic particles. *Food Chemistry*, 239, 157–164. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.06.093>
- Ligero, P., Villaverde, J. J., Vega, A., & Bao, M.**, 2008, Pulping cardoon (*Cynara cardunculus*) with peroxyformic acid (MILOX) in one single stage. *Bioresource Technology*, 99(13), 5687–5693. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.10.028>

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Llorente, B. E., Obregón, W. D., Avilés, F. X., Caffini, N. O., & Vairo-Cavalli, S.,** 2014, Use of artichoke (*Cynara scolymus*) flower extract as a substitute for bovine rennet in the manufacture of Gouda-type cheese: Characterization of aspartic proteases. *Food Chemistry*, 159, 55–63. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.03.007>
- Llugany, M., Miralles, R., Corrales, I., Barceló, J., & Poschenrieder, C.,** 2012, *Cynara cardunculus* a potentially useful plant for remediation of soils polluted with cadmium or arsenic. *Journal of Geochemical Exploration*, 123, 122–127. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.06.016>
- Long, H., Li, X., Wang, H., & Jia, J.,** 2013, Biomass resources and their bioenergy potential estimation: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 26, 344–352. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.05.035>
- López-Bellido, L., Wery, J., & López-Bellido, R. J.,** 2014, Energy crops: Prospects in the context of sustainable agriculture. *European Journal of Agronomy*, 60, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.eja.2014.07.001>
- Lorenci Woiciechowski, A., Dalmas Neto, C. J., Porto de Souza Vandenberghe, L., de Carvalho Neto, D. P., Novak Sydney, A. C., Letti, L. A. J., ... Soccol, C. R.,** 2020, Lignocellulosic biomass: Acid and alkaline pretreatments and their effects on biomass recalcitrance – Conventional processing and recent advances. *Bioresource Technology*, 304(January), 122848. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122848>
- Lourenço, A., Neiva, D. M., Gominho, J., Curt, M. D., Fernández, J., Marques, A. V., & Pereira, H.,** 2015, Biomass production of four *Cynara cardunculus* clones and lignin composition analysis. *Biomass and Bioenergy*, 76, 86–95. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.03.009>
- Luo, Y., Li, Z., Li, X., Liu, X., Fan, J., Clark, J. H., & Hu, C.,** 2019, The production of furfural directly from hemicellulose in lignocellulosic biomass: A review. *Catalysis Today*, 319(June 2018), 14–24. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.06.042>
- Ma, S., Chen, B., Zeng, A., Li, Z., Tang, X., Sun, Y., ... Zeng, X.,** 2022, International Journal of Biological Macromolecules Chemical structure change of lignin extracted from bamboo biomass by maleic acid. *International Journal of Biological Macromolecules*, 221(August), 986–993. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.09.002>

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Machado, I., Cesio, M. V., & Pistón, M.,** 2017, In vitro bioaccessibility study of As, Cd, Cu, Fe, Ni, Pb and Zn from raw edible artichoke heads (*Cynara cardunculus* L. subsp. *Cardunculus*). *Microchemical Journal*, 133, 663–668. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.03.005>
- Machado, I., Dol, I., Rodríguez-Arce, E., Cesio, M. V., & Pistón, M.,** 2016, Comparison of different sample treatments for the determination of As, Cd, Cu, Ni, Pb and Zn in globe artichoke (*Cynara cardunculus* L. subsp. *Cardunculus*). *Microchemical Journal*, 128, 128–133. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2016.04.016>
- Malik, K., Sharma, P., Yang, Y., Zhang, P., Zhang, L., El-dalatony, M. M., ... Li, X.,** 2022, Industrial Crops & Products Lignocellulosic biomass for bioethanol: Insight into the advanced pretreatment and fermentation approaches. *Industrial Crops & Products*, 188(PA), 115569. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115569>
- Mañas, P., Castro, E., & De Las Heras, J.,** 2014, Application of treated wastewater and digested sewage sludge to obtain biomass from *Cynara cardunculus* L. *Journal of Cleaner Production*, 67(2014), 72–78. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.12.007>
- Mandim, F., Dias, M. I., Pinela, J., Barracosa, P., Ivanov, M., Stojković, D., ... Ferreira, I. C. F. R.,** 2020, Chemical composition and in vitro biological activities of cardoon (*Cynara cardunculus* L. var. *altilis* DC.) seeds as influenced by viability: Chemical prospection and bioactivity of cardoon seeds. *Food Chemistry*, 323(November 2019), 126838. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126838>
- Mandim, F., Petropoulos, S. A., Dias, M. I., Pinela, J., Kostic, M., Soković, M., ... Barros, L.,** 2021, Seasonal variation in bioactive properties and phenolic composition of cardoon (*Cynara cardunculus* var. *altilis*) bracts. *Food Chemistry*, 336(July 2020), 127744. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127744>
- Mao, C., Feng, Y., Wang, X., & Ren, G.,** 2015, Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45, 540–555. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.032>
- Mao, G., Huang, N., Chen, L., & Wang, H.,** 2018, Research on biomass energy and environment from the past to the future: A bibliometric analysis. *Science of the Total Environment*, 635, 1081–1090. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.173>

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Marushia, R. G., & Holt, J. S.,** 2006, The effects of habitat on dispersal patterns of an invasive thistle, *Cynara cardunculus*. *Biological Invasions*, 8(4), 577–593. <https://doi.org/10.1007/s10530-005-1601-6>
- Mauro, R. P., Sortino, O., Pesce, G. R., Agnello, M., Lombardo, S., Pandino, G., & Mauromicale, G.,** 2015, Exploitability of cultivated and wild cardoon as long-term, low-input energy crops. *Italian Journal of Agronomy*, 10(1), 44–46. <https://doi.org/10.4081/ija.2015.638>
- Mauromicale, G., Sortino, O., Pesce, G. R., Agnello, M., & Mauro, R. P.,** 2014, Suitability of cultivated and wild cardoon as a sustainable bioenergy crop for low input cultivation in low quality Mediterranean soils. *Industrial Crops and Products*, 57, 82–89. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.03.013>
- Mayer, F., Gerin, P. A., Noo, A., Lemaigre, S., Stilmant, D., Schmit, T., ... Delfosse, P.,** 2014, Assessment of energy crops alternative to maize for biogas production in the Greater Region. *Bioresource Technology*, 166, 358–367. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.05.054>
- Meegoda, J. N., Li, B., Patel, K., & Wang, L. B.,** 2018, A review of the processes, parameters, and optimization of anaerobic digestion. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 15(10). <https://doi.org/10.3390/ijerph15102224>
- Meneses-Quelal, W. O., Velázquez-Martí, B., Gaibor-Chávez, J., & Niño-Ruiz, Z.,** 2021, Biochemical potential of methane (BMP) of camelid waste and the Andean region agricultural crops. *Renewable Energy*, 168, 406–415. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.12.071>
- Menzel, T., Neubauer, P., & Junne, S.,** 2020, Role of microbial hydrolysis in anaerobic digestion. *Energies*, 13(21). <https://doi.org/10.3390/en13215555>
- Michalska, K., Bizukojć, M., & Ledakowicz, S.,** 2015, Pretreatment of energy crops with sodium hydroxide and cellulolytic enzymes to increase biogas production. *Biomass and Bioenergy*, 80, 213–221. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.05.022>
- Millati, R., Wikandari, R., Ariyanto, T., Putri, R. U., & Taherzadeh, M. J.,** 2020, Pretreatment technologies for anaerobic digestion of lignocelluloses and toxic feedstocks. *Bioresource Technology*, 304(October 2019), 122998. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122998>

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Mirmohamadsadeghi, S., Karimi, K., Azarbaijani, R., Parsa Yeganeh, L., Angelidaki, I., Nizami, A. S., ... Tabatabaei, M.,** 2021, Pretreatment of lignocelluloses for enhanced biogas production: A review on influencing mechanisms and the importance of microbial diversity. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 135(July 2020), 110173. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110173>
- Mohammad Rahmani, A., Gahlot, P., Moustakas, K., Kazmi, A. A., Shekhar Prasad Ojha, C., & Tyagi, V. K.,** 2022, Pretreatment methods to enhance solubilization and anaerobic biodegradability of lignocellulosic biomass (wheat straw): Progress and challenges. *Fuel*, 319(November 2021), 123726. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123726>
- Moissl-Eichinger, C., Pausan, M., Taffner, J., Berg, G., Bang, C., & Schmitz, R. A.,** 2018, Archaea Are Interactive Components of Complex Microbiomes. *Trends in Microbiology*, 26(1), 70–85. <https://doi.org/10.1016/j.tim.2017.07.004>
- Morato-Godino, A., Sánchez-Delgado, S., García-Hernando, N., & Soria-Verdugo, A.,** 2018, Pyrolysis of *Cynara cardunculus* L. samples – Effect of operating conditions and bed stage on the evolution of the conversion. *Chemical Engineering Journal*, 351(April), 371–381. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.06.114>
- Náthia-Neves, G., Berni, M., Dragone, G., Mussatto, S. I., & Forster-Carneiro, T.,** 2018, Anaerobic digestion process: technological aspects and recent developments. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 15(9), 2033–2046. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-1682-2>
- Nges, I. A., & Björnsson, L.,** 2012, High methane yields and stable operation during anaerobic digestion of nutrient-supplemented energy crop mixtures. *Biomass and Bioenergy*, 47, 62–70. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.10.002>
- Nie, Y., Cai, W., Wang, C., Huang, G., Ding, Q., Yu, L., ... Ji, D.,** 2019, Assessment of the potential and distribution of an energy crop at 1-km resolution from 2010 to 2100 in China – The case of sweet sorghum. *Applied Energy*, 239(January), 395–407. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.01.214>

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Nkoa, R.**, 2014, Agricultural benefits and environmental risks of soil fertilization with anaerobic digestates: A review. *Agronomy for Sustainable Development*, 34(2), 473–492. <https://doi.org/10.1007/s13593-013-0196-z>
- Oliveira, I., Gominho, J., Diberardino, S., & Duarte, E.**, 2012, Characterization of *Cynara cardunculus* L. stalks and their suitability for biogas production. *Industrial Crops and Products*, 40(1), 318–323. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.03.029>
- Oriez, V., Peydecastaing, J., & Pontalier, P. Y.**, 2019, Lignocellulosic biomass fractionation by mineral acids and resulting extract purification processes: Conditions, yields, and purities. *Molecules*, 24(23). <https://doi.org/10.3390/molecules24234273>
- Ozcan, M., Öztürk, S., & Oguz, Y.**, 2015, Potential evaluation of biomass-based energy sources for Turkey. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 18(2), 178–184. <https://doi.org/10.1016/j.jestch.2014.10.003>
- Ozturk, M., Saba, N., Altay, V., Iqbal, R., Hakeem, K. R., Jawaid, M., & Ibrahim, F. H.**, 2017, Biomass and bioenergy: An overview of the development potential in Turkey and Malaysia. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79(May), 1285–1302. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.111>
- Pan, X., Zhao, L., Li, C., Angelidaki, I., Lv, N., Ning, J., ... Zhu, G.**, 2021, Deep insights into the network of acetate metabolism in anaerobic digestion: focusing on syntrophic acetate oxidation and homoacetogenesis. *Water Research*, 190, 116774. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116774>
- Panwar, N. L., Kaushik, S. C., & Kothari, S.**, 2011, Role of renewable energy sources in environmental protection: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(3), 1513–1524. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.11.037>
- Papazoglou, E. G.**, 2011, Responses of *Cynara cardunculus* L. to single and combined cadmium and nickel treatment conditions. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 74(2), 195–202. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2010.06.026>
- Pari, L., Alfano, V., Mattei, P., & Santangelo, E.**, 2017, Pappi of cardoon (*Cynara cardunculus* L.): The use of wetting during the harvesting aimed at recovering for the biorefinery. *Industrial Crops and Products*, 108(April), 722–728. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.07.037>

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Pari, L., Del Giudice, A., Pochi, D., Gallucci, F., & Santangelo, E.,** 2016, An innovative flexible head for the harvesting of cardoon (*Cynara cardunculus* L.) in stony lands. *Industrial Crops and Products*, 94, 471–479. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.09.005>
- Paritosh, K., Yadav, M., Kesharwani, N., Pareek, N., Parthiba Karthyikeyan, O., Balan, V., & Vivekanand, V.,** 2021, Strategies to improve solid state anaerobic bioconversion of lignocellulosic biomass: an overview. *Bioresource Technology*, 331(January), 125036. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125036>
- Park, Y. C., & Kim, J. S.,** 2012, Comparison of various alkaline pretreatment methods of lignocellulosic biomass. *Energy*, 47(1), 31–35. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.08.010>
- Paschalidou, A., Tsatiris, M., Kitikidou, K., & Papadopoulou, C.,** 2018, *Using energy crops for biofuels or food: The choice. Green Energy and Technology*. https://doi.org/10.1007/978-3-319-63943-7_5
- Paudel, S. R., Banjara, S. P., Choi, O. K., Park, K. Y., Kim, Y. M., & Lee, J. W.,** 2017, Pretreatment of agricultural biomass for anaerobic digestion: Current state and challenges. *Bioresource Technology*, 245(July), 1194–1205. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.182>
- Paul, S., & Dutta, A.,** 2018, Challenges and opportunities of lignocellulosic biomass for anaerobic digestion. *Resources, Conservation and Recycling*, 130(November 2017), 164–174. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.12.005>
- Pesce, G. R., Fernandes, M. C., & Mauromicale, G.,** 2020, Globe artichoke crop residues and their potential for bioethanol production by dilute acid hydrolysis. *Biomass and Bioenergy*, 134(February), 105471. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105471>
- Peter, C., Helming, K., & Nendel, C.,** 2017, Do greenhouse gas emission calculations from energy crop cultivation reflect actual agricultural management practices? – A review of carbon footprint calculators. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67, 461–476. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.059>

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Petropoulos, S. A., Pereira, C., Tzortzakis, N., Barros, L., & Ferreira, I. C. F. R.,** 2018, Nutritional value and bioactive compounds characterization of plant parts from cynara cardunculus L. (asteraceae) cultivated in central Greece. *Frontiers in Plant Science*, 9(April), 1–12. <https://doi.org/10.3389/fpls.2018.00459>
- Petropoulos, S., Fernandes, Â., Pereira, C., Tzortzakis, N., Vaz, J., Soković, M., ... Ferreira, I. C. F. R.,** 2019, Bioactivities, chemical composition and nutritional value of Cynara cardunculus L. seeds. *Food Chemistry*, 289(November 2018), 404–412. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.03.066>
- Piscioneri, I., Sharma, N., Baviello, G., & Orlandini, S.,** 2000, Promising industrial energy crop, Cynara cardunculus: A potential source for biomass production and alternative energy. *Energy Conversion and Management*, 41(10), 1091–1105. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(99\)00135-1](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(99)00135-1)
- Raccuia, S. A., & Melilli, M. G.,** 2007, Biomass and grain oil yields in Cynara cardunculus L. genotypes grown in a Mediterranean environment. *Field Crops Research*, 101(2), 187–197. <https://doi.org/10.1016/j.fcr.2006.11.006>
- Rajendran, K., Aslanzadeh, S., & Taherzadeh, M. J.,** 2012, *Household biogas digesters-A review. Energies* (Vol. 5). <https://doi.org/10.3390/en5082911>
- Raud, M., Kikas, T., Sippula, O., & Shurpali, N. J.,** 2019, Potentials and challenges in lignocellulosic biofuel production technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 111(July 2018), 44–56. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.05.020>
- Review, B., & Kusch-brandt, S.,** 2019, Urban Renewable Energy on the Upswing : REN21 ' s “ Renewables 2019 Global Status Report ,” 1–5.
- Rodias, E. C., Lampridi, M., Sopegno, A., Berruto, R., Banias, G., Bochtis, D. D., & Busato, P.,** 2019, Optimal energy performance on allocating energy crops. *Biosystems Engineering*, 181, 11–27. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2019.02.007>
- Rubežius, M., Bleizgys, R., Venslauskas, K., & Navickas, K.,** 2020, Influence of biological pretreatment of poultry manure on biochemical methane potential and ammonia emission. *Biomass and Bioenergy*, 142(April). <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105815>

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ruf, T., & Emmerling, C.,** 2018, Site-adapted production of bioenergy feedstocks on poorly drained cropland through the cultivation of perennial crops. A feasibility study on biomass yield and biochemical methane potential. *Biomass and Bioenergy*, 119(September), 429–435. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.10.007>
- Ruíz-Baltazar, Á. de J., Reyes-López, S. Y., Mondragón-Sánchez, M. de L., Estevez, M., Hernández-Martínez, A. R., & Pérez, R.,** 2018, Biosynthesis of Ag nanoparticles using *Cynara cardunculus* leaf extract: Evaluation of their antibacterial and electrochemical activity. *Results in Physics*, 11(August), 1142–1149. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.11.032>
- Saif, I., Salama, E. S., Usman, M., Lee, D. S., Malik, K., Liu, P., & Li, X.,** 2021, Improved digestibility and biogas production from lignocellulosic biomass: Biochar addition and microbial response. *Industrial Crops and Products*, 171(July), 113851. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113851>
- Saleem, M.,** 2022, Possibility of utilizing agriculture biomass as a renewable and sustainable future energy source. *Heliyon*, 8(2), e08905. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e08905>
- Sanz, M., Mauri, P. V., Curt, M. D., Sánchez, J., García-Müller, M., Plaza, A., & Fernández, J.,** 2016, Effect of plant density on biomass yield of *Cynara cardunculus*. *Acta Horticulturae*, 1147, 385–391. <https://doi.org/10.17660/ActaHortic.2016.1147.54>
- Scapini, T., dos Santos, M. S. N., Bonatto, C., Wancura, J. H. C., Mulinari, J., Camargo, A. F., ... Treichel, H.,** 2021, Hydrothermal pretreatment of lignocellulosic biomass for hemicellulose recovery. *Bioresource Technology*, 342(September). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126033>
- Schmidt, T., Fernando, A. L., Monti, A., & Rettenmaier, N.,** 2015, Life Cycle Assessment of Bioenergy and Bio-Based Products from Perennial Grasses Cultivated on Marginal Land in the Mediterranean Region. *Bioenergy Research*, 8(4), 1548–1561. <https://doi.org/10.1007/s12155-015-9691-1>
- Schnürer, A., Bohn, I., & Moestedt, J.,** 2016, Protocol for Start-Up and Operation of CSTR Biogas Processes, (June), 171–200. https://doi.org/10.1007/8623_2016_214

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Sengo, I., Gominho, J., d'Orey, L., Martins, M., d'Almeida-Duarte, E., Pereira, H., & Ferreira-Dias, S., 2010, Response surface modeling and optimization of biodiesel production from *Cynara cardunculus* oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 112(3), 310–320. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200900135>
- Serrano, D., Kwapinska, M., Horvat, A., Sánchez-Delgado, S., & Leahy, J. J., 2016, *Cynara cardunculus* L. gasification in a bubbling fluidized bed: The effect of magnesite and olivine on product gas, tar and gasification performance. *Fuel*, 173, 247–259. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.01.051>
- Shallan, M. A., Ali, M. A., Meshrf, W. A., & Marrez, D. A., 2020, In vitro antimicrobial, antioxidant and anticancer activities of globe artichoke (*Cynara cardunculus* var. *scolymus* L.) bracts and receptacles ethanolic extract. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 29(August), 101774. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2020.101774>
- Shatalov, A. A., & Pereira, H., 2014, Dissolving grade eco-clean cellulose pulps by integrated fractionation of cardoon (*Cynara cardunculus* L.) stalk biomass. *Chemical Engineering Research and Design*, 92(11), 2640–2648. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.01.007>
- Sheng, Y., Lam, S. S., Wu, Y., Ge, S., Wu, J., Cai, L., ... Xia, C., 2021, Enzymatic conversion of pretreated lignocellulosic biomass: A review on influence of structural changes of lignin. *Bioresource Technology*, 324(December 2020), 124631. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124631>
- Smith, D. J., Current, D., Schulman, C., & Easter, K. W., 2018, Willingness to produce perennial bioenergy crops: A contingent supply approach. *Biomass and Bioenergy*, 117(June), 161–172. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.06.018>
- Solano, M. L., Manzanedo, E., Concheso, R., Curt, M. D., Sanz, M., & Fernández, J., 2010, Potassium fertilisation and the thermal behaviour of *Cynara cardunculus* L. *Biomass and Bioenergy*, 34(10), 1487–1494. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.04.025>
- Solarte-Toro, J. C., Romero-García, J. M., Martínez-Patiño, J. C., Ruiz-Ramos, E., Castro-Galiano, E., & Cardona-Alzate, C. A., 2019a, Acid pretreatment of lignocellulosic biomass for energy vectors production: A review focused on operational conditions and techno-economic assessment for bioethanol production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 107(October 2018), 587–601. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.02.024>

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Solarte-Toro, J. C., Romero-García, J. M., Martínez-Patiño, J. C., Ruiz-Ramos, E., Castro-Galiano, E., & Cardona-Alzate, C. A.,** 2019b, Acid pretreatment of lignocellulosic biomass for energy vectors production: A review focused on operational conditions and techno-economic assessment for bioethanol production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 107(March), 587–601. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.02.024>
- Sorrentino, M. C., Capozzi, F., Amitrano, C., Giordano, S., Arena, C., & Spagnuolo, V.,** 2018, Performance of three cardoon cultivars in an industrial heavy metal-contaminated soil: Effects on morphology, cytology and photosynthesis. *Journal of Hazardous Materials*, 351(December 2017), 131–137. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.02.044>
- Spence, A., Blanco Madrigal, E., Patil, R., & Bajón Fernández, Y.,** 2019, Evaluation of anaerobic digestibility of energy crops and agricultural by-products. *Bioresource Technology Reports*, 5(November 2018), 243–250. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2018.11.004>
- Stafford, D. A.,** 1982, The effects of mixing and volatile fatty acid concentrations on anaerobic digester performance. *Biomass*, 2(1), 43–55. [https://doi.org/10.1016/0144-4565\(82\)90006-3](https://doi.org/10.1016/0144-4565(82)90006-3)
- Stolarski, Mariusz J., Krzyżaniak, M., Warmiński, K., Tworkowski, J., & Szczukowski, S.,** 2017, Perennial herbaceous crops as a feedstock for energy and industrial purposes: Organic and mineral fertilizers versus biomass yield and efficient nitrogen utilization. *Industrial Crops and Products*, 107(September), 244–259. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.05.059>
- Stolarski, Mariusz J., Krzyżaniak, M., Warmiński, K., Tworkowski, J., Szczukowski, S., Olba-Zięty, E., & Gołaszewski, J.,** 2017, Energy efficiency of perennial herbaceous crops production depending on the type of digestate and mineral fertilizers. *Energy*, 134, 50–60. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.05.195>
- Stolarski, Mariusz J., Śnieg, M., Krzyżaniak, M., Tworkowski, J., & Szczukowski, S.,** 2018, Short rotation coppices, grasses and other herbaceous crops: Productivity and yield energy value versus 26 genotypes. *Biomass and Bioenergy*, 119(September), 109–120. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.09.014>
- Stolarski, Mariusz Jerzy, Warmiński, K., Krzyżaniak, M., Olba-Zięty, E., & Akincza, M.,** 2020a, Bioenergy technologies and biomass potential vary in Northern European countries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 133(September). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110238>

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Stolarski, Mariusz Jerzy, Warmiński, K., Krzyżaniak, M., Olba-Zięty, E., & Akincza, M., 2020b,** Bioenergy technologies and biomass potential vary in Northern European countries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 133(January). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110238>
- Sun, H., Cui, X., Li, R., Guo, J., & Dong, R., 2021,** Ensiling process for efficient biogas production from lignocellulosic substrates: Methods, mechanisms, and measures. *Bioresource Technology*, 342(August), 125928. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125928>
- Surendra, K. C., Ogoshi, R., Reinhardt-Hanisch, A., Oechsner, H., Zaleski, H. M., Hashimoto, A. G., & Khanal, S. K., 2018,** Anaerobic digestion of high-yielding tropical energy crops for biomethane production: Effects of crop types, locations and plant parts. *Bioresource Technology*, 262(February), 194–202. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.04.062>
- Surendra, K. C., Takara, D., Hashimoto, A. G., & Khanal, S. K., 2014,** Biogas as a sustainable energy source for developing countries: Opportunities and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 31, 846–859. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.12.015>
- Testa, R., Foderà, M., Di Trapani, A. M., Tudisca, S., & Sgroi, F., 2016,** Giant reed as energy crop for Southern Italy: An economic feasibility study. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58(2016), 558–564. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.123>
- Tezer, Ö., Karabağ, N., Öngen, A., Çolpan, C. Ö., & Ayol, A., 2022,** Biomass gasification for sustainable energy production: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(34), 15419–15433. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.02.158>
- Thamizhakaran Stanley, J., Thanarasu, A., Senthil Kumar, P., Periyasamy, K., Raghunandhakumar, S., Periyaraman, P., ... Subramanian, S., 2022,** Potential pre-treatment of lignocellulosic biomass for the enhancement of biomethane production through anaerobic digestion- A review. *Fuel*, 318(May 2021), 123593. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123593>
- Tilvikiene, V., Kadziulienė, Z., Liaudanskienė, I., Zvicevicius, E., Cerniauskiene, Z., Cipliene, A., ... Baltrusaitis, J., 2020,** The quality and energy potential of introduced energy crops in northern part of temperate climate zone. *Renewable Energy*, 151, 887–895. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.11.080>

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Toklu, E.**, 2017, Biomass energy potential and utilization in Turkey. *Renewable Energy*, 107, 235–244. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.02.008>
- Torres, C. M., Ríos, S. D., Torras, C., Salvadó, J., Mateo-Sanz, J. M., & Jiménez, L.**, 2013, Sustainability analysis of biodiesel production from *Cynara Cardunculus* crop. *Fuel*, 111, 535–542. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.04.021>
- Üçtuğ, F. G., & Azapagic, A.**, 2018, Environmental impacts of small-scale hybrid energy systems: Coupling solar photovoltaics and lithium-ion batteries. *Science of the Total Environment*, 643, 1579–1589. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.290>
- Valenti, F., Zhong, Y., Sun, M., Porto, S. M. C., Toscano, A., Dale, B. E., ... Liao, W.**, 2018, Anaerobic co-digestion of multiple agricultural residues to enhance biogas production in southern Italy. *Waste Management*, 78, 151–157. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.05.037>
- Vavilin, V. A., & Lokshina, L. Y.**, 1996, Modeling of volatile fatty acids degradation kinetics and evaluation of microorganism activity. *Bioresource Technology*, 57(1), 69–80. [https://doi.org/10.1016/0960-8524\(96\)00052-1](https://doi.org/10.1016/0960-8524(96)00052-1)
- Vijay, V., Kapoor, R., Singh, P., Hiloidhari, M., & Ghosh, P.**, 2022, Sustainable utilization of biomass resources for decentralized energy generation and climate change mitigation: A regional case study in India. *Environmental Research*, 212(PB), 113257. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113257>
- Wang, C., Yang, J., Wen, J., Bian, J., Li, M., Peng, F., & Sun, R.**, 2019, Structure and distribution changes of Eucalyptus hemicelluloses during hydrothermal and alkaline pretreatments. *International Journal of Biological Macromolecules*, 133, 514–521. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.04.127>
- Wang, Y., Fan, C., Hu, H., Li, Y., Sun, D., Wang, Y., & Peng, L.**, 2016, Genetic modification of plant cell walls to enhance biomass yield and biofuel production in bioenergy crops. *Biotechnology Advances*, 34(5), 997–1017. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2016.06.001>
- Weiland, P.**, 2003, Production and energetic use of biogas from energy crops and wastes in Germany. *Applied Biochemistry and Biotechnology - Part A Enzyme Engineering and Biotechnology*, 109(1–3), 263–274. <https://doi.org/10.1385/ABAB:109:1-3:263>

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Weiland, P., 2010, Biogas production: Current state and perspectives. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 85(4), 849–860. <https://doi.org/10.1007/s00253-009-2246-7>
- Wolfaardt, F. J., Leite Fernandes, L. G., Cangussu Oliveira, S. K., Duret, X., Görgens, J. F., & Lavoie, J. M., 2021, Recovery approaches for sulfuric acid from the concentrated acid hydrolysis of lignocellulosic feedstocks: A mini-review. *Energy Conversion and Management: X*, 10(January). <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2020.100074>
- World Bioenergy Association, 2019, Global Bioenergy Statistics 2019 World Bioenergy Association, 58. Retrieved from https://worldbioenergy.org/uploads/191129_WBA_GBS_2019_HQ.pdf
- Wu, Y., Zhao, F., Liu, S., Wang, L., Qiu, L., Alexandrov, G., & Jothiprakash, V., 2018, Bioenergy production and environmental impacts. *Geoscience Letters*, 5(1). <https://doi.org/10.1186/s40562-018-0114-y>
- Xie, S., Frost, J. P., Lawlor, P. G., Wu, G., & Zhan, X., 2011, Effects of thermo-chemical pre-treatment of grass silage on methane production by anaerobic digestion. *Bioresource Technology*, 102(19), 8748–8755. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.07.078>
- Xu, C. C., Liao, B., Pang, S., Nazari, L., Mahmood, N., Tushar, M. S. H. K., ... Ray, M. B., 2018, Biomass Energy. *Comprehensive Energy Systems*, 1–5, 770–794. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809597-3.00121-8>
- Yang, C., Kwon, H., Bang, B., Jeong, S., & Lee, U., 2022, Role of biomass as low-carbon energy source in the era of net zero emissions. *Fuel*, 328(June), 125206. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125206>
- Yang, G., Li, Y., Zhen, F., Xu, Y., Liu, J., Li, N., ... Zhang, L., 2021, Biochemical methane potential prediction for mixed feedstocks of straw and manure in anaerobic co-digestion. *Bioresource Technology*, 326(December 2020), 124745. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.124745>
- Yu, J., Paterson, N., Blamey, J., & Millan, M., 2017, Cellulose, xylan and lignin interactions during pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Fuel*, 191, 140–149. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.11.057>

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Yuan, J. M., Li, H., Xiao, L. P., Wang, T. P., Ren, W. F., Lu, Q., & Sun, R. C.,** 2022, Valorization of lignin into phenolic compounds via fast pyrolysis: Impact of lignin structure. *Fuel*, 319(February), 123758. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123758>
- Yue, Z., Sun, L. L., Sun, S. N., Cao, X. F., Wen, J. L., & Zhu, M. Q.,** 2022, Structure of corn bran hemicelluloses isolated with aqueous ethanol solutions and their potential to produce furfural. *Carbohydrate Polymers*, 288(March), 119420. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119420>
- Zabaniotou, A., Bitou, P., Kanellis, T., Manara, P., & Stavropoulos, G.,** 2014, Investigating Cynara C. biomass gasification producer gas suitability for CHP, second generation biofuels, and H₂ production. *Industrial Crops and Products*, 61, 308–316. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.07.017>
- Zafar, M. W., Sinha, A., Ahmed, Z., Qin, Q., & Zaidi, S. A. H.,** 2021, Effects of biomass energy consumption on environmental quality: The role of education and technology in Asia-Pacific Economic Cooperation countries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 142(October 2020), 110868. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110868>
- Zayed, A., Serag, A., & Farag, M. A.,** 2020, Cynara cardunculus L.: Outgoing and potential trends of phytochemical, industrial, nutritive and medicinal merits. *Journal of Functional Foods*, 69(March), 103937. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2020.103937>
- Zegada-Lizarazu, W., & Monti, A.,** 2011, Energy crops in rotation. A review. *Biomass and Bioenergy*, 35(1), 12–25. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.08.001>
- Zhang, J., Wang, Y., Du, X., & Qu, Y.,** 2020, Selective removal of lignin to enhance the process of preparing fermentable sugars and platform chemicals from lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 303(January), 122846. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122846>
- Zhang, R., Liu, F., Liu, H., & Zhang, D.,** 2018, Pretreatment of Corn Stover with Diluted Nitric Acid for the Enhancement of Acidogenic Fermentation. *Energy and Fuels*, 32(1), 425–430. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02596>
- Zhang, R., Lu, X., Sun, Y., Wang, X., & Zhang, S.,** 2011, Modeling and optimization of dilute nitric acid hydrolysis on corn stover. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 86(2), 306–314. <https://doi.org/10.1002/jctb.2529>

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Zhao, Y., Xu, C., Ai, S., Wang, H., Gao, Y., Yan, L., ... Wang, W.,** 2019, Biological pretreatment enhances the activity of functional microorganisms and the ability of methanogenesis during anaerobic digestion. *Bioresource Technology*, 290(April), 121660. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121660>
- Zheng, Y., Zhao, J., Xu, F., & Li, Y.,** 2014, Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production. *Progress in Energy and Combustion Science*, 42(1), 35–53. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2014.01.001>
- Zhu, H., Han, Z., Cheng, J. H., & Sun, D. W.,** 2022, Modification of cellulose from sugarcane (*Saccharum officinarum*) bagasse pulp by cold plasma: Dissolution, structure and surface chemistry analysis. *Food Chemistry*, 374(November 2021), 131675. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131675>
- Zhu, J., Wan, C., & Li, Y.,** 2010, Enhanced solid-state anaerobic digestion of corn stover by alkaline pretreatment. *Bioresource Technology*, 101(19), 7523–7528. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.04.060>
- Zikiou, A., Esteves, A. C., Esteves, E., Rosa, N., Gomes, S., Louro Martins, A. P., ... Barros, M.,** 2020, Algerian cardoon flowers express a large spectrum of coagulant enzymes with potential applications in cheesemaking. *International Dairy Journal*, 105, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2020.104689>
- Zou, S., & Kang, D.,** 2018, Relationship between anaerobic digestion characteristics and biogas production under composting pretreatment. *Renewable Energy*, 125, 485–494. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.02.112>

TEŞEKKÜR

Doktora sürecim ve tez çalışmalarım boyunca bilgi birikimi ve deneyimlerini paylaşan, tez materyali ve konusunun belirlenmesinde büyük katkısı bulunan, her türlü desteği hiçbir zaman esirgemeyen çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Günnur KOÇAR'a en yürekten teşekkürlerimi bir borç bilirim. Ayrıca, deneysel ve teorik araştırmalarım boyunca bilgi birikimi ve yol göstericiliğini esirgemeyen çok değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Ahmet ERYAŞAR'a ve tez izlemelerim boyunca deneysel ve teorik olarak çalışmalarına yön veren değerli hocam Prof. Dr. İlgi KARAPINAR'a çok teşekkür ederim.

Tez çalışmalarını yürüttüğüm süre boyunca bilgi birikimi ve yardımlarını esirgemeyen Öğr. Gör. Asiye Gül BAYRAKÇI ÖZDİNGİŞ ve Araş. Gör. Şefik ARICI'ya, laboratuvar analizlerim ve deneysel çalışmalarım boyunca yardıma ihtiyacım olduğu her anımda yanımda olan ve desteğini esirgemeyen BESTMER ekibinden Gözde ŞEN ŞİMŞİR, Nedret KERET ve tüm arkadaşlarıma çok teşekkür ederim. Ayrıca, tez çalışmalarım boyunca moral, motivasyon ve destekleriyle her zaman yanımda olup beni yüreklendiren Climate Solutions ailesine ve tüm bu süreçte yanımda olan ve isimlerini buraya sığdıramadığım tüm arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Eğitim ve öğretim hayatım boyunca maddi-manevi desteklerini esirgemeyen, her türlü kararımdayanımda olduklarını bildiğim ve bugünlere gelmemde büyük emeği olan canım annem Sıdika GÜNDOĞAN, canım ağabeyim Berat GÜNDOĞAN ve tüm aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Sahip olduğu yaşam deneyimi ve felsefesini birlikte olduğumuz süre boyunca bizlerle paylaşan, torunu olmaktan hayatım boyunca gurur duyacağım ve sevgisini her zaman kalbimde hissedeceğim biricik dedem Ali ÇETİNKAYA'yı sevgi ve özlemlerle anarak en içten teşekkürlerimi sunarım.

ÖZGEÇMİŞ

Beril GÜNDOĞAN, 2012 yılında Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü'nden mezun oldu. 2013 yılında Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Zooloji Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başlayarak 2015 yılında mezun oldu. Yüksek lisans eğitimi boyunca farklı okullarda ücretli öğretmenlik yaptı. 2015-2016 yılları arasında özel bir tüp bebek merkezinde 'Biyolog' olarak görev yaptı.

2017 yılında Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Güneş Enerjisi Enstitüsü, Enerji Teknolojileri Anabilim Dalı'nda Prof. Dr. Günnur KOÇAR'ın danışmanlığında doktora programına başladı. Doktoraya başladığı yıl YÖK 100/200 Doktora Bursu'nu kazandı. 2018-2021 yılları arasında Ege Üniversitesi Biyokütle Enerji Sistemleri ve Teknolojileri Uygulama ve Araştırma Merkezi (BESTMER)'nde bursiyer öğrenci olarak görev aldı. Doktora sürecinin bir kısmında özel ders öğretmenliğine devam etti. "Biyokimyasal/Termokimyasal Hibrit Biyokütle Enerji Üretim Teknolojilerinin Kullanımıyla, Sıfır Atıklı, Düşük Üretim Maliyetli, Esnek Üretim Sistemli Modern Seraların Geliştirilmesi" başlıklı TAGEM projesinde araştırmacı olarak görev aldı. Tez çalışmaları kapsamında derlenen 'Potential Usability of *Cynara cardunculus* L. Residues in Biogas Production in Various Regions of Turkey' başlıklı makalesi BioEnergy Research dergisinde Şubat 2022'de yayımlanmıştır. 2022 yılında CS Climate Solutions Danışmanlık A.Ş.'de 'Proje Geliştiricisi' olarak göreve başladı ve şuanda çalışmalarına devam etmektedir.