

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

**SERA ATIKLARINDAN BİYOGAZ ÜRETİM POTANSİYELİNE  
HİDRODİNAMİK KAVİTASYON DESTEKLİ NaOH ÖN ARITMA VE  
ENZİMATİK HİDROLİZ PROSESLERİNİN ETKİLERİNİN BELİRLENMESİ**

**Burçin SEZEK TIRAŞ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**2017**

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

**SERA ATIKLARINDAN BİYOGAZ ÜRETİM POTANSİYELİNE**  
**HİDRODİNAMİK KAVİTASYON DESTEKLİ NaOH ÖN ARITMA VE**  
**ENZİMATİK HİDROLİZ PROSESLERİNİN ETKİLERİNİN BELİRLENMESİ**

**Burçin SEZEK TIRAŞ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**Bu tez Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi tarafından FYL-2015-624 nolu proje ve TÜBİTAK (Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu) tarafından “2210-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yüksek Lisans Burs Programı” ile desteklenmiştir.**

**2017**

T.C.  
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SERA ATIKLARINDAN BİYOGAZ ÜRETİM POTANSİYELİNE  
HİDRODİNAMİK KAVİTASYON DESTEKLİ NaOH ÖN ARITMA VE  
ENZİMATİK HİDROLİZ PROSESLERİNİN ETKİLERİNİN BELİRLENMESİ

Burçin SEZEK TIRAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez 17.03/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği/Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Bülent KESKİNLER

Prof. Dr. Ayşe MUHAMMETOĞLU

Doç. Dr. N. Altınay PERENDECİ (Danışman)



## ÖZET

# SERA ATIKLARINDAN BİYOGAZ ÜRETİM POTANSİYELİNE HİDRODİNAMİK KAVİTASYON DESTEKLİ NaOH ÖN ARITMA VE ENZİMATİK HİDROLİZ PROSESLERİNİN ETKİLERİNİN BELİRLENMESİ

**Burçin SEZEK TIRAŞ**

**Yüksek Lisans Tezi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Doç. Dr. N. Altınay PERENDECİ**

**Mart 2017, 167 Sayfa**

Bu tez kapsamında, ülkemizde tarımsal faaliyetler sonucu büyük miktarda açığa çıkan ve enerji üretim potansiyeline sahip lignoselülozik kökenli sera atıklarına hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma ve enzimatik hidroliz uygulanılarak biyogaz üretimine olan etkileri incelenmiş ve proses optimizasyonları yapılmıştır.

Bu kapsamda öncelikle lignoselülozik kökenli sera atıkları karışım numunesinin karakterizasyonu toplam katı madde, uçucu katı madde, toplam kjeldahl azotu, protein, çözülmüş kimyasal oksijen ihtiyacı, çözülmüş şeker, ekstrakte olabilen madde ve yağ (lipid), Van Soest Fraksiyonu (selüloz, hemiselüloz, lignin, çözülmüş madde) ve elementel analiz yoluyla belirlenmiştir. Sera atıkları karışım numunesinin C, H, N ve S'den oluşan elementel analiz sonuçları sırasıyla %35,20, %5,73, %2,25 ve %0 olarak bulunmuştur. Sera atıkları karışım numunesinin Van Soest bileşenleri çözümler madde fraksiyonu, selüloz, hemiselüloz ve lignin miktarları ise sırasıyla %37,83, %30,51, %10,54 ve %21,12 olarak tespit edilmiştir. Elementel analiz ve Van Soest analiz sonuçları sera atıklarının biyogaz üretimi açısından uygun atık organik materyal olduğunu göstermektedir.

Hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma prosesi, seçilen bağımsız değişkenlerin, bağımlı değişkenler üzerindeki etkileri yoluyla incelenmiştir. Hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma prosesi üzerinde etkisi olabilecek bağımsız değişkenler, NaOH konsantrasyonu (%0-1), kavitasyon sayısı (0,6-0,7) ve reaksiyon süresi (60-300 dk.) olarak belirlenmiştir. İncelenen bağımlı değişkenler ise çKOİ konsantrasyonu, çŞeker konsantrasyonu ve biyokimyasal metan potansiyeli (BMP) olarak tespit edilmiştir. Bağımsız değişkenlerin bağımlı değişkenler üzerindeki etkisinin incelenmesinde istatistiksel cevap yüzey yöntemi (CYY) içerisinde yer alan merkezi kompozit tasarım (MKT) metodu kullanılmış ve MKT ön arıtma denemeleri yapılmış, çKOİ, çŞeker değişimi ve BMP değişimi için modeller kurulmuş ve modellerin geçerlilikleri ANOVA testi ile incelenmiştir. çKOİ, çŞeker değişimi ve BMP değişimi modellerine ait regresyon katsayıları sırasıyla 0,7302, 0,8750 ve 0,2636 olarak hesaplanmıştır. ANOVA testi sonunda BMP değişimi modeli önemli bulunmasına rağmen düşük regresyon katsayısı ile sonuçlanmıştır. Hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma MKT denemeleri sonucunda, reaksiyon süresi ve kavitasyon sayısındaki artışın çKOİ ve çŞeker konsantrasyonunu olumsuz etkilediği tespit edilmiştir. NaOH konsantrasyonundaki artış çŞeker değişimini olumsuz etkilerken, düşük kavitasyon sayısı ve düşük reaksiyon süresinde NaOH konsantrasyonundaki artış çKOİ değişimine olumlu yönde etki etmiştir. Hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtmanın BMP üzerinde genel olarak olumsuz etkisi olduğu sonucuna varılmıştır. BMP değerlerinde en fazla artış

NaOH konsantrasyonunun ve kavitasyon sayısının arttırılması ile elde edilirken, BMP değerlerinde en fazla azalma ise 180 dk. reaksiyon süresi ve 0,65 kavitasyon sayısının uygulandığı numunede gerçekleşmiştir.

BMP üretiminin arttırılmasının amaçlandığı tez kapsamında çKOİ, çŞeker ve BMP'nin farklı davranışları nedeniyle hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma proses optimizasyonunda farklı çözüm önerileri değerlendirilmiştir. çKOİ, çŞeker değişimi ve BMP değişimi için oluşturulan modeller kullanılarak hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma proses optimizasyonu proses maliyeti ve maksimum metan üretimi kriterlerine göre yapılmıştır. Proses maliyeti dikkate alınarak yapılan optimizasyonunda optimum ön arıtmanın %0 NaOH konsantrasyonu, 0,7 kavitasyon sayısı ve 90 dk. reaksiyon süresi koşullarında, maksimum BMP üretimi için yapılan optimizasyonda ise optimum ön arıtmanın %0,44 NaOH konsantrasyonu, 0,7 kavitasyon sayısı ve 180 dk. reaksiyon süresi koşullarında sağlandığı tespit edilmiştir. Maliyet açısından ekonomik hidrodinamik kavitasyon ön arıtma prosesinin optimizasyon çözümü için model tarafından çKOİ, çŞeker değişimi, ve BMP değişimi değerleri sırasıyla 149,919 mgKOİ/gUKM, -%0,11 ve %8,43 olarak tahmin edilmiştir. Validasyon deneyi sonucunda çKOİ, çŞeker değişimi ve BMP değişimi değerleri sırasıyla 155,52 mgKOİ/gUKM, -%2,84 ve -%6,90 olarak bulunmuştur. Maksimum BMP üretimi amacıyla yapılan hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma prosesinin optimizasyon çözümü için model tarafından çKOİ, çŞeker değişimi, BMP değişimi değerleri ise sırasıyla 145,09 mgKOİ/gUKM -%15,13 ve %25,94 olarak tahmin edilmiştir. Validasyon deneyi sonucunda çKOİ, çŞeker değişimi ve BMP değişimi değerleri sırasıyla 148,20 mgKOİ/gUKM, -%8,58 ve %0,97 olarak tespit edilmiştir. Her iki optimizasyon için bağımlı değişkenlerden çKOİ'nin tahmin edilen ve validasyon deneyi sonrasında tespit edilen değerleri birbirine yakın bulunmuştur. Bununla birlikte, bağımlı değişkenlerden çŞeker değişimi ve BMP değişiminin validasyon deneyi sonrasında tespit edilen değerleri, tahmin edilen değerlerine yakın değildir. BMP değişimi için düşük tahmin sonucunun modelin düşük regresyon katsayısı ile tanımlanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Hidrodinamik kavitasyon ön arıtma sonrası elde edilebilecek biyogaz miktarını arttırmak amacıyla numunelere enzimatik hidroliz uygulanmıştır (10-60 FPU/grKM selüla ve 10-80 IU/grKM  $\beta$ -glukosidaz). Enzimatik hidroliz etkisinin tespit edilebilmesi amacıyla enzimatik hidroliz, ön arıtma prosesine tabi tutulmamış ham numuneye ve maliyet açısından ekonomik hidrodinamik kavitasyon ön arıtma koşullarında (%0 NaOH, 0,7 kavitasyon sayısı ve 90 dk. reaksiyon süresi) muamele edilen numuneye uygulanmıştır. Ham numune substrat kontrol numunesinin çKOİ, çŞeker ve BMP değerleri sırasıyla, 751,91 mgçKOİ/grUKM, 77,76 mgçŞeker/grUKM ve 300,92 mLCH<sub>4</sub>/gUKM olarak tespit edilmiştir. Ham numune için enzimatik hidroliz sonrası elde edilen en yüksek çKOİ ve çŞeker konsantrasyonu 1363,29 mgçKOİ/grUKM ve 361,65 mgçŞeker/grUKM değeri ile 60 FPU/grKM selüla ve 45 IU/grKM  $\beta$ -glukosidaz enzimlerinin kullanıldığı deneyde tespit edilmiş ve substrat kontrole göre sırasıyla %81,31 ve %365,08 artış gerçekleşmiştir. En yüksek BMP değeri ise 10 FPU/grKM selüla ve 45 IU/grKM  $\beta$ -glukosidaz enzim miktarlarının kullanıldığı deneyden elde edilmiş ve BMP 273,21 mLCH<sub>4</sub>/gUKM olarak ölçülmüştür. Ancak, enzimatik hidroliz prosesinde substrat kontrole göre %9,21 azalma tespit edilmiştir.

Hidrodinamik kaviteasyon ön arıtma uygulanan numunenin enzimatik hidrolizi için hazırlanan substrat kontrol numunesinin  $\text{çKOİ}$ ,  $\text{çŞeker}$  ve BMP değerleri sırasıyla, 839,64 mg $\text{çKOİ}$ /grUKM, 40,14 mg $\text{çŞeker}$ /grUKM ve 315,37 mL $\text{CH}_4$ /gUKM olarak tespit edilmiştir. Hidrodinamik kaviteasyon ön arıtma uygulanan numunenin enzimatik hidrolizi sonrası en yüksek  $\text{çKOİ}$  konsantrasyonu ve BMP değeri 1084,41 mg $\text{çKOİ}$ /grUKM ve 411,44 mL $\text{CH}_4$ /grUKM değeri ile 60 FPU/grKM selüloz ve 45 IU/grKM  $\beta$ -glukosidaz enzimlerinin uygulandığı deneyden elde edilmiş olup, substrat kontrole göre sırasıyla %29,15 ve %30,46 artış tespit edilmiştir. En yüksek  $\text{çŞeker}$  konsantrasyonu ise 327,03 mg $\text{çŞeker}$ /grUKM değeri ile 60 FPU/grKM selüloz ve 10 IU/grKM  $\beta$ -glukosidaz enzimlerinin uygulandığı deneyden elde edilmiş olup, substrat kontrole göre %714,72 artış tespit edilmiştir. Enzimatik hidroliz prosesi (10 FPU/grKM selüloz ve 45 IU/grKM  $\beta$ -glukosidaz) BMP miktarını (273,21 mL $\text{CH}_4$ /gUKM) azaltırken (substrat kontrole göre %9,21), hidrodinamik kaviteasyon uygulanmış numunenin enzimatik hidroliz (60 FPU/grKM selüloz ve 45 IU/grKM  $\beta$ -glukosidaz enzim konsantrasyonunda) numunesinin BMP değeri (411,44 mL $\text{CH}_4$ /grUKM) substrat kontrole göre %30,46 artmıştır.

Hidrodinamik kaviteasyon ve enzimatik hidroliz kombine ön arıtma prosesinin etkilerinin belirlenebilmesi amacıyla, hidrodinamik kaviteasyon ön arıtma uygulanan numunelerin enzimatik hidrolizi sonrası elde edilen  $\text{çKOİ}$ ,  $\text{çŞeker}$  ve BMP değerleri, ham numunenin enzimatik hidrolizi için hazırlanan substrat kontrol numunesi ile karşılaştırılmıştır. Hidrodinamik kaviteasyon ve enzimatik hidroliz kombine ön arıtma prosesinin  $\text{çKOİ}$  ve BMP üzerindeki toplam etkisi en fazla 60 FPU/grKM selüloz ve 45 IU/grKM  $\beta$ -glukosidaz enzimlerinin uygulandığı deneyde,  $\text{çŞeker}$  üzerindeki toplam etkisi en fazla 60 FPU/grKM selüloz ve 10 IU/grKM  $\beta$ -glukosidaz enzimlerinin uygulandığı deneyde belirlenmiş ve  $\text{çKOİ}$ , BMP ve  $\text{çŞeker}$  değerlerinde ham numune substrat kontrole göre sırasıyla %44,22, %36,73 ve %320,56 artış sağlanmıştır. Sonuç olarak, BMP artışında hidrodinamik kaviteasyon ve enzimatik hidroliz kombine ön arıtma prosesinin sinerjik etkisi tespit edilmiştir.

Ham sera atıkları numunesi, hidrodinamik kaviteasyon destekli NaOH ön arıtma ile muamele edilen numuneler, enzimatik hidroliz ile muamele edilen numuneler ve hidrodinamik kaviteasyon ön arıtma ve enzimatik hidroliz kombinasyonu ile muamele edilen numunelerin moleküler bağ karakterizasyonu değişimi Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) yöntemi ve yüzey özelliklerinin değişimi taramalı elektron mikroskop (TEM) kullanılarak incelenmiştir. Ham numune, hidrodinamik kaviteasyon destekli NaOH ön arıtma, enzimatik hidroliz ve hidrodinamik kaviteasyon ön arıtma ve enzimatik hidroliz kombinasyonu ile muamele edilmiş numunelerin spektral profilleri ve bantların nispi yoğunluklarının genel olarak benzerlik gösterdiği, bununla birlikte belirli yapılarda gözlenen spektral profillere ait yoğunluklarda düşük düzeyde de olsa yoğunluk değişiminin olduğu tespit edilmiştir. TEM görüntülerinden, ham numune yüzeyinin kompakt, düzgün, üniform ve rijit bir yapıya sahip olduğu, hidrodinamik kaviteasyon destekli NaOH ön arıtma sonrası numune yüzeyinin daha gevşek, düzensiz, yüzeyden ayrılan kıvrıkcılaşmış bir yapıya sahip olduğu ve yapısal bozulmaların olduğu gözlenmiştir. Daha küçük parçalarda ise reaksiyon süresi ve NaOH konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak daha fazla deformasyon ile lif demetlerinin ayrıldığı ve yüzeyin ciddi erozyona uğradığı tespit edilmiştir. Ham numune ve maliyet açısından ekonomik olan optimizasyon koşullarında hidrodinamik kaviteasyon ön arıtma gerçekleştirilen

numunelere maksimum enzim yüklemesi yapıldığında büyük parçaların sürekli ve düzenli yapısının bozularak fibrillerin açılmaya başladığı ancak minimum enzim yüklemesi yapıldığında ise büyük parçalarda hiçbir değişim olmadığı ve yüzeyin düzgün uniform yapısını korumaya devam ettiği gözlenmiştir. Daha küçük parçalarda ise fibrillerin ayrılmasıyla pul pul oluşumlar ve mikroporlar gözlenmiştir.

Literatürde, sera atıklarına hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma ve enzimatik hidroliz kombinasyonunun uygulanarak her iki ön arıtma prosesinin optimizasyonunun yapıldığı bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Sera atıklarından üretilebilecek biyogaz üretim potansiyelinin artırılması hedefiyle hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma ve enzimatik hidroliz proseslerinin optimizasyonunun yapıldığı, BMP potansiyelinin belirlendiği ve ön arıtma proseslerinin yüzey özellikleri ile moleküler bağ karakterizasyonlarına etkilerinin incelendiği bu çalışma literatürde ilk olması nedeniyle referans olma özelliğini taşımaktadır.

**ANAHTAR KELİMELELER:** Biyokimyasal metan potansiyeli, Cevap yüzey yöntemi, Hidrodinamik kavitasyon, Enzimatik hidroliz, Sera atıkları.

**JÜRİ :** Doç. Dr. N. Altınay PERENDECİ (Danışman)  
Prof. Dr. Bülent KESKİNLER  
Prof. Dr. Ayşe MUHAMMETOĞLU

## ABSTRACT

### **DETERMINATION OF HYDRODYNAMIC CAVITATION ASSISTED NaOH PRETREATMENT AND ENZYMATIC HYDROLYSIS PROCESS'S IMPACTS ON BIOGAS PRODUCTION POTENTIAL OF GREENHOUSE RESIDUES**

**Burçin SEZEK TIRAŞ**

**MSc Thesis in Environmental Engineering**  
**Supervisor: Assoc. Prof. N. Altınay PERENDECI**  
**March 2017, 167 pages**

Lignocellulosic greenhouse residues are vastly produced in Turkey due to agricultural activities and these residues have an important energy potential. In this thesis, impacts of hydrodynamic cavitation assisted NaOH pretreatment and enzymatic hydrolysis processes on biogas production from lignocellulosic greenhouse residues were investigated and process optimization was done.

In this context, primarily, characterization of the mixture sample of lignocellulosic greenhouse residues was determined via total solids, volatile solids, total Kjeldahl nitrogen, protein, soluble chemical oxygen demand, soluble sugar, extractive matter including lipids, Van Soest fraction (cellulose, hemicellulose, lignin, soluble fraction) and elemental analyses. Elemental C, H, N and S composition of greenhouse residues mixture sample was determined as 35.20%, 5.73%, 2.25% and 0%, respectively. Van Soest fractions of soluble matter, cellulose, hemicellulose, and lignin of greenhouse residues mixture sample were defined as 37.83%, 30.51%, 10.54% and 21,12%, respectively. The results of elemental analysis and Van Soest analysis show that greenhouse residues are an appropriate organic material source for biogas production.

Hydrodynamic cavitation assisted NaOH pretreatment was investigated based on the impacts of selected independent variables on response variables. Independent variables with a potential impact on hydrodynamic cavitation assisted NaOH pretreatment were selected as NaOH concentration (0-1%), cavitation number (0.6-0.7) and reaction time (60-300 min.). Investigated response variables were determined as sCOD concentration, sSugar concentration and biochemical methane potential (BMP). For the investigation of independent variables impacts on response variables, central composite design (CCD) within the statistical response surface methodology (RSM) was used, CCD pretreatment trials were performed, models were developed for the changes of sCOD, sSugar and BMP and model validations were investigated with ANOVA test. Regression coefficients of sCOD, sSugar and BMP models were calculated as 0.7302, 0.8750 and 0.2636, respectively. Eventhough BMP model found significant with ANOVA test, the test resulted with a low regression coefficient for BMP model. As a result of CCD trials of hydrodynamic cavitation assisted NaOH pretreatment, it was determined that the increase of reaction time and cavitation number causes negative impacts on sCOD and sSugar concentrations. While NaOH concentration increase had a negative impact on sSugar change, the increase on NaOH concentration in low cavitation number and shorter reaction time conditions caused positive impacts on sCOD change. It was determined that hydrodynamic cavitation assisted NaOH pretreatment has a negative impact on BMP in general. While maximum increase on BMP values were observed by increasing the NaOH



concentration and cavitation number, maximum decrease on BMP values were obtained from the sample pretreated at 180 min. reaction time and 0.65 cavitation number conditions.

Due to the different behaviors of sCOD, sSugar and BMP within the aim of improving the BMP production, different approaches were evaluated for the optimization of hydrodynamic cavitation assisted NaOH pretreatment. Process optimization of hydrodynamic cavitation assisted NaOH pretreatment was done according to process cost and maximum methane production criteria by using the models developed for sCOD, sSugar and BMP changes. 0% NaOH concentration, 0.7 cavitation number and 90 min. reaction time conditions were determined for the process cost optimization and 0.44% NaOH concentration, 0.7 cavitation number and 180 min. reaction time conditions were found for the maximum BMP production optimization. For the process cost optimization of hydrodynamic cavitation pretreatment, sCOD, sSugar changes and BMP changes were estimated as 149,919 mgCOD/gVS, -0.11% and 8.43% by the model, respectively. At the end of validation experiment, sCOD, sSugar changes and BMP changes were found as 155.52 mgCOD/gVS, -2.84% and -6.90%, respectively. For the maximum methane production optimization of hydrodynamic cavitation assisted NaOH pretreatment, sCOD, sSugar changes and BMP changes were estimated as 145,09 mgCOD/gVS, -15.13% and 25.94% by the model, respectively. At the end of validation experiment, sCOD, sSugar and BMP changes were found as 148.20 mgCOD/gVS, -8.58% and 0.97%, respectively. Estimated and experimentally determined sCOD values for both optimizations were found to be close. However, estimated values of sSugar and BMP changes were not close to the experimentally obtained values at the end of validation experiments. It is thought that low estimation result for BMP change originated from the low regression coefficient of its model.

Enzymatic hydrolysis (10-60 FPU/gTS cellulase and 10-80 IU/gTS  $\beta$ -glucosidase) was applied to the samples after hydrodynamic cavitation pretreatment in order to enhance the biogas production. To determine the impacts of enzymatic hydrolysis, enzymatic hydrolysis was applied to raw greenhouse residues and pretreated sample at cost optimization conditions (0% NaOH, 0.7 cavitation number and 90 min. reaction time) by hydrodynamic cavitation. sCOD, sSugar and BMP values of raw greenhouse residues as substrate control sample were determined as 751.91 mgsCOD/gVS, 77.76 mgsSugar/gVS and 300.92 mLCH<sub>4</sub>/gVS, respectively. After the enzymatic hydrolysis of raw greenhouse residues, highest sCOD and sSugar values were obtained as 1363.29 mgsCOD/gVS and 361.65 mgsSugar/gVS under the 60 FPU/gTS cellulase and 45 IU/gTS  $\beta$ -glucosidase enzyme application conditions and compared to substrate control sample, 81.31% and 365.08% increase were obtained, respectively. Highest BMP value was obtained under 10 FPU/gTS cellulase and 45 IU/gTS  $\beta$ -glucosidase enzyme conditions and measured as 273.21 mLCH<sub>4</sub>/gVS. However, compared to substrate control, 9.21% decrease was determined at enzymatic hydrolysis process.

sCOD, sSugar and BMP values of the substrate control sample which was prepared from the hydrodynamic cavitation pretreatment applied sample for enzymatic hydrolysis, were determined as 839.64 mgsCOD/gVS, 40.14 mgsSugar/gVS and 315.37 mLCH<sub>4</sub>/gVS, respectively. After the enzymatic hydrolysis of hydrodynamic cavitation

pretreatment applied sample, highest sCOD and BMP values were obtained as 1084.41 mgsCOD/gVS and 411.44 mLCH<sub>4</sub>/gVS under the 60 FPU/gTS cellulase and 45 IU/gTS β-glucosidase enzyme application conditions and compared to substrate control sample, 29.15% and 30.46% increase were obtained, respectively. Highest sSugar value was obtained as 327.03 mgsSugar/gVS under 60 FPU/gTS cellulase and 10 IU/gTS β-glucosidase enzyme application conditions with an increase of 714.72% compared to substrate control sample. Enzymatic hydrolysis process (10 FPU/gTS cellulase and 45 IU/gTS β-glucosidase) decreased BMP value (273.21 mLCH<sub>4</sub>/gVS, 9.21% compared to substrate control), however, BMP value of sample (411.44 mLCH<sub>4</sub>/gVS) pretreated by hydrodynamic cavitation and enzymatic hydrolysis (60 FPU/gTS cellulase and 45 IU/gTS β-glucosidase enzyme concentrations) was increased 30.46% compared to substrate control sample.

In order to determine the impacts of combined hydrodynamic cavitation and enzymatic hydrolysis pretreatment, sCOD, sSugar and BMP values of sample pretreated by hydrodynamic cavitation combined with enzymatic hydrolysis were compared to the substrate control sample which was prepared for the enzymatic hydrolysis of raw greenhouse residues. Total highest impact of combined hydrodynamic cavitation and enzymatic hydrolysis pretreatment on sCOD and BMP was observed under 60 FPU/gTS cellulase and 45 IU/gTS β-glucosidase enzyme application conditions and 60 FPU/gTS cellulase and 10 IU/gTS β-glucosidase enzyme application conditions for sSugar and caused 44.22%, 36.73% and 320.56% increase on sCOD, sSugar and BMP values, respectively compared to raw greenhouse residues as substrate control sample. As a result, synergistic impact of combined hydrodynamic cavitation and enzymatic hydrolysis pretreatment on BMP increase was observed.

Changes on the molecular bond characterization and surface properties of raw greenhouse residue sample, hydrodynamic cavitation assisted NaOH pretreatment applied samples, enzymatically hydrolysed samples and combined hydrodynamic cavitation and enzymatic hydrolysis pretreatment applied samples were investigated via Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscope (SEM), respectively. Spectral profiles and relative densities of bands of raw greenhouse residue sample, hydrodynamic cavitation assisted NaOH pretreatment applied samples, enzymatically hydrolysed samples and combined hydrodynamic cavitation and enzymatic hydrolysis pretreatment applied samples were determined to be generally similar, however, on observed spectral profiles densities of certain structures, slight density changes were determined. SEM images revealed that the raw greenhouse residues sample has a compact, continuous, uniform and rigid surface. After hydrodynamic cavitation assisted NaOH pretreatment, sample surface observed as more loose, nonuniform, curly and separated and became structurally disordered. It was determined that, depending on the increase on reaction time and NaOH concentration, smaller pieces became more deformed, fibrils got separated and surface suffer from serious erosion. When raw greenhouse residues sample and sample pretreated at cost optimization condition by hydrodynamic cavitation were loaded with maximum enzyme concentrations, larger pieces surfaces became disturbed, lost their uniform structures and fibrils got released. On the other hand when the same samples were loaded with minimum enzyme concentrations, larger pieces showed no changes and surface kept it's intact structure.

However, smaller pieces revealed flakey structures and micropores observed on their surfaces.

There was no study found during the literature survey investigating the effects of combined hydrodynamic cavitation assisted NaOH pretreatment and enzymatic hydrolysis on greenhouse residues with optimization of both processes. This study is the first research in literature which investigates the optimization of hydrodynamic cavitation assisted NaOH pretreatment and enzymatic hydrolysis with the aim of biogas production enhancement from greenhouse residues and impacts of pretreatment processes on surface structure and molecular bond characterization and determines the BMP potential. Therefore, obtained results from this study will be a reference for future literature.

**KEY WORDS:** Biochemical methane potential, Enzymatic hydrolysis, Hydrodynamic cavitation, Response surface method, Greenhouse residue.

**COMMITTEE:** Assoc. Prof. Dr. N. Altınay PERENDECI (Supervisor)  
Prof. Dr. Bülent KESKİNLER  
Prof. Dr. Ayşe MUHAMMETOĞLU

## ÖNSÖZ

Günümüzde kullanılan birçok teknolojinin temellerini oluşturan ürünler 19.yüzyılda geliştirilmiştir. 20. yüzyıla gelindiğinde bu teknolojilerin kullanımı yaygınlaşmış, daha güçlü makineler yapılmaya başlanmış ve bu durum daha fazla enerji kullanımını gerektirmiştir. 20. yüzyılda petrol ve kömürden elde edilen elektrik enerjisi üretimi hızla artış göstermiş, üretilen elektrik enerjisi ulaşımda, sanayide, iletişimde ve evlerde büyük ölçüde kullanılabilir hale gelmiştir. Enerji tüketiminin zirvelere ulaştığı 20. yüzyılda, 1970-1980 yılları arasında ilk defa enerji krizi yaşanmıştır. 1973 yılında yaşanan petrol krizi ve daha sonraki yıllarda fosil kökenli yakıtların yaratmış olduğu çevre sorunlarının gündeme gelmesi, insanoğlunu “alternatif” enerji kaynakları arayışına yöneltmiştir. Bu açıdan 1980’li yıllar daha fazla enerji temini yerine daha verimli enerji kullanımını stratejisine geçiş dönemi olarak görülmektedir.

Şimdiye kadar fosil kökenli yakıtlardan, özellikle kömür, sanayi devriminin gerçekleşmesinde ve yaşam standartlarının yükselmesinde önemli bir rol oynamıştır. Ulaşımında ise en uygun enerji kaynağı olan petrol, hala önemli bir konuma sahiptir. Kömür ve petrolün yanı sıra yaygın olarak kullanılan diğer bir fosil kökenli yakıt ise doğal gazdır. Yenilenebilir olmayan bu enerji kaynakları, bugün enerji kaynaklarının yaklaşık %86’sını oluşturmaktadır. Günümüz dünya enerji talebi; nüfus artışı, sanayileşme, arz güvenliği, sürdürülebilirlik, kentsel gelişim, yerli kaynakların arttırılması ve alternatif enerji kaynakları tarafından yönlendirilerek biçimlendirilmektedir.

Fosil kökenli yakıtların kullanımına alternatif, yenilenebilir, çevreyi kirletmeyen ve sürdürülebilir olarak sağlanabilecek en önemli yenilebilir enerji kaynaklarından birisi biyokütle enerjisidir. Biyokütle enerjisi sürdürülebilir gelişimin gerçek çözümlerinden bir tanesi olarak görülmekte olup; yenilenebilir, her yerde yetiştirilebilen, biyoekonomi temelli, sosyo-ekonomik gelişme sağlayan, çevre dostu ve büyük potansiyele sahip stratejik bir kaynaktır.

Tarımsal üretimde coğrafi konumu ve iklimi nedeniyle ilk sıralarda yer alan Türkiye için tarımsal faaliyetler sonucu oluşan atıklar önemli bir biyokütle potansiyeli oluşturmaktadır. Antalya, örtü altı seracılık ve turizm faaliyetlerinin yoğun bir şekilde kent ve ülke ekonomisine katkı sağladığı bir şehirdir. Türkiye’nin sebze ve meyve ihtiyacının büyük bir bölümünü karşılayan Antalya bölgesinde seralarda taze sebze ve meyve üretimi sonucunda oluşan lignoselülozik kökenli atıklar her yıl kontrolsüz bir şekilde ormanlık alanlara ve deponi alanlarına atılmakta veya yakılmaktadır. Kontrolsüz bertaraf yöntemleri doğal kaynaklar ve turizm açısından önemli bir tehdit oluşturmaktadır. Bununla birlikte, lignoselülozik kökenli sera atıkları biyokütle kaynağı olarak enerji üretiminde önemli bir potansiyeldir.

Bu yüksek lisans tezinde Antalya bölgesinde yoğun olarak gerçekleştirilen seracılık faaliyetleri sonucu oluşan ve kontrolsüz bir şekilde bertaraf edilen lignoselülozik kökenli sera atıklarına hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma ve enzimatik hidroliz uygulanarak yenilenebilir enerji kaynağı biyogaz üretimine olan etkileri incelenmiştir. Bu kapsamda lignoselülozik kökenli sera atıkları karışım numunesinin karakterizasyon analizleri yapılmış, hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma ve enzimatik hidroliz proseslerinin optimizasyonları gerçekleştirilmiş, ön arıtma

prosesleri ile işlem gören numunelerden üretilebilecek metan miktarları tespit edilmiş ve ön arıtma proseslerinin numunelerin yüzey özellikleri ile bağ karakterizasyonlarına etkileri detaylı olarak incelenmiştir.

Yüksek lisans tez çalışmamın her aşamasında sahip olduğu bilgi ve tecrübesiyle beni en iyi şekilde yönlendiren, sabrı ve anlayışıyla her konuda bana destek olan, çalışmaktan onur duyduğum danışman hocam Doç. Dr. N. Altınay PERENDECİ'ye sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Hidrodinamik kavitasyon prosesi uygulama fikrini bizlerle tanıştıran ve reaktör yapımında desteklerini esirgemeyen Gebze Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Bülent KESKİNLER'e, numunelerin liyofilizasyon işleminde yardımlarını esirgemeyen Süleyman Demirel Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Hakan KULEAŞAN'a, numunelerin FTIR analizi için FTIR spektrum cihazını kullanma imkanı sağlayan Akdeniz Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim üyeleri Prof.Dr. Ertuğrul ARPAÇ ve Dr. Ömer KESMEZ'e teşekkürlerimi sunarım.

Desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen Akdeniz Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünden değerli hocalarım Arş. Gör. Elçin KÖKDEMİR ÜNŞAR'a ve Arş Gör. Fatih YILMAZ'a teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım boyunca yardımları, pratik çözümleri ve muhabbetiyle hep yanımda olan sevgili arkadaşım Çevre Yüksek Mühendisi Sezen GÖKGÖL'e,

Laboratuvar çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen diğer tüm hocalarım ve çalışma arkadaşlarıma da teşekkür ederim.

Her türlü durumda beni neşelendirebilen, bana destek olan ve laboratuvar çalışmalarım da yardımını esirgemeyen sevgili kardeşim Çevre Mühendisi Burcu SEZEK'e,

Her koşulda yanımda olduğu gibi tez çalışmam boyunca da beni yalnız bırakmayan, laboratuvar çalışmalarım sırasında yardımı ve desteğiyle güç bulduğum sevgili hayat arkadaşım Cihan TIRAŞ'a,

Her koşulda yanımda olup desteklerini ve sevgilerini esirgemeyen, bu zamana kadar her türlü fedakârlıkta bulunan ve bugüne ulaşmamı sağlayan değerli annem Ayşe SEZEK ve değerli babam Cihangir SEZEK'e sonsuz teşekkürler.

Son olarak, "2210-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yüksek Lisans Burs Programı" kapsamında tezimin desteklenmesini sağlayan TÜBİTAK'a (Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu) saygılarımı ve teşekkürlerimi iletirim.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ.....	ix
İÇİNDEKİLER.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xvi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xx
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL BİLGİLER VE KAYNAK TARAMASI.....	3
2.1. Dünyada ve Türkiye’de Enerji Kaynaklarının Kullanımı.....	3
2.1.1. Biyokütle enerjisi.....	6
2.1.2. Lignoselülozik biyokütle.....	8
2.2. Lignoselülozik Biyokütlenin Ön Arıtımı.....	10
2.3. Hidrodinamik Kavitasyon Ön Arıtma.....	14
2.3.1. Kavitasyonun tanımı ve türleri.....	14
2.3.2. Kavitasyon prosesinin fizikokimyasal etkileri.....	16
2.3.3. Hidrodinamik kavitasyon ve fiziksel temelleri.....	17
2.3.4. Kavitasyon sayısı.....	18
2.3.5. Kavitasyon yoğunluğunu etkileyen parametreler.....	20
2.3.6. Kavitasyon cihazlarının sınıflandırılması ve reaktör seçim kriterleri.....	21
2.3.7. Hidrodinamik kavitasyonun kullanım alanları.....	23
2.3.7.1. Biyodizel sentezi.....	23
2.3.7.2. Su/atıksu arıtımı.....	24
2.3.7.3. Mikrobiyal hücre parçalanması ve dezenfeksiyon.....	24
2.3.8. Lignoselülozik materyallere uygulanan hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma konusunda literatürdeki mevcut çalışmalar....	25
2.4. Enzimatik Hidroliz.....	33
2.4.1. Lignoselülozik maddelerin hidrolizi için gereken enzimler.....	33
2.4.1.1. Selülozu parçalayan enzimler.....	33
2.4.1.2. Hemiselülozu parçalayan enzimler.....	34
2.4.1.3. Lignini parçalayan enzimler.....	35
2.4.2. Enzimatik hidrolizi etkileyen faktörler.....	36
2.4.2.1. Yüksek substrat konsantrasyonu.....	37
2.4.2.2 Enzim kompozisyonunun optimizasyonu.....	38
2.4.2.3. Enzimlerin adsorpsiyonu ve geri dönüşümü.....	38
2.4.3. Lignoselülozik materyallere uygulanan NaOH ön arıtma ve enzimatik hidroliz konusunda literatürdeki mevcut çalışmalar.....	39
3. MATERYAL VE METOT.....	45
3.1. Lignoselülozik Atık Materyal.....	45
3.2. Sera Atıkları Karakterizasyon Analizleri.....	46

3.2.1. Toplam katı madde (TKM).....	46
3.2.2. Uçucu katı madde (UKM).....	46
3.2.3. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ).....	46
3.2.4. Toplam kjeldahl azotu (TKN).....	46
3.2.5. Protein analizi.....	47
3.2.6. Toplam indirgen şeker analizi.....	47
3.2.7. Ekstrakte olabilen madde ve yağ (lipid) analizi.....	47
3.2.8. Selüloz (CELL), hemiselüloz (HEMI), lignin (LIGN), çözünür madde (SOLU) fraksiyon analizleri.....	47
3.2.9. Elementel analiz.....	48
3.3. Hidrodinamik Kaviteasyon Destekli NaOH Ön Arıtma Deneylerinin Planlanması.....	48
3.3.1. MKT metodu ile deneysel planlama.....	49
3.4. Hidrodinamik Kaviteasyon Destekli Ön Arıtma Deneyleri ve Ön Arıtma Etkinliğinin Belirlenmesi.....	49
3.4.1. pH.....	51
3.4.2. çKOİ analizi.....	51
3.4.3. çŞeker analizi.....	51
3.4.4. BMP testi.....	51
3.4.4.1. Makro element çözeltisi.....	53
3.4.4.2. Mikro element çözeltisi.....	53
3.4.4.3. NaHCO <sub>3</sub> çözeltisi.....	53
3.4.4.4. Anaerobik aşı çamur.....	53
3.4.4.5. Gaz kompozisyon analizi.....	53
3.4.4.6. Biyogaz ölçümü.....	54
3.4.4.7. Aşı çamur BMP değeri.....	55
3.4.4.8. Glukoz kontrol BMP değeri.....	55
3.4.5.9. Metan miktarı hesabı.....	55
3.5. Ön Arıtmanın Lignoselülozik Madde Yüzey Özelliklerine Etkisi.....	55
3.5.1. FTIR analizi.....	55
3.5.2. TEM analizi.....	56
3.6. Enzimatik Hidroliz Ön Arıtma Deneylerinin Planlanması.....	56
3.6.1. MKT metodu ile deneysel planlama.....	57
3.7. Enzimatik Hidroliz Deney Prosedürü ve Ön Arıtma Etkinliğinin Belirlenmesi.....	57
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	59
4.1. Sera Atıkları Karakterizasyon Sonuçları.....	59
4.2. Hidrodinamik Kaviteasyon Reaktörünün Teknik Özelliklerinin Belirlenmesi Kapsamında Yapılan Çalışmalar.....	62
4.2.1. Kaviteasyon sayısının (Cv) belirlenmesi.....	62
4.2.2. NaOH konsantrasyonunun belirlenmesi.....	68
4.3. Hidrodinamik Kaviteasyon Destekli NaOH Ön Arıtma Sonuçları.....	72

4.3.1. Hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtmanın pH üzerine etkisi.....	72
4.3.2. Hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtmanın çKOİ üzerine etkisi.....	73
4.3.3. Hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtmanın çŞeker üzerine etkisi.....	76
4.3.4. Hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtmanın BMP üzerine etkisi.....	79
4.4. MKT Model Sonuçları.....	82
4.4.1. çKOİ için MKT model sonuçları.....	86
4.4.2. çŞeker için MKT model sonuçları.....	91
4.4.3. BMP için MKT model sonuçları.....	96
4.5. Hidrodinamik Kavitasyon Destekli NaOH Ön Arıtma Prosesinin Optimizasyonu ve Validasyon Sonuçları.....	101
4.6. Enzimatik Hidroliz Sonuçları.....	105
4.6.1. Enzimatik hidrolizin çKOİ üzerine etkisi.....	105
4.6.2. Enzimatik hidrolizin çŞeker üzerine etkisi.....	110
4.6.3. Enzimatik hidrolizin BMP üzerine etkisi.....	114
4.7. Hidrodinamik Kavitasyon ve Enzimatik Hidroliz Kombine Ön Arıtma Prosesinin Değerlendirilmesi.....	118
4.8. Ön Arıtma Prosesleri Sonrasında Elde Edilen Katı Faz Karakteristiği.....	131
4.8.1. Ön arıtma prosesleri sonrasında elde edilen katı faz FTIR sonuçları.....	131
4.8.2. Ön arıtma prosesleri sonrasında elde edilen katı faz TEM sonuçları.....	140
5. SONUÇ.....	146
6. KAYNAKLAR.....	154
ÖZGEÇMİŞ	



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

### Simgeler

%	Yüzde
°C	Santigrat olarak sıcaklık derecesi
µm	Mikrometre
cm	Santimetre
Cv	Kavitasyon sayısı
dk	Dakika
g	Gram
kcal	Kilokalori
kg	Kilogram
kJ	Kilo joule
Kw	Kilowatt
L	Litre
m	Metre
M	Molar
Mtep	Milyon ton eşdeğer petrol
m <sup>2</sup>	Metrekare
m <sup>3</sup>	Metreküp
mL	Mililitre
mm	Milimetre
N	Normalite
Pa	Paskal
rpm	Karıştırma hızı, dakikada dönme sayısı
sa	Saat
w/v	Ağırlık/hacim
w/w	Ağırlık/ağırlık
R <sup>2</sup>	Regrasyon katsayısı

## **Kısaltmalar**

AAT	Atıksu Arıtma Tesisi
AFB	Amonyak Fiber Patlatma
ANOVA	Varyans Analizi
Bkz.	Bakınız
BMP	Biyokimyasal Metan Potansiyeli
CELL	Selüloz
çŞeker	Çözünmüş Şeker
çKOİ	Çözünmüş Kimyasal Oksijen İhtiyacı
ETKB	Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
GC	Gaz Kromatografisi
HEMİ	Hemiselüloz
HMF	Hidroksi Metil Furfural
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
KM	Katı Madde
LIGN	Lignin
LOF	Uyum Eksikliği
LOFMS	Ölçülen ve Tahmin Edilen Değerlerin Ortalama Karesi
MKT	Merkezi Kompozit Tasarımı
OECD	Ekonomik Kalkınma ve İşbirliği Örgütü
OLR	Organik Yükleme Hızı
OPEC	Petrol İhraç Eden Ülkeler Örgütü
SOLU	Çözünür Fraksiyon
TKM	Toplam Katı Madde
TP	Toplam Fosfor
TKN	Toplam Kjeldahl Azotu
TOK	Toplam Organik Karbon
TÜİK	Türkiye İstatistik Kurumu
UKM	Uçucu Katı Madde
UYA	Uçucu Yağ Asitleri
vb	Ve benzeri

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Türkiye'nin yurtiçi ve yurtdışı ham petrol temini.....	4
Şekil 2.2. Küresel ısı ve elektrik üretiminde katı biyokütlenin payları.....	6
Şekil 2.3. Biyokütleden enerji elde etme yöntemleri.....	7
Şekil 2.4. Lignoselülozik biyokütlenin temel yapısı.....	9
Şekil 2.5. Ön arıtmanın lignoselülozik biyokütleyle etkisi.....	11
Şekil 2.6. Kavitasyonun türleri ve oluşma nedenleri.....	15
Şekil 2.7. Kavitasyon prosesi sırasında oluşan fizikokimyasal etkiler.....	16
Şekil 2.8. Daralma boyunca akış.....	18
Şekil 2.9. Kavitasyon prosesinin yoğunluğunu etkileyen temel faktörler.....	20
Şekil 2.10. Kavitasyon reaktörlerinin sınıflandırılması.....	21
Şekil 2.11. Selülozun selüloolitik enzimler tarafından glikoza hidrolizi.....	34
Şekil 2.12. Hemiselülozun enzimler tarafından hidrolizi.....	35
Şekil 2.13. Selülozun etkili bir şekilde hidrolizini sınırlayan faktörler.....	37
Şekil 3.1. Sera atıklarının hasat sonrası sökümü, kurutulması ve öğütülmesi aşamasında çekilen fotoğraflar.....	45
Şekil 3.2. Ön arıtma deneylerinde kullanılan hidrodinamik kavitasyon deney düzeneği.....	50
Şekil 3.3. BMP serum şişesi.....	52
Şekil 3.4. Gaz kromatografisi ile BMP şişesi içerisinde gaz kompozisyonu ölçümü.....	54
Şekil 3.5. Biyogaz miktarı ölçüm düzeneği.....	54
Şekil 4.1. Kavitasyon sayısının ( $C_v$ ) basınç (a) ve debiye (b) göre değişimi.....	67

Şekil 4.2. NaOH kullanılmadan yapılan hidrodinamik kaviteasyon ön arıtma deneyinde sıvı fazda ölçülen çŞeker (a), çKOİ (b) ve pH (c) değerlerinin zamanla değişimi.....	69
Şekil 4.3. %1 NaOH kullanılarak yapılan hidrodinamik kaviteasyon ön arıtma deneyinde sıvı fazda ölçülen çŞeker (a), çKOİ (b) ve pH (c) değerlerinin zamanla değişimi.....	70
Şekil 4.4. %2 NaOH kullanılarak yapılan hidrodinamik kaviteasyon ön arıtma deneyinde sıvı fazda ölçülen çŞeker (a) ve çKOİ (b) değerlerinin zamanla değişimi.....	71
Şekil. 4.5. MKT denemelerinde ölçülen ortalama pH değerleri.....	73
Şekil 4.6. MKT denemeleri başlangıcında (t=0) işlem görmemiş ham numunelerin ve MKT denemeleri sonunda (t=son) ön arıtma uygulanmış numunelerin sıvı fazında ölçülen çKOİ konsantrasyonları.....	74
Şekil 4.7. Sera atıkları ham numunesine göre hidrodinamik kaviteasyon destekli NaOH ön arıtma uygulanan numunelerin çKOİ değişimi.....	75
Şekil 4.8. MKT denemeleri başlangıcında (t=0) işlem görmemiş ham numunelerin ve MKT denemeleri sonunda (t=son) ön arıtma uygulanmış numunelerin sıvı fazında ölçülen çŞeker konsantrasyonları.....	77
Şekil 4.9. Sera atıkları ham numunesine göre hidrodinamik kaviteasyon destekli NaOH ön arıtma uygulanan numunelerin çŞeker değişimi.....	78
Şekil 4.10. MKT denemeleri başlangıcında (t=0) işlem görmemiş ham numunelerin ve MKT denemeleri sonunda (t=son) ön arıtma uygulanmış numunelerin toplam faz ortalama BMP değerleri.....	80
Şekil 4.11. Sera atıkları ham numunesine göre hidrodinamik kaviteasyon destekli NaOH ön arıtma uygulanan numunelerin BMP değerlerinin değişimleri.....	81
Şekil 4.12. çKOİ konsantrasyonuna ait teorik olarak hesaplanan sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı.....	87

Şekil 4.13. çKOİ konsantrasyonuna ait cevap yüzey grafikleri (CYG) ve kontur grafikleri (KG).....	89
Şekil 4.14. çŞeker konsantrasyonuna ait teorik olarak hesaplanan sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı.....	93
Şekil 4.15. çŞeker konsantrasyonuna ait cevap yüzey grafikleri (CYG) ve kontur grafikleri (KG).....	95
Şekil 4.16. BMP miktarına ait teorik olarak hesaplanan sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı.....	98
Şekil 4.17. BMP değişimine ait cevap yüzey grafikleri (CYG) ve kontur grafikleri (KG).....	100
Şekil 4.18. Farklı enzim konsantrasyonlarında ham numunenin enzimatik hidrolizi sonrası sıvı faz çKOİ konsantrasyonları (a) ve çKOİ değerlerinin substrat kontrole göre değişimleri (b).....	107
Şekil 4.19. Hidrodinamik kaviteasyon uygulanmış numunenin farklı enzim konsantrasyonlarında enzimatik hidrolizi sonrası sıvı faz çKOİ konsantrasyonları (a) ve çKOİ değerlerinin substrat kontrole göre değişimleri (b).....	109
Şekil 4.20. Farklı enzim konsantrasyonlarında ham numunenin enzimatik hidrolizi sonrası sıvı faz ortalama çŞeker konsantrasyonları (a) ve çŞeker değerlerinin substrat kontrole göre değişimleri (b).....	111
Şekil 4.21. Hidrodinamik kaviteasyon uygulanmış numunenin farklı enzim konsantrasyonlarında enzimatik hidrolizi sonrası sıvı faz ortalama çŞeker konsantrasyonları (a) ve çŞeker değerlerinin substrat kontrole göre değişimleri (b).....	112
Şekil 4.22. Farklı enzim konsantrasyonlarında ham numunenin enzimatik hidrolizi sonrası ortalama BMP değerleri (a) ve BMP değerlerinin substrat kontrole göre değişimleri (b).....	115
Şekil 4.23. Hidrodinamik kaviteasyon uygulanmış numunenin farklı enzim konsantrasyonlarında enzimatik hidrolizi sonrası ortalama BMP değerleri (a) ve BMP değerlerinin substrat kontrole göre değişimleri (b).....	116

Şekil. 4.24. Farklı enzim konsantrasyonlarında, ham numune ve hidrodinamik kavitasyon uygulanan numuneye enzimatik hidroliz etkisi ile hidrodinamik kavitasyon ve enzimatik hidrolizin toplam etkisinin çKOİ değerlerinin değişimine etkisi.....	121
Şekil. 4.25. Farklı enzim konsantrasyonlarında, ham numune ve hidrodinamik kavitasyon uygulanan numuneye enzimatik hidroliz etkisi ile hidrodinamik kavitasyon ve enzimatik hidrolizin toplam etkisinin çŞeker değerlerinin değişimine etkisi.....	124
Şekil. 4.26. Farklı enzim konsantrasyonlarında, ham numune ve hidrodinamik kavitasyon uygulanan numuneye enzimatik hidroliz etkisi ile hidrodinamik kavitasyon ve enzimatik hidrolizin toplam etkisinin BMP değerlerinin değişimine etkisi.....	127
Şekil 4.27. Ham sera atığı, hidrodinamik kavitasyon ön arıtma ve hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma ile muamele edilen sera numunelerin 0-4000 cm <sup>-1</sup> dalga boyu aralığında FTIR spektrumları (a) ve 0-1800 cm <sup>-1</sup> dalga boyu aralığında FTIR spektrumları (b).....	135
Şekil 4.28. Ham sera atığı, enzimatik hidroliz ve hidrodinamik kavitasyon ön arıtma ve enzimatik hidroliz kombinasyonu ile muamele edilen numunelerin 0-4000 cm <sup>-1</sup> dalga boyu aralığında FTIR spektrum sonuçları (a), 0-1800 cm <sup>-1</sup> dalga boyu aralığında FTIR spektrum sonuçları (b).....	139
Şekil 4.29. TEM görüntüleri; Ham numune, 2 numaralı numune, 3 numaralı numune.....	141
Şekil 4.29. (devamı). TEM görüntüleri; 4 numaralı numune, 5 numaralı numune, 6 numaralı numune.....	142
Şekil 4.29. (devamı). TEM görüntüleri; 7 numaralı numune, 8 numaralı numune, 9 numaralı numune.....	143

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Küresel yenilenebilir enerji kapasiteleri.....	4
Çizelge 2.2. Türkiye elektrik enerjisi kaynak türlerine göre kurulu gücü.....	5
Çizelge 2.3. Yenilenebilir enerji kaynaklarına dayalı planlanan kurulu güç değerleri.....	5
Çizelge 2.4. Türkiye'deki biyokütle miktarları ve enerji değerleri.....	8
Çizelge 2.5. Kuru bazda lignoselülozik biyokütlenin bileşenleri.....	9
Çizelge 2.6. Lignoselülozik biyokütlenin ön arıtımında uygulanan farklı yöntemlerin avantaj ve dezavantajları.....	12
Çizelge 2.7. Farklı ön arıtma yöntemlerinin lignoselülozik biyokütlenin yapısı ve kimyasal özellikleri üzerindeki etkileri.....	13
Çizelge 2.8. Hidrodinamik kavitasyon reaktörleri için optimum çalışma koşulları.....	22
Çizelge 2.9. Lignoselülozik materyallere uygulanan NaOH ön arıtma konusunda literatürdeki mevcut çalışmalar.....	29
Çizelge 2.10. Lignoselülozik materyallere uygulanan hidrodinamik kavitasyon ön arıtma konusunda literatürdeki mevcut çalışmalar.....	30
Çizelge 2.11. Lignoselülozik materyallere uygulanan NaOH ön arıtma ve enzimatik hidroliz konusunda literatürde mevcut çalışmalar.....	43
Çizelge 2.11. (devamı) Lignoselülozik materyallere uygulanan NaOH ön arıtma ve enzimatik hidroliz konusunda literatürde mevcut çalışmalar.....	44
Çizelge 3.1. Hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma prosesinde kullanılan bağımsız değişkenler ve seviyeleri.....	48
Çizelge 3.2. Hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma için Design Expert® programı tarafından önerilen cevap yüzey tasarımı deney setleri.....	49
Çizelge 3.3. BMP testi için gerekli makro elementler ve konsantrasyonları.....	52
Çizelge 3.4. BMP testi için gerekli mikro elementler ve konsantrasyonları.....	52
Çizelge 3.5. Enzimatik hidroliz prosesinde kullanılan bağımsız değişkenler.....	56

Çizelge 3.6. Enzimatik hidroliz için Design Expert® programı tarafından önerilen cevap yüzey tasarımı deney setleri.....	57
Çizelge 4.1. Sera atıklarının karakterizasyon analiz sonuçları.....	59
Çizelge 4.2. Reaktör sisteminde mevcut pompanın 10-50 Hz frekans aralığında çalıştırılması ile elde edilen sonuçlar.....	62
Çizelge 4.2. (devamı) Reaktör sisteminde mevcut pompanın 10-50 Hz frekans aralığında çalıştırılması ile elde edilen sonuçlar.....	63
Çizelge 4.2. (devamı) Reaktör sisteminde mevcut pompanın 10-50 Hz frekans aralığında çalıştırılması ile elde edilen sonuçlar.....	64
Çizelge 4.2. (devamı) Reaktör sisteminde mevcut pompanın 10-50 Hz frekans aralığında çalıştırılması ile elde edilen sonuçlar.....	65
Çizelge 4.3. Pompa çalışma frekansları (20-50 Hz) için hesaplanan ortalama debi, basınç ve kavitasyon sayısı ( $C_v$ ) değerleri.....	66
Çizelge 4.4. MKT deney tasarımı tarafından önerilen deney setleri ve bağımlı değişkenlerin sonuçları.....	83
Çizelge 4.4. (devamı) MKT deney tasarımı tarafından önerilen deney setleri ve bağımlı değişkenlerin sonuçları.....	84
Çizelge 4.4. (devamı) MKT deney tasarımı tarafından önerilen deney setleri ve bağımlı değişkenlerin sonuçları.....	85
Çizelge 4.5. çKOİ modeli ANOVA testi sonuçları.....	86
Çizelge 4.6. çKOİ modeli için istatistiksel analiz sonuçları.....	86
Çizelge 4.7. çŞeker modeli ANOVA testi sonuçları.....	91
Çizelge 4.8. çŞeker modeli için istatistiksel analiz sonuçları.....	91
Çizelge 4.9. BMP modeli ANOVA testi sonuçları.....	96
Çizelge 4.10. BMP modeli için istatistiksel analiz sonuçları.....	96
Çizelge 4.11. Maliyet açısından ekonomik ve maksimum BMP üretimi optimizasyonunda kullanılan şartlar ve optimizasyon sonucu.....	102



Çizelge 4.12. Maksimum BMP üretimi optimizasyonunda kullanılan şartlar ve optimizasyon sonucu.....	103
Çizelge 4.13. Maliyet açısından ekonomik ve maksimum BMP üretimi amacıyla hidrodinamik kaviteasyon destekli NaOH ön arıtma prosesi optimizasyon çözümlerine ait validasyon deney sonuçları.....	104
Çizelge 4.14. Maksimum BMP üretimi amacıyla hidrodinamik kaviteasyon destekli NaOH ön arıtma prosesi optimizasyon çözümlerine ait validasyon deney sonuçları.....	104
Çizelge 4.15. Ham numune ve farklı ön arıtma prosesleri ile muamele edilen numunelerin çKOİ, çŞeker ve BMP değerleri.....	119
Çizelge 4.16. Farklı enzim konsantrasyonlarında, ham numune ve hidrodinamik kaviteasyon uygulanan numuneye enzimatik hidroliz etkisi ile hidrodinamik kaviteasyon ve enzimatik hidrolizin toplam etkisinin çKOİ temelinde karşılaştırılması.....	120
Çizelge 4.17. Farklı enzim konsantrasyonlarında, ham numune ve hidrodinamik kaviteasyon uygulanan numuneye enzimatik hidroliz etkisi ile hidrodinamik kaviteasyon ve enzimatik hidrolizin toplam etkisinin çŞeker temelinde karşılaştırılması.....	122
Çizelge 4.18. Farklı enzim konsantrasyonlarında, ham numune ve hidrodinamik kaviteasyon uygulanan numuneye enzimatik hidroliz etkisi ile hidrodinamik kaviteasyon ve enzimatik hidrolizin toplam etkisinin BMP temelinde karşılaştırılması.....	125
Çizelge. 4.19. Hidrodinamik kaviteasyon ön arıtma ve hidrodinamik kaviteasyon destekli NaOH ön arıtma ile muamele edilen FTIR spektrumlarının ham numune ile karşılaştırılması.....	132
Çizelge 4.20. Enzimatik hidroliz ve hidrodinamik kaviteasyon ön arıtma ve enzimatik hidroliz kombinasyonu ile muamele edilen numunelerin FTIR spektrumlarının ham numune ile karşılaştırılması.....	137
Çizelge 5.1. Modellerde ait regresyon ( $R^2$ ) ve ayarlanmış regresyon katsayıları ( $Adj-R^2$ ).....	148
Çizelge 5.2. Design expert tarafından her iki optimizasyon için tahmin edilen ve validasyon deneyleri sonucunda elde edilen çKOİ, çŞeker ve BMP değerleri.....	149

Çizelge 5.3. Ham numune, enzimatik hidroliz substrat kontrol numunesi ve hidrodinamik kavitasyon ve enzimatik hidroliz proses kombinasyonu substrat kontrol numunesi çKOİ, çŞeker ve BMP değerleri.....	150
Çizelge 5.4. Enzimatik hidroliz ve hidrodinamik kavitasyon ve enzimatik hidroliz proses kombinasyonu uygulaması sonrasında numunelerin çKOİ, çŞeker, BMP değerleri ve substrat kontrol numunelerine göre değişimleri.....	151
Çizelge 5.5. Hidrodinamik kavitasyon ve enzimatik hidrolizin toplam etkisinin çKOİ, çŞeker ve BMP temelinde değerlendirilmesi.....	152

## 1. GİRİŞ

Enerji, modern toplumun vazgeçilmez bir parçası olmakla birlikte sosyo-ekonomik kalkınmanın en önemli göstergelerinden biridir. Ülkelerin gelişmişlik seviyeleri kullandıkları enerji kaynaklarına ve miktarına göre belirlenmektedir. Stratejik açıdan enerji üretiminde dışa bağımlılığını azaltan ve yerel kaynaklarını kullanarak enerji ihtiyaçlarını karşılayabilen ülkeler güçlü bir ekonomik yapıya sahiptir. Yerel kaynaklar açısından büyük bir potansiyele sahip olmasına rağmen enerji üretiminde yüksek oranda dışa bağımlı olan Türkiye’de ise enerji güvenliği açısından bir risk söz konusudur.

Enerji ihtiyacının karşılanmasında bugüne kadar kullanılan fosil enerji kaynaklarının gelecekte ihtiyaçları karşılayamayacak olması ve buna bağlı olarak bir enerji darboğazı yaşanacağı konusunda fikir birliği söz konusudur. Bu noktada yenilenebilir enerji kaynakları, enerji ihtiyacının sürdürülebilir bir şekilde karşılanmasında potansiyel bir kaynak olarak karşımıza çıkmaktadır. Ülkeler tarafından yerli ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı dışa bağımlılığın azaltılması ve enerji politikalarının gelişimi için önemlidir. Ayrıca, enerji temin güvenliği, enerjinin çeşitlendirilmesi, iklim değişikliği ile mücadele ve istihdam yaratma gibi yararları ile her geçen gün kullanımı yaygınlaşmaktadır.

Dünya çapında ilgi 1970’lerdeki petrol krizden bu yana biyokütle, jeotermal, güneş enerjisi, rüzgâr ve hidroelektrik enerji gibi yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarını kullanan teknolojilerin geliştirilmesi üzerinde yoğunlaşmıştır. Biyokütle, en çok gelecek vaat eden yenilenebilir enerji kaynağıdır ve konvansiyonel enerjiye alternatif olarak kabul edilmekle birlikte Türkiye’de önemli bir potansiyele sahiptir. TÜİK Bitkisel Üretim İstatistikleri 2015 verilerine göre Türkiye’de toplam 239.339.497 dekar tarım alanı bulunmakta olup bunun 41.139.762 dekarını nadas alanları oluşturmaktadır. Tarımsal atıkların ve ürün atıklarının bol miktarda bulunduğu bir tarım ülkesi olan Türkiye, OECD ülkeleri arasında ürün atıklarından hesaplanan toplam enerji potansiyelinde 9,5 milyon ton petrol eşdeğeriyle (Mtep) baştan dördüncü sırada yer almaktadır (Topal ve Arslan 2008).

1940’lı yıllarda tarımsal kuruluşlarda araştırma amacıyla başlayan seracılık, 1940-1960 yılları arasında az sayıda ticari kuruluş ile Antalya ve İzmir’de devam etmiş, 1970 yılından sonra polietilen örtü malzemesinin kullanılmaya başlanması ile büyük gelişme göstermiş, özellikle Akdeniz ve Marmara kıyıları boyunca yaygınlık kazanmıştır. Ülkemizde seracılık 1995 yılında 363.042 dekar üzerinde yapılırken 2015 yılı itibari ile bu alan 663.621 dekara ulaşmıştır. 258.552 dekar alan ile seracılık faaliyetlerinin %38,96’sı Antalya’da gerçekleşmektedir ve en çok üretimi yapılan ürünler domates, salatalık, biber, patlıcan ve kabak olmak üzere ilk beş sırada yer almaktadır. Bu üretim Türkiye’deki üretimin %62,53’ünü oluşturmaktadır (TÜİK Bitkisel Üretim İstatistikleri 2015). Türkiye’de hasat zamanlarından sonra oluşan tarımsal atıklar genellikle toplanıp boş arazilerde depolanarak, yol kenarlarında yığınlar halinde biriktirilerek, ormanlık alanlara bırakılarak veya yakılarak bertaraf edilmekte ve büyük çevresel sorunlara neden olmaktadır. Seracılık faaliyetleri sonucu açığa çıkan ve biyokütle kaynağı olarak değerlendirilebilen bu atıkların biyogaz üretimi için kullanılmaları, çevresel açıdan oluşturdukları olumsuz etkilerin azaltılmasının yanı sıra, bu atıkların yenilenebilir enerji kaynağı olarak kullanımına da olanak sağlayacaktır.

Ülkemiz, Avrupa Birliği ülkeleri içerisinde seradan taze sebze üretiminde ikinci sırada bulunmaktadır. Bu tez çalışmasında örtüaltı yetiştiriciliğinden kaynaklanan sera atıklarının hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma ve enzimatik hidroliz alternatifleri ile entegre edilmiş anaerobik biyolojik parçalanabilirliği incelenmiştir. Bu tez ile ülkemizde genel olarak kontrolsüz bir şekilde ormanlık alanlara atılan lignoselülozik kökenli sera atıkları için uygun ve sürdürülebilir bir bertaraf yöntemi ortaya konulması ve optimum ön arıtma uygulanarak selüloz ve hemiselüloz açısından zengin olan lignoselülozik atıklardan elde edilebilecek biyogaz miktarının artırılması amaçlanmaktadır. Bu kapsamda sera atıklarından verimli bir şekilde biyogaz üretilmesi için hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma ile delignifikasyon ve ardından enzimatik hidroliz ile çözülmüş şeker eldesi için optimum proses koşulları belirlenmiş ve enerji üretim verimi tespit edilmiştir.

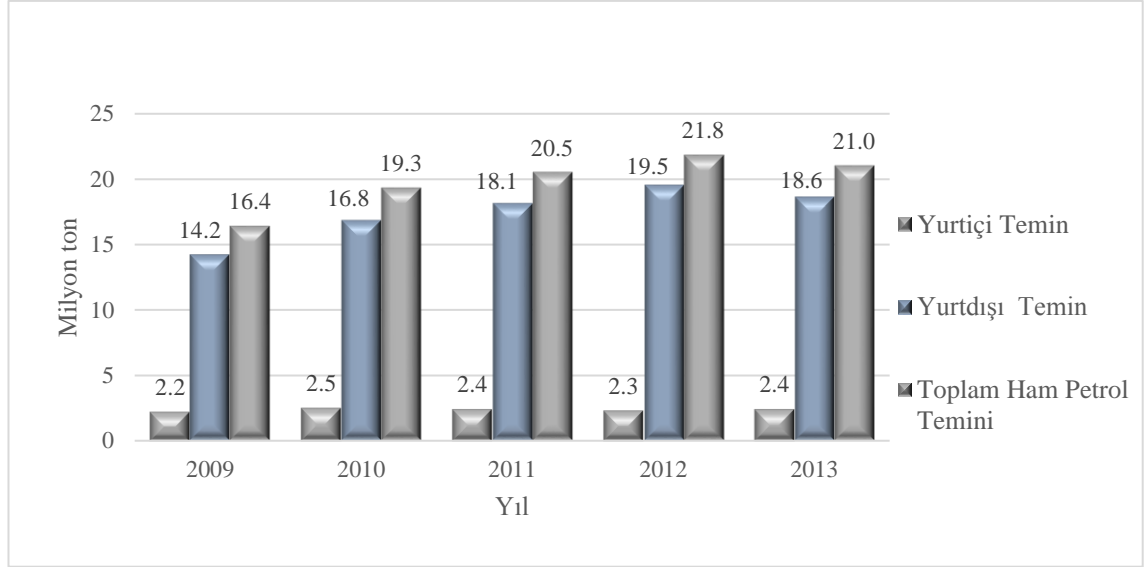
## 2. KURAMSAL BİLGİLER VE KAYNAK TARAMASI

### 2.1. Dünyada ve Türkiye’de Enerji Kaynaklarının Kullanımı

Sanayileşme, kentsel gelişim ve nüfus artışına bağlı olarak artan enerji talebinin büyük bir kısmı birincil enerji kaynaklarından sağlanmaktadır. 2015 yılı verilerine göre dünya genelinde birincil enerji kaynaklarının kullanım miktarı 13.147,3 Mtep olarak gerçekleşmiş olup bunun %32,9’u petrol, %29,2’si kömür, %23,8’i doğal gaz, %6,8’i hidroelektrik, %4,4’ü nükleer enerji ve %2,8’i yenilenebilir enerji kaynaklarından karşılanmıştır (BP Statistical Review of World Energy, 2016). Birincil enerji arzında ağırlıklı bir konuma sahip olan petrol, kömür ve doğal gazın önümüzdeki yıllarda da kullanılmaya devam edilmesi beklenmekte ve uzun dönemde (2013-2040) enerji talebindeki artışın %74,4’lük bölümünün bu kaynaklardan karşılanması öngörülmektedir (Elektrik Üretim Sektör Raporu 2016).

Hızla artan enerji talebinin bir sonucu olarak fosil kökenli yakıtların rezervleri de hızla azalmaktadır. ‘Rezerv Ömrü’ mevcut teknolojilerle, ekonomik olarak üretilebilen ispatlanmış rezervlerin, mevcut üretime bölünmesiyle (R/Ü) ifade edilen bir değerdir (Ham Petrol ve Doğal Gaz Sektör Raporu 2015). Dünya genelinde kanıtlanmış petrol rezervleri yaklaşık 1.697,6 milyar varil civarında olup bu miktar mevcut üretimi 50,7 yıl karşılamaktadır ve bunun %71,4’ünü OPEC üyesi ülkeler oluşturmaktadır. Kanıtlanmış doğal gaz rezervleri ise 186,9 trilyon m<sup>3</sup> olup mevcut üretimi 52,8 yıl karşılamaktadır. 80 trilyon m<sup>3</sup> ve %42,8’lik pay ile doğal gaz rezervlerinin büyük bir kısmına Ortadoğu ülkeleri sahiptir. Dünya genelinde kanıtlanmış kömür rezervleri ise 891.531 milyon ton olup mevcut üretimi 114 yıl karşılamaktadır. Avrupa ve Avrasya ülkeleri %34,8 ile en yüksek rezerv payına sahip iken Kuzey Amerika ülkeleri %26,6’lık rezerv payı ile mevcut üretimi 276 yıl karşılamaktadır (BP Statistical Review of World Energy 2016).

2015 yılı verilerine göre Türkiye’de birincil enerji kaynaklarının kullanımı 131,3 Mtep olup 2014 yılına göre %7’lik bir artış gerçekleşmiştir. Enerji talebinin karşılanmasında %29,6 petrol, %29,9 doğal gaz, %26,2 kömür, %11,5 hidroelektrik ve %2,9 yenilenebilir enerji kaynakları kullanılmıştır (BP Statistical Review of World Energy 2016). Türkiye, enerjide yüksek oranda dışa bağımlı bir ülkedir ve ekonomideki hızlı büyüme ve buna bağlı olarak enerji kullanımındaki yüksek artış sebebiyle bu bağımlılık giderek artmaktadır. Fosil enerji kaynakları bakımından net ithalatçı ülke konumunda olan Türkiye’nin 2014 yılındaki enerji talebinin %74,9’luk kısmı ithalat ile karşılanmıştır (Elektrik Üretim Sektör Raporu 2016). Ülkemizde 2009-2013 yılları arasındaki yurtiçi ve yurtdışı ham petrol teminleri Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1. Türkiye'nin yurtiçi ve yurtdışı ham petrol temini (Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, ETKB 2015)

Yenilenebilir enerji ve enerji verimliliğinin sadece iklim değişikliği konusunda değil, aynı zamanda yeni ekonomik fırsatlar yaratmak ve hala modern enerji hizmetlerine sahip olmadan yaşayan milyarlarca insana enerji erişimi sağlamak için kritik bir önem taşıdığı konusunda dünya çapında yükselen bir farkındalık söz konusudur. 2013 yılında küresel nihai enerji tüketiminin %19,1'i yenilenebilir enerji ile karşılanmıştır. Küresel yenilenebilir enerji kapasiteleri Çizelge 2.1'de verilmiştir (Renewables Global Status Report 2015).

Çizelge 2.1. Küresel yenilenebilir enerji kapasiteleri

	2014 Yılında Eklenen Kapasite	2014 Yıl Sonu İtibariyle Mevcut Kapasite
<b>Güç Üretimi (GW)</b>		
Biyokütle	5	93
Jeotermal	0,6	12,8
Hidrolik	37	1055
Güneş	40	177
Rüzgar	51	370

Türkiye'de birincil enerji kaynaklarının sınırlı olması ve bu kaynakların kullanımı sonucu oluşan çevresel problemler nedeniyle son yıllarda enerji talebinin karşılanmasında yerli ve yenilenebilir enerji kaynaklarına ciddi bir yöneliş olmuş ve bu durum yenilenebilir enerji teknolojilerinin geliştirilmesini zorunlu hale getirmiştir. Türkiye'de elektrik enerjisi üretiminde kullanılan yenilenebilir enerji kaynaklarının kurulu gücü ve santral sayıları Çizelge 2.2'de sunulmuştur.

Çizelge 2.2. Türkiye elektrik enerjisi kaynak türlerine göre kurulu gücü (Türkiye Elektrik İletim AŞ, TEİAŞ 2016)

Kaynak Türü	2015 Yılı Sonu		30 Eylül 2016 Sonu İtibarıyla	
	Kurulu Güç (MW)	Santral Sayısı (Adet)	Kurulu Güç (MW)	Santral Sayısı (Adet)
Yenilenebilir+Atık	344,7	69	394,7	72
Jeotermal	623,9	21	725,2	25
Hidrolik Barajlı	19.077,2	109	19.383,5	113
Hidrolik Akarsu	6.790,6	451	6.939,3	466
Hidrolik Toplam	25.867,8	560	26.322,8	579
Rüzgar	4498,4	113	5.218,0	140
Rüzgar (Lisanssız)	4,8	9	9,8	19
Güneş (Lisanssız)	248,8	362	660,2	861
<b>TOPLAM</b>	<b>31588,4</b>	<b>1134</b>	<b>33330,7</b>	<b>1696</b>

ETKB 2015-2019 Stratejik Planı'na göre; enerjide dışa bağımlılıktan kaynaklanan risklerin azaltılması amacıyla ülkemizin sahip olduğu kaynakların öne çıkarılması ve rasyonel bir şekilde kullanılması, kaynak çeşitliliğinin sağlanabilmesi açısından hidrolik, rüzgar, güneş, jeotermal, biyokütle, dalga ve akıntı gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının değerlendirilerek ekonomiye kazandırılması stratejik açıdan büyük öneme sahiptir. Yenilenebilir enerjinin elektrik enerjisi üretimindeki payının artırılması ve ısı enerjisi kaynağı olarak kullanılması temel hedeftir. Bunun için 2013 yılında yenilenebilir enerji kaynaklarının ticari ısı üretimindeki payı %2 iken, 2019 yılına kadar bu oranın %3'e çıkarılması hedeflenmiştir. ETKB 2015-2019 Stratejik Planı'na göre yenilenebilir enerji kaynaklarına dayalı planlanan kurulu güç değerleri Çizelge 2.3'de verilmiştir.

Çizelge 2.3. Yenilenebilir enerji kaynaklarına dayalı planlanan kurulu güç değerleri (ETKB 2015)

Yenilenebilir Enerji Kaynaklarına Dayalı Planlanan Kurulu Güç Değerleri (MW)	Baz yıl			
	2013	2015	2017	2019
Hidrolik	22289	25000	27700	32000
Rüzgar	2759	5600	9500	10000
Jeotermal	311	360	420	700
Güneş	-	300	1800	3000
Biyokütle	237	380	540	700

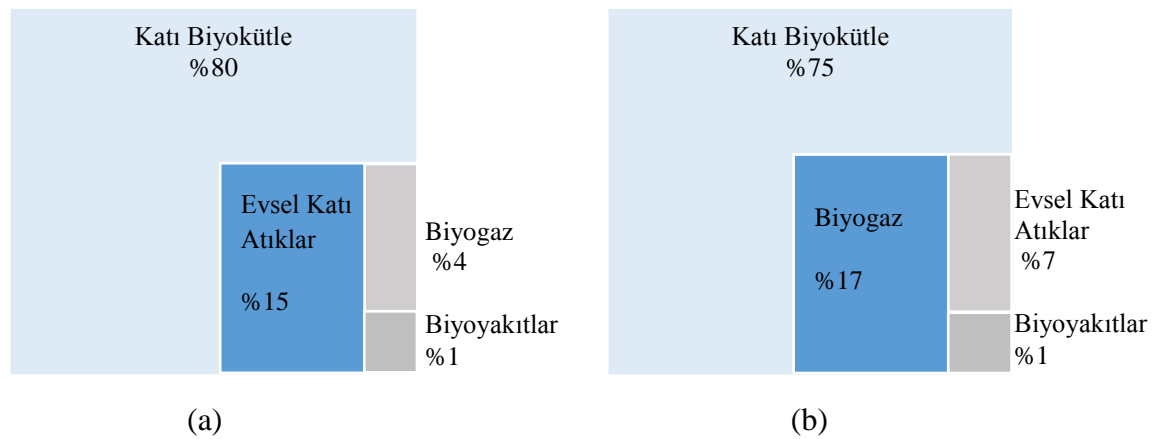
### 2.1.1. Biyokütle enerjisi

Artan enerji talebini çevresel problemlere neden olmadan, sürdürülebilir olarak karşılayabilecek kaynaklardan en önemlisi biyokütle enerjisidir. Biyokütle; tükenmeyen, her yerde yetiştirilebilen yerli bir kaynak olması, üretim ve çevrim teknolojilerinin iyi bilinmesi, kırsal alanlarda sosyoekonomik gelişmelere yardımcı olması ve çevre kirliliği oluşturmaması gibi avantajları nedeniyle stratejik bir enerji kaynağıdır (Topal ve Arslan 2008).

Biyokütle, yeşil bitkiler tarafından güneş enerjisinin fotosentez yoluyla depolanması sonucu meydana gelen, kara ve su bitkilerinin yanı sıra tüm organik atıkları içeren, canlı organizmaların kökeni olarak ortaya çıkan organik madde kaynaklarıdır (McKendry 2002). Diğer bir ifadeyle, yüzyıllık dönemden daha kısa sürede yenilenebilen, ana bileşenleri karbonhidrat bileşikleri olan bitkisel ve hayvansal kökenli tüm doğal maddeler, kentsel atıklar, tarımsal atıklar, besin endüstrisi ve ormancılık faaliyetlerinden kaynaklanan atıklar ve enerji bitkileri gibi tüm organik maddeler olarak da tanımlanabilmektedir (Kaplunan 2014).

Günümüzde biyokütle enerjisini klasik ve modern olarak ikiye ayırmak mümkündür. Klasik biyokütle enerjisi, diğer enerji kaynaklarının yetersiz olduğu bölgelerde, ağaç kesiminden elde edilen odun ve hayvan atıklarından doğrudan yakma yöntemleriyle elde edilen enerji olup genellikle ısıtma ve pişirme amaçlı kullanılmaktadır. Modern biyokütle enerjisi ise, enerji bitkileri, kentsel ve tarımsal atıklar, orman endüstrisi atıklarının çeşitli dönüşüm teknolojileriyle yakıt kalitesinin artırılıp biyogaz, biyodizel ve etanol gibi yakıtlardan elde edilen enerjidir (Kaplunan 2014).

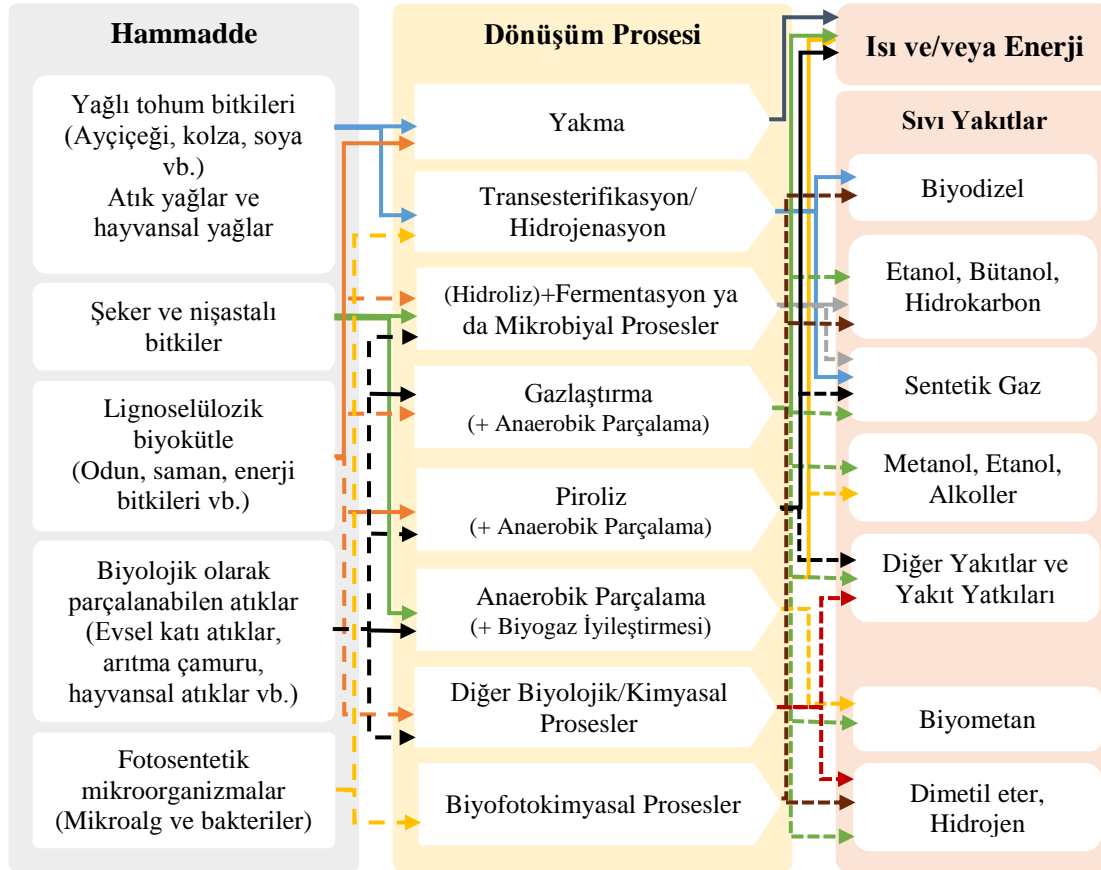
Son yıllarda, toplam biyoenerji kullanımında klasik biyokütlenin payı için tahminler %54 ile %60 arasında değişmektedir. Küresel ısı ve elektrik üretiminde katı biyokütlenin payları Şekil 2.2’de sunulmuştur (Renewables Global Status Report 2015).



Şekil 2.2. Küresel ısı ve elektrik üretiminde katı biyokütlenin payları, (a) Isı üretiminde katı biyokütle, (b) Elektrik üretiminde katı biyokütle



Biyokütle kaynaklarının homojen olmaması, yüksek su ve oksijen içeriği, düşük yoğunluklu ve düşük ısıl değerli olması yakıt kalitesini olumsuz etkilemektedir. Biyokütlenin bu olumsuz özellikleri boyut küçültme, kırma, öğütme, kurutma, filtrasyon, ekstraksiyon ve birikitleme gibi fiziksel süreçlerle, biyokimyasal ve termokimyasal dönüşüm prosesleriyle ortadan kaldırılmaktadır (Karaosmanoğlu 2006). Şekil 2.3’de çeşitli biyokütle hammaddelerinden termokimyasal, kimyasal, biyokimyasal ve biyolojik proseslerle ısı, enerji, sıvı ve gaz yakıtlara dönüşüm süreci ticari (düz çizgiler) ve gelişmekte olan biyoenerji yolları (kesikli çizgiler) ile verilmiştir (IPCC 2012).



Şekil 2.3. Biyokütleden enerji elde etme yöntemleri

Türkiye’de biyokütle enerjisi çoğunlukla klasik yöntemlerle, ticari olmayan yakıt biçiminde daha çok kırsal kesimlerde ısınma ve yemek pişirme amaçlı kullanılmaktadır. Ülke ekonomisi ve çevre kirliliği açısından klasik biyokütle enerjisi kullanımının giderek azaltılarak modern biyokütle enerjisi kullanımına geçilmesi önem taşımaktadır. Türkiye, güneşlenme ve alan kullanılabilirliği, su kaynakları, iklim koşulları gibi ekolojik yapısı itibarıyla biyokütle kullanımı açısından büyük bir potansiyele sahiptir. Yenilenebilir Enerji Genel Müdürlüğü (YEGM) tarafından hazırlanan Türkiye Biyokütle Enerjisi Potansiyeli Atlasına göre hayvansal ve bitkisel atıklar, kentsel katı atıklar, orman atıklarının enerji eşdeğerleri Çizelge 2.4’de verilmiştir.

Çizelge 2.4. Türkiye’deki biyokütle miktarları ve enerji değerleri (YEGM, Türkiye Biyokütle Enerjisi Potansiyeli Atlası)

Toplam Hayvan Sayısı (Adet)	362.734.882
Hayvansal atık miktarı (ton/yıl)	156.759.836,61
Hayvansal atıkların enerji değeri (TEP/yıl)	1.323.714,67
Bitkisel üretim miktarı (ton/yıl)	142.418.566,47
Bitkisel atık miktarı (ton/yıl)	142.441.285,37
Bitkisel atıkların enerji eşdeğeri (TEP/yıl)	15.941.321,26
Kentsel katı atık miktarı (ton/yıl)	29.618.188,14
Kentsel organik atıkların enerji değerleri (TEP/yıl)	2.186.228,09
Orman atıklarının enerji eşdeğeri (TEP/yıl)	855.805
Atıkların toplam enerji eşdeğeri (TEP/yıl)	20.307.069,02
Biyodizel işleme lisansı sahibi firmalar	24
Biyoetanol işleme lisansı sahibi firmalar	3
Biyokütle kaynaklı elektrik üretim santral sayısı	42

Bir tarım ülkesi olan Türkiye bol miktarda tarımsal atıklara ve ürün atıklarına sahiptir. “Türkiye’de Tarımsal Atıkların Değerlendirilmesi” konulu, AB Life Programı kapsamında tarımsal atıklar üç başlık altında değerlendirilmiştir:

1. Tahıl, darı, pamuk, pirinç, tütün, ayçiçeği, yer fıstığı, soya fasulyesi gibi yıllık ekinlerin hasadından sonra tarlada kalan “Yıllık Ürün Atıkları”,
2. Budama, kabuklar, çekirdekler vb. kalıntıların oluşturduğu “Çok Yıllık Ürün Atıkları”,
3. Pamuk çırçır atığı, zeytinyağı endüstrisi atıkları, şarap ve çekirdek fabrikaları atığı gibi ürünlerin işlenmesi sonrasında ortaya çıkan “Tarıma Dayalı Endüstri Atıkları”.

Diğer bir tarımsal atık türü ise seracılık faaliyetleri sonucu oluşan atıklardır. 2015 yılı itibarıyla Türkiye’de seracılık 663.621 dekar alanda yapılmakta olup, 258.552 dekar alan ile seracılık faaliyetlerinin %38,96’sı Antalya’da gerçekleşmiştir. Antalya’da domates, salatalık, biber, patlıcan ve kabak olmak üzere en çok üretimi yapılan bu ürünler ilk beş sırada yer almaktadır. Bu üretim Türkiye’deki üretimin %62,53’ünü oluşturmaktadır (TÜİK Bitkisel Üretim İstatistikleri 2015). Türkiye’de tarımsal atıklar hasat zamanından sonra toplanıp depolanarak kurumaya bırakılmakta, yol kenarlarında yığınlar halinde biriktirilmekte, ormanlık alanlara bırakılmakta veya yakılmaktadır.

Biyokütle kaynakları bakımından büyük bir potansiyele sahip olan ülkemizde bu kaynaklar tam olarak değerlendirilememektedir. Ülkemizin enerji talebinde dışa bağımlılığının azaltılması ve sürdürülebilir kalkınma çerçevesinde atıkların çevre sorunu olmaktan çıkarılıp ekonomiye kazandırılması için modern biyokütleden enerji üretiminin geliştirilmesi gerekmektedir.

### 2.1.2. Lignoselülozik biyokütle

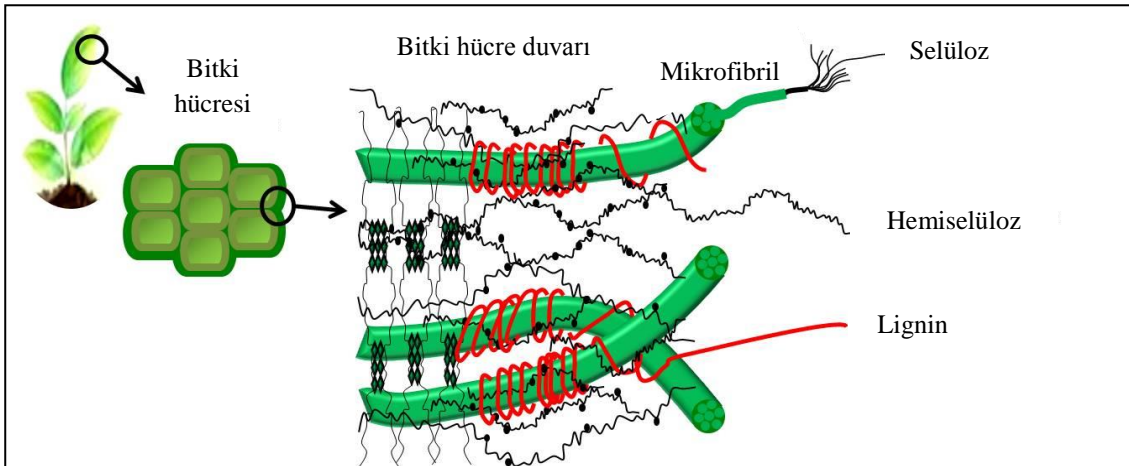
Lignoselülozik maddeler dünya genelinde en çok bulunan yenilenebilir biyokütledir. Lignoselülozik biyokütle ifadesi yüksek yapılı bitkiler ile sert ve yumuşak ağaçları ifade ederken kullanılmaktadır (Harmsen vd 2010). Lignoselülozik biyokütlenin temel bileşenleri selüloz, hemiselüloz ve lignindir. Lignoselülozik biyokütlenin yapısı Şekil 2.4’te gösterilmiştir (Doshi ve Karolia 2016). Lignoselülozik biyokütlenin

kompozisyonu kaynağına oldukça bağlıdır. En çok karşılaşılan lignoselülozik biyokütle kaynaklarının bileşimi Çizelge 2.5'te verilmiştir.

Çizelge 2.5. Kuru bazda lignoselülozik biyokütlenin bileşenleri (Sun ve Cheng 2002)

Lignoselülozik materyal	Selüloz (%)	Hemiselüloz (%)	Lignin (%)
Sert ağaçlar	40-55	24-40	18-25
Yumuşak ağaçlar	45-50	25-35	25-35
Çim	25-40	35-50	10-30
Yaprak	15-20	80-85	0
Kağıt	85-99	0	0-15
Buğday samanı	30	50	15
Mısır koçanı	45	35	15
Dallı darı	45	31,4	12
Tarımsal atıklar	25-50	37-50	5-15

Selüloz bitki hücresi duvarının temel bileşeni olup bitkiye yapısal destek sağlamaktadır. Bir polisakkarit olan selüloz  $\beta$ -(1,4)-glikozidik bağlarla birbirine bağlanan doğrusal D-glukoz zincirinden oluşmaktadır (Mood vd 2013). Selobiyoz bu bağ yoluyla kurulan tekrarlayan birimdir ve selüloz zincirini oluşturmaktadır. Uzun zincirli selüloz polimerleri hidrojen ve Van der Waals bağları ile bağlanarak mikrofibrilleri oluşturmaktadır. Biyokütledeki selüloz kristal ve amorf formlar halinde bulunmaktadır. Selüloz mikrofibrilleri içindeki hidrojen bağları zincirin doğrusal yapısını belirlemekte, bununla birlikte zincirarası hidrojen bağları selülozun yapısındaki düzenli (kristal) ve düzensiz (amorf) yapıyı oluşturmaktadır. Kristal haldeki selüloz, selülozun önemli bir kısmını ihtiva ederken, düzensiz selüloz zincirlerinin az bir kısmı amorf selüloz formundadır (Kumar vd 2009, Agbor vd 2011).



Şekil 2.4. Lignoselülozik biyokütlenin temel yapısı

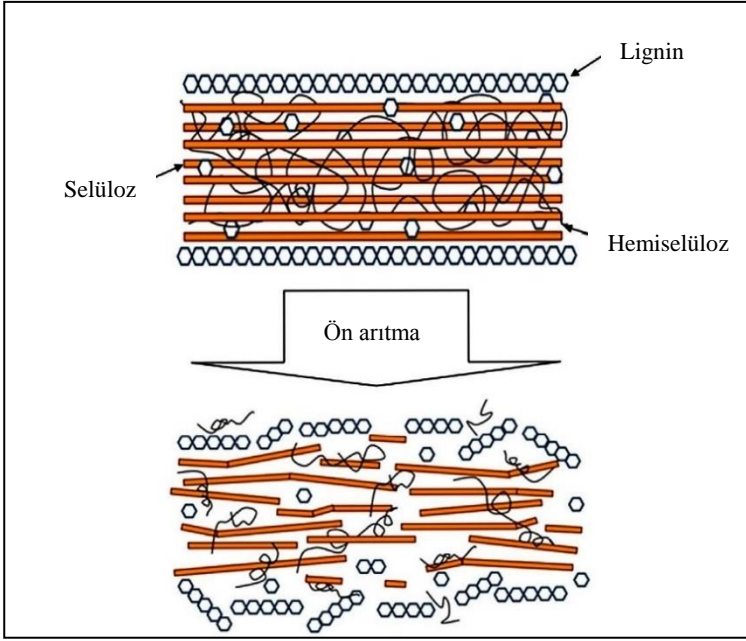
Hemiselüloz lignoselülozik biyokütlede en çok bulunan (%20-50) ikinci polimerdir ve kimyasal olarak homojen olmadığı için selülozdan farklılık göstermektedir. Hemiselüloz, 5 C'lu pentoz şekerler (ksiloz, arabinoz gibi) ile 6 C'lu heksoz şekerler (mannoz,glukoz,galaktoz gibi) ve şeker asitlerinden oluşmuş dallanmış heterojen polimerdir. Selüloza göre daha düşük molekül ağırlığına sahiptir ve dallanmış kısa yan zincirleri ile daha kolay hidrolize uğrayabilmektedirler (Agbor vd 2011). Hemiselülozların bileşimi farklılık göstermektedir. Saman ve çim gibi tarımsal biyokütledeki hemiselüloz çoğunlukla ksilan içerirken, yumuşak ağaçlar genellikle glukomannan içermektedir. Ksilan, asit veya alkali ortamda rahatlıkla ekstrakte olabiliyorken, glukomannan ise daha kuvvetli bir alkali ortama ihtiyaç duymaktadır. Hemiselülozlar işletme koşullarına oldukça duyarlıdır, bu nedenle fermentasyon prosesini inhibe eden furfural ve hidroksimetil furfural gibi istenmeyen ürünlerin oluşmasını engellemek için sıcaklık ve reaksiyon süresi gibi parametrelerin kontrol altında tutulması gerekmektedir (Mood vd 2013).

Lignin biyodegradasyonu zor olan, üç boyutlu bir yapı içinde bağlanmış fenilpropan birimlerinden oluşan çok karmaşık bir moleküldür. Bitki hücresi duvarında bulunan lignin bitkiye sağlamlık vermekte, oksidatif strese ve mikrobiyal saldırılara karşı direç sağlamaktadır. Lignin bitki hücre duvarının en inatçı bileşeni olup biyokütlenin lignin içeriği ne kadar yüksekse kimyasal ve enzimatik bozulmaya karşı o kadar dirençlidir (Taherzadeh ve Karimi 2008). Amorf heteropolimer olduğundan suda çözünemez ve optik olarak aktif değildir, bu da ligninin parçalanmasını zorlaştırmaktadır (Monlau vd 2011).

Farklı hammaddeler farklı miktarda lignin içerdiklerinden biyokütle parçalanabilirliğinin artırılması için ön arıtma ile ligninin giderilmesi gerekmektedir. Delignifikasyon (kimyasallar ile ligninin ekstraksiyonu), biyokütlenin şişmesini, lignin yapısının bozulmasını, içyüzey alanının artmasını ve selüloolitik enzimlerin selüloz fibrillerine ulaşılabilirliğinin artmasını sağlamaktadır. Bütün ön arıtmalar önemli bir delignifikasyon ile sonuçlanmasa da ligninin kimyasal özelliklerindeki değişimden dolayı ekstraksiyona gerek kalmadan lignin yapısı değişebilmektedir. Ön arıtma uygulanmış biyokütle, ham biyokütleyle göre daha kolay parçalanabilir olsa da ön arıtma uygulanmayan biyokütle ile aynı lignin içeriğine sahiptir (Agbor vd 2011).

## 2.2. Lignoselülozik Biyokütlenin Ön Arıtımı

Ön arıtma, lignoselülozik biyokütlenin biyokimyasal dönüşümü için çok önemli bir aşamadır. Karbonhidrat polimerlerini fermente şekerlere dönüştüren enzimlerin selüloza daha kolay ulaşabilmeleri için selülozik biyokütlenin yapısını değiştirmek gereklidir. Ön arıtmanın amacı; ligninin giderilmesi ve selülozun kristal yapısının bozulmasıdır (Harmsen vd 2010). Şekil 2.5'de ön arıtmanın lignoselülozik biyokütle üzerindeki etkisi gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Ön arıtmanın lignoselülozik biyokütleye etkisi (Mood vd 2013)

Seçilen ön arıtma yönteminin etkili olabilmesi için bir takım özelliklere sahip olması gereklidir ve bu özellikler aşağıda sıralanmıştır (Galbe ve Zacchi 2012).

- Bütün karbonhidratların geri kazanımı yüksek olmalıdır.
- Bir sonraki enzimatik hidrolizde selülozun parçalanabilirliği yüksek olmalıdır
- Şeker ve lignin parçalanma ürünleri hiç üretilmemeli veya çok sınırlı miktarda üretilmelidir. Ön arıtma sıvısı detoksifikasyon olmadan fermente edilebilir olmalıdır.
- Yüksek katı madde konsantrasyonunun yanı sıra sıvı kısımda yüksek serbest şeker konsantrasyonu elde edilmelidir.
- Düşük enerji ihtiyacı gereksinimi olmalı ya da enerji diğer proses adımlarında yeniden kullanılabilir bir şekilde uygulanmalıdır.
- Düşük sermaye ve işletme maliyeti gerektirmelidir.

Lignoselülozik biyokütlenin ön arıtımı için kullanılan yöntemler; fiziksel (parçalama, öğütme), fiziko-kimyasal (Amonyak fiber patlatma (AFEX), sıcak su, karbondioksit ve buharla patlatma), kimyasal (asit, alkali, oksidatif, iyonik sıvılar ve inorganik tuzlarla) ve biyolojik olarak sınıflandırılabilir. Ön arıtma yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları Çizelge 2.6'da verilmiştir.

Çizelge 2.6. Lignoselülozik biyokütlenin ön arıtımında uygulanan farklı yöntemlerin avantaj ve dezavantajları (Alvira vd 2010)

Ön Arıtma Yöntemi	Avantaj	Dezavantaj
Parçalama/Öğütme	-Selüloz kristalinitesini azaltır	-Yüksek güç ve enerji tüketimi
Buharla patlatma	-Hemiselülozun çözünmesi ve lignin yapısının değişmesine neden olur -Uygun maliyetli -İki aşamalı yöntemde glukoz ve hemiselülozun yüksek verim	-Toksik bileşiklerin oluşumu -Kısmi hemiselüloz bozunması
AFEX	-Ulaşılabilir yüzey alanının artması -Düşük inhibitör oluşumu	-Yüksek lignin içeren ham materyaller için etkili değil -Çok miktarda amonyak kullanımından kaynaklı yüksek maliyet
CO <sub>2</sub> patlatma	-Ulaşılabilir yüzey alanının artması -Uygun maliyetli -Toksik bileşenlerin oluşumunu içermez	-Lignin ve hemiselülozu etkilemez -Çok yüksek basınç gereksinimi
Islak oksidasyon	-Lignin gideriminde etkili -Düşük inhibitör oluşumu -Enerji ihtiyacını minimize etmesi (ekzotermik)	-Oksijen ve alkali katalizörün yüksek maliyeti
Ozonoliz	-Lignin içeriğinin azalması -Toksik bileşenlerin oluşumunu içermez	-Çok miktarda ozon kullanımından kaynaklı yüksek maliyet
Organosolv	-Lignin ve hemiselüloz hidrolizine neden olur	-Yüksek maliyet -Solventler drene edilmeli ve geri dönüştürülmeli
Konsantre asit	-Yüksek glikoz verimi -Ortam sıcaklığı	-Asitin yüksek maliyeti -Reaktör korozyon problemleri -İnhibitör oluşumu
Seyreltik asit	-Konsantre asite göre daha az korozyon problemi -Daha az inhibitör oluşumu	-Parçalanma ürünlerinin oluşumu -Çıkış akımındaki düşük şeker konsantrasyonu
Biyolojik	-Lignin ve hemiselülozun bozunması -Düşük enerji tüketimi	-Düşük hidroliz oranı

Lignoselülozik biyokütlenin yapısal özellikleri, ön arıtma ve biyolojik parçalanma aşamalarının performansı ve verimliliğinde önemli bir rol sahiptir. Biyokütlenin parçalanabilirliğini kısıtlayan faktörler; ulaşılabilir yüzey alanı, selüloz kristalinite indeksi, polimerizasyon derecesi, selülozun hemiselüloz ile kaplanması ve lignin içeriğidir (Mosier vd 2005a, b). Yüzey alanı ve porozitenin artması, lignin yapısının değiştirilmesi, ligninin giderilmesi, hemiselülozun (kısmi) depolimerizasyonu,

hemiselülozun giderimi, selülozun kristalinitesinin azaltılması gibi kriterler lignoselülozik biyokütlenin hidrolizini iyileştirmede etkilidir (Harmsen vd 2010). Farklı ön arıtma yöntemlerinin lignoselülozik biyokütlenin yapısı ve kimyasal özellikleri üzerindeki etkileri Çizelge 2.7’de verilmiştir.

Çizelge 2.7. Farklı ön arıtma yöntemlerinin lignoselülozik biyokütlenin yapısı ve kimyasal özellikleri üzerindeki etkileri (Mood vd 2013)

Ön Arıtma Yöntemi	Spesifik Yüzey Artışı	Selüloz Kristalinitesinin Azalması	Hemiselüloz Giderimi ve Çözündürmesi	Lignin Giderimi	İnhibitör Bileşiklerin Oluşumu
Fiziksel	++	++	-	-	-
Asit	++	-	++	+	++
Alkali	++	-	+	++	+/-
İyonik sıvı	++	++	+	+	-
Organosolv	++	ND	++	++	-
Ozonoliz	++	ND	-	++	-
Buharla patlatma	++	-	++	+/-	++
AFEX	++	++	+	++	+/-
CO <sub>2</sub> patlatma	++	-	++	-	-
Islak oksidasyon	++	+	++	++	+/-
Biyolojik	++	+	+/-	++	-

++: Yüksek etki; +: Orta dereceli etki; +/-: düşük etki; ND: Belirlenmedi

Farklı hammaddeler üzerinde ön arıtmanın başlıca etkileri; (1) parçacık boyut küçültme, (2) çözünürleştirme, (3) biyolojik olarak parçalanabilirliği artırma, (4) dayanıklı bileşiklerin oluşumu, (5) organik madde kaybı olarak tanımlanabilmektedir (Carlsson vd 2012). Partikül boyutu küçültme, ön arıtmadan kaynaklanan hammadde yüzey alanındaki artışı tanımlamak için en sık kullanılan proses olmuştur (Hendriks ve Zeeman 2009, Bougrier vd 2006, Izumi vd 2010). Ancak partikül boyutu küçültme, bazı hammaddeler için partikül boyutlarında azalma olmadan yüzey alanlarını artırarak gerçek yüzey alanındaki ön arıtma etkisini yanlış temsil edebilmektedir. Ayrıca, partikül boyutu azaltılması çözülebilir maddeler hesaba katılmadan ön arıtma sonrası arta kalan patiküller arasındaki dağılımı karakterize edebilmektedir (Carlsson vd 2012).

Literatürde çözünürleştirme değişik şekillerde ifade ve analiz edilmiştir. Çözünür madde genellikle santrifüj sonrası toplam numune yada süpernatanttan filtrasyon ile farklı filtre gözenek boyutları kullanılarak ayrılabilir. Buna ek olarak çözünür madde santrifüj sonrası süpernatantta direkt olarak ölçülebilmektedir. Substrat çözünürleştirme genellikle KOİ ölçümlerine dayalı olarak değerlendirilmektedir. Genellikle ön arıtma sonrası çözünür KOİ, toplam, partikül yada çözünür KOİ olarak karakterize edilen ham substrat KOİ’sinin farklı kombinasyonları ile ya da substratın ‘maksimum hidrolize edilebilir’ KOİ’si ile karşılaştırılmaktadır. KOİ’ye ek olarak substrat çözünürleştirme TKM ve UKM ya da protein, karbonhidrat ve yağları içeren organik madde kompozisyonu ölçümlerine dayalı olarak da belirlenmiştir (Carlsson vd 2012).

Substrat parçalandığında, çözüldüğünde ya da ön arıtma ile mekanik ya da fiziko-kimyasal etkilere maruz kalmasından dolayı kimyasal olarak dönüştürüldüğünde, substratın biyolojik olarak parçalanabilirliği değişebilmektedir. Biyolojik olarak

parçalanabilirlik genellikle BMP testleri ile değerlendirilmekte ve beslenen TKM, UKM ve KOİ'nin birimi başına üretilen toplam metan hacmi olarak ifade edilmektedir (Bougrier vd 2006, Zhang vd 2006). Ön arıtmanın substrat üzerindeki etkileri substratın türüne ve özelliğine bağlı olabilmekte ve eğer çözülmüş madde doğal olarak kolaylıkla biyolojik olarak parçalanabiliyorsa, ön arıtmanın parçalanabilirlik üzerindeki etkisi sınırlı olabilmektedir. Ön arıtma sonrası etkilenmeyen ya da azalan biyolojik olarak parçalanabilirlik, substrat özelliği ile ilgili olabilen ön arıtmanın, toksik madde oluşumu ve organik madde giderimi gibi iki zararlı etkisi ile sonuçlanabilmektedir (Carlsson vd 2012). İnhibitörler lignoselülozik biyokütlenin ön arıtımı yoluyla furfural, hidroksimetilfurfural (HMF) ve çözünür fenolik bileşiklerin oluşumuyla sonuçlanmaktadır. Organik maddelerin giderimi metan üretimi için mevcut organik maddenin net azalması ile sonuçlanmakta ve buna bağlı olarak biyolojik olarak parçalanabilirlik azalmaktadır (Hendriks ve Zeeman 2009).

### 2.3. Hidrodinamik Kavite Ön Arıtma

#### 2.3.1. Kavite tanımı ve türleri

Fizik ve teknolojiye kullanılan 'kavite' terimi, orijini Latince bir kelime olan '*Cavitas*' yani kavite, boşluk anlamına gelmektedir. Bu fenomenin ilk doğru analizi 1894 yılında Reynolds tarafından sunulmuştur. Kavite, zaman ve mesafe boyunca basınç alanında değişikliklere maruz kaldığında sıvı içinde meydana gelen özel bir olguyu ifade etmektedir. Bu değişimler yeterince düşük kritik basınçta sıvı yoğunluğunun azalmasına bağlı olarak boşlukların oluşması ve bu boşlukların sıvıdaki buharın yanı sıra sıvı içindeki çözülmüş gazlarla dolması, daha sonra üzerindeki şiddetli basınç ile buhar ve gaz ile dolu olan boşlukların patlamasıdır (Ozonek 2012).

Kavite, sıvı ortamında yüksek basınç ( $10^3$  bar) ve yüksek sıcaklık ( $10^4$  K) koşullarında, kimyasal ve fiziksel değişimlere sebep olabilen baloncukların oluşumu, büyümesi ve şiddetli bir şekilde çökmesidir (Iskaleva vd 2012). Kavite, yüzey gerilimi eksikliğiyle birlikte gaz halinin diğer özelliklerinden dolayı gazlarda gözlenmez. Ancak sıvılar, doymuş buhar basıncına karşı basınçtaki izotermal düşüş altında bile gaz haline dönüşerek, sıvıdan ayrılır ve buhar sıvı hacmi boyunca küresel kabarcıklar şeklinde serbest bırakılır. Bu nedenle kavite boşlukları olarak da adlandırılan kavite sıvısında oluşan kabarcıklar, sıvının buharı ve sıvı içinde çözülmüş gazlarla doludur. Kritik değerin üzerinde yüksek basınç bölgesinde şiddetli bir şekilde patlayan kabarcıklar patlamanın olduğu mikro bölgede etkili bir basınç artışına neden olmaktadır. Bu nedenle kavite, sadece sıvı ile değil aynı zamanda sıvı içindeki çözülmüş gazlar ve buhar ile dolu olan bölgelerin oluşmasından dolayı malzemenin yüzeyi boyunca durumunu etkilemektedir. Eğer sıvı basıncı doymuş buhar basıncından düşükse, hacimdeki kabarcıklar artarak kavitenin daha geniş bölgede olmasına neden olmaktadır (Ozonek 2012).

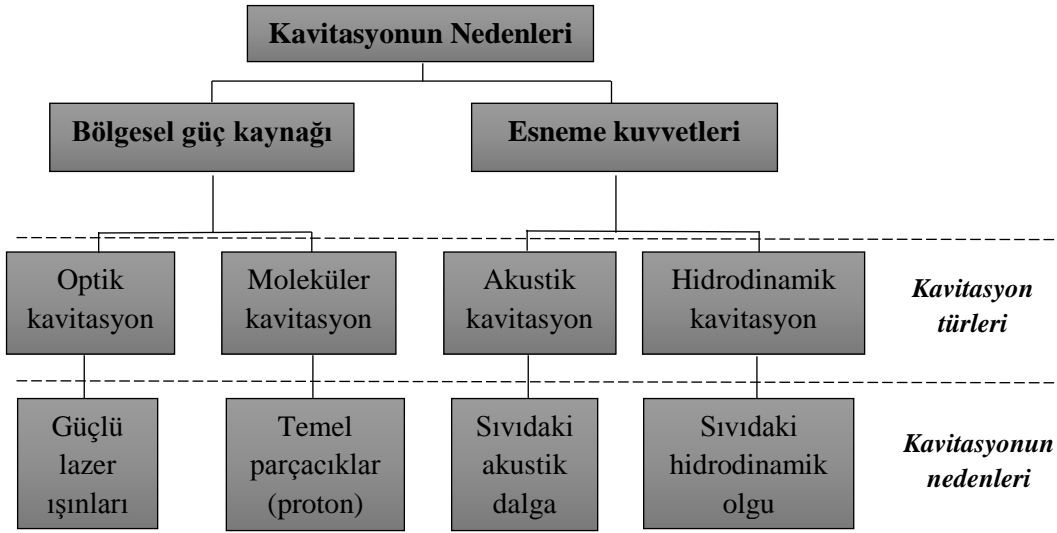
Kavitenin birçok farklı nedeni vardır ancak sıvıya uygulandığında en çok aşağıda verilen proseslerde görülmektedir (Şekil 2.6.);

- Hidrodinamik proses, kavite akış koşulları ya da dış etkilerin neden olduğu statik basınçta bir düşüş sırasında akan bir sıvı içinde meydana gelmektedir. Bu



genellikle daraltılmış ya da kavisli kanallarda (orifis, venturi vb.) ve ayrıca gemi pervanesi gibi sıvı içindeki cisimlerin hareketi sonucu üretilmektedir. Bu nedenle bu tip kavitasyon sıvının akış yönündeki bölgesel daralmanın ya da aerodinamik gövdelerin yüzeyinden akışın ayrılması sonucu ortaya çıkmaktadır.

- Ultrases prosesinde kavitasyon darbe, sıvı yüzeyinin titreşimi ya da sıvı içindeki batmış cisimlerin titreşimi ile oluşan akustik dalgaların dağılımı nedeniyle sıvı içindeki titreşimler ile indüklenmektedir.
- Proton gibi ağır temel parçacıkların akımı ya da lazer ışınları gibi proseslerde sıvı içindeki küçük hacimlere önemli miktarda enerji sağlanmaktadır. Her iki yöntem de sıvının iç enerjisinde belli bir noktaya kadar bölgesel bir artışa neden olmakta, bu noktada sıvı gaz haline geçerek faz değiştirmekte ve dolayısıyla çözülmüş gazlar serbest kalmaktadır. Bu etki hidrodinamik kavitasyonda üretilene benzer şekilde buhar ve gaz kabarcıklarını oluşturmaktadır (Ozonek 2012).



Şekil 2.6. Kavitasyonun türleri ve oluşma nedenleri (Ozonek 2012)

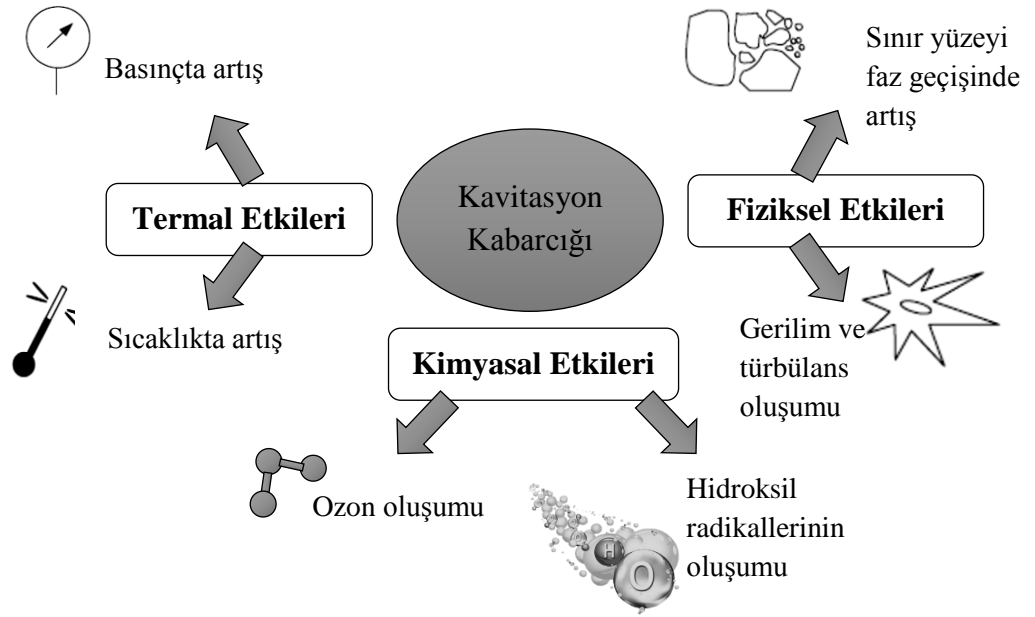
Hidrodinamik ve akustik kavitasyonda kavitasyon kabarcıkları; lokal basınçtaki ani düşme sonucu üretilen, büyüyerek yayılan kuvvetlerin etkisi altında ortamdaki bölgesel ayrılmanın sonucu olarak sıvı içinde ortaya çıkmaktadır. Optik ve moleküler kavitasyon yöntemlerinde, kabarcıkların boyutu ve sıvı içindeki konumları gibi kavitasyon parametrelerinin tam olarak kontrol edilmesi sağlanmaktadır. Ancak, her iki yöntemde de yüksek işletme maliyeti nedeniyle geniş ölçekli uygulamalar bulunmamakta sadece laboratuvar çalışmalarında kullanılmaktadır (Margulis 2004).

Şimdiye kadar kavitasyonun olumsuz etkileri ve ekipmanların dayanıklılığı üzerindeki etkilerine (mekanik erozyon gibi) dikkat çekilmiştir. Ancak son yıllarda gerçekleştirilen araştırmalar fiziksel ve kimyasal proseslere eşlik eden kavitasyonun yeni teknolojilerde kullanılabilir olduğunu göstermiştir. Akış alanı, türbülans karakteristikleri ve geometrisi farklılaştırılan hidrodinamik kurulumun iyi bir tasarım ve üretimi bu prosesin hücre parçalanması, mikrobiyal dezenfeksiyon, biyolojik olarak parçalanabilirliğin artırılması ve sonucunda anaerobik parçalanmada biyogaz üretimini

ya da aktif çamur prosesinde denitrifikasyon prosesini geliştirmek için iyi bir tamamlayıcı proses olarak kullanımını gündeme getirmiştir (Langone vd 2015).

### 2.3.2. Kaviteasyon prosesinin fizikokimyasal etkileri

Son yıllarda çevresel koruma ile ilgili birçok alanda kaviteasyon olgusundan yararlanma olasılığı ile ilgili yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Kaviteasyonun, suda ve çamurda bulunan kirleticileri parçalamak ve/veya okside etmek için kullanılabilir birçok fizikokimyasal etkisi vardır. Ani basınç değişimleri ile oluşan kaviteasyon kabarcıkları, çok kısa süre içinde aşırı sıcaklık ve basınçlara ulaşan ve çok güçlü oksidanlardan biri olan hidroksil radikallerini oluşturan ‘mikroreaktör’ işlevini yerine getirmektedir.



Şekil 2.7. Kaviteasyon prosesi sırasında oluşan fizikokimyasal etkiler

Kaviteasyonun etkileri, kaviteasyon kabarcıklarının oluştuğu andan itibaren patlamasına kadar meydana gelen değişikliklerle ilişkili olarak mekanik ve fizikokimyasal olmak üzere ikiye ayrılabilir. Kaviteasyonun en iyi bilinen göstergesi 100 Hz ile 100 kHz frekans aralığında, kabarcıkların iç patlamaları sonucu üretilen kaviteasyon gürültüsüdür. Bu patlamalar aynı zamanda diğer fizikokimyasal ve mekanik etkileri oluşturmaktadır (Şekil 2.7). Kaviteasyon kabarcıklarının oluşumu ve bunların patlaması çok yüksek enerji yoğunluğu ( $10^{18}$  kW/m<sup>3</sup>) ile karakterize edilmektedir. Kaviteasyon kabarcıklarının patlaması sırasında birinci şok dalgası yaklaşık 240 MPa basınç ile üretilmekte ve moleküler hız 1700 m/s'ye çıkmaktadır. Bu yoğun şok dalgaları kabarcıkların merkezindeki sıcaklığın artışına ve kimyasal reaksiyonlar ve kütle transferini hızlandıran kimyasal bileşimde değişikliklere neden olan sınır yüzeyi faz geçişinde önemli bir artışa neden olmaktadır (Ozonek 2012).

### 2.3.3. Hidrodinamik kavitasyon ve fiziksel temelleri

Kavitasyon süreci boyunca 3 özellik birbirini takip eden kavitasyon aşamalarını belirlemektedir (Ozonek 2012);

- Kavitasyon Başlangıç Aşaması; mikron boyutunda, makro ölçekte kavitasyon balonlarının oluşumudur. Elverişli şartlar altında balon oluşumunun temeli, gaz ya da buhar dolu mikro balonların ya da alternatif olarak katı mikro partiküller halinde suda kavitasyon çekirdeklerinin oluşmasıdır.
- Balon Büyümesi; balonların ya da boşluklar olarak adlandırılan diğer kapalı hacimlerin büyümesi, bu hacimlerin genişlemesi, sıvı ve gaz fazlar arasında faz geçişi sınır tabakasında iç ve dış güçler arasındaki denge kaybı sonunda gerçekleşmektedir.
- Çözünme Aşaması; kavitasyon bölgelerinin dış etkiler sonucu çökmesidir.

Fiziksel açıdan bakıldığında, suda kavitasyonun 3 karakteristik türü görülebilmektedir (Ozonek 2012);

- *Buhar halinde kavitasyon*; kavitasyon sırasında sıvıdan buhara ve buhardan sıvıya bir takım faz geçiş değişiklikleri geçiren homojen materyallerle ilişkilidir. Bu türde kavitasyon bölgeleri kaynağı olan sıvının temasından arta kalan ıslak doymuş buhar ile doludur. Kabarcık hacmindeki hızlı büyüme, su içinde çözülmüş gazların kabarcıkların içine difüzyonunu etkili bir şekilde engelleyen, kabarcığın iç kısmı buhar basıncındaki hızlı artıştan kaynaklanmaktadır.
- *Gaz–buhar kavitasyonu*; sıvıdan buharlaşma ve faz geçiş sınır yüzeyinden gazların difüzyonunun bir sonucu olarak kabarcıkların dolması ile oluşmaktadır.
- *Gaz kavitasyonu*; su ortamı içinde meydana gelmektedir. Çözülmüş gazın serbest bırakılması ve bunun kavitasyon bölgesi içine yayılması ile uygun koşullar altında gelişmektedir. Sıvıdan serbest bırakılan gazlar ile dolan ve buhar kavitasyonuna göre daha yavaş büyüyen ve patlayan kabarcıklar ile karakterize edilmektedir.

Hidrodinamik kavitasyon, basınçlı sıvı akışının vanayla azaltılması, venturi ya da orifis plakası kullanılması sonucu elde edilen bir daralmayla oluşturulmaktadır. Bu daralmayla birlikte lokal basıncın azalması sonucu sıvının kinetik enerjisi ve hızı artmaktadır. Kavitasyonda '*vena contracta*' bölgesinin etrafındaki basıncın eşik basıncın altına düşmesine neden olmak için daralma yeterli ise boşluklar oluşmaktadır. Daha sonra sıvı püskürmesi genişledikçe basınç düzelmekte, boşlukların çökmesiyle kavitasyon sonuçlanmaktadır. Daralma boyunca sıvının geçişi sırasında sınır tabakası ayrılmakta ve oluşan türbülansla basıncın sürekli olarak azalması sonucu önemli miktarda enerji kaybı ortaya çıkmaktadır. Çok yüksek sıvı türbülans yoğunluğu aynı zamanda daralmanın mansabını oluşturmaktadır. Bu yoğunluk basınç düşüşünün büyüklüğüne ve basıncın geri kazanım oranına, yani daralmanın geometrisine, sıvının akış şartlarına ve türbülans ölçeğine bağlıdır. Türbülans yoğunluğu, kavitasyon yoğunluğu üzerinde oldukça etkilidir. Böylece reaktörde uygun işletim şartları ve geometrik şartlar oluşturularak, istenen fiziksel ve kimyasal değişiklikler için gereken kavitasyon yoğunluğu maksimum enerji verimliliği ile oluşmaktadır (Gogate ve Kabadi 2009).

### 2.3.4. Kaviteasyon sayısı

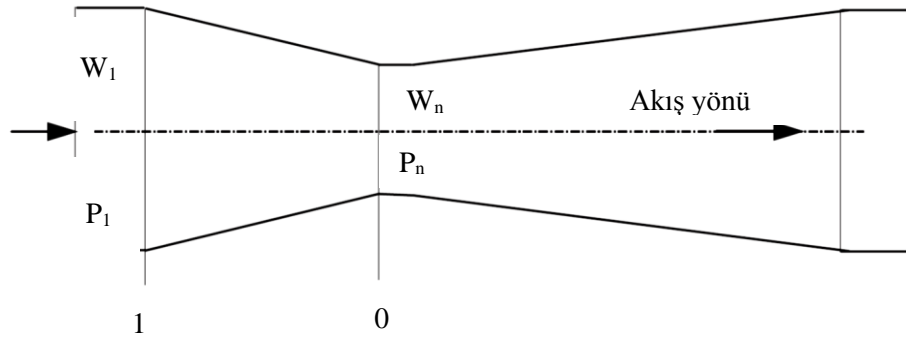
Kaviteasyon prosesi çok karmaşık bir proses olup oluşum mekanizmasını teorik olarak açıklamak için birçok girişim yapılmıştır. Temel sorun, kaviteasyon prosesine maruz bırakılan kabarcıkların lineer olmayan zorlamalı salınım tepkisidir. Kaviteasyon, sıvı basıncının kritik değerin altına düştüğü bölge boyunca akan sıvıda oluşur ve gelişir, normalde sıvı için verilen sıcaklıkta doymuş buhar basıncına yakındır (Ozonek 2012). Dolayısıyla kabarcıklar, sıvı hızının artması ve daha sonra statik basıncın azalmasıyla oluşur. Bu prensip Bernoulli Eşitliği ile açıklanabilir:

$$P_{stat} + P_{din} = sabit = p_{stat} + \frac{\rho_l}{2} v^2 \dots\dots\dots(2.1)$$

Burada  $P_{stat}$  ve  $P_{din}$  statik ve dinamik basınç,  $\rho_l$  sıvının yoğunluğu,  $v$  sıvının hızıdır. Sıvı kaviteasyon cihazından geçerken akış alanındaki azalmadan dolayı sıvı hızı artmakta ve bundan dolayı dinamik basınç artmaktadır. Bernoulli Denklemi'ne göre dinamik ve statik basıncın toplamı sabittir; dinamik basıncın artması daha sonra statik basıncı düşürmektedir. Eğer statik basınç çözücünün kaviteasyon eşğine ulaşırsa (genel olarak çözücünün buhar basıncı), kaviteasyon kabarcıkları oluşmaktadır (Jadhav vd 2016).

Kaviteasyon olgusunun analizinde, kantitatif akış değerlendirmesine iki açıdan izin veren bir parametre ya da kriter sayısı belirtilmelidir;

- Dinamik olarak benzer kaviteasyon koşullarının her bir grubu için tek bir değer kabul eden bir parametre,
- Kaviteasyon olmadan akış koşullarını ve aynı zamanda oluşma, çökme ya da kaviteasyon gelişiminin çeşitli aşamalarındaki koşulları anlatan bir parametre (Ozonek 2012).



Şekil 2.8. Daralma boyunca akış

Şekil 2.8'de gösterildiği gibi bir ventüri boyunca sıvı akışı düşünüldüğünde en küçük enine kesit alanında basınç  $P_w$  ve akış  $W_k$  olarak kabul edilmektedir. 1 ve 0'daki kesitler için ideal sıvının tek boyutlu sürekli akışı için Bernoulli Eşitliği;

$$\frac{P_1}{\varphi} + \frac{W_1^2}{2} = \frac{P_n}{\varphi} + \frac{W_n^2}{2} \dots\dots\dots(2.2)$$

Burada;

P: Türbülanssız akıştaki statik basınç

$\varphi$ : Sıvının yoğunluğu

W: Türbülanssız sıvının hızı

Yeniden düzenlenirse;

$$W_n^2 - W_1^2 = \frac{2(P_1 - P_n)}{\varphi} \dots\dots\dots(2.3)$$

veya;

$$\frac{W_n^2}{W_1^2} - 1 = \frac{(P_1 - P_n)}{\frac{\varphi W_1^2}{2}} \dots\dots\dots(2.4)$$

0'da kavitasyon meydana geldiği varsayılırsa normal gerilim sıfır olmakta, daha sonra  $p_n$  belirli bir sıcaklıktaki doymuş buhar basıncı olmaktadır. 2.4'teki eşitliğin sağ tarafı Euler sayısının formuna sahiptir ve kavitasyon sayısı ( $C_v$ ) olarak bilinmektedir (Ozonek 2012).

$$C_v = \frac{(P_1 - P_n)}{\frac{\varphi W_1^2}{2}} \dots\dots\dots(2.5)$$

Eşitliğin sol tarafı ise dispersiyon faktörü olarak bilinmektedir.

$$Z = \frac{W_n^2}{W_1^2} - 1 \dots\dots\dots(2.6)$$

Kavitasyon kabarcıklarının oluşumu kavitasyon sayısının  $C_v < 1$  olması ile başlamaktadır. Kavitasyon sayısındaki azalma ile birim zamanda çöken kabarcıkların sayısı artmakta ve aynı anda çökme yoğunluğu azalmaktadır (Franke vd 2011). Kavitasyon sayısının  $C_v > 1$  olması durumunda oluşan boşluklar sürekli olarak salınırlar ancak çökmezler. Aynı durum için, meydana gelen basınç darbelerinin büyüklüğü oldukça küçüktür. Bu durumda, boşlukların çökmesiyle oluşan basınçların istenen herhangi bir kimyasal etkisi olmayacaktır. Buna rağmen hidrodinamik kavitasyon düzeneğinde mekanik ve fiziksel etkilere az miktarda katkıda bulunabilir. Dolayısıyla kavitasyon sayısının kontrol edilmesi ile bu tür bir durumu mümkün olduğunca önlemek gerekmektedir. Ancak bu aşamada, kavitasyon olgusunun  $C_v$  değerinin 1'den büyük olması durumunda da oluşabileceği belirtilmelidir. Bunun nedeni sıvıdaki zayıf noktalar gibi davranan askıda parçacıkların ya da çözünmüş gazların varlığıdır (Gogate ve Pandit 2000).

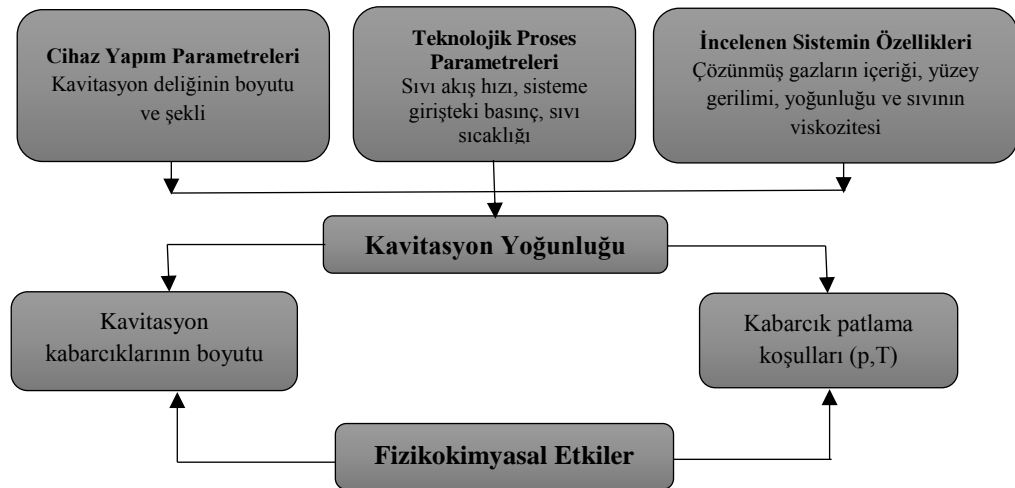
### 2.3.5. Kaviteasyon yoğunluğunu etkileyen parametreler

Hidrokinamik kaviteasyon cihazlarındaki teknolojik proseslerin yoğunluğu kaviteasyon kabarcıklarının patlamasından kaynaklanan çeşitli fizikokimyasal ve mekanik etkiler ile ilişkilidir. Bu durum, kaviteasyon bulutlarının merkezine yakın bir yerde bulunan kabarcıkların yoğunlaşmasına ve enerji artışına neden olmaktadır. Bu koşullar altında, patlama sırasında basınç, tek bir kabarcık patlaması esnasında oluşan basınca kıyasla daha büyüktür. Sistemdeki yoğun şok dalgaları aynı zamanda kabarcığın merkezinde basıncın artmasına ve faz geçiş sınırının yüzey alanında önemli bir artışa neden olmaktadır. Bu durum tekrarlandığında da sistemin kimyasal bileşiminde değişiklikler oluşmaktadır (Ozonek 2012).

Hidrokinamik kaviteasyonun oluşumunu ve kaviteasyon sürecinin etkililiğini belirleyen temel faktörler üç gruba ayrılabilir (Ozonek 2012):

- İlk grup kaviteasyon indükleyicisi ve akış haznesinin boyutu ve şekli gibi reaktörün yapısal özelliklerini belirleyen parametreleri içermektedir.
- İkinci grup viskozite, yoğunluk, yüzey gerilimi ve çözünmüş gaz içeriği gibi sıvı ortamın özelliklerini karakterize eden parametreleri içermektedir.
- Üçüncü grupta proses süresi, proses sıcaklığı ve basıncı arasındaki karşılıklı ilişkiyi içeren teknolojik sürecin işletilmesi ile ilişkili parametreler bulunmaktadır.

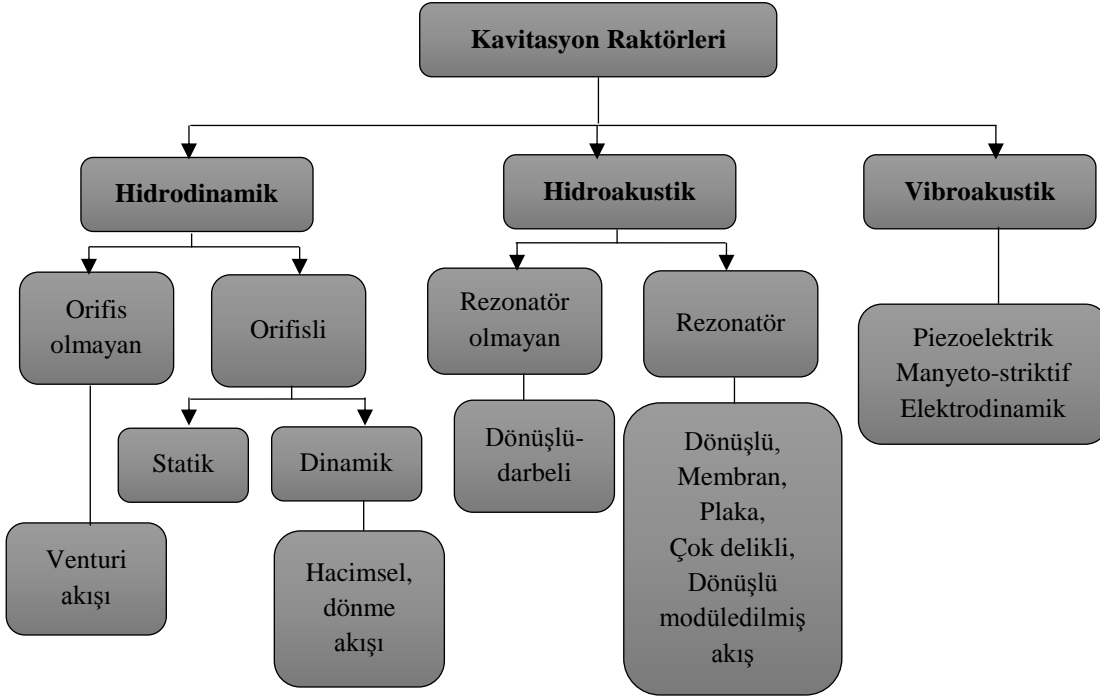
Kaviteasyon prosesinin etkinliği, yukarıda belirtilen parametrelerin kümülatif etkisine bağlıdır. Kaviteasyon prosesini, özellikle oluşan kaviteasyon kabarcıklarının sayısını ve bunların patlama koşullarını (kabarcık çökmesi sırasında basınç ve sıcaklık) tanımlayan parametrelerin aralığı oldukça kapsamlıdır. Şekil 2.9'da kaviteasyon prosesinin yoğunluğunu etkileyen temel faktörler sunulmuştur (Ozonek 2012).



Şekil 2.9. Kaviteasyon prosesinin yoğunluğunu etkileyen temel faktörler

### 2.3.6. Kaviteasyon cihazlarının sınıflandırılması ve reaktör seçim kriterleri

Kaviteasyon oluşturma yöntemleri göz önünde bulundurulduğunda bilinen tüm kaviteasyon cihazları üç gruba ayrılabilir (Şekil 2.10) (Ozonek 2012).



Şekil 2.10. Kaviteasyon reaktörlerinin sınıflandırılması

Birinci grup, akış geometrisindeki ani değişim ile ilgili hidrodinamik prosesin sonucu olarak kaviteasyonun üretildiği cihazları içermektedir. Akış koşullarındaki bir değişikliğin sonucu olarak, hidrodinamik kaviteasyonu destekleyen basınçta lokal bir azalma vardır. Kaviteasyonu başlatmak için gerekli olan enerji sıvı yoluyla (statik eşleştirme) veya döner bir indükleyici (dinamik uyum) yardımıyla beslenmektedir. İkinci grup, sıvı basıncının periyodik bir şekilde hidrodinamik olarak değiştirilmesi ile kaviteasyonun oluşturulduğu cihazları içermektedir. Bunlar, ultrases transdüserleri ve çeşitli türdeki çarklı akış cihazlarıdır (dönüştürücü, darbeleri dönüştürücü ve modüle edilmiş bir akış ile darbeleri dönüştürücü). Kaviteasyon cihazlarının üçüncü grubu, kaviteasyona ultrases transdüserlerinden gelen basınç salınımlarından kaynaklanan araçlardır. Bu grup, endüstride uygulanan kaviteasyon reaktörü cihazlarını içermektedir (Ozonek 2012).

Kabarcıkların çökmesi sırasında basınç ve sıcaklığın büyüklüğü aynı zamanda kaviteasyonun sonunda oluşan serbest radikallerin sayısı, hidrodinamik kaviteasyon reaktörlerinin çalışma koşullarına ve konfigürasyonuna bağlıdır. Kaviteasyon prosesinin yoğunluğunu etkileyen en önemli parametreler Çizelge 2.8’de verilmiştir (Gogate 2008).

Çizelge 2.8. Hidrodinamik kavitasyon reaktörleri için optimum çalışma koşulları

Özellik	Uygun Koşullar
Sisteme giriş basıncı / ekipman türüne bağlı olarak rotor hızı	-Artan basınçların veya rotor hızının kullanımı -Belli bir optimum değer altında çalışarak süperkavitasyonun önlenmesi
Kabarcıkların oluşmasında kullanılan yapının çapı, örneğin orifis plakasındaki delik çapı	-Uygulamaya bağlı olarak optimizasyon gerçekleştirilme ihtiyacı -Yoğun kavitasyon gerektiren uygulamalar için daha büyük çaplar önerilirken düşük yoğunluklu uygulamalar için çok sayıda delikli daha düşük çaplar seçilmelidir
Akış için verilen serbest alan yüzdesi (Akış için mevcut serbest alanın oranı, örneğin; orifis plakasındaki deliklerin kesit alanının borunun toplam kesit alanına oranı)	-Yüksek kavitasyon yoğunluğu üretmek için daha küçük boş alanlar kullanılmalıdır

Moholkar ve Pandit (2001), venturi ve orifis plakaları gibi iki farklı akış geometrisinde kavitasyon akışındaki kabarcık hareketi üzerinde çeşitli çalışma parametrelerinin karşılaştırmalı etkilerinin araştırıldığı çalışmanın sonucunda hidrodinamik kavitasyon reaktörlerinin tasarımı için aşağıdaki önemli stratejiler oluşturulmuştur;

- Orifis akış konfigürasyonu sadece yoğun kimyasal reaksiyonlar için gerekliyken, daha hafif (tipik olarak 15-20 bar arası basınç gerektirir) ve fiziksel etkiler için venturi konfigürasyonu daha uygun ve enerji açısından daha verimlidir.
- Venturi akışında kavitasyon yoğunluğunu arttırmak için en ekonomik teknik venturi uzunluğunu azaltmak olacaktır. Ancak daha hacimli sıvı akış oranları için akış istikrarsızlığı ve süper kavitasyon olasılığı nedeniyle bir sınırlama olasılığı mevcuttur.
- Orifis akış konfigürasyonunda, kavitasyon yoğunluğunu kontrol etmenin en uygun yolu deliklerin boru çapına oranını kontrol etmek ve delikteki sayı ve çapın manipülasyonu yoluyla kesitsel akış alanını kontrol etmek olacaktır.
- Boru boyutunun arttırılması, orifisin alt akımı (daha hızlı basınç geri kazanımı sağlayan) kavitasyon etkilerini yoğunlaştırmak için başka bir seçenek olsa da daha büyük boyuttaki boruların kullanılması daha yüksek hacimsel sıvı akış oranlarının ele alınması anlamına gelmekte (aynı kavitasyon sayısında işlem yapmak için) ve bu işlemin maliyetini artırabilmektedir.



### 2.3.7. Hidrodinamik kavıtasyonun kullanım alanları

Hidrodinamik kavıtasyon, kompleks bileşiklerin parçalanması için akustik kavıtasyonuna alternatif olan yeni ve gelişmiş bir teknoloji olarak görülmektedir. Çevre mühendisliği teknolojilerinde hidrodinamik kavıtasyon kullanımı, proseslerin su ve atık su arıtımı sırasında büyük ölçüde etkili olmasını sağlamaktadır. Konvansiyonel bertaraf yöntemlerine dirençli olan biyolojik olarak parçalanabilirliği az, tehlikeli ve kanserojen bileşiklerin parçalanmasına olanak sağladığı için bu teknoloji atık üretmeyen ve çevre dostu olarak düşünülebilmektedir (Ozonek 2012).

Kavıtasyon oluşumunun çeşitli yöntemleri arasından akustik ve hidrodinamik kavıtasyon çalışma kolaylığı ve farklı fiziksel ve kimyasal dönüşümler için uygun olan kavıtasyon koşullarının gerekli yoğunluklarının oluşması nedeniyle akademik ve endüstriyel bir ilgiye sahiptir. Kavıtasyonun önemli uygulamalardan bazıları aşağıda verilmiştir.

#### 2.3.7.1. Biyodizel sentezi

Biyodizel sentezinde kullanılan konvansiyonel teknikler, asit alkali esterleri ve gliserol üretmek için bitkisel yağ ve alkol içeren katalize edilmiş bir kimyasal reaksiyona başvurmaktadır. Konvansiyonel yöntemlerde, kullanılan hammaddeye bağlı olarak %90-95 dönüşüm elde etmek için 70-200°C sıcaklık aralığı, 6-10 atm basınç aralığı, 70 saate kadar reaksiyon süresi kullanılmaktadır. Reaksiyon genellikle kütle transfer oranları ve farklı fazların karıştırılması ile sınırlanmaktadır. Bu durum kavıtasyon reaktörlerinin uygulanması için büyük bir potansiyel sunmaktadır. Hidrodinamik kavıtasyon kullanılarak üretilen kavıtasyonun biyodizel sentezini önemli ölçüde yoğunlaştırdığı bildirilmiştir. Gogate (2008), başlangıç hammaddesi olarak farklı bitkisel yağlarla birlikte biyodizel sentezi için kavıtasyon reaktörlerinin kullanımını araştırmış ve kavıtasyonun 15 dakika gibi kısa bir reaksiyon süresinde % 90'dan fazla verimle trans-esterifikasyon reaksiyonlarında başarılı bir şekilde uygulayabileceğini bildirmiştir. Hidrodinamik kavıtasyon, akustik kavıtasyona göre 40 kat, konvansiyonel yöntemlere göre 160-400 kat daha etkilidir (Gogate ve Kabadi 2009).

Kavıtasyon, kimyasal proses uygulamalarında;

- Reaksiyon süresini azaltma,
- Reaksiyon veriminde artış,
- Konvansiyonel metotlarla karşılaştırıldığında daha az zorlayıcı koşulların (sıcaklık ve basınç) kullanılması,
- İstenen reaksiyonun indüksiyon süresinde azalma,
- Seçiciliğin artmasını sağlayan tepkime yollarının değiştirilmesi olanağı,
- Reaksiyonda kullanılan katalizör etkinliğini artırma,
- Yüksek reaktif serbest radikallerin üretilmesine bağlı kimyasal reaksiyonun başlaması gibi avantajlar sağlamaktadır (Gogate 2008).

### 2.3.7.2. Su/atıksu arıtımı

Kavitasyon, hidroksil radikalleri ve hidrojen peroksit gibi oksitleyici türlerin yüksek konsantrasyonlarını ve yüksek değerlerde sıcaklık ve basınç oluşturması nedeniyle suda bulunan kirleticilerin giderilmesinde etkili bir şekilde kullanılabilir. Atıksudaki kirleticilerin türleri parçalanma sürecinin oranlarını etkilemektedir. Hidrofobik bileşikler hidrofobik gaz/sıvı interfazında OH• ve H• ile tepkimeye girerken, hidrofilik türler ise sulu fazda OH• radikalleri ile daha fazla tepkimeye girmektedir (Gogate 2008). Farklı türdeki atıksuların arıtılması için kavitasyon kullanılarak bazı çalışmalar yapılmıştır. Su ve atık su arıtımında akustik kavitasyonun kullanılması iyi bilinen bir yöntemdir (Sivakumar ve Pandit 2002, Bonyadi vd 2012, Gogate ve Bhosale 2013, Braeutigam vd 2014), bununla birlikte, hidrodinamik kavitasyonun tek bir teknik olarak kullanılması veya diğer tekniklerle kombine halde kullanımı yakın zamanda önerilmiş ve uygulanmıştır (Mishra ve Gogate 2010, Petkovšek vd 2013, Jawale vd 2014, Manisha ve Gogate 2014, Zupanc vd 2014, Dular vd 2016).

Biyolojik atıksu arıtımı ile büyük miktarda arıtma çamuru üretilmektedir. Bu çamur çürümeye karşı oldukça duyarlı olduğundan çevresel problemlere neden olmayacak şekilde bertaraf edilmesi için anaerobik parçalanma ile stabilize edilmesi gerekmektedir. Anaerobik parçalanma süreci hidroliz, asidojenesis, asetojenesis ve metanojenesis olmak üzere dört aşamada gerçekleşmektedir. Biyolojik çamur hidrolizinin hız sınırlayıcı aşamasından dolayı, anaerobik parçalanma yavaş bir işlemdir ve büyük hacimli çürütücüler gereklidir (Gogate ve Kabadi 2009). Atık su arıtma tesislerinde, çamur ön arıtımında anaerobik parçalanmayı iyileştirmek ve hızlandırmak için daha yüksek biyogaz üretimi, koku giderimi, kütle ve patojen azaltılmasında fayda sağlayan kavitasyon kullanılmaktadır. Günümüzde çamur ön arıtımı için kullanılan ticari teknolojilerin çoğu akustik kavitasyon olup hidrodinamik kavitasyonla karşılaştırıldığında daha az enerji verimi sağlamaktadır (Jyoti ve Pandit 2003, Arrojo vd 2008, Lee ve Han 2013, Habashi vd 2016).

### 2.3.7.3. Mikrobiyal hücre parçalanması ve dezenfeksiyon

Hücre parçalanması, proteinler, karbonhidratlar, DNA'lar veya lipidler gibi birçok hücre içi metabolitin verimli bir şekilde ekstraksiyonu için temel bir ön arıtma işlemi olup yüksek miktarda enerji gerektiren bir prosedir. Mikroorganizmaların büyük ölçekte parçalanması için yüksek hızlı karıştırıcı ve yüksek basınçlı homojenleştiriciler gibi mekanik parçalayıcılar yaygın bir şekilde kullanılmaktadır ancak bu metotların tipik enerji verimliliği %5-10 arasındadır. Hücre parçalanması sürecinin etkinliğini arttırmak amacıyla, son on yılda akustik ve hidrodinamik kavitasyon da dahil olmak üzere yeni teknikler üzerine olan ilgi artmıştır (Gogate ve Kabadi 2009).

Kısma valfi ile kavitasyonun oluşturulduğu bir konfigürasyon kullanılarak hücre parçalanması için kavitasyon reaktörlerinin kullanımı ilk olarak Harrison ve Pandit (1992) tarafından önerilmiştir. Kavitasyon yoğunluğu, hücre duvarında bulunan enzimler ya da hücre içi enzimleri seçici olarak serbest bırakacak şekilde hücre parçalanmasının mekanizmasını kontrol etmek için uygulanabilmektedir. Daha düşük yoğunlukta uygulanan kavitasyon, işletme maliyetini azaltmasının yanı sıra yıkanmış enzimlerin aktivitelerinin kaybolmamasına yardımcı olmaktadır. Hidrodinamik kavitasyonun,

akustik kaviteyle karşılaştırıldığında daha fazla enerji verimli olduğu ve aynı zamanda daha büyük ölçekli işletmelerde uygulanabilir olduğu bulunmuştur (Save vd 1994,1997, Balasundaram ve Pandit 2001, Balasundaram ve Harrison 2006, Lee vd 2015).

Yıllar boyunca sudaki mikroorganizmaların dezenfeksiyonu çeşitli kimyasal ve fiziksel yollarla gerçekleştirilmiştir. Ancak bu yöntemler mutajenik ve kanserojen ajanların oluşumu, yüksek arıtma sürelerinde sonuçlanan şiddetli kütle transfer sınırlamaları gibi dezavantajlara sahiptir. Ayrıca, belirli mikroorganizma türleri koloni ve sporlar üreterek küresel veya büyük kümeler halinde yığılmaktadırlar. Bu tür kümelerin kimyasal ön arıtımı yüzeydeki mikroorganizmaları yok ederek en içteki mikroorganizmaları sağlam bırakabilmektedir. Bu nedenle su dezenfeksiyonunda alternatif teknikler geliştirilmesine ihtiyaç vardır. Kavite, sıcak noktalar, yüksek reaktif serbest radikaller ve sıvı sirkülasyonu ile ilgili türbülans oluşturması gibi etkileri nedeniyle su dezenfeksiyonu için etkili bir araç olarak potansiyel sunmaktadır (Gogate ve Kabadı 2009). Kavite ile mikroorganizmaların dezenfeksiyonunun mekanizması genellikle aşağıda verilen etkilerin kombinasyonu şeklindedir (Mason vd 2003);

- Mekanik etkiler; türbilans oluşumu ve sıvı sirkülasyon akımlarını içermektedir.
- Kimyasal etkiler; aktif serbest radikallerin oluşumunu içermektedir.
- Sıcaklık etkisi; bölgesel sıcak noktaların oluşumu (bölgesel olarak çok yüksek sıcaklık ve basınç koşulları) söz konusudur.
- Kombine arıtma etkileri; kimyasal arıtma ( $Cl_2$ ,  $H_2O_2$ ,  $O_3$ ) ile birlikte kullanıldığında, yoğun basınç gradyanı, oksitleyici kimyasalların mikrobiyal hücre zarı içerisine nüfuz etmesini arttırmaktadır. Ayrıca, kavite, çözeltideki mikroorganizma kümelerinin bozulmasını kolaylaştırabilmekte ve böylece diğer kimyasal dezenfektanların etkililiğini artırabilmektedir.

Mikrobiyal dezenfeksiyon için ultrasonik reaktörlerin kullanımı büyük ölçüde araştırılmıştır ve bu konuda literatürde birçok çalışma bulunmaktadır (Phull vd 1997, Mason vd 2003, Broekman vd 2010, Medina vd 2016, Yusof vd 2016). Hidrodinamik kavite, akustik kaviteye dayalı reaktörlere kıyasla çok daha etkili olduğu tespit edilmesine rağmen yakın geçmişte sadece mikrobiyal dezenfeksiyon alanında uygulanmıştır (Jyoti ve Pandit 2001, Sawant vd 2008, Wu vd 2012, Li vd 2014, Badve vd 2015).

### **2.3.8. Lignoselülozik materyallere uygulanan hidrodinamik kavite destekli NaOH ön arıtma konusunda literatürdeki mevcut çalışmalar**

Lignoselülozik biyokütle kompleks ve dirençli yapısı nedeniyle hidroliz oranını artırmak için ön arıtmaya ihtiyaç duyulmaktadır. Alkali ön arıtma biyokütlenin delignifikasyonu için önerilen ön arıtma yöntemleri arasında en sık uygulanan işlemlerden biridir. Lignoselülozik biyokütlenin NaOH ajanı ile alkali ön arıtımı, ksilan ve lignin içeren çapraz bağlardan oluşan ester bağlarını kopararak lignin içeriğini yokedeilmekte ya da değiştirebilmektedir ve böylece lignoselülozun gözenekliliği artmaktadır. Alkali ön arıtma işlemleri şeker parçalanması ve furan türevleri oluşumunu daha az göstermektedir. Alkali ön arıtma, parçalanmamış polisakkaritlerin çözünmesi, alkali kararlı uç grupların oluşumu, çözülmüş polisakkaritlerin ayrışması ve glikosidik bağların hidrolizi gibi çok sayıdaki reaktif ve reaktif olmayan olguları içeren karmaşık

bir prosestir. NaOH ön arıtımı, sıcaklık, NaOH konsantrasyonu, ön arıtma süresi ve kullanılan biyokütlenin yapısal özellikleri gibi işletme parametrelerine büyük ölçüde bağlıdır (Subhedar ve Gogate 2014). Genel olarak literatürde uygulanan NaOH ön arıtma koşulları oldukça değişken olup sıcaklık 10°C ile 200°C, NaOH konsantrasyonları %0,1 ile %10 ve reaksiyon süresi birkaç dakika ile 5 gün arasında değişmektedir (Sambusti vd 2012). Lignoselülozik materyallere uygulanan NaOH ön arıtma konusunda literatürde mevcut çalışmalar Çizelge 2.9'da özetlenmiştir.

Silverstein vd (2007), pamuk sapı üzerinde NaOH ön arıtmanın lignin parçalanması ve ksilan çözünmesi üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Ön arıtma öncesinde pamuk atıkları, sap, yaprak, pamuk tohumu ve pamuk içerecek şekilde homojen bir karışım hazırlanıp öğütülerek 3 mm boyutuna getirilmiştir. %0,5, %1 ve %2 (w/v) NaOH konsantrasyonlarında ve %10 (w/v) katı madde oranında, 90°C ve 121°C'de, 15 psi basınçta 30, 60 ve 90 dk reaksiyon sürelerinde deneyler gerçekleştirilmiştir. En yüksek delignifikasyon seviyesinin (%65,63) ve selüloz dönüşümünün (%60,8) %2 NaOH konsantrasyonu, 121°C sıcaklık ve 90 dk. reaksiyon süresinde gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Zhu vd (2010), mısır koçanından biyogaz üretimini artırmak için NaOH ön arıtmanın etkinliğini incelemişlerdir. Nem içeriği %10'dan az olacak şekilde kurutulmuş mısır koçanı atıkları 5 mm boyutuna getirilmiştir. 200 gr mısır koçanı 200 ml NaOH çözeltisi (0,25, 0,625, 1,25 ve 1,85 M) ile karıştırılmıştır. Katı maddeye karşılık gelen NaOH yüklemeleri sırasıyla %1, %2,5, %5 ve %7,5 olup NaOH uygulanmış mısır koçanı atıkları 24 saat ortam sıcaklığında (20°C ± 0.5°C) bekletilmiştir. NaOH konsantrasyonunun %1'den %7,5'a çıkarılmasıyla lignin parçalanmasının %9,1'den %46,2'ye yükseldiği, en yüksek hemiselüloz kaybının ise %7,5 NaOH konsantrasyonunda gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Wan vd (2011), soya samanına NaOH ön arıtma etkinliğini selüloz parçalanabilirliği açısından değerlendirmişlerdir. Soya samanı, nem içeriği %5'in altında olacak şekilde 40°C'de kurutulmuştur. Katı sıvı oranı 1:10 olacak şekilde 100 gr katı maddeye 4-40 gr NaOH yüklemesi elde etmek için 50 gr soya samanı (kuru kütle), 1L beher içinde 500 mL NaOH çözeltisi içine batırılmış ve oda sıcaklığında (24°C ± 1°C) 24 saat bekletilmiştir. NaOH yüklemesi %4'den %40'a (w/w) yükseldiğinde katı geri kazanımının %88,66'dan %78,62'ye azaldığı, lignin parçalanması ise %40 NaOH yüklemesinde %14,78 olarak tespit edilmiştir.

Sambusti vd (2012), sorgum bitkisine farklı konsantrasyonlarda NaOH, sıcaklık ve reaksiyon süresi uygulayarak, farklı ön arıtma koşullarının yapısal özelliklerine ve metan potansiyeline etkisini araştırmışlardır. Ön arıtma öncesinde sorgum 60°C'de iki gün kurutulmuş nem içeriği %10'un altına düşürülmüştür. Ön arıtma çalışmaları %4 ve %10 gNaOH/gTKM NaOH konsantrasyonu, 12 ve 24 saat reaksiyon süresi, 40°C ve 55°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. NaOH konsantrasyonu %4'den %10 gNaOH/gTKM'ye yükseldiğinde 40°C'de 24 saat bekletilen numunedeki lignin gideriminin %27'den %67'ye, 55°C'de 24 saat bekletilen numunede %20'den %70'e, 55°C'de 12 saat bekletilen numunede %29'dan %63'e yükseldiği tespit edilmiştir.

Eliana vd (2014), fil çimine farklı ön arıtma yöntemleri (NaOH, alkali peroksit, buharla patlatma ve sulu amonyak) uygulayarak etanol üretimi için en iyi ön arıtma yöntemini belirlemişlerdir. Ön arıtma öncesinde numune kurutularak 3mm boyutunda öğütülmüştür. Katı sıvı oranı 1 g biyokütle/15 g NaOH çözeltisi olacak şekilde 20 gr numune tartılarak üzerine seyreltik NaOH çözeltisi (ağırlıkça %1) eklenerek 120°C'de 30 dakika ön arıtma işlemi uygulanmıştır. En yüksek şeker ve etanol verimi NaOH ön arıtmadan elde edilmiş olup etanol veriminin maksimize edilmesi için ön arıtma koşulları optimize edilmiştir. Lignin giderimi açısından en iyi ön arıtma koşulları %88,4 lignin giderimi ile 1:17,5 katı-sıvı oranı, %0,7 NaOH konsantrasyonu, 100°C ve 2 saat reaksiyon süresi olarak tespit edilmiştir.

Monlau vd (2015), ayçiçeği saplarından H<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> üretiminde alkali ön arıtmanın etkisini incelemişlerdir. Ayçiçeği sapları öğütülerek 500µm boyutuna getirilmiştir. Alkali ön arıtma 4 grNaOH/100 grTKM, 55°C sıcaklık ve 24 saat reaksiyon süresinde 35 gr TKM/L katı yüklemesi ile gerçekleştirilmiştir. Şişeler manyetik karıştırıcı ile sürekli olarak karıştırılmış ve 55°C'de termostatik kontrollü su banyosunda inkübe edilmiştir. Ön arıtma sonucunda hemiselüloz çözünürlüğünün %26 ve lignin gideriminin %22 arttığı tespit edilmiştir.

Carvalho vd (2016), okaliptus, şeker kamışı küspesi ve şeker kamışı samanına alkali ön arıtma uygulayarak biyoetanol üretimine etkisini değerlendirmişlerdir. Okaliptus yapraklarından 0,5 cm x 3 cm x 3 cm boyutundan daha küçük olanlar toplanmıştır. Çalışmada kullanılan şeker kamışı küspesi ve samanının boyutları ise 10 mm'den azdır. Alkali ön arıtma için 100 gr biyokütle kullanılarak kuru madde bazında %5, %10 ve %15 NaOH yüklemesi yapılmıştır. Ön arıtma deneyleri; çözelti:biyokütle oranı 2:1 L/kg (okaliptus) ve 7:1 L/kg (küspe ve saman) olacak şekilde ayarlanmış ve 175°C maksimum reaksiyon sıcaklığı (maksimum reaksiyon sıcaklığa ulaşana kadar geçen süre 90 dk. ve maksimum sıcaklıkta kalma süresi 15 dk.) koşullarında gerçekleştirilmiştir. Bütün biyoküteller için NaOH yüklemesi arttıkça lignin gideriminde artış gözlenmiştir. %5, % 10 ve % 15 NaOH yüklemelerinde okaliptus için lignin giderimi sırasıyla, %11, %30, %51; şeker kamışı küspesi için %22, %74, %90 ve şeker kamışı samanı için %60, %94, %99 olarak tespit edilmiştir.

NaOH'in delignifikasyon üzerindeki etkilerine ilişkin farklı sonuçlara ulaşıldığından bu alkali ajanın ön arıtma için uygulanabilirliği lignoselülozik biyokütlenin türüne bağlı olarak değerlendirilmelidir. Bu nedenle, biyogaz üretiminde kullanılacak biyokütlenin türüne bağlı olarak NaOH ön arıtmanın proses koşullarının optimizasyonu önem taşımaktadır.

Farklı biyokütle ön arıtma yöntemleri ile ilgili literatürde birçok çalışma olmasına rağmen bu yaklaşımların her birinin, toksik kimyasalların kullanımı, önemli reaksiyon süreleri, çok yüksek sıcaklık ve basınç gereksinimi gibi kısıtlamaları vardır. Bu nedenle, biyogaz üretiminin yoğunlaştırılması için uygulanabilen, enerji ve maliyet verimli ön arıtma tekniğinin geliştirilmesi çok önemlidir (Patil vd 2016). Son yıllarda fiziksel ve kimyasal ön arıtmanın birlikte uygulanmasıyla ön arıtma performansının arttığı tespit edilmiştir. Proses yoğunlaştırma için konvansiyonel olmayan enerji yaklaşımlarının kullanımı göz önüne alındığında, kimyasalların daha az kullanımı ile daha çevreci proseslere öncü olabilmesi mümkün olan kavite reaksiyonlarının delignifikasyon için

kullanımı umut vadetmektedir (Iskalieva vd 2012). Bunun için hidrodinamik kavitasyon potansiyel bir seçenektir. Popüler ve güçlü bir yöntem olan akustik kavitasyon ile karşılaştırıldığında hidrodinamik kavitasyon destekli proseslerin yüksek enerji verimliliği ve ölçeklendirme kolaylığı gibi avantajlara sahip olduğu bilinmektedir Ayrıca kimyasal katalizör kullanımı azaltılmakta ve yüksek lignin giderimi ile glikoz verimi elde edilmektedir (Sharma vd 2008, Kim vd 2015).

Lignoselülozik biyokütle, yapısal ve kimyasal özellikleri nedeniyle mikroorganizmalar tarafından biyolojik olarak parçalanmaya karşı dirençlidir. Hidrodinamik kavitasyon sırasında oluşan kabarcıkların çökmesi, biyokütlerdeki ligninin çözünmesine ve daha sonra anaerobik parçalanma prosesi sırasında daha yüksek biyogaz verimi elde etmeye uygun hale getirecek büyüklükteki bir enerjinin serbest bırakılması ile sonuçlanmaktadır (Patil vd 2016). Hidrodinamik kavitasyonun su/atıksu arıtımı, mikrobiyal hücre parçalanması, mikrobiyal dezenfeksiyon ve biyodizel sentezi gibi alanlarda etkinliği kanıtlanmıştır (Kim vd 2015). Lignoselülozik biyokütlenin ön arıtımında akustik kavitasyon ile yapılan birçok çalışma bulunsa da mekanik anlamda ayırt edici etkinliğine rağmen hidrodinamik kavitasyonun kullanımı oldukça kısıtlıdır. Çizelge 2.10'da lignoselülozik materyallere uygulanan hidrodinamik kavitasyon ön arıtma konusunda literatürdeki mevcut çalışmalar özetlenmiştir.

Çizelge 2.9. Lignoselülozik materyallere uygulanan NaOH ön arıtma konusunda literatürdeki mevcut çalışmalar

Kullanılan Atık Materyal	Uygulanan Ön Arıtma Yöntemi Koşulları	Ön Arıtmanın Etkisi ve Elde Edilen Verim Artışı	Kaynak
Pamuk Sapı	%0,5, %1, %2 NaOH - %10 katı madde – 90°C - 121°C reaksiyon sıcaklığı– 30, 60, 90 dk. reaksiyon süresi Optimum %2 NaOH - 121°C - 90 dk.	%65 delignifikasyon seviyesi, %60 selüloz dönüşümü	Silverstein vd 2007
Mısır Koçanı	%1, %2,5, %5, %7,5 NaOH – 20°C reaksiyon sıcaklığı - 24 saat reaksiyon süresi	Maksimum %46,2 lignin giderimi ve %13,8 hemiselüloz kaybı	Zhu vd 2010
Soya Samanı	%4 ve %40 NaOH - katı sıvı oranı 1:10 – 24°C reaksiyon sıcaklığı - 24 saat reaksiyon süresi	%88 ve %78 katı geri kazanımı	Wan vd 2011
Sorgum	%4 ve %10 gNaOH/gTKM NaOH - 40°C ve 55°C reaksiyon sıcaklığı - 12 ve 24 saat reaksiyon süresi Optimum %10 gNaOH/gTKM NaOH, 55°C, 24 saat	%70 lignin giderimi	Sambusti vd 2012
Fil çimi	%1-%2NaOH, 1:15 ve 1:20 katı sıvı oranı, 80°C-120°C reaksiyon sıcaklığı, 30-180 dk. reaksiyon süresi Optimum %0,7 NaOH, 1:17,5 katı-sıvı oranı, 100°C, 2 saat	%88 lignin giderimi ve %99 selüloz geri kazanımı	Eliana vd 2014
Ayçiçeği Sapı	4 grNaOH/100 grTKM, 35 gr TKM/L katı yüklemesi 55°C reaksiyon sıcaklığı, 24 saat reaksiyon süresi	Hemiselüloz çözünürlüğünde %26 ve lignin gideriminde %22 artış	Monlau vd 2015
Okaliptüs, Şeker Kamışı Küspesi, Şeker Kamışı Samanı	%5, %10 ve %15 NaOH, çözelti:biyokütle oranı 2:1 L/kg (okaliptüs) ve 7:1 L/kg (küspe ve saman), maksimum sıcaklık 175°C, maksimum sıcaklığa kadar geçen süre 90 dk, maksimum sıcaklıktaki süre 15 dk.	Lignin giderimi okaliptüs için sırasıyla, %11, %30, %51; şeker kamışı küspesi için %22, %74, %90; şeker kamışı samanı için %60, %94, %99	Carvalho vd 2016

Çizelge 2.10. Lignoselülozik materyallere uygulanan hidrodinamik kaviteasyon ön arıtma konusunda literatürdeki mevcut çalışmalar

Kullanılan Atık Materyal	Uygulanan Ön Arıtma Yöntemi Koşulları	Ön Arıtmanın Etkisi ve Elde Edilen Verim Artışı	Kaynak
Talaş	Ön arıtma öncesi işlem: 30 mesh elek ile elenmiştir. Hidrodinamik kaviteasyon (karıştırılmış tank, kaviteasyon ventürisi, dolaylı soğutma ile kaviteasyon ventürisi, buhar beslemeli kaviteasyon ventürisi) %5 katı madde, 30 dakika	Asitte çözünmeyen lignin içerikleri (w/w), karıştırılmış tank %17,86, kaviteasyon ventürisi %14,95, dolaylı soğutma ile kaviteasyon ventürisi %16,43, buhar beslemeli kaviteasyon ventürisi %13,08 olarak tespit edilmiştir.	Baxi ve Pandit 2012
Buğday Samanı	Ön arıtma öncesi işlem: 5 mm boyutuna getirilerek 0,3 M KOH bazlı alkali solüsyonu içinde bekletilmiştir. Hidrodinamik kaviteasyon reaktörü (stator ve rotor) Su:saman oranı 1:12, 7 döngü (her döngü 7 sn)	FT-IR analizi sonucu lignin ve hemiselülozun kısmen uzaklaştırıldığı, selüloz yapısının ise bozulmadığı tespit edilmiştir.	Iskalieva vd 2012
Buğday Samanı	Ön arıtma öncesi işlem: 5 mm boyutunda öğütülmüş ve 0,3 M KOH alkali çözeltisi içinde oda sıcaklığında 48 saat bekletilmiştir. Hidrodinamik kaviteasyon reaktörü; 2200 ve 2700 rpm rotor dönme hızı Katı:sıvı oranları %1, %3, %5 ve %7, 15 dk. reaksiyon süresi	Hidrodinamik kaviteasyon ile ön arıtmanın daha az reaksiyon süresinde daha az enerji tüketimi ile ortam koşullarında gerçekleştirilebilir olduğu sonucuna varılmıştır	Badve vd 2014
Buğday Samanı	Ön arıtma öncesi işlem: 0,125-1 mm boyutlarında öğütülmüştür. Hidrodinamik kaviteasyon reaktörü; rotor dönme hızı 2300-2500-2700 rpm katı madde içeriği %0,5-%1-1,5 w/w, reaksiyon süresi 2-4-6 dk.	Maksimum biyogaz verimi (241,3 ml/g TKM) %0,5 katı madde oranı, 2 dakika reaksiyon süresi ve 2300 rpm'de elde edilmiştir.	Patil vd 2016



Hidrodinamik kavitasyonun lignoselülozik biyokütlenin delignifikasyonu üzerindeki etkisi ilk olarak Baxi ve Pandit (2012) tarafından incelenmiştir. Çeşitli lignoselülozik materyallerden selülozik kağıt hamuru liflerinin üretilebilmesi için kullanılan bir kimyasal proses olan Kraft prosesinin delignifikasyon aşamasında, odun yongaları 6,6-9,25 atm basınç ve 170°C-176°C sıcaklıkta 2-5 saat alkali hidrolize maruz kalmaktadır. Bu çalışmada ise farklı hidrodinamik kavitasyon reaktörü konfigürasyonları (karıştırılmış tank, kavitasyon ventürisi, dolaylı soğutma ile kavitasyon ventürisi, buhar beslemeli kavitasyon ventürisi) kullanılarak oda sıcaklığında ve 5 bar basınçtan daha az bir basınçla odunun delignifikasyon olasılığı araştırılmıştır. Hidrodinamik kavitasyon reaktöründen geçebilmesi için odun yongaları yerine talaş kullanılmıştır. Talaş, 30 mesh elek ile elenerek, çözeltideki katı konsantrasyonu %5 (w/w) olacak şekilde NaOH ile hazırlanan alkali solüsyonuna eklenmiş olup oda sıcaklığında ve atmosferik basınçta 30 dakika kavitasyona tabi tutulmuştur. Delignifikasyonun analiz edilebilmesi için asitte çözünmeyen lignin metodu kullanılmıştır. Ön arıtma uygulanmamış talaşın asitte çözünmeyen lignin içeriği %32 olarak bulunmuş olup, ticari odun yongalarının asitte çözünmeyen lignin içeriği %2,6 ve %19,1 aralığındadır. İstenen delignifikasyon seviyesine (<19,1) hidrodinamik kavitasyon ile ulaşılmış olup reaksiyon süresi sonunda asitte çözünmeyen lignin içerikleri (w/w), karıştırılmış tank için %17,86, kavitasyon ventürisi için %14,95, dolaylı soğutma ile kavitasyon ventürisi için %16,43, buhar beslemeli kavitasyon ventürisi için %13,08 olarak tespit edilmiştir.

Iskalieva vd (2012) daha önceki literatür çalışmalarına dayanarak kavitasyon destekli delignifikasyon sürecinin ayrıntılı bir özeti ile düşük maliyetli ve uygun enerji kullanımı için önemli operasyonel öneriler sunan konvansiyonel arıtma yöntemleri ile karşılaştırarak yöntemlerin etkinliğini değerlendirmişlerdir. Ayrıca, buğday samanının kağıt hamuru haline getirilmesi için hidrodinamik kavitasyonun hücre duvarı matrisi ve bileşenleri üzerindeki etkisini FT-IR analizi ile tespit etmişlerdir. Buğday samanı oda sıcaklığında ve atmosferik basınçta lignin-karbonhidrat matriksinin ön yumuşatılması için 5 mm boyutuna getirilerek 0,3 M KOH bazlı alkali solüsyonu içinde bekletilmiştir. Su:saman oranı ağırlıkça 1:12 olacak şekilde hazırlanmıştır. Hidrodinamik kavitasyon reaktörü stator ve dönen bir silindirden (rotor) oluşmaktadır. Çözelti aksel yönden beslenmiştir ve döner silindirin yüzeyinde yüksek kesme alanı oluşturduğu bölgede sürekli bir ince film tabakası oluşmuştur. Tek bir döngü için çözeltinin kalma süresi 7 sn'dir ancak kavitasyon alanının lifler üzerindeki etkisini arttırmak için çözelti 7 kez döndürülmüştür. Kavitasyon destekli delignifikasyon mekanizmasını anlamak için ham numuneye ve hidrodinamik kavitasyon uygulanmış numuneye %2'den %4'e artan yoğunlukta FT-IR analizleri yapılmıştır. Yoğunluğun azalmasıyla, hidrodinamik kavitasyon işlemi sırasında buğday samanından lignin ve hemiselülozun kısmen uzaklaştırıldığı, selüloz yapısının ise bozulmadığı tespit edilmiştir.

Badve vd (2014), kağıt üretim prosesinin en önemli basamağı olan buğday samanının delignifikasyonunun yoğunlaştırılması için hidrodinamik kavitasyonun etkisini incelemişlerdir. Buğday samanı 5 mm boyutunda öğütülmüş ve 0,3 M KOH alkali çözeltisi içinde oda sıcaklığında 48 saat bekletilmiştir. Deneyler, 2200 ve 2700 rpm rotor dönme hızında, katı:sıvı oranları %1, %3, %5 ve %7 olacak şekilde, 15 dk. reaksiyon süresinde gerçekleştirilmiştir. Kısmen parçalanmış numunenin daha sonraki analizleri için her 5 dakikada bir reaktörden numune alınmıştır. Reaksiyon süresi sonunda, kavitasyona tabi tutulmuş kağıt hamuru ile laboratuvar ölçekli kağıt üretimi yapılmıştır. Hidrodinamik

kavitasyonun, üretilen kağıt hamuru kalitesine mekanik özellikler açısından etkisi çekme mukavemeti ile tespit edilmiştir. Rotor dönme hızının 2200 rpm'den 2700 rpm'e çıkarılması ile delignifikasyon derecesinin arttığı ve buna bağlı olarak kağıdın çekme mukavemetinin de arttığı ayrıca katı:sıvı oranının %5'den %7'ye çıkarılmasıyla çekme indeksinde %50 artış olduğu tespit edilmiştir. Diğer konvansiyonel yöntemlerle karşılaştırıldığında kağıt üretimi için buğday samanının hidrodinamik kavitasyon ile ön arıtımının daha az reaksiyon süresinde daha az enerji tüketimi ile ortam koşullarında gerçekleştirilebilir olduğu sonucuna varılmıştır.

Patil vd (2016), biyogaz üretimini artırmak amacıyla buğday samanının ön arıtımı için hidrodinamik kavitasyon uygulamasını incelemişlerdir. Deneysel çalışmalar öncesinde buğday samanı 0,125-1 mm boyutlarında öğütülmüştür. Ön arıtmanın etkisinin incelenmesi için seçilen parametreler, katı madde içeriği (%0,5-%1-%1,5 w/w), reaksiyon süresi (2-4-6 dk) ve rotor dönme hızı (2300-2500-2700 rpm) olarak belirlenmiştir. Deney sonuçları, katı madde oranı arttıkça, KOİ değerinin de yükseldiğini göstermiştir. Ayrıca aynı katı madde oranında, reaksiyon süresi ve rotor dönme hızının artması ile birlikte KOİ değerinde de artış gözlenmiştir. En yüksek KOİ sonucu, %1,5 katı madde oranı, 6 dk. reaksiyon süresi ve 2500 rpm'de elde edilmiştir. Ön arıtma sonrasında numunelerin biyogaz üretim potansiyeli tespit edilmiştir. Ön arıtma uygulanmış bütün deneylerden elde edilen biyogazın, ham numuneden elde edilen biyogaza göre daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Maksimum biyogaz verimi (241,3 ml/g TKM) %0,5 katı madde oranı, 2 dakika reaksiyon süresi ve 2300 rpm'de elde edilmiştir. Bu koşullarda elde edilen metan verimi ise 77,9 ml/g TKM iken ham numuneden elde edilen metan verimi 31,8 ml/gTKM'dir. Hidrodinamik kavitasyon ön arıtımı ile metan veriminde maksimum %144 artışın elde edildiği tespit edilmiştir. Biyogaz üretiminde kimyasal ön arıtmanın etkisini de görmek için buğday samanı 0,3 M KOH alkali çözeltisi içinde oda sıcaklığında 48 saat bekletilmiştir. Daha sonra ağırlıkça %1 seyreltilerek hidrodinamik kavitasyon ön arıtma gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon koşulları; katı madde oranı %0,5 (w/w), reaksiyon süresi 2 dk. ve 4 dk., rotor dönme hızı ise 2500 rpm ve 3000 rpm olarak belirlenmiş ve hidrodinamik kavitasyon ön arıtma deneyleri hem ham numuneye hem de KOH çözeltisinde bekletilmiş numuneye uygulanmıştır. Buna göre, hiçbir ön arıtma yöntemi uygulanmamış numuneden elde edilen biyogaz 110,8 ml/gTKM iken sadece KOH ön arıtımı uygulanmış numuneden elde edilen biyogaz 146,1 ml/gTKM olarak tespit edilmiştir. Hidrodinamik kavitasyon ve KOH ön arıtmanın birlikte uygulanması ile elde edilen biyogaz ise 172,3 ml/gTKM olarak bulunmuştur. Biyogaz veriminin arttırılmasında, hidrodinamik kavitasyon ve alkali ön arıtmanın birlikte uygulanmasının etkili bir yöntem olduğu sonucuna varılmıştır.

Literatürde, hidrodinamik kavitasyon ön arıtma prosesinin lignoselülozik biyokütle kaynağı olarak sadece buğday samanına uygulandığı çok sınırlı sayıda çalışma tespit edilmiş olup bu çalışmalar genellikle kağıt üretiminde proses yoğunlaştırılması üzerine yapılmıştır. Yalnızca bir çalışmada hidrodinamik kavitasyon ön arıtımının biyogaz üretim potansiyeline etkisi incelenmiştir. Literatürde, lignoselülozik biyokütle kaynağı olarak sera atıklarının kullanıldığı, hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtmanın etkilerinin birlikte incelendiği ve üretilebilecek biyogaz miktarının arttırılmasında ön arıtma prosesi üzerinde etkili olan değişkenlerin belirlenerek proses optimizasyonunun yapıldığı herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır.

## 2.4. Enzimatik Hidroliz

Lignoselülozik biyokütle, tipik olarak kuru ağırlık bazında %55-75 karbonhidrat içeren, karbonhidrat polimerleri ve ligninin heterojen bir kompleksidir. Selüloz, glikozun bir polimeridir ve selülozun spesifik yapısı polimer zincirlerini sıkı bir şekilde birleştirip, suda çözünmeyen ve depolimerizasyona karşı dirençli hale getirmektedir (Mosier vd 2005). Lignoselülozik biyokütlenin diğer bir bileşeni olan hemiselüloz ise ksiloz yada glikozun dallanmış polimerlerinden oluşmaktadır. Biyokütlenin yapısal özelliklerinden dolayı çok büyük miktarda enzim kullanılmadığı sürece, doğal biyokütlenin enzimatik parçalanabilirliği çok düşüktür (Sindhu vd 2016). Lignin ve selüloz arasındaki kuvvetli kovalent bağlar, selüloza zor erişilmesini ve selülozun kristalin yapısı enzimatik faaliyetleri yavaşlatmakta ve fermente olabilen monomerik şekerlerden düşük verim elde edilmektedir. Lignin selüloz birleşimini zayıflatmak ve enzimatik hidroliz sırasında selülozun erişilebilir olmasını sağlamak için etkili bir ön arıtma gereklidir. Bu nedenle ön arıtma prosesi lignoselülozik biyokütle kullanımında çok önemli bir adımdır (Khare vd 2015).

Selüloz, lignoselülozdaki şekerlerin büyük bir kısmını içermektedir ve glikoz ise birçok mikroorganizma tarafından tercih edilen bir karbon kaynağıdır. Bununla birlikte hemiselüloz şekerleri etkili bir şekilde fermente eden mikroorganizmaların gelişimi hızla ilerlemektedir. Ön arıtma yöntemlerin birçoğu da hemiselülozları kısmen gidermekte ve parçalamaktadır. Bu nedenle odak noktası geleneksel olarak selülaz enzimi geliştirmeye ve selülozun enzimatik hidrolizi ile ilgili maliyetin azaltılmasına dayanmaktadır. Ancak, bazı ön arıtma yöntemleri materyaldeki hemiselüloza etki etmemekte ve bu nedenle hemiselülozun verimli hidrolizi, hemiselülazların kullanılmasını gerektirmektedir (Jørgensen vd 2007).

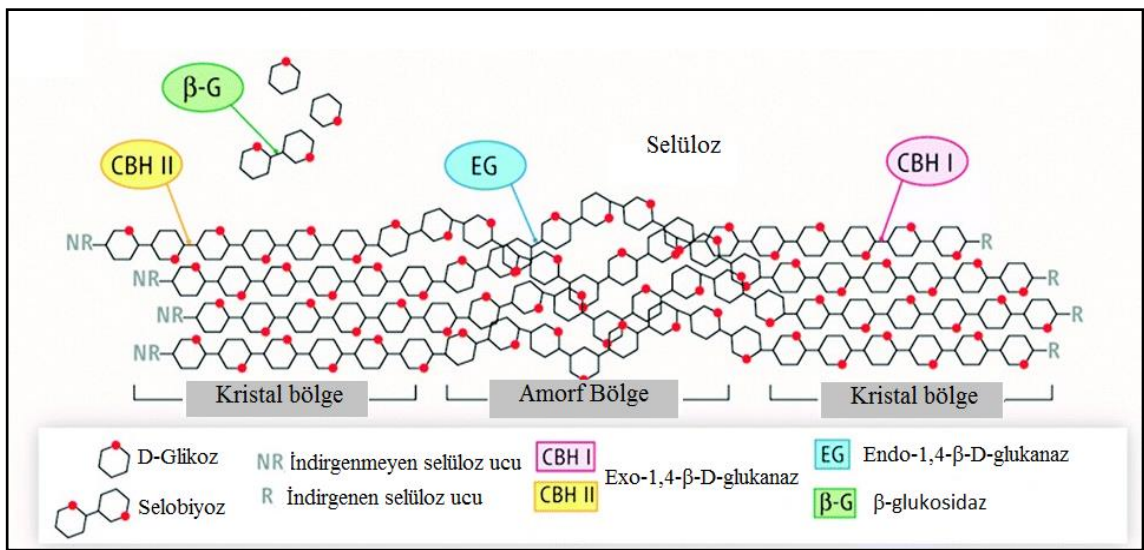
### 2.4.1. Lignoselülozik maddelerin hidrolizi için gereken enzimler

Lignoselülozik maddenin tüm bileşenlerini parçalamak için farklı özelliklere sahip çok çeşitli enzimlere ihtiyaç vardır. Selülozun glikoza enzimatik hidrolizi selülaz enzimleri ile gerçekleşirken, hemiselüloz, selüloza kıyasla daha çeşitli bir bileşime sahip olduğundan etkili bir şekilde hidrolize edilmesi için çok sayıda enzim gerektirmektedir. Mikroorganizmalar, lignoselüloz parçalanması için serbest ve kompleks sistemler olmak üzere iki tür enzim sistemi üretmektedirler. Serbest enzim sistemleri birçok aerobik bakteri ve mantarda bulunmaktadır. En çok incelenenler *Trichoderma reesei* ve *Aspergillus niger*'dir. Kompleks sistemler ise çoğunlukla anaerobik bakterilerde bulunan selülozomlar olarak adlandırılan çoklu enzim kompleksleri olarak bulunmaktadır (Dyk ve Pletschke 2012).

#### 2.4.1.1. Selülozu parçalayan enzimler

Selülozun enzimatik hidrolizi genel olarak, sulu bir ortamdaki selülazların çözünmeyen, makroskopik ve son derece düzenli ve daha az düzenli bölgeler içeren yapısal hale getirilmiş selülozla reaksiyona girdiği heterojen bir reaksiyon sistemi olarak tanımlanmaktadır. Selülazların, selülozik substratları etkili bir şekilde hidrolize etmeleri için öncelikle hemiselüloz ve lignin içinde bulunan çözünmeyen mikrofibriller biçiminde sıkıca bağlanmış selüloz zincirlerine erişmeleri gerekmektedir (Arantes ve Saddler 2010).

Selülozun enzimatik hidrolizi; selülozun yüzeyinden selülaz adsorpsiyonu, selülozun fermente olabilen şekerlere dönüştürülmesi ve selülazın geri bırakılmasını içermektedir (Taherzadeh ve Karimi 2007). Geleneksel enzim sınıflandırma sistemine göre selülitik enzimler üç sınıfa ayrılmaktadır; Exo-1,4- $\beta$ -D-glukanaz veya selobiyohidrolaz (EC 3.2.1.91) selobiyoz birimlerini sonundan ayıran ve selüloz zincirlerine doğru hareket eden enzimdir. Endo-1,4- $\beta$ -D-glukanaz (EC 3.2.1.4) selüloz zincirindeki dâhili  $\beta$ -1,4-glukosidik bağları hidrolize eden enzimdir. 1,4- $\beta$ -D-glukosidaz (EC 3.2.1.21) ise selobiyozu glikoza hidrolize eden ve selülo oligosakaritlerden glikozu ayıran enzimdir. Bütün bu enzimler engelleri ortadan kaldırarak, ürün inhibisyonunu hafifleterek ve sinerjik bir şekilde birbirlerine yeni ulaşılabilir alanlar yaratarak selülozu hidroliz etmektedirler (Jorgensen vd 2007). Şekil 2.11’de selülozun hidrolizi şematik olarak gösterilmiştir (Dutta ve Wu 2016).



Şekil 2.11. Selülozun selülitik enzimler tarafından glikoza hidrolizi

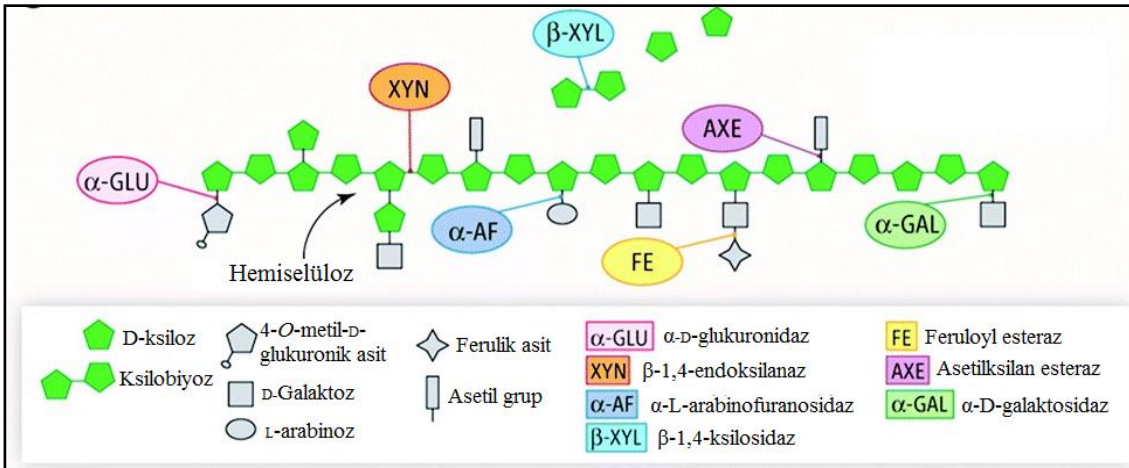
Farklı mikroorganizmalar tarafından üretilen selülazlar arasında, *Trichoderma reesei* ve *T. Viride*'den elde edilen selülazlar en çok çalışılan ve en iyi karakterize edilen türlerdir. *Trichoderma* tarafından üretilen selülazın; enzimatik hidroliz ortamındaki kararlılığı, kimyasal inhibitörlere karşı enzimin dayanıklılığı, selülazın tam kapsamlı üretimi gibi avantajları vardır. Dezavantajları ise, uygun olmayan seviyeler ve  $\beta$ -glukosidazın düşük aktivitesidir. Ayrıca, *Aspergilli* çok verimli bir  $\beta$ -glukosidaz üreticisidir (Taherzadeh ve Karimi 2007).

#### 2.4.1.2. Hemiselülozu parçalayan enzimler

Hemiselülozlar, hücre duvarlarının yapısal bütünlüğü için çapraz bağlantılı bir ağ oluşturmaktadırlar. Ksilanın tam hidrolizi, farklı özgülükler ve etki ile birçok ksilanazın faaliyetini gerektirmektedir. Yumuşak ağaç hemiselülozları öncelikle glukomannanlar, arabino glukuronoksilanlar, arabinogalaktanlar ve ksiloglukanlardan oluşurken, sert ağaçlar öncelikle ksilanlardan ve glukomannanlardan oluşmaktadır. Ksilanazın ticari olarak üretilmesinde mikrobiyal kaynaklar *Aspergillus niger*, *Trichoderma reesei* ve *Bacillus*'dur (Sindhu vd 2016). Hemiselülazlar ve diğer yardımcı enzimler lignoselülozik

biyokütlenin hidroliz verimliliğinin artırılması için çok önemli bir hale gelmiştir. Bu nedenle, hemiselüloz fraksiyonunun etkili hidrolizi önem kazanmakta ve yardımcı enzimlerin takviyesi, hidroliz verimini arttırmakta ve böylece enzim maliyetlerini ve dozajlarını düşürmektedir (Alvira vd 2011).

Hemiselüloz enerji açısından zengin glikoz ve şeker monomerleri karışımından oluşan dallanmış bir polimerdir. Hemiselüloz türüne bağlı olarak çeşitli mono ve disakkaritlerin serbest bırakılması, ana zinciri içten bölen endo-enzimlerin, monomerik şekerleri serbest bırakan ekzo-enzimlerin, polimerlerin yan zincirlerini bölen yardımcı enzimlerin uyumlu hareketini gerektirmektedir. En çok bulunan hemiselüloz, ksiloz gibi pentozlardan oluşan ksilandır. Ksilan 1,4- $\beta$ -D-ksiloz ünitelerinden oluşan bir polimer olup  $\beta$ -1,4-endoksilanaz etkisi ile oligosakkaritlere bölünmekte ve  $\beta$ -1,4-ksilosidaz ile oligosakkaritler ksiloza bölünmektedir. Ksiloglukan genel olarak D-ksiloz ile ikame edilen 1,4- $\beta$ -D-glukoz omurgasından oluşmaktadır. Bu nedenle bozunmaya uğrayabilmesi için endoglukanaz (ksiloglukanaz) ve  $\beta$ -glukosidaz faaliyeti gereklidir. Endo-1,4- $\beta$ -D mannanazlar, mannanda bulunan iç bağları koparmakta ve 1,4- $\beta$ -D-mannosidazlar, manno-oligosakkaritleri mannoza ayırmaktadır. Yan gruplar ise;  $\alpha$ -D-galaktosidazlar,  $\alpha$ -L-arabinofuranosidaz,  $\alpha$ -glukuronidaz, asetil ksilan esteraz ve feruloyl ve p-kumarik asit esterazları gibi bir dizi enzim tarafından giderilmektedir (Souza 2013). Hemiselülozun hidrolizi şematik olarak Şekil 2.12’de verilmiştir (Dutta ve Wu 2016).



Şekil 2.12. Hemiselülozun enzimler tarafından hidrolizi

### 2.4.1.3. Lignini parçalayan enzimler

Karbon-karbon ve eter bağları ile birleştirilen fenilpropan birimlerinin yüksek oranda çözünmeyen kompleks dallanmış polimeri olan lignin, hücre çeperi içinde geniş çapraz bağlantılı bir ağ sağlamakta ve bitki hücre duvarının direncini arttırmaktadır. Lignin yapısı ile ilgili aşağıdaki zorluklar nedeniyle lignin degradasyonu genellikle karmaşıktır (Isroi vd 2011);

- Lignin büyük bir polimer olduğundan, lignin polimerini parçalamak için enzimatik sistemin ekstraselüler olmasını gerektirir,

- Lignin yapısı karbon-karbon ve eter bağları içerdiğinden enzimatik bozunmanın mekanizması oksidatif olmalı, hidrolitik olmamalıdır,
- Lignin stereokimyası düzensizdir, selüloz/hemiselüloz parçalanması için gerekli olan hidrolitik enzimlere göre daha az özgüllüğe sahip enzim gerektirmektedir.

Lignin polimerini parçalayabilen en iyi özellikli enzimler, lignin peroksidaz (LiP), lakkaz (Lac), mangan peroksidaz (MnP), çok yönlü peroksidaz ve glioksal oksidaz (GLOX) ve aril alkol oksidaz (AAO) gibi H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> üreten enzimlerdir. Lignin ve mangan peroksidazlar (sırasıyla LiP ve MnP), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'ye bağlı çeşitli oksidatif reaksiyonları katalize etmektedirler. LiP, bir elektron çıkararak ve kimyasal olarak ayrılan katyon radikalleri yaratarak fenolik olmayan lignin birimlerini (çoğunlukla C $\alpha$ -C $\beta$  bağları) oksitlemektedir. MnP'ler doğrudan fenolik olmayan lignin ile ilgili yapıları oksitleyemedikleri zaman LiP'lerden belirgin olarak farklıdır. Fenolik olmayan lignin ile ilgili bileşenleri oksitlemek için MnP'lerin oksitleyici gücü MnP reaksiyonunun bir ürünü olan Mn<sup>+3</sup>'e aktarılmaktadır. Bu şekilde, Mn<sup>+3</sup> hücre duvarının içine yayılmakta ve içten saldırılmaktadır (Souza 2013). Lakkazlar, fenolik bileşikler oksitlemekte ve moleküler oksijeni suya indirgemektedir. Lakkazlar, lignin peroksidaz ve mangan peroksidaz ile birlikte hareket ederek ligninin tamamen bozunmasına yol açmaktadır. Lignin ve fenolik bileşiklerdeki fenolik birimlerin ve aromatik aminlerin radikallere oksidasyonunu katalizlemektedirler (Sindhu vd 2016). Çok yönlü peroksidazlar (VP) fenolik ve fenolik olmayan aromatik bileşiklerin yanı sıra Mn<sup>+2</sup>'yi oksitleyebilmektedirler (Wong 2009).

Enzimatik lignin bozulması üzerine yapılan birçok çalışma, saf kültürlerde lignini CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O'ya mineralize edebilen beyaz çürükçül mantarlara dayanmaktadır (Souza 2013). Lignin parçalayan enzimler, *P. chrysosporium*, *Ceriporia cerata*, *Cyathus stercoleris*, *C. subvermispora*, *Pycnoporus cinnabarinus*, *Pleurotus ostreatus* ve *P. chrysosporium* tarafından üretilmektedir (Sindhu vd 2016).

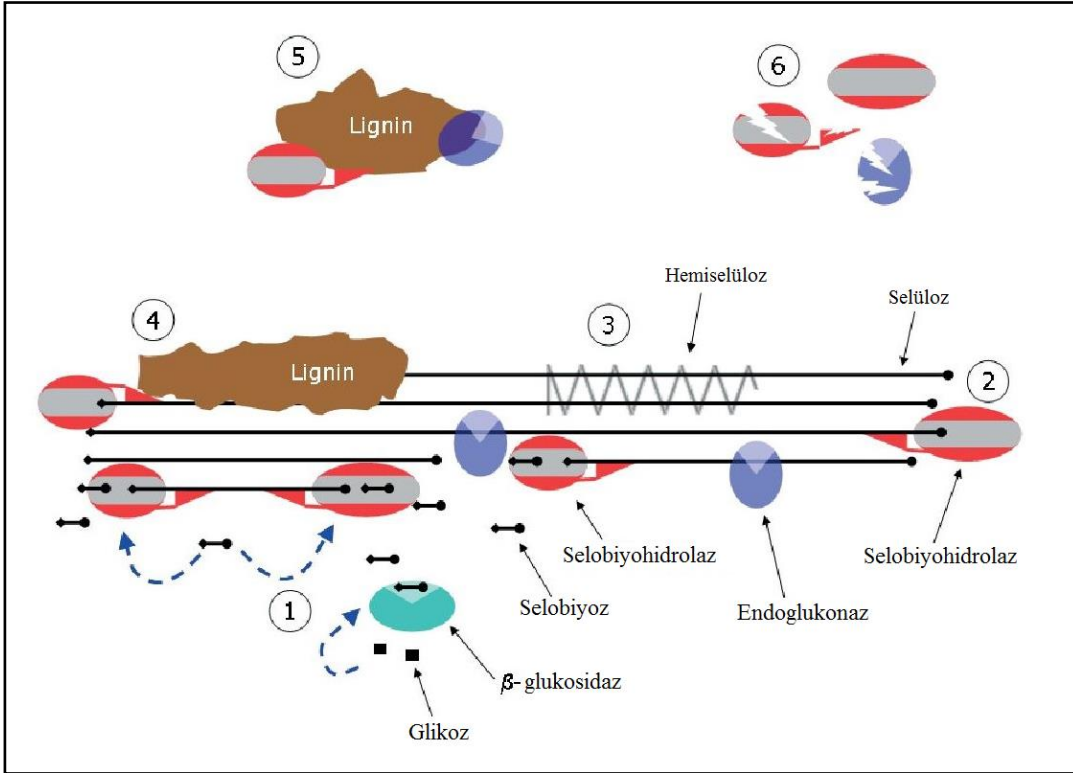
Özetle, lignoselülozik maddenin mikrobiyal bozunması, bozunacak biyokütleyle bağlı olarak, bir enzimatik kompleks içinde düzenlenmiş çeşitli enzimlerin uyumlu bir hareketini gerektirmektedir.

#### 2.4.2. Enzimatik hidrolizi etkileyen faktörler

Lignoselülozun enzimatik hidrolizi, enzim performansını düşüren bir takım engeller ile karşı karşıyadır. Selülozun etkili bir şekilde hidrolizini sınırlayan faktörler Şekil 2.13'de sunulmuştur (Jorgensen vd 2007). Bu modele göre;

- (1) Sırasıyla glikoz ve selobiyoz göre  $\beta$ -glukosidazlar ve selobiyohidrolazların ürün inhibisyonu.
- (2) Selobiyohidrolazların selüloz zincirine verimsiz bağlanması. Selobiyohidrolazların sürekliliği ve selüloz zincirinin katalitik çekirdeğinde kuvvetli bağlar oluşturmaları nedeniyle oluşan engellerin enzim aktivitesinin durmasına ve verimsiz olarak bağlanmasına neden olabilir.
- (3) ve (4) Mikrofibriller ile kaplı veya bunlarla bağlantılı hemiselüloz ve lignin, selülazların selüloz yüzeyine erişmesini önler.
- (5) Hem selülazlar hem de hemiselülazlar, lignin parçacıklarına veya yüzeylerine spesifik olmayan bir şekilde absorbe edilirler.

- (6) Mekanik kesilme, proteolitik aktivite veya düşük termal kararlılık nedeniyle enzim aktivitesinin düşmesi veya bozulması.



Şekil 2.13. Selülozun etkili bir şekilde hidrolizini sınırlayan faktörler

Novozymes ve Genencor gibi enzim üreten firmalar tarafından yapılan yoğun araştırmalar enzim fiyatlarının düşmesine rağmen, üretim maliyetlerini düşürmek için enzim yüklemesinin en aza indirilmesi gerektiğini ortaya çıkarmıştır. Ancak bu, hidrolizi tamamlamak için gereken zamanı artırmaktadır. Yüksek substrat konsantrasyonlarının kullanılması ise ürün inhibisyonu problemini arttırmakta ve buna bağlı olarak enzimlerin performansının düşmesine neden olmaktadır. Selüloz zincirlerini koruyan ve enzimleri adsorbe eden lignin varlığı da etkili hidroliz için büyük bir engel teşkil etmektedir (Jorgensen vd 2007). Lignoselülozik materyallerin enzimatik hidrolizinde substrat konsantrasyonu ve kalitesi, uygulanan ön arıtma yöntemi, selüloz aktivitesi ve sıcaklık, pH ve karıştırma gibi hidroliz koşulları esas faktörlerdir. Optimum sıcaklık ve pH, hammadde, enzim kaynağı ve hidroliz süresinin fonksiyonlarıdır. Farklı selülozların optimum sıcaklıkları ve pH'ları genellikle 40-50°C ve pH 4-5 aralığında olduğu bildirilmiştir (Taherzadeh ve Karimi 2007).

#### 2.4.2.1. Yüksek substrat konsantrasyonu

Yüksek başlangıç substrat konsantrasyonları ile hidrolizi gerçekleştirmek, özellikle selüloolitik enzim sisteminin ürün inhibisyonu problemiyle karşı karşıya kalmasına neden olmaktadır (Şekil 2.13). Tipik selüloz üreten mikroorganizmalardan gelen β-glukosidazlar, bir dereceye kadar glikoz tarafından inhibe edilmektedir. Bu, selobiyohidrolazların güçlü bir inhibitörü olan selobiyozun birikmesine neden

olmaktadır.  $\beta$ -glukosidazların rekabetçi inhibisyonu bir miktar  $\beta$ -glukosidaz aktivitesi sağlanarak bir dereceye kadar aşılabilmektedir. Diğer bileşiklerin de enzimleri inhibe ettiği belirlenmiştir. Bunların arasında, ön arıtma sırasında oluşan bozunma ürünleri bulunmaktadır. Ön arıtma sırasında oluşan tipik bozunma ürünlerinin etkisi, selülozların ve hemiselülozların aktivitesi üzerinde test edilmiştir. Selülozlar formik asitle sadece önemli derecede inhibe edilmişken, formik aside ek olarak vanilik asit, siringik asit gibi bileşikler ksilanazların önemli ölçüde inhibisyonuna neden olmuştur (Jorgensen vd 2007).

Başlangıçtaki substrat konsantrasyonu %10-15 (w/w)'in üstünde olduğunda özellikle laboratuvar ölçeğinde hidrolizin işletilmesi teknik olarak zor olmuştur. Bu konsantrasyonlarda materyalin başlangıçtaki viskozitesi çok yüksektir, bu da karıştırmayı zorlaştırarak yetersiz karışıma sebep olmaktadır. Ayrıca karıştırılan reaktörlerde güç tüketimi de yüksek olmaktadır (Fan ve Lynd 2007). Pilot ölçekli tesislerde, işlenebilecek maksimum miktar %15-20 kuru madde olarak bildirilmiştir (Tolan 2002).

#### 2.4.2.2 Enzim kompozisyonunun optimizasyonu

Enzimlerin performanslarının artırılması için kapsamlı araştırmalar yapılmaktadır. Bu, yeni enzim üreten mikroorganizmaların taranmasını, mantar suşlarının rastgele mutajenezini ve bireysel enzimlerin genetik mühendisliği alanındaki çalışmalarını içermektedir. Novozymes ve Genencor gibi şirketler, selüloz hidrolizi için daha verimli ve daha ucuz enzimler geliştirmede önemli ilerlemeler kaydetmiş olsalar da, bunlar sadece bir spesifik substrat için optimize edilmiştir ve diğer substratlara başarıyla uygulanabilir değildir (Zhang vd 2006). Selobiyoz birikimini önlemek için son derece önemli olan  $\beta$ -glukosidaz aktivitesinin yanı sıra selülozların ciddi inhibisyonu yanında diğer yardımcı enzim aktiviteleri, selülozun hidrolizinde doğrudan yer almayan durumlarda bile enzim hazırlanmasının performansını artırabilmektedir (Jorgensen vd 2007).

Selülozun hidrolizi için enzim karışımlarının performansını düşündüğümüzde, hemiselülozların varlığı uzun süre ihmal edilmiştir. Hemiselülozlar, selüloz fibrilleri ve lignin ile sıkı bir şekilde bulunmakta ve lif yüzeylerini kaplamaktadır. Böylece selülozların selüloz yüzeyine erişimini sınırlandırılmaktadır (Şekil 2.13). Asit katalizli ön arıtmadan sonra bile bazı hemiselülozlar yapı içinde kalmaktadır. Ksilanazların ve pektinazların eklenmesinin selülozların performansını önemli ölçüde artırdığı ve önceden muamele edilmiş mısır koçanı, sert ağaç ve yumuşak ağaçların selüloza dönüşümünü arttırdığı belirlenmiştir (Berlin vd 2007).

#### 2.4.2.3. Enzimlerin adsorpsiyonu ve geri dönüşümü

Lignoselülozik materyalde lignin varlığı, enzimatik hidrolizin önündeki en büyük engellerden biridir. Lignin, selülozların selüloza erişmesini önleyen bir bariyer oluşturmakta ve dahası lignin enzimlerin büyük bir bölümünü de bağlayabilmektedir (Şekil 2.13). Selülozların ve hemiselülozların lignin üzerine adsorpsiyonunun hidrofobik etkileşime bağlı olduğuna inanılmaktadır. Bununla birlikte iyonik tip lignin-enzim etkileşimi de mümkündür. Lignoselülozik materyaldeki selüloz fraksiyonunun neredeyse



tamamen hidrolizinden sonra eklenen toplam enzimin % 60-70'ine kadar lignine bağlanabilir (Jorgensen vd 2007).

Enzimlerin geri dönüştürülmesi, enzimatik hidroliz için maliyetlerin düşürülmesinin cazip bir yolu olarak görünmektedir. Enzimlerin geri kazanımı, enzimlerin substrat üzerine adsorpsiyonu, özellikle lignine bağlanmasından etkilenmektedir. Enzimlerin geri dönüştürülmesindeki bir diğer kısıtlama, enzimlerin inaktivasyonudur. Selülozlar pH 5 civarında ve 50°C sıcaklıkta 48 saate kadar veya daha uzun süre stabildir. Substrat varlığı bu stabilliği arttırabilmektedir. Bununla birlikte, enzimlerin adsorpsiyonu nedeniyle substrat varlığında enzimlerin kararlılığını tahmin etmek zordur (Jorgensen vd 2007).

#### **2.4.3. Lignoselülozik materyallere uygulanan NaOH ön arıtma ve enzimatik hidroliz konusunda literatürdeki mevcut çalışmalar**

Delignifikasyon üzerinde etkili olduğu bilinen NaOH ön arıtmanın enzimatik hidroliz ile birlikte, farklı biyokütlelerin basit şekerlere indirgenmesinde etkisinin araştırıldığı çeşitli çalışmalar yürütülmüştür. Lignoselülozik materyallere uygulanan NaOH ön arıtma ve enzimatik hidroliz konusunda literatürde mevcut çalışmalar Çizelge 2.11'de özetlenmiştir.

Varga vd (2002), mısır koçanına NaOH ön arıtma ile birlikte enzimatik hidroliz uygulamıştır. Öncelikle, NaOH ön arıtma kapsamında NaOH konsantrasyonu ve sıcaklığın çözünmüş şeker verimine etkisini incelemişlerdir. Ön arıtma öncesi numune 3 mm boyutunda öğütülmüştür. Ön arıtma çalışmaları %10 (w/w) katı madde konsantrasyonu ile %1, %5 ve %10 (w/w) NaOH konsantrasyonlarında 120°C'de 1 saat reaksiyon süresi ile gerçekleştirilmiştir. Ön arıtmaya tabi tutulmuş numunenin enzimatik hidrolizi; %5 katı madde konsantrasyonunda selüloz ve  $\beta$ -glukosidaz enzimleri 25 FPU/g kuru madde enzim yüklemesinde, 150 rpm karıştırma hızı 50°C reaksiyon sıcaklığı 72 saat reaksiyon süresi koşullarında gerçekleştirilmiştir. %10 NaOH uygulanan numunede ön arıtma sonrası selüloz, hemiselüloz ve lignin giderimi sırasıyla %53,3, %88,2, %95,9 olarak tespit edilmiştir. Enzimatik hidroliz sonrasında ise %1, %5 ve %10 NaOH konsantrasyonlarında sırasıyla %65,6, % 72,8 ve % 79,4 çözünmüş şeker verimi elde edilmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında sabit %0,5 NaOH konsantrasyonunda 30, 60 ve 90 dakika süreyle, 100°C ve 121°C'de reaksiyon sıcaklığında NaOH ön arıtma ve benzer şekilde enzimatik hidroliz uygulanarak reaksiyon sıcaklığının ve reaksiyon süresinin etkisi incelenmiştir. En fazla şeker verimi (%80,1), 90 dakika reaksiyon süresi ve 120°C reaksiyon sıcaklığında elde edilmiştir.

Chen vd (2009), 2 mm boyuta getirilmiş mısır koçanı numunesine (20 gr), 160 ml %2 NaOH çözeltisi eklemiş ve 120°C'de 30 dakika bekletmişlerdir. Enzimatik hidroliz, 2 FPU:1CBU olacak şekilde selüloz ve  $\beta$ -glukosidaz enzimleri kullanılarak %8 katı madde konsantrasyonunda 20 FPU/g substrat enzim yüklemesi yapılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda lignin giderimi ve enzimatik parçalanabilirlik arasında bir ilişki tespit edilmiştir. NaOH ön arıtma sonrası %73,9 lignin giderimi sağlanmış, hidroliz verimi 48 saat sonunda %81,2 olarak belirlenmiştir. Daha sonra %8 katı madde konsantrasyonunda 7, 10, 13, 17 ve 20 FPU/g substrat enzim yüklemeleri yapılmıştır. 7 FPU/g substrat enzim yüklemesi yapılan numune bu seviyede yetersiz

enzim aktivitesi göstermiştir. Maksimum hidroliz verimi 20 FPU/g substrat dozunda elde edilmiş olup enzim dozajında daha fazla artış, enzim veriminde aynı artışı oluşturmamıştır.

Xu vd (2010), dallı dariya NaOH ön arıtma ile enzimatik hidroliz uygulayarak şeker verimini incelemişlerdir. Katı:sıvı oranı 0,1 g/ml olacak şekilde farklı NaOH konsantrasyonlarında (%0,5, %1, %2), farklı reaksiyon sıcaklıklarında (121°C, 50°C ve 21°C) ve farklı reaksiyon sürelerinde (sırasıyla 0,25-1 saat, 1-48 saat ve 1-96 saat) ön arıtma deneyleri yapmışlardır. Toplam indirgen şeker verimi açısından optimum NaOH ön arıtma koşulları 50°C reaksiyon sıcaklığı, 12 saat reaksiyon süresi ve % 1 NaOH konsantrasyonu olarak belirlenmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında optimum koşullarda ön arıtılmış numuneye 0-25 FPU/g kuru biyokütle selüloz ve 0-50 CBU/g kuru biyokütle β-glukosidaz enzim yüklemeleri yapılarak hidroliz verimine enzim yüklemesinin etkisi incelenmiştir. Selüloz yüklemesinin 15 FPU/g kuru biyokütle'ye çıkarılmasıyla toplam indirgen şeker veriminin yaklaşık 6 kat arttığı tespit edilmiştir. Maksimum şeker verimi için 15 FPU/g kuru biyokütle enzim yüklemesinin yeterli olduğu sonucuna varılmıştır. β-glukosidaz yüklemesi, en iyi selüloz yüklemesine dayanarak yapılmış olup 20 CBU/g kuru biyokütle enzim yüklemesinin şeker verimi için yeterli olacağı sonucuna varılmıştır.

Wang vd (2010), bermuda çimi üzerinde NaOH ön arıtmanın etkinliğini incelemiş ve ön arıtılmış numunenin hidrolizi için enzim yüklemelerini optimize etmişlerdir. Katı:sıvı oranı 1:10 olacak şekilde %0,5, %0,75, %1, %2, ve %3 (w/w) NaOH konsantrasyonlarında 121°C reaksiyon sıcaklığında 15, 30, 60 ve 90 dakika reaksiyon sürelerinde ön arıtma uygulamışlardır. Ön arıtma uygulanmış numunenin enzimatik hidrolizi için 40 FPU/g kuru biyokütle selüloz ve 70 CBU/g kuru biyokütle β-glukosidaz enzim yüklemeleri yapılmış olup, enzimatik hidroliz 55°C reaksiyon sıcaklığında 150 rpm karıştırma hızında 72 saat reaksiyon süresinde gerçekleştirilmiştir. %1 ve %2 NaOH konsantrasyonlarında daha yüksek indirgen şeker verimi elde edilmiştir. Ön arıtma sırasında daha yüksek NaOH konsantrasyonları ve daha uzun reaksiyon sürelerinde, daha yüksek lignin giderimi olmasına rağmen, daha düşük katı geri kazanımı ile sonuçlandığı, bunun da daha az indirgen şeker verimine yol açtığı tespit edilmiştir. En yüksek indirgen şeker verimi (%77) 30 dk. reaksiyon süresi ve %1 NaOH konsantrasyonu sağlanan ön arıtma koşullarında elde edilmiştir. Hidroliz sonrasında salınan indirgen şeker miktarının, ksiloz verimi ile yüksek oranda ilişkili olduğu fark edilmiştir. Enzimatik hidroliz sonrası %65 ksiloz dönüşümü ile optimum ön arıtma koşulları %0,75 NaOH konsantrasyonu ve 15 dk. reaksiyon süresi olarak tespit edilmiştir.

Han vd (2012), buğday samanının enzimatik hidroliz verimliliğini arttırmak için NaOH ön arıtmanın etkilerini araştırmışlardır. Ön arıtma deneyleri %10 katı madde konsantrasyonunda, %0,25-1,5 NaOH konsantrasyonlarında, 0,5-2,5 saat reaksiyon sürelerinde ve 121°C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Ön arıtma sonrası enzimatik hidroliz 25 FPU/g substrat selüloz yüklemesi yapılarak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süresi (6-48 saat), substrat konsantrasyonu (% 1-11 w/w), reaksiyon sıcaklığı (40-60°C) ve pH (4-6) gibi faktörlerin enzimatik hidrolize etkisi incelenmiştir. NaOH ön arıtma için optimum koşullar %1 NaOH konsantrasyonu ve 1,5 saat reaksiyon süresi olarak tespit edilmiştir. Ham numune ile karşılaştırıldığında selüloz içeriği %44,5 artmış olup, hemiselüloz ve lignin içerikleri sırasıyla %44,1 ve %42,4 azalmıştır. Enzimatik hidroliz sonrası maksimum indirgen şeker verimi elde edilen optimum koşullar ise 30 saat

reaksiyon süresi, %3 substrat konsantrasyonu, 55°C reaksiyon sıcaklığı ve pH 5 olarak tespit edilmiştir.

Cabrera vd (2014), pirinç samanına NaOH ön arıtma uygulayarak enzimatik hidroliz verimini incelemişlerdir. Ön arıtma deneyleri katı:sıvı oranı 1:20 (w/v) olacak şekilde %0,5, %1 ve %3 NaOH konsantrasyonlarında, 12, 24 ve 48 saat reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Enzimatik hidroliz, selüloz, ksilanaz ve  $\beta$ -glukosidaz enzimleri kullanılarak sırasıyla 17 FPU, 20 IU ve 14 IU/g kuru madde olacak şekilde enzim yüklemesi yapılarak 50°C reaksiyon sıcaklığı 150 rpm karıştırma hızı ve 72 saat reaksiyon süresinde gerçekleştirilmiştir. Hidroliz aşamasında maksimum indirgen şeker verimi %92,6 ile %1 NaOH konsantrasyonu ve 48 saat reaksiyon süresi koşullarında elde edilmiştir.

Toquero ve Bolado (2014), buğday samanına NaOH ön arıtma uygulayarak enzimatik hidrolize etkisini incelemişlerdir. Enzimatik hidroliz öncesinde numune, %1 (w/w) NaOH konsantrasyonunda, katı: sıvı oranı 1:10 (w/w) olacak şekilde 121°C reaksiyon sıcaklığı ve 60 dk. reaksiyon süresinde NaOH ön arıtmaya tabi tutulmuştur. Enzimatik hidroliz %10 (w/w) katı madde içerecek şekilde, 10 FPU/g selüloz ve 10 CBU/g  $\beta$ -glukosidaz yüklemesi yapılarak, 50°C reaksiyon sıcaklığı, 300 rpm karıştırma hızı ve 72 saat reaksiyon süresi koşullarında gerçekleştirilmiştir. Enzimatik hidroliz sonrası glukoz ve ksiloz verimi sırasıyla %26,8 ve %52 olarak elde edilmiştir.

Jiang vd (2016), bambu filizlerine, 2 yıllık ve 5 yıllık bambulara %2 NaOH konsantrasyonunda, 121°C reaksiyon sıcaklığında 2 saat reaksiyon süresinde ön arıtma uyguladıktan sonra enzimatik hidrolize tabi tutarak selüloz/glikoz dönüşüm verimini incelemişlerdir. Enzimatik hidroliz 15 FPU/g glukoz selüloz ve 30 IU/g glukoz  $\beta$ -glukosidaz enzim yüklemeleri yapılarak 50°C reaksiyon sıcaklığında 200 rpm karıştırma hızında ve 48 saat reaksiyon süresinde gerçekleştirilmiştir. Enzimatik hidroliz sonrası bambu filizleri, 2 yıllık bambu ve 5 yıllık bambu için selüloz/glikoz dönüşüm verimleri sırasıyla %80, %68 ve %58, indirgen şeker verimleri ise %74, %58 ve %47 olarak tespit edilmiştir.

Literatürde NaOH ön arıtmanın enzimatik hidroliz ile birlikte uygulandığı bir çok çalışma mevcuttur. Ancak hidrodinamik kaviteye destekli NaOH ön arıtma uygulanıp daha sonra enzimatik hidrolizin etkilerinin araştırıldığı çok sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır.

Kim vd (2015), cevap yüzey yöntemi kullanarak kamış bitkisinin hidrodinamik kaviteye destekli NaOH ön arıtma ve enzimatik hidroliz sonrasında şeker verimini incelemişlerdir. Cevap yüzey yönteminde %1-5 NaOH konsantrasyonu, %5-15 katı/sıvı oranı ve 20-60 dk reaksiyon süresi olacak şekilde bağımsız değişkenler belirlenmiştir. Enzimatik hidroliz %5 (w/v) katı madde konsantrasyonunda 30 FPU/g selüloz yüklemesi ile 50°C reaksiyon sıcaklığı, 200 rpm karıştırma hızı ve 72 saat reaksiyon süresinde gerçekleştirilmiştir. Maksimum lignin giderimi %53 giderim verimi ile %5 NaOH konsantrasyonu, %5 katı/sıvı oranı ve 40 dakika reaksiyon süresi koşullarında tespit edilmiştir. Hidrodinamik kaviteye destekli NaOH ön arıtma sürecinin verimliliğini değerlendirmek için enzimatik hidroliz sırasında salınan glikoz verimi, ön arıtma etkinliğinin anahtar gösterge parametresi olarak belirlenmiştir. Ekonomik fizibilite göz

önüne alındığında optimum proses koşullarının daha düşük alkali dozu ile maksimum glikoz verimi, yüksek katı madde konsantrasyonu ve daha kısa reaksiyon süresi koşullarında gerçekleşeceği bildirilmiştir. Maksimum glikoz verimi 326,5 g/kg biyokütle, 41,1 dk. reaksiyon süresi, %11,8 katı sıvı oranı ve %3 NaOH konsantrasyonu koşullarında elde edilmiştir.

Hilares vd (2016), şeker kamışı küspesinin ön arıtımında hidrodinamik kavitasyon ve alkali ön arıtımı kombine etmiştir. Proses optimizasyonunda optimum koşulların tespit edilmesi için cevap yüzey yöntemi kullanılmıştır. Yüksek glikoz verimi elde etmek amacıyla hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma için bağımsız değişkenler NaOH konsantrasyonu (0,1-0,5 M), katı/sıvı oranı (%3-10) ve reaksiyon süresi (15-45 dk) olarak belirlenmiştir. Enzimatik hidroliz %5 (w/v) katı madde konsantrasyonunda, 20 FPU/g kuru biyokütle selülaz yüklemesi ve 48 saat reaksiyon süresi koşullarında gerçekleştirilmiştir. Model tarafından tahmin edilen maksimum lignin giderimi ( $59,5 \pm 2,69$ ) için optimum ön arıtma koşulları 0,48 M NaOH konsantrasyonu, % 4,24 katı/sıvı oranı ve 44,48 dk. reaksiyon süresi olarak önerilmiş ve %60,4 deneysel sonuç ile model doğruluğu tespit edilmiştir. Maksimum enzimatik hidroliz için model tarafından sunulan optimum ön arıtma koşulları aynı olup (0,48 M NaOH konsantrasyonu, %4,24 katı/sıvı oranı) model tarafından  $94,9 \pm 2,84$  enzimatik hidroliz verimi tahmin edilmiş ve %97,2 deneysel sonuç ile modelin uygunluğu tespit edilmiştir.

Nakashima vd (2016), mısır koçanına ultrases-sodyum perkarbonat (US-SP) ve hidrodinamik kavitasyon-sodyum perkarbonat (HD-SP) kombine ön arıtma uygulaması ve daha sonra enzimatik hidroliz ile şeker verimini incelemişlerdir. Ön arıtma sonrası enzimatik hidroliz 0,2 g/g biyokütle hemiselülaz, 0,01 g/g biyokütle selülaz ve 0,01 g/g biyokütle  $\beta$ -glukosidaz yüklemesi ile 40°C reaksiyon sıcaklığı, 100 rpm karıştırma hızı ve 48 saat reaksiyon süresinde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süresi sonunda HD-SP ön arıtımıyla muamele edilen biyokütle, ham biyokütle ve US-SP ön arıtımıyla muamele edilen biyokütle ile karşılaştırıldığında daha fazla parçalanabilirlik göstermiştir. Glikoz verimi ve enerji tüketimi açısından ön arıtma verimliliği değerlendirildiğinde, HD-SP ön arıtımının ( $2,24 \times 10^{-5}$  g glikoz/J), US-SP ön arıtımına ( $0,109 \times 10^{-5}$  g glikoz/J) göre 20 kat daha fazla verimli olduğu ve HD-SP ön arıtımı ile muamele edilen biyokütlerde %50 daha fazla lignin giderimi gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Literatürde, lignoselülozik maddeye hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtmanın uyguladığı ve devamında enzimatik hidroliz uygulanarak biyogaz üretim potansiyeline olan etkisinin araştırıldığı, lignoselülozik biyokütle kaynağı olarak sera atıklarının kullanıldığı bir çalışmaya rastlanılmamıştır.

Çizelge 2.11. Lignoselülozik materyallere uygulanan NaOH ön arıtma ve enzimatik hidroliz konusunda literatürde mevcut çalışmalar

Kullanılan Atık Materyal	Uygulanan Ön Arıtma Yöntemi Koşulları	Ön Arıtmanın Etkisi ve Elde Edilen Verim Artışı	Kaynak
Mısır Koçanı	Ön arıtma öncesi işlem: 3 mm boyut NaOH ön arıtma - %10 (w/w) katı madde, %1, %5 ve %10 (w/w) NaOH, 120°C, 1 saat Enzimatik hidroliz - %5 katı madde - selüloz ve β-glukosidaz (25 FPU/g kuru madde), 50°C, 150 rpm, 72 saat	NaOH ön arıtma sonrası selüloz, hemiselüloz ve lignin giderimi sırasıyla %53,3, %88,2, %95,9 Enzimatik hidroliz sonrasında ise %1, %5 ve %10 NaOH konsantrasyonlarında sırasıyla %65,6, %72,8 ve %79,4 çözülmüş şeker verimi elde edilmiştir.	Varga vd 2002
Mısır Koçanı	Ön arıtma öncesi işlem: 2 mm boyut NaOH ön arıtma - 20 gr numune, 160 ml %2 NaOH, 120°C, 30 dakika Enzimatik hidroliz - %8 katı madde, selüloz ve β-glukosidaz (20 FPU/g substrat), 48 saat	NaOH ön arıtma sonrası %73,9 lignin giderimi sağlanmış, hidroliz verimi %81,2 olarak belirlenmiştir.	Chen vd 2009
Dallı Darı	Ön arıtma öncesi işlem: 2 mm boyut NaOH ön arıtma - Katı:sıvı oranı 0,1 g/ml, %0,5, %1, %2 NaOH, 121°C, 50°C ve 21°C sıcaklıkta sırasıyla 0,25-1 saat, 1-48 saat ve 1-96 saat Optimum NaOH ön arıtma koşulları 50°C, 12 saat ve %1 NaOH Enzimatik hidroliz - selüloz (0-25 FPU/g kuru biyokütle) ve β-glukosidaz (0-50 CBU/g kuru biyokütle), 55°C, 150 rpm, 72 saat	Maksimum şeker verimi için 15 FPU/g kuru biyokütle selüloz ve 20 CBU/g kuru biyokütle β-glukosidaz enzim yüklemesinin yeterli olduğu sonucuna varılmıştır.	Xu vd 2010
Bermuda Çimi	Ön arıtma öncesi işlem: 2 mm boyut NaOH ön arıtma - Katı:sıvı oranı 1:10, %0,5, %0,75, %1, %2, ve %3 (w/w) NaOH, 121°C, 15-30-60-90 dakika Enzimatik hidroliz - selüloz (40 FPU/g kuru biyokütle) ve β-glukosidaz (70 CBU/g kuru biyokütle), 55°C, 150 rpm, 72 saat	En yüksek indirgen şeker verimi (%77) 30 dk. reaksiyon süresi ve %1 NaOH konsantrasyonu ile elde edilmiştir. Enzimatik hidroliz sonrası %65 ksilan dönüşümü ile optimum ön arıtma koşulları %0,75 NaOH konsantrasyonu ve 15 dk. reaksiyon süresi olarak tespit edilmiştir.	Wang vd 2010

Çizelge 2.11. (devamı) Lignoselülozik materyallere uygulanan NaOH ön arıtma ve enzimatik hidroliz konusunda literatürde mevcut çalışmalar

Kullanılan Atık Materyal	Uygulanan Ön Arıtma Yöntemi Koşulları	Ön Arıtmanın Etkisi ve Elde Edilen Verim Artışı	Kaynak
Buğday Samanı	Ön arıtma öncesi işlem: 80 mesh elek boyutu NaOH ön arıtma - %10 katı madde, %0,25-1,5 NaOH, 121°C, 0,5-2,5 saat Enzimatik hidroliz - 25 FPU/g substrat selülaz, %1-11 katı madde, 6-48 saat, 40-60°C ve pH 4-6 NaOH ön arıtma için optimum koşullar %1 NaOH konsantrasyonu ve 1,5 saat reaksiyon süresi	Ham numune ile karşılaştırıldığında selüloz içeriği %44,5 artmış olup, hemiselüloz ve lignin içerikleri sırasıyla %44,1 ve %42,4 azalmıştır. Enzimatik hidroliz sonrası maksimum indirgen şeker verimi elde edilen optimum koşullar ise 30 saat reaksiyon süresi, %3 substrat konsantrasyonu, 55°C sıcaklık ve pH 5 olarak tespit edilmiştir.	Han vd 2012
Pirinç Samanı	Ön arıtma öncesi işlem: 0,2-1 mm NaOH ön arıtma - katı:sıvı oranı 1:20 (w/v), %0,5, %1, %3 NaOH, 12, 24 ve 48 saat Enzimatik hidroliz, selülaz (17 FPU/ g kuru madde), ksilanaz (20 IU/ g kuru madde) ve β-glukosidaz (14 IU/g kuru madde), 50°C, 150 rpm, 72 saat	Hidroliz aşamasında maksimum indirgen şeker verimi %92,6 ile %1 NaOH konsantrasyonu ve 48 saat reaksiyon süresinde elde edilmiştir.	Cabrera vd 2014
Buğday Samanı	Ön arıtma öncesi işlem: 3-5 mm NaOH ön arıtma - Katı: sıvı oranı 1:10 (w/w), %1 (w/w) NaOH, 121°C, 60 dk Enzimatik hidroliz - %10 (w/w) katı madde, selülaz (10 FPU/g) ve β-glukosidaz (10 CBU/g), 50°C, 300 rpm, 72 saat	Enzimatik hidroliz sonrası glukoz ve ksiloz verimi %26,8 ve %52 olarak elde edilmiştir.	Toquero ve Bolado 2014
Bambu Filizleri 2 Yıllık ve 5 Yıllık Bambu	Ön arıtma öncesi işlem: 2 mm NaOH ön arıtma - %2 NaOH, 121°C, 2 saat Enzimatik hidroliz - selülaz (15 FPU/g glukoz) ve β-glukosidaz (30 IU/g glukoz) 50°C, 200 rpm, 48 saat	Enzimatik hidroliz sonrası bambu filizleri, 2 yıllık bambu ve 5 yıllık bambu için selüloz/glikoz dönüşüm verimleri sırasıyla %80, %68 ve %58, indirgen şeker verimleri ise %74, %58 ve %47 olarak tespit edilmiştir	Jiang vd 2016

### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3.1. Lignoselülozik Atık Materyal

Tez kapsamında, Antalya'da en yaygın üretilen örtü altı tarım ürünleri ve bu ürünlerin toplam üretim miktarları Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) 2013 yılı verilerine göre tespit edilmiştir (TÜİK 2013). Bu kapsamda, Antalya ilinde yetiştiriciliği yaygın ve miktar açısından üretimi en çok yapılan beş sebze (domates, biber, patlıcan, salatalık ve kabak) ait bitkilerin kök, gövde, yaprak ve meyve fraksiyonlarını içeren sera atıkları hasat sonrası sera işletmecilerinden temin edilmiştir. Temin edilen sera atıkları ilk olarak Ziraat Fakültesi, Tarım Makineleri ve Teknolojileri Mühendisliği Bölümü'nde bulunan değirmen yardımıyla parçalanarak boyutları küçültülmüş daha sonra güneş altında kurutulmuştur. Güneşte kurutulan numuneler çekiçli değirmen yardımıyla 3 mm boyutunda öğütülmüştür. Şekil 3.1'de sera atıklarının hasat sonrası sökümü, kurutulması ve öğütülmesi aşamasında çekilen fotoğraflar verilmiştir. Her bir ürünün TÜİK üretim miktarları dikkate alınarak toplam üretimde her bir ürünün üretim yüzdesi hesaplanmış ve elde edilen yüzde bileşenler kullanılarak atık karışım numunesi hazırlanmıştır. TÜİK'den elde edilen üretim verileri temel alınarak tez çalışması kapsamında kullanılmak üzere hazırlanan tarımsal atık karışım numunesi %68,48 domates, % 15,56 salatalık, %9,97 biber, %4,37 patlıcan ve %1,60 kabak üretim atıklarını içermektedir. Hazırlanan sera atıkları karışım numunesi karakterizasyon analizleri ve ön arıtma çalışmaları için oda sıcaklığında muhafaza edilmiştir.



Şekil 3.1. Sera atıklarının hasat sonrası sökümü, kurutulması ve öğütülmesi aşamasında çekilen fotoğraflar

### 3.2. Sera Atıkları Karakterizasyon Analizleri

Sera atıkları karışım numunesinin karakterizasyonu için toplam katı madde (TKM), uçucu katı madde (UKM), çözülmüş kimyasal oksijen ihtiyacı (çKOİ), toplam Kjeldahl azotu (TKN), çözülmüş protein, çözülmüş şeker, ekstarkte olabilen madde ve yağ, Van Soest fraksiyonları (selüloz, hemiselüloz, lignin, çözülmüş organik madde) analizleri yapılmıştır. Ayrıca, sera atık karışım numunesinin elementel (CHON) analizleri de hizmet alımı yoluyla yaptırılmıştır.

#### 3.2.1. Toplam katı madde (TKM)

TKM analizleri Standart Metot 2540-C'ye göre yapılmıştır. TKM, belirli miktarda numunenin 103-105°C'de sabit tartıma gelene kadar etüvde kurutulması sonucunda oluşan ağırlık kaybının belirlenmesi ile ölçülmüştür (APHA 2005).

#### 3.2.2. Uçucu katı madde (UKM)

UKM, TKM'nin organik kısmını temsil etmektedir. UKM analizi Standart Metot 2540-C'ye göre yapılmıştır. UKM, TKM içeriği bilinen numunenin 550°C'de fırında yakılması ve sabit tartıma getirilmesi sonucu gözlenen ağırlık kaybının belirlenmesi ile ölçülmüştür (APHA 2005).

#### 3.2.3. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)

KOİ, asidik ortamda kuvvetli kimyasal bir oksitleyici ile oksitlenebilen organik madde miktarının oksijen eşdeğeri cinsinden ifadesidir. Hidrodinamik kaviteasyon destekli NaOH ön arıtma ve enzimatik hidroliz sonrasında numunelerin çözülmüş KOİ içerikleri numunenin 14500 rpm'de 15 dakika santrifüjlenmesinden sonra (Valo vd 2004) Hach-Dr. Lange hazır test kitleri kullanılarak yapılmıştır. Analizin prensibi, oksitlenebilen maddelerin gümüş sülfatın katalizör olarak bulunduğu ortamda 148°C'de 2 saat oksitlenmesi ve sülfürik asitin potasyum dikromat çözeltisi ile reaksiyona girmesine dayanmaktadır. Numunenin KOİ (mg/L) değeri spektrofotometrede 605 nm dalga boyunda okunmuştur. KOİ analizinde Hach-Lange DR5000 spektrofotometre ve Lange LT200 marka ısıtıcı blok kullanılmıştır.

#### 3.2.4. Toplam kjeldahl azotu (TKN)

TKN analizi; numunede mevcut organik azotun H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, kjeldahl katalizörü (CuSO<sub>4</sub>) ve sıcaklık uygulanarak ekstraksiyonla amonyum sülfata [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] dönüştürülmesi, soda ilavesi ile alkalinizasyondan sonra amonyumun borik asit (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) ile destilasyonunun yapılması ve hidroklorik asit ile titrasyonu prensibine dayanmaktadır. TKN analizi, standart metotlara göre TKN analizinin katı atıklar için adapte edilmiş formu kullanılarak yapılmıştır (Buffiere vd 2006). TKN analizlerinde yakma, destilasyon ve titrasyonu otomatik olarak yapan Büchi Digest Automat K-438, Büchi Auto Kjeldahl Unit K-370 ve Radiometer TitraLab 840 kullanılmıştır.

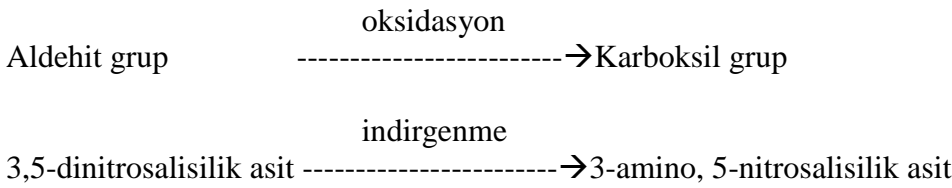


### 3.2.5. Protein analizi

Protein konsantrasyonu Lowry metodu kullanılarak analiz edilmiştir (Lowry vd 1951). Metod, peptidik bağların miktarını ölçmektedir. Protein konsantrasyonu mg/L Bovine serum albumin (BSA) eşdeğeri olarak belirlenmiştir. Standart BSA çözeltileri (0, 20, 40, 60, 80 ve 100 mg/L) hazırlanarak, standart konsantrasyonlara karşı absorban değerleri 750 nm’de okunmuş ve kalibrasyon eğrisi hazırlanmıştır. Tuz ve folin çözeltisi reaksiyonundan sonra, numunelerin absorbanı spektrofotometre yardımıyla 750 nm’de ölçülmüş ve kalibrasyon eğrisi yardımıyla numune içerisindeki protein miktarı belirlenmiştir. Protein analizinde Hach-Lange DR5000 spektrofotometre kullanılmıştır.

### 3.2.6. Toplam indirgen şeker analizi

Toplam indirgen şeker tayini için DNS metodu (Miller 1959) kullanılmıştır. DNS metodu; aldehit grupların oksidasyonu sonucu oluşan ve indirgen şeker olarak bilinen serbest karbonil grupların (C=O), 3,5-dinitrosalisilik asitle indirgenmesi esasına dayanmaktadır. 3,5-dinitrosalisilik asit alkali şartlar altında sırasıyla 3-amino, 5-nitrosalisilik aside indirgenmektedir.



İndirgen şeker miktarı analizinde, glukoz kullanılarak standart glukoz çözeltileri hazırlanmıştır. Kalibrasyon eğrisinin hazırlanmasında 0, 200, 400, 600, 800, 1000 mg glukoz/L konsantrasyonları kullanılmıştır. DNS ile muamele sonrası numunelerin absorbanı spektrofotometre yardımıyla 575 nm’de ölçülmüştür. İndirgen şeker analizinde Hach-Lange DR5000 spektrofotometre kullanılmıştır.

### 3.2.7. Ekstrakte olabilen madde ve yağ (lipid) analizi

Ekstrakte olabilen madde ve yağ analizinde Soxhlet metodu kullanılmıştır. Numunelerde mevcut ekstrakte olabilen maddelerin analizi için numune soxhlet kartuşu içinde petrolü eter ile ekstraksiyona tabi tutularak petrolü eter ve numune soxhlet balonunda toplanmıştır. Petrolü eterin uzaklaştırılması amacıyla 70-80°C sıcaklıkta Heidolph 4000 rotary evaporatör cihazı kullanılmıştır. Evapore edilen numunelere 24 saat kurutma (105°C) uygulanmış ve ekstraksiyon balonlarının ağırlıkları ölçülerek mevcut yağ ile ekstrakte olabilen madde miktarı tespit edilmiştir.

### 3.2.8. Selüloz (CELL), hemiselüloz (HEMI), lignin (LIGN), çözünen madde (SOLU) fraksiyon analizleri

Selüloz, hemiselüloz, lignin ve çözünen fraksiyon analizleri Van Soest (1963) metoduna göre yapılmıştır. Gravimetrik analiz metodu olan Van Soest yöntemi, nötral ve asidik deterjanla ardışık ekstraksiyonun ardından selüloz konsantrasyonunun

belirlenmesi için güçlü asit ekstraksiyonu temeline dayanmaktadır. Van Soest analiz sonucu dört fraksiyonla ifade edilmektedir. SOLU (çözünür fraksiyon); nötral deterjanla ekstrakte edilen organik madde miktarıdır. HEMI (hemiselüloz fraksiyonu); nötral deterjan ile asit deterjan ekstraksiyonu arasındaki farktır. CELL (selüloz fraksiyonu); %72'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile ekstraksiyon sonrasında tespit edilmektedir. LIGN (lignin fraksiyonu) ise %72'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile muamele sonrasında elde edilen UKM miktarıdır (Van Soest vd 1963). Selüloz (CELL), hemiselüloz (HEMI), lignin (LIGN), çözünür madde (SOLU) fraksiyon analizlerinin yapılmasında Gerhardt - FBS6 Van Soest Seti kullanılmıştır.

### 3.2.9. Elementel analiz

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

### 3.3. Hidrodinamik Kaviteasyon Destekli NaOH Ön Arıtma Deneylerinin Planlanması

Lignoselülozik kökenli sera atıklarının hidrodinamik kaviteasyon destekli NaOH ön arıtımında optimum proses koşullarının saptanması amacıyla istatistiksel deney tasarım metodlarından biri olan merkezi kompozit tasarım yöntemi kullanılmıştır. Merkezi kompozit tasarım üç faktörlü ve yüzey merkezli olarak uygulanmıştır. Sistem üzerinde etkisi olduğu düşünülen bağımsız değişkenler; reaksiyon süresi (dakika), kaviteasyon sayısı (*C<sub>v</sub>*) ve NaOH konsantrasyonu (%w/v) olarak belirlenmiştir. Bağımsız değişkenler ve seviyeleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Hidrodinamik kaviteasyon destekli NaOH ön arıtma prosesinde kullanılan bağımsız değişkenler ve seviyeleri

Bağımsız Değişkenler	Kodlu Değerler		
	Düşük Düzey (-1)	Merkez Seviye (0)	Yüksek Düzey (+1)
<i>X</i> <sub>1</sub> , Reaksiyon Süresi (dakika)	60	180	300
<i>X</i> <sub>2</sub> , Kaviteasyon Sayısı	0,6	0,65	0,7
<i>X</i> <sub>3</sub> , NaOH Konsantrasyonu (%), (w/v)	0	0,5	1

Yüksek miktarda atık materyalin işlenmesi gerekliliği dikkate alınarak ön arıtma deneylerinde katı madde konsantrasyonu %5 (w/v) ve reaksiyon sıcaklığı 25±5°C'de sabit tutulmuştur. NaOH konsantrasyonu ve kaviteasyon sayısı aralığı ise ön denemeleri ile belirlenmiş olup elde edilen sonuçlar 4. Bölümde verilmiştir.

Bağımsız değişkenlerin ön arıtma prosesi üzerindeki etkilerinin belirlenmesi amacıyla cevap değişkenleri olarak çözülmüş şeker (çŞeker), çözülmüş kimyasal oksijen ihtiyacı (çKOİ) ve biyokimyasal metan potansiyeli (BMP) parametreleri seçilmiştir.

### 3.3.1. MKT metodu ile deneysel planlama

Bağımsız değişkenlerin ön arıtma prosesi üzerindeki etkinliklerinin belirlendiği çalışmada, deneysel tasarım ve optimizasyon için geliştirilmiş Design Expert® istatistiksel paket programının 7.0 deneme sürümü kullanılmıştır. Deney setlerinin belirlenmesinde bağımsız değişkenler ve seviyeleri ile bağımlı değişken olarak belirlenen parametreler programa aktarılmıştır. Cevap yüzey tasarımı için yapılması gereken deney setleri Design Expert® programı tarafından önerilmiştir. Önerilen deney setleri Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Hidrodinamik kaviteasyon destekli NaOH ön arıtma için Design Expert® programı tarafından önerilen cevap yüzey tasarımı deney setleri

Deney No	Bağımsız Değişkenler		
	Reaksiyon Süresi (dk.)	Kaviteasyon Sayısı	NaOH Miktarı (%w/v)
1	60	0,7	1
2	60	0,65	0,5
6	60	0,6	1
7	60	0,7	0
15	60	0,6	0
3	180	0,65	0,5
4	180	0,65	0,5
17	180	0,7	0,5
8	180	0,6	0,5
14	180	0,65	1
10	180	0,65	0,5
11	180	0,65	0
12	300	0,7	1
13	300	0,65	0,5
5	300	0,7	0
16	300	0,6	1
9	300	0,6	0

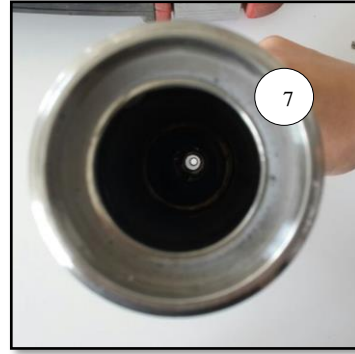
Program tarafından önerilen deneylerin yapılmasıyla bağımlı değişkenlere ait elde edilen veriler kullanılarak önerilen modelin istatistiksel olarak uygunluğu ANOVA testi ile tespit edilmiştir. Modelin uygunluğu  $R^2$  ile ifade edilmiş ve istatistiksel önemi F testi ile incelenmiştir. Elde edilen model eşitlikleri yardımıyla bağımsız ve bağımlı değişkenler için maksimizasyon ve minimizasyon kriterleri ile önem ağırlıkları belirlenerek optimizasyon yapılmıştır. Optimizasyon işleminden sonra elde edilen model uygunluğu validasyon deneyleri yapılarak değerlendirilmiştir.

### 3.4. Hidrodinamik Kaviteasyon Destekli Ön Arıtma Deneyleri ve Ön Arıtma Etkinliğinin Belirlenmesi

Sera atıklarından üretilebilecek metan potansiyelinin arttırılabilmesi amacıyla lignoselülozik kökenli sera atıklarına hidrodinamik kaviteasyon destekli NaOH ön arıtma uygulanmıştır. Şekil 3.2’de sunulan ön arıtmanın gerçekleştiği prototip hidrodinamik

kavitasyon cihazı, 50 L hacime sahip bir tank (4), bu tankın çıkışına bağlanmış bir monopomp (3), sistem kontrolünün sağlanabilmesi amacıyla yapılmış bir kontrol paneli (6), monopompun çıkışında bulunan bir debimetre (5), tam karışım sağlanabilmesi için by-pass hattı (1) ve kavitasyonun gerçekleştiği 5 mm delik çapına sahip bir venturi yapısının bulunduğu venturi hattı (7) ve bu hattın girişinde oluşan basıncın ölçülebilmesi için basınç ölçerden (2) oluşan bir sistemdir.

Ön arıtma deneylerinde; reaktör içerisine belirlenen miktarda numune ve saf su ilave edildikten sonra numune 15 dk by-pass hattından geçirilerek tam karışım elde edilmesi sağlanmıştır. İlk 5. dakikada  $t=0$  numuneleri alınmış, daha sonra belirlenen miktarda NaOH ilavesi yapılarak karışım 10 dakika daha by-pass hattından geçirildikten sonra by-pass hattı kapatılarak karışım venturi hattına alınmış ve reaksiyon süresi başlatılmıştır. Ön arıtma deneyleri paralelli olarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.2. Ön arıtma deneylerinde kullanılan hidrodinamik kavitasyon deney düzeneği (1.By-pass hattı, 2.Venturi hattı, 3.Monopomp, 4.Reaktör, 5.Debimetre, 6.Kontrol paneli, 7.Venturi yapısı)

Ön arıtma deneyleri sonucunda elde edilen karışım numunesi ilk olarak 4400 rpm'de 5 dakika santrifüjlendikten sonra üstte kalan sıvı faz 14500 rpm'de 15 dakika santrifüjlenmiştir. Ön arıtma sonrasında toplam fazın pH'ı ölçülmüş ve ön arıtmanın etkinliğinin belirlenmesi için sıvı fazda çözünmüş şeker ve çözünmüş KOİ analizleri yapılmıştır. BMP analizi için karışım (katı+sıvı) numunesi kullanılmıştır. Bütün analizler paralelli yapılmıştır.

### 3.4.1. pH

Hidrodinamik kaviteasyon destekli NaOH ön arıtma deneyleri sonrasında pH değerleri, WTW Inolab pH 720 marka pH metre cihazı ile ölçülmüştür.

### 3.4.2. çKOİ analizi

çKOİ analizleri Bölüm 3.2.3'de sunulan yöntemle göre yapılmıştır.

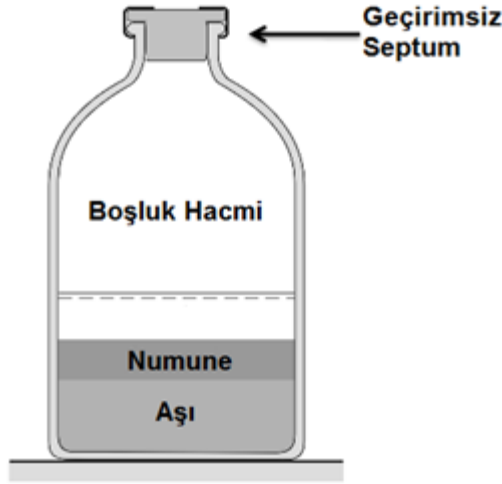
### 3.4.3. çŞeker analizi

Toplam indirgen şeker tayini için DNS metodu (Miller 1959) kullanılmıştır. DNS metodu Bölüm 3.2.6'da verilmiştir.

### 3.4.4. BMP testi

Sera atıklarına uygulanan hidrodinamik kaviteasyon destekli NaOH ön arıtma yönteminin ve enzimatik hidrolizin metan üretim potansiyeli üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla ön arıtma sonucunda elde edilen sıvı-katı toplam karışım numunelerinin BMP testleri Carrere vd (2009) ile Us ve Perendeci (2012) tarafından uygulanan standart yöntemle göre yapılmıştır.

Önerilen standart yöntemle göre BMP şişesi içerisindeki aktif aşı konsantrasyonunun 3-4 g UKM/L ve substrat-aşı oranının ise 0,5 (katı numuneler için g UKM/g UKM, sıvı numuneler için g KOİ/g UKM) olması gerekmektedir. Ayrıca, aşı çamur aktivitesinin deney süresince devam etmesi için uygun miktarda makro ve mikro besinlerin ilave edilmesi gerekmektedir. Deneysel prosedür kapsamında BMP şişelerine ilave edilen makro ve mikro element konsantrasyonları sırasıyla Çizelge 3.3 ve Çizelge 3.4'de verilmiştir. Ayrıca, reaktör içerisinde pH değişiminin tamponlanması amacıyla  $\text{NaHCO}_3$  ilave edilmesi gerekmektedir. Numune, aşı ve gerekli besinlerin serum şişesine ilave edilmesinden sonra ortamdaki oksijenin giderilmesi için  $\text{N}_2/\text{CO}_2$  (%70/%30) gaz karışımı kullanılmalıdır. Oksijenin giderilmesinden sonra şişeler sızdırmaz septum ile kapatılıp inkübatöre yerleştirilmelidir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. BMP serum şişesi

Çizelge 3.3. BMP testi için gerekli makro elementler ve konsantrasyonları

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

Çizelge 3.4. BMP testi için gerekli mikro elementler ve konsantrasyonları

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

BMP testleri mezofilik (35°C) şartlarda 500 mL BMP şişelerinde 71 gün süresince devam ettirilmiştir. BMP şişelerine konsantrasyonu 3 gUKM/L olacak şekilde anaerobik aşı çamur eklenmiştir. Her bir BMP şişesi içerisinde substrat-aşı oranı 0,5 olacak şekilde numune ilave edilmiştir. Bu doğrultuda şişelerin içerisine ilave edilecek numune konsantrasyonu katı-sıvı karışım numunesi için 1,5 g UKM/L olacak şekilde belirlenmiştir. Ayrıca, aşı aktivitesinin sürekliliğini sağlamak amacıyla mikro ve makro elementleri içeren çözelti ile pH'nın tamponlaması için NaHCO<sub>3</sub> çözeltisi eklenmiştir. İnkübasyon öncesinde her BMP şişesine %70 N<sub>2</sub> ve %30 CO<sub>2</sub> içeren gaz karışımı 1 dakika süreyle verilerek başlangıç koşullarının anaerobik olması sağlanmıştır. Deney süresince BMP şişelerinden gaz kaçaşının engellenmesi için kalın plastik septumlar ve kapaklar

kullanılmıştır. Her bir numune için biyokimyasal metan potansiyeli testi iki paralel olarak yapılmıştır. BMP şişeleri 71 gün süresince inkübatörde (New Brunswick Innova®43) 35°C'de bekletilmiştir. 71 gün süresince BMP analizinin yapıldığı BMP şişelerinde oluşan biyogaz miktarı belirli günlerde gaz-su yer değiştirme prensibiyle çalışan gaz ölçüm sistemi kullanılarak ölçülmüş ve biyogaz kompozisyonu gaz kromatografi cihazı ile belirlenmiştir. Aşıdan kaynaklanan metan üretiminin belirlenmesi için anaerobik aşı çamur şahit olarak kullanılmıştır. Ayrıca saf glukoz, standart substrat kaynağı olarak kontrol amacıyla kullanılmıştır.

#### 3.4.4.1. Makro element çözeltisi

NH<sub>4</sub>Cl (26,6 g/L), KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (10 g/L), MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (6 g/L) ve CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O (3 g/L) içecek şekilde stok çözelti hazırlanmıştır. Çizelge 3.3'de verilen konsantrasyonları sağlayacak şekilde hazırlanan stok çözelti her bir BMP şişesi içerisine ilave edilmiştir.

#### 3.4.4.2. Mikro element çözeltisi

FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O (2 g/L), CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (0,5 g/L), MnCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O (0,1 g/L), NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (0,1 g/L), ZnCl<sub>2</sub> (0,05 g/L), H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (0,05 g/L), Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> (0,05 g/L), CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O (0,04 g/L), Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O (0,01 g/L) içecek şekilde stok çözelti hazırlanmıştır. Çizelge 3.4'de verilen konsantrasyonları sağlayacak şekilde hazırlanan stok çözülden her BMP şişesi içerisine ilave edilmiştir.

#### 3.4.4.3. NaHCO<sub>3</sub> çözeltisi

BMP testi öncesinde, aşı aktivitesinin inhibisyonunu önlemek için numune pH'sının uygun çözelti kullanılarak tamponlanması gerekmektedir. Bunun için 50 g/L NaHCO<sub>3</sub> stok çözeltisi hazırlanmış ve her BMP şişesi içerisindeki NaHCO<sub>3</sub> konsantrasyonu 2,6 g/L olacak şekilde ilave edilmiştir.

#### 3.4.4.4. Anaerobik aşı çamur

BMP testinde kullanılan anaerobik aşı çamur Hurma AAT, anaerobik çamur çürütme ünitesinden sağlanmıştır.

#### 3.4.4.5. Gaz kompozisyon analizi

BMP şişeleri içerisinde oluşan biyogaz bileşenleri (metan (CH<sub>4</sub>), karbondioksit (CO<sub>2</sub>) ve azot (N<sub>2</sub>)) Varian CP-4900 Mikro gaz kromatografi (GC) cihazı ile tespit edilmiştir. Kullanılan GC, termal iletkenlik dedektörü (online-TCD) ile donatılmış ve PPQ kolona (10 m) sahiptir. Analiz metodunda kullanılan enjektör ve kolon sıcaklıkları sırasıyla 110°C ve 70°C'dir. Varian CP 4900 Micro GC'de helyum (25 mL/dk) taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır. Şekil 3.4'de gaz kromatografide BMP şişesi içerisinde gaz kompozisyonu ölçümü verilmiştir.



Şekil 3.4. Gaz kromatografi ile BMP şişesi içerisinde gaz kompozisyonu ölçümü

#### 3.4.4.6. Biyogaz ölçümü

BMP testinde günlük olarak üretilen gaz miktarının belirlenmesinde gaz-su yer değiştirme metodu temel alınarak hazırlanan deney düzeneği (Şekil 3.5) kullanılmıştır. Deney düzeneği, dereceli silindir, asidik tuz çözelti haznesi ve bir adet pompadan oluşmaktadır. Deney düzeneğinde Masterflex marka peristaltik pompa, asitli tuz çözeltisinin dereceli silindire doldurulup boşaltılabilmesi için kullanılmıştır. Deney düzeneğinde, CO<sub>2</sub> gazının sudaki çözünürlüğünü engellemek için pH 1 olacak şekilde asidik tuz çözeltisi Standart Metot 2720'ye göre hazırlanmıştır (APHA 2005). BMP şişelerinde oluşan biyogaz miktarı ölçülerek kayıt edilmiştir.



Şekil 3.5. Biyogaz miktarı ölçüm düzeneği



### 3.4.4.7. Aşı çamur BMP değeri

BMP testleri için kullanılan aşı çamurdan üretilen metan miktarı mL CH<sub>4</sub>/ gUKM cinsinden hesaplanmıştır ve numuneler için aşı düzeltmesi yapılmıştır. Aşı çamurun kümülatif metan miktarı 75,82 mL CH<sub>4</sub>/g UKM verilmiştir.

### 3.4.4.8. Glukoz kontrol BMP değeri

BMP testlerinde kullanılan anaerobik aşı çamur aktivitesinin belirlenebilmesi amacıyla saf glukoz kullanılarak kontrol deneyi yapılmıştır. Saf glukozdan hazırlanan 5 g/L'lik çözeltinin BMP miktarı 240,23 mL CH<sub>4</sub>/şişe ve aşı çamur BMP miktarı ise 90,24 mL CH<sub>4</sub>/şişe olarak ölçülmüştür. Aşı düzeltmeli saf glukoz BMP değeri 150 mL CH<sub>4</sub>/şişe olarak hesaplanmıştır. 1 gr glukozun teorik KOİ değerinin 1,066 g O<sub>2</sub> olduğu kabulü ile BMP şişesi içerisinde konulan 0,56285 gr glukozun eşdeğer KOİ değeri 0,599 gr olarak hesaplanmıştır. Teorik olarak 35 °C'de ve 760 mmHg basıncında 1 gr KOİ'den 395 mL CH<sub>4</sub> üretilmektedir. Bu durumda 0,599 gr KOİ'den üretilebilecek maksimum teorik metan miktarı ise 237 mL'dir. Substrat olarak saf glukozun kullanıldığı deney sonucunda teorik BMP değerinin %63,29'una ulaşılmıştır. Bu sonuç, BMP analizinde kullanılan aşı aktivitesinin yüksek olmadığını göstermektedir.

### 3.4.5.9. Metan miktarı hesabı

BMP testinde kümülatif metan miktarının hesaplanmasında Eşitlik 3.1'de verilen denklem kullanılmıştır. Eşitlik 3.1'de verilen kümülatif metan miktarı denkleminde sıcaklık düzeltmesi yer almaktadır.

$$mL CH_4 = \left\{ \left( \frac{\text{Boşluk hacmi} \times (2 \text{ gün arasındaki } \% \text{ metan farkı})}{100} \right) \times \frac{273}{T_1 + 273,15} \right\} + \left\{ \left( \frac{\text{Biyogaz hacmi} \times 0,5 \times (2 \text{ günlük } \% \text{ metan toplamı})}{100} \right) \times \frac{273}{T_2 + 273,15} \right\} \dots \dots \dots (3.1)$$

Boşluk hacmi = Toplam ağırlık-(şişe ağırlığı+sıvı ağırlığı)

T1 = İnkübasyon sıcaklığı (°C)

T2 = Standart veya normal sıcaklık (°C)

## 3.5. Ön Arıtmanın Lignoselülozik Madde Yüzey Özelliklerine Etkisi

Hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma sonrasında elde edilen lignoselülozik materyaldeki yüzey özelliklerinin değişimi taramalı elektron mikroskop (TEM) ve bağ karakterizasyonunun değişimi Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) ile incelenmiştir.

### 3.5.1. FTIR analizi

Hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma ve enzimatik hidrolizin lignoselülozik yapının değişimi üzerine etkilerinin incelenmesi amacıyla ham numunun, hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma uygulanmış numunelerin ve enzimatik hidroliz uygulanmış numunelerin moleküler bağ karakterizasyonu Fourier transform

infrared spektroskopisi (FTIR) ile incelenmiştir. FTIR analizleri, Attenuated total reflection–Fourier transform infrared spectrophotometer (ATR–FTIR -Varian 1000 model) ile yapılmıştır. FTIR analizleri öncesinde numuneler liyofilize edilmiştir. Ölçümler  $500\text{ cm}^{-1}$  ve  $4000\text{ cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında,  $4\text{ cm}^{-1}$  spektral çözünürlükte ve ortalama 12 tarama sinyali ile yapılmıştır.

### 3.5.2. TEM analizi

Hidrokinamik kaviteasyon destekli NaOH ön arıtma ve enzimatik hidrolizin lignoselülozik yapının yüzeyi üzerindeki etkilerinin incelenmesi amacıyla ham numunenin, hidrokinamik kaviteasyon destekli NaOH ön arıtma uygulanmış numunelerin ve enzimatik hidroliz uygulanmış numunelerin yüzey özellikleri TEM ile incelenmiştir. TEM incelemesi, Zeiss Leo 1430 marka cihaz ile yapılmıştır. TEM ile inceleme öncesinde numuneler liyofilize edilmiştir. Daha sonra numuneler 18 mA vakum altında 120 saniye altın paladyumla kaplanmıştır. Kaplama işlemi sonrasında numuneler 15 kV voltaj altında TEM ile farklı büyütme oranlarında incelenmiştir.

### 3.6. Enzimatik Hidroliz Ön Arıtma Deneylerinin Planlanması

Hidrokinamik kaviteasyon destekli NaOH ön arıtma sonrası elde edilebilecek biyogaz miktarını artırmak amacıyla numunelere enzimatik hidroliz uygulanmıştır. Enzimatik hidroliz hem ham numuneye hem de maliyet açısından optimizasyonu yapılmış proses koşullarında hidrokinamik kaviteasyon ön arıtma yapılmış numuneye uygulanmıştır.

Enzimatik hidroliz deney tasarımı merkezi kompozit tasarım yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Literatürden elde edilen bilgiler doğrultusunda, enzimlerin aktivitesi açısından sıcaklık, pH ve karıştırma hızı ile enzimatik hidroliz verimi açısından katı madde (KM) içeriğinin sabit tutulmasına karar verilmiştir. Bu nedenle, enzimatik hidroliz deneylerinde enzimatik hidrolizde etkili olduğu belirlenen selüloz ve  $\beta$ -glukosidaz enzim konsantrasyonları proses değişkenleri olarak incelenmiştir. Enzimatik hidrolizde kullanılan enzimler ve enzim konsantrasyonları Çizelge 3.5’de verilmiştir. Selüloz ve  $\beta$ -glukosidaz enzim konsantrasyonları literatürde lignoselülozik materyallere uygulanan enzim miktarları dikkate alınarak seçilmiştir.

Çizelge 3.5. Enzimatik hidroliz prosesinde kullanılan bağımsız değişkenler ve seviyeleri

Bağımsız Değişkenler	Kodlu Değerler		
	Düşük Düzey (-1)	Merkez Seviye (0)	Yüksek Düzey (+1)
$X_1$ , Selüloz (FPU/g KM)	10	35	60
$X_2$ , $\beta$ -glukosidaz (IU/g KM)	10	45	80

Bağımsız değişkenlerin ön arıtma prosesi üzerindeki etkilerinin belirlenmesi amacıyla cevap değişkenleri olarak çözülmüş şeker (çŞeker), çözülmüş kimyasal oksijen ihtiyacı (çKOİ) ve biyokimyasal metan potansiyeli (BMP) parametreleri seçilmiştir.

### 3.6.1. MKT metodu ile deneysel planlama

Bağımsız değişkenlerin sistem üzerinde etkinliklerinin belirlendiği çalışmada, deneysel tasarım ve optimizasyon için geliştirilmiş Design Expert® istatistiksel paket programının 7.0 deneme sürümü kullanılmıştır. Deney setlerinin belirlenmesinde bağımsız değişkenler ve seviyeleri ile bağımlı değişken olarak belirlenen parametreler programa aktarılmıştır. Cevap yüzey tasarımı için yapılması gereken deney setleri Design Expert® programı tarafından önerilmiştir. Hem ham numune için hem de hidrodinamik kaviteasyon uygulanmış numune için önerilen deney setleri Çizelge 3.6’da verilmiş olup, deneyler paralelli yapılmıştır.

Çizelge 3.6. Enzimatik hidroliz için Design Expert® programı tarafından önerilen cevap yüzey tasarımı deney setleri

Deney No	Bağımsız Değişkenler	
	Selülaz (FPU/g KM)	B-Glukosidaz (IU/g KM)
1	35	45
2	60	10
3	35	80
4	10	45
5	60	80
6	60	45
7	10	10
8	35	10
9	10	80

### 3.7. Enzimatik Hidroliz Deney Prosedürü ve Ön Arıtma Etkinliğinin Belirlenmesi

Enzimatik hidroliz deneyleri, *Richard Lab: Enzymatic Hydrolysis of Biomass, OpenWetWare* tarafından lignoselülozik atıkların enzimatik hidrolizi için hazırlanan analitik prosedür kapsamında önerilen şekilde gerçekleştirilmiştir. Bu prosedür köken olarak ABD Ulusal Yenilenebilir Enerji (NREL) Laboratuvarı tarafından önerilen “*Lignoselülozik Biyokütlenin Enzimatik Sakarifikasyonu (NREL/TP-510-42629)*” analitik prosedüre dayanmaktadır.

Bu kapsamda, enzimatik hidrolizin gerçekleştirileceği şişelere enzimatik hidrolizin uygulanacağı 0,15 g KM olacak şekilde lignoselülozik atık koyulmuştur. Ardından 1 M pH 4,8 sodyum sitrat tamponu ve enzimatik hidroliz sırasında mikrobiyal kontaminasyonu engellemek için tetrasiklin ve sikloheksimid eklenmiştir. Kullanılan enzimlerin aktiviteleri selülaz (Sigma-Aldrich, C2730) için 583,3 FPU/ml ve  $\beta$ -glukosidaz (Sigma-Aldrich, G0395) için 3,4 IU/ml olarak belirlenmiştir. Belirlenen enzim aktivitelerine göre şişelere ilave edilecek enzim miktarları hesaplanmış ve ham numuneler için toplam 150 mL, hidrodinamik kaviteasyon destekli NaOH ön arıtma uygulanmış numuneler için çalışma hacmi toplam 200 mL hacim olacak miktarda distile su eklenmiştir. Ayrıca enzim etkinliğinin karşılaştırılabilmesi için hem ham numune hem de ön arıtma uygulanmış numunelere enzim ilavesi yapılmadan, hesaplanan numune miktarı saf su ile tamamlanarak sadece tetrasiklin ve sikloheksimid ilavesi ile substrat

kontrol şişeleri hazırlanmıştır. Deney prosedürü kapsamında reaksiyon süresi 72-168 saat arasında önerilmekte olup şişeler inkübatöre yerleştirilerek 50°C'de 150 rpm'de 72 saat bekletilmiştir. Reaksiyon süresi sonunda enzim aktivitesinin durdurulması için şişeler 100°C'de su banyosunda 10 dakika bekletilmiştir.

Ön arıtma deneyleri sonucunda elde edilen karışım numunesi ilk olarak 4400 rpm'de 5 dakika santrifüjlendikten sonra üstte kalan sıvı faz 14500 rpm'de 15 dakika santrifüjlenmiştir. Ön arıtmanın etkinliğinin belirlenmesi için sıvı fazda çözülmüş şeker ve çözülmüş KOİ analizleri yapılmıştır. BMP analizi için karışım (katı+sıvı) numunesi kullanılmıştır. Bütün analizler paralelli yapılmıştır.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Sera Atıkları Karakterizasyon Sonuçları

Domates, salatalık, biber, patlıcan ve kabak yetiştiriciliği sonucunda oluşan kök, gövde, yaprak ve meyve bileşenlerini içeren lignoselülozik kökenli karışımdan elde edilen sera atıklarının karakterizasyonunda; toplam katı madde (TKM), uçucu katı madde (UKM), çözülmüş kimyasal oksijen ihtiyacı (çKOİ), toplam kjeldahl azotu (TKN), çŞeker, protein, ekstrakte olabilen madde ve yağ, Van Soest fraksiyonu (selüloz, hemiselüloz, lignin ve çözülmüş fraksiyon) ve elementel analizler yapılmıştır. Sera atıklarının karakterizasyon analiz sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Sera atıklarının karakterizasyon analiz sonuçları

Analiz	Birim	Sonuç
Toplam Katı Madde, TKM	(g/kgNumune)	916,52
Uçucu Katı Madde, UKM	(g/kgNumune)	724,14
Toplam Kjeldahl Azotu, TKN	(mg/grUKM)	20,07
Protein	(mg/grUKM)	42,15
Çözülmüş Kimyasal Oksijen İhtiyacı, çKOİ	(mg/grUKM)	205,07
Çözülmüş Şeker, çŞeker	(mg/grUKM)	102,51
Ekstrakte olabilen madde ve yağ lipid	(%)	0,44
Van Soest Fraksiyonu		
Çözünür Madde Fraksiyonu	(%)	37,83
Hemiselüloz	(%)	10,54
Selüloz	(%)	30,51
Lignin	(%)	21,12
Elementel Analiz		
C	(%)	35,20
H	(%)	5,73
N	(%)	2,25
S	(%)	0

Çizelge 4.1’de verilen sera atıkları karışım numunesine ait TKM ve UKM analiz sonuçları sırasıyla 916,52 gr/kg (%91,65) ve 724,14 gr/kg (%72,41) olarak bulunmuştur. Literatürde lignoselülozik kökenli atıkların TKM ve UKM değerleri, mısır koçanı için %94,7 ve %88 (Zhu vd 2010), buğday samanı için %90 ve %83,4, dallı darı için %93 ve 89,9, ağaç yaprakları için %93 ve %86,9 (Brown vd 2012), pirinç samanı için %90,3 ve %85,7 (Chen vd 2014), buğday bitkisi için %94,8 ve %78,9 (Taherdanak ve Zilouei 2014) aralığında değişmektedir. Literatür verileri ile karşılaştırıldığında sera atıklarının TKM ve UKM değerlerinin, buğday bitkisinin TKM ve UKM değerine yakın olduğu gözlenmiştir. Spesifik olarak Us ve Perendeci (2012), kurutulmuş sera atıklarının TKM ve UKM değerlerini sırasıyla 913,93 (%91,39) ve 694,09 (%69,4) ve Gökgöl (2016) liyofilize edilmiş kuru atık karışım numunesi TKM ve UKM değerlerini sırasıyla 956,84 g/kg (%95,68) ve 627,54 g/kg (%62,75) olarak ölçmüşlerdir. Bu çalışmada sera atıkları için bulunan TKM ve UKM değerleri Us ve Perendeci (2012) ile Gökgöl (2016) tarafından sera atıkları için bulunan değerlerle uyumludur.

Sera atıkları karışım numunesine ait çözünmüş KOİ değeri 205,07 mg KOİ/gr UKM olarak ölçülmüştür. Literatürde çKOİ değeri mısır silajı için 115,3 gr/kg, mısır koçanı için 129,2 gr/kg, orman atıkları için 234,3 gr/kg ve şeker kamışı küspesi için 280,3 gr/kg olarak ölçülmüştür (Liu vd 2015). Literatür ile karşılaştırıldığında sera atıkları karışım numunesinin çKOİ değerinin orman atıklarının çKOİ değerine yakın olduğu tespit edilmiştir. Spesifik olarak Gökgöl (2016), sera atıkları liyofilize edilmiş kuru atık karışım numunesinin çKOİ değerini 142,62 mgKOİ/kgUKM olarak ölçmüştür. Bu çalışmada sera atıkları için bulunan çKOİ, Gökgöl (2016) tarafından sera atıkları için bulunan değere yakın olmakla birlikte aradaki farkın numunelerin Antalya ilinin farklı bölgelerinden alınmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Sera atıkları karışım numunesine ait TKN değeri 20,07 grTKN/kgUKM (%1,5) olarak ölçülmüştür. Literatürde, lignoselülozik atıkların TKN değerlerini Li vd (2016) mısır koçanı için %1 ve domates atıkları için %2,4, Zhang vd (2016) sorgum kökü için %1,03, Zhou vd (2015) mısır sapı için %0,78 olarak ölçmüşlerdir. Bu çalışmada sera atıkları için tespit edilen TKN değeri, literatürde diğer lignoselülozik materyaller için ölçülen TKN değerleri ile uyumludur. Spesifik olarak Us ve Perendeci (2012) tarafından yapılan çalışmada sera atıklarına ait TKN değeri 24,80 grTKN/kgUKM olarak tespit edilmiştir. Gökgöl (2016) ise liyofilize edilmiş kuru sera atıkları karışım numunesinin TKN değerini 47,25 gTKN/kgUKM olarak ölçmüştür. Bu çalışmada sera atıkları için bulunan TKN değeri, Us ve Perendeci (2012) tarafından bulunan değer ile uyumlu, ancak Gökgöl (2016) tarafından ölçülen değerden düşük tespit edilmiştir. Aradaki farkın numunelerin Antalya ilinin farklı bölgelerinden alınmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.1’de verilen sonuçlara göre sera atıkları karışım numunesinin protein miktarı 42,15 gProtein/kgUKM olarak ölçülmüştür. Literatürde lignoselülozik atıkların protein değerlerini Fitamo vd (2016) yemek atıkları için 44,80 gr/kg, çim için 35,20 gr/kg ve bahçe atıkları için 23,60 gr/kg olarak tespit edilmiştir. Spesifik olarak Us ve Perendeci (2012) sera atıklarının protein değerini 94,56 gProtein/kgUKM ve Gökgöl (2016) liyofilize edilmiş kuru sera atıkları karışım numunesinin protein miktarını 163,35 mgProtein/gUKM olarak ölçmüştür. Bu çalışmada tespit edilen protein miktarı, Us ve Perendeci (2012) ile Gökgöl (2016) tarafından belirlenen miktarlardan düşüktür.

Sera atıkları karışım numunesinde toplam çŞeker miktarı 102,51 mg/grUKM olarak bulunmuştur. Spesifik olarak Us ve Perendeci (2012) sera atıklarının çözünmüş şeker değerini 279,50 gglikoz/kgUKM ve Gökgöl (2016) liyofilize edilmiş sera atıkları karışım numunesi için çİndŞeker miktarını 194,12 mg/grUKM olarak tespit etmiştir. Bu çalışmada tespit edilen protein miktarı, Us ve Perendeci (2012) ile Gökgöl (2016) tarafından belirlenen miktardan düşüktür.

Sera atıkları karışım numunesinin yağ ve ekstrakte olabilen madde miktarı %0,44 (0,006 g/kgUKM) olarak tespit edilmiştir. Literatürde farklı lignoselülozik atıklardaki yağ miktarları mısır koçanı için %0,8 (TKM bazında) (Meng vd 2016), sorgum yemi için %1,8 ve buğday samanı için %0,9 (UKM bazında) (Sambusiti vd 2013), yemek atıklarında %2,14 ve bahçe atıklarında %0,63 (Fitamo vd 2016) olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada sera atıkları için tespit edilen yağ ve ekstrakte olabilen madde miktarı değeri, literatürde diğer lignoselülozik materyaller için ölçülen yağ ve ekstrakte olabilen madde

miktarı değerleri ile uyumludur. Spesifik olarak Gökgöl (2016) kuru sera atıkları karışım numunesinin yağ ve ekstrakte olabilen madde miktarını %0,88 (0,01 g/kgUKM) olarak tespit etmiştir. Bu çalışmada tespit edilen yağ ve ekstrakte olabilen madde miktarı, Gökgöl (2016) tarafından belirlenen miktardan düşüktür.

Genel olarak, bu çalışmada kullanılan sera atıkları karışım numunesi TKN, protein, çŞeker ve yağ ile ekstrakte olabilen madde miktarlarının, Gökgöl (2016) çalışmasında kullanılan sera atıkları karışım numunesindeki değerlerden düşük olduğu gözlenmiştir. Bunun, numunelerin Antalya ilinin farklı bölgelerinden alınmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.1'den görüleceği üzere sera atıkları karışım numunesinin Van Soest bileşenleri çözünür madde fraksiyonu, selüloz, hemiselüloz ve lignin miktarları sırasıyla %37,83, %30,51, %10,54 ve %21,12 olarak tespit edilmiştir. Literatürde Li vd (2013), selüloz, hemiselüloz ve lignin miktarlarını mısır koçanında %42,3, %29,8 ve %10,3, buğday samanında %42,2, %27,2 ve %7,6, pirinç samanında %40,5, %25,2 ve %10,8 olarak tespit etmişlerdir. Zhang vd (2016), sorgum kökünde selüloz miktarını %35,5, hemiselüloz miktarını %40,2 ve lignin miktarını %2,3 olarak tespit etmişlerdir. Spesifik olarak Us ve Perendeci (2012) sera atıklarının çözünür madde fraksiyonu, selüloz, hemiselüloz ve lignin miktarlarını sırasıyla %33,82, %33,12, %23,74 ve %9,32 olarak tespit etmişlerdir. Bu çalışmada bulunan Van Soest fraksiyonlarından çözünür madde fraksiyonu ve selüloz Us ve Perendeci (2012) tarafından bulunan değerler ile benzerlik gösterdiği ancak hemiselüloz ve lignin değerlerinin farklı olduğu tespit edilmiştir. Bu farkın numunelerin Antalya havzasında farklı seralardan alınmış olmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Sera atıkları karışım numunesinin C, H, N ve S'den oluşan elementel analiz sonuçları sırasıyla %35,20, %5,73, %2,25 ve %0 olarak bulunmuştur. Meng vd (2016) mısır koçanındaki C, H, N; S değerlerini %46,51, %6,89, %0,56 ve %0,08 olarak tespit etmiştir. Spesifik olarak Us ve Perendeci (2012) sera atıklarının %C, H, N ve S sonuçlarını %34,16, %5,03, %2,39 ve %0,82 olarak tespit etmiştir. Spesifik olarak Gökgöl (2012) sera atıklarının %C, H, N ve S sonuçlarını %29,23, %4,89, %2,96 ve %01,10 olarak tespit etmiştir. Bu çalışmada elde edilen elementel analiz sonuçları Us ve Perendeci (2012) ile Gökgöl (2016) tarafından bulunan sonuçlar ile uyumludur.

## 4.2. Hidrodinamik Kaviteasyon Reaktörünün Teknik Özelliklerinin Belirlenmesi Kapsamında Yapılan Çalışmalar

### 4.2.1. Kaviteasyon sayısının ( $C_v$ ) belirlenmesi

Lignoselülozik kökenli sera atıklarının hidrodinamik kaviteasyon destekli NaOH ön arıtımında sistem üzerinde etkisi olduğu düşünülen bağımsız değişkenlerden biri kaviteasyon sayısıdır ( $C_v$ ).  $C_v$ 'nin hesaplanabilmesi için Bölüm 2.3.4'te verilen Denklem 2.5 kullanılmıştır. İmal ettirilen hidrodinamik kaviteasyon reaktörünün kaviteasyon sayısı çalışma aralığının belirlenmesi amacıyla reaktör sisteminde bulunan pompa 20-50 Hz frekans aralığında 20 dk süresince çalıştırılmış, dakikada venturi hattından geçen debi değerleri kaydedilerek her bir frekans için ortalama debi değerleri belirlenmiştir. Reaktör sisteminde mevcut pompanın 10-50 Hz frekans aralığında çalıştırılması ile elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2. (a), (b), (c), (d) ve (e)'de sunulmuştur.

Çizelge 4.2. Reaktör sisteminde mevcut pompanın 10-50 Hz frekans aralığında çalıştırılması ile elde edilen sonuçlar

(a) Pompa Frekansı (Hz) : 50					
Zaman (dk)	Basınç (Bar)	Sıcaklık (°C)	Debi ( $m^3/h$ )	$V_{th}$ (m/sn)	Kaviteasyon Sayısı ( $C_v$ )
0	1,98	28	1,20	16,99	0,68
1	2,69	29	1,17	16,49	0,72
2	2,5	29	1,15	16,25	0,74
3	3,15	30	1,29	18,22	0,59
4	2,41	30	1,22	17,23	0,66
5	3,1	30	1,31	18,58	0,56
6	3,04	30	1,26	17,85	0,61
7	3,59	30	1,24	17,59	0,63
8	2,73	31	1,22	17,23	0,66
9	2,8	31	1,26	17,85	0,61
10	2,67	31	1,30	18,46	0,57
11	2,93	31	1,19	16,86	0,69
12	2,92	31	1,38	19,58	0,51
13	2,82	31	1,33	18,83	0,55
14	3,2	31	1,52	21,54	0,42
15	3,69	32	1,39	19,69	0,50
16	2,76	32	1,54	21,78	0,41
17	3,27	32	1,25	17,72	0,62
18	3,42	32	1,29	18,22	0,59
19	3,04	32	1,25	17,72	0,62
20	2,96	32	1,31	18,58	0,56
Ortalama	2,94	30,71	1,29	18,25	0,60



Çizelge 4.2. (devamı) Reaktör sisteminde mevcut pompanın 10-50 Hz frekans aralığında çalıştırılması ile elde edilen sonuçlar

(b) Pompa Frekansı (Hz) : 40					
Zaman (dk)	Basınç (Bar)	Sıcaklık (°C)	Debi (m <sup>3</sup> /h)	V <sub>th</sub> (m/sn)	Kavitasyon Sayısı (Cv)
0	2,1	31	1,04	14,76	0,89
1	2,29	31	1,16	16,36	0,73
2	2,24	31	1,23	17,35	0,65
3	2,44	31	1,23	17,35	0,65
4	2,58	30	1,17	16,62	0,71
5	2,75	30	1,21	17,11	0,67
6	2,7	30	1,36	19,19	0,53
7	2,73	29	1,14	16,12	0,75
8	2,47	29	1,20	16,99	0,68
9	2,63	29	1,27	17,96	0,60
10	2,93	29	1,29	18,22	0,59
11	2,65	29	1,24	17,48	0,64
12	2,62	29	1,36	19,19	0,53
13	2,69	29	1,27	17,96	0,60
14	2,93	29	1,21	17,11	0,67
15	2,7	29	1,35	19,08	0,54
16	2,72	29	1,59	22,52	0,38
17	2,02	29	1,04	14,76	0,89
18	2,21	29	1,30	18,46	0,57
19	2,41	29	1,08	15,26	0,84
20	2,4	28	1,15	16,25	0,74
Ortalama	2,53	29,48	1,23	17,43	0,66

Çizelge 4.2. (devamı) Reaktör sisteminde mevcut pompanın 10-50 Hz frekans aralığında çalıştırılması ile elde edilen sonuçlar

(c) Pompa Frekansı (Hz) : 30					
Zaman (dk)	Basınç (Bar)	Sıcaklık (°C)	Debi (m <sup>3</sup> /h)	V <sub>th</sub> (m/sn)	Kavitasyon sayısı (Cv)
0	1,16	29	0,91	12,92	1,17
1	1,11	29	0,97	13,79	1,03
2	1,45	28	1,13	15,99	0,76
3	1,66	28	1,14	16,18	0,75
4	1,43	28	1,26	17,85	0,61
5	1,45	28	1,03	14,52	0,92
6	1,41	27	1,03	14,52	0,92
7	1,49	27	1,07	15,13	0,85
8	1,49	27	0,97	13,79	1,03
9	1,48	27	1,13	15,99	0,76
10	1,48	27	1,02	14,39	0,94
11	1,8	27	0,50	7,01	3,97
12	1,21	24	1,02	14,39	0,94
13	1,21	25	0,97	13,79	1,03
14	1,01	25	1,04	14,65	0,91
15	0,96	25	0,90	12,80	1,19
16	1,04	25	1,01	14,28	0,96
17	1,16	25	0,85	12,06	1,34
18	1,09	25	0,80	11,32	1,52
19	1,14	25	0,96	13,53	1,07
20	0,89	25	0,89	12,55	1,24
Ortalama	1,29	26,48	0,98	13,88	1,14

Çizelge 4.2. (devamı) Reaktör sisteminde mevcut pompanın 10-50 Hz frekans aralığında çalıştırılması ile elde edilen sonuçlar

(d) Pompa Frekansı (Hz) : 20					
Zaman (dk)	Basınç (Bar)	Sıcaklık (°C)	Debi (m <sup>3</sup> /h)	V <sub>th</sub> (m/sn)	Kavitasyon sayısı (Cv)
0	0,32	25	0,61	8,61	2,63
1	0,3	25	0,64	9,10	2,35
2	0,35	25	0,84	11,93	1,37
3	0,39	24	0,72	10,21	1,87
4	0,25	24	0,88	12,43	1,26
5	0,32	25	0,57	8,12	2,95
6	0,28	25	0,58	8,24	2,87
7	0,3	25	0,69	9,72	2,06
8	0,28	25	0,63	8,86	2,48
9	0,29	25	0,70	9,84	2,02
10	0,25	25	0,65	9,23	2,29
11	0,25	25	0,70	9,96	1,96
12	0,27	25	0,87	12,30	1,29
13	0,27	25	0,95	13,42	1,08
14	0,39	25	0,69	9,72	2,06
15	0,4	25	0,81	11,44	1,49
16	0,24	25	0,79	11,13	1,58
17	0,26	25	0,57	8,12	2,95
18	0,28	25	0,68	9,60	2,12
19	0,29	25	0,86	12,19	1,31
20	0,4	25	0,72	10,21	1,87
Ortalama	0,30	24,90	0,72	10,21	1,99

10 Hz pompa frekansında sıvının venturi hattından geçebilmesi için basma kapasitesi yetersiz kaldığından hesaplamalara dahil edilmemiştir. Eşitlik 4.1 kullanılarak kaviteasyon sayıları hesaplanmıştır.

$$Cv = \frac{P_2 - P_v}{\frac{1}{2} \rho V_{th}^2} \dots \dots \dots (4.1)$$

$P_2$ : Atmosfer basıncı (Pa)

$P_v$ : Buhar basıncı (Pa)

$\rho$ : Suyun 30°C'deki yoğunluğu (kg/m<sup>3</sup>)

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

Çizelge 4.2'de elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde pompa çalışma frekansları (20-50 Hz) için hesaplanan ortalama debi, basınç ve Cv değerleri Çizelge 4.3'de sunulmuştur.

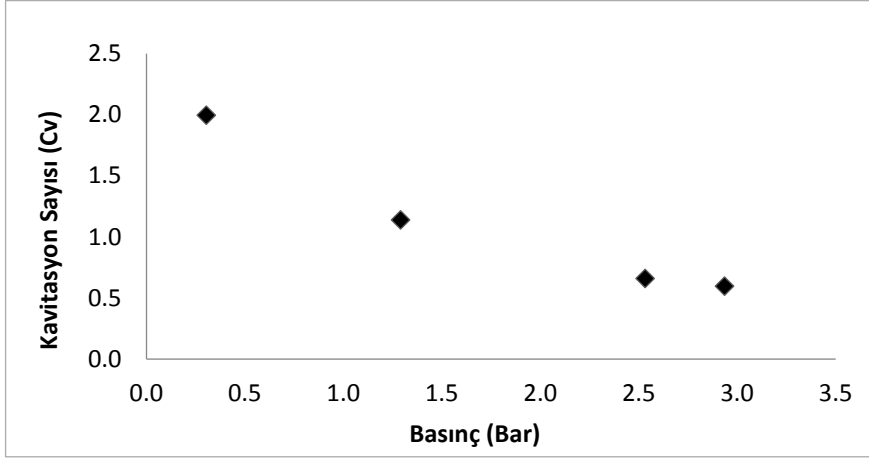
Çizelge 4.3. Pompa çalışma frekansları (20-50 Hz) için hesaplanan ortalama debi, basınç ve kaviteasyon sayısı (Cv) değerleri

Frekans (Hertz)	Debi (m <sup>3</sup> /saat)	Basınç (Bar)	Kaviteasyon Sayısı -Cv
50	1,3	2,9	0,6
40	1,2	2,5	0,7
30	1,0	1,3	1,1
20	0,7	0,3	2,0

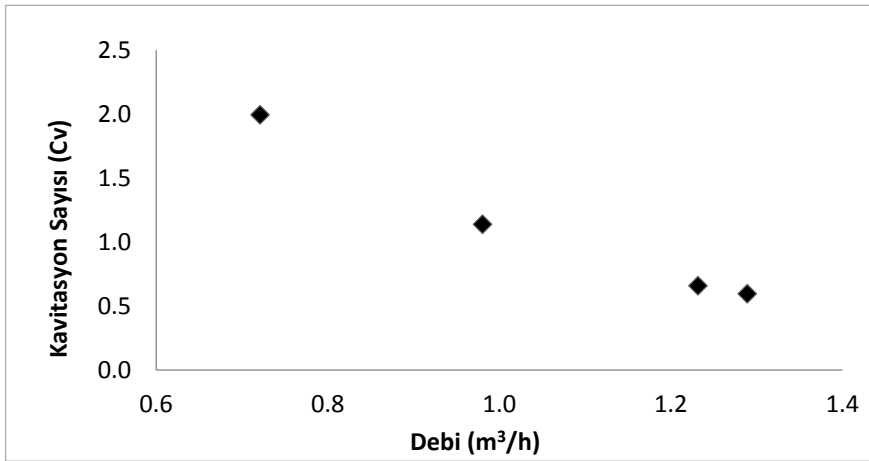
Gogate ve Pandit (2000), hidrodinamik kaviteasyonun matematiksel modellemesini yaptıkları çalışmalarında uygun koşullarda kaviteasyonun  $Cv < 1$  olduğunda gerçekleştiğini,  $Cv > 2$  olduğu değerlerde oluşan kabarcıkların sürekli olarak salınım gösterdiğini ancak çökmediğini belirtmişler ve bunu simülasyonlar ile doğrulamışlardır. Sivakumar ve Pandit (2002), tekstil endüstrisi atıksularında bulunan rhodamine B maddesinin giderimi için farklı çap ve delik sayılarında orifis plakaları kullanarak kaviteasyon sayısını 0,27 ile 0,85 arasında hesaplamış ve düşük kaviteasyon sayılarında bozunma derecesinin daha fazla olduğunu tespit etmişlerdir. Kanthale vd (2005) farklı çalışma parametrelerinin bir fonksiyonu olarak kaviteasyon yoğunluğunun sayısal simülasyonunu amaçladıkları çalışmalarında sistem parametreleri için seçim kriteri olarak kaviteasyon sayısını kullanmışlar ve küme dinamiklerinin araştırılması için kaviteasyon sayısı 0,6 ve 0,8 olarak seçilmiştir. Düşük kaviteasyon sayısında, kümelerin oluşumuyla sonuçlanabilecek önemli boşlukların olması beklendiğinden,  $Cv < 1$  olarak seçilmiştir.

Çizelge 4.3'de özetlenen deneysel verilerden görüleceği üzere imal ettirilen hidrodinamik kaviteasyon reaktör sistemi 0,6-2,0 kaviteasyon sayısı aralığında çalışmaktadır. Literatür verilerinin incelenmesiyle etkili kaviteasyonun düşük kaviteasyon sayılarında gerçekleştiği ve yüksek kaviteasyon sayılarının etkili olmadığı sonucuna ulaşılmıştır ( $Cv < 1$ ). Literatür verilerine dayanarak, sera atıklarına uygulanacak hidrodinamik kaviteasyon destekli NaOH ön arıtmada sistem üzerinde etkisi olduğu düşünülen bağımsız değişkenlerden kaviteasyon sayısı 0,6-0,7 aralığında seçilmiştir.

İmal ettirilen hidrodinamik kavitasyon sistemi için kavitasyon sayısının basınç ve debiye göre değişim grafikleri sırasıyla Şekil 4.1 (a) ve (b)'de verilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 4.1. Kavitasyon sayısının ( $C_v$ ) basınç (a) ve debiye (b) göre değişimi

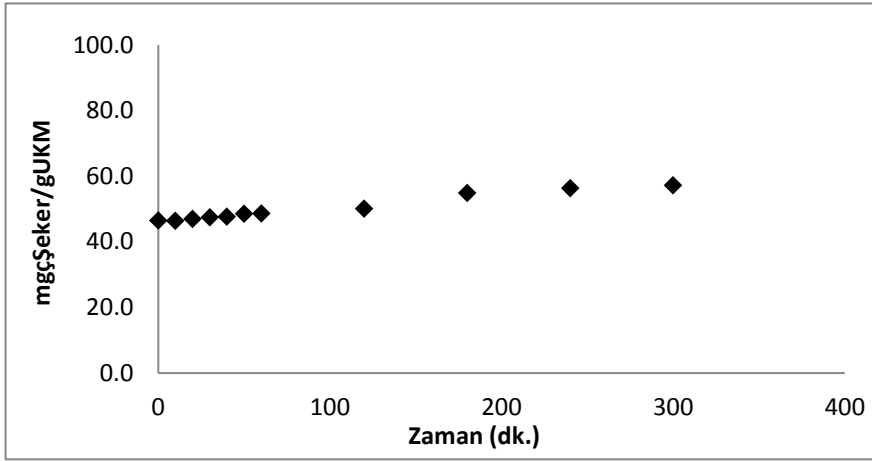
Şekil 4.1.a'da basıncın artmasıyla, Şekil 4.1.b'de ise debinin artmasıyla birlikte kavitasyon sayısında azalma görülmektedir. Giriş basıncındaki artış ana hat üzerinden geçen debiyi ve aynı zamanda sıvının venturiden geçiş hızını arttırdığından kavitasyon sayısı azalmaktadır. Kumar ve Pandit (1999), kavitasyonun oluşabileceği akış koşullarını tahmin etmek için oluşturdukları simülasyonlar sonucunda aynı şekilde giriş basıncındaki artış ile kavitasyon sayısında azalma olduğunu tespit etmişlerdir. Bu çalışmada kavitasyon sayısının basınç ve debiye göre tespit edilen değişimi, literatürde yer alan hidrodinamik kavitasyon işleminin teorik simülasyonlarla elde edilen sonuçları ile uyumludur.

#### 4.2.2. NaOH konsantrasyonunun belirlenmesi

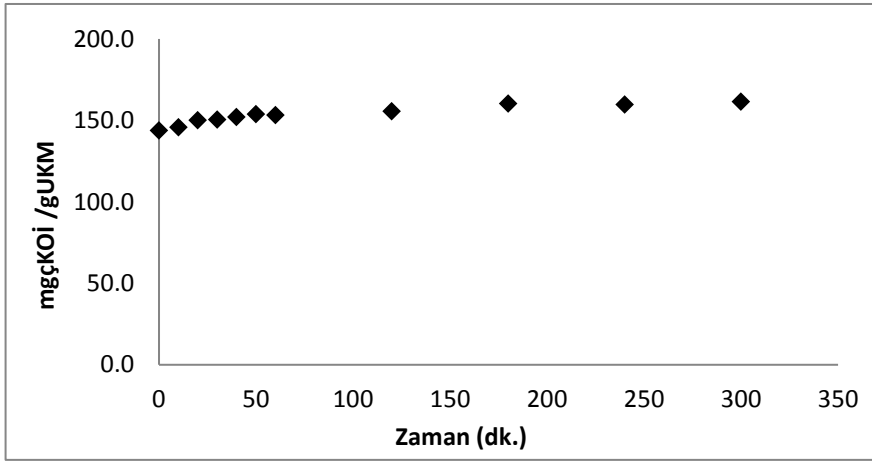
Hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma prosesinde sistem üzerinde etkisi olduğu düşünülen bağımsız değişkenlerden NaOH konsantrasyonunun belirlenmesi için literatür verileri doğrultusunda %0, %1 ve %2 (w/w) NaOH konsantrasyonlarında ön denemeler yapılmıştır. Ön denemeler %5 lignoselülozik atık katı madde miktarı ve 300 dakika reaksiyon süresi sabit tutularak yapılmıştır. Hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma prosesinin etkinliğinin değerlendirilmesi için deney başlangıcında ( $t=0$ 'da), reaksiyon süresince ilk bir saatte her 10 dakikada bir ve daha sonra her saat numune alınarak çözülmüş şeker (çŞeker) ve çözülmüş KOİ (çKOİ) analizleri yapılmıştır.

NaOH kullanılmadan (%0 NaOH) yapılan hidrodinamik kavitasyon ön arıtma deneyinde ölçülen çŞeker ve çKOİ değerlerinin zamanla değişimi sırasıyla Şekil 4.2.(a) ve (b)'de verilmiştir. Şekil 4.2.(a)'dan görüleceği üzere reaksiyon başlangıcında ( $t=0$ ) çŞeker konsantrasyonu 46,57 mgçŞeker/grUKM ve reaksiyon süresi sonunda ( $t=300$  dk.) çŞeker konsantrasyonu 57,34 mgçŞeker/grUKM olarak tespit edilmiştir. Reaksiyon süresi sonunda çŞeker konsantrasyonunda,  $t=0$ 'a göre %23,12 artış sağlanmıştır. Şekil 4.2.(b)'den görüleceği üzere reaksiyon başlangıcında ( $t=0$ ) çKOİ konsantrasyonu 143,94 mgçKOİ/grUKM olarak ölçülmüş ve reaksiyon süresince çKOİ konsantrasyonunda önemli bir değişim gözlenmemiştir. Reaksiyon süresi sonunda çKOİ konsantrasyonu 161,52 mgçKOİ/grUKM olarak tespit edilmiştir. çKOİ konsantrasyonunda,  $t=0$ 'a göre %12,21 artış elde edilmiştir.

%1 NaOH kullanılarak yapılan hidrodinamik kavitasyon ön arıtma deneyinde sıvı fazda ölçülen çŞeker ve çKOİ değerlerinin zamanla değişimi sırasıyla Şekil 4.3.(a) ve (b)'de sunulmuştur. Şekil 4.3.(a)'dan görüleceği üzere  $t=0$ 'da çŞeker konsantrasyonu 48,69 mgçŞeker/grUKM olarak ölçülmüş ve kavitasyonun uygulanmaya başlamasıyla 10. dakikada çŞeker konsantrasyonu 42,67 mgçŞeker/grUKM tespit edilmiştir. İlk 20 dakikada çŞeker konsantrasyonunda %18,62 azalma gözlenmiştir. Reaksiyon süresi sonunda çŞeker konsantrasyonu 33,44 mgçŞeker/grUKM olarak tespit edilmiş olup  $t=0$ 'a göre %31,32 azalma tespit edilmiştir. Şekil 4.3.(b)'den görüleceği üzere reaksiyon başlangıcında ( $t=0$ ) ve reaksiyon süresi sonunda (300 dk.) çKOİ konsantrasyonları sırasıyla 159,09 mgçKOİ/grUKM ve 145,20 mgçKOİ/grUKM olarak ölçülmüş olup reaksiyon süresi sonunda çKOİ konsantrasyonunda,  $t=0$ 'a göre %8,74 azalma gözlenmiştir.

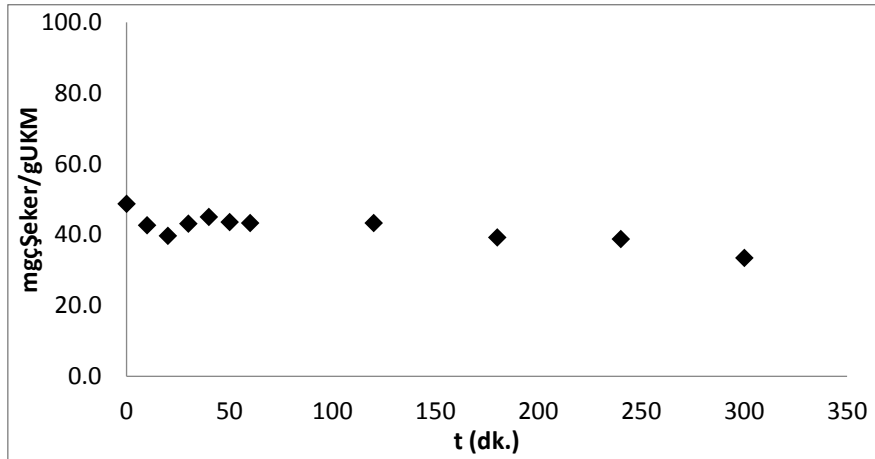


(a)

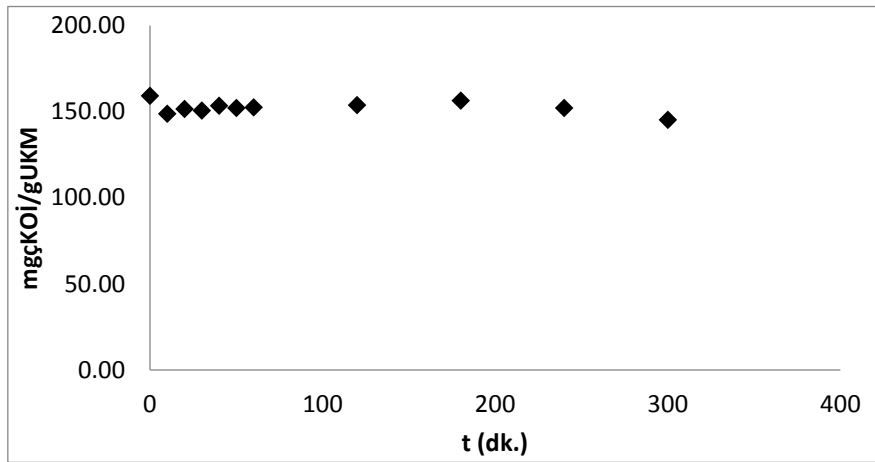


(b)

Şekil 4.2. NaOH kullanılmadan yapılan hidrodinamik kaviteasyon ön arıtma deneyinde sıvı fazda ölçülen çŞeker (a) ve çKOİ (b) değerlerinin zamanla değişimi



(a)

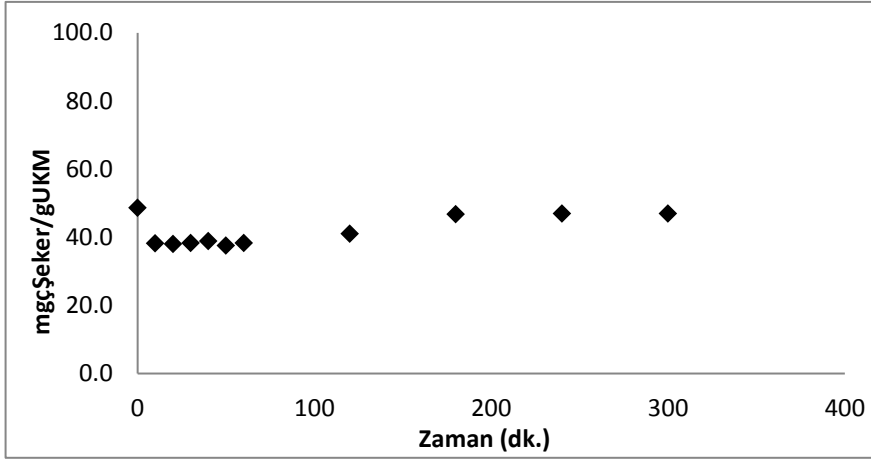


(b)

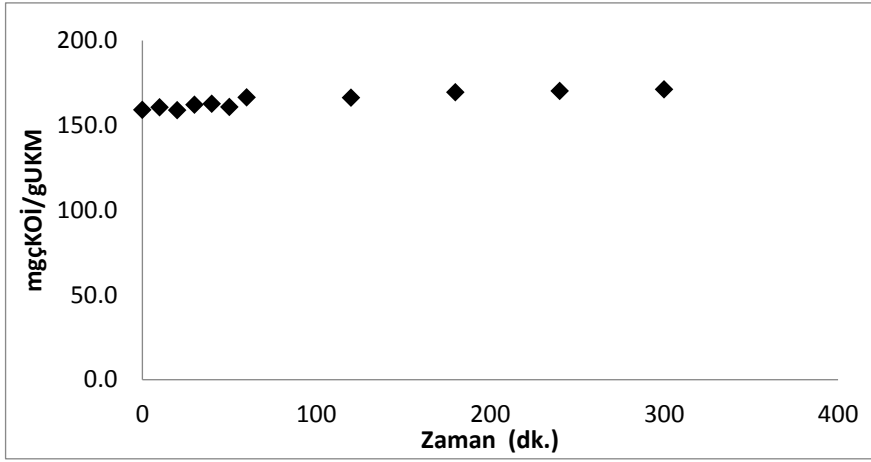
Şekil 4.3. %1 NaOH kullanılarak yapılan hidrodinamik kaviteasyon ön arıtma deneyinde sıvı fazda ölçülen çŞeker (a) ve çKOİ (b) değerlerinin zamanla değişimi

%2 NaOH kullanılarak gerçekleştirilen hidrodinamik kaviteasyon ön arıtma deneyinde ölçülen çŞeker ve çKOİ değerlerinin zamanla değişimi sırasıyla Şekil 4.4.(a) ve (b)'de verilmiştir. Şekil 4.4.(a)'dan görüleceği üzere reaksiyon başlangıcında ( $t=0$ ) çŞeker konsantrasyonu 48,69 mgçŞeker/grUKM olarak ölçülmüştür. Ancak, kaviteasyon uygulamasının başlaması ile çŞeker konsantrasyonunda ani bir düşüş gözlenmiş ve 10. dk.'da çŞeker 38,23 mgçŞeker/grUKM olarak ölçülmüştür. 50 dk.'da çŞeker 37,60 mgçŞeker/grUKM konsantrasyonuna kadar düşmüştür. 60 dk. reaksiyon süresi sonunda  $t=0$ 'a göre çŞeker miktarında %21,38 azalma gözlenmiştir. 60. dk.'dan sonra çŞeker konsantrasyonu artış göstermeye başlasa da reaksiyon süresi sonunda elde edilen çŞeker konsantrasyonu 46,91 mgçŞeker/grUKM olup,  $t=0$ 'a göre %3,66 azalma tespit edilmiştir. Şekil 4.3.(b)'den görüleceği üzere  $t=0$ 'da çKOİ konsantrasyonu 159,09 mgçKOİ/grUKM ve reaksiyon süresi sonunda çKOİ konsantrasyonu 171,17 mgçKOİ/grUKM olarak ölçülmüştür. Reaksiyon süresi sonunda çKOİ konsantrasyonunda,  $t=0$ 'a göre %7,59 artış tespit edilmiştir.





(a)



(b)

Şekil 4.4. %2 NaOH kullanılarak yapılan hidrodinamik kavitasyon ön arıtma deneyinde sıvı fazda ölçülen çŞeker (a) ve çKOİ (b) değerlerinin zamanla değişimi

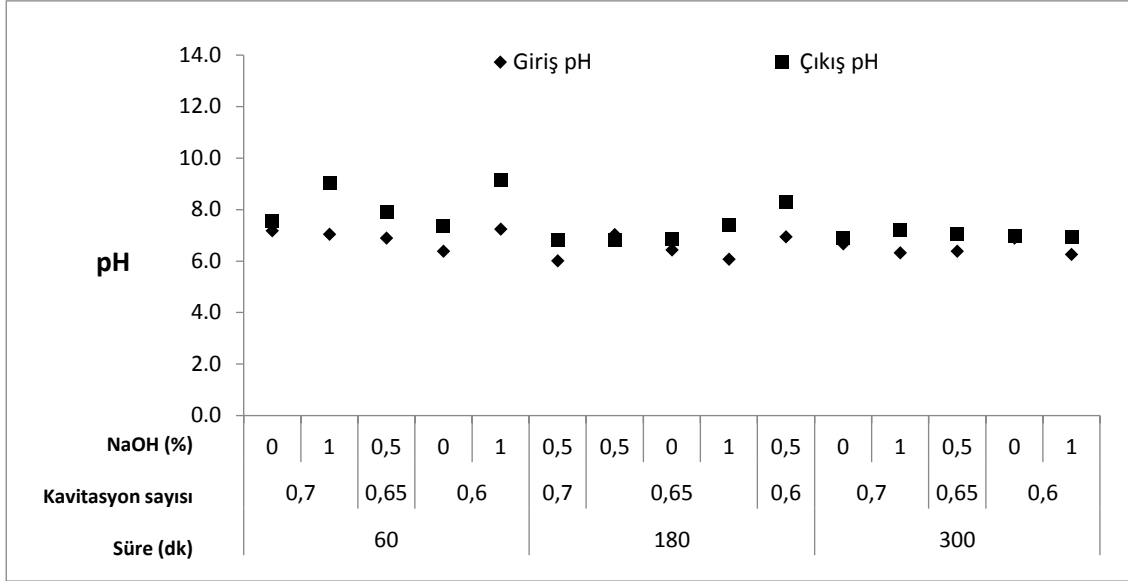
Alkali ajanlar ve lignoselülozik materyal arasındaki kimyasal reaksiyonlar esas olarak lignin reaksiyonları ve karbonhidrat (selüloz ve hemiselüloz) reaksiyonlarını içermektedir. Lignin reaksiyonları ligninin parçalanmasına ve çözünmesine yol açmakta, selüloz ve hemiselüloz reaksiyonları ise şeker kaybına neden olmaktadır. Alkali esaslı ön arıtmanın temel işlevi ligninin uzaklaştırılmasıdır, ancak, karbonhidratların bozunması kaçınılmazdır (Xu vd 2016). NaOH lignin-karbonhidrat kompleksindeki lignin ve hemiselüloz arasındaki bağlara etkili bir şekilde zarar vermektedir. Özellikle lignin-karbonhidrat kompleksindeki eter ve ester bağını parçalamaktadır. NaOH aynı zamanda lignin molekülündeki (ferulik asit) ester ve karbon-karbon (C-C) bağlarının parçalanması için de etkilidir. NaOH ön arıtma reaksiyonu sırasında NaOH, hidroksit iyonu ( $\text{OH}^-$ ) ve sodyum iyonu ( $\text{Na}^+$ ) olarak ayrışmakta ve  $\text{OH}^-$  iyonu konsantrasyonu arttıkça, hidroliz reaksiyon hızı da yükselmektedir. Ön arıtma sırasında karbonhidratların (heksoz ve pentoz), ligninin ve diğer bileşenlerin kısmen parçalanması, furfural, HMF fenol ve çeşitli asitlerin oluşumuna neden olmaktadır. Bu nedenle inhibitör bileşiklerin en az oluşumu ile biyokütlenin şekerlere etkili bir şekilde dönüştürülmesi için uygun ön arıtma koşullarının seçilmesi önem taşımaktadır (Kim vd 2016).

Hidrodinamik kaviteasyon ön arıtma prosesinde kullanılacak NaOH miktarının belirlenmesi amacıyla yapılan ön denemelerde çŞeker miktarındaki değişim %0, 1, ve 2 NaOH konsantrasyonu kullanımında sırasıyla %23,14, -31,32 ve -3,66 olarak tespit edilmiştir. çKOİ miktarındaki değişim ise %0, 1, ve 2 NaOH konsantrasyonu kullanımı için sırasıyla % 12,21, -8,74 ve 7,59 bulunmuştur. Bu kapsamda lignoselülozik kökenli sera atıklarına %2 NaOH konsantrasyonu uygulaması sonucu biyokütle yapısında bulunan şekerlerin parçalanarak çözülmüş şeker konsantrasyonunda azalmaya neden olduğu ve literatürden elde edilen bilgi ile inhibitörlerin oluşma şansının arttığı bununla birlikte kimyasal kullanımından kaynaklı maliyetin azaltılması, ekipmanda korozyon oluşumunun engellenmesi ve daha sonra yapılacak olan BMP testinde yüksek pH'nın nötralizasyonunda kullanılacak kimyasalın minimize edilmesi amacıyla ön arıtma deneylerinde sistem üzerinde etkisi olduğu düşünülen bağımsız değişkenlerden NaOH konsantrasyonunun %0-1 (w/w) aralığında kullanılmasının uygun olacağı sonucuna varılmıştır.

### **4.3. Hidrodinamik Kaviteasyon Destekli NaOH Ön Arıtma Sonuçları**

#### **4.3.1. Hidrodinamik kaviteasyon destekli NaOH ön arıtmanın pH üzerine etkisi**

Hidrodinamik kaviteasyon destekli NaOH ön arıtma prosesi etkinliğinin belirlenmesi amacıyla Design Expert® programı cevap yüzey yöntemi (CYY), merkezi kompozit tasarımı (MKT) tarafından önerilen denemeler yapılmıştır. Hidrodinamik kaviteasyon destekli NaOH ön arıtma prosesinin incelenmesi amacıyla paralel olarak çalıştırılan reaktörlerin ön arıtma reaksiyonu öncesinde ve reaksiyon süresi sonunda ölçülen pH değerleri Şekil 4.5'de verilmiştir. Ön arıtma uygulamadan önce numunelerin pH değeri 6 ile 7,2 aralığında değişirken, ön arıtma uygulandıktan sonra numunelerin pH değerlerinin 6,8 ile 9,2 arasında değiştığı görülmektedir. Ön arıtma sonrası en düşük pH değeri, %0,5 NaOH konsantrasyonu, 0,7 kaviteasyon sayısı ve 180 dk. reaksiyon süresi sonunda 6,8 olarak tespit edilmiştir. En yüksek pH değeri ise %1 NaOH konsantrasyonu, 0,6 kaviteasyon sayısı ve 60 dk. reaksiyon süresi sonunda 9,2 olarak gözlenmiştir. %1 NaOH konsantrasyonu, 60 dk. reaksiyon süresi ve sırasıyla 0,6 ve 0,7 kaviteasyon sayısının uygulandığı ön arıtma deneyleri sonunda pH değerleri 9,01 ve 9,15 olarak ölçülmüştür. %1 NaOH konsantrasyonu, 300 dk. reaksiyon süresi ve sırasıyla 0,6 ve 0,7 kaviteasyon sayısının uygulandığı ön arıtma deneyleri sonunda ise pH değerleri 7,19 ve 6,95 olarak ölçülmüştür. Reaksiyon süresi arttıkça lignoselülozik yapıdaki değişim ile pH değerinin düştüğü tespit edilmiştir.

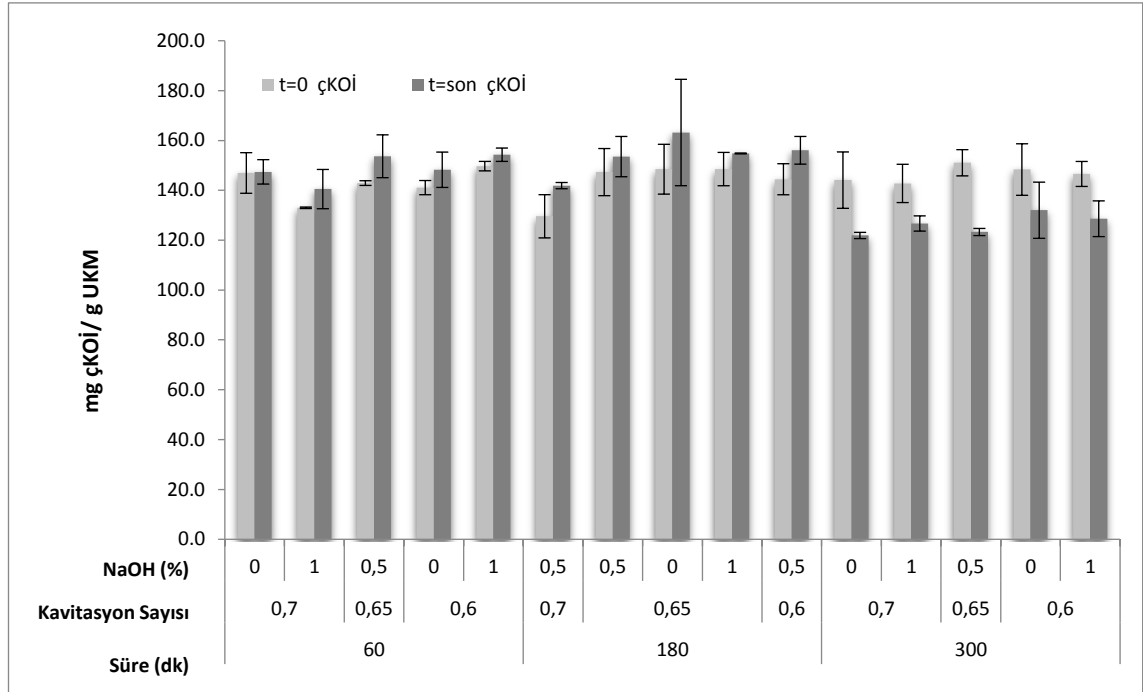


Şekil. 4.5. MKT denemelerinde ölçülen ortalama pH değerleri

Bununla birlikte genel olarak numuneye ön arıtma uyguladıktan sonra ölçülen pH değerleri ile ön arıtma uygulamadan önce ölçülen pH değerlerinin birbirlerine yakın olduğu Şekil 4.5'den görülmektedir. Sera atıklarına uygulanan hidrodinamik kaviteasyon destekli NaOH ön arıtmada kullanılan NaOH konsantrasyonunun yüksek olmaması nedeniyle uygulanan ön arıtmanın pH üzerinde önemli bir etkiye sebep olmadığı gözlenmiştir.

#### 4.3.2. Hidrodinamik kaviteasyon destekli NaOH ön arıtmanın $\text{çKOİ}$ üzerine etkisi

Hidrodinamik kaviteasyon destekli NaOH ön arıtma prosesi etkinliğinin belirlenmesi amacıyla Design Expert® programı cevap yüzey yöntemi (CYY), merkezi kompozit tasarımı (MKT) tarafından önerilen denemeler yapılmıştır. Hidrodinamik kaviteasyon destekli NaOH ön arıtma prosesi MKT denemeleri başlangıcında ( $t=0$ ) işlem görmemiş ham numunelerin ve MKT denemeleri sonunda ( $t=\text{son}$ ) ön arıtma uygulanmış numunelerin sıvı faz ortalama  $\text{çKOİ}$  konsantrasyonları Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.6. MKT denemeleri başlangıcında (t=0) işlem görmemiş ham numunelerin ve MKT denemeleri sonunda (t=son) ön arıtma uygulanmış numunelerin sıvı fazında ölçülen çKOİ konsantrasyonları

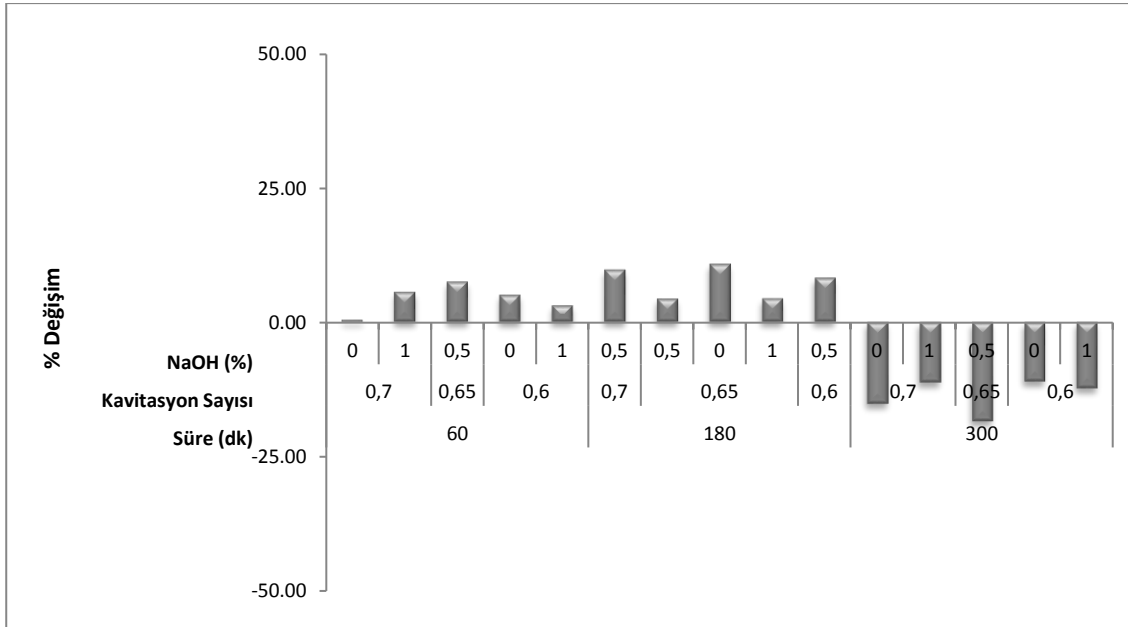
Ön arıtma sonrası en yüksek çözülmüş KOİ konsantrasyonu 163,19 mgçKOİ/gUKM değeriyle %0 NaOH konsantrasyonu, 0,65 kaviteasyon sayısı ve 180 dk. reaksiyon süresinde, en düşük çKOİ konsantrasyonu ise 121,88 mgçKOİ/gUKM değeriyle %0 NaOH konsantrasyonu, 0,7 kaviteasyon sayısı ve 300 dk. reaksiyon süresinde elde edilmiştir. Merkez noktada 4 ön arıtma deneyi yapılmış ve yapılan deneyler sonucunda (%0,5 NaOH konsantrasyonu, 0,65 kaviteasyon sayısı, 180 dk. reaksiyon süresi) çKOİ konsantrasyonu ortalama 153,53 mgçKOİ/gUKM bulunmuştur.

Şekil 4.6'dan görüleceği üzere, %0,5 NaOH konsantrasyonu ve 180 dk. reaksiyon süresi sabit tutularak diğer bağımsız değişken kaviteasyon sayısı 0,65'den 0,7'ye yükseltildiğinde çKOİ değeri 141,88 mgçKOİ/gUKM olarak ölçülmüştür. Kaviteasyon sayısının 0,65'den 0,7'ye yükseltilmesiyle çKOİ değeri %7,59 azalma ile sonuçlanmıştır. %0,5 NaOH konsantrasyonu ve 0,65 kaviteasyon sayısı sabit tutulup reaksiyon süresi 180 dakikadan 300 dakikaya çıkarıldığında ise %19,73 azalma olduğu gözlenmiştir.

%0 NaOH konsantrasyonu, 0,7 kaviteasyon sayısı ve 300 dk. reaksiyon süresinde en düşük çKOİ elde edilmiştir. NaOH konsantrasyonu ve kaviteasyon sayısının sabit tutularak reaksiyon süresi 300 dk'dan 60 dk'ya düşürüldüğünde çKOİ'nin %20,94 arttığı tespit edilmiştir. %0 NaOH konsantrasyonu ve 60 dk. reaksiyon süresi sabit tutularak kaviteasyon sayısı 0,7'den 0,6'ya düşürüldüğünde ise çKOİ konsantrasyonunda %0,57 artış sağlanırken, aynı koşullarda NaOH konsantrasyonu %1'e çıkarılmasıyla %4,06 artış sağlandığı tespit edilmiştir.

Hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtımının  $\text{çKOİ}$  üzerine etkisi Şekil 4.6'daki bulgulara göre genel olarak değerlendirildiğinde,  $\text{çKOİ}$  konsantrasyonu üzerinde en etkili parametrelerin kavitasyon sayısı ve reaksiyon süresi olduğu gözlenmiştir. %0,5 NaOH konsantrasyonu ve 0,65 kavitasyon sayısı sabit tutularak reaksiyon süresinin 60 dakikadan 180 dakikaya çıkarılmasıyla  $\text{çKOİ}$  değerinin hemen hemen aynı değerlere sahipken, reaksiyon süresi 300 dakikaya çıktığında  $\text{çKOİ}$  konsantrasyonunda %19,7 azalma tespit edilmiştir.

Hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma uygulaması sonrasında sera atıklarının  $\text{çKOİ}$  konsantrasyonlarındaki değişim, her numune için  $t=0$  koşullarındaki (5 dakika by-pass hattından geçirildikten sonra alınan numuneler)  $\text{çKOİ}$  konsantrasyonlarına göre hesaplanmıştır. Sera atıkları ham numunelerine göre hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma uygulanan numunelerin  $\text{çKOİ}$  konsantrasyonlarındaki değişimleri Şekil 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.7. Sera atıkları ham numunesine göre hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma uygulanan numunelerin  $\text{çKOİ}$  değişimi

En yüksek  $\text{çKOİ}$  artışı %10,8 değeriyle %0 NaOH konsantrasyonu, 0,65 kavitasyon sayısı ve 180 dk. reaksiyon süresinin uygulandığı deney sonucunda elde edilmiştir. %0 NaOH konsantrasyonu, 0,7 kavitasyon sayısı ve 60 dakika reaksiyon süresinin uygulandığı ön arıtma koşullarının  $\text{çKOİ}$  üzerinde herhangi bir etkisi olmadığı görülmektedir. 300 dk reaksiyon süresi, 0,65 kavitasyon sayısı ve %0,5 NaOH konsantrasyonunda ham numuneye göre  $\text{çKOİ}$  konsantrasyonunda %18,34 azalma tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre sera atıklarına uygulanan hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma prosesinde reaksiyon süresindeki artışın  $\text{çKOİ}$  konsantrasyonunu olumsuz etkilediği tespit edilmiştir. NaOH konsantrasyonu sabit tutularak düşük kavitasyon sayısı uygulanması ile daha yüksek  $\text{çKOİ}$  konsantrasyonu elde edildiği gözlenmiştir. Ayrıca, düşük reaksiyon süresi ve düşük kavitasyon sayısı ile

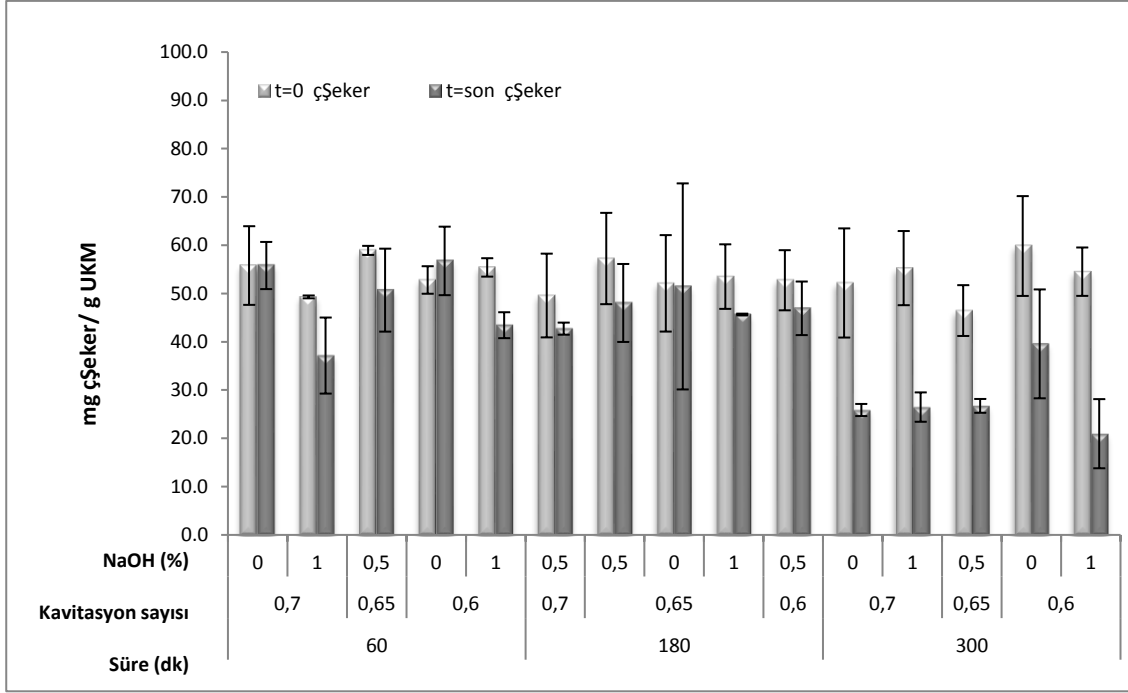
NaOH konsantrasyonunun artırılması sonucu çKOİ konsantrasyonunun arttığı tespit edilmiştir.

Literatürde lignoselülozik kökenli atıklara hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma prosesinin birlikte uygulandığı ve çKOİ üzerine olan etkisinin incelendiği herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Bununla birlikte, Bis vd (2015), hidrodinamik kavitasyon ön arıtma prosesinin deponi sızıntı suyunun biyolojik olarak parçalanabilirliğine etkisini inceledikleri çalışmalarında çapı 3/10 mm olan venturi kullanmışlar ve kavitasyon sayısını 0,033 olarak hesaplamışlardır. Numuneyi kavitasyon cihazında 10 ve 30 kere devir ettirmişler ve KOİ giderimini sırasıyla 356 mg/L ve 379 mg/L olarak bulmuşlardır. Lee ve Han (2013), atık aktif çamurdan elde edilebilecek metan miktarının artırılmasında hidrodinamik kavitasyon ve NaOH ön arıtmanın etkilerini incelemişlerdir. NaOH ön arıtma prosesinde atık aktif çamura 5 N NaOH ekleyerek 1 saat devamlı olarak karıştırılmış, hidrodinamik kavitasyonla birlikte uygulanmasında ise 20 dakika karıştırma uygulamışlardır. Hidrodinamik kavitasyon prosesinde 1 mm çapında 27 delikli orifis yapısı kullanılmış, 1, 5, 10 ve 15 dakika reaksiyon süresi uygulanmıştır. Sadece NaOH ön arıtma uygulanması ile %13,9 KOİ giderimi gerçekleşirken, sadece hidrodinamik kavitasyonun uygulanması ile %22,67 KOİ giderimi elde edilmiştir. Hidrodinamik kavitasyon ve NaOH ön arıtmanın birlikte uygulanması ile KOİ giderimi %53,47 olarak tespit edilmiştir.

#### 4.3.3. Hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtmanın çŞeker üzerine etkisi

Hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma prosesi etkinliğinin belirlenmesi amacıyla Design Expert® programı cevap yüzey yöntemi (CYY), merkezi kompozit tasarımı (MKT) tarafından önerilen denemeler yapılmıştır. Hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma prosesi MKT denemeleri başlangıcında (t=0) işlem görmemiş ham numunelerin ve MKT denemeleri sonunda (t=son) ön arıtma uygulanmış numunelerin sıvı faz ortalama çŞeker konsantrasyonları Şekil 4.8'de verilmiştir.

En yüksek çŞeker konsantrasyonu 56,75 mgçŞeker/gUKM değeriyle %0 NaOH konsantrasyonu, 0,6 kavitasyon sayısı ve 60 dk. reaksiyon süresi koşullarında elde edilmiştir. En düşük çŞeker konsantrasyonu ise 20,96 mgçŞeker/gUKM değeriyle %1 NaOH konsantrasyonu, 0,6 kavitasyon sayısı ve 300 dk. reaksiyon süresi koşullarında gözlenmiştir. Şekil 4.8'den görüleceği üzere, çŞeker konsantrasyonu değerinin en yüksek olduğu %0 NaOH konsantrasyonu, 0,6 kavitasyon sayısı ve 60 dk. reaksiyon süresinde NaOH konsantrasyonu ve kavitasyon sayısının sabit tutularak reaksiyon süresinin 300 dk'ya çıkarılmasıyla çŞeker konsantrasyonu 39,57 mgçŞeker/gUKM olarak ölçülmüş ve çŞeker konsantrasyonunda %30,27 azalma tespit edilmiştir. 0,6 kavitasyon sayısı ve 60 dk. reaksiyon süresi sabit tutularak NaOH konsantrasyonunun %0'dan %1'e çıkarılmasıyla çŞeker konsantrasyonunda %23,47 azalma gözlenmiştir. %1 NaOH konsantrasyonu, 0,6 kavitasyon sayısı ve 300 dk. reaksiyon süresinde çŞeker konsantrasyonu 20,96 mgçŞeker/gUKM ölçülmüştür. NaOH konsantrasyonu ve kavitasyon sayısının sabit tutularak reaksiyon süresinin 60 dk'dan 300 dk'ya çıkarılmasıyla çŞeker konsantrasyonunda %51,7 azalma tespit edilmiştir.

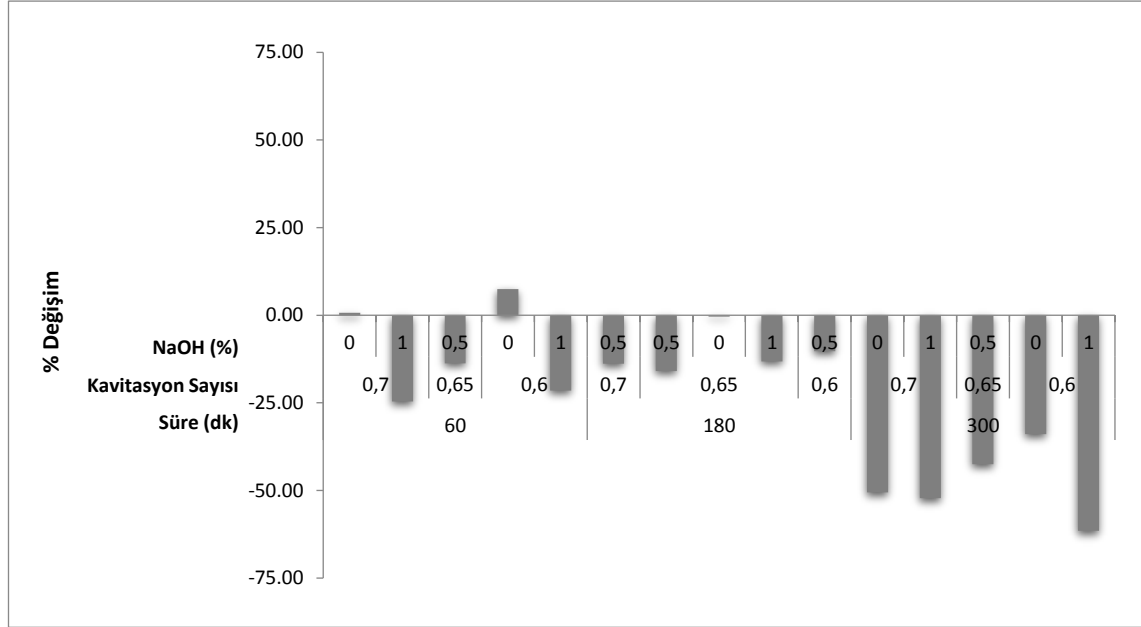


Şekil 4.8. MKT denemeleri başlangıcında (t=0) işlem görmemiş ham numunelerin ve MKT denemeleri sonunda (t=son) ön arıtma uygulanmış numunelerin sıvı fazında ölçülen çŞeker konsantrasyonları

%0 NaOH konsantrasyonu, 0,7 kavitasyon sayısı ve 60 dakika reaksiyon süresi koşullarında gerçekleştirilen deneyde çŞeker konsantrasyonu 55,79 mgçŞeker/gUKM olarak tespit edilmiştir. Kavitasyon sayısı ve reaksiyon süresi değiştirilmeden, NaOH konsantrasyonunun %1'e çıkarılmasıyla çŞeker konsantrasyonu 37,14 mgçŞeker/gUKM olarak ölçülmüştür. Aynı koşullarda NaOH konsantrasyonunun artırılmasıyla çŞeker miktarı %33,43 azalmıştır. %0 NaOH konsantrasyonu ve 60 dk. reaksiyon süresi koşullarında kavitasyon sayısının 0,7'den 0,6'ya düşürülmesiyle çŞeker konsantrasyonu 56,75 mgçŞeker/gUKM olarak tespit edilmiş ve çŞeker konsantrasyonunda %1,72 artış elde edilmiştir. %1 NaOH konsantrasyonu ve 60 dk. reaksiyon süresi koşullarında kavitasyon sayısının 0,7'den 0,6'ya düşürülmesiyle çŞeker konsantrasyonu 37,14 mgçŞeker/gUKM'den 43,43 mgçŞeker/gUKM'ye yükselmiş ve %16,93 artış tespit edilmiştir. Merkez noktada, %0,5 NaOH konsantrasyonu, 0,65 kavitasyon sayısı ve 180 dk. reaksiyon süresi koşullarında ortalama çŞeker konsantrasyonu 48,04 mgçŞeker/gUKM olarak ölçülmüştür. Aynı koşullarda sadece reaksiyon süresinin 60 dk'ya düşürülmesiyle çŞeker değerinde %5,53 artış elde edilirken, reaksiyon süresinin 300 dk'ya yükseltilmesiyle çŞeker değerinde %44,37 azalma tespit edilmiştir.

Hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma prosesi sonrasında sera atıklarının çŞeker konsantrasyonlarındaki değişim, her numune için t=0 koşullarındaki (5 dakika by-pass hattından geçirildikten sonra alınan numuneler) çŞeker konsantrasyonlarına göre hesaplanmıştır. Sera atıkları ham numunelerine göre hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma uygulanan numunelerin çŞeker değişimleri Şekil 4.9'da verilmiştir. En fazla çŞeker artışı %7,49 değeriyle %0 NaOH konsantrasyonu, 0,6 kavitasyon sayısı ve 60 dk. reaksiyon süresi koşullarında yapılan ön

arıtma deneyinde elde edilmiştir. %0 NaOH konsantrasyonu, 0,7 kavitasyon sayısı ve 60 dk. reaksiyon süresi koşulları ile %0 NaOH konsantrasyonu, 0,65 kavitasyon sayısı ve 180 dk. reaksiyon süresi koşullarında gerçekleştirilen ön arıtmanın çŞeker üzerinde önemli bir değişime neden olmadığı tespit edilmiştir. Ham numuneye göre en fazla şeker kaybı %61,5 değeriyle %1 NaOH konsantrasyonu, 0,6 kavitasyon sayısı ve 300 dk. reaksiyon süresi koşullarında tespit edilmiştir.



Şekil 4.9. Sera atıkları ham numunesine göre hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma uygulanan numunelerin çŞeker değişimi

Elde edilen sonuçlara göre hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma prosesinin çŞeker konsantrasyonu üzerinde olumsuz etkisi olduğu tespit edilmiştir. Özellikle reaksiyon süresinin artmasıyla ön arıtma sonrası ham numuneye göre elde edilen çŞeker konsantrasyonlarında %34 ile %62 arasında azalma gözlenmiştir. Ayrıca, NaOH konsantrasyonundaki artışın da çŞeker konsantrasyonunu olumsuz etkilediği görülmektedir. Düşük kavitasyon sayısı ve düşük reaksiyon süresi ise çŞeker konsantrasyonu artışına olumlu etkide bulunmuştur.

Wang vd (2010), bermuda çiminin enzimatik hidrolizini artırmak için NaOH ön arıtma prosesi uyguladıkları çalışmada (%0,5-1-2-3 NaOH konsantrasyonu, 1:10 katı:sıvı oranı, 121°C reaksiyon sıcaklığı, 15-30-60-90 dk. reaksiyon süresi) NaOH konsantrasyonunun artmasıyla toplam indirgen şeker konsantrasyonunun azaldığını tespit etmişlerdir. 15 dk. reaksiyon süresi ile %1, %2 ve %3 NaOH konsantrasyonu uygulanmasıyla toplam indirgen şeker konsantrasyonları sırasıyla 420, 400 ve 340 mg şeker/g biyokütle olarak tespit edilmiş ve reaksiyon süresinin artmasıyla toplam indirgen şeker konsantrasyonu azalmıştır. NaOH konsantrasyonunun artmasıyla sıvı faza geçen çözülmüş indirgen şekerin parçalandığını ve inhibitör oluşumunun arttığını belirtmişlerdir.



Han vd (2012), buğday samanının ön arıtımı için optimum ön arıtma koşullarını araştırdıkları çalışmalarında (%0,25-1,5 NaOH aralığında, %10 katı madde miktarı, 121°C reaksiyon sıcaklığı, 0,5-2,5 saat reaksiyon süresi) NaOH konsantrasyonu ve reaksiyon süresinin indirgen şeker verimine etkisini incelemişlerdir. Maksimum indirgen şeker miktarı %1 NaOH konsantrasyonunda elde edilmiş, NaOH konsantrasyonunun artışı ile indirgen şeker konsantrasyonunun azaldığını tespit etmişlerdir. Aynı şekilde 1,5 saat reaksiyon süresi sonunda maksimum indirgen şeker konsantrasyonu elde edilerek reaksiyon süresinin artması ile şeker konsantrasyonunda azalma gözlenmiştir. Bunun nedeni, NaOH ile uzun süre ön arıtmanın selüloz ve hemiselülozu kısmen tahrip etmesi, enzimatik reaksiyonlarda indirgenmiş şeker konsantrasyonunun azalmasına yol açması olarak ifade edilmiştir.

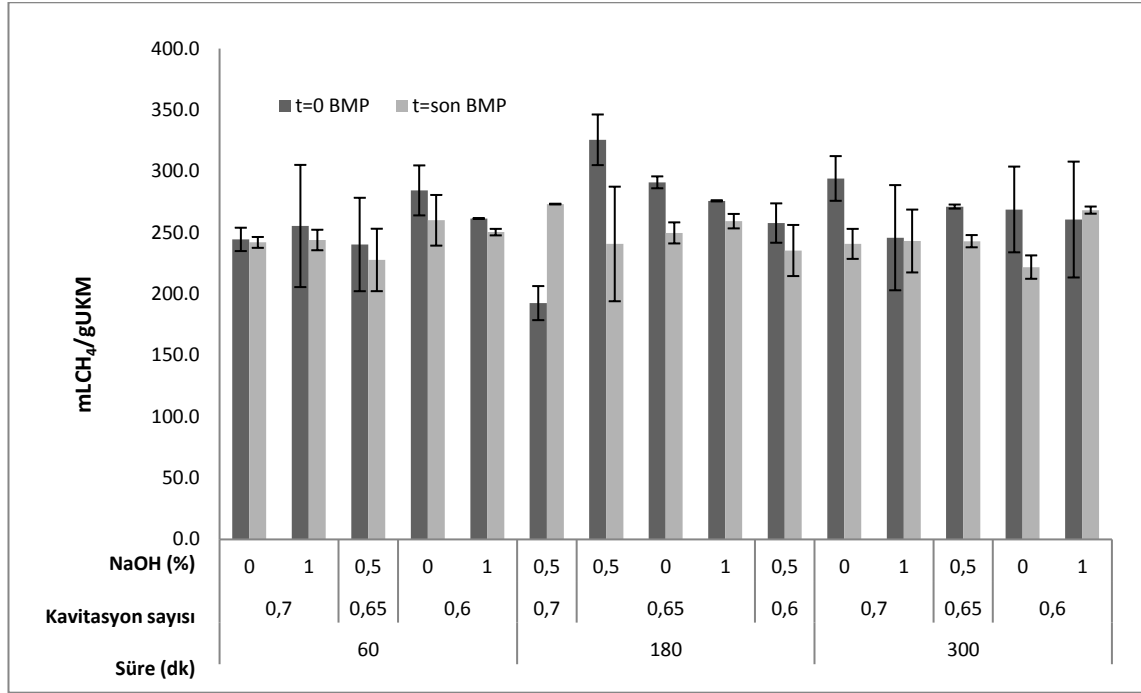
Literatürde lignoselülozik biyokütleyle yüksek konsantrasyon ve yüksek reaksiyon süresi ile NaOH ön arıtma uygulanmasının çŞeker konsantrasyonunu olumsuz etkilediğini belirleyen çalışmalar olmasına rağmen, lignoselülozik kökenli herhangi bir atığa hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtmanın uygulandığı sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır (Lee vd 2015 ve Hilares vd 2016). Lee vd (2015), kamışdan etanol üretmek amacıyla hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma prosesini incelemişlerdir. %3 NaOH konsantrasyonu, %11,8 katı sıvı oranı ve 41 dk. reaksiyon süresi koşullarında glukoz verimini 326.5 g/kg biyokütle olarak tespit etmişlerdir. %5 NaOH konsantrasyonunda düşük glukoz verimi tespit edilmiştir. Hilares vd (2016), şeker kamışından etanol üretimini artırmak için hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtımını incelemişlerdir. 0,48 M NaOH konsantrasyonu, %4,27 katı sıvı oranı ve 44,5 dk. reaksiyon süresi ön arıtma koşullarında %52,1 glukan içeriği tespit etmişler ve %60,4 lignin giderimi elde etmişlerdir.

#### 4.3.4. Hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtmanın BMP üzerine etkisi

Sera atıklarına uygulanan hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma etkinliğinin belirlenmesi amacıyla Design Expert® programı cevap yüzey yöntemi (CYY), merkezi kompozit tasarımı (MKT) tarafından önerilen ön arıtma deneyleri yapıldıktan sonra toplam faz (sıvı+katı) numuneleri kullanılarak BMP testleri gerçekleştirilmiştir. 71 gün süren BMP testlerinde üretilen metan miktarı mLCH<sub>4</sub>/gUKM birimi cinsinden hesaplanmıştır. Hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma prosesi MKT denemeleri başlangıcında (t=0) işlem görmemiş ham numunelerin ve MKT denemeleri sonunda (t=son) ön arıtma uygulanmış numunelerin toplam faz ortalama BMP değerleri Şekil 4.10'da verilmiştir. Ön arıtma sonrası merkez noktada (%0,5 NaOH konsantrasyonu, 0,65 kavitasyon sayısı, 180 dk. reaksiyon süresi) 4 adet deney yapılmış olup t=0 ve t=son ortalama BMP değerleri sırasıyla 325,66 ve 240,79 mLCH<sub>4</sub>/gUKM olarak ölçülmüştür.

Şekil 4.10'dan görüleceği üzere ön arıtma uygulaması sonrasında ön arıtma ile muamele edilen numunelerin BMP değerleri genel olarak birbirlerine yakın değerlerde tespit edilmiştir. Ön arıtma sonrası en düşük BMP 221,93 mLCH<sub>4</sub>/gUKM değeri ile %0 NaOH konsantrasyonu, 0,6 kavitasyon sayısı ve 300 dk. reaksiyon süresi koşullarında muamele edilen numunede gözlenmiştir. NaOH konsantrasyonunun %1'e yükseltildiği ve diğer bağımsız değişkenlerin sabit tutulduğu koşullarda (0,6 kavitasyon sayısı ve 300 dk. reaksiyon süresi) muamele edilen numunenin BMP değeri 268,35 mLCH<sub>4</sub>/gUKM

olarak belirlenmiş ve %20,91 artış sağlanmıştır. 60 dk. reaksiyon süresi ve 0,7 kaviteasyon sayısı sabit tutulup NaOH konsantrasyonunun %0'dan %1'e yükseltilmesi ile BMP değerinde %0,8, 300 dk. reaksiyon süresi ve 0,7 kaviteasyon sayısı sabit tutulup NaOH konsantrasyonunun %0'dan %1'e yükseltilmesi ile BMP değerinde %0,97 artış sağlanmıştır.



Şekil 4.10. MKT denemeleri başlangıcında (t=0) işlem görmemiş ham numunelerin ve MKT denemeleri sonunda (t=son) ön arıtma uygulanmış numunelerin toplam faz ortalama BMP değerleri

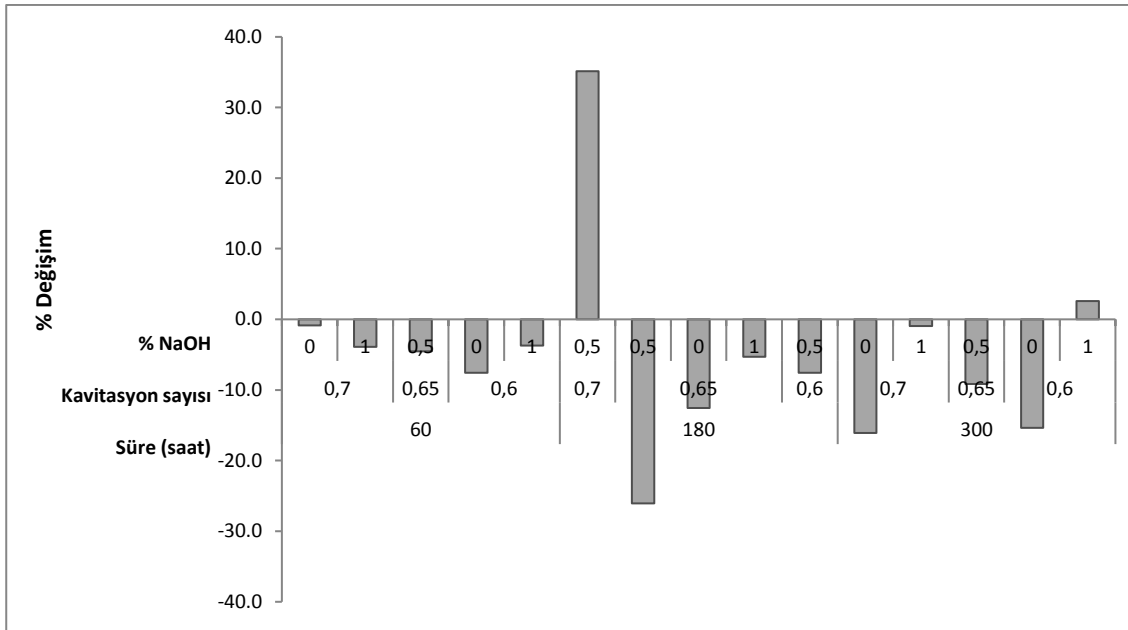
%0,5 NaOH konsantrasyonu, 0,6 kaviteasyon sayısı ve 180 dk. reaksiyon süresi koşullarında yapılan ön arıtma denemesi sonunda elde edilen numunenin BMP değeri 235,45 mLCH<sub>4</sub>/gUKM olarak tespit edilmiştir. NaOH konsantrasyonunun ve reaksiyon süresinin sabit tutulup kaviteasyon sayısının 0,7'ye yükseltilmesi koşullarında muamele elde edilen numunenin BMP değeri 273,26 mLCH<sub>4</sub>/gUKM olarak ölçülmüş ve BMP değerinde %16,05 artış hesaplanmıştır. %0 NaOH konsantrasyonu, 0,6 kaviteasyon sayısı ve 300 dk. reaksiyon süresinin uygulandığı deney sonucunda elde edilen numunenin BMP değeri 221,93 mLCH<sub>4</sub>/gUKM iken kaviteasyon sayısının 0,7'ye yükseltilmesiyle BMP değerinde %8,52 artış tespit edilmiştir.

%0,5 NaOH konsantrasyonu ve 0,65 kaviteasyon sayısı sabit tutulup reaksiyon süresinin 60 dk.'dan 300 dk.'ya çıkarıldığı reaksiyon koşullarında muamele edilen numunelerin BMP değerleri sırasıyla 227,75 mLCH<sub>4</sub>/gUKM ve 243,05 mLCH<sub>4</sub>/gUKM olarak tespit edilmiş ve %6,71 artış sağlanmıştır.

Hidrodinamik kaviteasyon destekli NaOH ön arıtma prosesinin uygulanması sonrasında sera atıklarının BMP değerlerindeki değişim, her numune için t=0 koşullarındaki (5 dk. by-pass hattından geçirildikten sonra alınan numuneler) BMP

değerlerine göre hesaplanmıştır. Sera atıkları ham numunelerine göre hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma uygulanan numunelerin BMP değerlerindeki değişimler Şekil 4.11’de verilmiştir. Şekil 4.11’den görüleceği üzere  $t=0$ ’da numunelerin BMP değerlerine göre ön arıtma ile muamele edilen numunelerin BMP değerleri azalmıştır.

BMP değerinde gözlenen en yüksek azalma, ön arıtma sonrası en düşük BMP elde edilen koşullarda, yani merkez noktada (%0,5 NaOH konsantrasyonu, 0,65 kavitasyon sayısı ve 180 dk reaksiyon süresi) gerçekleştirilen deneyde elde edilmiş ve ham numuneye göre BMP değerinde %26,06 azalma tespit edilmiştir. BMP değerindeki en yüksek artış %35,12 değeri ile %0,5 NaOH konsantrasyonu, 0,7 kavitasyon sayısı ve 180 dk. reaksiyon süresi koşullarında muamele edilen numunede gözlenmiştir. Şekil 4.10’dan her iki ön arıtma koşulu için  $t=0$ ’da ham numunelerinin BMP değerlerinin birbirinden çok farklı olduğu görülmektedir. Bu farkın ham numunelerin heterojen yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.11. Sera atıkları ham numunesine göre hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma uygulanan numunelerin BMP değerlerinin değişimleri

Genel olarak elde edilen sonuçlara göre, sera atıklarına uygulanan hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtmanın BMP üzerinde etkili olmadığı olduğu sonucuna varılmıştır. BMP değerlerinde en fazla artış NaOH konsantrasyonunun ve kavitasyon sayısının artırılması ile elde edilirken BMP değerleri en fazla 180 dk. reaksiyon süresi ve 0,65 kavitasyon sayısının uygulandığı numunelerde azalmıştır.

Zhu vd (2010), mısır koçanından biyogaz üretim veriminin artırılması için NaOH ön arıtma prosesi (%1, %2,5, %5 ve %7,5 (w/w) NaOH konsantrasyonu, 20°C reaksiyon sıcaklığı, 24 saat reaksiyon süresi), uyguladıkları çalışmalarında %7,5 NaOH konsantrasyonunun uygulandığı ön arıtma koşullarında düşük biyogaz verimi ve düşük metan içeriği elde etmişler ve 20. günde BMP ölçümlerini durdurmuşlardır. 20 gün

sonunda ortam pH'ı 6 olarak ölçülmüş ve düşük biyogaz verimi elde edilmesinin, çok asitli bir ortamda metanojenik bakterileri engelleyen uçucu yağ asitlerinin birikmesinden kaynaklandığı belirtilmiştir.

Sambusiti vd (2013), beş farklı sorgum türüne NaOH ön arıtma prosesi (4 ve 10 gNaOH/100 gTKM NaOH konsantrasyonu, 35 gTKM/L toplam katı konsantrasyonu, 55°C reaksiyon sıcaklığı, 12 saat reaksiyon süresi) uygulayarak metan üretimini inceledikleri çalışmalarında, %4 NaOH uyguladıkları ön arıtma koşullarında, ham numuneye göre BMP değerinde azalma olduğunu tespit etmişler ve bunun adapte olamayan anaerobik çamur varlığında asetik aside kıyasla metana dönüştürülmesi daha zor olan laktik asit birikiminden kaynaklanabileceğini belirtmişlerdir.

Literatürde, lignoselülozik biyokütleyle hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma prosesinin uygulandığı ve ön arıtma prosesinin biyogaz üretim potansiyeline etkisinin incelendiği bir çalışmaya rastlanılmamıştır.

#### **4.4. MKT Model Sonuçları**

Lignoselülozik kökenli sera atıklarına hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma uygulaması sonucunda çKOİ ve çŞeker konsantrasyonları ile BMP miktarının optimizasyonu için gerçekleştirilen MKT deney tasarımı, cevap değişkeninin modellenmesi, önerilen modelin uygunluğunun test edilmesi ve bağımsız değişkenler ile bunlara ait ikinci dereceden ve interaksiyon etkilerin belirlenebilmesi için ANOVA testi uygulanmıştır. MKT deney tasarımı tarafından önerilen deney setleri ve bağımlı değişkenlerin sonuçları Çizelge 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.4. MKT deney tasarımı tarafından önerilen deney setleri ve bağımlı değişkenlerin sonuçları

Deney No	NaOH Kons. (% w/w)	Kavitasyon Sayısı (Cv)	Reaksiyon Süresi (dk.)	çKOİ (mgKOİ/gUKM)			çŞeker (mgŞeker/gUKM)			BMP (mLCH <sub>4</sub> /gUKM)		
				t=0	t=son	%Değişim	t=0	t=son	%Değişim	t=0	t=son	%Değişim
1-1	1	0,7	60	131,98	135,17	2,42	50,20	35,19	-29,89	290,05	282,03	-2,77
				133,58	134,67	0,81	50,36	36,83	-26,87	291,20	217,80	-25,21
				132,21	145,80	10,28	48,43	38,13	-21,27	236,04	244,98	3,79
				134,19	146,31	9,04	48,20	38,42	-20,28	204,39	231,24	13,14
2-1	0,5	0,65	60	143,75	147,83	2,84	62,03	50,97	-17,82	254,42	160,63	-36,87
				140,72	147,32	4,70	63,32	52,77	-16,66	172,45	258,89	50,12
				144,67	159,47	10,24	54,84	48,77	-11,07	288,11	286,17	-0,67
				142,46	159,98	12,30	55,51	50,26	-9,45	246,39	205,31	-16,67
3	0,5	0,65	180	136,08	147,32	8,26	53,82	46,57	-13,48	338,27	276,61	-18,23
				139,27	149,35	7,23	53,88	45,87	-14,88	328,30	279,16	-14,97
				158,64	153,90	-2,98	58,42	50,26	-13,95	347,88	243,94	-29,88
				156,06	153,90	-1,38	58,63	50,12	-14,51	354,58	255,45	-27,96
				151,58	164,54	8,55	57,22	53,40	-6,68	320,76	271,05	-15,50
				154,84	165,04	6,59	57,78	54,05	-6,45	302,65	254,24	-16,00
				141,25	147,83	4,66	58,23	42,35	-27,27	301,68	259,28	-14,06
				140,74	146,31	3,96	59,98	41,69	-30,50	311,18	86,57	-72,18
5-1	0	0,7	300	137,75	121,00	-12,16	53,01	29,94	-43,52	288,78	242,11	-16,16
				134,41	121,00	-9,98	52,66	30,26	-42,53	273,79	256,86	-6,18
				151,80	122,52	-19,29	51,54	21,41	-58,47	327,74	224,31	-31,56
				152,34	123,02	-19,24	51,52	21,88	-57,53	286,36	240,10	-16,15
6-1	1	0,6	60	147,10	156,44	6,35	53,18	43,66	-17,90	270,91	269,23	-0,62
				149,60	155,93	4,23	53,89	45,01	-16,48	252,18	235,38	-6,66
				150,13	151,88	1,16	57,23	41,90	-26,79	289,58	240,14	-17,07
				151,96	152,89	0,62	57,31	43,18	-24,66	233,42	256,95	10,08

Çizelge 4.4. (devamı) MKT deney tasarımı tarafından önerilen deney setleri ve bağımlı değişkenlerin sonuçları

Deney No	NaOH Kons. (% w/w)	Kavitasyon Sayısı (Cv)	Reaksiyon Süresi (dk.)	çKOİ (mgKOİ/gUKM)			çŞeker (mgŞeker/gUKM)			BMP (mLCH <sub>4</sub> /gUKM)		
				t=0	t=son	%Değişim	t=0	t=son	%Değişim	t=0	t=son	%Değişim
7-1	0	0,7	60	138,89	142,77	2,79	48,48	51,47	6,17	246,00	235,77	-4,16
				146,11	144,29	-1,25	47,95	51,81	8,04	252,85	251,59	-0,50
7-2				158,56	152,39	-3,90	54,29	56,69	4,41	246,18	268,13	8,92
				154,16	153,40	-0,49	54,72	54,71	-0,02	254,90	205,94	-19,21
7-3				142,26	144,79	1,78	64,42	59,67	-7,37	277,76	259,60	-6,54
				141,75	146,82	3,57	64,90	60,43	-6,89	189,31	231,26	22,16
8-1	0,5	0,6	180	147,70	152,89	3,51	56,55	44,05	-22,12	288,65	232,16	-19,57
				149,98	151,37	0,93	56,79	45,71	-19,51	249,68	268,20	7,42
8-2				137,45	160,49	16,76	48,75	48,91	0,34	204,99	211,75	3,30
				142,62	159,47	11,82	48,89	49,06	0,35	287,97	229,70	-20,24
9-1	0	0,6	300	141,93	124,04	-12,61	59,71	35,85	-39,96	301,24	223,87	-25,68
				140,11	124,04	-11,47	59,34	35,80	-39,67	285,96	206,50	-27,79
9-2				157,73	139,22	-11,73	59,40	42,55	-28,37	263,46	233,37	-11,42
				153,55	140,74	-8,34	60,89	44,08	-27,60	224,93	223,96	-0,43
11-1	0	0,65	180	149,91	146,31	-2,40	52,27	47,96	-8,25	299,87	241,54	-19,45
				149,30	147,32	-1,32	52,56	46,85	-10,86	272,73	275,36	0,96
11-2				157,35	155,42	-1,22	59,81	57,93	-3,15	301,23	252,26	-16,26
				158,33	155,42	-1,84	59,95	57,93	-3,36	290,73	247,00	-15,04
11-3				138,21	187,32	35,53	43,54	49,25	13,12	302,27	250,41	-17,16
				137,70	187,32	36,03	44,50	48,90	9,88	279,27	232,18	-16,86
12-1	1	0,7	300	135,40	123,53	-8,77	52,28	24,23	-53,65	334,23	246,13	-26,36
				139,27	125,55	-9,85	53,33	24,47	-54,12	218,15	276,45	26,73
12-2				149,53	128,59	-14,00	57,58	28,60	-50,32	140,41	236,67	68,55
				146,87	129,10	-12,10	57,84	28,60	-50,55	290,74	213,47	-26,58

Çizelge 4.4. (devamı) MKT deney tasarımı tarafından önerilen deney setleri ve bağımlı değişkenlerin sonuçları

Deney No	NaOH Kons. (% w/w)	Kavitasyon Sayısı (Cv)	Reaksiyon Süresi (dk.)	çKOİ (mgKOİ/gUKM)			çŞeker (mgŞeker/gUKM)			BMP (mLCH <sub>4</sub> /gUKM)		
				t=0	t=son	%Değişim	t=0	t=son	%Değişim	t=0	t=son	%Değişim
13-1	0,5	0,65	300	157,35	125,05	-20,53	46,54	26,86	-42,29	301,16	228,39	-24,16
				152,18	123,53	-18,83	47,97	27,92	-41,79	243,67	264,76	8,66
13-2				147,63	123,02	-16,67	45,60	25,57	-43,92	279,27	241,02	-13,70
				147,02	121,50	-17,36	45,75	26,54	-41,98	260,88	238,02	-8,77
14-1	1	0,65	180	147,40	154,92	5,10	47,10	48,10	2,12	296,53	251,99	-15,02
				159,09	154,92	-2,63	48,46	47,97	-1,03	256,03	275,07	7,44
14-2				142,92	155,93	9,10	59,19	42,79	-27,70	273,84	238,91	-12,75
				144,67	153,40	6,04	59,25	43,73	-26,19	277,35	271,48	-2,12
15-1	0	0,6	60	144,21	156,94	8,83	57,20	62,46	9,19	257,54	227,11	-11,81
				144,51	153,40	6,15	57,69	62,69	8,68	274,25	250,17	-8,78
15-2				140,11	141,75	1,17	54,51	57,47	5,42	327,68	258,91	-20,99
				139,20	140,24	0,75	54,88	57,78	5,28	284,81	264,59	-7,10
15-3				139,73	148,84	6,52	46,33	49,62	7,11	276,98	315,18	13,79
				138,72	148,34	6,93	46,19	50,48	9,28	285,29	244,47	-14,31
16-1	1	0,6	300	143,27	124,04	-13,43	54,77	19,76	-63,93	234,15	282,00	20,43
				142,77	123,02	-13,83	56,35	20,13	-64,28	220,43	258,82	17,42
16-2				149,85	133,65	-10,81	54,20	22,39	-58,68	281,61	277,25	-1,55
				150,36	133,65	-11,11	52,75	21,58	-59,10	306,50	255,35	-16,69
17-1	0,5	0,7	180	137,68	142,26	3,33	50,89	43,54	-14,45	184,18	270,79	47,02
				133,73	143,27	7,14	51,78	43,17	-16,64	181,37	276,17	52,27
17-2				123,63	141,25	14,25	47,80	42,06	-12,01	229,52	271,09	18,11
				123,25	140,74	14,19	47,84	42,09	-12,01	175,28	275,01	56,90

#### 4.4.1. çKOİ için MKT model sonuçları

MKT deney tasarımının önerdiği deney setlerinden elde edilen çKOİ konsantrasyonlarına ait 70 veri kullanılmıştır. Bu veriler Design Expert® 7.0 paket programına aktarılmış ve istatistiksel analizler 70 veri üzerinden değerlendirilmiştir. çKOİ modeli için Çizelge 4.4’de verilen t=son konsantrasyon verileri kullanılmış olup, model ANOVA testine ait sonuçlar Çizelge 4.5’de ve istatistiksel analiz sonuçları ise Çizelge 4.6’da verilmiştir.

Çizelge 4.5. çKOİ modeli ANOVA testi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model	10718,94	6	1786,49	28,42	< 0,0001
A-Reaksiyon Süresi	5353,79	1	5353,79	85,16	< 0,0001
B- Kavitasyon Sayısı	582,04	1	582,04	9,26	0,0034
C- NaOH Konsantrasyonu	35,86	1	35,86	0,57	0,4529
A <sup>2</sup>	2913,19	1	2913,19	46,34	< 0,0001
B <sup>2</sup>	358,53	1	358,53	5,70	0,0199
C <sup>2</sup>	299,80	1	299,80	4,77	0,0327
Kalan/Hata	3960,75	63	62,87		
Uyum Eksikliği	715,57	8	89,45	1,52	0,1730
Yalın Hata	3245,18	55	59,00		
Düzeltilmiş Ortalamaların Toplamı	14679,69	69			

Çizelge 4.6. çKOİ modeli için istatistiksel analiz sonuçları

Parametre	Değer
Standart Sapma	7,93
Ortalama	144,58
Varyasyon Katsayısı (%)	5,48
Press	4880,23
R <sup>2</sup>	0,7302
Adj R <sup>2</sup>	0,7045
Pred R <sup>2</sup>	0,6676
Adeq Precision	15,317

Design Expert 7.0 paket programı, istatistiksel analiz sonucunda çKOİ konsantrasyonunun quadratik model ile tanımlanmasını önermiştir. Prob>F değeri 0,05’den küçük olduğunda model ve model değişkenleri önemlidir (Design Expert User Guide, 2001). Önerilen model (Eşitlik 4.1) için gerçekleştirilen ANOVA testi sonucunda model için elde edilen düşük p değeri (<0,0001) modelin %99,999 güven aralığında önemli olduğunu belirtmektedir. Quadratik model içerisinde yer alan bağımsız değişkenlerden NaOH konsantrasyonu hariç diğer temel etkiler (A ve B) sahip oldukları düşük p değerleri (p<0,05) ile istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur. İkinci dereceden etkiler incelendiğinde ise reaksiyon süresi, kavitasyon sayısı ve NaOH konsantrasyonunun ikinci dereceden etkileri istatistiksel açıdan önemli model terimleri olarak bulunmuştur (p<0,05). İnteraksiyon etkilerinden reaksiyon süresi\*kavitasyon sayısı (AB), reaksiyon süresi\*NaOH konsantrasyonu (AC) ve kavitasyon sayısı\*NaOH konsantrasyonu (BC) değişkenlerinin model üzerinde bir etkisi olmadığından ve



$p > 0,1$ 'den büyük olduğu için bu parametreler modelden çıkarılmış ve model modifiye edilmiştir.

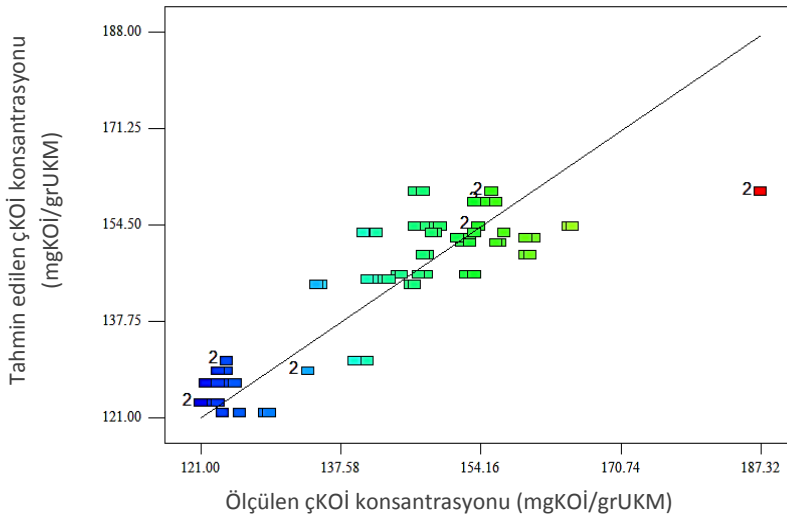
Modelin yeterliliği ve geçerliliğinin kabulünde farklı teknikler (hata analizi, hatanın derecelendirilmesi, hata kareler toplamının tahmini ve uyum eksikliği vb.) kullanılmaktadır (Granato vd 2010). Regresyon katsayısı ( $R^2$ ) açıklanabilen değişimin toplam değişime oranı olarak tanımlanmakta ve modelin tahmin kapasitesini göstermektedir. Modele ait regresyon katsayısı ( $R^2$ ) 0,7302 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç toplam değişkenlerin ve model sonuçlarının %73,02'sinin önerilen model ile açıklanabileceğini ifade etmektedir. Adj- $R^2$  (0,7045) değerinin  $R^2$  değerine yakın olması model içerisine ilave terim eklenmesine ihtiyacı olmadığını göstermektedir.

İstatistiksel olarak uyum eksikliği ölçülen ve tahmin edilen değerlerin ortalama karesinin, aynı koşullarda tekrar edilen deney sonuçlarının ortalama karesine bölümü olarak tanımlanmaktadır. Önemli uyum eksikliği tekrar edilen deneylerin ortalama sonuçları arasındaki değişimin design noktalarının tahmin edilen değerlerinin değişiminden az olması anlamına gelmektedir (Stat Teaser, News from Stat-Ease, Inc.2004). Model uyum eksikliği değerinin  $p > 0,1$  olması gerekmektedir.  $\check{c}$ KOİ için elde edilen modele ait uyum eksikliği önemsiz  $p > 0,1730$  olarak bulunmuştur.

Design Expert programı tarafından önerilen quadratik modele ait kodlu ve gerçek değerli model eşitlikleri sırasıyla Eşitlik 4.1 ve Eşitlik 4.2'de verilmiştir.

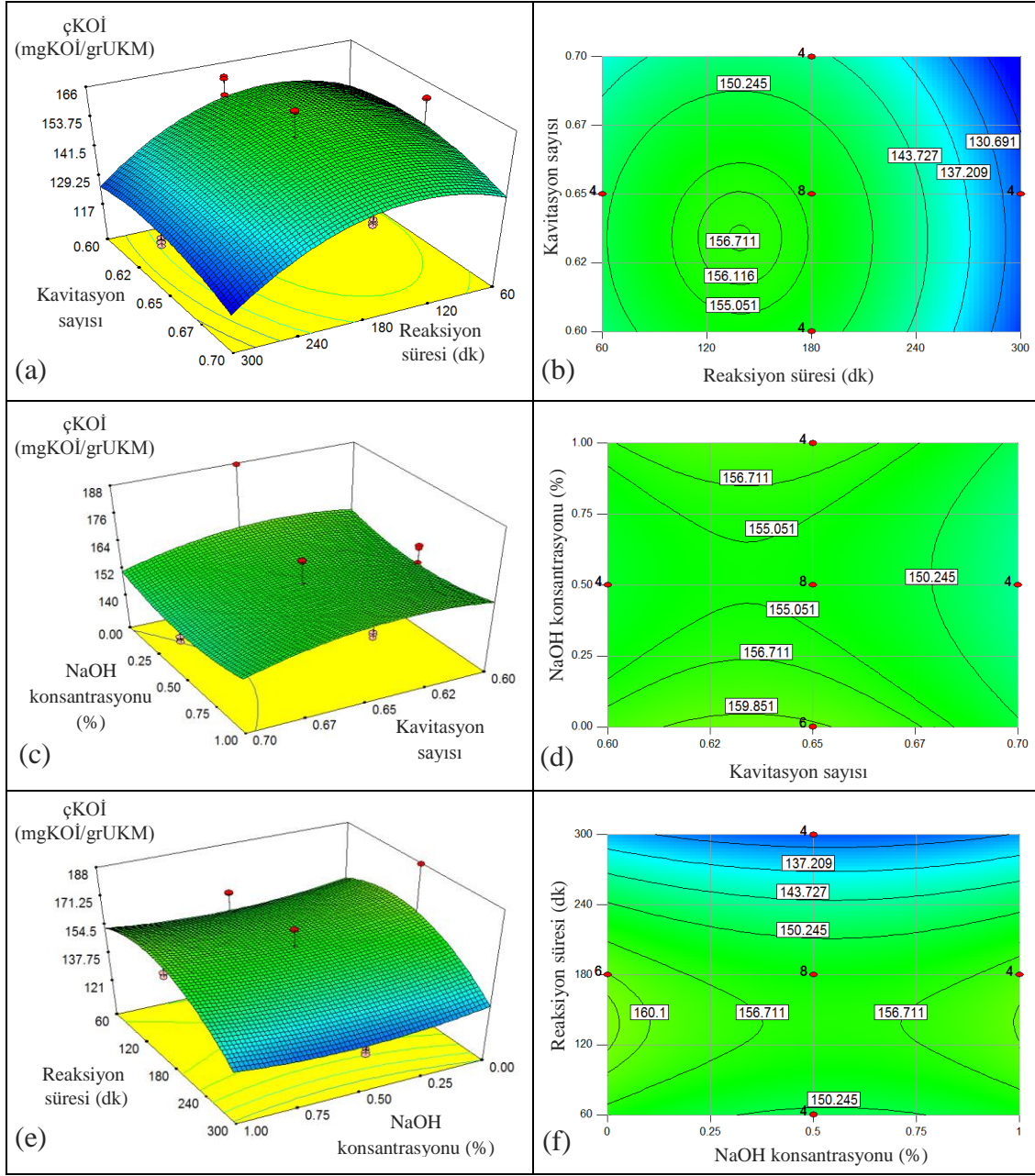
$$\check{c}\text{KOİ Konsantrasyonu} = + 154,27 - 11,12 * A - 3,64 * B - 0,89 * C - 16,18 * A^2 - 5,68 * B^2 + 5,08 * C^2 \dots\dots\dots(4.1)$$

$$\check{c}\text{KOİ Konsantrasyonu} = - 771,59153 + 0,31187 * \text{Reaksiyon süresi} + 2879,22581 * \text{Kavitasyon sayısı} - 22,10609 * \text{NaOH Konsantrasyonu} - 1,12374E^{-003} * \text{Reaksiyon süresi}^2 - 2270,74363 * \text{Kavitasyon sayısı}^2 + 20,31826 * \text{NaOH Konsantrasyonu}^2 \dots\dots(4.2)$$



Şekil 4.12.  $\check{c}$ KOİ konsantrasyonuna ait teorik olarak hesaplanan sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı

Eşitlik 4.1’de önerilen model eşitliği kullanılarak hesaplanan teorik sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı Şekil 4.12’de verilmiştir.  $\text{çKOİ}$  konsantrasyonuna ait teorik ve gözlenen değerler Şekil 4.12’den görüleceği üzere lineer doğrunun etrafında dağılım göstermektedir. Bu dağılım, deneysel veriler ile modelden elde edilen verilerin uyumlu olduğunu göstermektedir. Cevap değişkeni  $\text{çKOİ}$  konsantrasyonu için reaksiyon süresi, NaOH konsantrasyonu ve kavitasyon sayısı değişimlerini inceleyen cevap yüzey grafikleri ve kontur grafikleri Şekil 4.13’de verilmiştir.



Şekil 4.13.  $\text{çKOİ}$  konsantrasyonuna ait cevap yüzey grafikleri (CYG) ve kontur grafikleri (KG); (a): Kavitasyon sayısı ve reaksiyon süresi (dk.) CYG. (b): Kavitasyon sayısı ve reaksiyon süresi (dk.) KG. (c): NaOH konsantrasyonu (%) ve kavitasyon sayısı CYG. (d): NaOH konsantrasyonu (%) ve kavitasyon sayısı KG. (e): Reaksiyon süresi (dk.) ve NaOH konsantrasyonu (%) CYG. (f): Reaksiyon süresi (dk.) ve NaOH konsantrasyonu (%) KG.

Şekil 4.13.(a)'da cevap değişkeni  $\text{çKOİ}$  konsantrasyonunun, %0,5 NaOH konsantrasyonunda, kavitasyon sayısı ve reaksiyon süresi ile değişimini açıklayan CY grafiği verilmiştir. Sabit kavitasyon sayısında, reaksiyon süresinin arttırılmasıyla  $\text{çKOİ}$  konsantrasyonunda azalma meydana gelmektedir. Reaksiyon süresi sabit tutulduğunda kavitasyon sayısının artması ile  $\text{çKOİ}$  konsantrasyonunda meydana gelen azalma daha düşüktür. Şekil 4.13.(b)'de verilen kontur grafiği incelendiğinde, reaksiyon süresinin artmasıyla  $\text{çKOİ}$  konsantrasyonunda azalma görülmekle birlikte en yüksek  $\text{çKOİ}$  konsantrasyonunun (156 mgKOİ/gUKM) 120-180 dk. reaksiyon süresinde ve 0,62-0,65 kavitasyon sayısının uygulandığı bölgede elde edildiği görülmektedir. En düşük  $\text{çKOİ}$  konsantrasyonu ise (124 mgKOİ/gUKM) reaksiyon süresinin 300 dk'ya çıkarılması sonucunda elde edilmiştir. Sonuç olarak reaksiyon süresi ve kavitasyon sayısının artması  $\text{çKOİ}$  konsantrasyonunu azaltmaktadır.

Şekil 4.13.(c)'de cevap değişkeni  $\text{çKOİ}$  konsantrasyonunun, 180 dk. reaksiyon süresinde, NaOH konsantrasyonu ve kavitasyon sayısı ile değişimini açıklayan CY grafiği verilmiştir. Şekil 4.13.(c)'den görüleceği üzere NaOH konsantrasyonunun ve kavitasyon sayısının  $\text{çKOİ}$  konsantrasyonu üzerinde etkisinin az olduğu gözlenmiştir. Şekil 4.13.(d)'de verilen kontur grafiğinde değerlerin birbirine yakın olduğu gözlenirken, en fazla  $\text{çKOİ}$  konsantrasyonu (159 mgKOİ/gUKM) 0,62-0,65 kavitasyon sayısı ve %0-0,25 NaOH konsantrasyonu uygulanan bölgede elde edilmiştir. NaOH konsantrasyonunun  $\text{çKOİ}$  konsantrasyonu üzerindeki etkisinin az olduğu gözlenmiştir.

Şekil 4.13.(e)'de cevap değişkeni  $\text{çKOİ}$  konsantrasyonunun, 0,65 kavitasyon sayısında, reaksiyon süresi ve NaOH konsantrasyonu ile değişimini açıklayan CY grafiği verilmiştir. Sabit reaksiyon süresinde NaOH konsantrasyonundaki değişimin  $\text{çKOİ}$  üzerindeki etkisi düşük düzeyde iken, NaOH konsantrasyonu sabit tutulup reaksiyon süresinin artması ile  $\text{çKOİ}$  konsantrasyonunda azalma olduğu gözlenmiştir. Şekil 4.13.(f)'de verilen kontur grafiği incelendiğinde, en yüksek  $\text{çKOİ}$  konsantrasyonunun (160 mgKOİ/gUKM) 60-180 dk. reaksiyon süresi ve %0-0,25 NaOH konsantrasyonunun uygulandığı bölgede elde edildiği görülmektedir. Kontur grafiğinden görüleceği üzere sabit reaksiyon süresinde farklı NaOH konsantrasyonlarında çok az bir değişim gözlenirken, reaksiyon süresinin artmasıyla  $\text{çKOİ}$  konsantrasyonunda azalma gözlenmektedir.

Sonuç olarak cevap yüzey ve kontur grafiklerine bakıldığında; reaksiyon süresindeki artışın  $\text{çKOİ}$  konsantrasyonunu olumsuz etkilediği, aynı zamanda kavitasyon sayısının artması ile  $\text{çKOİ}$  konsantrasyonunun azaldığı, NaOH konsantrasyonunun ise belirleyici bir etkisi olmadığı tespit edilmiştir.

#### 4.4.2. çŞeker için MKT model sonuçları

MKT deney tasarımının önerdiği deney setlerinden elde edilen çŞeker konsantrasyonlarındaki değişime ait 70 veri kullanılmıştır. Bu veriler Design Expert® 7.0 paket programına aktarılmış ve istatistiksel analizler 70 veri üzerinden değerlendirilmiştir. çŞeker konsantrasyonu modeli için Çizelge 4.4’de verilen % değişim verileri kullanılmış olup, model ANOVA testine ait sonuçlar Çizelge 4.7’de ve istatistiksel analiz sonuçları ise Çizelge 4.8’de verilmiştir.

Çizelge 4.7. çŞeker modeli ANOVA testi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model	27219,40	9	3024,38	46,66	< 0,0001
A-Reaksiyon Süresi	15523,84	1	15523,84	239,48	< 0,0001
B- Kavitasyon Sayısı	151,04	1	151,04	2,33	0,1322
C- NaOH Konsantrasyonu	4173,53	1	4173,53	64,38	< 0,0001
AB	0,20	1	0,20	3,118E <sup>-003</sup>	0,9557
AC	371,53	1	371,53	5,73	0,0198
BC	419,46	1	419,46	6,47	0,0136
A <sup>2</sup>	3593,58	1	3593,58	55,44	< 0,0001
B <sup>2</sup>	38,56	1	38,56	0,59	0,4436
C <sup>2</sup>	108,39	1	108,39	1,67	0,2009
Kalan/Hata	3889,34	60	64,82		
Uyum Eksikliği	821,29	5	164,26	2,94	0,0200
Yalın Hata	3068,05	55	55,78		
Düzeltilmiş Ortalamaların Toplamı	31108,74	69			

Çizelge 4.8. çŞeker modeli için istatistiksel analiz sonuçları

Parametre	Değer
Standart Sapma	8,05
Ortalama	-20,45
Varyasyon Katsayısı (%)	39,38
Press	5138,66
R <sup>2</sup>	0,8750
Adj R <sup>2</sup>	0,8562
Pred R <sup>2</sup>	0,8348
Adeq Precision	21,166

Design Expert® 7.0 paket programı, istatistiksel analiz sonucunda çŞeker konsantrasyonunun kuadratik model ile tanımlanmasını önermiştir. Prob>F değeri 0,05’den küçük olduğunda model ve model değişkenleri önemlidir (Design Expert User Guide, 2001). Önerilen model (Eşitlik 4.3) için gerçekleştirilen ANOVA testi sonucunda model için elde edilen düşük p değeri (<0,0001) modelin %99,999 güven aralığında önemli olduğunu belirtmektedir. Model içerisinde yer alan bağımsız değişkenlere ait temel etkiler (A ve C) sahip oldukları düşük p değerleri (p<0,05) ile istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur. İnteraksiyon etkiler ve ikinci dereceden etkiler incelendiğinde ise reaksiyon süresi\*NaOH konsantrasyonu (AC), kavitasyon sayısı\*NaOH konsantrasyonu (BC) ve reaksiyon süresi istatistiksel açıdan önemli model terimleri olarak bulunmuştur (p<0,05).

Modelin yeterliliği ve geçerliliğinin kabulünde farklı teknikler (hata analizi, hatanın derecelendirilmesi, hata kareler toplamının tahmini ve uyum eksikliği vb.) kullanılmaktadır (Granato vd 2010). Regresyon katsayısı ( $R^2$ ) açıklanabilen değişimin toplam değişime oranı olarak tanımlanmakta ve modelin tahmin kapasitesini göstermektedir. Modele ait regresyon katsayısı ( $R^2$ ) 0,8750 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç toplam değişkenlerin ve model sonuçlarının %87,50'sinin önerilen model ile açıklanabileceğini ifade etmektedir. Adj- $R^2$  (0,8562) değerinin  $R^2$  değerine yakın olması model içerisine ilave terim eklenmesine ihtiyaç olmadığını göstermektedir.

İstatistiksel olarak uyum eksikliği ölçülen ve tahmin edilen değerlerin ortalama karesinin, aynı koşullarda tekrar edilen deney sonuçlarının ortalama karesine bölümü olarak tanımlanmakta ve uyum eksikliği değerinin  $p > 0,1$  olması gerekmektedir. Önemli uyum eksikliği tekrar edilen deneylerin ortalama sonuçları arasındaki değişimin design noktalarının tahmin edilen değerlerinin değişiminden az olması anlamına gelmektedir (Stat Teaser, News from Stat-Ease, Inc. 2004). Ancak, elde edilen model yüksek regresyon katsayısına sahip olmasına rağmen uyum eksikliği önemli olabilmektedir. Eğer, tekrar edilen deneyler (merkez noktada) tekrar edilen doğru ölçümlerse, saf hata tespit edilememekte ve uyum eksikliği yapay olarak küçük olmaktadır. Bu durumda modelin geçerliğinde diğer istatistiksel kriterler dikkate alınmaktadır. Uyum eksikliği, model transformasyonu yoluyla da ortadan kaldırılabilir. Bununla birlikte, önemli model uyum eksikliği için hiçbir şey yapılmıyorsa, deneysel sonuçların geçerliliğini sağlamak için validasyon deneyi yapılmakta ve model tahmini ile validasyon deneyi sonuçları karşılaştırılabilir (Gökgöl 2016).

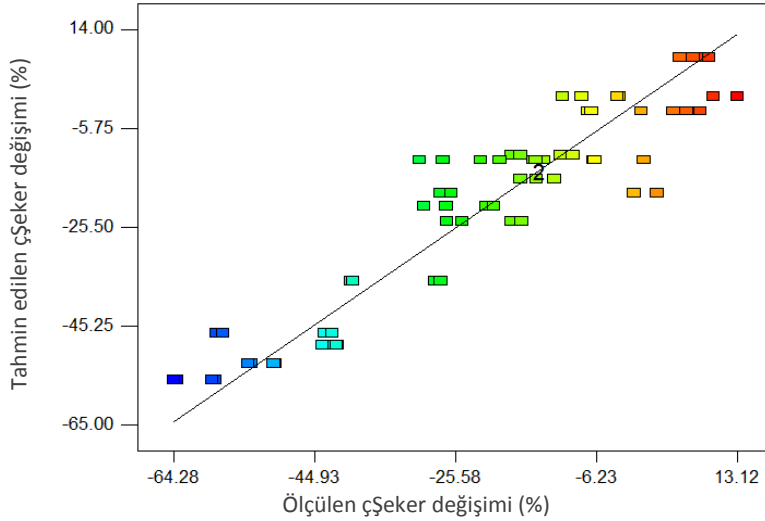
çŞeker modeli için regresyon katsayısı ( $R^2$ ) 0,8750 bulunmasına rağmen model uyum eksikliği önemli ( $p$ -değeri 0,02) bulunmuştur. Design alanında modele olan güvenin sağlanabilmesi için validasyon deneyi yapılmıştır.

Design Expert programı tarafından önerilen quadratik modele ait kodlu ve gerçek değerli model eşitlikleri sırasıyla Eşitlik 4.3 ve Eşitlik 4.4'de verilmiştir.

$$\text{çŞeker Değişimi} = - 12,08 - 19,00 * A - 1,87 * B - 9,68 * C + 0,076 * A * B + 3,26 * A * C + 3,45 * B * C - 17,98 * A^2 - 1,86 * B^2 + 3,05 * C^2 \dots\dots\dots(4.3)$$

$$\text{çŞeker Değişimi} = - 250,54416 + 0,25576 * \text{Reaksiyon süresi} + 859,81000 * \text{Kavitasyon sayısı} - 131,00912 * \text{NaOH konsantrasyonu} + 0,012618 * \text{Reaksiyon süresi} * \text{Kavitasyon sayısı} + 0,054270 * \text{Reaksiyon süresi} * \text{NaOH Konsantrasyonu} + 137,95324 * \text{Kavitasyon sayısı} * \text{NaOH konsantrasyonu} - 1,24852E^{-003} * \text{Reaksiyon süresi}^2 - 744,96469 * \text{Kavitasyon sayısı}^2 + 12,21878 * \text{NaOH konsantrasyonu}^2 \dots\dots\dots(4.4)$$

Eşitlik 4.3'de önerilen model eşitliği kullanılarak hesaplanan teorik sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı Şekil 4.14'de verilmiştir. çŞeker konsantrasyonuna ait teorik ve gözlenen değerler Şekil 4.14'den görüleceği üzere lineer doğrunun etrafında dağılım göstermektedir. Bu dağılım, deneysel veriler ile modelden elde edilen verilerin uyumlu olduğunu göstermektedir. Cevap değişkeni çŞeker konsantrasyonu için reaksiyon süresi, NaOH konsantrasyonu ve kavitasyon sayısı değişimlerini inceleyen cevap yüzey grafikleri ve kontur grafikleri Şekil 4.15'de verilmiştir.



Şekil 4.14. çŞeker konsantrasyonuna ait teorik olarak hesaplanan sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı

Şekil 4.15.(a)'da cevap değişkeni çŞeker konsantrasyonundaki değişimin 0,5 NaOH konsantrasyonunda, reaksiyon süresi ve kavitasyon sayısı ile değişimini açıklayan CY grafiği verilmiştir. Şekil 4.15.(a)'dan görüleceği üzere kavitasyon sayısının sabit tutularak reaksiyon süresinin arttırılmasıyla şeker değişiminde önemli miktarda bir azalma olduğu gözlenmiştir. Şekil 4.15.(b)'de verilen kontur grafiğinden 60-120 dakika dk. reaksiyon süresi aralığında çŞeker konsantrasyonu %7 azalma gösterirken, reaksiyon süresinin arttırılmasıyla çŞeker konsantrasyonundaki azalmanın %48'e ulaştığı görülmektedir. Kontur grafiğinden görüleceği üzere reaksiyon süresindeki artış çŞeker konsantrasyonundaki değişimi olumsuz etkilerken, aynı şekilde kavitasyon sayısının arttırılmasıyla da çŞeker değişiminde azalma gözlenmiştir.

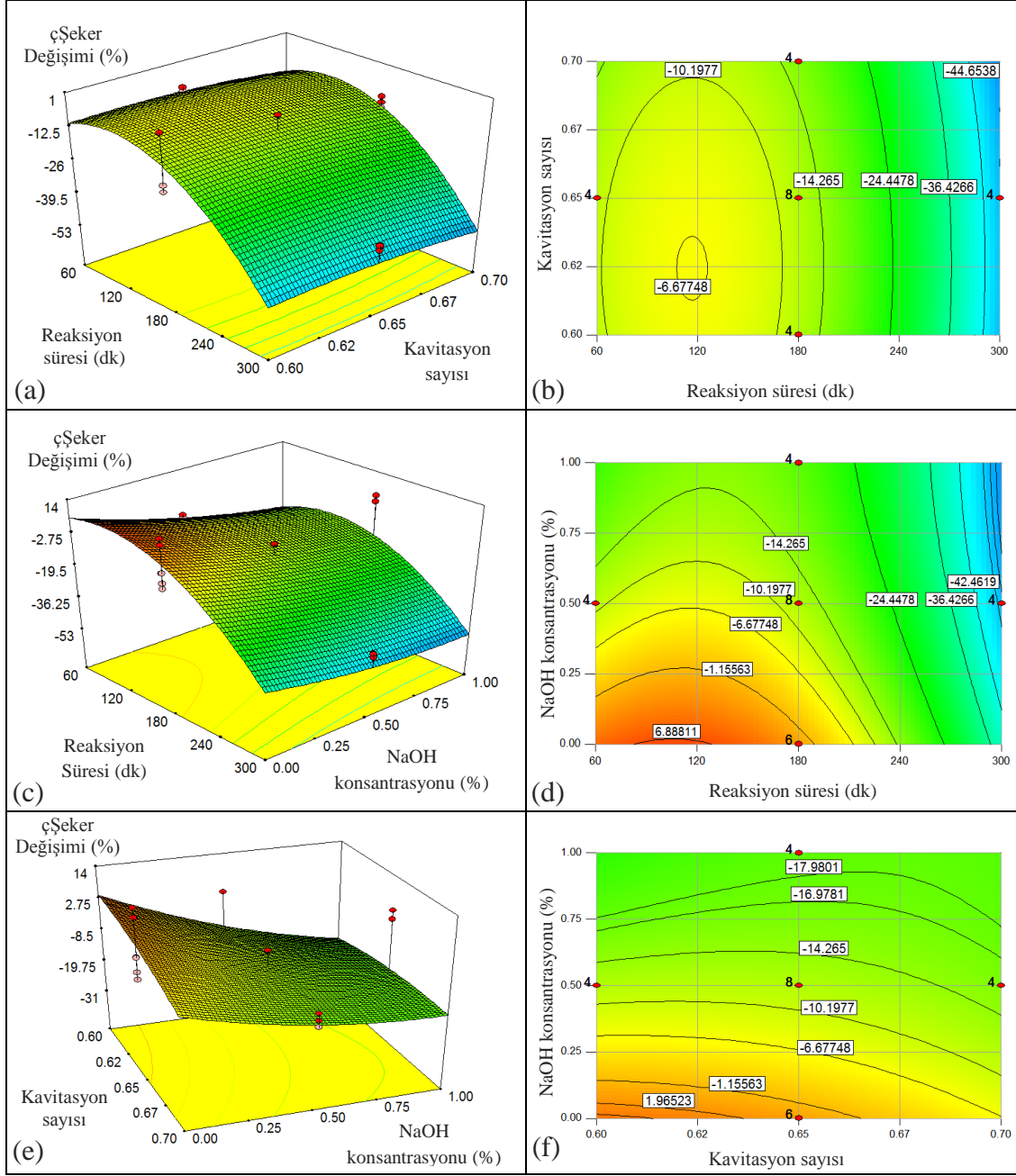
Şekil 4.15.(c)'de cevap değişkeni çŞeker konsantrasyonundaki değişimin 0,65 kavitasyon sayısında, NaOH konsantrasyonu ve reaksiyon süresi ile değişimini açıklayan CY grafiği verilmiştir. Şekil 4.15.(c)'den görüleceği üzere NaOH konsantrasyonu sabit tutulup reaksiyon süresinin arttırılmasıyla çŞeker konsantrasyonundaki değişimde önemli miktarda bir azalma gözlenmiştir. Aynı şekilde sabit reaksiyon süresinde, NaOH konsantrasyonundaki artış sonucu çŞeker konsantrasyonundaki değişimde de azalma tespit edilmiştir. Şekil 4.15.(d)'de verilen kontur grafiğinden, 60-120 dk. reaksiyon süresi aralığında yaklaşık %0 NaOH konsantrasyonu uygulanan bölgede çŞeker konsantrasyonunda %6 artış gözlenirken, reaksiyon süresinin ve NaOH konsantrasyonunun artmasıyla çŞeker konsantrasyonunda %42 azalma (240-300 dk. reaksiyon süresi, %0,25-0,75 NaOH konsantrasyonu) olduğu görülmektedir. Kontur grafiğinden görüleceği üzere reaksiyon süresi ve NaOH konsantrasyonundaki artışın çŞeker konsantrasyonundaki değişimi olumsuz etkilediği tespit edilmiştir.

Şekil 4.15.(e)'de cevap değişkeni çŞeker konsantrasyonundaki değişimin 180 dk. reaksiyon süresinde, kavitasyon sayısı ve NaOH konsantrasyonu ile değişimini açıklayan CY grafiği verilmiştir. Şekil 4.15.(e)'den görüleceği üzere, NaOH konsantrasyonu sabit tutulduğunda kavitasyon sayısının artmasıyla çŞeker konsantrasyonundaki değişimde azalma olduğu görülmektedir. Aynı şekilde sabit kavitasyon sayısında, NaOH konsantrasyonunun artmasıyla çŞeker konsantrasyonu azalmaktadır. Şekil 4.15.(f)'de

verilen kontur grafiğinde, çŞeker konsantrasyonundaki artışın (%2), 0,60-0,62 kavite sayı ve yaklaşık %0 NaOH konsantrasyonunun uygulandığı bölgede elde edildiği görülmektedir. Kavite sayısı ve NaOH konsantrasyonunun artırılması ile çŞeker konsantrasyonunda azalma (%18) olduğu gözlenmiştir. Kontur grafiğinden görüleceği üzere, kavite sayısı ve NaOH konsantrasyonundaki artışın çŞeker konsantrasyonunu olumsuz etkilediği tespit edilmiştir.

çŞekere ait cevap yüzey ve kontur grafiklerine genel olarak bakıldığında, reaksiyon süresi ve NaOH konsantrasyonunun minimumda tutulduğu koşullarda çŞeker konsantrasyonundaki değişimde artış olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte kavite sayısındaki artışın da çŞeker konsantrasyonundaki değişimi olumsuz etkilediği gözlenmiştir.





Şekil 4.15. çŞeker konsantrasyonuna ait cevap yüzey grafikleri (CYG) ve kontur grafikleri (KG); (a): Reaksiyon süresi (dk.) ve kavitasyon sayısı CYG. (b): Reaksiyon süresi (dk.) ve kavitasyon sayısı KG. (c): Reaksiyon süresi (dk.) ve NaOH konsantrasyonu (%) CYG. (d): Reaksiyon süresi (dk.) ve NaOH konsantrasyonu (%) KG. (e): Kavitasyon sayısı ve NaOH konsantrasyonu CYG. (f): Kavitasyon sayısı ve NaOH konsantrasyonu KG.

#### 4.4.3. BMP için MKT model sonuçları

MKT deney tasarımının önerdiği deney setlerinden elde edilen BMP test sonuçlarına ait 70 veri kullanılmıştır. Bu veriler Design Expert® 7.0 paket programına aktarılmış ve istatistiksel analizler 70 veri üzerinden değerlendirilmiştir. BMP modeli için Çizelge 4.4’de verilen % değişim verileri kullanılmış olup, model ANOVA testine ait sonuçlar Çizelge 4.9’da ve istatistiksel analiz sonuçları ise Çizelge 4.10’da verilmiştir.

Çizelge 4.9. BMP modeli ANOVA testi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model	9735,65	4	2433,91	5,82	0,0005
B- Kaviteasyon Sayısı	5170,94	1	5170,94	12,36	0,0008
B <sup>2</sup>	3306,04	1	3306,04	7,90	0,0065
A <sup>2</sup> B	3599,06	1	3599,06	8,60	0,0046
A <sup>2</sup> C	1362,40	1	1362,40	3,26	0,0758
Kalan/Hata	27198,99	65	418,45		
Uyum Eksikliği	6660,85	10	666,09	1,78	0,0855
Yalın Hata	20538,14	55	373,42		
Düzeltilmiş Ortalamaların Toplamı	36934,64	69			

Çizelge 4.10. BMP modeli için istatistiksel analiz sonuçları

Parametre	Değer
Standart Sapma	20,46
Ortalama	-5,13
Varyasyon Katsayısı (%)	398,68
Press	31944,22
R <sup>2</sup>	0,2636
Adj R <sup>2</sup>	0,2183
Pred R <sup>2</sup>	0,1351
Adeq Precision	9,301

Design Expert® 7.0 paket programı, istatistiksel analiz sonucunda BMP miktarının tanımlanması için ortalama ve kuadratik model önermiştir. Prob>F değeri 0,05’den küçük olduğunda model ve model değişkenleri önemlidir (Design Expert User Guide, 2001). Ancak, önerilen kuadratik modelin ANOVA testi sonucunda model için yüksek p değeri (>0,05) elde edildiğinden model tercih edilmemiş ve bunun üzerine diğer model türleri denenmiştir. Kübik model ‘aliased’ yani yanlış tespit/hata getirme uyarısı vermesine rağmen seçilmiş ve kübik model ‘backward’ ile modifiye edilmiştir. ANOVA testi sonucunda elde edilen düşük p değeri (0,0005) modelin %99,5 güven aralığında önemli olduğunu belirtmektedir. Modifiye model içerisinde yer alan bağımsız değişkene ait temel etki B (kaviteasyon sayısı) sahip olduğu düşük p değeri (0,0010) ile istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur. Ayrıca, ikinci derece etkilerden kaviteasyon sayısı ve üçüncü derece etkilerden reaksiyon süresi<sup>2</sup>\*kaviteasyon sayısı (A<sup>2</sup>B) ve reaksiyon süresi<sup>2</sup>\* NaOH konsantrasyonu (A<sup>2</sup>C) önemli model terimleridir.

Modelin yeterliliği ve geçerliliğinin kabulünde farklı teknikler (hata analizi, hatanın derecelendirilmesi, hata kareler toplamının tahmini ve uyum eksikliği vb.) kullanılmaktadır

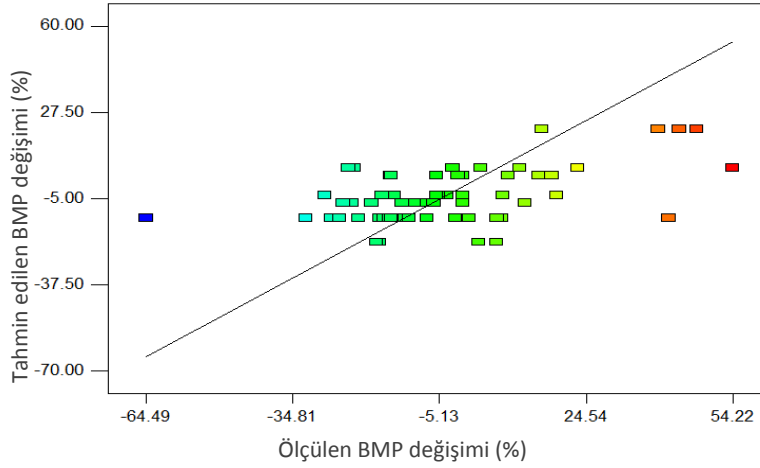
(Granato vd 2010) . Regresyon katsayısı ( $R^2$ ) açıklanabilen değişimin toplam değişime oranı olarak tanımlanmakta ve modelin tahmin kapasitesini göstermektedir. Modele ait regresyon katsayısı ( $R^2$ ) 0,2636 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç toplam değişkenlerin ve model sonuçlarının %26'sının önerilen model ile açıklanabileceğini ifade etmektedir. Adj- $R^2$  (0,2183) değerinin  $R^2$  değerine yakın olması model içerisine ilave terim eklenmesine ihtiyaç olmadığını göstermektedir. Ancak modelden elde edilen regresyon katsayısının düşük olması, modelin çok düşük tahmin gücüne sahip olduğunu göstermekte ve bunun bir sonraki aşama olan validasyon deneyleri sonucunda elde edilen sonuçlar ile modelin tahmin ettiği sonuçlar arasındaki hata oranını etkileyeceği öngörülmektedir.

İstatistiksel olarak uyum eksikliği ölçülen ve tahmin edilen değerlerin ortalama karesinin, aynı koşullarda tekrar edilen deney sonuçlarının ortalama karesine bölümü olarak tanımlanmakta ve uyum eksikliği değerinin  $p > 0,1$  olması gerekmektedir. Önemli uyum eksikliği tekrar edilen deneylerin ortalama sonuçları arasındaki değişimin design noktalarının tahmin edilen değerlerinin değişiminden az olması anlamına gelmektedir (Stat Teaser, News from Stat-Ease, Inc. 2004). Ancak, elde edilen model yüksek regresyon katsayısına sahip olmasına rağmen uyum eksikliği önemli olabilmektedir. Eğer, tekrar edilen deneyler (merkez noktada) tekrar edilen doğru ölçümlerse, saf hata tespit edilememekte ve uyum eksikliği yapay olarak küçük olmaktadır. Bu durumda modelin geçerliğinde diğer istatistiksel kriterler dikkate alınmaktadır. Uyum eksikliği, model transformasyonu yoluyla da ortadan kaldırılabilmektedir. Bununla birlikte, önemli model uyum eksikliği için hiçbir şey yapılamıyorsa, deneysel sonuçların geçerliliğini sağlamak için validasyon deneyi yapılmakta ve model tahmini ile validasyon deneyi sonuçları karşılaştırılabilmektedir (Gököl 2016). BMP modeli için regresyon katsayısı ( $R^2$ ) 0,2636 değeriyle düşük ve model uyum eksikliği de önemli ( $p$ -değeri 0,0855) bulunmuştur. Design alanında modele olan güvenin sağlanabilmesi için validasyon deneyi yapılmıştır.

'Backward' ile model modifikasyonu sonucunda bağımsız değişkenlere ait temel etkiler (A ve C) model tarafından çıkarıldığı için model hiyerarşisi bozulmuştur. Model gerçek faktörler açısından nihai eşitliği vermemektedir. Design Expert programı tarafından önerilen modifiye modele ait kodlu model eşitliği Eşitlik 4.5'de verilmiştir.

$$\text{BMP değişimi} = - 13,73 + 25,42 * B + 14,25 * B^2 - 23,45 * A^2 * B + 6,18 * A^2 * C \dots\dots(4.5)$$

Eşitlik 4.5'de önerilen model eşitliği kullanılarak hesaplanan teorik sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı Şekil 4.16'da verilmiştir. BMP miktarına ait teorik ve gözlenen değerler Şekil 4.16'dan görüleceği üzere lineer doğrunun etrafında ve özellikle orta bölgede dağılım göstermektedir. Bu dağılım, deneysel veriler ile modelden elde edilen verilerin uyumsuz olabileceğini göstermektedir. Cevap değişkeni BMP miktarı için reaksiyon süresi, kavıtasyon sayısı ve NaOH konsantrasyonu değişimlerini inceleyen cevap yüzey grafikleri ve kontur grafikleri Şekil 4.17'de verilmiştir.



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

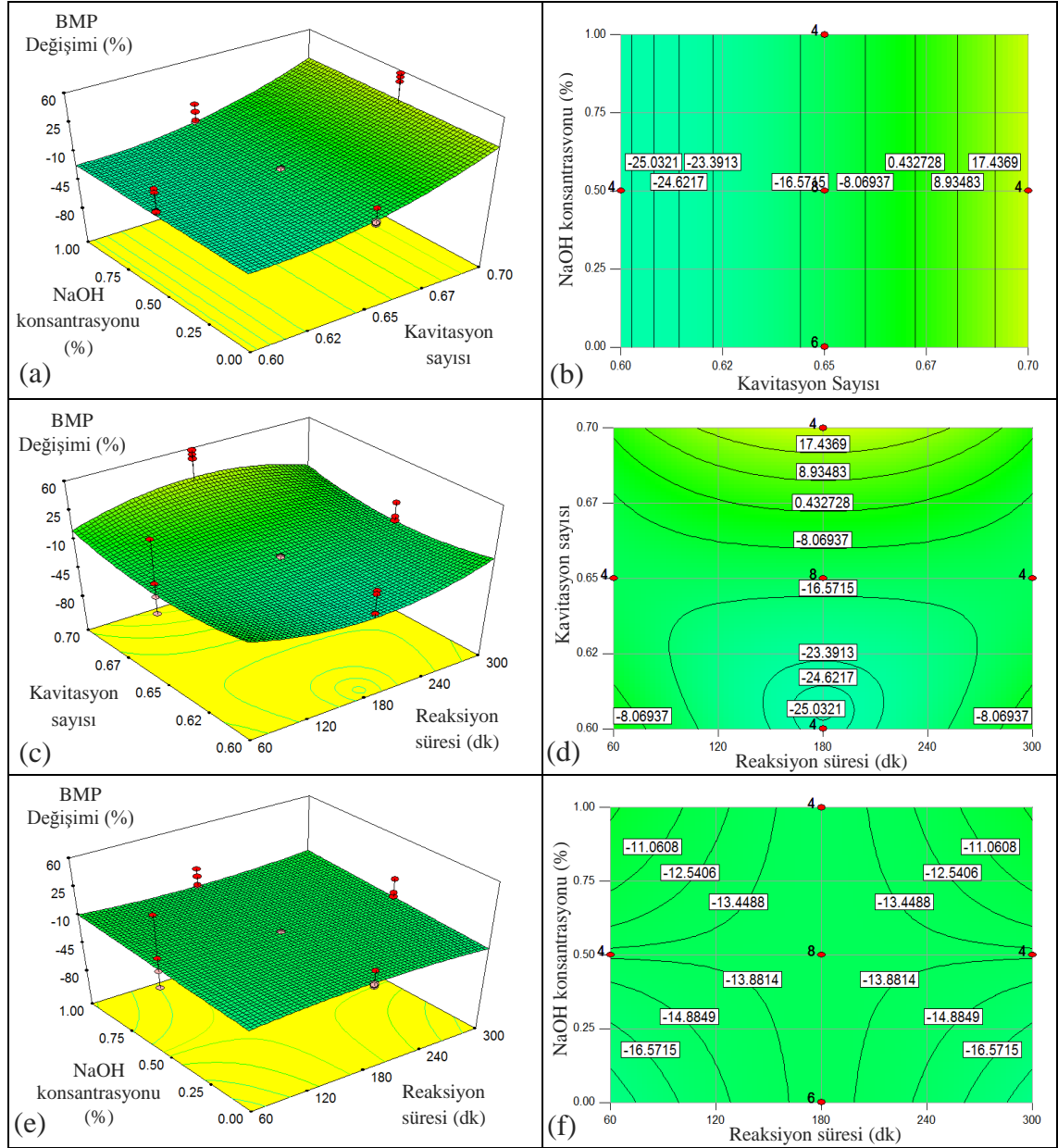
Şekil 4.17.(a)'da cevap değişkeni BMP'nin 180 dk. reaksiyon süresinde, NaOH konsantrasyonu ve kaviteasyon sayısı ile değişimini açıklayan CY grafiği verilmiştir. Şekil 4.17.(a)'dan görüleceği üzere NaOH konsantrasyonundan bağımsız olarak 0,7 kaviteasyon sayısında BMP miktarının en yüksek olduğu gözlenirken, kaviteasyon sayısının düşmesiyle BMP miktarındaki değişimin azaldığı gözlenmiştir. NaOH konsantrasyonunun ise BMP miktarındaki değişime herhangi bir etkisi olmadığı tespit edilmiştir. Şekil 4.17.(b)'de verilen kontur grafiğinden, 0,67-0,7 kaviteasyon sayısı ve %0,25-0,75 NaOH konsantrasyonu uygulandığı bölgede BMP miktarında %8-17 artış sağlanırken, 0,6-0,62 kaviteasyon sayısının uygulandığı bölgede ise BMP miktarında %23-25 azalma olduğu gözlenmiştir. Grafikten anlaşılacağı üzere, kaviteasyon sayısının BMP miktarındaki değişim üzerine etkisi yüksektir ve yüksek kaviteasyon sayısında BMP miktarında daha fazla artış elde edilmiştir.

Şekil 4.17.(c)'de cevap değişkeni BMP'nin 0,5 NaOH konsantrasyonunda, kaviteasyon sayısı ve reaksiyon süresi ile değişimini açıklayan CY grafiği verilmiştir. Şekil 4.17.(c)'den görüleceği üzere reaksiyon süresi sabit tutulup, kaviteasyon sayısının artırılmasıyla BMP miktarındaki değişimde artış olduğu tespit edilmiştir. Yüksek kaviteasyon sayısında, reaksiyon süresinin artırılması BMP miktarını 180. dk.'ya kadar arttırmış daha sonra reaksiyon süresinin artmasıyla BMP miktarının azaldığı, düşük kaviteasyon sayısında ise BMP miktarında 180. dk.'ya kadar azalma, reaksiyon süresinin artmasıyla BMP miktarında artış olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.17.(d)'de verilen kontur grafiğinden, kaviteasyon sayısı 0,6'da sabit tutulup reaksiyon süresi arttırıldığında, BMP miktarında en fazla azalmanın (%25) 180 dk. reaksiyon süresi uygulanan bölgede gerçekleştiği, reaksiyon süresinin artmasıyla BMP miktarında artış olduğu görülmektedir. 180 dk. reaksiyon süresin ve 0,67-0,7 kaviteasyon sayısında BMP miktarında %17 artış sağlandığı, daha sonra reaksiyon süresinin artmasıyla BMP miktarında azalma olduğu tespit edilmiştir.

Şekil 4.17.(e)'de cevap değişkeni BMP miktarının 0,65 kaviteasyon sayısında, NaOH konsantrasyonu ve reaksiyon süresi ile değişimini açıklayan CY grafiği verilmiştir. Şekil 4.17.(e)'den, NaOH konsantrasyonu ve reaksiyon süresi değişiminin BMP miktarındaki değişim üzerine çok az etkisi olduğu görülmektedir. Şekil 4.17.(f)'de

verilen kontur grafiğinden, reaksiyon süresi sabit tutulup NaOH konsantrasyonunun arttırılmasıyla BMP miktarındaki değişimde düşük düzeyde artış gözlenmiştir. %0,75-1 NaOH konsantrasyonu ve 60-100 dk. ve 260-300 dk. reaksiyon süresi uygulanan bölgede BMP değişiminde %11 azalma tespit edilirken, aynı reaksiyon süresinde %0-0,25 NaOH konsantrasyonu uygulanan bölgede %16 azalma olduğu görölmektedir.

Genel olarak cevap yüzey ve kontur grafiklerine bakıldığında yüksek kavitasyon sayısında ve ortalama reaksiyon süresinde BMP değişiminde artış sağlanırken, NaOH konsantrasyonunun BMP değişimi üzerinde çok etkisi olmadığı görölmektedir.



Şekil 4.17. BMP değişimine ait cevap yüzey grafikleri (CYG) ve kontur grafikleri (KG); (a): Kavitasyon sayısı ve NaOH konsantrasyonu CYG. (b): Kavitasyon sayısı ve NaOH konsantrasyonu KG (c): Reaksiyon süresi (dk.) ve kavitasyon sayısı CYG. (d): Reaksiyon süresi (dk.) ve kavitasyon sayısı KG. (e): Reaksiyon süresi (dk.) ve NaOH konsantrasyonu (%) CYG. (f): Reaksiyon süresi (dk.) ve NaOH konsantrasyonu (%) KG.

#### 4.5. Hidrodinamik Kavitasyon Destekli NaOH Ön Arıtma Prosesinin Optimizasyonu ve Validasyon Sonuçları

Sera atıklarına uygulanan hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma prosesinin optimizasyonunda elde edilen modeller kullanılmış ve optimizasyon Design Expert® 7.0 paket programı kullanılarak yapılmıştır. Optimizasyonda amaç deneysel veriler sonucunda elde edilen model eşitlikleri yardımıyla bağımsız değişkenlerin istenilen cevap şartları doğrultusunda optimum değerlerine ulaşmaktır. Sera atıklarının hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtımında etkili olduğu düşünülen reaksiyon süresi, kavitasyon sayısı ve NaOH konsantrasyonu bağımsız değişkenlerinin, çKOİ ve çŞeker konsantrasyonları ile BMP miktarlarını değerlendiren farklı optimizasyonlar yapılmıştır.

BMP bağımsız değişkeninin optimizasyonunda prensip olarak iki yaklaşım kullanılmıştır. Birinci yaklaşımda maliyet açısından kabul edilebilir düzeyde BMP miktarının eldesi için bağımsız değişkenlerden NaOH konsantrasyonu ve reaksiyon süresi minimize edilmiş, kavitasyon sayısı ise optimizasyon amacıyla kullanılan değer aralığında bırakılmıştır (Çizelge 4.11). İkinci yaklaşımda, maksimum BMP üretilebilmesi için bağımsız değişkenlerden kavitasyon sayısı maksimize edilmiş, NaOH konsantrasyonu ve reaksiyon süresi optimizasyon amacıyla kullanılan değer aralığında bırakılmıştır (Çizelge 4.12). Design Expert programı tarafından BMP'nin maliyet ve maksimum üretim optimizasyonu için optimizasyonda kullanılan koşullar ve önerilen optimizasyon çözüm sonuçları sırasıyla Çizelge 4.11 ve Çizelge 4.12'de verilmiştir.

Çizelge 4.11. Maliyet açısından ekonomik ve maksimum BMP üretimi optimizasyonunda kullanılan şartlar ve optimizasyon sonucu

No	NaOH Konsantrasyonu (%)	Kavitasyon Sayısı	Reaksiyon Süresi (dk.)	çŞeker Değişimi	çKOİ Konsantrasyonu	BMP Değişimi	Tercih Oranı	BMP Değişimi
1	Min. +++++	Min. +++++	Min. +++++	Max. +++++	Max. +++++	Max. +++++	0,737	-13,88
2	Min. +++++	Min. +++++	Min. +++++	Max. +++++	Min. +++++	Max. +++++	0,731	-7,64
3	Min. +++++	Min. +++++	Min. +++++	Aralık	Min. +++++	Max. +++++	0,749	-7,64
4	Min. +++++	Min. +++++	Min. +++++	Min. +++++	Min. +++++	Max. +++++	0,775	-5,18
5	Min. +++++	Min. +++++	Min. +++++	Min. +++++	Aralık	Max. +++++	0,825	-5,18
6	Min. +++++	Aralık	Min. +++++	Min. +++++	Aralık	Max. +++++	0,844	8,43

NaOH Konsantrasyonu (%)	Kavitasyon Sayısı	Reaksiyon Süresi (dk.)	çŞeker (%)	çKOİ (mgKOİ/gUKM)	BMP (%)	Tercih Oranı
%0	0,7	87,78 (90 dk)	-0,11	149,919	8,43	0,844



Çizelge 4.12. Maksimum BMP üretimi optimizasyonunda kullanılan şartlar ve optimizasyon sonucu

No	NaOH Konsantrasyonu. (%)	Kavitasyon Sayısı	Reaksiyon Süresi (dk.)	çŞeker Değişimi	çKOİ Konsantrasyonu	BMP Değişimi	Tercih Oranı	BMP Değişimi
1	Aralık	Aralık	Aralık	Min. +++++	Aralık	Max. ++++	0,852	25,939
2	Aralık	Max. +++++	Max. +++++	Min. +++++	Aralık	Max. +++++	0,871	8,704
3	Aralık	Max. +++++	Aralık	Min. +++++	Aralık	Max. +++++	0,887	25,939
4	Aralık	Max. +++++	Aralık	Min. +++++	Aralık	Max. ++++	0,902	25,939
5	Aralık	Aralık	Aralık	Min. +++++	Aralık	Max. +	0,942	25,939
6	Aralık	Max. +++++	Aralık	Min. +++++	Aralık	Max. +	0,968	25,939

NaOH Konsantrasyonu (%)	Kavitasyon Sayısı	Reaksiyon Süresi (dk.)	çŞeker (%)	çKOİ (mgKOİ/gUKM)	BMP (%)	Tercih Oranı
0,44	0,7	180,32	-15,13	145,092	25,939	0,919

Elde edilen sonuçların güvenilirliğinin tespiti amacıyla çözümleme sonucunda ulaşılan optimum değerlerin validasyon deneyleri yapılmıştır. Validasyon deneyi, optimizasyonda önerilen ön arıtma koşullarında deneylerin tekrar yapılması olarak tanımlanmaktadır. Validasyon deneylerinin yapılmasında amaç optimizasyon çözüm önerileri ile validasyon deneyinden elde edilen gerçek değerlerin karşılaştırılmasıdır. Maliyet açısından ekonomik ve maksimum BMP ile sadece maksimum BMP üretimi için önerilen optimum deneysel koşulların validasyonlarına ait deneylerin sonucunda elde edilen ortalama değerler sırasıyla Çizelge 4.13 ve Çizelge 4.14’de sunulmuştur.

Çizelge 4.13. Maliyet açısından ekonomik ve maksimum BMP üretimi amacıyla hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma prosesi optimizasyon çözümlerine ait validasyon deney sonuçları

NaOH Konsantrasyonu (%)	Kavitasyon Sayısı	Reaksiyon Süresi (dk.)	çŞeker (%)	çKOİ (mgKOİ/gUKM)	BMP (%)
0	0,7	87,78	-2,84	155,52	-6,90

Çizelge 4.14. Maksimum BMP üretimi amacıyla hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma prosesi optimizasyon çözümlerine ait validasyon deney sonuçları

NaOH Konsantrasyonu (%)	Kavitasyon Sayısı	Reaksiyon Süresi (dk.)	çŞeker (%)	çKOİ (mgKOİ/gUKM)	BMP (%)
0,44	0,7	180,32	-8,58	148,20	0,97

Maliyet açısından ekonomik ve maksimum BMP üretimi amacıyla yapılan hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma prosesinin optimizasyon çözümü için model tarafından tahmin edilen çŞeker, çKOİ ve BMP değerleri sırasıyla -%0,11, 149,919 mgKOİ/gUKM ve %8,43 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.11). Çizelge 4.13’den görüleceği üzere validasyon deneyi sonucunda elde çŞeker değerinde, ham numune çŞeker değerine göre %2,84 azalma tespit edilmiş olup model tarafından çŞeker değerinde %0,11 azalma tahmin edilmiştir. Aynı şekilde validasyon deneyi sonucunda çKOİ değeri 155,52 mgKOİ/gUKM olarak tespit edilmiş ve tahmin edilen ile ölçülen çKOİ değeri arasındaki hata yüzdesi %3,7 olarak bulunmuştur. Ayrıca validasyon deneyi sonucunda BMP değeri 257,59 mLCH<sub>4</sub>/gUKM olarak ölçülmüş ve ham numuneye göre %6,90 azalma tespit edilmiştir.

Çizelge 4.12’de maksimum BMP üretimi amacıyla yapılan hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma prosesinin optimizasyon çözümü için model tarafından tahmin edilen çŞeker, çKOİ, BMP değerleri sırasıyla -%15,13, 145,09 mgKOİ/gUKM ve %25,94 olarak hesaplanmıştır. Çizelge 4.14’den görüleceği üzere validasyon deneyi sonucunda çŞeker konsantrasyonunda %8,58 azalma tespit edilmiştir. Aynı şekilde validasyon deneyi sonucunda çKOİ konsantrasyonu 148,20 mgKOİ/gUKM olarak bulunmuştur. Model tarafından tahmin edilen çKOİ konsantrasyonu ise 145,09 mgKOİ/gUKM olup, tahmin edilen ve ölçülen değer arasındaki hata yüzdesi %2,14 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca validasyon deneyleri sonucunda elde edilen BMP değeri

256,70 mLCH<sub>4</sub>/gUKM olarak ölçülmüş olup, ham numuneye göre %0,97 artış tespit edilmiştir.

Validasyon deneylerinden elde edilen sonuçlara bakıldığında, her iki modelde de bağımlı değişkenlerden çKOİ için model tarafından tahmin edilen ve validasyon deney sonucunda ölçülen değerler arasındaki hata yüzdesinin kabul edilebilir düzeyde olduğu görülmektedir. Ancak, çŞeker değişimi için model tarafından önerilen ve validasyon deneyi sonucunda tespit edilen değerler birbirine yakın ve aynı düzeyde tespit edilmiştir. Bununla birlikte, model tarafından tahmin edilen ve validasyon deneyi sonucunda ölçülen değerler çok küçük olduğundan hata hesabında hata yüzdesinin arttığı gözlenmiştir. Aynı şekilde BMP için de yüksek hata oranları elde edilmiştir. Bunun nedeni, BMP için kullanılan modelin düşük regresyon katsayısı (0,2636) nedeniyle düşük tahmin gücüne sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma MKT denemeleri sonucunda kavitasyon sayısı ve reaksiyon süresindeki artışın çKOİ ve çŞeker konsantrasyonunu olumsuz etkilediği, ancak NaOH konsantrasyonunun ve kavitasyon sayısının artırılması ile BMP değerinde artış sağlandığı tespit edilmiştir. Ön arıtma proses optimizasyonunda ise program tarafından yüksek kavitasyon sayısı (0,7) ve 180 dk. reaksiyon süresi çözüm önerisi olarak sunulmuştur. Ancak, bu koşullarda gerçekleştirilen validasyon deneyleri sonucunda BMP optimizasyonu için elde edilen yüksek hata oranı, uygulanan modelin güvenilir ve kullanılabilir olmadığını göstermektedir.

#### 4.6. Enzimatik Hidroliz Sonuçları

Hidrodinamik kavitasyon ön arıtma sonrası elde edilebilecek biyogaz miktarını artırmak amacıyla numunelere enzimatik hidroliz uygulanmıştır. Enzimatik hidroliz etkisinin tespit edilebilmesi amacıyla enzimatik hidroliz, ön arıtma prosesine tabi tutulmamış ham numuneye ve maliyet açısından ekonomik hidrodinamik kavitasyon ön arıtma koşullarında (%0 NaOH, 0,7 kavitasyon sayısı ve 90 dk. reaksiyon süresi) muamele edilen numuneye uygulanmıştır.

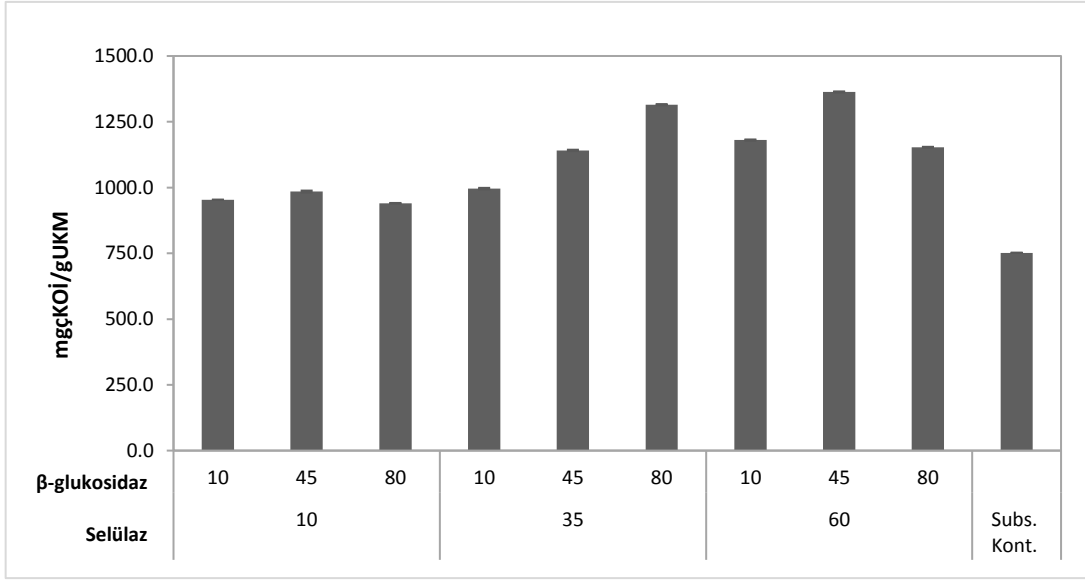
##### 4.6.1. Enzimatik hidrolizin çKOİ üzerine etkisi

Enzimatik hidroliz uygulanan ham numunelerin sıvı faz ortalama çKOİ konsantrasyonları ve substrat kontrole göre değişimleri sırasıyla Şekil 4.18 (a) ve (b)'de verilmiştir. Şekil 4.18.(a)'dan görüleceği üzere substrat kontrole göre farklı konsantrasyonlarda enzim uygulanan tüm numunelerde çKOİ miktarı artmıştır. Ham numunenin enzimatik hidrolizi sonrası elde edilen en yüksek çKOİ konsantrasyonu 1363,29 mgçKOİ/grUKM değeri ile 60 FPU/grKM selülaz ve 45 IU/grKM β-glukosidaz enzimlerinin kullanıldığı deneyde tespit edilmiştir. En düşük çKOİ konsantrasyonu ise 940,13 mgçKOİ/grUKM değeri ile 10 FPU/grKM selülaz ve 80 IU/grKM β-glukosidaz enzimlerinin kullanıldığı enzimatik hidroliz deneyinden elde edilmiştir. β-glukosidaz enzimi 80 IU/grKM'da sabit tutularak, selülaz enzim miktarının 10 FPU/grKM'den, 35 FPU/grKM'ye ve 60 FPU/grKM'ye çıkarılmasıyla çKOİ konsantrasyonu sırasıyla 1314,60 ve 1153,20 mgçKOİ/grUKM değerine yükselmiştir. Selülaz enzim miktarının 35 FPU/grKM değerinde sabit tutularak, β-glukosidaz enzim ilavesinin 10, 45 ve 80

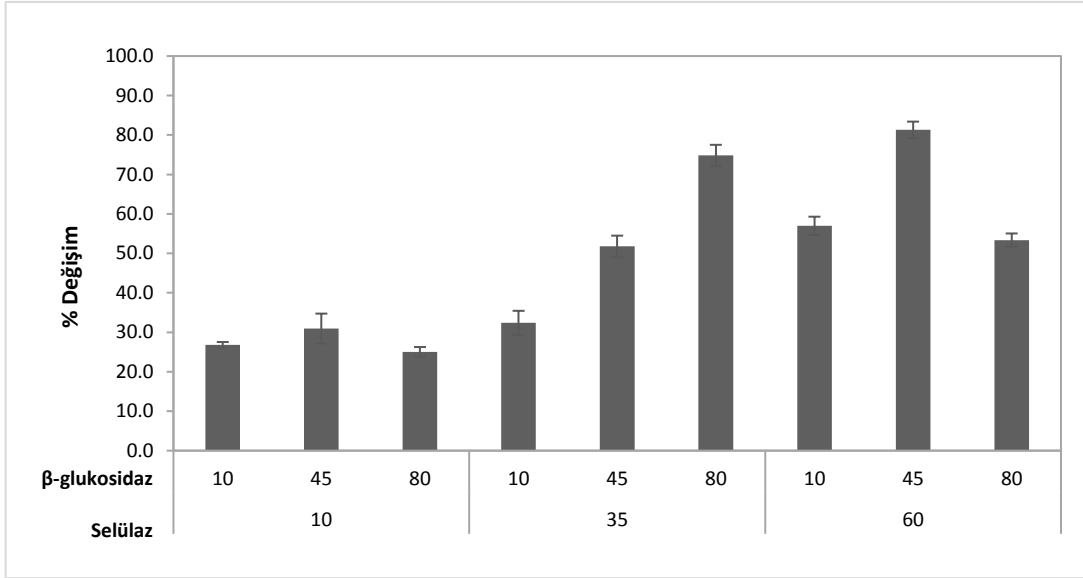
IU/grKM'ye arttırılmasıyla, çKOİ konsantrasyonları sırasıyla, 995,78, 1141,08 ve 1314,60 mgçKOİ/grUKM olarak tespit edilmiştir.

Şekil 4.18.(a)'dan görüleceği üzere substrat kontrol için çKOİ konsantrasyonu 751,91 mgçKOİ/grUKM olarak ölçülmüştür. Substrat kontrole göre çKOİ konsantrasyonundaki en fazla değişim 60 FPU/grKM selülaz ve 45 IU/grKM β-glukosidaz enzimleri uygulanan deneyden elde edilmiş olup substrat kontrole göre %81,31 çKOİ artışı sağlanmıştır (Şekil 4.18.(b)).

Genel olarak ham numunenin enzimatik hidrolizi sonrası elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, selülaz enzimi miktarının arttırılmasıyla çKOİ konsantrasyonunun arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca minimum ve maksimum selülaz enzim yüklemesinde β-glukosidaz enzim miktarının arttırılmasıyla çKOİ konsantrasyonu artmış ancak daha fazla β-glukosidaz enzim ilavesi çKOİ konsantrasyonunda azalmaya neden olmuştur.



(a)



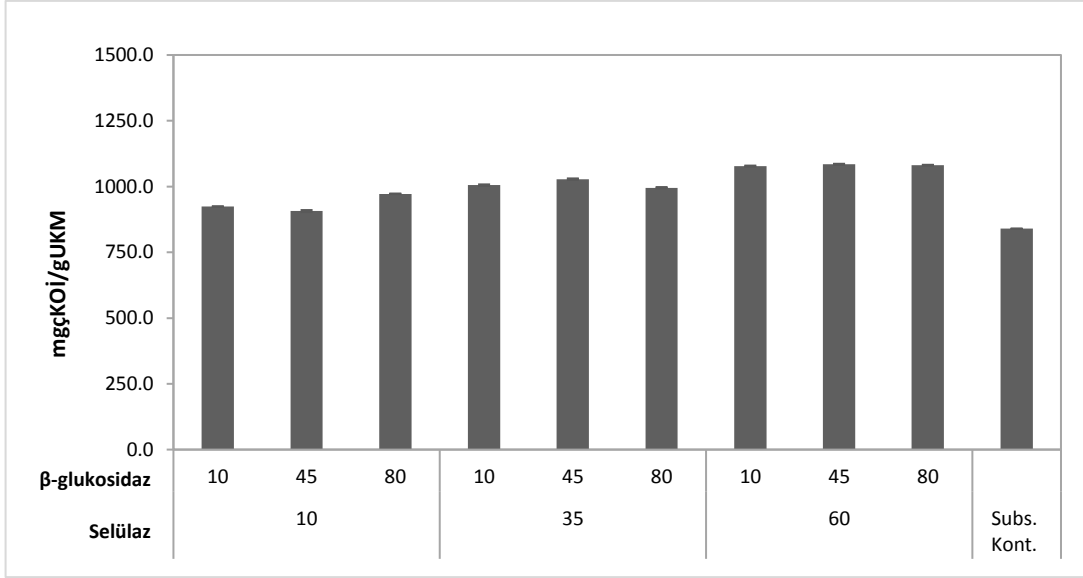
(b)

Şekil 4.18. Farklı enzim konsantrasyonlarında ham numunenin enzimatik hidrolizi sonrası sıvı faz çKOİ konsantrasyonları (a) ve çKOİ değerlerinin substrat kontrole göre değişimleri (b)

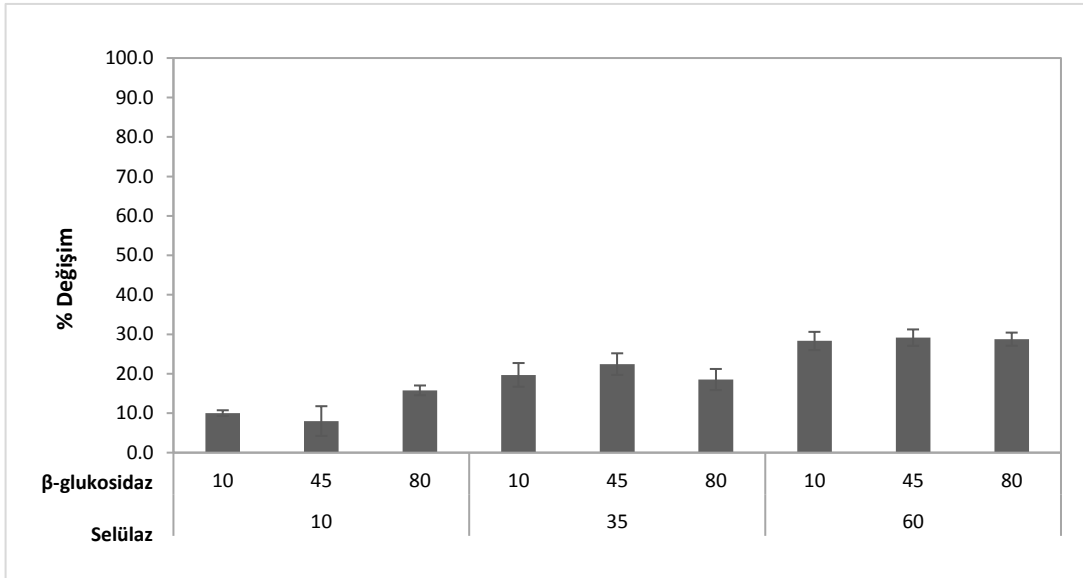
Maliyet açısından ekonomik hidrodinamik kaviteasyon ön arıtma koşullarında (%0 NaOH, 0,7 kaviteasyon sayısı ve 90 dk. reaksiyon süresi) muamele elde edilen numuneye enzimatik hidroliz uygulaması sonrasında ölçülen sıvı faz ortalama çKOİ konsantrasyonları ve substrat kontrole göre değişimleri sırasıyla Şekil 4.19 (a) ve (b)'de verilmiştir. Şekil 4.19.(a)'dan görüleceği üzere substrat kontrole göre farklı konsantrasyonlarda enzim uygulanan tüm numunelerde çKOİ miktarı artmıştır. Enzimatik hidroliz sonrası en düşük çKOİ konsantrasyonu 10 FPU/grKM selüloz ve 45 IU/grKM β-glukosidaz enzimlerinin uygulandığı deneyden elde edilmiş olup çKOİ konsantrasyonu 906,8 mgçKOİ/grUKM olarak bulunmuştur. En yüksek çKOİ konsantrasyonu ise 60 FPU/grKM selüloz ve 45 IU/grKM β-glukosidaz enzimlerinin uygulandığı enzimatik hidroliz deneyinden elde edilmiştir. β-glukosidaz miktarının 45 IU/grKM değerinde sabit tutulup selüloz miktarının 10 FPU/grKM'den, 35 ve 60 FPU/grKM'ya artırılmasıyla çKOİ konsantrasyonları sırasıyla 906,81, 1028,06 ve 1084,41 mgçKOİ/grUKM olarak bulunmuştur. 60 FPU/grKM selüloz enzimi miktarının sabit tutularak β-glukosidaz enzim miktarının 10, 45 ve 80 IU/grKM uygulanmasıyla çKOİ konsantrasyonları sırasıyla 1077,4, 1084,4 ve 1081 mgçKOİ/grUKM olarak ölçülmüştür.

Şekil 4.19.(a)'dan görüleceği üzere substrat kontrol için çKOİ konsantrasyonu 839,6 mgçKOİ/grUKM olarak ölçülmüştür. Substrat kontrole göre en fazla değişim 60 FPU/grKM selüloz ve 45 IU/grKM β-glukosidaz enzimleri uygulanan deneyden elde edilmiş olup substrat kontrole göre %29,15 çKOİ artışı elde edilmiştir (Şekil 4.19.(b)).

Genel olarak hidrodinamik kaviteasyon ve enzimatik hidroliz kombinasyonunun uygulanması sonrasında elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, minimum ve maksimum β-glukosidaz enzim yüklemesinde selüloz enzim ilavesinin artırılmasıyla çKOİ konsantrasyonunda artış olduğu tespit edilmiştir. Minimum selüloz enzimi ilavesinde β-glukosidaz enzim miktarının artırılmasıyla çKOİ konsantrasyonu azalmış, daha fazla β-glukosidaz enzimi yüklemesiyle artış gerçekleşmiştir. Maksimum selüloz enzimi ilavesi yapıldığında ise β-glukosidaz enzim miktarındaki artışın çKOİ konsantrasyonundaki değişime çok fazla etkisi olmadığı gözlenmiştir.



(a)



(b)

Şekil 4.19. Hidrodinamik kavitasyon uygulanmış numunenin farklı enzim konsantrasyonlarında enzimatik hidrolizi sonrası sıvı faz çKOİ konsantrasyonları (a) ve çKOİ değerlerinin substrat kontrole göre değişimleri (b)

#### 4.6.2. Enzimatik hidrolizin çŞeker üzerine etkisi

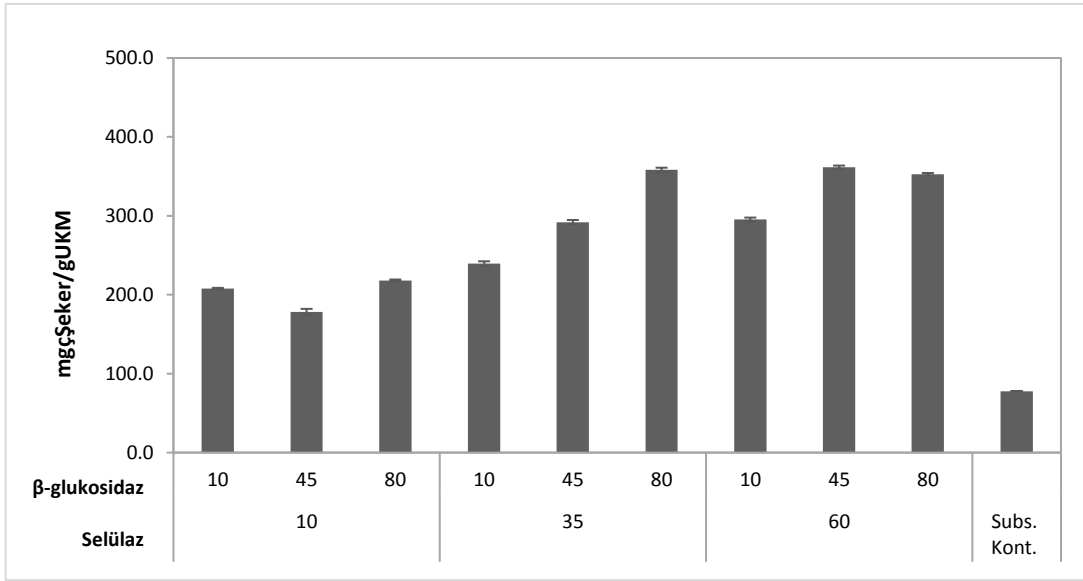
Enzimatik hidroliz uygulanan ham numunelerin sıvı faz ortalama çŞeker konsantrasyonları ve substrat kontrole göre değişimleri sırasıyla Şekil 4.20 (a) ve (b)'de verilmiştir. Şekil 4.20.(a)'dan görüleceği üzere substrat kontrole göre farklı konsantrasyonlarda enzim uygulanan tüm numunelerde çŞeker miktarı artmıştır. Enzimatik hidroliz sonrası en yüksek çŞeker konsantrasyonu 361,65 mgçŞeker/grUKM değeriyle 60 FPU/grKM selüla ve 45 IU/grKM  $\beta$ -glukosidaz enzimlerinin kullanıldığı deneyde elde edilmiştir.  $\beta$ -glukosidaz enzim miktarının 45 IU/grKM değerinde sabit tutularak selüla enzimi miktarının 35 FPU/grKM ve 10 FPU/grKM'ye azaltılmasıyla çŞeker konsantrasyonu sırasıyla %19,21 azalma ile 291,99 mgçŞeker/grUKM ve %50,68 azalma ile 178,37 mgçŞeker/grUKM olarak tespit edilmiştir.

Ham numunenin enzimatik hidrolizi sonrası en düşük çŞeker konsantrasyonu 178,37 mgçŞeker/grUKM değeriyle 10 FPU/grKM selüla ve 45 IU/grKM  $\beta$ -glukosidaz enzimlerinin kullanıldığı deneyden elde edilmiştir. Selüla enzimi miktarının 10 FPU/grKM değerinde sabit tutularak  $\beta$ -glukosidaz enzim miktarı 10 IU/grKM'ya indirildiğinde çŞeker konsantrasyonu 208,01 mgçŞeker/grUKM ve  $\beta$ -glukosidaz enzim miktarı 80 IU/grKM'ya artırıldığında çŞeker konsantrasyonu 218,07 mgçŞeker/grUKM olarak ölçülmüştür.

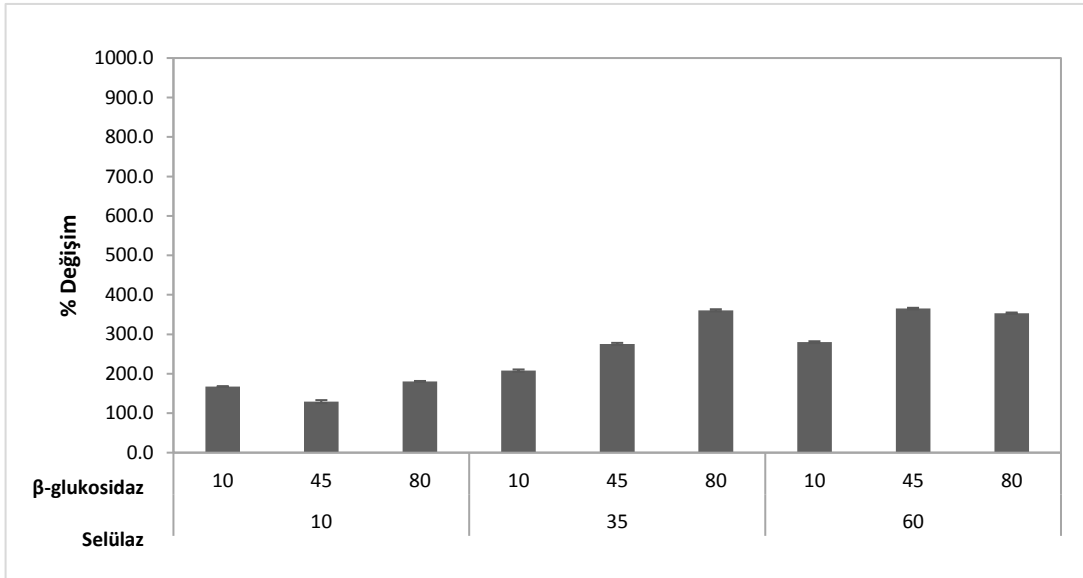
Şekil 4.20.(a)'den görüleceği üzere substrat kontrol için çŞeker konsantrasyonu 77,76 mgçŞeker/grUKM olarak ölçülmüştür. Substrat kontrole göre çŞeker konsantrasyonundaki en fazla artış %365,06 değeri ile 60 FPU/grKM selüla ve 45 IU/grKM  $\beta$ -glukosidaz enzimlerinin ilave edildiği deneyde bulunmuştur. En az çŞeker artışı ise %129,38 değeri ile 10 FPU/grKM selüla ve 45 IU/grKM  $\beta$ -glukosidaz enzim miktarlarının kullanıldığı deneyden elde edilmiştir (Şekil 4.20. (b)).

Ham numunenin enzimatik hidrolizi sonrası elde edilen sonuçlara göre, düşük  $\beta$ -glukosidaz enzimi yüklemesinde selüla enzimi yüklemesinin arttırılmasıyla çŞeker konsantrasyonunun arttığı tespit edilmiştir. Yüksek selüla enzimi yüklemesinde ise  $\beta$ -glukosidaz enzim miktarının arttırılmasıyla çŞeker konsantrasyonu artmış daha fazla  $\beta$ -glukosidaz enzim yüklemesi yapıldığında ise çŞeker konsantrasyonunda azalma tespit edilmiştir. Aynı şekilde maksimum  $\beta$ -glukosidaz enzimi yüklemesinde selüla enzimi miktarının arttırılması çŞeker konsantrasyonunu arttırmış ancak daha fazla selüla enzimi yüklemesi yapıldığında çŞeker konsantrasyonunda azalma gözlenmiştir.



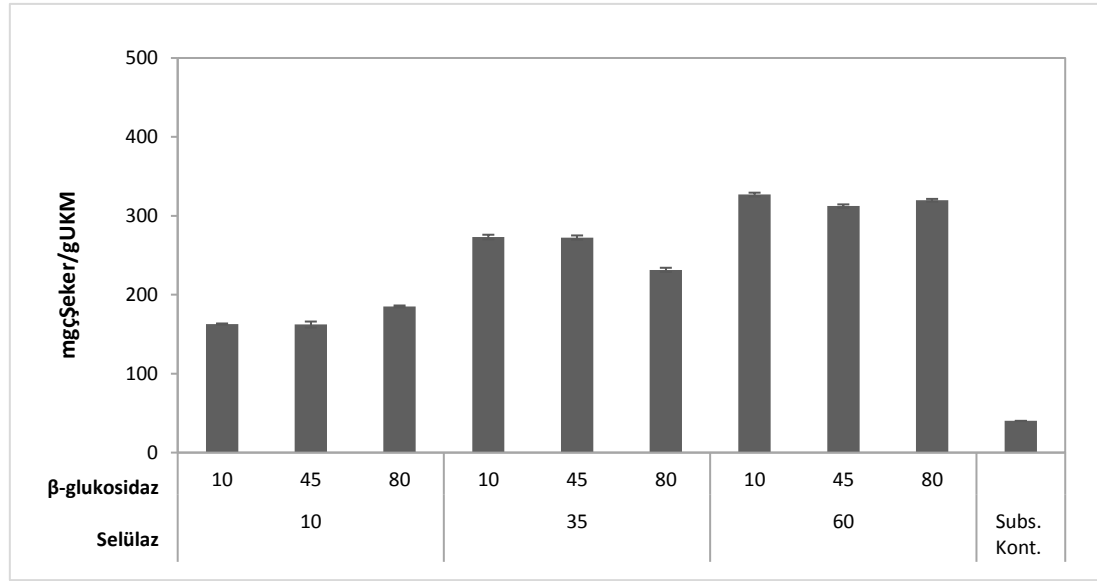


(a)

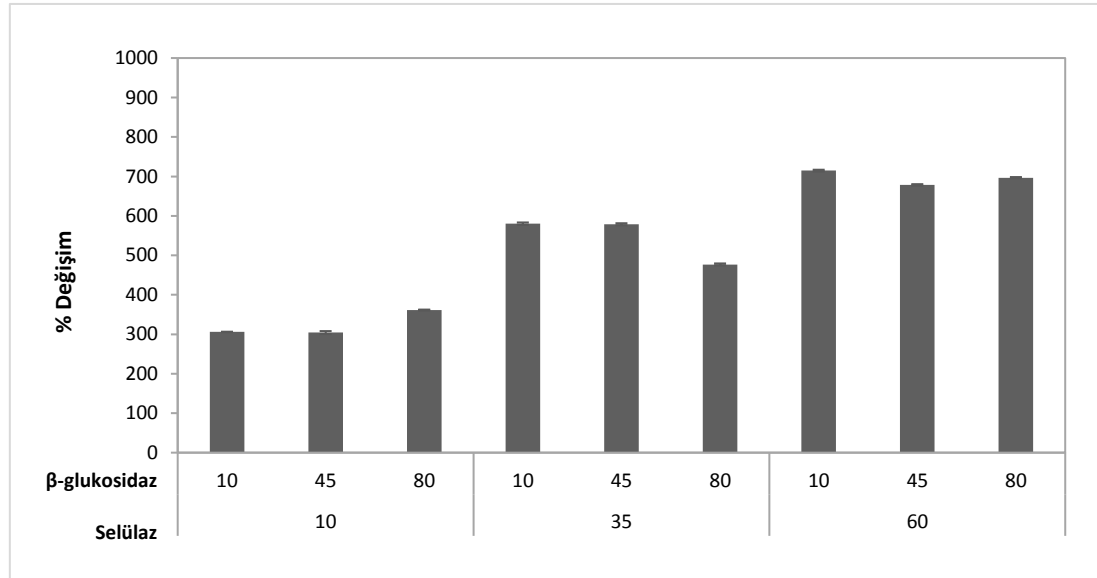


(b)

Şekil 4.20. Farklı enzim konsantrasyonlarında ham numunenin enzimatik hidrolizi sonrası sıvı faz ortalama çŞeker konsantrasyonları (a) ve çŞeker değerlerinin substrat kontrole göre değişimleri (b)



(a)



(b)

Şekil 4.21. Hidrodinamik kavitasyon uygulanmış numunenin farklı enzim konsantrasyonlarında enzimatik hidrolizi sonrası sıvı faz ortalama çŞeker konsantrasyonları (a) ve çŞeker değerlerinin substrat kontrole göre değişimleri (b)

Maliyet açısından ekonomik hidrodinamik kavitasyon ön arıtma koşullarında (%0 NaOH, 0,7 kavitasyon sayısı ve 90 dk. reaksiyon süresi) muamele edilen numuneye enzimatik hidroliz uygulaması sonrasında ölçülen sıvı faz ortalama çŞeker konsantrasyonları ve substrat kontrole göre değişimleri sırasıyla Şekil 4.21 (a) ve (b)'de verilmiştir. Şekil 4.21.(a)'dan görüleceği üzere substrat kontrole göre farklı konsantrasyonlarda enzim uygulanan tüm numunelerde çŞeker miktarı artmıştır. Şekil 4.21.(a)'dan görüleceği üzere, hidrodinamik kavitasyon uygulanmış numunenin enzimatik hidrolizi sonrası en yüksek çŞeker konsantrasyonu 60 FPU/grKM selüloz ve 10 IU/grKM  $\beta$ -glukosidaz enzimlerinin kullanıldığı deneyde 327,03 mgçŞeker/grUKM olarak tespit edilmiştir. Selüloz enzim miktarının 60 FPU/grKM değerinde sabit tutularak  $\beta$ -glukosidaz enzim miktarının 80 IU/grKM'ye çıkarılması ile çŞeker konsantrasyonu 319,80 mgçŞeker/grUKM olarak ölçülmüştür ve önemli bir değişim saptanmamıştır.

Hidrodinamik kavitasyon uygulanmış numunenin enzimatik hidrolizi sonrası en düşük çŞeker konsantrasyonu 162,29 mgçŞeker/grUKM değeri ile 10 FPU/grKM selüloz ve 45 IU/grKM  $\beta$ -glukosidaz enzimlerinin ilave edildiği deneyden elde edilmiştir.  $\beta$ -glukosidaz enzim miktarı değiştirilmeden (45 IU/grKM), selüloz enzimi miktarının 35 FPU/grKM ve 60 FPU/grKM'ye çıkarılmasıyla çŞeker konsantrasyonları sırasıyla, 272,42 mgçŞeker/grUKM ve 312,43 mgçŞeker/grUKM olarak ölçülmüştür. Sonuç olarak çŞeker konsantrasyonlarında sırasıyla %67 ve %92 artış tespit edilmiştir. Selüloz enzimi miktarının 10 FPU/grKM'de sabit tutularak  $\beta$ -glukosidaz enzim miktarının 45 IU/grKM'den 10 FPU/grKM'ye düşürülmesi ile çŞeker konsantrasyonunda herhangi bir değişim gözlenmemiştir (162,89 mgçŞeker/grUKM).

Şekil 4.21.(a)'den görüleceği üzere substrat kontrol için çŞeker konsantrasyonu 40,14 mgçŞeker/grUKM olarak ölçülmüştür. Substrat kontrole göre çŞeker konsantrasyonundaki en fazla artış %714,76 değeri ile 60 FPU/grKM selüloz ve 10 IU/grKM  $\beta$ -glukosidaz enzimlerinin ilave edildiği deneyden elde edilmiştir. En az çŞeker artışı ise %304,34 değeri ile 10 FPU/grKM selüloz ve 45 IU/grKM  $\beta$ -glukosidaz enzim miktarlarının kullanıldığı deneyden elde edilmiştir (Şekil 4.21.(b)).

Genel olarak hidrodinamik kavitasyon uygulanan numunenin enzimatik hidrolizi sonrası elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, düşük  $\beta$ -glukosidaz enzimi yüklemesinde selüloz enzim miktarının artırılmasıyla çŞeker konsantrasyonunun arttığı tespit edilmiştir. Düşük selüloz enzimi yüklemesinde ise  $\beta$ -glukosidaz enzim miktarının artırılmasıyla çŞeker konsantrasyonu değişmezken daha fazla  $\beta$ -glukosidaz enzim ilavesi ile çŞeker konsantrasyonunda artış gerçekleşmiştir.

#### 4.6.3. Enzimatik hidrolizin BMP üzerine etkisi

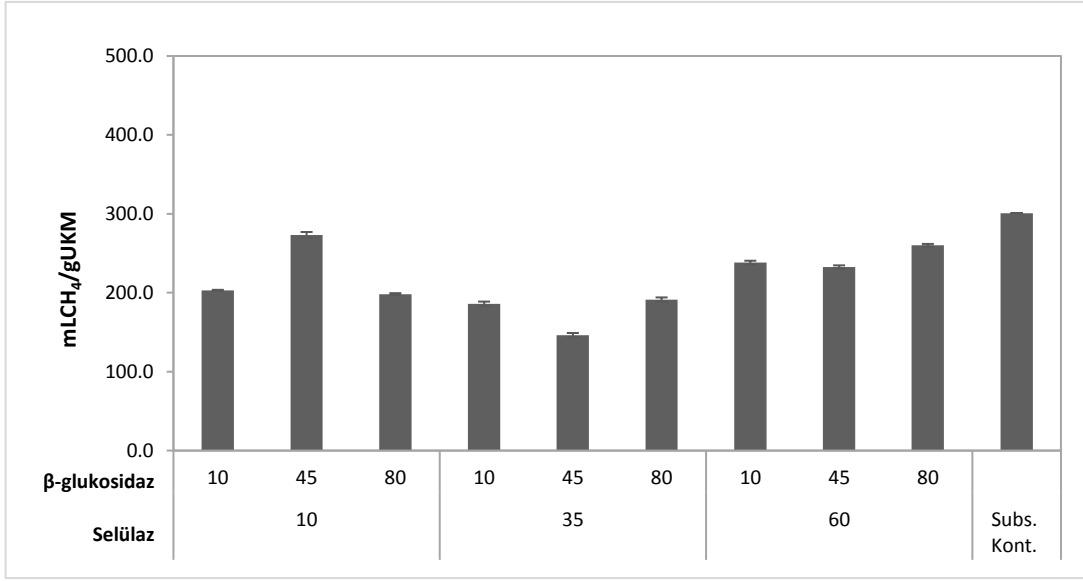
Enzimatik hidroliz uygulanan ham numunelerin toplam (sıvı+kati) faz ortalama BMP değerleri ve substrat kontrole göre değişimleri sırasıyla Şekil 4.22 (a) ve (b)'de sunulmuştur. Şekil 4.22.(a)'dan görüleceği üzere substrat kontrole göre farklı konsantrasyonlarda enzim uygulanan tüm numunelerde BMP miktarı azalmıştır. Ham numunenin enzimatik hidrolizi sonrasında en yüksek BMP değeri 10 FPU/grKM selüloz ve 45 IU/grKM  $\beta$ -glukosidaz enzim miktarlarının kullanıldığı deneyden elde edilmiş ve BMP 273,21 mLCH<sub>4</sub>/gUKM olarak ölçülmüştür. Selüloz enzimi miktarının 10 FPU/grKM değerinde sabit tutularak  $\beta$ -glukosidaz enzim miktarının 80 IU/grKM'ye artırılmasıyla BMP değeri 198,27 mLCH<sub>4</sub>/grUKM olarak ölçülmüş ve  $\beta$ -glukosidaz enzim miktarının artırılmasıyla BMP değerinde %27 azalma tespit edilmiştir. Selüloz enzim miktarı değiştirilmeden (10 FPU/grKM),  $\beta$ -glukosidaz enzimi 10 IU/grKM'ye düşürüldüğünde ise aynı şekilde BMP miktarının 202,97 mLCH<sub>4</sub>/grUKM değeri ile %25 azaldığı tespit edilmiştir.

Ham numunenin enzimatik hidrolizi sonrası en düşük BMP değeri 146,27 mLCH<sub>4</sub>/grUKM değeri ile 35 FPU/grKM selüloz ve 45 IU/grKM  $\beta$ -glukosidaz enzimlerinin kullanıldığı deneyden elde edilmiştir.  $\beta$ -glukosidaz enzim miktarı değiştirilmeden selüloz enzim miktarı 35 FPU/grKM'dan 60 FPU/grKM'ye artırıldığında BMP değeri de 232,66 mLCH<sub>4</sub>/grUKM'ye yükselmiştir. Selüloz enzim miktarı 10 FPU/grKM'ya düşürüldüğünde ise maksimum BMP değeri (273,21 mLCH<sub>4</sub>/grUKM) elde edilmiştir.

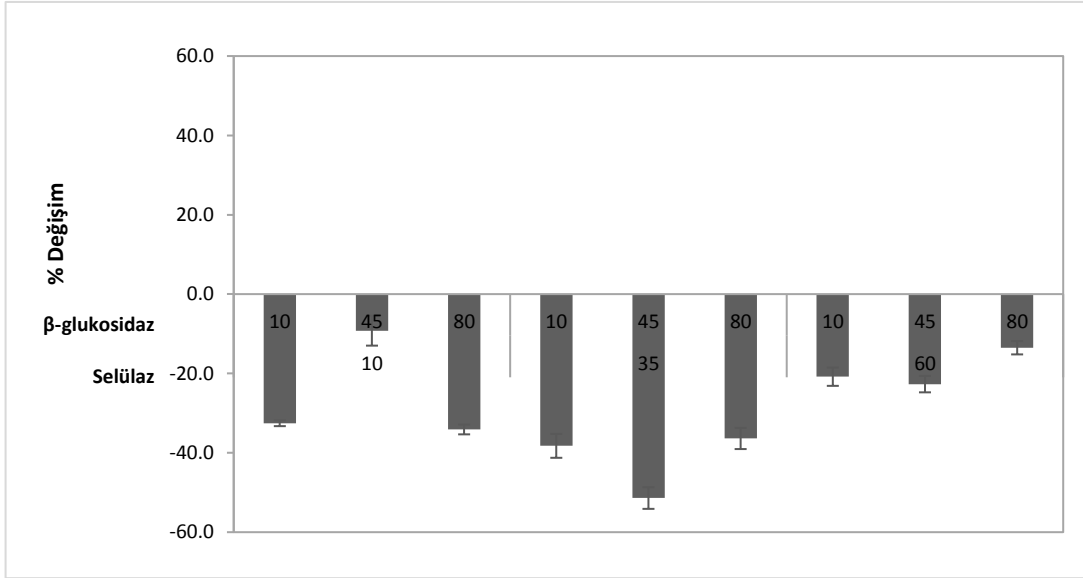
10 FPU/grKM selüloz ve 10 IU/grKM  $\beta$ -glukosidaz enziminin kullanıldığı deneyden elde edilen BMP miktarı 202,97 mLCH<sub>4</sub>/grUKM iken, 60 FPU/grKM selüloz ve 80 IU/grKM  $\beta$ -glukosidaz enzimlerinin maksimum düzeyde kullanıldığı enzimatik hidroliz deneyi sonunda ölçülen BMP miktarı 260,22 mLCH<sub>4</sub>/grUKM olarak tespit edilmiştir. Enzim miktarındaki artışın BMP miktarındaki artışa yansımadağı gözlenmiştir.

Substrat kontrol için BMP değeri 300,92 mLCH<sub>4</sub>/grUKM ölçülmüştür (Şekil 4.22.(a)). Şekil 4.22.(b)'den görüleceği üzere kullanılan tüm enzim konsantrasyonlarında substrat kontrole göre BMP miktarında azalma tespit edilmiştir. 10 FPU/grKM selüloz ve 45 IU/grKM  $\beta$ -glukosidaz enzimlerinin kullanıldığı enzimatik hidroliz deneyinde substrat kontrole göre %9,2 azalma gerçekleşirken, 35 FPU/grKM selüloz ve 45 IU/grKM  $\beta$ -glukosidaz enzimlerinin kullanıldığı enzimatik hidroliz deneyinde substrat kontrole göre BMP miktarında %51,4 azalma gözlenmiştir.

Genel olarak ham numunenin enzimatik hidrolizi sonrası elde edilen sonuçlara bakıldığında BMP değerlerinde substrat kontrole göre en fazla azalmanın 35 FPU/grKM selüloz enzimi yüklemesinde gerçekleştiği tespit edilmiştir. Selüloz enzimi yüklemesi 10 FPU/grKM'den 60 FPU/grKM'ye çıkarıldığında, 10 IU/grKM ve 80 IU/grKM  $\beta$ -glukosidaz enzim ilavesinde BMP değerlerinde artış olduğu ancak 45 IU/grKM  $\beta$ -glukosidaz enzim ilavesinde BMP değerinin az da olsa azaldığı belirlenmiştir. Ayrıca, en yüksek BMP değeri (10 FPU/grKM selüloz-45 IU/grKM  $\beta$ -glukosidaz enzimleri), çŞeker konsantrasyonunun en düşük olduğu deneyden elde edilmiştir.

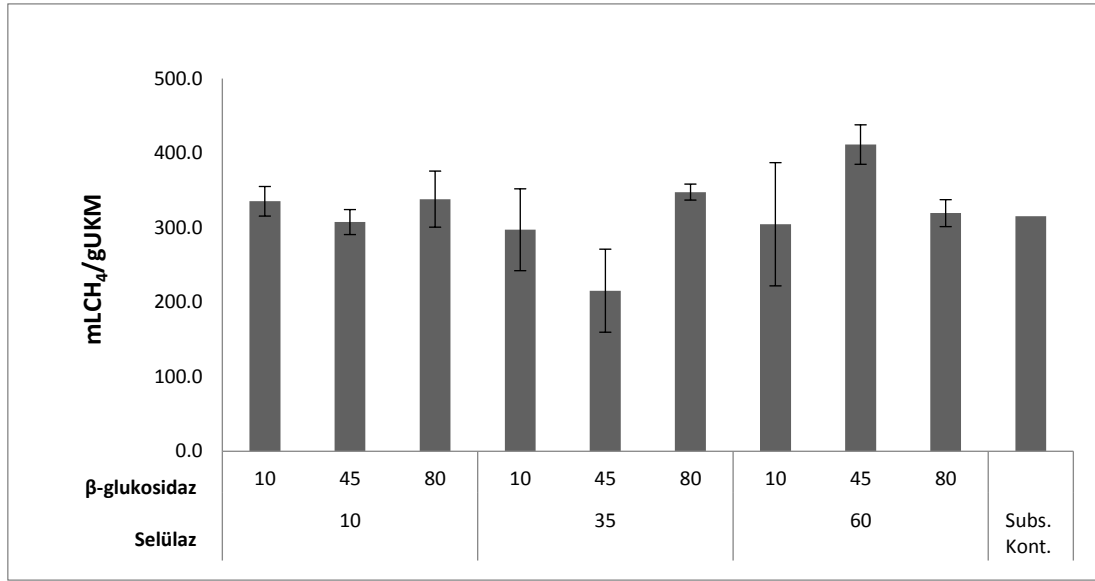


(a)

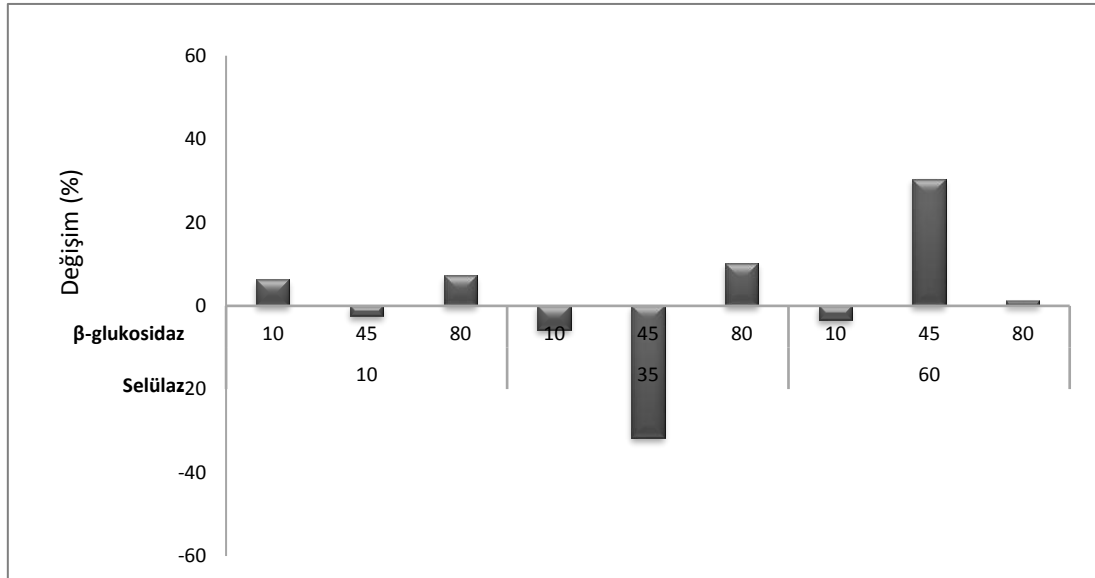


(b)

Şekil 4.22. Farklı enzim konsantrasyonlarında ham numunenin enzimatik hidrolizi sonrası ortalama BMP değerleri (a) ve BMP değerlerinin substrat kontrole göre değişimleri (b)



(a)



(b)

Şekil 4.23. Hidrodinamik kaviteasyon uygulanmış numunenin farklı enzim konsantrasyonlarında enzimatik hidrolizi sonrası ortalama BMP değerleri (a) ve BMP değerlerinin substrat kontrole göre değişimleri (b)

Maliyet açısından ekonomik hidrodinamik kavitasyon ön artırma koşullarında (%0 NaOH, 0,7 kavitasyon sayısı ve 90 dk. reaksiyon süresi) muamele edilen numuneye enzimatik hidroliz uygulaması sonrasında ölçülen toplam faz ortalama BMP değerleri ve substrat kontrole göre değişimleri sırasıyla Şekil 4.23 (a) ve (b)'de verilmiştir. Şekil 4.23.(a)'dan görüleceği üzere genel olarak substrat kontrole göre farklı konsantrasyonlarda enzim uygulanan numunelerde BMP değerlerinde artış gözlenmiştir.

Şekil 4.23.(a)'dan görüleceği üzere, hidrodinamik kavitasyon uygulanan numunenin enzimatik hidrolizi sonrası en düşük BMP değeri 215,45 mLCH<sub>4</sub>/gUKM olarak 35 FPU/grKM selüla ve 45 IU/grKM β-glukosidaz enzimlerinin kullanıldığı deneyden elde edilmiştir. Selüla enzimi miktarı 35 FPU/grKM değerinde sabit tutularak β-glukosidaz enzimi miktarı 45 IU/grKM'den 80 IU/grKM'ye artırıldığında BMP değeri %61,40 artarak 347,75 mLCH<sub>4</sub>/grUKM olarak ölçülmüştür. β-glukosidaz enzim miktarı 10 IU/grKM'ye düşürüldüğünde ise BMP değeri %37,92 artarak 297,17 mLCH<sub>4</sub>/grUKM değerine ulaşmıştır.

β-glukosidaz enzim miktarı 45 IU/grKM'de sabit tutularak selüla enzimi miktarı 35 FPU/grKM'den 10 FPU/grKM'ye düşürüldüğünde BMP değeri 307,49 mLCH<sub>4</sub>/grUKM olarak tespit edilmiş ve BMP değerinde %42,71 artış gözlenmiştir. Selüla enzim miktarı 60 FPU/grKM'ye çıkarıldığında ise 411,44 mLCH<sub>4</sub>/grUKM değeri ile maksimum BMP elde edilmiştir. Selüla enzim miktarı 10 FPU/grKM'de sabit tutularak β-glukosidaz enzimi miktarı 45 IU/grKM'den 80 IU/grKM'ye çıkarıldığında BMP değeri %10,02 artışla 338,31 mLCH<sub>4</sub>/grUKM olarak tespit edilmiştir. Minimum enzim yüklemesi olan 10 FPU/grKM selüla ve 10 IU/grKM β-glukosidaz kullanıldığında BMP değeri 335,38 mLCH<sub>4</sub>/grUKM olarak ölçülürken, maksimum enzim yüklemesinde ise (60 FPU/grKM selüla ve 80 IU/grKM β-glukosidaz) BMP değeri 319,45 mLCH<sub>4</sub>/grUKM olarak tespit edilmiştir. Minimum ve maksimum enzim yüklemelerinde ölçülen BMP değerleri birbirlerine yakındır.

Substrat kontrol için BMP değeri 315,37 mLCH<sub>4</sub>/grUKM ölçülmüştür (Şekil 4.23.(a)). Şekil 4.23.(b)'den görüleceği üzere en fazla artış, 60 FPU/grKM selüla ve 45 IU/grKM β-glukosidaz enzimlerinin kullanıldığı enzimatik hidroliz deneyinden elde edilmiş ve substrat kontrole göre %30,46 artış gözlenmiştir. 35 FPU/grKM selüla ve 45 IU/grKM β-glukosidaz enzimlerinin kullanıldığı ve minimum BMP elde edilen numunede ise substrat kontrole göre %31,68 azalma tespit edilmiştir.

Genel olarak elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde; maksimum selüla enzimi kullanımında elde edilen BMP miktarı daha yüksektir. Bununla birlikte, maksimum selüla enzimi kullanıldığında (60 FPU/grKM), β-glukosidaz enzim miktarınının 10 IU/grKM'den ve 45 IU/grKM'ye artırılmasıyla BMP değerinde artış gözlenirken daha fazla β-glukosidaz enzim ilavesi yapıldığında BMP değerinin azaldığı tespit edilmiştir.

#### 4.7. Hidrodinamik Kavitasyon ve Enzimatik Hidroliz Kombine Ön Arıtma Prosesinin Değerlendirilmesi

Enzimatik hidroliz, ön arıtma prosesine tabi tutulmamış ham numuneye ve maliyet açısından ekonomik hidrodinamik kavitasyon ön arıtma koşullarında (%0 NaOH, 0,7 kavitasyon sayısı ve 90 dk. reaksiyon süresi) muamele elde edilen numuneye uygulanmıştır. Ham numunenin ve hidrodinamik kavitasyon uygulanan numunenin enzimatik hidrolizi sonrası elde edilen  $\text{çKOİ}$ ,  $\text{çŞeker}$  ve BMP değerleri, enzim ilavesi yapılmayan substrat kontrol numunesinden elde edilen değerler ile karşılaştırılmış ve enzimatik hidrolizin ham numune ile hidrodinamik kavitasyon uygulanmış numune üzerindeki etkileri Bölüm 4.6'da tartışılmıştır.

Ham numunenin karakterizasyon analizleri sonucu  $\text{çKOİ}$  ve  $\text{çŞeker}$  konsantrasyonları sırasıyla 205,07 mg $\text{çKOİ}$ /grUKM ve 102,51 mg $\text{çŞeker}$ /grUKM olarak tespit edilmiştir (Bölüm 4.1). Hidrodinamik kavitasyon ön arıtma deneylerinde NaOH ilave edilmeden önce  $t=0$ 'da alınan numunelerin BMP değerleri tespit edilmiş ve ham numunenin ortalama BMP değeri 264,67 mL $\text{CH}_4$ /grUKM olarak hesaplanmıştır. Enzimatik hidrolizde, enzim ilavesi yapılmayan substrat kontrolden elde edilen  $\text{çKOİ}$ ,  $\text{çŞeker}$  ve BMP değerleri sırasıyla 751,91 mg $\text{çKOİ}$ /grUKM, 77,76 mg $\text{çŞeker}$ /grUKM ve 300,92 mL $\text{CH}_4$ /grUKM olarak belirlenmiştir. Maliyet açısından ekonomik hidrodinamik kavitasyon ön arıtma koşullarında yapılan deney sonunda elde edilen  $\text{çKOİ}$ ,  $\text{çŞeker}$  ve BMP değerleri sırasıyla, 155,52 mg $\text{çKOİ}$ /grUKM, 50,18 mg $\text{çŞeker}$ /grUKM ve 257,59 mL $\text{CH}_4$ /grUKM olarak tespit edilmiştir. Hidrodinamik kavitasyon ve enzimatik hidroliz proses kombinasyonu ile muamele edilen, ancak enzim ilavesi yapılmayan substrat kontrol numunesinin  $\text{çKOİ}$ ,  $\text{çŞeker}$  ve BMP değerleri ise sırasıyla 839,64 mg $\text{çKOİ}$ /grUKM, 40,14 mg $\text{çŞeker}$ /grUKM ve 315,37 mL $\text{CH}_4$ /grUKM olarak tespit edilmiştir. Ham numunenin  $\text{çKOİ}$ ,  $\text{çŞeker}$  ve BMP değerleri, enzimatik hidroliz ve hidrodinamik kavitasyon ve enzimatik hidroliz proses kombinasyonu ile muamele edilen substrat kontrol numunelerinin  $\text{çKOİ}$ ,  $\text{çŞeker}$  ve BMP değerleri ile karşılaştırıldığında,  $\text{çKOİ}$  ve BMP değerlerinin arttığı ve  $\text{çŞeker}$  konsantrasyonunun ise azaldığı tespit edilmiştir (Çizelge 4.15). Ham numune ve enzimatik hidroliz substrat kontrol numunesi arasındaki değişimin enzimatik hidroliz prosedürü gereği enzim ilavesi yapılmayan substrat kontrol numunesinin 72 saat reaksiyon süresi ve 50°C reaksiyon sıcaklığı koşullarında muamele edilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca, ham numune ve hidrodinamik kavitasyon ve enzimatik hidroliz proses kombinasyonu substrat kontrol numunesi arasındaki değişim ise kavitasyon etkisi (0,7 Cv ve 90 dk. reaksiyon süresi) ile enzimatik hidroliz prosedürü gereği enzim ilavesi yapılmayan substrat kontrol numunelerinin 72 saat reaksiyon süresi ve 50°C reaksiyon sıcaklığı koşullarında muamele edilmesinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle karşılaştırma yapılırken substrat kontrol numunesinden elde edilen sonuçlar baz alınmıştır.



Çizelge 4.15. Ham numune ve farklı ön arıtma prosesleri ile muamele edilen numunelerin çKOİ, çŞeker ve BMP değerleri

Numune Tanımı	çKOİ (mgçKOİ/grUKM)	çŞeker (mgçŞeker/grUKM)	BMP (mLCH <sub>4</sub> /grUKM)
Ham Numune	205,07	102,51	264,67
Hidrodinamik kavitasyon uygulanan numune (0,7 Cv, %0 NaOH ve 90 dk.)	155,52	50,18	257,59
Enzimatik hidroliz (substrat kontrol)	751,91	77,76	300,92
Hidrodinamik kavitasyon + Enzimatik hidroliz (substrat kontrol)	839,64	40,14	315,37

Hidrodinamik kavitasyon ve enzimatik hidroliz kombine ön arıtma prosesinin etkilerinin belirlenebilmesi amacıyla, hidrodinamik kavitasyon ön arıtma uygulanan numunelerin enzimatik hidrolizi sonrası elde edilen çKOİ, çŞeker ve BMP değerleri, ham numunenin enzimatik hidrolizi için hazırlanan substrat kontrol numunesi ile karşılaştırılmıştır. Farklı enzim konsantrasyonlarında, ham numune ve hidrodinamik kavitasyon uygulanan numuneye enzimatik hidroliz etkisi ile hidrodinamik kavitasyon ve enzimatik hidrolizin toplam etkisinin çKOİ temelinde karşılaştırılması Çizelge 4.16'de sunulmuştur.

Çizelge 4.16'dan görüleceği üzere, hidrodinamik kavitasyon ön arıtma ve enzimatik hidroliz kombinasyonu substrat kontrol çKOİ konsantrasyonu, enzimatik hidroliz substrat kontrol çKOİ konsantrasyonu ile karşılaştırıldığında %11,67 artış tespit edilmiştir. Bu artış, hidrodinamik kavitasyon ön arıtma prosesinden kaynaklanmaktadır.

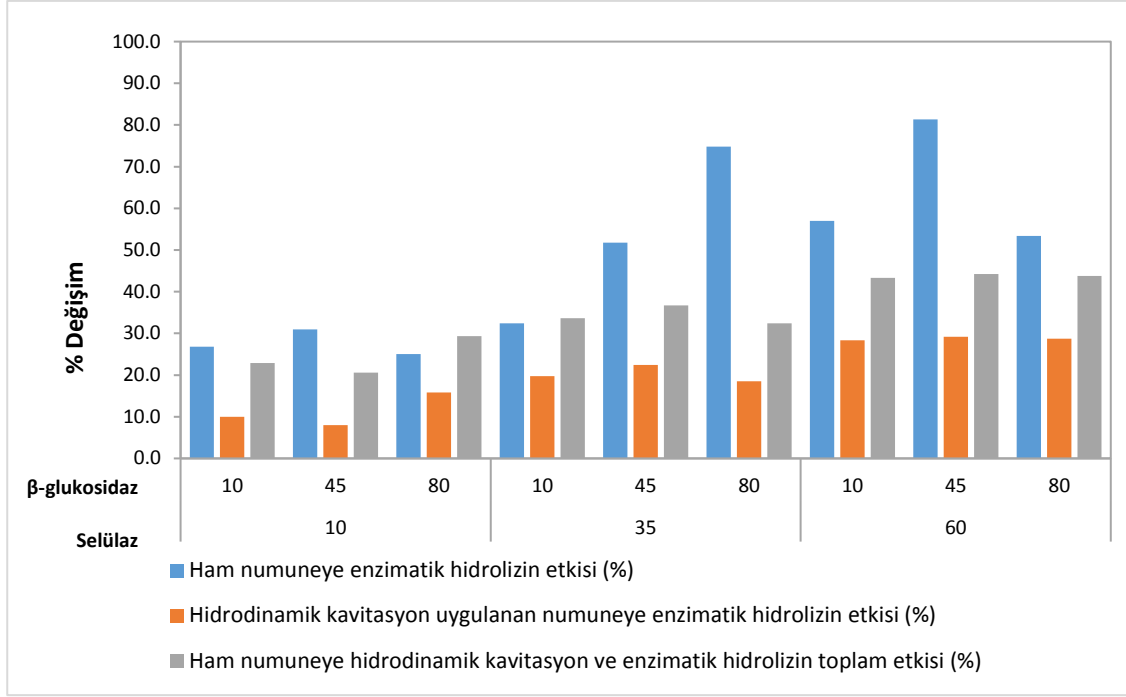
Hidrodinamik kavitasyon ön arıtma uygulanan numunelerin enzimatik hidrolizi sonrası elde edilen çKOİ konsantrasyonları, ham numunenin enzimatik hidrolizi için hazırlanan substrat kontrol numunesi ile karşılaştırıldığında çKOİ konsantrasyonlarında artış tespit edilmiştir. Hidrodinamik kavitasyon ve enzimatik hidroliz kombine ön arıtma prosesinde 60 FPU/grKM selüloz enzimi ve 10-45-80 IU/grKM β-glukosidaz enzim yüklemesi yapılan deneylerde enzimatik hidroliz substrat kontrolüne göre sırasıyla %43,28, %44,22 ve %43,77 artış sağlanmıştır. 10 FPU/grKM selüloz enzimi ve 10 IU/grKM β-glukosidaz enzimi kullanılan deneyde %22,85 artış sağlanırken, β-glukosidaz enzim miktarı 45 IU/grKM'ye çıkarıldığında elde edilen artış %20,60 olarak tespit edilmiştir. 80 IU/grKM β-glukosidaz enzim yüklemesi yapıldığında ise %29,30 artış sağlanmıştır.

Çizelge 4.16. Farklı enzim konsantrasyonlarında, ham numune ve hidrodinamik kaviteasyon uygulanan numuneye enzimatik hidroliz etkisi ile hidrodinamik kaviteasyon ve enzimatik hidrolizin toplam etkisinin  $\text{çKOİ}$  temelinde karşılaştırılması

Deney	Selülaaz (FPU/ grKM)	$\beta$ - Glukosidaz (IU/ grKM)	Enzimatik Hidroliz Sonunda Ölçülen $\text{çKOİ}$ (mg $\text{çKOİ}$ / gUKM)	Ham Numuneye Enzimatik Hidroliz Etkisi (%)	Hid.Kav.+ Enzimatik Hidroliz Sonunda Ölçülen $\text{çKOİ}$ (mg $\text{çKOİ}$ / gUKM)	Hidrodinamik Kaviteasyon Uygulanan Numuneye Enzimatik Hidrolizin Etkisi (%)	Hid.Kav.+ Enzimatik Hidroliz Toplam Etki (%)
1	35	45	1141,08	51,76	1028,07	22,44	36,73
2	60	10	1180,44	56,99	1077,37	28,31	43,28
3	35	80	1314,6	74,84	995,3	18,54	32,37
4	10	45	984,66	30,96	906,81	8,00	20,60
5	60	80	1153,21	53,37	1081,04	28,75	43,77
6	60	45	1363,3	81,31	1084,41	29,15	44,22
7	10	10	953,45	26,80	923,75	10,02	22,85
8	35	10	995,79	32,44	1005,1	19,71	33,67
9	10	80	940,14	25,03	972,23	15,79	29,30
Substrat Kontrol	0	0	751,91		839,64		11,67

Ham numuneye enzimatik hidroliz uygulanmasıyla (60 FPU/grKM selülaaz ve 45 IU/grKM  $\beta$ -glukosidaz enzimleri) substrat kontrole göre en fazla  $\text{çKOİ}$  artışı %81,31 olarak sağlanırken, hidrodinamik kaviteasyon uygulanan numuneye (0,7 Cv ve 90 dk. reaksiyon süresi) enzimatik hidroliz uygulanmasıyla (60 FPU/grKM selülaaz ve 45 IU/grKM  $\beta$ -glukosidaz enzimleri) substrat kontrole göre en fazla %29,15 artış gerçekleşmiştir.

Farklı enzim konsantrasyonlarında, ham numune ve hidrodinamik kaviteasyon uygulanan numuneye enzimatik hidroliz etkisi ile hidrodinamik kaviteasyon ve enzimatik hidrolizin toplam etkisinin  $\text{çKOİ}$  değerlerinin değişimine etkisi Şekil 4.24'de verilmiştir. Şekil 4.24'den görüleceği üzere genel olarak elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde,  $\text{çKOİ}$  konsantrasyonundaki en fazla değişim ham numuneye enzimatik hidroliz uygulanmasıyla elde edilmiştir. Hidrodinamik kaviteasyon uygulanan numunenin enzimatik hidrolizi sonrası elde edilen  $\text{çKOİ}$  konsantrasyonları substrat kontrol numunesine göre artmış olsa da ham numunenin enzimatik hidrolizi sonrası elde edilen  $\text{çKOİ}$  konsantrasyonlarına göre nispeten daha düşüktür. Hidrodinamik kaviteasyon ve enzimatik hidroliz kombine ön arıtma prosesinin etkisi ise, düşük selülaaz enzimi yüklemesinde  $\beta$ -glukosidaz enzim ilavesinin artırılması ile azalmış daha fazla  $\beta$ -glukosidaz enzim yüklemesi yapıldığında ise artmıştır. Düşük ve yüksek  $\beta$ -glukosidaz enzim yüklemesinde selülaaz enzim miktarının artırılması ile kombine ön arıtma prosesinin etkisi artmıştır. Ayrıca, yüksek selülaaz enzim yüklemesinde  $\beta$ -glukosidaz enzim miktarındaki artış çok fazla değişime neden olmamıştır.



Şekil. 4.24. Farklı enzim konsantrasyonlarında, ham numune ve hidrodinamik kavitasyon uygulanan numuneye enzimatik hidroliz etkisi ile hidrodinamik kavitasyon ve enzimatik hidrolizin toplam etkisinin  $\chi$ KOİ değerlerinin değişimine etkisi

Farklı enzim konsantrasyonlarında, ham numune ve hidrodinamik kaviteasyon uygulanan numuneye enzimatik hidroliz etkisi ile hidrodinamik kaviteasyon ve enzimatik hidrolizin toplam etkisinin çŞeker temelinde karşılaştırılması Çizelge 4.17’de sunulmuştur.

Çizelge 4.17. Farklı enzim konsantrasyonlarında, ham numune ve hidrodinamik kaviteasyon uygulanan numuneye enzimatik hidroliz etkisi ile hidrodinamik kaviteasyon ve enzimatik hidrolizin toplam etkisinin çŞeker temelinde karşılaştırılması

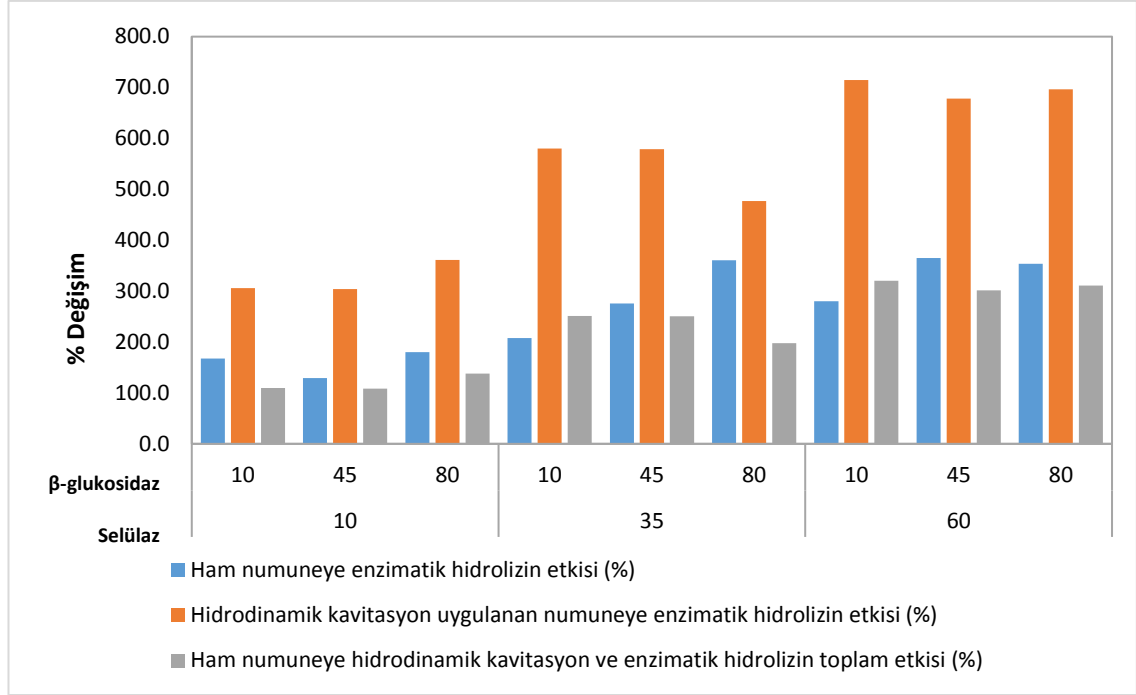
Deney	Selülaz (FPU/grKM)	$\beta$ -Glukosidaz (IU/grKM)	Enzimatik Hidroliz Sonunda Ölçülen çŞeker (mgçŞeker/gUKM)	Ham Numuneye Enzimatik Hidroliz Etkisi (%)	Hid.Kav.+Enzimatik Hidroliz Sonunda Ölçülen çŞeker (mgçŞeker/gUKM)	Hidrodinamik Kaviteasyon Uygulanan Numuneye Enzimatik Hidrolizin Etkisi (%)	Hid.Kav.+Enzimatik Hidroliz Toplam Etki (%)
1	35	45	291,99	275,50	272,43	578,70	250,35
2	60	10	295,51	280,03	327,03	714,72	320,56
3	35	80	358,33	360,82	231,54	476,83	197,76
4	10	45	178,38	129,40	162,3	304,33	108,72
5	60	80	352,63	353,49	319,81	696,74	311,28
6	60	45	361,65	365,08	312,44	678,38	301,80
7	10	10	208,02	167,52	162,89	305,80	109,48
8	35	10	239,42	207,90	273,08	580,32	251,18
9	10	80	218,08	180,45	185,18	361,34	138,14
Substrat Kontrol	0	0	77,76		40,14		-48,38

Çizelge 4.17’den görüleceği üzere, hidrodinamik kaviteasyon ön arıtma ve enzimatik hidroliz kombinasyonu substrat kontrol çŞeker konsantrasyonu, enzimatik hidroliz substrat kontrol çŞeker konsantrasyonu ile karşılaştırıldığında %48,38 azalma tespit edilmiştir. Bu azalmanın, hidrodinamik kaviteasyon ön arıtma prosesinden kaynaklanmaktadır.

Hidrodinamik kaviteasyon ön arıtma uygulanan numunelerin enzimatik hidrolizi sonrası elde edilen çŞeker konsantrasyonları, ham numunenin enzimatik hidrolizi için hazırlanan substrat kontrol numunesi ile karşılaştırıldığında çŞeker konsantrasyonlarında artış tespit edilmiştir. Hidrodinamik kaviteasyon ve enzimatik hidroliz kombine ön arıtma prosesinde 10 FPU/grKM selülaz enzimi ve 10 IU/grKM  $\beta$ -glukosidaz enzimi kullanılan deneyde ham numune substrat kontrol numunesine göre %109,48 artış sağlanırken,  $\beta$ -glukosidaz enzim miktarı değiştirilmeden selülaz enzim miktarı 35 FPU/grKM’ye çıkarıldığında %251,18 artış tespit edilmiştir. Selülaz enzim yüklemesi 60 FPU/grKM’ye artırıldığında ise %320,56 değeri ile maksimum artış gözlenmiştir. 10 FPU/grKM selülaz enzimi yüklemesi sabit tutularak  $\beta$ -glukosidaz enzim miktarı 10 IU/grKM’den 45 IU/grKM’ye çıkarıldığında %108,72 artış gerçekleşirken, 80 FPU/grKM’ye çıkarıldığında %138,14 artış tespit edilmiştir.

Ham numuneye enzimatik hidroliz uygulanmasıyla (60 FPU/grKM selüla ve 45 IU/grKM  $\beta$ -glukosidaz enzimleri) substrat kontrole göre en fazla çŞeker artışı %365,08 olarak sağlanırken, hidrodinamik kavitasyon uygulanan numuneye (0,7 Cv ve 90 dk. reaksiyon süresi) enzimatik hidroliz uygulanmasıyla (60 FPU/grKM selüla ve 10 IU/grKM  $\beta$ -glukosidaz enzimleri) substrat kontrole göre en fazla %714,72 artış gerçekleşmiştir.

Farklı enzim konsantrasyonlarında, ham numune ve hidrodinamik kavitasyon uygulanan numuneye enzimatik hidroliz etkisi ile hidrodinamik kavitasyon ve enzimatik hidrolizin toplam etkisinin çŞeker değerlerinin değişimine etkisi Şekil 4.25’de verilmiştir. Şekil 4.25’den görüleceği üzere genel olarak elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, çŞeker konsantrasyonundaki en fazla değişim hidrodinamik kavitasyon uygulanan numunenin enzimatik hidrolizinden sonra elde edilmiştir. Ham numunenin enzimatik hidrolizi sonrası elde edilen çŞeker konsantrasyonları, hidrodinamik kavitasyon uygulanan numunenin enzimatik hidrolizinden elde edilen çŞeker konsantrasyonlarına yakın olmasına rağmen, hidrodinamik kavitasyon uygulanan numunenin substrat kontrolünden elde edilen çŞeker konsantrasyonu ham numunenin substrat kontrolüne göre hidrodinamik kavitasyonun etkisiyle %48,38 azalmıştır. Bu nedenle hidrodinamik kavitasyon uygulanan numunenin enzimatik hidrolizinden elde edilen çŞeker konsantrasyonlarındaki değişimler daha yüksektir. Hidrodinamik kavitasyon ve enzimatik hidroliz kombine ön arıtma prosesinin etkisi ise düşük selüla enzim miktarlarında  $\beta$ -glukosidaz enzim miktarının artırılmasıyla değişmezken, daha fazla  $\beta$ -glukosidaz ilavesi ile artış elde edilmiştir. Düşük  $\beta$ -glukosidaz enzim miktarında ise selüla enzim miktarının artırılmasıyla kombine ön arıtma prosesinin etkisinde artış gözlenmiştir.



Şekil. 4.25. Farklı enzim konsantrasyonlarında, ham numune ve hidrodinamik kavitasyon uygulanan numuneye enzimatik hidroliz etkisi ile hidrodinamik kavitasyon ve enzimatik hidrolizin toplam etkisinin çŞeker değerlerinin değişimine etkisi

Farklı enzim konsantrasyonlarında, ham numune ve hidrodinamik kaviteasyon uygulanan numuneye enzimatik hidroliz etkisi ile hidrodinamik kaviteasyon ve enzimatik hidrolizin toplam etkisinin BMP temelinde karşılaştırılması Çizelge 4.18’de sunulmuştur.

Çizelge 4.18. Farklı enzim konsantrasyonlarında, ham numune ve hidrodinamik kaviteasyon uygulanan numuneye enzimatik hidroliz etkisi ile hidrodinamik kaviteasyon ve enzimatik hidrolizin toplam etkisinin BMP temelinde karşılaştırılması

Deney	Selüloz (FPU/grKM)	$\beta$ -Glukosidaz (IU/grKM)	Enzimatik Hidroliz Sonunda Ölçülen BMP (mLCH <sub>4</sub> /gUKM)	Ham Numuneye Enzimatik Hidroliz Etkisi (%)	Hid.Kav.+Enzimatik Hidroliz Sonunda Ölçülen BMP (mLCH <sub>4</sub> /gUKM)	Hidrodinamik Kaviteasyon Uygulanan Numuneye Enzimatik Hidrolizin Etkisi (%)	Hid.Kav.+Enzimatik Hidroliz Toplam Etki (%)
1	35	45	146,27	-51,39	215,45	-31,68	-28,40
2	60	10	238,28	-20,82	304,54	-3,43	1,20
3	35	80	191,43	-36,39	347,75	10,27	15,56
4	10	45	273,21	-9,21	307,49	-2,50	2,18
5	60	80	260,22	-13,53	319,45	1,29	6,16
6	60	45	232,67	-22,68	411,44	30,46	36,73
7	10	10	202,97	-32,55	335,38	6,35	11,45
8	35	10	185,83	-38,25	297,17	-5,77	-1,25
9	10	80	198,27	-34,11	338,31	7,27	12,42
Substrat Kontrol	0	0	300,92		315,37		4,80

Çizelge 4.18’den görüleceği üzere, hidrodinamik kaviteasyon ön arıtma ve enzimatik hidroliz kombinasyonu substrat kontrol BMP miktarı, enzimatik hidroliz substrat kontrol BMP miktarı ile karşılaştırıldığında %4,80 artış tespit edilmiştir. Bu artışın, hidrodinamik kaviteasyon ön arıtma prosesinden kaynaklanmaktadır.

10 FPU/grKM selüloz ve 45 IU/grKM  $\beta$ -glukosidaz enzimlerinin kullanıldığı enzimatik hidroliz koşullarında; hidrodinamik kaviteasyon ve enzimatik hidroliz kombine ön arıtma prosesi sonrası elde edilen BMP değeri, ham numunenin enzimatik hidrolizi için hazırlanan substrat kontrol numunesinden elde edilen BMP değeri ile karşılaştırıldığında, substrat kontrole göre %2,18 artış tespit edilmiştir.  $\beta$ -glukosidaz enzim miktarı sabit tutularak (45 IU/grKM), selüloz enzim miktarının 35 FPU/grKM ve 60 FPU/grKM’ye çıkarılmasıyla BMP miktarında sırasıyla %28,40 azalma ve %36,73 artış gözlenmiştir. Selüloz enzim miktarı 60 FPU/grKM’de sabit tutularak, 10 IU/grKM  $\beta$ -glukosidaz enzimi kullanıldığında hidrodinamik kaviteasyon ve enzimatik hidroliz kombine ön arıtma prosesi sonrası elde edilen BMP değeri, ham numunenin enzimatik hidrolizi için hazırlanan substrat kontrol numunesinden elde edilen BMP değeri ile karşılaştırıldığında, substrat kontrole göre %1,20 artış ve  $\beta$ -glukosidaz enzim miktarı 80 IU/grKM’ye çıkarıldığında ise %6,16 artış tespit edilmiştir. 10 FPU/grKM selüloz ve 10 IU/grKM  $\beta$ -glukosidaz enzim miktarlarının kullanıldığı enzimatik hidroliz koşullarında, hidrodinamik kaviteasyon ve enzimatik hidroliz kombine ön arıtma prosesi sonrası elde

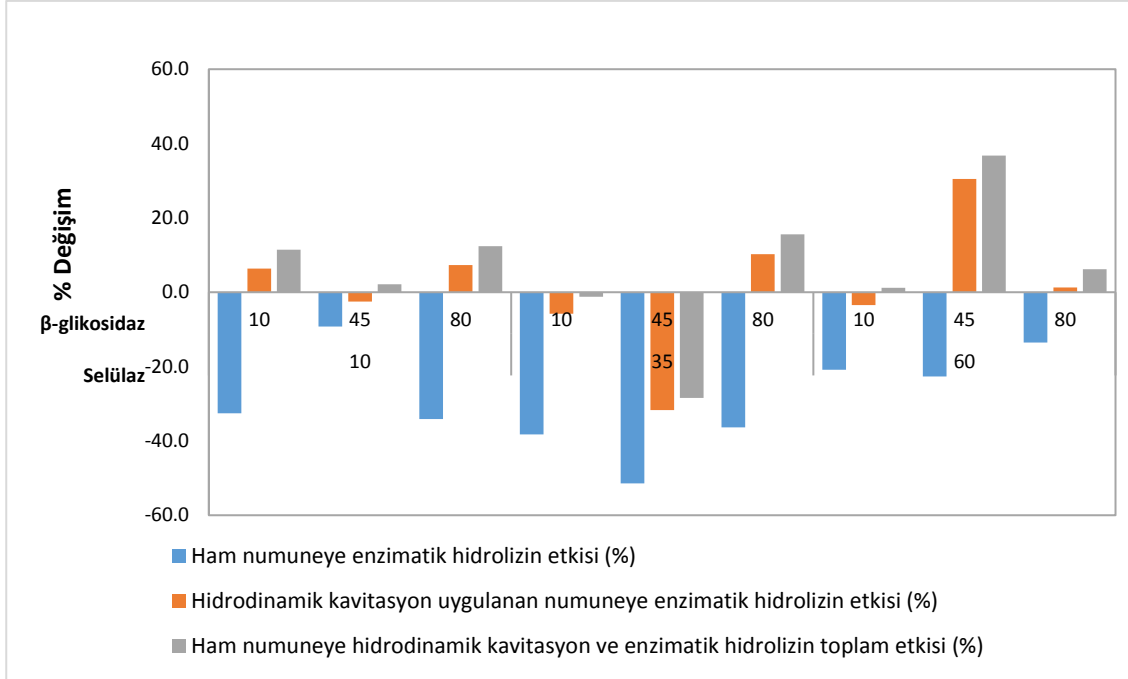
edilen BMP değeri, ham numunenin enzimatik hidrolizi için hazırlanan substrat kontrol numunesinden elde edilen BMP değeri ile karşılaştırıldığında, substrat kontrole göre %11,45 artış ve  $\beta$ -glukosidaz enzim miktarı 80 IU/grKM'ye çıkarıldığında ise %12,42 artış gözlenmiştir.

Farklı enzim konsantrasyonlarında yapılan enzimatik hidroliz deneylerinde substrat kontrole göre en düşük azalma %9,21 ile 10 FPU/grKM selüloz ve 45 IU/grKM  $\beta$ -glukosidaz enzimlerinin uygulanması ile elde edilirken, hidrodinamik kaviteasyon uygulanan numuneye (0,7 Cv ve 90 dk reaksiyon süresi) farklı enzim konsantrasyonlarında uygulanan enzimatik hidroliz deneylerinde substrat kontrole göre en fazla artış %30,46 ile 60 FPU/grKM selüloz ve 45 IU/grKM  $\beta$ -glukosidaz enzimlerinin uygulanması ile elde edilmiştir.

Farklı enzim konsantrasyonlarında, ham numune ve hidrodinamik kaviteasyon uygulanan numuneye enzimatik hidroliz etkisi ile hidrodinamik kaviteasyon ve enzimatik hidrolizin toplam etkisinin BMP değerlerinin değişimine etkisi Şekil 4.26'da verilmiştir. Şekil 4.26'dan görüleceği üzere genel olarak elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, farklı enzim konsantrasyonlarında gerçekleştirilen enzimatik hidroliz deneyleri sonunda ölçülen BMP değerlerinde substrat kontrole göre azalma gerçekleşmiştir ve enzimatik hidroliz etkisi negatif sonuçlanmıştır. Bununla birlikte, hidrodinamik kaviteasyon uygulanan numunenin farklı enzim konsantrasyonlarında gerçekleştirilen enzimatik hidroliz deneyleri sonunda ölçülen BMP değerleri ise enzimatik hidroliz substrat kontrol numunesinin BMP değerine göre artmıştır ve kaviteasyon uygulamasının pozitif etkisi ortaya çıkmıştır. Hidrodinamik kaviteasyon ve enzimatik hidroliz kombine ön arıtma prosesinde düşük ve yüksek  $\beta$ -glukosidaz enzim miktarlarında selüloz enzim miktarındaki artış BMP'nin olumsuz etkilenmesine neden olmaktadır. Yüksek selüloz ve orta düzey  $\beta$ -glukosidaz enzim miktarlarında hidrodinamik kaviteasyon ön arıtma ve enzimatik hidroliz kombinasyonunun en yüksek BMP verimi ile sonuçlandığı gözlenmiştir.

Literatürde sera atıklarına hidrodinamik kaviteasyon ve enzimatik hidroliz kombine ön arıtma prosesi uygulanarak, çKOİ, çŞeker ve BMP değişimlerinin incelendiği herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Bu nedenle bu tez kapsamında elde edilen bulgular, yakın içerikteki literatürde mevcut diğer çalışmalarla karşılaştırılmıştır.





Şekil. 4.26. Farklı enzim konsantrasyonlarında, ham numune ve hidrodinamik kaviteasyon uygulanan numuneye enzimatik hidroliz etkisi ile hidrodinamik kaviteasyon ve enzimatik hidrolizin toplam etkisinin BMP değerlerinin değişimine etkisi

Romano vd (2009), *Jose Tall* buğday otuna enzimatik hidroliz uygulamışlardır. Selülaz, hemiselülaz ve β-glukosidaz enzimlerinin etkisinin incelendiği çalışmada, ağırlıkça % 85 Celluclast 1.5L (selülaz) ve % 15 Novozyme 188 (β-glukosidaz) karışımı ile Novozyme 342 (selülaz ve hemiselülaz) enzimlerini uygulamışlardır. Enzimatik hidroliz deneyleri 10 gUKM/L numuneye 25 mg/gUKM enzim ilavesi yapılarak 50°C reaksiyon sıcaklığında 7 gün sürdürülmüştür. Enzimatik hidroliz deneyi sonunda %85 Celluclast 1.5L (selülaz) ve % 15 Novozyme 188 (β-glukosidaz) karışımı kullanılan numunenin çKOİ konsantrasyonunda enzim ilavesi yapılmayan kontrol numunesine göre %94 ve Novozyme 342 (selülaz ve hemiselülaz) kullanılan numunenin çKOİ konsantrasyonu ise kontrol numunesine göre %31 artmıştır. Bu tez kapsamında çKOİ konsantrasyonlarında gözlenen artma Romano vd (2009) tarafından yapılan çalışma ile aynı eğilimdedir.

Hamzah vd (2011), yağlı hurma ağacının boş meyve liflerine NaOH ön arıtma sonrası selülaz ve β-glukosidaz enzimlerinin kombinasyonu ile enzimatik hidroliz uygulamışlardır. Çalışmada, boş meyve lifleri; 80°C sıcaklıkta saf suda 60 dk. bekletilmiş ve daha sonra 200 ml, 2,5 mol/L NaOH ilave edilerek 121°C'de 15 dk. otaklavlanmıştır. Ön arıtma sonrası numuneye 5:1, 2:1, 1:2, 1:1 ve 1:5 (w/w) oranlarında selülaz ve β-glukosidaz enzimleri ilave edilerek enzimatik hidroliz gerçekleştirilmiş ve enzimatik hidroliz sonrasında glikoz konsantrasyonlarını belirlemişlerdir. Maksimum glikoz konsantrasyonu 5:1 selülaz ve β-glukosidaz oranında elde edilmiştir. Yüksek β-glukosidaz ilavesinde ise (1:5) en düşük glikoz konsantrasyonu elde edilmiştir. Bu tez kapsamında enzimatik hidroliz deneyleri sonunda en yüksek çŞeker konsantrasyonu yüksek selülaz enzim miktarı kullanılan deneyde gözlenmiştir. Bu bulgu, Hamzah vd (2011) tarafından yapılan çalışma ile tutarlıdır.

Ziemiński vd (2012), şerbetçiotu posası ve şeker pancarı posasından metan üretimine enzimatik hidrolizin etkisini araştırmışlardır. Enzimatik hidroliz öncesi numuneler 0,25 cm boyutuna küçültülmüştür. %10 (w/v) katı madde oranında hazırlanan numune-su karışımına 0,03 ve 0,75 FPU/gKM aralığında değişen enzim dozlarının ilavesiyle enzimatik hidroliz 50°C'de gerçekleştirilmiştir. 24 saat aralıklarla indirgen şeker ve pH ölçümleri yapılmıştır. Celustar XL (endoglukonaz, ksilanaz) ve Agropect pomace (pektinaz), Optimash VR (ksilanaz, endoglukonaz) ve Agropect pomace (pektinaz) enzimlerinin sinerjik etkisinin belirlenebilmesi için 1:0, 1:1, 2:1 ve 3:1 oranlarında karıştırılmıştır. Enzimatik hidroliz sonunda indirgen şeker konsantrasyonları enzim ilavesi olmayan substrat kontrole göre karşılaştırılmıştır. Enzim karışımlarının etkili kompozisyonu bu temele dayanarak seçilmiştir. Bir sonraki adımda hem bu karışımın dozu hem de hidroliz süresi optimize edilmiştir. Enzimatik hidroliz deneyi 50°C'de 8 gün devam ettirilmiştir. En yüksek dereceli hidroliz Celustar XL ve Agropect pomace enzim karışımı ile 3:1 oranında elde edilmiştir. Şeker pancarı posasına 0,15 FPU/gKM enzim dozu ilavesiyle indirgen şeker konsantrasyonunda kontrol numunesine göre %88,9 artış sağlanmıştır. Enzim dozu 0,75 FPU/gKM'ye yükseltildiğinde ise indirgen şeker konsantrasyonunda %24,5 artış elde edilmiştir. 0,15 FPU/gKM enzim dozunda elde edilen KOİ konsantrasyonu ise substrat kontrole göre %10 artmıştır. Aynı şekilde şerbetçi otu posasının 0,15 FPU/gKM enzim dozunda indirgen şeker konsantrasyonunda kontrol numunesine göre %59,4 artış sağlanırken, enzim dozu 0,75 FPU/gKM'ye yükseltildiğinde ise %18 artış gerçekleşmiştir. 0,15 FPU/gKM enzim dozunda elde edilen KOİ konsantrasyonu ise substrat kontrole göre %4 artmıştır. 3:1 (w/v) oranında Celustar XL ve Agropect pomace enzim karışımı ile 0,15 FPU/gKM enzim dozunda %10 (w/v) katı madde konsantrasyonunda 24 saat enzimatik hidroliz sonunda elde edilen numune metan miktarının tespit edilmesi için kullanılmıştır. Şeker pancarı posası ve şerbetçi otu posasının enzimatik hidrolizi sonrasında elde edilen numuneden üretilen biyogaz miktarı kontrol numunelerine göre sırasıyla %19 ve %13 artmıştır. Bu tez kapsamında ham numuneye farklı konsantrasyonlarda selüloz ve β-glukosidaz enzimlerinin uygulanmasıyla elde edilen BMP değerlerinde substrat kontrol numunesine göre azalma gerçekleşmiş, ancak hidrodinamik kaviteasyon uygulanan numuneye farklı konsantrasyonlarda selüloz ve β-glikosidaz enzimlerinin uygulanmasıyla elde edilen BMP değerleri ham numune enzimatik hidrolizi için hazırlanan substrat kontrol numunesi ile karşılaştırıldığında, 10 FPU/gKM selüloz ve 80 IU/gKM β-glukosidaz enzim yüklemesi yapılan deneyde %12,42, 60 FPU/gKM selüloz ve 45 IU/gKM β-glukosidaz enzim yüklemesi yapılan deneyde %36,73 artış tespit edilmiştir. Bu tez kapsamında belirtilen enzim yüklemelerinde elde edilen metan miktarındaki artış, Ziemiński vd (2012) tarafından elde edilen değerlere yakındır.

El-Mashad (2015), dallı darıya NaOH ön arıtma ve enzimatik hidroliz kombinasyonunu uygulayarak metan üretim miktarını incelemiştir. Dallı darı numunesi 10:1 sıvı:katı oranında, %1 (w/v) NaOH çözeltisinde 50°C'de 12 saat su banyosunda bekletilmiştir. Enzimatik hidroliz Celluclast® 1,5 L (selüloz) ve Novozyme® 188 (selobiyaz) enzimlerinin 35 FPU:61,5 CBU oranında ilavesiyle gerçekleştirilmiştir. Ön arıtma uygulanmayan ham dallı darı numunesinden elde edilen indirgen şeker konsantrasyonu 45,8 mg/gTKM iken NaOH ön arıtma uygulanmasıyla elde edilen indirgen şeker konsantrasyonu 285,9 mg/gTKM'ye ulaşmıştır. NaOH ön arıtma uygulanmış dallı darıya 50 FPU:61,5 CBU enzim ilavesi yapıldığında ise indirgen şeker konsantrasyonu 464,4 mg/gTKM olarak tespit edilmiş ve ön arıtma uygulanan numuneye

göre %524, ham numuneye göre %914 artış sağlanmıştır. Ham dallı darı numunesinden elde edilen metan miktarı 197,39 mL/gUKM olarak tespit edilirken, ham numuneye enzimatik hidroliz uygulanması sonucu metan miktarı %39 artarak 274,28 mL/gUKM olarak ölçülmüştür. NaOH ön arıtma yapılan numuneden elde edilen metan miktarı 255,35 mL/gUKM iken, ön arıtma uygulanan numunenin enzimatik hidrolizi sonucu metan miktarı %46 artarak 373,03 mL/gUKM olarak tespit edilmiştir. Bu tez kapsamında ham numunenin ve hidrodinamik kaviteasyon uygulanan numunenin enzimatik hidrolizi sonrası çŞeker konsantrasyonlarında substrat kontrol numunelerine göre maksimum %365,08 ve %714,72 artış tespit edilmiştir. Ancak, ham numuneye enzimatik hidroliz uygulanması BMP'yi olumsuz etkilese de hidrodinamik kaviteasyon uygulanan numunenin enzimatik hidrolizi sonrası elde edilen BMP değerlerinde substrat kontrol numunesine göre genel olarak artış tespit edilmiş olup, substrat kontrole göre maksimum %30,46 artış sağlanmıştır. Ham numune ve ön arıtma uygulanan numunenin enzimatik hidrolizi sonrası çŞeker konsantrasyonundaki artış ve ön arıtma yapılan numunenin enzimatik hidrolizi sonrası elde edilen metan miktarındaki artış, El-Mashad (2015) tarafından yapılan çalışma ile benzerlik göstermektedir.

Schroyen vd (2015), çeşitli lignoselülozik biyokütleler üzerinde enzimatik hidrolizin etkilerini inceledikleri çalışmalarında lakkaz (2 U/gr substrat) ve çok yönlü peroksidaz (1,5 U/gr substrat) enzimlerini kullanmışlardır. Enzim ilavesi yapılmayan substrat kontrol numuneleri 30°C'de 0, 6 ve 24 saat süre ile enzimatik hidrolizin gerçekleştiği numuneler ise 6 ve 24 saat süre ile 60 rpm'de inkübe edilmiştir. Mısır koçanının 6 saat enzimatik hidrolizi sonunda elde edilen metan miktarı (238,4 NI/kg UKM) kontrol numunesine (191,7 NI/kg UKM) göre %24,4 artarken 24 saatin sonunda elde edilen metan miktarı (223,6 NI/kg UKM) kontrol numunesine (288,4 NI/kg UKM) göre %22,5 azalmıştır. 6 saat reaksiyon süresi sonunda buğday samanının metan miktarı 250,5 NI/kg UKM olarak ölçülmüş olup, kontrol numunesine (223 NI/kg UKM) göre %12,3 artış gerçekleşmiştir. 24 saatin sonunda ise metan miktarı 199,6 NI/kg UKM olarak ölçülmüş ve kontrol numunesine göre (234,3 NI/kg UKM) %14,8 azalmıştır. En yüksek metan miktarı mısır silajından elde edilmiştir. 6 saat enzimatik hidroliz sonunda metan miktarı 354,8 NI/kg UKM olarak ölçülmüş ve kontrol numunesine (393,3 NI/kg UKM) göre %9,8 azalma gerçekleşmiştir. 24 saat enzimatik hidroliz sonunda ise kontrol numunesinin metan miktarı 448,7 NI/kg UKM olarak ölçülmüş olup enzimatik hidroliz sonrası %42,2 azalma ile metan miktarı 259,5 NI/kg UKM olarak tespit edilmiştir. Bu tez kapsamında sera atıkları ham numunesine 60 FPU/gKM selüloz ve 10 IU/gKM  $\beta$ -glukosidaz enzim yüklemesi yapıldığında 72 saat hidroliz süresinin sonunda substrat kontrole göre %20,82, 60 FPU/gKM selüloz ve 80 IU/gKM  $\beta$ -glukosidaz enzim yüklemesi yapıldığında %13,53, 35 FPU/gKM selüloz ve 80 IU/gKM  $\beta$ -glukosidaz enzim yüklemesi yapıldığında ise %36,39 azalma tespit edilmiştir. Bu bulgular, Schroyen vd (2015) tarafından yapılan çalışmada elde edilen bulgular ile benzerlik göstermektedir.

Pérez-Rodríguez vd (2016), şaraplık üzüm budama atıkları ve mısır koçanına enzimatik hidroliz ve ultrases ön arıtma yöntemlerini ayrı ayrı ve kombine olarak uygulayarak biyogaz üretim verimini incelemişlerdir. Utrases ön arıtma prosesinde numuneler 62,5 sn 150, 450 ve 750 W ultrasonik güce maruz bırakılmıştır. Enzimatik hidroliz ise numunelere 0,2 U/g Ultraflo®L ilavesi yapılarak 150 rpm karıştırma hızı, 40°C reaksiyon sıcaklığı ve 3 saat reaksiyon süresinde gerçekleştirilmiştir. Ultrasonik ve enzimatik ön arıtma proses kombinasyonu sonrasında numunelerin BMP değerleri

ölçülmüştür. 37 gün süreyle gerçekleştirilen BMP testi sonucunda hiçbir ön arıtma işlemine maruz kalmayan şaraplık üzüm budama atıkları ve mısır koçanından elde edilen metan miktarları sırasıyla, 129,2 LCH<sub>4</sub>/kgUKM ve 254,2 LCH<sub>4</sub>/kgUKM olarak tespit edilmiştir. Sadece enzimatik hidroliz uygulanan şaraplık üzüm budama atıklarından elde edilen metan miktarı 206,4 LCH<sub>4</sub>/kgUKM olarak ölçülmüş ve ham numuneye göre %59,8 artış sağlanmıştır. Aynı şekilde mısır koçanına enzimatik hidroliz uygulanmasıyla ham numuneye göre %14,6 artış sağlanarak BMP miktarı 291,4 LCH<sub>4</sub>/kgUKM olarak belirlenmiştir. Şaraplık üzüm budama atıklarına 150W ultrasonik güçte ön arıtma uygulanmasıyla elde edilen metan miktarı 47,3 LCH<sub>4</sub>/kgUKM iken uygulanan gücün 750W'ye çıkarılması ile bu değer 50,6 LCH<sub>4</sub>/kgUKM'ye yükselmiştir. Ancak, ham şaraplık üzüm budama atıkları numunesinden elde edilen metan miktarı ile karşılaştırıldığında elde edilen metan miktarında %60,8 azalma tespit edilmiştir. Benzer şekilde mısır koçanına ultrases uygulanması metan üretiminde artış sağlamamış olup, 750 W ultrasonik güçte 242,9 LCH<sub>4</sub>/kgUKM metan elde edilmiş ve ham numuneye göre %4,6 azalma gerçekleşmiştir. Ultrasesin biyokütle üzerinde yarattığı etki; ultrasese maruz kalan şaraplık üzüm budama atıkları ve mısır koçanının lignoselülozik fraksiyonlarının kompozisyon profilini büyük ölçüde değiştirmese de ultrasesin ligninin taşınmasına neden olduğu, ultrases tarafından tahrik edilen ligninin yer değiştirmesinin, anaerobik parçalanmayı bloke eden bir kalkan oluşturmuş olabileceği şeklinde açıklanmıştır. Kombine ultrases (750 W, 62,5 sn.) ve enzimatik hidroliz ön arıtma, hem ham hem de ultrases ile muamele edilmiş şaraplık üzüm budama atıkları ve mısır koçanı ile hidrolize mısır koçanının anaerobik parçalanmasıyla elde edilen sonuçları iyileştirirken hidrolize şaraplık üzüm budama atıkları ile ilgili olarak negatif sonuç vermiştir. Kombine ön arıtmadan en yüksek metan miktarı 299,6 LCH<sub>4</sub>/kgUKM ile mısır koçanından elde edilmiştir. Ultrases ve enzimatik hidroliz kombine ön arıtımında ham numuneye göre %41,8 (şaraplık üzüm budama atıkları) ve %17,9 (mısır koçanı) artış sağlanmıştır. Ultrases ile muamele edilen şaraplık üzüm budama atıkları ve mısır koçanından elde edilen sonuçlar baz alındığında ise kombine ön arıtmanın etkisi daha belirgin olarak tespit edilmiş ve elde edilen metan miktarında sırasıyla %262,2 ve %23,3 artış sağlanmıştır. Sadece enzimatik hidroliz uygulanan mısır koçanından elde edilen metan miktarı ile kombine ön arıtmadan elde edilen metan miktarı karşılaştırıldığında %2,8 artış tespit edilmiştir. Ultrases ve enzimatik hidroliz kombine prosesi, hidrolize şaraplık üzüm budama atıklarından elde edilen metan miktarını aşmamış olup elde edilen metan miktarı 183,1 LCH<sub>4</sub>/kgUKM olarak tespit edilmiş ve hidrolize şaraplık üzüm budama atıklarına göre %11,3 azalma gerçekleşmiştir. Bu tez kapsamında sera atıklarına hidrodinamik kaviteasyon ön arıtma prosesinin BMP üzerinde genel olarak olumsuz etkisi olduğu tespit edilmiştir. 0,7 kaviteasyon sayısı ve 90 dk. reaksiyon süresi koşulunda gerçekleştirilen ön arıtma sonrası elde edilen BMP değeri 257,59 olup, ham numuneye göre %6,90 azalma gerçekleşmiştir. Bu bulgu, Pérez-Rodríguez vd (2016) tarafından mısır koçanına ultrases uygulaması ile elde edilen BMP değişimiyle benzerlik göstermektedir. Hidrodinamik kaviteasyon uygulanan numunenin enzimatik hidrolizi (60 FPU/gKM selülaz ve 45 IU/gKM β-glukosidaz) sonrası, ham numune enzimatik hidrolizi için hazırlanan substrat kontrole göre maksimum %36,73 artış gerçekleşmiştir. Bu bulgu, Pérez-Rodríguez vd (2016) tarafından şaraplık üzüm budama atıklarına ultrases ve enzimatik hidroliz kombine ön arıtma sonrası elde edilen BMP değişimine yakındır.

#### 4.8. Ön Arıtma Prosesleri Sonrasında Elde Edilen Katı Faz Karakteristiği

Ham sera atıkları numunesi, hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma ile muamele edilen numuneler, enzimatik hidroliz ile muamele edilen numuneler ve hidrodinamik kavitasyon ön arıtma ve enzimatik hidroliz kombinasyonu ile muamele edilen numunelerin bağ karakterizasyonu değişimi Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) yöntemi ve yüzey özelliklerinin değişimi taramalı elektron mikroskop (TEM) kullanılarak incelenmiştir.

##### 4.8.1. Ön arıtma prosesleri sonrasında elde edilen katı faz FTIR sonuçları

Hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtmanın, enzimatik hidrolizin ve hidrodinamik kavitasyon ön arıtma ve enzimatik hidroliz kombinasyonunun lignoselülozik materyal yüzeyi üzerindeki etkilerinin incelenmesi amacıyla ham numune ve ön arıtma ile muamele edilmiş numunelerdeki bağ karakterizasyonunun değişimi FTIR ile incelenmiştir. Ham sera atıkları numunesi (1), etkili kavitasyon sayısı proses koşullarında (hidrodinamik kavitasyon; %0 NaOH konsantrasyonu, 0,6 kavitasyon sayısı, 300 dk. reaksiyon süresi) muamele edilen numune (2), maksimum proses koşullarında (hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma; %1 NaOH konsantrasyonu, 0,6 kavitasyon sayısı, 300 dk. reaksiyon süresi) muamele edilen numune (3), maliyet açısından ekonomik ve maksimum BMP üretimi amacıyla yapılan optimizasyon koşulunda (hidrodinamik kavitasyon; %0 NaOH konsantrasyonu, 0,7 kavitasyon sayısı, 90 dk. reaksiyon süresi) muamele edilen numune (4), maksimum BMP üretimi amacıyla yapılan optimizasyon koşulunda (hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma; %0,44 NaOH konsantrasyonu, 0,7 kavitasyon sayısı, 180 dk. reaksiyon süresi) muamele edilen numune (5) için FTIR spektrumları Şekil 4.27 (a) ve (b)'de sunulmuştur. Ham numunenin maksimum enzim yüklemesi (enzimatik hidroliz; 60 FPU/gKM selüloz ve 80 IU/gKM  $\beta$ -glukosidaz) ile muamele edildiği numune (6), ham numunenin minimum enzim yüklemesi (enzimatik hidroliz; 10 FPU/gKM selüloz ve 10 IU/gKM  $\beta$ -glukosidaz) ile muamele edildiği numune (7), maliyet açısından ekonomik olan optimizasyon koşullarında hidrodinamik kavitasyon ön arıtma uygulanan numunenin maksimum enzim yüklemesi (60 FPU/gKM selüloz ve 80 IU/gKM  $\beta$ -glukosidaz) ile muamele edildiği numune (8) ve maliyet açısından ekonomik olan optimizasyon koşullarında hidrodinamik kavitasyon ön arıtma uygulanan numunenin minimum enzim yüklemesi (10 FPU/gKM selüloz ve 10 IU/gKM  $\beta$ -glukosidaz) ile muamele edildiği numune (9) için FTIR spektrumları Şekil 4.28 (a) ve (b)'de verilmiştir. Ayrıca, Şekil 4.27 ve 4.28'de verilmiş olan 2, 3, 4, 5 ve 6, 7, 8 ve 9 numaralı numune spektrumlarının ham numune spektrumu ile yapılan karşılaştırmaları sırasıyla Çizelge 4.19 ve Çizelge 4.20'de sunulmuştur.

Selüloz, hemiselüloz, lignin ve karbonhidratların kimyasal yapılarındaki değişiklikleri gözlemek için FTIR verileri kullanılmış olup, Şekil 4.27 (a) ve (b) ile 4.28 (a) ve (b)'de verilen grafiklerden ham numune, hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma, enzimatik hidroliz ve hidrodinamik kavitasyon ön arıtma ve enzimatik hidroliz kombinasyonu ile muamele edilmiş numunelerin spektral profilleri ve bantların nispi yoğunluklarının genel olarak benzerlik gösterdiği, bununla birlikte belirli yapılarda gözlenen spektral profillere ait yoğunluklarda düşük düzeyde de olsa yoğunluk değişiminin olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge. 4.19. Hidrodinamik kavitasyon ön arıtma ve hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma ile muamele edilen FTIR spektrumlarının ham numune ile karşılaştırılması

Dalga Boyu (cm <sup>-1</sup> )	İlgili Bölge	Etkili Kavitasyon Sayısı ile Hidrodinamik Kavitasyon (2)	Maksimum Proses Koşullarında Hidrodinamik Kavitasyon (3)	Hidrodinamik Kavitasyon (Maliyet Optimizasyonu) (4)	Hidrodinamik Kavitasyon Destekli NaOH Ön Arıtma (Maksimum BMP Optimizasyonu) (5)
490	Literatürde mevcut değil	++	+	++	+
650	Literatürde mevcut değil	++	++	+++	++
780	Literatürde mevcut değil	++	+++	++	++
810-830	Literatürde mevcut değil	++	+++	++	++
890-900	β glukosidik bağlar (Chen vd 2015, Liu vd 2015).	++	++	+	++
910-940 (920)	Selüloz ve hemiselülozdaki glikozidik bağlar (Xu vd 2013).	++	+++	+	++
970	Selülozdaki C-O titreşimi (Xu vd 2013).	+	+	+	+
1043	Guaiacyl tür için düzlemsel aromatik C-H deformasyonu (Xu vd 2016).	+	+	+	+
1190-1120	1200: O-H eğilmesi (Xu vd 2013). 1215: C-C +C-O gerilimi (Kubo ve Kadla 2005, Ma vd 2014).	+	++	+	+
1425-1440	1425: Aromatik halka gerilimiyle düzlemsel C-H deformasyonu (lignin) (Kubo ve Kadla 2005, Xu vd 2013). 1440: Selüloz, hemiselüloz ve lignindeki O-H düzlemsel eğilmesi (Xu vd 2013).	+++	+++	+++	+++
1710-1740	Ligninle ilişkili karbonil grupların gerilmesi, polisakaritlerin asetil, glukuronik asit ve ferulik ester gruplarına ayrılması (Ma vd 2014, He vd 2015, Liu vd 2015, Amnuaycheewa vd 2016).	++	++	+	++

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

Çizelge 4.19’da hidrodinamik kavitasyon ön arıtma ve hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma ile muamele edilen numunelerin FTIR spektrumlarının ham numune ile karşılaştırılması verilmiştir. Bağ değişiminde gözlenen değişimler ağırlıklı (+:en az ve ++++: en çok) olarak karşılaştırılmıştır. Şekil 4.27.(a)’da ham sera atığı, hidrodinamik kavitasyon ön arıtma ve hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma ile muamele edilen numunelerin FTIR spektrumları 0-4000  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında incelenmesine rağmen bağ karakterizasyondaki değişimin 0-1800  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında yoğun olduğu gözlenmiş ve bu dalga boyu aralığı Şekil 4.27.(b)’de sunulmuştur.

Çizelge 4.19’dan görüleceği üzere numunenin bağ karakteristiğinde gözlenen en fazla değişim, maksimum proses koşullarında (hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma; %1 NaOH konsantrasyonu, 0,6 kavitasyon sayısı, 300 dk. reaksiyon süresi) muamele edilen numunede (3) gözlenirken en az değişim ise maliyet açısından ekonomik ve maksimum BMP üretimi amacıyla yapılan optimizasyon koşulunda (hidrodinamik kavitasyon; %0 NaOH konsantrasyonu, 0,7 kavitasyon sayısı, 90 dk. reaksiyon süresi) muamele edilen numunede (4) tespit edilmiştir. Ayrıca, 490  $\text{cm}^{-1}$ , 650  $\text{cm}^{-1}$ , 780  $\text{cm}^{-1}$  ve 810-830  $\text{cm}^{-1}$  dalga boylarında da ham numuneye göre değişim gözlenmiş olup, bu dalga boylarında numunenin bağ yapısında gerçekleşen değişikliklere dair literatürde herhangi bir veriye rastlanılmamıştır.

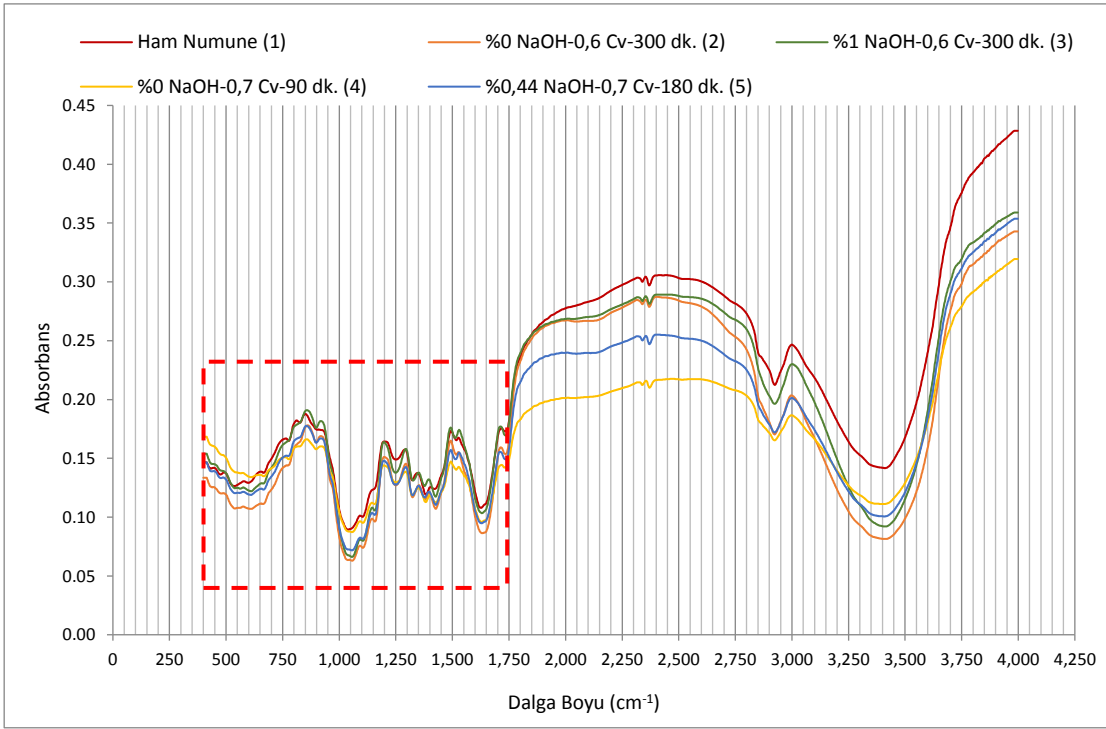
890-900  $\text{cm}^{-1}$  aralığında görülen bant selülozun karakteristik absorpsiyon piki olan  $\beta$ -glikosidik bağlarla ilişkilendirilmekte ve ön arıtmadan sonra artışı da lignin ve hemiselülozların giderilmesinden kaynaklanmaktadır (Chen vd 2015, Liu vd 2015). Şekil 4.27.(b)’den görüleceği üzere bu dalga boyunda maliyet açısından ekonomik ve maksimum BMP üretimi amacıyla yapılan optimizasyon koşulunda (hidrodinamik kavitasyon; %0 NaOH konsantrasyonu, 0,7 kavitasyon sayısı, 90 dk. reaksiyon süresi) muamele edilen numunede (4), ham numuneye göre en az (+) etki gözlenmiştir. Xu vd (2013), 920-940  $\text{cm}^{-1}$  ve 970  $\text{cm}^{-1}$  dalga boylarında gözlenen pikleri sırasıyla selüloz ve hemiselülozdaki glikozidik bağlarla ve selülozdaki C-O bağ titreşimi ile ilişkilendirmiştir. Şekil 4.27.(b)’de 920  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda ham numunede herhangi bir pik gözlenmezken, maksimum proses koşullarında (hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma; %1 NaOH konsantrasyonu, 0,6 kavitasyon sayısı, 300 dk. reaksiyon süresi) muamele edilen numunede (3), belirgin pik tespit edilmiştir. 970  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda ise hidrodinamik kavitasyon ön arıtma ve hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma ile muamele edilen numunelerde çok düşük düzeyde değişim gözlenmiştir.

Xu vd (2006), 1043  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda gözlenen piklerin guaiacyl tür için düzlemsel aromatik C-H deformasyonundan kaynaklandığını belirtmişlerdir. Xu vd (2013), 1200  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda gözlenen pikleri selüloz ve hemiselülozdaki O-H eğilmesi ile ilişkilendirirken, Kubo ve Kadla (2005) ve Ma vd (2014) 1215  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda oluşan piklerin lignin yapısındaki C-C ve C-O geriliminden kaynaklı olduğunu belirtmişlerdir. Şekil 4.27.(b)’den görüleceği üzere bu dalga boylarında çok düşük düzeyde değişimler gözlenmiştir. Kubo ve Kadla (2005) ve Xu vd (2013), 1425  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda aromatik halka gerilimiyle düzlemsel C-H deformasyonu meydana geldiğini, 1440  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda ise selüloz, hemiselüloz ve ligninde düzlemsel O-H eğilmesi gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Şekil 4.27.(b)’den görüleceği üzere bu dalga

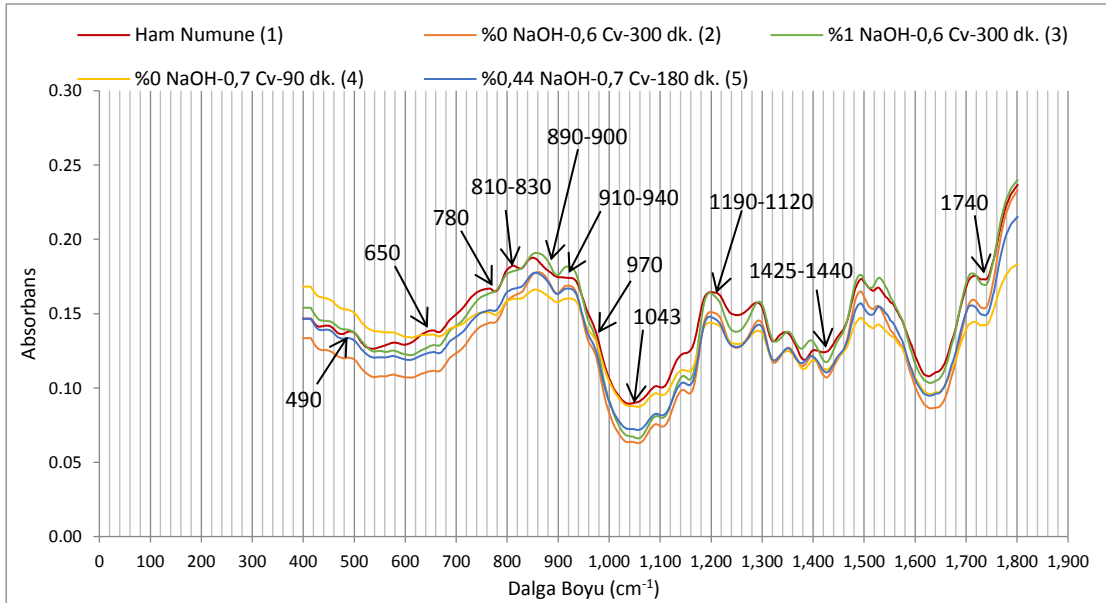
boyunda ham numunede çok düşük yoğunluklu bir pik gözlenirken, hidrodinamik kavitasyon ön arıtma ve hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma ile muamele edilen numunelerde daha yoğun pikler gözlenmiştir.

Ma vd (2014), He vd (2015), Liu vd (2015) ve Amnuaycheewa vd (2016) 1710-1740  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda oluşan pikleri ligninle ilişkili karbonil grupların gerilmesi, polisakaritlerin asetil, glukuronik asit ve ferulik ester gruplarına ayrılması ile ilişkilendirmiştir. Nakashima vd (2016), mısır koçanının hidrodinamik kavitasyon ve ultrases ön arıtımı sonrası FTIR analizinde 1606 ve 1745  $\text{cm}^{-1}$  dalga boylarında belirgin pikler tespit etmiştir ve ham numuneye göre bu dalga boylarında gözlenen piklerde lignin gideriminden kaynaklı olarak azalma tespit etmiştir. Nakashima vd (2016) çalışmasında kullanılan ön arıtma prosesinde lokalize yüksek sıcaklık (5000°C) ve yüksek basınç (500 atm) nedeniyle kavitasyon kabarcıklarının oluştuğunu ifade etmişlerdir. Bu yüksek enerjinin selüloz mikrofibrillerindeki ve kristallerindeki hidrojen bağlarını bozarak, biyokütlenin şişmesine sebep olduğunu belirtmişlerdir. 1740  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda maliyet açısından ekonomik ve maksimum BMP üretimi amacıyla yapılan optimizasyon koşulunda (hidrodinamik kavitasyon; %0 NaOH konsantrasyonu, 0,7 kavitasyon sayısı, 90 dk. reaksiyon süresi) muamele edilen numunede (4), ham numuneye göre en az (+) etki gözlenmiştir (Şekil 4.27.(b)).





(a)



(b)

Şekil 4.27 Ham sera atığı, hidrodinamik kavitasyon ön arıtma ve hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma ile muamele edilen sera numunelerinin 0-4000 cm<sup>-1</sup> dalga boyu aralığında FTIR spektrumları (a) ve 0-1800 cm<sup>-1</sup> dalga boyu aralığında FTIR spektrumları (b)

Çizelge 4.20’de enzimatik hidroliz ve hidrodinamik kavitasyon ön arıtma ile enzimatik hidroliz kombinasyonu ile muamele edilen numunelerin FTIR spektrumlarının ham numune ile karşılaştırılması verilmiştir. Bağ değişiminde gözlenen değişimler ağırlıklı (+:en az ve ++++: en çok) olarak karşılaştırılmıştır. Şekil 4.28.(a)’da ham sera atığı, enzimatik hidroliz ve hidrodinamik kavitasyon ön arıtma ve enzimatik hidroliz kombinasyonu ile muamele edilen numunelerin FTIR spektrumları 0-4000  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında incelenmesine rağmen bağ karakterizasyondaki değişimin 0-1800  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında yoğun olduğu gözlenmiş ve bu dalga boyu aralığı Şekil 4.28.(b)’de sunulmuştur.

Çizelge 4.20’den görüleceği üzere en fazla etki ham numunenin maksimum enzim yüklemesi (enzimatik hidroliz; 60 FPU/gKM selüloz ve 80 IU/gKM  $\beta$ -glukosidaz) ile muamele edildiği numune (6) ve maliyet açısından ekonomik olan optimizasyon koşullarında hidrodinamik kavitasyon ön arıtma uygulanan numunenin maksimum enzim yüklemesi (60 FPU/gKM selüloz ve 80 IU/gKM  $\beta$ -glukosidaz) ile muamele edildiği numunede (8) gözlenmiştir. Ham numunenin minimum enzim yüklemesi (enzimatik hidroliz; 10 FPU/gKM selüloz ve 10 IU/gKM  $\beta$ -glukosidaz) ile muamele edildiği numune (7) ve maliyet açısından ekonomik olan optimizasyon koşullarında hidrodinamik kavitasyon ön arıtma uygulanan numunenin minimum enzim yüklemesi (10 FPU/gKM selüloz ve 10 IU/gKM  $\beta$ -glukosidaz) ile muamele edildiği numunede (9) ise ön arıtmanın bağ karakteristiği üzerindeki etkisi maksimum enzim yüklemesinin yapıldığı numunelere kıyasla daha azdır. Ayrıca, 490  $\text{cm}^{-1}$ , 650  $\text{cm}^{-1}$  ve 810-830  $\text{cm}^{-1}$  dalga boylarında da ham numuneye göre değişim gözlenmiş olup, bu dalga boylarında numunenin bağ yapısında gerçekleşen değişikliklere dair literatürde herhangi bir veriye rastlanılmamıştır.

890-900  $\text{cm}^{-1}$  aralığında görülen bant selülozun karakteristik absorpsiyon piki olan  $\beta$ -glikosidik bağlarla ilişkilendirilmekte ve ön arıtmadan sonra artışı da lignin ve hemiselülozların giderilmesinden kaynaklanmaktadır (Chen vd 2015, Liu vd 2015). Şekil 4.28.(b)’den görüleceği üzere selüloz ve  $\beta$ -glukosidaz enzimlerinin kullanımından kaynaklı olarak ham numuneye ve hidrodinamik kavitasyon ön arıtma ve hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma ile muamele edilen numunelere göre daha belirgin pikler oluşmuştur. Xu vd (2013), 920-940  $\text{cm}^{-1}$  ve 970  $\text{cm}^{-1}$  dalga boylarında gözlenen pikleri sırasıyla selüloz ve hemiselülozdaki glikozidik bağlarla ve selülozdaki C-O bağ titreşimi ile ilişkilendirmiştir. Şekil 4.28.(b)’de 930 ve 970  $\text{cm}^{-1}$  dalga boylarında gözlenen piklerin selüloz ve  $\beta$ -glukosidaz enzimlerinin etkisiyle oluştuğu düşünülmektedir ve ön arıtma etkisinin enzimatik hidroliz ve hidrodinamik kavitasyon ön arıtma ile enzimatik hidroliz kombinasyonu ile muamele edilen bütün numunelerde fazla (+++) olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, hidrodinamik kavitasyon ön arıtma ve hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma ile muamele edilen numunelerde de ham numuneye göre belirgin pikler gözlenmiştir.

Çizelge 4.20. Enzimatik hidroliz ve hidrodinamik kaviteasyon ön arıtma ve enzimatik hidroliz kombinasyonu ile muamele edilen numunelerin FTIR spektrumlarının ham numune ile karşılaştırılması

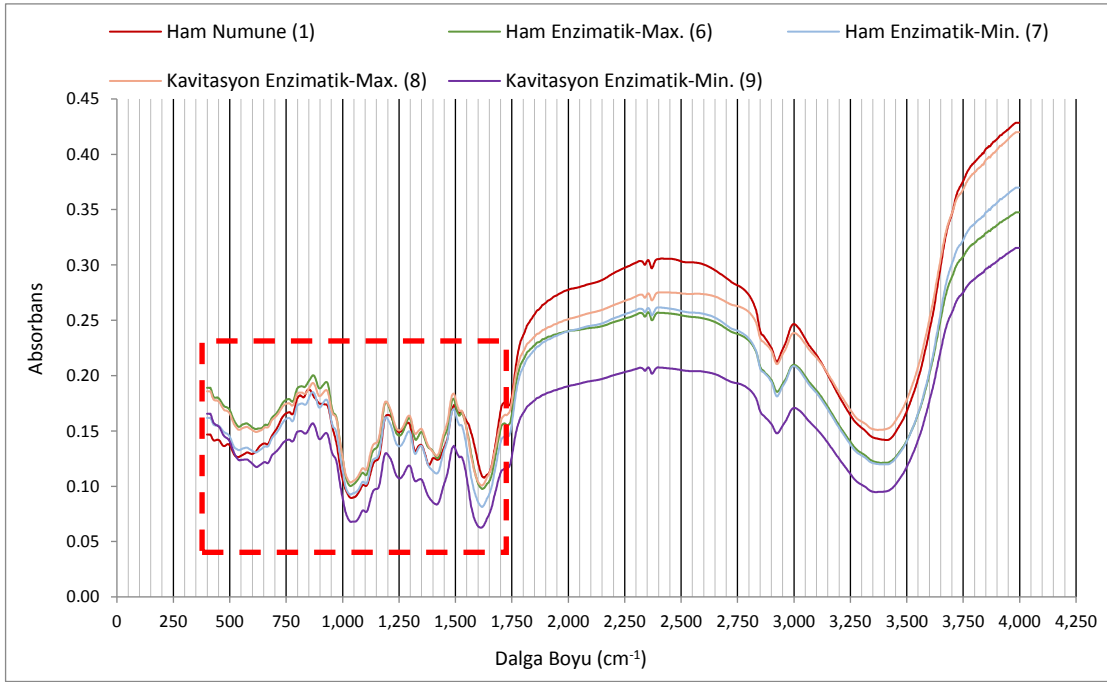
Dalga Boyu (cm <sup>-1</sup> )	İlgili Bölge	Enzimatik Hidroliz: Maksimum Enzim Yüklemesi (6)	Enzimatik Hidroliz: Minimum Enzim Yüklemesi (7)	Hidrodinamik Kaviteasyon ve Maksimum Enzim Yüklemesi (8)	Hidrodinamik Kaviteasyon ve Minimum Enzim Yüklemesi (9)
490	Literatürde mevcut değil.	+++	++	+++	++
650	Literatürde mevcut değil.	+++	++	+++	++
810-830	Literatürde mevcut değil.	+++	+	+++	+
890-900	β-glukosidik bağlar (Chen vd 2015, Liu vd 2015).	++	++	++	+++
920-940 (930)	Selüloz ve hemiselülozdaki glikozidik bağlar (Xu vd 2013).	+++	+++	+++	+++
970	Selülozdaki C-O titreşimi (Xu vd 2013).	+++	+++	+++	+++
1028-1047	Selüloz ve hemiselülozdaki C-O bağ gerilmesi (Xu vd 2014, Li vd 2016).	++	++	++	+
1190-1220	1200: O-H eğilmesi (Xu vd 2013) 1215: C-C +C-O gerilimi (Kubo ve Kadla 2005, Ma vd 2014).	+++	+++	+++	+++
1425-1440	1425: Aromatik halka gerilimiyle düzlemsel C-H deformasyonu (lignin) (Kubo ve Kadla 2005, Xu vd 2013). 1440: Selüloz, hemiselüloz ve lignindeki O-H düzlemsel eğilmesi (Xu vd 2013).	+++	+++	+++	++++
1710-1740	Ligninle ilişkili karbonil grupların gerilmesi, polisakaritlerin asetil, glukuronik asit ve ferulik ester gruplarına ayrılması (Ma vd 2014, He vd 2015, Liu vd 2015, Amnuaycheewa vd 2016).	+	++	+	+++

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

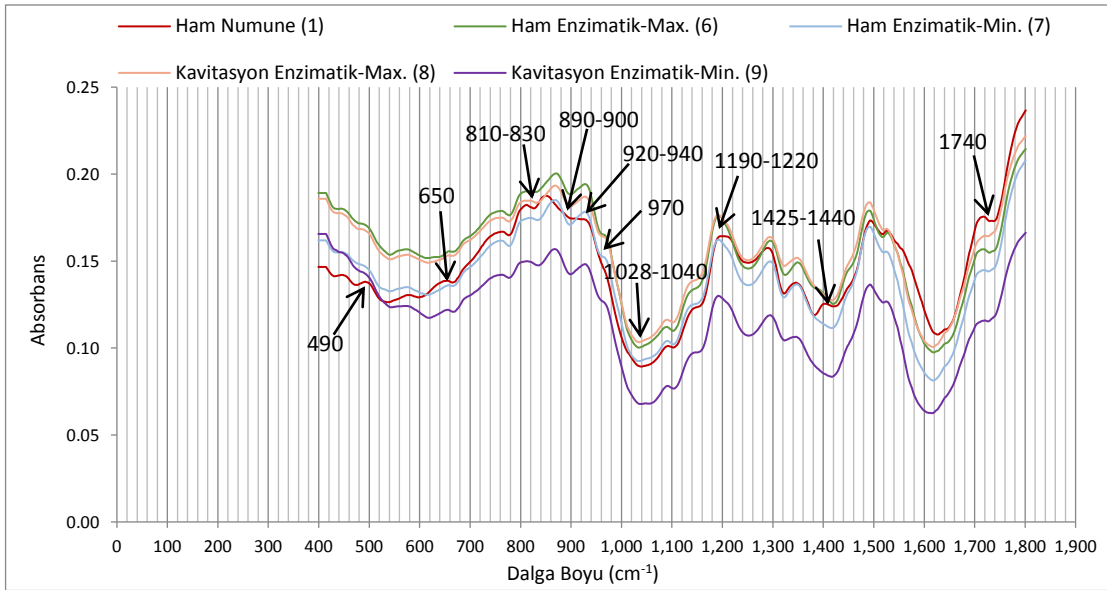
Xu vd (2014) ve Li vd (2016), 1028-1047  $\text{cm}^{-1}$  aralığında selüloz ve hemiselülozdaki C-O bağ gerilmesinin gözlemlendiğini bildirmişlerdir. Şekil 4.28.(b)'den 1028-1040  $\text{cm}^{-1}$  dalga boylarında oldukça küçük değişimler gözlenmiş olup maliyet açısından ekonomik olan optimizasyon koşullarında hidrodinamik kavitasyon ön arıtma uygulanan numunenin minimum enzim yüklemesi (10 FPU/gKM selülaz ve 10 IU/gKM  $\beta$ -glukosidaz) ile muamele edildiği numunenin (9) ham numuneye göre ön arıtma etkisinin en az (+) olduğu görülmektedir. Xu vd (2013), 1200  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda gözlenen pikleri selüloz ve hemiselülozdaki O-H eğilmesi ile ilişkilendirirken, Kubo ve Kadla (2005) ve Ma vd (2014) 1215  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda gözlenen piklerin lignin yapısındaki C-C ve C-O geriliminden kaynaklı olduğunu belirtmişlerdir. Şekil 4.28.(b)'den enzimatik hidroliz ve hidrodinamik kavitasyon ön arıtma ile enzimatik hidroliz kombinasyonu ile muamele edilen bütün numunelerde 1190-1220  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında ham numuneye göre ön arıtma etkisi fazla (++++) olarak gözlenmiştir.

1425  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda aromatik halka gerilimiyle düzlemsel C-H deformasyonu meydana gelmektedir (Kubo ve Kadla 2005, Xu vd 2013). 1440  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda ise selüloz, hemiselüloz ve ligninde düzlemsel O-H eğilmesi gerçekleşmektedir (Xu vd 2013). Şekil 4.28.(b)'den bu dalga boylarında maliyet açısından ekonomik olan optimizasyon koşullarında hidrodinamik kavitasyon ön arıtma uygulanan numunenin minimum enzim yüklemesi (10 FPU/gKM selülaz ve 10 IU/gKM  $\beta$ -glukosidaz) ile muamele edildiği numunenin (9) ön arıtma etkisinin fazla (++++) olduğu görülmektedir.

Ma vd (2014), He vd (2015), Liu vd (2015) ve Amnuaycheewa vd (2016) 1710-1740  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda gözlenen pikleri ligninle ilişkili karbonil grupların gerilmesi, polisakaritlerin asetil, glukuronik asit ve ferulik ester gruplarına ayrılması ile ilişkilendirmiştir. Şekil 4.28.(b)'den 1740  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda ham numuneye göre düşük düzeyde değişim görülmeyle birlikte bu dalga boyundaki en belirgin değişim maliyet açısından ekonomik olan optimizasyon koşullarında hidrodinamik kavitasyon ön arıtma uygulanan numunenin minimum enzim yüklemesi (10 FPU/gKM selülaz ve 10 IU/gKM  $\beta$ -glukosidaz) ile muamele edildiği numunede (9) gözlenmiştir.



(a)



(b)

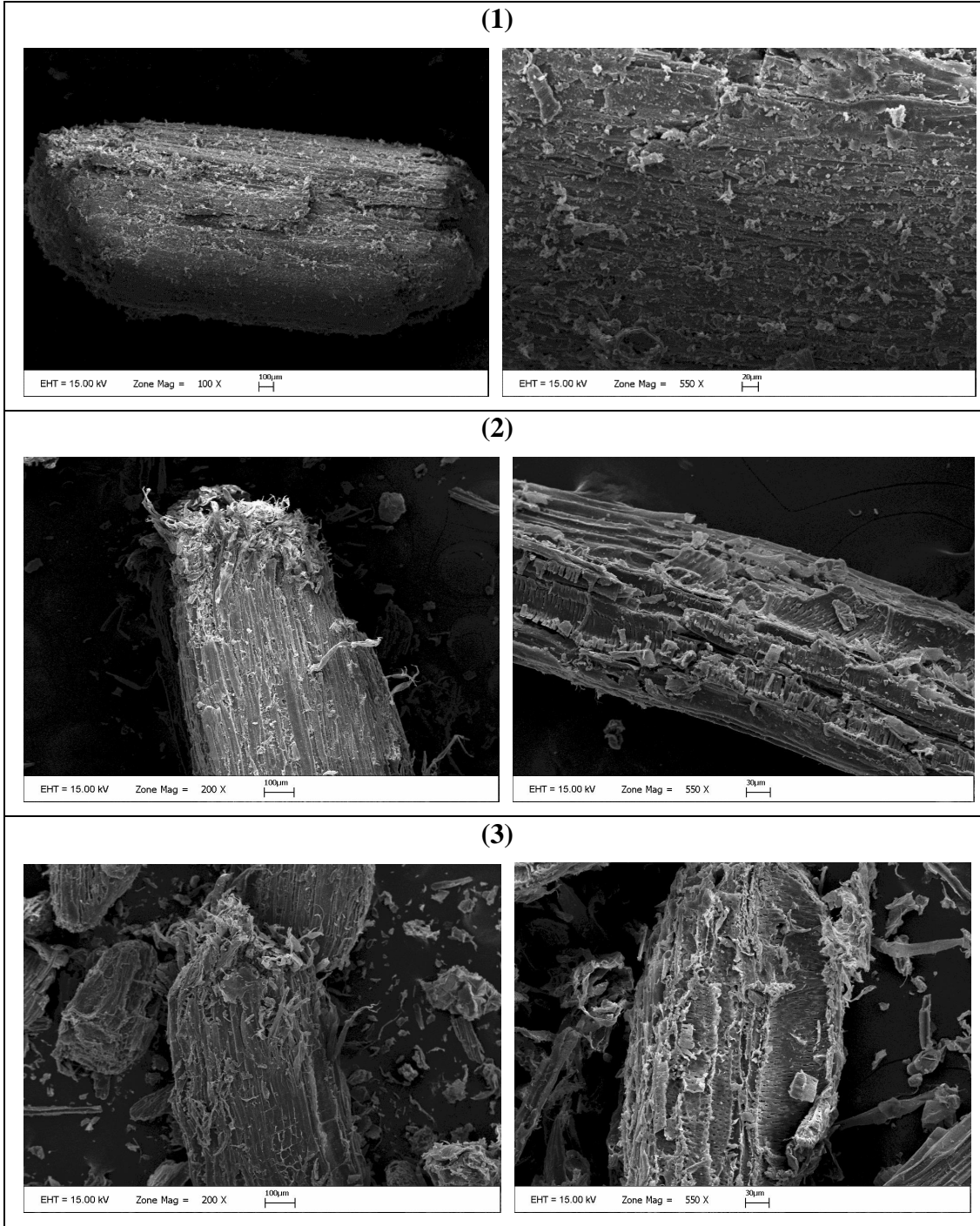
Şekil 4.28. Ham sera atığı, enzimatik hidroliz ve hidrodinamik kavitasyon ön arıtma ve enzimatik hidroliz kombinasyonu ile muamele edilen numunelerin 0-4000  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında FTIR spektrum sonuçları (a), 0-1800  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında FTIR spektrum sonuçları (b)

#### 4.8.2. Ön arıtma prosesleri sonrasında elde edilen katı faz TEM sonuçları

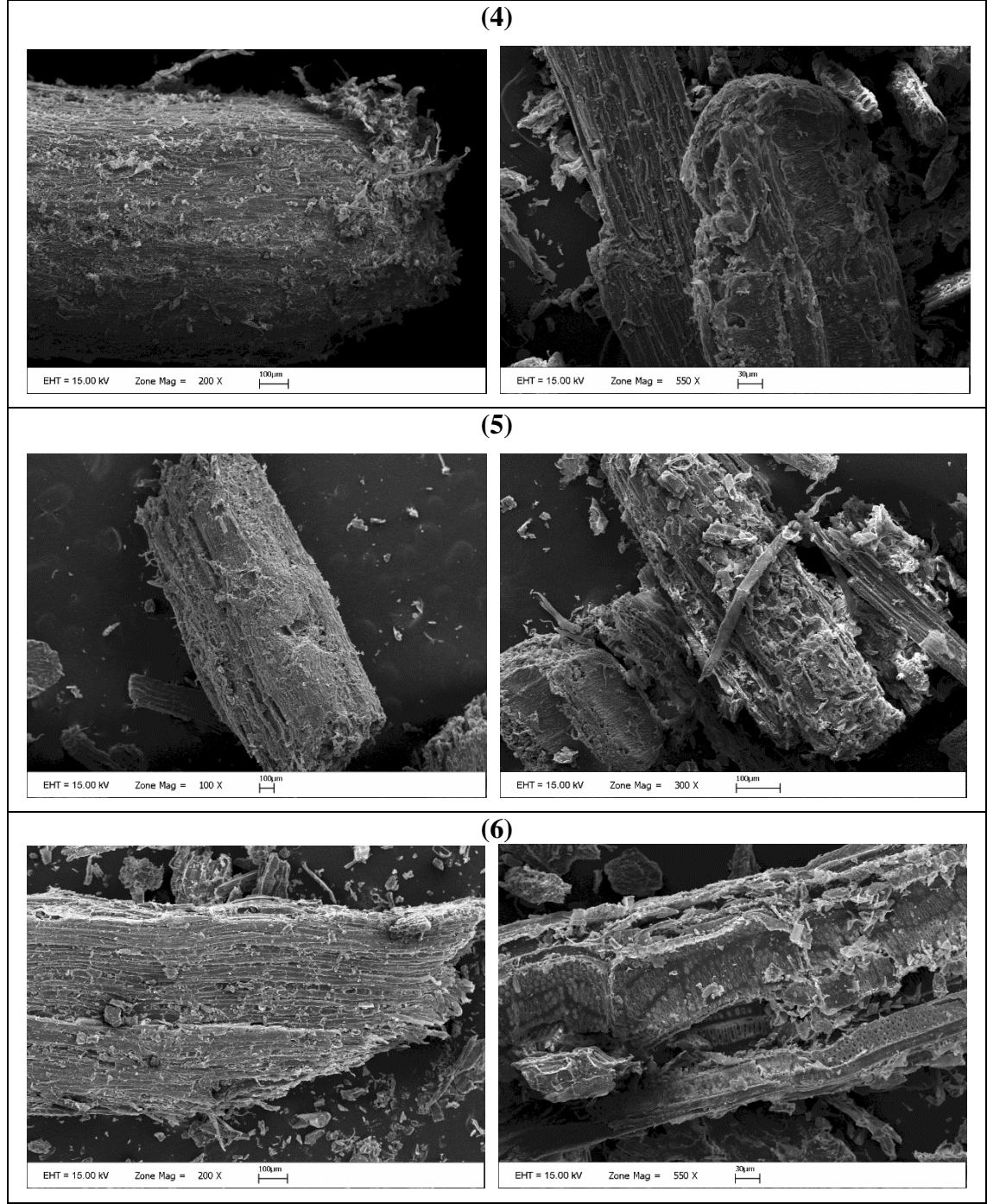
Hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtmanın, enzimatik hidrolizin ve hidrodinamik kavitasyon ön arıtma ve enzimatik hidroliz kombinasyonunun lignoselülozik materyal yüzeyi üzerindeki etkilerinin incelenmesi amacıyla ham numune ve ön arıtımla muamele edilmiş numunelerin yüzey özelliklerinin değişimi taramalı elektron mikroskop ile incelenmiştir. Ham sera atıkları numunesi (1), etkili kavitasyon sayısı proses koşullarında (hidrodinamik kavitasyon; %0 NaOH konsantrasyonu, 0,6 kavitasyon sayısı, 300 dk. reaksiyon süresi) muamele edilen numune (2), maksimum proses koşullarında (hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma; %1 NaOH konsantrasyonu, 0,6 kavitasyon sayısı, 300 dk. reaksiyon süresi) muamele edilen numune (3), maliyet açısından ekonomik ve maksimum BMP üretimi amacıyla yapılan optimizasyon koşulunda (hidrodinamik kavitasyon; %0 NaOH konsantrasyonu, 0,7 kavitasyon sayısı, 90 dk. reaksiyon süresi) muamele edilen numune (4), maksimum BMP üretimi amacıyla yapılan optimizasyon koşulunda (hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma; %0,44 NaOH konsantrasyonu, 0,7 kavitasyon sayısı, 180 dk. reaksiyon süresi) muamele edilen numune (5), ham numunenin maksimum enzim yüklemesi (enzimatik hidroliz; 60 FPU/gKM selüla ve 80 IU/gKM  $\beta$ -glukosidaz) ile muamele edildiği numune (6), ham numunenin minimum enzim yüklemesi (enzimatik hidroliz; 10 FPU/gKM selüla ve 10 IU/gKM  $\beta$ -glukosidaz) ile muamele edildiği numune (7), maliyet açısından ekonomik olan optimizasyon koşullarında hidrodinamik kavitasyon ön arıtma uygulanan numunenin maksimum enzim yüklemesi (60 FPU/gKM selüla ve 80 IU/gKM  $\beta$ -glukosidaz) ile muamele edildiği numune (8) ve maliyet açısından ekonomik olan optimizasyon koşullarında hidrodinamik kavitasyon ön arıtma uygulanan numunenin minimum enzim yüklemesi (10 FPU/gKM selüla ve 10 IU/gKM  $\beta$ -glukosidaz) ile muamele edildiği numune (9) için TEM görüntüleri Şekil 4.29'da verilmiştir.

Şekil 4.29'da verilen ham numunenin (1) TEM görüntüsü incelendiğinde ham numune yüzeyinin kompakt, düzgün, uniform ve rijit bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca, fibrillerin düzenli sıralandığı gözlenmiştir. 0,6 kavitasyon sayısı, 300 dk. reaksiyon süresi ve %0 NaOH (2) ile %1 NaOH (3) konsantrasyonu koşullarının uygulandığı ön arıtma sonrası numune yüzeyinin daha gevşek, düzensiz, yüzeyden ayrılan kıvrıkcılaşmış bir yapıya sahip olduğu ve yapısal bozulmaların olduğu gözlenmiştir. Hidrodinamik kavitasyon sırasında oluşan, sıvı buharı ve sıvı içinde çözülmüş gazlarla dolu olan kavitasyon boşluklarının yüksek basınç bölgelerinde şiddetli bir şekilde patlamasıyla lignoselülozik yüzeyin yoğun yapısı üzerinde kıvrıkcılaşma şeklinde görülen alanların oluşumuyla deformasyona neden olduğu gözlenmiştir.

%0 NaOH konsantrasyonu, 0,7 kavitasyon sayısı, 90 dk. reaksiyon süresi ile muamele edilen numune (4) ve %0,44 NaOH konsantrasyonu, 0,7 kavitasyon sayısı, 180 dk. reaksiyon süresi ile muamele edilen numune (5) karşılaştırıldığında, büyük parçalarda hidrodinamik kavitasyonun etkisiyle hücre yüzeyinde erozyon ve kıvrıkcılaşma şeklinde bozulma gözlenmiştir. Ayrıca, daha küçük parçalarda reaksiyon süresi ve NaOH konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak daha fazla deformasyon ile lif demetlerinin ayrıldığı ve yüzeyin ciddi erozyona uğradığı tespit edilmiştir.

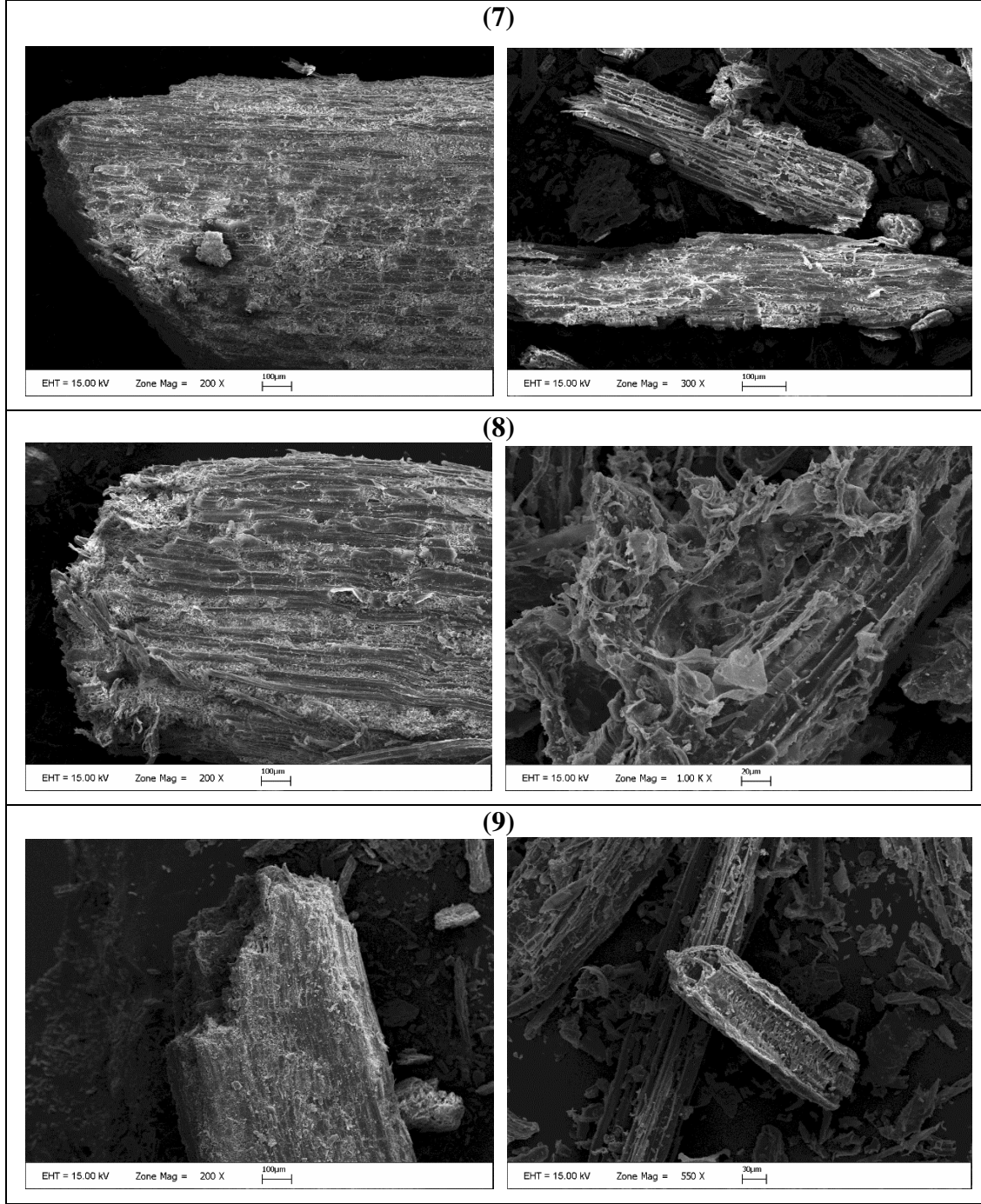


Şekil 4.29. TEM görüntüleri: (1) Ham numune, (2) Etkili kavisiyon sayısı proses koşullarında (%0 NaOH konsantrasyonu, 0,6 kavitasyon sayısı, 300 dk. reaksiyon süresi) muamele edilen numune, (3) Maksimum proses koşullarında (%1 NaOH konsantrasyonu, 0,6 kavitasyon sayısı, 300 dk. reaksiyon süresi) muamele edilen numune



Şekil 4.29 (devamı). TEM görüntüleri: (4) Maliyet açısından ekonomik ve maksimum BMP üretimi amacıyla yapılan optimizasyon koşulunda (%0 NaOH konsantrasyonu, 0,7 kavitasyon sayısı, 90 dk reaksiyon süresi) muamele edilen numune, (5) Maksimum BMP üretimi amacıyla yapılan optimizasyon koşulunda (%0,44 NaOH konsantrasyonu, 0,7 kavitasyon sayısı, 180 dk reaksiyon süresi) muamele edilen numune, (6) Maksimum enzim yüklemesi (60 FPU/gKM selülaz ve 80 IU/gKM  $\beta$ -glukosidaz) ile muamele edilen numune





Şekil 4.29 (devamı). TEM görüntüleri: (7) Minimum enzim yüklemesi (10 FPU/gKM selüloz ve 10 IU/gKM  $\beta$ -glukosidaz) ile muamale edilen numune, (8) Maliyet açısından ekonomik olan optimizasyon koşullarında ön arıtımı gerçekleştirilen numunenin maksimum enzim yüklemesi (60 FPU/gKM selüloz ve 80 IU/gKM  $\beta$ -glukosidaz) ile muamale edildiği numune, (9) Maliyet açısından ekonomik olan optimizasyon koşullarında ön arıtımı gerçekleştirilen numunenin minimum enzim yüklemesi (10 FPU/gKM selüloz ve 10 IU/gKM  $\beta$ -glukosidaz) ile muamale edildiği numune

Maksimum enzim yüklemesi (60 FPU/gKM selüloz ve 80 IU/gKM  $\beta$ -glukosidaz) ile muamale edilen ham numune (6), minimum enzim yüklemesi (10 FPU/gKM selüloz ve 10 IU/gKM  $\beta$ -glukosidaz) ile muamele edilen numuneyle (7) karşılaştırıldığında, maksimum enzim yüklemesi yapılan numunede bulunan büyük parçaların sürekli ve düzenli yapısının bozularak fibrillerin açılmaya başladığı ancak minimum enzim yüklemesi yapılan numunede bulunan büyük parçalarda hiçbir değişim olmadığı ve yüzeyin düzgün uniform yapısını korumaya devam ettiği gözlenmiştir. Daha küçük parçalarda ise maksimum enzim yüklemesinde yüzey deformasyonu, fibrillerin ayrılması ve hücre duvarının yıkılmasıyla iç yapı net bir şekilde görülmüştür. Fibrillerin ayrılmasıyla pul pul oluşumlar, çökmeler, delikler ve diktörgen şekilli gözenekli mikroporlar gözlenmiştir.

Maliyet açısından ekonomik olan optimizasyon koşullarında ön arıtımı gerçekleştirilen numunenin maksimum enzim yüklemesi (60 FPU/gKM selüloz ve 80 IU/gKM  $\beta$ -glukosidaz) ile muamale edildiği numunenin (8) TEM görüntülerine bakıldığında (6) numaralı numune ile benzer etkiler olduğu gözlenmiştir. Maksimum enzim yüklemesinde büyük parçalarda yüzey deformasyona uğramış, fibriller ayrılmaya ve açılmaya başlamıştır, daha küçük parçalarda ise yüzeydeki hücre duvarı tamamen açılarak mikrofibriller açığa çıkmış ve pul pul dağılmalar başlamıştır. Minimum enzim yüklemesinde büyük parçalarda önemli deformasyon gözlenmezken, daha küçük parçalarda mikrofibriller ayrılmış, numune gözenekliliği artmış ve diktörgen şekilli gözenekli mikroporlar gözlenmiştir.

Han vd (2012), %10 katı madde konsantrasyonunda buğday samanına; 121°C reaksiyon sıcaklığında, %0,25-1,5 NaOH konsantrasyonlarında ve 0,5-2,5 saat reaksiyon süresinde NaOH ön arıtma uygulamışlardır. Ön arıtma sonrası 25 FPU/g substrat selüloz enzimi yüklemesi yapılarak enzimatik hidroliz gerçekleştirilmiştir. Atık materyal yüzeyindeki fiziksel değişiklikler TEM ile incelenmiştir. Enzimatik hidroliz uygulanmasından sonra yüzeyde hafif dalgalanmalar olduğu, ham numuneye göre önemli bir değişim olmadığı tespit edilmiştir. Bunun aksine, hemiselülozların ve ligninin kısmen giderildiği NaOH ön arıtma ile mikro gözenekler içeren numune yüzeyinin daha gevşek ve yumuşak olduğu, ayrıca ön arıtma sonrası ulaşılabilir yüzey alanının arttığı tespit edilmiştir. NaOH ön arıtmanın ardından enzimatik hidrolizin uygulanmasıyla numune yüzeyinde daha şiddetli bir bozunma gözlenmiş, lignin çerçevesi daha fazla azalmış ve yüzeyde daha fazla gözenek ve çatlak görülmüştür.

Lima vd (2013), okaliptusun NaOH ön arıtma prosesi ile muamele edilmesinden sonra yapısındaki fiziksel değişikliği TEM görüntüleri ile incelemişlerdir. Alkali ön arıtmanın numune yüzeyi üzerindeki en belirgin etkisi, % 0,5'in üzerindeki NaOH konsantrasyonları kullanıldığında hücre duvarı demetlerinin tek yönlü ayrılmasıyla gözlenmiştir. Bu yapısal değişiklik lignin giderimi ile ilişkilendirilmektedir. % 2 ve % 4 NaOH ile muamele edilen numunelerde NaOH konsantrasyonundaki artış ile vasküler demetlerin ayrılması daha belirgin olarak gözlenmiştir.

Umagiliyage vd (2015), tatlı sorgum küspesine NaOH ön arıtma ve enzimatik hidroliz uygulamışlar, daha sonra ön arıtma ile muamele edilen atık materyalin yüzey özelliklerini TEM ile incelemişlerdir. Ön arıtma uygulanmayan numunenin dış tabakası üzerinde bir miktar tortu bulunan katı ve düzenli fibriller gözlenmiştir. NaOH ön arıtma

uygulanan numunenin yüzey tabakasının giderildiği ve hücre duvarının bozulduğu tespit edilmiştir. Ön arıtmanın hücre duvarının yapısını bozması ile enzimlerin ulaşılabilir yüzey alanını artırdığı ve enzimatik hidroliz sonrası selüloz ve hemiselülozun çözülüp şiştiği gözlenmiştir.

He vd (2017) ultrases ön arıtmanın (300W güç ve 28 kHz frekans), okalıptus ağacından elde edilen odunun fizikokimyasal yapısına etkilerini incelemişlerdir. Ultrases ön arıtma sulu ortam, bazik ortam ve asidik ortamda denenmiştir. Ultrases ön arıtma öncesinde ve sonrasında yapının yüzeyi TEM ile incelenmiştir. Ham okalıptus numunesi yüzeyinde delikler, parankima ve birçok bağlantı gözlenirken, ultrases ile muamele edilen numunede membran deliklerinin yırtıldığı, çökmelerin olduğu ve delikler üzerinde mikrokannaların gözleendiği tespit edilmiştir. Ayrıca, çökmelerin ultrases kaynaklı kavitasyon etkisi ile oluşabileceği belirtilmiştir.

Mohapatra vd (2017), Napier çimi ve Denanath çimine ultrases destekli (50-100 W) asit ön arıtma uygulamışlar ve yüzey özelliklerindeki değişimi TEM ile incelemişlerdir. Ön arıtma ile muamele edilmeyen numuneler güçlü, düzgün ve uniform yüzeye sahipken, ön arıtma ile muamele edilen numunelerin yüzey tabakasında porozitenin arttığı ve düzensizleşmelerin gözleendiği tespit edilmiştir.

Literatürde hidrodinamik kavitasyon ön arıtmanın yüzey özellikleri üzerindeki etkiyi araştıran tek bir çalışmaya rastlanılmıştır. Hilares vd (2016), şeker kamışı küspesinin ön arıtımında hidrodinamik kavitasyon ve alkali ön arıtma prosesini kombine etmişler ve atık materyalin yüzey özelliklerini TEM ile incelemişlerdir. Muamele edilmiş numunelerde hidrodinamik kavitasyonun gücünü ve etkinliğini belirten karakteristik bir pürüzlülük ve delinmeler gözlenmiştir. Yüzeyde görülen belirgin izler veya deliklerin kavitasyonun sebep olduğu aşırı yüksek sıcaklık ve basınç etkisiyle yarattığı lokalize sıcak noktalara atfedilmiştir. Ayrıca Nakashima vd (2016), hidrodinamik kavitasyon soda ön arıtma ve ultrases soda ön arıtma proseslerinde katı bir yüzeyin yakınında kabarcıkların asimetric çökmesi sonucu biyokütle yüzeyini etkileyebilecek oyuk ve çukurların oluşmasıyla sonuçlanabilecek yüksek hızdaki mikro jetler (> 100 m/s) üretildiğini ve bu mikro jetlerin lignoselülozdaki selüloz liflerinin şişmesine neden olabileceğini belirtmişlerdir.

## 5. SONUÇ

Yenilenebilir enerji üretiminde kullanılan ve önemli bir hammadde olarak değerlendirilen arıtma çamurları ile bitkisel, hayvansal ve evsel atıkların kaynak olarak kullanıldığı biyokütleden üretilen yenilenebilir enerji birçok ülkede gelişen ve yaygınlaşan araştırma alanlarından biri olma yolundadır. Ülkemizin başlıca geçim kaynaklarından biri olan tarımsal faaliyetler sonucu oluşan tarımsal atıklar, genellikle toplanıp boş arazilerde depolanarak, yol kenarlarında yığınlar halinde biriktirilerek, ormanlık alanlara bırakılarak veya yakılarak bertaraf edilmekte ve büyük çevresel sorunlara neden olmaktadır. Biyokütle hammadde kaynağı olarak kullanım potansiyeline sahip olan tarımsal atıklar yenilenebilir enerji sektöründe araştırılmaya değer bir alan olarak karşımıza çıkmaktadır.

Ülkemizde Antalya, örtü altı seracılık ve turizm faaliyetlerinin yoğun bir şekilde kent ve ülke ekonomisine katkı sağladığı bir şehirdir. Bu tez kapsamında tarımsal faaliyetler sonucu büyük miktarda açığa çıkan ve enerji üretim potansiyeline sahip sera atıklarından biyogaz üretimi için hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma ve enzimatik hidroliz prosesleri ayrıntılı olarak ele alınmıştır.

Tez çalışmasında, öncelikle Antalya bölgesinde en çok üreticiliği yapılan beş ürünün (domates, salatalık, patlıcan, biber ve kabak) kök, gövde, yaprak ve meyve kısmını içeren karışım numunesinin hazırlanması için ürünler toplanıp kurutulduktan sonra öğütülmüştür. Ayrı ayrı toplanan ve öğütülen lignoselülozik kökenli sera atıkları üretim miktarlarına göre tespit edilen oranlarda karıştırılmıştır. Karıştırılan lignoselülozik biyokütle karakterizasyonunun tespit edilmesi amacıyla toplam katı madde (TKM), uçucu katı madde (UKM), toplam kjeldahl azotu (TKN), çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı (çKOİ), çözünmüş şeker (çŞeker), protein analizi, ekstrakte olabilen madde ve yağ analizi, Van Soest fraksiyonu (selüloz, hemiselüloz, lignin) ve elementel analiz yapılmıştır. Sera atıkları karışım numunesinin C, H, N ve S'den oluşan elementel analiz sonuçları sırasıyla %35,20, %5,73, %2,25 ve %0 olarak bulunmuştur. Sera atıkları karışım numunesinin Van Soest bileşenleri çözünür madde fraksiyonu, selüloz, hemiselüloz ve lignin miktarları ise sırasıyla %37,83, %30,51, %10,54 ve %21,12 olarak tespit edilmiştir. Elementel analiz ve Van Soest analiz sonuçları sera atıklarının biyogaz üretimi açısından uygun atık organik materyal olduğunu göstermektedir.

Hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma için optimum proses koşullarının saptanması amacıyla mühendislik problemlerinin analizi, modellenmesi ve optimizasyonu için kullanılan Cevap Yüzey Yöntemi (CYY) ile hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma prosesi deneyleri Design Expert® 7.0 paket programı kullanılarak planlanmıştır. Hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma prosesi, seçilen bağımsız değişkenlerin, bağımlı değişkenler üzerindeki etkileri yoluyla incelenmiştir. Hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma prosesi üzerinde etkisi olabilecek bağımsız değişkenler literatürdeki benzer çalışmalar yoluyla belirlenmiş olup bunlar, NaOH konsantrasyonu (%0-1), kavitasyon sayısı (0,6-0,7) ve reaksiyon süresi (60-300 dakika) olarak seçilmiştir. İncelenen bağımlı değişkenler ise çKOİ konsantrasyonu, çŞeker konsantrasyonu ve biyokimyasal metan potansiyeli (BMP) olarak tespit edilmiştir. Bağımsız değişkenlerin bağımlı değişkenler üzerindeki etkisinin incelenmesinde istatistiksel cevap yüzey yöntemi (CYY) içerisinde yer alan merkezi

kompozit tasarım (MKT) metodu kullanılmıştır. Design Expert® 7.0 paket programı tarafından önerilen MKT ön arıtma denemeleri yapılmış ve cevap değişkenlerinin değerleri tespit edilmiştir. Cevap değişkenlerinin değerleri Design Expert® 7.0 paket programına aktarılmış, çKOİ konsantrasyonu, çŞeker konsantrasyonu ve BMP için modeller oluşturulmuş, modellerin uygunluğu istatistiksel analizlerle değerlendirilmiş ve elde edilen modeller optimizasyonda kullanılmıştır. Hidrodinamik kaviteasyon destekli NaOH ön arıtma prosesinin optimizasyonu (optimum proses koşulları) Design Expert® 7.0 paket programı optimizasyon modülü yardımıyla maksimum metan üretimi ve maliyet açısından yapılmış ve ardından tespit edilen optimum proses koşullarının doğruluğunun test edilmesi için proses validasyon deneyleri yapılmıştır. Validasyon deneylerinin tamamlanmasından sonra hidrodinamik kaviteasyon destekli NaOH ön arıtma prosesinin lignoselülozik yapıda oluşturduğu değişimler taramalı elektron mikroskop ve FTIR analizleri ile değerlendirilmiştir.

Enzimatik hidroliz etkisinin tespit edilebilmesi amacıyla enzimatik hidroliz, ön arıtma prosesine tabi tutulmamış ham numuneye ve maliyet açısından ekonomik hidrodinamik kaviteasyon ön arıtma koşullarında (%0 NaOH, 0,7 kaviteasyon sayısı ve 90 dk. reaksiyon süresi) muamele elde edilen numuneye uygulanmıştır. Enzimatik hidroliz için optimum proses koşullarının saptanması amacıyla Cevap Yüzey Yöntemi (CYY) ile enzimatik hidroliz deneyleri Design Expert® 7.0 paket programı kullanılarak planlanmıştır. Enzimatik hidroliz prosesi üzerinde etkisi olabilecek bağımsız değişkenler literatürdeki benzer çalışmalar yoluyla belirlenmiş olup bunlar, selüloz (10-60 FPU/grKM) ve  $\beta$ -glukosidaz (10-80 IU/grKM) enzimlerinin farklı miktarlarda yüklemesi olarak seçilmiştir. İncelenen bağımlı değişkenler ise çKOİ konsantrasyonu, çŞeker konsantrasyonu ve BMP olarak tespit edilmiştir. Bağımsız değişkenlerin bağımlı değişkenler üzerindeki etkisinin incelenmesinde istatistiksel cevap yüzey yöntemi (CYY) içerisinde yer alan merkezi kompozit tasarım (MKT) metodu kullanılmıştır. Design Expert® 7.0 paket programı tarafından önerilen MKT enzimatik hidroliz denemeleri yapılmış ve cevap değişkenlerinin değerleri tespit edilmiştir. Enzimatik hidroliz prosesinin lignoselülozik yapıda oluşturduğu değişimler taramalı elektron mikroskop ve FTIR analizleri ile değerlendirilmiştir.

Hidrodinamik kaviteasyon destekli NaOH ön arıtma deneylerinde en fazla çŞeker artışı %7,49 değeriyle %0 NaOH konsantrasyonu, 0,6 kaviteasyon sayısı ve 60 dk. reaksiyon süresi koşullarında yapılan ön arıtma deneyinde elde edilmiştir. Kaviteasyon sayısı değiştirilmeden NaOH konsantrasyonu %1 ve reaksiyon süresi 300 dakikaya çıkarıldığında ham numuneye göre çŞeker konsantrasyonu %61,5 azalarak en fazla şeker kaybı bu koşullarda gerçekleşmiştir. Ön arıtma sonrası en yüksek çözünmüş KOİ konsantrasyonu ise 163,19 mgçKOİ/gUKM değeriyle %0 NaOH konsantrasyonu, 0,65 kaviteasyon sayısı ve 180 dk. reaksiyon süresinde elde edilmiştir. Düşük kaviteasyon sayısı, çŞeker ve çKOİ konsantrasyonlarına olumlu yönde etki ederken, reaksiyon süresinin 300 dakikaya çıkarılmasıyla çŞeker ve çKOİ konsantrasyonlarında azalma tespit edilmiştir. Ön arıtma sonrası en yüksek BMP 273,26 mLCH<sub>4</sub>/gUKM değeri ile %0,5 NaOH konsantrasyonu, 0,7 kaviteasyon sayısı ve 180 dk. reaksiyon süresi koşullarında muamele edilen numunede gözlenmiştir. BMP değerinde gözlenen en yüksek azalma, ön arıtma sonrası en düşük BMP elde edilen koşullarda, yani merkez noktada (%0,5 NaOH konsantrasyonu, 0,65 kaviteasyon sayısı ve 180 dk reaksiyon süresi) gerçekleştirilen deneyde elde edilmiş ve ham numuneye göre BMP değerinde %26,06 azalma tespit

edilmiştir. Genel olarak hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtmanın BMP üzerinde olumsuz etkisi olduğu sonucuna varılmıştır.

çKOİ ile çŞeker cevap değişkenleri için Design Expert® paket programı tarafından quadratik modeller önerilmiştir. Modellere ait istatistiksel sonuçlar ANOVA testi yapılarak belirlenmiş ve önerilen modeller düşük p değerine sahip olup istatistiksel olarak önemli bulunmuştur. BMP miktarının tanımlanması için ortalama ve quadratik model Design Expert® paket programı tarafından önerilmiştir ancak önerilen quadratik modelin ANOVA testi sonucunda model için yüksek p değeri ( $>0,05$ ) elde edildiğinden model tercih edilmemiştir. Kübik model ‘aliased’ yani yanlış tespit/hata getirme uyarısı vermesine rağmen seçilmiş ve kübik model ‘backward’ ile modifiye edilmiştir. ANOVA testi sonucunda model için düşük p değeri ( $0,0005$ ) elde edilmiştir. Modellere ait regresyon katsayıları ( $R^2$ ) ve ayarlanmış regresyon katsayıları ( $Adj-R^2$ ) Çizelge 5.1’de özetlenmiştir. Çizelge 5.1’den görüleceği üzere çKOİ ve çŞeker için hesaplanan korelasyon katsayıları optimizasyon aralığında güvenle kullanılabilir düzeydedir. Ancak BMP için hesaplanan korelasyon katsayısı daha düşük bulunmuştur.

Çizelge 5.1. Modellere ait regresyon ( $R^2$ ) ve ayarlanmış regresyon katsayıları ( $Adj-R^2$ )

Cevap Değişkeni	Model	$R^2$	$Adj-R^2$
çKOİ	Quadratik	0,7302	0,7045
çŞeker	Quadratik	0,8750	0,8562
BMP	Kübik (Backward)	0,2636	0,2183

Sera atıklarının hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtımında etkili olduğu düşünülen reaksiyon süresi, kavitasyon sayısı ve NaOH konsantrasyonu bağımsız değişkenlerinin, çKOİ ve çŞeker konsantrasyonları ile BMP miktarlarını değerlendiren farklı optimizasyonlar yapılmıştır. Bu optimizasyon önerilerinin ilkinde maksimum metan üretimi maliyet göz önünde bulundurularak metan üretiminin (BMP) maliyet açısından optimizasyonu yapılmıştır. İkinci optimizasyon önerisinde ise maksimum metan üretimi amacıyla maliyet dikkate alınmadan BMP cevap değişkeninin maksimize edilmesi amaçlanmıştır.

Maliyet dikkate alınarak yapılan optimizasyonda, bağımsız değişkenlerden NaOH konsantrasyonu ve reaksiyon süresi minimize edilmiş, kavitasyon sayısı ise aralıkta tutulmuştur. Bağımlı değişkenlerden çŞeker değişimi minimize edilmiş, çKOİ konsantrasyonu aralıkta bırakılmış ve BMP değişimi maksimize edilmiştir. Bu kriterlere bağlı olarak maliyet açısından optimum ön arıtmanın %0 NaOH konsantrasyonu, 0,7 kavitasyon sayısı ve 90 dk. reaksiyon süresi koşullarında gerçekleşeceği Design Expert optimizasyon modülü tarafından önerilmiştir. Önerilen koşullarda Design Expert tarafından tahmin edilen ve validasyon deneyi sonucunda elde edilen çKOİ, çŞeker ve BMP değerleri Çizelge 5.2’de verilmiştir. Maliyet açısından ekonomik hidrodinamik kavitasyon destekli NaOH ön arıtma prosesinin optimizasyon çözümü için model tarafından, çKOİ, çŞeker değişimi ve BMP değişimi değerleri sırasıyla, 149,919 mgKOİ/gUKM, -%0,11 ve %8,43 olarak tahmin edilmiştir. Validasyon deneyi sonucunda, çKOİ, çŞeker değişimi ve BMP değişimi değerleri sırasıyla, 155,52 mgKOİ/gUKM, -%2,84 ve -%6,90 olarak bulunmuştur. Model tarafından tahmin edilen

ve validasyon deneyi sonucunda bulunan  $\text{çKOİ}$  değeri arasındaki hata yüzdesi %3,73 olarak bulunmuştur. Bununla birlikte,  $\text{çŞeker}$  ve BMP değişimleri için tahmin edilen ve ölçülen değerler arasındaki hata yüksektir.

Çizelge 5.2. Design Expert tarafından her iki optimizasyon için tahmin edilen ve validasyon deneyleri sonucunda elde edilen  $\text{çKOİ}$ ,  $\text{çŞeker}$  ve BMP değerleri

Optimizasyon Yaklaşımı	Tahmin Edilen $\text{çŞeker}$ Değişimi (%)	Ölçülen $\text{çŞeker}$ Değişimi (%)	Tahmin Edilen $\text{çKOİ}$ (mgKOİ/g UKM)	Ölçülen $\text{çKOİ}$ (mgKOİ/g UKM)	Tahmin Edilen BMP Değişimi (%)	Ölçülen BMP Değişimi (%)
Maliyet Optimizasyonu (%0 NaOH, 0,7 Cv, 90 dk.)	-0,11	-2,84	149,92	155,52	8,43	-6,90
Maksimum BMP Üretim Optimizasyonu (%0,44 NaOH, 0,7 Cv, 180 dk)	-15,13	- 8,58	145,09	148,20	25,94	0,97

Maksimum BMP üretimi amacıyla yapılan optimizasyonda, bağımsız değişkenlerden NaOH konsantrasyonu ve reaksiyon süresi aralıkta bırakılmış, kaviteasyon sayısı ise maksimize edilmiştir. Bağımlı değişkenlerden  $\text{çŞeker}$  değişimi minimize edilmiş,  $\text{çKOİ}$  konsantrasyonu aralıkta bırakılmış ve BMP değişimi maksimize edilmiştir. Bu kriterlere bağlı olarak maksimum BMP üretimi için optimum ön arıtmanın %0,44 NaOH konsantrasyonu, 0,7 kaviteasyon sayısı ve 180 dk. reaksiyon süresi koşullarında gerçekleşeceği Design Expert optimizasyon modülü tarafından önerilmiştir. Maksimum BMP üretimi amacıyla yapılan hidrodinamik kaviteasyon destekli NaOH ön arıtma prosesinin optimizasyon çözümü için model tarafından  $\text{çŞeker}$  değişimi,  $\text{çKOİ}$ , BMP değişimi değerleri sırasıyla -%15,13, 145,09 mgKOİ/gUKM ve %25,94 olarak tahmin edilmiştir. Validasyon deneyi sonucunda  $\text{çŞeker}$  değişimi,  $\text{çKOİ}$  ve BMP değişimi değerleri sırasıyla -%8,58, 148,20 mgKOİ/gUKM ve %0,97 olarak tespit edilmiştir. Model tarafından tahmin edilen ve validasyon deneyi sonucunda bulunan  $\text{çKOİ}$  değeri arasındaki hata yüzdesi %2,14 olarak hesaplanmıştır. Her iki optimizasyon için bağımlı değişkenlerden  $\text{çKOİ}$ 'nin tahmin edilen ve validasyon deneyi sonrasında tespit edilen değerleri birbirine yakın bulunmuştur. Bununla birlikte, bağımlı değişkenlerden  $\text{çŞeker}$  değişimi ve BMP değişiminin validasyon deneyi sonrasında tespit edilen değerleri, tahmin edilen değerlerine yakın değildir ve hata yüksektir. BMP değişimi için düşük tahmin sonucu, modelin düşük regresyon katsayısı ile tanımlanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Hidrodinamik kaviteasyon ön arıtma sonrası elde edilebilecek biyogaz miktarını artırmak amacıyla numunelere enzimatik hidroliz uygulanmıştır. Enzimatik hidroliz etkisinin tespit edilebilmesi amacıyla enzimatik hidroliz, ön arıtma prosesine tabi tutulmamış ham numuneye ve maliyet açısından ekonomik hidrodinamik kaviteasyon ön arıtma koşullarında (%0 NaOH, 0,7 kaviteasyon sayısı ve 90 dk. reaksiyon süresi) muamele edilen numuneye uygulanmıştır. Ham numune, ham numunenin enzimatik

hidrolizi için hazırlanan enzim ilavesi yapılmayan substrat kontrol numunesi ve hidrodinamik kaviteasyon ve enzimatik hidroliz proses kombinasyonu ile muamele edilen ancak enzim ilavesi yapılmayan substrat kontrol numunesinden elde edilen  $\text{çKOİ}$ ,  $\text{çŞeker}$  ve BMP değerleri Çizelge 5.3’de verilmiştir. Ham numunenin  $\text{çKOİ}$  ve  $\text{çŞeker}$  konsantrasyonları karakterizasyon analizleri ile belirlenmiştir. Hidrodinamik kaviteasyon ön arıtma deneylerinde NaOH ilave edilmeden önce  $t=0$ ’da alınan numunelerin BMP değerleri tespit edilmiş ve ham numunenin ortalama BMP değeri olarak hesaplanmıştır. Ham numunenin  $\text{çKOİ}$ ,  $\text{çŞeker}$  ve BMP değerleri, enzimatik hidroliz ve hidrodinamik kaviteasyon ve enzimatik hidroliz proses kombinasyonu ile muamele edilen substrat kontrol numunelerinin  $\text{çKOİ}$ ,  $\text{çŞeker}$  ve BMP değerleri ile karşılaştırıldığında,  $\text{çKOİ}$  ve BMP değerlerinin arttığı ve  $\text{çŞeker}$  konsantrasyonunun ise azaldığı tespit edilmiştir. Ham numune ve enzimatik hidroliz substrat kontrol numunesi arasındaki değişimin enzimatik hidroliz prosedürü gereği enzim ilavesi yapılmayan substrat kontrol numunesinin 72 saat reaksiyon süresi ve  $50^{\circ}\text{C}$  reaksiyon sıcaklığı koşullarında muamele edilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca, ham numune ve hidrodinamik kaviteasyon ve enzimatik hidroliz proses kombinasyonu substrat kontrol numunesi arasındaki değişim ise kaviteasyon etkisi (0,7 Cv ve 90 dk. reaksiyon süresi) ile enzimatik hidroliz prosedürü gereği enzim ilavesi yapılmayan substrat kontrol numunelerinin 72 saat reaksiyon süresi ve  $50^{\circ}\text{C}$  reaksiyon sıcaklığı koşullarında muamele edilmesinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle karşılaştırma yapılırken substrat kontrol numunesinden elde edilen sonuçlar temel alınmıştır.

Çizelge 5.3. Ham numune, enzimatik hidroliz substrat kontrol numunesi ve hidrodinamik kaviteasyon ve enzimatik hidroliz proses kombinasyonu substrat kontrol numunesi  $\text{çKOİ}$ ,  $\text{çŞeker}$  ve BMP değerleri

Numune Tanımı	$\text{çKOİ}$ ( $\text{mgçKOİ/grUKM}$ )	$\text{çŞeker}$ ( $\text{mgçŞeker/grUKM}$ )	BMP ( $\text{mLCH}_4/\text{grUKM}$ )
Ham Numune	205,07	102,51	264,67
Enzimatik Hidroliz (Substrat Kontrol)	751,91	77,76	300,92
Hidrodinamik Kaviteasyon + Enzimatik Hhidroliz (Substrat Kontrol)	839,64	40,14	315,37

Enzimatik hidroliz substrat kontrol numunesinin  $\text{çKOİ}$ ,  $\text{çŞeker}$  ve BMP değerleri sırasıyla 751,91  $\text{mgçKOİ/grUKM}$ , 77,76  $\text{mgçŞeker/grUKM}$  ve 300,92  $\text{mLCH}_4/\text{grUKM}$  olarak tespit edilmiştir. Hidrodinamik kaviteasyon ve enzimatik hidroliz proses kombinasyonu substrat kontrol numunesinin  $\text{çKOİ}$ ,  $\text{çŞeker}$  ve BMP değerleri ise sırasıyla, 839,64  $\text{mgçKOİ/grUKM}$ , 40,14  $\text{mgçŞeker/grUKM}$  ve 315,37  $\text{mLCH}_4/\text{gUKM}$  olarak bulunmuştur. Çizelge 5.3’den görüleceği üzere, hidrodinamik kaviteasyon ön arıtma ve enzimatik hidroliz kombinasyonu substrat kontrol  $\text{çKOİ}$ ,  $\text{çŞeker}$  ve BMP değerleri enzimatik hidroliz substrat kontrol  $\text{çKOİ}$ ,  $\text{çŞeker}$  ve BMP değerleri ile karşılaştırıldığında  $\text{çKOİ}$  konsantrasyonunda ve BMP değerlerinde %11,67 ve %4,80 artış,  $\text{çŞeker}$  konsantrasyonunda ise %48,38 azalma tespit edilmiştir. Substrat kontrol numuneleri için bu değişim, hidrodinamik kaviteasyon ön arıtma prosesinden kaynaklanmaktadır.



Ham numune için enzimatik hidroliz sonrası elde edilen en yüksek  $\text{çKOİ}$  ve  $\text{çŞeker}$  konsantrasyonları 1363,29  $\text{mgçKOİ/grUKM}$  ve 361,65  $\text{mgçŞeker/grUKM}$  değeri ile 60 FPU/grKM selüla $\text{z}$  ve 45 IU/grKM  $\beta$ -glukosidaz enzimlerinin kullanıldığı deneyde tespit edilmiş ve substrat kontrole göre sırasıyla %81,31 ve %365,08 artış gerçekleşmiştir. En yüksek BMP değeri ise 10 FPU/grKM selüla $\text{z}$  ve 45 IU/grKM  $\beta$ -glukosidaz enzim miktarlarının kullanıldığı deneyden elde edilmiş ve BMP 273,21  $\text{mLCH}_4/\text{gUKM}$  olarak ölçülmüştür. Enzimatik hidroliz ve hidrodinamik kaviteasyon ve enzimatik hidroliz proses kombinasyonu uygulaması sonrasında numunelerin  $\text{çKOİ}$ ,  $\text{çŞeker}$ , BMP değerleri ve substrat kontrol numunelerine göre değişimleri Çizelge 5.4’de sunulmuştur. Ancak, enzimatik hidroliz prosesi sonrasında biyokimyasal metan potansiyeli substrat kontrole göre %9,21 azalma ile sonuçlanmıştır.

Hidrodinamik kaviteasyon ve enzimatik hidroliz proses kombinasyonu uygulaması sonrasında en yüksek  $\text{çKOİ}$  konsantrasyonu ve BMP değeri 1084,41  $\text{mgçKOİ/grUKM}$  ve 399,53  $\text{mLCH}_4/\text{gUKM}$  değeri ile 60 FPU/grKM selüla $\text{z}$  ve 45 IU/grKM  $\beta$ -glukosidaz enzimlerinin uygulandığı deneyden elde edilmiş olup, substrat kontrole göre sırasıyla %29,15 ve %36,26 artış tespit edilmiştir. En yüksek  $\text{çŞeker}$  konsantrasyonu ise 327,03  $\text{mgçŞeker/grUKM}$  değeri ile 60 FPU/grKM selüla $\text{z}$  ve 10 IU/grKM  $\beta$ -glukosidaz enzimlerinin uygulandığı deneyden elde edilmiş olup, substrat kontrole göre %714,72 artış tespit edilmiştir. Enzimatik hidroliz prosesi (10 FPU/grKM selüla $\text{z}$  ve 45 IU/grKM  $\beta$ -glukosidaz) BMP miktarını (273,21  $\text{mLCH}_4/\text{gUKM}$ ) azaltırken (substrat kontrole göre %9,21), hidrodinamik kaviteasyon uygulanmış numunenin enzimatik hidrolizi (60 FPU/grKM selüla $\text{z}$  ve 45 IU/grKM  $\beta$ -glukosidaz enzim konsantrasyonunda) sonrasında numunenin BMP değeri (411,44  $\text{mLCH}_4/\text{gUKM}$ ) substrat kontrole göre %30,46 artmıştır (Çizelge 5.4).

Çizelge 5.4. Enzimatik hidroliz ve hidrodinamik kaviteasyon ve enzimatik hidroliz proses kombinasyonu uygulaması sonrasında numunelerin  $\text{çKOİ}$ ,  $\text{çŞeker}$ , BMP değerleri ve substrat kontrol numunelerine göre değişimleri

Numune Tanımı	$\text{çKOİ}$ ( $\text{mgçKOİ/grUKM}$ )	Substrat Kontrole Göre Değişim (%)	$\text{çŞeker}$ ( $\text{mgçŞeker/grUKM}$ )	Substrat Kontrole Göre Değişim (%)	BMP ( $\text{mLCH}_4/\text{gUKM}$ )	Substrat Kontrole Göre Değişim (%)
Enzimatik Hidroliz	1363,29 (60 FPU/grKM selüla $\text{z}$ – 45 IU/grKM $\beta$ -glukosidaz)	%81,31	361,65 (60 FPU/grKM selüla $\text{z}$ – 45 IU/grKM $\beta$ -glukosidaz)	%365,08	273,21 (10 FPU/grKM selüla $\text{z}$ – 45 IU/grKM $\beta$ -glukosidaz)	-%9,21
Hidrodinamik Kaviteasyon + Enzimatik Hidroliz	1084,41 (60 FPU/grKM selüla $\text{z}$ – 45 IU/grKM $\beta$ -glukosidaz)	%29,15	327,03 (60 FPU/grKM selüla $\text{z}$ – 10 IU/grKM $\beta$ -glukosidaz)	%714,72	411,44 (60 FPU/grKM selüla $\text{z}$ – 45 IU/grKM $\beta$ -glukosidaz)	%30,46

Hidrodinamik kaviteasyon ve enzimatik hidroliz kombine ön arıtma prosesinin etkilerinin belirlenebilmesi amacıyla, hidrodinamik kaviteasyon ön arıtma uygulanan numunelerin enzimatik hidrolizi sonrası elde edilen  $\text{çKOİ}$ ,  $\text{çŞeker}$  ve BMP değerleri, ham numunenin enzimatik hidrolizi için hazırlanan substrat kontrol numunesi ile

karşılaştırılmıştır. Hidrodinamik kaviteasyon ve enzimatik hidroliz kombine prosesinin toplam etkisinin çKOİ, çŞeker ve BMP temelinde değerlendirilmesi Çizelge 5.5’de verilmiştir. Hidrodinamik kaviteasyon ve enzimatik hidroliz kombine ön arıtma prosesinin çKOİ ve BMP üzerindeki toplam etkisi en fazla 60 FPU/grKM selüloz ve 45 IU/grKM β-glukosidaz enzimlerinin uygulandığı deneyde, çŞeker üzerindeki toplam etkisi en fazla 60 FPU/grKM selüloz ve 10 IU/grKM β-glukosidaz enzimlerinin uygulandığı deneyde gözlenmiş ve çKOİ, BMP ve çŞeker değerlerinde ham numune substrat kontrole göre sırasıyla %44,22, %36,73 ve %320,56 artış sağlanmıştır. Sonuç olarak, BMP artışında hidrodinamik kaviteasyon ve enzimatik hidroliz kombine ön arıtma prosesinin sinerjik etkisi tespit edilmiştir.

Çizelge 5.5. Hidrodinamik kaviteasyon ve enzimatik hidrolizin toplam etkisinin çKOİ, çŞeker ve BMP temelinde değerlendirilmesi

Numune Tanımı	çKOİ (mgçKOİ/grUKM)	çŞeker (mgçŞeker/grUKM)	BMP (mLCH <sub>4</sub> /grUKM)
Enzimatik Hidroliz (Susbrat Kontrol)	751,91	77,76	300,92
Hidrodinamik Kaviteasyon + Enzimatik Hidroliz	1084,41 (60 FPU/grKM selüloz- 45 IU/grKM β- glukosidaz)	327,03 (60 FPU/grKM selüloz- 10 IU/grKM β- glukosidaz)	411,44 (60 FPU/grKM selüloz- 45 IU/grKM β- glukosidaz)
Hidrodinamik Kaviteasyon + Enzimatik Hidroliz Etkisi	%44,22	%320,56	%36,73

Ham sera atıkları numunesi, hidrodinamik kaviteasyon destekli NaOH ön arıtma ile muamele edilen numuneler, enzimatik hidroliz ile muamele edilen numuneler ve hidrodinamik kaviteasyon ön arıtma ve enzimatik hidroliz kombinasyonu ile muamele edilen numunelerin bağ karakterizasyonu değişimi Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) yöntemi ve yüzey özelliklerinin değişimi taramalı elektron mikroskop (TEM) kullanılarak incelenmiştir.

Ham numune, hidrodinamik kaviteasyon destekli NaOH ön arıtma, enzimatik hidroliz ve hidrodinamik kaviteasyon ön arıtma ve enzimatik hidroliz kombinasyonu ile muamele edilmiş numunelerin spektral profilleri ve bantların nispi yoğunluklarının genel olarak benzerlik gösterdiği, bununla birlikte belirli yapılarda gözlenen spektral profillere ait yoğunluklarda düşük düzeyde de olsa yoğunluk değişiminin olduğu tespit edilmiştir. Hidrodinamik kaviteasyon destekli NaOH ön arıtma prosesi ile muamele edilen numunelerde özellikle β glukosidik bağlar, selüloz ve hemiselülozdaki glikozidik bağlar, selülozdaki C-O bağları titreşimi, guaiacyl tür için düzlemsel aromatik C-H deformasyonu, O-H bağlarında eğilme, aromatik halka gerilimiyle düzlemsel C-H bağlarında deformasyon (lignin), selüloz, hemiselüloz ve lignindeki O-H bağlarında düzlemsel eğilme, ligninle ilişkili karbonil grupların gerilmesi, polisakaritlerin asetil, glukuronik asit ve ferulik ester gruplarına ayrılması gibi deformasyonlar tespit edilmiştir. Enzimatik hidroliz ve hidrodinamik kaviteasyon ve enzimatik hidroliz proses kombinasyonu ile muamele edilen numuneler de ise özellikle β glukosidik bağlar, selüloz

ve hemiselülozdaki glikozidik bağlar, selülozdaki C-O bağları titreşimi, selüloz ve hemiselülozdaki C-O bağ gerilmesi, O-H bağlarında eğilme, C-C +C-O bağlarında gerilme, aromatik halka gerilimiyle düzlemsel C-H bağlarında deformasyon (lignin), selüloz, hemiselüloz ve lignindeki O-H bağlarında düzlemsel eğilme ve ligninle ilişkili karbonil grupların gerilmesi, polisakaritlerin asetil, glukuronik asit ve ferulik ester gruplarına ayrılması gibi deformasyonlar tespit edilmiştir.

TEM görüntülerinden, ham numune yüzeyinin kompakt, düzgün, uniform ve rijit bir yapıya sahip olduğu, hidrodinamik kaviteye destekli NaOH ön arıtma sonrası numune yüzeyinin daha gevşek, düzensiz, yüzeyden ayrılan kıvrıkcılaşmış bir yapıya sahip olduğu ve yapısal bozulmaların olduğu gözlenmiştir. Daha küçük parçalarda ise reaksiyon süresi ve NaOH konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak daha fazla deformasyon ile lif demetlerinin ayrıldığı ve yüzeyin ciddi erozyona uğradığı tespit edilmiştir. Ham numune ve maliyet açısından ekonomik olan optimizasyon koşullarında ön arıtma gerçekleştirilen numunelere maksimum enzim yüklemesi yapıldığında büyük parçaların sürekli ve düzenli yapının bozularak fibrillerin açılmaya başladığı ancak minimum enzim yüklemesi yapıldığında ise büyük parçalarda hiçbir değişim olmadığı ve yüzeyin düzgün uniform yapısını korumaya devam ettiği gözlenmiştir. Daha küçük parçalarda ise fibrillerin ayrılmasıyla pul pul oluşumlar ve mikroporlar gözlenmiştir.

Literatürde, sera atıklarına hidrodinamik kaviteye destekli NaOH ön arıtma ve enzimatik hidroliz kombinasyonunun uygulanarak her iki ön arıtma prosesinin optimizasyonunun yapıldığı bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Bu tez kapsamında, sera atıklarından üretilebilecek biyogaz üretim potansiyelinin artırılması hedefiyle hidrodinamik kaviteye destekli NaOH ön arıtma ve enzimatik hidroliz proseslerinin optimizasyonları yapılmış, BMP potansiyeli belirlenmiş ve ön arıtma proseslerinin yüzey özellikleri ile bağ karakterizasyonlarına etkileri incelenmiştir. Literatürde sera atıkları kullanılarak hidrodinamik kaviteye destekli NaOH ön arıtma prosesinin ve enzimatik hidrolizin metan üretim potansiyelinin incelendiği, optimum proses koşullarının belirlendiği ve yüzey özelliklerinin incelendiği herhangi bir çalışma bulunmadığından, bu yüksek lisans tezi kapsamında yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar yapılacak olan çalışmalarda referans noktası olarak kullanılabilir.

**6. KAYNAKLAR**

- AGBOR, V.B., CICEK, N., SPARLING, R., BERLIN, A. and LEVIN, D. B. 2011. Biomass pretreatment: Fundamentals toward application. *Biotechnology Advances*, 29: 675-685.
- ALVIRA, P., NEGRO, M.J. and BALLESTEROS, M. 2011. Effect of endoxylanase and  $\alpha$ -L-arabinofuranosidase supplementation on the enzymatic hydrolysis of steam exploded wheat straw. *Bioresource Technology*, 102: 4552-4558.
- ALVIRA, P., TOMÁS-PEJÓ, E., BALLESTEROS, M. and NEGRO, M.J. 2010. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review. *Bioresource Technology* 101: 4851-4861.
- AMNUAYCHEEWA, P., HENGARONPRASAN, R., RATTANAPORN, K., KIRDPONPATTARA, S., CHEENKACHORN, K. and SRIARIYANUN, M. 2016. Enhancing enzymatic hydrolysis and biogas production from rice straw by pretreatment with organic acids. *Industrial Crops and Products*, 87: 247-254.
- APHA/AWWA/WEF. 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th Ed., APHA, Washington, D.C.
- ARANTES, V. and SADDLER, J.N. 2010. Access to cellulose limits the efficiency of enzymatic hydrolysis: the role of amorphogenesis. *Biotechnology for Biofuels*, 3:4.
- ARROJO, S., BENITO, Y. and TARIFA, A.M. 2008. A parametrical study of disinfection with hydrodynamic cavitation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 15: 903-908.
- BADVE, M.P, GOGATE, P., PANDIT, A.B. and CSOKA, L. 2013. Hydrodynamic cavitation as a novel approach for wastewater treatment in wood finishing industry. *Separation and Purification Technology*, 106: 15–21.
- BADVE, M.P., BHAGAT, M.N. and PANDIT, A.B. 2015. Microbial disinfection of seawater using hydrodynamic cavitation. *Separation and Purification Technology*, 151: 31-38.
- BADVE, M.P., GOGATE, P.R., PANDIT, A.B. and CSOKA, L. 2014. Hydrodynamic cavitation as a novel approach for delignification of wheat straw for paper manufacturing. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21: 162-168.
- BAGAL, M.V. and GOGATE, P.R. 2014. Wastewater treatment using hybrid treatment schemes based on cavitation and Fenton chemistry: A review. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21, 1-14.
- BALASUNDARAM, B. and HARRISON, S.T.L. 2006. Disruption of brewers' yeast by hydrodynamic cavitation: process variables and their influence on selective release. *Biotechnology and Bioengineering*, 94: 303-311.

- BALASUNDARAM, B. and PANDIT, A.B. 2001. Selective release of invertase by hydrodynamic cavitation. *Biochemical Engineering Journal*, 8: 251-256.
- BAXI, P.B. and PANDIT, A.B. 2012. Using cavitation for delignification of wood. *Bioresource Technology*, 110: 697-700.
- BERLIN, A., MAXIMENKO, V., GILKES, N. and SADDLER, J. 2007. Optimization of enzyme complexes for lignocellulose hydrolysis. *Biotechnology and Bioengineering*, 97: 287-296.
- BIS, M., MONTUSIEWICZ, A., OZONEK, J. and PASIECZNA-PATKOWSKA, S. 2015. Application of hydrodynamic cavitation to improve the biodegradability of mature landfill leachate. *Ultrasonics Sonochemistry*, 26: 378-387.
- BONYADI, Z., DEGHAN, A.A. and SADEGHI, A. 2012. Determination of sonochemical technology efficiency for cyanide removal from aqueous solutions. *World Applied Sciences Journal*, 18 (3): 425-429.
- BOUGRIER, C., ALBASI, C., DELGENÈS, J.P. and CARRÈRE, H. 2006. Effect of ultrasonic, thermal and ozone pre-treatments on waste activated sludge solubilisation and anaerobic biodegradability. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 45 (8): 711-718.
- BP Statistical Review of World Energy, 2016. <http://www.bp.com/statisticalreview> [Son erişim tarihi: 07.02.2017]
- BRAEUTIGAM, P., FRANKE, M. and ONDRUSCHKA, B. 2014. Effect of ultrasound amplitude and reaction time on the anaerobic fermentation of chicken manure for biogas production. *Biomass and Bioenergy*: 63:109-113.
- BROEKMAN, S., POHLMANN, O., BEARDWOOD, E.S. and CORDEMANS DE MEULENAER, E. 2010. Ultrasonic treatment for microbiological control of water systems. *Ultrasonics Sonochemistry*, 17: 1041-1048.
- BROWN, D., SHI, J. and LI, Y. 2012. Comparison of solid-state to liquid anaerobic digestion of lignocellulosic feedstocks for biogas production. *Bioresource Technology*, 124: 379-386.
- BUFFIERE, P., LOISEL, D., BERNET, N. and DELGENES, J.P. 2006. Towards new indicator for the prediction of solid waste anaerobic digestion properties. *Wat. Sci.&Tech.*, 53(8): 233-241.
- CABRERA, E., MUÑOZ, M.J., MARTÍN, R., CARO, I., CURBELO, C. and DÍAZ, A.B. 2014. Alkaline and alkaline peroxide pretreatments at mild temperature to enhance enzymatic hydrolysis of rice hulls and straw. *Bioresource Technology*, 167: 1-7.

- CARLSSON, M., LAGERKVIST, A. and SAGASTUME, F.M. 2012. The effects of substrate pre-treatment on anaerobic digestion systems: A review. *Waste Management*, 32:1634-1650.
- CARRERE, H., SIALVE, B. and BERNET, N. 2009. Improving pig manure conversion into biogas by thermal and thermo-chemical pretreatments. *Bioresource Technology*, 100: 3690-3694.
- CHEN, H., ZHAO, J., HU, T., ZHAO, X. and LIU, D. 2015. A comparison of several organosolv pretreatments for improving the enzymatic hydrolysis of wheat straw: Substrate digestibility, fermentability and structural features. *Applied Energy*, 150: 224-232.
- CHEN, M., ZHAO, J. and XIA, L. 2009. Comparison of four different chemical pretreatments of corn stover for enhancing enzymatic digestibility. *Biomass and Bioenergy*, 33: 1381-1385.
- CHEN, X., ZHANG, Y.L., GU, Y., LIU, Z., SHEN, Z., CHU, H. and ZHOU, X. 2014. Enhancing methane production from rice straw by extrusion pretreatment. *Applied Energy*, 122: 34-41.
- CIOLACU, D., CIOLACU, F. and POPA, V.I. 2011. Amorphous cellulose-structure and characterization. *Cellulose Chemistry and Technology*, 45, 13-21.
- DOSHI, A. and KAROLIA, A. 2016. Optimization of enzyme treatment for banana fiber. *International Journal of Textile and Fashion Technology*, 6 (2): 1-8.
- DULAR, M., GRIESSLER-BULC, T., GUTIERREZ-AGUIRRE, I., HEATH, E., KOSJEK, T., KLEMENČIČ, A.K., ODER, M., PETKOVŠEK, M., RAČKI, N., RAVNIKAR, M., ŠARC, A., ŠIROK, B., ZUPANC, M., ŽITNIK, M. and KOMPARE, B. 2016. Use of hydrodynamic cavitation in (waste)water treatment. *Ultrasonics Sonochemistry*, 29: 577-588.
- DUTTA, S. and WU, K.C.-W. 2014. Enzymatic breakdown of biomass: enzyme active sites, immobilization, and biofuel production. *Green Chemistry*, 16: 4615-4626.
- Elektrik Üretim Sektör Raporu, Elektrik Üretim Anonim Şirketi, Araştırma Planlama ve Koordinasyon Dairesi Başkanlığı, İstatik ve Araştırma Müdürlüğü, 2016.
- ELIANA, C., JORGE, R., JUAN, P. and LUIS, R. 2014. Effects of the pretreatment method on enzymatic hydrolysis and ethanol fermentability of the cellulosic fraction from elephant grass. *Fuel*, 118: 41-47.
- EL-MASHAD, H. M. 2015. Biomethane and ethanol production potential of *Spirulina platensis* algae and enzymatically saccharified switchgrass. *Biochemical Engineering Journal*, 93: 119-127.

- Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı (ETKB) 2015-2019 Stratejik Planı. [http://sp.enerji.gov.tr/ETKB\\_2015\\_2019\\_Stratejik\\_Planı.pdf](http://sp.enerji.gov.tr/ETKB_2015_2019_Stratejik_Planı.pdf) [Son erişim tarihi: 07.02.2017]
- Exploitation of Agricultural Residues in Turkey, Funded by the European Commission under the LIFE Programme, 2005.
- FAN, Z.L. and LYND, L.R. 2007. Conversion of paper sludge to ethanol. I: Impact of feeding frequency and mixing energy characterization. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 30:27-34.
- FITAMO, T., BOLDRIN, A., BOE, K., ANGELIDAKI, I. and SCHEUTZ, C. 2016. Co-digestion of food and garden waste with mixed sludge from wastewater treatment in continuously stirred tank reactors. *Bioresource Technology*, 206: 245-254.
- FRANKE, M., BRAEUTIGAM, P., WU, Z.L., REN, Y. and ONDRUSCHKA, B. 2011. Enhancement of chloroform degradation by the combination of hydrodynamic and acoustic cavitation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 18: 888-894.
- GALBE, M. and ZACCHÌ, G. 2012. Pretreatment: The key to efficient utilization of lignocellulosic materials. *Biomass and Bioenergy*, 4 (6): 70-78.
- GOGATE, P.R. 2008. Cavitation reactors for process intensification of chemical processing applications: A critical review. *Chemical Engineering and Processing*, 47: 515-527.
- GOGATE, P.R. and BHOSALE, G.S. 2013. Comparison of effectiveness of acoustic and hydrodynamic cavitation in combined treatment schemes for degradation of dye wastewaters. *Chemical Engineering and Processing*, 71: 59-69.
- GOGATE, P.R. and KABADI, A.M. 2009. A review of applications of cavitation in biochemical engineering/biotechnology. *Biochemical Engineering Journal*, 44: 60-72.
- GOGATE, P.R. and PANDIT, A.B. 2000. Engineering design methods for cavitation reactors II: Hydrodynamic cavitation. *AIChE Journal*, 46 (8): 1641-1649.
- GÖKGÖL, S. 2016. Sera atıklarından metan üretim veriminin artırılması için alkali hidrojen peroksit (AHP) ön arıtma prosesinin optimizasyonu Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi, Antalya.
- GRANATO, D., BIGASKI, J., CASTRO, I.A., and MASSON, M.L. 2010. Sensory evaluation and physicochemical optimisation of soy-based desserts using response surface methodology. *Food Chemistry*, 121:3, 899-906.

- HABASHI, N., MEHRDADI, N., MENNERICH, A., ALIGHARDASHI, A. and TORABIAN, A. 2016. Hydrodynamic cavitation as a novel approach for pretreatment of oily wastewater for anaerobic co-digestion with waste activated sludge. *Ultrasonics Sonochemistry*, 31: 362-370.
- HAMZAH, F., IDRIS, A. and SHUAN, T.K. 2011. Preliminary study on enzymatic hydrolysis of treated oil palm (*Elaeis*) empty fruit bunches fibre (EFB) by using combination of cellulase and  $\beta$ -1-4 glucosidase. *Biomass and Bioenergy*, 35: 1055-1059.
- HAN, L., FENG, J., ZHANG, S., MA, Z., WANG, Y. and ZHANG, X. 2012. Alkali pretreated of wheat straw and its enzymatic hydrolysis. *Brazilian Journal of Microbiology*, 1517-8382: 53-61.
- HARMSSEN, P.F.H., HUIJGEN, W.J.J., BERMÚDEZ LÓPEZ, L.M. and BAKKER, R.R.C. Literature Review of Physical and Chemical Pretreatment Processes for Lignocellulosic Biomass. BioSynergy Project, 2010.
- HARRISON, S.T.L. and PANDIT, A.B. 1992. The disruption of microbial cells by hydrodynamic cavitation, in: 9th International Biotechnology Symposium, Washington DC.
- HE, Y.-C., DING, Y., XUE, Y.-F., YANG, B., LIU, F., WANG, C., ZHU, Z.-Z., QING, Q., WU, H., ZHU, C., TAO, Z.-C. and ZHANG, D.-P. 2015. Enhancement of enzymatic saccharification of corn stover with sequential Fenton pretreatment and dilute NaOH extraction. *Bioresource Technology*, 193: 324-330.
- HE, Z., WANG, Z., ZHAO, Z., YI, S., MU, J. and WANG, X. 2017. Influence of ultrasound pretreatment on wood physiochemical structure. *Ultrasonics Sonochemistry*, 34: 136-141.
- HENDRIKS, A.T.W.M. and ZEEMAN, G. 2009. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 100 (1): 10-18.
- HILARES, R.T., CÉSAR DOS SANTOS, J., AHMED, M.A., JEON, S.H., SILVÉRIO DA SILVA, S., HAN, J.-I. 2016. Hydrodynamic cavitation-assisted alkaline pretreatment as a new approach for sugarcane bagasse biorefineries. *Bioresource Technology*, 214: 609-614.
- ISKALIEVA, A., YIMMOU, B.M., GOGATE, P.R., HORVATH, M., HORVATH, P.G. and CSOKA, L. 2012. Cavitation assisted delignification of wheat straw: A review. *Ultrasonics Sonochemistry*, 19: 984-993.
- ISROI, MILLATI, R., SYAMSIAH, S., NIKLASSON, C., CAHYANTO, M.N., LUNDQUIST, K., and TAHERZADEH, M.J. 2011. Pretreatment of lignocelluloses with white-rot fungi and its applications: A review. *Bioresources*, 6: 5224-5259.



- IZUMI, K., OKISHIO, Y.K., NAGAO, N., NIWA, C., YAMAMOTO, S. and TODA, T. 2010. Effects of particle size on anaerobic digestion of food waste. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 64 (7): 601-608.
- JAWALE, R.H., GOGATE, P.R. and PANDIT, A.B. 2014. Treatment of cyanide containing wastewater using cavitation based approach. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21: 1392-1399.
- JIANG, Z., FEI, B. and LI, Z. 2016. Pretreatment of bamboo by ultra-high pressure explosion with a highpressure homogenizer for enzymatic hydrolysis and ethanol fermentation. *Bioresource Technology*, 214: 876-880.
- JØRGENSEN, H., KRISTENSEN, J.B. and FELBY, C. 2007. Enzymatic conversion of lignocellulose into fermentable sugars: challenges and opportunities. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 1:119-134.
- JYOTI, K.K. and PANDIT, A.B. 2001. Water disinfection by acoustic and hydrodynamic cavitation. *Biochemical Engineering Journal*, 7: 201-212.
- JYOTI, K.K. and PANDIT, A.B. 2003. Hybrid cavitation methods for water disinfection: simultaneous use of chemicals with cavitation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 10: 255-264.
- KANTHALE, P.M., GOGATE, P.R., PANDIT, A.B. and WILHELM, A.M. 2005. Dynamics of cavitation bubbles and design of a hydrodynamic cavitation reactor: cluster approach. *Ultrasonics Sonochemistry*, 12: 441-452.
- KAPLUHAN, E. 2014. Enerji Coğrafyası Açısından Bir İnceleme: Biyokütle Enerjisinin Dünyadaki ve Türkiye'deki Kullanım Durumu. *Marmara Coğrafya Dergisi*, 30: 97-125.
- KARAOŞMANOĞLU, F. Biyoyakıt Teknolojisi ve İTÜ araştırmaları, İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul, 37 s.
- KARAYILMAZLAR, S., SARAÇOĞLU, N., ÇABUK, Y. ve KURT, R. 2011. Biyokütlenin Türkiye'de Enerji Üretiminde Değerlendirilmesi. *Bartın Orman Fakültesi Dergisi*, 19, 63-75
- KHARE, S.K., PANDEY, A. and LARROCHE, C. 2015. Current perspectives in enzymatic saccharification of lignocellulosic biomass. *Biochemical Engineering Journal*, 102: 38-44.
- KIM, I., LEE, I., JEON, S.H., HWANG, T. and HAN, J.-I. 2015. Hydrodynamic cavitation as a novel pretreatment approach for bioethanol production from reed. *Bioresource Technology* 192: 335-339.

- KIM, I., LEE, I., JEON, S.H., HWANG, T. and HAN, J.-I. 2015a. Hydrodynamic cavitation as a novel pretreatment approach for bioethanol production from reed. *Bioresource Technology*, 192: 335-339.
- KİM, J.S., LEE, Y.Y. and KIM, T.H. 2016. A review on alkaline pretreatment technology for bioconversion of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 199: 42-48.
- KOUTSIANITIS, D., MITANI, C., GIAGLI, K., TSALAGKAS, D., HALÁSZ, K., KOLONICS, O., GALLIS, C. and CSÓKA, L. 2015. Properties of ultrasound extracted bicomponent lignocellulose thin films. *Ultrasonics Sonochemistry*, 23: 148-155.
- KUBO, S. and KADLA, J.F. 2005. Hydrogen bonding in lignin: a fourier transform infrared model compound study. *Biomacromolecules*, 6: 2815-2821.
- KUMAR, P., BARRETT, D.M., DELWICHE, M.J. and STROEVE, P. 2009. Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48 (8): 3713-3729.
- KUMAR, P.S. and PANDIT, A.B. 1999. Modeling Hydrodynamic Cavitation. *Chemical Engineering and Technology*, 22: 1017-1027.
- LANGONE, M., FERRENTINO, R., TROMBINO, G., WAUBERT DE PUISEAU, D., ANDREOTTOLA, G., RADA, E.C. and RAGAZZI, M. 2015. Application of a novel hydrodynamic cavitation system in wastewater treatment plants. *U.P.B. Scientific Bulletin, Series D*, 77: 225-234.
- LEE, A.K., LEWIS, D.M. and ASHMAN, P.J. 2015. Microalgal cell disruption by hydrodynamic cavitation for the production of biofuels. *The Journal of Applied Phycology*, 27: 1881-1889.
- LEE, I. and HAN, J.I. 2013. The effects of waste-activated sludge pretreatment using hydrodynamic cavitation for methane production. *Ultrasonics Sonochemistry*, 20: 1450-1455.
- LI, P., SONG, Y. and YU, S. 2014. Removal of *Microcystis aeruginosa* using hydrodynamic cavitation: Performance and mechanisms. *Water Research*, 62: 241-248.
- LI, Y., LI, Y., ZHANG, D., LI, G., LU, J. and LI, S. 2016. Solid state anaerobic co-digestion of tomato residues with dairy manure and corn stover for biogas production. *Bioresource Technology*, 217: 50-55.
- LI, Y., ZHANG, R., LIU, G., CHEN, C., HE, Y. and LIU, X. 2013. Comparison of methane production potential, biodegradability, and kinetics of different organic substrates. *Bioresource Technology*, 149: 565-569.

- LIA, H., DAIA, Q., RENA, J., JIANA, L., PENG, F., SUNB, R. and LIU, G. 2016. Effect of structural characteristics of corncob hemicelluloses fractionated by graded ethanol precipitation on furfural production. *Carbohydrate Polymers*, 136: 203-209.
- LIU, H., PANG, B., WANG, H., LI, H., LU, J. and NIU, M. 2015. Optimization of alkaline sulfite pretreatment and comparative study with sodium hydroxide pretreatment for improving enzymatic digestibility of corn stover. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63: 3229-3234.
- LIU, X., BAYARD, R., BENBELKACEM, H., BUFFIERE, P. and GOURDON, R. 2015. Evaluation of the correlations between biodegradability of lignocellulosic feedstocks in anaerobic digestion process and their biochemical characteristics. *Biomass and Bioenergy*, 81: 534-543.
- LIMA, M.A. , LAVORENTE, G.B., SILVA, H., BRAGATTO, J., REZENDE, C.A., BERNARDINELLI, O.D., DEAZEVEDO, E.R., GOMEZ, L.D., MCQUEEN-MASON, S.J., LABATE, C.A. and POLIKARPOV, I. 2013. Effects of pretreatment on morphology, chemical composition and enzymatic digestibility of eucalyptus bark: a potentially valuable source of fermentable sugars for biofuel production-part 1. *Biotechnology for Biofuels*, 6:75
- LOWRY, O.H., ROSEBROUGH, N.J., FAU, A.L. and RANDALL, R.J. 1951. Protein measurement with the Folin reagent. *Journal of Biological Chemistry*, 193: 265-275.
- MA, X.J., YANG, X.F., ZHENG, X., LIN, L., CHEN, L.H, HUANG, L.L. and CAO, S.L. 2014. Degradation and dissolution of hemicelluloses during bamboo hydrothermal pretreatment. *Bioresour. Technol.*, 161: 215-220.
- MARGULIS, M.A. 2004. Sonochemistry as a new promising area on high energy chemistry. *High Energy Chemistry*, 38: 135-142.
- MASON, T.J., JOYCE, E., PHULL, S.S. and LORIMER, J.P. 2003. Potential uses of ultrasound in the biological decontamination of water. *Ultrasonics Sonochemistry*, 10 (6): 319-323.
- MCKENDRY, P. 2002. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresour. Technol.*, 83: 37-46.
- MEDINA, V.F., GRIGGS, C.S. and THOMAS, C. 2016. Evaluation of the destruction of the harmful cyanobacteria, *Microcystis aeruginosa*, with a cavitation and superoxide generating water treatment reactor. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 96: 791-796.
- MENG, Y., JOST, C., MUMME, J., WANG, K. and LINKE, B. 2016. An analysis of single and two stage, mesophilic and thermophilic high rate systems for anaerobic digestion of corn stalk. *Chemical Engineering Journal*, 288: 79-86.

- MILLER, G.L. 1959. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. *Analytic Chemistry*, 31: 426–428.
- MISHRA, K.P. and GOGATE, P.R. 2010. Intensification of degradation of Rhodamine B using hydrodynamic cavitation in the presence of additives. *Separation and Purification Technology*, 75: 385-391.
- MOHAPATRA, S., DANDAPAT, S.J. and THATOI, H. 2017. Physicochemical characterization, modelling and optimization of ultrasono-assisted acid pretreatment of two *Pennisetum* sp. using Taguchi and artificial neural networking for enhanced delignification. *Journal of Environmental Management*, 187: 537-549.
- MOHOLKARA, V.S. and PANDIT, A.B. 2001. Modeling of hydrodynamic cavitation reactors: A unified approach. *Chemical Engineering Science*, 56: 6295-6302.
- MONLAU, F., BARAKAT, A., TRABLY, E., DUMAS, C., STEYER, J.P. and CARRÈRE, H. 2013. Lignocellulosic materials into biohydrogen and biomethane: Impact of structural features and pretreatment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 43 (3): 260-322.
- MONLAU, F., KAPARAJU, P., TRABLY, E., STEYER, J.P. and CARRERE, H. 2015. Alkaline pretreatment to enhance one-stage CH<sub>4</sub> and two-stage H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> production from sunflower stalks: Mass, energy and economical balances. *Chemical Engineering Journal*, 260: 377-385.
- MOOD, S.H., GOLFESHAN, A.H., TABATABAEI, M., JOUZANI, G.S., NAJAFI, G.H., GHOLAMI, M. and ARDJMAND, M. 2013. Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 27: 77-93.
- MORAIS DE CARVALHO, D., HUMBERTO DE QUEIROZ, J. and COLODETTEAA, J.L. 2016. Assessment of alkaline pretreatment for the production of bioethanol from eucalyptus, sugarcane bagasse and sugarcane straw. *Industrial Crops and Products*, 94: 932-94.
- MOSIER, N., HENDRICKSON, R., BREWER, M., HO, N., SEDLAK, M., DRESHEL, R., WELCH, G., DIEN, B.S., ADEN, A. and LADISCH, M.R. 2005. Industrial scale-up of pH-controlled liquid hot water pretreatment of corn fiber for fuel ethanol production. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 125 (2): 77-97.
- MOSIER, N., WYMAN, C., DALE, B., ELANDER, R., LEE, Y.Y., HOLTZAPPLE, M. and LADISCH, M. 2005. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 96: 673-686.
- MOSIER, N., WYMAN, C.E., DALE, B.E., ELANDER, R., LEE, Y.Y., HOLTZAPPLE, M.T. and LADISCH, M.R. 2005. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 96: 673-86.

- NAKASHIMA, K., EBI, Y., SHIBASAKI-KITAKAWA, N., SOYAMA, H. and YONEMOTO, T. 2016. Hydrodynamic cavitation reactor for efficient pretreatment of lignocellulosic biomass. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 55: 1866-1871.
- OZONEK, J. 2012. Application of Hydrodynamic Cavitation in Environmental Engineering. International Standard Book Number 13: 978-0-203-10609-9.
- ÖNAL, E. ve YARBAY, R. Z. 2010. Türkiye’de Yenilenebilir Enerji Kaynakları Potansiyeli ve Geleceği. *İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi* 18: 77-96.
- PATIL, P.N., GOGATE, P.R., CSOKA, L., DREGELYI-KISS, A. and HORVATH, M. 2016. Intensification of biogas production using pretreatment based on hydrodynamic cavitation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 30: 79-86.
- PÉREZ-RODRÍGUEZ, N., GARCÍA-BERNET, D. and DOMÍNGUEZ, J.M. 2016. Effects of enzymatic hydrolysis and ultrasounds pretreatments on corn cob and vine trimming shoots for biogas production. *Bioresource Technology*, 221: 130-138.
- PETKOVŠEK, M., ZUPANC, M., DULAR, M., KOSJEK, T., HEATH, E., KOMPARE, B. and ŠIROK, B. 2013. Rotation generator of hydrodynamic cavitation for water treatment. *Separation and Purification Technology*, 118: 415-423.
- PHULL, S.S., NEWMAN, A.P., LORIMER, J.P., POLLET, B. and MASON, T.J. 1997. The development and evaluation of ultrasound in the biocidal treatment of water. *Ultrasonics Sonochemistry*, 4: 157-164.
- PILLI, S., BHUNIA, P., YAN, S., LEBLANC, R.J., TYAGI, R.D. and SURAMPALLI, R.Y. 2011. Ultrasonic pretreatment of sludge: A review. *Ultrasonic Sonochemistry*, 18 (1): 1-18.
- RAUT-JADHAV, S., SAINI, D., SONAWANE, S. and PANDIT, A.B. 2016. Effect of process intensifying parameters on the hydrodynamic cavitation based degradation of commercial pesticide (methomyl) in the aqueous solution. *Ultrasonics Sonochemistry*, 28: 283-293.
- Renewable Energy Sources And Climate Change Mitigation Summary For Policymakers and Technical Summary, Special Report Of The Intergovernmental Panel On Climate Change, 2011. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), ISBN 978-92-9169-131-9.
- Richard Lab: Enzymatic Saccharification of Lignocellulosic Biomass: Laboratory Analytical Procedure.  
[http://www.openwetware.org/wiki/Richard\\_Lab:Enzymatic\\_Hydrolysis\\_of\\_Biomass](http://www.openwetware.org/wiki/Richard_Lab:Enzymatic_Hydrolysis_of_Biomass) [Son erişim tarihi: 20.02.2017].

- RODRIGO DE SOUZA, W. 2013. Microbial Degradation of Lignocellulosic Biomass, Sustainable Degradation of Lignocellulosic Biomass - Techniques, Applications and Commercialization, Dr. Anuj Chandel (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/54325.
- ROMANO, R. T., ZHANG, R., TETER, S. and MCGARVEY, J. A. 2009. The effect of enzyme addition on anaerobic digestion of Jose Tall Wheat Grass. *Bioresource Technology*, 100: 4564-4571.
- SAMBUSITI, C., FICARA, E., MALPEI, F., STEYER, J.P. and CARRÈRE, H. 2012. Influence of alkaline pre-treatment conditions on structural features and methane production from ensiled sorghum forage. *Chemical Engineering Journal*, 211-212: 488-492.
- SAMBUSITI, C., FICARA, E., MALPEI, F., STEYER, J.P. and CARRÈRE, H. 2013. Effect of sodium hydroxide pretreatment on physical, chemical characteristics and methane production of five varieties of sorghum. *Energy*, 55: 449-456.
- SAMBUSITI, C., FICARA, E., ROLLINI, M., MANZONI, M. and MALPEI, F. 2012. Sodium hydroxide pretreatment of ensiled sorghum forage and wheat straw to increase methane production. *Water Science Technology*, 66: 2447-2452.
- SAMBUSITI, C., MONLAU, F., FICARA, E., CARRÈRE, H. and MALPEI, F. 2013. A comparison of different pre-treatments to increase methane production from two agricultural substrates. *Applied Energy*, 104: 62-70.
- SAVE, S.S., PANDIT, A.B. and JOSHI, J.B. 1994. Microbial cell disruption: role of cavitation. *Chemical Engineering Journal*, 55: B67-B72.
- SAVE, S.S., PANDIT, A.B. and JOSHI, J.B. 1997. Use of hydrodynamic cavitation for large scale microbial cell disruption. *Chemical Engineering Research and Design*, 75: 41-49.
- SAWANT, S.S., ANIL, A.C., KRISHNAMURTHYA, V., GAONKAR, C., KOLWALKAR, J., KHANDEPARKER, L., DESAI, D., MAHULKAR, A.V., RANADEC, V.V. and PANDIT, A.B. 2008. Effect of hydrodynamic cavitation on zooplankton: A tool for disinfection. *Biochemical Engineering Journal*, 42: 320-328.
- SCHROYEN, M., VERVAEREN, H., VANDEPÏTTE, H., VAN HULLE, S.W.H. and RAES, K. 2015. Effect of enzymatic pretreatment of various lignocellulosic substrates on production of phenolic compounds and biomethane potential. *Bioresource Technology*, 192: 696-702.
- SHARMA, A., GOGATE, P.R., MAHULKAR, A. and PANDIT, A.B., 2008. Modeling of hydrodynamic cavitation reactors based on orifice plates considering hydrodynamics and chemical reactions occurring in bubble. *Chemical Engineering Journal*, 143: 201-209.

- SILVERSTEIN, R.A., CHEN, Y., SHARMA-SHIVAPPA, R.R, BOYETTE, M.D. and OSBORNE, J. 2007. A comparison of chemical pretreatment methods for improving saccharification of cotton stalks. *Biosource Technology*, 98: 3000-3011.
- SINDHU, R., BINOD, P. and PANDEY, A. 2016. Biological pretreatment of lignocellulosic biomass-An overview. *Bioresource Technology*, 199: 76–82.
- SIVAKUMAR, M. and PANDIT, A. 2002. Wastewater treatment: a novel energy efficient hydrodynamic cavitation technique. *Ultrasonics Sonochemistry*, 9: 123-131.
- Stat Teaser, News from Stat-Ease, Inc. 2004. Interpreting Lack of Fit, <http://www.statease.com/news/news0405.pdf> [Son erişim tarihi: 04.05.2016]
- SUBHEDAR, P.B. and GOGATE, P.R. 2014. Alkaline and ultrasound assisted alkaline pretreatment for intensification of delignification process from sustainable raw-material. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21: 216-225.
- SUKHBAATAR, B., HASSAN, E.B., KIM, M., STEELE, P. and INGRAM, L. 2014. Optimization of hot-compressed water pretreatment of bagasse and characterization of extracted hemicelluloses. *Carbohydrate Polymers*, 101: 196-202.
- SUN, C., LIU, R., CAO, W., YIN, R., MEI, Y. and ZHANG, L. 2015. Impacts of alkaline hydrogen peroxide pretreatment on chemical composition and biochemical methane potential of agricultural crop stalks. *Energy Fuels*, 29: 4966–4975
- SUN, Y. and CHENG, J. 2002. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: A review. *Bioresource Technology*, 83(1): 1-11.
- TAHERDANAK, M. and ZILOUEI, H. 2014. Improving biogas production from wheat plant using alkaline pretreatment. *Fuel*, 115: 714-719.
- TAHERZADEH, M.J. and KARIMI, K. 2007. Enzyme-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: A Review. *Bioresources*, 2: 707-738.
- TAHERZADEH, M.J. and KARIMI, K. 2008. Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: A review. *International Journal of Molecular Science*, 9: 1621-1651.
- TOLAN, J.S. 2002. Iogen's process for producing ethanol from cellulosic biomass. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 3:339-345.
- TOPAL, M. ve ARSLAN, E. I. 2008. Biyokütle Enerjisi ve Türkiye. VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, İstanbul.
- TOQUERO, C. and BOLADO, S. 2014. Effect of four pretreatments on enzymatic hydrolysis and ethanol fermentation of wheat straw. Influence of inhibitors and washing. *Bioresource Technology*, 157: 68-76.

- TÜİK, 2015. Türkiye İstatistik Kurumu, Bitkisel Üretim İstatistikleri. <https://biruni.tuik.gov.tr/bitkiselapp/bitkisel.zul> [Son erişim tarihi: 21.02.2017]
- Türkiye Biyokütle Enerjisi Potansiyeli Atlası, Yenilenebilir Enerji Genel Müdürlüğü. <http://bepa.yegm.gov.tr/> [Son erişim tarihi: 07.02.2017]
- Türkiye Elektrik Enerjisi Yakıt Cinslerine Göre Kurulu Gücü, Türkiye Elektrik İletim A.Ş. [www.teias.gov.tr/yukdagitim/kuruluguc.xls](http://www.teias.gov.tr/yukdagitim/kuruluguc.xls) [Son erişim tarihi: 07.02.2017]
- Türkiye Petrolleri, Ham Petrol ve Doğal Gaz Sektör Raporu, 2016. [http://www.enerji.gov.tr/File/?path=ROOT%2F1%2FDocuments%2FSekt%C3%B6r%20Raporu%2FTP\\_HAM\\_PETROL-DOGAL\\_GAZ\\_SEKTOR\\_RAPORU\\_2015.pdf](http://www.enerji.gov.tr/File/?path=ROOT%2F1%2FDocuments%2FSekt%C3%B6r%20Raporu%2FTP_HAM_PETROL-DOGAL_GAZ_SEKTOR_RAPORU_2015.pdf) [Son erişim tarihi: 07.02.2017]
- UMAGILYAGE, A.L., CHOUDHARY, R., LIANG, Y., HADDOCK, J. and WATSON, D.G. 2015. Laboratory scale optimization of alkali pretreatment for improving enzymatic hydrolysis of sweet sorghum bagasse. *Industrial Crops and Products*, 74: 977-986.
- US, E., PERENDECI, A. 2012. Improvement of methane production from greenhouse residues: optimization of thermal and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pretreatment process by experimental design. *Chemical Engineering Journal*, 181-182: 120-131.
- VAN DYK, J.S. and PLETSCHE, B.I. 2012. A review of lignocellulose bioconversion using enzymatic hydrolysis and synergistic cooperation between enzymes-Factors affecting enzymes, conversion and synergy. *Biotechnology Advances*, 30: 1458-1480.
- VAN SOEST, P.J. 1963. Use of detergent in the analysis of fibrous feeds. A rapid method for the determination of fibre and lignin. *Journal of the Association of Analytical Chemists*, 46 (5): 829-835.
- VARGA, E., SZENGYEL, Z. and RÉCZEY, K. 2002. Chemical Pretreatments of Corn Stover for Enhancing Enzymatic Digestibility. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 98: 73-87.
- WAN, C., ZHOU, Y. and LI, Y. 2011. Liquid hot water and alkaline pretreatment of soybean straw for improving cellulose digestibility. *Bioresource Technology*, 102: 6254-6259.
- WANG, Z., KESHWANI, D.R., REDING, A.P. and CHENG, J.J. 2010. Sodium hydroxide pretreatment and enzymatic hydrolysis of coastal Bermuda grass. *Bioresource Technology*, 101: 3583-3585.
- WONG, D.W. 2009. Structure and action mechanism of ligninolytic enzymes. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 157: 174-209.



- WU, Z., SHEN, H., ONDRUSCHK, B., ZHANG, Y., WANG, W. and BREMNER, D.H. 2012. Removal of blue-green algae using the hybrid method of hydrodynamic cavitation and ozonation. *Journal of Hazardous Materials*, 235-236: 152-158.
- XU, F., YU, J., TESSO, T., DOWELL, F. and WANG, D. 2013. Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques: A mini-review. *Applied Energy*, 104: 801-809.
- XU, H., LI, B. and MU, X. 2016. Review of alkali-based pretreatment to enhance enzymatic saccharification for lignocellulosic biomass conversion. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 55: 8691-8705.
- XU, J., CHENG, J.J., SHARMA-SHIVAPPA, R.R. and BURNS, J.C. 2010. Sodium hydroxide pretreatment of switchgrass for ethanol production. *Energy Fuels*, 24, 2113-2119.
- XU, J.-K., SUN, Y.-C. and SUN, R.-C. 2014. Structural and hydrolysis characteristics of cypress pretreated by ionic liquids in a microwave irradiation environment. *Bioenergy Research*, 7:1305-1316.
- YUSOF, N.S.M., BABGI, B., ALGHAMDI, Y., AKSU, M., MADHAVAN, J. and ASHOKKUMAR, M. 2016. Physical and chemical effects of acoustic cavitation in selected ultrasonic cleaning applications. *Ultrasonics Sonochemistry*, 29: 568-576.
- ZHANG, R., EL-MASHAD, H.M., HARTMAN, K., WANG, F., LIU, G., CHOATE, C. and GAMBLE, P. 2007. Characterization of food waste as feedstock for anaerobic digestion. *Bioresource Technology*, 98 (4): 929-935.
- ZHANG, Y.H.P., HIMMEL, M.E. and MIELENZ, J.R. 2006. Outlook for cellulase improvement: Screening and selection strategies. *Biotechnology Advances*, 24: 452-481.
- ZHANG, Z., ZHANG, G., LI, W., LI, C. and XU, G. 2016. Enhanced biogas production from sorghum stem by co-digestion with cow manure. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41: 9153-9158.
- ZHOU, Q., YUAN, H., LIU, Y., ZOU, D., ZHU, B., CHUFO, W.A., JAFFAR, M. and LI, X. 2015. Using feature objects aided strategy to evaluate the biomethane production of food waste and corn stalk anaerobic co-digestion. *Bioresource Technology*, 179: 611-614.
- ZHU, J., WAN, C. and LI, Y. 2010. Enhanced solid-state anaerobic digestion of corn stover by alkaline pretreatment. *Bioresource Technology*, 101: 7523-7528.
- ZIEMIŃSKI, K., ROMANOWSKA, I. and KOWALSKA, M. 2012. Enzymatic pretreatment of lignocellulosic wastes to improve biogas production. *Waste Management*, 32: 1131-1137.

ZUPANC, M., KOSJEK, T., PETKOVŠEK, M., DULAR, M., KOMPARE, B., ŠIROK, B., STRAŽAR, M. and HEATH, E. 2014. Shear-induced hydrodynamic cavitation as a tool for pharmaceutical micropollutants removal from urban wastewater. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21: 1213-1221.



## ÖZGEÇMİŞ

Burçin SEZEK TIRAŞ 1990 yılında Ankara’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Ankara’da tamamladı. 2007 yılında girdiği Akdeniz Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümünden 2012 yılında Çevre Mühendisi olarak mezun oldu. Eylül 2012-Kasım 2014 yılları arasında Onat Çevre ve Arıtma Tekn. Ltd. Şti.’de Çevre Mühendisi olarak çalıştı. Eylül 2013 – Mart 2017 yılları arasında Akdeniz Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda yüksek lisans öğrenimini tamamladı.