

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

**SERA ATIKLARINDAN METAN ÜRETİM VERİMİNİN ARTIRILMASI İÇİN
ALKALİ HİDROJEN PEROKSİT (AHP) ÖN ARITMA PROSESİNİN
OPTİMİZASYONU**

Sezen GÖKGÖL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

2016

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

**SERA ATIKLARINDAN METAN ÜRETİM VERİMİNİN ARTIRILMASI İÇİN
ALKALİ HİDROJEN PEROKSİT (AHP) ÖN ARITMA PROSESİNİN
OPTİMİZASYONU**

Sezen GÖKGÖL

Bu tez Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi tarafından FYL-2015-623 nolu proje ve TÜBİTAK (Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu) tarafından “2210-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yüksek Lisans Burs Programı” ile desteklenmiştir.

2016

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

**SERA ATIKLARINDAN METAN ÜRETİM VERİMİNİN ARTIRILMASI İÇİN
ALKALİ HİDROJEN PEROKSİT (AHP) ÖN ARITMA PROSESİNİN
OPTİMİZASYONU**

Sezen GÖKGÖL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

Bu tez .././2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği/Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Bülent TOPKAYA

Doç.Dr. Nadir Dizge

Doç. Dr. N. Altunay PERENDECİ

ÖZET

SERA ATIKLARINDAN METAN ÜRETİM VERİMİNİN ARTIRILMASI İÇİN ALKALİ HİDROJEN PEROKSİT (AHP) ÖN ARITMA PROSESİNİN OPTİMİZASYONU

Sezen GÖKGÖL

Yüksek Lisans Tezi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. N. Altunay PERENDECİ
Haziran 2016, 122 Sayfa

Bu tez kapsamında; anaerobik parçalanma prosesinde lignoselülozik kökenli sera atıklarının etkin substrat miktarını arttırmak ve anaerobik parçalanabilirliğini zenginleştirerek üretilen metan miktarının artırılması ve parçalanma süresinin kısaltılabilmesi için alkali hidrojen peroksit (Alkali H_2O_2) ön arıtma prosesi incelenmiş ve proses optimizasyonu yapılmıştır.

Tez kapsamda öncelikle Antalya bölgesinde seralarda miktar açısından en çok yetiştiriciliği yapılan beş temel ürünün (domates, salatalık, patlıcan, yeşilbiber ve kabak) kök, gövde, yaprak ve meyvesini içeren lignoselülozik kökenli sera atıkları karışım numunesinin karakterizasyonu toplam katı madde, uçucu katı madde, toplam kjeldahl azotu, protein, toplam ve çözülmüş kimyasal oksijen ihtiyacı, çŞeker, ekstrakte olabilen madde ve yağ lipid, Van Soest Fraksiyonu (selüloz, hemiselüloz, lignin, çözülmüş madde) ve elementel analiz yoluyla belirlenmiştir.

Alkali H_2O_2 ön arıtma prosesi için optimum koşulların saptanması amacıyla mühendislik problemlerinin analizi, modellenmesi ve optimizasyonu için kullanılan Cevap Yüzey Yöntemi (CYY) ile alkali H_2O_2 ön arıtma prosesi deneyleri Design Expert paket programı kullanılarak planlanmıştır. Alkali H_2O_2 ön arıtma prosesi seçilen bağımsız değişkenlerin, bağımlı değişkenler üzerindeki etkileri yoluyla incelenmiştir. Alkali H_2O_2 ön arıtma prosesi üzerinde etkisi olduğu düşünülen bağımsız değişkenler; reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, katı madde konsantrasyonu ve hidrojen peroksit (H_2O_2) konsantrasyonu iken seçilen bağımlı (cevap) değişkenler ise; çKOİ artışı, çŞeker artışı, ekstraktif içermeyen lignin miktarı ve biyokimyasal metan potansiyeli (BMP)'dir. Bağımsız değişkenlerin bağımlı değişkenlerin üzerindeki etkisinin incelenmesinde istatistiksel cevap yüzey yöntemi (CYY) içinde yer alan merkezi kompozit tasarım (MKT) metodu kullanılmıştır. Design Expert paket programı kullanılarak MKT ön arıtma deneyleri planlanmış ve önerilen MKT ön arıtma deneyleri yapılarak çKOİ, çŞeker, ekstraktif içermeyen lignin miktarı ve BMP sonuçları ile modeller kurularak modellerin geçerlilikleri ANOVA testi ile incelenmiştir. çKOİ, çŞeker, BMP ve lignin için önerilen modeller düşük p değerine sahip olup istatistiksel olarak önemli bulunmuştur. çKOİ, çŞeker, ekstraktif içermeyen lignin ve BMP cevap değişkenleri için kurulan modellere ait regresyon katsayıları sırasıyla 0,9682, 0,7740, 0,8376 ve 0,5728 olarak tespit edilmiştir. Alkali H_2O_2 ön arıtma MKT denemeleri sonucunda; uygulanan reaksiyon sıcaklığının arttırılmasıyla; çKOİ konsantrasyonunun ve çŞeker konsantrasyonlarının arttığı ve BMP'nin azaldığı tespit edilmiştir. BMP üretiminin arttırılmasının amaçlandığı tez kapsamında çKOİ, çŞeker ve BMP'nin farklı davranışları nedeniyle

alkali H_2O_2 ön arıtma proses optimizasyonunda farklı çözüm önerileri değerlendirilmiştir. çKOİ artışı, çŞeker artışı, ekstraktif içermeyen lignin miktarı ve BMP için oluşturulan modeller kullanılarak alkali H_2O_2 ön arıtma proses optimizasyonu maksimum metan üretimi ve proses maliyeti kriterlerine göre yapılmıştır. Optimizasyon önerilerinde maksimum metan üretimi ve proses maliyetini dikkate alarak maksimum metan üretimi için iki farklı optimizasyon çözümü incelenmiştir. Maksimum metan üretimini hedefleyen optimizasyonda bağımsız değişkenlerden reaksiyon sıcaklığı minimize edilmiş, katı madde konsantrasyonu, H_2O_2 konsantrasyonu ve reaksiyon süresi aralıkta bırakılmıştır. Proses maliyetini dikkate alarak maksimum metan üretimini hedefleyen ikinci optimizasyon da ise bağımsız değişkenlerden reaksiyon sıcaklığı, H_2O_2 konsantrasyonu, reaksiyon süresi minimize ve katı madde konsantrasyonu maksimize edilmiştir.

Maliyet dikkate alınarak maksimum metan üretimi optimizasyonunda optimum ön arıtmanın % 1 H_2O_2 konsantrasyonu, 50°C reaksiyon sıcaklığı, 6 saat reaksiyon süresi ve %7 katı madde miktarı koşullarında sağlandığı tespit edilmiştir. Bu koşullarda önerilen model tarafından çKOİ ve çŞeker konsantrasyonu sırasıyla 296,352 mgKOİ/gUKM ve 102,130 mg şeker/gUKM olarak tahmin edilmiştir. Model validasyon deneyleri sonucunda çKOİ konsantrasyonu 290,3 mgKOİ/gUKM ve çŞeker konsantrasyonu 106,9 mg şeker/gUKM olarak ölçülmüştür. Tahmin edilen ve ölçülen değerler arasındaki hata yüzdeleri sırasıyla %2,1 ve %4,67 olduğundan çKOİ ve çŞekere ait modellerin güvenle kullanılabilmesi belirlenmiştir. Ayrıca, bu koşullarda muamele edilen numunenin BMP değeri 309 $\text{mLCH}_4/\text{gUKM}$ olarak ölçülmüştür. Bu ön arıtma optimizasyonu sonucunda ham numune BMP'sinden %79,15 fazla BMP elde edilmiştir.

Maliyet dikkate alınmadan sadece BMP'nin maksimize edildiği optimizasyonda optimum ön arıtmanın % 2,1 H_2O_2 konsantrasyonu, 50°C reaksiyon sıcaklığı, 13,5 saat reaksiyon süresi ve %5,6 katı madde miktarı koşullarında sağlandığı tespit edilmiştir. Bu koşullarda model tarafından çözümlenen çKOİ ve çŞeker konsantrasyonu sırasıyla 262,549 mgKOİ/gUKM ve 48,558 mgşeker/gUKM olarak tahmin edilmiştir. Model validasyon deneyleri sonucunda çKOİ konsantrasyonu 256,9 mgKOİ/gUKM ve çŞeker konsantrasyonu 47,3 mgşeker/gUKM olarak ölçülmüştür. Tahmin edilen ve ölçülen değerler arasındaki hata yüzdeleri sırasıyla %2,21 ve %2,60 olduğundan çKOİ ve çŞekere ait modelin güvenle kullanılabilir olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, bu koşullarda muamele edilen numunenin BMP değeri 328 $\text{mLCH}_4/\text{gUKM}$ olarak ölçülmüştür. Bu ön arıtma optimizasyonu sonucunda ham numune BMP'sinden %89,85 fazla BMP elde edilmiştir.

Alkali H_2O_2 ön arıtmanın uygulandığı sera atıklarının lignoselülozik yapı yüzey özellikleri, moleküler bağ karakterizasyonu ve Van Soest fraksiyon dağılımı sırasıyla taramalı elektron mikroskop, Fourier transform infrared spektroskopisi ve VanSoest analizleri ile incelenmiştir. TEM görüntülerinden ham numunenin sabit, değişmez ve süreklilik arz eden bir yüzeye sahip olduğu, ön arıtma ile muamele edilen numunelerin ise yapılarının ayrıldığı ve fibrillerinin açığa çıktığı gözlenmiştir. FTIR spektrum sonuçlarında dalga boylarında çok düşük düzeyde kaymalar olmakla birlikte, gözlenen piklerin hemiselülozik parçalanma fragmentleri ve lignin bileşenleri olduğu tespit edilmiştir. Van Soest sonuçlarına göre; hemiselüloz miktarında azalma gözlenirken, lignin miktarında önemli değişim tespit edilmemiştir.

Literatürde sera atıklarına uygulanan alkali H_2O_2 ön arıtma proses optimizasyonunun yapıldığı bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Sera atıkları için alkali H_2O_2 ön arıtma proses optimizasyonunun yapıldığı, BMP potansiyelinin belirlendiği ve ön arıtmanın yüzey özelliklerine etkilerinin incelendiği bu çalışma literatürde ilk olması nedeniyle referans noktası olma özelliğini taşımaktadır.

ANAHTAR KELİMELER: Alkali hidrojen peroksit ön arıtma, Biyokimyasal metan potansiyeli, Cevap yüzey yöntemi, Optimizasyon, Sera atıkları.

JÜRİ : Doç. Dr. N. Altunay PERENDECİ (Danışman)
Prof. Dr. Bülent TOPKAYA
Doç.Dr. Nadir Dizge

ABSTRACT

OPTIMIZATION OF PRE-TREATMENT PROCESS WITH ALKALINE HYDROGEN PEROXIDE TO IMPROVE THE EFFICIENCY OF METHANE PRODUCTION FROM GREENHOUSE WASTES

Sezen GÖKGÖL

MSc Thesis in Environmental Engineering
Supervisor: Assoc. Prof. Dr. N. Altunay PERENDECI
June 2016, 122 pages

In this thesis; alkaline hydrogen peroxide pre-treatment process was examined and optimized to increase the amount of effective substrate quantity of lignocellulosic waste material originated from greenhouses, to enhance the anaerobic degradability, to increase the amount of produced methane and to shorten the digestion time.

In this thesis; primarily, the most widespread cultivated five vegetables (tomato, cucumber, eggplant, green peppers and zucchini) in Antalya region were mixed by using their roots, stems, leaves and fruits considering the amount of production. The analyses of total solids, volatile solids, total Kjeldahl nitrogen, protein, total and dissolved chemical oxygen demand, dissolved reduced sugar, extractive matter including lipid, Van Soest Fraction (cellulose, hemicellulose, lignin, soluble matter) and elemental composition were determined.

To optimize alkaline H_2O_2 pre-treatment process, Response Surface Methodology (RSM) used for analysis of engineering problems, modeling and optimization was performed to plan experimental set up and to determine the optimum conditions. Alkaline H_2O_2 pre-treatment process was examined through the effects of selected independent variables on dependent variables. Independent variables which considered to have effects on alkaline H_2O_2 pre-treatment process are reaction temperature, reaction time, solid concentration and hydrogen peroxide (H_2O_2) concentration, while selected dependent variables are dissolved COD increase, dissolved reducing sugars increase, the change of extractives-free lignin amount and biochemical methane potential (BMP). The central composite design (CCD) method which is present in statistical response surface methodology (RSM) Design Expert software was used to assess the effects of independent variables on the dependent variables. CCD pre-treatment experiments are planned with Design Expert® program, recommended CCD pre-treatment experiments were performed, models were developed for soluble COD, soluble reduced sugar, change of extractive-free lignin amount and BMP results and finally the validity of the models was evaluated by ANOVA test. The proposed models for soluble COD, soluble reduced sugar, BMP and lignin have low p-values and were found to be statistically significant. Regression coefficients for soluble COD, soluble reduced sugar, change of extractive-free lignin amount and BMP models were determined as 0.9682, 0.7740, 0.8376 and 0.5728, respectively. As a result of alkaline H_2O_2 pre-treatment CCD trials; it was found that soluble COD and soluble reduced sugar concentrations were increased and BMP was decreased by increasing the applied reaction temperature. According to the scope of this thesis which aims to increase BMP production, different solution proposals were evaluated in alkali H_2O_2

pre-treatment process optimization because of the different behaviors of dissolved COD, dissolved reduced sugar and BMP. Alkali H_2O_2 pre-treatment process optimization was made according to maximum methane production and minimum process cost criteria by using models developed for increase of soluble COD and soluble reduced sugar, extractive-free lignin amount and BMP. Two different optimization solutions considering the maximum methane production and process cost were evaluated for maximum process yield. In the optimization which targets the maximum methane production; reaction temperature was minimized and solid concentration, H_2O_2 concentration and the reaction time were remained in range. In the second optimization that targets the maximum methane production with taking process cost into consideration, reaction temperature, H_2O_2 concentration, reaction time were minimized and solid concentration was maximized.

Optimum pre-treatment conditions has been found at 1% H_2O_2 concentration, $50^\circ C$ reaction temperature, 6 hours of reaction time and 7% solid content at the maximum methane production optimization considering the costs. In these conditions, soluble COD and soluble reduced sugar concentrations were estimated 296.352 mg COD/gVS and 102.130 mgsugar/gVS, respectively by the proposed model. As a result of model validation experiments soluble COD and soluble reduced sugar concentration were measured as 290.3 mgCOD/gVS and 106.9 mgsugar/gVS, respectively. Since error between predicted and measured values were calculated 2.1% and 4.67%, respectively for the models of soluble COD and soluble reduced sugar, these models can be used safely in design space. Also, BMP value of the pretreated samples in these conditions was measured as 309 mL CH_4 /gVS. As a result of this pre-treatment optimization, 79.15% more BMP was produced from raw sample's BMP.

Optimum pre-treatment conditions for maximum BMP production without considering cost have been found as 2.1% H_2O_2 concentration, $50^\circ C$ reaction temperature, 13.5 hours of reaction time and 5.6% solids content. Soluble dissolved reduced sugar concentrations were estimated as 262.549 mgCOD/gVS and 48.558 mgsugar/gVS, respectively by the models. As a result of model validation experiments, soluble COD and soluble reduced sugar concentrations were measured as 256.9 mgCOD/gVS and 47.3 mgsugar/gVS, respectively. Since, error between predicted and measured values were calculated 2.21% and 2.60%, respectively for the models of soluble COD and soluble reduced sugars, these models can also be used safely in design space. Furthermore, BMP value of the pre-treated samples in these conditions was measured as 328 mL CH_4 /gVS. As a result of this pretreatment optimization, 89.85% more BMP was obtained compared to raw sample's BMP value.

Lignocellulosic structure surface properties, characterization of molecular bonds and distribution of Van Soest fractions of alkaline H_2O_2 pretreated greenhouse wastes were investigated by scanning electron microscope, Fourier transform infrared spectroscopy and VanSoest analysis, respectively. SEM images revealed that the raw sample has a rigid, stable, and uniform continuous surface, while fibrils of pretreated sample are separated from the main structure and exposed. Even though low level slidings of wavelength in the FTIR spectra were observed, peaks of hemicellulosic breakdown fragments and lignin components were detected. According to Van Soest results; decrement in the amount of hemicellulose was observed and significant changes were not detected in the amount of lignin.

Application of alkaline H₂O₂ pretreatment to greenhouse wastes and the process optimization has been studied for the first time in literature. Since being the first study in the literature including the optimization of alkaline H₂O₂ pre-treatment process for greenhouse wastes, determination of BMP potential and investigation of pretreatment effects on surface characteristics, it has the potential of being a reference point..

KEYWORDS: Alkaline H₂O₂ pre-treatment, Biochemical methane potential, Greenhouse waste, Optimization, Response surface methodology.

COMMITTEE: Assoc. Prof. Dr. N. Altunay PERENDECI (Supervisor)
Prof. Dr. Bülent TOPKAYA
Assoc. Prof. Dr. Nadir DIZGE

ÖNSÖZ

Enerji, ülkelerin sosyal ve ekonomik anlamda kalkınmaları için en önemli unsurlardan biridir. Dünya nüfusunun artışıyla birlikte enerjiye olan ihtiyaç da günden güne artış göstermektedir. 20 ve 21. yüzyılda dünya çapındaki teknolojik gelişmelerle, fosil yakıtlardan elde edilen enerjiye olan ihtiyaç artış göstermekte olup özellikle petrolden elde edilen benzin, dünya çapında ve bölgesel olarak büyük çatışmaların ana sebebi haline gelmektedir. Enerji ihtiyacının artışıyla birlikte, fosil yakıtların enerji üretimindeki payının azaltılarak yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmek çevre ve sürdürülebilirlik açısından olumlu sonuçlar ortaya koyacaktır.

Bu kapsamda yenilenebilir enerji kaynaklarından biyokütle, alternatif enerji kaynakları arasında büyük bir potansiyele sahiptir. Biyokütle kullanılarak ihtiyaç alanlarına yönelik katı, sıvı veya gaz formunda çeşitli enerji ürünleri elde edilebilmektedir. Elde edilen enerjinin depolanabilir olması da diğer yenilenebilir enerji kaynaklarına göre avantaj sağlamaktadır.

Biyokütle enerjisi üretiminde, tarımsal üretim etkinlikleri sonucunda oluşan atıklar önemli bir potansiyel oluşturmaktadır. Türkiye coğrafi konumu ve iklimi nedeniyle tarımsal üretimde dünyada ilk sıralarda yer almaktadır. Bu bağlamda ülke içerisinde mevcut biyokütlenin kullanılarak enerji üretimi sağlanması, Türkiye'nin enerjideki dışa bağımlılığını azaltacaktır.

Antalya, tarımsal faaliyetler ve turizm açısından Türkiye'nin önde gelen şehirlerindedir. Tarla üretim faaliyetlerinin yanısıra örtü altı üretimi de oldukça yaygındır. Bu bağlamda ülkenin ihtiyaç duyduğu üretimin yaklaşık %60'ı Antalya'dan sağlanmaktadır. Yüksek üretim faaliyetleri sonucunda oluşan sera atıkları ormanlık alanlara atılarak veya yakılarak kontrolsüzce bertaraf edilmektedir. Bununla birlikte, lignoselülozik kökenli sera atıkları enerji üretiminde önemli bir biyokütle kaynağıdır. Bu yüksek lisans tezinde, ham sera atıklarından verimli bir şekilde biyogaz üretimini sağlamak için lignoselülozik maddenin dirençli yapısını kırmak amacıyla sera atıklarına alkali H_2O_2 ön arıtma prosesi uygulanarak enerji üretim veriminin incelenmesi amaçlanmıştır.

Tez çalışmamın yürütülmesi ve yönlendirilmesinde bilgileri ve tecrübeleriyle bana ışık olan, çalışmaktan onur duyduğum danışman hocam Doç. Dr. N. Altunay PERENDECI'ye

Desteklerini esirgemeyen değerli hocam Arş. Gör. Elçin KÖKDEMİR ÜNŞAR'a

Laboratuvar çalışmalarım boyunca yardımları, çözüm önerileri ve muhabbetiyle hep yanımda olan sevgili arkadaşım Çevre Mühendisi Burçin SEZEK'e

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

Hayatımda olmasından mutluluk duyduğum, her koşulda yanımda olan ve desteğini esirgemeyen sevgili nişanlım Mert BOĞATUR'a

Tüm kararlarımda desteklerini esirgemeyen, hayatım boyunca maddi ve manevi yanımda olan, bana herşeyden çok güvenen ve inanan değerli annem Rukiye GÖKGÖL'e ve değerli babam Zeki GÖKGÖL'e teşekkürlerimi bir borç bilirim.

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.....	iv
ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xvi
1.GİRİŞ.....	1
2.KURAMSAL BİLGİLER VE KAYNAK TARAMASI.....	3
2.1. Dünyada ve Türkiye’de Enerji Durumu.....	3
2.2. Biyokütle Enerjisi.....	5
2.3. Lignoselülozik Biyokütle.....	7
2.3.1. Selüloz.....	7
2.3.2. Hemiselüloz.....	8
2.3.3. Lignin.....	9
2.4. Lignoselülozik Biyokütlenin Hidrolizini Etkileyen Faktörler.....	10
2.5. Ön Arıtma Yöntemleri.....	11
2.5.1. Fiziksel ön arıtma yöntemleri.....	12
2.5.1.1. Mekanik parçalama.....	12
2.5.1.2. Ultrases ve mikrodalga ön arıtma.....	12
2.5.2. Fiziko-kimyasal ön arıtma yöntemleri.....	13
2.5.2.1. Amonyak fiber patlatma (AFP).....	13
2.5.2.2. Sıcak su ile ön arıtma.....	14
2.5.2.3. Buharla patlatma ön arıtımı.....	14
2.5.3. Kimyasal ön arıtma yöntemleri.....	15
2.5.3.1. Asit ön arıtma.....	15
2.5.3.2. Alkali ön arıtma.....	16
2.5.3.3. Oksidatif ön arıtma.....	16
2.5.3.4. İyonik sıvı ile ön arıtma.....	16
2.5.3.5. İnorganik tuzlarla ön arıtma.....	17
2.5.4. Biyolojik ön arıtma yöntemi.....	17
2.6. H ₂ O ₂ ’in Temel Özellikleri ile Kimyası ve Lignoselülozik Atıkların Alkali H ₂ O ₂ ile Ön Arıtılması Konusunda Literatürde Mevcut Çalışmalar.....	19
2.6.1. H ₂ O ₂ ’in temel özellikleri ile kimyası.....	19
2.6.2. Lignoselülozik atıkların alkali H ₂ O ₂ ile ön arıtılması konusunda literatürde mevcut çalışmalar.....	21
2.7. Anaerobik Arıtım.....	27
2.7.1. Anaerobik arıtım mekanizması.....	28
2.8. Deneysel Proseslerin Optimizasyonu.....	30
2.8.1. Cevap yüzey yöntemi (CYY).....	30
2.8.2. Merkezi kompozit tasarım (MKT).....	31
2.8.3. Cevap yüzey yönteminde model seçimi.....	32
3. MATERYAL VE METOT.....	33
3.1. Lignoselülozik Atık Materyal.....	33
3.2. Sera Atıkları Karakterizasyon Analizleri.....	33
3.2.1. Toplam katı madde (TKM).....	33

3.2.2. Uçucu katı madde (UKM).....	33
3.2.3. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ).....	33
3.2.4. Toplam kjeldahl azotu (TKN).....	34
3.2.5. Protein analizi	34
3.2.6. Toplam indirgen şeker analizi.....	34
3.2.7. Ekstrakte olabilen madde ve yağ (Lipid) analizi.....	35
3.2.8. Selüloz (CELL), hemiselüloz (HEMI), lignin (LIGN), çözüdür madde (SOLU) fraksiyon analizleri.....	35
3.2.9. Elementel analiz.....	35
3.3. Alkali Hidrojen Peroksit (AHP) Ön Arıtma Deneylerinin Planlanması.....	35
3.3.1. MKT metodu ile deneysel planlama.....	36
3.4. Alkali Hidrojen Peroksit (AHP) Ön Arıtma Deneyleri ve Ön Arıtma Etkinliğinin Belirlenmesi.....	37
3.4.1. pH analizi.....	38
3.4.2. çKOİ analizi.....	38
3.4.3. çŞeker analizi.....	38
3.4.4. Lignin analizi.....	39
3.4.5. BMP testi.....	39
3.4.5.1. Makro element çözüdür.....	41
3.4.5.2. Mikro element çözüdür.....	41
3.4.5.3. NaHCO ₃ çözüdür.....	41
3.4.5.4. Anaerobik aşı çamuru.....	41
3.4.5.5. Gaz kompozisyon analizi.....	41
3.4.5.6. Biyogaz ölçümü.....	42
3.4.5.7. Aşı çamur BMP değeri.....	42
3.4.5.8. Metan miktarı hesabı.....	43
3.5. Ön Arıtmanın Lignoselülozik Madde Yüzey Özelliklerine Etkisi.....	43
3.5.1. FTIR analizi.....	43
3.5.2. Selüloz, hemiselüloz, lignin ve çözüdür madde fraksiyon analizleri... ..	43
3.5.3. TEM analizi.....	43
4.BULGULAR VE TARTIŞMA.....	45
4.1. Sera Atıklarının Karakterizasyonu.....	45
4.2. Alkali Hidrojen Peroksit Ön Arıtma Sonuçları.....	48
4.2.1. Alkali hidrojen peroksit ön arıtmanın pH üzerine etkisi.....	48
4.2.2. Alkali hidrojen peroksit ön arıtmanın çKOİ üzerine etkisi.....	50
4.2.3. Alkali hidrojen peroksitin ön arıtmanın çŞeker üzerine etkisi.....	54
4.2.4. Alkali hidrojen peroksitin ön arıtmanın BMP üzerine etkisi.....	57
4.2.5. Alkali hidrojen peroksitin ön arıtmanın lignin üzerine etkisi.....	61
4.3. MKT Model Sonuçları.....	65
4.3.1. çKOİ için MKT model sonuçları.....	68
4.3.2. çŞeker için MKT model sonuçları.....	75
4.3.3. Lignin için MKT model sonuçları.....	81
4.3.4. BMP için MKT model sonuçları.....	87
4.4. Alkali H ₂ O ₂ Ön Arıtma Prosesinin Optimizasyonu ve Validasyon Sonuçları.....	93
4.5. Ön Arıtma Sonrasında Elde Edilen Katı Faz Karakteristiği	97
4.5.1. Ön arıtma sonrasında elde edilen katı faz FTIR sonuçları.....	97
4.5.2. Ön arıtma sonrasında elde edilen katı faz Van Soest sonuçları.....	100

4.5.3. Ön arıtma sonrasında elde edilen katı faz TEM sonuçları.....	103
5. SONUÇLAR.....	107
6. KAYNAKLAR.....	111
ÖZGEÇMİŞ	

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

%	Yüzde
°C	Santigrat olarak sıcaklık derecesi
µm	Mikrometre
cm	Santimetre
Dk	Dakika
g	Gram
kcal	Kilokalori
kg	Kilogram
kJ	Kilo joule
Kw	Kilowatt
L	Litre
m	Metre
M	Molar
m ²	Metrekare
m ³	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 ²	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
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
OLR	Organik Yükleme Hızı
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. Dünyada birincil enerji talebinin kaynaklara göre dağılımı.....	3
Şekil 2.2. Uluslararası Enerji Ajansı 2035 yılı birincil enerji talebi projeksiyonu.	4
Şekil 2.3. Türkiye’de birincil enerji talebinin kaynaklara göre dağılımı.....	4
Şekil 2.4. Lignoselülozik biyokütlenin temel yapısı.....	6
Şekil 2.5. Selüloz zincirinin sistematik yapısı.....	8
Şekil 2.6. Hemiselülozun yapısı.....	8
Şekil 2.7. Ligninin kimyasal yapısı.....	9
Şekil 2.8. Lignoselülozik biyokütleden enerji üretimi çevrim prosesi.....	10
Şekil 2.9. Ön arıtmanın lignoselülozik biyokütle üzerindeki etkisi.....	11
Şekil 2.10. Anerobik arıtım mekanizması.....	29
Şekil 3.1. Ön arıtma denemelerinde kullanılan deney düzeneği.....	38
Şekil 3.2. BMP serum şişesi.....	40
Şekil 3.3. Gaz kromatografi ile BMP şişesi içerisinde gaz kompozisyonu ölçümü.....	42
Şekil 3.4. Biyogaz miktarı ölçüm düzeneği.....	42
Şekil. 4.1. MKT denemelerinde ölçülen ortalama pH değerleri.....	49
Şekil 4.2. MKT denemeleri sonucunda ön arıtılmış numunelerin sıvı fazında ölçülen çKOİ konsantrasyonları.....	52
Şekil 4.3. Sera atıkları ham numunesine göre alkali H_2O_2 ön arıtım uygulanan numunelerin çKOİ artışlarının değişimi.....	53
Şekil 4.4. MKT denemeleri sonucunda ön arıtılmış numunelerin sıvı fazında ölçülen çŞeker konsantrasyonları.....	55
Şekil 4.5. Sera atıkları ham numunesine göre alkali H_2O_2 ön arıtım uygulanan numunelerin çŞeker artışlarının değişimi.....	56
Şekil 4.6. MKT denemeleri sonucunda elde edilen ön arıtılmış numunelerin toplam BMP değerleri.....	59
Şekil 4.7. Sera atıkları ham numunesine göre alkali H_2O_2 ön arıtma uygulanan numunelerin BMP artışlarındaki değişim.....	60

Şekil 4.8. MKT denemeleri sonucunda ön arıtılmış numunelerin katı fazında ölçülen ortalama ekstraktif içermeyen lignin miktarları.....	63
Şekil 4.9. Sera atıkları ham numunesine göre alkali H ₂ O ₂ ön arıtım uygulanan numunelerin ortalama ekstraktif içermeyen lignin değişimi.....	64
Şekil 4.10. Ölçülen çKOİ konsantrasyonuna karşı tahmin edilen sonuçların dağılımı.....	70
Şekil 4.11. çKOİ konsantrasyonuna ait cevap yüzey grafikleri ve kontur grafikleri.....	72
Şekil 4.11. (devamı) çKOİ konsantrasyonuna ait cevap yüzey grafikleri ve kontur grafikleri.....	73
Şekil 4.12. çŞeker konsantrasyonuna ait teorik olarak hesaplanan sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı.....	77
Şekil 4.13. çŞeker konsantrasyonuna ait cevap yüzey grafikleri ve kontur grafikleri.....	78
Şekil 4.13. (devamı) çŞeker konsantrasyonuna ait cevap yüzey grafikleri ve kontur grafikleri.....	79
Şekil 4.14. Lignin konsantrasyonuna ait teorik olarak hesaplanan sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı.....	83
Şekil 4.15. Lignin konsantrasyonuna ait cevap yüzey grafikleri ve kontur grafikleri.....	85
Şekil 4.15. (devamı) Lignin konsantrasyonuna ait cevap yüzey grafikleri ve kontur grafikleri.....	86
Şekil 4.16. BMP miktarlarına ait teorik olarak hesaplanan sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı.....	89
Şekil 4.17. BMP cevap yüzey grafikleri ve kontur grafikleri	90
Şekil 4.17. (devamı) BMP cevap yüzey grafikleri ve kontur grafikleri.....	91
Şekil 4.18. Ham sera atığı ve alkali hidrojen peroksit ön arıtım ile muamele edilen sera atıklarının FTIR spektrum sonuçları.....	99
Şekil 4.19. Van Soest Sonuçları, 1. Ham Numune, 2.numaralı numune, 3 numaralı numune, 4. numaralı numune, 5. numaralı numune	102
Şekil 4.20. TEM görüntüleri,1 numaralı numune (Ham numune), 2 numaralı numune, 3 numaralı numune 4 numaralı numune, 5 numaralı numune.....	105

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Biyokütleden enerji elde etme yöntemleri.....	5
Çizelge 2.2. Lignoselülozik atıkların içerikleri (% kuru bazda)	7
Çizelge 2.3. Fiziksel ön arıtma sonrası çeşitli lignoselülozik biyokütlenin metan potansiyelleri (L CH ₄ /kg UKM).....	13
Çizelge 2.4. Fiziko-kimyasal ön arıtma sonrası çeşitli lignoselülozik biyokütlenin metan potansiyelleri (L CH ₄ /kg UKM).....	15
Çizelge 2.5. Kimyasal ön arıtma sonrası çeşitli lignoselülozik biyokütlenin metan potansiyelleri (L CH ₄ /kg UKM).....	18
Çizelge 2.6. H ₂ O ₂ ve radikallerin reaksiyon sistemindeki görevleri ile aktif oldukları pH değerleri ve standart indirgenme potansiyelleri.....	19
Çizelge 2.7. H ₂ O ₂ katalizlenmiş sistemlerde radikallerin yarı reaksiyonları ve standart indirgenme potansiyelleri.....	21
Çizelge 2.8. Lignoselülozik materyallere uygulanan alkali H ₂ O ₂ ön arıtma konusunda literatürde mevcut çalışmalar.....	23
Çizelge 2.8. (devamı) Lignoselülozik materyallere uygulanan alkali H ₂ O ₂ ön arıtma konusunda literatürde mevcut çalışmalar.....	24
Çizelge 3.1. Alkali H ₂ O ₂ ön arıtma prosesinde kullanılan bağımsız değişkenler ve seviyeleri.....	36
Çizelge 3.2. Design Expert® programı tarafından önerilen cevap yüzey tasarımı deney setleri.....	37
Çizelge 3.3. BMP testi için gerekli makro elementler ve konsantrasyonları.....	40
Çizelge 3.4. BMP testi için gerekli mikro elementler ve konsantrasyonları.....	40
Çizelge 4.1. Kurutulmuş sera atıklarının karakterizasyon analizleri.....	45
Çizelge 4.2. Yaş sera atıklarının karakterizasyon analizleri.....	46
Çizelge 4.3. MKT deney tasarımı tarafından önerilen deney setleri ve bağımlı değişkenlerin sonuçları.....	66
Çizelge 4.3. (devamı) MKT deney tasarımı tarafından önerilen deney setleri ve bağımlı değişkenlerin sonuçları.....	67
Çizelge 4.4. çKOİ modeli ANOVA testi sonuçları.....	68
Çizelge 4.5. çKOİ modeli için istatistiksel analiz sonuçları.....	68

Çizelge 4.6. çŞeker modeli ANOVA testi sonuçları.....	75
Çizelge 4.7. çŞeker modeli için istatistiksel analiz sonuçları.....	75
Çizelge 4.8. Lignin modeli ANOVA testi sonuçları.....	81
Çizelge 4.9. Lignin modeli için istatistiksel analiz sonuçları.....	81
Çizelge 4.10. BMP modeli ANOVA testi sonuçları.....	88
Çizelge 4.11. BMP modeli için istatistiksel analiz sonuçları.....	88
Çizelge 4.12. BMP maliyet optimizasyonunda kullanılan şartlar ve optimizasyon sonucu.....	94
Çizelge 4.13. Maksimum BMP optimizasyonunda kullanılan şartlar ve optimizasyon sonucu.....	95
Çizelge 4.14. Maliyet açısından ekonomik ve maksimum BMP üretimi amacıyla alkali H ₂ O ₂ ön arıtma prosesi optimizasyon çözümlerine ait validasyon deney sonuçları.....	96
Çizelge 4.15. Maksimum BMP üretimi amacıyla alkali H ₂ O ₂ ön arıtma prosesi optimizasyon çözümlerine ait validasyon deney sonuçları.....	96
Çizelge 4.16. FTIR spektrumlarının ham numune ile karşılaştırılması.....	100
Çizelge 5.1. Modellere ait regresyon (R ²) ve ayarlanmış regresyon katsayıları (Adj-R ²).....	108
Çizelge 5.2. Ham numune BMP değerlerine göre alkali H ₂ O ₂ ön arıtma proseslerinin optimizasyon çözümleri ile elde artışlar.....	109

1. GİRİŞ

Dünyanın, 21. yüzyılda karşı karşıya kaldığı en büyük sorunlardan biri enerji ihtiyacıdır. Gelişmekte olan ülkelerdeki hızlı nüfus artışı ve sanayileşmeyle birlikte enerjiye olan ihtiyaç günden güne artış göstermektedir. Enerji, bir ülkenin ekonomik ve sosyal kalkınma potansiyelini yansıtmakta olup zorunlu bir üretim faktörüdür. Günümüzde ekonomik gelişme ve refah artışıyla enerji tüketimi arasında doğrusal bir ilişki mevcuttur. Ancak insan kaynaklı iklim değişikliği nedeniyle ülkelerin enerjileri üretme ve kullanma biçimleri sürdürülebilir değildir. İklim değişikliğinin dünya için geri dönülemez sonuçlara neden olmasını önlemek için fosil yakıtların enerji üretimindeki payının azaltılarak yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmek çevre ve sürdürülebilirlik açısından olumlu sonuçlar ortaya koyacaktır (WWF 2011).

Yenilenebilir enerji kaynakları temiz enerji olarak nitelendirilmekte olup, güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, jeotermal enerji, dalga enerjisi ve biyokütle enerjisi olarak sıralanmaktadır. Biyokütle, çevre dostu, yenilenebilir, her yerde yetiştirilebilen, sosyo-ekonomik gelişme sağlayan, elektrik üretilebilen ve taşıtlar için yakıt elde edilebilen stratejik bir enerji kaynağı olarak görülmektedir (Türkiye’de Enerji ve Geleceği 2007). Tarımsal kökenli atıklar lignoselülozik yapıya sahip ve potansiyelinin yüksek olması nedeniyle biyokütle enerjisi üretimi içerisinde önemli bir yere sahiptir. Biyokütle doğrudan yakılarak veya çeşitli süreçlerle yakıt kalitesi artırılıp, mevcut yakıtlara eşdeğer özelliklerde alternatif biyoyakıtlar üretilerek enerji teknolojisinde değerlendirilmektedir. Biyokütleden; fiziksel süreçler (boyut küçültme-kırma ve öğütme, kurutma, filtrasyon) ve dönüşüm süreçleri (biyokimyasal ve termokimyasal süreçler) enerjiye dönüşüm prosesleri olarak görülmektedir (Türkiye’de Enerji ve Geleceği 2007). Anaerobik parçalanma prosesi de biyokütleyi enerjiye dönüştürmede metan gazı üretimi, enerji verimliliği ve maliyet açısından avantajlı bir proses olup, günümüzde kullanılan önemli proseslerden biri olarak karşımıza çıkmaktadır (URL 1 2015).

Lignoselülozik kökenli tarımsal atıkların miktarı ülkemizde oldukça yüksektir. Türkiye, Gıda Tarım Örgütü verilerine göre sebze üreticisi ülkeler arasında dördüncü sırada yer almakta olup yine meyve üreticisi ülkeler arasında ise sekizinci sırada yer alarak dünya pazarında önemli bir konuma sahiptir (URL 2 2012). Türkiye’de ve Antalya’da sebze ve meyve örtü altı üretimi alanları sırasıyla 663621 ve 258552 dekadır (TÜİK Bitkisel Üretim İstatistikleri 2015). Verilere göre Antalya Türkiye’deki sera üretim alanlarının %38,96’sına sahip olup sebze ve meyve üretimi açısından önemli bir konuma sahiptir. Antalya’da en çok üretilen ürünler domates, salatalık, biber, patlıcan ve kabak olarak ilk beş sırada yer almaktadır. Bu üretim Türkiye’deki üretimin %62,36’sını karşılamaktadır. Türkiye üretiminin yarısından fazlasının Antalya bölgesinden karşılandığı sera ürünlerinin hasat zamanlarında ortaya çıkan atık miktarı çok fazladır. Oluşan atıklar genellikle yakılarak veya ormanlık alanlara atılarak bertaraf edilmeye çalışılmakta olup bu durum özellikle hava kirliliği açısından olumsuz sonuçlar doğurmaktadır. Sonuç olarak, Antalya bölgesinde oluşan sera atıkları bölge için yenilenebilir enerji kaynağıdır ve sürdürülebilir enerji üretimi ile çevrenin korunması açısından olumlu sonuçlar doğuracağı düşünülmektedir.

Bu tezin amacı, Antalya bölgesinde söz konusu bitkilerin üretimi sonucu açığa çıkan bitki, sap ve gövde gibi atık kısımların enerji üretiminde hammadde olarak

kullanımı ve enerji üretim potansiyellerinin araştırılmasına yöneliktir. Bu kapsamda, sera atıklarından verimli bir şekilde biyogaz üretimini sağlamak için lignoselülozik maddenin dirençli yapısını kırmak amacıyla atığa alkali hidrojen peroksit ön arıtma uygulanarak enerji üretim veriminin incelenmesi amaçlanmaktadır. Bu tez çalışması ile Antalya ilinde oluşan sera atıklarının kontrolsüz bertaraf edilmesine yönelik alternatif çözüm önerisi sunulmakta olup, uygulanan ön arıtma yönteminin optimum şartlarının tespiti araştırmanın temelini oluşturmaktadır.

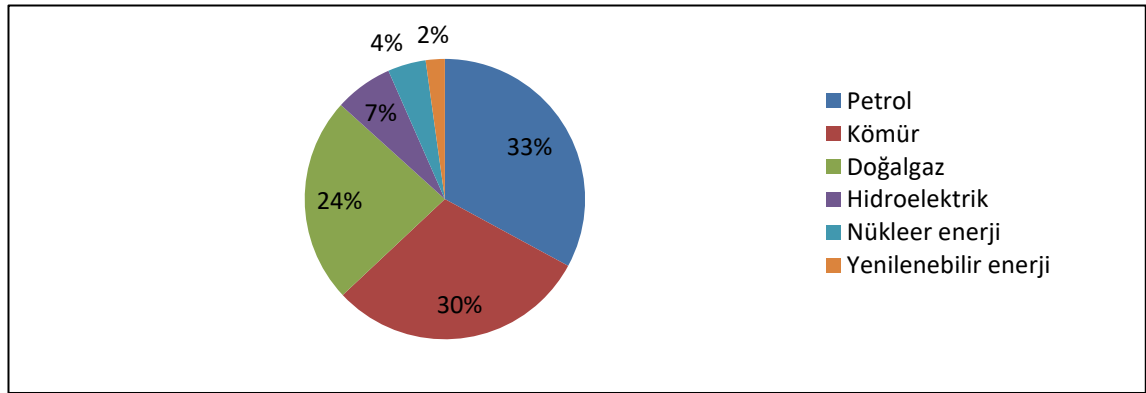
2. KURAMSAL BİLGİLER VE KAYNAK TARAMASI

2.1. Dünyada ve Türkiye’de Enerji Durumu

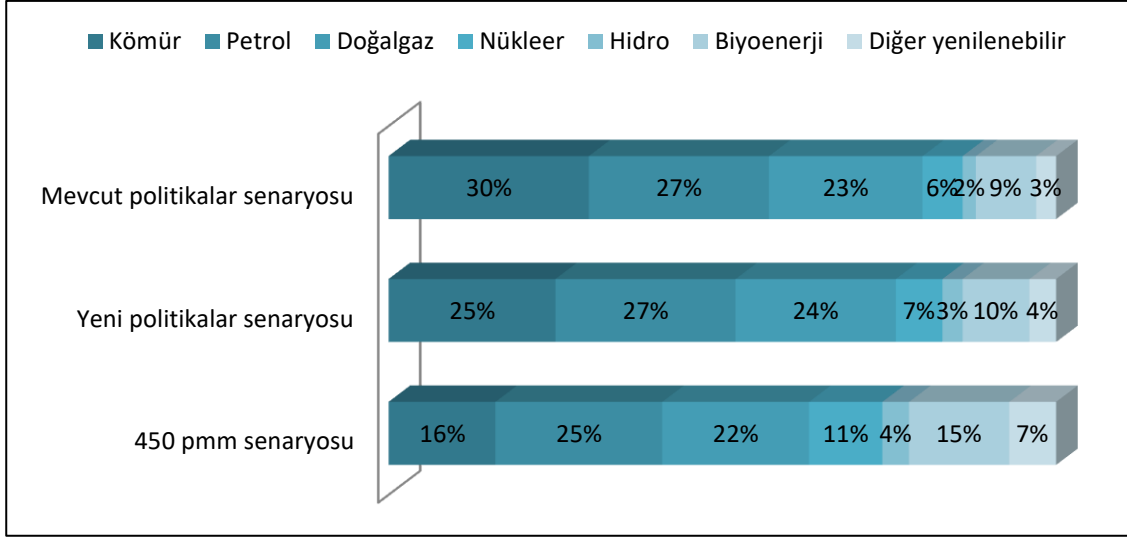
Nüfus artışına paralel olarak dünyada kullanılmakta olan enerjinin çoğu birincil enerji kaynaklarından sağlanmaktadır. BP istatistiklerine göre 2012 yılında 12,4 milyar TEP olan dünya birincil enerji talebi , 2013 yılında %2 artış göstererek 12,7 milyar TEP’e yükselmiştir. Şekil 2.1’de Dünyada birincil enerji talebinin kaynaklara göre dağılımı verilmiştir. Birincil enerji kullanımında en büyük paya sahip olan kaynaklar sırasıyla petrol (%32,9), kömür (%30,1), doğalgaz (%23,7), hidroelektrik (%6,7), nükleer enerji (%4,4) ve yenilenebilir enerji (%2,2) olarak sıralanmaktadır (URL 3 2015).

Dünyada enerji talebinin büyük bir kısmı elektrik üretimi ve sanayi alanında kullanılmaktadır. Kömür, elektrik üretiminde en yaygın kullanılan kaynak olarak görülmektedir. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı (ETKB) tarafından hazırlanan 2015 yılı Bütçe Sunumu’nda yer alan bilgiye göre, Rusya’da doğalgaz, ABD, Çin Hindistan ve Almanya’da kömür, Fransa’da nükleer enerji ve Kanada’da yenilenebilir enerji, elektrik enerjisi üretiminde en fazla kullanılan kaynaklar olarak gösterilmiştir.

Uluslararası Enerji Ajansı mevcut politikaların devam ettiği, yeni politikaların kurgulandığı ve atmosferde 450 ppm CO₂ emisyonu sınırlamasının olduğu üç ayrı senaryo önermiştir. Şekil 2.2’de önerilen bu senaryolar dahilinde Uluslararası Enerji Ajansının 2035 yılı birincil enerji talebi projeksiyonu verilmiştir. Şekil 2.2’den görüleceği üzere 2035 yılında petrol, doğalgaz, kömür gibi fosil yakıtların payının üç senaryoda sırasıyla %80, %76 ve %63 miktarları ile hakim kaynak olması beklenmektedir. 450 ppm senaryosu, karbon emisyonunu sınırlı tutmak amacıyla, atmosferde bir milyon partikül içerisinde 450 ppm partikül sera gazının hedeflendiği senaryodur. 450 ppm senaryosuna bakıldığında diğer senaryolara göre biyoenerji ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımının artış gösterdiği görülmektedir (URL 4 2015). Uluslararası Enerji Ajansı’na göre fosil yakıtların enerji bileşenindeki payı yenilenebilir enerji üretimi ile birlikte 2035 yılında ancak %82’den %75’e düşürülebileceği yönündedir (World Energy Outlook 2013).

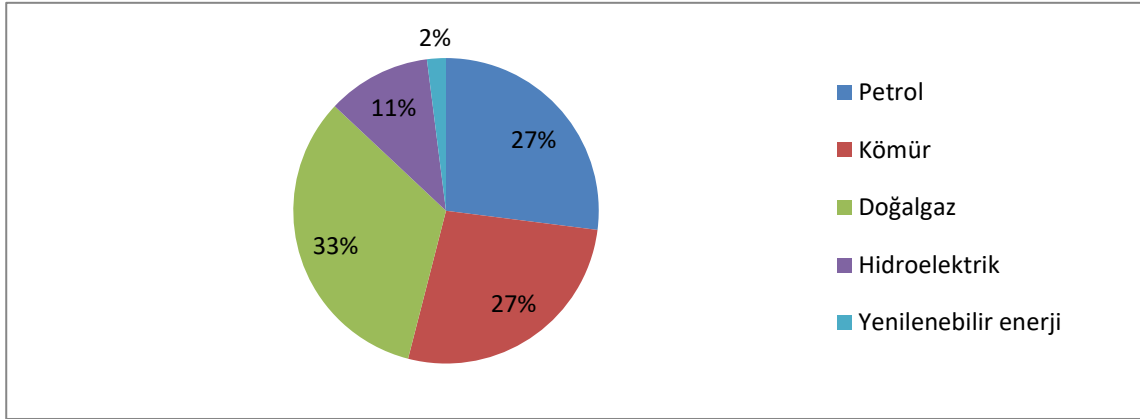


Şekil 2.1. Dünyada birincil enerji talebinin kaynaklara göre dağılım



Şekil 2.2. Uluslararası Enerji Ajansı 2035 yılı birincil enerji talebi projeksiyonu

Türkiye birincil enerji talebi 2003 yılında 78,4 milyon TEP seviyesinde iken 2013 yılına gelindiğinde %56,6 oranında artarak 122,8 milyon TEP seviyesine ulaşmıştır. BP istatistiklerine göre, 2013 yılında yıllık bazda %0,4 oranında artışla 122,8 milyon TEP olan yurtiçi birincil enerji talebi, dünya talebinin yaklaşık %1'ini oluşturmaktadır. Şekil 2.3'de Türkiye'de birincil enerji talebinin kaynaklara göre dağılımı verilmiştir. Birincil enerji talebi içinde en çok paya sahip yakıt türü doğalgazın payı %33, petrol ve kömürün payı %27, hidro enerjinin payı %11 ve yenilenebilir enerji kaynaklarının payı %2 seviyesindedir.



Şekil 2.3. Türkiye'de birincil enerji talebinin kaynaklara göre dağılımı

Son 10 yılda enerji talebi açısından Ekonomik Kalkınma ve İşbirliği Örgütü OECD ülkeleri içinde öne çıkan Türkiye'de, Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı 2015 yılı Bütçe Sunumu'na göre, birincil enerji talebinin 2023 yılında 218 milyon TEP seviyesine ulaşması beklenmektedir. 2023 yılında birincil enerji talebinde kömürün payının %27'den %37'ye artması, petrolün payının %27'den %26'ya ve doğalgazın payının %33'den %23'e gerilemesi, hidrolik enerjinin payının %4, yenilenebilir

kaynakların %6 ve nükleer enerjinin devreye girerek payının %4 olması öngörülmektedir.

Tarımsal üretimin önemli bir kazanç sağladığı Türkiye’de bol miktarda tarımsal ürün atıkları oluşmaktadır. Türkiye’de toplam kullanılabilir atık miktarı 15336035 ton olup toplam ısı değeri ise 303,2 PJ olarak tespit edilmiştir (YEGM 2015). Buna bağlı olarak yenilenebilir enerji kaynaklarından biyokütle enerjisi kaynaklarının Türkiye’de yaygınlaştırılmasıyla önemli bir enerji girdisi sağlanmış olacak ve sürdürülebilir çevre açısından yararlı sonuçlar doğuracaktır.

2.2. Biyokütle Enerjisi

Temel yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olan biyokütle enerjisi, bitki ve odun gibi canlı organizmaların fotosentez yoluyla ürettikleri bütün organizmaları kapsamaktadır. Biyokütle enerjisi için kullanılan hammadde, ev ve belediyelerin organik atıkları, orman, bitki, ahşap endüstrisi, enerji bitkileri ve tarımsal atıklardan oluşmaktadır (Khan 2009). Biyokütle enerjisi, biyokütlenin ısı, yakıt ve enerjiye dönüştürülmüş hali olarak tanımlanmaktadır (Herzog vd 2001).

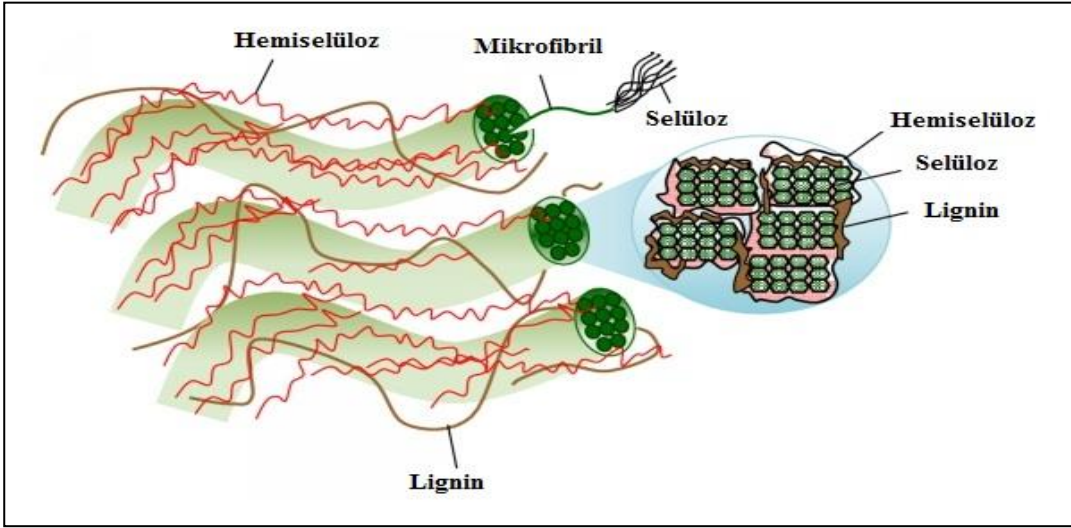
Biyokütle enerji teknolojisi kapsamında; odun (enerji ormanları, ağaç artıkları), yağlı tohum bitkileri (ayçiçek, kolza, soya, aspir, pamuk, v.b), karbonhidrat bitkileri (patates, buğday, mısır, pancar, v.b), elyaf bitkileri (keten, kenaf, kenevir, sorgum,vb.), bitkisel artıklar (dal, sap, saman, kök, kabuk v.b), hayvansal atıklar ile şehirsal ve endüstriyel atıklar değerlendirilmektedir (Karaosmanoğlu 2006). Biyokütlenin ana bileşenleri karbonhidrattan oluşmakta olup, çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerden geçirilerek, ticari özelliğe sahip, temel ve belirli özellikleri standartlaştırılmış olan katı, sıvı ve gaz haldeki biyokütle enerjisine dönüştürülmektedir. Biyokütle enerjisi, metanol, etanol, butanol ve biyodizel olarak sıvı; metan ve hidrojen olarak gaz; odun ve tezek olarak katı yakma ve buhar kazanlarında kazanlarında yakma ile tribün ve mikrobiyal yakıt hücrelerinde elektrik üretiminde kullanılabilen bir enerji türüdür (Christy 2008). Biyokütleden enerji elde etme yöntemleri Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Biyokütleden enerji elde etme yöntemleri

Biyokütle	Çevrim Yöntemi	Yakıtlar	Uygulama Alanları
Orman atıkları	Anaerobik parçalanma	Biyogaz	Elektrik üretimi, ısınma
Tarım atıkları	Piroliz	Etanol	Isınma, ulaşım araçları
Enerji bitkileri	Doğrudan yakma	Hidrojen	Isınma
Hayvansal atıklar	Fermantasyon, Anaerobik parçalanma	Metan	Ulaşım araçları, ısınma
Çöpler (organik)	Gazlaştırma	Metanol	Uçaklar
Algler	Hidroliz		Sentetik yağ, roketler
Enerji ormanları	Biyofotoliz	Motorin	Ürün kurutma
Bitkisel ve hayvansal yağlar	Esterleşme reaksiyonu	Motorin	Ulaşım araçları, ısınma, seracılık

Biyokütle enerjisinin çevresel ve sosyo ekonomik etkileri incelendiğinde bir çok fayda sağladığı görülmektedir. Tarımsal atıkların çevreye zarar vermeden bertaraf edilmesi ve enerji haricinde kullanılan biyokütle kaynaklarının enerji kullanımına dönüştürülmesi gibi faydalar biyokütle enerjisinin önemli bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir.

Lignoselülozik biyokütle, genellikle tarımsal üretim sonucunda ortaya çıkan ve selüloz, hemiselüloz ile lignin gibi üç ana maddeden oluşan yapılardır. Ayrıca bu biyokütle, metan, biyoetanol gibi yenilenebilir enerji ve kimyasal üretimi için de önemli bir girdi sağlamaktadır (Conde-Mejia vd 2012, Limayem vd 2012). Biyokütlenin yapısındaki en büyük bileşenler selüloz (%35- 50), hemiselüloz (%20- 35) ve lignin (%10-25)'dir. Lignoselülozik biyokütlenin fraksiyonunda mevcut diğer bileşenler ise proteinler, yağlar ve küldür. Lignoselülozik biyokütlenin temel yapısı Şekil 2.4'de verilmiştir (Lee vd 2014). Bu materyallerin yapısı oldukça kompleks olup doğal biyokütle hidrolize karşı büyük direnç göstermektedir. Lignoselülozların yapısının genel modelinde selüloz lifleri bir lignin – polisakkarit içine gömülü olarak bulunmaktadır. Ayrıca ksilanlar kovalent ve nonkovalent bağların ilişkilerinde hücre duvarları yapısal bütünlüğünde büyük rol oynamaktadırlar (Saha 2003). Çeşitli lignoselülozik biyokütlelerin selüloz, hemiselüloz, lignin ve diğer içerikleri Çizelge 2.2'de verilmiştir.



Şekil 2.4. Lignoselülozik biyokütlenin temel yapısı

Çizelge 2.2. Lignoselülozik atıkların içerikleri (% kuru bazda) (Limayem vd 2012, Sarkar vd 2012, Schmitt vd 2012)

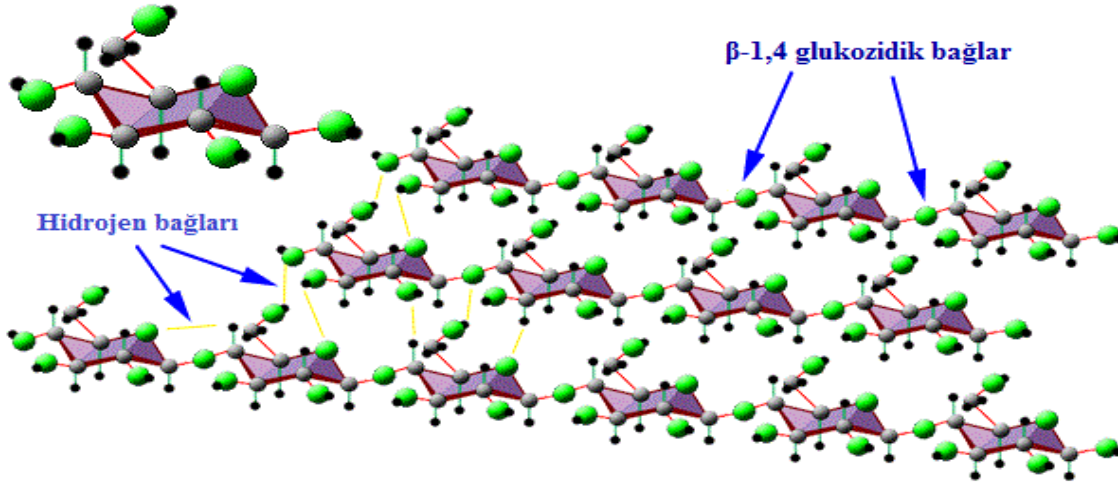
Ham Madde	Hemiselüloz	Selüloz	Lignin	Diğer (kül vs.)
Tarımsal artıklar	25-50	37-50	5-15	12-16
Ahşap (Sert)	25-40	45-47	20-25	0,8
Ahşap(Yumuşak)	25-29	40-45	30-60	0,5
Çim	35-50	25-40	-	-
Atık kâğıtlar	12-20	50-70	6-10	-
Gazete	25-40	40-55	18-30	-
Dallı darı	30-35	40-45	12	-
Pirinç sapı	19-27	32-47	5-24	12,4
Buğday samanı	20-30	35-45	8-15	10,1
Mısır sapı	21,3	42,6	8,2	4,3
Yaprak ve çim	10,5	15,3	43,8	-
Yiyecek artığı	7,2	55,4	11,4	-

2.3. Lignoselülozik Biyokütle

2.3.1. Selüloz

Selüloz, özellikle kuru bitkisel materyalin yapısında fazla bulunan bir biyopolimerdir. Doğada tek başına bulunamayan selüloz genelde bitkisel maddelerle beraber bulunmaktadır. Bu durum selülozun doğal ortamda parçalanmasını zorlaştırmaktadır (Kireççi 2006). Gerilmeye ve mekanik baskılara karşı bitkilerin direncinden sorumludur. Selüloz zincirleri hidrojen bağları ve vanderwaals etkileşimleriyle birbirine bağlanarak selülozun kristalin yapısını meydana getirmektedir (Adıgüzel 2011).

Selüloz, birbirine bağlanmış glikoz alt ünitelerinden oluşan dallanmamış lineer bir polimerdir. Selüloz molekülünün uzunluğu, içerisinde bulunan glukoz birimlerinin sayısı ile belirlenmekte ve buna polimerizasyon derecesi denilmektedir. Selülozun polimerizasyon derecesi bitkinin tipine bağlıdır ve 2.000-27.000 glukoz birimi arasında değişiklik göstermektedir (Adıgüzel 2011). Doğrusal selüloz moleküllerinden oluşan lifler molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarıyla sabitlik kazanmaktadır (Fengel ve Wegener 1989). Selüloz zincirinin sistematik yapısı Şekil 2.5’de verilmiştir.

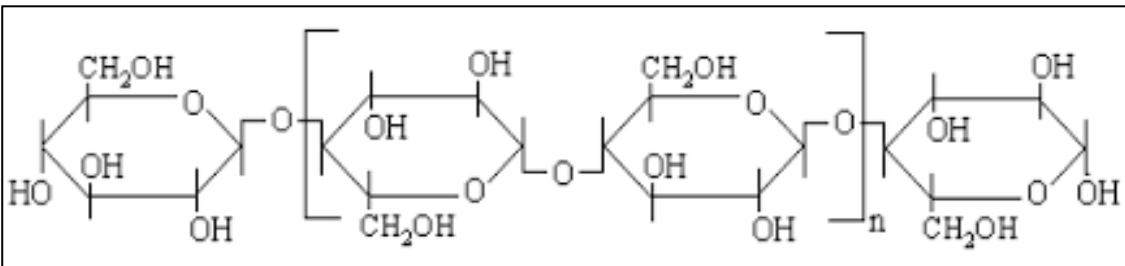


Şekil 2.5. Selüloz zincirinin sistematik yapısı

2.3.2. Hemiselüloz

Hemiselüloz, yapı taşı olarak pentoz ($C_5H_8O_4$)_n (ksiloz ve arabinoz), heksoz ($C_6H_{10}O_5$)_n (mannoz, glikoz, galaktoz) ve üronik asitlerinden oluşan heterojen polimerdir ve içeriği bitki türü ve dokusuna bağlıdır (Çöpür vd 2013). Çoğu bitkisel materyalin 1/3 ile 1/4'ü hemiselülozlardan oluşmaktadır. Hemiselülozlar polimerizasyon derecesi 20-200 arasında olan molekül ağırlığı düşük dallanmış polimerlerdir (Fang vd 1999a). Hemiselülozun yapısı Şekil 2.6'da verilmiştir. Hemiselülozların baskın şeker bileşeni geniş yapraklı bitkilerde ksiloz, iğne yapraklılarda ise mannoz olup kolaylıkla hidroliz olabilmektedirler. Mannoz ve 6 karbonlu heksoz şekerleri etanole fermente edebilmekte ve ksiloz ile diğer 5 karbonlu pentoz şekerleri asitler yardımıyla furfurale kolaylıkla dönüşebilmektedirler (Popa 1996). Hemiselülozlar düşük polimerizasyon dereceleri, farklı şeker gruplarından oluşmaları, kristal yapıya sahip olmamaları ve hidroksil gruplarının çokluğu gibi özellikleri ile selülozlardan farklılık göstermektedirler. Bununla birlikte asetal bağlanmalar ile iskeletlerindeki son gruplar selüloza benzemektedir. Ayrıca hemiselülozlar asetil gruplarındaki ester bağlarını içermektedir (Popa ve Spiridon 1998).

Hemiselüloz son yıllarda tarım endüstrisinde, yakıt ve çeşitli kimyasalların üretiminde, kağıt sanayinde, hayvansal besinler gibi değişik alanlarda önemli oranlarda kullanılmıştır (Adıgüzel 2011).

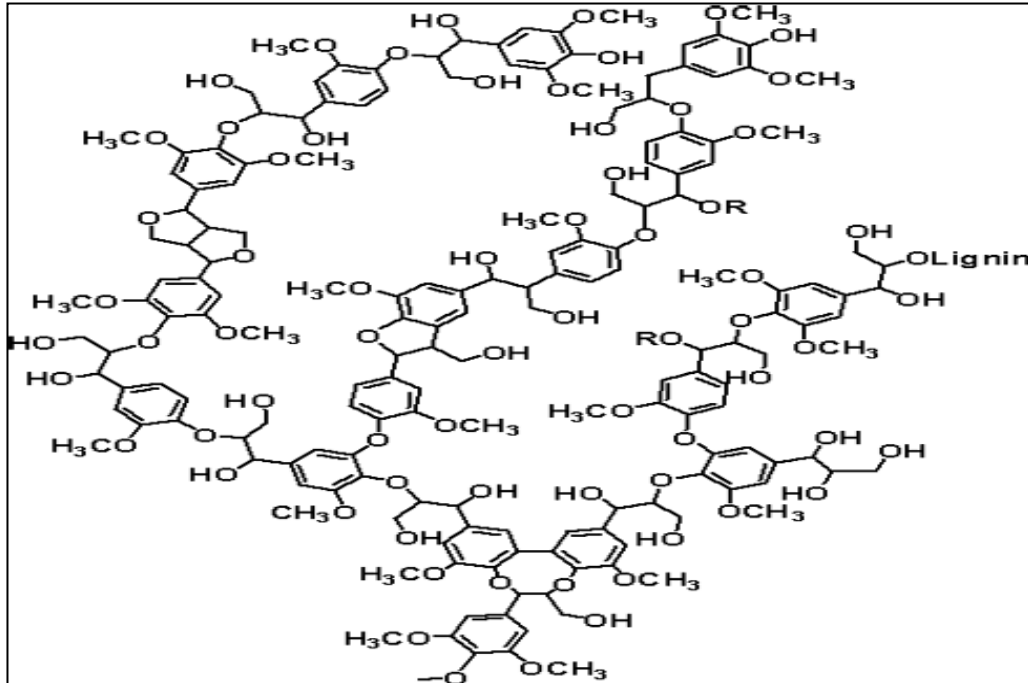


Şekil 2.6. Hemiselülozun yapısı

2.3.3. Lignin

Lignin, fenil propan birimlerinin polimerizasyonu ile oluşmuş kompleks bir yapıdır. Lignoselülozik materyalde polisakkarit içermeyen fraksiyondur. Lignin; p-kumaril alkol, koniferil alkol ve sinapil alkol olmak üzere üç monomeri içermektedir. Bu üç yapı alkil-aril, alkil-alkil ve aril-aril eter bağlarıyla bağlanmıştır. Lignin, selüloz içerisine gömülmüştür ve selüloz'u mikrobiyal ve kimyasal parçalanmaya karşı korumaktadır. Ayrıca lignin bazı hemiselülozlarla kovalent bağ oluşturma yeteneğine de sahiptir. Ksilan'daki 4-O-metil-D-glukoronik asit'in karboksil gruplarıyla benzil ester bağları örnek olarak verilmektedir (Jorgensen vd 2007). Ligninin kimyasal yapısı Şekil 2.7'de verilmiştir.

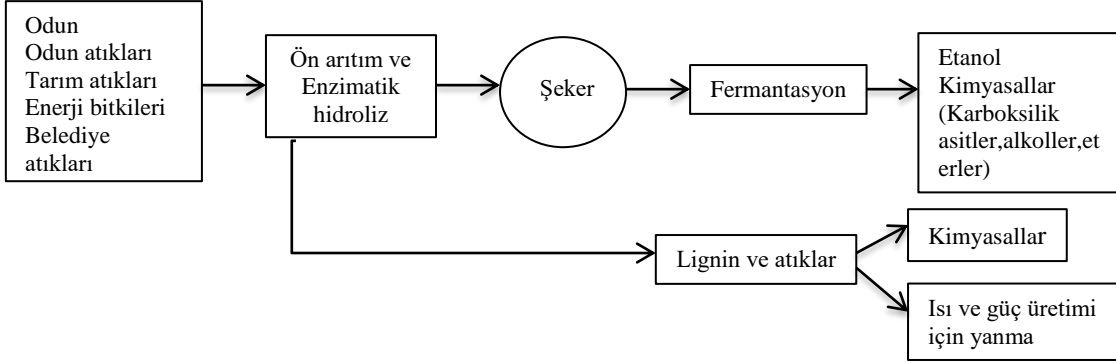
Ligninin kompleks ve dirençli yapısı nedeniyle lignoselülozik materyallerin parçalanması çoklu enzim prosesi olarak tanımlanmaktadır. Lignin; lakkaz, lignin peroksidaz ve mangan peroksidaz gibi lignolitik enzimlerle parçalanma sürecinde fenolik ve fenolik olmayan alt yapılara ayrılmaktadır. Fenolik olmayan bölüm ile karşılaştırıldığında, fenolik yapı lakkaz enzimiyle etkili bir şekilde parçalanabilmektedir. Fenolik olmayan alt yapıların parçalanması lakkazla birlikte uygun medyatörlerin bulunmasını gerektirmektedir. Kağıt endüstrisinde kağıt hamuruna kahverengi rengi veren ligninin uzaklaştırılması için ağartma prosesi kullanılmaktadır. Geleneksel ağartma prosesi ile karşılaştırıldığında, maliyet etkili ve çevre dostu olarak bilinen biyolojik ağartma sürecinde lignin giderimi biyolojik ajanlar/enzimler yardımıyla yapılmaktadır (Hatakka 2005).



Şekil 2.7. Ligninin kimyasal yapısı

Lignoselüloz en fazla %75 oranında karbonhidrattan oluşmakta ve yakın gelecekte bu karbonhidratlar fermentasyon için vazgeçilmez bir kaynak olacaktır. Bu

sayede lignoselülozik kökenli malzemelerden mevcut fosil bazlı petrokimya sanayisinin yanısıra ısı ve elektrik formunda enerji üretme imkanı olacaktır. Lignoselülozik malzemelerden çeşitli yakıt, kimyasal madde ve enerji üretimi çevrim prosesi Şekil 2.8’de sunulmuştur (Jorgensen 2007).



Şekil 2.8. Lignoselülozik biyokütleden enerji üretimi çevrim prosesi

2.4. Lignoselülozik Biyokütlenin Hidrolizini Etkileyen Faktörler

Lignoselülozik biyokütle üzerinde ön arıtmanın etkisi uzun süredir bilinmektedir. Ön arıtmanın amacı lignin ve hemiselülozun kaldırılması, selüloz kristalinitesinin azaltılması, materyallerin porozitesinin azaltılması ve ulaşılabilir yüzey alanının artırılmasıdır. Ön arıtmanın karşılaması gereken gereklilikler ise, enzimatik hidroliz ile şeker eldesinin verimini arttırmak, karbonhidratın degrede olmasını ve bozunmasını önlemek, sonrasında hidroliz ve fermantasyon işlemleri için inhibitör yan ürünlerin oluşumunu önlemek ve etkin maliyet sağlamak şeklinde sıralanabilmektedir (Sun 2002).

Ön arıtma proseslerinde lignin ve hemiselülozun ayrılması, selüloz kristalinitesinin azaltılması ve porozite etkisinin azaltılması gibi faktörler hidroliz hızını etkileyen önemli parametrelerdir (Millan 1994).

Selüloz, hemiselüloz ve ligninin etkileşimi ve selülozik maddenin kristalinitesi parçalanma üzerinde önemli bir faktördür. Genel olarak selüloz, kimyasal ve biyolojik ön arıtma karşı önemli miktarda kompakt ve oldukça dirençli bir yapıya sahiptir. Selülaz enzimlerinin kristalin formda olan selülozları parçalanma hızı düşüktür. Enzimatik hidroliz hızı ile selüloz kristalinitesi ilişkilidir (Sun 2016).

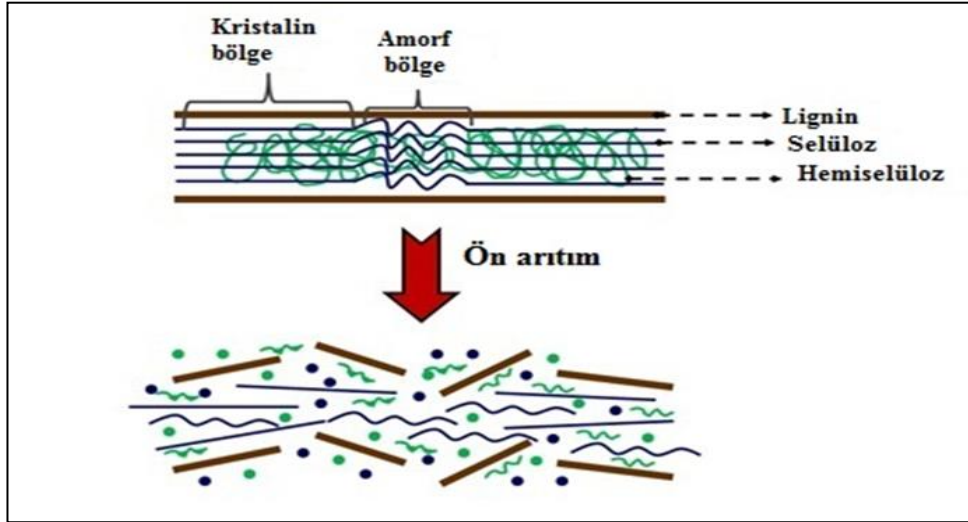
Hemiselüloz ve lignin, kovalent ve kovalent olmayan bağlar ile selüloza bağlı olup, hemiselüloz ve lignin dağılımı da lignoselülozik materyalin enzimatik hidrolizi üzerinde önemli bir etki sağlamaktadır. Hemiselüloz ve lignin, enzimlerin selüloza ulaşmasını engelleyerek düşük enzimatik hidroliz hızı oluşumuna neden olmaktadır. Lignin ve hemiselülozun parçalanması, lignoselülozik maddenin erişilebilir yüzey alanında artış ve enzimlerin düşük adsorpsiyon etkisi üzerinde etkilidir (Sun 2016).

Erişilebilir yüzey alanı lignoselülozik biyokütlenin enzimatik hidrolizini etkileyen önemli bir faktördür. Parçacık boyutu ve gözeneklilik lignoselülozik maddenin erişilebilir spesifik yüzey alanı üzerinde büyük etki göstermektedir. Nispeten yüksek bir enzimatik hidroliz hızı ve glikoz verimi lignoselülozik parçacık boyutunun azaltılması ile elde edilebilmektedir. Daha önceki çalışmalar biyokütlenin gözenek hacminin enzimatik hidroliz hızı ile doğrusal ilişkide olduğunu tespit etmişlerdir (Sun 2016).

Önceki çalışmalar lignoselülozik biyokütlenin ön arıtımında zayıf asitler, furfural, hidroksimetil furfural ve çözünmüş fenolik bileşikler gibi inhibitör maddelerin ortaya çıktığını gözlemişler ve selobiyoz, xloolisakkaritler, glikoz ve bazı degrede olmuş ürünlerin selüloz aktivitesi üzerinde inhibe etki yarattığını tespit etmişlerdir. Selobiyoz ve triftofanın selüloz zinciri çevresinde oluşarak enzimatik etkiyi azalttığı ancak hidroliz sırasında β glikosidaz eklenmesi selobiyoz inhibisyonunu bir dereceye kadar azaltmaktadır. Xloolisakkaritler ise başlangıç hidroliz hızı ve glikoz verimini düşük konsantrasyonlarda bile azaltarak negatif etkiye neden olmaktadır. Zayıf asitler, furfural, hidroksimetil furfural ve çözünmüş fenolik bileşikler özellikle buhar ile patlatma ve hidrotermal ön arıtımda ortaya çıkarak enzimatik hidrolizin ve sonraki fermantasyon proseslerinin lignoselülozik biyokütle üzerindeki etkisini engellemektedir (Sun 2016).

2.5. Ön Arıtma Yöntemleri

Lignoselülozik biyokütlenin enzimatik hidroliz veya fermantasyon prosesleri öncesinde ön arıtımında kullanılan metodlar fiziksel, fiziko-kimyasal, kimyasal ve biyolojik süreçler olarak tanımlanmaktadır (Sun 2002). Şekil 2.9'da ön arıtmanın lignoselülozik biyokütle üzerindeki etkisi görülmektedir.



Şekil 2.9. Ön arıtmanın lignoselülozik biyokütle üzerindeki etkisi

2.5.1. Fiziksel ön arıtma yöntemleri

Fiziksel ön arıtma yöntemleri, mekanik arıtma (parçalama, öğütme), ultrases ve mikrodalga ön arıtma yöntemleridir (Sambusiti 2012). Çizelge 2.3’de fiziksel ön arıtma sonrası çeşitli lignoselülozik biyokütlelerin metan potansiyelleri (LCH₄/kgUKM) verilmiştir (Sambusiti 2012).

2.5.1.1. Mekanik ön arıtma

Mekanik ön arıtma, genel olarak selüloz kristalinitesini azaltmak ve alt tabakanın erişilebilir yüzey alanı ile gözenek boyutunu arttırarak (birkaç milimetre ve 5 cm arasında) partiküllerin boyutlarının küçülmesine neden olmaktadır (Palmowski ve Muller 2000, Galbe ve Zacchi 2007, Taherzadeh ve Karimi 2008). Partikül boyutlarını 0,2-2 mm aralığında küçülten prosesler freze; 2-10 mm aralığında küçültenler öğütme ve 10-30 mm aralığında küçültenler doğrama olarak adlandırılmaktadır (Taherzadeh ve Karimi 2008). Bu sayede organik maddeler enzimler ve organizmalar için kullanılabilir hale getirilmektedir (Hemery 2009, Dumas 2010 ve Ghizzi D. Silva 2010). Bu prosesin biyokütlenin nem içeriğinin yüksek olduğu durumlarda çok fazla enerji gerektirdiğinden yüksek maliyetli olduğu düşünülmektedir (Yu 2006 ve Ghizzi D. Silva 2010). Bununla birlikte, mekanik ön arıtmanın enerji tüketimi kesin nihai parçacık boyutuna ve biyokütlenin yapısı ve nem içeriğine bağlı olarak değişmektedir (Sambusiti 2012).

2.5.1.2. Ultrases ve mikrodalga ön arıtma

Lignoselülozik biyokütlenin parçalanması ultrases ve mikrodalga ön arıtma ile arttırılabilmektedir. Bu tipteki ön arıtma yöntemleri β -1,4 glukan bağlarının parçalanarak yüzey alanının arttırılması ve selüloz kristalinitesinin azalmasına neden olmaktadır (Takacs 2000 ve Chandra 2012a). Mikrodalga ile ön arıtmada dallı darı katı madde miktarı 400 mg/L, reaksiyon sıcaklığı 90°C ve katı madde miktarı 1 gr/L ve reaksiyon sıcaklığı 150°C uygulanan ön arıtım koşullarında selüloz çözünürlüğünün arttırılmasında etkin bulunmuştur (Sambusiti 2012). Buna rağmen ultrases ve mikrodalga teknolojilerinin yüksek enerji tüketimi de dahil olmak üzere birçok dezavantajı vardır (Chandra 2012a). Fenolik bileşikler gibi olası yan ürünlerin ortaya çıkması, karışık operasyon prosedürleri ve yüksek ekipman takipleri nedeniyle ticari açılarından uygulanması sınırlıdır (Sambusiti 2012).

Çizelge 2.3. Fiziksel ön arıtma sonrası çeşitli lignoselülozik biyokütlenin metan potansiyelleri (LCH₄/kgUKM)

Ön Arıtma Yöntemi	Lignoselülozik Biyokütle	Ön Arıtma Koşulları	Ön Arıtma Sonrası Üretilen Metan Miktarı (LCH ₄ / kgUKM)	Metan Artışı (%)	Kaynak
Öğütme	Mısır silajı	2 mm	410	11	Bruni 2010b
	Buğday samanı	0,5 mm	248	53	Sharma 1988
	Bermuda çimi	0,4 mm	228	66	
Mikrodalga	Dallı darı	2450 MHz, 150°C, Güç aralığı: 400 ve 1600 W	320	8	Jackowiak 2010
	Buğday samanı		345	28	
Ultrases	Şeker pancarı yaprakları	J.P Selecta ultrases ekipmanı 110 W, 3 dk.	572	43	Wang 2011
	Mısır		710	41	

2.5.2. Fiziko-kimyasal ön arıtma yöntemleri

Amonyak fiber patlatma (AFE), sıcak su ve buharla patlatma lignoselülozik biyokütlenin ön arıtımında kullanılan fiziko-kimyasal ön arıtma yöntemleri olup, bu yöntemler fiziksel ve kimyasal ön arıtmanın bir arada kullanıldığı yöntemlerdir. Çizelge 2.4'de fiziko-kimyasal ön arıtma sonrası çeşitli lignoselülozik biyokütlelerin metan potansiyelleri (LCH₄/kgUKM) verilmiştir.

2.5.2.1. Amonyak fiber patlatma (AFB) ile ön arıtma

Amonyak fiber patlatma ile ön arıtma yönteminde, lignoselülozik biyokütle sıvı amonyak içerisinde belli bir süre için 60-100°C sıcaklık ve yüksek basınçta tutularak, bir süre sonra basıncın aniden serbest bırakılması prensibine dayanmaktadır (Alvira 2010). Sıvı amonyak lignoselülozik biyokütlenin şişmesine ve selülozun kristal yapısının bozulmasına neden olmaktadır. Basıncın ani şekilde düşürülmesi, lignoselülozik biyokütlenin bozulmasına ve kristaliniteye azalmaya neden olmaktadır. Bu ön arıtma ile lignoselülozik maddedeki lignin ve hemiselülozlar ortadan kaldırılarak düşük enzim yüklemelerinde enzimatik hidroliz verimliliğini arttırabilmektedir (Sun 2016). AFE ön arıtmanın çevre dostu, yüksek enerji verimliliği, uygun reaksiyon sıcaklığı ve inhibe ürünlerin ortaya çıkmaması gibi avantajları bulunmaktadır (Sun 2016).

2.5.2.2. Sıcak su ile ön arıtma

Sıcak su ile ön arıtma hidrotermal bir ön arıtma yöntemi olup herhangi bir katalizör veya kimyasal içermeyen bir yöntemdir. Lignoselülozik biyokütle yüksek sıcaklıkta (200–240°C) ve birkaç dakika basınç altında tutularak sıvı sıcak su oluşması

sağlanmaktadır (Kumar 2009a). Bununla birlikte ortalama 1 saat boyunca nispeten daha düşük sıcaklıklarda (90°-170°C) da gerçekleştirilen bir yöntem olup basınç altındaki suyun biyokütleyle teması sonucu yüzey alanının artışı ve hemiselüloz ile ligninin uzaklaştırılması prensibine dayanmaktadır (Mosier 2005). Genel olarak sıcak su ile ön arıtma yöntemi katalizör gereksinimi olmaması, düşük maliyetli reaktör tasarımı, düşük korozyon riski ile avantajlı; yüksek su ve enerji gereksinimi nedeniyle de dezavantajlı bir proses olarak görülmektedir (Alvira 2010).

2.5.2.3. Buharla patlatma ön arıtma

Buharla patlatma ön arıtma yöntemi lignoselülozik atıklara uygulanan fiziko-kimyasal ön arıtma yöntemleri içerisinde sınıflandırılmaktadır. Bu arıtma metodu lignoselülozik etanol üretim proseslerinde yaygın olarak kullanılan proseslerinden biridir. Proses parçalanmış biyokütlenin yüksek basınçta doygun buhara tabi tutulmasıyla gerçekleşmekte ve prosesin sonuna doğru basınç aniden düşürülmektedir. Biyokütlenin içerisindeki büyük moleküllerin parçalanması gerçekleşirken aynı zamanda fiziksel bir parçalanma da gerçekleşmektedir. Proses sıcaklığı genellikle 160-260°C aralığında değişmekte ve seçilen sıcaklığa uygun bir proses süresi (3 sn-20 dk) seçilmektedir (Varga 2004, Kurabi 2005 ve Carrasco 2011).

Proses verimini artırmak için kullanılan biyokütlenin partikül boyutu azaltılabilmekte veya ısı işlem sırasında kimyasal degradasyon gerçekleştirilebilmektedir. Literatürde en çok yüksek sıcaklık ve basınç altında H₂SO₄ veya SO₂, CO₂ gibi gazlar ile desteklenmiş proses örneklerine rastlanmaktadır (Eklund 1995 ve Luo 2011). Bu kimyasalların buhar ile patlatma yönteminde kullanılması ön arıtma sonrasında gerçekleştirilen enzimatik hidroliz prosesinin verimini artırmasının yanı sıra inhibitör madde oluşumunu azaltmakta ve hemiselülozların giderilmesini sağlamaktadır (Morjanoff ve Gray 1987).

Çizelge 2.4. Fiziko-kimyasal ön arıtma sonrası çeşitli lignoselülozik biyokütlenin metan potansiyelleri (LCH₄/kgUKM)

Ön Arıtma Yöntemi	Lignoselülozik Biyokütle	Ön Arıtma Koşulları	Ön Arıtma Sonrası Üretilen Metan Miktarı (LCH ₄ / kgUKM)	Metan Artışı (%)	Kaynak
Buhar ile patlatma	Patates hamuru	15 dk., 107°C	373	12	Kryvoruchko 2008
	Buğday samanı	10 dk., 170°C	361	31	Bauer 2009
Sıcak su ile ön arıtma	Buğday samanı		299	64	
	Pirinç samanı	120°C, 1 saat	261	32	Menardo 2012
	Mısır sapları		267	9	

2.5.3. Kimyasal ön arıtma yöntemleri

Kimyasal ön arıtma yöntemlerinde kimyasal reaksiyonlar tarafından biyokütle yapısının bozulması amaçlanmakta olup asit, alkali, oksidatif, iyonik sıvılar ve inorganik tuzlarla arıtım yöntemlerini içermektedir (Sambusiti 2002). Çizelge 2.5’de kimyasal ön arıtma sonrası çeşitli lignoselülozik biyokütlelerin metan potansiyelleri (LCH₄/kgUKM) verilmiştir.

2.5.3.1. Asit ön arıtma

Asitle ön arıtmada amaç, hemiselülozik fraksiyonun çözünebilir hale geçip biyokütleden ayrılmasıdır. Bu amaçla seyreltik veya konsantre halde H₂SO₄, HCl gibi asitler sıklıkla kullanılmaktadır. Düşük sıcaklıkta konsantre asitin kullanıldığı konsantre asit hidrolizi ve yüksek sıcaklıklarda düşük konsantrasyonlarda asitin kullanıldığı seyreltik asit hidrolizi olmak üzere iki farklı asit hidroliz prosesi mevcuttur. Konsantre asitin kullanıldığı prosesler, konsantre asit çözeltisinin korozyona neden olması, şeker monomerlerinin aşırı parçalanması sonucu inhibitör maddelerin ortaya çıkması nedeniyle çok tercih edilmeyen proseslerdir (Wyman 1996).

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

Sun ve Chen tarafından 2005 yılında yayımlanan bir çalışmada çavdar sapları 121°C sıcaklıkta farklı konsantrasyonlarda H₂SO₄ (%0,6 – 1,5) ile farklı reaksiyon sürelerinde (30-90 dk.) ön arıtmaya tabi tutulmuştur. En yüksek şeker üretim verimine

(192 mg/g kuru çavdar sapı) 60 dk. süresince %1,5 H₂SO₄ ile muamele edilmiş çavdar saplarının enzimatik hidrolizi sonucunda ulaşılmıştır. Uygulama sıcaklığı, asit konsantrasyonu ve uygulama süresine bağlı olarak monomerik şekerlerin asitle parçalanması sonucu furfural ve hidroksimetil furfural (HMF) gibi toksik maddeler ve ligninin parçalanması sonucu aromatik lignin bileşikleri oluşmaktadır (Saha 2005).

2.5.3.2. Alkali ile ön arıtma

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

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

2.5.3.3. Oksidatif ön arıtma

Oksidatif ön arıtma (H₂O₂), genellikle alkali (pH 11.5) koşullarla birlikte uygulanan bir prosestir (Rabelo vd 2008). Teghammar vd (2009), metan üretim veriminin artırılması için 4 gH₂O₂/100g konsantrasyonundaki substratın yüksek sıcaklık (190°C) ve kısa reaksiyon süresinde veya düşük sıcaklık (55°C) ve uzun reaksiyon süresinde (24 saat) proses koşullarının uygulanması gerektiğini belirtmiştir. Oksidatif ön arıtım, biyokütle yapısındaki lignin ve hemiselülozun çözülerek selülozun yüzey alanının artırılması için uygulanan bir prosestir (Monlau vd 2012c). Ayçiçeği saplarına uygulanan oksidatif ön arıtma prosesi (4 gH₂O₂/100g, 55°C, 24 saat) ile furfural ve hidroksimetilfurfural gibi inhibitör maddelerin oluşmadığı gözlenmiştir (Monlau vd 2012c). Yapılan çalışmalar hidrojen peroksit ile ön arıtma yapılan lignoselülozik biyokütlerin enzimatik hidroliz verimlerinin arttığını göstermektedir (Sun vd 2002).

2.5.3.4. İyonik sıvı ile ön arıtma

İyonik sıvılar ile lignoselülozik biyokütlenin ön arıtımı, aynı zamanda ‘yeşil solventler’ olarak tanımlanmakta olup son yıllarda lignoselülozik biyokütlenin parçalanması için uygulanan bir proses olarak görülmektedir (Dadi vd 2007). Bu ön arıtım prosesi ile mısır koçanı, dallı darı, buğday samanı, pamuk ve ahşap gibi çeşitli lignoselülozik yapıdaki biyokütlerin selüloz kristalinitesinin azaltılması sağlanmaktadır (Samayam ve Schall 2010). İyonik sıvıların düşük uçuculuğu sayesinde tekrar kullanılabilirliğe uygun olması minimum çevresel etki yaratmasını sağlamakta ve bu sayede solventlerin kullanım maliyetleri azaltılmaktadır (Dadi vd 2007). Ancak bu günlerde iyonik sıvıların maliyetlerinin yüksek olması nedeniyle bu ön arıtma prosesi ekonomik açıdan tercih edilebilir olmamaktadır (Nguyen vd 2010). Ayrıca, iyonik sıvılarla ön arıtma sonrasında biyoyakıt üretmek için solventlerin bulunduğu ortamdaki

mikroorganizmaların şekerleri fermente edebilirliğinin test edilmesi gerekmektedir (Brodeur vd 2011).

2.5.3.5. İnorganik tuzlarla ön arıtma

Genel olarak bu ön arıtma prosesi birkaç dakika veya saat süresince yüksek sıcaklıklarda (140°C-200°C) gerçekleştirilen bir yöntemdir. İnorganik tuzlar (NaCl, KCl, FeCl₃) mısır koçanında bulunan hemiselülozların parçalanması için katalizör olarak kullanılmıştır. Bu ön arıtma prosesi lignin ve karbonhidrat bağları arasındaki hemen hemen bütün eter bağları ve bazı ester bağlarını bozmakla birlikte yapının delignifikasyonu üzerinde bir etkisi bulunmamaktadır (Liu vd 2009a). Bu tür teknolojiler metan üretim verimlerinin artışı için umut vaat etmekte olup, demir gibi eser elementlerin anaerobik çürütücülerdeki varlığı anaerobik proses süreçlerinin verimlerinin artışıında etkili olabilmektedir (Demirel ve Scherer 2011).

2.5.4. Biyolojik ön arıtma

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

Çizelge 2.5. Kimyasal ön arıtma sonrası çeşitli lignoselülozik biyokütlenin metan potansiyelleri (LCH₄/kgUKM)

Ön Arıtma Yöntemi	Lignoselülozik Biyokütle	Ön Arıtma Koşulları	Ön Arıtma Sonrası Üretilen Metan Miktarı (LCH ₄ /kgUKM)	Metan Artışı (%)	Kaynak
Asitle ön arıtma	Ayçiçeği sapsarı	2 gHCl/100gTKM, 170°C, 1 saat	233	21	Monlau vd 2012c
	Manyok atıkları	3 gH ₂ SO ₄ /100gTKM, 158°C, 20 dk.	248	57	Zhang vd 2011
Alkali ön arıtma	Mısır sapsarı	8 gNaOH/100gatık, 30 gün	472	207	Dongyan vd 2003
		5 gNH ₃ /100gatık, 30 gün	316	51	
Oksidatif ön arıtma	Kağıt atıkları	4 gH ₂ O ₂ /100gatık, 190°C, 30 dk.	233	5	Teghammar vd 2009
	Ayçiçeği sapsarı	4 gH ₂ O ₂ /100gTKM, 55°C, 24 saat	256	23	Monlau vd 2012c
İyonik sıvılar ile ön arıtma	Pirinç samanı	N-metilmorfolin-N-oksit (NMMO), 130°C, 1 saat	328	608	Teghammar vd 2011
	Tritikale samanı	N-metilmorfolin-N-oksit (NMMO), 130°C, 15 saat	362	583	
İnorganik tuzlarla ön arıtma	Ayçiçeği sapsarı	10 gFeCl ₃ /100gTKM, 170°C, 1 saat	248	29	Monlau vd 2012c

2.6. H₂O₂'in Temel Özellikleri ile Kimyası ve Lignoselülozik Atıkların Alkali H₂O₂ ile Ön Arıtılması Konusunda Literatürde Mevcut Çalışmalar

2.6.1. H₂O₂'in temel özellikleri ile kimyası

H₂O₂ uzun süredir endüstriyel uygulamalarda ve su arıtım proseslerinde kullanılan güçlü bir yükseltgeyicidir. H₂O₂, koşullara bağlı olarak geniş bir aralıktaki organik kirleticileri parçalama potansiyeline sahiptir. Su ile katalizlendiğinde H₂O₂, organik kimyasalları parçalayan ya da farklı bir bileşiğe dönüştüren geniş bir çeşitlilikte serbest radikalleri ve diğer reaktif türleri oluşturmaktadır (Petri vd 2011).

H₂O₂ reaksiyon kimyası komplekstir. H₂O₂'in moleküler ağırlığı 34 g/mol ve yoğunluğu 1,11g/cm³'dür (%30'luk çözelti). H₂O₂ kimyasında, hidroksil radikalleri (OH[•]), superoksit radikalleri (O₂^{•-}) ve perhidroksil radikalleri (HO₂[•]) gibi radikaller önemli rol oynamaktadır. Farklı kimyasal koşullar altında farklı radikaller reaksiyona yön vermektedir ve reaksiyon; yükseltgeyici konsantrasyonu, katalist, inorganik ya da organik çözeltiler ve pH gibi parametreler tarafından kontrol edilmektedir. Bu durum performansı etkilediğinden bazı kirleticilerin parçalanması spesifik kimyasal koşullar altında gerçekleşmektedir. Çizelge 2.6'da H₂O₂ ve radikallerin reaksiyon sistemindeki görevleri ile aktif oldukları pH değerleri ve standart indirgenme potansiyelleri verilmiştir (Petri vd 2011).

Çizelge 2.6. H₂O₂ ve radikallerin reaksiyon sistemindeki görevleri ile aktif oldukları pH değerleri ve standart indirgenme potansiyelleri

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

H₂O₂ süratli reaksiyon hızı nedeniyle reaktif transportu sınırlıdır. Bu nedenle de H₂O₂'in ömrü genellikle saatler ve günler mertebesinde kısadır.

H₂O₂ genellikle katalizör veya aktivatör kombinasyonu ile uygulanmaktadır ve katalizlenmiş H₂O₂ tanımı H₂O₂ sistemleri tanımlamak için kullanılmaktadır. Katalizlenmiş H₂O₂ sistemlerinde oluşan reaktif türler yükseltgeyicileri ve indirgeyicileri içermektedir. Çevre uygulamalarında katalizlenmiş H₂O₂ sistemlerin, organik kirleticilerin parçalanmasında ve detoksifikasyonunda yararlı olduğu kanıtlanmıştır. Katalizlenmiş H₂O₂ sistemleri çok sayıda farklı reaktif türleri ve

mekanizmaları içermektedir. Bu reaktif türler organik kirleticilerin parçalanmasından ve dönüştürülmesinden sorumludur (Petri vd 2011).

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

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

pH, H_2O_2 kimyası ve etkinliği üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir. pH, katalist çözünürlüğünü, H_2O_2 reaktivitesini, oluşan radikalleri ve hedef kirleticilerin parçalanmasını da etkilemektedir. Bazı H_2O_2 uygulamalarında pH'nın optimum aralığa modifiye edilmesi amacıyla asit ve baz kullanılmaktadır. Radikal üretimi ve reaktivitesi genellikle pH'a bağlıdır. Örneğin, bazı radikaller protonsuzaştırılmış (örneğin superoksit karşı perhidroksi radikalleri) zayıf asit ve bazlardır. Protonsuzaştırılma, yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarından ortaya çıkan termodinamik özellikleriyle ilgili standart indirgenme potansiyellerini etkilediği gibi radikallerin yol izlerini ve mekanizmalarını etkilemektedir. Çizelge 2.7'de H_2O_2 katalizlenmiş sistemlerde radikallerin yarı reaksiyonları ve standart indirgenme potansiyelleri sunulmuştur. Genellikle, radikallerin indirgenme potansiyeli alkali sistemlerde, asidik sistemlere göre düşüktür (Petri vd 2011).

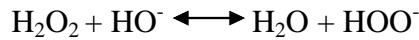
Çizelge 2.7. H₂O₂ katalizlenmiş sistemlerde radikallerin yarı reaksiyonları ve standart indirgenme potansiyelleri

Reaksiyon	Standart İndirgenme Potansiyeli (E° (V'a karşı NHE))	pH	Kaynak
H ₂ O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → 2H ₂ O	1,776	Asidik	Lide 2006
HO ₂ ⁻ + H ₂ O → 2e ⁻	0,878	Alkali	Lide 2006
3OH ⁻			
OH ⁻ + H ⁺ + e ⁻ → H ₂ O	2,59	Asidik	Bossmann 1998 vd
OH ⁻ + e ⁻ → OH ⁻	1,64	Alkali	Bossmann 1998 vd
HO ₂ ⁻ + H ⁺ + e ⁻ → H ₂ O ₂	1,495	Asidik	Lide 2006
O ₂ + e ⁻ → O ₂ ⁻	-0,33	Alkali	Afanas'ev 1989

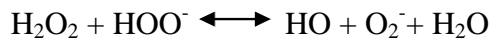
2.6.2. Lignoselülozik atıkların alkali H₂O₂ ile ön arıtılması konusunda literatürde mevcut çalışmalar

Alkali hidrojen peroksit (H₂O₂) ön arıtma, biyokütle ön arıtımında kullanılan etkin proseslerden birisidir ve genellikle biyokütle delignifikasyonu için kullanılmaktadır. Alkali H₂O₂ çözeltisiyle hemiselülozun bir kısmı çözünür hale getirilmekte ve mikroorganizmaların fermantasyonu için selüloz ulaşılabilir hale gelmektedir. Ayrıca, H₂O₂, karbonhidrat ile lignin arasındaki bağların kırılmasını sağlayarak selüloz kristalinitesinin azalmasını sağlamaktadır. Kimyasal olarak bu prosesin en önemli avantajlarından birisi ön arıtmaya tabi tutulmuş biyokütle içerisinde H₂O₂ çözeltisine rastlanılmamasıdır. Diğer ön arıtma yöntemleri ile karşılaştırıldığında alkali veya asit hidrolizi proseslerindeki gibi ciddi ön arıtma koşulları gerektirmemektedir. Alkali H₂O₂ ön arıtma prosesi atmosfer basıncında, düşük reaksiyon sıcaklığında, küçük reaktörlerde uygulanabilir bir metot olduğundan çevre dostu ve ucuz bir yöntem olarak görülmektedir (Michalska 2014).

Tarımsal atıkların H₂O₂ ile delignifikasyonunda optimum pH 11.5-11.6 olarak görülmektedir. H₂O₂ ayrışma reaksiyonu;



Ön arıtma sırasında H₂O₂ düşük moleküler ağırlıklı ve suda çözünen oksidasyon ürünleri oluşturmak için lignin ile hızlı bir şekilde reaksiyona girmektedir. Bu reaksiyonda lignin oksitleyiciler hidroksil radikal (HO) reaktifleridir. Hidroksil radikalleri, hidrojen peroksitin degradesyonu sırasında hidropoksi anyonların (HOO) hidrojen peroksitle reaksiyona girmesi sonucunda ortaya çıkmaktadır.



Alkali H₂O₂ koşullar altında hidropoksi anyonlar aktif türler olup ağartmadan sorumludur. Ayrıca hidropoksi ve hidroksil radikalleri yapının parçalanarak hemiselülozların çözünmesini sağlamaktadır (Fang 1999). Lignin giderimi, hemiselüloz

çözünürlüğünün arttırılması, selüloz kristalinitesinin azaltılması, şeker geri kazanımı veya etanol üretimi amacıyla alkali H_2O_2 ön arıtma farklı lignoselülozik kökenli atıklara uygulanarak optimum koşullar belirlenmiştir.

Çizelge 2.8’de lignoselülozik materyallere uygulanan alkali H_2O_2 ön arıtma konusunda literatürde mevcut çalışmalar özetlenmiştir.

Çizelge 2.8. Lignoselülozik materyallere uygulanan alkali H₂O₂ ön arıtma 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 :0,7 mm boyut ve 16 saat 50°C kurutma Alkali H ₂ O ₂ – %2 H ₂ O ₂ - pH 12.5 - 50°C - 16 saat	Çözünebilen hemiselüloz miktarı %26,6	Fang vd 1999
Buğday Samanı	Ön arıtma öncesi işlem :1 mm boyut ve 16 saat 50°C kurutma Alkali H ₂ O ₂ – %2 H ₂ O ₂ - pH 11.5 - 50°C – Optimum 30 saat (4-8,5-12-16-20-30 saat)	%86 lignin giderimi ve %89 hemiselüloz çözünürlüğü elde edilmiştir.	Sun vd 1999
Çavdar Samanı	Ön arıtma öncesi işlem :0,7 mm boyut H ₂ O ₂ – %2 H ₂ O ₂ - Optimum 70°C (20-30-40-50-60-70°C) – 12 saat	%87 lignin giderimi ve %72 hemiselüloz çözünürlüğü elde edilmiştir.	Sun vd 2000
Arpa Samanı	Ön arıtma öncesi işlem :1 mm boyut ve 16 saat 55°C kurutma Alkali H ₂ O ₂ – %1,5 H ₂ O ₂ - pH 12.0 – 45°C – 14 saat	%72,3 lignin giderimi ve %85,3 hemiselüloz çözünürlüğü elde edilmiştir.	Sun vd 2002
Mısır Koçanı	Ön arıtma öncesi işlem :0,5 mm boyut ve oda sıcaklığında muhafaza Alkali H ₂ O ₂ – 0,25 veya 0.5 gH ₂ O ₂ /gbiyokütle - pH 11.5 – Düşük Sıcaklık – 24 saat	%5,14 selüloz ve %9,44 hemiselüloz çözünürlüğü elde edilmiştir.	Banerjee vd 2011
Odun Atıkları	Kireç esaslı oksidatif ön arıtma Alkali H ₂ O ₂ – %1-1,5 H ₂ O ₂ - pH 11.5 – 120-150°C – 20-45 dk. Optimum: %1 H ₂ O ₂ - pH 11.5 – 150°C – 45 dk.	%54 selüloz ve %70 hemiselüloz çözünürlüğü ve %11 lignin giderim verimi sağlanmıştır.	Ayeni vd 2011
Douglas Köknarı	Alkali H ₂ O ₂ – 0-10 gH ₂ O ₂ /godun - pH 11.6 – 180°C - 60 dk.	%10 H ₂ O ₂ ile %23,94 suda çözünmeyen katı fraksiyonu azalmıştır. %4 H ₂ O ₂ ile ligninin %22 oranında çözündüğü tespit edilmiştir.	Alvares-Vasco ve Zhang 2013

Çizelge 2.8. Lignoselülozik materyallere uygulanan alkali H₂O₂ ön arıtma konusunda literatürde mevcut çalışmalar (devamı)

Kullanılan Atık Materyal	Uygulanan Ön Arıtma Yöntemi Koşulları	Ön Arıtmanın Etkisi ve Elde Edilen Verim Artışı	Kaynak
Kaju Fıstığı Küspesi	Ön arıtma öncesi işlem: 60°C'de 24 saat kurutma ve 0.25-0.84 mm boyut 30°C sıcaklıkta muhafaza Alkali H ₂ O ₂ – %0-4,3 H ₂ O ₂ - pH 11.5 – 35°C – 30 dk.-24 saat	Etanol üretimi amaçlanmıştır. %80,23 lignin giderimi elde edilmiştir	Costa Correia vd 2013
Fil Otu, Sorgum ve Sida Hermafrodit	Alkali H ₂ O ₂ – %1-5 H ₂ O ₂ (optimum %5)- pH 11.8 – 25-40°C (optimum 25°C) –24-48 saat (optimum 24 saat)	Lignin parçalanma verimi %85 olarak elde edilmiştir.	Michalska ve Ledakowicz 2014
Şeker Kamışı Küspesi	Ön arıtma öncesi işlem: 45°C'de 48 saat kurutma Alkali H ₂ O ₂ – %1-5 H ₂ O ₂ (optimum %5)- pH 11.5 – 20-60°C (optimum 25°C) – 6-24 saat (optimum 1 saat)	Glikoz üretimi amaçlanmıştır. 416,7 kg glikoz/ton şeker kamışı küspesi elde edilmiştir.	Rabelo vd 2014
Kavak Ağacı Atıkları	Ön arıtma öncesi işlem: 0.9 mm boyut Alkali H ₂ O ₂ – %10 H ₂ O ₂ - pH 11.5 – 160°C– 2 saat	%64,9 lignin giderim verimi elde edilmiştir.	Zhang vd 2014
Buğday Sapı, Mısır Sapı, Pirinç Sapı, Kolza Sapı ve Pamuk Sapı	Ön arıtma öncesi işlem: 380 µm boyut Alkali H ₂ O ₂ – %1-5 H ₂ O ₂ (optimum %2)- pH 11.5 – 25-60°C (optimum 35°C)	Glikoz verimi sırasıyla buğday sapında %23, mısır sapında %24, pirinç sapında %20, kolza sapında %11 ve pamuk sapında %15 olarak tespit edilmiştir. Biyometan potansiyelleri sırasıyla buğday sapında %19,64, mısır sapında %5, pirinç sapında %1, kolza sapında %9 ve pamuk sapında %55 olarak tespit edilmiştir.	Sun vd 2015
Mısır Koçanı	Alkali H ₂ O ₂ – %2 H ₂ O ₂ - pH 11.5 – 50°C – 6 saat	Hemiselüloz %38,7 ve lignin 75,4 oranında giderilmiştir.	Su vd 2015

Fang vd (1999), buğday samanındaki hemiselülozun alkali H_2O_2 ile ekstraksiyonunu gerçekleştirerek çözünebilen hemiselüloz ve lignin içeriğini tespit etmişlerdir. Ön arıtma öncesinde atıklar 1-2 cm boyutundan 0.7 mm boyutuna öğütülmüş ve 16 saat boyunca $50^\circ C$ sıcaklıkta kurutulmaları sağlanmıştır. Ön arıtmada atık konsantrasyonu 50g/L olup, optimum ön arıtma koşulları %2 H_2O_2 konsantrasyonu, 16 saat reaksiyon süresi, $50^\circ C$ reaksiyon sıcaklığı pH 12.5 olarak tespit edilmiştir. Optimum ön arıtma proses koşullarına göre çözünebilen hemiselüloz miktarı %26,6 olarak tespit edilmiştir.

Sun vd (1999), lignoselülozik biyokütle buğday samanının alkali H_2O_2 ön arıtma sonucunda lignin karakterizasyonunu incelemişlerdir. Ön arıtma öncesinde atıklar 1 mm boyutunda öğütülerek $50^\circ C$ sıcaklıkta kurutulmuştur. Atık konsantrasyonu 33,3 gr/L, H_2O_2 konsantrasyonu %2, pH 11.5, reaksiyon sıcaklığı $50^\circ C$ olup, 4, 8.5, 12, 16, 20, 30 saatlik reaksiyon süreleri uygulanmıştır. Ön arıtma sonrası optimum koşullar 30 saat reaksiyon süresinde tespit edilmiş olup %86 lignin ve %89 hemiselüloz çözünmesi elde edilmiştir.

Sun vd (2000), çavdar samanının H_2O_2 ile delignifikasyonunu incelemiş olup ön arıtma öncesinde lignoselülozik materyal 0.7 mm boyutunda öğütülerek proses uygulanmıştır. Ön arıtmada 40 g/L atık konsantrasyonu kullanılmış olup H_2O_2 konsantrasyonu %2 olarak uygulanmıştır. Reaksiyon süresi 12 saat ile sabitlenerek $20^\circ C$, $30^\circ C$, $40^\circ C$, $50^\circ C$, $60^\circ C$ ve $70^\circ C$ reaksiyon sıcaklıklarında lignoselülozik biyokütleyle ön arıtma prosesi uygulanmıştır. Proses sonucunda optimum sıcaklık $70^\circ C$ tespit edilmiş olup, %87 lignin giderimi ve %72 hemiselüloz çözünmesi sonuçlarına ulaşılmıştır.

Sun vd (2002), alkali H_2O_2 ön arıtma ile arpa samanının çözünmüş ligninlerinin yapısal ve fizikokimyasal karakterizasyonu üzerinde inceleme yapmışlardır. Arpa samanı ön arıtma öncesinde 1 mm boyutunda öğütülerek $55^\circ C$ sıcaklıkta 16 saat boyunca kurutulmuştur. Ön arıtma koşullarında H_2O_2 konsantrasyonu %1,5, pH 12.0, reaksiyon sıcaklığı $45^\circ C$ 'de ve reaksiyon süresi 14 saatte sabit tutularak katı madde miktarı 10:1, 13:1, 15:1, 18:1, 20:1, 25:1, 30:1 (mL/gr) konsantrasyonlarında deneyler gerçekleştirilmiştir. Ön arıtma prosesi sonrasında optimum atık konsantrasyonu 30:1 mL/gr olarak belirlenmiş olup %72,3 lignin ve %85,3 hemiselüloz çözünmesi elde edilmiştir.

Banerjee vd (2011), mısır koçanına alkali H_2O_2 ön arıtma uygulaması sonrasında enzimatik hidroliz ve etanol fermantasyonu prosesinin ölçeklendirilmesi ve birleştirilmesini araştırmışlardır. Lignoselülozik kökenli mısır koçanı 5 mm boyutundan 0.5 mm boyutuna öğütülerek oda sıcaklığında muhafaza edilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda H_2O_2 konsantrasyonunun 0,25 veya 0.5 g H_2O_2 /gbiyokütle uygulandığı koşulların 0.125 g/gbiyokütle uygulanan koşullara göre daha etkili olduğu gözlenmiş olup bu uygulamalarda pH 11.5 ve reaksiyon süresi 24 saat ve düşük reaksiyon sıcaklığı parametreleri uygulanmıştır. Uygulanan ön arıtma sonucunda %5,14 selüloz ve %9,44 hemiselüloz çözünürlüğü elde edilmiştir.

Ayeni vd (2011), odun atıklarına ,kireç esaslı oksidatif ön arıtma (alkali H_2O_2) ve enzimatik hidroliz prosesinin optimum parametrelerini cevap yüzey yöntemi ile araştırmışlardır. Uygulanan ön arıtma prosesinde bağımsız değişkenlerden katı madde

konsantrasyonu 60 g/L atık materyal olarak sabit tutulmuş, H₂O₂ konsantrasyonu %1-1,5, reaksiyon süresi 20-45 dk., reaksiyon sıcaklığı 120-150°C koşullarında uygulanmış olup pH 11.5'da sabitlenmiştir. Proses sonucunda optimum koşullar H₂O₂ konsantrasyonu %1, reaksiyon süresi 45 dk., reaksiyon sıcaklığı 150°C olarak tespit edilmiş olup %54 selüloz ve %70 hemiselüloz çözünürlüğü ve %11 lignin giderim verimi sağlanmıştır.

Alvares-Vasco ve Zhang (2013), yumuşak ağaç olan douglas köknarından lignin giderimini sağlayabilmek için alkali H₂O₂ ile ön arıtma prosesini çalışmışlardır. Proses koşulları, reaksiyon sıcaklığı 180°C, reaksiyon süresi 0-60 dk, hidrojen peroksit miktarı %0-10 (gH₂O₂/godun), katı/sıvı oranı:1/10, pH 11.6'da tutularak atıklara ön arıtma uygulanmıştır. Ön arıtma sonrasında optimum koşullar, 60 dk. reaksiyon süresi, %10 H₂O₂ ile %23,94 suda çözünmeyen katı fraksiyonu azalmıştır. Ayrıca 60 dk. reaksiyon süresi, %4 H₂O₂ ile ligninin %22 oranında çözüldüğü tespit edilmiştir.

Costa Correia vd (2013), kaju fıstığı küspesinden etanol üretimi için alkali H₂O₂ ile ön arıtma uygulamışlardır. Ön arıtma öncesi atık materyal üç defa su ile yıkanarak 60°C sıcaklıkta 24 saat kurutulmuş ve 0.25-0.84 mm boyutunda öğütülerek 30°C sıcaklıkta saklanmıştır. Proseste H₂O₂ konsantrasyonu %0-4,3, atık konsantrasyonu % 2.5-10 ağırlık/hacim, reaksiyon süresi 30 dk.-24 saat arasında ve pH 11.5'da tutularak reaksiyon sıcaklığı 35°C olarak uygulanmıştır. Ön arıtma sonrası enzimatik hidrolizin de uygulandığı çalışmada %80,23 lignin giderimi sağlanmış olup optimum koşullar, %10 ağırlık/hacim atık materyal, %4,3 H₂O₂ konsantrasyonu ve 24 saat reaksiyon süresi olarak tespit edilmiştir.

Michalska ve Ledakowicz (2014), enerji bitkileri olan fil otu, sorgum ve sida hermafrodit'den biyogaz üretimini artırmak için alkali H₂O₂ ön arıtma üzerine çalışmışlardır. Atıklar ön arıtma öncesinde kurutularak öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Ön arıtma prosesinde atık madde konsantrasyonu 50 gr/Latik ve pH 11.8'de sabit tutulmuş, H₂O₂ konsantrasyonu %1, %3, %5, reaksiyon sıcaklığı 25°C ve 40°C ve reaksiyon süresi ise 24 - 48 saat olarak uygulanmıştır. Ön arıtma sonrasında sorgum ve fil otunda lignin parçalanma verimi %85 olarak tespit edilmiş olup optimum koşullar %5 H₂O₂ konsantrasyonu, 25°C reaksiyon sıcaklığı ve 24 saat reaksiyon süresi olarak belirlenmiştir. Uygulanan proses sonucunda kümülatif metan miktarları sida hermafroditinde 1,06 Ndm³, fil otunda 0,02 Ndm³ ve sorgumda 0,01 Ndm³ olarak tespit edilmiştir.

Rabelo vd (2014), şeker kamışı küspesinden alkali H₂O₂ ön arıtma, enzimatik hidroliz ve fermentasyon ile etanol üretimi gerçekleştirmişlerdir. Ön arıtma öncesinde şeker kamışı küspesi 45°C'de 48 saat kurutulmuş, sonrasında 48 saat oda sıcaklığında bekletilerek plastik kaplarda muhafaza edilmiştir. Atığın kuru madde içeriği ortalama %95 olarak tespit edilmiştir. Merkezi kompozit tasarım kullanılarak belirlenen ön arıtma koşulları; reaksiyon süresi 6-24 saat, reaksiyon sıcaklığı 20-60°C, H₂O₂ konsantrasyonu %1-5 ve pH 11.5 olarak belirlenmiştir. Uygulanan ön arıtma prosesi sonucunda delignifikasyon verimi en yüksek; %4 katı madde konsantrasyonunda, 1 saat reaksiyon süresinde, 25°C reaksiyon sıcaklığında ve 1,84 mL H₂O₂/gr atık konsantrasyonunda tespit edilmiştir. Uygulanan ön arıtım sonrasında 416,7 kg glikoz/ton şeker kamışı küspesi elde edilmiştir.

Zhang vd (2014), alkali H₂O₂ ön arıtma ile yarı eş zamanlı sakkarifikasyon ve fermentasyon prosesiyle kavak ağacının ön arıtımı üzerine çalışmalar yapmışlardır. Ön arıtma öncesinde numune 0.9 mm boyutunda öğütülmüştür. Ön arıtma prosesindeki bağımsız değişkenler katı madde konsantrasyonu %10 ağırlık/hacim, H₂O₂ konsantrasyonu %10, reaksiyon sıcaklığı 160°C ve reaksiyon süresi 2 saat olarak uygulanmıştır. Uygulanan bu koşullar sonucunda %64,9 lignin giderim verimi sağlandığı tespit edilmiştir.

Sun vd (2015), buğday sapı, mısır sapı, pirinç sapı, kolza sapı ve pamuk sapı olmak üzere 5 farklı tarım atığına alkali H₂O₂ ön arıtma prosesini uygulayarak sonrasında bu atıkların biyokimyasal metan potansiyellerini tespit etmişlerdir. Atıklar Şangay, Çin'deki kırsal alanlardan toplanarak 380 µm boyutuna kadar öğütülmüştür. Uygulanan ön arıtma prosesinde, 25°C-60°C reaksiyon sıcaklığı, %1-5 H₂O₂ konsantrasyonu, %2-25 katı madde konsantrasyonu uygulanarak pH 11.5'ta sabitlenmiştir. Ön arıtma sonrasında optimum koşullar %2 H₂O₂ konsantrasyonu, 35°C reaksiyon sıcaklığı, %10 katı madde konsantrasyonu olarak belirlenmiştir. Ön arıtma sonrasında glikoz verimi sırasıyla buğday sapında %23, mısır sapında %24, pirinç sapında %20, kolza sapında %11 ve pamuk sapında %15 olarak tespit edilmiştir. Ön arıtma prosesi sonrasında atıkların biyokimyasallar metan potansiyelleri sırasıyla buğday sapında %19,64, mısır sapında %5, pirinç sapında %1, kolza sapında %9 ve pamuk sapında %55 olarak tespit edilmiştir. Sonuçlara bakıldığında buğday sapı ve pamuk sapında artış sağlanırken, mısır, pirinç ve kolza sapında fazla değişim olmamakta birlikte azalma tespit edilmiştir.

Su vd (2015), Mısır koçanının alkali H₂O₂ ön arıtma prosesi üzerine çalışma yapmışlardır. Mısır koçanı üzerinde yapılan çalışmalarda, lignoselülozik biyokütle Çin'in Tianjin bölgesindeki tarım alanlardan toplanmıştır. %2 H₂O₂ konsantrasyonu, pH 11,5, 1:20 katı/sıvı oranında katı madde konsantrasyonu, 50°C reaksiyon sıcaklığında ön arıtma prosesi uygulanmıştır. 6 saatlik reaksiyon süresinin sonucunda hemiselülozun %38,7 ve ligninin 75,4 oranında giderildiği tespit edilmiştir.

Literatürde sınırlı da olsa farklı lignoselülozik biyokütlelere alkali H₂O₂ ön arıtma prosesinin uygulandığı ve proses optimizasyonunun yapıldığı çalışmalar bulunmaktadır. Literatürde, sera atıklarından üretilebilecek biyogaz miktarının artırılması ve anerobik parçalanmanın zenginleştirilmesi için alkali H₂O₂ ön arıtmanın etkilerinin incelendiği ve ön arıtma prosesi üzerinde etkili olan değişkenlerin etkilerinin belirlenerek proses optimizasyonunun yapıldığı bir çalışmaya rastlanılmamıştır.

2.7. Anerobik Arıtım

Anaerobik arıtım, oksijensiz ortamda organik maddelerin mikroorganizmalar tarafından biyogaz olarak isimlendirilen CH₄ ve CO₂'e dönüştürülmesi olarak tanımlanmaktadır. Anaerobik parçalanma, endüstriyel ve evsel atıksuların, evsel katı atıkların ve gübrelerin arıtımında kullanılan eski ve köklü bir biyolojik süreçtir. Özellikle tarımsal ürünlerin işlendiği sanayilerde ortaya çıkan atıklar kolaylıkla parçalanarak karbonhidrat, yağ ve protein gibi yüksek miktarda organik madde içerdiğinden anaerobik parçalanmaya elverişlidirler. Son yıllarda lignoselülozik atıklardan biyometan eldesi düşük maliyetli sürdürülebilir bir kaynak olarak görülmektedir (Sambusiti 2002).

Anaerobik parçalanma prosesi, mikrobiyal organizmalar tarafından anerobik koşullar altında organik maddelerin parçalanarak %55-75 CH₄ ve %25-45 CO₂ içeren biyogazın üretilmesi olarak tanımlanmaktadır (Sambusiti 2002). Teorik olarak giderilen 1 kg kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) başına ortalama 0,35 m³ (standart sıcaklık ve basınçta (SSB)) metan gazı elde edilmekte olup, 1 m³ metan gazının ise standart koşullarda 35.800 kJ/m³ ısı değere sahip olduğu tespit edilmiştir. Biyogaz olarak adlandırılan CH₄ ve CO₂ karışımının ısıtma değeri, bileşimine bağlı olarak 2.200-30.000 kJ/m³ olarak verilmektedir (Perendeci 1997).

Anaerobik parçalanma diğer arıtım proseslerine göre birtakım avantajlar sağlamaktadır. Bunlar, düşük çamur üretimi, düşük enerji gereksinimi ve enerji geri kazanımı olarak sıralanmaktadır (Chen 2008). Ayrıca işletme parametrelerinin kolay kontrol edilmesi, düşük ilave besin gereksinimi, yüksek oranda organik maddenin uzaklaştırılması ve tasarımının kolay olması gibi ek avantajlara sahiptir (Perendeci 2013). Prosesin birçok avantajı olmasına karşın dezavantajları da bulunmaktadır. İşletmeye alma devresinin daha uzun olması, düşük sıcaklıklarda arıtma hızında düşüş, seyreltik ve karbonhidratlı atıklarda düşük alkaliniteye bağlı ilave alkalinite ihtiyacı ve bazı tür endüstriyel atıklarda reaktör içinde ve boru aksamında ciddi inorganik çökelti ve taşlaşma sorunları karşılaşılan sorunlar arasında gösterilmektedir (Perendeci 2013).

2.7.1. Anerobik arıtım mekanizması

Anaerobik arıtım prosesi oldukça karmaşık ve çeşitli mikroorganizma gruplarını içermektedir. Prosesi hidroliz, asidojenesis, asetojenesis ve metanojenesis olarak dört ana adımda özetlemek mümkündür (Sambusiti 2002). Ayrıca birçok unsur anaerobik parçalanma mekanizmasına etki etmektedir. Bunlar, atık materyalin türü (ayrışabilme niteliğine bağlı olarak), pH, alkalinite, sıcaklık, amonyak inhibisyonu, sülfür, toksik maddeler, nütrientler, uçucu asitler, gaz üretimi, metan muhtevası vb. olarak sayılabilmektedir (Debiç ve ark 2008). Şekil 2.10'da anerobik arıtım mekanizması verilmiştir.

Kompleks organik maddeler olan karbonhidratlar, protein ve yağlar gibi kompleks organik bileşikler fermentatif bakterilerin hücre dışı enzim salgılaması yoluyla daha basit yapıya dönüşür bileşikler olan şekerler, aminoasitler ve yağ asitlerine dönüşmektedir. Bu basamak hidroliz aşaması olarak tanımlanmaktadır (Perendeci 2013). Ortam pH'ı, ortam sıcaklığı ve hidrolik bekletme süresi hidroliz aşamasının hızını etkileyen faktörlerdir. Hidrolik bekletme süresinin yetersiz geldiği durumlarda organik maddelerin tam olarak hidroliz olamaması nedeniyle bir sonraki safhada bakterilerin ihtiyaç duyduğu basit yapıya organik maddelerin miktarı yetersiz kalmıştır. Bu da sonuç olarak daha az organik madde giderimine ve dolayısıyla daha az metan üretimine neden olmaktadır. Genel olarak hidroliz aşaması, yağ veya büyük bir bölümü partiküler organik madde olan atıkların arıtıldığı anaerobik arıtma proseslerinde sınırlayıcı basamak olarak görülmektedir (Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe 2008).

tüketen arkelerin faaliyeti nihai ürün olan metanın oluşması açısından önemlidir (Perendeci 2013).

2.8. Deneysel Proseslerin Optimizasyonu

Optimizasyon, bir sistem, proses veya üründen maksimum yarar sağlamak için ilgili prosesin performansının artırılması anlamına gelmektedir. Optimizasyon, bir prosesin uygulanması için mümkün olan en iyi şartların ortaya koyulmasını sağlamak olarak tanımlanmaktadır. Geleneksel olarak bir prosesin optimizasyonunda bir seferde bir faktörün etkisinin takip edilmesi esasına dayanmaktadır. Bir parametre değiştirilerek diğer parametreler sabit seviyelerde tutulmaktadır. Bu optimizasyonun en büyük dezavantajı prosesdeki bağımsız değişkenler üzerindeki etkileşimlerin incelenememesidir. Bir diğer dezavantajı ise, reaktif ve malzeme tüketiminde artışa yola açarak zaman ve enerji kaybına neden olmaktadır. Bu sorunların ortadan kaldırılması için analitik prosedürlerin optimizasyonu çok değişkenli istatistiksel teknikler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analitik optimizasyonlarda kullanılan en uygun değişkenli teknikler arasında en çok kullanılan cevap yüzey yöntemi (CYY) olarak görülmektedir (Bezerra vd 2008).

2.8.1. Cevap yüzey yöntemi

Cevap yüzey yöntemi, ilk olarak 1951 yılında Box ve Wilson tarafından tanımlanarak geliştirilmiştir. Bu çalışma ile bilimci ve istatistikçilerin endüstriyel proseslerin geliştirilmesine olan bakış açıları tamamıyla değişmiştir. Bu çalışmada Box ve Wilson, cevap yüzey yönteminin temelini oluşturan eleme, bölge araştırması, işlem, ürünün karakterize edilerek optimizasyonunun yapılması gibi bir seri denemeyi ortaya koymuşlardır (Uzunoğulları 2010).

Cevap yüzey yöntemi, deneylerin tasarlanarak modellerin oluşturulması, bağımsız değişkenlerin etkilerini değerlendirmek ve bağımlı değişkenlerde istenilen veriyi oluşturmak için uygun koşulların araştırılması için gerekli istatistiksel yöntemlerin bir arada kullanıldığı bir yöntem olarak tanımlanmaktadır (Ürküt vd 2007).

Cevap yüzey yönteminde, bağımlı ve bağımsız değişkenler arasındaki fonksiyonun matematiksel kısmı bilinmediğinden tahmin edilmesi gereklidir. Sistemin cevabı, bağımsız bir değişkenin lineer fonksiyonu olarak uyum verdiği taktirde birinci dereceden çok bilinmeyenli denklem model olarak kullanılmaya uygundur. Ancak sistemin cevap yüzeyinde eğrilik oluşması neticesinde ikinci dereceden çok bilinmeyenli denklemler kullanılmalıdır. Çünkü bu durumlarda birinci dereceden denklemler gerçek yanıt üzerindeki eğriliğin tahminlerinde yetersiz sonuçlar vermektedir. İkinci dereceden çok terimli modeller, çeşitli fonksiyonel formlar alabildiğinden cevap fonksiyonun tahmininde kolaylık sağlamak ve katsayı değerlerinin basit hesaplarla en küçük kareler yöntemi kullanılarak tahmin edilebilirliğini kolaylaştırmaktadır. Böylece optimum nokta matematiksel olarak belirlenmektedir (Şimşek 2014).

Cevap yüzey problemlerinin çoğunda, yanıtlar ile bağımsız değişkenler arasındaki matematiksel denklem tam olarak tahmin edilememektedir. Bundan dolayı yöntemdeki ilk basamak, y ile bağımsız değişken arasındaki gerçek fonksiyon için

uygun bir tahmin bulmaktır. Eğer cevap, bağımsız değişkenlerin lineer bir fonksiyonuyla modellenbiliyorsa fonksiyon eşitlik 2.1'deki gibi "birinci derece model" olarak adlandırılmaktadır (Koç ve Ertekin 2012). Sistemde bir eğrilik olması durumunda ise fonksiyon eşitlik 2.2'deki gibi "ikinci derece model" olarak adlandırılmaktadır.

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_k X_k + \varepsilon \dots\dots\dots(2.1)$$

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=2}^k \beta_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + e \dots\dots\dots(2.2)$$

Yukarıdaki denklemde β_0 sabit terimi, β_1 modelin doğrusal katsayılarını, β_{ij} modelin karma karesel katsayılarını ve β_{ij} ise modelin karesel katsayılarını temsil etmektedir. Çoğu cevap yüzey problemleri bu modelleri kullanmaktadır. En küçük kareler yöntemi ile polinomdaki parametreler belirlenerek cevap yüzey analizleri gerçekleştirilmektedir (Şimşek 2014). Eğer oluşturulan yüzey, gerçek cevap fonksiyonunun yeterli özellikteki bir tahmini ise, bu analiz ile gerçek sistem analizi kabaca birbirine yakın olacaktır. Veriler toplanırken en uygun deney dizaynları yapıldığı taktide model parametreleri de daha etkili belirlenebilmektedir. Cevap yüzey yöntemlerinde genellikle merkezi kompozit tarasım (MKT) kullanılmaktadır (Kasapoğlu 2007).

2.8.2. Merkezi kompozit tasarım

Merkezi kompozit tasarımı, cevap yüzey yöntemi içerisinde en çok kullanılan istatistiksel optimizasyon yöntemidir (Şahan 2008). Merkezi kompozit tasarımı, iki düzey noktalar, aksiyal noktalar ve merkez noktalar olmak üzere üç kısma ayrılmaktadır. Yöntemin iki düzey noktaları, bir faktörün en yüksek (+1) veya en düşük (-1) noktalarından oluşmaktadır. Aksiyal noktalar, araştırmacının belirlediği iki düzey noktalarının ötesinde olan ve program tarafından eşitlik 2.3 ile belirlenen $+\alpha$ ve $-\alpha$ değerleridir. Program bu sayede belirlenen noktaları genişleterek hata olasılığını azaltma prensibine dayanmaktadır.

$$\alpha = 2^k/4 \quad (k = \text{çalışılan bağımsız değişken sayısı}) \dots\dots\dots(2.3)$$

Merkez noktalar, deneysel hatanın tahmin edilmesi için tekrar edilen ve parametrelerin faktöriyel noktalarının orta noktalarını ifade etmektedir. Neticede merkezi kompozit tasarımda her bir parametrenin beş düzeyi bulunmaktadır. Bunlar, +1 ve -1 ile ifade edilen iki düzey noktaları, $+\alpha$ ve $-\alpha$ ile tanımlanan aksiyal noktalar ve sıfır ile ifade edilen merkez noktalardan oluşmaktadır. Merkezi kompozit tasarımda araştırmacı tarafından yapılacak deney sayısı eşitlik 2.4 ile belirlenmektedir. Bu eşitlikte k , proses üzerinde etkisi olan bağımsız değişken sayısını ve n_0 ise merkez noktada yapılacak olan deney sayısını ifade etmektedir (Yiğit 2013).

$$N = 2^k + 2k + n_0 \dots\dots\dots(2.4)$$

Cevap ve değişkenler arasındaki etkileşimi elde etmek için ANOVA testi kullanılmaktadır (Yiğit 2013). ANOVA testi (varyans analizi), regresyon ortalama karesi ve ortalama hata karesinin oranı olan F değeri hesaplanarak bulunmaktadır. Bu oran modelin istenilen anlamlı bir model olup olmadığını ve hata teriminin içerisinde

bütün terimlerin olduğu bir orandır (Şimşek 2014). Regresyon analizi, bağımlı bir değişkenin, bağımsız bir değişken veya birden fazla bağımsız değişken arasındaki eşitliğin matematiksel olarak ifade edilmesidir. Bağımsız değişkenlerin sayısına göre regresyonlar belirlenmektedir. Buna göre değişken sayısı bir olduğunda basit regresyon, birden fazla olduğunda ise çoklu regresyonlar oluşumu mevcuttur (Orhunbilge 2002).

Ayrıca oluşturulan modelin deneysel verileri tanımlayıp tanımlayamamasının kontrolleri yapılmalıdır. İyi bir modelde regresyon katsayısı olan R^2 önemli bir kıstastır. R^2 katsayısı sıfır ile 1 arasında bir değer almakta olup, değer in bire yaklaşmasıyla oluşturulan modelin güvenilirliği arasında doğrusal bir ilişki mevcuttur. Sonuç ne kadar bire yaklaşırsa, modelin tercih edilebilirliği o kadar yüksek olacaktır.

2.8.3. Cevap yüzey yönteminde model seçimi

Cevap yüzey yöntemi kullanılarak seçilen modelde Design Expert programı en iyi uyumu sağlayan modeli otomatik olarak vermektedir. Bağımsız değişkenler ve bağımlı değişkenlerin programa tanımlanması ile program uygulanacak deney sayısını ve sonucunda optimum koşulları vermektedir. Modelin kullanılabilirliğinin tespit edilmesi için R^2 değerinin incelenerek bire yakın olması sağlanmalıdır.

Sonuç olarak literatürde lignoselülozik kökenli sera atıklarının alkali H_2O_2 ön arıtımı sonrası biyogaz veriminin artırılması için cevap yüzey yönteminin kullanıldığı bir çalışma mevcut değildir. Bu kapsamda anaerobik parçalanma öncesi yenilenebilir enerji kaynaklarından lignoselülozik biyokütle olan sera atıklarına uygulanan ön arıtma prosesinin cevap yüzey yöntemi ile optimizasyonunun yapılması literatürde Bir ilk olacaktır.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Lignoselülozik Atık Materyal

Tez kapsamında, Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) 2013 yılı verilerine göre Antalya'da en yaygın üretilen örtü altı tarım ürünleri ve bu ürünlerin toplam üretim miktarları 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 içerikleri sera işletmecilerinden temin edilmiştir. Her bir ürünün 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 veriler doğrultusunda, tez çalışması kapsamında kullanılan tarımsal atık karışım numunesi %67,65 domates, % 15,27 salatalık, %8,18 biber, %4,31 patlıcan ve %1,49 kabak üretim atıklarını içermektedir. Hazırlanan tarımsal atık karışım numuneleri karakterizasyon analizleri ve ön arıtma çalışmaları için -20°C'de muhafaza edilmiştir.

3.2. Sera Atıkları Karakterizasyon Analizleri

Sera atıklarının karakterizasyonu için toplam katı madde (TKM), uçucu katı madde (UKM), toplam kimyasal oksijen ihtiyacı (tKOİ), çözülmüş kimyasal oksijen ihtiyacı (çKOİ), toplam Kjeldahl azotu (TKN), çözülmüş protein, çözülmüş şeker, yağ, 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 analizleri Standart Metot 5220-B'ye göre yapılmıştır (APHA 2005). Kullanılan kimyasal oksijen ihtiyacı tayin yöntemi, 100-700 mg/L aralığı için geçerlidir. 0,1-0,5 g ağırlığında kurutulmuş sera atıkları saf su ile 20 mL'ye K₂Cr₂O₇ çözeltisi ile tamamen oksitlenmeyecek şekilde seyreltilmiştir. Örneğin içerisine kaynama taşı ilave edilerek, 0,4 g HgSO₄ ve 0,4 g Ag₂SO₄ eklenmiştir. Üzerine 40 mL derişik H₂SO₄ eklenmiş, örneğin bulunduğu rodajlı balon geri soğutucuya bağlanmış ve kaynama başladıktan sonra 15 dk. reaksiyon süresince beklenmiştir. Standart metoda göre KOİ analizinde kaynatma süresi 2 saattir. Kullanılan bu yöntemde H₂SO₄ miktarı arttırılarak reaksiyon süresi 2 saatten 15 dakikaya indirilmiştir (Korenaga vd 1990, Meredith 1990). Reaksiyon ortamı 10 dakika soğutulduktan sonra geri soğutucu 200 mL saf su ile

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

3.2.4. Toplam kjeldahl azotu (TKN)

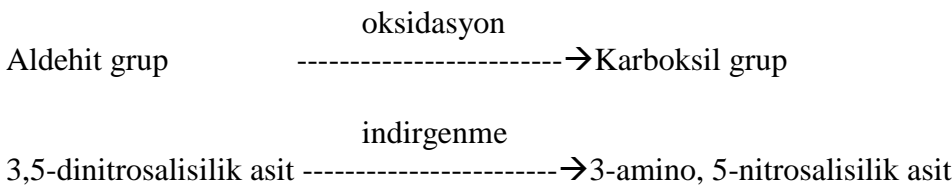
TKN analizi; numunede mevcut organik azotun H_2SO_4 , kjeldahl katalizörü (CuSO_4) ve sıcaklık uygulanarak ekstraksiyonla amonyum sülfata $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ dönüştürülmesi, soda ilavesi ile alkalizasyondan sonra amonyumun borik asit (H_3BO_3) ile destilasyonunun yapılması ve hidroklorik asit 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 BSA (Bovine serum albumin) eşdeğeri olarak belirlenmiştir. Standart bovine serum albumin çözeltileri (0, 20, 40, 60, 80 ve 100 mg/L) hazırlanarak, standart konsantrasyonlara karşı absorbans değerleri 750 nm'de okunmuş ve kalibrasyon eğrisi hazırlanmıştır. Tuz ve folin çözeltisi reaksiyonundan sonra, numunelerin absorbansı spektrofotometre yardımıyla 750 nm'de ölçülmüş ve kalibrasyon eğrisi yardımıyla numune içerisindeki protein miktarı belirlenmiştir.

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 ($\text{C}=\text{O}$), 3,5-dinitrosalisilik asitle indirgenmesi esasına dayanmaktadır. 3,5-dinitrosalisilik asit alkali şartlar altında sırasıyla 3-amino, 5-nitrosalisilik aside indirgenmektedir.



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

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 petrolyum eter ile ekstraksiyona tabi tutularak petrolyum eter ve numune soxhlet balonunda toplanmıştır. Petrolyum 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), çözüner madde (SOLU) fraksiyon analizleri

Selüloz, hemiselüloz, lignin ve çözüner 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 (çözüner fraksiyon); nötral deterjanla ekstrakte edilen organik madde miktarıdır. HEMI (hemiselüloz fraksiyonu); nötral deterjan ile asit deterjan ekstraksiyonu arasındaki farktır. CELL (selüloz fraksiyonu); %72'lik H₂SO₄ ile ekstraksiyon sonrasında tespit edilmektedir. LIGN (lignin fraksiyonu) ise %72'lik H₂SO₄ ile muamele sonrasında elde edilen UKM miktarıdır (Van Soest vd 1963). Selüloz (CELL), hemiselüloz (HEMI), lignin (LIGN), çözüner 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. Alkali H₂O₂ Ön Arıtma Deneylerinin Planlanması

Sera atıklarının alkali H₂O₂ ön arıtımında optimum koşulların saptanması ve alkali H₂O₂ ön arıtımın biyogaz üretim verimi üzerine etkilerinin belirlenmesi amacıyla istatistiksel deney tasarım metodlarından biri olan merkezi kompozit deney tasarım yöntemi kullanılmıştır. Merkezi kompozit tasarım dört faktörlü ve yüzey merkezli olarak uygulanmıştır. Sistem üzerinde etkisi olduğu düşünülen bağımsız değişkenler; reaksiyon sıcaklığı (°C), reaksiyon süresi (saat), biyokütle katı madde miktarı (%) ve H₂O₂ konsantrasyonu (%w/v) olarak belirlenmiştir. Bağımsız değişkenler ve seviyeleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Alkali H₂O₂ ön arıtma prosesinde kullanılan bağımsız değişkenler ve seviyeleri

Bağımsız Değişkenler	Kodlu Değerler		
	Düşük Düzey (-1)	Merkez Seviye (0)	Yüksek Düzey (+1)
X ₁ , Reaksiyon Sıcaklığı, (°C)	50	75	100
X ₂ , Reaksiyon Süresi, (saat)	6	15	24
X ₃ , Biyokütle Katı Madde Miktarı (%)	3	5	7
X ₄ , H ₂ O ₂ Konsantrasyonu (%), (w/v)	1	2	3

Bağımsız değişkenlerin sistem üzerindeki etkilerinin belirlenmesi, bağımlı değişkenler (cevapların) vasıtasıyla yapılmaktadır. Bu nedenle bağımlı değişkenlerin belirlenmesi önem taşımaktadır. Alkali H₂O₂ ön arıtmanın etkinliğinin belirlenmesinde cevap değişkenleri olarak çözülmüş kimyasal oksijen ihtiyacı (çKOİ), çözülmüş şeker (çŞeker), lignin içeriği ve biyokimyasal metan potansiyeli (BMP) parametreleri kullanılmıştır.

3.3.1. MKT metodu ile deneysel planlama

Bağımsız değişkenlerin sistem üzerinde etkinliklerinin belirlendiği çalışmada, deneysel tasarım ve optimizasyon için geliştirilmiş Design Expert® istatistiksel paket programının 9.0.0 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® program tarafından önerilmiştir. Önerilen deney setleri Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Program tarafından önerilen deneylerin yapılmasıyla bağımlı değişkenlere ait elde edilen veriler kullanılarak önerilen modelin istatistiksel olarak uygunluğu ANOVA testi ile tespit edilmiştir. Modelin uygunluğu R² 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.

Çizelge 3.2. Design Expert® programı tarafından önerilen cevap yüzey tasarımı deney setleri

Deney No	Bağımsız Değişkenler			
	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Katı Madde Miktarı (%)	H ₂ O ₂ Kons. (% w/v)	Reaksiyon Süresi (saat)
5-38	50	7	3	6
12-48	50	7	3	24
14-45	50	7	1	24
18-25	50	3	1	6
21-26	50	5	2	15
27-35	50	3	3	24
28-37	50	3	3	6
29-41	50	7	1	6
31-42	50	3	1	24
2-10	75	5	1	15
4-11	75	5	2	15
6-7	75	5	2	24
9-33	75	5	3	15
13-44	75	5	2	6
15-22	75	3	2	15
17-20	75	7	2	15
30-40	75	5	2	15
1-24	100	5	2	15
3-39	100	3	3	24
8-49	100	3	1	24
16-50	100	3	1	6
19-51	100	3	3	6
23-46	100	7	3	6
32-43	100	7	3	24
34-47	100	7	1	6
36-52	100	7	1	24

3.4. Alkali H₂O₂ Ön Arıtma Deneyleri ve Ön Arıtma Etkinliğinin Belirlenmesi

Lignoselülozik kökenli sera atıklarından üretilebilecek metan potansiyelini geliştirmek amacıyla, sera atıklarına anaerobik parçalanma öncesinde alkali H₂O₂ ön arıtma uygulanmıştır. Ön arıtma deneylerinde sera atıklarının üretim miktarları temel alınarak hazırlanan yaş karışım numuneleri kullanılmıştır. Ön arıtma deneylerinin gerçekleştirildiği deney düzeneği Şekil 3.1’de verilmiştir.

Alkali H₂O₂ ön arıtma deneylerinde; reaktör içerisine belirlenen miktardaki lignoselülozik kökenli sera atıkları ilave edilmiş ve istenilen yüzdede H₂O₂ çözeltisi ile saf su eklendikten sonra karışımın pH’sı 10M NaOH çözeltisi kullanılarak pH 11,5’a ayarlanmıştır. İstenilen reaksiyon sıcaklığına ulaşıldığında reaksiyon süresi başlatılmıştır. Reaksiyon süresinin tamamlanmasından sonra reaktör içeriği 30-35°C’ye soğutulmuştur. Alkali H₂O₂ ön arıtma deneyleri paralel olarak yürütülmüştür.



Şekil 3.1. Ön arıtma denemelerinde kullanılan deney düzeneği

Alkali H_2O_2 ön arıtma deneyleri sonunda elde edilen karışım numunesindeki sıvı - katı faz iki kademeli santrifüj işlemi (I. kademe 4.400 rpm 5 dk., II. kademe 14.500 rpm 15 dk.) yapılarak ayrılmıştır. Ön arıtma sonrasında toplam fazın pH'ı ölçülmüş ve ön arıtma etkinliğinin belirlenebilmesi için sıvı fazda çKOİ ve çŞeker analizleri yapılmıştır. Toplam fazda (sıvı+katı) ise BMP ve katı fazda lignin analizleri gerçekleştirilmiştir. Bütün analizler paralel yapılmıştır.

3.4.1. pH

Alkali H_2O_2 ön arıtma deneyleri öncesinde ve sonrasında pH değerleri, WTW Inolab pH 720 marka pH metre cihazı ile ölçülmüştür.

3.4.2. çKOİ analizi

KOİ, asidik ortamda kuvvetli kimyasal bir oksitleyici ile oksitlenebilen organik madde miktarının oksijen eşdeğeri cinsinden ifadesidir. Alkali H_2O_2 ön arıtma uygulamasından sonra sıvı fazda çKOİ analizleri Hach-Lange LCK014 hazır test kitleri ile yapılmıştır. Analizlerde kullanılan hazır kitler 1000-10000 mg/L aralığındadır. Analizin prensibi, oksitlenebilen maddeler, gümüş sülfatın katalizör olarak bulunduğu ortamda 148°C 'de 2 saat oksitlenmekte ve sülfürik asit-potasyum dikromat çözeltisi ile reaksiyona girmektedir. Numunenin KOİ (mg/L) değeri spektrofotometrede 605 nm dalga boyunda okunmuştur. KOİ analizinde Hach-Lange DR5000 spektrofotometre ve Lange LT200 marka ısıtıcı blok kullanılmıştır.

3.4.3. çŞeker analizi

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

3.4.4. Lignin analizi

Lignin analizleri, ABD Ulusal Yenilenebilir Enerji (NREL) Laboratuvarı tarafından “Biyokütlede Yapısal Karbonhidratların ve Ligninin Belirlenmesi (NREL/TP-510-4261)” için hazırlanan analitik prosedüre göre yapılmıştır. Prosedüre göre, delignifikasyon sonrası numunelerde bulunan asitte çözünmeyen lignin ve asitte çözünen lignin miktarları belirlenmiştir.

Bu kapsamda, 300 ± 10 mg numune darası alınmış ve numaralandırılmış ısıya dayanıklı şişeye konulmuş ve $3,00 \pm 0,01$ mL %72’lik H_2SO_4 eklenerek tamamen karışana kadar yaklaşık 1 dakika karıştırılmıştır. Numune şişeleri $30 \pm 3^\circ C$ su banyosunda karıştırılarak 1 saat inkübe edilmiştir. Numuneler su banyosundan alındıktan sonra $84,00 \pm 0,04$ mL deiyonize su eklenerek %4’lük asite seyreltilmiştir. Numune şişeleri karıştırıldıktan sonra otoklava yerleştirilmiş ve $121^\circ C$ ’de 1 saat bekletilmiştir.

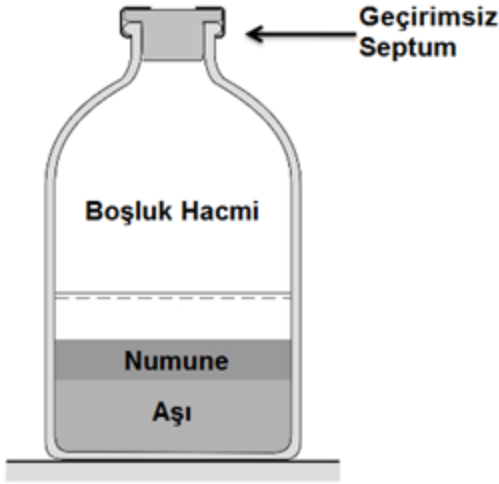
Asitte çözünmeyen lignin analizi: Otoklav sonrası, asitte çözünmeyen lignin miktarının belirlenmesi için biyokütle vakum filtre düzeneğinden geçirilerek katı kısım tartılmış krozeze alınmış, sıvı kısım filtrasyon erleninde toplanmıştır. Sıvı kısım asitte çözülmüş lignin analizi için kullanılmıştır. Krozeze konulan asitte çözünmemiş kalıntı $105 \pm 3^\circ C$ ’de 4 saat kurutulmuş ve ardından desikatörde soğutulup tartılmıştır. Daha sonra kül fırınında 24 saat bekletilerek tekrar desikatörde soğutulup tartılmıştır. Asitte çözünmeyen lignin (AIL) ağırlığı % olarak hesaplanmıştır.

Asitte çözünen lignin analizi: Bir önceki adımda elde edilen sıvı kısmın, UV spektrofotometrede 320 nm dalga boyunda absorbansı ölçülmüş ve asitte çözünen lignin miktarı hesaplanmıştır.

3.4.5. BMP testi

Sera atıklarına uygulanan alkali H_2O_2 ön arıtma yönteminin metan 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 aşu konsantrasyonunun 3-4 g UKM/L ve substrat-aşu oranının ise 0,5 (katı numuneler için g UKM/g UKM, sıvı numuneler için g KOİ/g UKM) olması gerekmektedir. Ayrıca deney süresince aşu çamur aktivitesinin devam etmesi için uygun miktarda makro ve mikro besinlerin ilave edilmesi gerekmektedir. Deneysel prosedür kapsamında BMP şişelerine ilave edilen makro ve mikro element konsantrasyonları sırasıyla Çizelge 3.3 ve Çizelge 3.4’de verilmiştir. Ayrıca, reaktör içerisinde pH değişiminin tamponlanması amacıyla $NaHCO_3$ ilave edilmesi gerekmektedir. Numune, aşu ve gerekli besinlerin serum şişesine ilave edilmesinden sonra ortamdaki oksijenin giderilmesi için N_2/CO_2 (%70/%30) gaz karışımı kullanılmalıdır. Oksijenin giderilmesinden sonra şişeler sızdırmaz septum ile kapatılıp inkübatöre yerleştirilmelidir (Şekil 3.2.).



Şekil 3.2. BMP serum şişesi

Çizelge 3.3. BMP testi için gerekli makro elementler ve konsantrasyonları

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

Çizelge 3.4. BMP testi için gerekli mikro elementler ve konsantrasyonları

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

BMP testleri mezofilik (35°C) şartlarda 500 mL BMP şişelerinde 62 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 NaHCO₃ çözeltisi eklenmiştir. İnkübasyon öncesinde her BMP şişesine %70 N₂ ve %30 CO₂ içeren gaz karışımı 1 dakika süreyle verilerek başlangıç koşullarının anaerobik olması sağlanmıştır. Deney süresince BMP şişelerinden gaz kaçaşının engellenmesi için kalın plastik septumlar ve

kapaklar kullanılmıştır. Her bir numune için biyokimyasal metan potansiyeli testi iki paralel olarak yapılmıştır. BMP şişeleri 62 gün süresince inkübatörde (New Brunswick Innova®43) 35°C’de bekletilmiştir. 62 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. Aşından kaynaklanan metan üretiminin belirlenmesi için anaerobik aşı çamur şahit olarak kullanılmıştır. Ayrıca saf glukoz, standart substrat kaynağı olarak kontrol amacıyla kullanılmıştır.

3.4.5.1. Makro element çözeltisi

NH_4Cl (26,6 g/L), KH_2PO_4 (10 g/L), $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (6 g/L) ve $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3 g/L) içerecek şekilde stok çözelti hazırlanmıştır. Çizelge 3.3’de verilen konsantrasyonları sağlayacak şekilde hazırlanan stok çözelti her bir BMP şişesi içerisine ilave edilmiştir.

3.4.5.2. Mikro element çözeltisi

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2 g/L), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,5 g/L), $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,1 g/L), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,1 g/L), ZnCl_2 (0,05 g/L), H_3BO_3 (0,05 g/L), Na_2SeO_3 (0,05 g/L), $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,04 g/L), $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,01 g/L) içerecek şekilde stok çözelti hazırlanmıştır. Çizelge 3.4’de verilen konsantrasyonları sağlayacak şekilde hazırlanan stok çözülden her BMP şişesi içerisine ilave edilmiştir.

3.4.5.3. NaHCO_3 çözeltisi

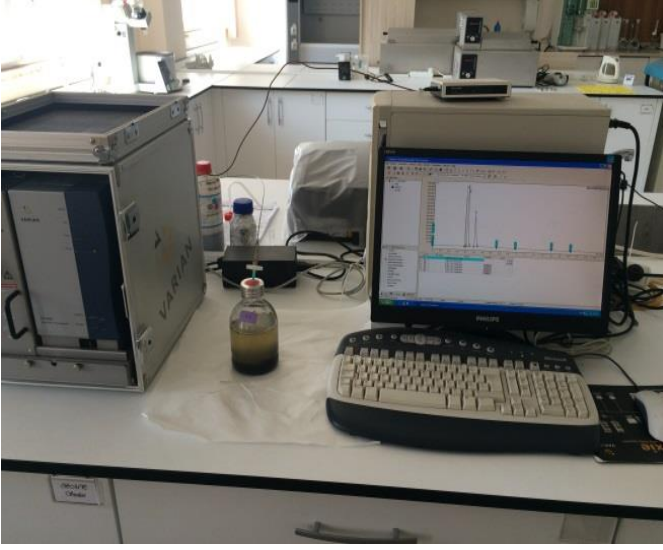
BMP testi öncesinde, aşı aktivitesinin inhibisyonunu önlemek için numune pH’sının uygun çözelti kullanılarak tamponlanması gerekmektedir. Bunun için 50 g/L NaHCO_3 stok çözeltisi hazırlanmış ve her BMP şişesi içerisindeki NaHCO_3 konsantrasyonu 2,6 g/L olacak şekilde ilave edilmiştir.

3.4.5.4. Anaerobik aşı çamur

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

3.4.5.5. Gaz kompozisyon analizi

BMP şişeleri içerisinde oluşan biyogaz bileşenleri (metan (CH_4), karbondioksit (CO_2) ve azot (N_2)) Varian CP-4900 Mikro gaz kromatografi (GC) cihazı ile tespit edilmiştir. Kullanılan GC, termal iletkenlik dedektörü (online-TCD) ile donatılmış ve PPQ kolon (10 m)’a 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 3.3’de gaz kromatografide BMP şişesi içerisinde gaz kompozisyonu ölçümü verilmiştir.



Şekil 3.3. Gaz kromatografi ile BMP şişesi içerisinde gaz kompozisyonu ölçümü

3.4.5.6. Biyogaz ölçümü

BMP testinde günlük olarak üretilen gaz miktarının belirlenmesinde gaz-su yer değiştirme metodu temel alınarak hazırlanan deney düzeneği (Şekil 3.4) 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, CO₂ 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 3.4. Biyogaz miktarı ölçüm düzeneği

3.4.5.7. Aşı çamur BMP değeri

BMP testleri için kullanılan aşı çamurdan üretilen metan miktarı mL CH₄/gUKM cinsinden hesaplanmıştır ve numuneler için aşı düzeltmesi yapılmıştır.

3.4.5.8. 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 de 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

Alkali H₂O₂ ön arıtma sonrasında elde edilen lignoselülozik materyaldeki yüzey özelliklerinin değişimi taramalı elektron mikroskop (TEM), bağ karakterizasyonunun değişimi Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) ve atık numunedeki selüloz, hemiselüloz, lignin ve çözünür fraksiyon değişimi Van Soest yöntemi kullanılarak incelenmiştir.

3.5.1. FTIR analizi

Alkali H₂O₂ ön arıtma uygulamasının lignoselülozik yapının değişimi üzerine etkilerinin incelenmesi amacıyla ham numune ve alkali H₂O₂ ön arıtma 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 cm⁻¹ and 4000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında, 4 cm⁻¹ spektral çözünürlükte ve ortalama 12 tarama sinyali ile yapılmıştır.

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

Selüloz (CELL), hemiselüloz (HEMI), lignin (LIGN) ve çözünür fraksiyon (SOLU) analizleri Van Soest (1963) metoduna göre yapılmıştır. Van Soest metodu Bölüm 3.2.8’de verilmiştir.

3.5.3. TEM analizi

Alkali H₂O₂ ön arıtma prosesinin lignoselülozik yapının yüzeyi üzerindeki etkilerinin incelenmesi amacıyla ham numune ve alkali H₂O₂ ön arıtma 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 büyütmelemlerde incelenmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Sera Atıkları Karakterizasyon Sonuçları

Lignoselülozik kökenli domates, salatalık, biber, patlıcan ve kabak karışımından elde edilen sera atıklarının karakterizasyonun belirlenmesinde; 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 karakterizasyonu, yaş ve kuru atığa ayrı ayrı yapılmış olup, kurutma işleminde liyofilizasyon kullanılmıştır. Ön arıtma deneylerinde yaş numune kullanıldığından ham numune ile mukayese için karakterizasyon analizleri hem yaş numune için yapılmış hem de atığın literatürle karşılaştırılmasının yapılabilmesi için sera atıkları liyofilize edilerek karakterizasyon analizleri yapılmıştır. Çizelge 4.1’de kuru sera atıklarının karakterizasyon analiz sonuçları ve Çizelge 4.2’de ise yaş sera atıklarının karakterizasyon analiz sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.1. Kurutulmuş sera atıklarının karakterizasyon analiz sonuçları

Analiz	Birim	Sonuç
Toplam Katı Madde, TKM	(g/kgNumune)	956,84
Uçucu Katı Madde, UKM	(g/kgNumune)	627,55
Toplam Kjeldahl Azotu TKN	(mg/grUKM)	47,25
Protein	(mg/grUKM)	163,35
çKOİ	(mg/grUKM)	142,62
çŞeker	(mg/gUKM)	194,12
Ekstrakte olabilen madde ve yağ lipid	(%)	0,88
Van Soest Fraksiyonu		
Çözünür Madde Fraksiyonu	(%)	53,88
Hemiselüloz	(%)	12,29
Selüloz	(%)	32,93
Lignin	(%)	0,91
Elementel Analiz		
C	(%)	29,23
H	(%)	4,89
N	(%)	2,96
S	(%)	1,10

Çizelge 4.2. Yaş sera atıklarının karakterizasyon analiz sonuçları

Analiz	Birim	Sonuç
Toplam Katı Madde, TKM	(g/kgNumune)	136,53
Uçucu Katı Madde, UKM	(g/kgNumune)	93,90
Toplam Kjeldahl Azotu TKN	(mg/grUKM)	6,75
Protein	(mg/grUKM)	60
KOİ	(mg/grUKM)	1494,1
çKOİ	(mg/grUKM)	60,88
çŞeker	(mg/gUKM)	7,59
Ekstrakte olabilen madde ve yağ lipid	(%)	0,14
Van Soest Fraksiyonu		
Çözünür Madde Fraksiyonu	(%)	76,58
Hemiselüloz	(%)	3,89
Selüloz	(%)	19,49
Lignin	(%)	0,03

Çizelge 4.1’de verilen liyofilize edilmiş kuru atık karışım numunesine ait TKM ve UKM analiz sonuçları sırasıyla 956,84 g/kg (%95,68) ve 627,54 g/kg (%62,75) ve Çizelge 4.2’de verilen yaş atık karışım numunesi ise sırasıyla 136,5 g/kg (%13,65) ve 93,9 g/kg (%9,39) olarak bulunmuştur. Literatürde lignoselülozik kökenli atıkların TKM ve UKM değerleri mısır koçanı için %92,6 ve %89,7 (Zheng vd 2009), kağıt hamuru için %31,45 ve %62,3 (Yunqin vd 2009), ağaç yaprakları için %91,6 ve %85,1 (Liew vd 2011), mısır koçanı için %94,7 ve %88 (Zhu vd 2010) olarak bulunmuştur. Literatürdeki lignoselülozik kökenli atıklarla karşılaştırıldığında kurutulmuş sera atıklarının ölçülen TKM ve UKM değerlerinin mısır koçanı ve ağaç yaprakları TKM ve UKM değerlerine 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) olarak bulmuşlardır. Bu çalışmada sera atıkları için bulunan TKM ve UKM değerleri Us ve Perendeci (2012) tarafından sera atıkları için bulunan değerlerle uyumludur.

Sera atıkları liyofilize edilmiş kuru atık karışım numunesi çözünmüş KOİ değeri 142,62 mgKOİ/kgUKM olarak ölçülmüştür. Literatürde Anjum vd (2016), mutfak atıkları, buğday hasatı atıkları ve şeker kamışında KOİ değerlerini sırasıyla 4,98 g/L, 2,80 g/L ve 3,69 g/L olarak tespit etmiştir. Neves vd (2006), arpa samanı atıklarının çKOİ değerini 123 mg KOİ/gr olarak ölçmüştür. Literatür ile karşılaştırıldığında lignoselülozik kökenli liyofilize sera atıkları karışım numunesi değerinin arpa samanı atıklarının çKOİ değerine yakın olduğu tespit edilmiştir. Yaş sera atıkları karışım numunesi çözünmüş ve toplam KOİ değerleri sırasıyla 60,9 ve 1494,1 mgKOİ/kgUKM olarak ölçülmüştür. Literatürde Panichnumsin vd (2010) cassava bitkisinin KOİ değerini 1050 grKOİ/kgUKM olarak tespit etmiştir. Literatür ile karşılaştırıldığında lignoselülozik kökenli sera atıkları karışım numunesi toplam KOİ değerinin cassava bitkisinin KOİ değerine yakın olduğu gözlenmiştir.

Liyofilize edilmiş kuru sera atıkları karışım numunesinin TKN değeri 47,25 gTKN/kgUKM olarak ölçülmüştür. Literatürde sera atıklarının karakterizasyon analizlerinin Us ve Perendeci (2012) tarafından yapıldığı çalışmada TKN değeri 24,80 gTKN/kgUKM olarak bu çalışmada bulunan değerden daha düşük tespit edilmiştir. Kullanılan gübre ve toprak özellikleri nedeniyle farklı bölgelerden alınan numuneler arasında bu farklılığın olmasının olası olduğu düşünülmektedir. Yaş sera atığının TKN değeri 6,75 gTKN/kgUKM (%0,44) olarak tespit edilmiş olup, Zheng vd (2009) mısır koçanının TKN değerini %0,6 ve Liew vd (2011) ağaç yapraklarının TKN değerini %0,9 olarak ölçmüşlerdir. Literatür ile karşılaştırıldığında yaş sera atıklarının TKN değerinin mısır koçanı ve ağaç yaprakları TKN değerine yakın olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.1’de verilen liyofilize edilmiş kuru sera atıkları karışım numunesinin protein miktarı 163,35 mgProtein/gUKM olarak ölçülmüştür. Saev vd (2009) domatesin protein miktarını 0,71 g/L ve Wang vd (2008) mutfak atıklarının protein miktarını %15,56 (TKM ölçeğinde) tespit etmiştir. Spesifik olarak Us ve Perendeci (2012) sera atıklarının protein değerini 94,56 g Protein/ kg UKM olarak bulmuşlardır. Ölçülen protein miktarı Us ve Perendeci (2012) tarafından ölçülen değerle uyumludur.

Liyofilize edilmiş kuru sera atıkları karışım numunesinde toplam çİndŞeker miktarı 194,12 mg/gUKM olarak tespit edilmiştir. Spesifik olarak Us ve Perendeci (2012) sera atıklarının çözünmüş şeker değerini 279,50 g glikoz/ kg UKM olarak tespit etmişlerdir.

Sera atıkları karışım numunesinin yağ ve ekstrakte olabilen madde miktarı kuru ve yaş sera atık numuneleri için sırasıyla %0,88 (0,01 g/kgUKM) ve %0,14 (0,03g/kgUKM) olarak tespit edilmiştir. Literatürde farklı atıklarda tespit edilen yağ miktarları buğday samanında %1,5 (TKM bazında) (Kaparaju vd 2009) ve sisal bitkisinde %5,7 (TKM bazında) (Mshandete vd 2004), kağıt hamurunda %2 (Yunqin vd 2009) olarak tespit edilmiştir. Spesifik olarak Us ve Perendeci (2012) sera atıklarının yağ ve ekstrakte olabilen madde miktarı 42,17 g/kgUKM olarak tespit etmişlerdir.

Çizelge 4.1’de verilen liyofilize edilmiş kuru sera atıkları karışım numunesinin selüloz, hemiselüloz, lignin ve çözünür madde fraksiyon analiz sonuçları incelendiğinde, karışım numunesi çözünür madde fraksiyonu, selüloz, hemiselüloz ve lignin miktarları sırasıyla %53,88, %32,93, %12,29 ve %0,91 olarak bulunmuştur. Literatürde Zhu vd (2010), mısır koçanında selüloz miktarını %40,7 ve hemiselüloz miktarını %22,5, çözünür lignin miktarını %1,5 ve toplam lignin miktarını %21,7 olarak tespit etmiştir. He vd (2008), pirinç samanında selüloz, hemiselüloz ve lignin miktarlarını sırasıyla %33,40, %28,20 ve %7,40 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 selüloz Us ve Perendeci (2012) değeri ile uyumlu olmasına rağmen lignin ve çözünür madde fraksiyonları birbirinden farklıdır. 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 %29,23, %4,89, %2,96 ve %1,10 olarak bulunmuştur. Franco ve Giannini (2005), pirinç kabuğu, pirinç samanı ve şeker kamışındaki C, H, N ve S

değerlerini tespit etmiştir. Buna göre pirinç kabuğunda %38,8 C, %4,7 H, %0,5 N ve %0,05 S; pirinç samanında %38,2 C, %5,2 H, %0,9 N ve %0,2 S ve şeker kamışında %48,6 C, %5,9 H, %0,16 N ve %0,04 S olarak bulunmuştur. 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. Standart olarak kurutulmuş numunede yapılan elementel analiz sonuçları Us ve Perendeci (2012) sonuçları ile uyumludur.

4.2. Alkali H₂O₂ Ön Arıtma Sonuçları

4.2.1. Alkali H₂O₂ ön arıtmanın pH üzerine etkisi

Alkali H₂O₂ ön arıtma denemelerinde paralel olarak çalıştırılan reaktörlerin ön arıtma reaksiyonu öncesinde ve reaksiyon süresinin tamamlanmasından sonra hızlı bir şekilde soğutulularak ölçülen pH değerleri Şekil 4.1'de verilmiştir. H₂O₂ ön arıtma uygulaması öncesinde numunelerin pH değerleri NaOH kullanılarak 11,5 değerine getirilmiştir. Ön arıtma reaksiyonu sonrasında numunelerin pH değerleri 9 ile 11 aralığında değişim göstermiştir. En düşük pH değeri, 50°C reaksiyon sıcaklığı, %1 H₂O₂ konsantrasyonu, %7 katı madde konsantrasyonu ve 24 saat reaksiyon süresi sonunda 7,8 olarak gözlenmiştir. En yüksek pH değeri ise 50°C reaksiyon sıcaklığı, %3 H₂O₂ konsantrasyonu, %3 katı madde konsantrasyonu ve 24 saat reaksiyon süresi sonunda 11,2 olduğu tespit edilmiştir. pH değerinin katı madde miktarı ve H₂O₂ miktarından etkilendiği düşünülmektedir.

Literatürde buğday samanı (Sun vd 1999), çavdar samanı (Fang vd 2000), pirinç kabuğu (Diaz vd 2014) ve tahıl sapı (Sun vd 2015) gibi çeşitli lignoselülozik kökenli materyallere alkali H₂O₂ ön arıtmanın pH değerinin 11,5'de sabit tutularak uygulandığı tespit edilmiştir. Ancak, literatürde alkali H₂O₂ ön arıtma çalışmalarında ön arıtma sonrasında pH değerlerinin ölçüldüğüne dair bir bulguya rastlanılmamaktadır.

4.2.2. Alkali H₂O₂ ön arıtmanın çKOİ üzerine etkisi

Sera atıklarına uygulanan alkali H₂O₂ ön arıtma etkinliğinin belirlenmesi için yapılan ön arıtma MKT denemeleri sonucunda ön arıtılmış numunelerin sıvı faz ortalama çKOİ konsantrasyonlarının değişimi Şekil 4.2’de verilmiştir. En yüksek çKOİ konsantrasyonu (570, 7 mgKOİ/gUKM) %3 H₂O₂ konsantrasyonu, 100°C reaksiyon sıcaklığı, 24 saat reaksiyon süresi ve %3 KM atık konsantrasyonunun uygulandığı deney sonucunda elde edilmiştir. %3 H₂O₂ konsantrasyonu, 100°C reaksiyon sıcaklığı, 6 saat reaksiyon süresi ve %3 KM atık konsantrasyonunun uygulandığı deney sonucunda ise çKOİ konsantrasyonu 552,5 mgKOİ/gUKM olarak bulunmuştur. En düşük çKOİ konsantrasyonu (186,8 mgKOİ/gUKM) ise %1 H₂O₂ konsantrasyonu, 50°C reaksiyon sıcaklığı, 6 saat reaksiyon süresi ve %3 KM atık konsantrasyonu deney koşullarında elde edilmiştir. Merkez noktada (%2 H₂O₂ konsantrasyonu, 75°C reaksiyon sıcaklığı, 15 saat reaksiyon süresi ve %5 KM atık konsantrasyonu) yapılan deneyde ise çKOİ değeri ortalama 211,7 mgKOİ/gUKM ölçülmüştür.

Şekil 4.2’den görüleceği üzere 100°C reaksiyon sıcaklığı, 24 saat reaksiyon süresi ve %3 KM atık konsantrasyonu sabit tutularak diğer bağımsız değişken H₂O₂ konsantrasyonu %3 den %1 e düşürüldüğünde çKOİ değeri 396,9 mgKOİ/gUKM olarak ölçülmüştür. H₂O₂ konsantrasyonunun %3’den %1’e düşürülmesi çKOİ değerinde %69,6 azalma ile sonuçlanmıştır.

50°C reaksiyon sıcaklığı, 6 saat reaksiyon süresi, %3 KM atık konsantrasyonu ve %1 H₂O₂ konsantrasyonu koşullarında en düşük çKOİ tespit edilmiştir. Reaksiyon süresi, KM atık konsantrasyonu ve H₂O₂ konsantrasyonu sabit tutularak sadece reaksiyon sıcaklığının 100°C’ye çıkarılmasıyla çKOİ değerinin %191,8 arttığı tespit edilmiştir.

Alkali H₂O₂ ön arıtmanın çKOİ üzerine etkisi Şekil 4.2’deki bulgulara göre genel olarak değerlendirildiğinde; çKOİ değişiminde en etkili parametrenin katı madde konsantrasyonu ve sıcaklık olduğu gözlenmiştir. 75°C reaksiyon sıcaklığı, %5 KM atık konsantrasyonu, %2 H₂O₂ konsantrasyonunda reaksiyon süresinin değiştirilmesiyle çKOİ değerinin hemen hemen aynı değerlere sahip olduğu gözlenmiştir. Bununla birlikte reaksiyon sıcaklığının 50°C’den (uygulanan minimum sıcaklık) 100°C’ye (uygulanan maksimum sıcaklık) çıkarılmasıyla çKOİ değerlerinde yükselme tespit edilmiştir.

Ham sera atığının çKOİ değeri 61 mgKOİ/gUKM olarak bulunmuştur. Alkali H₂O₂ ön arıtma uygulaması sonrası sera atıklarının çKOİ konsantrasyonlarındaki artış sera atıkları ham numunesine göre hesaplanmıştır. Sera atıkları ham numunesine göre alkali H₂O₂ ön arıtma uygulanan numunelerin çKOİ artışlarında gözlenen değişim Şekil 4.3’de verilmiştir.

En yüksek çKOİ artışı %837,3 değeriyle %3 H₂O₂ konsantrasyonu, 100°C reaksiyon sıcaklığı, 24 saat reaksiyon süresi ve %3 KM atık konsantrasyonunun uygulandığı deney sonucunda elde edilmiştir. Bağımsız değişkenlerin minimum değerleri seçilerek uygulanan ön arıtma koşullarında ise (50°C, %1 H₂O₂, 6 saat, %3 KM) çKOİ’de %206,9 artış tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar sera atıklarına

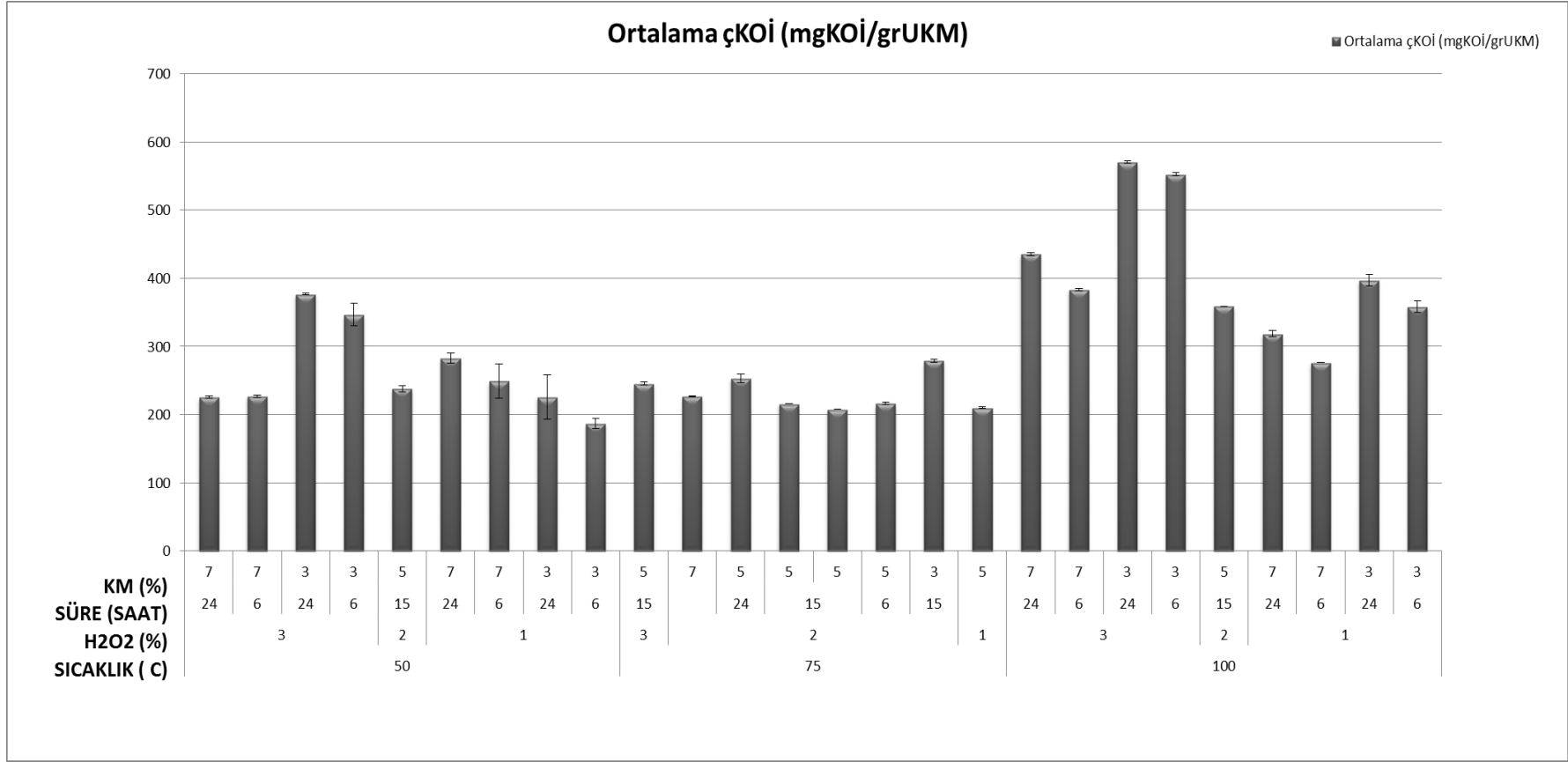
uygulanan alkali H₂O₂ ön arıtmanın çKOİ artışı üzerinde etkisinin yüksek olduğunu göstermektedir.

Teghammar vd (2010), kağıt atıklarının başlangıç çKOİ değerini 262 mg/L olarak tespit etmiş ve yüksek sıcaklık ve H₂O₂ ile ön arıtma uygulaması sonucunda (190°C, %2 H₂O₂, 10 dk.) çKOİ değerini 1206 mg/L olarak gözlemlemiştir. çKOİ değerinde %360,3 artış tespit edilmiştir. Sera atıklarının alkali H₂O₂ ön arıtımı sonrasında elde edilen çKOİ değeri ise en yüksek %3 H₂O₂ konsantrasyonu, 100°C reaksiyon sıcaklığı, 24 saat reaksiyon süresi ve %3 KM atık konsantrasyonunun uygulandığı deney koşullarında 570, 7 mgKOİ/gUKM olarak tespit edilmiş olup ham numuneye göre %837,3 artış sağlanmıştır. Bu çalışmada çKOİ'deki artış Teghammar vd 2010 çalışması ile karşılaştırıldığında daha yüksek artış elde edilmiştir.

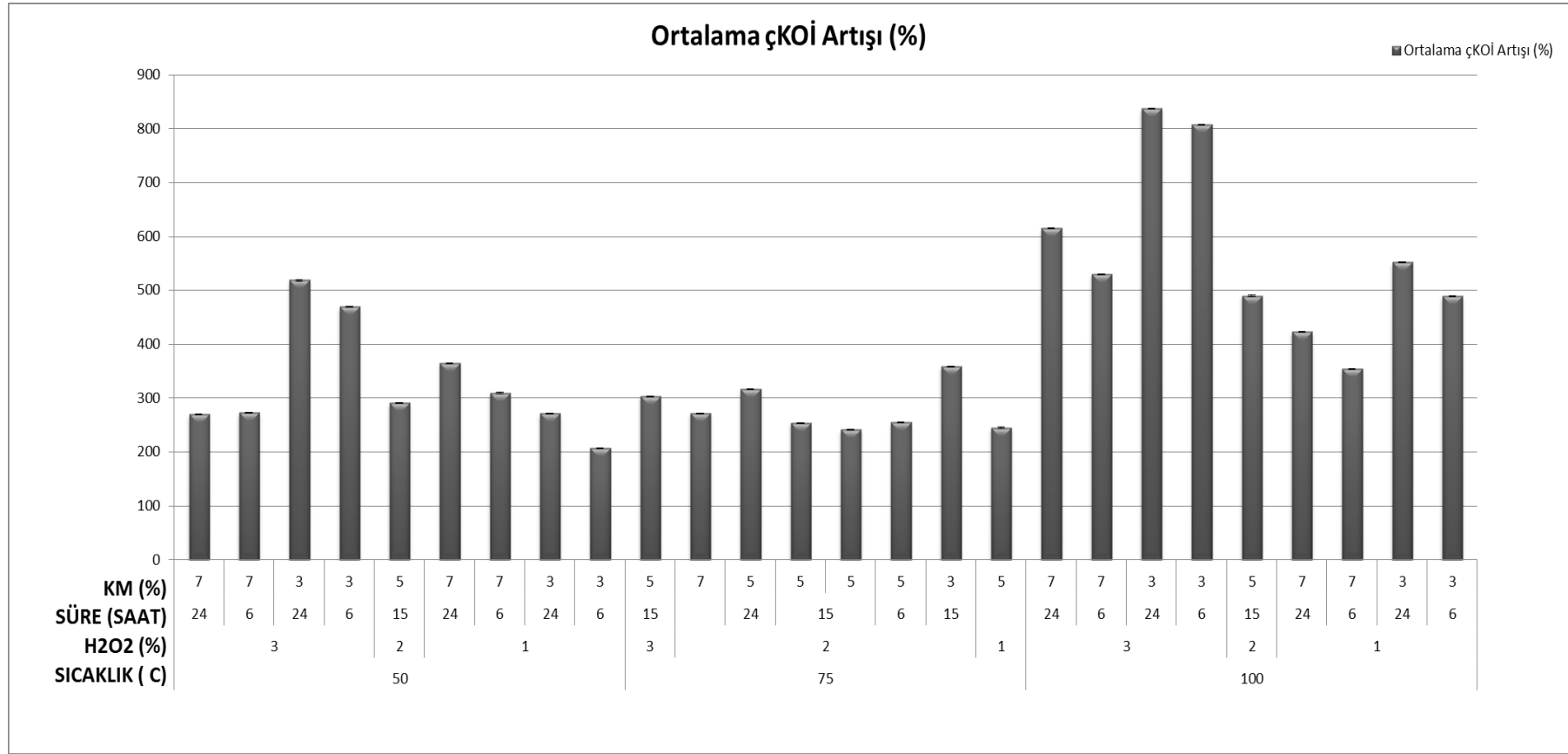
Ozkan vd (2010), pancar küspesine farklı ön arıtma yöntemleri uygulayarak çKOİ değişimlerini incelemiştir. Benzer olarak pancar küspesine alkali koşullarda uygulanan ön arıtma yönteminde (2 M NaOH, 30 dk., pH 12) çKOİ'de %18,7 oranında artış tespit edilmiştir.

Michalska vd (2013), enerji bitkilerinden fil otu, sorgum ve sida hermafrodite alkali H₂O₂ ön arıtma uygulaması sonucunda KOİ değerlerinin değişimini incelemiştir. Enerji bitkilerine uygulanan ön arıtma sonrasında (50 g/L KM, %5 H₂O₂, 24 saat, 40°C) KOİ artışları fil otu, sorgum ve sida hermafroditi için sırasıyla %37,8, %43,6 ve %34,8 olarak tespit edilmiştir.

Literatürde farklı lignoselülozik kökenli biyokütlelere uygulanan alkali H₂O₂ ön arıtmaları sonucunda ham numuneye göre elde edilen çKOİ artış değerleriyle karşılaştırıldığında sera atıkları çKOİ parametresinde elde edilen artış miktarının çok daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.2. MKT denemeleri sonucunda ön arıtılmış numunelerin sıvı fazında ölçülen $\dot{c}KOI$ konsantrasyonları



Şekil 4.3. Sera atıkları ham numunesine göre alkali H_2O_2 ön arıtım uygulanan numunelerin çKOİ artışlarının değişimi

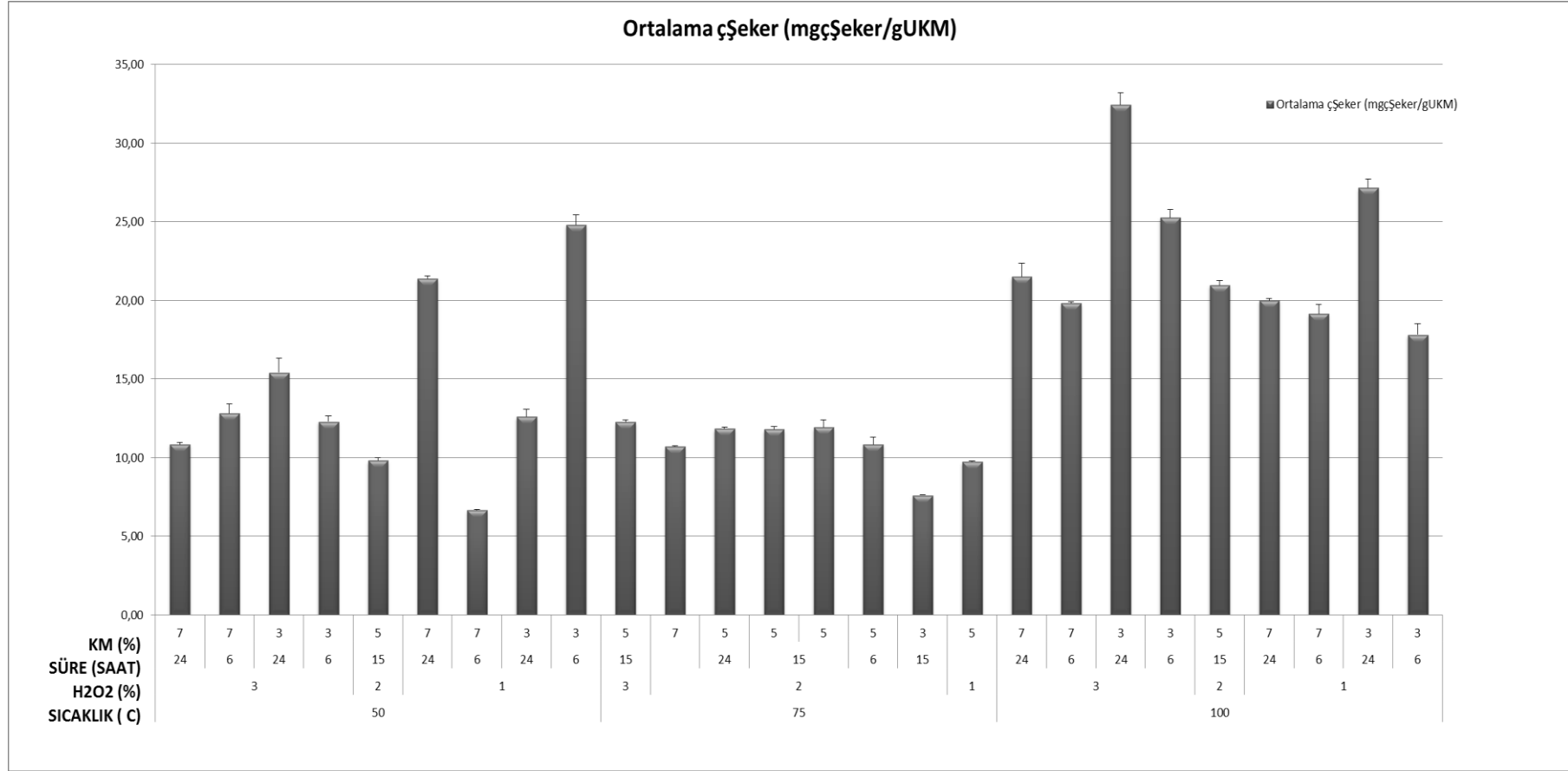
4.2.3. Alkali H₂O₂ ön arıtmanın çŞeker üzerine etkisi

Sera atıklarına uygulanan alkali H₂O₂ ön arıtma etkinliğinin belirlenmesi için yapılan ön arıtma MKT denemeleri sonucunda ön arıtılmış numunelerin sıvı faz ortalama çŞeker konsantrasyonlarının değışimi Şekil 4.4'de verilmiştir. En yüksek çŞeker konsantrasyonu 100°C reaksiyon sıcaklığı, %3 H₂O₂ konsantrasyonu, 24 saat reaksiyon süresi ve %3 KM atık konsantrasyonunda 32,5 mgçŞeker/gUKM olarak bulunmuştur. En düşük çŞeker konsantrasyonu ise 50°C reaksiyon sıcaklığı, %1 H₂O₂ konsantrasyonu, 6 saat reaksiyon süresi ve %7 KM atık konsantrasyonunda 6,7 mgçŞeker/gUKM olarak tespit edilmiştir.

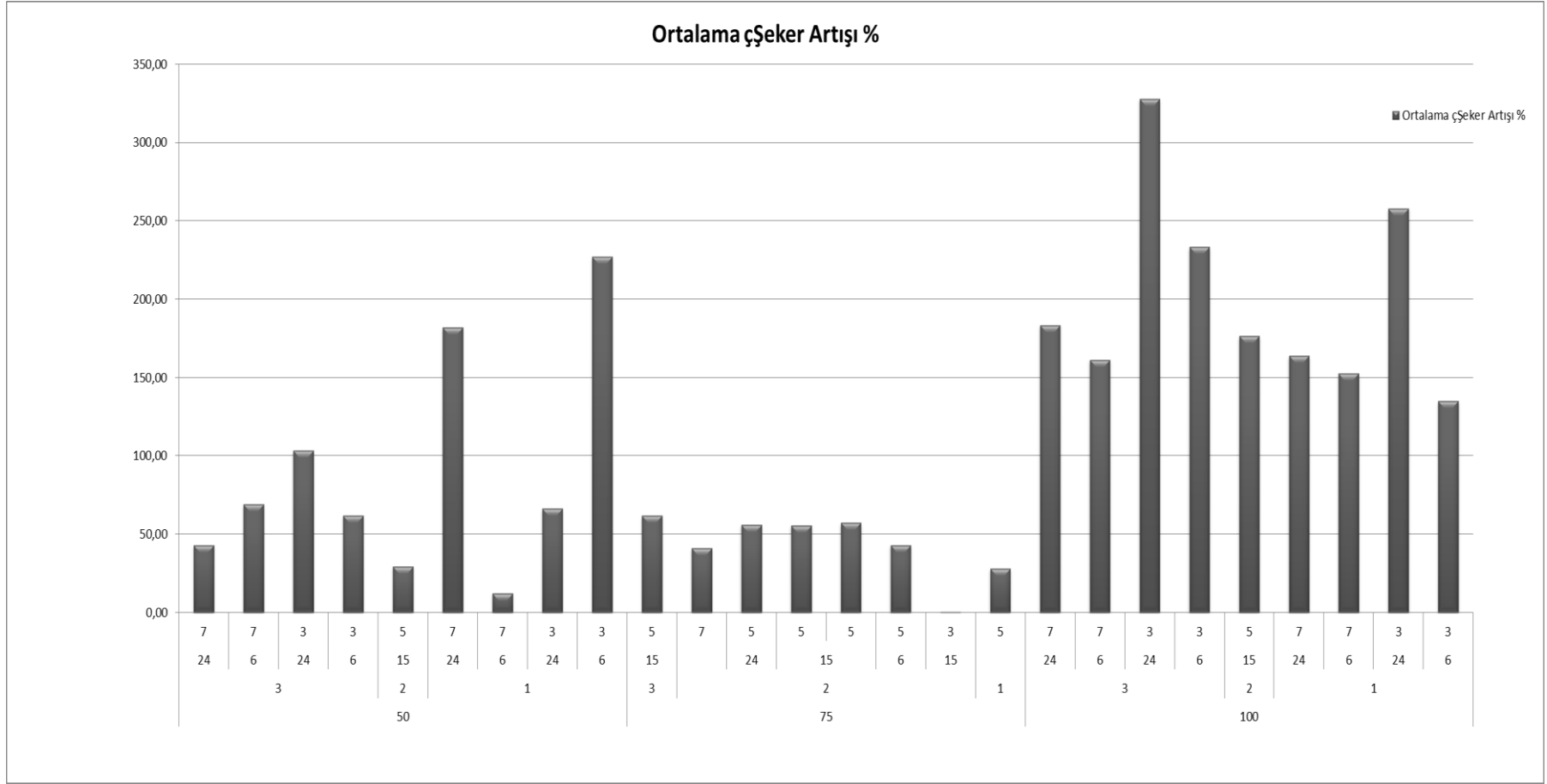
Şekil 4.4'den görüleceğı üzere, 50°C reaksiyon sıcaklığı, %3 H₂O₂ konsantrasyonu, 24 saat reaksiyon süresi ve %3 KM atık konsantrasyonunda 15,4 mgçŞeker/gUKM değeri elde edilmiştir. Aynı koşullarda (%3 H₂O₂ konsantrasyonu, 24 saat reaksiyon süresi ve %3 KM atık konsantrasyonu) reaksiyon sıcaklığının 50°C'den 100°C'ye çıkarılmasıyla 32,5 mgçŞeker/gUKM değeri ölçülmüştür. Reaksiyon sıcaklığının 50°C'den 100°C'ye çıkarılması %110,6 çözünmüş şeker artışı ile sonuçlanmıştır. Sonuç olarak alkali H₂O₂ ön arıtma prosesinde reaksiyon sıcaklığının artırılması ile ortalama çŞeker miktarının arttığı gözlenmiştir.

50°C reaksiyon sıcaklığı, %1 H₂O₂ konsantrasyonu, 6 saat reaksiyon süresi ve %3 KM atık konsantrasyonunda ortalama çŞeker miktarı 24,8 mgçŞeker/gUKM iken, aynı koşullarda (50°C reaksiyon sıcaklığı, 6 saat reaksiyon süresi ve %3 KM atık konsantrasyonu) H₂O₂ konsantrasyonunun %3'e çıkarılmasıyla ortalama çŞeker miktarı 12,3 mgçŞeker/gUKM değeri düşmüştür. 100°C reaksiyon sıcaklığı, %1 H₂O₂ konsantrasyonu, 6 saat reaksiyon süresi ve %3 KM atık konsantrasyonunda ortalama çŞeker miktarı 17,8 mgçŞeker/gUKM iken aynı koşullarda (100°C reaksiyon sıcaklığı, 6 saat reaksiyon süresi ve %3 KM atık konsantrasyonu) H₂O₂ konsantrasyonunun %3'e çıkarılmasıyla ortalama çŞeker miktarı 25,3 mgçŞeker/gUKM değeri yükselmiştir. Benzer şekilde, 100°C reaksiyon sıcaklığı, %1 H₂O₂ konsantrasyonu, 24 saat reaksiyon süresi ve %3 KM atık konsantrasyonunda ortalama çŞeker miktarı 27,2 mgçŞeker/gUKM iken aynı koşullarda (100°C reaksiyon sıcaklığı, 24 saat reaksiyon süresi ve %3 KM atık konsantrasyonu) H₂O₂ konsantrasyonunun %3'e çıkarılmasıyla ortalama çŞeker miktarı 32,5 mgçŞeker/gUKM değeri yükselmiştir. Yüksek sıcaklıkta H₂O₂ konsantrasyonunun artırılması çŞeker konsantrasyonu artışına pozitif etkide bulunurken, düşük sıcaklıklarda bu etki gözlenmemiştir.

50°C reaksiyon sıcaklığı, %3 H₂O₂ konsantrasyonu, 24 saat reaksiyon süresi ve %7 KM atık konsantrasyonunda ortalama çŞeker miktarı 10,9 mgçŞeker/gUKM iken, atık KM konsantrasyonunun %3'e düşürülmesiyle ortalama çŞeker miktarının 15,4 mgçŞeker/gUKM değeri ile %29,6 oranında arttığı tespit edilmiştir. 100°C reaksiyon sıcaklığı, %3 H₂O₂ konsantrasyonu, 24 saat reaksiyon süresi ve %7 KM atık konsantrasyonunda ortalama çŞeker 21,5 mgçŞeker/gUKM ölçülmüştür. Atık KM konsantrasyonunun %3'e düşürülmesiyle ortalama çŞeker miktarı 32,45 mgçŞeker/gUKM değeri yükselmiş ve artış %33,8 oranında tespit edilmiştir. Sonuçlara bakıldığında farklı sıcaklıklarda KM konsantrasyonları arasındaki değışimin benzer sonuçlar gösterdiği ve yüksek katı madde miktarının alkali H₂O₂ ön arıtma prosesinde şeker kazanımı açısından uygun olmadığı gözlenmiştir.



Şekil 4.4. MKT denemeleri sonucunda ön arıtılmış numunelerin sıvı fazında ölçülen çŞeker konsantrasyonları



Şekil 4.5. Sera atıkları ham numunesine göre alkali H₂O₂ ön arıtım uygulanan numunelerin çŞeker artışlarının değışimi

Ham sera atığının çŞeker değeri 7,6 mgçŞeker/gUKM olarak bulunmuştur. Alkali H₂O₂ ön arıtma uygulaması sonrası sera atıklarının çŞeker konsantrasyonlarındaki artış sera atıkları ham numunesine göre hesaplanmıştır. Sera atıkları ham numunesine göre alkali H₂O₂ ön arıtma uygulanan numunelerin çŞeker artışlarında gözlenen değişim Şekil 4.5’de verilmiştir. En yüksek çŞeker artışı 100°C reaksiyon sıcaklığı, %3 H₂O₂ konsantrasyonu, 24 saat reaksiyon süresi ve %3 KM atık konsantrasyonunda %328 olarak bulunmuştur. En düşük çŞeker artışı ise 75°C reaksiyon sıcaklığı, %2 H₂O₂ konsantrasyonu, 15 saat reaksiyon süresi ve %3 KM atık konsantrasyonunda %0,5 olarak tespit edilmiştir.

Şekil 4.5’den görüleceği üzere alkali H₂O₂ ön arıtma çŞeker konsantrasyonu artışına olumlu etkide bulunmuştur. Ham numuneye göre çŞeker miktarının bütün reaksiyon sıcaklıklarında artmakla birlikte 100°C reaksiyon sıcaklığında yapılan ön arıtma denemelerinde en yüksek seviye ulaştığı tespit edilmiştir.

Literatürde buğday samanına alkali H₂O₂ ön arıtmanın ile enzimatik hidroliz uygulandığında çŞeker konsantrasyonu 84,5 mg/mL olarak tespit edilmiştir (Curreli vd 2002). Zhu vd (2005) pirinç samanına alkali ön arıtma uygulamışlar ve çŞeker konsantrasyonunu 34,5 g/L olarak tespit etmişlerdir.

4.2.4. Alkali H₂O₂ ön arıtmanın BMP üzerine etkisi

Sera atıklarına uygulanan alkali H₂O₂ ön arıtma etkinliğinin belirlenmesi için yapılan ön arıtma denemeleri sonucunda toplam faz (sıvı+katı) numuneleri kullanılarak BMP testleri gerçekleştirilmiştir. 60 gün süren BMP testlerinde üretilen metan miktarı mLCH₄/gUKM birimi cinsinden hesaplanmıştır. Sera atıklarına uygulanan alkali H₂O₂ ön arıtma etkinliğinin belirlenmesi için yapılan ön arıtma MKT denemeleri sonucunda ön arıtılmış numunelerin toplam BMP değerlerinin değişimi Şekil 4.6’da verilmiştir.

Şekil 4.6’dan görüleceği üzere 370,9 mLCH₄/gUKM değeriyle en yüksek BMP değeri 50°C reaksiyon sıcaklığı, %2 H₂O₂ konsantrasyonu, 15 saat reaksiyon süresi ve %5 KM atık konsantrasyonu deney koşullarında muamele edilen numuneden elde edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının 100°C’ye yükseltilmesi ve diğer bağımsız değişkenlerin sabit tutulduğu koşullarda (%2 H₂O₂ konsantrasyonu, 15 saat reaksiyon süresi ve %5 KM atık konsantrasyonu) yapılan ön arıtma deneyi sonucunda elde edilen numunenin BMP miktarı 316,5 mLCH₄/gUKM olarak tespit edilmiştir. Sonuçlar incelediğinde 50°C’de yüksek BMP değerleri ve 100°C’de ise düşük BMP değerleri elde edilmiştir.

En düşük BMP değeri 100°C reaksiyon sıcaklığı, %3 H₂O₂ konsantrasyonu, 24 saat reaksiyon süresi ve %3 KM atık konsantrasyonu uygulanan deneysel koşullarda muamele edilen numunede 256,6 mLCH₄/gUKM olarak ölçülmüştür. %3 H₂O₂ konsantrasyonu, 24 saat reaksiyon süresi ve %3 KM atık konsantrasyonu sabit tutulup reaksiyon sıcaklığının 100°C’den 50°C’ye düşürülmesiyle üretilen metan miktarında %30,80 oranında artış olduğu görülmüştür.

Merkez noktada (75°C reaksiyon sıcaklığı, %2 H₂O₂ konsantrasyonu, 15 saat reaksiyon süresi ve %5 KM atık konsantrasyonu) yapılan deney sonucunda elde edilen numunenin ortalama BMP miktarı ise 342,715 mLCH₄/gUKM olarak bulunmuştur.

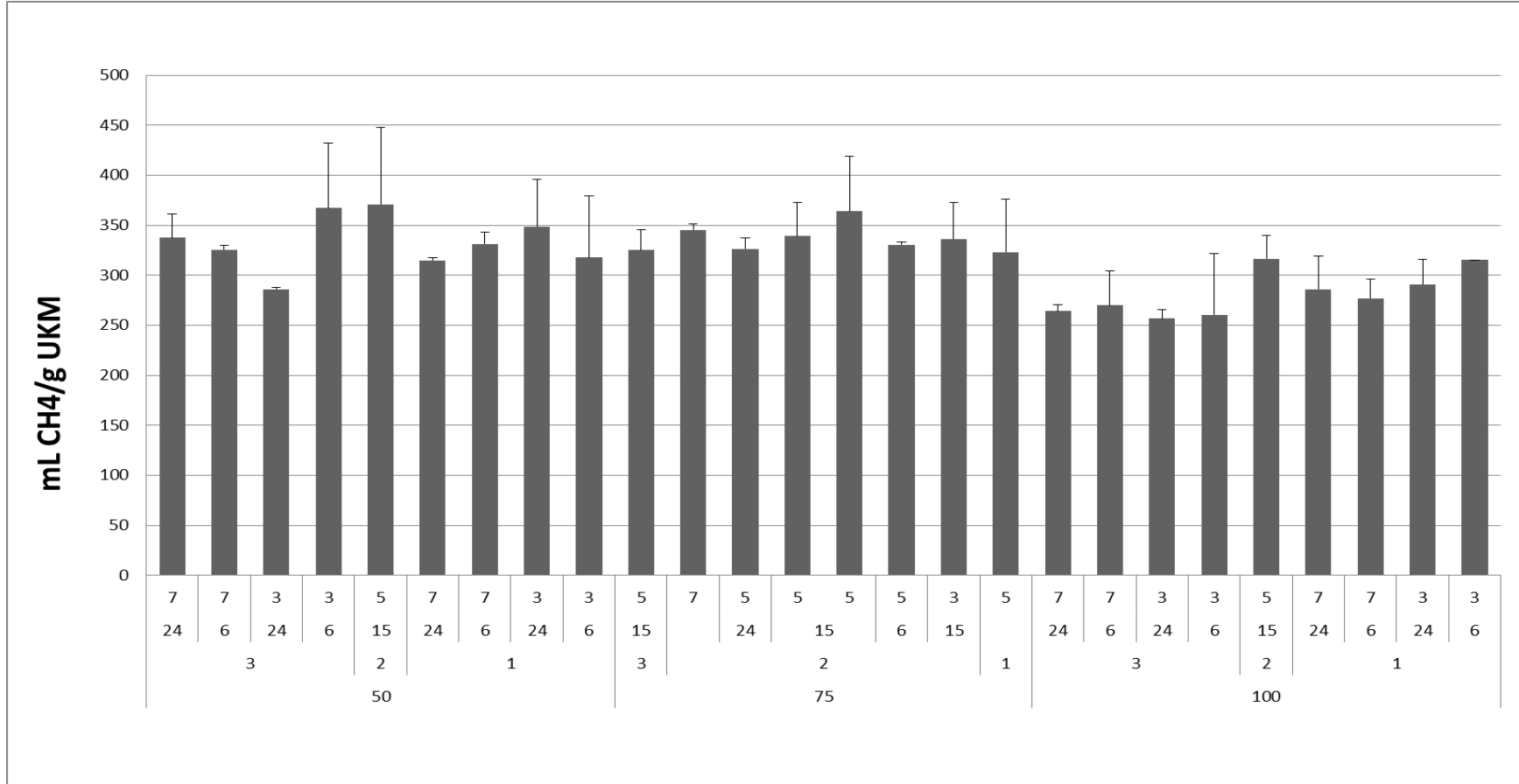
Aynı koşullarda yalnızca reaksiyon sıcaklığının 50°C'ye düşürülmesiyle en yüksek BMP değeri elde edildiği görülmektedir.

50°C reaksiyon sıcaklığında, katı madde konsantrasyonunun %3 ve reaksiyon süresinin 24 saat uygulandığı deneylerde H₂O₂ konsantrasyonunun %3'den %1'e düşürülmesiyle 285,9 mLCH₄/gUKM olan BMP miktarı 348,8 mL CH₄/ gUKM değerine yükselmiştir. BMP miktarının artışında H₂O₂ konsantrasyonunun düşürülmesi maksimum reaksiyon süresinde olumlu etki gösterirken; yine 50°C reaksiyon sıcaklığı, %3katı madde konsantrasyonu ve 6 saat reaksiyon süresi uygulanan ön arıtma deneylerinde ise %3 H₂O₂ konsantrasyonunda 367,1 mLCH₄/gUKM BMP miktarı %1 H₂O₂ konsantrasyonunda 317,8 mLCH₄/gUKM değerine düşmüştür. Bu sonuçlardan görüleceği üzere reaksiyon süresinin minimumda tutulması H₂O₂'in BMP üzerindeki olumsuz etkisini azaltmakla birlikte reaksiyon süresi uzatılarak H₂O₂ konsantrasyonunun düşürülmesiyle de BMP miktarında artış sağlamak mümkündür.

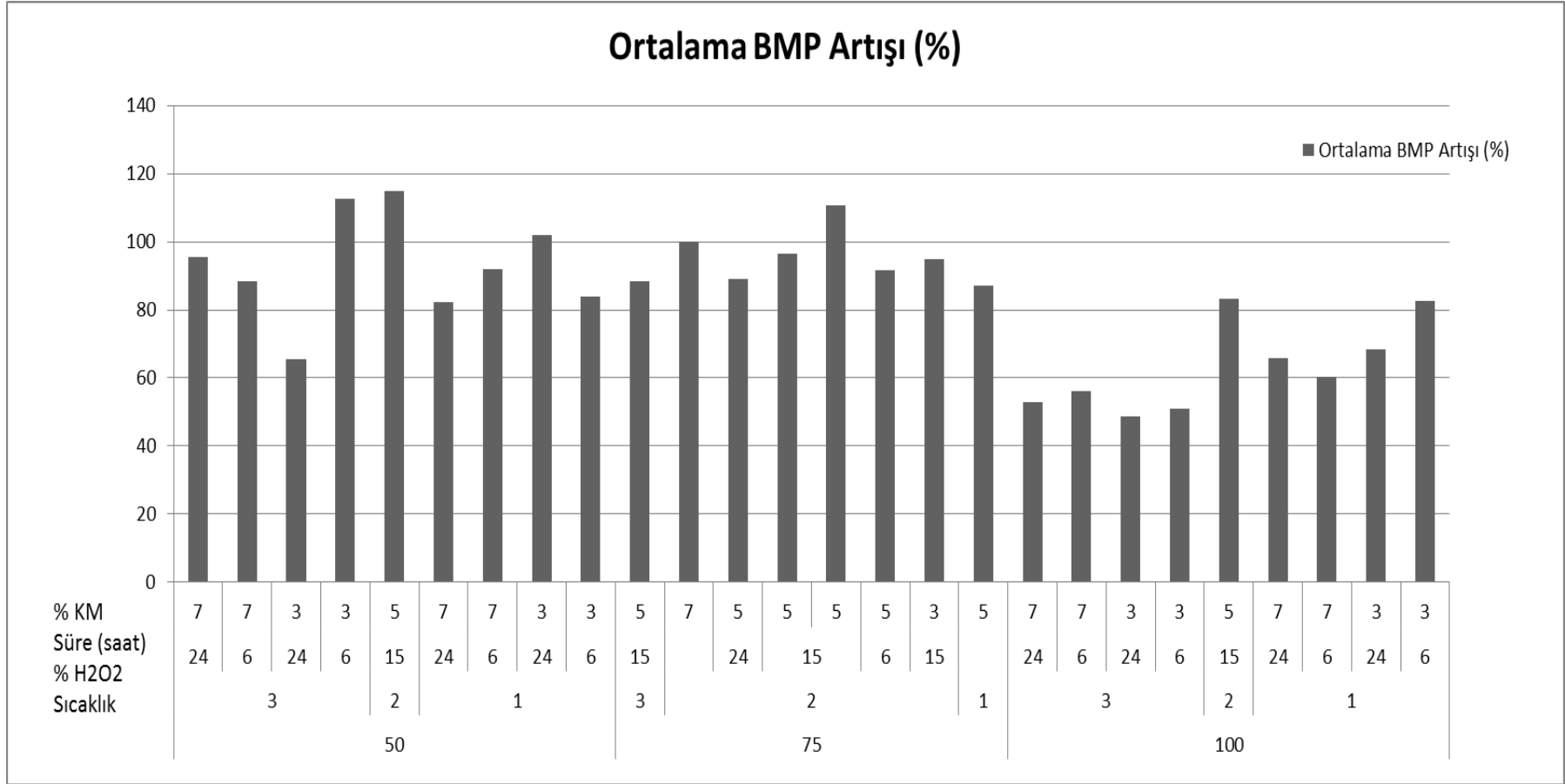
Genel olarak sonuçlar alkali H₂O₂ ön arıtma prosesinde BMP açısından reaksiyon sıcaklığının önemli bir değişken olduğunu göstermektedir.

Sun vd (2015), çeşitli tarımsal ürün saplarına alkali H₂O₂ ön arıtma ile muamele sonrasında BMP testleri uygulamıştır. Pamuk sapına uygulanan alkali H₂O₂ ön arıtma sonrasında (%2 H₂O₂, 35°C, %10 KM) 174±12 mLCH₄/gUKM olan BMP değerinin 271±7 mLCH₄/gUKM'ye yükseldiğini tespit etmişlerdir. Buğday sapına uygulanan ön arıtma sonucunda da BMP değerinin 280±7 mLCH₄/gUKM'den 335±8 mLCH₄/gUKM'ye yükseldiği tespit edilmiştir. Ancak, diğer lignoselülozik atıklar olan mısır sapı, pirinç sapı ve kolza sapına uygulanan ön arıtma sonrasında ölçülen BMP değerlerinin çok değişmemekle birlikte azalma gösterdiğini tespit etmişlerdir. Ölçülen değerlerde azalma sırasıyla mısır sapı, pirinç sapı ve kolza sapında %5,5 , %1,3, %9,5 olarak tespit edilmiştir. Ön arıtmanın hemiselülozdaki galaktoz, arabinoz ve mannoz gibi monosakkaritlerin parçalanmasına neden olduğu ve bu nedenle de ön arıtma sonrasında BMP değerinin azaldığı bildirilmiştir.

Song vd (2012), pirinç samanının H₂O₂ön arıtma (%1-4 H₂O₂ konsantrasyonu aralığında, 25°C, 1:3 katı/sıvı oranı) ile muamelesi sonucunda 30 günlük BMP testi uygulayarak %4 H₂O₂ konsantrasyonunda 327,5 mLCH₄/gUKM ile en yüksek BMP değerini elde etmişlerdir. Aynı koşullarda H₂O₂ konsantrasyonunun %3'e düşürülmesi ile yakın sonuç elde edilmiş olup 319,7 mLCH₄/gUKM olarak ölçülmüştür. Bu çalışmada sera atıklarına uygulanan alkali H₂O₂ön arıtma sonrasında elde edilen BMP değerlerinin literatürde diğer atıklar için ölçülen BMP değerleri ile yakın sonuçlar gösterdiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.6. MKT denemeleri sonucunda elde edilen ön arıtılmış numunelerin toplam BMP değerleri



Şekil 4.7. Sera atıkları ham numunesine göre alkali H₂O₂ ön arıtma uygulanan numunelerin BMP artışlarındaki değişim

Ham sera atığının BMP değeri 228,9 mLCH₄/gUKM olarak bulunmuştur. Alkali H₂O₂ ön arıtma uygulaması sonrası sera atıklarının BMP değerlerindeki artış değerleri sera atıkları ham numunesine göre hesaplanmıştır. Sera atıkları ham numunesine göre alkali H₂O₂ ön arıtma uygulanan numunelerin BMP artışlarının değişimi Şekil 4.7’de verilmiştir. En yüksek BMP artışı 50°C reaksiyon sıcaklığı, %2 H₂O₂ konsantrasyonu, 15 saat reaksiyon süresi ve %5 KM atık konsantrasyonunda %114,8 olarak tespit edilmiştir. En düşük BMP artışı ise 100°C reaksiyon sıcaklığı, %3 H₂O₂ konsantrasyonu, 24 saat reaksiyon süresi ve %3 KM atık konsantrasyonunda %48,6 olarak bulunmuştur. Ham numuneye göre BMP artışlarına bakıldığında alkali H₂O₂ ön arıtmanın etkisi ile en düşük elde edilen BMP sonucunda dahi %50 oranında bir artış olduğu gözlenmiştir.

En yüksek kümülatif metan miktarı ve aynı şekilde ham numuneye göre en çok artış elde edilen 50°C reaksiyon sıcaklığı, %2 H₂O₂ konsantrasyonu, 15 saat reaksiyon süresi ve %5 KM atık konsantrasyonu deney setinde, yalnızca sıcaklık parametresini 75°C ve 100°C’ye çıkartarak elde edilen sonuçlar sırasıyla ortalama %109,2 (%114,7, %103,7) ve %83,3 olarak tespit edilmiştir. Bu ön arıtma koşullarında sıcaklığın yükseltilmesinin BMP üretim miktarına negatif etkisinin olduğunu tespit edilmiştir.

Sıcaklığın BMP miktarının değişimine olan negatif etkisinin sera atıklarına uygulanan alkali H₂O₂ ön arıtma prosesi esnasında reaksiyon sıcaklığı, H₂O₂ konsantrasyonu ve uygulama süresine bağlı olarak monomerik şekerlerin aktif radikallerle parçalanması sonucu furfural ve HMF gibi toksik maddeler ve ligninin parçalanması sonucu aromatik lignin bileşiklerinin ortaya çıkarak metan üretiminde rol oynayan bakteriler üzerinde inhibitör etkisi yaratmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

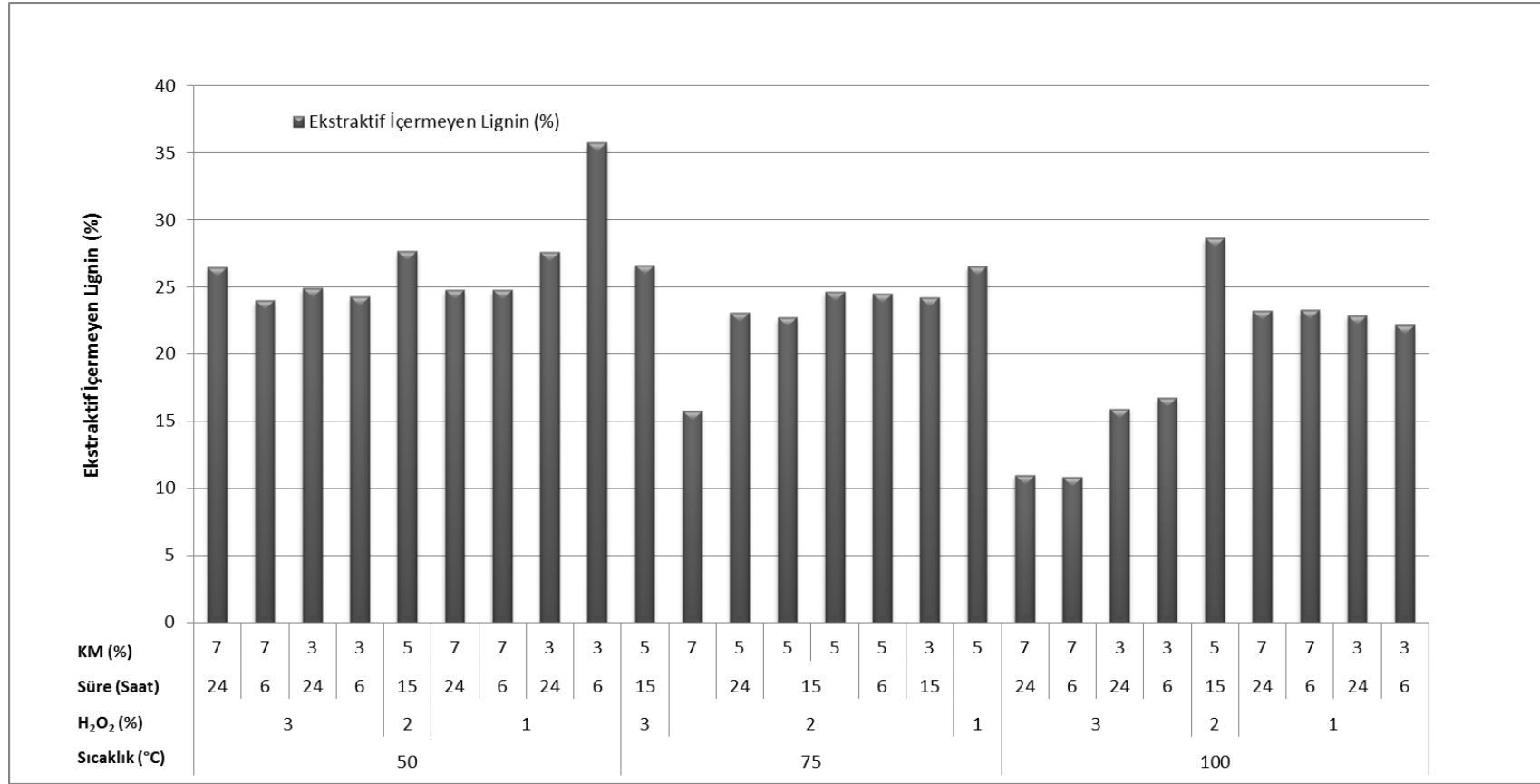
4.2.5. Alkali H₂O₂ ön arıtmanın lignin üzerine etkisi

Sera atıklarına uygulanan alkali H₂O₂ ön arıtma etkinliğinin belirlenmesi için yapılan ön arıtma denemeleri sonucunda ön arıtma ile muamele edilmiş numunelerin katı fazı kullanılarak lignin analizleri gerçekleştirilmiştir. Alkali H₂O₂ ön arıtma ile muamele edilen numunelerin katı fazındaki ekstraktif içermeyen lignin miktarları % cinsinden Şekil 4.8’de sunulmuştur.

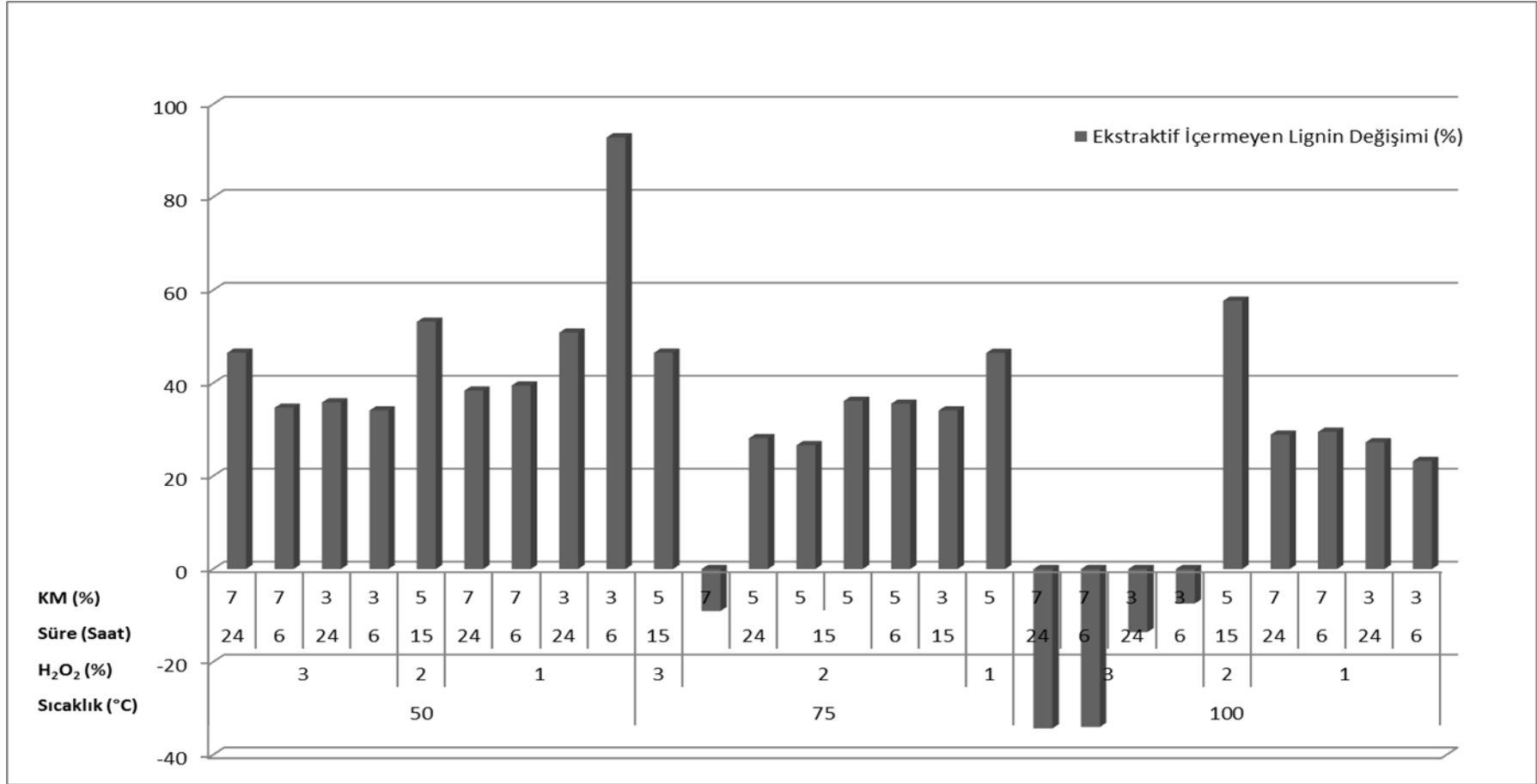
Şekil 4.8’den görüleceği üzere sera atıklarına uygulanan alkali H₂O₂ ön arıtma sonrasında numunelerin katı fazındaki en yüksek ekstraktif içermeyen lignin (%) (asitte çözünmeyen lignin (%) + asitte çözünen lignin (%)) değeri 50°C reaksiyon sıcaklığı, %1 H₂O₂ konsantrasyonu, 6 saat reaksiyon süresi ve %3 KM atık konsantrasyonunda %35,75 olarak ölçülmüştür. En düşük ekstraktif içermeyen lignin (%) değeri ise 100°C reaksiyon sıcaklığı, %3 H₂O₂ konsantrasyonu, 6 saat reaksiyon süresi ve %7 KM konsantrasyonunda %10,85 olarak tespit edilmiştir. Şekil 4.8’den görüleceği üzere 50°C reaksiyon sıcaklığında uygulanan ön arıtma proseslerinde ekstraktif içermeyen lignin(%) miktarının yüksek olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak, 50°C düşük reaksiyon sıcaklığı koşullarında numunedeki lignin içeriğinin parçalanmadan kaldığı ancak 100°C reaksiyon sıcaklığında uygulanan ön arıtma da ise ligninin parçalanarak ekstraktif olabilen forma dönüştüğü (sıvı faza geçmesi) görülmektedir.

100°C reaksiyon sıcaklığında ve %3 H₂O₂ konsantrasyonunda uygulanan ön arıtma koşullarında ekstraktif içermeyen lignin (%) değişimleri yakın sonuçlar vermiştir. Aynı sıcaklıkta H₂O₂ konsantrasyonun %1'e düşürülmesiyle ekstraktif içermeyen lignin (%) miktarında artış olduğu tespit edilmiştir. Buna göre ligninin parçalanmasında sıcaklıkla birlikte H₂O₂ konsantrasyonun da önemli bir parametre olduğu düşünülmektedir.

Sun vd (2015), çeşitli lignoselülozik atıklara alkali H₂O₂ ön arıtma uygulaması sonrasında ekstraktif içermeyen lignin (%) değişimlerini incelemişlerdir. Buğday sapı, mısır sapı, pirinç sapı, kolza sapı ve pamuk atıklarına uyguladığı ön arıtma sonrasındaki lignin değişimleri sırasıyla %40,7, %41,3, %46,9, %71,3 ve %63,9 olarak tespit etmiştir. Sun vd (2000), çavdar samanına uyguladığı alkali H₂O₂ ön arıtımı sonrasında toplam çözülmüş lignin değerlerini farklı sıcaklıklarda (20°C, 30°C, 40°C, 50°C, 60°C, 70°C) sırasıyla %7,8- %11,2- %12,1- %12,3- %12,7 ve %13,0 olarak tespit etmiştir. Reaksiyon sıcaklığının artırılmasıyla toplam çözülmüş lignin değerinin arttığı görülmüştür. Yüksek reaksiyon sıcaklıklarında H₂O₂'in delignifikasyon üzerine etkisi artmakta ve hidroksil radikalleri gibi aktif radikallerin lignin ve polisakaritler üzerindeki degradasyon reaksiyonu gerçekleşmektedir. Sonuç olarak Şekil 4.8'den görüleceği üzere 100°C reaksiyon sıcaklığında ekstraktif içermeyen lignin (%) miktarının düşük, delignifikasyon etkisinin yüksek ve çözülmüş lignin miktarının yüksek olması ile ilişkilidir. Düşük sıcaklıklarda ön arıtmanın sera atıkları üzerine delignifikasyon etkisinin az olması nedeniyle ekstraktif içermeyen lignin (%) miktarı ve çözülmüş lignin miktarı düşük kalmıştır.



Şekil 4.8. MKT denemeleri sonucunda ön arıtılmış numunelerin katı fazında ölçülen ortalama ekstraktif içermeyen lignin miktarları



Şekil 4.9. Sera atıkları ham numunesine göre alkali H₂O₂ ön arıtım uygulanan numunelerin ortalama ekstraktif içermeyen lignin değişimi

4.3. MKT Model Sonuçları

Lignoselülozik kökenli sera atıklarına alkali H_2O_2 ön arıtma uygulaması sonucunda çKOİ ve çŞeker konsantrasyonları, BMP ve ekstraktif içermeyen lignin miktarının optimizasyonu için gerçekleştirilen MKT deney tasarımında, 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 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.3. MKT deney tasarımı tarafından önerilen deney setleri ve bağımlı değişkenlerin sonuçları

Deney No	Katı Madde Konsantrasyonu (%)	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	H ₂ O ₂ Kons. (% w/v)	Reaksiyon Süresi (Saat)	çKOİ (mgKOİ/gUKM)	çŞeker (mgŞeker/gUKM)	Ekstraktif İçermeyen Lignin (%)	BMP (mLCH ₄ /gUKM)
1	5	100	2	15	359,12	20,79	29,66	332,83
2	5	75	1	15	210,82	9,75	27,49	360,71
3	3	100	3	24	569,46	31,94	18,09	262,78
4	5	75	2	15	215,47	11,69	24,61	363,00
5	7	50	3	6	225,98	13,24	24,98	322,24
6	5	75	2	24	257,93	11,78	25,17	334,17
7	5	75	2	24	248,62	11,91	24,44	318,62
8	3	100	1	24	403,22	27,55	23,73	272,98
9	5	75	3	15	243,68	12,20	27,36	310,75
10	5	75	1	15	209,65	9,69	29,22	285,71
11	5	75	2	15	215,46	11,91	24,41	315,85
12	7	50	3	24	224,11	10,77	27,75	320,72
13	5	75	2	6	214,85	10,53	27,07	332,23
14	7	50	1	24	277,71	21,26	26,80	312,96
15	3	75	2	15	277,21	7,62	25,65	362,34
16	3	100	1	6	364,45	17,31	25,18	315,08
17	7	75	2	15	226,81	10,74	17,28	341,32
18	3	50	1	6	181,25	24,37	37,63	274,52
19	3	100	3	6	551,04	25,62	17,68	217,12
20	7	75	2	15	225,98	10,64	17,94	349,68
21	5	50	2	15	234,66	9,93	29,73	425,12
22	3	75	2	15	280,61	7,58	26,27	310,28
23	7	100	3	6	384,46	19,77	13,38	245,19
24	5	100	2	15	359,12	21,16	31,40	300,18
25	3	50	1	6	192,40	25,26	37,05	361,07
26	5	50	2	15	241,35	9,70	29,59	316,66
27	3	50	3	24	375,60	16,06	26,71	284,36
28	3	50	3	6	358,15	12,55	26,06	412,97
29	7	50	1	6	267,31	6,60	26,26	323,06
30	5	75	2	15	208,20	11,60	25,35	403,14

Çizelge 4.3. (devamı) MKT deney tasarımı tarafından önerilen deney setleri ve bağımlı değişkenlerin sonuçları

Deney No	Katı Madde Konsantrasyonu (%)	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	H ₂ O ₂ Kons. (% w/v)	Reaksiyon Süresi (Saat)	çKOİ (mgKOİ/gUKM)	çŞeker (mgŞeker/gUKM)	Ekstraktif İçermeyen Lignin (%)	BMP (mLCH ₄ /gUKM)
31	3	50	1	24	203,06	12,27	27,68	315,54
32	7	100	3	24	436,44	20,90	12,95	268,93
33	5	75	3	15	247,46	12,35	29,39	339,57
34	7	100	1	6	276,66	19,56	24,99	263,29
35	3	50	3	24	377,54	14,77	25,89	287,48
36	7	100	1	24	321,73	19,92	24,41	262,64
37	3	50	3	6	335,37	12,03	25,87	321,15
38	7	50	3	6	227,64	12,37	27,18	328,84
39	3	100	3	24	571,88	32,98	15,37	250,50
40	5	75	2	15	207,62	12,24	27,38	324,85
41	7	50	1	6	231,59	6,69	27,75	339,48
42	3	50	1	24	249,11	12,94	30,74	382,16
43	7	100	3	24	433,84	22,10	12,49	259,37
44	5	75	2	6	217,22	11,16	25,43	329,24
45	7	50	1	24	288,29	21,50	26,78	316,57
46	7	100	3	6	382,38	19,88	12,18	294,52
47	7	100	1	6	276,25	18,74	25,16	290,41
48	7	50	3	24	226,40	10,91	28,98	354,58
49	3	100	1	24	390,62	26,77	25,54	308,74
50	3	100	1	6	352,34	18,32	22,54	315,41
51	3	100	3	6	553,95	24,95	18,15	303,85
52	7	100	1	24	315,09	20,09	25,51	309,55

4.3.1. çKOİ için MKT model sonuçları

MKT deney tasarımının önerdiği deney setlerinden elde edilen çKOİ konsantrasyonlarına ait 52 veri kullanılmıştır. Bu veriler Design Expert® 9.0.0 paket programına aktarılmış ve istatistiksel analizler 52 veri üzerinden değerlendirilmiştir. çKOİ konsantrasyonu modeli için kullanılan veriler Çizelge 4.3’de, model ANOVA testine ait sonuçlar Çizelge 4.4’de ve istatistiksel analiz sonuçları ise Çizelge 4.5’de verilmiştir.

Çizelge 4.4. çKOİ modeli ANOVA testi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model	1,390E ⁺⁰⁰⁶	14	99308,04	80,59	< 0,0001
A-Sıcaklık	5,005E ⁺⁰⁰⁵	1	5,005E ⁺⁰⁰⁵	406,20	< 0,0001
B- Katı Madde Miktarı	1,343E ⁺⁰⁰⁵	1	1,343E ⁺⁰⁰⁵	108,96	< 0,0001
C- H ₂ O ₂ Kons.	2,201E ⁺⁰⁰⁵	1	2,201E ⁺⁰⁰⁵	178,61	< 0,0001
D- Reaksiyon Süresi	24972,43	1	24972,43	20,27	< 0,0001
AB	33103,57	1	33103,57	26,86	< 0,0001
AC	44069,61	1	44069,61	35,76	< 0,0001
AD	820,63	1	820,63	0,67	0,4197
BC	96495,54	1	96495,54	78,31	< 0,0001
BD	3,828E ⁻⁰⁰³	1	3,828E ⁻⁰⁰³	3,107E ⁻⁰⁰⁶	0,9986
CD	1025,48	1	1025,48	0,83	0,3675
A ²	76800,94	1	76800,94	62,33	< 0,0001
B ²	11338,19	1	11338,19	9,20	0,0044
C ²	209,43	1	209,43	0,17	0,6825
D ²	1568,49	1	1568,49	1,27	0,2665
Kalan/Hata	45593,61	37	1232,26		
Uyum Eksikliği	39095,26	10	3909,53	16,24	< 0,0001
Yalın Hata	6498,35	27	240,68		
Düzeltilmiş Ortalamaların Toplamı	1,436E ⁺⁰⁰⁶	51			

Çizelge 4.5. çKOİ modeli için istatistiksel analiz sonuçları

Standart Sapma	35,10	R ²	0,9682
Ortalama	396,76	Adj R ²	0,9562
Varyasyon Katsayısı (%)	8,85	Pred R ²	0,9338
Press	95035,06	Adeq Precision	35,6593

Design Expert 9.0.0 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 4.2) 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 değişkenlere ait temel etkiler (A, B, C ve D) sahip oldukları düşük p değerleri (p<0,0001) ile istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur. İnteraksiyon etkileri ve ikinci dereceden etkiler incelendiğinde ise sıcaklık*katı madde miktarı, sıcaklık*H₂O₂ konsantrasyonu ve katı madde miktarı* H₂O₂ konsantrasyonuna ait interaksiyon etkiler ile sıcaklık ve katı madde miktarının ikinci dereceden etkileri istatistiksel açıdan önemli model terimleri olarak bulunmuştur (p<0,0001).

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) 0,9682 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç toplam değişkenlerin ve model sonuçlarının %96,82'sinin önerilen model ile açıklanabileceğini ifade etmektedir. Adj- R^2 (0,9562) 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 Eşitlik 4.1. ile ifade edilmektedir.

$$\text{LoF} = \text{LoFMS}/\text{SafHataMS} \dots \dots \dots (4.1.)$$

Burada;

LoF: Uyum eksikliği,

LoFMS: Ölçülen ve tahmin edilen değerlerin ortalama karesi,

SafHataMS: Aynı koşullarda tekrar edilen deney sonuçlarının ortalama karesi 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). Uyum eksikliği değerinin $p > 0.1$ olması gerekmektedir.

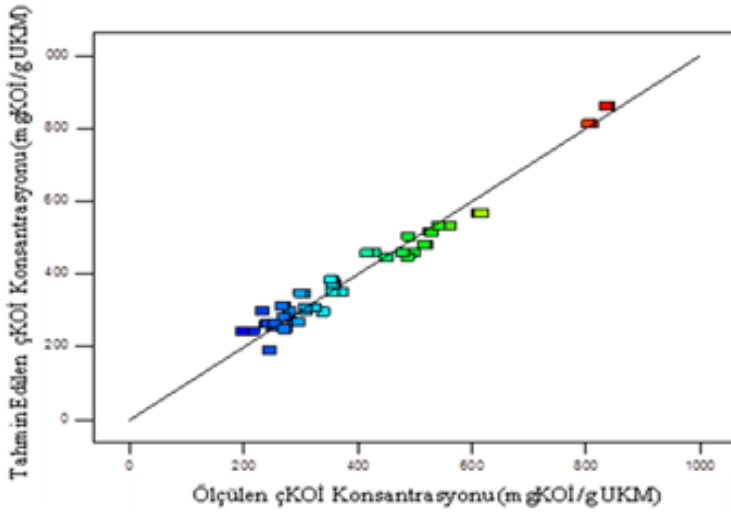
Ancak, elde edilen model yüksek regresyon katsayısına sahip olmasına rağmen uyum eksikliği önemli olabilmektedir. Bu durumda tekrar edilen deneylerin nasıl yapıldığı sorgulanmalıdır. Eğer, tekrar edilen deneyler (merkez noktada) tekrar edilen doğru ölçümlerse, saf hata tespit edilememekte ve uyum eksikliği yapay olarak küçük olmaktadır. Bu durumda istatistiksel olarak uyum eksikliği geçerli bir test olmamakta ve modelin geçerliğinde diğer istatistiksel kriterler dikkate alınmaktadır. Ayrıca, model transformasyonu yoluyla uyum eksikliği ortadan kaldırılabilir. Bununla birlikte, önemli model uyum eksikliği için hiçbir şey yapılamıyorsa, deneysel sonuçların geçerliliğini sağlamak için validasyon deneyi yapılmakta ve model tahmini ile validasyon deneyi sonuçları karşılaştırılabilmektedir. çKOİ modeli için regresyon katsayısı (R^2) 0,9682 bulunmasına rağmen model uyum eksikliği önemli (p -değeri $< 0,0001$) 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 4.2 ve Eşitlik 4.3'de verilmiştir.

$$\begin{aligned} \text{çKOİ Konsantrasyonu} = & + 1045,11218 - 24,76191 * \text{Sıcaklık} - 44,99164 * \text{Katı Madde} \\ & \text{Miktarı} + 88,00049 * \text{H}_2\text{O}_2 \text{ Konsantrasyonu} - 3,98184 * \text{Reaksiyon Süresi} - 0,64327 \\ & * \text{Sıcaklık} * \text{Katı Madde Miktarı} + 1,48441 * \text{Sıcaklık} * \text{H}_2\text{O}_2 \text{ Konsantrasyonu} + \\ & 0,022507 * \text{Sıcaklık} * \text{Reaksiyon Süresi} - 27,45672 * \text{Katı Madde Miktarı} * \\ & \text{H}_2\text{O}_2 \text{ Konsantrasyonu} - 0,000607639 * \text{Katı Madde Miktarı} * \text{Reaksiyon Süresi} - \\ & 0,62899 * \text{H}_2\text{O}_2 \text{ Konsantrasyonu} * \text{Reaksiyon Süresi} + 0,19592 * \text{Sıcaklık}^2 + 11,76235 \\ & * \text{Katı Madde Miktarı}^2 + 6,39440 * \text{H}_2\text{O}_2 \text{ Konsantrasyonu}^2 + 0,21604 * \text{Reaksiyon} \\ & \text{Süresi}^2 \dots \dots \dots (4.2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{çKOİ Konsantrasyonu} = & + 262,87 + 117,92 * A - 61,07 * B + 78,19 * C + 26,34 * D - \\ & 32,16 * AB + 37,11 * AC + 5,06 * AD - 54,91 * BC - 0,011 * BD - 5,66 * CD + \\ & 122,45 * A^2 + 47,05 * B^2 + 6,39 * C^2 + 17,50 * D^2 \dots \dots \dots (4.3) \end{aligned}$$

Eşitlik 4.3’de önerilen model eşitliği kullanılarak hesaplanan teorik sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı Şekil 4.10’da verilmiştir. çKOİ konsantrasyonuna ait teorik ve gözlenen değerler Şekil 4.10’dan görüleceği üzere lineer doğrunun etrafında dağılım göstermektedir. Bu dağılım, deneysel veriler ile modelden elde edilen verilerin uyumlu olduğunu göstermektedir. Cevap değişkeni çKOİ konsantrasyonu için reaksiyon süresi, katı madde konsantrasyonu, H₂O₂ konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığı değişimlerini inceleyen cevap yüzey grafikleri ve kontur grafikleri Şekil 4.11’de verilmiştir.



Şekil 4.10. Ölçülen çKOİ konsantrasyonuna karşı tahmin edilen sonuçların dağılımı

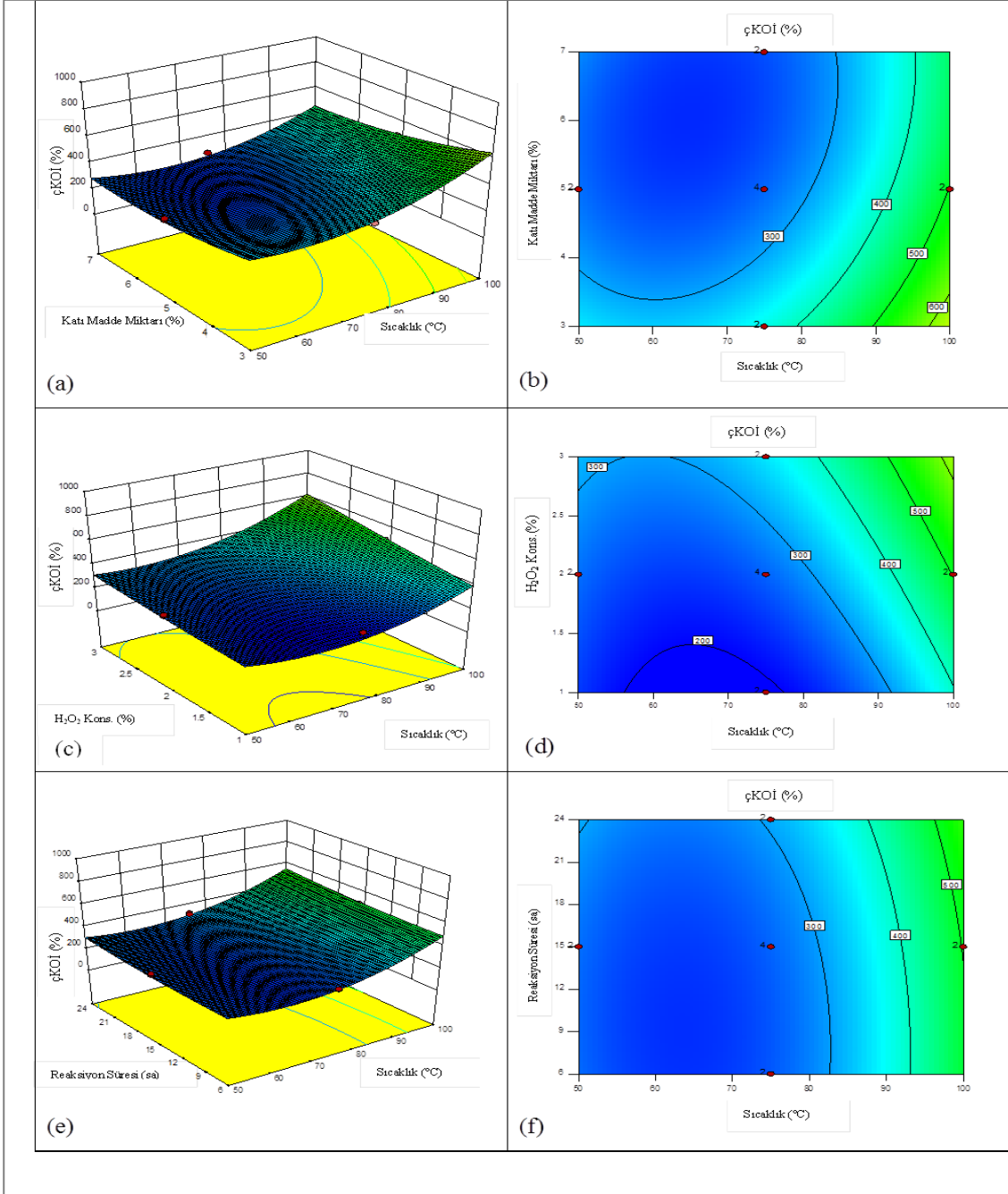
Şekil 4.11 (a)’da cevap değişkeni çKOİ konsantrasyonunun (%2 H₂O₂ konsantrasyonu ve 15 saat reaksiyon süresinde) reaksiyon sıcaklığı ve katı madde miktarı ile değişimini açıklayan CY grafiği verilmiştir. Sabit katı madde miktarında, reaksiyon sıcaklığının artırılmasıyla çKOİ konsantrasyonunda artış meydana gelmektedir. Minimum reaksiyon sıcaklığı ile maksimum reaksiyon sıcaklığındaki çKOİ (%) miktarlarının artış gösterdiği tespit edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı sabit tutulduğunda ise katı madde miktarının artırılmasıyla çKOİ konsantrasyonunda gözlenen artış oldukça düşüktür. Şekil 4.11 (b)’de verilen kontur grafiği incelendiğinde; aynı şekilde sıcaklığın artmasıyla çKOİ konsantrasyonunun arttığı görülmekle birlikte

en yüksek çKOİ konsantrasyonunun (600 mgKOİ/gUKM) 95-100°C reaksiyon sıcaklığında ve %3 katı madde konsantrasyonunun uygulandığı bölgede elde edildiği görülmektedir. Sonuç olarak, sıcaklığın çKOİ konsantrasyonunun artışı üzerinde olumlu etkisi görülmekle birlikte, katı madde konsantrasyonunun artış üzerindeki etkisi düşüktür.

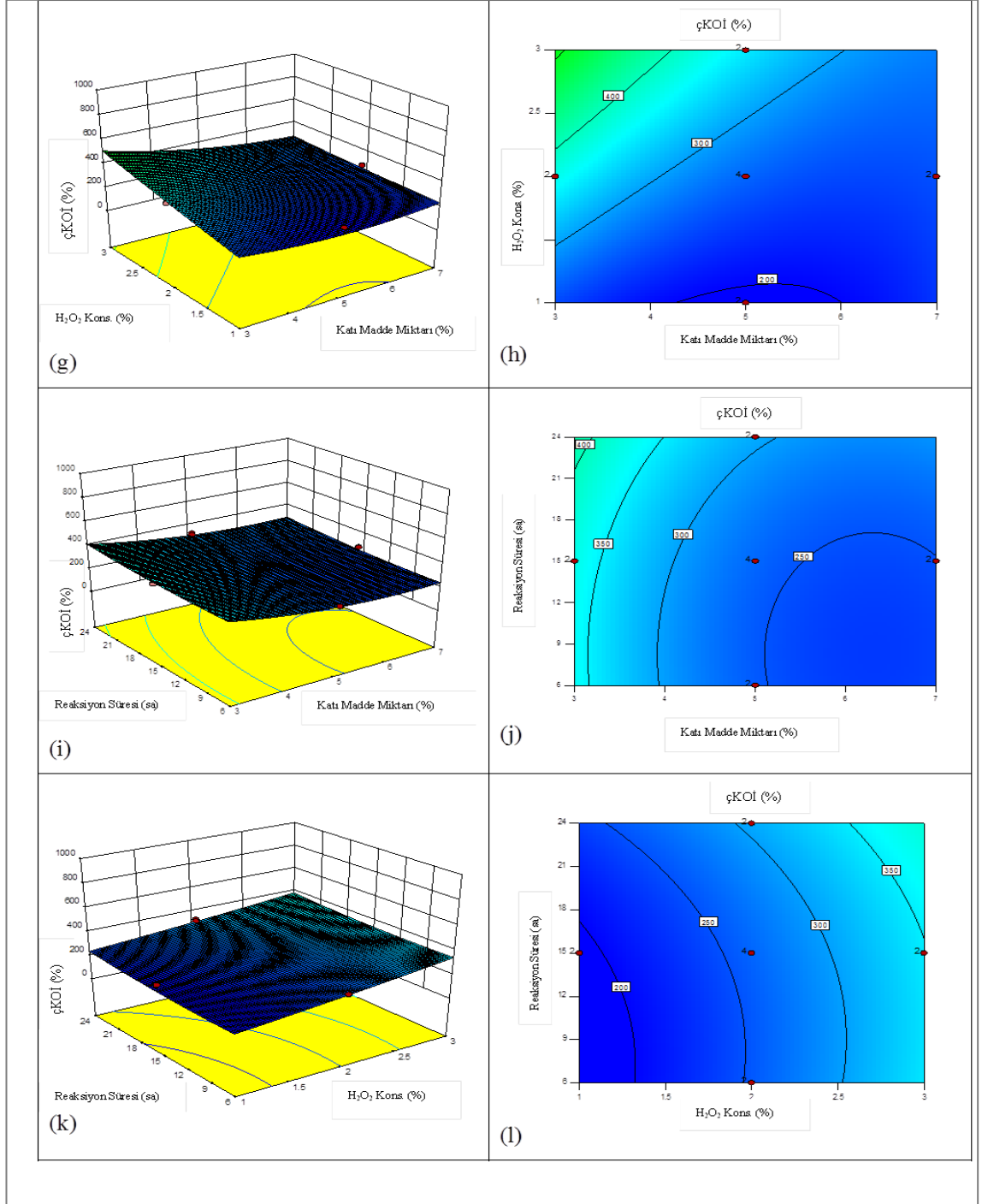
Şekil 4.11 (c)'de cevap değişkeni çKOİ konsantrasyonunun (%5 katı madde miktarı ve 15 saat reaksiyon süresinde) H_2O_2 konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığı ile değişimini açıklayan CY grafiği verilmiştir. Grafik incelendiğinde, H_2O_2 konsantrasyonunun sabit tutularak reaksiyon sıcaklığının artırılması çKOİ üzerinde olumlu etki göstererek artmasını sağlamıştır. Aynı şekilde reaksiyon sıcaklığının sabit tutularak H_2O_2 konsantrasyonunun artırılması ile de çKOİ 'de artış sağlanmaktadır. Ancak, H_2O_2 konsantrasyonunun çKOİ üzerinde reaksiyon sıcaklığı kadar etkili olmadığı görülmektedir. Şekil 4.11 (d)'de verilen kontur grafiği incelendiğinde; en yüksek çKOİ konsantrasyonunun (500 mgKOİ/gUKM), 100°C reaksiyon sıcaklığında ve %2 – 3 H_2O_2 konsantrasyonunun uygulandığı bölgede elde edildiği görülmektedir. Kontur grafiğinden görüleceği üzere, reaksiyon sıcaklığının artırılmasıyla çKOİ artmakta iken, minimum reaksiyon sıcaklığı 50°C'de H_2O_2 konsantrasyonunun %1'den %3' çıkarılmasının etkisi düşüktür.

Şekil 4.11 (e)'de cevap değişkeni çKOİ konsantrasyonunun (%5 katı madde miktarı ve %2 H_2O_2 konsantrasyonunda) reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi ile değişimini açıklayan CY grafiği verilmiştir. Sabit sıcaklıkta; reaksiyon süresinin artırılmasıyla çKOİ konsantrasyonundaki artış düşük düzeyde iken, reaksiyon süresinin sabit tutularak reaksiyon sıcaklığının artırılmasıyla çKOİ konsantrasyonundaki artışın yüksek olduğu gözlenmiştir. Şekil 4.11 (f)'de verilen kontur grafiği incelendiğinde; en yüksek çKOİ konsantrasyonunun (500 mgKOİ/gUKM), 95-100°C reaksiyon sıcaklığında ve 15-24 saat reaksiyon süresinin uygulandığı bölgede elde edildiği görülmektedir. Kontur grafiğinden görüleceği üzere, sabit reaksiyon sıcaklığında farklı reaksiyon sürelerinde çKOİ konsantrasyonunda bir artış gözlenmezken, reaksiyon sıcaklığının maksimum seviyelere çıkarılmasıyla çKOİ konsantrasyonunda artış gözlenmiştir.

Yukarıda bahsedilen cevap yüzey ve kontur grafikleri (a, b, c, d, e, f) reaksiyon sıcaklığının, reaksiyon süresi, katı madde konsantrasyonu ve H_2O_2 konsantrasyonu ile etkileşimlerini incelemektedir. Sonuçlardan görüleceği üzere çKOİ konsantrasyonu artışı üzerinde en önemli bağımsız değişken reaksiyon sıcaklığıdır.



Şekil 4.11. $\zeta\text{KOİ}$ konsantrasyonuna ait cevap yüzey grafikleri ve kontur grafikleri; (a): Katı madde miktarı (%) ve sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$) cevap yüzey grafiği (CYG). (b): Katı madde miktarı (%) ve sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$) kontur grafiği (KG). (c): H_2O_2 konsantrasyonu (%) ve sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$) CYG. (d): H_2O_2 konsantrasyonu (%) ve sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$) KG. (e): Reaksiyon süresi (sa) ve sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$) CYG. (f): Reaksiyon süresi (sa) ve sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$) KG.



Şekil 4.11. (devamı); (g): H_2O_2 kons. (%) ve katı madde miktarı (%) CYG. (h) H_2O_2 kons. (%) ve katı madde miktarı (%) KG. (i): Reaksiyon süresi (sa) ve katı madde miktarı (%) CYG. (j): Reaksiyon süresi (sa) ve katı madde miktarı (%) KG. (k): Reaksiyon Süresi (sa) ve H_2O_2 kons. (%) CYG. (l): Reaksiyon Süresi (sa) ve H_2O_2 kons. (%) KG.

Şekil 4.11 (g)'de cevap değişkeni çKOİ konsantrasyonunun (75°C reaksiyon sıcaklığı ve 15 saat reaksiyon süresinde) katı madde miktarı ve H_2O_2 konsantrasyonu ile değişimini açıklayan CY grafiği verilmiştir. Düşük sabit katı madde miktarında (%3-4); H_2O_2 konsantrasyonunun arttırılmasıyla çKOİ konsantrasyonunda önemli derecede artış gözlenmiştir. Ancak, sabit H_2O_2 konsantrasyonunda katı madde miktarının arttırılmasıyla çKOİ konsantrasyonunun bir miktar azaldığı ve pek bir değişiklik göstermediği belirlenmiştir. Grafikten görüleceği üzere H_2O_2 konsantrasyonunun, çKOİ konsantrasyonu artışı üzerindeki etkisi olumludur. Şekil 4.11 (h)'de verilen kontur grafiği incelendiğinde; en yüksek çKOİ konsantrasyonunun (400 mgKOİ/gUKM), %3-4 katı madde konsantrasyonunda ve %2,2-3 H_2O_2 konsantrasyonu uygulanan bölgede elde edildiği görülmektedir. H_2O_2 konsantrasyonu maksimum ve katı madde miktarı minimum değerlerinde tutulduğunda H_2O_2 'in etki alanı genişlediğinden çKOİ konsantrasyonu da artmaktadır.

Şekil 4.11 (i)'de cevap değişkeni çKOİ konsantrasyonunun (75°C reaksiyon sıcaklığı ve %2 H_2O_2 konsantrasyonunda) katı madde miktarı ve reaksiyon süresi ile değişimini açıklayan CY grafiği verilmiştir. Katı madde miktarının sabit tutularak reaksiyon süresinin arttırılmasıyla çKOİ konsantrasyonunda düşük düzeyde artış gözlenmiştir. Sabit reaksiyon süresinde; katı madde miktarının arttırılmasıyla ise çKOİ konsantrasyonunda azalma gözlenmiştir. Şekil 4.11 (j)'de verilen kontur grafiği incelendiğinde; en yüksek çKOİ konsantrasyonunun (400 mgKOİ/gUKM), %3 katı madde miktarında ve 21-24 saat reaksiyon süresi uygulanan bölgede elde edildiği görülmektedir. Ön arıtmada düşük katı madde konsantrasyonunun uygulanması maksimum reaksiyon süresinde H_2O_2 konsantrasyonunun atık üzerindeki etkinliğini arttırarak çKOİ konsantrasyonu artışını sağlamaktadır.

Şekil 4.11 (k)'da cevap değişkeni çKOİ konsantrasyonunun (75°C reaksiyon sıcaklığı ve %5 katı madde konsantrasyonunda) H_2O_2 konsantrasyonu ve reaksiyon süresi ile değişimini açıklayan CY grafiği verilmiştir. H_2O_2 konsantrasyonunun sabit tutulup reaksiyon süresinin arttırılması ya da reaksiyon süresinin sabit tutulup H_2O_2 konsantrasyonunun arttırılması sonucunda çKOİ konsantrasyonundaki artışın düşük düzeyde ve birbirine yakın olduğu gözlenmiştir. Şekil 4.11 (l)'de verilen kontur grafiği incelendiğinde; en yüksek çKOİ konsantrasyonunun (350 mgKOİ/gUKM), %2,5-3 H_2O_2 konsantrasyonunda ve 18-24 saat reaksiyon süresi uygulanan bölgede elde edildiği görülmektedir. Kontur grafiğinden görüleceği üzere reaksiyon süresi ve H_2O_2 konsantrasyonunun birlikte arttırılmasıyla çKOİ konsantrasyonunda artış sağlanmaktadır.

Sonuç olarak cevap yüzey ve kontur grafiklerine bakıldığında; reaksiyon sıcaklığının çKOİ konsantrasyonu artışının üzerindeki etkisinin önemli olduğu, katı madde miktarının azaltılmasıyla çKOİ konsantrasyonunun arttırılabildiği ve yüksek H_2O_2 konsantrasyonunun çKOİ artışı üzerindeki etkisinin olumlu olduğu gözlenmiştir. Ayrıca ön arıtmada maksimum reaksiyon süresinin uygulanmasının da çKOİ üzerinde olumlu etki gösterdiği tespit edilmiştir.

4.3.2. çŞeker için MKT model sonuçları

MKT deney tasarımının önerdiği deney setlerinden elde edilen çŞeker konsantrasyonlarına ait 52 veri kullanılmıştır. Bu veriler Design Expert® 9.0.0 paket programına aktarılmış ve istatistiksel analizler 52 veri üzerinden değerlendirilmiştir. çŞeker konsantrasyonu modeli için kullanılan veriler Çizelge 4.3’de, model ANOVA testine ait sonuçlar Çizelge 4.6’da ve istatistiksel analiz sonuçları ise Çizelge 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.6. çŞeker modeli ANOVA testi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model	2,895E ⁺⁰⁰⁵	13	22265,80	10,01	< 0,0001
A- Sıcaklık	1,107E ⁺⁰⁰⁵	1	1,107E ⁺⁰⁰⁵	49,74	< 0,0001
B- Katı Madde Miktarı	18255,61	1	18255,61	8,21	0,0068
C- H ₂ O ₂ Kons.	45,45	1	45,45	0,020	0,8871
D- Reaksiyon Süresi	9227,52	1	9227,52	4,15	0,0487
AB	2471,57	1	2471,57	1,11	0,2985
AC	20739,21	1	20739,21	9,32	0,0041
AD	6453,33	1	6453,33	2,90	0,0967
BC	1104,85	1	1104,85	0,50	0,4853
BD	779,24	1	779,24	0,35	0,5575
A ²	30311,02	1	30311,02	13,62	0,0007
B ²	142,92	1	142,92	0,064	0,8013
C ²	1845,17	1	1845,17	0,83	0,3682
D ²	2843,70	1	2843,70	1,28	0,2653
Kalan/Hata	84537,17	38	2224,66		
Uyum Eksikliği	83628,65	11	7602,60	225,94	< 0,0001
Yalın Hata	908,53	27	33,65		
Düzeltilmiş Ortalamaların Toplamı	3,740E ⁺⁰⁰⁵	51			

Çizelge 4.7. çŞeker modeli için istatistiksel analiz sonuçları

Standart Sapma	47,17	R ²	0,7740
Ortalama	112,70	Adj R ²	0,6966
Varyasyon Katsayısı (%)	41,85	Pred R ²	0,5519
Press	1,676E ⁺⁰⁰⁵	Adeq Precision	11,705

Design Expert 9.0.0 paket programı, istatistiksel analiz sonucunda çŞeker konsantrasyonunun kvadratik 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 4.4) 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, B ve D) sahip oldukları düşük p değerleri (p<0,05) ile istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur. İnteraksiyon etkiler ve ikinci dereceden etkiler incelendiğinde ise sıcaklık*H₂O₂ konsantrasyonu ve sıcaklık değişkeni istatistiksel açıdan önemli model terimleri olarak bulunmuştur (p<0,05). Ayrıca interaksiyon etkilerinden CD (H₂O₂ konsantrasyonu*reaksiyon süresi) değişkeninin model üzerinde bir etkisi olmadığı gözlenmiş ve CD değişkeni modelden çıkarılarak 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) 0,7740 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç toplam değişkenlerin ve model sonuçlarının %77,40'ının önerilen model ile açıklanabileceğini ifade etmektedir. Adj- R^2 (0,6966) 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 Eşitlik 4.1. ile ifade edilmektedir.

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). Uyum eksikliği değerinin $p > 0.1$ olması gerekmektedir.

Ancak, elde edilen model yüksek regresyon katsayısına sahip olmasına rağmen uyum eksikliği önemli olabilmektedir. Bu durumda tekrar edilen deneylerin nasıl yapıldığı sorgulanmalıdır. Eğer, tekrar edilen deneyler (merkez noktada) tekrar edilen doğru ölçümlerse, saf hata tespit edilememekte ve uyum eksikliği yapay olarak küçük olmaktadır. Bu durumda istatistiksel olarak uyum eksikliği geçerli bir test olmamakta ve modelin geçerliğinde diğer istatistiksel kriterler dikkate alınmaktadır. Ayrıca, model transformasyonu yoluyla uyum eksikliği ortadan kaldırılabilir. Bununla birlikte, önemli model uyum eksikliği için hiçbir şey yapılamıyorsa, deneysel sonuçların geçerliliğini sağlamak için validasyon deneyi yapılmakta ve model tahmini ile validasyon deneyi sonuçları karşılaştırılabilmektedir. çŞeker modeli için regresyon katsayısı (R^2) 0,7740 bulunmasına rağmen model uyum eksikliği önemli (p -değeri $< 0,0001$) bulunmuştur. Design alanında modele olan güvenin sağlanabilmesi için validasyon deneyi yapılmıştır.

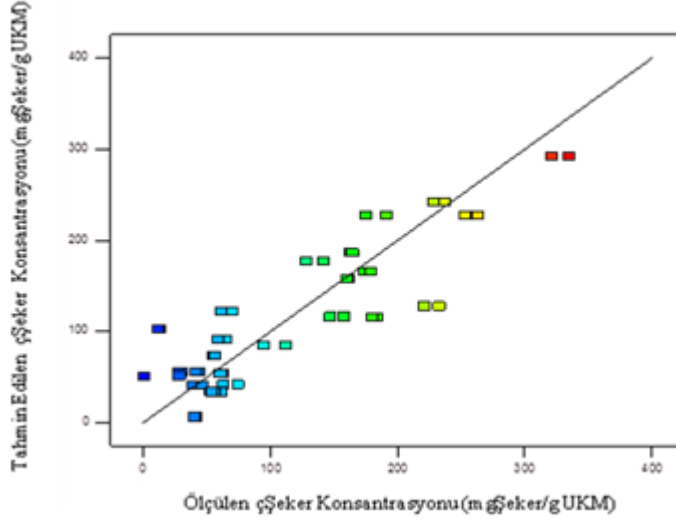
Design Expert programı tarafından önerilen quadratik modele ait kodlu ve gerçek değerli model eşitlikleri sırasıyla Eşitlik 4.4 ve Eşitlik 4.5'de verilmiştir.

$$\begin{aligned} \text{çŞeker} = & + 844,41473 - 18,34946 * \text{Sıcaklık} + 16,89274 * \text{Katı Madde Miktarı} - \\ & 136,48065 * \text{H}_2\text{O}_2 \text{ Konsantrasyonu} - 13,05242 * \text{Reaksiyon Süresi} - 0,17577 * \text{Sıcaklık} \\ & * \text{Katı Madde Miktarı} + 1,01831 * \text{Sıcaklık} * \text{H}_2\text{O}_2 \text{ Konsantrasyonu} + 0,063115 * \\ & \text{Sıcaklık} * \text{Reaksiyon Süresi} - 2,93797 * \text{Katı Madde Miktarı} * \text{H}_2\text{O}_2 \\ & \text{Konsantrasyonu} + 0,27415 * \text{Katı Madde Miktarı} * \text{Reaksiyon Süresi} + 0,12308 * \\ & \text{Sıcaklık}^2 - 1,32058 * \text{Katı Madde Miktarı}^2 + 18,98017 * \text{H}_2\text{O}_2 \text{ Konsantrasyonu}^2 + \\ & 0,29090 * \text{Reaksiyon Süresi}^2 \dots\dots\dots (4.4) \end{aligned}$$

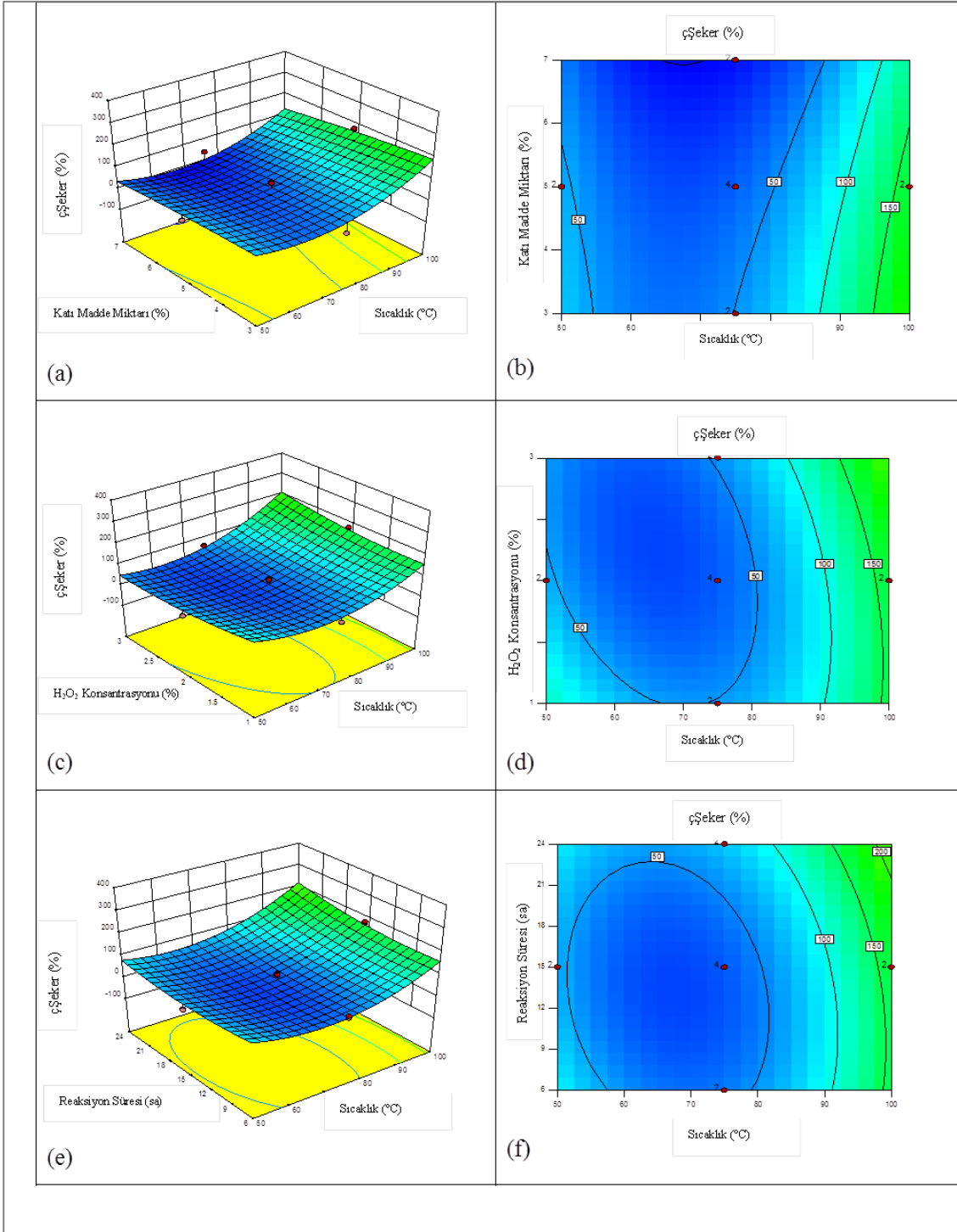
$$\begin{aligned} \text{çŞeker} = & + 33,65 + 55,44 * A - 22,52 * B + 1,12 * C + 16,01 * D - 8,79 * AB + 25,46 \\ & * AC + 14,20 * AD - 5,88 * BC + 4,93 * BD + 76,93 * A^2 - 5,28 * B^2 + 18,98 * C^2 + \\ & 23,5 * D \dots\dots\dots (4.5) \end{aligned}$$

Eşitlik 4.4'de önerilen model eşitliği kullanılarak hesaplanan teorik sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı Şekil 4.12'de verilmiştir. çŞeker

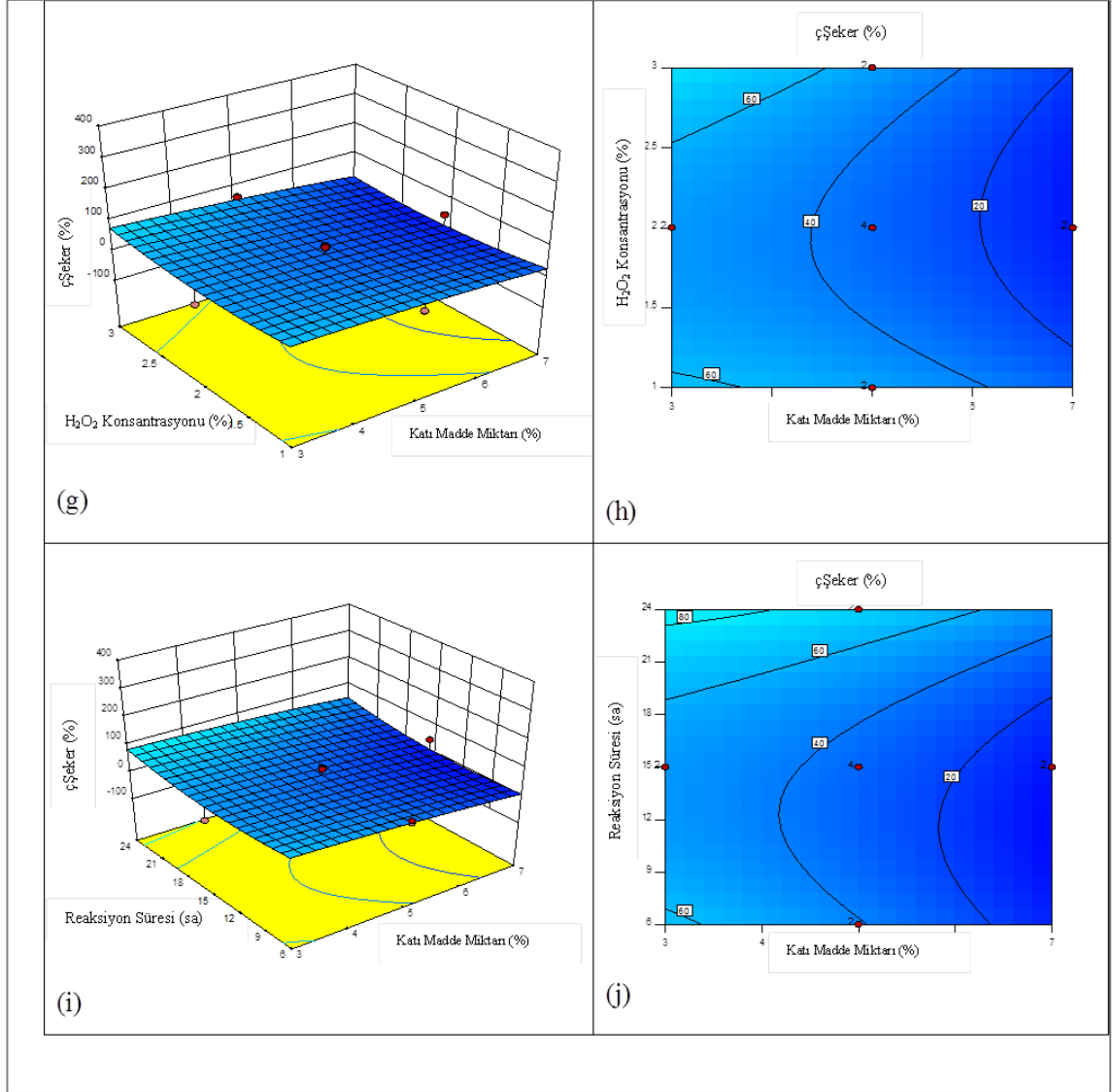
konsantrasyonuna ait teorik ve gözlenen değerler Şekil 4.12'den görüleceği üzere lineer doğrunun etrafında dağılım göstermektedir. Bu dağılım, deneysel veriler ile modelden elde edilen verilerin uyumlu olduğunu göstermektedir. Cevap değişkeni çŞeker konsantrasyonu için reaksiyon süresi, katı madde konsantrasyonu, H₂O₂ konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığı değişimlerini inceleyen cevap yüzey grafikleri ve kontur grafikleri Şekil 4.13'de verilmiştir.



Şekil 4.12. çŞeker konsantrasyonuna ait teorik olarak hesaplanan sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı



Şekil 4.13. çŞeker konsantrasyonuna ait cevap yüzey grafikleri ve kontur grafikleri; (a): Katı madde miktarı (%) ve sıcaklık (°C) cevap yüzey grafiği (CYG). (b): Katı madde miktarı (%) ve sıcaklık (°C) kontur grafiği (KG). (c): H₂O₂ kons. (%) ve sıcaklık (°C) CYG. (d): H₂O₂ kons. (%) ve sıcaklık (°C) KG. (e): Reaksiyon süresi (sa) ve sıcaklık (°C) CYG. (f): Reaksiyon süresi (sa) ve sıcaklık (°C) KG.



Şekil 4.13. (devamı); (g): H₂O₂ kons. (%) ve katı madde miktarı (%) CYG. (h) H₂O₂ kons. (%) ve katı madde miktarı (%) KG. (i): Reaksiyon süresi (sa) ve katı madde miktarı (%) CYG. (j): Reaksiyon süresi (sa) ve katı madde miktarı (%) KG.

Şekil 4.13 (a)'da cevap değişkeni çŞeker konsantrasyonunun (%2 H₂O₂ konsantrasyonu ve 15 saat reaksiyon süresinde) reaksiyon sıcaklığı ve katı madde miktarı ile değişimini açıklayan CY grafiği verilmiştir. Şekil 4.13 (a)'dan görüleceği üzere katı madde miktarının sabit tutularak reaksiyon sıcaklığının artırılmasıyla çŞeker konsantrasyonu artmakta ancak reaksiyon sıcaklığının sabit tutularak katı madde miktarının artırılmasıyla çŞeker konsantrasyonunda önemli bir değişiklik olmadığı gözlenmiştir. Şekil 4.13 (b)'de verilen kontur grafiğinden; en yüksek çŞeker konsantrasyonunun (150 mgŞeker/gUKM), yüksek sıcaklık (95-100°C) ve %3-6 katı madde miktarının uygulandığı bölgede elde edilebildiği görülmektedir. Kontur grafiğinden görüleceği üzere katı madde miktarının çŞeker konsantrasyonu üzerindeki etkisinin az olmakla birlikte düşük katı madde miktarlarında artış sağladığı görülmektedir.

Şekil 4.13 (c)'de cevap değişkeni çŞeker konsantrasyonunun (%5 katı madde miktarı ve 15 saat reaksiyon süresinde) reaksiyon sıcaklığı ve H₂O₂ konsantrasyonu ile değişimini açıklayan CY grafiği verilmiştir. Şekil 4.13 (c)'den görüleceği üzere H₂O₂ konsantrasyonunun sabit tutularak sıcaklığın artırılmasıyla çŞeker konsantrasyonunda artış gözlenmiştir. Ancak, sabit reaksiyon sıcaklığında H₂O₂ konsantrasyonunun artırılmasının çŞeker artışına önemli bir etkisi olmadığı tespit edilmiştir. Şekil 4.13 (d)'de verilen kontur grafiğinde; en yüksek çŞeker konsantrasyonunun (150 mgŞeker/gUKM), yüksek sıcaklık (100°C) ve %2 H₂O₂ konsantrasyonunun uygulandığı bölgede elde edilebildiği görülmektedir. Yani H₂O₂ konsantrasyonunun merkez noktasında ve reaksiyon sıcaklığının maksimum noktasında en etkili sonuca ulaşılmıştır.

Şekil 4.13 (e)'de cevap değişkeni çŞeker konsantrasyonunun (%5 katı madde miktarı ve %2 H₂O₂ konsantrasyonunda) reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi ile değişimini açıklayan CY grafiği verilmiştir. Şekil 4.13 (e)'den görüleceği üzere sabit reaksiyon sıcaklığında reaksiyon süresinin artırılmasının çŞeker konsantrasyonu artışına etkisinin az olduğu ancak reaksiyon süresi ile reaksiyon sıcaklığının birlikte artışıyla çŞeker konsantrasyonunun arttığı gözlenmiştir. Şekil 4.13 (f)'de verilen kontur grafiğinde; en yüksek çŞeker konsantrasyonunun (200 mgŞeker/gUKM), 100°C ve 24 saat reaksiyon süresinin uygulandığı bölgede elde edilebildiği görülmektedir.

Yukarıda açıklanan cevap yüzey ve kontur grafiklerine (a, b, c, d, e, f) bakıldığında, maksimum reaksiyon sıcaklığının her koşulda olumlu etkisi görülmekle birlikte, katı madde miktarı ve H₂O₂ konsantrasyonunun merkez noktalarında çŞeker artışının yükseldiği görülmektedir.

Şekil 4.13 (g)'de cevap değişkeni çŞeker konsantrasyonunun (75°C reaksiyon sıcaklığında ve 15 saat reaksiyon süresinde) katı madde miktarı ve H₂O₂ konsantrasyonu ile değişimini açıklayan CY grafiği verilmiştir. Şekil 4.13 (g)'den görüleceği üzere H₂O₂ konsantrasyonu sabit tutularak katı madde miktarı artırıldığında çŞeker konsantrasyonu azalmakta, aksine katı madde miktarı sabitken H₂O₂ konsantrasyonu artırıldığında ise çŞeker konsantrasyonu düşük düzeyde artış göstermektedir. Şekil 4.13 (h)'de verilen kontur grafiğinde; en yüksek çŞeker konsantrasyonunun (60 mgŞeker/gUKM), %3 katı madde miktarı ve %2,5-3 H₂O₂ konsantrasyonunun uygulandığı bölgede elde edildiği görülmektedir. Kontur grafiğinden görüleceği üzere düşük katı madde miktarı değerlerinde H₂O₂'in artmasıyla çŞeker konsantrasyonunda artış gözlenmektedir.

Şekil 4.13 (i)'de cevap değişkeni çŞeker konsantrasyonunun (75°C reaksiyon sıcaklığında ve %2 H₂O₂ konsantrasyonunda) katı madde miktarı ve reaksiyon süresi ile değişimini açıklayan CY grafiği verilmiştir. Şekil 4.13 (i)'den görüleceği üzere sabit reaksiyon süresinde katı madde miktarının artışının çŞeker konsantrasyonu değişimine etkisinin az olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, katı madde miktarı sabit tutulduğunda ve reaksiyon süresi artırıldığında ise çŞeker konsantrasyonunda bir miktar artış tespit edilmiştir. Şekil 4.13 (j)'de verilen kontur grafiğinden; en yüksek çŞeker konsantrasyonunun (80 mgŞeker/gUKM) %3 katı madde miktarı ve 24 saat reaksiyon süresinin uygulandığı bölgede elde edildiği görülmektedir.

çŞekere ait cevap yüzey ve kontur grafiklerine genel olarak bakıldığında, düşük katı madde miktarında ve reaksiyon sıcaklığının maksimum tutulduğu koşullarda

maksimum çŞeker verimi elde edildiği tespit edilmiştir. Bununla birlikte düşük katı madde konsantrasyonunun yüksek H₂O₂ konsantrasyonu ile etkileşimi ile de çŞeker konsantrasyonda artış görülmüştür.

4.3.3. Lignin için MKT model sonuçları

MKT deney tasarımının önerdiği deney setlerinde elde edilen lignin konsantrasyonlarına ait 52 veri kullanılmıştır. Bu veriler Design Expert® 9.0.0 paket programına aktarılmış ve istatistiksel analizler 52 veri üzerinden değerlendirilmiştir. Lignin modeli için kullanılan veriler Çizelge 4.3’de, model ANOVA testine ait sonuçlar, Çizelge 4.8’de ve istatistiksel analiz sonuçları ise Çizelge 4.9’da verilmiştir.

Çizelge 4.8. Lignin modeli ANOVA testi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model	7,003E ⁻⁰⁰³	14	5,002E ⁻⁰⁰⁴	13,63	< 0,0001
A- Sıcaklık	2,465E ⁻⁰⁰³	1	2,465E ⁻⁰⁰³	67,20	< 0,0001
B- Katı Madde Miktarı	4,991E ⁻⁰⁰⁴	1	4,991E ⁻⁰⁰⁴	13,60	0,0007
C- H ₂ O ₂ Kons.	1,738E ⁻⁰⁰³	1	1,738E ⁻⁰⁰³	47,36	< 0,0001
D- Reaksiyon Süresi	1,055E ⁻⁰⁰⁵	1	1,055E ⁻⁰⁰⁵	0,29	0,5951
AB	9,757E ⁻⁰⁰⁵	1	9,757E ⁻⁰⁰⁵	2,66	0,1114
AC	1,142E ⁻⁰⁰³	1	1,142E ⁻⁰⁰³	31,14	< 0,0001
AD	7,910E ⁻⁰⁰⁸	1	7,910E ⁻⁰⁰⁸	2,156E ⁻⁰⁰³	0,9632
BC	9,563E ⁻⁰⁰⁵	1	9,563E ⁻⁰⁰⁵	2,61	0,1149
BD	1,953E ⁻⁰⁰⁵	1	1,953E ⁻⁰⁰⁵	0,53	0,4702
CD	4,047E ⁻⁰⁰⁶	1	4,047E ⁻⁰⁰⁶	0,11	0,7417
A ²	7,236E ⁻⁰⁰⁵	1	7,236E ⁻⁰⁰⁵	1,97	0,1685
B ²	5,817E ⁻⁰⁰⁴	1	5,817E ⁻⁰⁰⁴	15,85	0,0003
C ²	1,505E ⁻⁰⁰⁵	1	1,505E ⁻⁰⁰⁵	0,41	0,5258
D ²	2,529E ⁻⁰⁰⁵	1	2,529E ⁻⁰⁰⁵	0,69	0,4118
Kalan/Hata	1,358E ⁻⁰⁰³	37	3,669E ⁻⁰⁰⁵		
Uyum Eksikliği	1,219E ⁻⁰⁰³	10	1,219E ⁻⁰⁰⁴	23,82	< 0,0001
Yalın Hata	1,382E ⁻⁰⁰⁴	27	5,119E ⁻⁰⁰⁶		
Düzeltilmiş Ortalamaların Toplamı	8,360E ⁻⁰⁰³	51			

Çizelge 4.9. Lignin modeli için istatistiksel analiz sonuçları

Standart Sapma Ortalama	6,057E ⁻⁰⁰³	R ²	0,8376
Varyasyon Katsayısı (%)	14,18	Adj R ²	0,7762
Press	2,736E ⁻⁰⁰³	Pred R ²	0,6727
		Adeq Precision	14,903

Design Expert 9.0.0 paket programı, istatistiksel analiz sonucunda lignin miktarının modifiye model (inverse) ile tanımlanmasını önermiştir. Prob>F değeri 0,05’den küçük olduğunda model ve model değişkenleri önemlidir (Design Expert User Guide, 2001). Önerilen model (Eşitlik 4.6) için gerçekleştirilen ANOVA testi sonucunda model için elde edilen düşük p değeri (<0,0001) modelin %99,999 güven aralığında önemli olduğunu belirtmektedir. Modifiye model içerisinde yer alan bağımsız değişkenlere ait temel etkiler (A, B ve C) sahip oldukları düşük p değerleri ile istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur. İnteraksiyon etkiler ve ikinci dereceden etkiler incelendiğinde ise sıcaklık*H₂O₂ konsantrasyonu ve katı madde miktarı istatistiksel açıdan önemli model terimi olarak bulunmuştur (p<0,0001).

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) 0,8376 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç toplam değişkenlerin ve model sonuçlarının %83,76'sının önerilen model ile açıklanabileceğini ifade etmektedir. Adj- R^2 (0,7762) 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 Eşitlik 4.1. ile ifade edilmektedir.

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). Uyum eksikliği değerinin $p > 0.1$ olması gerekmektedir.

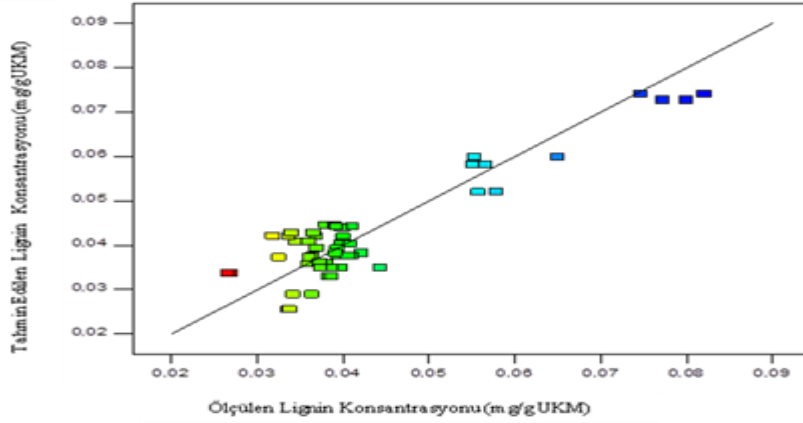
Ancak, elde edilen model yüksek regresyon katsayısına sahip olmasına rağmen uyum eksikliği önemli olabilmektedir. Bu durumda tekrar edilen deneylerin nasıl yapıldığı sorgulanmalıdır. Eğer, tekrar edilen deneyler (merkez noktada) tekrar edilen doğru ölçümlerse, saf hata tespit edilememekte ve uyum eksikliği yapay olarak küçük olmaktadır. Bu durumda istatistiksel olarak uyum eksikliği geçerli bir test olmamakta ve modelin geçerliğinde diğer istatistiksel kriterler dikkate alınmaktadır. Ayrıca, model transformasyonu yoluyla uyum eksikliği ortadan kaldırılabilir. Bununla birlikte, önemli model uyum eksikliği için hiçbir şey yapılamıyorsa, deneysel sonuçların geçerliliğini sağlamak için validasyon deneyi yapılmakta ve model tahmini ile validasyon deneyi sonuçları karşılaştırılabilmektedir. Lignin modeli için regresyon katsayısı (R^2) 0,8376 bulunmasına rağmen model uyum eksikliği önemli (p -değeri $< 0,0001$) bulunmuştur. Design alanında modele olan güvenin sağlanabilmesi için validasyon deneyi yapılmıştır.

Design Expert programı tarafından önerilen modifiye modele ait kodlu ve gerçek değerli model eşitlikleri sırasıyla Eşitlik 4.6 ve Eşitlik 4.7'de verilmiştir.

$$1/(\text{Lignin}) = +0,0736566 + 5,8380149E^{-004} * \text{Sıcaklık} - 0,0284772 * \text{Katı Madde Miktarı} - 7,8491088E^{-003} * \text{H}_2\text{O}_2 \text{ Konsantrasyonu} - 4,5014496E^{-004} * \text{Reaksiyon Süresi} + 3,4923132E^{-005} * \text{Sıcaklık} * \text{Katı Madde Miktarı} + 2,3900179E^{-004} * \text{Sıcaklık} * \text{H}_2\text{O}_2 \text{ Konsantrasyonu} - 2,2097257E^{-007} * \text{Sıcaklık} * \text{Reaksiyon Süresi} + 8,6433922E^{-004} * \text{Katı Madde Miktarı} * \text{H}_2\text{O}_2 \text{ Konsantrasyonu} - 4,3403413E^{-005} * \text{Katı Madde Miktarı} * \text{Reaksiyon Süresi} - 3,95154005E^{-005} * \text{H}_2\text{O}_2 \text{ Konsantrasyonu} * \text{Reaksiyon Süresi} - 6,01390484E^{-006} * \text{Sıcaklık}^2 + 2,664218431E^{-003} * \text{Katı Madde Miktarı}^2 - 1,7142995E^{-003} * \text{H}_2\text{O}_2 \text{ Konsantrasyonu}^2 + 2,74301920E^{-005} * \text{Reaksiyon Süresi}^2 \dots \dots \dots (4.6)$$

$$1/(\text{Lignin}) = + 0,0375974 + 8,275510E^{-003} * A + 3,723582E^{-003} * B + 6,94779279E^{-003} * C + 5,4125988E^{-004} * D + 1,74615664E^{-003} * AB + 5,97504484E^{-003} * AC - 4,97188295E^{-005} * AD + 1,7286784E^{-003} * BC - 7,81261441E^{-004} * BD - 3,5563860E^{-004} * CD - 3,75869052E^{-003} * A^2 + 0,01065687 * B^2 - 1,71429951E^{-003} * C^2 + 2,22184555E^{-003} * D^2 \dots \dots \dots (4.7)$$

Eşitlik 4.6'da önerilen model eşitliği kullanılarak hesaplanan teorik sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı Şekil 4.14'de verilmiştir. Lignin miktarına ait teorik ve gözlenen değerler Şekil 4.14'den görüleceği üzere lineer doğrunun etrafında dağılmakla birlikte birbirine yakın dağılım göstermektedir. Bu dağılım, deneysel veriler ile modelden elde edilen verilerin daha düşük R^2 değeri ile uyumlu olduğunu göstermektedir. Cevap değişkeni lignin miktarı için reaksiyon süresi, katı madde konsantrasyonu, H_2O_2 konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığı değişimlerini inceleyen cevap yüzey grafikleri ve kontur grafikleri Şekil 4.15'de verilmiştir.



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

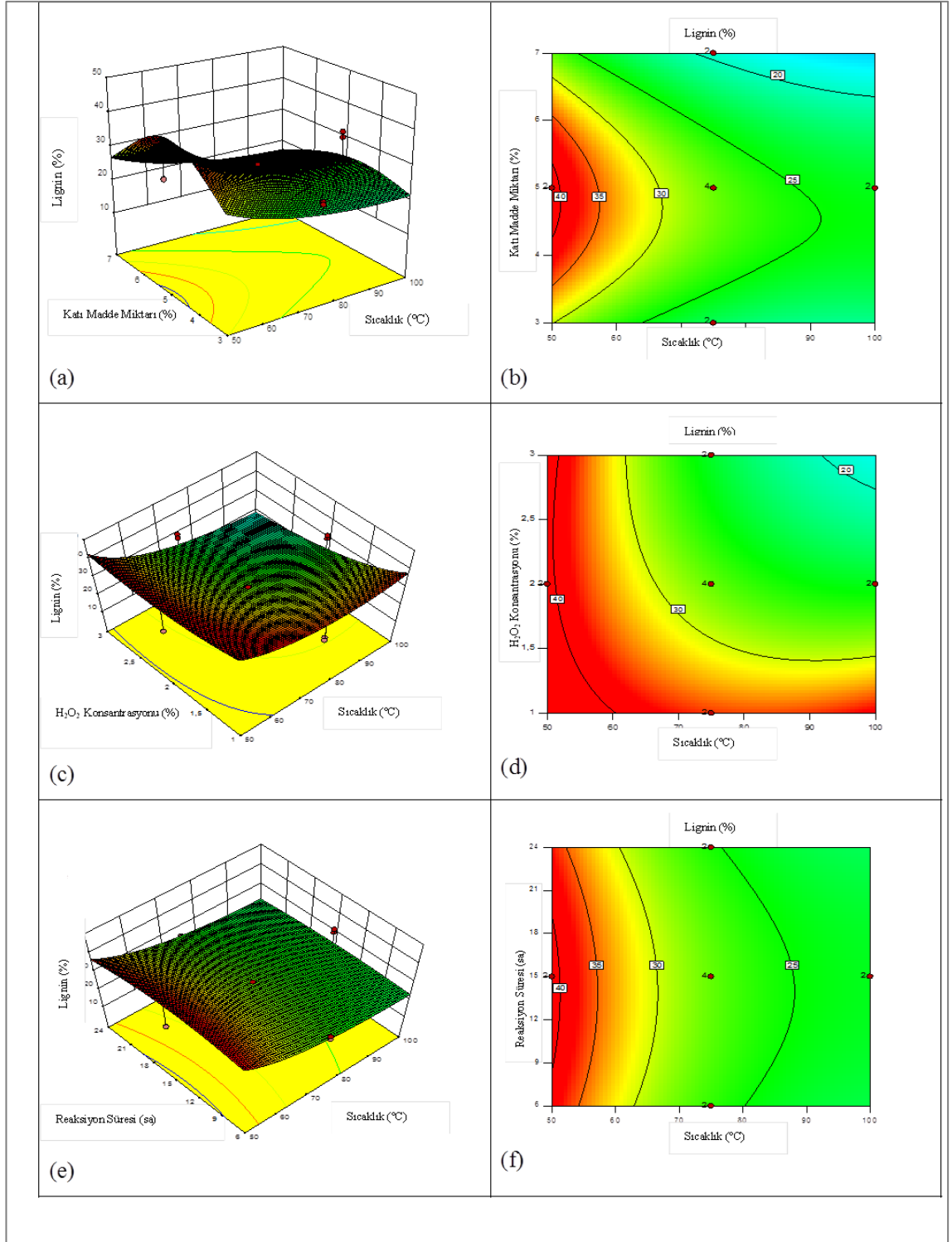
Şekil 4.15 (a)'da cevap değişkeni lignin miktarının (%2 H_2O_2 konsantrasyonu ve 15 saat reaksiyon süresinde) reaksiyon sıcaklığı ve katı madde miktarı ile değişimini açıklayan CY grafiği verilmiştir. Şekil 4.15 (a)'dan görüleceği üzere katı madde miktarı sabit tutularak reaksiyon sıcaklığının artırılmasıyla lignin miktarı azalmaktadır. Lignin miktarının, reaksiyon sıcaklığının düşük sıcaklıkta sabit tutulması durumunda ve katı madde miktarı %5KM olduğunda (4-6 aralığında) artışı gözlenmiştir. Bununla birlikte, yüksek reaksiyon sıcaklığında ve yüksek katı madde miktarında lignin miktarının azaldığı tespit edilmiştir. Şekil 4.15 (b)'de verilen kontur grafiğinden; en yüksek lignin miktarının (%40), düşük sıcaklık ($50^{\circ}C$) ve %4,5-5,5 katı madde miktarının uygulandığı bölgede elde edilebildiği görülmektedir. Ancak, ekstraktif içermeyen lignin (%) değişiminde, ham numuneye göre azalma olumlu bir sonuç olduğu için düşük sıcaklıklarda lignin değeri yükselerek lignin giderimi üzerinde olumsuz bir etkiye neden olmaktadır. Bu nedenle kontur grafiğinde, en verimli sonucun %7 katı madde ve $100^{\circ}C$ reaksiyon sıcaklığında %20 tespit edilen lignin değişimi olduğu belirlenmiştir.

Şekil 4.15 (c)'de cevap değişkeni lignin miktarının (%5 katı madde miktarı ve 15 saat reaksiyon süresinde) reaksiyon sıcaklığı ve H_2O_2 konsantrasyonu ile değişimini açıklayan CY grafiği verilmiştir. Şekil 4.15 (c)'den görüleceği üzere düşük reaksiyon sıcaklığında H_2O_2 konsantrasyonunun artırılması lignin miktarını değiştirmezken, yüksek reaksiyon sıcaklığında H_2O_2 miktarının artırılmasıyla lignin miktarı azalmıştır. Şekil 4.15 (d)'de verilen kontur grafiğinde; en yüksek lignin konsantrasyonunun (%40), düşük reaksiyon sıcaklığı ($50-60^{\circ}C$) ve %2-3 H_2O_2 konsantrasyonunun uygulandığı bölgede elde edilebildiği görülmektedir. Aynı şekilde istenilen durum lignin miktarının

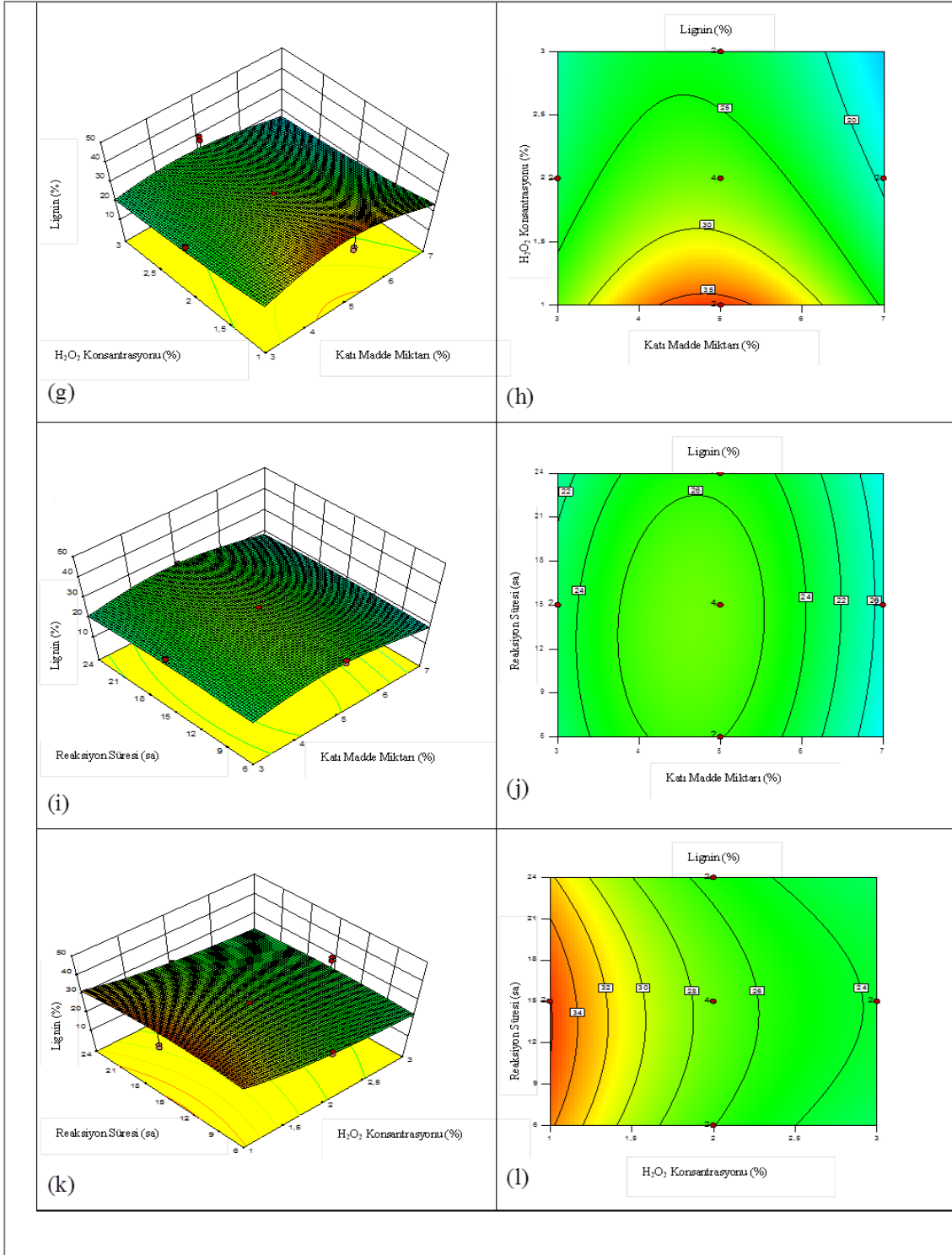
azalması olduğundan %3 H₂O₂ konsantrasyonunda ve 100°C sıcaklıkta tespit edilen lignin değişiminin (%20) en etkili koşul olduğu görülmüştür.

Şekil 4.15 (e)'de cevap değişkeni lignin miktarının (%5 katı madde miktarı ve %2 H₂O₂ konsantrasyonunda) reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi ile değişimini açıklayan CY grafiği verilmiştir. Şekil 4.15 (e)'den görüleceği üzere reaksiyon süresinin lignin miktarı değişimine etkisinin olmadığı gözlenirken, reaksiyon sıcaklığının artışıyla lignin miktarının düştüğü gözlenmiştir. Şekil 4.15 (f)'de verilen kontur grafiğinde; en düşük lignin miktarı 6-24 saat reaksiyon süresi ve 80-100°C reaksiyon süresinde %25 olarak tespit edilmiş olup, reaksiyon süresinin ekstraktif içermeyen lignin (%) değişimine etkisinin olmadığı görülürken, reaksiyon sıcaklığının artışıyla lignin miktarında olumlu yönde azalma tespit edilmiştir.

Şekil 4.15 (g)'de cevap değişkeni lignin miktarının (75°C reaksiyon sıcaklığında ve 15 saat reaksiyon süresinde) katı madde miktarı ve H₂O₂ konsantrasyonu ile değişimini açıklayan CY grafiği verilmiştir. Şekil 4.15 (g)'den görüleceği üzere H₂O₂ konsantrasyonu minimumda tutularak katı madde miktarı arttırıldığında ortalama katı madde miktarı olan %5 değerinde lignin miktarının en yüksek değeri aldığı gözlenmiştir. Şekil 4.15 (h)'de verilen kontur grafiğinde; en düşük lignin miktarının %7 katı madde konsantrasyonunda ve %2-3 H₂O₂ konsantrasyonunda %20 olduğu tespit edilmiş olup yüksek H₂O₂ konsantrasyonunun lignin parçalanması üzerinde etkili olduğu görülmektedir.



Şekil 4.15. Lignin konsantrasyonuna ait cevap yüzey grafikleri ve kontur grafikleri; (a): Katı madde miktarı (%) ve sıcaklık (°C) cevap yüzey grafiği (CYG). (b): Katı madde miktarı (%) ve sıcaklık (°C) kontur grafiği (KG). (c): H₂O₂ kons. (%) ve sıcaklık (°C) CYG. (d): H₂O₂ kons. (%) ve sıcaklık (°C) KG. (e): Reaksiyon süresi (sa) ve sıcaklık (°C) CYG. (f): Reaksiyon süresi (sa) ve sıcaklık (°C) KG.



Şekil 4.15. (devamı); (g): H₂O₂ kons. (%) ve katı madde miktarı (%) CYG. (h) H₂O₂ kons. (%) ve katı madde miktarı (%) KG. (i): Reaksiyon süresi (sa) ve katı madde miktarı (%) CYG. (j): Reaksiyon süresi (sa) ve katı madde miktarı (%) KG. (k): Reaksiyon Süresi (sa) ve H₂O₂ kons. (%) CYG. (l): Reaksiyon Süresi (sa) ve H₂O₂ kons. (%) KG.

Şekil 4.15 (i)'de cevap değişkeni lignin miktarının (75°C reaksiyon sıcaklığında ve %2 H₂O₂ konsantrasyonunda) katı madde miktarı ve reaksiyon süresi ile değişimini açıklayan CY grafiği verilmiştir. Şekil 4.15 (i)'den görüleceği üzere katı madde miktarının ve reaksiyon süresinin lignin konsantrasyonu değişimi üzerine etkisinin az olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 4.15 (j)'de verilen kontur grafiğinde; değerlerin birbirine yakın olduğu gözlenirken, en etkili koşulun %7 katı madde miktarında 6-24 saat reaksiyon süresinde %20 lignin miktarı olduğu görülmektedir. Reaksiyon süresinin ekstraktif içermeyen lignin üzerindeki etkisinin az olduğu tespit edilmiştir.

Şekil 4.15 (k)'da cevap değişkeni lignin miktarının (75°C reaksiyon sıcaklığı ve %5 katı madde konsantrasyonunda) H₂O₂ konsantrasyonu ve reaksiyon süresi ile değişimini açıklayan CY grafiği verilmiştir. Reaksiyon süresinin sabit tutulup H₂O₂ konsantrasyonunun artırılması ile lignin miktarında azalma meydana geldiği, aksine H₂O₂ konsantrasyonunun sabit tutularak reaksiyon süresinin artırılması ile lignin miktarında değişim olmadığı gözlenmiştir. Şekil 4.15 (l)'de verilen kontur grafiği incelendiğinde; en verimli lignin değişimi koşulunun %3 H₂O₂ konsantrasyonunda 6-24 saat reaksiyon süresinde %24 olduğu görülmektedir. Aynı şekilde reaksiyon süresinin lignin değişimi üzerinde etkisinin az olduğu görülmektedir.

Ekstraktif içermeyen lignin (%) değişimlerine ait cevap yüzey ve kontur grafiklerine genel olarak bakıldığında, lignin miktarındaki değişiminin düşük olması, verimli koşulu işaret etmektedir. Çünkü ham numuneye göre ekstraktif içermeyen lignin miktarı azaldığında lignin parçalanarak ekstraktif olabilen forma dönüşmekte ve sıvı faza geçmektedir. Yani ön arıtmanın amacı, ekstrakte olamayan lignin formunu azaltma prensibine dayalıdır. Bu bakımdan grafiklerde düşük yüzdeler olumlu sonuçlar verirken yüksek yüzdeler olumsuz sonuçları temsil etmektedir.

4.3.4. BMP için MKT model sonuçları

MKT deney tasarımının önerdiği deney setlerinden elde edilen BMP test sonuçlarına ait 52 veri kullanılmıştır. Bu veriler Design Expert® 9.0.0 paket programına aktarılmış ve istatistiksel analizler 52 veri üzerinden değerlendirilmiştir. BMP modeli için kullanılan veriler Çizelge 4.3'de, model ANOVA testine ait sonuçlar, Çizelge 4.10'da ve istatistiksel analiz sonuçları ise Çizelge 4.11'de verilmiştir.

Çizelge 4.10. BMP modeli ANOVA testi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model	5,495E ⁻⁰⁰⁶	14	3,925E ⁻⁰⁰⁷	3,54	0,0010
A- Sıcaklık	2,715E ⁻⁰⁰⁶	1	2,715E ⁻⁰⁰⁶	24,51	< 0,0001
B- Katı Madde Miktarı	1,027E ⁻⁰¹⁰	1	1,027E ⁻⁰¹⁰	9,269E ⁻⁰⁰⁴	0,9759
C- H ₂ O ₂ Kons.	2,725E ⁻⁰⁰⁷	1	2,725E ⁻⁰⁰⁷	2,46	0,1253
D- Reaksiyon Süresi	4,957E ⁻⁰⁰⁸	1	4,957E ⁻⁰⁰⁸	0,45	0,5076
AB	1,338E ⁻⁰⁰⁸	1	1,338E ⁻⁰⁰⁸	0,12	0,7302
AC	3,144E ⁻⁰⁰⁷	1	3,144E ⁻⁰⁰⁷	2,84	0,1005
AD	1,172E ⁻⁰⁰⁸	1	1,172E ⁻⁰⁰⁸	0,11	0,7468
BC	1,705E ⁻⁰⁰⁷	1	1,705E ⁻⁰⁰⁷	1,54	0,2226
BD	5,348E ⁻⁰⁰⁸	1	5,348E ⁻⁰⁰⁸	0,48	0,4915
A ²	4,839E ⁻⁰⁰⁸	1	4,839E ⁻⁰⁰⁸	0,44	0,5127
B ²	2,109E ⁻⁰⁰⁸	1	2,109E ⁻⁰⁰⁸	0,19	0,6651
C ²	1,165E ⁻⁰⁰⁸	1	1,165E ⁻⁰⁰⁸	0,11	0,7475
D ²	2,237E ⁻⁰⁰⁷	1	2,237E ⁻⁰⁰⁷	2,02	0,1636
Kalan/Hata	4,098E ⁻⁰⁰⁶	37	1,108E ⁻⁰⁰⁷		
Uyum Eksikliği	7,265E ⁻⁰⁰⁷	10	7,265E ⁻⁰⁰⁸	0,58	0,8143
Yalın Hata	3,372E ⁻⁰⁰⁶	27	1,249E ⁻⁰⁰⁷		
Düzeltilmiş Ortalamaların Toplamı	9,593E ⁻⁰⁰⁶	51			

Çizelge 4.11. BMP modeli için istatistiksel analiz sonuçları

Standart Sapma	3,284E ⁻⁰⁰⁴	R ²	0,5728
Ortalama	3,215E ⁻⁰⁰³	Adj R ²	0,4112
Varyasyon Katsayısı (%)	10,35	Pred R ²	0,1190
Press	8,452E ⁻⁰⁰⁶	Adeq Precision	7,230

Design Expert 9.0.0 paket programı, istatistiksel analiz sonucunda BMP miktarının modifiye model (inverse) ile tanımlanmasını önermiştir. Prob>F değeri 0,05'den küçük olduğunda model ve model değişkenleri önemlidir (Design Expert User Guide, 2001). Önerilen model (Eşitlik 4.8) için gerçekleştirilen ANOVA testi sonucunda model için elde edilen düşük p değeri (0,0010) modelin %99 güven aralığında önemli olduğunu belirtmektedir. Modifiye model içerisinde yer alan bağımsız değişkene ait temel etki A (reaksiyon sıcaklığı) sahip olduğu düşük p değeri (p<0,0001) ile istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur.

Modelin yeterliliği ve geçerliliğinin kabulünde farklı teknikler (hata analizi, hatanın derecelendirilmesi, hata kareler toplamının tahmini ve uyum eksikliği vb.) kullanılmaktadır (Granato vd 2010). Regresyon katsayısı (R²) açıklanabilen değişimin toplam değişime oranı olarak tanımlanmakta ve modelin tahmin kapasitesini göstermektedir. Modele ait regresyon katsayısı (R²) orta düzeyde 0,5728 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç toplam değişkenlerin ve model sonuçlarının %57,28'inin önerilen model ile açıklanabileceğini ifade etmektedir. Adj-R² (0,4112) değerinin R² değerine daha yakın olması için B (katı madde miktarı) bağımsız değişkeninin modelden çıkartılarak modelin modifiye edilebileceği ve böylece Adj- R² ile R² değerlerinin birbirine daha yakın sonuçlar ortaya çıkaracağı düşünülmüştür. Ancak, B bağımsız değişkeninin modelden çıkarılması ile model hiyerarşisi bozulmakta ve model gerçek faktörler açısından nihai eşitliği vermemektedir. Bu yüzden bağımsız değişkenin modelden çıkarılması uygun görülmemiştir.

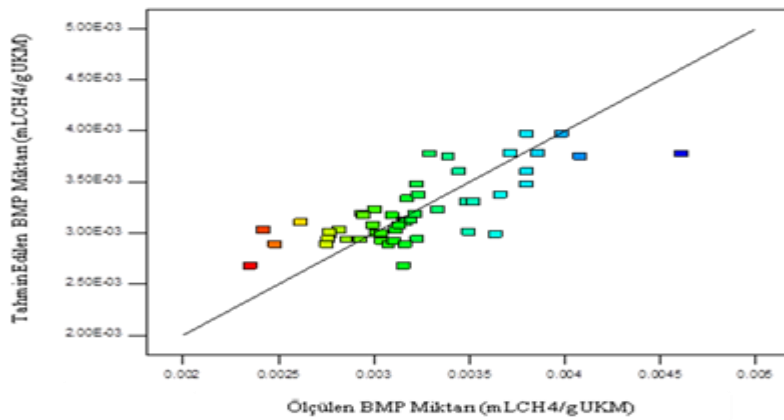
Önemli uyum eksikliği tekrar edilen deneylerin ortalama sonuçları arasındaki değişimin design noktalarının tahmin edilen değerlerinin değişiminden az olması anlamına gelmektedir (Stat Teaser, News from Stat-Ease, Inc. 2004). Uyum eksikliği değerinin $p > 0.1$ olması gerekmektedir. BMP modeli için regresyon katsayısı (R^2) orta düzeyde 0,5728 hesaplanmış ve model uyum eksikliği değeri ise $p > 0,1$ koşuluna uygun olarak 0,8143 tespit edilmiştir. Design alanında modele olan güven regresyon katsayısı ve uyum eksikliği ile sağlanmış olmasına rağmen validasyon deneyi ile desteklenmiştir.

Design Expert programı tarafından önerilen modifiye modele ait kodlu ve gerçek değerli model eşitlikleri sırasıyla Eşitlik 4.8 ve Eşitlik 4.9'da verilmiştir.

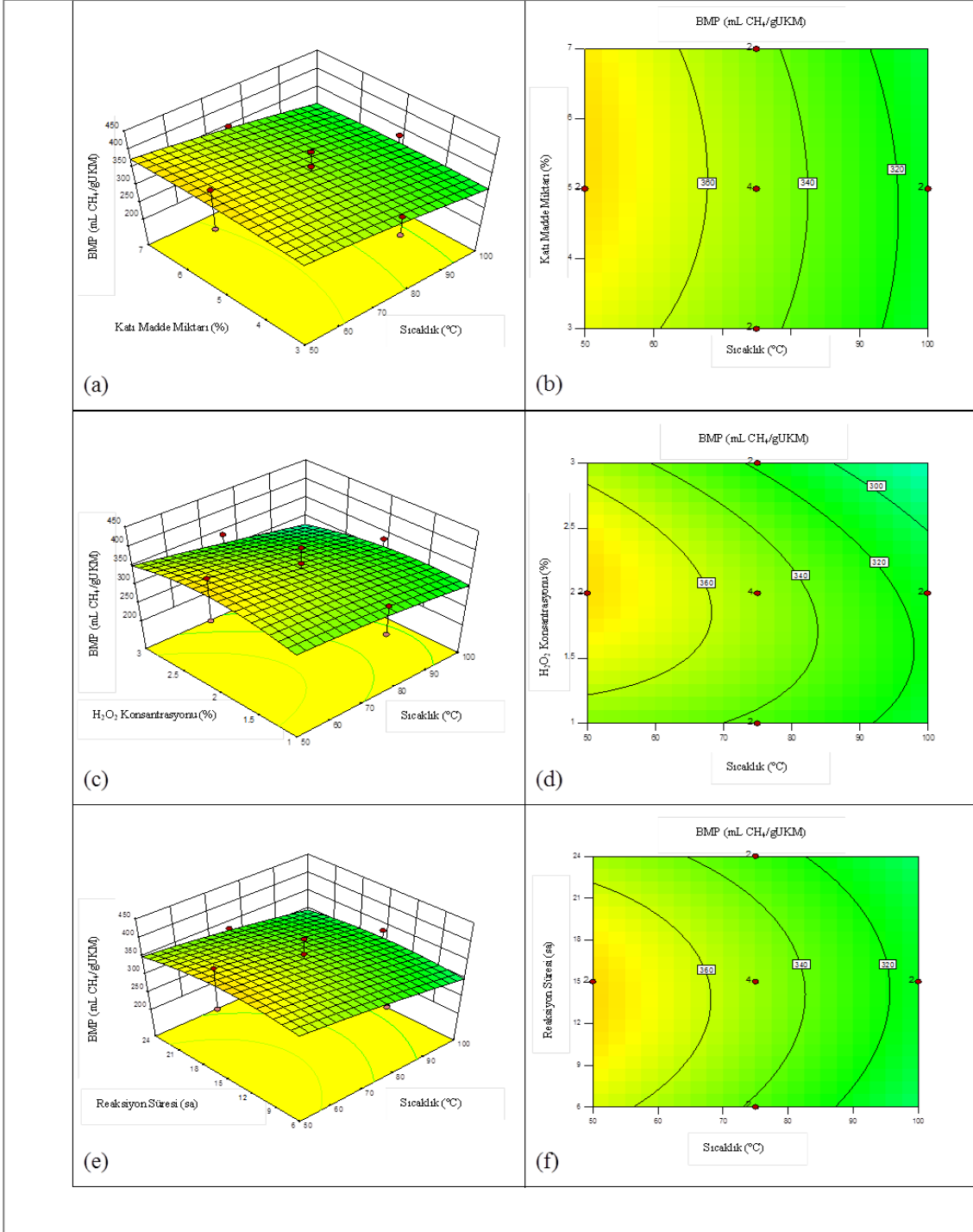
$$1/(BMP) = + 4,20476E^{-003} - 1,31145E^{-005} * \text{Sıcaklık} - 4,36888E^{-005} * \text{Katı madde miktarı} - 9,28724E^{-004} * \text{H}_2\text{O}_2 \text{ Konsantrasyonu} - 4,17111E^{-005} * \text{Reaksiyon süresi} + 4,08924E^{-007} * \text{Sıcaklık} * \text{Katı madde miktarı} + 3,96470E^{-006} * \text{Sıcaklık} * \text{H}_2\text{O}_2 \text{ Konsantrasyonu} - 8,50445E^{-008} * \text{Sıcaklık} * \text{Reaksiyon süresi} - 3,64937E^{-005} * \text{Katı madde miktarı} * \text{H}_2\text{O}_2 \text{ Konsantrasyonu} - 2,27112E^{-006} * \text{Katı madde miktarı} * \text{Reaksiyon süresi} + 4,32086E^{-006} * \text{H}_2\text{O}_2 \text{ Konsantrasyonu} * \text{Reaksiyon süresi} + 1,02675E^{-007} * \text{Sıcaklık}^2 + 1,19229E^{-005} * \text{Katı madde miktarı}^2 + 2,09008E^{-004} * \text{H}_2\text{O}_2 \text{ Konsantrasyonu}^2 + 1,83088E^{-006} * \text{Reaksiyon süresi}^2 \dots \dots \dots (4.8)$$

$$1/(BMP) = + 2,890E^{-003} + 2,746E^{-004} * A - 1,689E^{-006} * B + 8,700E^{-005} * C + 3,711E^{-005} * D + 2,045E^{-005} * AB + 9,912E^{-005} * AC - 1,914E^{-005} * AD - 7,299E^{-005} * BC - 4,088E^{-005} * BD + 3,889E^{-005} * CD + 6,417E^{-005} * A^2 + 4,769E^{-005} * B^2 + 2,090E^{-004} * C^2 + 1,483E^{-004} * D^2 \dots \dots \dots (4.9)$$

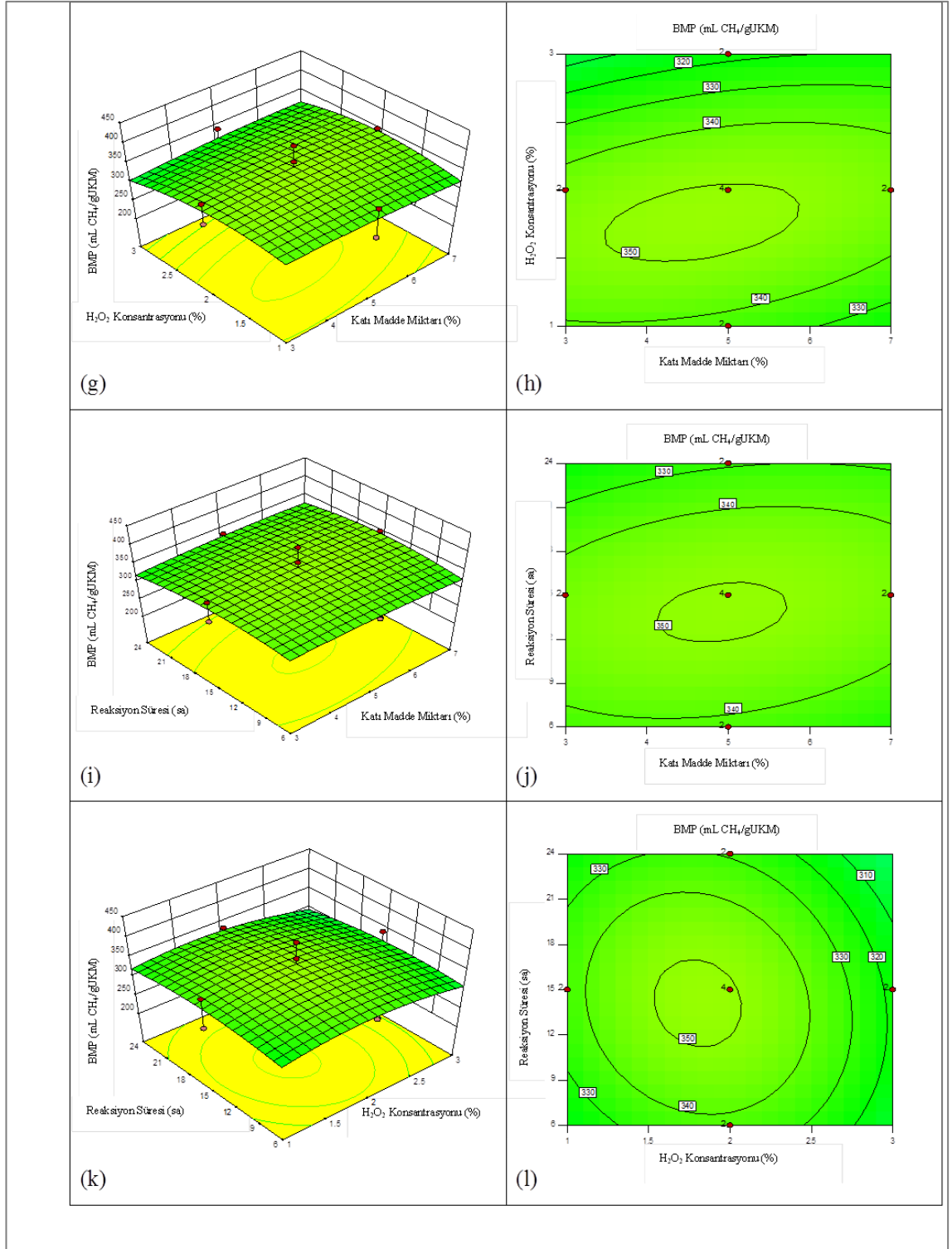
Eşitlik 4.8'de önerilen model eşitliği kullanılarak hesaplanan teorik sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı Şekil 4.16'da verilmiştir. BMP miktarına ait teorik ve gözlenen değerler Şekil 4.16'dan görüleceği üzere lineer doğrunun etrafında ve özellikle orta bölgede dağılım göstermektedir. Bu dağılım, deneysel veriler ile modelden elde edilen verilerin orta bölgede uyumlu olabileceğini göstermektedir. Cevap değişkeni BMP miktarı için reaksiyon süresi, katı madde konsantrasyonu, H_2O_2 konsantrasyonu ve sıcaklık değişimlerini inceleyen cevap yüzey grafikleri ve kontur grafikleri Şekil 4.17'de verilmiştir.



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



Şekil 4.17. BMP cevap yüzey grafikleri ve kontur grafikleri; (a): Katı madde miktarı (%) ve sıcaklık (°C) cevap yüzey grafiği (CYG). (b): Katı madde miktarı (%) ve sıcaklık (°C) kontur grafiği (KG). (c): H₂O₂ kons. (%) ve sıcaklık (°C) CYG. (d): H₂O₂ kons. (%) ve sıcaklık (°C) KG. (e): Reaksiyon süresi (sa) ve sıcaklık (°C) CYG. (f): Reaksiyon süresi (sa) ve sıcaklık (°C) KG.



Şekil 4.17. (devamı); (g): H₂O₂ kons. (%) ve katı madde miktarı (%) CYG. (h) H₂O₂ kons. (%) ve katı madde miktarı (%) KG. (i): Reaksiyon süresi (sa) ve katı madde miktarı (%) CYG. (j): Reaksiyon süresi (sa) ve katı madde miktarı (%) KG. (k): Reaksiyon Süresi (sa) ve H₂O₂ kons. (%) CYG. (l): Reaksiyon Süresi (sa) ve H₂O₂ kons. (%) KG.

Ŗekil 4.17 (a)'da cevap deęiŖkeni BMP'nin (%2 H₂O₂ konsantrasyonu ve 15 saat reaksiyon süresinde) reaksiyon sıcaklığı ve katı madde miktarı ile deęiŖimini açıklayan CY grafiği verilmiŖtir. Ŗekil 4.17 (a)'dan göröleceği üzere %7 katı madde miktarında 50°C sıcaklıkta BMP miktarının en yüksek olduğu gözlenirken, sıcaklığın arttırılmasıyla BMP miktarında düşüŖ olduğu ve en yüksek sıcaklık 100°C'de BMP miktarının en düşük değere ulaŖtıęı gözlenmiŖtir. Sıcaklığın 50°C'de tutularak katı madde miktarının arttırılmasıyla BMP miktarında artış olduğu tespit edilmiŖtir. Sonuç olarak düşük reaksiyon sıcaklığında BMP miktarında artış olduğu saptanmıŖtır. Ŗekil 4.17 (b)'de verilen kontur grafiğinden; en yüksek BMP değerinin (360 mL CH₄/gUKM), düşük reaksiyon sıcaklığı (50°C) ve %7 katı madde miktarının uygulandığı bölgede elde edilebildiği görölmektedir. Grafikten anlaŖıldıęı üzere reaksiyon sıcaklığının BMP üretimi üzerine etkisi yüksektir ve minimum reaksiyon sıcaklığında maksimum sonuca ulaŖılmaktadır.

Ŗekil 4.17 (c)'de cevap deęiŖkeni BMP'nin (%5 katı madde miktarı ve 15 saat reaksiyon süresinde) reaksiyon sıcaklığı ve H₂O₂ konsantrasyonu ile deęiŖimini açıklayan CY grafiği verilmiŖtir. Ŗekil 4.17 (c)'den göröleceği üzere H₂O₂ konsantrasyonunun sabit tutularak reaksiyon sıcaklığının arttırılmasıyla BMP miktarında düşüŖ olduğu tespit edilmiŖtir. Reaksiyon sıcaklığının 50-75°C aralığında sabit tutulup H₂O₂ konsantrasyonunun arttırılması ile BMP miktarının arttığı ve reaksiyon sıcaklığının artırılması ile (80-100°C aralığında) BMP miktarının azaldığı tespit edilmiŖtir. Yüksek reaksiyon sıcaklığının ve maksimum H₂O₂ konsantrasyonunun BMP üzerine olumsuz etkisi olduğu belirlenmiŖtir. Ŗekil 4.17 (d)'de verilen kontur grafiğinde; en yüksek BMP değerinin (360 mL CH₄/gUKM), düşük sıcaklık (50°C) ve %2 H₂O₂ konsantrasyonunun uygulandığı bölgede elde edilebildiği görölmektedir.

Ŗekil 4.17 (e)'de cevap deęiŖkeni BMP miktarının (%5 katı madde miktarı ve %2 H₂O₂ konsantrasyonunda) reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi ile deęiŖimini açıklayan CY grafiği verilmiŖtir. Ŗekil 4.17 (e)'den göröleceği üzere yüksek reaksiyon sıcaklığı BMP miktarının azalmasına neden olmaktadır. Ŗekil 4.17 (f)'de verilen kontur grafiğinden en yüksek BMP değerinin (360 mL CH₄/gUKM), 50°C reaksiyon sıcaklığı ve 24 saat reaksiyon süresinin uygulandığı bölgede elde edilebildiği görölmektedir. Ŗekil (e) ve (f)'den reaksiyon sıcaklığının arttırılmasının BMP üzerine etkisinin olumsuz olduğu görölmektedir.

Ŗekil 4.17 (g)'de cevap deęiŖkeni BMP'nin (75°C reaksiyon sıcaklığında ve 15 saat reaksiyon süresinde) katı madde miktarı ve H₂O₂ konsantrasyonu ile deęiŖimini açıklayan CY grafiği verilmiŖtir. Ŗekil 4.17 (g)'den göröleceği üzere maksimum H₂O₂ konsantrasyonu ve maksimum katı madde miktarının BMP miktarını çok az düşürdüğü, H₂O₂ konsantrasyonu ve katı madde konsantrasyonunun ortalama değerlerde tutulmasıyla en yüksek BMP miktarına ulaŖıldıęı görölmektedir. Ŗekil 4.17 (h)'de verilen kontur grafiğinden en yüksek BMP değerinin (350 mL CH₄/gUKM), %3,5-5,5 katı madde miktarı ve %1-2 H₂O₂ konsantrasyonunun uygulandığı bölgede elde edildiği görölmektedir. Ön arıtımda katı madde miktarı ve H₂O₂ konsantrasyonunun birlikte etkisinin BMP üzerinde olumsuz etki yarattığı görölmektedir.

Ŗekil 4.17 (i)'de cevap deęiŖkeni BMP'nin (75°C reaksiyon sıcaklığında ve %2 H₂O₂ konsantrasyonunda) katı madde miktarı ve reaksiyon süresi ile deęiŖimini açıklayan CY grafiği verilmiŖtir. Ŗekil 4.17 (i)'den göröleceği üzere yüksek katı madde

miktarının ve maksimum reaksiyon süresininin BMP miktarına etkisinin çok az olduğu ve ortalama koşullarda BMP değerinin en yüksek değerinde olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.17 (j)'de verilen kontur grafiğinden en yüksek BMP değerinin (350 mL CH₄/gUKM) %4-5 katı madde miktarı ve 12-15 saat reaksiyon süresinin uygulandığı bölgede elde edildiği görülmektedir.

Şekil 4.17 (k)'da cevap değişkeni BMP'nin (75°C reaksiyon sıcaklığı ve %5 katı madde konsantrasyonunda) H₂O₂ konsantrasyonu ve reaksiyon süresi ile değişimini açıklayan CY grafiği verilmiştir. Şekil 4.17 (k)'dan görüleceği üzere H₂O₂ konsantrasyonu ve reaksiyon süresininin birlikte artırılması BMP miktarını düşürmüştür. Reaksiyon süresi ve H₂O₂ konsantrasyonunun ortalama değerleriyle maksimum BMP üretimi sağlanmaktadır. Şekil 4.17 (l)'de verilen kontur grafiği incelendiğinde en yüksek BMP'nin (350 mL CH₄/gUKM), %1,5-2 H₂O₂ konsantrasyonu ve 12-15 saat reaksiyon süresi uygulanan bölgede elde edildiği görülmektedir.

Genel olarak cevap yüzey ve kontur grafiklerine bakıldığında reaksiyon sıcaklığının minimum ve diğer bağımsız değişkenler katı madde miktarı, H₂O₂ konsantrasyonu ve reaksiyon süresininin ortalama değerlerde tutulmasıyla en yüksek BMP miktarlarına ulaşıldığı görülmektedir.

4.4. Alkali H₂O₂ Ön Arıtma Optimizasyon ve Validasyon Sonuçları

Sera atıklarına uygulanan alkali H₂O₂ ön arıtma yönteminin optimizasyonunda elde edilen modeller kullanılmış ve optimizasyon Design Expert® 9.0.0 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 alkali H₂O₂ ön arıtımında etkili olduğu düşünülen reaksiyon sıcaklığı, H₂O₂ konsantrasyonu, reaksiyon süresi ve katı madde miktarı bağımsız değişkenlerinin, çKOİ ve çŞeker konsantrasyonları ile lignin ve 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 reaksiyon sıcaklığı, H₂O₂ konsantrasyonu, reaksiyon süresi minimize, katı madde miktarı ise maksimize edilmiştir (Çizelge 4.12). İkinci yaklaşımda, maksimum BMP üretilebilmesi için bağımsız değişkenlerden reaksiyon sıcaklığı minimize edilmiş, katı madde miktarı, H₂O₂ konsantrasyonu ve reaksiyon süresi optimizasyon amacıyla kullanılan değer aralığında bırakılmıştır (Çizelge 4.13). Her iki optimizasyonda bağımlı değişken BMP'nin maksimum olması tercih edilmiştir. Design Expert programı tarafından BMP'nin maliyet ve maksimum üretim optimizasyonu için optimizasyonda kullanılan koşullar ve önerilen optimizasyon çözüm sonuçları sırasıyla Çizelge 4.12 ve Çizelge 4.13'de verilmiştir.

Çizelge 4.12. Maliyet açısından ekonomik ve maksimum BMP üretimi optimizasyonunda kullanılan şartlar ve optimizasyon sonucu

No	T°C	KM (%)	H ₂ O ₂ Kons. (%)	Reak. Süresi (saat)	çŞeker (mgŞeker/gUKM)	çKOİ (mgKOİ/gUKM)	BMP (mL CH ₄ / gUKM)	Lignin (%)	Tercih Oranı	BMP (mL CH ₄ / gUKM)
1	Min +++	Max +++	Min +++	Min +++	Max +++	Aralık	Max +++	Aralık	0,728	318,57
2	Min +++++	Max +++++	Min +++	Min +++	Max +++	Aralık	Max +++	Aralık	0,771	318,57
3	Min +++++	Max +++++	Min +++++	Min +++	Max +++	Aralık	Max +++	Aralık	0,788	318,57
4	Min +++++	Max +++++	Min +++++	Min +++++	Max +++	Aralık	Max +++	Aralık	0,802	318,57
5	Min +++++	Max +++++	Min +++++	Min +++++	Max +	Aralık	Max +	Aralık	0,917	318,57

T°C	KM (%)	H ₂ O ₂ Kons. (%)	Reak. Süresi (saat)	çŞeker (mgŞeker/gUKM)	çKOİ (mgKOİ/gUKM)	BMP (mL CH ₄ / gUKM)	Lignin (%)	Tercih Oranı
50°C	%7	%1	6	102,13	296,35	318,57	%28,70	0,917

Çizelge 4.13. Maksimum BMP üretimi optimizasyonunda kullanılan şartlar ve optimizasyon sonucu

No	T°C	KM (%)	H ₂ O ₂ Kons. (%)	Reak. Süresi (saat)	çŞeker (mgŞeker/gUKM)	çKOİ (mgKOİ/gUKM)	BMP (mL CH ₄ / gUKM)	Lignin (%)	Tercih Oranı	BMP (mL CH ₄ / gUKM)
1	Aralık	Max +++	Aralık	Aralık	Aralık	Aralık	Max +++	Aralık	0,875	376,26
2	Aralık	Max +++++	Aralık	Aralık	Aralık	Aralık	Max +++++	Aralık	0,875	376,26
3	Min +++	Max +++++	Aralık	Aralık	Aralık	Aralık	Max +++++	Aralık	0,902	376,26
4	Min +++++	Max +++++	Aralık	Aralık	Aralık	Aralık	Max +++++	Aralık	0,915	376,26
5	Min +++++	Aralık	Aralık	Aralık	Aralık	Aralık	Max +++++	Aralık	0,885	379,85

T°C	KM (%)	H ₂ O ₂ Kons. (%)	Reak. Süresi (saat)	çŞeker (mgŞeker/gUKM)	çKOİ (mgKOİ/gUKM)	BMP (mL CH ₄ / gUKM)	Lignin (%)	Tercih Oranı
50°C	%5,6	%2,1	13,5	48,56	262,55	379,85	%37,63	0,885

Elde edilen sonuçların güvenilirliğinin tespiti amacıyla çözümlene sonucunda ulaşılan optimum değerlerin validasyon deneyleri yapılmıştır. Validasyon deneyi, optimizasyonda önerilen ön arıtma koşullarında deneylerin tekrar yapılması olarak tanımlanmaktadır. Validasyon deneylerinin yapılmasında amaç optimizasyon çözümleri 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 4.14 ve Çizelge 4.15’de sunulmuştur.

Çizelge 4.14. Maliyet açısından ekonomik ve maksimum BMP üretimi amacıyla alkali H₂O₂ ön arıtma prosesi optimizasyon çözümlerine ait validasyon deney sonuçları

T°C	KM (%)	H ₂ O ₂ Kons. (%)	Reak. Süresi (saat)	çŞeker (mgŞeker/gUKM)	çKOİ (mgKOİ/gUKM)	BMP (mL CH ₄ /gUKM)	Lignin (%)
50°C	%7	%1	6	106,90	290,30	309	%28,10

Çizelge 4.15. Maksimum BMP üretimi amacıyla alkali H₂O₂ ön arıtma prosesi optimizasyon çözümlerine ait validasyon deney sonuçları

T°C	KM (%)	H ₂ O ₂ Kons. (%)	Reak. Süresi (saat)	çŞeker (mgŞeker/gUKM)	çKOİ (mgKOİ/gUKM)	BMP (mL CH ₄ /gUKM)	Lignin (%)
50°C	%5,6	%2,1	13,5	47,30	256,90	328	%34,90

Maliyet açısından ekonomik ve maksimum BMP üretimi amacıyla yapılan alkali H₂O₂ ön arıtma prosesinin optimizasyon çözümleri için model tarafından tahmin edilen çŞeker, çKOİ, BMP ve lignin değerleri sırasıyla 102,13 mgŞeker/gUKM, 296,35 mgKOİ/gUKM, 318,57 mLCH₄/gUKM ve %28,70 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.12). Validasyon deneyi sonucunda ise çŞeker değeri Çizelge 4.14’den de görüleceği üzere 106,90 mgŞeker/gUKM olarak bulunmuştur. Tahmin edilen ve ölçülen çŞeker değeri arasındaki hata yüzdesi %4,30’dır. Aynı şekilde validasyon deneyi sonucunda çKOİ değeri 290,30 mgKOİ/gUKM olarak tespit edilmiş ve tahmin edilen ve ölçülen çKOİ değeri arasındaki hata yüzdesi ise %2,04 olarak tespit edilmiştir. Ayrıca validasyon deneyi sonucunda BMP ve lignin değerleri sırasıyla 309 mLCH₄/gUKM ve %28,10 olarak ölçölmüş, tahmin edilen ve ölçölen değerler arasındaki hata yüzdesi ise sırasıyla %3,00 ve %2,09 olarak tespit edilmiştir. Sonuç olarak bağımlı değişkenlerin model tarafından tahmin edilen ve validasyon deneyi sonucunda ölçölen değerleri arasındaki hata yüzdesinin %5’in altında olduğu görölmektedir. Maliyet açısından ekonomik ve maksimum BMP üretimi optimizasyonu için uygulanan modelin dizayn alanında güvenle kullanılabilir özellikte olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca validasyon deneyi sonucunda elde edilen BMP değerleriyle (309 mLCH₄/gUKM) ham numunenin BMP değerine göre %79,15 artış sağlanmıştır.

Çizelge 4.13’de maksimum BMP üretimi amacıyla yapılan alkali H₂O₂ ön arıtma prosesinin optimizasyon çözümleri için model tarafından tahmin edilen çŞeker, çKOİ, BMP ve lignin değerleri sırasıyla 48,556 mgŞeker/gUKM, 262,55 mgKOİ/gUKM, 379,85 mLCH₄/gUKM ve %37,63 olarak hesaplanmıştır. Validasyon deneyi sonucunda çŞeker ve çKOİ değerleri sırasıyla 47,30 mgŞeker/gUKM ve 256,90 mgKOİ/gUKM

olarak bulunmuştur. Tahmin edilen ve ölçülen çŞeker ve çKOİ değerlerinin hata yüzdeleri sırasıyla %2,60 ve %2,15 olarak tespit edilmiştir. Aynı şekilde validasyon deney sonucunda lignin değeri %34,9 olarak tespit edilmiş ve tahmin edilen ve ölçülen lignin (%) değerinin hata yüzdesi %7,25 olarak tespit edilmiştir. Sonuçlara bakıldığında çŞeker ve çKOİ değerlerinin hata yüzdelerinin %5 in altında olduğu, lignin değerinin de %5'den bir miktar yüksek olduğu görülmüş ve modelin dizayn alanında kullanılabilir olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca validasyon deneyi sonucunda BMP değeri 328 (mLCH₄/gUKM) olarak ölçülmüştür. Model tarafından tahmin edilen ve deney sonucunda ölçülen değer arasındaki hata yüzdesi ise %13,65'dir. Ölçülen BMP değerinin hata yüzdesi maliyet optimizasyonundaki yüzdeye göre yüksek çıksa da yüzde oranının kabul edilebilir ve modelin kullanılabilir olduğu düşünülmektedir. Ayrıca uygulanan validasyon deneyi sonucunda ham numuneye göre BMP miktarında %89,86 oranında artış olduğu tespit edilmiştir.

Alkali H₂O₂ ön arıtma MKT denemeleri sonucunda yüksek sıcaklığın çŞeker ve çKOİ konsantrasyonunu arttırdığı ancak bunun BMP miktarına olumsuz yansıdığı, çŞekerlerin parçalanması sonucunda inhibitörlerin artışının BMP miktarını düşürdüğü tespit edilmiştir. Ön arıtma prosesi optimizasyonunda düşük sıcaklık çözüm önerisi program tarafından sunulmuştur. Uygulanan validasyon deneylerinde düşük sıcaklıkta deneyler uygulanmış ve modelin tahmin ettiği değerlere yakın sonuçlar bulunmuştur. Sonuç olarak ölçülen değerler maliyet ve maksimum BMP optimizasyonu için uygulanan modellerin güvenilir ve kullanılabilir olduğunu göstermektedir.

4.5. Ön Arıtma Sonrasında Elde Edilen Katı Faz Karakteristiği

Lignoselülozik kökenli sera atıklarına uygulanan alkali H₂O₂ ön arıtma sonrasında ham numune ve ön arıtımla muamele edilmiş numunelerin katı faz karakteristiği incelenmiştir. Ham numune ve alkali H₂O₂ ön arıtma sonrasında elde edilen lignoselülozik materyaldeki yüzey özelliklerinin değişimi taramalı elektron mikroskop (TEM), bağ karakterizasyonunun değişimi Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) ve atık numunedeki selüloz, hemiselüloz, lignin ve çözünür fraksiyon değişimi Van Soest yöntemi kullanılarak incelenmiştir.

4.5.1. Ön arıtma sonrasında elde edilen katı faz FTIR sonuçları

Alkali H₂O₂ ön arıtmanın lignoselülozik materyal yüzeyi üzerindeki etkilerinin incelenmesi amacıyla ham numune ve ön arıtımla muamele edilmiş numuneler bağ karakterizasyonunun değişimi FTIR ile incelenmiştir. Ham numune (1), ön arıtma sonrası maksimum BMP değeri elde edilen proses koşulunda (%5 KM atık konsantrasyonu, %2 H₂O₂ konsantrasyonu, 50°C reaksiyon sıcaklığı, 15 saat reaksiyon süresi) muamele edilen numune (2), maliyet açısından ekonomik ve maksimum BMP üretimi amacıyla yapılan optimizasyon koşulunda (%7 KM atık konsantrasyonu, %1 H₂O₂ konsantrasyonu, 50°C reaksiyon sıcaklığı, 6 saat reaksiyon süresi) muamele edilen numune (3), maksimum BMP üretimi amacıyla yapılan optimizasyon koşulunda (%5,6 KM atık konsantrasyonu, %2,1 H₂O₂ konsantrasyonu, 50°C reaksiyon sıcaklığı, 13,5 saat reaksiyon süresi) muamele edilen numune (4) ve ön arıtma sonrası maksimum çKOİ ile çŞeker elde edilen proses koşulunda (%3 KM atık konsantrasyonu, %3 H₂O₂ konsantrasyonu, 100°C reaksiyon sıcaklığı, 24 saat reaksiyon süresi) muamele edilen numunenin (5) FTIR spektrumları Şekil 4.18'de verilmiştir. Ayrıca, Şekil 4.18'de

verilmiŖ olan 2, 3, 4 ve 5 numaralı numune spektrumlarının ham numune spektrumu ile yapılan karŖılaŖtırmaları Çizelge 4.16'da sunulmuŖtur.

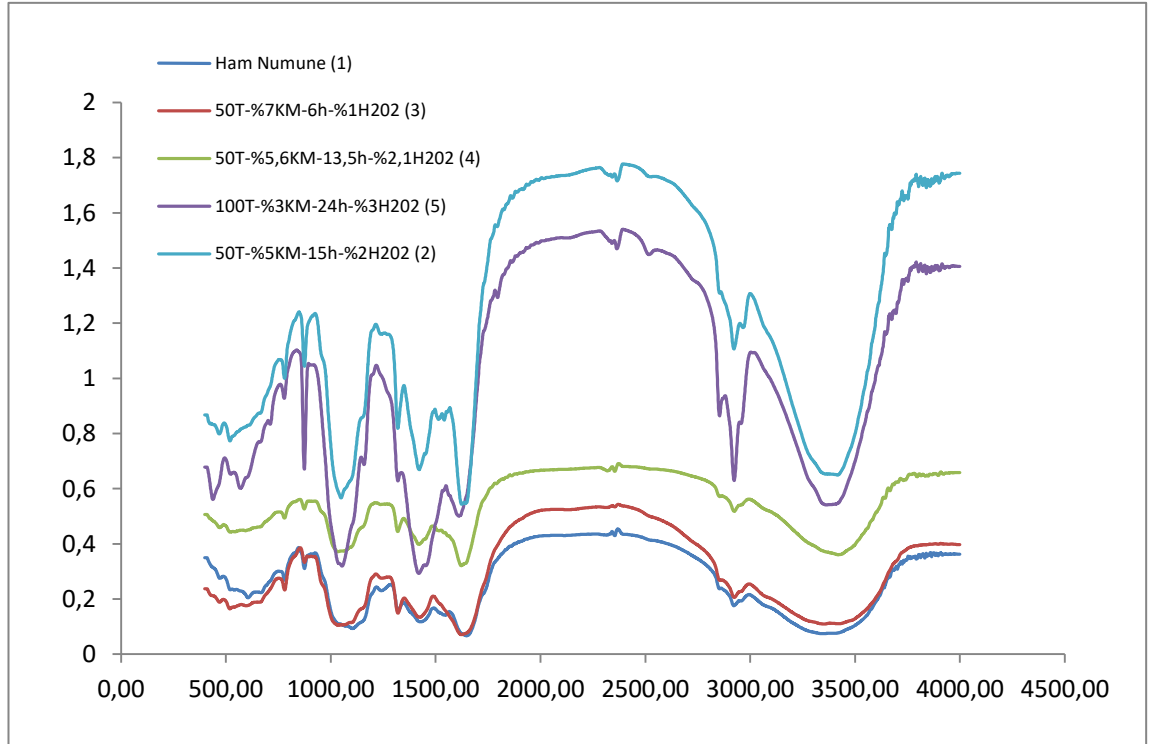
Oksijen-Hidrojen (OH) bağlarının gerilmesi, bağların düzlem dıŖına doğru eğilmesini ifade eden sinyal 665-705 cm^{-1} bölgesinde gözlenmektedir (Koutsianitis vd 2015). Ŗekil 4.18'den görüleceği üzere, 665-705 cm^{-1} bölgesinde OH bağlarının gerilmesinden ötürü bir dalgalanma gözlenmektedir. 895-900 cm^{-1} aralığında görülen geniŖ bant β glikosidik bağları ifade etmektedir ve bu aralıklarda piklerin oluŖtuęu gözlenmiŖtir (Sun vd 2015, Qing vd 2016). Sun vd (2015) ve Fang vd (1999), 1050 cm^{-1} dalga boyunda selüloz, hemiselüloz, lignin arasındaki C-O bağ gerilmesinin gözlendiğini bildirmiŖtir. Ŗekil 4.18'den görüleceği üzere, bu dalga boylarında ham numuneye göre %5 KM atık konsantrasyonu, 15 saat reaksiyon süresi, %2 H_2O_2 konsantrasyonu, 50°C reaksiyon sıcaklığı ön arıtma koŖulunda muamele edilen numunede ön arıtma etkisi fazla (+++++), %7 KM atık konsantrasyonu, 6 saat reaksiyon süresi, %1 H_2O_2 konsantrasyonu, 50°C reaksiyon sıcaklığı ön arıtma koŖulunda muamele edilen numunede ön arıtma etkisinin daha az (+) olduğu gözlenmiŖtir.

Koutsianitis vd (2015), 1150 cm^{-1} dalga boyunun quaiacyl halkadaki aromatik C-H gerilmesini (lignin) ifade ettiğini belirtmiŖtir. Bu dalga boyunda numunelerdeki küçük sinyallerin ligninin yapısındaki C-H quaiacyl halkasından kaynaklandığı düşünölmektedir. Bununla birlikte, 1270 cm^{-1} dalga boyundaki gerilmenin quaiacyl aromatik halkadaki C-O gerilmesinden (lignin) kaynaklandığı bildirilmiŖtir (Koutsianitis vd 2015). Bu dalga boyunda ham numuneye göre belirgin pikler en etkili olduğu düşünölen %3 KM atık konsantrasyonu, 24 saat reaksiyon süresi, %3 H_2O_2 konsantrasyonu, 100°C reaksiyon sıcaklığı ön arıtma koŖulunda muamele edilen numunede gözlenmiŖtir.

Ŗekil 4.18'den görüleceği üzere 1600 cm^{-1} dalga boyunda belirgin pikler olduğu gözlenmiŖ olup Koutsianitis vd (2015), Gabhane vd (2015), Lin vd (2015) ve Yue vd (2015) 1510-1600 cm^{-1} dalga boyunun lignindeki aromatik halkaların (quaiacyl ve syringyl bağları) titreŖimi ile alakalı olduğunu belirtmiŖlerdir. Maliyet açısından ekonomik ve maksimum BMP üretimi amacıyla yapılan alkali H_2O_2 ön arıtma prosesi (%7 KM atık konsantrasyonu, %1 H_2O_2 konsantrasyonu, 50°C reaksiyon süresi ve 6 saat reaksiyon süresi) ile muamele edilen numunenin (3) ham numune ile yakın sonuçlar verdiği gözlenmiŖtir. FTIR analizinde 1600 cm^{-1} dalga boyunda maksimum pik elde edilen numune ise ön arıtma sonrası maksimum BMP değeri elde edilen proses koŖulunda (% 5 KM atık konsantrasyonu, %2 H_2O_2 konsantrasyonu, 50°C reaksiyon süresi ve 15 saat reaksiyon süresi) muamele edilen numune (2) olduğu tespit edilmiŖtir. Ham numuneye yakın çıkan ön arıtma prosesiyle (%7 KM atık konsantrasyonu, %1 H_2O_2 konsantrasyonu, 50°C reaksiyon süresi ve 6 saat reaksiyon süresi) maksimum pik elde edilen ön arıtma prosesi (% 5 KM atık konsantrasyonu, %2 H_2O_2 konsantrasyonu, 50°C reaksiyon süresi ve 15 saat reaksiyon süresi) karŖılaŖtırıldıęında reaksiyon süresi, katı madde miktarı ve H_2O_2 konsantrasyonunun farklı değerlerde olduğu görölmektedir. (%7 KM atık konsantrasyonu, %1 H_2O_2 konsantrasyonu, 50°C reaksiyon süresi ve 6 saat reaksiyon süresi) koŖullarında muamele edilen ve minimum pik elde edilen numuneye bakıldığında maksimum katı madde konsantrasyonunda alıŖıldıęı buna karŖın reaksiyon süresi ve H_2O_2 konsantrasyonunun minimumda olduğu görölmektedir. Bu nedenle lignoselülozik materyaldeki ligninin parçalanarak ortamda toksik etki

oluşturması ve pik değerinin düşük kalmasına neden olduğu düşünülmektedir. FTIR analizinde 3400 cm^{-1} dalga boyunda belirgin pikler gözlenmiş olup Sun vd (2015) bu dalga boylarının molekül içi hidrojen bağları olduğu ifade etmiştir.

Çizelge 4.16'da çeşitli dalga boylarında ham numuneye göre numunelerde meydana gelen değişimler karşılaştırılmıştır. Çizelge 4.16'dan görüleceği üzere en fazla deformasyonun 2 ve 5 numaralı numunelerde gözleendiği, en az deformasyonun ise 3 ve 4 numaralı numunelerde gözleendiği tespit edilmiştir. Alkali hidrojen peroksit (AHP) ön arıtma ile muamele edilen numunelerin FTIR spektrumları literatürden elde edilen FTIR spektrum dalga boyları ile karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma sonucunda dalga boylarında düşük düzeyde kaymalar görülmekle birlikte, çıkan piklerin mevcut literatürle tutarlı olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.18. Ham sera atığı ve alkali hidrojen peroksit ön arıtım ile muamele edilen sera atıklarının FTIR spektrum sonuçları

Çizelge 4.16. FTIR spektrumlarının ham numune ile karşılaştırılması

Dalga Boyu (cm ⁻¹)	İlgili Bölge	2	3	4	5
895-900	β glukosidik bağlar (Sun vd 2015, Qıng vd 2016)	+++++	+	++	++++
1050	Selüloz, hemiselüloz, lignin arasındaki C-O bağ gerilmesi (Sun vd 2015, Fang vd 1999)	+++++	+	+++	++
1270	Quaiacyl aromatik halkadaki C-O gerilmesi (lignin) (Sun vd 2015, Koutsianitis vd 2015)	+++	++	+	+++++
1430-1460	Lignin yapısındaki C-H deformasyonu ile aromatik iskelet titreşimi (Gabhane vd 2015, Koutsianitis vd 2015)	++++	+++	++	+++++
1510-1600	Lignindeki aromatik halkaların (quaiacyl ve syringyl bağları) titreşimi (Koutsianitis vd 2015, Gabhane vd 2015, Lin vd 2015, Yue vd 2015)	+++++	+	++++	+++
2920-2925	CH ₂ ve CH ₃ gruplarındaki C-H titreşimi (Sun vd 2015, Koutsianitis vd 2015)	+++	++	+	+++++
3420	Molekül içi hidrojen bağları (Sun vd 2015)	++++	+++	++	+++++
3446	Selülozdaki hidrojen bağlarının O-H gerilmesi (Ma vd 2015, Koutsianitis vd 2015)	+++	+	++	++++

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

4.5.2. Ön arıtma sonrasında elde edilen katı faz Van Soest sonuçları

Sera atıklarına uygulanan alkali H₂O₂ ön arıtmanın Van Soest fraksiyonlarındaki etkilerinin belirlenmesi amacıyla ham numune ve ön arıtımla muamele edilmiş numunelerin Van Soest fraksiyon analizleri yapılmıştır. Ham numune (1), ön arıtma sonrası maksimum BMP değeri elde edilen proses koşulunda (%5 KM atık konsantrasyonu, %2 H₂O₂ konsantrasyonu, 50°C reaksiyon sıcaklığı, 15 saat reaksiyon süresi) muamele edilen numune (2), maliyet açısından ekonomik ve maksimum BMP üretimi amacıyla yapılan optimizasyon koşulunda (%7 KM atık konsantrasyonu, %1 H₂O₂ konsantrasyonu, 50°C reaksiyon sıcaklığı, 6 saat reaksiyon süresi) muamele edilen numune (3), maksimum BMP üretimi amacıyla yapılan optimizasyon koşulunda (%5,6 KM atık konsantrasyonu, %2,1 H₂O₂ konsantrasyonu, 50°C reaksiyon sıcaklığı, 13,5 saat reaksiyon süresi) muamele edilen numune (4) ve ön arıtma sonrası maksimum çKOİ ile çŞeker elde edilen proses koşulunda (%3 KM atık konsantrasyonu, %3 H₂O₂ konsantrasyonu, 100°C reaksiyon sıcaklığı, 24 saat reaksiyon süresi) muamele edilen numunenin (5) Van Soest analiz sonuçları Şekil 4.19'da verilmiştir. Şekil 4.19'dan görüleceği üzere 2, 3, 4 ve 5 numaralı numunelerde çözünür fraksiyon, ham numune çözünür madde fraksiyonuna (%53,88) göre azalmış ve sırasıyla %41,37, %42,75, %48,34 ve %52,02 olarak tespit edilmiştir. Ham numune ile karşılaştırıldığında 2, 4 ve 5 numaralı numunelerde hemiselüloz miktarı azalma gösterirken 3 numaralı numunede önemli bir değişim gözlenmemiştir.

Song vd (2012), pirinç samanına uyguladıkları H₂O₂ ön arıtma (%1-%2-%3-%4 H₂O₂, sıvı:katı karışım oranı 3:1, 25°C) sonucunda % 28,14 olan hemiselüloz miktarının değişen H₂O₂ konsantrasyonuna göre sırasıyla %23,77, %19,54, %13,19 ve %11,19'a düştüğünü belirtmiştir.

Sun vd (2015), farklı lignoselülozik atıkların alkali H_2O_2 ön arıtma (%2 H_2O_2 , %10KM, 35°C) uygulaması sonrasında yapılarındaki değişimleri Van Soest fraksiyon analizi ile incelemişlerdir. Lignoselülozik kökenli buğday sapı, pirinç sapı ve kolza sapında hemiselüloz miktarlarında sırasıyla %5,71, %3,40 ve %5,13 azalma gözlenmiştir. Bununla birlikte, ölçülen selüloz miktarlarında ham numuneye göre artış tespit edilmiştir. Bu çalışmada ham numune, 2, 3, 4, ve 5 numaralı numunelerin selüloz miktarları sırasıyla %32,93, %45,28, %42,61, %38,73 ve %40,39 olarak tespit edilmiştir. Ham numunenin alkali H_2O_2 ön arıtma sonucunda selüloz parçalanabilirliğinin artması amaçlanırken, selüloz miktarındaki artışlar dikkat çekicidir. Sun vd (2015), buğday sapı, mısır sapı, pirinç sapı, kolza sapı ve pamuk sapına uygulanan alkali H_2O_2 ön arıtma sonucunda lignoselülozik kökenli numunelerin yapısında selüloz miktarlarında artış olduğunu gözlemlemiştir. Buğday sapında %13,2, mısır sapında %29, pirinç sapında %18,95, kolza sapında %8,78 ve pamuk sapında %3,86 selüloz artışı görüldüğü belirtilmiştir. Bu anlamda elde edilen sonuçların literatürle tutarlı bir eğilim sergilediği gözlenmiştir. Bununla birlikte, selüloz miktarındaki artışın, alkali H_2O_2 ön arıtma prosesinin Van Soest fraksiyon analizine bozucu etkisinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Cao vd (2015), lignoselülozik kökenli atık olan tatlı sorgum küspesinden etanol üretimi amacıyla alkali H_2O_2 ön arıtma prosesi uygulamıştır. Atığa, 5 gr katı madde miktarı, %2 H_2O_2 konsantrasyonu, 35°C reaksiyon sıcaklığı, 24 saat reaksiyon süresi (A) ve 5 gr katı madde miktarı, %5 H_2O_2 konsantrasyonu, 20°C reaksiyon sıcaklığı, 24 saat reaksiyon süresi (B) olmak üzere iki farklı koşulda ön arıtma prosesi uygulamışlardır. Başlangıçta tatlı sorgum küspesinin selüloz içeriğini %36,5, hemiselüloz içeriğini %21,92 olarak tespit etmişlerdir. A ön arıtma prosesi sonucunda selüloz içeriği %48,83'e yükselmiş ve hemiselüloz içeriği %19,8'e düşmüştür. B ön arıtma prosesi sonucunda selüloz içeriği %61,09'a yükselmiş ve hemiselüloz içeriği %7,61'e düşmüştür. Sonuçta ön arıtma sonrasında atığın selüloz içeriği yükselirken hemiselüloz içeriğinin düştüğünü gözlemlemiştir.

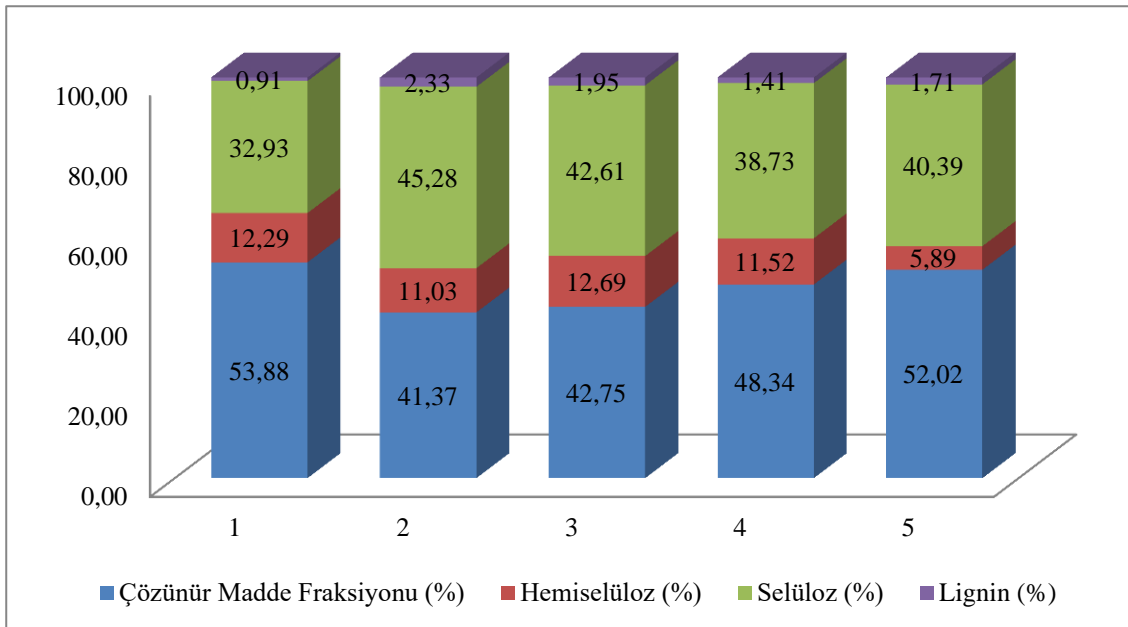
Michalska vd (2013), enerji bitkileri olan fil otu, sorgum ve sida hermafroditin alkali H_2O_2 ön arıtımı sonrasında enerji bitkilerinin biyogaz üretim potansiyellerini incelemişlerdir. Ön arıtma 50 gr/L atık madde konsantrasyonu, %5 H_2O_2 konsantrasyonu, 25°C reaksiyon sıcaklığı ve 24 saat reaksiyon süresi koşullarında uygulanmıştır. Fil otu, sorgum ve sida hermafroditin selüloz içerikleri sırasıyla %48,3, %53,1 ve %52,2 olarak tespit edilmiştir. Ön arıtma sonrasında ise selüloz içerikleri sırasıyla %86, %86 ve %73'e yükseldiği tespit edilmiştir. Yani ön arıtma sonrasında enerji bitkilerinin selüloz içeriklerinin arttığı görülmüştür. Fil otu, sorgum ve sida hermafroditin hemiselüloz içerikleri sırasıyla %21,3, %17,9 ve %26,8 olarak tespit edilmiş olup ön arıtma sonrasında sırasıyla %8,7, 9,2 ve %8,9'a düştüğünü gözlenmiştir.

Şekil 4.19'dan görüleceği üzere sera atıklarının alkali H_2O_2 ön arıtma ile muamelesi sonrasında numunelerin lignin miktarlarında önemli bir değişim gözlenmemiştir. Ham numunenin (1) lignin içeriği %0,91, ön arıtma sonrası maksimum BMP değeri elde edilen proses koşulunda (%5 KM atık konsantrasyonu, %2 H_2O_2 konsantrasyonu, 50°C reaksiyon sıcaklığı, 15 saat reaksiyon süresi) muamele edilen numunede (2) %2,33, maliyet açısından ekonomik ve maksimum BMP üretimi amacıyla yapılan optimizasyon koşulunda (%7 KM atık konsantrasyonu, %1 H_2O_2

konsantrasyonu, 50°C reaksiyon sıcaklığı, 6 saat reaksiyon süresi) muamele edilen numunede (3) %1,95, maksimum BMP üretimi amacıyla yapılan optimizasyon koşulunda (%5,6 KM atık konsantrasyonu, %2,1 H₂O₂ konsantrasyonu, 50°C reaksiyon sıcaklığı, 13,5 saat reaksiyon süresi) muamele edilen numunede (4) %1,41 ve ön arıtma sonrası maksimum çKOİ ile çŞeker elde edilen proses koşulunda (%3 KM atık konsantrasyonu, %3 H₂O₂ konsantrasyonu, 100°C reaksiyon sıcaklığı, 24 saat reaksiyon süresi) muamele edilen numunede (5) %1,71 olarak tespit edilmiştir. Song vd (2012), pirinç sapına uyguladığı farklı konsantrasyonlarda H₂O₂ ön arıtma sonrasında atık materyalin lignin değişimini incelemiştir. Ham numunenin lignin içeriğini %6,78 olarak belirtmiş olup %1, %2, %3 ve %4 H₂O₂ ile muamele edilen numunelerin lignin içeriklerini sırasıyla % 6,69, 6,47, 6,39 ve 5,96 olarak tespit etmiştir. Ön arıtma sonrasında lignin miktarlarında düşük düzeyde bir azalma gözlemiştir.

Gonçalves vd (2014), farklı atıklara alkali H₂O₂ ön arıtma prosesi uygulamışlardır. Yeşil hindistan cevizi kabuğunun çözünmüş lignin oranı %1,44 iken ön arıtma sonrasında %0,61 olarak tespit edilmiştir. Olgun hindistan cevizi kabuğunun çözünmüş lignin oranı %2,11 iken ön arıtma sonrasında %1,44 olarak gözlenmiştir. Kaktüs bitkisinin çözünmüş lignin oranı %1,39 iken ön arıtma sonrasında %1,27 olarak belirtilmiştir. Sonuçlara bakıldığında çözünen lignin içeriğinde azalma olmakla birlikte büyük bir değişim olmadığı gözlenmiştir.

Bu çalışmada alkali H₂O₂ ön arıtma sonrasında gözlenen selüloz ve lignin miktarındaki artışın materyalin yapısındaki selüloz ve ligninin kütsel artışından kaynaklanmadığı, aksine numunelerin alkali H₂O₂ ön arıtma ile muamele edilmesinin Van Soest fraksiyon analizine bozucu etkisi olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.19. (1). Ham Numune, (2). (%5 KM, %2 H₂O₂, 50°C, 15 saat - Ön arıtım sonrası maksimum BMP üretilen koşul), (3). (%7 KM, %1 H₂O₂, 50°C, 6 saat - BMP maliyet optimizasyonu), (4). (%5,6 KM, %2,1 H₂O₂, 50°C, 13,5 saat - Maksimum BMP optimizasyonu), (5). (%3KM, %3 H₂O₂, 100°C, 24 saat - Ön arıtma sonrası maksimum çKOİ veçŞeker elde edilen koşul)

4.5.3. Ön arıtma sonrasında elde edilen katı faz TEM sonuçları

Alkali H₂O₂ ön arıtmanın lignoselülozik materyal yüzeyi üzerindeki etkilerinin incelenmesi amacıyla ham numune ve ön arıtma ile muamele edilmiş numuneler taramalı elektron mikroskop ile incelenmiştir. Ham numune (1), ön arıtma sonrası maksimum BMP değeri elde edilen proses koşulunda (%5 KM atık konsantrasyonu, %2 H₂O₂ konsantrasyonu, 50°C reaksiyon sıcaklığı, 15 saat reaksiyon süresi) muamele edilen numune (2), maliyet açısından ekonomik ve maksimum BMP üretimi amacıyla yapılan optimizasyon koşulunda (%7 KM atık konsantrasyonu, %1 H₂O₂ konsantrasyonu, 50°C reaksiyon sıcaklığı, 6 saat reaksiyon süresi) muamele edilen numune (3), maksimum BMP üretimi amacıyla yapılan optimizasyon koşulunda (%5,6 KM atık konsantrasyonu, %2,1 H₂O₂ konsantrasyonu, 50°C reaksiyon sıcaklığı, 13,5 saat reaksiyon süresi) muamele edilen numune (4) ve ön arıtma sonrası maksimum çKOİ ile çŞeker elde edilen proses koşulunda (%3 KM atık konsantrasyonu, %3 H₂O₂ konsantrasyonu, 100°C reaksiyon sıcaklığı, 24 saat reaksiyon süresi) muamele edilen numunenin (5) TEM görüntüleri Şekil 4.20’de verilmiştir.

Şekil 4.20’de verilen ham numune (1) TEM görüntüsü incelendiğinde ham numune yüzeyinin sabit, değişmez ve süreklilik arz eden bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. H₂O₂ ön arıtma ile muamele edilen numunelerin yüzeylerinde ise bozulma olduğu, temel yapıların ayrıştığı ve fibrillerin ortaya çıktığı görülmektedir. Numune (5) (%3 KM atık konsantrasyonu - %3 H₂O₂ konsantrasyonu - 100°C reaksiyon sıcaklığı - 24 saat reaksiyon süresi koşullarında muamele edilen numune) .maksimum reaksiyon sıcaklığında alkali H₂O₂ ön arıtma prosesi ile muamele edilmiştir ve numune yüzeyindeki deformasyonun en fazla olduğu, yapının büyük oranda bozunmaya uğradığı gözlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığının 50°C olduğu ancak reaksiyon süresinin 13,5 - 15 saat olduğu 2 ve 4 numaralı numunelerde de reaksiyon süresinin 6 saat olduğu 3 numaralı numuneye göre daha fazla bozunma gerçekleştiği tespit edilmiştir.

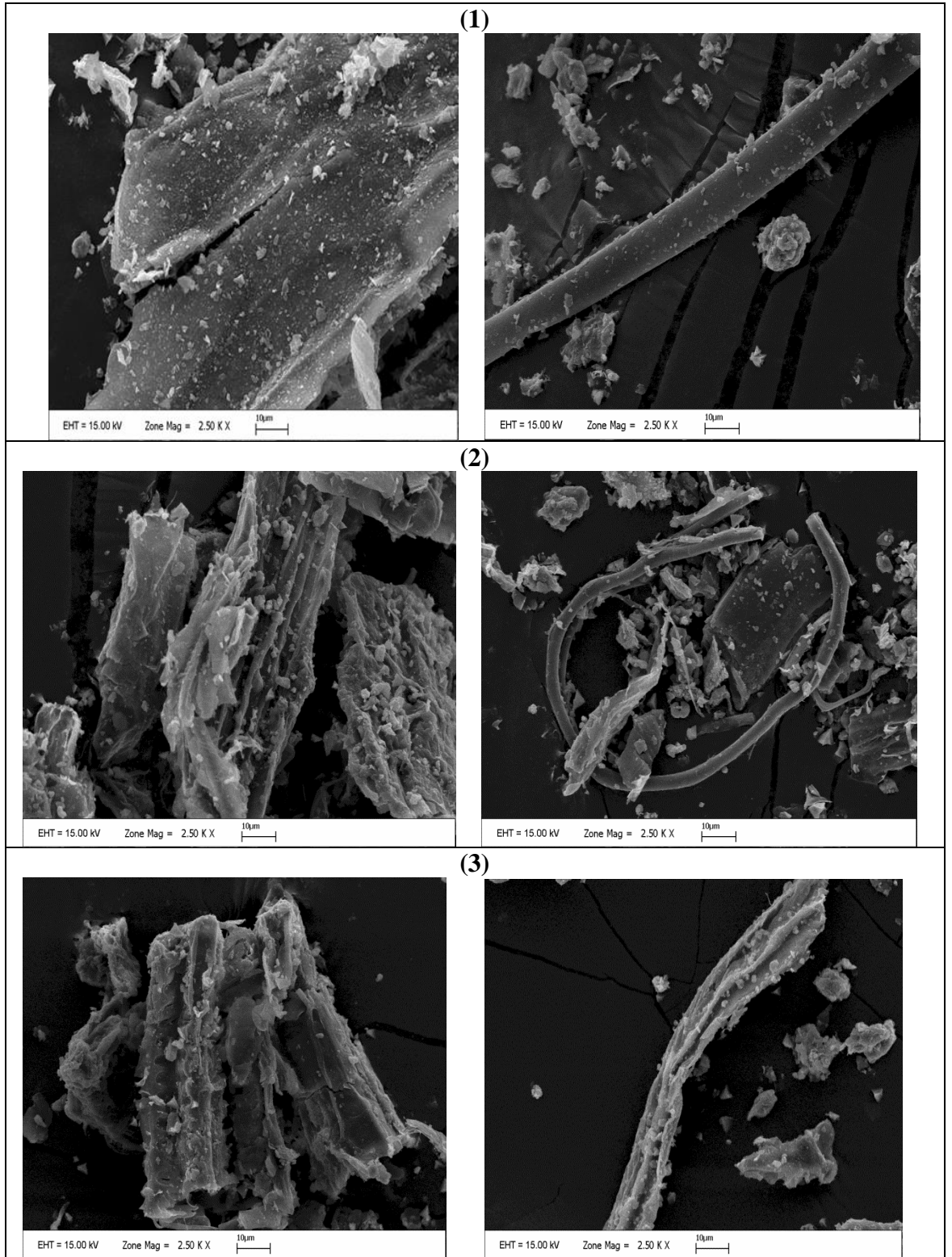
Genel olarak TEM görüntüleri incelendiğinde alkali H₂O₂ ön arıtmanın atık yüzeyinde oluşturduğu deformasyonunun etkisinin yüksek olduğu belirlenmiştir.

Costa Correia vd (2013), kaju elma küspesine %10 w/v katı madde miktarı, 35°C reaksiyon sıcaklığı, 24 saat reaksiyon süresi ve %4,3 H₂O₂ konsantrasyonu koşullarında alkali H₂O₂ ön arıtma uygulamış ve atık materyal yüzeyindeki fiziksel değişiklikleri taramalı elektron mikroskopi ile incelenmişlerdir. Ön arıtmadan sonra hücre duvarının delignifikasyonu ile daha dokulu yüzeylerin gözlemlendiğini ve atık katı madde içerisinde yapısal karbonhidratların ortaya çıktığını tespit etmişlerdir.

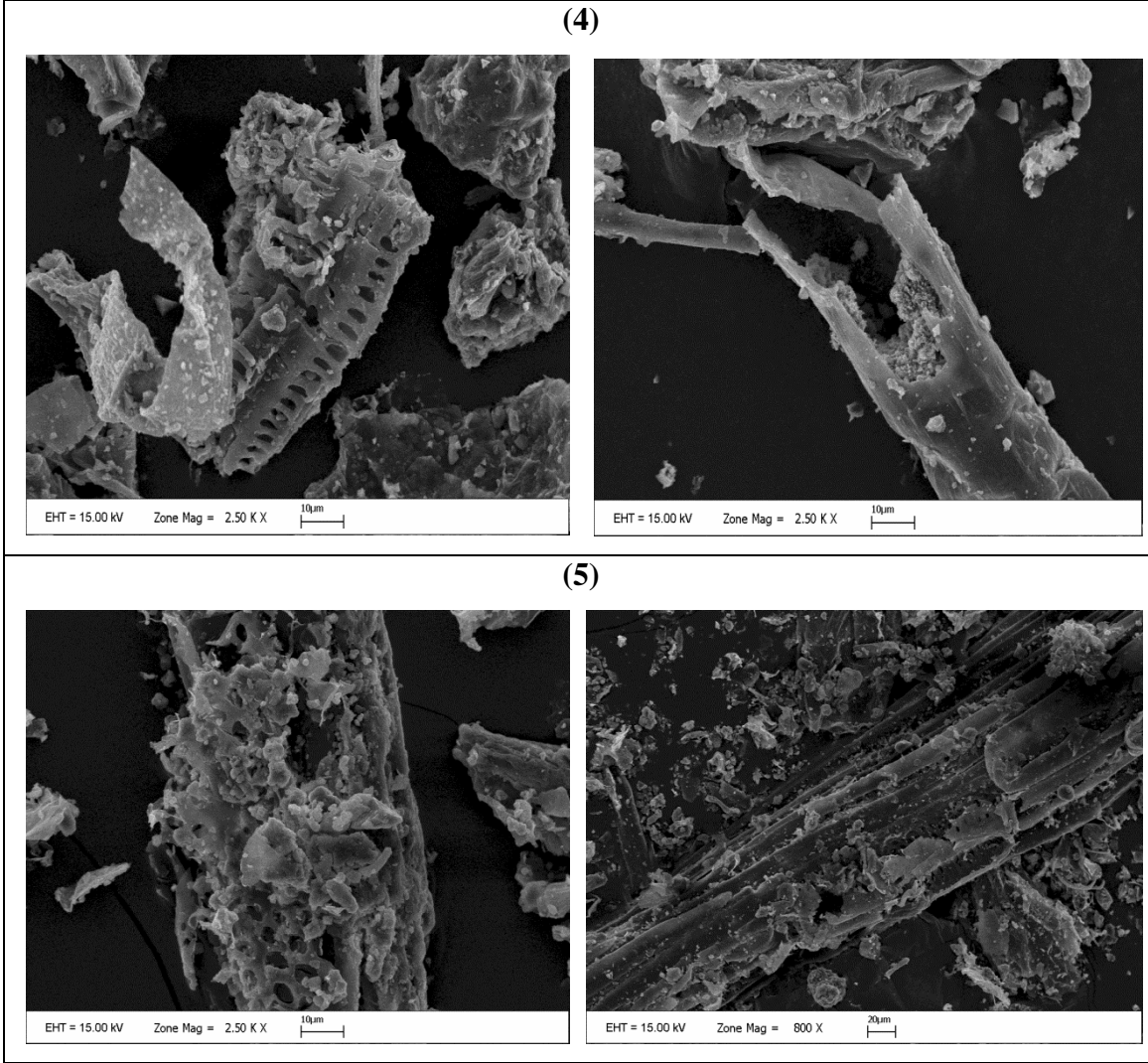
Phan vd (2014), şeker kamışı küspesine alkali H₂O₂ ön arıtma uygulamışlar ve ön arıtma ile muamele edilen atık materyalin yüzey özelliklerini taramalı elektron mikroskopi ile incelemişlerdir. TEM görüntülerinde şeker kamışı küspesinin rijit yapısının kolay tahrip olduğunu ve selüloz için ulaşılabilir alanda artış olduğunu gözlemişlerdir. Delignifikasyon sonrasında liflerin ayrılmasıyla enzimlerin yüzey temasına etkisinin arttığını tespit etmişlerdir.

Su vd (2015), mısır koçanının alkali H₂O₂ ön arıtma ile muamele edilmesinden sonra yapısındaki fiziksel değişikliği TEM görüntüleri ile incelemişlerdir. Mısır

koçanın yapısının selülozların hemiselüloz ve lignin tarafından sarılmış katmanlı bir yapıya sahip olduğunu ortaya çıkarmışlardır. Bununla birlikte ön arıtma uygulanan mısır koçanında dış yüzeydeki hemiselüloz ve ligninin kaldırılmasıyla selülozun kesikli ve katmanlı bir yapısının olduğunu tespit etmişlerdir.



Şekil 4.20. TEM görüntüleri: (1) Ham numune, (2) %5 KM atık konsantrasyonu - %2 H_2O_2 konsantrasyonu - $50^\circ C$ reaksiyon sıcaklığı - 15 saat reaksiyon süresi proses koşullarında muamele edilen numune, (3) %7 KM atık konsantrasyonu - %1 H_2O_2 konsantrasyonu - $50^\circ C$ reaksiyon sıcaklığı - 6 saat reaksiyon süresi proses koşullarında muamele edilen numune.



Şekil 4.20 (devamı). TEM görüntüleri: (4) %5,6 KM atık konsantrasyonu - %2,1 H₂O₂ konsantrasyonu - 50°C reaksiyon sıcaklığı - 13,5 saat reaksiyon süresi proses koşullarında muamele edilen numune, (5) %3 KM atık konsantrasyonu - %3 H₂O₂ konsantrasyonu - 100°C reaksiyon sıcaklığı - 24 saat reaksiyon süresi koşullarında muamele edilen numune.

5. SONUÇLAR

Türkiye, meyve sebze yetiştiriciliğinde dünyada önemli bir konumda yer almaktadır. Antalya’da “örtü altı üretimi” olarak adlandırılan seralarda önemli miktarda meyve ve sebze yetiştiriciliği yapılmakta olup Türkiye’nin meyve sebze ihtiyacının yarısından fazlası Antalya’dan karşılanmaktadır. Seralarda taze meyve ve sebze 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 sürdürülebilir çevre açısından önemli bir tehdit oluşturmaktadır.

Lignoselülozik yapıda olan bitkisel atıkların anaerobik parçalanma için kullanılabilir duruma getirilmesinde ön arıtma proseslerinin etkisi büyüktür. Anaerobik parçalanma prosesinde kullanılacak etkin substrat miktarını arttırarak anaerobik parçalanma prosesinde üretilen biyogaz miktarının arttırılması ve parçalanma süresinin kısaltılabilmesi için anaerobik parçalanmanın zenginleştirileceği alkali H_2O_2 ön arıtma yöntemi bu tez kapsamında ayrıntılı olarak ele alınmıştır.

Bu tez kapsamında, öncelikle Antalya bölgesinde seralarda miktar açısından en çok üreticiliği yapılan beş ürünün (domates, salatalık, patlıcan, biber ve kabak) kök, gövde, yaprak ve meyve kısmını içeren karışım numunesinin hazırlanması için ürünler ayrı ayrı toplanmıştır. Toplanan lignoselülozik kökenli sera atıkları parçalanarak üretim miktarlarına göre belirli oranlarda karıştırılmıştır. Karıştırılan lignoselülozik biyokütle karakterizasyonunun tespit edilmesi amacıyla toplam katı madde (TKM), uçucu katı madde (UKM), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), çözülmüş indirgen şeker (çşeker), toplam kjeldahl azotu (TKN), protein analizi, ekstrakte olabilen madde ve yağ analizi, Van Soest fraksiyonu (selüloz, hemiselüloz, lignin) ve elementel analiz yapılmıştır.

Kimyasal bir ön arıtma prosesi olan alkali H_2O_2 ön arıtma için optimum proses koşullarının saptanması amacıyla mühendislik problemlerinin analizi, modellenmesi ve optimizasyonu için kullanılan Cevap Yüzey Yöntemi (CYY) ile alkali H_2O_2 ön arıtma prosesi deneyleri Design Expert® 9.0.0 paket programı kullanılarak planlanmıştır. Alkali H_2O_2 ön arıtma prosesi, seçilen bağımsız değişkenlerin, bağımlı değişkenler üzerindeki etkileri yoluyla incelenmiştir. Alkali H_2O_2 ön arıtma prosesi üzerinde etkisi olabilecek bağımsız değişkenler literatürdeki benzer çalışmalar yoluyla belirlenmiş olup bunlar, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, H_2O_2 konsantrasyonu ve katı madde miktarı olarak seçilmiştir. İncelenen bağımlı değişkenler ise çKOİ konsantrasyonu, çşeker konsantrasyonu, BMP ve lignin miktarı 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® 9.0.0 paket programı tarafından önerilen MKT ön arıtma denemeleri yapılmış ve cevap değişkenlerinin değerleri tespit edilmiştir. Cevap değişkenlerinin değerleri Design Expert® 9.0.0 paket programına aktarılmış, çKOİ konsantrasyonu, çşeker konsantrasyonu, BMP ve lignin miktarları için modeller oluşturulmuş, modellerin uygunluğu istatistiksel analizlerle değerlendirilmiş ve elde edilen modeller optimizasyonda kullanılmıştır. Alkali H_2O_2 ön arıtma prosesinin optimizasyonu (optimum proses koşulları) Design Expert® 9.0.0 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. Optimizasyon ve validasyonun tamamlanmasından sonra alkali H_2O_2 ön arıtma prosesinin lignoselülozik yapıda oluşturduğu değişimler ise FTIR analizleri, taramalı elektron mikroskop ve Van Soest Fraksiyonu ile değerlendirilmiştir.

Ön arıtma denemeleri sonucunda, %2 H_2O_2 konsantrasyonu, 15 saat reaksiyon süresi ve %5 KM atık konsantrasyonu kullanılan deneysel koşullarda reaksiyon sıcaklığının $50^\circ C$, $75^\circ C$ ve $100^\circ C$ 'ye çıkarılmasıyla çŞeker değeri başlangıç koşullarına ($t=0$) göre sırasıyla %29,40, %57,18 ve %176,59 artış göstermiştir. Aynı şekilde çKOİ değeri de $100^\circ C$ reaksiyon sıcaklığında en yüksek değerine ulaşmıştır. Bununla birlikte, reaksiyon sıcaklığının artırılmasının BMP miktarına olumsuz etkisi olmuş ve en yüksek çKOİ ve çŞeker değerlerinin elde edildiği ön arıtma koşullarında (%3 KM atık konsantrasyonu, %3 H_2O_2 konsantrasyonu, $100^\circ C$ reaksiyon sıcaklığı, 24 saat reaksiyon süresi) en düşük BMP değeri elde edilmiştir. Yüksek reaksiyon sıcaklığının çŞeker ve çKOİ değerlerini artırdığı, bununla birlikte oluşan inhibitör maddeler nedeniyle anaerobik parçalanma prosesinde negatif etki yaratarak BMP miktarının azalmasına sebep olduğu gözlenmiştir.

çKOİ ile çŞeker cevap değişkenleri için Design Expert® paket programı tarafından quadratik ve BMP ile lignin cevap değişkenleri için Design Expert® paket programı tarafından modifiye (inverse) modeller önerilmiştir. Modellere ait istatistiksel sonuçlar ANOVA testi yapılarak belirlenmiştir. çKOİ, çŞeker, BMP ve lignin için önerilen modeller düşük p değerine sahip olup istatistiksel olarak önemli bulunmuştur. 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, çŞeker ve lignin için hesaplanan korelasyon katsayıları optimizasyon aralığında güvenle kullanılabilir düzeydedir. BMP için hesaplanan korelasyon katsayısı ise 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	0,9682	0,9562
çŞeker	Quadratik	0,7740	0,6966
Lignin	Modifiye (İnverse)	0,8376	0,7762
BMP	Modifiye (İnverse)	0,5728	0,4112

Alkali H_2O_2 ön arıtma MKT denemeleri sonucunda; uygulanan reaksiyon sıcaklığının artırılmasıyla; çKOİ konsantrasyonunun arttığı, çŞeker konsantrasyonunun arttığı ve BMP'nin de azaldığı tespit edilmiştir. BMP üretiminin artırılmasının amaçlandığı proje kapsamında çKOİ, çŞeker ve BMP'nin farklı davranışları nedeniyle alkali H_2O_2 ön arıtma proses optimizasyonunda farklı çözüm önerileri değerlendirilmiştir. Bu optimizasyon önerilerinin ilkinde maksimum metan üretimi maliyet göz önünde bulundurularak BMP'nin maliyet açısından optimizasyonu yapılmıştır. İkinci optimizasyon önerisinde ise maksimum metan üretimi amacıyla maliyet dikkate alınmadan BMP cevap değişkeninin maksimize edilmesi amaçlanmıştır.

Maliyet dikkate alınarak maksimum metan üretimi optimizasyonunda; bağımsız değişkenlerden reaksiyon sıcaklığı, H_2O_2 konsantrasyonu ve reaksiyon süresi minimize edilmiş, katı madde miktarı ise maksimize edilmiştir. Bağımlı değişkenlerden $\dot{C}KO\dot{I}$ ve lignin konsantrasyonu aralıkta bırakılmış ve $\dot{C}\dot{S}eker$ ile BMP miktarı maksimize edilmiştir. Seçilen optimizasyon kistaslarına bağlı olarak optimum ön arıtmanın %7 KM atık konsantrasyonu, 1 H_2O_2 konsantrasyonu, 50°C reaksiyon sıcaklığı ve 6 saat reaksiyon süresi koşullarında sağlandığı tespit edilmiştir. Bu koşullarda önerilen model tarafından $\dot{C}KO\dot{I}$ ve $\dot{C}\dot{S}eker$ konsantrasyonu sırasıyla 296,35 mg $\dot{C}KO\dot{I}$ /gUKM ve 102,13 mg $\dot{C}\dot{S}eker$ /gUKM olarak tahmin edilmiştir. Model validasyon deneyleri sonucunda $\dot{C}KO\dot{I}$ konsantrasyonu 290,30 mg $\dot{C}KO\dot{I}$ /gUKM ve $\dot{C}\dot{S}eker$ konsantrasyonu 106,90 mg $\dot{C}\dot{S}eker$ /gUKM olarak ölçülmüştür. Tahmin edilen ve ölçülen değerler arasındaki hata yüzdeleri sırasıyla %2,04 ve %4,30 olduğundan $\dot{C}KO\dot{I}$ ve $\dot{C}\dot{S}eker$ ait modellerin güvenle kullanılabilmesi belirlenmiştir. İlave, bu koşullarda muamele edilen numunenin BMP değeri 309 mL CH_4 /gUKM olarak bulunmuştur. Maliyet dikkate alınarak maksimum metan üretimini hedefleyen optimizasyon önerisi koşullarında muamele edilen numune BMP'si ham numune BMP'sinden %79,15 fazla elde edilmiştir (Çizelge 5.2.).

Maliyetin dikkate alınmadığı ve sadece BMP'nin maksimize edildiği optimizasyonda; bağımsız değişkenlerden reaksiyon sıcaklığı minimize edilmiş, H_2O_2 konsantrasyonu, reaksiyon süresi ve katı madde miktarı ise aralıkta bırakılmıştır. Bağımlı değişkenlerden $\dot{C}KO\dot{I}$, $\dot{C}\dot{S}eker$ ve lignin miktarları aralıkta bırakılmış ve BMP miktarı maksimize edilmiştir. Seçilen optimizasyon kistaslarına göre optimum ön arıtmanın %5,6 KM atık konsantrasyonu, % 2,1 H_2O_2 konsantrasyonu, 50°C reaksiyon sıcaklığı ve 13,5 saat reaksiyon süresi koşullarında sağlandığı tespit edilmiştir. Bu koşullarda model tarafından $\dot{C}KO\dot{I}$ ve $\dot{C}\dot{S}eker$ konsantrasyonu sırasıyla 262,55 mg $\dot{C}KO\dot{I}$ /gUKM ve 48,56mg $\dot{C}\dot{S}eker$ /gUKM olarak tahmin edilmiştir. Model validasyon deneyleri sonucunda $\dot{C}KO\dot{I}$ konsantrasyonu 256,90 mg $\dot{C}KO\dot{I}$ /gUKM ve $\dot{C}\dot{S}eker$ konsantrasyonu 47,30 mg $\dot{C}\dot{S}eker$ /gUKM olarak ölçülmüştür. Tahmin edilen ve ölçülen değerler arasındaki hata yüzdeleri sırasıyla %2,15 ve %2,60 olduğundan $\dot{C}KO\dot{I}$ ve $\dot{C}\dot{S}eker$ ait modelin güvenle kullanılabilir özellikte olduğu belirlenmiştir. İlave, bu koşullarda muamele edilen numunenin BMP değeri 328 mL CH_4 /gUKM olarak bulunmuştur. Maliyetin dikkate alınmadığı sadece maksimum metan üretimini hedefleyen optimizasyon önerisi koşullarında muamele edilen numune BMP'si ham numune BMP'sinden %89,85 fazla elde edilmiştir (Çizelge 5.2.).

Çizelge 5.2. Ham numune BMP değerlerine göre alkali H_2O_2 ön arıtma proseslerinin optimizasyon çözümlenmeleri ile elde artışlar

DeneySEL Koşullar	Optimizasyon Yaklaşımı	Ölçülen BMP (mL CH_4 /gUKM)	BMP artışı (%)
% 7KM-%1 H_2O_2 - 50°C - 6 saat	Maliyet ve maksimum BMP	309	%79,15
%5,6KM-%2,1 H_2O_2 - 50°C - 13,5 saat	Maksimum BMP	328	%89,85

Alkali H_2O_2 ön arıtmanın uygulandığı sera atıkları lignoselülozik yapı yüzey özellikleri, moleküler bağ karakterizasyonu ve fraksiyon dağılımı sırasıyla taramalı elektron mikroskop, Fourier transform infrared spektroskopisi ve VanSoest analizleri ile

incelenmiştir. TEM görüntülerinden ham numunenin sabit, değişmez ve süreklilik arz eden bir yüzeye sahip olduğu, ön arıtma ile muamele edilen numunelerin ise yapılarının ayrıldığı ve fibrillerinin açığa çıktığı gözlenmiştir. FTIR spektrum sonuçlarından dalga boylarında çok düşük düzeyde kaymalar olmakla birlikte, gözlenen piklerin hemiselülozik parçalanma fragmentleri ve lignin bileşenleri olduğu tespit edilmiştir. Van Soest sonuçlarına göre; hemiselüloz miktarında azalma gözlenirken, lignin miktarında önemli değişim tespit edilmemiştir. BMP artışının amaçlandığı optimizasyonda sıcaklığın düşük tutulmaya çalışılması nedeniyle lignin gideriminin sağlanamadığı gözlenmiştir.

Lignoselülozik biyokütle olan sera atıklarına alkali H_2O_2 ön arıtma uygulanmış, maliyet açısından uygun ve maksimum BMP üretimi ile maksimum BMP üretiminin amaçlandığı optimizasyonlar neticesinde ham numuneye göre sırasıyla %79,15 ve %89,85 artış tespit edilmiştir. Literatürde çeşitli lignoselülozik biyokütlelere alkali H_2O_2 ön arıtma uygulanmış ve sonrasında BMP sonuçları incelenmiştir. Sun vd 2015, pamuk sapında ham numuneye göre %55, buğday sapında ham numuneye göre %19,64 BMP artışı sağlarken mısır sapında ham numuneye göre %5,5, pirinç sapında ham numuneye göre %1,3 ve kolza sapında ham numuneye göre %9,5 azalma tespit etmiştir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar literatür ile karşılaştırıldığında, alkali H_2O_2 ön arıtma uygulaması ile sera atıklarından üretilebilecek biyokimyasal metan potansiyeli miktarındaki artışın daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Literatürde çeşitli lignoselülozik biyokütlelere ön arıtma uygulanarak metan üretim potansiyellerinin incelendiği çalışmalar bulunmakla birlikte, üretilebilecek biyogaz miktarının artırılması ve anaerobik parçalanmanın zenginleştirilmesi için alkali H_2O_2 ön arıtmanın sera atıklarına uygulandığı ve ön arıtma etkilerinin incelendiği bir çalışma bulunmamaktadır. Bu tez kapsamında sera atıklarının karakterizasyonu tespit edilmiş, alkali H_2O_2 ön arıtma prosesi üzerinde etkili olan değişkenlerin etkileri belirlenerek proses optimizasyonu cevap yüzey yöntemi ile yapılmış, ön arıtma muamele edilen numunelerin metan üretim potansiyeli belirlenmiş ve ön arıtma sonrası lignoselülozik materyal yüzey özellikleri incelenmiştir. Ayrıca, temiz ve sürdürülebilir çevre açısından biyokütle enerjisinden yararlanmak amacıyla Antalya'da önemli çevre sorunlarına neden olan sera atıklarından biyogaz üreterek enerji üretimine katkı sağlamasına yönelik teknik detayları da içermektedir.

6. KAYNAKLAR

- ADIGÜZEL İ. O. 2011. Lignoselülozik Biyokütleden Biyoetanol Üretimi. Yüksek Lisans Semineri, Mersin.
- 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. *Bioresour. Technology*, 101: 4851–4861.
- ANJUM, M., KHALID, A., MAHMOOD, T. and AZİZ I. 2016. Anaerobic co-digestion of catering waste with partially pretreated lignocellulosic crop residues. *Journal of Cleaner Production*, 117: 56-63.
- APHA/AWWA/WEF. 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th Ed., APHA, Washington, D.C.
- AYENI, A.O., HYMORE, F.K., MUDLIAR, S.N., DESHMUKH, S.C., SATPUTE, D.B., OMOLEYE, J.A. and PANDEY, R.A. 2011. Hydrogen peroxide and lime based oxidative pretreatment of wood waste to enhance enzymatic hydrolysis for a biorefinery: Process parameters optimization using response surface methodology. *Fuel*, 106: 187–194.
- BANERJEE, G., CAR, J., SCOTT-CRAIG, J.S., HODGE, D.B. and WALTON, J. B. 2011. Alkaline peroxide pretreatment of corn stover: effects of biomass, peroxide, and enzyme loading and composition on yields of glucose and xylose. *Biotechnology for Biofuels*, 4:16.
- BAUER, A., BOSCH, P., FRIEDL, A. and AMON, T. 2009. Analysis of methane potentials of steam-exploded wheat straw and estimation of energy yields of combined ethanol and methane production. *Journal of Biotechnology*, 142(1): 50-55.
- BEZERRAA, M.A., SANTELLI, R.E., OLIVEIRA, E.P., VILLAR, L.S. and ESCALEIRA, L.A. 2008. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*, 76: 965–977.
- BRODEUR, G. YAU, E., BADAL, K., COLLIER, J., RAMACHANDRAN, K. B. and SUBRAMANIAN RAMAKRISHNAN, S. 2011. chemical and physicochemical pretreatment of lignocellulosic biomass: A review. *Enzyme Research*, Vol. 2011, Article ID 787532.
- BRUNI, E., JENSEN, A.P., PEDERSEN, E.S. and ANGELIDAKI, I. 2010B. Anaerobic digestion of maize focusing on variety, harvest time and pretreatment. *Applied Energy*, 87(7): 2212-2217.
- 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.

- CAO, W., SUN, C., QIU, J., LI, X., LIU R. and ZHANG, A. 2016. Pretreatment of sweet sorghum bagasse by alkaline hydrogen peroxide for enhancing ethanol production. *Korean J. Chem. Eng.*, 33(3): 873-879.
- CARRASCO, C., BAUDEL, H., PEÑARRIETA, M., SOLANO, C., TEJEDA, L., ROSLANDER, C., GALBE, M. and LIDÉN, G. 2011. Steam pretreatment and fermentation of the straw material “Paja Brava” using simultaneous saccharification and co-fermentation. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 111(2): 167–174.
- 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.
- CHANDRA, R., TAKEUCHI, H. and HASEGAWA, T. 2012A. Methane production from lignocellulosic agricultural crop wastes: a review in context to second generation of biofuel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(3): 1462-1476.
- CHEN, Y., CHENG, J.J. and CREAMER, K.S. 2008. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology*, 99: 4044–4064.
- CHRISTY, A.D. 2008. Bioenergy From Agricultural Wastes, Dept of Food, Agricultural, and Biological Engineering USA. *Biotechnology*, 9: 477-485.
- CONDE-MEJIAA, C., JIMÉNEZ-GUTIÉRREZA A. and HALWAGI M.E. 2012. A comparison of pretreatment methods for bioethanol production from lignocellulosic materials, *Process Safety and Environmental Protection*, 90: 189-202.
- CORREIA, J.A.C., JUNIOR, J.E.M., GONÇALVES, L.R.B. and ROCHA, M.V.P. 2013. Alkaline hydrogen peroxide pretreatment of cashew apple bagasse for ethanol production: Study of parameters. *Bioresource Technology*, 139: 249-256.
- CURRELI N., MARIO AGELLI M., PISU B., RESCIGNO A., SANJUST E. and RINALDI. 2002. Complete and efficient enzymic hydrolysis of pretreated wheat straw. *Process Biochemistry*, 37: 937–941.
- ÇÖPÜR, Y., TUZLUOĞLU, A. ve ÖZYÜREK, Ö. 2013. Selülozik biyoetanol üretim teknolojisi, *Ormanlık Dergisi*, 7(1): 10-38.
- DADI, A.P., SCHALL, C.A. and VARANASI, S. 2007. Mitigation of cellulose recalcitrance to enzymatic hydrolysis by ionic liquid pretreatment. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 137: 407-421.
- DEBİK, E., MANAV, N. ve ÇOŞKUN T. 2008. Biyolojik Temel İşlemler Ders Notları, İstanbul.

- DEMİREL, B. and SCHERER, P. 2011. Trace element requirements of agricultural biogas digesters during biological conversion of renewable biomass to methane. *Biomass and Bioenergy*, 35(3): 992-998.
- DIAZ A.B., BLANDINO A., BELLELI C. and CARO I. 2014. an effective process for pretreating rice husk to enhance enzyme hydrolysis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53: 10870–10875.
- DONGYAN, Y., XIUJIN, L., ZHIJIAN, G. and YONGWU, W. 2003. Improving biogas production of corn stalk through chemical and biological pretreatment: a preliminary comparison study. *Transactions of the CSAE.*, 19(5): 209-213.
- DUMAS, C., GHIZZI DAMASCENO DA SILVA, G., ROUAU, X., CARRÈRE, H. and STEYER, J.P. 2010. Wheat straw milling effect on biogas production. In: Proceeding of 12th World Congress on Anaerobic Digestion, Guadalajara, Jalisco-Mexico.
- EKLUND, R., GALBE, M. and ZACCHI, G., 1995. The influence of SO₂ and H₂SO₄ impregnation of willow prior to steam pretreatment. *Bioresource Technology*, 52: 225-229.
- Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe 2008. Biogas an Introduction, Federal Ministry of Food Agriculture and Consumer Protection, Germany.
- FANG J.M., SUN R. C. and TOMKINSON J. 2000. Isolation and characterization of hemicelluloses and cellulose from rye straw by alkaline peroxide extraction. *Cellulose*, 7: 87–107.
- FANG, J.M., SUN, R.C., SALISBURY, D., FOWLER, P. and TOMKINSON, J. 1999. Comparative study of hemicelluloses from wheat straw by alkali and hydrogen peroxide extractions. *Polymer Degradation and Stability*, 66: 423-432.
- FENGEL, D. and WEGENER, G. 1989. Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions Walter de Gruyter Verlag, Berlin, New York, 612.
- FRANCO, A. and GIANNINI, N. 2005. Perspectives for the use of biomass as fuel in combined cycle power plants. *International Journal of Thermal Sciences*, 44: 163-177.
- GABHANE, J., WILLIAM, S.P.M.P., VAIDYA, A.N., DAS, S. and WATE, S.R. 2015. Solar assisted alkali pretreatment of garden biomass: Effects on lignocellulose degradation, enzymatic hydrolysis, crystallinity and ultra-structural changes in lignocellulose. *Waste Management*, 40: 92–99.
- GALBE, M. and ZACCHI, G. 2007. Pretreatment of lignocellulosic materials for efficient bioethanol production, *Biofuels*, 108: 41-65.
- GHIZZI D. SILVA, G., GUILBERT, S. and ROUAU, X. 2011. Successive centrifugal grinding and sieving of wheat straw. *Powder Technology*, 208: 266-270.

- GONÇALVES, F.A., RUIZ, H.A., NOGUEIRA, C.C., DOS SANTOS, E.S., TEIXEIRA, J.A. and MACEDO, G.R. 2014. Comparison of delignified coconuts waste and cactus for fuel-ethanol production by the simultaneous and semi-simultaneous saccharification and fermentation strategies. *Fuel*, 131: 66–76.
- GRANATO, D., BIGASKI, J., CASTRO, I.A., and MASSON, ML. 2010. Sensory evaluation and physicochemical optimisation of soy-based desserts using response surface methodology. *Food Chemistry*, 121:3, 899-906.
- GUPTA, R. and LEE Y.Y. 2010. Investigation of biomass degradation mechanism in pretreatment of switchgrass by aqueous ammonia and sodium hydroxide. *Bioresource Technology*, 101: 8185–8191.
- HATAKKA, A. 2005. Biodegradation of Lignin. University of Helsinki, Finland, 167 p.
- HE, Y., PANG, Y., LIU, Y., LI, X. and WANG, K. 2008. Physicochemical characterization of rice straw pretreated with sodium hydroxide in the solid state for enhancing biogas production. *Energy&Fuels*, 22: 2775-2781.
- HEMERY, Y., LULLIEN-PELLERI, V., ROUAU X., ABECASSIS, J., SAMSON, M.F., AMAN, P., VON REDING, W., SPOERNDLI, C. and BARRON, C. 2009. Biochemical markers: Efficient tools for the assessment of wheat grain tissue proportions in milling fractions. *Journal of Cereal Science*, 49: 55-64.
- HENDRIKS, T.W.M. and ZEEMAN, G. 2009. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 100(1): 8-10.
- HERZOG, A.V., LIPMAN, T. E. and KAMMEN D.M. 2001. Renewable Energy Sources, Energy and Resources Group Renewable and Appropriate Energy Laboratory (RAEL) University of California, Berkeley, USA. *Environment*, 43(10): 1-10.
- JACKOWIAK, D., FRIGON, J.C., RIBEIRO, T., PAUSS, A. and GUIOT, S. 2010. Enhancing solubilisation and methane production kinetic of switchgrass by microwave pretreatment. *Bioresource Technology*, 102(3): 3535-3540.
- JØRGENSEN, H., KRISTENSEN, J. B. and FELBY, C. 2007. Enzymatic conversion of lignocellulose into fermentable sugars: challenges and opportunities, *University of Copenhagen*, Denmark.
- KAPARAJU, P., SERRANO, M., THOMSEN, A.B., KONGJAN, P. and ANGELIDAKI, I. 2009. Bioethanol, biohydrogen and biogas production from wheat straw in a biorefinery concept. *Bioresource Technology*, 100: 2562-2568.
- KARAOSMANOĞLU, F. Biyoyakıt Teknolojisi ve İTÜ araştırmaları, İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul, 37 s.
- KASAPOĞLU, Ö.A. 2007. Talaşlı İmalatta Bir Kalite Karakteristiğinin Modellenmesi. Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Sosyal Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 191 s.

- KHAN, A.A. 2009. Potential to Use Biomass for Bio-energy in Ontario, *Guelph Engineering Journal*, 2: 39-44.
- KİREÇCİ, M. 2006. Farklı Ortamlarda İzole Edilen Bakterilerle Lignin Biodegradasyonunun Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş, 36 s.
- KOÇ, B.ve ERTEKİN, K.F. 2012. Yanıt Yüzey Yöntemi ve Gıda İşleme Uygulamaları. *Gıda Dergisi*, 35(1): 1-8.
- KORENAGA, T., TKAHASI, T., MERIWAKE, T. and SANUKI, S. 1990. Water quality monitoring system using a flow-through sensing device, instrumentation, control and automation of water and wastewater treatment and transport system. In: Proceedings 11th IWA Conference on Instrumentation, Control and Automation, pp. 625-631, 18-20 September, Narbonne, France.
- 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.
- KRASSING, H. A. 1993. Cellulose: Structure, Accessibility, and Reactivity. *Gordon and Breach Science*, 27: 91-92.
- KRYVORUCHKO, V., MACHMULLER, A., BODIROZA, V., AMON, B. and AMON, T. 2008. Anaerobic digestion of by-products of sugar beet and starch potato processing. *Biomass and Bioenergy*, 33(4): 620-627.
- KUMAR, P., BARRETT, D.M., DELWICHE, M.J. and STROEVE, P. 2009a. Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48(8): 3713-3729.
- KURABI, A., BERLIN, A., GILKES, N., KILBURN, D., BURA, R., ROBINSON, J., MARKOV, A., SKOMAROVSKY, A., GUSAKOV, A., OKUNEV, O., SINITSYN, A., GREGG, D., XIE, D. and SADDLER, J. 2005. Enzymatic hydrolysis of steam-exploded and ethanol organosolv pretreated Douglas-Firby novel and commercial fungal cellulases. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 121-124: 219-230.
- LEE, H.V., HAMID, S.B.A. and ZAIN, S. K. 2014. Conversion of Lignocellulosic Biomass to Nanocellulose: Structure and Chemical Process, *The Scientific World Journal*, Vol. 2014, Article ID 631013.
- LIEW, L.N., SHI, J. and LI, Y. 2011. Enhancing the solid-state anaerobic digestion of fallen leaves through simultaneous alkaline treatment. *Bioresource Technology*, 102: 8828–8834.
- LIMAYEM, A. and RICKE S.C. 2012. Lignocellulosic biomass for bioethanol production: Current perspectives, potential issues and future prospects, *Progress in Energy and Combustion Science*, 38: 449-467.

- LIN, R., CHENG, J., SONG, W., DING, L., XIE, B., ZHOU, J. and CEN, K. 2015. Characterisation of water hyacinth with microwave-heated alkali pretreatment for enhanced enzymatic digestibility and hydrogen/ methane fermentation. *Bioresource Technology*, 182: 1–7.
- LIU, L., SUN, J. S., CAI, C. Y., WANG, S. H., PEI, H. S. and ZHANG, J. S. 2009a. Corn stover pretreatment by inorganic salts and its effects on hemicellulose and cellulose degradation. *Bioresource Technology*, 100(23): 5865-5871.
- 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.
- MCMILLAN, J.D. 1994. Pretreatment of lignocellulosic biomass. In:Himmel, M.E., Baker, J.O., Overend, R.P. (Eds.), *Enzymatic Conversion of Biomass for Fuels Production. American Chemical Society*, 566: 292–324.
- MENARDO, S., AIROLDI, G. and BALSARI, P. 2012. The effect of particle size and thermal pre-treatment on the methane yield of four agricultural by-products. *Bioresource Technology*, 104: 708-714.
- MEREDITH, W.D. 1990. Recent innovations in instrumentation for sewage treatment plant monitoring and control, instrumentation, control and automation of water and wastewater treatment and transport system *Advances in water pollution control. Pergamon Press*, 81: 699-703.
- MICHALSKA, K. and LEDAKOWICZ, S. 2013. Alkaline hydrogen peroxide pretreatment of energy crops for biogas production. *Chemical Papers*, 68: 913–922.
- MILLER, G.L. 1959. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. *Anal. Chem.*, 31: 426–428.
- MONLAU, F., BARAKAT, A., STEYER, J.P. and CARRÈRE, H. 2012c. Comparison of seven types of thermo-chemical pretreatments on the structural features and anaerobic digestion of sunflower stalks. *Bioresource Technology*, 120: 241-247.
- MORJANOFF, P.J. and GRAY, P.P. 1987. Optimization of steam explosion. *Biotechnology and Bioengineering*, 6: 125-153.
- 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(6): 673-686.
- MYERS, R.H. and MONTGOMERY, D.C. 2002. *Response Surface Methodology. Wiley Series*, New York, 705 p.
- NEVES, L., RIBEIRO, R., OLIVEIRA, R. and ALVES, M.M. 2006. Enhancement of methane production from barley waste. *Biomass and Bioenergy*, 30: 599–603.

- NGUYEN, T.A.D., KIM, K.R., HAN, S.J., CHO, H.Y., KIM, J.W., PARK, S.M., PARK, J.C. and SIM, S.J. 2010. Pretreatment of rice straw with ammonia and ionic liquid for lignocellulose conversion to fermentable sugars. *Bioresource Technology*, 101(19): 7432-7438.
- ORHUNBİLGE, N. 2002. Uygulamalı Regresyon ve Korelasyon Analizi, İstanbul Üniversitesi Basım ve Yayınevi Müdürlüğü, İstanbul, 340 s.
- ÖZKAN, L., ERGÜDER, T.H. and DEMİRER, G.N. 2010. Effects of pretreatment methods on solubilization of beet-pulp and biohydrogen production yield. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(1): 382-389.
- PALMOWSKI, L.M. and MULLER, J.A. 2000. Influence of the size reduction of organic waste on their anaerobic digestion, *Water Science and Technology*, 41(3): 155-162.
- PANICHNUMSIN, P., NOPHARATANA, A., AHRING, B. and CHAI PRASERT, P. 2010. Production of methane by co-digestion of cassava pulp with various concentrations of pig manure. *Biomass and Energy*, 34: 1117-1124.
- PERENDECİ, A. 1997. Şeker Endüstrisi Atıksularının Anaerobik Arıtımı. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 107 s.
- PERENDECİ, A. 2013. Anaerobik Arıtma Yöntemleri Yüksek Lisans Dersi Ders Notları, Antalya.
- PETRI, B.G., WATTS, R.J., TEEL, A.L, HULING, S.G. and BROWN, R.A. 2011. Fundamentals of ISCO Using Hydrogen Peroxide. *Springer Science + Business Media*, 3:33-88.
- PHAN, D.T. and TAN, C.S. 2014. Innovative pretreatment of sugarcane bagasse using supercritical CO₂ followed by alkaline hydrogen peroxide. *Bioresource Technology*, 167: 192–197.
- POPA, V. I. 1996. Hemicelluloses. In: Polysaccharides in Medical Applications. Marcel Dekker Interscience, pp 107–124, New York.
- POPA, V. I. and SPRIDION, I. 1998. Hemicelluloses. In: Polysaccharides Structural Diversity and Functional Versatility. Marcel Dekker Interscience, pp 297-311. New York.
- QING, Q., ZHOU, L., HUANG, M., GUO, Q., HE, Y., WANG, L. and ZHANG, Y. 2016. Improving enzymatic saccharification of bamboo shoot shell by alkaline salt pretreatment with H₂O₂. *Bioresource Technology*, 201: 230–236.
- RABELO, S.C., ANDRADE, R.R., FILHO, R.M. and COSTA, A.C. 2014. Alkaline hydrogen peroxide pretreatment, enzymatic hydrolysis and fermentation of sugarcane bagasse to ethanol. *Fuel*, 136: 349–357.

- RABELO, S.C., MACIEL, R. and COSTA, A.C. 2008. A comparison between lime and alkaline hydrogen peroxide pretreatments of sugarcane bagasse for ethanol production. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 148(1-3): 45-58.
- SAEV, M., KOUMANOVA, B. and SIMEONOV, I.V. 2009. Anaerobic co-digestion of wasted tomatoes and cattle dung for biogas production. *J. of the Univ. of Chemical Technology and Metallurgy*, 44(1): 55-60.
- SAHA, B. C. 2003. Hemicellulose Bioconversion, *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 30(5): 279-291.
- SAHA, B.C., ITENA, L.B, COTTA, M.A. and WU, Y.V. 2005. Dilute acid pretreatment, enzymatic saccharification and fermentation of wheat straw to ethanol. *Process Biochemistry*, 40 (12): 3693–3700.
- SAMAYAM, I.P. and SCHALL, C.A. 2010. Saccharification of ionic liquid pretreated biomass with commercial enzyme mixtures. *Bioresource Technology*, 101(10): 3561-3566.
- SAMBUSITI, C. 2002. Physical, Chemical And Biological Pretreatments To Enhance Biogas Production From Lignocellulosic Substrates, PhD Thesis, Politecnico di Milano, 209 p.
- SANCHEZ C. 2009. Lignocellulosic residues: Biodegradation and bioconversion by fungi. *Biotechnology Advances*, 27(2): 185-194.
- SARKAR N., GHOSH S.K., BANNERJEE S. and AIKAT K. 2012. Bioethanol production from agricultural wastes: An overview, *Renewable Energy*, 37: 19-27.
- SCHMITT E., BURA R., GUSTAFSON R., COOPER J. and VAJZOVIC A. 2012. Converting lignocellulosic solid waste into ethanol for the State of Washington: An investigation of treatment technologies and environmental impacts, *Bioresource Technology*, 104: 400-409.
- SHARMA, S.K., MISHRA, I.M., SHARMA, M.P. and SAINI, J.S. 1988. Effect of particle-size on biogas generation from biomass residues. *Biomass*, 17(4): 251-263.
- 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. *Bioresource Technology*, 98: 3000–3011.
- SONG, Z., YANG G., GUO, Y. and ZHANG, T. 2012. Comprasion of two chemical pretreatments of rice straw for biogas production by anaerobic digestion. *Pretreatment for biogas*, 7: 3223-3236.
- 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]

- SU, Y., DU, R., GU H., CA M., WU Q., SU R., QÍ W. and HE Z. 2015. Fractional pretreatment of lignocellulose byalkaline hydrogen peroxide: Characterization of itsmajor components. *Food and Bioproducts Processing*, 94: 322–330.
- SUN R.C., SUN X.F., FOWLER P. and TOMKINSON J. 2001. Structural and physico-chemical characterization of lignins solubilized during alkaline peroxide treatment of barley straw. *European Polymer Journal*, 38: 1399–1407.
- 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, R.C., FANG, J.M. and TOMKINSON, J. 2000. Delignification of rye straw using hydrogen peroxide. *Industrial Crops and Products*, 12: 71-83.
- SUN, R.C., TOMKINSON, J., WANG, S. and ZHU, W. 1999. Characterization of lignins from wheat straw by alkaline peroxide treatment. *Polymer Degradation and Stability*, 67: 101±109.
- SUN, S., SUN, S., CAO, X. and SUN, R. 2016. The role of pretreatment in improving the enzymatic hydrolysis of lignocellulosic materials, *Bioresource Technology*, 199: 49–58.
- SUN, Y. and CHENG, J. 2002. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology*, 83(1): 1-11.
- SUN, Y. and CHENG, J.J. 2005. Dilute acid pretreatment of rye straw and bermudagrass for ethanol production. *Bioresource Technology*, 96: 1599–1606.
- ŞAHAN, T. 2008. Atık Sularda Bulunan Bazı Ağır Metallerin Biyosorpsiyon İle Uzaklaştırılması Ve Biyosorpsiyon Koşullarının Optimizasyonu. Doktora Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, 138 s.
- ŞİMŞEK, B. 2014. Hazır Betonun Optimal Karışım Oranlarının Belirlenmesi İçin Çok Yanıtlı Modelleme Ve Eniyileme Uygulaması: Topsıs Tabanlı Taguchi Yaklaşımı İle Cevap Yüzey Yöntemi. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 135 s.
- TAHERZADEH, M.J. and KARIMI, K. 2008. Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: A review. *International Journal of Molecular Sciences*, 9(9): 1621-1651.
- TAKACS, E., WOJNAROVITS, L., FOLDVARY, C., HARGITTAI, P., BORSA, J. and SAJO, I. 2000. Effect of combined gamma-irradiation and alkali treatment on cotton-cellulose. *Radiation Physics and Chemistry*, 57(3-6): 399-403.
- TEGHAMMAR, A., KARIMI, K., SARVARI HORVATH, I. and TAHERZADEH, M.J. 2011. Enhanced biogas production from rice straw, triticale straw and softwood spruce by NMMO pretreatment. *Biomass and Bioenergy*, 36(0): 116-120.

- TEGHAMMAR, A., YNGVESSON, J., LUNDIN, M., TAHERZADEH, M.J. and HORVÁTH, I.S. 2009. Pretreatment of paper tube residuals for improved biogas production. *Bioresource Technology*, 101(4): 1206-1212.
- TÜİK, 2013. Türkiye İstatistik Kurumu, Bitkisel Üretim İstatistikleri. <http://tuikapp.tuik.gov.tr/bitkiselapp/bitkisel.zul>. [Son erişim tarihi: 10.03.2016]
- TÜİK Bitkisel Üretim İstatistikleri, 2015. <http://rapory.tuik.gov.tr/14-05-2016-19:31:56-1582874069135622701790726591.html> [Son erişim tarihi: 10.03.2016]
- TÜİK Bitkisel Üretim İstatistikleri, 2015. <http://rapory.tuik.gov.tr/14-05-2016-19:33:54-5515156291013971891316104066.html> [Son erişim tarihi: 10.03.2016]
- Türkiye’de Enerji ve Geleceği. 2007. İTÜ Görüşü. İstanbul. <Http://www.energy.itu.edu.tr/ITUOnerileri.pdf> . [Son erişim tarihi: 15.04.2016]
- URL 1: BP Statistical Review of World Energy, 2015. https://www.atig.com.tr/arastirma/raporlar/tr/enerji_sektorune_bakis_201522012015111505.pdf. [Son erişim tarihi: 14.04.2016]
- URL 2: The state of food and agricultural (FAO). 2012. <http://www.fao.org/docrep/017/i3028e/i3028e.pdf> [Son erişim tarihi: 05.04.2016]
- URL 3: Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı (ETKB), 2015. <http://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Temiz-Enerji> [Son erişim tarihi: 01.04.2016]
- URL 4: Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı / Yenilenebilir Enerji Genel Müdürlüğü , 2015. http://www.eie.gov.tr/yenilenebilir/tur_tar_biyo_pot.aspx [Son erişim tarihi: 01.04.2016]
- US E., PERENDECI A. 2012. Improvement of methane production from greenhouse residues: optimization of thermal and H₂SO₄ pretreatment process by experimental design. *Chemical Engineering Journal*, 181-182: 120-131.
- UZUNOĞULLARI, P. 2010. Patates Atığında *Aureobasidium Pullulans* İle Pullulan Üretimi Ve Cevap Yüzey Yöntemi İle Proses Koşullarının Optimizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir, 91 s.
- ÜRKÜT, Z., DAĞBAĞLI, S. and GÖKSUNGUR, Y. 2007. Optimization of pullulan production using Ca-alginate- immobilized *Aureobasidium pullulans* by response surface methodology. *Chem Technol Biotechnology*, 82:837–846.
- 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., RECZEY, K. and ZACCHI, G. 2004. Optimization of steam pretreatment of corn stover to enhance enzymatic digestibility. *Appl. Biochem. Biotechnology*, 113–116: 509–523.

- VASCO, C.A. and ZHANG, X. 2013. Alkaline hydrogen peroxide pretreatment of softwood: Hemicellulose degradation pathways. *Bioresource Technology*, 150: 321-327.
- WANG, L. 2011. Different Pretreatments to Enhance Biogas Production. Master Thesis, Halmstad University, Sweden, 51 p.
- WANG, Q., MA, H., XU, W., GONG, L., ZHANG, W. and ZOU, D. 2008. Ethanol production from kitchen garbage using response surface methodology. *Biochemical Engineering Journal*, 39: 604-610.
- World Energy Outlook. 2013. https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/WorldEnergyOutlook2013_ExecutiveSummary_Turkishversion.pdf [Son erişim tarihi 02.04.2016]
- WWF (World Wide Fund for Nature) 2011. Yenilenebilir Enerji Geleceği ve Türkiye Raporu. <https://www.wff.org.tr> [Son erişim tarihi 26.03.2016]
- WYMAN, C.E., 1996. Handbook on Bioethanol: Production and utilization, Taylor Francis, Washington, 417 p.
- YİĞİT, A., AKTAŞ, N. ve ŞAHAN, T. 2013. *Lactobacillus brevis* mikroorganizmasının çoğalma kinetiğinin cevap yüzeyi yöntemi ile incelenmesi. *Journal of The Institute of Natural & Applied Sciences*, 18 : (1-2): 25-32.
- YU, M., WOMAC, A.R., IGATHINATHANE, C., AYERS, P.D. and BUSCHERMOHLE, M.J. 2006. Switchgrass ultimate stresses at typical biomass conditions available for processing. *Biomass and Bioenergy*, 30(3): 214-219.
- YUE, Y., HANB, J., HANC, G., AİTAD, G.M. and WUA, Q. 2015. Cellulose fibers isolated from energycane bagasse using alkaline and sodium chlorite treatments: Structural, chemical and thermal properties. *Industrial Crops and Products*, 76: 355–363.
- YUNQIN, L., DEHAN, W., SHAOQUAN, W. and CHUNMIN W. 2009. Alkali pretreatment enhances biogas production in the anaerobic digestion of pulp and paper sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 170: 366–373.
- ZHANG, L., YOU, T., ZHANG, L., YANG, H. and XU, F. 2014. Enhanced fermentability of poplar by combination of alkaline peroxide pretreatment and semi-simultaneous saccharification and fermentation. *Bioresource Technology*, 164: 292-298.
- ZHANG, Q., TANG, L., ZHANG, J., MAO, Z. and JIANG, L. 2011. Optimization of thermal-dilute sulfuric acid pretreatment for enhancement of methane production from cassava residues. *Bioresource Technology*, 102(4): 3958-3965.
- ZHENG, M., LI, X., LI, L., YANG, X. and HE, Y. 2009. Enhancing anaerobic biogasification of corn stover through wet state NaOH pretreatment. *Bioresource Technology*, 100: 5140-5145.

ZHU, J., WAN C. and LI Y. 2010. Enhanced solid-state anaerobic digestion of corn stover by alkaline pretreatment. *Bioresource Technology*, 101: 7523–7528.

ÖZGEÇMİŞ



Sezen GÖKGÖL 1990 yılında Ankara’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Ankara’da tamamladı. 2008 yılında girdiği Akdeniz Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümünden 2013 yılında Çevre Mühendisi olarak mezun oldu. Eylül 2013 – Temmuz 2016 yılları arasında Akdeniz Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda yüksek lisans öğrenimini tamamladı.