

**Ülkemiz Su ve Topraklarından İzole Edilen Mikroalgelere Üç
Farklı Ön Arıtım Yöntemi Uygulanarak Biyogaz Üretim
Potansiyelinin ve Elde Edilecek Digestatın Tarımsal
Kullanım Potansiyelinin Araştırılması**

Program Kodu: 1001

Proje No: 115Y334

Proje Yürütücüsü:
Dr. Öğr. Üyesi Vedat YILMAZ

Araştırmacılar:

Prof. Dr. Ayten NAMLI

Prof. Dr. N. Altınay PERENDECI

Doç. Dr. Burcu ERTİT TAŞTAN

Bursiyerler:

M. Onur AKÇA

Mona FARDINPOOR

İ.A. Gülşah KAYA

Burçin SEZEK

Murat ŞAHAN

Hilay ÜNYAY

ŞUBAT 2019

ARTVİN

Önsöz

“Ülkemiz Su ve Topraklarından İzole Edilen Mikroalgelere Üç Farklı Ön Arıtım Yöntemi Uygulanarak Biyogaz Üretim Potansiyelinin ve Elde Edilecek Digestatın Tarımsal Kullanım Potansiyelinin Araştırılması” isimli proje TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir. TÜBİTAK 115Y334 numaralı proje, Akdeniz Üniversitesi (Çevre Mühendisliği Bölümü), Ankara Üniversitesi (Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Bölümü), Artvin Çoruh Üniversitesi (Çevre Mühendisliği Bölümü), Gazi Üniversitesi (Yaşam Bil. Uyg. ve Araş. Merkezi) tarafından yürütülmüştür.

Proje kapsamında; 21 farklı mikroalg tür çeşitleri uygun besiyerinde spesifik büyüme hızlarına bakılarak beş farklı tür (*İzolat-1*, *İzolat-5*, *Anabaena variabilis*, *Chlorella sp.*, ve *Phormidium animale*) isimli beş türün seçimi yapılmıştır. Tanımlanmamış iki tür moleküler analizlerle, *Desertifilum tharense* ve Uncultured *Chlorophyta* olarak tanımlanmıştır. Bu beş tür hem kimyasal karakterizasyonları hem de Biyokimyasal Metan Potansiyeli deney sonuçlarının değerlendirilmesi sonucunda *Desertifilum tharense* ile ön arıtma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Seçilen siyanobakteri üç farklı üniversite geliştirilmesi ve hasadı gerçekleştirilmiştir. Alkali H₂O₂, yüksek basınç ve sıcaklık ile NaOH destekli hidrodinamik kavitasyon ön arıtma proseslerinin biyogaz üretimine etkileri değerlendirilerek, yarı sürekli beslemeli anaerobik sistemde kullanılmak üzere AHP ön arıtımı uygulanmış *Desertifilum tharense* ile deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Biyogaz üretimi sonrası kalan digestatın bitki gelişimine etkilerini ortaya koymak üzere buğday bitkisi ile deneme çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Mikroalgelerin moleküler düzeyde analizlerinde destek veren BİOEKSEN AR-GE Teknolojileri Ltd. Şti. Biyoteknolojisi laboratuvarına teşekkür ederiz.

Proje çıktıları ile bugüne kadar gerçekleştirilmiş yayın çalışmaları;

- Perendeci, N.A., Yılmaz, V., Ertit Taştan, B., Gökgöl, S., Fardinpoor, M., Namlı, A., Steyer, J.P. 2019. Correlations between biochemical composition and biogas production during anaerobic digestion of microalgae and cyanobacteria isolated from different sources of Turkey, *Bioresource Technology*, 281, 209-216.
- Fardinpoor, M., Perendeci, N.A., Yılmaz, V. 2019. “Effects of hydrodynamic cavitation assisted naoh pretreatment on methane production from *Desertifilum tharense*”, The Final Conference of Eualgae Cost Action, 26-27/02/2019, Madrid, İspanya.
- Perendeci, N.A., Yılmaz, V., Ertit Taştan, B., Fardinpoor, M., Şahan, M. 2018. “Methane productions of five different microalgae species”, ADTech-SAB2018: The 2nd International Conference on Anaerobic Digestion Technology Sustainable Alternative Bioenergy for a Stable Life, 4-7/06/2018, Chiang Mai, Thailand.
- Fardinpoor M., Şahan M., Perendeci N.A., Yılmaz V. 2017. “Evaluation of pretreatment processes for methane production from microalgae”, 19. Uluslararası Katılımlı Biyoteknoloji Kongresi, 1-3/12/2017, Eskişehir.

Son olarak, projenin amaçlarına ulaşmasında emeği geçen ve her türlü destek ile katkı koyan bursiyer ve araştırmacılara çok teşekkür ederiz.

Proje Ekibi

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
TABLOLAR DİZİNİ	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÖZET	xii
ABSTRACT	xiii
1. LİTERATÜR TARAMASI	1
1.1 MİKROLAGLER VE ÖZELLİKLERİ	1
1.2. ANAEROBİK ARITMA	8
1.2.1. ANAEROBİK ARITMANIN MEKANİZMASI	9
1.2.2. ANAEROBİK PARÇALANMAYI ETKİLEYEN ÇEVRESEL FAKTÖRLER	10
1.3. ALKALİ H ₂ O ₂ İLE ÖN ARITMA KONUSUNDA LİTERATÜRDE MEVCUT ÇALIŞMALAR	12
1.4. YÜKSEK BASINÇ VE SICAKLIK İLE ÖN ARITMA KONUSUNDA LİTERATÜRDE MEVCUT ÇALIŞMALAR	20
1.5. HİDRODİNAMİK KAVİTASYON ÖN ARITMA PROSESİ KONUSUNDA LİTERATÜRDE MEVCUT ÇALIŞMALAR	23
1.6. SÜREKLİ REAKTÖR SİSTEMLERİNDE BİYOGAZ ÜRETİMİ	28
1.7. MİKROALGLERİN BİTKİ GELİŞİMİNE ETKİLERİ	29
2. METOT VE MATERYAL	32
2.1. MİKROALG KÜLTÜRLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ, SEÇİLMESİ VE ÜRETİLMESİ	32
2.1.1. ANALİZ YÖNTEMLERİ	33
2.1.2. VERİLERİN YORUMLANMASI VE İSTATİSTİKİ ANALİZLER	34
2.1.3. MİKROALG ÇEŞİTLERİNİN KARAKTERİZASYON ANALİZLERİ	34
2.1.4. MİKROALG SEÇİMİ VE MOLEKÜLER TANIMLAMA	35
2.2. MİKROALG ÜRETİM ÇALIŞMALARI	39
2.2.1. SEÇİLEN SİYONABAKTERİ TÜRÜNÜN BÜYÜK HACİMDE GELİŞTİRİLMESİ	39
2.2.2. HASAT VE MUHAFAZA	39
2.2.3. MİKROALG ÜRETİM PROTOKOLÜ	41
2.3. KARAKTERİZASYON ANALİZLERİ	43
2.3.1. TOPLAM KATI MADDE (TKM) ANALİZİ	43
2.3.2. UÇUCU KATI MADDE (UKM) ANALİZİ	44
2.3.3. TOPLAM KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (TKOI) ANALİZİ	44
2.3.4. ÇÖZÜNMÜŞ KİMYASAL OKSİJEN (ÇKOİ) ANALİZİ	44
2.3.5. PH	45
2.3.6. EKSTRAKTE OLABİLEN MADDE VE YAĞ (LİPİT) ANALİZİ	45
2.3.7. TOPLAM KJELDAHL AZOTU (TKN) ANALİZİ	45
2.3.8. TOPLAM ORGANİK KARBON (TOK) ANALİZLERİ	45
2.3.9. ÇÖZÜNMÜŞ VE TOPLAM PROTEİN ANALİZİ	46
2.3.10. TOPLAM ŞEKER (GLUKOZ) ANALİZİ	46
2.3.11. TOPLAM FOSFOR ANALİZİ	46
2.3.12. ELEMENTEL KOMPOZİSYON ANALİZİ	47
2.4. BİYOKİMYASAL METAN POTANSİYELİ	47
2.4.1. MAKRO ELEMENT ÇÖZELTİSİ	49
2.4.2. MİKRO ELEMENT ÇÖZELTİSİ	49
2.4.3. NAHCO ₃ ÇÖZELTİSİ	49
2.4.4. ANAEROBİK AŞI ÇAMUR	49
2.4.5. GAZ KOMPOZİSYON ANALİZİ	49
2.4.6. ANAEROBİK AŞI ÇAMUR	50
2.4.7. GAZ KOMPOZİSYON ANALİZİ	50
2.4.8. BİYOGAZ ÖLÇÜMÜ	50
2.4.9. AŞI ÇAMUR BMP DEĞERİ	51
2.4.10. METAN MİKTARI HESABI	51
2.4.11. TEORİK BMP VE ÜST ISIL DEĞER HESAPLANMASI	51
2.5. SERA DENEMESİNİN KURULMASI	53
2.5.1. TOPRAK VE BİTKİ ÖRNEKLERİNDE YAPILAN ANALİZLER VE YÖNTEMLERİ	55
2.6. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN EKİPMANLAR	56
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	58
3.1. MİKROALGLERİN KARAKTERİZASYON ANALİZ SONUÇLARI	60
3.1.1. TOPLAM KATI MADDE VE UÇUCU KATI MADDE ANALİZ SONUÇLARI	61
3.1.2. TOPLAM ŞEKER ANALİZ SONUÇLARI	61
3.1.3. EKSTRAKTE OLABİLEN MADDE VE YAĞ (LİPİT) ANALİZ SONUÇLARI	62

3.1.4. TOPLAM KJELDAHL AZOTU ANALİZ SONUÇLARI	63
3.1.5 ÇÖZÜNMÜŞ PROTEİN VE TOPLAM PROTEİN ANALİZ SONUÇLARI	64
3.1.6. TOPLAM ORGANİK KARBON ANALİZ SONUÇLARI.....	64
3.1.7. ELEMENTEL KOMPOZİSYON (CHNS) ANALİZ SONUÇLARI	65
3.1.8. TOPLAM VE ÇÖZÜNMÜŞ KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI ANALİZ SONUÇLARI	66
3.1.9. TOPLAM FOSFOR ANALİZ SONUÇLARI.....	67
3.1.10. BİYOKİMYASAL METAN POTANSİYELİ (BMP) TEST SONUÇLARI.....	67
3.1.11. MİKROALG TÜRLERİNİN TEORİK METAN POTANSİYEL VE ÜST ISIL DEĞERLERİ	68
3.1.12. BİYOKİMYASAL METAN POTANSİYELİ YÜKSEK ALG TÜRLERİNİN SEÇİLMESİ	69
3.1.13 KARAKTERİZASYON ANALİZ SONUÇLARI	70
3.2. ÖN ARITMA ETKİNLİK ANALİZLERİ	72
3.2.1. ALKALİ H ₂ O ₂ ÖN ARITMA DENEYLERİ VE ÖN ARITMA ETKİNLİĞİNİN BELİRLENMESİ	72
3.2.1.1. ALKALİ H ₂ O ₂ ÖN ARITMA DENEYLERİNİN PLANLANMASI.....	73
3.2.1.2. ALKALİ H ₂ O ₂ ÖN ARITMA SONUÇLARI	75
3.2.1.2.1 ALKALİ H ₂ O ₂ ÖN ARITMANIN PH ÜZERİNE ETKİSİ	75
3.2.1.2.2 ALKALİ H ₂ O ₂ ÖN ARITMANIN ÇKOİ ÜZERİNE ETKİSİ.....	76
3.2.1.2.3. ALKALİ H ₂ O ₂ ÖN ARITMANIN EKSTRAKTE OLABİLEN MADDE VE LİPİT ÜZERİNE ETKİSİ	78
3.2.1.2.4. ALKALİ H ₂ O ₂ ÖN ARITMANIN BMP ÜZERİNE ETKİSİ	80
3.2.1.3. MERKEZİ KOMPOZİT TASARIM (MKT) MODEL SONUÇLARI.....	81
3.2.1.3.1. ÇKOİ İÇİN MKT MODEL SONUÇLARI	83
3.2.1.3.2. ÇKOİ DEĞİŞİM İÇİN MKT MODEL SONUÇLARI	92
3.2.1.3.3. LİPİT İÇİN MKT MODEL SONUÇLARI	101
3.2.1.3.4. LİPİT DEĞİŞİMİ İÇİN MKT MODEL SONUÇLARI.....	109
3.2.1.3.5. BMP İÇİN MKT MODEL SONUÇLARI	118
3.2.1.4. ALKALİ H ₂ O ₂ ÖN ARITMA PROSESİNİN OPTİMİZASYONU VE VALİDASYON SONUÇLARI.....	126
3.2.2. YÜKSEK BASINÇ VE SICAKLIK ÖN ARITMA DENEYLERİ VE ÖN ARITMA ETKİNLİĞİNİN BELİRLENMESİ.....	129
3.2.2.1 YÜKSEK BASINÇ VE SICAKLIK ÖNARITMA DENEYLERİNİN PLANLANMASI.....	130
3.2.2.2. YÜKSEK BASINÇ VE SICAKLIK ÖN ARITMA SONUÇLARI	131
3.2.2.2.1. YÜKSEK BASINÇ VE SICAKLIK ÖN ARITMANIN PH ÜZERİNE ETKİSİ	131
3.2.2.2.2. YÜKSEK BASINÇ VE SICAKLIK ÖN ARITMANIN ÇKOİ ÜZERİNE ETKİSİ	132
3.2.2.2.3. YÜKSEK BASINÇ VE SICAKLIK ÖN ARITMANIN EKSTRAKTE OLABİLEN MADDE VE YAĞ (LİPİT) ÜZERİNE ETKİSİ.....	134
3.2.2.2.4. YÜKSEK BASINÇ VE SICAKLIK ÖN ARITMANIN BMP ÜZERİNE ETKİSİ.....	136
3.2.2.3 MERKEZİ KOMPOZİT TASARIM (MKT) MODEL SONUÇLARI.....	137
3.2.2.3.1. ÇKOİ DEĞİŞİM İÇİN MKT MODEL SONUÇLARI	139
3.2.2.3.2. LİPİT İÇİN MKT MODEL SONUÇLARI	145
3.2.2.3.2. LİPİT DEĞİŞİMİ İÇİN MKT MODEL SONUÇLARI.....	148
3.2.2.3.3. BMP İÇİN MKT MODEL SONUÇLARI.....	151
3.2.2.4. YÜKSEK BASINÇ VE SICAKLIK ÖN ARITMA PROSESİNİN OPTİMİZASYONU VE VALİDASYON SONUÇLARI	154
3.2.3. HİDRODİNAMİK KAVİTASYON ÖN ARITMA PROSESİ DENEYLERİNİN BELİRLENMESİ	157
3.2.3.1. HİDRODİNAMİK KAVİTASYON ÖN ARITMA DENEYLERİNİN PLANLANMASI.....	158
3.2.3.2. HİDRODİNAMİK KAVİTASYON ÖN ARITMA SONUÇLARI	160
3.2.3.2.1. HİDRODİNAMİK KAVİTASYON ÖA PROSESİNİN PH ÜZERİNE ETKİSİ	160
3.2.3.2.2. HİDRODİNAMİK KAVİTASYON ÖN ARITMA PROSESİNİN EKSTRAKTE OLABİLEN MADDE VE YAĞ (LİPİT) ÜZERİNE ETKİSİ.....	161
3.2.3.2.3 HİDRODİNAMİK KAVİTASYON ÖN ARITMA PROSESİNİN ÇKOİ ÜZERİNE ETKİSİ.....	162
3.2.3.2.4. HİDRODİNAMİK KAVİTASYON ÖN ARITMANIN BMP ÜZERİNE ETKİSİ	164
3.2.3.3. MERKEZİ KOMPOZİT TASARIM (MKT) MODEL SONUÇLARI.....	166
3.2.3.3.1. ÇKOİ İÇİN MKT MODEL SONUÇLARI	167
3.2.3.3.2. ÇKOİ DEĞİŞİM İÇİN MKT MODEL SONUÇLARI	173
3.2.3.3.3. LİPİT DEĞİŞİMİ İÇİN MKT MODEL SONUÇLARI	176
3.2.3.4. HİDRODİNAMİK KAVİTASYON ÖN ARITMA PROSESİNİN OPTİMİZASYONU VE VALİDASYON SONUÇLARI	182
3.3. ÖN ARITIM DENEYLERİ ETKİNLİĞİNİN BELİRLENMESİ.....	185
3.4. YARI SÜREKLİ BESLEMELİ ANAEROBİK SİSTEM İLE BİYOGAZ ÜRETİMİ	186
3.4.1. NUMUNELERİNİN SAĞLANMASI VE KARAKTERİZASYONU	186
3.4.2. ANAEROBİK AŞI ÇAMURUN SAĞLANMASI VE KARAKTERİZASYONU	186
3.4.3. ANAEROBİK REAKTÖRLERİN KURULUMU VE İŞLEYİŞİ	187
3.4.4. YARI SÜREKLİ BESLEMELİ TAM KARIŞIMLI ANAEROBİK REAKTÖR İŞLETİM PARAMETRELERİ.....	189
3.4.5. UÇUCU ORGANİK ASİT ANALİZİ	190
3.4.6. ALKALİNİTE ANALİZİ	192
3.4.7. YARI SÜREKLİ BESLEMELİ TAM KARIŞIMLI ANAEROBİK REAKTÖR SİSTEM SONUÇLARI	192

3.4.7.1. PH	192
3.4.7.2. SICAKLIK	194
3.4.7.3. UKM VE TKM.....	195
3.4.7.4. ÇÖZÜNMÜŞ KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (çKOİ)	198
3.4.7.5. UÇUCU ORGANİK ASİT (UOA).....	200
3.4.7.6. ALKALİNİTE	202
3.4.7.7. BİYOGAZ VE METAN MİKTARLARI	203
3.4.7.8. BİYOGAZ KOMPOZİSYONU	204
3.5. BİYOGAZ ÜRETİM PROSESİNİN MODELLENMESİ	208
3.6. SERA DENEMESİ SONUÇLARI	214
3.6.1. DİGESTATLARIN TOPRAĞIN BAZI KİMYASAL VE BİYOKİMYASAL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİLERİ.....	215
3.6.2. SERA DENEMESİ TOPRAKLARININ PH VE EC MİKTARLARINDAKİ DEĞİŞİMLER.....	217
3.6.3. SERA DENEMESİ TOPRAK ÖRNEKLERİNİN ORGANİK MADDE (OM) MİKTARLARINDAKİ DEĞİŞİMLER	218
3.6.4. SERA DENEMESİ TOPRAK ÖRNEKLERİNİN AZOT, ALINABİLİR FOSFOR VE DEĞİŞEBİLİR POTASYUM MİKTARLARINDAKİ DEĞİŞİMLER.....	218
3.6.5. SERA DENEMESİ TOPRAK ÖRNEKLERİNİN TOPLAM İZ ELEMENT VE AĞIR METAL MİKTARLARINDAKİ DEĞİŞİMLER	221
3.6.6. SERA DENEMESİ TOPRAKLARININ BETA GLUKOZİDAZ, ALKALİ FOSFATAZ VE ÜREAZ ENZİM AKTİVİTE DEĞERLERİNDEKİ DEĞİŞİMLER	225
3.6.7. DİGESTATLARIN BUĞDAY BİTKİSİNİN BAZI VERİM KOMPONENETLERİ VE ELEMENT İÇERİKLERİ ÜZERİNE ETKİLERİ	228
3.6.8. SERA DENEMESİ UYGULAMALARININ BUĞDAY BİTKİSİNİN BOY, YAŞ VE KURU AĞIRLIKLARI ÜZERİNE ETKİLERİ...	228
3.6.9. DİGESTATLARIN BUĞDAY BİTKİSİNİN ELEMENT İÇERİĞİNE ETKİLERİ.....	233
3.7. ENERJİ MALİYET ANALİZİ	238
4. SONUÇ	241
5. KAYNAKLAR	247

Tablolar Dizini

Tablo 1.1. Çeşitli mikroalg türlerinin yapısındaki bileşenlerin yüzdelik oranları	2
Tablo 1.2. Çeşitli mikroalglerin metan üretim potansiyelleri	4
Tablo 1.3. H ₂ O ₂ ve radikallerin reaksiyon sistemindeki görevleri ile aktif oldukları pH değerleri ve standart indirgenme potansiyelleri	13
Tablo 1.4. H ₂ O ₂ katalizlenmiş sistemlerde radikallerin yarı reaksiyonları ve standart indirgenme potansiyelleri	15
Tablo 1.5. Alkali H ₂ O ₂ ön arıtma konusunda mevcut çalışmalar	17
Tablo 1.6. Yüksek basınç ve sıcaklık ön arıtma konusunda mevcut çalışmalar	22
Tablo 1.7. Organik atıklardan biyoyakıt üretiminde hidrodinamik kavitasyon konu alan literatürdeki mevcut çalışmalar	27
Tablo 1.8. Sürekli sistemlerde mikrolaglerden biyogaz üretim çalışmaları	28
Tablo 2.1. BG 11 besiyeri bileşenleri	32
Tablo 2.2. Belirlenen qPCR programı	37
Tablo 2.3. Sekans sonuçlarının biyoinformatik analiz sonuçları	38
Tablo 2.4. BG11 besiyeri için stok solüsyonları hazırlama protokolü	42
Tablo 2.5. BMP testi için gerekli makro ve mikro elementler ve konsantrasyonları	48
Tablo 2.6. Mikroalglerin karakterizasyon analizlerinin yapılmasında kullanılan ekipmanlar	56
Tablo 3.1. Seçilen 21 adet tür ile gerçekleştirilen kuru ağırlık, spesifik büyüme hızı, maksimum üretkenlik ve CO ₂ fiksasyon oranları	59
Tablo 3.2. Teşhisi yapılan mikroalgler ve benzerlik oranları	60
Tablo 3.3. Mikroalg türlerinin teorik metan potansiyelleri ve üst ısı değerleri	69
Tablo 3.4. <i>Desertifilum tharense</i> 'nin karakterizasyon analiz sonuçları	71
Tablo 3.5. Alkali H ₂ O ₂ ön arıtma prosesinde kullanılan bağımsız değişkenler ve seviyeleri	74
Tablo 3.6. Alkali H ₂ O ₂ ön arıtım deneylerinde Design Expert® programı tarafından önerilen cevap yüzey tasarımı deney setleri	74
Tablo 3.7. Alkali H ₂ O ₂ ön arıtım deneylerinde merkezi kompozit tasarım ile önerilen deneyler (tümü) ve bağımlı değişkenlere ait sonuçlar	82
Tablo 3.8. Alkali H ₂ O ₂ ön arıtım deneylerinde merkezi kompozit tasarım ile önerilen deneyler (ort.) ve bağımlı değişkenlere ait sonuçlar	83
Tablo 3.9. Alkali H ₂ O ₂ ön arıtım deneylerinde çKOİ (tümü) modeline ait ANOVA testi sonuçları	83
Tablo 3.10. Alkali H ₂ O ₂ ön arıtım deneylerinde çKOİ (tümü) modeline ait istatistiksel analiz sonuçları	84
Tablo 3.11. Alkali H ₂ O ₂ ön arıtım deneylerinde çKOİ (ort.) modeline ait ANOVA testi sonuçları	88
Tablo 3.12. Alkali H ₂ O ₂ ön arıtım deneylerinde çKOİ (ort.) modeline ait istatistiksel analiz sonuçları	89
Tablo 3.13. çKOİ değişim (tümü) modeline ait ANOVA testi sonuçları	93
Tablo 3.14. Alkali H ₂ O ₂ ön arıtım deneylerinde çKOİ değişim (tümü) modeline ait istatistiksel analiz sonuçları	93
Tablo 3.15. Alkali H ₂ O ₂ ön arıtım deneylerinde çKOİ değişim (ort.) modeline ait ANOVA testi sonuçları	97
Tablo 3.16. Alkali H ₂ O ₂ ön arıtım deneylerinde çKOİ değişim (ort.) modeline ait istatistiksel analiz sonuçları	98
Tablo 3.17. Alkali H ₂ O ₂ ön arıtım deneylerinde Lipit (tümü) modeline ait ANOVA testi sonuçları	101
Tablo 3.18. Alkali H ₂ O ₂ ön arıtım deneylerinde Lipit (tümü) modeline ait istatistiksel analiz sonuçları	102
Tablo 3.19. Alkali H ₂ O ₂ ön arıtım deneylerinde Lipit (ort.) modeline ait ANOVA testi sonuçları	105
Tablo 3.20. Alkali H ₂ O ₂ ön arıtım deneylerinde Lipit (ort.) modeline ait istatistiksel analiz sonuçları	106
Tablo 3.21. Alkali H ₂ O ₂ ön arıtım deneylerinde Lipit değişim (tümü) modeline ait ANOVA testi sonuçları	110
Tablo 3.22. Alkali H ₂ O ₂ ön arıtım deneylerinde Lipit değişim (tümü) modeline ait istatistiksel analiz sonuçları	110
Tablo 3.23. Alkali H ₂ O ₂ ön arıtım deneylerinde Lipit değişim (ort.) modeline ait ANOVA testi sonuçları	114
Tablo 3.24. Alkali H ₂ O ₂ ön arıtım deneylerinde Lipit değişim (ort.) modeline ait istatistiksel analiz sonuçları	114
Tablo 3.25. Alkali H ₂ O ₂ ön arıtım deneylerinde BMP (tümü) modeline ait ANOVA testi sonuçları	119
Tablo 3.26. Alkali H ₂ O ₂ ön arıtım deneylerinde BMP (tümü) modeline ait istatistiksel analiz sonuçları	119
Tablo 3.27. Alkali H ₂ O ₂ ön arıtım deneylerinde BMP (ort.) modeline ait ANOVA testi sonuçları	122
Tablo 3.28. Alkali H ₂ O ₂ ön arıtım deneylerinde BMP (ort.) modeline ait istatistiksel analiz sonuçları	122
Tablo 3.29. Alkali H ₂ O ₂ ön arıtım deneylerinde minimum maliyet için kullanılan optimizasyon şartları ve önerilen sonuçlar	127
Tablo 3.30. Alkali H ₂ O ₂ ön arıtım deneylerinde maksimum BMP üretimi için kullanılan optimizasyon şartları ve önerilen sonuçlar	127
Tablo 3.31. Alkali H ₂ O ₂ ön arıtım deneylerinde minimum maliyet için validasyon deney sonuçları	128
Tablo 3.32. Alkali H ₂ O ₂ ön arıtım deneylerinde maksimum BMP üretimi için validasyon deney sonuçları	128
Tablo 3.33. YBS ön arıtım deneylerinde bağımsız değişkenlerin kodlanmış seviye ve aralıkları	130

Tablo 3.34. YBS ön arıtım deneylerinde Design Expert tarafından önerilen deney setleri.....	131
Tablo 3.35. YBS ön arıtım deneylerinde Merkezi kompozit tasarım ile önerilen deneyler (tümü) ve bağımlı değişkenlere ait sonuçlar	138
Tablo 3.36. YBS ön arıtım deneylerinde Merkezi kompozit tasarım ile önerilen deneyler (ort.) ve bağımlı değişkenlere ait sonuçlar	138
Tablo 3.37. YBS ön arıtım deneylerinde çKOİ değişim (tümü) modeline ait ANOVA testi sonuçları	139
Tablo 3.38. YBS ön arıtım deneylerinde çKOİ değişim (tümü) modeline ait istatistiksel analiz sonuçları	139
Tablo 3.39. YBS ön arıtım deneylerinde çKOİ değişim (ort.) modeline ait ANOVA testi sonuçları	142
Tablo 3.40. YBS ön arıtım deneylerinde çKOİ değişim (ort.) modeline ait istatistiksel analiz sonuçları	142
Tablo 3.41. YBS ön arıtım deneylerinde Lipit (ort.) modeline ait ANOVA testi sonuçları	145
Tablo 3.42. YBS ön arıtım deneylerinde Lipit (ort.) modeline ait istatistiksel analiz sonuçları	145
Tablo 3.43. YBS ön arıtım deneylerinde Lipit değişimi (tümü) modeline ait ANOVA testi sonuçları.....	148
Tablo 3.44. YBS ön arıtım deneylerinde Lipit değişimi (tümü) modeline ait istatistiksel analiz sonuçları ..	149
Tablo 3.45. YBS ön arıtım deneylerinde BMP (ort.) modeline ait ANOVA testi sonuçları	151
Tablo 3.46. YBS ön arıtım deneylerinde BMP (ort.) modeline ait istatistiksel analiz sonuçları	152
Tablo 3.47. YBS ön arıtım deneylerinde minimum maliyet için kullanılan optimizasyon şartları ve önerilen sonuçlar	155
Tablo 3.48. YBS ön arıtım deneylerinde maksimum BMP üretimi için kullanılan optimizasyon şartları ve önerilen sonuçlar.....	155
Tablo 3.49. YBS ön arıtım deneylerinde minimum maliyet için validasyon deney sonuçları	155
Tablo 3.50. YBS ön arıtım deneylerinde maksimum BMP üretimi için validasyon deney sonuçları	156
Tablo 3.51. Hidrodinamik kaviteasyon ÖA prosesinde kullanılan bağımsız değişkenler ve seviyeleri	159
Tablo 3.52. Hidrodinamik kaviteasyon ÖA prosesi için Design Expert® tarafından önerilen deney setleri ..	160
Tablo 3.53. Hidrodinamik kaviteasyon ÖA prosesi için merkezi kompozit tasarım ile önerilen deneyler (tümü) ve bağımlı değişkenlere ait sonuçlar.....	166
Tablo 3.54. Hidrodinamik kaviteasyon ÖA prosesinin merkezi kompozit tasarım ile önerilen deneyler (ort.) ve bağımlı değişkenlere ait sonuçlar.....	167
Tablo 3.55. Hidrodinamik kaviteasyon ÖA prosesinin çKOİ (tümü) modeline ait ANOVA testi sonuçları	167
Tablo 3.56. Hidrodinamik kaviteasyon ÖA prosesinin çKOİ (tümü) modeline ait istatistiksel analiz sonuçları	168
Tablo 3.57. Hidrodinamik kaviteasyon ÖA prosesinin çKOİ (ort.) modeline ait ANOVA testi sonuçları.....	170
Tablo 3.58. Hidrodinamik kaviteasyon ÖA prosesinin çKOİ (ort.) modeline ait istatistiksel analiz sonuçları.....	171
Tablo 3.59. Hidrodinamik kaviteasyon ÖA prosesi çKOİ değişim (tümü) modeline ait ANOVA testi sonuçları	173
Tablo 3.60. Hidrodinamik kaviteasyon ÖA prosesi çKOİ değişim (tümü) modeline ait istatistiksel analiz sonuçları	174
Tablo 3.61. Hidrodinamik kaviteasyon ÖA prosesi Lipit değişim (tümü) modeline ait ANOVA testi sonuçları	177
Tablo 3.62. Hidrodinamik kaviteasyon ÖA prosesi Lipit değişimi (tümü) modeline ait istatistiksel analiz sonuçları	177
Tablo 3.63. Hidrodinamik kaviteasyon ÖA prosesi Lipit değişim (ort.) modeline ait ANOVA testi sonuçları.....	179
Tablo 3.64. Hidrodinamik kaviteasyon ÖA prosesi Lipit değişimi (ort.) modeline ait istatistiksel analiz sonuçları	180
Tablo 3.65. Hidrodinamik kaviteasyon ÖA prosesinin minimum maliyet için kullanılan optimizasyon şartları ve önerilen sonuçlar.....	183
Tablo 3.66. Hidrodinamik kaviteasyon ÖA prosesinin maksimum BMP üretimi için kullanılan optimizasyon şartları ve önerilen sonuçlar	183
Tablo 3.67. Hidrodinamik kaviteasyon ÖA prosesinin minimum maliyet için validasyon deney sonuçları....	183
Tablo 3.68. Hidrodinamik kaviteasyon ÖA prosesinin maksimum BMP üretimi için validasyon deney sonuçları	184
Tablo 3.69. Üç farklı ön arıtım prosesinin metan üretim potansiyelleri.....	185
Tablo 3.70. Anaerobik reaktörlerin beslenmesinde kullanılan ham ve AHP ile muamele edilen <i>Desertifilum tharense</i> numunelerinin TKM ve UKM analiz sonuçları	186
Tablo 3.71. Anaerobik aşı çamur TKM ve UKM analiz sonuçları	187
Tablo 3.72. Ham <i>Desertifilum tharense</i> ile beslenen yarı sürekli beslemeli tam karışimli anaerobik reaktör işletim parametreleri.....	190
Tablo 3.73. AHP ön arıtma ile muamele edilen <i>Desertifilum tharense</i> ile beslenen yarı sürekli beslemeli tam karışimli anaerobik reaktör işletim parametreleri	190
Tablo 3.74. Ham ve AHP ön arıtma ile muamele edilen <i>Desertifilum tharense</i> ile 1 gUKM/L.gün OYH ve 2 gUKM/L.gün OYH ile beslenen yarı sürekli beslemeli tam karışimli anaerobik reaktörlerden haftada bir kere paralel olarak ölçülen TKM ve UKM değerleri (g/kg).....	196
Tablo 3.75. Ham numune (<i>Desertifilum tharense</i>), alkali H ₂ O ₂ ön arıtma (0%H ₂ O ₂ -100°C- 60 dk.), hidrodinamik kaviteasyon (0,3 Cv, 240 dk.) ve yüksek basınç ve yüksek sıcaklık ön arıtma (150°C – 10 dk.)	

ile muamele edilen numunelerin anaerobik parçalanmasının kinetik modellenmesi sonucunda elde edilen kinetik parametreler ve modellerin istatistiksel değerlendirme sonuçları.....	211
Tablo 3.76. Denemede kullanılan Digestatların mineral kompozisyonu	215
Tablo 3.77. Buğday denemesi topraklarının pH, EC, OM, N, alınabilir P ve K içerikleri.....	216
Tablo 3.78. Buğday denemesi topraklarının Ca, Mg, B, Cu, Zn, Mn ve Fe içerikleri	223
Tablo 3.79. Buğday denemesi topraklarının Üreaz, Alkali fosfataz ve Beta glukosidaz Enzim Aktiviteleri	226
Tablo 3.80. Buğday bitkilerinin boy, yaş ve kuru ağırlıkları	232
Tablo 3.81. Buğday bitkilerinin N, P, K, Ca, Mg, Cu, Zn, Mn ve B içerikleri (mg/kg)	235
Tablo 3.82. Mikroalg önartımı ve biyogaz üretimi enerji sarfiyatları	239
Tablo 3.83. Mikroalg önartımı ve biyogaz üretimi net enerji karşılaştırılması.....	240
Tablo 4.1. AHP ön arıtım deneylerinde maksimum metan/minimum maliyet için validasyon deney sonuçları	242
Tablo 4.2. YBS ön arıtım deneylerinde maksimum metan/minimum maliyet için validasyon deney sonuçları	243
Tablo 4.3. HK ön arıtım deneylerinde maksimum metan/minimum maliyet için validasyon deney sonuçları	243

Şekiller Dizini

Şekil 1.1. Organik maddelerin anaerobik parçalanma sürecinde meydana gelen reaksiyonlar ve bu reaksiyonları katalizleyen mikroorganizma grupları	10
Şekil 2.1. Mikroalg kültür koleksiyonumuzdan petrilere üreme hızlarına göre mikroalg seçimi	33
Şekil 2.2. 250 mL erlen sistemlerinde kesikli kültüre alınan mikroalgler	34
Şekil 2.3. Susuzlaştırılmış mikroalg numuneleri	34
Şekil 2.4. (a). Mikroalg üretim aşamaları (Gazi Üniv.), (b) Akdeniz Üniv.'ne gönderilmek üzere hazırlanan mikroalg numuneleri, (c). Mikroalg üretimi (Akdeniz Üniv.), (d). Mikroalg üretimi (Ankara Üniv.)	40
Şekil 2.5. Alg üretiminde kullanılan ekipmanlar	41
Şekil 2.6. Akvaryuma aşılama öncesi hazırlık	42
Şekil 2.7. Akvaryumlarda mikrolalglerin gelişimi ve hasat	43
Şekil 2.8. BMP serum şişesi	48
Şekil 2.9. Gaz kromatografi ile BMP şişesi içerisinde gaz kompozisyonu ölçümü	50
Şekil 2.10. Biyogaz miktarı ölçüm düzeneği	51
Şekil 3.1. Siyanobakteri mikroskop görüntüsü	60
Şekil 3.2. Mikroalg örneklerinin TKM ve UKM analiz sonuçları	61
Şekil 3.3. Mikroalg örneklerinin toplam şeker analiz sonuçları	62
Şekil 3.4. Mikroalg örneklerinin ekstrakte olabilen madde ve yağ (lipit) analiz sonuçları	63
Şekil 3.5. Mikroalg örneklerinin TKN analiz sonuçları	63
Şekil 3.6. Mikroalg örneklerinin çözünmüş protein ve toplam protein analiz sonuçları	64
Şekil 3.7. Mikroalg örneklerinin TOK analiz sonuçları	65
Şekil 3.8. Mikroalg örneklerinin elemental kompozisyon (CHNS) analiz sonuçları	66
Şekil 3.9. Mikroalg örneklerinin toplam ve çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı analiz sonuçları	66
Şekil 3.10. Mikroalg örneklerinin toplam fosfor analiz sonuçları	67
Şekil 3.11. Mikroalg kültürleri BMP değerlerinin zamanla değişimi	68
Şekil 3.12. Alkali H ₂ O ₂ ön arıtma denemelerinde kullanılan deney düzeneği	72
Şekil 3.13. Alkali H ₂ O ₂ ön arıtma denemeleri öncesinde ve sonrasında ölçülen ortalama pH değerleri	75
Şekil 3.14. Alkali H ₂ O ₂ ön arıtma uygulanan numunelerin sıvı fazında ölçülen ortalama çKOİ konsantrasyonları	76
Şekil 3.15. Mikroalg ham numunesine göre alkali H ₂ O ₂ ön arıtım uygulanan numunelerin çKOİ miktarlarındaki değişim	77
Şekil 3.16. Alkali H ₂ O ₂ ön arıtma uygulanan numunelerin katı fazında ölçülen ortalama ekstrakte olabilen madde ve yağ (lipit) miktarları	78
Şekil 3.17. Mikroalg ham numunesine göre alkali H ₂ O ₂ ön arıtma uygulanan numunelerin ekstrakte olabilen madde ve lipit miktarlarındaki değişim	79
Şekil 3.18. <i>Desertifilum tharense</i> mikroalginin AHP ön arıtım sonrası BMP değerlerinin zamanla değişimi	80
Şekil 3.19. Farklı alkali H ₂ O ₂ ön arıtma uygulanan numunelerin BMP değerleri	81
Şekil 3.20. <i>Desertifilum tharense</i> mikroalgine farklı koşullarda AHP ön arıtma uygulanan numunelerin BMP değerlerindeki değişimler	81
Şekil 3.21. Alkali H ₂ O ₂ ön arıtım deneylerinde çKOİ (tümü) teorik olarak hesaplanan sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı	86
Şekil 3.22. Alkali H ₂ O ₂ ön arıtım deneylerinde %çKOİ (tümü) cevap yüzey grafikleri (CYG) ve kontur grafikleri (KG); a) Sıcaklık (°C) ve H ₂ O ₂ konsantrasyonu (%) CYG; b) Sıcaklık (°C) ve H ₂ O ₂ konsantrasyonu (%) KG; c) H ₂ O ₂ konsantrasyonu (%) ve reaksiyon süresi CYG; d) H ₂ O ₂ konsantrasyonu (%) ve reaksiyon süresi KG; e) Sıcaklık (°C) ve reaksiyon süresi (saat) CYG; f) Sıcaklık (°C) ve reaksiyon süresi (saat) KG	87
Şekil 3.23. Alkali H ₂ O ₂ ön arıtım deneylerinde çKOİ (ort.) ait teorik olarak hesaplanan sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı	90
Şekil 3.24. Alkali H ₂ O ₂ ön arıtım deneylerinde %çKOİ (ort.) CYG ve KG; a) Sıcaklık (°C) ve H ₂ O ₂ konsantrasyonu (%) CYG; b) Sıcaklık (°C) ve H ₂ O ₂ konsantrasyonu (%) KG; c) H ₂ O ₂ konsantrasyonu (%) ve reaksiyon süresi CYG; d) H ₂ O ₂ konsantrasyonu (%) ve reaksiyon süresi KG; e) Sıcaklık (°C) ve reaksiyon süresi (saat) CYG; f) Sıcaklık (°C) ve reaksiyon süresi (saat) KG	91
Şekil 3.25. Alkali H ₂ O ₂ ön arıtım deneylerinde çKOİ değişim (tümü) teorik olarak hesaplanan sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı	95
Şekil 3.26. Alkali H ₂ O ₂ ön arıtım deneylerinde %çKOİ değişim (tümü) ait CYG ve KG; a) Sıcaklık (°C) ve H ₂ O ₂ konsantrasyonu (%) CYG; b) Sıcaklık (°C) ve H ₂ O ₂ konsantrasyonu (%) KG; c) H ₂ O ₂ konsantrasyonu (%) ve reaksiyon süresi CYG; d) H ₂ O ₂ konsantrasyonu (%) ve reaksiyon süresi KG; e) Sıcaklık (°C) ve reaksiyon süresi (saat) CYG; f) Sıcaklık (°C) ve reaksiyon süresi (saat) KG	96
Şekil 3.27. Alkali H ₂ O ₂ ön arıtım deneylerinde çKOİ değişim (ort.) teorik olarak hesaplanan sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı	99
Şekil 3.28. Alkali H ₂ O ₂ ön arıtım deneylerinde %çKOİ değişim (ort.) CYG ve KG; a) Sıcaklık (°C) ve H ₂ O ₂ konsantrasyonu (%) CYG; b) Sıcaklık (°C) ve H ₂ O ₂ konsantrasyonu (%) KG; c) H ₂ O ₂ konsantrasyonu (%)	

ve reaksiyon süresi CYG; d) H ₂ O ₂ konsantrasyonu (%) ve reaksiyon süresi KG; e) Sıcaklık (°C) ve reaksiyon süresi (saat) CYG; f) Sıcaklık (°C) ve reaksiyon süresi (saat) KG.....	100
Şekil 3.29. Alkali H ₂ O ₂ ön arıtım deneylerinde Lipit (tümü) ait teorik olarak hesaplanan sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı	104
Şekil 3.30. Alkali H ₂ O ₂ ön arıtım deneylerinde Lipit (tümü) CYG ve KG; a) Sıcaklık (°C) ve H ₂ O ₂ konsantrasyonu (%) CYG; b) Sıcaklık (°C) ve H ₂ O ₂ konsantrasyonu (%) KG; c) H ₂ O ₂ konsantrasyonu (%) ve reaksiyon süresi CYG; d) H ₂ O ₂ konsantrasyonu (%) ve reaksiyon süresi KG.	105
Şekil 3.31. Alkali H ₂ O ₂ ön arıtım deneylerinde Lipit (ort.) ait teorik olarak hesaplanan sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı	107
Şekil 3.32. Alkali H ₂ O ₂ ön arıtım deneylerinde Lipit (ort.) CYG ve KG; a) Sıcaklık (°C) ve H ₂ O ₂ konsantrasyonu (%) CYG; b) Sıcaklık (°C) ve H ₂ O ₂ konsantrasyonu (%) KG; c) H ₂ O ₂ konsantrasyonu (%) ve reaksiyon süresi CYG; d) H ₂ O ₂ konsantrasyonu (%) ve reaksiyon süresi KG; e) Sıcaklık (°C) ve reaksiyon süresi (saat) CYG; f) Sıcaklık (°C) ve reaksiyon süresi (saat) KG.....	108
Şekil 3.33. Alkali H ₂ O ₂ ön arıtım deneylerinde Lipit değişim (tümü) teorik olarak hesaplanan sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı	112
Şekil 3.34. Alkali H ₂ O ₂ ön arıtım deneylerinde Lipit artış (tümü) CYG ve KG; a) Sıcaklık (°C) ve H ₂ O ₂ konsantrasyonu (%) CYG; b) Sıcaklık (°C) ve H ₂ O ₂ konsantrasyonu (%) KG; c) H ₂ O ₂ konsantrasyonu (%) ve reaksiyon süresi CYG; d) H ₂ O ₂ konsantrasyonu (%) ve reaksiyon süresi KG; e) Sıcaklık (°C) ve reaksiyon süresi (saat) CYG; f) Sıcaklık (°C) ve reaksiyon süresi (saat) KG.....	113
Şekil 3.35. Alkali H ₂ O ₂ ön arıtım deneylerinde Lipit değişim (ort.) teorik olarak hesaplanan sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı	116
Şekil 3.36. Alkali H ₂ O ₂ ön arıtım deneylerinde Lipit değişim (ort.) CYG ve KG; a) Sıcaklık (°C) ve H ₂ O ₂ konsantrasyonu (%) CYG; b) Sıcaklık (°C) ve H ₂ O ₂ konsantrasyonu (%) KG; c) H ₂ O ₂ konsantrasyonu (%) ve reaksiyon süresi CYG; d) H ₂ O ₂ konsantrasyonu (%) ve reaksiyon süresi KG; e) Sıcaklık (°C) ve reaksiyon süresi (saat) CYG; f) Sıcaklık (°C) ve reaksiyon süresi (saat) KG.....	117
Şekil 3.37. Alkali H ₂ O ₂ ön arıtım deneylerinde BMP (tümü) teorik olarak hesaplanan sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı	121
Şekil 3.38. Alkali H ₂ O ₂ ön arıtım deneylerinde BMP (tümü) CYG ve KG; a) Sıcaklık (°C) ve H ₂ O ₂ konsantrasyonu (%) CYG; b) Sıcaklık (°C) ve H ₂ O ₂ konsantrasyonu (%) KG.....	121
Şekil 3.39. Alkali H ₂ O ₂ ön arıtım deneylerinde BMP (ort.) ait teorik olarak hesaplanan sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı	124
Şekil 3.40. Alkali H ₂ O ₂ ön arıtım deneylerinde BMP (ort.) CYG ve KG; a) Sıcaklık (°C) ve H ₂ O ₂ konsantrasyonu (%) CYG; b) Sıcaklık (°C) ve H ₂ O ₂ konsantrasyonu (%) KG; c) H ₂ O ₂ konsantrasyonu (%) ve reaksiyon süresi CYG; d) H ₂ O ₂ konsantrasyonu (%) ve reaksiyon süresi KG; e) Sıcaklık (°C) ve reaksiyon süresi (saat) CYG; f) Sıcaklık (°C) ve reaksiyon süresi (saat) KG.....	125
Şekil 3.41. Yüksek basınç ve sıcaklık ön arıtma reaktör sistemi	129
Şekil 3.42. Farklı yüksek basınç ve sıcaklık ön arıtma koşullarında ölçülen pH değerleri	132
Şekil 3.43. Farklı yüksek basınç ve sıcaklık ön arıtma koşullarında ölçülen çKOİ değerleri	133
Şekil 3.44. Farklı yüksek basınç ve sıcaklık ön arıtma koşullarında elde edilen çKOİ artış sonuçları	133
Şekil 3.45. Farklı yüksek basınç ve sıcaklık ön arıtma koşullarında ölçülen ekstrakte olabilen madde ve yağ değerleri	134
Şekil 3.46. Farklı yüksek basınç ve sıcaklık ön arıtma koşullarında elde edilen ekstrakte olabilen madde ve yağ değerlerindeki değişim sonuçları	135
Şekil 3.47. Farklı yüksek basınç ve sıcaklık ön arıtma koşullarında ölçülen BMP değerlerinin zamanla değişimi	136
Şekil 3.48. Farklı yüksek basınç ve sıcaklık ön arıtma koşullarında elde edilen normalize kümülatif BMP değerleri	137
Şekil 3.49. <i>Desertifilum tharense</i> mikroalgine farklı koşullarda yüksek basınç ve sıcaklık ön arıtma uygulanan numunelerin BMP değerlerindeki değişimler	137
Şekil 3.50. YBS ön arıtım deneylerinde çKOİ değişim (tümü) ait teorik olarak hesaplanan sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı	141
Şekil 3.51. YBS ön arıtım deneylerinde çKOİ değişim (tümü) CYG ve KG; a) Reaksiyon sıcaklığı (°C) ve reaksiyon süresi CYG; b) Reaksiyon sıcaklığı (°C) ve reaksiyon süresi KG	142
Şekil 3.52. YBS ön arıtım deneylerinde çKOİ değişim (ort.) ait teorik olarak hesaplanan sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı	144
Şekil 3.53. YBS ön arıtım deneylerinde çKOİ değişim (ort.) CYG ve KG; a) Reaksiyon sıcaklığı (°C) ve süresi (dk) CYG; b) Reaksiyon sıcaklığı (°C) ve süresi (dk) KG	145
Şekil 3.54. YBS ön arıtım deneylerinde Lipit (ort.) teorik olarak hesaplanan sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı	147
Şekil 3.55. YBS ön arıtım deneylerinde Lipit (ort.) CYG ve KG; a) Reaksiyon sıcaklığı (°C) ve süresi (dk) CYG; b) Reaksiyon sıcaklığı (°C) ve süresi (dk) KG	148
Şekil 3.56. YBS ön arıtım deneylerinde Lipit değişimi (tümü) teorik olarak hesaplanan sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı	150

Şekil 3.57. YBS ön arıtım deneylerinde Lipit (ort.) CYG ve KG; a) Reaksiyon sıcaklığı (°C) ve süresi (dk) CYG; b) Reaksiyon sıcaklığı (°C) ve süresi (dk) KG	151
Şekil 3.58. YBS ön arıtım deneylerinde BMP (ort.) ait teorik olarak hesaplanan sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı	153
Şekil 3.59. YBS ön arıtım deneylerinde BMP (ort.) CYG ve KG; a) Reaksiyon sıcaklığı (°C) ve süresi (dk) CYG; b) Reaksiyon sıcaklığı (°C) ve süresi (dk) KG	154
Şekil 3.60. Hidrodinamik kaviteasyon ÖAP deneylerinde kullanılan reaktör düzeneği	157
Şekil 3.61. %0, 1, 2 ve 4 NaOH konsantrasyonlarında kaviteasyon sürelerine bağlı olarak çKOİ miktarlarında değişim	159
Şekil 3.62. Hidrodinamik kaviteasyon ÖA deneylerinde ölçülen başlangıç ve bitiş ortalama pH değerleri ..	161
Şekil 3.63. Hidrodinamik kaviteasyon deneyleri sonunda ÖA uygulanmış numunelerin lipit konsantrasyonları	161
Şekil 3.64. Hidrodinamik kaviteasyon ÖA uygulanan mikroalg numunesinin lipit değişimleri (%)	162
Şekil 3.65. Hidrodinamik kaviteasyon ÖA deneyleri sonunda numunelerin sıvı fazından ölçülen	163
Şekil 3.66. $t=0$ numunesine göre hidrodinamik kaviteasyon ÖA uygulanan numunelerin çKOİ değişimleri (%)	163
Şekil 3.67. Farklı hidrodinamik kaviteasyon ön arıtma koşullarında ölçülen BMP değerlerinin zamanla değişimi	164
Şekil 3.68. Farklı hidrodinamik kaviteasyon ön arıtma uygulanan numunelerin BMP değerleri	165
Şekil 3.69. <i>Desertifilum tharense</i> mikroalgine farklı koşullarda hidrodinamik kaviteasyon ön arıtma uygulanan numunelerin BMP değerlerindeki değişimler	165
Şekil 3.70. Hidrodinamik kaviteasyon ÖA prosesinin çKOİ (tümü) ait teorik olarak hesaplanan sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı	169
Şekil 3.71. Hidrodinamik kaviteasyon ÖA prosesinin çKOİ (tümü) ait CYG ve KG; a) Kaviteasyon sayısı ve NaOH konst.(%) CYG; b) Kaviteasyon sayısı ve NaOH konst.(%) KG	170
Şekil 3.72. Hidrodinamik kaviteasyon ÖA prosesi çKOİ (ort.) ait teorik olarak hesaplanan sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı	172
Şekil 3.73. Hidrodinamik kaviteasyon ÖA prosesi çKOİ (ort.) ait CYG ve KG; a) Kaviteasyon sayısı ve NaOH konst.(%) CYG; b) Kaviteasyon sayısı ve NaOH konst.(%) KG	173
Şekil 3.74. Hidrodinamik kaviteasyon ÖA prosesi çKOİ değişim (tümü) ait teorik olarak hesaplanan sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı	175
Şekil 3.75. Hidrodinamik kaviteasyon ÖA prosesi çKOİ değişim (tümü) ait CYG ve KG; a) Kaviteasyon sayısı ve NaOH konst.(%) CYG; b) Kaviteasyon sayısı ve NaOH konst.(%) KG	176
Şekil 3.76. Hidrodinamik kaviteasyon ÖA prosesi Lipit (ort.) ait teorik olarak hesaplanan sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı	179
Şekil 3.77. Hidrodinamik kaviteasyon ÖA prosesi Lipit değişim (tümü) ait CYG ve KG; a) Kaviteasyon sayısı ve NaOH konst.(%) CYG; b) Kaviteasyon sayısı ve NaOH konst.(%) KG	179
Şekil 3.78. Hidrodinamik kaviteasyon ÖA prosesi Lipit değişimi (ort.) ait teorik olarak hesaplanan sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı	181
Şekil 3.79. Hidrodinamik kaviteasyon ÖA prosesi Lipit değişim (ort.) ait CYG ve KG; a) Kaviteasyon sayısı ve NaOH konst.(%) CYG; b) Kaviteasyon sayısı ve NaOH konst.(%) KG	182
Şekil 3.80. Yarı sürekli beslemeli tam karışimli anaerobik reaktör sistemleri: (a) Reaktör Bileşenleri (1. Isıtıcı ve karıştırıcı, 2. Anaerobik reaktör, 3. Su banyosu, 4. Gaz ölçüm sistemi, 5. Besleme ve numune alma enjektörü), (b) Dört Reaktör, (c) Reaktörde oluşan biyogazın kompozisyonunun belirlenmesi için gaz kromatografi cihazına bağlanması, (d) Gaz Kromatografi	188
Şekil 3.81. Uçucu organik asit analizlerinin yapılmasında kullanılan Varian 430-GC gaz kromatografi cihazı	191
Şekil 3.82. Ham ve AHP ön arıtma ile muamele edilen <i>Desertifilum tharense</i> ile beslenen yarı sürekli beslemeli tam karışimli anaerobik reaktörlerde ölçülen pH değerlerinin zamanla değişimi	193
Şekil 3.83. Ham ve AHP ön arıtma ile muamele edilen <i>Desertifilum tharense</i> ile beslenen yarı sürekli beslemeli tam karışimli anaerobik reaktörlerde ölçülen sıcaklık değerlerinin zamanla değişimi	194
Şekil 3.84. Ham ve AHP ön arıtma ile muamele edilen <i>Desertifilum tharense</i> ile beslenen yarı sürekli beslemeli tam karışimli anaerobik reaktörlerde ölçülen TKM değerlerinin zamanla değişimi	197
Şekil 3.85. Ham ve AHP ön arıtma ile muamele edilen <i>Desertifilum tharense</i> ile beslenen yarı sürekli beslemeli tam karışimli anaerobik reaktörlerde ölçülen UKM değerlerinin zamanla değişimi	198
Şekil 3.86. Ham ve AHP ön arıtma ile muamele edilen <i>Desertifilum tharense</i> ile beslenen yarı sürekli beslemeli tam karışimli anaerobik reaktörlerde ölçülen çKOİ değerlerinin zamanla değişimi	200
Şekil 3.87. Ham ve AHP ön arıtma ile muamele edilen <i>Desertifilum tharense</i> ile beslenen yarı sürekli beslemeli tam karışimli anaerobik reaktörlerden (1 (Ham1) ve 2 (Ham2) 3 (AHP1) ve 4 (AHP2)) haftada bir kere paralel olarak ölçülen uçucu organik asit kompozisyonu ve ölçülen değerlerin zamanla değişimi	201
Şekil 3.88. Ham ve AHP ön arıtma ile muamele edilen <i>Desertifilum tharense</i> ile beslenen yarı sürekli beslemeli tam karışimli anaerobik reaktörlerde (1 (Ham1) ve 2 (Ham2) 3 (AHP1) ve 4 (AHP2)) ölçülen alkalinite değerlerinin zamanla değişimi	202

Şekil 3.89. Ham ve AHP ön arıtma ile muamele edilen <i>Desertifilum tharense</i> ile beslenen yarı sürekli beslemeli tam karışımli anaerobik reaktörlerde üretilen ve ölçülen biyogaz değerlerinin zamanla değişimi	204
Şekil 3.90. Ham ve AHP ön arıtma ile muamele edilen <i>Desertifilum tharense</i> ile beslenen yarı sürekli beslemeli tam karışımli anaerobik reaktörlerde (1 (Ham1) ve 2 (Ham2) 3 (AHP1) ve 4 (AHP2)) üretilen metan miktarlarının zamanla değişimi.....	204
Şekil 3.91. Ham ve AHP ön arıtma ile muamele edilen <i>Desertifilum tharense</i> ile beslenen yarı sürekli beslemeli tam karışımli anaerobik reaktörlerde (1 (Ham1) ve 2 (Ham2) 3 (AHP1) ve 4 (AHP2)) üretilen biyogaz içerisinde ölçülen %CH ₄ ve %CO ₂ değerlerinin zamanla değişimi.....	206
Şekil 3.92. Ham numune (<i>Desertifilum tharense</i>) (a), alkali H ₂ O ₂ ön arıtma (0%H ₂ O ₂ -100°C- 60 dk.) (b), hidrodinamik kaviteasyon (0,3 Cv, 240 dk.) (c), yüksek basınç ve yüksek sıcaklık ön arıtma (150°C – 10 dk.) (d) ile muamele edilen numunelerin Gompertz, First Order (Birinci Derece), Cone ve Reaction Curve (Reaksiyon Eğrisi) modelleri kullanılarak tahmin edilen metan üretim potansiyeli değerlerinin ölçülen metan üretim potansiyeli değerleri ile zamana göre değişimi.....	210
Şekil 3.93. Uygulamaların toprakların azot kapsamı üzerine etkisi	219
Şekil 3.94. Buğday bitkisinde <i>Desertifilum tharense</i> mikroalginden elde edilen digestat denemeleri görselleri (a-h)	231
Şekil 3.95. Priz tipi enerji sarfiyatı ölçer	238

Özet

115Y334 numaralı projede mikrolaglere farklı ön arıtma prosesi ile metan üretimi ve kombine gübre verimi etkisi araştırılmıştır. Bu kapsamda Ülkemiz farklı kaynaklarından izole edilen 21 farklı tür çeşitleri uygun besiyerinde spesifik büyüme hızlarına bakılarak *İzolat-1*, *İzolat-5* (tanımlanmamış), *Anabaena variabilis*, *Chlorella sp.*, ve *Phormidium animale* isimli beş tür belirlenmiştir. Tanımlanmamış iki tür moleküler analizlerle, *Desertifilum tharense* ve Uncultured *Chlorophyta* olarak tanımlanmıştır. Biyokimyasal Metan Potansiyeli (BMP) deneyleri ile bu beş türün metan üretim değerleri sırasıyla 401, 320, 324, 290 ve 366 mL CH₄/g UKM olarak bulunmuştur. Mikroalg üretimi için BMP değeri ve biyokütle üretim miktarı dikkate alınarak ve ayrıca literatür çalışmaları da değerlendirildiğinde *Desertifilum tharense*'nin ön arıtma deneylerinde kullanılmasına karar verilmiştir. Proje kapsamında mikroalge uygulanan ön arıtma prosesleri alkali H₂O₂ (AHP), yüksek basınç ve sıcaklık (YBS) ile NaOH destekli hidrodinamik kavitasyon (HK) arıtma prosesleridir. Her üç ön arıtmaya ait bağımsız değişkenler ve aralıkları belirlendikten sonra Design Expert® yazılımına Merkezi Kompozit Tasarım metoduna göre deney dizaynları yaptırılmış ve ortaya çıkan bağımsız değişken kombinasyonlarına göre farklı koşullarda ön arıtmalar mikroalge uygulanmıştır. Uygulanan ön arıtma proseslerinin etkinlikleri ön arıtma sonrası çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı, lipid değişimi ve metan potansiyelinin ölçülmesi ile değerlendirilerek optimum şartlar belirlenmiştir.

Mikroalg numunesine uygulanan AHP, YBS, ve HK ön arıtma sonrası metan üretim potansiyelleri sırasıyla 313, 262, ve 290,6 mL CH₄/g UKM olarak bulunmuştur. Arıtmaya uğramamış mikroalge göre bu değerler karşılaştırıldığında ise AHP ve HK ön arıtmaları için sırasıyla %9 ve %17 artış, YBS ön arıtımında ise %11,5 azalma olduğu hesaplanmıştır. Hem daha ekonomik hem de daha uygulanabilir olacağı AHP ön arıtmayı seçilmiştir. 100°C reaksiyon sıcaklığı, %0 H₂O₂ konsantrasyonu ve 1 saat reaksiyon süresi olan AHP ön arıtma koşullarında muamele edilen mikroalg sürekli reaktörde biyogaz üretim potansiyeli izlenmiştir.

Ham ve AHP ile ön arıtma ile muamele edilmiş *Desertifilum tharense* numunesi 20 gün alıkonma süresi olan sürekli sistemde biyogaz üretimi profil ortaya konulmuştur. İzlenen analiz parametreleri (pH, çKOİ, uçucu organik kompozisyonu, metan yüzdesi) açısından ön arıtmalı sonuçların ham numuneye göre çok daha çabuk kararlılık gösterdiği anlaşılmıştır. Sürekli reaktörlerde 1 gUKM/L.gün OYH (Organik Yükleme Hızı) ile 40-70 mL CH₄/gUKM ve 2 gUKM/L.gün OYH ile 90-125 mL CH₄/gUKM miktarları literatüre göre düşük seviyelerde olduğu tespit edilmiştir.

Digestatların organik madde, azot içerikleri Yönetmelik sınır değerlerine uygun bulunmuş, ağır metal içeriklerinde kurşun hariç Yönetmelikte belirtilen sınır değerlerin altındadır. Digestat uygulanmış toprakların fosfor içerikleri bitkiler için yeterli miktarın oldukça altında olmasına karşın digestatların dap ile birlikte uygulamaları toprağın fosfor kapsamını artırmıştır. Buğday bitkisinin hasadından sonra belirlenen bitki boy ölçümleri genel olarak Digestat uygulamalarında kontrole ve tek başına DAP uygulamalarına oranla daha yüksek olarak belirlenmiştir. En yüksek buğday boyu 0.02g/kg HK+DAP uygulamasında belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Anaerobik parçalanma, Biyogaz, Bitki gelişimi, Mikroalg, Modelleme, Ön arıtım, Proses optimizasyonu, Yenilenebilir Enerji

Abstract

The effect of methane production and combined fertilizer efficiency of microalgae with different pre-treatment process was investigated in this project (#115Y334). In this context, 21 different species varieties isolated from different sources (hot water, soil, caves, fresh water, and sea) of Turkey were examined by reviewing their specific growth rates in the appropriate medium. *Isolate-1*, *Isolate-5 (unspecified)*, *Anabaena variabilis*, *Chlorella sp.*, and *Phormidium animale* species were selected for the experiments. Two unspecified microalgae have been described as *Desertifilum tharense* and Uncultured Chlorophyta by using molecular analyzes. The methane production values of these five species were found as 401, 320, 324, 290 and 366 mL CH₄ / g VS by applying Biochemical Methane Potential (BMP) experiments. *Desertifilum tharense* was selected to use in pretreatment experiments by considering BMP value and biomass production amount for microalgae production and also literature studies. The pre-treatment processes applied to microalgae within the scope of the project are alkaline H₂O₂ (AHP), high pressure and temperature (HPT) and hydrodynamic cavitation (HC) treatment processes supported with NaOH. The Design Expert® software was designed according to the Central Composite Design method and the pretreatments were applied to microalgae in different conditions according to determined independent variable combinations. The efficiencies of the pre-treatment processes were evaluated by dissolved chemical oxygen demand, lipid exchange and methane potential after pretreatment.

The methane production potentials of AHP, HPT, and HC pre-treatments methods applied to the microalgae were 313, 262, and 290.6 mL CH₄ / g VS, respectively. It was calculated that 9% and 17% increase with AHP and HC pre-treatments and 11.5% decrease for HPT pre-treatment according to non-treated microalgae. Methane potential of microalgae, pretreatment with 100 °C reaction temperature, 0% H₂O₂ concentration and 1 hour reaction time, was monitored at continuous biogas reactor.

The raw and pre-treated with AHP *Desertifilum tharense* sample were used in a continuous biogas production system with 20-day retention time. It was understood that the results of pre-treated microalgae showed much faster stability than the raw sample in terms of the analyzed parameters (pH, sCOD, volatile organic composition, methane percentage). The methane production potential of continuous reactors were obtained as 40-70 and 90-125 mLCH₄/gVS for 1 gVS/L.d OLR (Organic Loading Rate) and 2 gVS/L.d OLR respectively, and these values have been found very lower than the literature.

The organic matter, nitrogen and potassium contents of digestates were found to comply with the limit values of the regulations, and they were below the limit values specified in the regulation except for zinc in heavy metal contents. Although the phosphorus content of the digestat treated soil is well below the sufficient amount for the plants, the application of digestates with dap increased the phosphorus content of the soil. Plant height measurements determined after harvesting of wheat plants are generally higher in digestat applications than control and DAP applications alone. The highest size of wheat was determined at 0.02g / kg HK + DAP application.

Keywords: Anaerobic degradation, Biogas, Microalgae, Modelling, Plant development, Pre-treatment, Process optimization, Renewable energy

1. LİTERATÜR TARAMASI

1.1 Mikrolagler ve özellikleri

Alternatif enerji kaynaklarına yönelik yoğun talepler ve sürdürülebilir atık yönetimindeki etkin rolü dolayısıyla organik maddelerin anaerobik parçalanma araştırmaları ve teknoloji uygulamaları son 30 yılda önem kazanmıştır.

Organik atıkların biyogaza dönüşümü için kullanılan anaerobik parçalanma prosesi, metan ve orta kalorifik değerde gazların üretilmesine olanak sağladığı için enerji verimli ve fiyat avantajlı bir biyoteknolojik proses olarak tanımlanmaktadır. Son yıllarda artan küresel enerji gereksinimi ve çevresel problemler de göz önüne alındığında; anaerobik parçalanma teknolojisi geniş bir şekilde kabul görmekte ve bütün dünyada yaygın olarak kullanılan, ilgi çeken ve etkinliği kanıtlanmış bir proses olarak karşımıza çıkmaktadır (Van Lier vd., 2001). Anaerobik parçalanma, oksijensiz bir ortamda biyolojik olarak parçalanabilen organik maddelerin metan (~%60) ve karbondioksit (~%40) dönüşümü olarak tanımlanmaktadır (Khanal, 2008). Anaerobik parçalanma; yüksek konsantrasyonlarda biyolojik olarak parçalanabilen substratların metana dönüşümünde yüksek kapasite, enerji metabolizmasının sınırlandırılmış olması nedeniyle düşük çamur üretimi ve elde edilen metanın kullanımı ile enerji kazanımı avantajlarına sahiptir (Steyer vd., 2002). Biyogaz; yüksek organik madde yüklü gıda ve içecek endüstrisi atıksularından, tarımsal ve hayvansal atıklardan, atık çamurdan ve katı atığın organik fraksiyonundan konvansiyonel anaerobik çürütücülerle veya iki fazlı anaerobik fermentasyonla üretilmektedir (Rulkens, 2008). Üretilen biyogaz saflaştırma işlemi sonrasında doğal gaz olarak da kullanılmaktadır. Böylelikle küresel ısınma potansiyeli açısından karbondioksitten 20 kat daha etkili olan metanın atmosfere salınmadan tutulması ile iklim değişimine katkı sunulmaktadır. Ayrıca üçüncül nesil olarak kabul edilen organiklerin biyogaz üretiminde kullanılması ile gıda üretimi ya da aşırı su tüketimine neden olan birincil ve ikincil yakıt alternatiflerine göre oldukça avantajlar sunmaktadır.

Mikroalglerin kompozisyonunda bulunan karbonhidrat, yağ ve protein değerleri dikkate alındığında teorik metan potansiyellerinin pratikte elde edilenden oldukça fazla olduğu dikkat çekicidir (Keymer, 2013). Mikroalgler azotu kolaylıkla tüketmeleri nedeniyle protein bakımından zengindirler, yüksek azot (N) içeriğinin anaerobik parçalanmada

metan üremesine engel olabileceği Gonzalez-Fernandez vd. (2012b) tarafından belirtilmiştir. Bazı mikroalglerin biyoparçalanması güç olmaktadır. Yine bazı mikroalglerin hücre duvarlarının yüksek karbonhidratlar içermesi nedeniyle hidrolize direnç göstermekte ve bakteriler tarafından güçlükle parçalanmaktadır (Tablo 1.1). *Ankistrodesmus*, *Chlorella*, *C. emersonii*, *C. protothecoides*, *C. vulgaris* ve *Nitzschia* alglerinin karbonhidrat oranları %14-54 arasında olup *C. protothecoides* en yüksek değere sahiptir. Yağ oranları ise %11-31 arasında değişmektedir ve en yüksek değer *Ankistrodesmus* alginde bulunmaktadır (Diltz ve Pullammanappallil, 2013).

Tablo 1.1. Çeşitli mikroalg türlerinin yapısındaki bileşenlerin yüzdelik oranları

Mikroalg	Bileşenler (% kuru ağırlık olarak)			Kaynak
	Karbonhidrat	Protein	Lipit	
<i>Chlorella vulgaris</i>	6-10	25-30	30-40	Yeh vd. 2010
<i>Chlorella vulgaris</i>	19	61-66	18	Mahdy vd. 2014
<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	20-25	64-66	13	Mahdy vd. 2014
<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	17	48	21	Spolaore vd. 2006
<i>Scenedesmus obliquus</i>	19	42	32,5	Wu ve Miao 2014
<i>Scenedesmus obliquus</i>	10-17	50-56	12-14	Bruton vd. 2009
<i>Spirulina platensis</i>	8-14	46-63	4-9	Becker 2010
<i>Spirulina sp.</i>	14-22	60-65	5-10	Ropsa vd. 2015
<i>Pavlova lutheri</i>	11,7	28,8	37	Knuckey vd. 2002
<i>Isochrysis sp.</i>	26,7	21,5	31,9	Knuckey vd. 2002
<i>Anabaena cylindrica</i>	25-30	43-56	4-7	Demirbaş 2010
<i>Chlorella protothecoides*</i>	15,4	10,2	55,2	Miao ve Wu, 2004
<i>Prymnesium parvum</i>	25-33	28-45	22-38	Carioca vd. 2009
<i>Dunaliella salina</i>	32	57	6	Razzak vd. 2013
<i>Dunaliella salina</i>	16	28-30	7-8	Diaz-Palma vd. 2012
<i>Porphyridium cruentum</i>	40-57	28-39	9-14	Hariskos ve Posten 2014
<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	17	48	21	Spolaore vd. 2006

Yağ içeriğinin yüksek olması nedeniyle mikroalglerden, biyodizel, biyoetanol, biyohidrojen ve de biyogaz üretilebilmektedir. Anaerobik parçalanma ile üretilen biyogazın enerji kaynağı olarak kullanılabilmesiyle, mikroalglerden biyogaz üretimi son yıllarda önem kazanmıştır (Holm-Nielsen vd., 2009). Mikroalglerin mineral kompozisyonu anaerobik mikrofloranın gereksinimini karşılar niteliktedir. Karbon, azot ve fosfor gibi ana bileşenlerin yanı sıra demir, kobalt, çinko gibi mikro nütrientleri içeren mikroalgler metanojenesis için uygun bir biyokütledir (Sialve vd., 2009). İlk kez Golueke vd. (1957) mikroalgleri anaerobik parçalamaya tabii tutmuşlardır. Esas olarak protein (%50-60) ve yağdan (%20-30) oluşan mikroalglerde selüloz ve lignin içeriğinin sıfıra yakın olması anaerobik parçalanma için olumlu bir katkı oluşturmalarına rağmen,

günümüzde diğer biyokütle kaynaklarından biyogaz üretimi daha az maliyet ile gerçekleştirilmektedir. Bu nedenle atıksu arıtma tesislerinde nutrient giderimi ile birlikte ele alınarak işletme maliyetinde azalma sağlanmaktadır. Nutrient giderimi, karbondioksit (CO_2) tutma kapasitesi, metan üretimi, oluşan organik maddenin yüksek gübre özellikleri gibi çok yönlü avantajları nedeniyle mikroalgler değerlendirilmesi gerekli bir biyokütle kaynaklarıdır (Sturm ve Lamer 2011). Biyogaz üretimi ayrıca biyo-dizel üretimi ile entegre edilerek mikroalglerin kullanılması söz konusudur.

Pek çok farklı mikroalg türlerinin (*Scenedesmus spp.*, *Chlorella spp.*, *Euglena spp.*, *Oscillatoria spp.*, *Synechocystis sp.*, *Spirulina sp.*, *Euglena sp.*, *Micractinium sp.*, *Melosira sp.*, *Oscillatoria sp.*) birlikte veya tek başına kullanılmaları durumunda anaerobik parçalanma ile metan üretiminde potansiyel substrat olabilecekleri tespit edilmiştir. Mussgnug vd. (2010) benzer türler arasında bile çok farklı metan üretim potansiyellerinin elde edildiğini ve esas belirleyici faktörün hücre duvarının yapısı olduğunu belirtmişlerdir. Mikroalglerin teorik metan potansiyellerinin 480–800 mL CH_4 /g uçucu katı madde (UKM) olduğu belirtilmiştir (Sialve vd., 2009). Pek çok farklı çalışmada anaerobik parçalanma deney koşullarının farklı olması nedeniyle karşılaştırma yapmayı sınırlasa da elde edilen sonuçlar incelendiğinde rakamların oldukça geniş bir aralıkta olduğu görülmektedir (Tablo 1.2).

Anaerobik parçalanma prosesindeki atık materyallerden bir veya daha fazlasının parçalanması zor yapıda olması durumunda, bu atıkların biyolojik parçalanabilirliğinin geliştirilmesi için ön arıtma işleminin uygulanması gerekli olabilmekte ve ön arıtım ile biyogaz üretim veriminin artırılması sağlanmaktadır. Genellikle ön arıtım metotları lysis (hücre tahribi) kavramı üzerine kurulmuştur. Ön arıtım yöntemleri uygulandığında hücre içeriğinin (lizat) serbest kalmasıyla mikrobiyal hücreler lizize ya da ölüme maruz kalmaktadır. Hücre içeriğinin çözünmesiyle ortaya çıkan lizat çözünür kimyasal oksijen ihtiyacı (çKOİ) bakımından zengindir. Parçalanma ile oluşan organik kökenli substrat mikrobiyal metabolizma tarafından yeniden kullanılma potansiyeli sunmaktadır (Low ve Chase, 1999). Ön arıtma, serbest kalan ve biyolojik olarak parçalanabilir fraksiyonun okside olduğu ya da ek bir karbon kaynağı olarak işlev gördüğü biyoreaktörlere verilen substratın çözünürlüğünü artırmaktadır. %40-60'lık toplam bir KOİ çözünürlüğü ön arıtma metotları kullanılarak elde edilebilmektedir (Ødegaard, 2004). Ön arıtma; (1) hidroliz oranında ve tüm proste iyileşme, (2) reaktördeki hidrolik alıkonma süresinde azalma ve böylece daha az hacmin yeterli olması ya da aynı hacimde büyük miktarda

substratın artırılabilmesi, ve (3) biyogaz üretiminde artış avantajlarının elde edilmesini sağlamaktadır (Mao vd., 2004).

Tablo 1.2. Çeşitli mikroalglerin metan üretim potansiyelleri

Mikroalg türü	Metan üretim verimi (mL CH ₄ /g UKM)	Protein (%)	Karbonhidrat (%)	Yağ (%)	Kaynak
<i>Acutodesmus obliquus</i>	191	38	27	26	Gruber-Brunhumer vd. 2015
<i>Chlorella vulgaris</i>	50–300				González-Fernández vd. 2012a
<i>Chlorella vulgaris</i>	240				Ras vd. 2011
<i>Chlorella vulgaris</i>	250	64	18	10	Mendez vd. 2014a
<i>Chlorella vulgaris</i>	328	64	19	8	Mahdy vd. 2014
<i>Chlorella vulgaris</i>	286				Lakaniemi vd. 2011
<i>Chlorella vulgaris</i>	322				Lu vd. 2013
<i>Chlorella vulgaris</i>	337				Zhao vd. 2014
<i>Chlorella vulgaris</i>	361				Sakarika ve Kornaros, 2019
<i>Chlorella vulgaris</i>	318	58	14	11	Lü vd. 2013
<i>Euglena gracilis</i>	485				Mussgnug vd. 2010
<i>H.reticulatum</i>	170				Lee vd. 2013
<i>Nannochloropsis oculata</i>	204				Buxy 2013
<i>Nannochloropsis salina</i>	70				Quinn vd. 2014
<i>Nannochloropsis sp.</i>	357				Zhao vd. 2014
<i>Nannochloropsis salina</i>	200	19	45	36	Schwede vd. 2013
<i>Oocystis sp.</i>	120	58	22	19	Passos ve Ferrer, 2015
<i>Chlorococuc sp.</i>	267	39	25	19	Prajapati vd., 2013
<i>Scenedesmus obliquus</i>	287				Mussgnug vd. 2010
<i>Scenedesmus sp.</i>	240				González-Fernández vd. 2012b
<i>Scenedesmus sp.</i>	222	33	35	22	Mahdy vd. 2015
<i>Scenedesmus</i>	140				Ramos-Suárez ve Nely Carreras 2014
<i>Tetraselmis sp.</i>	420				Bohutskyi vd. 2014
<i>C. sorokiniana</i>	318				Beltrán vd. 2016
<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	405	65	23	13	Mahdy vd. 2014
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	221,7				Xiao vd. 2019
<i>Parachlorella kessleri</i>	240				Klassen vd. 2015
<i>Chroococcus sp.</i>	255				Prajapati vd. 2015

Günümüzde yaygın olarak kullanılan ön arıtım yöntemleri kimyasal ön arıtma (asidik, alkali, ozon, peroksit ve diğer oksidanlar), termal ön arıtma (konvansiyonel ısıtma ve

mikrodalga radyasyonu), mekanik ön arıtma (yüksek basınç homojenizasyonu, ultrases, elektrik güç darbesi, gama ışıması, değirmen, lizat yoğunlaştırma santrifüj), yüksek hızda dönen disk prosesi, elektron ışın yöntemi ve hibrit ön arıtma yöntemleri (kimyasal – termal ve mekanik - kimyasal) olarak sınıflandırılmaktadır (Tyagi ve Lo, 2011).

Literatürde mikroalglerin ön arıtımında öne çıkan teknikler arasında; mikrodalga (Passos vd., 2013a), ultrasonikasyon (Cho vd., 2013b), termal (Passos vd., 2013b), termo-kimyasal (Mendez et al., 2013), yüksek basınçlı termal hidroliz (Keymer vd., 2013), hidro-termal (Passos ve Ferrer, 2015), termal-hidroliz (Alzate vd., 2012), alkali (Bohutskyi vd., 2014) uygulamaları dikkati çekmektedir. Lignoselülozik biyokütlenin hücre duvarı engelini aşmak üzere ön arıtım yöntemleri yaygın olarak denenmiş olmasına rağmen, mikroalglere ön arıtımın etkisi hakkında literatürde çok fazla çalışma bulunmamaktadır.

Literatür çalışmalarında ön arıtımın etkileri üzerine birbirine zıt sonuçlar da göze çarpmaktadır. Örneğin; termal ön arıtımın uygulandığı *Chlorella sp.* ve *Spirulina maxima* mikroalglerinin metan potansiyellerinde olumlu bir artış sağlanamamasına rağmen (Bohutskyi vd., 2014), *Scenedesmus sp.* (González-Fernández vd., 2013), *Nannochloropsis salina* (Schwede vd., 2013), *Spirulina maxima* (Alzate vd., 2012) ve atıksuda büyüyen mikroalg kültürü (Passos vd., 2013b) denemelerinde önemli bir metan üretimi artışı görülmüştür.

Termal ön arıtım yöntemi literatürde en çok uygulanan ön arıtma yöntemleri arasında olup, net enerji katkısı sunduğu ortaya konulmuştur (Passos ve Ferrer, 2014; Schwede vd., 2013). 70°C sıcaklıkta ön arıtım anaerobik parçalanmada %22-24 artışa neden olurken, 90°C sıcaklıkta metan üretiminde %48 artış görülmüştür (Gonzalez-Fernandez vd., 2012b). *Nannochloropsis salina* mikroalgine 100-120°C'de 2 saat ön arıtım uygulanması sonucunda metan üretiminde %108 artış elde edilmiştir (Schwede vd., 2013). *Chlorella sp.* ve *Scenedesmus sp.* mikroalg karışımı için 120°C'de 30 dk. termal ön-arıtımı ile metan üretiminde %20 artış (Cho vd., 2013b) elde edilirken, farklı mikroalg karışımlarına 110 ve 140°C'de 15 dk. ön-arıtım ile % metan potansiyelinin 11-60 miktarında arttığı belirtilmektedir (Alzate vd., 2012). Passos vd. (2013b) *Chlamydomona* ve *Nitzschia* mikroalg karışımının 75-95°C aralığında termal ön-arıtımın metan üretiminde %12-61 oranında artışa neden olduğunu, bununla birlikte biyokütlenin seyreltik olması (<1% UKM) durumunda enerji dengesinin karşılanmadığını ve biyokütle konsantrasyonun yüksek olması (>3% UKM) ile enerji gereksinimlerinin karşılanabildiğini

belirtmiştir. *Chlorella vulgaris*'in biyo-parçalanması için termal ön-arıtım ile birlikte sodyum hidroksit (NaOH) ve sülfürik asidin (H_2SO_4) de kullanıldığı çalışmada, en fazla metan üretimi herhangi bir kimyasal ajanının kullanılmadığı 40 dk. reaksiyon süresi ve 120°C reaksiyon sıcaklığının uygulandığı termal ön arıtımda tespit edilmiştir (Mendez vd., 2013). Yüksek basınçta termal hidrolizin etkisinin incelendiği bir başka çalışmada ise (Mendez vd., 2014b); 140, 160, ve 180°C reaksiyon sıcaklıklarında en fazla parçalanma ve biyogaz üretimini 160°C'de gerçekleştirdiği belirtilmektedir.

Ultrasonikasyon ön arıtma ile organik maddede %60'a varan çözünürlük ve metan miktarında %6-90 oranında artışın elde edildiği tespit edilmiştir (Passos vd., 2014). Ultrasonikasyon farklı frekanslarda uygulanmaktadır. Ultrasonikasyon spesifik enerjisi 35,5 ve 47,2 MJ/kg kuru madde (KM) değerlerinin metan üretiminde bir artışa neden olmadığı (Gonzalez-Fernandez vd., 2012c), 75 MJ/kg KM'nin altında uygulandığında mikroalglerin metan üretim potansiyelinin %20 civarında artış gösterdiği (Alzate vd., 2012), 100–200 MJ/kg KM aralığında ise metan üretiminde %80-90 artışa yol açtığı gözlenmiştir (Gonzalez-Fernandez vd., 2012c). Enerji dozunun 200 J/mL olduğu ultrasonikasyon ön arıtımının yapıldığı bir başka çalışmada (Park vd., 2013) *Chlorella vulgaris* mikroalginden biyogaz üretiminde %90 oranında artış elde edilmiştir. Passos vd. (2014) tarafından yürütülen çalışmada, uygulanan ultrasonikasyon spesifik enerjisinin artışına koşut olarak metan veriminin de arttığı belirtilmektedir. González-Fernández vd. (2012c) *Scenedesmus* mikroalginden maksimum metan üretiminin 130 MJ/kg KM ultrasonikasyon değerinde elde edildiğini, 80°C sıcaklıkta termal ön arıtım ile de benzer performans alındığını ve bu nedenle de daha az enerji gereksinimi olan termal ön arıtım uygulamasının daha avantajlı olduğunu belirtmiştir. Bir başka çalışmada Öğüt vd. (2013) termal ve ultrasonikasyon ön arıtım yöntemlerini *Chlorella vulgaris* mikroalgine uygulamış, 44 Khz değerinde ultrasonikasyonda %83 metan artışı elde edilirken, 105°C sıcaklıkta termal ön arıtım ile 5,3 kat bir artış elde edilmiştir.

Literatürde, kimyasal ön arıtma yöntemlerinin termal ve mekanik yöntemlere göre daha az kullanıldığı tespit edilmiştir. Mikroalglerin kimyasal ön arıtımında çoğunlukla alkali ön arıtım uygulanmıştır. Asidik ve alkali reaktifler genellikle polimerleri çözünürleştirerek organik maddelerin enzimatik tepkilere açık olmasını sağlamaktadırlar (Bohutskyi vd., 2014). Mendez vd. (2014) *Chlorella vulgaris*'den üretilebilecek metan üretim verimini artırmak için termo-kimyasal ön-arıtım deneyleri yürütmüşlerdir. Çalışmada 120°C reaksiyon sıcaklığı ve 40 dk. reaksiyon süresinde metan üretiminde %93 artış elde

edilirken, NaOH kullanılarak yapılan termal-alkali ön arıtım ile karbonhidrat ve protein çözünürlüğünde sırasıyla 7 ve 2 kat artış sağlanmıştır.

Son yıllarda yürütülen çalışmalarda, kimyasal ve fiziksel ön arıtım işlemlerinin birleştirilmesiyle ön arıtma performansının arttığı tespit edilmiştir. Bu kapsamda ele alınan fiziksel yöntemlerden biri de kavitasyondur. Kavitasyon; akustik kavitasyon (ultrases) veya hidrodinamik kavitasyon şeklinde uygulanabilmektedir. Hidrodinamik kavitasyonun su ve atıksu arıtımında özellikle endüstriyel atıksulardan kirleticilerin giderilmesinde kullanılabilirliği konusundaki çalışmalar son yıllarda gözlenmesine rağmen (Li vd., 2015; Patil vd., 2014; Zupanc vd., 2014; Gogate ve Bhosale, 2013), literatürde hidrodinamik kavitasyonun atık çamurda ya da hücre parçalanmasında bir ön arıtma prosesi olarak kullanımı konusundaki çalışmalar (Lee ve Han, 2013; Klaudiusz ve Alicja, 2014; Yung vd., 2014) son derece yeni ve sınırlıdır. Bu proses değişik geometrili kanallardan (venturi, delikli plaka, daraltma vanaları vb.) sıvı geçişi ile gerçekleşmektedir (Gogate ve Kabadı, 2009). Kavitasyon destekli proses ile çevirme, karıştırma ve hücre duvarında yapısal değişim gibi fiziksel etkiler sonucu çözünürlüğün arttığı ve bunun sonucunda verimin geliştiği belirlenmiştir. Kavitasyon reaktörü kullanmanın başlıca avantajları kimyasal kullanımının azaltılabilmesi ve reaksiyon sıcaklığının ortam koşullarına indirilebilmesidir (Iskaleva vd., 2012). Literatürde, hidrodinamik kavitasyon ön arıtımı ile mikroalg parçalanmasının gerçekleştirildiği ve ardından elde edilen substrattan biyogaz üretiminin optimizasyonu konusunda yapılmış bir çalışma bulunmamaktadır.

Kimyasal ve termokimyasal yöntemler içerisinde en dikkat çeken yöntemler Ca(OH)_2 ve NaOH kullanımını içeren alkali hidroliz (Michalska ve Ledakowicz, 2013; Wu vd., 2011), H_2SO_4 ve HCl kullanımını içeren asidik hidroliz (Heradia-Olea vd., 2012; Romero vd., 2010) ve O_3 ve H_2O_2 kullanımını içeren oksidasyon (Yu vd., 2009) ile ileri oksidasyon prosesleridir (Michalska vd., 2012). Son çalışmalar alkali ajanlarla birlikte yükseltgeyici maddelerin (hidrojen peroksit gibi) kullanımını gündeme getirmiştir (Martel ve Gould, 1990; Sun, 2000; Gupta ve Lee, 2009). Alkali H_2O_2 (AHP) ön arıtımı yeni yöntemlerden bir tanesidir. H_2O_2 'in yüksek miktarda reaktif radikal sağladığı bilinmektedir. pH 6'nın üstünde olduğunda H_2O_2 , OH^- ve O_2^- radikallerine parçalanmaktadır. Bu aktif radikaller degradasyon ve oksidasyon yoluyla maddeyi parçalamaktadır. Diğer kimyasal ön arıtım yöntemleri ile karşılaştırıldığında, AHP yöntemi alkali ve asidik koşullara göre daha az korozif koşullar oluşturmaktadır (Yamashita vd., 2010). Atmosferik basınçta, düşük

sıcaklıkta ve daha az kimyasal kullanılması bu prosesi çevresel açıdan daha tercih edilebilir kılmaktadır (Rabelo vd., 2011). Literatürde, AHP ön arıtımının mikroalgden metan üretim verimi üzerine etkisini inceleyen ve AHP ön arıtma prosesinin optimizasyonunun yapıldığı tek bir çalışmaya rastlanılmamıştır.

Laboratuvar şartlarında yürütülen ön arıtım deneylerinden olumlu sonuçlar elde edilmekle beraber, gerçek ölçekli uygulamalar için çevre ve enerji ilişkileri birlikte değerlendirilmelidir. Ön arıtım işlemleri sırasında kullanılan enerji girdisinin biyogaz üretiminde oluşan artıştan kaynaklı enerji çıktısından fazla olmaması sürdürülebilir bir yaklaşım için önemlidir. Laboratuvar çalışmalarında düşük madde konsantrasyonunda mekanik ön arıtımın enerji dengesinde negatif yönde etkisi olduğu tespit edilmiştir (Cho vd., 2013a; Passos vd., 2014a). Termal ön arıtımın ise enerji dengesine olumlu katkı sunduğu belirtilmektedir (Passos ve Ferrer, 2014; Schwede vd., 2013). Passos vd. (2014b) tarafından hidro-termal ön arıtım ile elde edilen enerji çıktısının enerji girdisinden 7,8 kat fazla olduğu hesaplanmıştır. Yeni geliştirilen proseslerin ticarileşebilme potansiyelinin belirlenebilmesi için kullanılan enerji ve üretilen enerji dengesinin karşılaştırılması önem arz etmektedir.

1.2. Anaerobik Arıtma

Anaerobik parçalanma atıkların bertarafını sağlamak ve enerji üretmek amacıyla günümüzde yoğun olarak tavsiye edilen yöntemlerden birisidir (Türker, 2008). Anaerobik arıtma, organik atıkların bakteriler yardımıyla oksijensiz ortamda bozunmasıdır. Bu sırada birçok farklı bakteri türü görev almaktadır ve anaerobik arıtma sonrası gaz karışımı olan biyogaz ile katı ve sıvı kısımdan meydana gelen fermente atık oluşmaktadır (Chynoweth vd., 2001). Arıtma sonucu meydana gelen enerjinin %10-12'si yeni hücre üretiminde kullanılmakta ve biyolojik olarak ayrıştırılabilen organik maddenin %85-90'ı ise biyogaz ve nihai ürünlere dönüştürülmektedir (McCarty, 1964).

Anaerobik proses; yüksek konsantrasyonlarda biyolojik olarak parçalanabilen substratların biyogaza dönüşümünde yüksek kapasite, enerji metabolizmasının sınırlandırılmış olması nedeniyle düşük çamur üretimi ve elde edilen yüksek enerji potansiyeline sahip biyogaz içerisindeki metanın kullanımı ile enerji kazanımı avantajlarına sahip biyokimyasal bir süreçtir (Mailleret vd., 2003). Organik maddelerin anaerobik arıtımı sonucunda önemli bir temiz/alternatif enerji kaynağı olan biyogaz (% 20-30 CO₂, % 60-79 CH₄, % 1-2 H₂S) oluşmaktadır. Standart basınç ve sıcaklıkta,

giderilen 1 kg kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) başına ortalama 0,35 m³ metan gazı elde edilebilmektedir. 1 m³ metan gazı ise standart şartlarda 35.800 kJ/m³ ısı değere sahiptir. Biyogaz olarak adlandırılan CH₄ ve CO₂ karışımının ısıtma değeri, bileşimine bağlı olarak 2.200-30.000 kJ/m³ olarak verilmektedir (Öztürk, 2007).

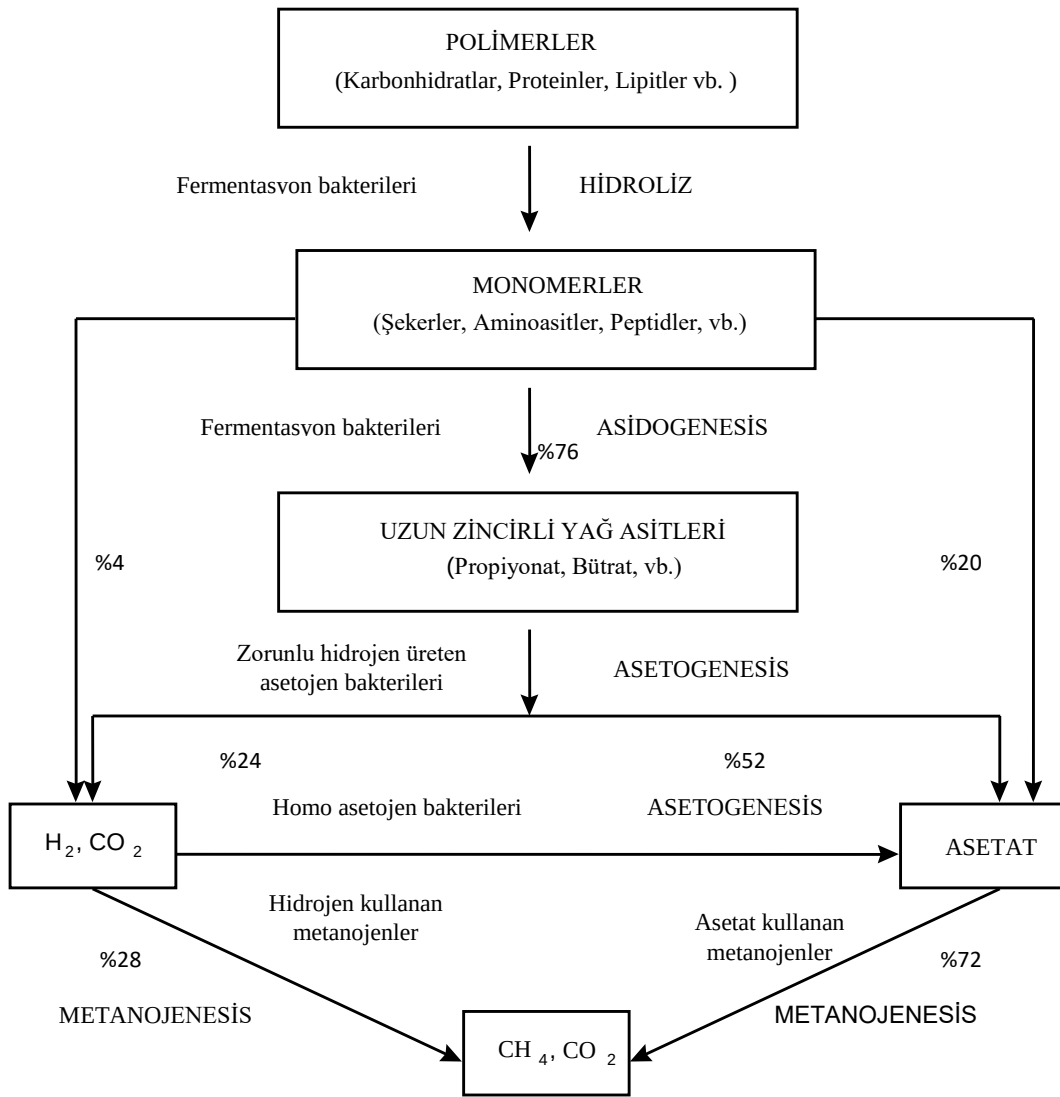
1.2.1. Anaerobik arıtmanın mekanizması

Katı atık veya atıksu içerisinde bulunan karbonhidratlar, proteinler ve yağlar gibi makro moleküllerin nihai son ürün olarak metan gazı ve karbondioksit gazına dönüşümü, farklı mikroorganizmaların metabolik süreçleri ile gerçekleşmektedir (Khanal, 2008).

Atıksu veya katı atık içerisinde bulunan proteinler, karbonhidratlar (polisakkaritler) ve yağlar gibi kompleks makro moleküllerin son ürün olarak metan ve karbondioksit transformasyonu, farklı mikroorganizmaların bir dizi metabolik süreçleri sonucunda gerçekleşmektedir. Şekil 1.1'de partiküler organik maddelerin anaerobik parçalanma sırasında meydana gelen reaksiyonları KOİ akış yüzdeleriyle birlikte şematik olarak gösterilmiştir. Anaerobik biyolojik bozunma üç aşamada gerçekleşen bir biyokimyasal işlemdir. Bu aşamalar;

- (1) Hidroliz: Kompleks organik maddelerin çözünmüş organik bileşiklere dönüşümü,
- (2) Asidogenesis ve Asetogenesis: Çözünmüş organik maddelerden uçucu yağ asitlerinin (ağırlıklı olarak asetik, propiyonik ve bütrik asitler) oluşumu asidogenesis olarak isimlendirilmektedir. Uzun zincirli uçucu organik asitlerin asetik asite dönüşümü ise asetogenesis olarak tanımlanmaktadır
- (3) Metanojenesis: Asetik asit, CO₂ ve H₂'nin metan ve karbondioksit çevrimi olarak özetlenmektedir. (Speece, 2008).

Karbonhidratlar, proteinler ve yağlar gibi kompleks organik bileşiklerin daha basit yapıları çözünür bileşikler olan amino asitler, şekerler ile uzun zincirli yağ asitleri ve gliserine dönüşümleri, fermentatif bakterilerin hücre dışı enzim salgılaması yoluyla gerçekleşmektedir. Bu basamak genel olarak hidroliz aşaması olarak tanımlanmaktadır.



Şekil 1.1. Organik maddelerin anaerobik parçalanma sürecinde meydana gelen reaksiyonlar ve bu reaksiyonları katalizleyen mikroorganizma grupları.

1.2.2. Anaerobik parçalanmayı etkileyen çevresel faktörler

Anaerobik parçalanma prosesini etkileyen en önemli çevresel faktörler; sıcaklık, pH ve alkalinite, nütrientler ile iz elementler ve toksik maddelerdir.

C/N/P oranı

Tüm organik maddeler, hayvan gübreleri, insan atıkları, vb. belli oranlarda karbon, azot, fosfor, oksijen ve diğer elementleri içermektedir. Organik maddelerdeki karbon bakterilerinin enerji ihtiyacı için gereklidir. Karbondan başka en önemli besi maddeleri azot ve fosfordur. Azot ve fosfor bakterilerin büyümesi ve çoğalması için gereklidir. Anaerobik mikroorganizmalar için gerekli C/N/P oranı ideal olarak 350/7/1 olarak

verilmektedir. C/N/P oranı kontrol altında tutulması gereken bir büyüklüktür (Speece, 2008).

Hidrolik alıkonma süresi ve organik yükleme hızı

Hidrolik alıkonma süresi (HRT), anaerobik reaktör içerisinde organik maddelerin bakteri ve arkeler tarafından parçalanması ve biyogaz üretilmesi için gerekli olan alıkonma süresi olarak tanımlanmaktadır. .Biyogaz tesislerinde işletme sıcaklığına bağlı olarak hidrolik bekleme süresi 20 ile 120 gün arasında değişmektedir. Reaktör sıcaklığı arttıkça hidrolik bekleme süresi düşmektedir. Yüksek sıcaklıkta biyokimyasal reaksiyonlar daha kısa sürede gerçekleşmektedir. Sürekli beslemeli sistemlerde, bakterilerin reaktörlerden kaçmasını önlemek ve bakterilerin iki katına çıkmasını temin için HRT süresi daha uzun seçilebilmektedir.

Organik yükleme hızı (OYH), birim hacim (m^3) biyoreaktörlere günlük olarak beslenen organik madde miktarı olarak tanımlanmaktadır. Anaerobik reaktörlerde bakteri ve arkeler organik yükleme hızına karşı oldukça hassastırlar. Organik yükleme hızı yüksek olduğunda biyoreaktör içinde uçucu yağ asitleri birikmekte ve pH düşmektedir. pH'ın düşmesi metanojenik bakterilerin faaliyetlerini olumsuz yönde etkilemekte ve gaz üretim hızı düşmektedir. Benzer şekilde organik besleme hızı düştüğünde gaz üretim hızı düşmektedir.

Sıcaklık

Anaerobik parçalanma reaksiyonları psikofilik (0-20°C), mesofilik (30-38°C) ve termofilik (50-60°C) sıcaklık aralıklarında gerçekleşmektedir. Anaerobik parçalanma reaksiyon hızı psikofilik sıcaklıklarda uzun, mesofilik sıcaklık aralığında orta, termofilik şartlarda ise daha kısadır Ancak termofilik süreç için gerekli olan ısıtma enerjisi yüksektir. Bu nedenle biyogaz tesislerinde 35-37°C mesofilik sıcaklık aralığı tercih edilmektedir (Parkin ve Owen, 1987). Reaktördeki sıcaklığın ani olarak değişmesi asetojenik bakterilerin ve metan arkelerinin faaliyetlerini olumsuz yönde etkilemektedir. Sonuç olarak biyokimyasal reaksiyon hızı değişmektedir. Metan arkeleri sıcaklık değişimine karşı çok hassastırlar. Temel kural olarak her 10°C'lik sıcaklık artışıyla optimum sıcaklık aralığına kadar biyolojik aktivite iki katına çıkmaktadır (Khanal, 2008).

pH ve Alkalinite

pH, anaerobik reaktörde temel proses kontrol parametrelerindendir. Metanojenler pH değişimine hassastırlar ve pH değişimiyle metan üretimindeki aktivasyonları değişiklik göstermektedir. Anaerobik reaktörlerin devreye alınması sırasında, ara ürün olarak uçucu yağ asitlerinin oluşması ortamın pH değerini düşürmektedir. Ayrıca, organik yükün artması da ani pH düşmelerine yol açmaktadır. Metan üreten arkeleri için en uygun pH aralığı 6,8 ile 7,4 olduğundan, sistemde pH kontrol edilmeli, kritik durumlarda organik yük azaltılmalı veya tampon maddesi ilavesi ile pH dengelenmelidir (McCarty, 1964).

Tamponlama kapasitesi genellikle alkaliniteye bağlıdır. Alkalinite CO_2 ve bikarbonat (HCO_3) iyonlarının dengesi olup pH'daki ani ve kalıcı düşümlere tamponlama etkisi yapmaktadır. Dolayısıyla tamponlama kapasitesi bikarbonat iyonlarıyla orantılıdır. Reaktörün kararsız halinin tespiti için pH'a göre daha güvenilir bir parametredir. Anaerobik reaktörde sağlanan rezerv alkalinite uçucu yağ asitlerinin oluşumuyla ortaya çıkacak pH düşüşünü tamponlama kapasitesi kadar engelleyecek veya geciktirebilecektir. Genellikle alkalinite konsantrasyonunun 2000 ile 4000 mg/L aralığında olması nötral pH için yeterli olmaktadır (Tchobanoglous vd., 2003).

Toksisite

Mineral iyonlar, ağır metaller ve deterjanlar anaerobik biyogaz tesislerinde mikroorganizmaların büyümelerini engelleyerek toksik etki yapmaktadırlar. Az miktarda mineral iyonlar (sodyum, potasyum, kalsiyum, magnezyum, amonyum ve kükürt) bakterilerin büyümeleri geliştirirken, yüksek konsantrasyonlarda ağır metaller ve amonyum bakteriler üzerinde toksik etki yapmaktadır. Benzer şekilde bakır, nikel, krom, çinko, kurşun gibi ağır metaller çok düşük yoğunluklarda bakterilerin gelişmesinde olumlu etki, yüksek konsantrasyonlarda ise toksik etki yapmaktadır (Parkin ve Owen, 1987).

1.3. Alkali H_2O_2 ile Ön Arıtma Konusunda Literatürde Mevcut Çalışmalar

H_2O_2 uzun süredir endüstriyel uygulamalarda ve su arıtım proseslerinde kullanılan güçlü bir yükseltgeyicidir. H_2O_2 , koşullara bağlı olarak geniş bir aralıktaki organik kirleticileri parçalama potansiyeline sahiptir. Su ile katalizlendiğinde H_2O_2 , organik kimyasalları parçalayan ya da farklı bir bileşiğe dönüştüren geniş bir çeşitlilikte serbest radikalleri ve diğer reaktif türleri oluşturmaktadır (Petri vd., 2011).

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. Tablo 1.3'de H₂O₂ ve radikallerin reaksiyon sistemindeki görevleri ile aktif oldukları pH değerleri ve standart indirgenme potansiyelleri verilmiştir (Petri vd., 2011).

Tablo 1.3. 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	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 , birçok organik bileşiğin direkt oksidasyonu için tercih edilen potansiyel olan yüksek standart indirgeme potansiyelinde iken ($E^\circ=1.776V$), bu reaksiyonların genellikle önemli olacak kadar yavaş olduğu düşünülmektedir (Petri vd., 2011).

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

pH, H_2O_2 kimyası ve etkinliği üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir. pH, katalist çözünürlüğünü, H_2O_2 reaktivitesini, oluşan radikalleri ve hedef kirleticilerin parçalanmasını da etkilemektedir. Bazı H_2O_2 uygulamalarında pH'nın optimum aralığa modifiye edilmesi amacıyla asit ve baz kullanılmaktadır. Radikal üretimi ve reaktivitesi genellikle pH'a bağlıdır. Örneğin, bazı radikaller protonsuzlaştırılmış (örneğin superoksit karşı perhidroksi radikalleri) zayıf asit ve bazlardır. Protonsuzlaştırılma, yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarından ortaya çıkan termodinamik özellikleriyle ilgili standart indirgenme potansiyellerini etkilediği gibi radikallerin yol izlerini ve mekanizmalarını etkilemektedir. Tablo 1.4.'de H_2O_2 katalizlenmiş sistemlerde radikallerin yarı reaksiyonları ve standart indirgenme potansiyelleri sunulmuştur. Genellikle, radikallerin indirgenme potansiyeli alkali sistemlerde, asidik sistemlere göre düşüktür (Petri vd., 2011).

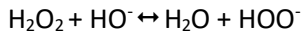
Tablo 1.4. H₂O₂ katalizlenmiş sistemlerde radikallerin yarı reaksiyonları ve standart indirgenme potansiyelleri

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

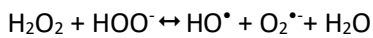
NHE: Normal hidrojen elektrodu

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 fermentasyonu için selüloz ulaşılabilir hale gelmektedir. Ayrıca, H₂O₂, karbonhidrat ile lignin arasındaki bağların kırılmasını sağlayarak selüloz kristalinitesin 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 ve Ledakowicz 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 degradasyonu sırasında hidroperoksi anyonların (HOO) hidrojen peroksitle reaksiyona girmesi sonucunda ortaya çıkmaktadır.



Alkali H_2O_2 koşullar altında hidroperoksil anyonlar aktif türler olup ağartmadan sorumludur. Ayrıca hidroperoksil ve hidroksil radikalleri yapının parçalanarak hemiselülozların çözünmesini sağlamaktadır (Fang, 1999). Lignin giderimi, hemiselüloz çözünürlüğünün artırılması, selüloz kristalinitesinin azaltılması, şeker geri kazanımı veya etanol üretimi amacıyla alkali H_2O_2 ön arıtma farklı atıklara uygulanarak optimum koşullar belirlenmiştir. Tablo 1.5’de alkali H_2O_2 ön arıtma konusunda literatürde mevcut çalışmalar özetlenmiştir.

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°C sıcaklıkta kurutulmaları sağlanmıştır. Ön arıtmada atık konsantrasyonu 50 g/L olup, optimum ön arıtma koşulları %2 H_2O_2 konsantrasyonu, 16 saat reaksiyon süresi, 50°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°C sıcaklıkta kurutulmuştur. Atık konsantrasyonu 33,3 g/L, H_2O_2 konsantrasyonu %2, pH 11.5, reaksiyon sıcaklığı 50°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 ve H_2O_2 konsantrasyonu %2 olarak uygulanmıştır. Reaksiyon süresi 12 saat ile sabitlenerek 20°C, 30°C, 40°C, 50°C, 60°C ve 70°C reaksiyon sıcaklıklarında lignoselülozik biyokütleye ön arıtma prosesi uygulanmıştır. Proses sonucunda optimum sıcaklık 70°C tespit edilmiş olup, %87 lignin giderimi ve %72 hemiselüloz çözünmesi sonuçlarına ulaşılmıştır.

Tablo 1.5. Alkali H₂O₂ ön arıtma konusunda 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	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	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	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	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	Ayeni vd., 2011
Douglas köknarı	Alkali H ₂ O ₂ – 0-10 gH ₂ O ₂ /g.odun - 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 çözüldüğü	Alvares-Vasco ve Zhang 2013
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	Costa Correia vd., 2013
FiloOtu, 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	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	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	Zhang vd., 2014
Buğday, mısır, pirinç, kolza ve pamuk sapları	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)	Biyometan potansiyelleri sırasıyla buğday sapında %19,64, mısır sapında -%5, pirinç sapında -%1, kolza sapında -%9 ve pamuk sapında %55 .	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 giderim	Su vd. 2015
Sera bitki atıkları	Alkali H ₂ O ₂ – %1 H ₂ O ₂ -50°C – 6 saat	%77.6 metan üretiminde artış	Perendeci vd. 2018

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 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 /g.biyokütle uygulandığı koşulların 0.125 g/g.biyokütle 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, H_2O_2 konsantrasyonu %1-1,5, reaksiyon süresi 20-45 dk., reaksiyon sıcaklığı $120-150^\circ C$ koşullarında uygulanmış olup pH 11.5'da sabitlenmiştir. Proses sonucunda optimum koşullar H_2O_2 konsantrasyonu %1, reaksiyon süresi 45 dk., reaksiyon sıcaklığı $150^\circ C$ 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 H_2O_2 ile ön arıtma prosesini çalışmışlardır. Proses koşulları, reaksiyon sıcaklığı $180^\circ C$, reaksiyon süresi 0-60 dk, hidrojen peroksit miktarı %0-10 (g H_2O_2 /g.odun), 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 çözündüğü 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 kurutulmuş öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Ön arıtma prosesinde atık madde konsantrasyonu 50 gr/L atık 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 arıtma sonrasında 416,7 kg glikoz/ton şeker kamışı küspesi elde edilmiştir.

Zhang vd (2014), alkali H_2O_2 ön arıtma ile 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, H_2O_2 konsantrasyonu %10, reaksiyon sıcaklığı $160^{\circ}C$ 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 H_2O_2 ön arıtma prosesini uygulayarak sonrasında bu atıkların biyokimyasal metan potansiyellerini tespit etmişlerdir. Atıklar Şangay, Çin'deki kırsal alanlardan toplanarak $380\ \mu m$ boyutuna kadar öğütülmüştür. Uygulanan ön arıtma prosesinde, $25^{\circ}C$ - $60^{\circ}C$ reaksiyon sıcaklığı, %1-5 H_2O_2 konsantrasyonu, %2-25 katı madde konsantrasyonu uygulanarak pH 11,5'ta sabitlenmiştir. Ön arıtma sonrasında optimum koşullar %2 H_2O_2 konsantrasyonu, $35^{\circ}C$ 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 biyokimyasal metan potansiyelleri sırasıyla ham numunelerine göre 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 H_2O_2 ön arıtma prosesi üzerine çalışma yapmışlardır. Mısır koçanı üzerinde yapılan çalışmalarda, lignoselülozik biyokütle Çin'in Tianjin bölgesindeki tarım alanlardan toplanmıştır. %2 H_2O_2 konsantrasyonu, pH 11,5, 1:20 katı/sıvı oranında katı madde konsantrasyonu, $50^{\circ}C$ reaksiyon sıcaklığında ön arıtma prosesi uygulanmıştır. 6 saatlik reaksiyon süresinin sonucunda hemiselülozun %38,7 ve ligninin 75,4 oranında giderildiği tespit edilmiştir.

1.4. Yüksek Basınç ve Sıcaklık ile Ön Arıtma Konusunda Literatürde Mevcut Çalışmalar

Sıcak su ile ön arıtma hidrotermal bir ön arıtma yöntemi olup herhangi bir katalizör veya kimyasal içermeyen bir yöntemdir. Sıvı sıcak su ön arıtmanın yanı sıra hidrotermal ön arıtma, hidrotermoliz, sıvı fraksinasyon, solvoliz ve aquasolv ön arıtma olarak da

isimlendirilmektedir (Mosier vd. 2005). Uygulanacak biyokütleye 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 biyokütleye teması sonucu yüzey alanının artışı ve hemiselüloz ile ligninin uzaklaştırılması prensibine dayanmaktadır (Mosier 2005). Bu ön arıtma yönteminin en büyük avantajı kimyasal kullanılmaması ve korozyona karşı dayanıklı hidroliz reaktörü gerektirmemesidir. Lignoselülozik biyokütle ile sanayi ölçeğinde çalışılırken en çok enerji harcayan basamaklardan biri olan boyut küçültmenin sıvı sıcak su ön arıtma öncesinde uygulanması şart değildir. Buna ek olarak lignoselülozik biyokütleye sıvı sıcak su ön arıtma uygulanması ile elde edilen hidrolizatın nötralizasyonu için daha az kimyasal kullanılmaktadır. Dolayısı ile hidrolizatta daha az nötralizasyon kalıntısı kimyasal bulunmaktadır (Taherzadeh ve Karimi 2008).

Biyogaz üretiminde metan veriminin artırılması amacıyla uygulanan ön arıtma yöntemlerinden biri olan Yüksek basınç ve sıcaklık (YBS) ön arıtma prosesinde, makro moleküler bileşenler daha düşük molekül ağırlıklı türevlere indirgenir veya çözünür monomerik maddeler olarak salınır (Wilson ve Novak, 2009).

Mendez vd. (2014), *Chlorella vulgaris* mikroalg biyokütlesine uygulanan basınç ve sıcaklık ile organik madde çözünürlüğünün gerçekleştiği ve biyogaz üretiminin arttığını tespit etmişlerdir. 0,5 L'lik laboratuvar ölçekli bir reaktörde gerçekleştirilen çalışmada 0,2 L alg biyokütlesi kullanmışlardır. Reaktör karıştırıcısının 350 rpm sabit hızda çalışmasını sağlayıp, farklı reaksiyon sıcaklıkları, basınçları ve sürelerde (140°C, 3 bar, 10-20 dk; 160°C, 6 bar, 10-20 dk; 180°C, 10 bar, 10-20 dk.) mikroalgin ön arıtımına etkisini incelemişlerdir. Sonuç olarak; optimum koşullar, 160°C, 6 bar ve 20 dk olarak belirlendiği ve metan verimine %64 katkı sağladığını tespit etmişlerdir.

Keymer vd. (2013), *Scenedesmus* biyokütlesine dört farklı yöntem uygulanmıştır. İlk yöntemde ham biyokütleye ön arıtma uygulanmaması, ikinci yöntemde sadece lipit ekstraksiyonu uygulanması, üçüncü yöntemde sadece yüksek basınç ve sıcaklık uygulanması ve son olarak lipit ekstraksiyonu ile yüksek basınç ve sıcaklık ön arıtmanın birlikte kullanılması metan verimine etkileri incelenmiştir. Ön arıtma yapılan yöntemlerde; algler seramik bir kap içerisinde 55°C 'de bir gece bekletilip daha sonra havanda toz haline getirilerek; sadece lipit ekstraksiyonu, sadece yüksek basınç ve sıcaklık ve bu iki

ön arıtmanın birlikte kullanımı gerçekleştirilmiştir. Lipit ekstraksiyonunda standart soxhlet metodu kullanılmıştır. Parr reaktöründe (Parr Instrument Company, USA), 170°C sıcaklık, 850 kPa basınç, 30 dk süreyle ve 200 rpm reaktör karıştırıcı hızında Yüksek basınç ve sıcaklık ön arıtma yöntemi gerçekleştirmişlerdir. Ekstraksiyon ile yüksek basınç ve sıcaklığın bir arada kullanılan yöntemde ise ekstraksiyon işlemi gerçekleştirildikten sonra kalan biyokütle 55°C sıcaklıkta 48 saat süreyle kuluçkaya bırakılmıştır. Daha sonra Parr reaktöründe (Parr Instrument Company, USA), 170°C sıcaklık, 850 kPa basınç, 30 dk süreyle ve 200 rpm reaktör karıştırıcı hızında Yüksek basınç ve sıcaklık ön arıtma yöntemi gerçekleştirmişlerdir. Sonuç olarak; ekstraksiyon ile yüksek basınç ve sıcaklık ön arıtmanın birlikte kullanıldığı yöntemle metan verimi %33 artış sağlanmıştır.

Alzate vd. (2012), üç farklı alg biyokütlesine (Alg biyokütlesi A: *Chlamydomonas*, *Scenedesmus*, *Nannochloropsis*. Alg biyokütlesi B: *Acutodesmus obliquus*, *Oocystis* sp., *Phormidium*, *Nitzschia* sp. Alg biyokütlesi C: *Microspora*) farklı ön arıtma yöntemleri (termal, ultrases ve biyolojik ön arıtım) uygulanmıştır. %1 katı madde miktarı 200 ml çalışma hacminde çalışılmıştır. Termal yöntemde; 110°C, 140°C ve 170°C sıcaklıkta, 1 bar, 1,2 bar ve 6,4 bar sıcaklıkta ve 15dk reaksiyon süresinde çalışılmıştır. A biyokütlesinde %68 metan verimi, B biyokütlesinde %65 metan verimi ve C biyokütlesinde ise %62 metan verimi elde edilmiştir.

Tablo 1.6. Yüksek basınç ve sıcaklık ön arıtma konusunda mevcut çalışmalar

Kullanılan Atık Materyal	Uygulanan Ön Arıtma Yöntemi Koşulları	Ön Arıtmanın Etkisi		Kaynak
		Önce / Sonra		
<i>Chrolela vulgaris</i>	140 °C, 3 bar, 10 dk	0,091 L CH ₄ /g UKM	0,131 L CH ₄ /g UKM	Mendez vd., 2014
	160 °C, 6 bar, 10 dk		0.151 L CH ₄ /g UKM	
	180 °C, 10 bar, 10 dk		0.135 L CH ₄ /g UKM	
<i>Scenedesmus</i>	170 °C, 0,8 bar, 30 dk.	0,18 L CH ₄ /g UKM	0,24 L CH ₄ /g UKM	Keymer vd., 2013
Alg biyokütlesi (Chlamydomonas, <i>Scenedesmus</i> , <i>Nannochloropsis</i>)	110 °C, 1 bar, 15 dk	0,27 L CH ₄ /g UKM	0,4 L CH ₄ /g UKM	Alzate vd., 2012
Alg biyokütlesi (Acutodesmus ob., Oocystis sp., Phoridium, Nitzschia sp.)	140 °C, 1,2 bar, 15 dk	0,12 L CH ₄ /g UKM	0,31 L CH ₄ /g UKM	Alzate vd., 2012
Alg biyokütlesi (Microspora)	170 °C, 6,4 bar, 15 dk	0,23 L CH ₄ /g UKM	0,41 L CH ₄ /g UKM	Alzate vd., 2012

1.5. Hidrodinamik Kaviteasyon Ön Arıtma Prosesi Konusunda Literatürde Mevcut Çalışmalar

Fizik ve teknolojiye kullanılan 'kaviteasyon' terimi, orijini Latince bir kelime olan 'Cavitas' yani kavite, boşluk anlamına gelmekte, bu fenomenin ilk doğru analizi 1894 yılında Reynolds tarafından sunulmuştur. Kaviteasyon, zaman ve mesafe boyunca basınç alanında değişikliklere maruz kaldığında sıvı içinde değişimler yeterince düşük kritik basınçta sıvı yoğunluğunun azalmasına bağlı olarak boşlukların oluşması ve bu boşlukların sıvıdaki buharın yanı sıra sıvı içindeki çözünmüş gazlarla dolması, daha sonra üzerindeki şiddetli basınç ile buhar ve gaz ile dolu olan boşlukların patlaması olarak tariflenmektedir (Sezek Tıraş, 2017).

Kaviteasyon, sıvı ortamında yüksek basınç (10^3 bar) ve yüksek sıcaklık (10^4 K) koşullarında, kimyasal ve fiziksel değişimlere sebep olabilen baloncukların oluşumu, büyümesi ve şiddetli bir şekilde çökmesidir (Iskaleva vd 2012). Kritik değerin üzerinde yüksek basınç bölgesinde şiddetli bir şekilde patlayan kabarcıklar patlamanın olduğu mikro bölgede etkili bir basınç artışına neden olmaktadır. Bu nedenle kaviteasyon, sadece sıvı ile değil aynı zamanda sıvı içindeki çözünmüş gazlar ve buhar ile dolu olan bölgelerin oluşmasından dolayı malzemenin yüzeyi boyunca durumunu etkilemektedir. Eğer sıvı basıncı doymuş buhar basıncından düşükse, hacimdeki kabarcıklar artarak kaviteasyonun daha geniş bölgede olmasına neden olmaktadır (Ozonek 2012).

Akustik ve Hidrodinamik Kaviteasyon

Akustik kaviteasyon, yeterince yüksek dalgaya sahip bir ultrasonik sinyal bir sıvı içinde yayıldığında ortaya çıkar ve sıvıda gaz kabarcıklarının oluşturulması ve salınımı ve son olarak büyük miktarda enerji atarak baloncuklar patlaması ve kaviteasyon oluşuna sebep olmaktadır (Mason ve Peters, 2002). Hidrodinamik kaviteasyon (HK) ise yüksek sıcaklıklara hidrolik sistemde farklı baskılar uygulayarak serbest radikallerin üretildiği bilinmektedir; Bir boru içinden bir sıvı geçtiğinde daraltma yoluyla, sıvının buhar basıncının altındaki basıncın düşmesinden dolayı bir dizi mikro kabarcık (buhar boşluğu) oluşur. Daha sonra, mikro kabarcıklar yavaşlayan akış ve basınç geri kazanımı nedeniyle çöküyor (Gogate vd., 2001). Hidrodinamik kaviteasyon, kompleks bileşiklerin parçalanması için akustik kaviteasyonuna alternatif olan yeni ve gelişmiş bir teknoloji olarak görülmektedir. Çevre mühendisliği teknolojilerinde hidrodinamik kaviteasyon kullanımı, proseslerin su ve atık su arıtımı sırasında büyük ölçüde etkili olmasını

sağlamaktadır. Konvansiyonel bertaraf yöntemlerine dirençli olan biyolojik olarak parçalanabilirliği az, tehlikeli ve kanserojen bileşiklerin parçalanmasına olanak sağladığı için bu teknoloji atık üretmeyen ve çevre dostu olarak düşünülebilmektedir(Ozonek, 2012).

Hücre parçalanması, proteinler, karbonhidratlar, DNA'lar veya lipitler gibi birçok hücre içi metabolitin verimli bir şekilde ekstraksiyonu için temel bir ön arıtma işlemi olup yüksek miktarda enerji gerektiren bir prosestir. Hücre parçalanması sürecinin etkinliğini arttırmak amacıyla, son on yılda akustik ve hidrodinamik kavitasyon da dahil olmak üzere yeni teknikler üzerine olan ilgi artmıştır (Gogate ve Kabadi 2009).

Son yıllarda gerçekleştirilen araştırmalar fiziksel ve kimyasal proseslere eşlik eden kavitasyonun yeni teknolojilerde kullanılabilir olduğunu göstermiştir. Akış alanı, türbülans karakteristikleri ve geometrisi farklılaştırılan hidrodinamik kurulumun iyi bir tasarım ve üretimi bu prosesin hücre parçalanması, mikrobiyal dezenfeksiyon, biyolojik olarak parçalanabilirliğin artırılması ve sonucunda anaerobik parçalanmada biyogaz üretimini ya da aktif çamur prosesinde denitrifikasyon prosesini geliştirmek için iyi bir tamamlayıcı proses olarak kullanımını gündeme getirmiştir (Langone vd 2015).

Kısmi valfi ile kavitasyonun oluşturulduğu bir konfigürasyon kullanılarak hücre parçalanması için kavitasyon reaktörlerinin kullanımı ilk olarak Harrison ve Pandit (1992) tarafından önerilmiştir. Kavitasyon yoğunluğu, hücre duvarında bulunan enzimler ya da hücre içi enzimleri seçici olarak serbest bırakacak şekilde hücre parçalanmasının mekanizmasını kontrol etmek için uygulanabilmektedir. Daha düşük yoğunlukta uygulanan kavitasyon, işletme maliyetini azaltmasının yanı sıra yıkanmış enzimlerin aktivitelerinin kaybolmamasına yardımcı olmaktadır. Hidrodinamik kavitasyonun, akustik kavitasyonla karşılaştırıldığında daha fazla verimli ve ekonomik olduğu ve aynı zamanda daha büyük ölçekli işletmelerde uygulanabilir olduğu bulunmuştur (Lee ve Han, 2015).

Farklı çalışmalarda, örneğin; Lignoselülozik materyalin delignize etmesinde (Badve vd., 2014; Nakashima vd., 2016), Yağlı tohumların parçalanmasında (Bokhari vd., 2016), aktif çamur parçalanması ve biyogaz üretiminde (Lee ve Han, 2013) veya farklı alg ve mikroalg çeşitlerinin parçalanması ve yağlarının açığa çıkmasında (Setyawan vd., 2018) kavitasyon işlemi uygulanmıştır(Gogate ve Kabadi, 2009).

Nakashima vd. 2016, mısır atıklarını 0.25 mm küçüklüğünde öğütüp ve 0,29 – 0,44 Cv numarası, 220 – 340 kPa basınç ve 2,4-3,2 L/dk akış hızlı bir kavitasyon ekipmanı kullanarak mısır atıklarının delignize edilmesi ve şeker (glikoz ve xylose) eldesini çalışmışlar. Sonuç olarak bu yöntem delignizasyon ve şeker üretimi için ultrason yöntemine göre daha etkili olduğu söylenmiştir (Nakashima vd., 2016).

Bir benzer çalışmada ise Hilares vd. şeker kamışını 1.18 ve 1.70 mm partikül büyüklüğünde kullanarak delignizasyon ve şeker (glikoz ve xylose) eldesi için hidrodinamik kavitasyon + enzimatik sakarifikasyon yapmışlar. Kavitasyon koşulları ise; basınç: 0.3 ve 0.03 Mpa ve süre: 15-45 dk. enzim olarak 0,1 – 0,5M NaOH kullanmışlar. Sonuç ise optimum kavitasyon koşulu (0.48 M NaOH, % 4.27 S/L oranı ve 44.48 dakika kavitasyon süresi), % 52.1 gluklan içeriği, % 60.4 lignin giderimi ve % 97.2 enzimatik sindirilebilirlik elde edilmiştir (Hilares vd., 2016).

Badve vd., 2014 buğday samanını kağıt üretimi için delignize etme amacı ile kavitasyon kullanılmıştır; kavitasyon koşulları: 15L hacim, 5-15 L/dk akış hızı, 4,5 bar basınç ve 10-15 dk süre olarak belirlenmiştir. Kavitasyonun daha etkili hale gelmesi amacı ile 0.3 M KOH enzim olarak kullanılmıştır. Sonuç olarak 10-15 dk kavitasyon uygularken kağıtların %50–55 çekme (gerilme) indeksi artmıştır; ki, kağıt sanayisi için yeterli bir miktar olduğu söylenmiştir.

Bir başka çalışmada birada kullanılan tahılların biyobozunurluk ve kompozisyonu incelemek amacı ile aktif çamurda çözülerek hidrodinamik kavitasyon uygulanmıştır; 30 litrelik hacmi olan ve 0.05 L/dk akış hızına sahip bir ekipmanı kullanarak kavitasyon işlemi yapılmıştır ve sonuç olarak karbohidratların çözünürlüğü ve monosakaritlerin salınımı %87 arttığı görülmüştür (Montusiewicz vd., 2017).

Lee ve Han, farklı ön arıtma metotları (fiziksel, kimyasal ve kombine) aktif çamura uygulamış ve çözünürlük ve metan potansiyeli kıyaslanmıştır. Termal ön arıtmada farklı sıcaklıklar (110-150°C) ve farklı alkali kimyasallar kullanarak (NaOH, KOH ve Ca(OH)₂) farklı pH'larda (8-13) ve hidrodinamik kavitasyon ve kombine metodalar, aktif çamur üzerinde ön arıtım amaçlı uygulanmıştır. Kavitasyon ile ön arıtım 1,5 litre hacimdeki bir ekipmanda 0.7 ve 0.07 MPa basınç ve 2.79 Cv numarası ile 1, 5, 10, 15 ve 20 dk sürelerde gerçekleşmiştir. Sonuç olarak fiziksel ön arıtmalardan, kavitasyon en etkili ve az maliyetli metot olarak belirtilmiştir. Kombine olarak hidrodinamik kavitasyon + alkali

(NaOH) ön arıtım kullanarak en yüksek metan miktarı elde edilmiştir (%63 metan); Ham numuneden elde edilen metan; %45, iadece NaOH kullanarak metan: %58 ve sadece hidrodinamik kavitasyon kullanarak metan ise, %56 hesaplanmıştır. (Lee ve Han, 2013).

Algler üzerinde kavitasyon yaparak hücre duvarlarının bozulması ve yağ ve proteinlerin ekstraktı için literatürde çalışmalar mevcuttur (Tablo 1.7).

Lee vd., 2015 çalışmasında, *Tetraselmis suecica* mikroalgin hücre duvarının bozulması için kavitasyon ve sonikasyon önarıtmaların etkisini ve kullandıkları enerji maliyeti kıyaslanmıştır. Pilot ölçekte yapılmış kavitasyon deneyinde 40L hacimli cihazda 11 kW motor ve 1 Mpa basınç altında mikroalg numuneleri 35°C sıcaklıkta 4 dakika süre ile kavite edilmiştir. Sonuç olarak kavitasyon metodu sonikasyona göre çok daha az enerji ihtiyacı olduğu ve kavitasyon kullanırken alglerin sadece hücre duvarlarının bozulması, sonikasyonda ise sadece hücre duvarı değil hücre sitoplazmında bozulduğu görülmüştür ve son olarak lipit ekstraksiyonu için kavitasyon daha uygun olduğu vurgulanmıştır (Lee vd., 2015).

Lee ve Hon (2015) bir diğer çalışmada ise *Nannochloropsis salina* mikroalgi kullanarak otoklav, ultrason ve hidrodinamik kavitasyon yaparak yağ mikroalgden lipit ekstraktı yapmışlar. Kullanılan 0,9L hacimli kavitasyon ekipmanı 4 ve 0.4 bar basınç altında mikroalg numunesini 1,04 kavitasyon numarası ile kavite etmiştir. Sonuç olarak lipit verimi kavitasyon kullanarak (25.9–99.0%), otoklav (16.2–66.5%) ve ultrason kullanarak (5.4–26.9%) ölçülmüştür.

Tablo 1.7. Organik atıklardan biyoyakıt üretiminde hidrodinamik kavitasyon konu alan literatürdeki mevcut çalışmalar

Kullanılan biyokütle	Kavitasyon koşulları	Sonuç
Buğday samanı	Hidrodinamik kavitasyon reaktörü; Rotor dönme hızı 2300-2500-2700 rpm 0,125-1 mm boyutlarında öğütülmüştür. Katı madde içeriği %0,5-%1-1,5 w/w, Reaksiyon süresi 2-4-6 dk.	Maksimum biyogaz verimi (241,3 mL/g Patil vd. 2016 TKM) %0,5 katı madde oranı, 2 dakika reaksiyon süresi ve 2300 rpm
<i>Nannochloropsis sp</i> (kuru)	Kavitasyon sayısı: 0.68, 0.100, 0.126, 0.156, 0.188 Metanol ve hexan karışımı ile lipit ekstraksiyon yapılmış ve farklı kavitasyon numaraları ile elde edilen lipit analiz edilmiş.	Deneyde optimum kavitasyon Setyaway vd. 2017 numarası 0.126 ve 30°C, spesifik enerji 470 J/g ve ve mikroalg konsantresi 0,073 g/g
Aktif çamur	Kavitasyon sayısı: 2.79, Süre: 1, 5, 10, 15 ve 20 dk, Hacim : 1.5 L Basınç: 0.7 ve 0.07 MPa Termal önarıtmada farklı sıcaklıklar (110-150°C) alkalınler ile (NaOH, KOH ve Ca(OH) ₂) farklı PH'larda (8-13) ve hidrodinamik kavitasyon (HC) ve kombine metodlar uygulanmıştır.	Fiziksel önarıtımlardan, kavitasyon en Lee, ve etkili ve az maliyetli metod olarak Hon 2013 belirtildi. Kombine olarak hidrodinamik kavitasyon + alkali(NaOH) en yüksek metan miktarı elde edildi (%63 metan); Sadece NaoH = %58 Sadece HC = %56 Ham = %45
<i>Tetraselmis suecica</i>	40L hacim, 11 kW motor Basınç: 1 Mpa, Sıcaklık : <35°C Süre: 4dk	Kavitasyon metodu sonikasyona göre Lee vd. 2014 çok daha az enerji ihtiyacı vardır. kavitasyon kullanırken alglerin sadece hücre duvarı ama sonikasyonda hücre sitoplazmasında bozmaktadır. Lipit ekstraksiyonu için kavitasyon daha uygundur.
<i>Nannochloropsis salina</i>	Hacim: 0.9L, Basınç: 4 ve 0.4 bar Kavitasyon sayısı: 1.04 Otoklav, ultrason ve hidrodinamik kavitasyon yaparak yaş mikroalgden lipit ekstraktı yapılmıştır.	Lipit verimi HC (25.9–99.0%), Lee ve otoklavda (16.2–66.5%) ve ultrasonda Hon 2015 (5.4–26.9%) gözlenmiştir. 500-10000 kJ/kg enerji girdisi uygulanmış.
Buğday samanı	Hacim 15L, kütle akışı : 5-15 L/dk Basınç: 4,5 bar, Süre : 10-15 dk Buğday samanını kağıt üretimi için alkali olarak (0.3 M KOH ile mumamele) kavitasyon cihazında deligninize etmişler.	10-15 dk kavitasyon uygularken Badve vd. 2014 kağıtların %50–55 çekme (gerilme) indeksi artmıştır ki, kağıt sanayisi için yeterli bir miktardır.
Mısır kalıntıları	C _v numarası: 0,29 – 0,44 Basınç: 220 – 340 kPa Mass Flow : 2,4 – 3,2 L/dk Atık partikül: 0.25 mm'den az Delignizasyon ve şeker (glikoz ve xylose) eldesi için hidrodinamik kavitasyon + enzimatik sakarifikasyon kullanılmıştır.	Bu yöntem delignizasyon ve şeker Nakashim vd. 2016 üretimi için ultrason yöntemine göre daha etkili olduğu söylenmiştir.
Şeker kamışı	Basınç : 0.3 ve 0.03 Mpa, Süre : 15-45 dk NaOH: 0,1 – 0,5M, Partikül:1.18 ve 1.70 mm Delignizasyon ve şeker (glikoz ve xylose) eldesi için hidrodinamik kavitasyon + enzimatik sakarifikasyon kullanılmıştır.	Optimum HC durumu altında (0.48 M Hilares vd. 2016 NaOH,% 4.27 S / L oranı ve 44.48 dakika), % 52.1 glukan içeriği,% 60.4 lignin giderimi ve % 97.2 enzimatik sindirilebilirlik elde edilmiş.
Birada kullanılan tahıllar	Hacim: 30L, Akış: Flow: 0.05 L/dk CV sayısı: 0,036	Karbohidratların çözünürlüğü Montusie vd. 2017 görünmüş, monosakaritlerin salınımı %87 arttığı tespit edilmiş.

1.6. Sürekli Reaktör Sistemlerinde Biyogaz Üretimi

Günümüzde mikroalgler biyoteknoloji alanında pek çok farklı alanda kullanımı ile dünya çapında yatırımcıların dikkatini çekmektedir. Özellikle besin takviyesi, etanol, dizel ve jet yakıtı gibi geniş bir alanda araştırmalar sürdürülmektedir. Mikroalgler öncelikli olarak atıksu arıtma tesislerinde kullanımları sonrası biyoyakıt amaçlı kullanımı için büyük ölçekli tesisler ile yatırımlar yapılmaktadır (Usher vd., 2014). Kesikli reaktörlerde yürütülen deneysel çalışmaların, özellikle enerji maliyetlerini değerlendirmek konusunda yetersiz kalması nedeniyle, gerçek ölçekli sistemlerin kurulumuna yönelik olarak laboratuvar şartlarında sürekli reaktör sistemleri ile çalışmalar yürütülmektedir (Tablo 1.8).

Tablo 1.8. Sürekli sistemlerde mikrolaglerden biyogaz üretim çalışmaları

Mikrolag	Hacim (L)	HRT* (gün)	OYH** (g UKM/g)	Ön Arıtım	Metan verimi (mL CH ₄ /g UKM)	Kaynak
Mikroalg karışım kültürü	1,5	20	0,7	130°C, 15 dk.	170	Passos ve Ferrer 2015
<i>Scenedesmus sp.</i>		15	1	90°C, 1 saat	97	González-Fernández vd. 2013
<i>Nannochloropsis salina</i>	22	120	1,96	100-120°C, 2 saat	570	Schwede vd. 2013
<i>Auxenochlorella protothecoides</i>	2	20	1	Lipit ekstrakte edilmiş	250	Bohutskyi vd., 2015
<i>Scenedesmus sp.</i>	10	16	0,64		370	Tartakovsk y vd. 2013
Mikroalg karışım kültürü	1,5	20	0,70		170	Passos ve Ferrer 2014
Mikroalg karışım kültürü	1,5	15-20	0,75 ve 1		130 ve 170	Passos vd., 2013
<i>Chlorella vulgaris</i>	1	15-20	1.5		120	Mahdy vd., 2015
<i>O.maxima</i> ve <i>Scenedesmus</i>	3	10-30	4 ve 5,3		292 ve 308	Ramos-Suárez vd., 2014
<i>L. digitata</i> ve <i>A. Platensis</i>	4	12	2		245	Ding vd., 2018
<i>N. gaditana</i>	1	30	0.5		390	Capson-Tojo vd., 2016
<i>A. platensis</i>	4	28	1		330	Herrmann vd., 2016
<i>Nannochloropsis sp.b</i>	4	61	1,5		149	Kinnunen vd., 2014
<i>Scenedesmus obliquus</i>	2	2,2	2,8		130	Zamalloa vd., 2012

*: Hidrolik alıkonma süresi, **: Organik yükleme hızı

1.7. Mikroalglerin Bitki Gelişimine Etkileri

Atıklardan anaerobik parçalanma ile biyogaz üretiminin ardından açığa çıkan ve digestat veya fermente gübre olarak adlandırılan katı madde içerisinde bitkilerin gereksinimi olan makro besin maddeleri (azot (N), fosfor (P) ve potasyum (K)) korunmaktadır. Bu ürün tarımsal gübre olarak kullanılabilir ve hayvansal atıklar ile tarımsal üretim kaynaklı bitkisel maddelerin anaerobik parçalanması sonucu açığa çıkan digestatın organik gübre olarak kullanımı atık mevzuatından ziyade, gübre mevzuatı kapsamında değerlendirilmektedir. Anaerobik parçalanma sonucu oluşan digestat çoğunlukla tarım alanlarına yayılarak uygulanmaktadır. Farklı amaçlara yönelik olarak, farklı ürünler oluşturmak amacıyla anaerobik parçalanma sonrası katı/sıvı ayırma fazı uygulanabilmektedir. Digestatın tarım arazilerine döndürülerek besinlerin yeniden kullanımının maksimize edilmesi önemli faydalar sunmaktadır. Anaerobik parçalanma ile biyogaz kazanımının sağlanmasının yanı sıra oluşan organik gübrenin tarımsal alanlarda kullanımı bitki ve özellikle hayvan atıklarının doğrudan gübre olarak kullanımına kıyasla önemli faydalar sağlamaktadır (Köttner, 2011).

Mikroalg biyokütle, gıda, tarım, enerji ve kozmetik sektörleri gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Kimyasal gübrelerin toprağı, bitkiyi ve çevreyi olumsuz yönde etkilediğı çok iyi bilinmektedir. Son yıllarda bu etkiyi azaltmak için iyi tarım, organik tarım vb çevre dostu tarımsal uygulamalara ilgi giderek artmaktadır. Biyolojik tarımdaki gelişmelerle birlikte; sürdürülebilir tarım sisteminde ürün verimini ve toprak verimliliğini arttırdıkları çeşitli araştırmalarla belirlenmiş olan ve kimyasal gübrelere alternatif olarak geliştirilen biyolojik gübreler üretilmeye başlanmıştır. Biyolojik gübreler çevre dostu tarım uygulamalarına yaklaşımlarda önemlidirler. Biyolojik gübreler temel olarak azot bağlayan, fosfat çözen ve bitki büyümesini teşvik eden mikroorganizmaları içerirler (Çakmakçı, 2005a, 2005b). Temel biyolojik gübreler Azotobacter, Azospirillum, mavi yeşil algler, Azotla, fosfor çözen mikroorganizmalar ve mikorizadır (Hegde ve ark., 1999; Çakmakçı 2014). Algal biyokütle, yüksek oranda makro besin maddesi, dikkate değer miktarda mikro besin maddesi ve amino asit içerir (El-Fouly vd., 1992).

Yeni bir biyolojik gübre olarak alg biyokütlesi, makro besinleri, mikro besinleri, bazı büyüme düzenleyicileri, poliaminleri, doğal enzimleri, karbohidratları, vejetatif büyüme ve verimi arttırmak için kullanılan proteinleri ve vitaminleri içerir (Shaaban, 2001).

Toprağa alg biyokütlesi ilave edilmesi, bitkilerin beslenme durumu üzerinde olumlu etkisi olan toprak özelliklerini iyileştirmektedir (Al-Gosaibi, 1994).

Mikroalglerin anaerobik parçalanması sonucu oluşan digestatın özellikleri ve kullanımına yönelik literatürde detaylı bilgi bulunmamaktadır. De Schamphelaire ve Verstraete (2009) kapalı bir sistem olarak ele alındığında, alg üretimini takiben, anaerobik reaktörde biyogaz üretilmesi ve oluşan digestatta bulunan nutrientlerin algin yetiştirilme ünitesine çevriminin sağlanabileceğini önermişlerdir. Doušková vd. (2010) alg üretiminde üretilmesiyle elde edilen büyüme rakamlarına benzer değerlerin digestatın kullanımıyla da elde edilebileceğini gözlemiştir.

Günümüzde organik tarım uygulamaları gün geçtikçe daha fazla önem kazanmaktadır. Dünya pazarlarında organik gübre kullanılarak üretilen ve pestisit uygulamaları içermeyen ürünler büyük rağbet görmektedir. Bu tercihler çeşitli organik materyallerin tarımda kullanım olanaklarının daha ayrıntılı olarak araştırılması gerektiğini ortaya koymaktadır. Bunlardan biri de bazı alg çeşitlerinin gübre olarak kullanımıdır (Yazıcı ve Kaynak, 2001).

Çeşitli alg türleri, bugüne kadar birçok tarım ürünü üzerinde denenmiş ve sonuçta tarımda kullanımlarıyla şu avantajlar elde edilmiştir:

- Kök gelişimini sağlayarak topraktan daha fazla su ve besin elementi alımını sağlamaktadırlar,
- Bitkilerde klorofil oluşumunu sağlayarak yeşil aksamın artmasını, dolayısıyla karbonhidrat, protein vb. maddelerin daha fazla oluşumunu sağlarlar,
- Bitkilerin hastalıklara, zararlılara ve çevresel streslere karşı direncini arttırırlar,
- Toprakta bitki tarafından alınamayan özellikle mikro elementleri şelat formuna sokarak ve en yüksek düzeyde alımını sağlayarak bu mikro elementleri bitkide dengeli hale getirirler,
- Meyve ağaçlarında yan dallanmayı ve meyve tutumunu arttırmaktadırlar. Ayrıca çiçek ve meyve dökümünü azaltmaktadırlar. Bitkilerde %30'a kadar verim artışı sağlamaktadırlar,
- Ürünlerin depolama dayanıklılığını arttırmaktadırlar,
- Virüslerin çoğalmasını engellemekte, nematodların zararlarını azaltmaktadırlar,
- Tarım ilaçlarının etkilerini %25 arttırmaktadırlar (Blunden, 1992).

Bitkiler için mutlak gerekli bitki besin elementleri vardır. Deniz makro ve mikroalgleri hemen hemen tüm makro ve mikro besin elementlerini yapısında bulunduran ve tarımda kullanılabilir türlerdir. Deniz makro ve mikroalglerinin içeriğindeki en önemli maddelerden bazıları; alginik asit, vitaminler, oksinler, en az iki tür giberilin ve antibiyotikler olup taze

deniz alglerinde, kurutulmuş deniz alglerinde ve sıvı deniz alg ekstraktında bulunabilir. Bu maddelerden alginik asit, toprak düzenleyicisi; diğerleri ise bitki düzenleyicileri olarak değerlendirilebilir (Anonim, 2007). Yapılan çalışmalarda mikroalglerin gübre olarak kullanılabileceği görülmüştür. Prasad ve Pradhan (2012) tarafından mavi yeşil alg (siyenobakter) kullanılarak yapılan tarla denemesinde alg uygulanmış toprağın toplam N miktarının kontrol toprağına göre %31,8 artış gösterdiği belirlenmiştir ($P<0.05$). Gurung (2004) benzer şekilde saksı denemesinde siyenobakter uygulamasının toprağın azot konsantrasyonu %40,76 arttırdığını belirlemiştir. Prasad ve Prasad (2003) ise siyenobakter uygulamasıyla toprağına yıllık 44.37 kg/ha N ilave olduğunu belirtmişlerdir. Araştırmacılar kimyasal gübre ile siyenobakterin birlikte uygulandığı topraklarda daha düşük N belirlediklerini, bunun nedeninin ise kimyasal N ve K'un siyenobakterin N fikse etmesini inhibe etmesi olduğunu belirtmişlerdir. Benzer sonuçlar Stewart (1969), Venkataraman (1979), Kaushik (1990) tarafından da rapor edilmiştir.

2. METOT ve MATERYAL

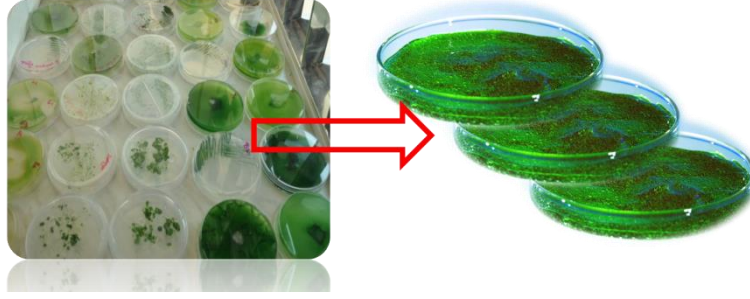
2.1. Mikroalg Kùltürlerinin Geliştirilmesi, Seçilmesi ve Üretilmesi

Ülkemiz farklı kaynaklarından (sıcak su, toprak, mağaralar, tatlı su, deniz) izole edilen 100'lerce tür öncelikle agarlı-BG11 (Rippka, 1998) içeren petri ortamlarına ekilmiş ve 25 ± 2 °C'de $25 \mu\text{mol/m}^2\text{s}$ (1750 lx) ışık altında inkübasyona bırakılmıştır. BG 11 besiyeri bileşenleri Tablo 2.1.'de özetlenmiştir.

Tablo 2.1. BG 11 besiyeri bileşenleri

BG 11 Besiyeri Bileşenleri	(g/L)
NaNO ₃	1,5
Stok solüsyonlar	
A:K ₂ HPO ₄	0,04
B:MgSO ₄ .7H ₂ O	0,075
C:CaCl ₂ .2H ₂ O	0,03
D:Na ₂ CO ₃	0,02
E:Sitrik asit	6,00
Demir amonyum sitrat	6,00
Na ₂ EDTA	1,0
A5 solüsyonu	(mL/L)
H ₃ BO ₃	2,86
MnCl ₂ .4H ₂ O	1,81
ZnSO ₄ .7H ₂ O	0,022
Na ₂ MoO ₄ .5H ₂ O	0,390
CuSO ₄ .5H ₂ O	0,079
Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	0,049

Besiyerlerinin pH'ı konsantre (1M) ve seyreltik (0,01M) sülfürik asit/sodyum hidroksit solüsyonları ile ayarlanmıştır. İnkübasyon süresince alınan örneklerde optik yoğunluk, kuru ağırlık tayini, spesifik büyüme hızı, klorofil a analizleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.1). Analiz yöntemleri aşağıda sunulmuştur.



Şekil 2.1. Mikroalg kültür koleksiyonumuzdan petrilerde üreme hızlarına göre mikroalg seçimi

2.1.1. Analiz yöntemleri

Optik yoğunluk: Mikroalgal hücrelerin gösterecekleri gelişme optik yoğunluk analizi ile belirlenmiştir. Optik yoğunluk ölçümleri 600 nm’de spektrofotometrik olarak gerçekleştirilmiştir.

Kuru ağırlık tayini: Maksimum kuru hücre ağırlığı alınan örneklerin 3421xg= 5000 rpm’de santrifüjlenmesinin ardından pelletlerin 80°C’de bir gece Pastör fırınında kurutulup tartılması yoluyla belirlenmiştir.

Spesifik büyüme hızı (μ): Eşitlik 2.1 kullanılarak hesaplanmıştır (Ip ve Chen, 2005).

$$\mu = (\ln X - \ln X_0) / (t - t_0) \dots \dots \dots (Eşitlik 2.1)$$

Bu eşitlikte X (g/L) t zamandaki kuru hücre ağırlığını; X_0 (g/L) t_0 zamandaki kuru hücre ağırlığını ifade etmektedir.

Maksimum üretkenlik (P_{max}): Eşitlik 2.2 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$P_{max} = X - X_0 / t - t_0 \dots \dots \dots (Eşitlik 2.2)$$

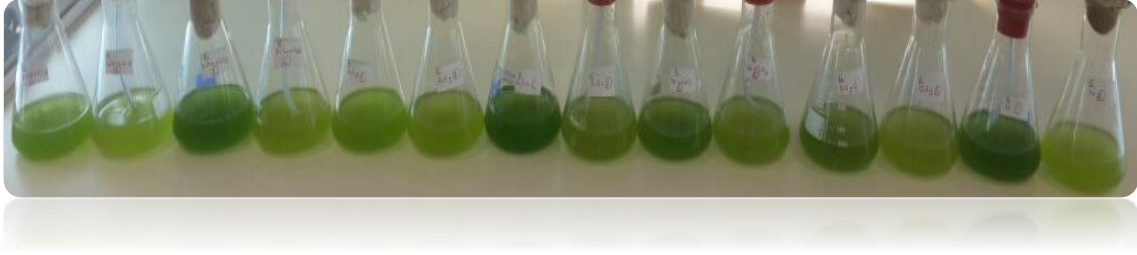
Klorofil analizleri: Klorofil a, b, (a+b) konsantrasyonları; Klorofil a için 646,6 nm’de ve klorofil b için 663,6 nm’de Porra vd. (1989) tarafından geliştirilen metoda göre r gerçekleştirilmiştir. Klorofil konsantrasyonu litre başına miligram klorofil cinsinden ifade edilmektedir.

Tüm çalışmalar 3’er tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir. Verilerdeki standart sapmalar aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır (2.3) (Kenney ve Keeping, 1951);

$$SE = \sqrt{\sigma^2} \dots \dots \dots (Eşitlik 2.3)$$

2.1.2. Verilerin yorumlanması ve istatistiki analizler

Kaydedilen sonuçlar Minitab® 14 ve tanımlayıcı istatistiki analizler ($\pm$ S.E.) kullanılarak hesaplanmaktadır. Benzer türlerin elenmesinin ardından seçilen türlerden 21 adeti 100 mL BG11 kültür ortamı içeren 250 mL'lik erlenlerde 25 ± 2 °C'de $25 \mu\text{mol/m}^2\text{s}$ (1750 lx) ışık altında kültüre alınmıştır (Şekil 2.2). Besiyerinin pH'ı seyreltik (0.01 M) ve konsantre sülfirik asit ve sodium hidroksit solüsyonları kullanılarak 8'e ayarlanmıştır. Çalışmalarda eşit başlangıç inokülasyon oranı verebilmek için tüm erlenlere exponential fazdaki mikroalglerden 0.1 g/L ekim yapılmıştır.



Şekil 2.2. 250 mL erlen sistemlerinde kesikli kültüre alınan mikroalgler

2.1.3. Mikroalg Çeşitlerinin Karakterizasyon Analizleri

Mikroalgler (*İzolat-A*, *İzolat-D*, *Anabaena variabilis*, *Chlorella sp.*, ve *Phormidium animale*), Gazi Üniversitesi, Polatlı Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü laboratuvarında yetiştirilmiştir. Belirli miktara ulaşan mikroalg kültürleri santrifüj edilerek analizler ve deneyler yapılmak üzere Akdeniz Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümüne gönderilmiştir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Susuzlaştırılmış mikroalg numuneleri

Mikroalg çeşitlerinin karakterizasyonu için toplam katı madde (TKM), uçucu katı madde (UKM), toplam şeker (Anthrone), ekstrakte olabilen madde ve yağ (lipit), toplam Kjeldahl

azotu (TKN), toplam protein, çözülmüş protein, toplam organik karbon (TOK), toplam fosfor ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) analizleri ile biyokimyasal metan potansiyeli testleri Akdeniz Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü Biyoteknoloji laboratuvarında yapılmıştır. Alg kültürlerinin elementel kompozisyon (CHNS) analizleri hizmet alımı yoluyla ODTÜ Merkezi laboratuvarında yaptırılmıştır. Kullanılan analiz metotları ve prensipleri aşağıda sunulmuştur.

2.1.4. Mikroalg Seçimi ve Moleküler Tanımlama

Çalışmada kullanılan siyanobakteri grubundan *İzolat-A* ve mikroalglerden yeşil alg grubundan *İzolat-D* için moleküler tanımlama hizmet alımı yoluyla yaptırılmıştır.

2.1.4.1. PCR ve Sekanslama

PCR ve sekanslama işlemi logaritmik gelişme fazındaki kültürlerden;

- Siyanobakteri örneği için 16S rRNA gen amplifikasyonu ile,
- Yeşil alg örneği için 18S rRNA gen amplifikasyonu ile gerçekleştirilmiştir.

16S rRNA bölgesi ileri 515F-Y: 5'-GTGCCAGCMGCCGCGGTAA-3' ve geri 806R-B: 5'-GGACTACHVGGGTWTCTAAT-3' primerleri kullanılarak amplifike edilmiştir (Walters vd., 2015).

18S rRNA bölgesi ileri PLA491F: GAGGAATAAGCATCGGCTAA ve geri OXY1313R: CTTCA YGYAGGCGAGTTGCAGC primerleri kullanılarak amplifike edilmiştir (Moreno-Pino vd., 2016).

2.1.4.2. Bitki DNA İzolasyonu Protokolü

DNA İzolasyonu için *Biospeedy® Plant/Fungi DNA İzolasyon kiti* kullanılmıştır. Kit protokolü aşağıdaki gibidir.

1. 500 µL Örnek tamponu içeren vida kapaklı (2 mL) tüpe 4-5 adet koloni alınır.
2. Yaklaşık 1 dk vortekslenir. 14000 g'de santrifüj edilir
3. Üstteki sıvı faz atılarak 500 µL Liziz tamponu (%2 CTAB - hexadecyltrimethylammonium bromide-, 100 mM TrisHCl pH 8, 20 mM EDTA, 1.4 M NaCl) ve 0.5 mm çaplı metal boncuk ilave edilir.
4. Homojenizatörde 7000 rpm'de (1dkx2 tur) homojenize edilir.
5. 14000 g'de 1 dakika santrifül edilir.

6. Süpernatantın tamamı boncuktan ayrılarak yeni bir tüpe aktarılır.
7. 5 µL ProteinazK (20 mg/dl) eklenir ve vorteks yapılır.
8. 55 °C de 1-2 saat inkübasyon yapılır.
9. 14000 g'de 1 dk santrifüj yapılır
10. Üst faz yeni bir tüpe alınır.
11. 500 µL Bağlama Tamponu (6.75 M Guanidinium thiocyanate, 15mM Tris-Cl pH 8.0) eklenir ve vorteks ile karıştırılır.
12. 95 °C de 15 dk inkübasyon yapılır.
13. 500 µL isopropanol eklenir ve vorteks ile karıştırılır.
14. Toplama tüpüne DNA kolonu yerleştirilir.
15. Karışımın 700 µL'si DNA kolonuna transfer edilir.
16. 14000 g'de 1 dk santrifüj edilir ve alttaki sıvı dökülür.
17. 16 ve 17. Adımlar tekrarlanır.
18. Kolona 500 µL İnhibitör Eleme Tamponu (5 M thiocyanate, 20 mM Tris-HCl, pH 6.6, %40 EtOH) eklenmiş, 14000 RPM de 1 dakika santrifüj edilir ve alt sıvı atılır.
19. Kolona 500 µL Yıkama Tamponu (20 mM NaCl, 2 mM Tris-HCl, pH 7.5; 80% v/v Ethanol) eklenir, 14000 RPM de 1 dakika santrifüj edilir ve alt sıvı atılır. Bu adım iki defa daha tekrarlanır.
20. 14000 g'de 30 saniye santrifüj edilir ve alttaki sıvı atılır.
21. 19 ve 20. Adımlar tekrarlanır.
22. Kolon 14000 RPM de 1 dakika boş santrifüj edildikten sonra steril yeni bir mikrosantrifüj tüpe yerleştirilir, 100 µL Çözücü Tampon eklenir, 1 dakika oda sıcaklığında inkübe edilir, 14000 RPM de 1 dakika santrifüj edilir ve DNA izolatu elde edilir.
23. Elde edilen DNA -20°C'de saklanır.

2.1.4.3. Gerçek Zamanlı PCR (qPCR)

Çeşitliliği belirlemek için PLA491F: 5'-GAGGAATAAGCATCGGCTAA-3 ve OXY1313R: 5'-CTTCAYGYAGGCGAGTTGCAGC -3' primer çifti ile 515F-Y: 5'-GTGCCAGCMGCCGCGGTAA-3' ve 806R-B: 5'-GGACTACHVGGGTWTCTAAT-3' çifti kullanılmıştır. Bütün reaksiyonlarda Biorad CFX Connect (Bio-Rad Laboratories, Amerika) Real Süre PCR cihazı kullanılmıştır. Reaksiyon 1.5 mM MgCl₂, 0.2 mM dNTP mix, 1x Reaksiyon Tamponu, 0.1U Fast Start Taq DNA Polimeraz, 1x EvaGreen, 4 ng/µl kalıp cDNA ve her bir primerden 0.5 µM içermektedir. Cihazda, primer çiftine özgü optimizasyonu sağlanmış aşağıdaki ısı döngüsü programı uygulanmıştır (Tablo 2.2). qPCR sırasında sadece istenilen ürünün çoğaltıldığını belirlemek için 65°C - 95°C arasında erime eğrisi analizi yapılmıştır. qPCR Biorad CFX Connect Software 3.0'da analiz edilmiştir.

Tablo 2.2. Belirlenen qPCR programı

Tespit Formatı		Reaksiyon Hacmi		
SYBR Green		10 µL		
Programlar				
Program İsmi	Döngü Sayısı	Analiz Modu		
Ön-İnkübasyon	1			
Çoğalma	40	Sayım		
Erime Eğrisi	1	Erime Eğrisi		
Soğuma	1			
Sıcaklık Hedefleri				
Hedef (°C)	Okuma Modu	Bekletme (hh:mm:ss)	Hız (°C/s)	Okuma (°C başına)
Ön İnkübasyon				
95		00:10:00	4,8	–
Çoğalma				
95		00:00:15	4,8	–
52		00:00:15	2,5	–
72	Tek	00:00:30	4,8	–
Erime Eğrisi				
95		00:00:05	–	–
65		00:00:05	–	–
98	Sürekli	–	0,5	10
Soğuma				
40	Tek	00:00:30	2,5	–

2.1.4.4. PCR Ürünü Safılaştırması

Elde edilen qPCR amplikonları, DNA dizi analizi öncesi primerler ve diğer qPCR bileşenlerinden *Biospeedy® PCR ürün saflaştırma kiti* kullanılarak temizlenmiştir. Kitin protokolü aşağıdaki şekilde uygulanmıştır.

1. PCR ürünleri bir mikrosantrifüj tüpüne alınır.
2. Ardından üzerine birinci aşamadaki toplam hacmin 3 katı kadar Bağlama Tamponu (6.75 M Guanidinium thiocyanate, 15 mM Tris-Cl pH 8.0) eklenir.
3. Ardından 10 saniye boyunca vorteks (maksimum hızda) yapılır.
4. Ardından birinci adımdaki toplam hacim kadar 2-propanol eklenir.
5. 10 saniye boyunca vorteks (maksimum hızda) yapılır.
6. DNA Kolonunu Toplama Tüpü'ne yerleştirilir ve karışım DNA Kolonu'na eklenir.
7. 14.000 g'de 1 dakika santrifüjlenir. Toplama Tüpündeki sıvıyı atılır.
8. DNA Kolonuna 500 µL Yıkama Solüsyonu (20 mM NaCl, 2 mM Tris-HCl, pH 7.5; 80% v/v Etanol) eklenir. 14.000 g'de 1 dakika santrifüj edilir, Toplama Tüpündeki sıvıyı atılır.
9. Ardından DNA Kolonunu 14.000 g'de 1 dakika boş olarak santrifüj edilir ve DNA Kolonunu yeni bir mikrosantrifüj tüpüne takılır.
10. DNA Kolonununa 50 µL Elüsyon çözeltisi (MGW) eklenir. 1 dakika oda sıcaklığında (+15°C ile +25°C arası) inkübe edildikten sonra 14.000 g'de 1 dakika santrifüj edilir ve İzolat kullanılıncaya kadar -20°C'de saklanır.

2.1.4.5. Dizi Analizi

Elde edilen Fungal amplikonların sekans dizileri ABI prism Big Dye Terminator Cycle Sequencing Ready Reaction Kit ile ABI Prism 377 DNA Sequencer'da (Applied Biosystems, USA) belirlenmiştir.

2.1.4.6. Filogenetik Analiz

Her bir fungal örnek için elde edilen sekans dizileri Chromas software package version 1.45'de (<http://www.technelysium.com.au/chromas.html>) analiz edilmiştir. Elde edilen sekanslar, NCBI DNA databankası ile karşılaştırılmış (BLAST- (<http://blast.ncbi.nlm.nih.gov/Blast.cgi>) ve en çok benzeyen türler, benzerlik oranları ve sekans accession numaraları Tablo 2.3'te verilmiştir.

Tablo 2.3. Sekans sonuçlarının biyoinformatik analiz sonuçları

Numune No	Benzediği Tür	Accession No	Benzediği Oran	Hedef Gen
BALA125	<i>Desertifilum tharense</i>	MF398389.1	224/231(97%)	16S ribosomal RNA gene, partial sequence
BALA125	<i>Phormidium</i> sp.	KU740243.1	224/231(97%)	CBC 16S ribosomal RNA gene, partial sequence
BM50	Uncultured Chlorophyta	AB512225.1	181/199(91%)	18S rRNA, partial sequence
chlorelllaPLA	Sonuç yok			

Proje çalışmalarında kullanılmak üzere yapılan literatür taramalarında *Chlorella* cinsine ait birçok benzer çalışma bulunduğu için siyanobakteri türünün (*Desertifilum tharense*) seçilmesine karar verilmiştir. Ayrıca bu seçim projenin 7. iş paketi olan "Tarımsal Kullanım Kapasitesinin Belirlenmesi" çalışmalarında da kullanılacak mikroalgin azot bağlama kapasitesinde olması açısından da önemlidir. Siyanobakterilerin yüksek azot bağlama kapasitelerine karşın, yeşil alglerin böyle bir özelliği bilinmemektedir (Do Nascimento vd., 2015).

2.2. Mikroalg Üretim Çalışmaları

Proje çalışmalarında kullanılmak üzere seçilen *Desertifilum tharense* BG11 besi ortamında ve 5 litrelik plastik ışık alan bidonlarda geliştirilmiştir. Bidonlara akvaryum motorları ile sürekli hava uygulanmıştır. Motorların çalışma kapasitesi ortalama 8W olup 2-4 çıkışlıdır. Mikroorganizmalar $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de $48 \mu\text{mol/m}^2\text{s}$ (2400 lx) ışık altında inkübe edilmişlerdir. Besiyerlerinin pH'ı konsantre (1M) ve seyreltik (0,01M) sülfürik asit/sodyum hidroksit solüsyonları ile ayarlanmıştır.

Aralık 2016 tarihinde Gazi Üniversitesi Polatlı Fen Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümü Araştırma Laboratuvarına ilk sistem iklim kabininde kurulmuş ve büyük hacimde üretim çalışmalarına başlanmıştır (Şekil 2.4 (a)). Ardından sistem kademeli olarak pasaj yapılarak büyütülmüştür.

2.2.1. Seçilen Siyonabakteri Türünün Büyük Hacimde Geliştirilmesi

Biyogaz Üretimi Öncesinde Uygulanacak Ön Arıtma Prosesleri – ÖAP kapsamında planlanan çalışmalar için yüksek miktarda alg üretiminin sağlanması gerektiğinden seçilen *Desertifilum tharense* ile büyük hacimde üretim çalışmaları;

Gazi Üniversitesi, Polatlı Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü

- Akdeniz Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü ve
- Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Toprak Bölümünde yapılmış olan mikroalg

üretim sistemleri Şekil 2.4'de verilmiştir.

2.2.2. Hasat ve Muhafaza

Hasat, genel olarak akvaryumların aşılmasından 3-4 hafta sonra yapılmıştır. Hasat basit bir şekilde alglerin steril bir süzgeçten geçirilmesi ile yapılmıştır. Her akvaryumdan ortalama 90-120 gr katı mikroalg biyokütlesi elde edilmiştir.



Şekil 2.4. (a). Mikroalg üretim aşamaları (Gazi Üniv.), (b) Akdeniz Üniv.'ne gönderilmek üzere hazırlanan mikroalg numuneleri, (c). Mikroalg üretimi (Akdeniz Üniv.), (d). Mikroalg üretimi (Ankara Üniv.)

Mikroalg Üretimde Kullanılan Ekipmanlar

- Şeffaf pleksiglas malzemeden yapılmış akvaryumlar ve pet şişeler
- Florasan lamba ve armatürü
- Akvaryum hava pompası (Şekil 5a)
- Hava dağıtım kiti (AIR WELL Air+check Valve) (Şekil 5b)
- Akvaryum hortumu ve hava taşı (Şekil 5c)
- Işık şiddeti ölçüm cihazı (CEM, DT-1309) (Şekil 5d)



Şekil 2.5. Alg üretiminde kullanılan ekipmanlar

2.2.3. Mikroalg Üretim Protokolü

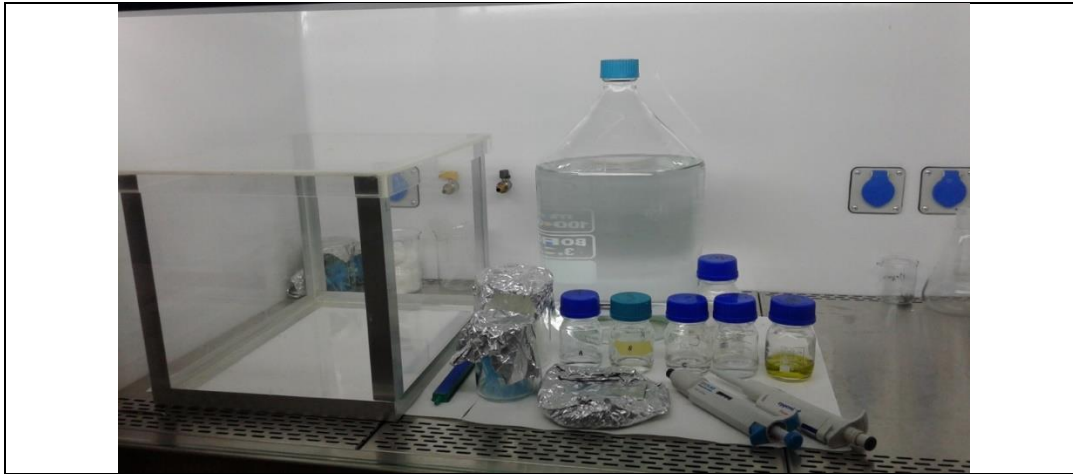
Alg üretiminde Tablo 2.1.'de sunulan BG11 besiyeri konsantrasyonları esas alınmış ve Tablo 2.4 hazırlanmıştır;

- Öncelikle kullanılacak tüm malzemeler (cam malzemeler, otomatik pipet uçları, hava hortumu, hava taşı) otoklavlanarak sterilizasyonu sağlanmıştır.
- A, B, C, D, E çözeltileri kapaklı cam şişelerde ayrı ayrı otoklavlanmıştır.
- A5 listesi de ayrı ayrı kapaklı cam şişelerde otoklavlanmıştır. Otoklavlandıktan sonra, içerisinde 40 mL safsu olan 250 mL'lik bir şişeye sırasıyla karıştırılarak konulmuştur.
- F çözeltisi hazırlanıp steril edilmiştir.
- Sterilize edilen stok çözeltiler; steril kabinde/alev altında F stok çözeltisine, A, B, C, D, ve E stok solüsyonlarından 1,5 mL, A5 stok solüsyonundan 5 mL ilave edilerek bütün çözeltiler iyice karıştırılmıştır.
- Konsantre edilmiş mikroalg (yaklaşık 50 mL, Gazi Üniversitesi Polatlı Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümünde bulunan temin edilmiştir.), 5L'lik BG11 besiyerine alınıp (SM), akvaryumlara ekim için kullanılmak üzere stok olarak bekletilmiştir (Şekil 7).
- 20 L'lik akvaryumda yaklaşık olarak 20 mL SM konsantrasyonu olacak şekilde büyük ölçekte gelişime alınmıştır.
- Steril suyla doldurulan akvaryumda yaklaşık olarak 12-15 L hava/litre su-saat hava pompalanmıştır.
- Yeterli miktara ulaşan mikroalgler hasat edilmiştir.

- Yeni hasat için akvaryumlar boşaltılıp yıkanmıştır, alkol ve seyreltik sodyum çözeltisiyle temizlenip, SM ile yeniden beslenmiştir (Şekil 2.6).
- Akvaryumlarda ortalama 1800-2000 lx ışık şiddeti altında çalışma koşullarının olduğu ışık ölçer cihazı kullanılarak kontrol edilmektedir.
-

Tablo 2.4. BG11 besiyeri için stok solüsyonları hazırlama protokolü

BG 11 besiyeri bileşenleri		Kons. (g/L)	Hazırlanışı			
A	K ₂ HPO ₄	0,03	5 gr	+	50 mL saf su	
B	MgSO ₄ .7H ₂ O	0,075	12,5 gr	+	50 mL saf su	
C	CaCl ₂ .2H ₂ O	0,027	4,5 gr	+	50 mL saf su	
D	Na ₂ CO ₃	0,02	3,3 gr	+	50 mL saf su	
E	Sitrik asit	0,006	1 gr	+	50 mL saf su	
	Demir amonyum sitrat	0.006	1 gr			
	Na ₂ EDTA	0.00096	0,16 gr			
A5	H ₃ BO ₃	0.286 gr + 10 mL safsu			+	40 mL saf su
	MnCl ₂ .4H ₂ O	0.81 gr + 10 mL safsu				
	ZnSO ₄ .7H ₂ O	0.0222 gr + 10 mL safsu				
	Na ₂ MoO ₄ .5H ₂ O	0.036 gr + 10 mL safsu				
	CuSO ₄ .5H ₂ O	0.008 gr + 10 mL safsu				
	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	0.005 gr + 10 mL safsu				
F	NaNO ₃	1,5	7,5 gr	+	5 L saf su	



Şekil 2.6. Akvaryuma aşılama öncesi hazırlık

Katı kısım santrifüjlenerek saklama kaplarında toplanmış ve ön arıtım işlemleri için yeterli miktara ulaşana kadar -20°C depolanmıştır (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Akvaryumlarda mikrolalglerin gelişimi ve hasat

2.3. Karakterizasyon Analizleri

Mikroalg numunesinin karakterizasyonunun belirlenmesinde toplam katı madde (TKM), uçucu katı madde (UKM), toplam kimyasal oksijen ihtiyacı (tKOİ), çözülmüş kimyasal oksijen ihtiyacı (çKOİ), toplam Kjeldahl azotu (TKN), çözülmüş protein, toplam protein, toplam şeker (Anthrone), ekstrakte olabilen madde ve yağ (lipit), toplam organik karbon (TOK), toplam fosfor ve elementel bileşim (C-H-N-S) analizleri yapılmıştır.

Tüm karakterizasyon analizleri üç paralel olacak şekilde yapılmış ve tekrarlanabilir sonuçlar ortalama değer olarak sunulmuştur.

2.3.1. Toplam Katı Madde (TKM) Analizi

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/AWWA/WEF 2005).

2.3.2. Uçucu Katı Madde (UKM) Analizi

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/AWWA/WEF 2005).

2.3.3. Toplam Kimyasal Oksijen İhtiyacı (tKOİ) Analizi

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 mikroalg numunesi saf su ile 20 mL'ye $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi ile tamamen oksitlenmeyecek şekilde seyreltilmiştir. Örneğin içerisine kaynama taşı ilave edilerek, 0,4 g $HgSO_4$ ve 0,4 g Ag_2SO_4 eklenmiştir. Üzerine 40 mL derişik H_2SO_4 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 H_2SO_4 miktarı artırılarak reaksiyon süresi 2 saatten 15 dakikaya indirilmiştir (Korenaga vd 1990, Meredith 1990). Reaksiyon ortamı 10 dakika soğutulduktan sonra geri soğutucu 200 mL saf su ile yıkanmış ve süzüntü çözeltiye eklenmiştir. Soğutulan numuneye 2 damla ferroin indikatörü ilave edilerek 0,25 N $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ çözeltisi ile titre edilmiştir. İndikatör renk değişimi sarımsı yeşilden-mavimsi yeşil-kırmızımsı kahverengi şeklindedir. $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ çözeltisinin faktör tayini için tam olarak titre edilen çözeltiye 10 mL 0,25 N'lik $K_2Cr_2O_7$ ilave edilmiş ve 0,25 N $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ çözeltisi ile geri titre edilmiştir. Şahit için aynı şartlarda örnek yerine 20 mL saf su kullanılmıştır (Güven 2004).

2.3.4. Çözünmüş Kimyasal Oksijen (çKOİ) Analizi

çKOİ analizi Hach-Lange hazır test kitleri ile yapılmıştır. Analizin prensibi, oksitlenebilen maddelerin, gümüş sülfatın katalizör olarak bulunduğu ortamda 148°C'de 2 saat oksitlenmesi ve sülfürik asit-potasyum dikromat çözeltisi ile reaksiyona girmesi şeklindedir. Numunenin çKOİ (mg/L) değeri spektrofotometrede 605 nm dalga boyunda okunmuştur. çKOİ analizinde Hach-Lange DR5000 spektrofotometre ve Lange LT200 marka ısıtıcı blok kullanılmıştır.

2.3.5. pH

Yüksek sıcaklık ve yüksek basınç ön arıtma deneyleri başlangıcında ve sonunda pH değerleri WTW Inolab pH 720 marka pH metre cihazı ile ölçülmüştür.

2.3.6. Ekstrakte Olabilen Madde ve Yağ (Lipit) Analizi

Ekstrakte olabilen madde ve yağ analizinde soxhlet metodu kullanılmıştır. Numunelerde mevcut ekstrakte olabilen maddelerin analizi için numune soxhlet kartuşu içinde petrolü eter ile ekstraksiyona tabi tutularak petrolü eter ve numune soxhlet balonunda toplanmıştır. Petrolü eterin uzaklaştırılması amacıyla 70-80°C sıcaklıkta Heidolph 4000 rotary evaporatör cihazı kullanılmıştır. Evapore edilen numunelere 24 saat kurutma (105°C) uygulanmış ve ekstraksiyon balonlarının ağırlıkları ölçülerek mevcut yağ ile ekstrakte olabilen madde miktarı tespit edilmiştir (Bridoux vd., 1994).

2.3.7. Toplam Kjeldahl Azotu (TKN) Analizi

TKN, organik azot ve amonyum azotunun toplam miktarlarıdır. TKN analizi Standart Metot 4500'e göre tayin edilmiştir (APHA, 2005). TKN analizi; numunede mevcut organik azotun H_2SO_4 , kjeldahl katalizörü ($CuSO_4$) ve sıcaklık uygulanarak ekstraksiyonla amonyum sülfata $[(NH_4)_2SO_4]$ dönüştürülmesi, soda ilavesi ile alkalizasyondan sonra amonyumun borik asit (H_3BO_3) ile distilasyonunun 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, distilasyon ve titrasyonu otomatik olarak yapan Büchi Digest Automat K-438, Büchi Auto Kjeldahl Unit K-370 ve Radiometer TitraLab 840 kullanılmıştır. Numunelerin yakılmasında kullanılan sıcaklık programı 195°C - 30 dk, 250°C - 60 dk, 420°C - 200 dk, 50°C - 30 dk. ve soğutmadan oluşmaktadır.

2.3.8. Toplam Organik Karbon (TOK) Analizleri

Mikroalg numunesi toplam organik karbon analizinde Shimadzu TOC-L analizörü ve katı örneklerin yakılmasında SSM – 5000 A Solid Sample Module kullanılmıştır. Toplam karbon (TK) ve inorganik karbon (İK) içeriklerinin cihaz ile ölçülmesinin ardından TOK değeri hesaplama ile tespit edilmiştir. TK değerinden İK değerinin çıkartılması numuneye ait TOK içeriğini vermektedir.

2.3.9. Çözünmüş ve Toplam Protein Analizi

Toplam ve çözünmüş protein konsantrasyonu Lowry metodu kullanılarak analiz edilmiştir (Lowry vd. 1951). Metod peptidik bağların miktarını ölçmektedir. Protein konsantrasyonu mg/L BSA (Bovine serum albimun) 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.

1 g/L konsantrasyonda hazırlanan mikroalg numunesi 30 dakika karıştırılmıştır. Toplam protein analizi mikroalg içeren karışım numunesinden ve çözünmüş protein analizi ise karışım numunesinin 14500 rpm'de 15 dakika santrifüjlenmesinden sonra elde edilen sıvı numuneden yapılmıştır.

2.3.10. Toplam Şeker (Glukoz) Analizi

Toplam şeker (glukoz) konsantrasyonunun belirlenmesinde Anthrone metodu kullanılmıştır (Dreywood, 1946). Anthrone metodu, karbonil gruplarının (C=O) miktarının ölçülmesi ile karbonhidrat konsantrasyonu belirlenmesi prensibine dayanmaktadır. Yöntem, yüksek sıcaklık ve asit konsantrasyonuna (100°C ve %98'lik H₂SO₄) maruz bırakılan polisakkaritlerin monomerlerine parçalanması sonrasında beş karbonlu (pentoz) ve altı karbonlu (heksoz) şekerlerin sırasıyla furfural ve hidroksimetilfurfurala çevrilmesi ve oluşan bu parçalanma ürünlerinin anthrone ile reaksiyona girmesi sonucu oluşan renk değişiminin ölçümü esasına dayanmaktadır.

Şeker miktarı, standart glukoz kullanılarak elde edilen kalibrasyon eğrisi yardımıyla hesaplanmıştır. Kalibrasyon eğrisinin hazırlanmasında 0, 20, 40, 60, 80, 100 mg glukoz/L konsantrasyonları kullanılmıştır. Anthrone ve sülfürik asit reaksiyonundan sonra numunelerin absorbansı spektrofotometre yardımıyla 625 nm'de ölçülmüştür.

2.3.11. Toplam Fosfor Analizi

Mikroalg numunesi toplam fosfor içeriğinin tespit edilebilmesi için numuneler Standart Metod'da verilen sülfürik asit nitrik asit parçalanma (4500 PB) tekniği ile parçalanmıştır (APHA 2005). Parçalama işleminde Büchi Digest Automat K-438 kullanılmıştır. Daha

sonra numunelerin toplam fosfor içerikleri molibden mavisi yöntemi ile ölçülmüştür (ISO 6878-1-1986, DIN 38405 D11-4). Numunenin toplam fosfor değerlerinin ölçülmesinde Hach-lange PO₄-P kitleri ve Hach Lange DR5000 spektrofotometre kullanılmıştır.

2.3.12. Elementel Kompozisyon Analizi

Mikroalg numunesi elementel bileşimi (C, H, N, S) elementel analizör (LECO, CHNS-932) ile hizmet alımı yoluyla belirlenmiştir.

2.4. Biyokimyasal Metan Potansiyeli

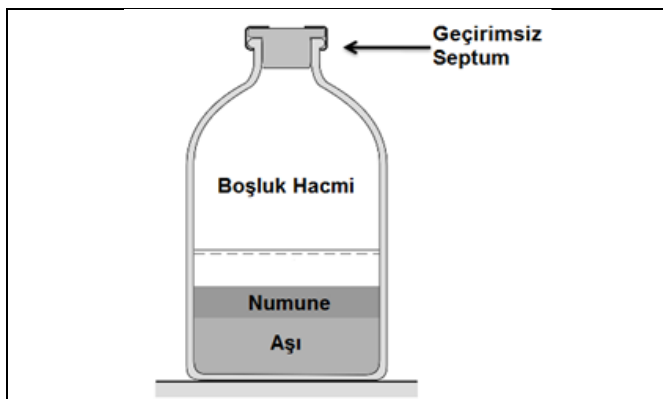
Mikroalglerin metan üretim potansiyeli üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla ön arıtma sonucunda elde edilmiş katı-sıvı karışım numunelerin BMP testleri Carrere vd. (2009) ile Us ve Perendeci (2012) tarafından uygulanan standart yöntemle yapılmıştır. Önerilen standart yöntemle göre BMP şişesi içerisindeki aktif aşı konsantrasyonunun 3-4 g UKM/L ve substrat-aşı oranının ise 0,5 (katı numuneler için g UKM/g UKM, sıvı numuneler için g KOİ/g UKM) olması gerekmektedir. Ayrıca deney süresince aşı çamur aktivitesinin devam etmesi için uygun miktarda makro ve mikro besinlerin ilave edilmesi gerekmektedir. Deneyisel prosedür kapsamında BMP şişelerine ilave edilen makro ve mikro element konsantrasyonları sırasıyla Tablo 5 ve Tablo 6'da verilmiştir. Ayrıca, reaktör içerisinde pH değişiminin tamponlanması amacıyla NaHCO₃ ilave edilmesi gerekmektedir. Numune, aşı, tampon çözelti ve gerekli besinlerin BMP şişesine ilave edilmesinden sonra ortamdaki oksijenin giderilmesi için N₂/CO₂ (%70/%30) gaz karışımı kullanılmalıdır. Oksijenin giderilmesinden sonra şişeler sızdırmaz septum ile kapatılıp inkübatöre yerleştirilmelidir.

BMP testleri mezofilik (35°C) şartlarda 120 mL BMP şişelerinde yapılmıştır. BMP şişelerine konsantrasyonu 3 gUKM/L olacak şekilde anaerobik aşı çamur eklenmiştir. Her bir BMP şişesi içerisine, 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 tamponlanması için NaHCO₃ çözeltisi eklenmiştir (Tablo 2.5). 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 kaçağının engellenmesi için kalın plastik septumlar ve kapaklar

kullanılmıştır. Her bir numune için biyokimyasal metan potansiyeli testi iki paralel olarak yapılmıştır. BMP şişeleri inkübatörde (New Brunswick Innova®43) 35°C’de bekletilmiştir. BMP analizinin yapıldığı BMP şişelerinde oluşan biyogaz miktarı belirli günlerde gaz-sıvı yer değiştirme prensibiyle çalışan gaz ölçüm sistemi kullanılarak ölçülmüş ve biyogaz kompozisyonu gaz kromatografi cihazı ile belirlenmiştir. Aşıdan kaynaklanan metan üretiminin belirlenmesi için anaerobik aşı çamur şahit olarak kullanılmıştır. Oksijenin giderilmesinden sonra şişeler sızdırmaz septum ile kapatılıp inkübatöre yerleştirilmelidir (Şekil 2.8).

Tablo 2.5. BMP testi için gerekli makro ve mikro elementler ve konsantrasyonları

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



Şekil 2.8. BMP serum şişesi

2.4.1. Makro element çözeltisi

NH_4Cl (26,6 g/L), KH_2PO_4 (10 g/L), $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (6 g/L) ve $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3 g/L) içerecek şekilde stok çözelti hazırlanmıştır. Tablo 5’de verilen konsantrasyonları sağlayacak şekilde hazırlanan stok çözelti her bir BMP şişesi içerisine ilave edilmiştir.

2.4.2. Mikro element çözeltisi

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

2.4.3. NaHCO_3 çözeltisi

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

2.4.4. Anaerobik aşı çamur

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

2.4.5. Gaz kompozisyon analizi

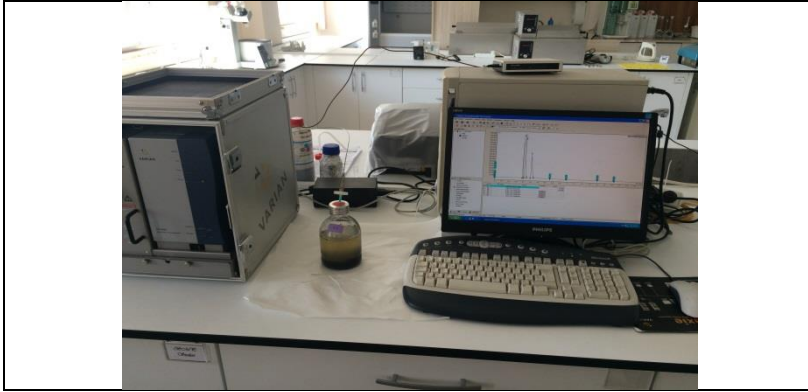
BMP şişeleri içerisinde oluşan biyogaz bileşenleri (metan (CH_4), karbondioksit (CO_2) ve azot (N_2)) Varian CP-4900 Mikro gaz kromatografi (GC) cihazı ile tespit edilmiştir. Kullanılan GC, termal iletkenlik dedektörü (online-TCD) ile donatılmış ve PPQ kolon (10 m)’a sahiptir. Analiz metodunda kullanılan 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.

2.4.6. Anaerobik aşı çamur

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

2.4.7. 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 2.9'de gaz kromatografide BMP şişesi içerisinde gaz kompozisyonu ölçümü verilmiştir.



Şekil 2.9. Gaz kromatografi ile BMP şişesi içerisinde gaz kompozisyonu ölçümü

2.4.8. Biyogaz ölçümü

BMP testinde günlük olarak üretilen gaz miktarının belirlenmesinde gaz-su yer değiştirme metodu temel alınarak hazırlanan deney düzeneği (Şekil 2.10) kullanılmıştır. Deney düzeneği, dereceli silindir, asidik tuz çözelti haznesi ve bir adet pompadan oluşmaktadır. Deney düzeneğinde Masterflex marka peristaltik pompa, asitli tuz çözeltisinin dereceli silindire doldurulup boşaltılabilmesi için kullanılmıştır. Deney düzeneğinde, CO_2 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 2.10. Biyogaz miktarı ölçüm düzeneği

2.4.9. Aşı çamur BMP değeri

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

2.4.10. Metan miktarı hesabı

BMP testinde kümülatif metan miktarının hesaplanmasında Eşitlik 2.4'de verilen denklem kullanılmıştır. Eşitlik 1'de verilen kümülatif metan miktarı denkleminde sıcaklık düzeltmesi de yer almaktadır.

$$mL CH_4 = \left\{ \left(\frac{Boşluk\ hacmi \times (2\ gün\ arasındaki\ \% \text{ metan farkı})}{100} \right) \times \frac{273}{T_1 + 273,15} \right\} + \left\{ \left(\frac{Biyogaz\ hacmi \times 0,5 \times (2\ günlük\ \% \text{ metan toplamı})}{100} \right) \times \frac{273}{T_2 + 273,15} \right\} \dots\dots\dots (Eşitlik\ 2.4)$$

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

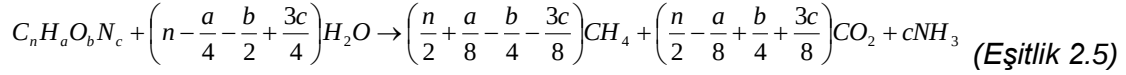
T₁ : İnkübasyon sıcaklığı (°C), T₂ : Standart veya normal sıcaklık (°C)

2.4.11. Teorik BMP ve Üst Isıl Değer Hesaplanması

Biyokimyasal metan potansiyeli (BMP) testi metan üretim miktarlarının tespitinde en yaygın uygulanan yöntem olup, biyogaz tesislerinin tasarım ve işletilmesine esas teşkil etmektedir. Ancak, BMP testi zaman alıcı ve uzmanlık isteyen bir test olduğu için biyogaz üretim potansiyelinin tespitinde farklı teorik metotlar da kullanılabilir. Bu metotlardan en yaygın kullanılanı elementel analiz içeriklerine bağlı olarak metan potansiyelinin hesaplanmasında kullanılan stokiyometrik eşitliği temel alan Buswell eşitliğidir. Ayrıca, elementel analiz içeriklerine bağlı olarak teorik kalorifik değerinin

hesaplanmasında kullanılan modifiye Dulong Eşitliği ile de teorik metan potansiyeli hesaplanabilmektedir (Browne ve Murphy, 2013).

Buswell eşitliği, maddenin karbon (C), oksijen (O), hidrojen (H) ve azot (N) elementlerine dayalı kimyasal kompozisyonunu temel alarak oluşturulan stokiyometrik eşitlik ile teorik metan potansiyellerinin hesaplanması için geliştirilmiştir (Symons ve Buswell, 1933). Buswell Eşitliği, Eşitlik 2.5'de verilmiş olup, Eşitlik 2.6'de görülen B_U atığın nihai metan potansiyelini ifade etmektedir.



$$B_U = \frac{22.4 \left(\frac{n}{2} + \frac{a}{8} - \frac{b}{4} - \frac{3c}{8} \right)}{12n + a + 16b + 14c} I_{CH_4} / gVS \quad (Eşitlik 2.36)$$

B_U değeri, elementel kompozisyonu belirlenen madde içeriğinin tümünün biyolojik olarak parçalanabilir ve metana dönüşebilir olduğunu ifade etmektedir ve nihai metan miktarı olarak tanımlanmaktadır. Her ne kadar elementel kompozisyonun ölçülmesi oldukça hızlı olduğu için Buswell Eşitliği ile metan potansiyelinin belirlenmesi avantajlı gözükse de, Buswell Eşitliği maddenin tamamının organik olmadığı ve biyolojik olarak parçalanabilir ve parçalanamayan kısımlar arasında bir ayrım yapılamadığı için bu eşitlik ile maddenin metan potansiyelinden daha yüksek değerler hesaplanmaktadır (Lesteur vd., 2010).

Dulong formülü, bir yakıtta bulunan oksijenin su (H₂O) olarak bulunduğu ve bütün diğer elementlerin saf halde aynı yanma ısisına sahip oldukları kabulüyle atığın üst ısıl değerinin hesaplanması için kullanılmaktadır. Yakıtın yanma ısisı Dulong formülü ile atığın elemental içeriğinden Eşitlik 2.7 ile hesaplanmaktadır (Tchobanoglous vd., 1993):

$$NKD = 145 \times C + 610 \times \left(H - \frac{1}{8} O \right) + 40 \times S + 10 \times N \quad (Eşitlik 2.7)$$

Mikroalg numunesi teorik BMP ve üst ısıl değerleri sırasıyla Buswell Denklemi ve Dulong Denklemi kullanılarak hesaplanmıştır (Tchobanoglous vd. 1993; Lesteur vd. 2010).

2.5. Sera Denemesinin Kurulması

Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Bölümü serasında yürütülen denemede plastik saksılara kuru ağırlık esasına göre 4 kg toprak üzerine aşağıda verilen konularda uygulamalar yapılmıştır. Proje kapsamında yürütülen sera denemesinde kullanılan toprak örneği FAO Unesco Toprak Sınıflandırma Sistemine göre Fluvisol'dir. Uygulama konusu olarak, 6 konu x 3 tekrür x 4 alg=72 saksı ile 2 kontrol x4= 8 kontrol saksıları olmak üzere toplam 80 saksıda yürütülen denemede kimyasal gübreleme tohumla beraber uygulanmış, digestatlar ise ekimi takiben sıvı olarak saksılara uygulanmıştır. Deneme 04.10.2018 - 18.12.2018 tarihleri arasında gerçekleşmiştir. Denemede *Tosunbey* çeşit buğday kullanılmıştır. Ham numune (HN), Alkali Hidrojen Peroksit (AHP), Yüksek Basınç ve Sıcaklık (YBS) ile Hidrodinamik Kaviteasyon (HK) yöntemiyle elde edilen digestatlar kullanılarak yürütülen sera denemesine ait uygulama konuları aşağıda verilmiştir.

Uygulama konuları:

A= Kontrol (hiçbir uygulama yapılmamış)

B= Kimyasal gübreleme (15kg/da DAP)

C= Digestat 1. Doz (0.01g/kg)

D= Digestat 2. Doz (0.02g/kg)

E= Digestat 3. Doz (0.06g/kg)

F= Digestat 1. Doz (0.01g/kg) + kimyasal gübreleme (15kg/da DAP)

G= Digestat 2. Doz (0.02g/kg) + kimyasal gübreleme (15kg/da DAP)

H= Digestat 3. Doz (0.06g/kg) + kimyasal gübreleme (15kg/da DAP)

Her saksıya 20 adet buğday tohumu 6 cm derinliğe ekilmiş, ekim sonrası bitkinin çimlenmesine yetecek kadar saksılara su verilerek (can suyu) saksıların üzeri hava alacak şekilde kapatılarak ani kurumaları önlenmiş, bitkilerin çimlenmesi başlayınca saksıların örtüleri tamamen kaldırılmıştır. Her gün sera şartları ve saksıların nem miktarları kontrol edilerek saksı topraklarının tarla kapasitesinde kalmaları sağlanmıştır. Çimlenmeden itibaren her saksı tek tek izlenerek her saksıda 10 bitki bırakılmıştır.

Deneme süresince fenolojik gözlemlerin yapılmasının yanı sıra ilgili saksılara gerekli olan üst gübreleme (Amonyum nitrat) işlemleri yapılmıştır. Deneme süresince herhangi bir ilaçlama yapılmamıştır. Her gün kontrol edilen bitkilerde zaman zaman saksıların sera içinde konumları değiştirilerek seranın yer-yöney etkisi ortadan kaldırılarak, sera denemesinin kurulmasından 10-12 haftalık vejetasyon dönemi sonunda toprağa en yakın dip kısımlarından hasat edilmiş, 2 kez çeşme suyu, 1 kez saf su ve 1 kez de redistile suyla yıkanmış, kaba filtre kâğıdında kurutulduktan sonra kese kâğıtlarına alınarak hava dolaşımına kurutma fırınında (65°C) sabit ağırlığa gelene kadar kurutularak toprak üstü organ ve kök kuru ağırlıkları belirlenmiştir. Bitkiler çelik bıçaklı bilender ile öğütülerek analize hazır hale getirilmiştir. Sera denemesi kurulumu, gelişim süreçleri ve hasatına ait görseller Şekil 11’de verilmiştir.



Şekil 2.11. Sera denemesi çalışması görselleri



Şekil 2.11'in devamı. Sera denemesi çalışması görselleri

2.5.1. Toprak ve Bitki Örneklerinde Yapılan Analizler ve Yöntemleri

Bitki örneklerinde N, Kacar ve İnal (2008)'e göre Kjeldahl yöntemiyle; P, K, Ca, Mg, Cu, Zn, Mn ve B ise yine Kacar ve İnal (2008) yöntemi ile ICP cihazıyla belirlenmiştir.

Sera denemesi saksılarında bulunan toprak örnekleri kurutulmuş ve 2 mm'den elendikten sonra pH, EC, organik madde, N, toplam P, K, Ca, Mg, B, Cu, Zn, Mn ve Fe, üreaz, glikosidaz ve alkali fosfataz enzim aktivite tayinleri yapılmıştır. Toprak örneklerinde bünye, US Salinity Lab Staff, (1954); toplam azot Kjeldahl yöntemiyle (Bremner, 1965); değişebilir K, U.S. Salinity Laboratory Staff (1954); Alınabilir P spektrofotometrik olarak (Olsen vd., 1954); pH ve EC 1:2.5 toprak:su karışımı, (Jackson, 1962); toplam Ca, Mg, B, Cu, Zn, Mn ve Fe, yaş yakma yöntemiyle ICP cihazında (Kacar ve İnal, 2008) β -glikosidaz ve alkali fosfataz enzim aktivitesi spektrofotometrik olarak

(Naseby ve Lynch, 1997); üreaz aktivitesi Hoffman ve Teicher, (1957)'e göre Spektrofotometrik olarak belirlenmiştir.

2.6. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Ekipmanlar

Mikroalg kültürlerinin geliştirilmesi, karakterizasyonu, biyogaz üretimi ve sera denemeleri çalışmalarında kullanılan ekipmanlar ve modelleri Tablo 2.6'da verilmiştir. Ön arıtım deneylerinde kullanılan ekipmanlar bölüm başlığı altında sunulmuştur.

Tablo 2.6. Mikroalglerin karakterizasyon analizlerinin yapılmasında kullanılan ekipmanlar

Analiz	Kullanılan Ekipman
TKM analizi	WTW Binder ED115 Etüv Presica XB 220A ve XT 1220M Terazı
UKM analizi	Protherm, PLF 120 Kül fırını Presica XB 220A ve XT 1220M Terazı
Toplam indirgen şeker analizi Toplam şeker analizi	Memmert WNB 14 Su Banyosu HACH Lange DR 5000 Spektrofotometre VELP Classic Vorteks Karıştırıcı Millipore ELIX® 5 UV Saf Su Cihazı
Ekstrakte olabılen madde ve yağ (Lipit) analizi	Medline MS-E102 Isıtıcı Sepet Heidolph 4000 WB/G1 Rotary Evaporatör WTW Binder ED115 Etüv Presica XB 220A ve XT 1220M Terazı
TKN analizi	Presica XB 220A ve XT 1220M Terazı Buchi K-438 Digester Automat Yakma Ünitesi Buchi Kjelflex K-360 Distilasyon ve Titrasyon Cihazı Radiometer TIM 840 Titrasyon Cihazı Millipore ELIX® 5 UV Saf Su Cihazı
Toplam protein analizi Çözünmüş protein analiz	Presica XB 220A ve XT 1220M Terazı HACH Lange DR 5000 Spektrofotometre VELP Classic Vorteks Karıştırıcı H+P Labortechnik Variomag Power Direct Manyetik Karıştırıcı Millipore ELIX® 5 UV Saf Su Cihazı
Toplam organik karbon (TOK) analizi	Shimadzu TOC -L Shimadzu SSM-5000A
Kimyasal oksijen ihtiyacı analizi	Hach-Lange DR5000 spektrofotometre ve Lange LT200 ısıtıcı bloğu

Elementel kompozisyon (CHNS) analizi	LECO- CHNS-932
Toplam fosfor analizi	Buchi K-438 Digester Automat Yakma Ünitesi Hach-Lange DR5000 spektrofotometre
Biyogaz hacim ve kompozisyon ölçümü	Masterflex peristaltik pompa Mikro gaz kromatografisi (Varian CP-4900)
BMP testlerinin yürütülmesi	Isıtmalı, soğutmalı ve çalkalamalı inkübatör (New Brunswick INNOVA 43)
N, P, K, Ca, Mg, Cu, Zn, Mn ve B analizleri	ICP

3. BULGULAR ve TARTIŞMA

Türler morfolojik ve moleküler özelliklerine göre siyanobakteriler (mavi-yeşil algler), yeşil mikroalgler olarak gruplandırılmışlardır.

Kültüre alınan 12 adet mikroalg ve 9 adet siyanobakteri ile yapılan çalışma sonucunda optik yoğunluk, kuru ağırlık (X), spesifik büyüme hızı (μ), maksimum üretkenlik (P_{max}) ve CO_2 fiksasyon oranı (F) belirlenerek türler kendi arasında kıyaslanmıştır. Optik yoğunluk ölçümleri 600 nm'de spektrofotometrik olarak belirlenmiştir. Kuru ağırlık örneklerin $3421 \times g = 5000$ rpm'de santrifüjlenmesinin ardından pelletlerin $80^\circ C$ 'de bir gece Pastör fırınında kurutulup darasının alınması yoluyla belirlenmiştir. Spesifik büyüme hızı Eşitlik 1 kullanılarak hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo 3.1'de özetlenmiştir.

Siyanobakterilerden İzolat-A en yüksek biyokütleyle sahipken onu sırası ile *Phormidium animale*, *Anabaena variabilis* ve tanımlanmamış İzolat-C izlemektedir. Klorofil analizlerine göre tanımlanmamış İzolat-B, *Geitlerinema* sp. ve *Oscillatoria tenuis* diğer türlere kıyasla daha fazla chl a değerine sahiptir.

Seçilen 11 adet yeşil algden (mikroalgler) 3 tanesi *Chlorella* cinsine, 3 tanesi *Scenedesmus* cinsine, 1 tanesi *Botryococcus* cinsine ait olup diğer 4 tanesi tanımlanmamış türlerdir. Projede kullanılmak üzere seçilmeleri durumunda bu türlere ait moleküler analizlerin de gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Siyanobakterilerden ise 3 adedi tanımlanmamış tür olup diğer 2 tanesi *Phormidium* cinsine, 1 tanesi *Oscillatoria* cinsine, 1 tanesi *Desertifilum* cinsine, 1 tanesi *Geitlerinema* cinsine, 1 tanesi *Anabaena* cinsine ve 1 tanesi de *Leptolyngbya* cinsine aittir.

Mikroalgler kendi arasında kıyaslanacak olursa maksimum biyokütlenin *Chlorella* sp.'ye ait olduğu görülmektedir. Ardından *Chlorella sorokiniana* ve İzolat-D yer almaktadır. Klorofil analizlerine göre tanımlanmamış İzolat-E ve *Chlorella vulgaris* en yüksek chl (a+b) değerlerine sahip olarak bulunmuştur.

Tablo 3.1. Seçilen 21 adet tür ile gerçekleştirilen kuru ağırlık, spesifik büyüme hızı, maksimum üretkenlik ve CO₂ fiksasyon oranları

Siyanobakteriler	X (g/L)	$Chl\ a + Chl\ b$ (µg/mL)	μ (1/gün)	P_{max}	$F\ CO_2$ (g/gün)
<i>Anabaena variabilis</i>	2.49 ± 0.28	0.89±0.07	0.31 ± 0.03	0.21±0.03	0.04±0.005
<i>Desertifilum sp.</i>	1.50 ± 0.12	0.59±0.08	0.26 ± 0.05	0.13±0.01	0.02±0.002
<i>Geitlerinema sp.</i>	2.17 ± 0.10	1.93±0.79	0.30 ± 0.02	0.20±0.01	0.04±0.002
<i>İzolat-A</i>	3.61 ± 0.26	0.73±0.24	0.36±0.007	0.35±0.027	0.06±0.005
<i>İzolat-B</i>	1.78 ± 0.16	0.48±0.12	0.28 ± 0.04	0.15±0.02	0.03±0.003
<i>İzolat-C</i>	2.44 ± 0.25	2.15±0.86	0.31 ± 0.02	0.21±0.02	0.04±0.005
<i>Leptolyngbya sp.</i>	0.94 ± 0.03	0.24±0.04	0.23 ± 0.06	0.09±0.01	0.01±0.001
<i>Oscillatoria tenuis</i>	1.72 ± 0.07	1.62±0.44	0.28±0.04	0.15±0.01	0.03±0.001
<i>Phormidium animale</i>	2.70±0.23	0.80±0.38	0.32±0.02	0.24±0.02	0.04±0.004
<i>Phormidium sp.</i>	2.07 ± 0.10	0.99±0.06	0.30 ± 0.03	0.19±0.01	0.03±0.002
Mikroalgler					
<i>Botryococcus sp.</i>	2.99 ± 0.06	0.02 ± 0	0.34±0.002	0.29±0.006	0.05±0.001
<i>Chlorella sorokiniana</i>	3.50 ± 0.01	0.21±0.11	0.35±0.001	0.34±0.001	0.06±0.001
<i>Chlorella sp.</i>	3.59 ± 0.18	0.31±0.03	0.36±0.004	0.35±0.018	0.06±0.003
<i>Chlorella vulgaris</i>	3.40 ± 0.01	0.89±0.29	0.35±0.001	0.33±0.001	0.06±0.001
<i>İzolat-D</i>	3.43 ± 0.06	0.37±0.02	0.35±0.002	0.33±0.006	0.06±0.001
<i>İzolat-E</i>	3.09 ± 0.06	1.37±0.06	0.34±0.002	0.30±0.006	0.05±0.001
<i>İzolat-F</i>	3.16 ± 0.12	0.07±0.01	0.34±0.004	0.31±0.012	0.06±0.002
<i>İzolat-G</i>	3.42 ± 0.06	0.28±0.01	0.35±0.002	0.33±0.006	0.06±0.001
<i>Scenedesmus sp.¹</i>	3.26 ± 0.06	0.29±0.06	0.35±0.002	0.32±0.006	0.06±0.001
<i>Scenedesmus sp.²</i>	2.92 ± 0.08	0.09±0.06	0.34±0.003	0.28±0.008	0.05±0.001
<i>Scenedesmus obliquus</i>	3.13 ± 0.11	0.70±0.10	0.34±0.003	0.30±0.011	0.05±0.002

Tablo dipnotları

X: kuru ağırlık (g/L); *Chl a*: klorofil a (µg/mL); *Chl b*: klorofil b (µg/mL); μ : spesifik gelişme oranı (1/gün); P_{max} : Maksimum üretkenlik; $F: CO_2$ fiksasyon oranı (g/gün); ¹: Denizli izolatu; ²: Eskişehir izolatu; T: 25 ± 2 °C; aydınlatma: 25 µmol m⁻² s⁻¹; pH: 8, inkübasyon süresi:10 gün

μ , P_{max} ve F değerleri ise birbirlerine yakın değerler olup seçim açısından X değerlerinin değerlendirilmesi projenin amacına daha uygun görülmektedir. Amacımız en kısa sürede en yüksek biyokütleyi elde etmek olduğundan bu aşamada X değerlerine göre seçim yapılması daha uygun görülmüştür. Bu amaçla ‘Yüksek Spesifik Büyüme Hızına Sahip Mikroalg Türlerinin Karakterizasyonlarının Belirlenmesi ve Biyokimyasal Metan Potansiyeli (BMP) Yüksek Alg Türlerinin Seçilmesi kapsamında yürütülecek deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere;

- *İzolat-A*
- *İzolat-D*

- *Anabaena variabilis*
- *Chlorella sp.*
- *Phormidium animale*

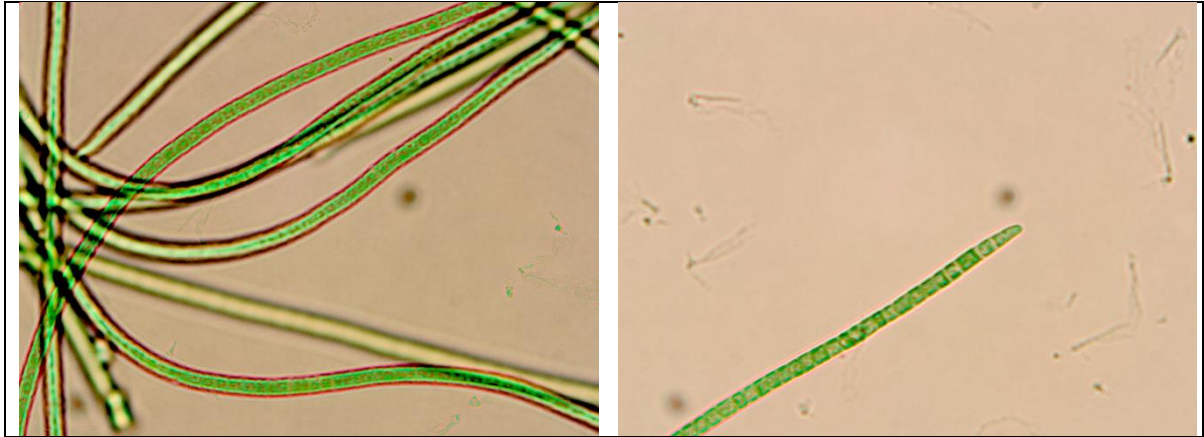
türleri seçilmiştir.

Moleküler analizlere göre siyanobakteri izolatu için ilk 5 sırada ve yeşil alg izolatu için ilk 2 sırada belirlenen türler ve benzerlik oranları Tablo 3.2’de verilmiştir.

Tablo 3.2. Teşhisi yapılan mikroalgler ve benzerlik oranları

Siyanobakter	Benzerlik oranı (%)
<i>Desertifilum tharense</i>	99
<i>Desertifilum salkalinema</i>	99
<i>Oscillatoria earlei</i>	99
<i>Oscillatoria tenuis</i>	99
<i>Phormidium animale</i> %99	99
Yeşil mikroalg	
Uncultured <i>Chlorophyta</i>	98
<i>Chlorophyceae sp.</i>	98

Siyanobakteri için gerçekleştirilen morfolojik çalışmalar neticesinde bu türün *Desertifilum tharense* olduğu kanısına varılmıştır. Gerçekleştirilen çalışmalar esnasında elde edilen mikroskop görüntüleri Şekil 3.1’de sunulmuştur.



Şekil 3.1. Siyanobakteri mikroskop görüntüsü

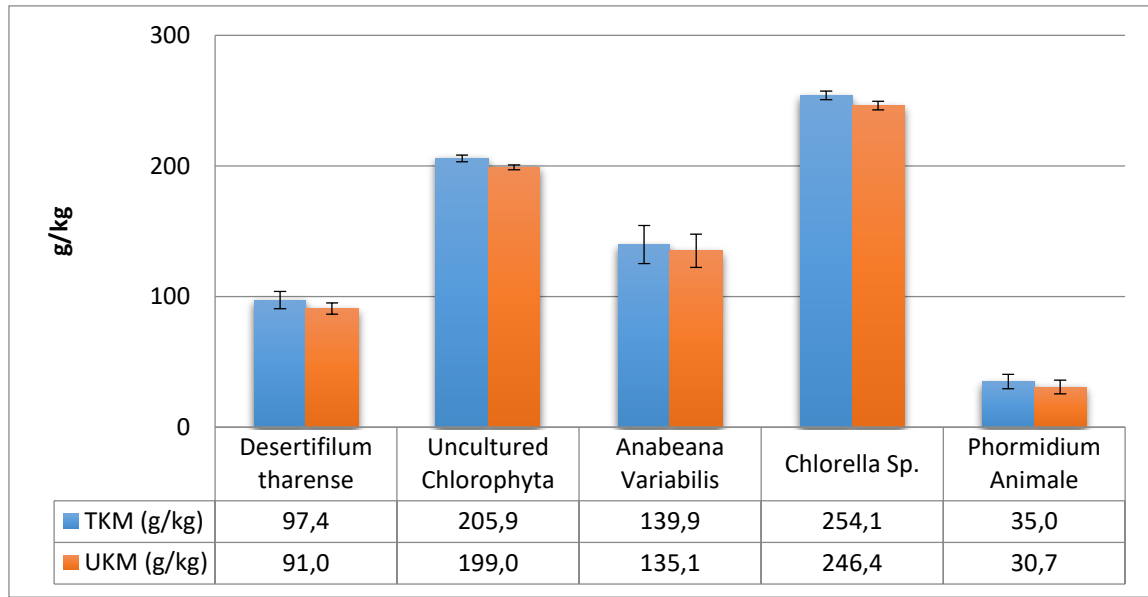
3.1. Mikroalglerin Karakterizasyon Analiz Sonuçları

Mikroalg numunelerin karakterizasyonunun belirlenmesinde; toplam katı madde (TKM), uçucu katı madde (UKM), toplam şeker (Anthrone), ekstrakte olabilen madde ve yağ (lipit), toplam Kjeldahl azotu (TKN), toplam ve çözünmüş protein, kimyasal oksijen ihtiyacı, toplam fosfor ve at elemental kompozisyon (CHNS) analizleri ile biyokimyasal

metan potansiyeli testi yapılmıştır. Mikroalg çeşitlerine ait numuneler için tüm karakterizasyon analizleri üç paralel olarak çalışılmış ve sonuçlarda ortalama analiz değerleri verilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

3.1.1. Toplam Katı Madde ve Uçucu Katı Madde Analiz Sonuçları

Mikroalg (*Desertifilum tharense*, Uncultured *Chlorophyta*, *Anabaena variabilis*, *Chlorella sp.* ve *Phormidium animale*) numunelerinin katı madde ve uçucu katı madde analiz sonuçları g TKM-UKM/kg numune olarak Şekil 2'de sunulmuştur.



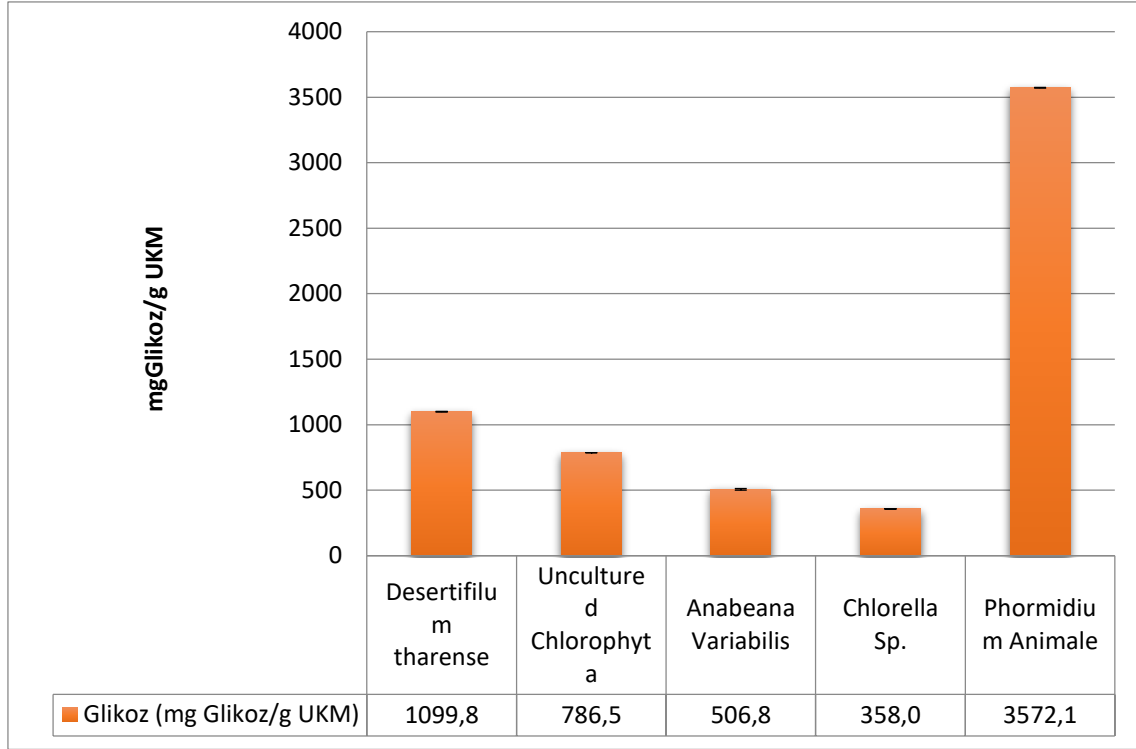
Şekil 3.2. Mikroalg örneklerinin TKM ve UKM analiz sonuçları

Şekil 2'den görüleceği üzere *Desertifilum tharense*, Uncultured *Chlorophyta*, *Anabaena variabilis*, *Chlorella sp.* ve *Phormidium animale* türlerinin TKM içerikleri sırasıyla 97.4, 205.9, 139.9, 254.1 ve 34.9 g/kg olarak tespit edilmiştir. Aynı mikroalg türlerinin UKM içerikleri ise sırasıyla 91, 199.0, 135.1, 246.4 ve 30.7 g/kg olarak ölçülmüştür. TKM ve UKM değerlerinin ortalaması ise sırasıyla 146.5 ve 140.4 g/kg olarak hesaplanmıştır. Mikroalg çeşitlerinin toplam ve uçucu katı madde içerikleri birbirlerinden oldukça farklıdır. Bu sonucun mikroalg türlerinin biyokütle gelişmesi ile ilgili olduğu düşünülmektedir.

3.1.2. Toplam Şeker Analiz Sonuçları

Mikroalg *Desertifilum tharense*, Uncultured *Chlorophyta*, *Anabaena variabilis*, *Chlorella sp.* ve *Phormidium animale*) numunelerine ait toplam şeker analiz sonuçları Şekil 3'de

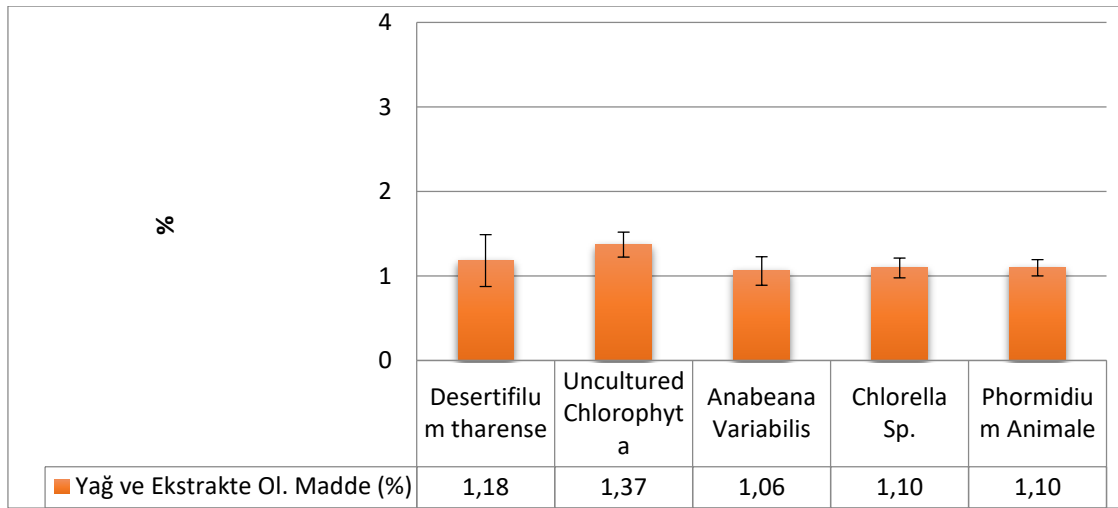
verilmiştir. Şekil 3'den görüleceği üzere *Desertifilum tharense*, Uncultured *Chlorophyta*, *Anabaena variabilis*, *Chlorella sp.* ve *Phormidium animale* türlerinin toplam şeker içerikleri sırasıyla 1099.9, 786.5, 506.8, 358.0 ve 3572.1 mg glukoz/g UKM olarak tespit edilmiştir. En yüksek şeker içeriği *Phormidium animale* türünde ve en düşük toplam şeker içeriği *Chlorella sp.* mikroalginde ölçülmüştür.



Şekil 3.3. Mikroalg örneklerinin toplam şeker analiz sonuçları

3.1.3. Ekstrakte Olabilen Madde ve Yağ (Lipit) Analiz Sonuçları

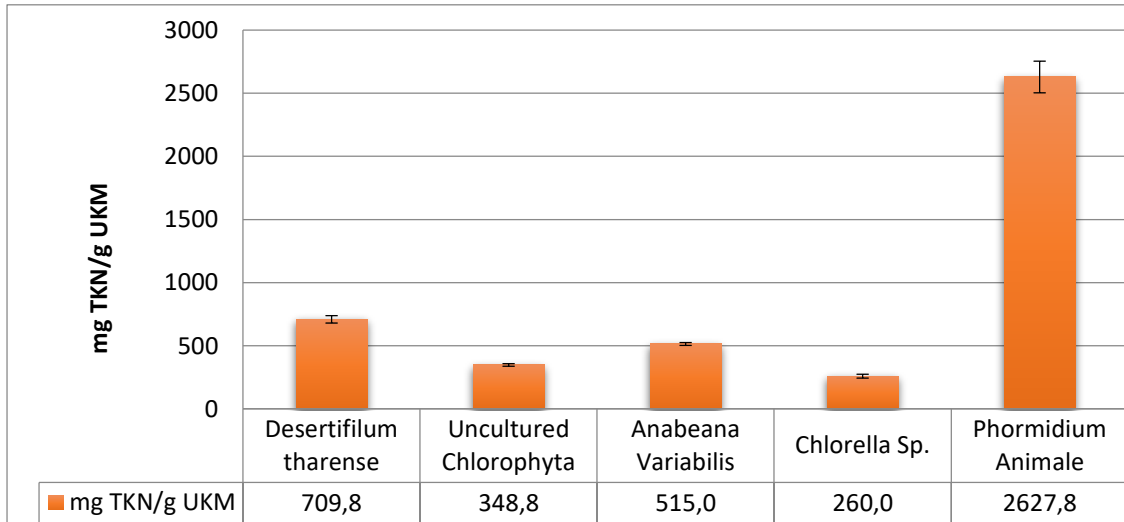
Desertifilum tharense, Uncultured *Chlorophyta*, *Anabaena variabilis*, *Chlorella sp.* ve *Phormidium animale* mikroalg numunelerinin ekstrakte olabilen madde ve yağ (lipit) içerikleri sırasıyla %1.18, 1.37, 1.06, 1.10 ve 1.10 olarak tespit edilmiştir (Şekil 4). Uncultured *Chlorophyta* haricinde diğer dört mikroalg türünde tespit edilen ekstrakte olabilen madde ve yağ (lipit) içerikleri birbirlerine oldukça yakın değerlerdir.



Şekil 3.4. Mikroalg örneklerinin ekstrakte olabilen madde ve yağ (lipit) analiz sonuçları

3.1.4. Toplam Kjeldahl Azotu Analiz Sonuçları

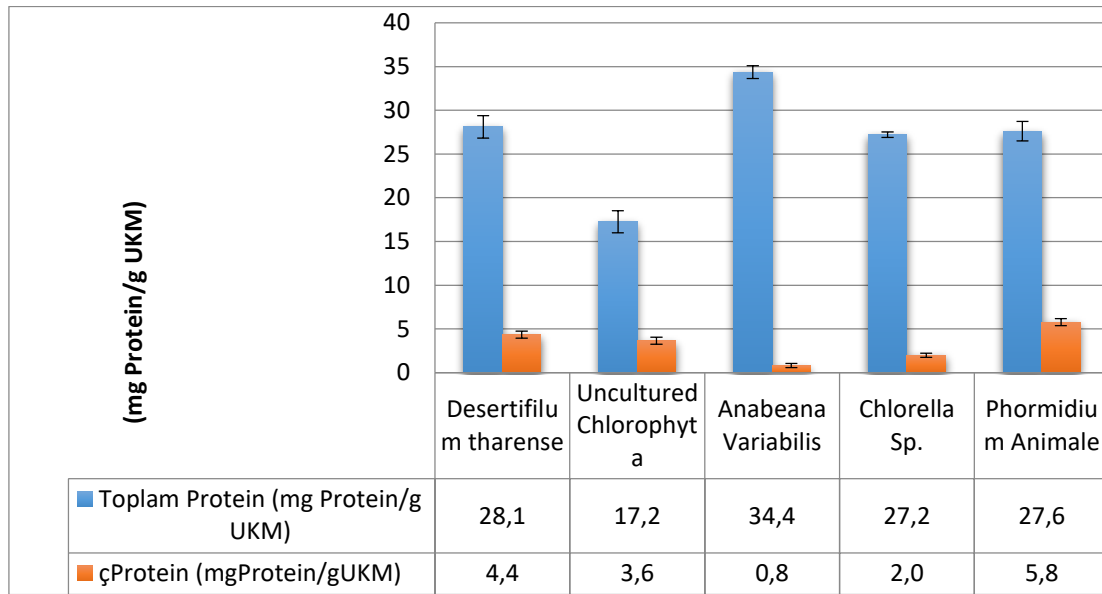
Şekil 5'den görüleceği üzere *Desertifilum tharense*, *Uncultured Chlorophyta*, *Anabaena variabilis*, *Chlorella sp.* ve *Phormidium animale* türlerinin toplam Kjeldahl azotu analiz sonuçları sırasıyla 709.8, 348.8, 515.0, 260.0 ve 2627.8 mg TKN/g UKM olarak tespit edilmiştir. En yüksek TKN içeriği *Phormidium animale* çeşidinde ve en düşük toplam TKN içeriği *Chlorella sp.* mikroalg türünde ölçülmüştür.



Şekil 3.5. Mikroalg örneklerinin TKN analiz sonuçları

3.1.5 Çözünmüş Protein ve Toplam Protein Analiz Sonuçları

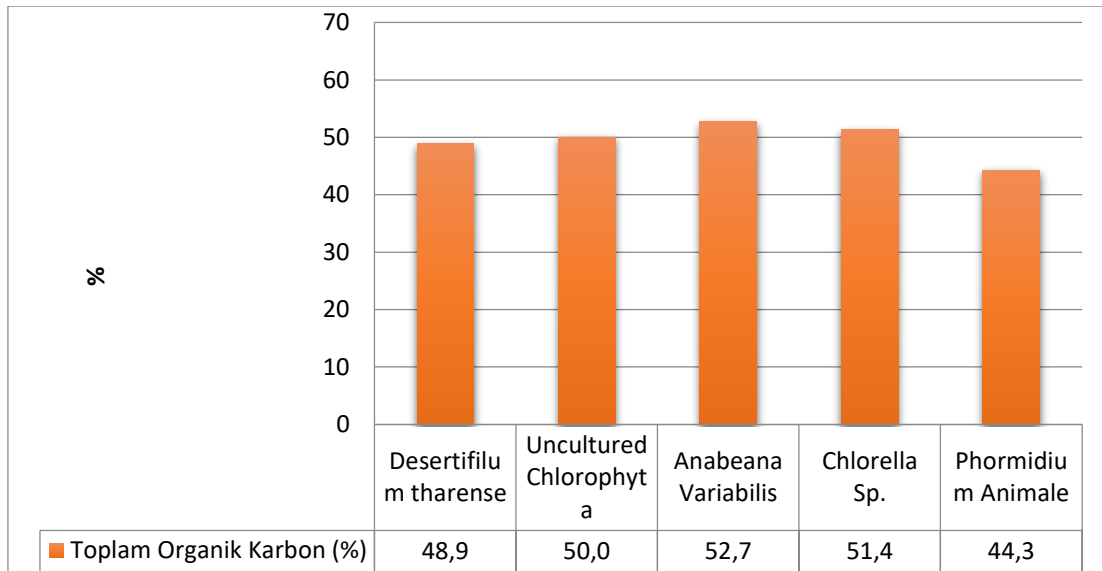
Desertifilum tharense, *Uncultured Chlorophyta*, *Anabaena variabilis*, *Chlorella sp.* ve *Phormidium animale* mikroalg numunelerinin çözünmüş protein ve toplam protein analiz sonuçları Şekil 6'da verilmiştir. Şekil 6'dan görüleceği üzere toplam protein içeriği *Desertifilum tharense*, *Uncultured Chlorophyta*, *Anabaena variabilis*, *Chlorella sp.* ve *Phormidium animale* için sırasıyla 28.1, 17.2, 34.4, 27.2 ve 27.6 mg protein/g UKM ve çözünmüş protein içerikleri sırasıyla 4.4, 3.6, 0.8, 2.0 ve 5.8 mg protein/g UKM olarak tespit edilmiştir. En yüksek toplam protein içeriği *Anabaena variabilis* türünde ve en yüksek çözünmüş protein içeriği *Phormidium animale* türünde ölçülmüştür.



Şekil 3.6. Mikroalg örneklerinin çözünmüş protein ve toplam protein analiz sonuçları

3.1.6. Toplam Organik Karbon Analiz Sonuçları

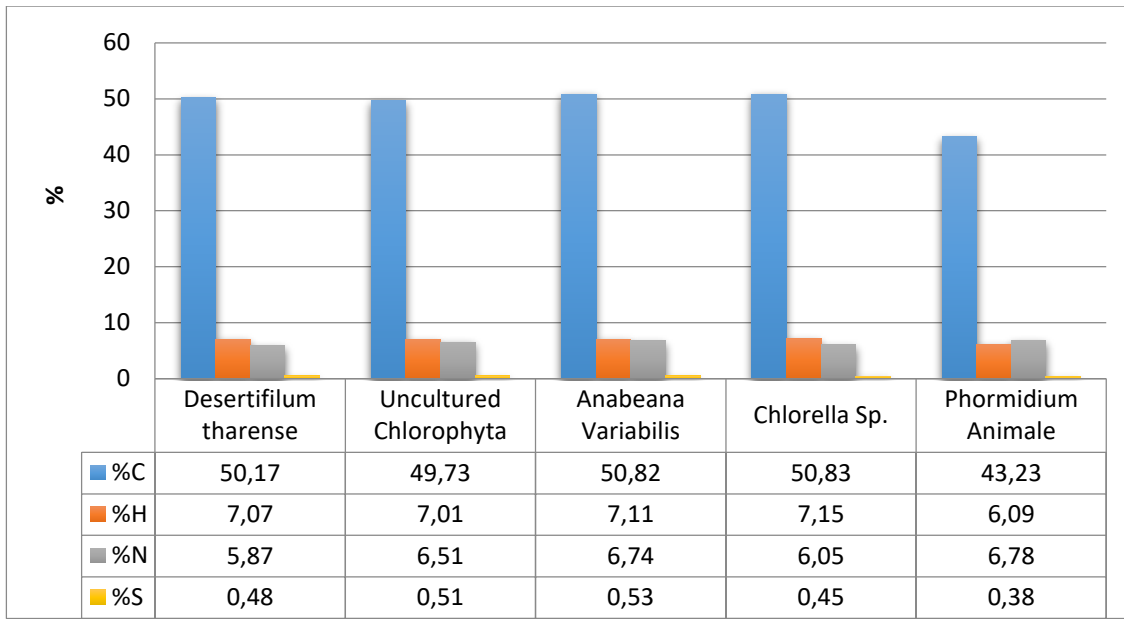
Desertifilum tharense, *Uncultured Chlorophyta*, *Anabaena variabilis*, *Chlorella sp.* ve *Phormidium animale* mikroalg numunelerinin toplam organik karbon (TOK) analiz sonuçları Şekil 7.'de verilmiş olup TOK değerleri sırasıyla % 48.9, 50.0, 52.7, 51.4 ve 44.3 olarak tespit edilmiştir.



Şekil 3.7. Mikroalg örneklerinin TOK analiz sonuçları

3.1.7. Elementel Kompozisyon (CHNS) Analiz Sonuçları

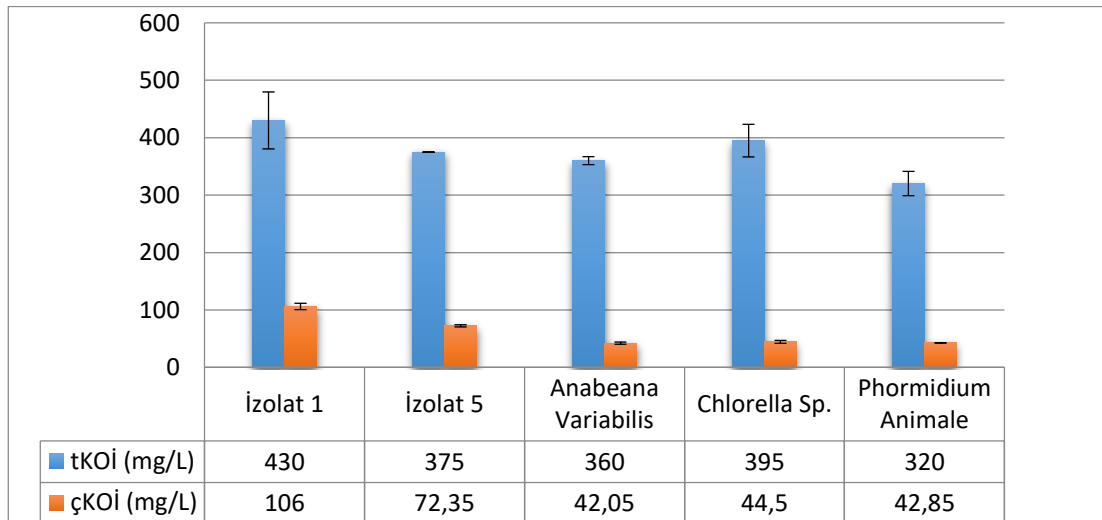
Beş farklı mikroalg kültürünün elemental kompozisyon (CHNS) analiz sonuçları Şekil 3.8’de verilmiştir. Şekil 8’den görüleceği üzere *Desertifilum tharense*, *Uncultured Chlorophyta*, *Anabaena variabilis*, *Chlorella sp.* ve *Phormidium animale* mikroalg numunelerinin karbon (C) içerikleri sırasıyla % 50.2, 49.7, 50.8, 50.8, ve 43.2 olarak tespit edilmiştir. Yine sırasıyla hidrojen (H) içerikleri % 7.1, 7.0, 7.1, 7.2, ve 6.0 olarak ölçülmüştür. *Desertifilum tharense*, *Uncultured Chlorophyta*, *Anabaena variabilis*, *Chlorella sp.* ve *Phormidium animale* mikroalg numunelerinin azot (N) içerikleri sırasıyla % 5.9, 6.5, 6.7, 6.1 ve 6.8, ve kükürt (S) içerikleri ise ‰ 4.8, 5.1, 5.3, 4.5 ve 3.8 olarak tespit edilmiştir.



Şekil 3.8. Mikroalg örneklerinin elemental kompozisyon (CHNS) analiz sonuçları

3.1.8. Toplam ve Çözünmüş Kimyasal Oksijen İhtiyacı Analiz Sonuçları

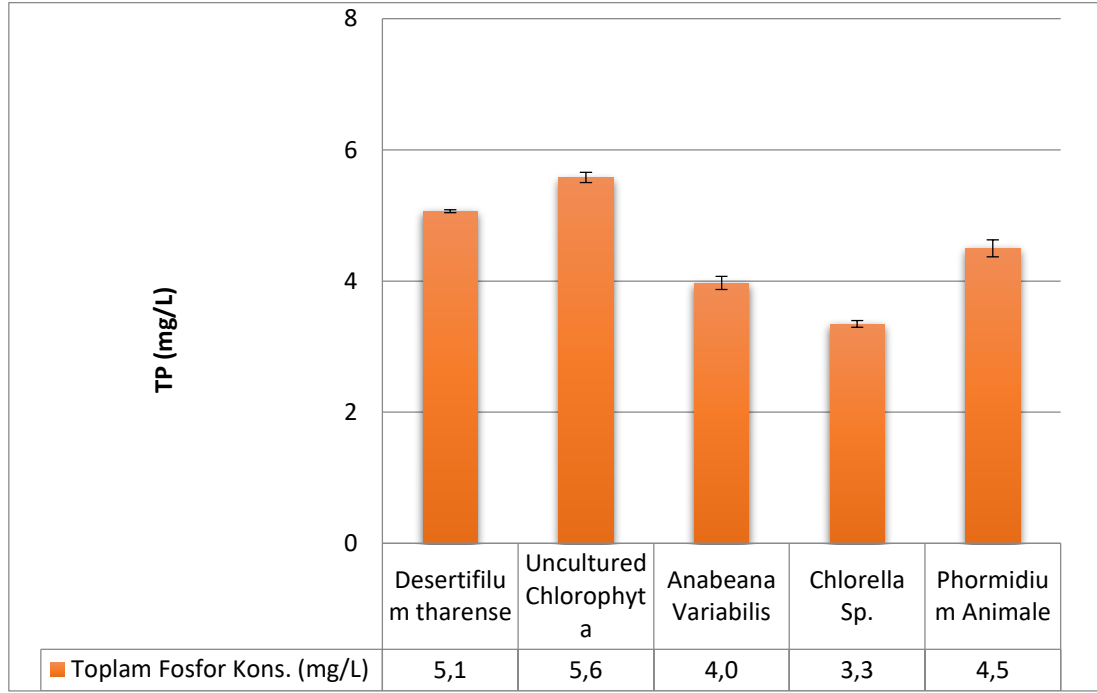
Desertifilum tharense, *Uncultured Chlorophyta*, *Anabaena variabilis*, *Chlorella sp.* ve *Phormidium animale* mikroalg numunelerinin toplam kimyasal oksijen ihtiyacı (tKOİ) ve çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı (çKOİ) analiz sonuçları Şekil 9'da verilmiştir. Şekil 3.9'dan görüleceği üzere tKOİ değerleri sırasıyla 430, 375, 360, 395 ve 320 mg/L ve çKOİ içerikleri sırasıyla 106, 72, 42, 45 ve 43 mg/L olarak tespit edilmiştir. En yüksek tKOİ içeriği *Anabaena variabilis* türünde görülürken, en yüksek çKOİ içeriği *İzolat1* türünde ölçülmüştür.



Şekil 3.9. Mikroalg örneklerinin toplam ve çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı analiz sonuçları

3.1.9. Toplam Fosfor Analiz Sonuçları

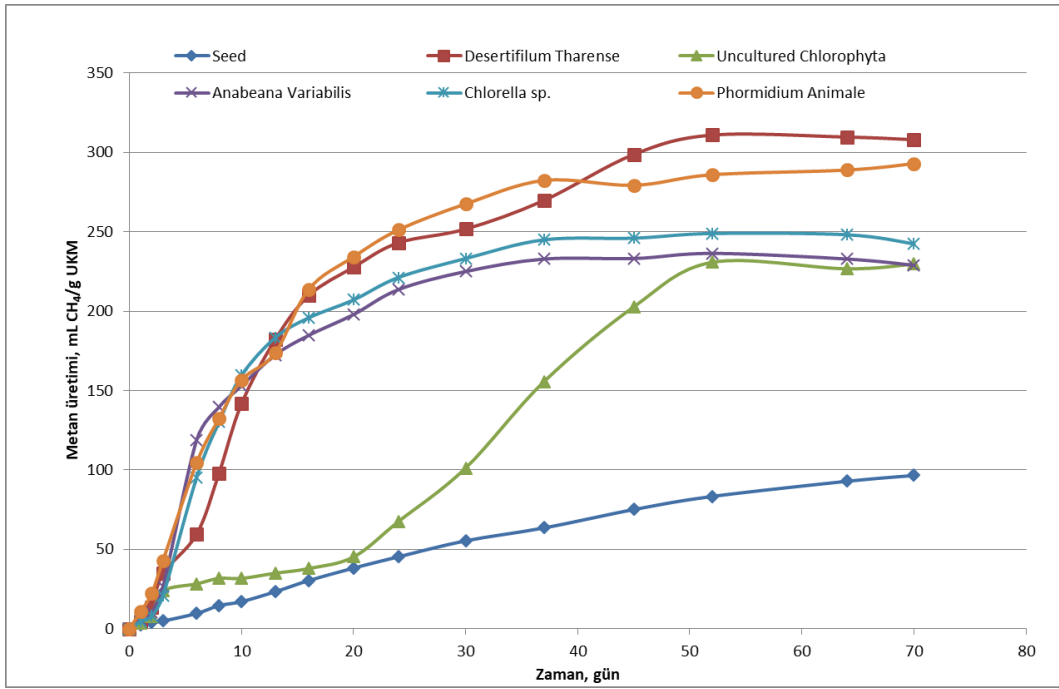
Desertifilum tharense, *Uncultured Chlorophyta*, *Anabaena variabilis*, *Chlorella sp.* ve *Phormidium animale* mikroalg numunelerinin toplam fosfor analiz sonuçları Şekil 3.10'da verilmiştir. Şekil 10'dan görüleceği üzere mikroalg türlerinin toplam fosfor değerleri sırasıyla 5.1, 5.6, 4, 3.3 ve 4.5 mg/L olarak bulunmuştur.



Şekil 3.10. Mikroalg örneklerinin toplam fosfor analiz sonuçları

3.1.10. Biyokimyasal Metan Potansiyeli (BMP) Test Sonuçları

Desertifilum tharense, *Uncultured Chlorophyta*, *Anabaena variabilis*, *Chlorella sp.* ve *Phormidium animale* mikroalg numunelerinin 70 günlük kümülatif biyokimyasal metan potansiyeli değerleri Şekil 3.11'de verilmiştir. Şekil 10'dan görüleceği üzere *Desertifilum tharense* ve *Phormidium animale* mikrolaglerinden üretilen kümülatif metan miktarları birbirine oldukça yakın olup, sırasıyla 308 ve 292.9 mL CH₄/g UKM iken *Uncultured Chlorophyta*, *Anabaena variabilis* ve *Chlorella sp.* alg türlerinin biyokimyasal metan üretim potansiyelleri ise sırasıyla 229.7, 228.9 ve 242.4 mL CH₄/g UKM olarak tespit edilmiştir.



Şekil 3.11. Mikroalg kültürleri BMP değerlerinin zamanla değişimi

3.1.11. Mikroalg Türlerinin Teorik Metan Potansiyel ve Üst Isıl Değerleri

Desertifilum tharense, *Uncultured Chlorophyta*, *Anabaena variabilis*, *Chlorella sp.* ve *Phormidium animale* mikroalg türlerine ait numunelerin elementel analiz içeriklerine göre Buswell Eşitliği kullanılarak teorik nihai metan potansiyelleri (B_U) (Lesteur vd., 2010) hesaplanmış Buswell Eşitliği ile hesaplanan teorik nihai metan potansiyelleri (B_U) ve Dulong Eşitliği ile hesaplanan üst ısı değerleri Tablo 3.3’de verilmiştir.

Tablo 3.3’den görüleceği üzere *Phormidium animale* alg türünün üst ısı değeri diğer alg türlerinin üst ısı değerlerinden düşük hesaplanmıştır. Ayrıca, *Anabaena variabilis* ve *Chlorella sp.* türlerinin üst ısı değerleri *Desertifilum tharense*, *Uncultured Chlorophyta*’den yüksek bulunmuştur.

Tablo 3.3. Mikroalg türlerinin teorik metan potansiyelleri ve üst ısı değerleri

Parametre	Mikroalg				
	<i>Desertifilum tharense</i>	Uncultured <i>Chlorophyta</i>	<i>Anabaena variabilis</i>	<i>Chlorella sp.</i>	<i>Phormidium animale</i>
Teorik Metan Miktarı- Buswell Eşitliği (Bu) (mL CH ₄ /g UKM)	567	527	545	544	485
Deneysel metan üretimi (mL CH ₄ /g UKM)	308	229.7	229	242.4	293
Üst Isıl Değer – Dulong Eşitliği (kcal/kg)	4940	4895	5080	5058	3750
UKM (g/kg)	91	199	135	246	31
Deneysel metan üretimi/Teorik metan potansiyeli (%)	54.3	43.6	42	44.6	60.4

3.1.12. Biyokimyasal Metan Potansiyeli Yüksek Alg Türlerinin Seçilmesi

Buswell Eşitliği kullanılarak hesaplanan teorik nihai metan potansiyellerine göre *Phormidium animale* mikroalgi ile en yüksek deneysel metan üretimine ulaşılmış (%60), bunu takiben ikinci olarak *Desertifilum tharense* ile %54 elde edilmiş, diğer üç alg türleri için hesaplanan teorik metan potansiyeli değerleri birbirine oldukça yakın (%42-44) elde edilmiştir (Tablo 3.3).

Laboratuvarda yapılan BMP testlerine göre ise en yüksek değer *Desertifilum tharense* ve buna en yakın değer *Phormidium animale* mikroalg türünden elde edilirken, diğer üç mikrolalg türünün BMP değerleri birbirine yakın bulunmuştur.

Ayrıca, üretilebilecek toplam enerji miktarı dikkate alındığında mikroalg türünün biyokütle üretim veriminin de dikkate alınması gerektiği düşünülmektedir. Tablo 3.3'ten görüldüğü üzere UKM değerleri karşılaştırıldığında *Chlorella sp.*'nin en yüksek biyokütle verimine, Uncultured *Chlorophyta*'in ise ikinci yüksek biyokütle değerine ulaştığı görülmektedir.

Phormidium animale mikroalg türü deneysel sonuçları teorik metan üretim potansiyeline en yakın (%60) olarak tespit edilmiş ancak biyokütle üretim miktarı (UKM) açısından en düşük değerlere sahiptir. Mikroalg üretimi için harcanan enerji ve zaman faktörleriyle

birlikte değerlendirildiğinde *Desertifilum tharense*'nin bu beş mikroalg içerisinde en uygun olacağı anlaşılmaktadır, bu nedenle ön arıtma deneylerinde bu türün kullanılmasına karar verilmiştir.

3.1.13 Karakterizasyon Analiz Sonuçları

Proje kapsamında kullanılan mikroalg Siyanobakteri gurubundan *Desertifilum tharense* olarak tanımlanmıştır. *Desertifilum tharense*'nin karakterizasyon analizlerine ait sonuçlar Tablo 3.4'de verilmiştir.

Tablo 3.4'den görüleceği üzere *Desertifilum tharense* toplam katı madde ve uçucu katı madde içerikleri 97.4 g/kg ve 91 g/kg olarak ölçülmüştür. %1.2 olarak ölçülen ekstrakte olabilen madde ve yağ miktarı literatürde algler için verilen değerden düşüktür.

Elementel analiz sonuçlarından görüleceği üzere C miktarı %50.2 olarak ölçülmüştür. Toplam organik karbon miktarı (TOK) ise %48,9 olarak tespit edilmiştir. Bu, *Desertifilum tharense* karbon içeriğinin organik karbondan kaynaklandığını göstermektedir.

Tablo 3.4'den görüleceği üzere toplam Kjeldahl azotu miktarı 709,8 olarak ölçülmüştür. Bu değer % 6,47 TKN değerine karşılık gelmektedir. *Desertifilum tharense*'nin toplam azot miktarı ise %7.07 olarak ölçülmüştür. *Desertifilum tharense* azot içeriğinin çoğunluğunun amonyum azotundan kaynaklandığı gözlenmiştir. *Desertifilum tharense* kalorifik değeri ise 5220 kcal/kg olarak tespit edilmiştir.

Tablo 3.4. *Desertifilum tharense*'nin karakterizasyon analiz sonuçları

Parametre	<i>Desertifilum tharense</i>
pH	7.4
Toplam Katı Madde, TKM (g/kg)	97.4
Uçucu Katı Madde, UKM (g/kg)	91
Glukoz (mg/gUKM)	1099.8
Ekstrakte Olabilen Madde ve Yağ (Lipit) (%)	1.2
Toplam Kjeldahl Azotu, TKN (mg/gUKM)	709.8
Toplam Protein (mg/L)	28.1
Çözünmüş Protein (mg/L)	4.4
Toplam Organik Karbon, TOK (%)	48.9
Toplam Kimyasal Oksijen İhtiyacı, tKOİ (mg/L)	430
Çözünmüş Kimyasal Oksijen İhtiyacı, çKOİ (mg/L)	106
Toplam Fosfor, TP (mg/L)	5.1
Elemental Analiz (%)	
C	50.17
H	7.07
N	5.87
S	0.48
C/N Oranı	8.55
Kalorifik Değer - Dulong Eşitliği (Kcal/kg)	5220

3.2. Ön Arıtma Etkinlik Analizleri

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

Mikroalgden üretilebilecek metan potansiyelini geliştirmek amacıyla, mikroalg kültürüne anaerobik parçalanma öncesinde alkali H₂O₂ (AHP) ön arıtma uygulanmıştır. Ön arıtma deneylerinde Gazi Üniversitesi, Ankara Üniversitesi ve Akdeniz Üniversitesinde üretilen yaş mikroalg numuneleri kullanılmıştır. Ön arıtma deneylerinin gerçekleştirildiği deney düzeneği Şekil 3.12’de verilmiştir.



Şekil 3.12. Alkali H₂O₂ ön arıtma denemelerinde kullanılan deney düzeneği

Alkali H₂O₂ 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, ön arıtma etkinliğinin belirlenebilmesi için sıvı fazda çKOİ analizi ve katı fazda ekstrakte olabilen madde ve lipit analizi yapılmıştır. Toplam fazda (sıvı+katı) ise biyokimyasal metan potansiyeli (BMP) analizi gerçekleştirilmiştir. Bütün analizler her bir paralel ön arıtma için paralel olarak yapılmıştır.

Alkali H₂O₂ ön arıtma deneylerinde; reaktör içerisine belirlenen miktarda mikroalg 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.

3.2.1.1. Alkali H₂O₂ Ön Arıtma Deneylerinin Planlanması

Merkezi Kompozit Tasarım Metodu ile Deneysel Planlama

Mikroalg kültürünün alkali H₂O₂ ön arıtımında optimum koşulların saptanması ve alkali H₂O₂ ön arıtmanın biyogaz üretim verimi üzerine etkilerinin belirlenmesi amacıyla istatistiksel deney tasarım metodlarından biri olan cevap yüzey yöntemi (CYY) merkezi kompozit deney tasarım (MKT) yöntemi kullanılmıştır. AHP ön arıtma prosesinin deneysel tasarımı Design Expert Trial 7.1.5 programı ile yapılmıştır. Belirlenen cevap değişkenlerinin analiz sonuçları Design Expert Trial 7.1.5 programına aktarılmıştır (Design-Expert® User's Guide 2001). AHP ön arıtma prosesi maksimum metan üretimi açısından modellenerek proses optimize edilmiş ve optimum proses koşulları tespit edilmiştir. MKT deney tasarımında, cevap değişkeninin modellenmesi, önerilen modelin uygunluğunun test edilmesi için ANOVA testi uygulanmıştır. AHP ön arıtma prosesi için program ve model tarafından önerilen optimum ön arıtma koşullarına göre validasyon deneyleri yapılmıştır.

Program tarafından önerilen deneylerin yapılmasıyla bağımlı değişkenlere ait elde edilen veriler kullanılarak önerilen modelin istatistiksel olarak uygunluğu ANOVA testi ile tespit edilmektedir. Modellerin uygunluğu R² ile ifade edilerek ve istatistiksel önemi F testi ile incelenmektedir. Elde edilen model eşitlikleri yardımıyla bağımsız ve bağımlı değişkenler için maksimizasyon ve minimizasyon kriterleri ile önem ağırlıkları belirlenerek optimizasyon yapılmaktadır. Optimizasyon işleminden sonra elde edilen model uygunluğu validasyon deneyleri yapılarak değerlendirilmektedir. Anova testi ile elde edilen p değeri önemsiz bulunması durumunda model çalıştırılmamaktadır.

Merkezi kompozit tasarım üç faktörlü ve yüzey merkezli olarak uygulanmıştır. Sistem üzerinde etkisi olduğu düşünülen bağımsız değişkenler; reaksiyon sıcaklığı (°C), reaksiyon süresi (saat), ve H₂O₂ konsantrasyonu (%w/v) olarak belirlenmiştir. Biyokütle katı madde miktarı, alg üretim miktarının sınırlı olması nedeniyle %1,5'da sabit tutulmuştur. Bağımsız değişkenler ve seviyeleri Tablo 3.5'de verilmiştir.

Tablo 3.5. 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)	40	70	100
X ₂ , Reaksiyon Süresi, (saat)	1	3	5
X ₃ , H ₂ O ₂ Konsantrasyonu (%), (w/v)	0	1,5	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 pH, çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı (çKOİ), ekstrakte olabilen madde ve yağ (lipit) ve biyokimyasal metan potansiyeli (BMP) parametreleri kullanılmıştır. Önerilen deney setleri Tablo 3.6'da verilmiştir.

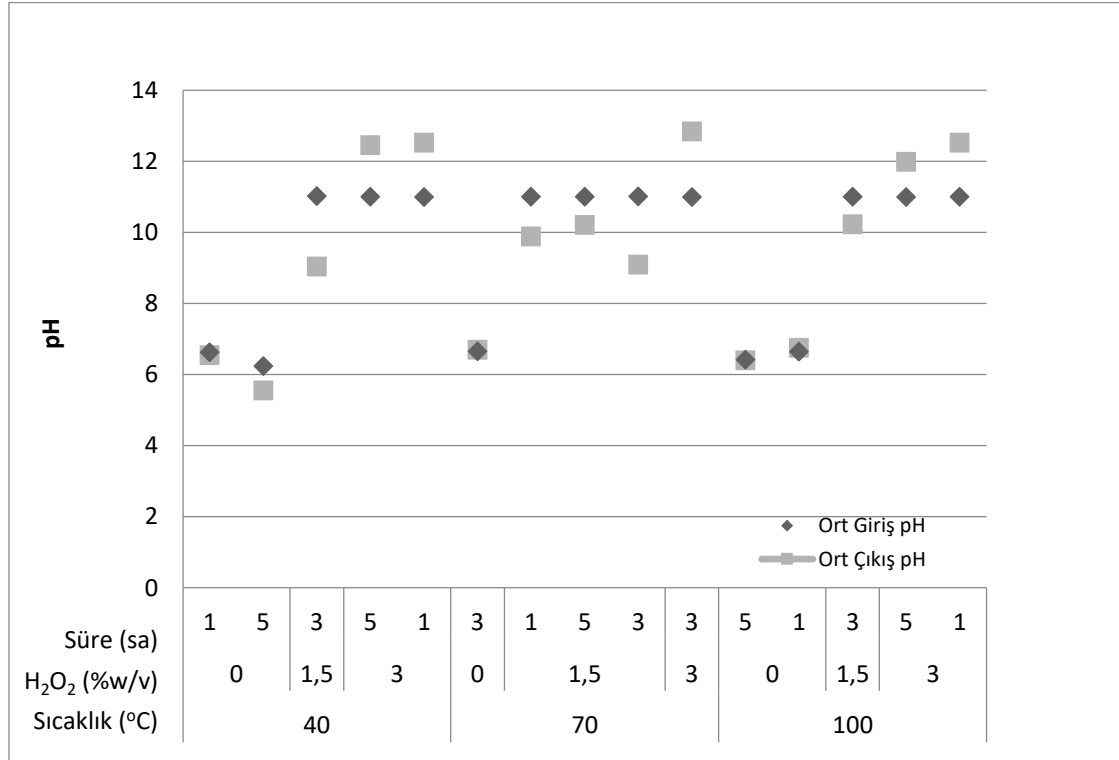
Tablo 3.6. Alkali H₂O₂ ön arıtım deneylerinde Design Expert® programı tarafından önerilen cevap yüzey tasarımı deney setleri

Bağımsız Değişkenler			
Deney No	Sıcaklık (°C)	H ₂ O ₂ (% w/v)	Süre (saat)
1 – 6	100	0	5
3 – 9	100	0	1
5 - 15	100	1,5	3
14 - 19	100	3	5
17 - 23	100	3	1
4 - 28	70	3	3
7 - 29	70	1,5	1
12 - 27	70	1,5	5
18 – 22 - 31	70	1,5	3
20 - 24	70	0	3
2 - 10	40	0	1
8 - 21	40	0	5
11 - 26	40	3	5
13 - 30	40	1,5	3
16 - 25	40	3	1

3.2.1.2. Alkali H₂O₂ Ön Arıtma Sonuçları

3.2.1.2.1 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 ortalama pH değerleri Şekil 3.13’de verilmiştir.



Şekil 3.13. Alkali H₂O₂ ön arıtma denemeleri öncesinde ve sonrasında ölçülen ortalama pH değerleri

Şekil 3.13’den görüleceği üzere alkali H₂O₂ kullanılmayan ön arıtma denemelerinde pH değeri 6,24 – 6,75 aralığında değişmiştir. H₂O₂ kullanılan ön arıtma denemelerinde ön arıtma uygulaması öncesinde numunelerin pH değerleri NaOH kullanılarak 11,5 değerine getirilmiştir. Şekil 14’den görüleceği üzere alkali H₂O₂ kullanılan numunelerin başlangıç pH değerleri 11,5 civarında ölçülmüştür.

Şekil 3.13’den görüleceği üzere, alkali H₂O₂ ön arıtma denemelerinde; %1,5 H₂O₂ kullanıldığında reaksiyon süresi sonunda pH değeri 9 – 10,5 aralığında değişirken, H₂O₂ konsantrasyonunun %3’e çıkarılmasıyla pH değerinin 12 – 12,9 aralığında değiştiği tespit edilmiştir. Örneğin, 40°C reaksiyon süresi, %1,5 H₂O₂ konsantrasyonu ve 3 saat reaksiyon süresi sonunda pH değerinin 11’den 9’a düştüğü gözlenirken, 40°C reaksiyon sıcaklığında, H₂O₂ konsantrasyonunun %3’e çıkarılmasıyla 1-5 saat reaksiyon süresinde

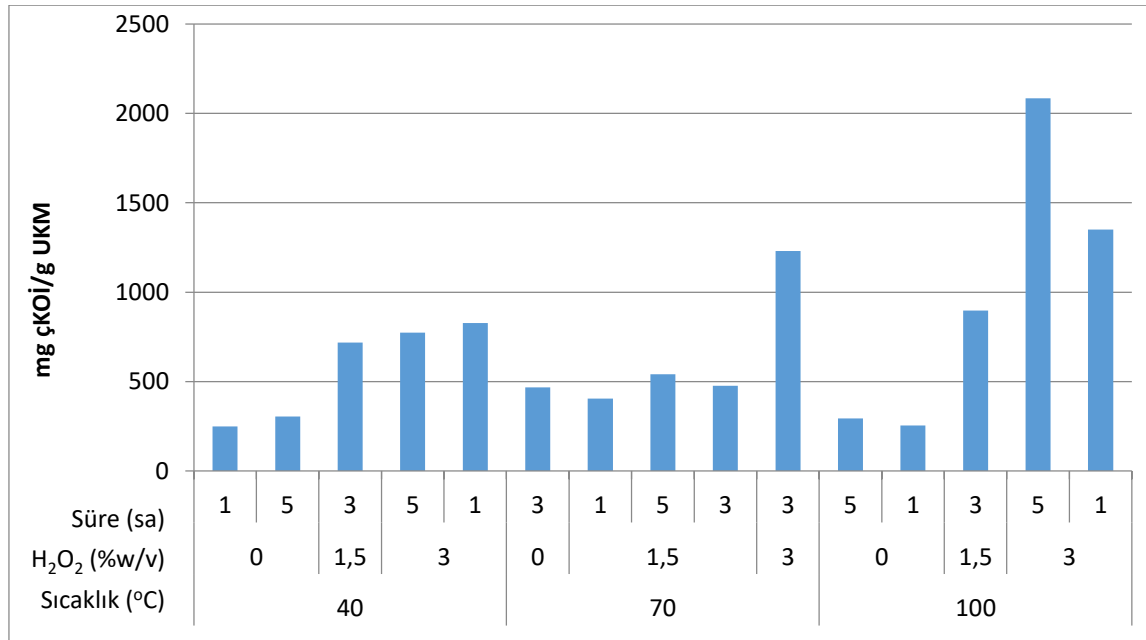
pH değerlerinin sırasıyla 12,53 ve 12,45 yükseldiği tespit edilmiştir. pH değeri H_2O_2 konsantrasyonundan etkilenmektedir.

En düşük pH değeri, 40°C reaksiyon sıcaklığı, %0 H_2O_2 konsantrasyonu ve 5 saat reaksiyon süresi sonunda 5,6 olarak gözlenmiştir. En yüksek pH değerinin ise 70°C reaksiyon sıcaklığı, %3 H_2O_2 konsantrasyonu ve 3 saat reaksiyon süresi sonunda 12,9 olduğu tespit edilmiştir.

3.2.1.2.2 Alkali H_2O_2 Ön Arıtmanın çKOİ Üzerine Etkisi

Mikroalgelere uygulanan alkali H_2O_2 ön arıtma etkinliğinin belirlenmesi için yapılan ön arıtma denemeleri sonucunda ön arıtılmış numunelerin sıvı fazında ölçülen ortalama çKOİ konsantrasyonları Şekil 3.14’de verilmiştir.

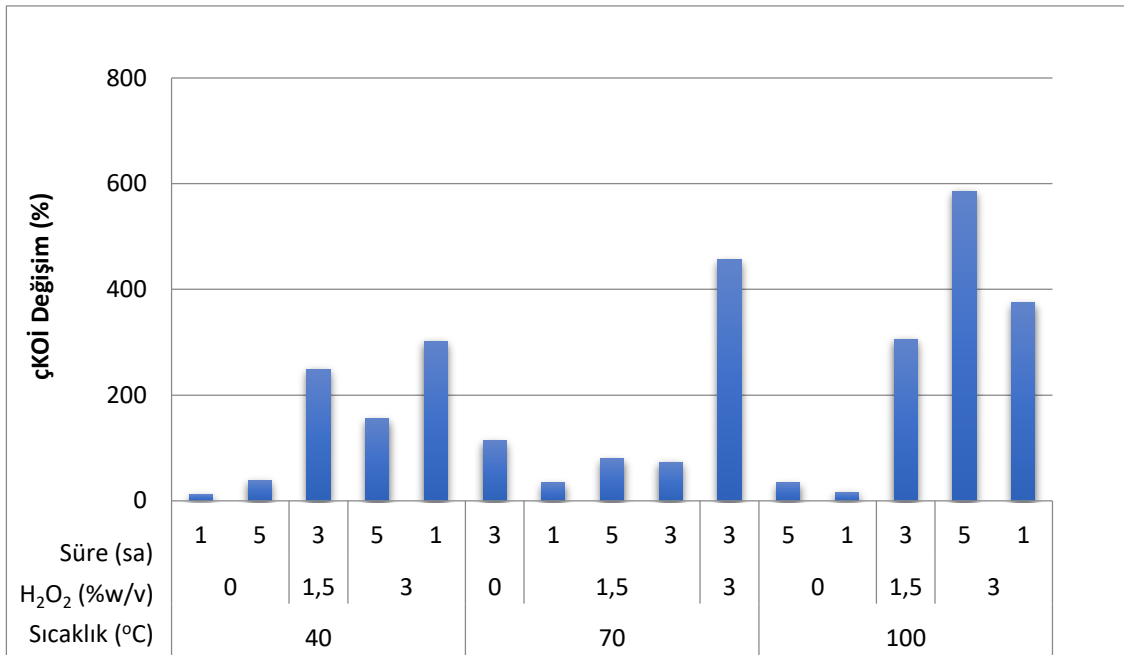
Şekil 3.14’den görüleceği üzere en yüksek çKOİ konsantrasyonu (2085 g çKOİ/g UKM) %3 H_2O_2 konsantrasyonu, 100°C reaksiyon sıcaklığı ve 5 saat reaksiyon süresinin uygulandığı deney sonucunda elde edilmiştir. En düşük çKOİ konsantrasyonu ise (12,3 g çKOİ/g UKM) ise %0 H_2O_2 konsantrasyonu, 40°C reaksiyon sıcaklığı ve 1 saat reaksiyon süresi uygulanan deney koşullarında elde edilmiştir. Merkez noktada (%1,5 H_2O_2 konsantrasyonu, 70°C reaksiyon sıcaklığı ve 3 saat reaksiyon süresi) yapılan deneyde ise çKOİ değeri ortalama 475,5 mg çKOİ/L ölçülmüştür.



Şekil 3.14. Alkali H_2O_2 ön arıtma uygulanan numunelerin sıvı fazında ölçülen ortalama çKOİ konsantrasyonlar

Şekil 3.14'den görüleceği üzere genel olarak sabit reaksiyon sıcaklığında reaksiyon süresi artırılınca çKOİ değerinin arttığı gözlenmiştir. H_2O_2 konsantrasyonunun (%0'dan %3'e) ve reaksiyon sıcaklığının (40°C'den 100°C'ye) arttırılmasıyla çKOİ'de artış tespit edilmiştir.

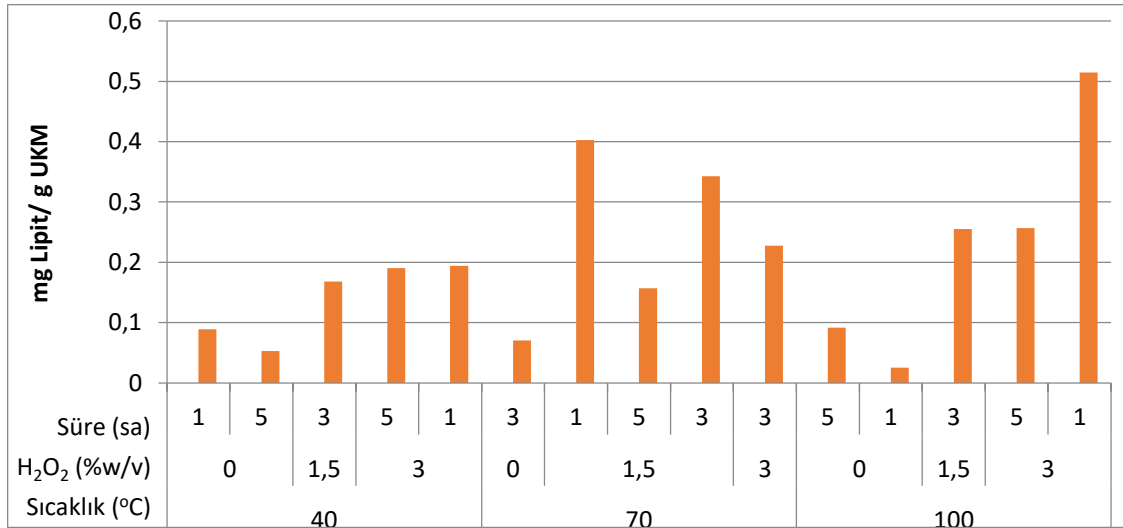
Alkali H_2O_2 ön arıtma uygulanmamış numunelerin, ham numuneye göre çKOİ konsantrasyonlarındaki değişimin tespit edilebilmesi için ham numunenin de çKOİ değeri ölçülmüştür. Şekil 3.15'de ise mikroalgelere uygulanan alkali H_2O_2 ön arıtma sonrasında ham mikroalg numunesine göre çKOİ miktarlarındaki değişim sunulmuştur. Şekil 3.15'den görüleceği üzere uygulanan ön arıtma koşullarının hepsinde çKOİ'de artış gözlenmiştir. En yüksek çKOİ artışı %585 değeriyle %3 H_2O_2 konsantrasyonu, 100°C reaksiyon sıcaklığı ve 5 saat reaksiyon süresi uygulanan deney sonucunda elde edilmiştir. Bağımsız değişkenlerin minimum değerleri seçilerek uygulanan ön arıtma koşullarında ise (40°C, %0 H_2O_2 ve 1 saat) çKOİ'de %12 artış tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar mikroalgelere uygulanan alkali H_2O_2 ön arıtmanın çKOİ artışı üzerinde etkisinin yüksek olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.15. Mikroalg ham numunesine göre alkali H_2O_2 ön arıtım uygulanan numunelerin çKOİ miktarlarındaki değişim

3.2.1.2.3. Alkali H₂O₂ Ön Arıtmanın Ekstrakte Olabilen Madde ve Lipit Üzerine Etkisi

Mikroalgelere uygulanan alkali H₂O₂ ön arıtma etkinliğinin belirlenmesi için yapılan ön arıtma denemeleri sonucunda ön arıtılmış numunelerin katı fazında ölçülen ortalama ekstrakte olabilen madde ve lipit miktarları Şekil 3.16'da verilmiştir.

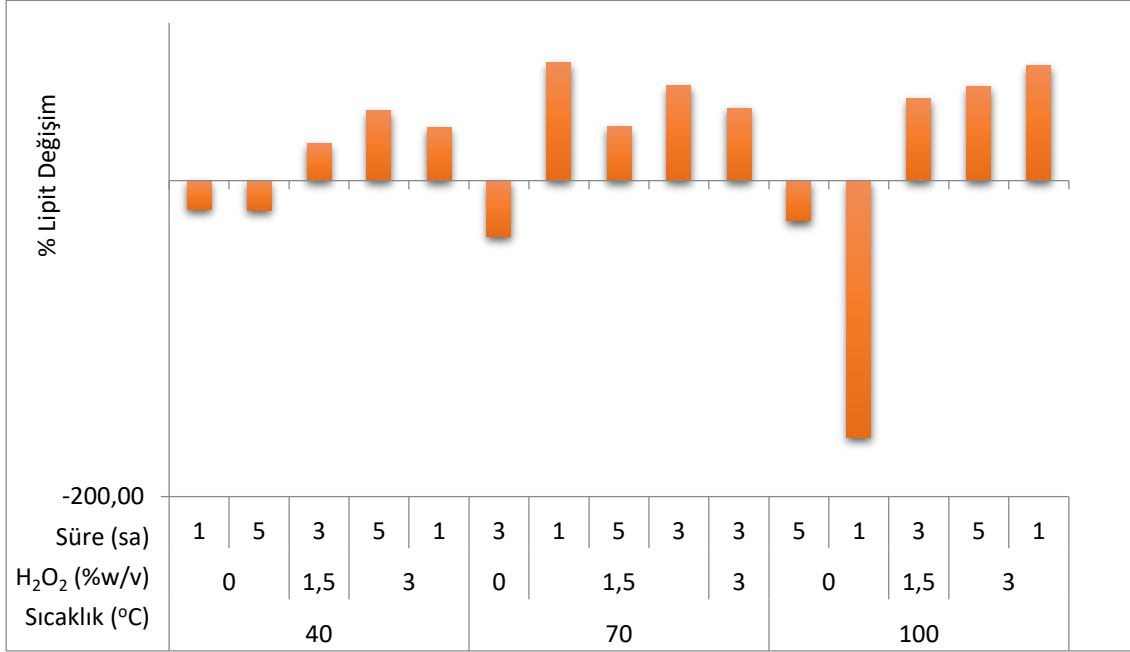


Şekil 3.16. Alkali H₂O₂ ön arıtma uygulanan numunelerin katı fazında ölçülen ortalama ekstrakte olabilen madde ve yağ (lipit) miktarları

Şekil 3.16'dan görüleceği üzere en yüksek ekstrakte olabilen madde ve lipit miktarı (0,51g lipit/g UKM) %3 H₂O₂ konsantrasyonu, 100°C reaksiyon sıcaklığı ve 1 saat reaksiyon süresinin uygulandığı deney sonucunda elde edilmiştir. En düşük ekstrakte olabilen madde ve lipit miktarı ise (0,025 g lipit/g UKM) %0 H₂O₂ konsantrasyonu, 40°C reaksiyon sıcaklığı ve 1 saat reaksiyon süresi uygulanan deney koşullarında elde edilmiştir. Merkez noktada (%1,5 H₂O₂ konsantrasyonu, 70°C reaksiyon sıcaklığı ve 3 saat reaksiyon süresi) yapılan deneyde ise ekstrakte olabilen madde ve lipit miktarı ortalama 0,34 g lipit/g UKM ölçülmüştür.

Şekil 3.16'dan görüleceği üzere genel olarak reaksiyon sıcaklığı artırılınca ekstrakte olabilen madde ve lipit miktarı değerinin arttığı gözlenmiştir. Bununla birlikte, 40 ve 100°C reaksiyon sıcaklığında H₂O₂ konsantrasyonunun artmasıyla ekstrakte olabilen madde ve lipit miktarının arttığı, 70 °C reaksiyon sıcaklığında ise H₂O₂ konsantrasyonunun %1,5'dan %3'e artırılması ile arttığı, ancak %15 konsantrasyonunda azaldığı tespit edilmiştir.

Alkali H_2O_2 ön arıtma uygulanmamış numunelerin, ham numuneye göre ekstrakte olabilen madde ve lipid miktarındaki değişimin tespit edilebilmesi için ham numunenin de ekstrakte olabilen madde ve lipid değerleri ölçülmüştür. Şekil 3.17’de ise mikroalgelere uygulanan alkali H_2O_2 ön arıtma sonrasında ham mikroalg numunesine göre ekstrakte olabilen madde ve lipid miktarlarındaki değişim verilmiştir. Ham mikroalg numunelerinin ekstrakte olabilen madde ve lipid değerleri birbirine yakın ve 0,07-0,013 g lipid/g UKM aralığında ölçülmüştür.



Şekil 3.17. Mikroalg ham numunesine göre alkali H_2O_2 ön arıtma uygulanan numunelerin ekstrakte olabilen madde ve lipid miktarlarındaki değişim

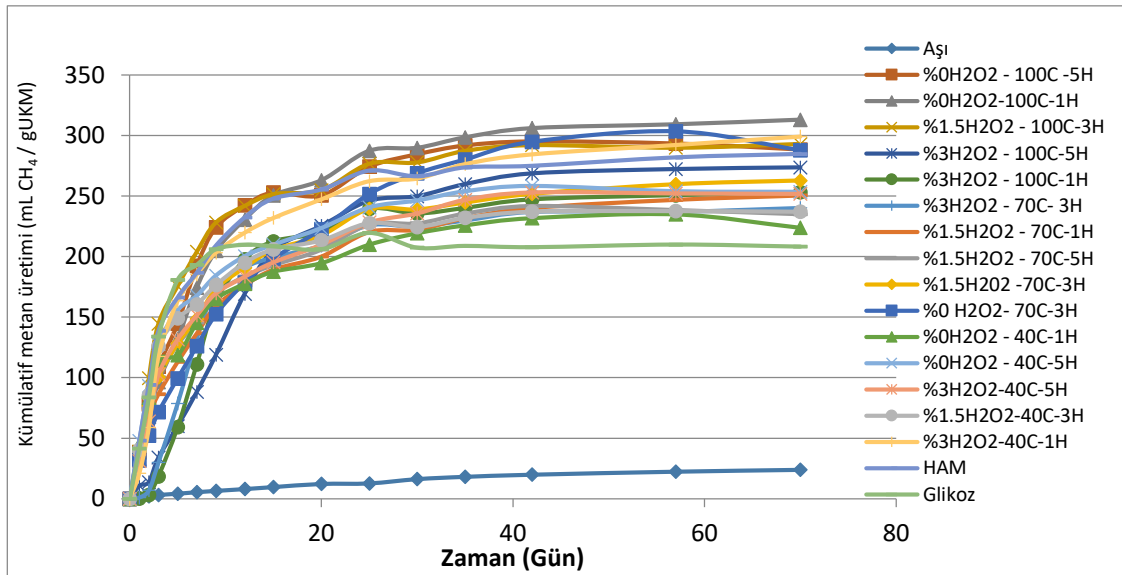
Şekil 3.17’den görüleceği üzere H_2O_2 uygulanmayan numunelerde reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresinden bağımsız olarak katı fazda ekstrakte olabilen madde ve lipid miktarında artış gözlenirken, H_2O_2 uygulanan her koşulda katı fazda ekstrakte olabilen madde ve lipid miktarının azaldığı tespit edilmiştir. Katı fazda en yüksek ekstrakte olabilen madde ve lipid azalması %162 değeriyle %0 H_2O_2 konsantrasyonu, 100°C reaksiyon sıcaklığı ve 1 saat reaksiyon süresi uygulanan deney sonucunda elde edilmiştir.

Elde edilen sonuçlar mikroalgelere uygulanan alkali H_2O_2 ön arıtmanın katı fazda ekstrakte olabilen madde ve lipid miktarının azalmasına ve çözünen ekstrakte olabilen madde ve lipid miktarının $CHCl_3$ ’ün artışına neden olduğu gözlenmiştir.

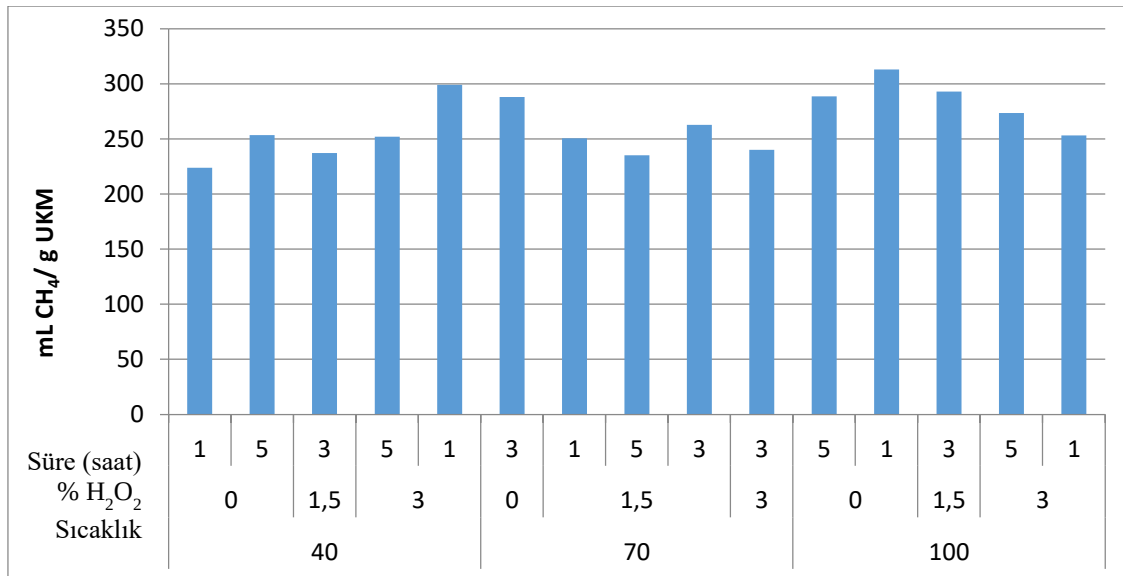
3.2.1.2.4. Alkali H₂O₂ Ön Arıtmanın BMP Üzerine Etkisi

Desertifilum tharense mikroalgine uygulanan alkali H₂O₂ ön arıtma denemeleri sonucunda toplam faz (sıvı+katı) numuneleri kullanılarak BMP deneyi yapılmıştır. BMP deneyinde üretilen metan miktarı mL CH₄/g UKM birimi cinsinden hesaplanmaktadır. Farklı koşullarda AHP ön arıtma ile muamele edilen numunelerin BMP testi sonuçları Şekil 3.18’de verilmiştir.

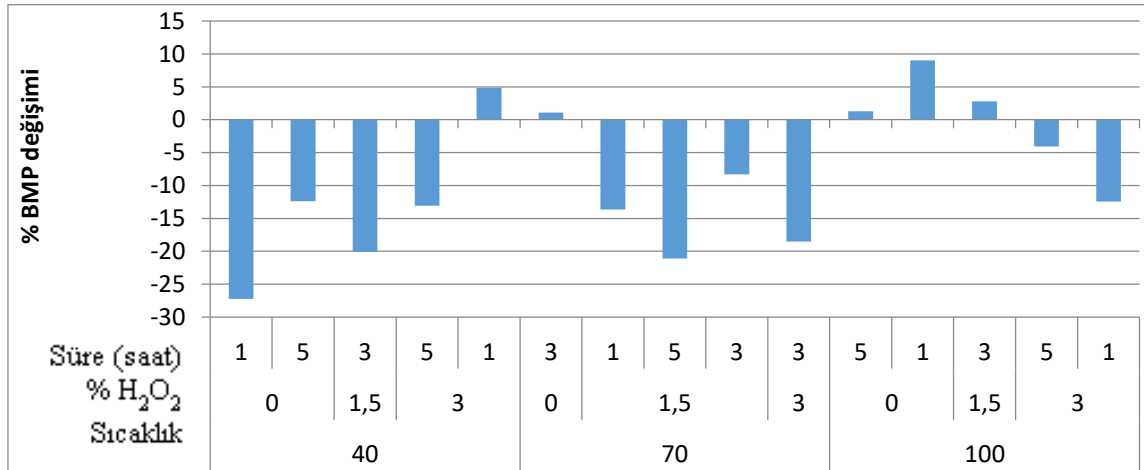
AHP ön arıtmanın dallı darı numunelerinin BMP değerleri üzerine etkileri incelendiğinde; maksimum metan üretiminin 313 mL CH₄/g UKM değeri ile 100°C reaksiyon sıcaklığı, %0 H₂O₂ konsantrasyonu ve 1 saat reaksiyon süresi ön arıtma koşullarında gerçekleştiği belirlenmiştir. Ham numuneden üretilen metan miktarı ise 285 mL CH₄/g UKM olarak ölçülmüştür. Ham mikroalg numunesine göre farklı koşullarda AHP ön arıtma uygulanan numunelerin BMP değerlerindeki değişimler Şekil 19’da verilmiştir. Şekil 19’dan görüleceği üzere 100°C reaksiyon sıcaklığı, %0 H₂O₂ konsantrasyonu ve 1 saat reaksiyon süresi olan AHP ön arıtma koşullarında muamele edilen numuneden üretilen metan miktarı ham numuneden üretilen metan miktarından %9 fazladır. Minimum metan üretimi ise 224 mL CH₄/g UKM değeri ile 40°C reaksiyon sıcaklığı, %0 H₂O₂ konsantrasyonu ve 1 saat reaksiyon süresi ön arıtma koşullarında muamele edilen numunede tespit edilmiştir ve üretilen metan miktarı ham numuneden %27,2 daha azdır.



Şekil 3.18. *Desertifilum tharense* mikroalginin AHP ön arıtım sonrası BMP değerlerinin zamanla değişimi



Şekil 3.19. Farklı alkali H₂O₂ ön arıtma uygulanan numunelerin BMP değerleri



Şekil 3.20. *Desertifilum tharense* mikroalgine farklı koşullarda AHP ön arıtma uygulanan numunelerin BMP değerlerindeki değişimler

Şekil 3.20'den görüleceği üzere AHP ön arıtma prosesinde düşük reaksiyon sıcaklığında H₂O₂ konsantrasyonunun artırılması gaz üretiminde olumlu etki yaratmaktadır. Diğer değişkenlerden bağımsız tek başına reaksiyon süresinin artırılması metan üretiminin azalmasına sebep olmaktadır. Sıcaklık artırımının diğer parametrelerinin etkisinden daha çok gaz üretimine katkısı olduğu gözlemlenmiştir.

3.2.1.3. Merkezi Kompozit Tasarım (MKT) Model Sonuçları

Desertifilum tharense numunesine AHP ön arıtma prosesinin uygulamasından sonra çKOİ, çKOİ değişimi, lipid, lipid değişimi ile BMP miktarı optimizasyonu için uygulanan merkezi kompozit tasarımında cevap değişkenlerinin modellenmesi, modelin

uygunluğunun testinin yapılması ve bağımsız değişkenlerle bu değişkenlere ait etkilerin belirlenebilmesi amacıyla ANOVA testi yapılmıştır. Merkezi kompozit tasarım tarafından önerilen deneylerden iki veri seti kullanılmış, ilk olarak tüm veriler ardından ortalama değerleri hesaplanarak kullanılmıştır. Merkezi kompozit tasarım ile önerilen deneyler ve bağımlı değişkenlere ait sonuçlar Tablo 3.7 ve 3.8’de verilmiştir.

Tablo 3.7. Alkali H₂O₂ ön arıtım deneylerinde merkezi kompozit tasarım ile önerilen deneyler (tümü) ve bağımlı değişkenlere ait sonuçlar

Deney No	Reaksiyon sıcaklığı (°C)	H ₂ O ₂ Konsant. (%)	Reaksiyon süresi (saat)	çKOİ (mg KOİ/g UKM)	Lipit (g lipit/g UKM)	çKOİ Değişimi (%)	Lipit (%)	BMP (mL CH ₄ /g UKM)
1	70	0	3	438,7	0,079975	100,3	77,6	263,3
2	70	1,5	1	397,3	0,317155	22,2	41,9	257,8
3	70	1,5	3	1197,6	0,210618	441,9	-33,9	292,7
4	100	3	5	304,9	0,103901	39,2	-100,5	267,2
5	100	0	1	245,9	0,031107	12,3	58,9	275,4
6	70	0	3	444,6	0,313862	115,8	72,6	258,6
7	100	1,5	1	1260,8	0,50426	343,9	-16,9	284,3
8	100	3	5	283,3	0,079742	29,4	58,8	249,8
9	70	0	3	499,4	0,335548	75,	73,7	247,9
10	100	1,5	1	1439,2	0,52513	406,8	50,0	222,6
11	70	33	3	1263,4	0,244597	471,7	21,4	242,3
12	100	3	5	1972,4	0,331625	594,5	58,3	224,3
13	40	0	123	243,8	0,109509	11,3	0,71	318,4
14	100	1,5	3	956,4	0,24913	332,8	50,3	251,6
15	40	1,5	5	724,9	0,163961	251,8	21,4	246,6
16	70	1,5	5	569,9	0,202542	100,7	31,7	254,7
17	40	3	1	757,2	0,255085	166,6	45,8	288,5
18	40	3	5	831,7	0,19199	303,7	32,9	262,8
19	40	0	5	289,5	0,049053	32,2	-27,1	223,7
20	70	1,5	1	511,3	0,11181	57,3	36,4	237,7
21	70	1,5	5	413,2	0,4886	45,5	71,7	249,1
22	40	3	5	789,9	0,125505	143,1	43,3	243,9
23	40	0	3	319,3	0,056605	45,8	-10,2	257,8
24	100	1,5	1	837,9	0,260875	279,2	53,1	267,5
25	100	0	3	262,9	0,01923	20,0	-224,3	358,8
26	70	0	1	496,9	0,06072	126,9	-53,5	280,1
27	40	0	3	248,1	0,06797	13,3	-37,1	223,4
28	70	1,5	5	482,6	0,37867	69,9	63,8	263,4
29	100	3	5	2198,5	0,181337	576,5	60,8	304,9
30	40	1,5	3	710,9	0,172681	245,1	25,4	222,6
31	40	3	1	824	0,19656	300	34,4	309,9

Tablo 3.8. Alkali H₂O₂ ön arıtım deneylerinde merkezi kompozit tasarım ile önerilen deneyler (ort.) ve bağımlı değişkenlere ait sonuçlar

Deney No	Reaksiyon sıcaklığı (°C)	H ₂ O ₂ konsant. (%)	Reaksiyon süresi (saat)	çKOİ (mg KOİ/g UKM)	Lipit (g KOİ/g UKM)	çKOİ Değişimi (%)	Lipit (%)	BMP (mL CH ₄ /g UKM)
1	70	0	3	467,8	0,07035	113,6	-35,0	287,9
2	70	1,5	5	540,6	0,157175	78,9	34,1	235,1
3	40	3	5	773,6	0,190295	154,9	44,6	251,9
4	70	3	3	1230,5	0,227598	456,8	45,9	240,2
5	40	3	1	248,1	0,088789	12,3	-18,21	223,9
6	40	0	3	717,9	0,168321	248,5	23,4	237,1
7	70	1,5	3	475,6	0,342693	87,2	60,4	262,9
8	100	1,5	1	254,4	0,025169	16,2	-162,4	313
9	100	0	1	1350	0,514695	375,4	73,1	253,3
10	100	3	3	897,2	0,255003	305,9	52,0	293
11	70	1,5	1	405,3	0,402877	33,9	74,6	250,2
12	100	1,5	5	294,1	0,091822	34,3	-25,4	288,5
13	40	0	5	3044	0,052829	39,0	-18,6	253,4
14	40	3	1	827,9	0,194278	301,9	33,7	299,2
15	100	3	5	2085,4	0,256481	585,5	59,5	273,6

3.2.1.3.1. çKOİ için MKT model sonuçları

Merkezi kompozit tasarım tarafından önerilen deneylerden elde edilen ortalama çKOİ tüm verileri (31 adet) ardından ortalama değerleri (15 adet) hesaplanarak kullanılmıştır. Design Expert Trial 7.1.5 programına aktarılan veriler istatistiksel analizler ile değerlendirilmiştir. çKOİ modellenmesi için kullanılan tüm ve ort. veriler Tablo 3.7 ve 3.8'de verilmiştir. çKOİ modeli ANOVA testi sonuçları Tablo 3.9 ve 3.11'de istatistiksel analiz sonuçları ise Tablo 3.10 ve 3.12'de sunulmuştur.

Tablo 3.9. Alkali H₂O₂ ön arıtım deneylerinde çKOİ (tümü) modeline ait ANOVA testi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model	2012,8	9	223,6	44,75	< 0,0001
A- Reaksiyon Sıcaklığı	167,03	1	167,03	33,42	< 0,0001
B- H ₂ O ₂ Konsantrasyonu	1485,95	1	1485,95	297,34	< 0,0001
C- Reaksiyon Süresi	39,41	1	39,41	30,28	0,0105
AB	166,66	1	166,66	33,35	< 0,0001
AC	21,74	1	21,74	4,35	0,0494

BC	6,27	1	6,27	1,26	0,2752
A ²	36,79	1	36,79	7,36	0,0130
B ²	36,27	1	36,27	7,26	0,0136
C ²	84,41	1	84,41	16,89	0,0005
Kalan/Hata	104,95	21	5		
Uyum Eksikliği	92,99	5	18,60	24,88	< 0,0001
Yalın Hata	11,96	16	0,75		
Düzeltilmiş Ortalamaların Toplamı	2117,78	30			

Tablo 3.10. Alkali H₂O₂ ön arıtım deneylerinde çKOİ (tümü) modeline ait istatistiksel analiz sonuçları

Standart Sapma	2,24	R ²	0,9504
Ortalama	25,46	Adj R ²	0,9292
Varyasyon Katsayısı (%)	8,78	Pred R ²	0,8966
Press	218,88	Adeq Precision	22,709

Design Expert® 7.1.5 programı alkali H₂O₂ ön arıtma prosesi ile muamele edilen numuneden çKOİ miktarının tahmin edilmesi için quadratik model önermiştir. Bununla birlikte, model tahmin gücünü artırmak amacıyla model tahmin gücünü azaltan değişkenlerin çıkarıldığı modifiye bir model kullanılmıştır. Bağımlı değişken çKOİ için kurulan modelin R² değeri 0,9504 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen modelin p değerinin <0,0001 olarak bulunmasından dolayı %99,999 güven aralığında modelin istatistiksel olarak anlamlı olduğu tespit edilmiştir. çKOİ miktarı üzerinde, alkali H₂O₂ ön arıtma prosesinde kullanılan değişkenlerin etkileri incelendiğinde; reaksiyon sıcaklığı, H₂O₂ konsantrasyonu, reaksiyon süresi değişkenlerine ait p değerlerinin sırası ile <0,0001, <0,0001 ve 0,0105 olarak hesaplandığı görülmektedir. Bu değerlere göre üç değişkenin çKOİ miktarı üzerine olan etkileri; p değerlerinin 0,05'den küçük olmasından dolayı istatistiksel olarak anlamlı belirlenmiştir.

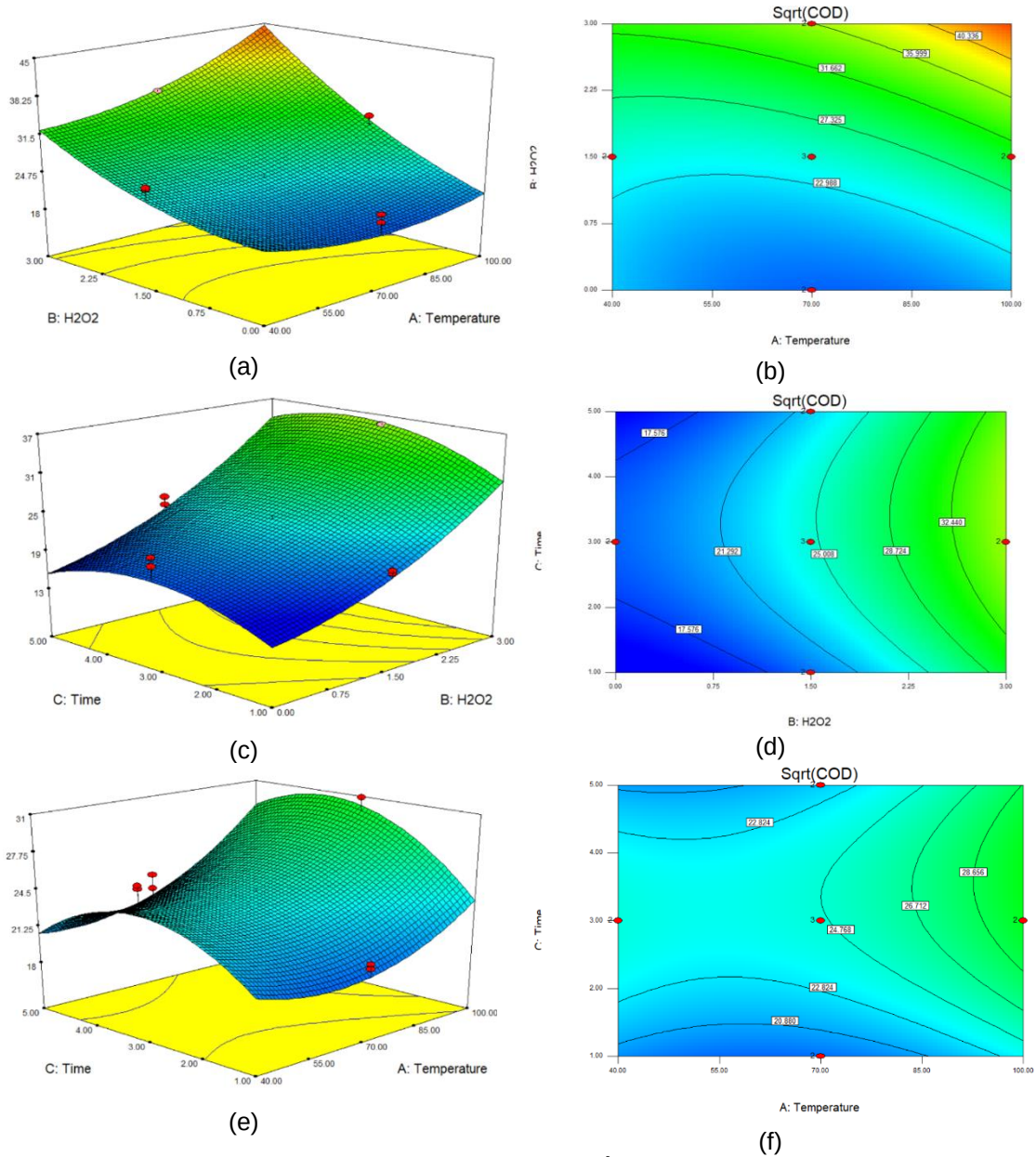
İnteraksiyon etkileri incelendiğinde; Reaksiyon sıcaklığı*H₂O₂ konsantrasyonu, Reaksiyon sıcaklığı*Reaksiyon süresine ait p değerleri sırası ile <0,0001, 0,0494 olarak 0,05'ten küçük bulundukları için çKOİ üretim miktarı üzerinde istatistiksel olarak etkilerinin anlamlı olduğu, H₂O₂ konsantrasyonu*Reaksiyon süresi ikili interaksiyonlarının p değeri 0,2752 olarak 0,05'ten büyük oldukları için modeldeki etkileri önemsizdir. İkinci dereceden etkiler incelendiğinde ise Reaksiyon sıcaklığı, H₂O₂

konsantrasyonu, Reaksiyon süresi ikincil etkilerinin p değerlerinin sırası ile <0,0130, <0,0136 0,0005 olduğu ve bu p değerlerinin 0,05'ten küçük olmaları nedeni ile istatistiksel olarak etanol üretim miktarı üzerinde etkili oldukları görülmektedir.

Modelde determinasyon katsayısı 0,9504 olarak hesaplanmıştır. R^2 olarak ifade edilen determinasyon katsayısı açıklanan varyasyonun toplam varyasyona oranı yöntemi ile hesaplanmakta ve yüzde cinsinden modelin tahmin gücünü göstermektedir. Bu modelde hesaplanan R^2 değerine göre; modelde kullanılan değişkenlere karşılık elde edilecek çKOİ cevaplarının %95,04'ünün bu model ile açıklanabileceği görülmektedir. Modelde düzeltilmiş R^2 değeri 0.9292 olarak bulunmuştur. R^2 ve düzeltilmiş R^2 terimleri arasında büyük bir fark olmaması modeldeki terimlerin yeterli olduğunu göstermektedir.

Alkali H_2O_2 modelinde uyum eksikliğine ait p değeri < 0,0001 olarak hesaplanmıştır ve bu değerin 0,1'den küçük olması modelde uyum eksikliği olduğunu göstermektedir. Uyum eksikliğinin önemli olması, modelin gözlenen tekrarlayan varyasyondaki verilere uymadığını göstermektedir (Stat-Ease 2017). İstatistiksel olarak uyum eksikliği, ölçülen ve tahmin edilen değerlerin ortalama karesinin, aynı koşullarda tekrar edilen deney sonuçlarının ortalama karesine bölümü olarak tanımlanmakta ve uyum eksikliği değerinin $p>0,1$ olması gerekmektedir. Önemli uyum eksikliği tekrar edilen deneylerin ortalama sonuçları arasındaki değişimin dizayn noktalarının tahmin edilen değerlerinin değişiminden az olması anlamına gelmektedir (Stat Teaser, News from Stat-Ease, Inc. 2004). Ancak, elde edilen model yüksek regresyon katsayısına sahip olmasına rağmen uyum eksikliği önemli olabilmektedir. Eğer, tekrar edilen deneyler (merkez noktada) tekrar edilen doğru ölçümlerse, saf hata tespit edilememekte ve uyum eksikliği yapay olarak küçük olmaktadır. Bu durumda modelin geçerliğinde diğer istatistiksel kriterler dikkate alınmaktadır. Uyum eksikliği, model transformasyonu yoluyla da ortadan kaldırılabilir. Bununla birlikte, önemli model uyum eksikliği için hiçbir şey yapılamıyorsa, deneysel sonuçların geçerliliğini sağlamak için validasyon deneyi yapılmakta ve model tahmini ile validasyon deneyi sonuçları karşılaştırılabilir (Gökgöl, 2016).

Design Expert Trial 7.1.5 programı tarafından çKOİ miktarı için önerilen quadratic modelin gerçek değerli regresyon denklemi Eşitlik 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.22. Alkali H₂O₂ ön arıtım deneylerinde %çKOİ (tümü) cevap yüzey grafikleri (CYG) ve kontur grafikleri (KG); a) Sıcaklık (°C) ve H₂O₂ konsantrasyonu (%) CYG; b) Sıcaklık (°C) ve H₂O₂ konsantrasyonu (%) KG; c) H₂O₂ konsantrasyonu (%) ve reaksiyon süresi CYG; d) H₂O₂ konsantrasyonu (%) ve reaksiyon süresi KG; e) Sıcaklık (°C) ve reaksiyon süresi (saat) CYG; f) Sıcaklık (°C) ve reaksiyon süresi (saat) KG

Şekil 3.22 (c) ve Şekil 3.22. (d)'de H₂O₂ konsantrasyonunun (%) ve reaksiyon süresinin (saat) çKOİ miktarı üzerindeki etkisine ait cevap yüzey grafiği ve kontur grafiği verilmiştir. H₂O₂ konsantrasyonunun sabit tutulması ve reaksiyon süresinin arttırılması ile çKOİ önce artış sonrasında azalma olmasına rağmen, %3 H₂O₂ konsantrasyonunda reaksiyon süresinin 3 saat durumunda çKOİ miktarında ciddi bir artış gözlenmiştir. Reaksiyon süresinin sabit tutulması ile H₂O₂ konsantrasyonun artması ile çKOİ miktarı da

artmaktadır. Şekil 3.22 (d)'deki kontur grafiği incelendiğinde maksimum çKOİ miktarının 1052 mg KOİ/g UKM değeri ile %3 H_2O_2 konsantrasyonu ve 3 saat reaksiyon süresinde olduğu ön arıtma koşullarında gözlemlendiği tespit edilmiştir.

Şekil 3.22 (e) ve (f)'de çKOİ miktarının reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi ile değişimini açıklayan cevap yüzey grafiği verilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının sabit tutularak reaksiyon süresinin artırılması ile çKOİ önce artış ardından azalmakta eğilimi olmaktadır. Bu eğilimin aksine reaksiyon süresinin sabit tutulup sıcaklığın artırılması şartlarında öncesinde azalma ardından artış gözlenmiştir. Şekil 3.22 (f)'deki kontur grafiği incelendiğinde ise maksimum çKOİ miktarının (613,5 mg KOİ/g UKM) 70°C reaksiyon sıcaklığı ve 3 saat reaksiyon süresi uygulanan ön arıtma koşullarında gözlenmiştir.

çKOİ modeli genel olarak değerlendirildiğinde reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi parametrelerinin tekil etkilerinin çKOİ konsantrasyonu üzerinde önemli bir etkisi olmadığı, bununla birlikte HAc konsantrasyonundaki artışın çKOİ konsantrasyonunu arttırdığı tespit edilmiştir. Maksimum çKOİ konsantrasyonuna ulaşmak için yüksek reaksiyon süresi ve H_2O_2 konsantrasyonunun bütünleşik etkilerinin kullanılması gerekmektedir.

Tablo 3.11 Alkali H_2O_2 ön arıtım deneylerinde çKOİ (ort.) modeline ait ANOVA testi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model	1003,9	9	111,55	13,41	0,0053
A- Reaksiyon Sıcaklığı	83,41	1	83,41	10,03	0,0249
B- H_2O_2 Konsantrasyonu	742,1	1	742,1	89,21	0,0002
C- Reaksiyon Süresi	19,54	1	19,54	2,35	0,1859
AB	84,01	1	84,01	10,1	0,0246
AC	11,01	1	11,01	1,32	0,3019
BC	3,21	1	3,21	0,39	0,5614
A ²	16,11	1	16,11	19,94	
B ²	15,86	1	15,86	1,91	
C ²	44,91	1	44,91	5,4	
Kalan/Hata	41,59	5	8,32		
Düzeltilmiş Ortalamaların Toplamı	1045,58	14			

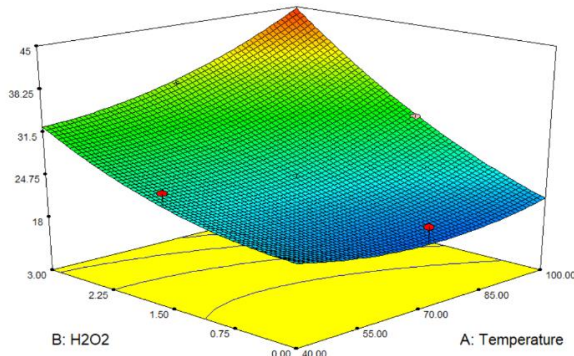
Tablo 3.12. Alkali H₂O₂ ön arıtım deneylerinde $\dot{V}_{KOI}$ (ort.) modeline ait istatistiksel analiz sonuçları

Standart Sapma	2,88	R ²	0,9602
Ortalama	25,6	Adj R ²	0,8886
Varyasyon Katsayısı (%)	11,27	Pred R ²	0,5268
Press	494,77	Adeq Precision	11,252

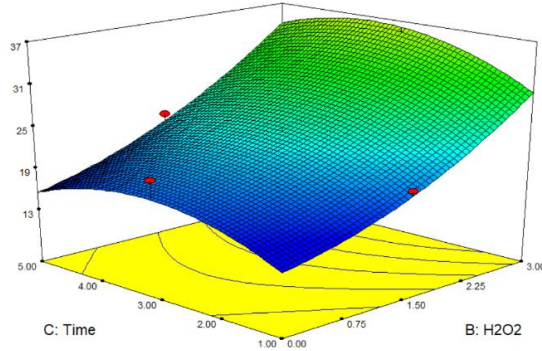
Design Expert® 7.1.5 programı alkali H₂O₂ ön arıtma prosesi ile muamele edilen numuneden $\dot{V}_{KOI}$ miktarının tahmin edilmesi için quadratik model önermiştir. Bununla birlikte, model tahmin gücünü artırmak amacıyla model tahmin gücünü azaltan değişkenlerin çıkarıldığı modifiye bir model kullanılmıştır. Bağımlı değişken $\dot{V}_{KOI}$ için kurulan modelin R² değeri 0,9602 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen modelin p değerinin 0,0053 olarak bulunmasından dolayı %99,47 güven aralığında modelin istatistiksel olarak anlamlı olduğu tespit edilmiştir. $\dot{V}_{KOI}$ miktarı üzerinde, alkali H₂O₂ ön arıtma prosesinde kullanılan değişkenlerin etkileri incelendiğinde; reaksiyon sıcaklığı, H₂O₂ konsantrasyonu, reaksiyon süresi değişkenlerine ait p değerlerinin sırası ile 0,0249, 0,0002 ve 0,1859 olarak hesaplandığı görülmektedir. Bu değerlere göre ilk iki değişkenin $\dot{V}_{KOI}$ miktarı üzerine olan etkileri; p değerlerinin 0,05'den küçük olmasından dolayı istatistiksel olarak anlamlı olduğu, reaksiyon süresinin belirlenmiştir.

İnteraksiyon etkileri incelendiğinde; Reaksiyon sıcaklığı*H₂O₂ konsantrasyonu, ait p değeri sırası 0,0246, olarak 0,05'ten küçük bulundukları için $\dot{V}_{KOI}$ üretim miktarı üzerinde istatistiksel olarak etkilerinin anlamlı olduğu, Reaksiyon sıcaklığı*Reaksiyon süresi ve H₂O₂ konsantrasyonu*Reaksiyon süresine ikili interaksiyonlarının p değerleri 0,3019, 0,5614 olarak 0,05'ten büyük oldukları için modeldeki etkileri önemsizdir. İkinci dereceden etkiler incelendiğinde ise Reaksiyon sıcaklığı, H₂O₂ konsantrasyonu, Reaksiyon süresi ikincil etkilerinin p değerlerinin sırası ile 0,2227, 0,2259, 0,0678 olduğu ve bu p değerlerinin 0,05'ten büyük olmaları nedeni ile istatistiksel olarak $\dot{V}_{KOI}$ üretim miktarı üzerinde etkili olmadıkları görülmektedir.

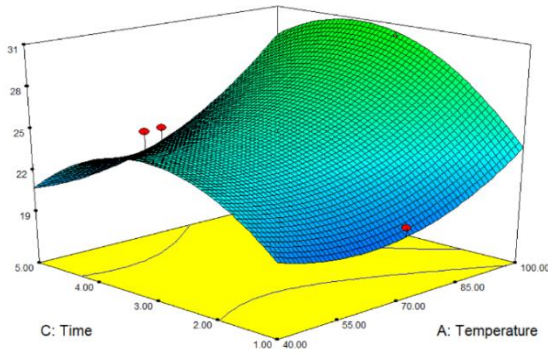
Modelde determinasyon katsayısı 0,9602 olarak hesaplanmıştır. R² olarak ifade edilen determinasyon katsayısı açıklanan varyasyonun toplam varyasyona oranı yöntemi ile hesaplanmakta ve yüzde cinsinden modelin tahmin gücünü göstermektedir. Bu modelde hesaplanan R² değerine göre; modelde kullanılan değişkenlere karşılık elde edilecek $\dot{V}_{KOI}$ cevaplarının %96,02'inin bu model ile açıklanabileceği görülmektedir. Modelde



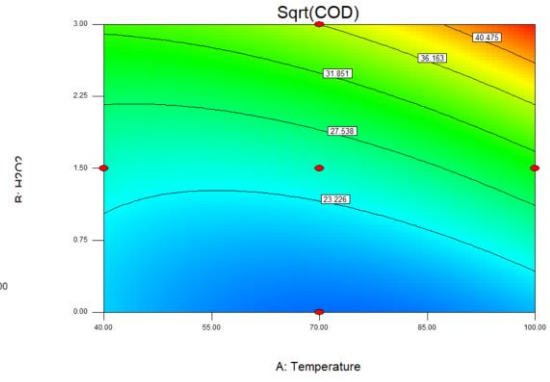
(a)



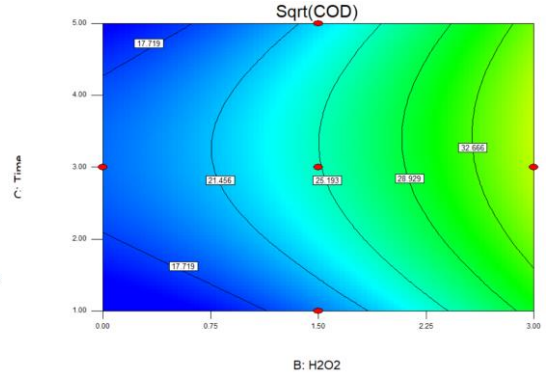
(c)



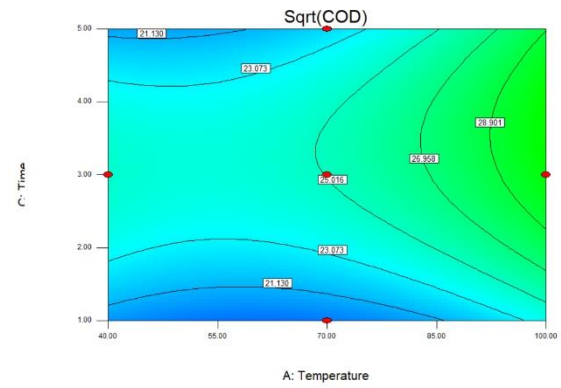
(e)



(b)



(d)



(f)

Şekil 3.24. Alkali H_2O_2 ön arıtım deneylerinde % çKOİ (ort.) CY_G ve KG ; a) Sıcaklık ($^{\circ}C$) ve H_2O_2 konsantrasyonu (%) CY_G ; b) Sıcaklık ($^{\circ}C$) ve H_2O_2 konsantrasyonu (%) KG ; c) H_2O_2 konsantrasyonu (%) ve reaksiyon süresi CY_G ; d) H_2O_2 konsantrasyonu (%) ve reaksiyon süresi KG ; e) Sıcaklık ($^{\circ}C$) ve reaksiyon süresi (saat) CY_G ; f) Sıcaklık ($^{\circ}C$) ve reaksiyon süresi (saat) KG

Şekil 3.24 (a) ve (b)'de reaksiyon sıcaklığı ($^{\circ}C$) ve H_2O_2 konsantrasyonunun çKOİ miktarı üzerindeki etkisine ait CY_G ve KG verilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı sabit tutulduğunda H_2O_2 konsantrasyonunun artırılması ile çKOİ miktarında belirli miktarda artış olmasına rağmen, H_2O_2 konsantrasyonunun sabit tutulması durumunda reaksiyon sıcaklığının artması ile önce hafif azalma sonra artış artış gözlenmiştir. Şekil 3.24 (b)'deki kontur grafiği incelendiğinde maksimum çKOİ miktarının 2025 (mg KOİ/g UKM) değeri ile $100^{\circ}C$

reaksiyon sıcaklığı ve %3 H₂O₂ konsantrasyonunun olduğu ön arıtma koşullarında gözlemlendiği tespit edilmiştir.

Şekil 3.24 (c) ve (d)'de H₂O₂ konsantrasyonunun (%) ve reaksiyon süresi (saat) %çKOİ miktarı üzerindeki etkisine ait cevap yüzey grafiği ve kontur grafiği verilmiştir. H₂O₂ konsantrasyonunun sabit tutulması ve reaksiyon süresinin artırılması ile çKOİ önce artış sonra azalma olmasına rağmen, reaksiyon süresinin sabit olduğu H₂O₂ konsantrasyonunun artırılmasında ise çKOİ miktarında ciddi bir artış gözlenmiştir. Şekil 3.24 (d)'deki kontur grafiği incelendiğinde maksimum çKOİ miktarının 2025 (mg KOİ/g UKM) değeri ile %3 H₂O₂ konsantrasyonu ve 3 saat reaksiyon süresinde olduğu ön arıtma koşullarında gözlemlendiği tespit edilmiştir.

Şekil 3.24 (e) ve (f)'de çKOİ miktarının reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi ile değişimini açıklayan CYG ve KG verilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının sabit tutularak reaksiyon süresinin artırılması ile çKOİ önce artış ardından azalmakta eğilimi olmaktadır. Şekil 3.2 (f)'deki kontur grafiği incelendiğinde ise maksimum çKOİ miktarının (930 mg KOİ/g UKM) 100°C reaksiyon sıcaklığı ve 3 saat reaksiyon süresi uygulanan ön arıtma koşullarında gözlenmiştir.

çKOİ modeli genel olarak değerlendirildiğinde reaksiyon süresi parametresinin tekil etkilerinin çKOİ konsantrasyonu üzerinde önemli bir etkisi olmadığı, bununla birlikte H₂O₂ konsantrasyonunun ve reaksiyon sıcaklığı artışının çKOİ konsantrasyonunu arttırdığı tespit edilmiştir. Maksimum çKOİ konsantrasyonuna ulaşmak için yüksek reaksiyon sıcaklığı ve H₂O₂ konsantrasyonunun bütünleşik etkilerinin kullanılması gerekmektedir.

3.2.1.3.2. çKOİ değişim için MKT model sonuçları

Merkezi kompozit tasarım tarafından önerilen deneylerden elde edilen ortalama çKOİ değişimlerine ait tüm veriler (31 adet) ardından ortalama değerleri (15 adet) hesaplanarak kullanılmıştır. Design Expert Trial 7.1.5 programına aktarılan veriler istatistiksel analizler ile değerlendirilmiştir. çKOİ değişiminin modellenmesi için kullanılan tüm ve ort. veriler Tablo 3.7 ve 3.8'de verilmiştir. çKOİ değişim modeli ANOVA testi sonuçları Tablo 3.13 ve 3.15'de istatistiksel analiz sonuçları ise Tablo 3.14 ve 3.16'da sunulmuştur.

Tablo 3.13. çKOİ değişim (tümü) modeline ait ANOVA testi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model	1184,17	9	131,6	28,26	< 0,0001
A- Reaksiyon Sıcaklığı	48,42	1	48,42	10,40	0,0004
B- H_2O_2 Konsantrasyonu	832,95	1	832,9	178,9	< 0,0001
C- Reaksiyon Süresi	11,36	1	11,36	2,44	0,1333
AB	46,51	1	46,51	9,99	0,0047
AC	19,85	1	19,85	4,26	0,00515
BC	5,44	1	5,44	1,17	0,2920
A^2	53,04	1	53,04	11,39	0,0029
B^2	34,57	1	34,57	7,42	0,0127
C^2	198,12	1	198,12	42,55	<0,0001
Kalan/Hata	97,77	21	4,66		
Uyum Eksikliği	83,79	5	16,76	19,18	< 0,0001
Yalın Hata	13,98	16	0,87		
Düzeltilmiş Ortalamaların Toplamı	1281,95	30			

Tablo 3.14. Alkali H_2O_2 ön arıtım deneylerinde çKOİ değişim (tümü) modeline ait istatistiksel analiz sonuçları

Standart Sapma	2,16	R^2	0,9237
Ortalama	12,04	Adj R^2	0,891
Varyasyon Katsayısı (%)	17,92	Pred R^2	0,8461
Press	197,35	Adeq Precision	16,36

Design Expert® 7.1.5 programı alkali H_2O_2 ön arıtma prosesi ile muamele edilen numuneden çKOİ değişiminin tahmin edilmesi için quadratik model önermiştir. Bununla birlikte, model tahmin gücünü artırmak amacıyla model tahmin gücünü azaltan değişkenlerin çıkarıldığı modifiye bir model kullanılmıştır. Bağımlı değişken çKOİ için kurulan modelin R^2 değeri 0,9237 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen modelin p değerinin <0,0001 olarak bulunmasından dolayı %99,999 güven aralığında modelin istatistiksel olarak anlamlı olduğu tespit edilmiştir. çKOİ miktarı üzerinde, alkali H_2O_2 ön arıtma prosesinde kullanılan değişkenlerin etkileri incelendiğinde; reaksiyon sıcaklığı, H_2O_2 konsantrasyonu, reaksiyon süresi değişkenlerine ait p değerlerinin sırası ile 0,0041, <0,0001 ve 0,1333 olarak hesaplandığı görülmektedir. Bu değerlere göre üç değişkenin

çKOİ miktarı üzerine olan etkileri; p değerlerinin 0,05'den küçük olmasından dolayı istatistiksel olarak anlamlı belirlenmiştir.

İnteraksiyon etkileri incelendiğinde; Reaksiyon sıcaklığı*H₂O₂ konsantrasyonuna ait p değeri 0,0047 olarak 0,05'ten küçük bulundukları için çKOİ üretim miktarı üzerinde istatistiksel olarak etkilerinin anlamlı olduğu, Reaksiyon sıcaklığı*Reaksiyon süresine sırası ve H₂O₂ konsantrasyonu*Reaksiyon süresi ikili interaksiyonlarının p değerleri sırasıyla 0,0515 ve 0,2920 olarak 0,05'ten büyük oldukları için modeldeki etkileri önemsizdir. İkinci dereceden etkiler incelendiğinde ise Reaksiyon sıcaklığı, H₂O₂ konsantrasyonu, Reaksiyon süresi ikincil etkilerinin p değerlerinin sırası ile 0,0029, 0,0127, <0,0001 olduğu ve bu p değerlerinin 0,05'ten küçük olmaları nedeni ile istatistiksel olarak etanol üretim miktarı üzerinde etkili oldukları görülmektedir.

Modelde determinasyon katsayısı 0,9237 olarak hesaplanmıştır. R² olarak ifade edilen determinasyon katsayısı açıklanan varyasyonun toplam varyasyona oranı yöntemi ile hesaplanmakta ve yüzde cinsinden modelin tahmin gücünü göstermektedir. Bu modelde hesaplanan R² değerine göre; modelde kullanılan değişkenlere karşılık elde edilecek çKOİ cevaplarının %92,4'inin bu model ile açıklanabileceği görülmektedir. Modelde düzeltilmiş R² değeri 0.8910 olarak bulunmuştur. R² ve düzeltilmiş R² terimleri arasında büyük bir fark olmaması modeldeki terimlerin yeterli olduğunu göstermektedir.

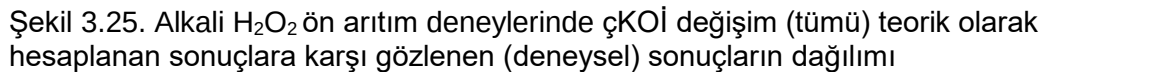
Alkali H₂O₂ modelinde uyum eksikliğine ait p değeri < 0,0001 olarak hesaplanmıştır ve bu değer 0,1'den küçük olması modelde uyum eksikliği olduğunu göstermektedir. Uyum eksikliğinin önemli olması, modelin gözlenen tekrarlayan varyasyondaki verilere uymadığını göstermektedir (Stat-Ease 2017).

Design Expert Trial 7.1.5 programı tarafından çKOİ değişimi için önerilen quadratic modelin gerçek değerli regresyon denklemi Eşitlik 3.3'de verilmiştir.

$$\% \sqrt{\text{çKOİ}} = +14.15521 - 0.55675 * \text{Sıcaklık} - 1.19951 * \text{H}_2\text{O}_2 + 8.61419 * \text{Süre} + 0.037887 * \text{Sıcaklık} * \text{H}_2\text{O}_2 + 0.018564 * \text{Sıcaklık} * \text{Süre} - 0.19438 * \text{H}_2\text{O}_2 * \text{Süre} + 3.54351\text{E-}003 * \text{Sıcaklık}^2 + 1.14428 * \text{H}_2\text{O}_2^2 - 1.54089 * \text{Süre}^2 \quad (\text{Eşitlik 3.3})$$

Model regresyon denklemi ile elde edilen teorik sonuçların deneysel sonuçlara karşı dağılımı Şekil 3.25'de verilmiştir. çKOİ miktarına ait gözlenen değerler Şekil 3.25'den görüleceği üzere lineer doğrunun etrafında ve özellikle orta bölgede dağılım göstermektedir. Bu noktaların tahmin edilen doğrudan uzaklıklarının az olmasından

Predicted vs. Actual





Şekil 3.26 (c) ve (d)'de H_2O_2 konsantrasyonunun (%) ve reaksiyon süresi (saat) %çKOİ miktarı üzerindeki etkisine ait CYG ve KG verilmiştir. H_2O_2 konsantrasyonunun sabit tutulması ve reaksiyon süresinin arttırılması ile çKOİ değişiminde önce artış sonra azalma olmasına rağmen, %3 H_2O_2 konsantrasyonunda reaksiyon süresinin 3 saat durumunda çKOİ değişiminde ciddi bir artış gözlenmiştir. Reaksiyon süresinin sabit olduğu durumda H_2O_2 konsantrasyonun artırılması ile çKOİ değişimi de artma

eğilimindedir. Şekil 3.22 (d)'deki kontur grafiği incelendiğinde maksimum çKOİ değişiminin %123,6 değeri ile %3 H_2O_2 konsantrasyonu ve 3 saat reaksiyon süresinde olduğu ön arıtma koşullarında gözlemlendiği tespit edilmiştir.

Şekil 3.26 (e) ve (f)'de % çKOİ miktarının reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi ile çKOİ değişimini açıklayan CYG ve KG verilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının sabit tutularak reaksiyon süresinin artırılması ile % çKOİ önce artış ardından azalmakta eğilimi olmaktadır. Reaksiyon süresi sabit tutulup reaksiyon sıcaklığının artırılması durumunda ise çKOİ değişimi önce azalma sonra artma eğilimi göstermiştir. Şekil 3.26 (f)'deki kontur grafiği incelendiğinde ise maksimum çKOİ değişimin %231,5 olarak 100°C reaksiyon sıcaklığı ve 3 saat reaksiyon süresi uygulanan ön arıtma koşullarında gözlenmiştir.

çKOİ modeli genel olarak değerlendirildiğinde H_2O_2 konsantrasyonun etkili olduğu, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi parametrelerinin tekil etkilerinin çKOİ konsantrasyonu üzerinde önemli bir etkisi olmadığı, bununla birlikte H_2O_2 konsantrasyonundaki artışın çKOİ konsantrasyonunu arttırdığı tespit edilmiştir. Maksimum % çKOİ değişimine ulaşmak için yüksek reaksiyon sıcaklığı ve H_2O_2 konsantrasyonunun bütünleşik etkilerinin kullanılması gerekmektedir.

Tablo 3.15. Alkali H_2O_2 ön arıtım deneylerinde çKOİ değişim (ort.) modeline ait ANOVA testi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model	590,8	9	65,65	8,97	0,0132
A- Reaksiyon Sıcaklığı	24,3	1	24,3	3,33	0,1278
B- H_2O_2 Konsantrasyonu	415,7	1	415,7	56,8	0,0007
C- Reaksiyon Süresi	5,67	1	5,67	0,77	0,4191
AB	23,22	1	23,22	3,17	0,1350
AC	9,79	1	9,79	1,34	0,2997
BC	2,74	1	2,74	0,37	0,5676
A ²	22,86	1	22,86	3,12	0,1375
B ²	14,43	1	14,43	1,97	0,2193
C ²	101,82	1	101,82	13,91	0,0136
Kalan/Hata	36,61	21	7,32		
Düzeltilmiş Ortalamaların Toplamı	627,45	30			

Tablo 3.16. Alkali H₂O₂ ön arıtım deneylerinde çKOİ değişim (ort.) modeline ait istatistiksel analiz sonuçları

Standart Sapma	2,71	R ²	0,9417
Ortalama	12,16	Adj R ²	0,8366
Varyasyon Katsayısı (%)	22,26	Pred R ²	0,281
Press	451,13	Adeq Precision	9,063

Design Expert® 7.1.5 programı alkali H₂O₂ ön arıtma prosesi ile muamele edilen numuneden çKOİ miktarının tahmin edilmesi için quadratik model önermiştir. Bununla birlikte, model tahmin gücünü artırmak amacıyla model tahmin gücünü azaltan değişkenlerin çıkarıldığı modifiye bir model kullanılmıştır. Bağımlı değişken çKOİ değişimi için kurulan modelin R² değeri 0,9417 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen modelin p değerinin 0,0132 olarak bulunmasından dolayı %99,968 güven aralığında modelin istatistiksel olarak anlamlı olduğu tespit edilmiştir. çKOİ miktarı üzerinde, alkali H₂O₂ ön arıtma prosesinde kullanılan değişkenlerin etkileri incelendiğinde; reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi değişkenlerine ait p değerlerinin sırası ile 0,1278, ve 0,4191 olarak hesaplanmış ve 0,05'ten büyük oldukları için istatistiksel olarak anlamlı olmadığı bulunmuştur. H₂O₂ konsantrasyonu değişkeni p değeri ise 0,0007 ile 0,05'den küçük olmasından dolayı çKOİ değişimi üzerinde bu değişkenin istatistiksel olarak anlamlı belirlenmiştir.

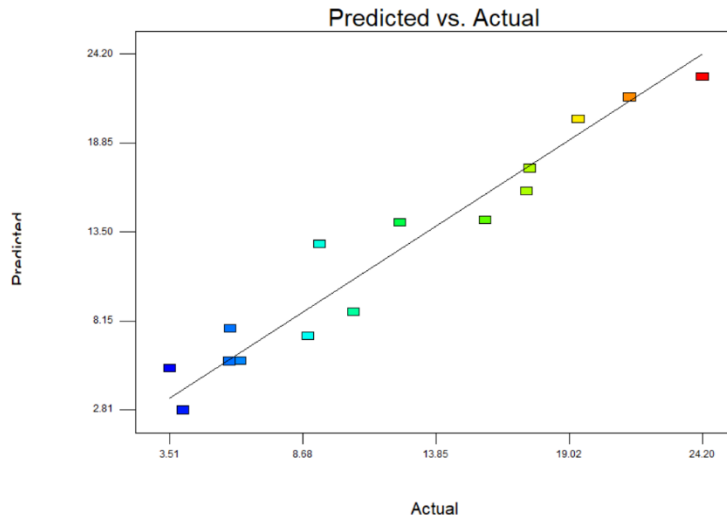
İnteraksiyon etkileri incelendiğinde; Reaksiyon sıcaklığı*H₂O₂ konsantrasyonu, Reaksiyon sıcaklığı*Reaksiyon süresine ait p değerleri sırası ile 0,1350, 0,2997, 0,5676 olarak 0,05'ten büyük oldukları için modeldeki etkileri önemsizdir. İkinci dereceden etkiler incelendiğinde ise, Reaksiyon süresi ikincil etkilerinin p değerinin sırası ile 0,1375, 0,2193 0,01365 olduğu ve bu p değerlerinin ilk ikisinin 0,05'ten büyük olmaları nedeni ile istatistiksel olarak çKOİ değişim miktarı üzerinde etkili olmadıkları, reaksiyon süresinin ise etkili olduğu görülmektedir.

Modelde determinasyon katsayısı 0,9417 olarak hesaplanmıştır. R² olarak ifade edilen determinasyon katsayısı açıklanan varyasyonun toplam varyasyona oranı yöntemi ile hesaplanmakta ve yüzde cinsinden modelin tahmin gücünü göstermektedir. Bu modelde hesaplanan R² değerine göre; modelde kullanılan değişkenlere karşılık elde edilecek çKOİ cevaplarının %94,17'inin bu model ile açıklanabileceği görülmektedir. Modelde düzeltilmiş R² değeri 0.8366 olarak bulunmuştur. R² ve düzeltilmiş R² terimleri arasında büyük bir fark olmaması modeldeki terimlerin yeterli olduğunu göstermektedir.

Design Expert Trial 7.1.5 programı tarafından çKOİ miktarı için önerilen quadratic modelin gerçek değerli regresyon denklemi Eşitlik 3.4'de verilmiştir.

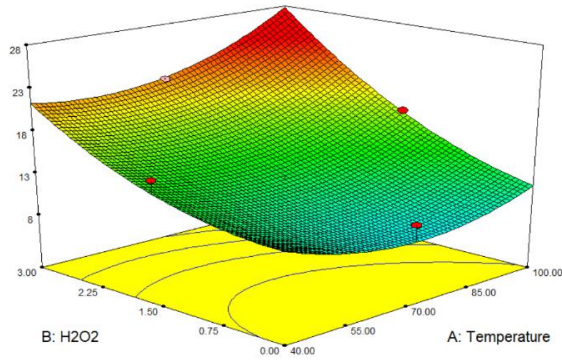
$$\% \sqrt{\text{çKOİ}} = +12.98006 - 0.52387 * \text{Sıcaklık} - 0.92558 * \text{H}_2\text{O}_2 + 8.81711 * \text{Süre} + 0.037862 * \text{Sıcaklık} * \text{H}_2\text{O}_2 + 0.018438 * \text{Sıcaklık} * \text{Süre} - 0.19498 * \text{H}_2\text{O}_2 * \text{Süre} + 3.31264\text{E-}003 * \text{Sıcaklık}^2 + 1.05282 * \text{H}_2\text{O}_2^2 - 1.57313 * \text{Süre}^2 \dots \dots \dots (\text{Eşitlik 3.4})$$

Model regresyon denklemi ile elde edilen teorik sonuçların deneysel sonuçlara karşı dağılımı Şekil 3.27'de verilmiştir. çKOİ miktarına ait gözlenen değerler Şekil 3.27'den görüleceği üzere lineer doğrunun etrafında ve özellikle orta bölgede dağılım göstermektedir. Bu noktaların tahmin edilen doğrudan uzaklıklarının az olmasından dolayı model veriler ile uyumludur. Modelin, bağımsız değişken değerleri olan Reaksiyon sıcaklığı, H_2O_2 konsantrasyonu, Reaksiyon süresi değişkenlerinin çKOİ miktarına olan interaksiyon etkilerinin ifade edildiği cevap yüzey grafikleri (CYG) ve kontur grafikleri (KG) Şekil 3.28'de verilmiştir.

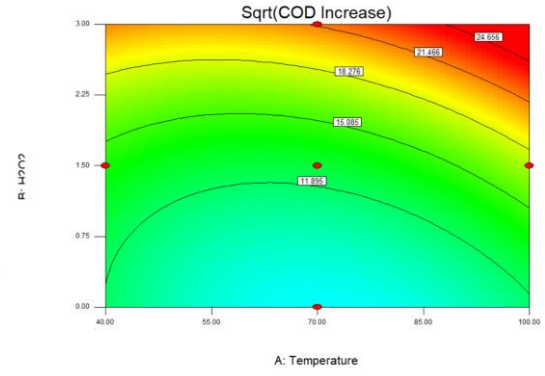


Şekil 3.27. Alkali H_2O_2 ön arıtım deneylerinde çKOİ değişim (ort.) teorik olarak hesaplanan sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı

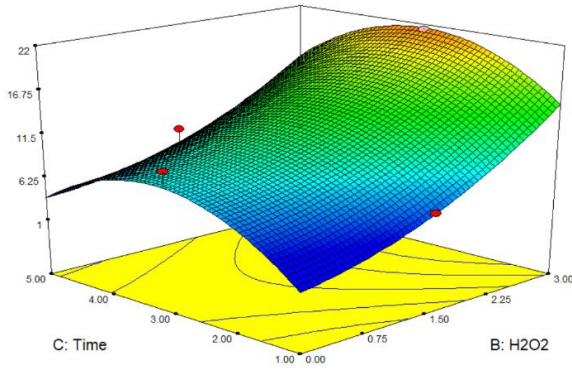
Şekil 3.28 (a) ve (b)' de reaksiyon sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$) ve H_2O_2 konsantrasyonunun (%) $\% \text{çKOİ}$ miktarı üzerindeki etkisine ait CYG ve KG verilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı sabit tutulduğunda H_2O_2 konsantrasyonunun artırılması ile çKOİ değişiminde belirli miktarda artış olmasına rağmen, H_2O_2 konsantrasyonunun sabit tutulmasında reaksiyon sıcaklığının artırılması ile çKOİ artışında ciddi bir artış gözlenmemiştir. Şekil 3.28 (b)'deki kontur grafiği incelendiğinde maksimum çKOİ miktarının $\%784$ değeri ile 100°C reaksiyon sıcaklığı ve $\%3$ H_2O_2 konsantrasyonunun olduğu ön arıtma koşullarında gözlemlendiği tespit edilmiştir.



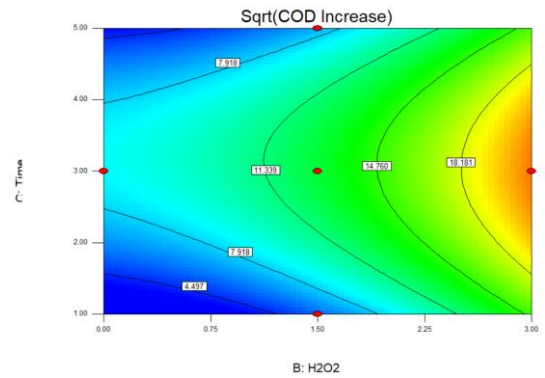
(a)



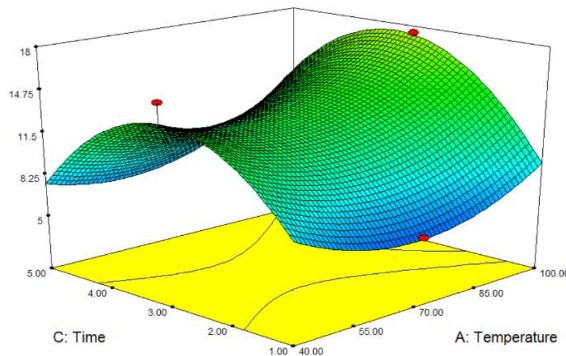
(b)



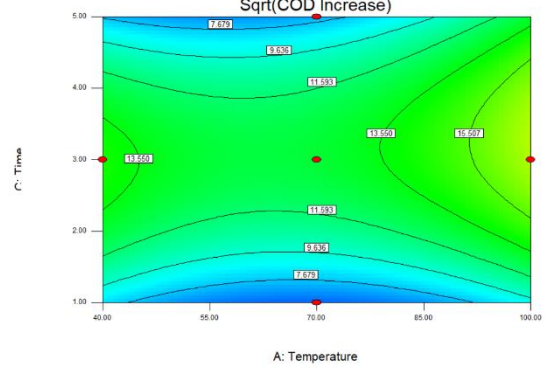
(c)



(d)



(e)



(f)

Şekil 3.28. Alkali H_2O_2 ön artırım deneylerinde % $\dot{C}KO\dot{I}$ değişim (ort.) CYG ve KG; a) Sıcaklık ($^{\circ}C$) ve H_2O_2 konsantrasyonu (%) CYG; b) Sıcaklık ($^{\circ}C$) ve H_2O_2 konsantrasyonu (%) KG; c) H_2O_2 konsantrasyonu (%) ve reaksiyon süresi CYG; d) H_2O_2 konsantrasyonu (%) ve reaksiyon süresi KG; e) Sıcaklık ($^{\circ}C$) ve reaksiyon süresi (saat) CYG; f) Sıcaklık ($^{\circ}C$) ve reaksiyon süresi (saat) KG

Şekil 3.28 (c) ve (d)'de H_2O_2 konsantrasyonunun (%) ve reaksiyon süresi (saat) % $\dot{C}KO\dot{I}$ miktarı üzerindeki etkisine ait CYG ve KG verilmiştir. H_2O_2 konsantrasyonunun sabit tutulması ve reaksiyon süresinin arttırılması ile $\dot{C}KO\dot{I}$ önce artış sonra azalma olmakta, reaksiyon süresinin sabit tutulması durumunda H_2O_2 konsantrasyonunun artmasına paralel % $\dot{C}KO\dot{I}$ miktarında ciddi bir artış gözlenmiştir. Şekil 3.28 (d)'deki kontur grafiği

incelendiğinde maksimum çKOİ miktarının 462,25 değeri ile %3 H_2O_2 konsantrasyonu ve 3 saat reaksiyon süresinde olduğu ön arıtma koşullarında gözlemlendiği tespit edilmiştir.

Şekil 3.28 (e)'de % çKOİ miktarının reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi ile değişimini açıklayan CYG ve KG verilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının sabit tutularak reaksiyon süresinin artırılması ile çKOİ önce azalış ardından artış eğilimi gözlemlenmiştir. Şekil 3.28 (f)'deki kontur grafiği incelendiğinde ise maksimum % çKOİ miktarının %289 ile 100°C reaksiyon sıcaklığı ve 3 saat reaksiyon süresi uygulanan ön arıtma koşullarında gözlemlenmiştir.

çKOİ modeli genel olarak değerlendirildiğinde reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi parametrelerinin tekil etkilerinin çKOİ konsantrasyonu üzerinde önemli bir etkisi olmadığı, bununla birlikte H_2O_2 konsantrasyonundaki artışın çKOİ değişimi arttırdığı tespit edilmiştir. Maksimum çKOİ konsantrasyonuna ulaşmak için yüksek reaksiyon süresi ve H_2O_2 konsantrasyonunun bütünlük etkilerinin kullanılması gerekmektedir.

3.2.1.3.3. Lipit için MKT model sonuçları

Merkezi kompozit tasarım tarafından önerilen deneylerden elde edilen ortalama lipit tüm verileri (31 adet) ardından ortalama değerleri (15 adet) hesaplanarak kullanılmıştır. Design Expert Trial 7.1.5 programına aktarılan veriler istatistiksel analizler ile değerlendirilmiştir. Lipit modellenmesi için kullanılan veriler Tablo 3.7 ve 3.8'de verilmiştir. Lipit modeli ANOVA testi sonuçları Tablo 3.17 ve 3.19'de istatistiksel analiz sonuçları ise Tablo 3.18 ve 3.20'de sunulmuştur.

Tablo 3.17. Alkali H_2O_2 ön arıtım deneylerinde Lipit (tümü) modeline ait ANOVA testi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model	16,34	6	2,72	15,45	< 0,0001
A- Reaksiyon Sıcaklığı	0,2	1	0,2	1,11	0,3020
B- H_2O_2 Konsantrasyonu	10,52	1	10,52	59,66	< 0,0001
C- Reaksiyon Süresi	0,19	1	0,19	1,06	0,3146
AB	1	1	1	5,69	0,0253
BC	0,68	1	0,68	3,83	0,062
B ²	3,76	1	3,76	21,35	0,0001

Kalan/Hata	4,23	24	0,18		
Uyum Eksikliği	3,18	8	0,4	0,67	0,0001
Yalın Hata	1,05	16	0,066		
Düzeltilmiş Ortalamaların Toplamı	20,58	30			

Tablo 3.18. Alkali H₂O₂ ön arıtım deneylerinde Lipit (tümü) modeline ait istatistiksel analiz sonuçları

Standart Sapma	0,42	R ²	0,7944
Ortalama	-1,85	Adj R ²	0,7429
Varyasyon Katsayısı (%)	22,71	Pred R ²	0,6124
Press	7,98	Adeq Precision	11,84

Design Expert® 7.1.5 programı alkali H₂O₂ ön arıtma prosesi ile muamele edilen numuneden Lipit miktarının tahmin edilmesi için modified model önermiştir. Bununla birlikte, model tahmin gücünü artırmak amacıyla model tahmin gücünü azaltan değişkenlerin çıkarıldığı modifiye bir model kullanılmıştır. Bağımlı değişken Lipit için kurulan modelin R² değeri 0,7944 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen modelin p değerinin <0,0001 olarak bulunmasından dolayı %99,999 güven aralığında modelin istatistiksel olarak anlamlı olduğu tespit edilmiştir. Lipit miktarı üzerinde, alkali H₂O₂ ön arıtma prosesinde kullanılan değişkenlerin etkileri incelendiğinde; reaksiyon sıcaklığı, H₂O₂ konsantrasyonu, reaksiyon süresi değişkenlerine ait p değerlerinin sırası ile 0,3020, <0,0001 ve 0,3146 olarak hesaplandığı görülmektedir. Bu değerlere göre üç değişkenden H₂O₂ konsantrasyonu Lipit miktarı üzerine olan etkisi p değerinin 0,05'den küçük olmasından dolayı istatistiksel olarak anlamlı belirlenmiş, diğer iki değişkenin Lipit miktarı modellenmesinde önemsiz model terimleridir.

İnteraksiyon etkileri incelendiğinde; Reaksiyon sıcaklığı*H₂O₂ konsantrasyonu, ait p değeri 0,0253 olarak 0,05'ten küçük bulunduğu için Lipit miktarı üzerinde istatistiksel olarak etkilerinin anlamlı olduğu, H₂O₂ konsantrasyonu*Reaksiyon süresi ikili interaksiyonunun p değeri 0,0620 olarak 0,05'ten büyük oldukları için modeldeki etkileri önemsizdir. İkinci dereceden etkiler incelendiğinde ise H₂O₂ konsantrasyonu ikincil etkilerinin p değerinin <0,0001 olduğu ve bu p değerlerinin 0,05'ten küçük olması nedeni ile istatistiksel olarak Lipit miktarı üzerinde etkili olduğu görülmektedir.

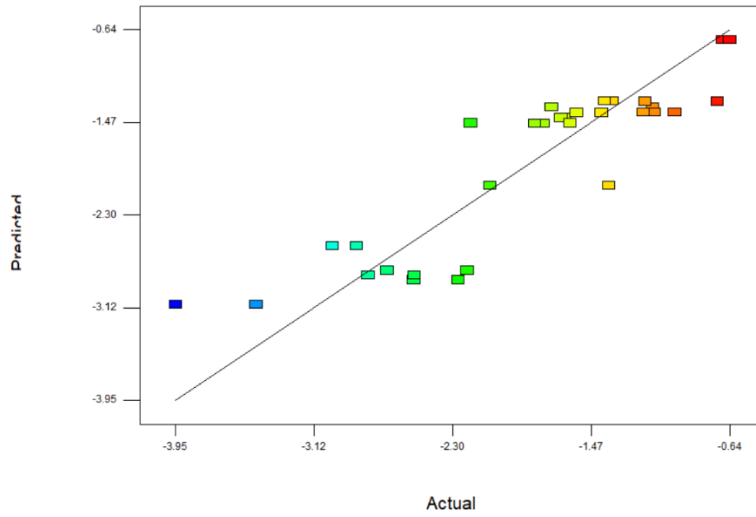
Modelde determinasyon katsayısı 0,7944 olarak hesaplanmıştır. R^2 olarak ifade edilen determinasyon katsayısı açıklanan varyasyonun toplam varyasyona oranı yöntemi ile hesaplanmakta ve yüzde cinsinden modelin tahmin gücünü göstermektedir. Bu modelde hesaplanan R^2 değerine göre; modelde kullanılan değişkenlere karşılık elde edilecek lipit cevaplarının %79,44'inin bu model ile açıklanabileceği görülmektedir. Modelde düzeltilmiş R^2 değeri 0.7429 olarak bulunmuştur. R^2 ve düzeltilmiş R^2 terimleri arasında büyük bir fark olmaması modeldeki terimlerin yeterli olduğunu göstermektedir.

Alkali H_2O_2 modelinde uyum eksikliğine ait p değeri 0,0011 olarak hesaplanmıştır ve bu değerin 0,1'den küçük olması modelde uyum eksikliği olduğunu göstermektedir. Uyum eksikliğinin önemli olması, modelin gözlenen tekrarlayan varyasyondaki verilere uymadığını göstermektedir (Stat-Ease 2017).

Design Expert Trial 7.1.5 programı tarafından lipit miktarı için önerilen quadratic modelin gerçek değerli regresyon denklemi Eşitlik 3.5'de verilmiştir.

$$\begin{aligned} \text{Ln(Lipit)} = & -2.64310 - 5.04782E-003 * \text{Sıcaklık} + 1.27048 * H_2O_2 + 0.054537 * \text{Süre} + 5.56610E- \\ & 003 * \text{Sıcaklık} * H_2O_2 - 0.068504 * H_2O_2 * \text{Süre} - 0.32371 * H_2O_2^2 \\ & \dots\dots\dots(Eşitlik3.5) \end{aligned}$$

Model regresyon denklemi ile elde edilen teorik sonuçların deneysel sonuçlara karşı dağılımı Şekil 3.29'da verilmiştir. Lipit miktarına ait gözlenen değerler Şekil 3.29'den görüleceği üzere lineer doğrunun etrafında ve özellikle orta bölgede dağılım göstermektedir. Bu noktaların tahmin edilen doğrudan uzaklıklarının az olmasından dolayı model veriler ile uyumludur. Modelin, bağımsız değişken değerleri olan Reaksiyon sıcaklığı, H_2O_2 konsantrasyonu, Reaksiyon süresi değişkenlerinin Lipit miktarına olan interaksiyon etkilerinin ifade edildiği cevap yüzey grafikleri (CYG) ve kontur grafikleri (KG) Şekil 3.30'da verilmiştir.



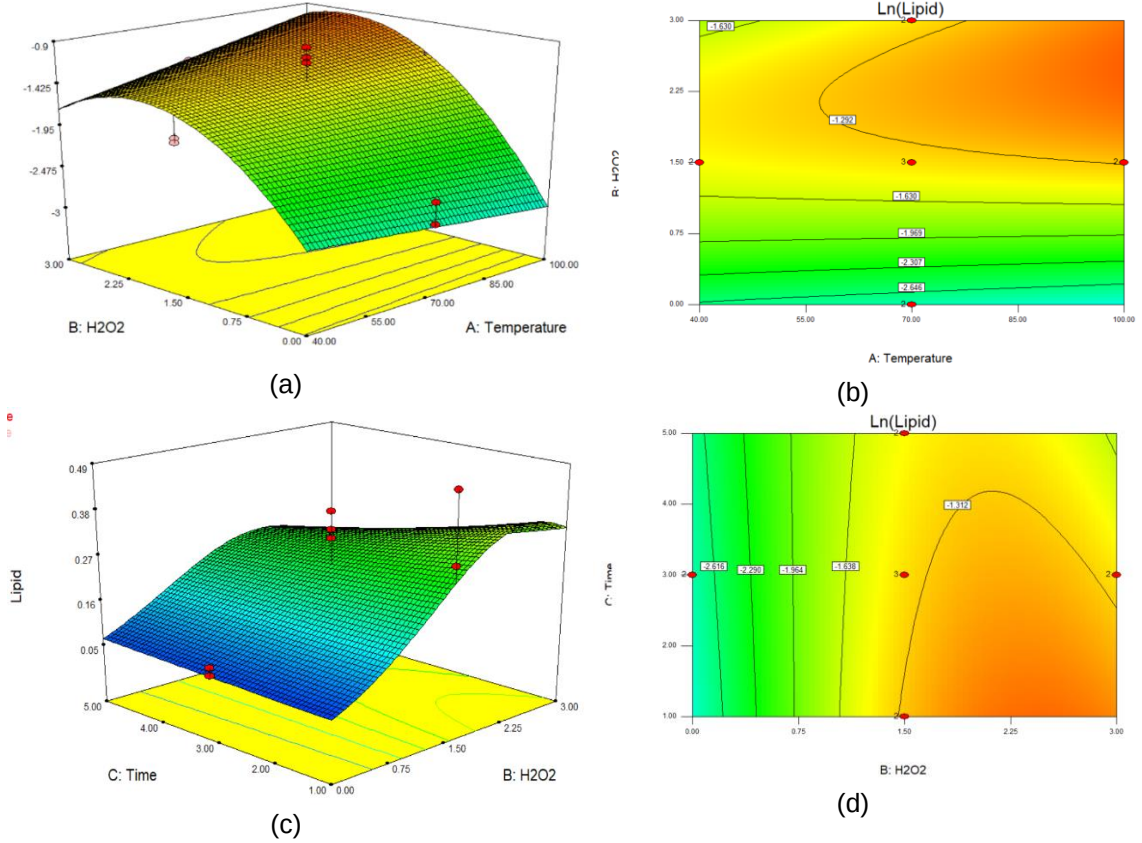
Şekil 3.29. Alkali H₂O₂ ön arıtım deneylerinde Lipit (tümü) ait teorik olarak hesaplanan sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı

Şekil 3.30 (a) ve (b)'de reaksiyon sıcaklığı (°C) ve H₂O₂ konsantrasyonunun lipit miktarı üzerindeki etkisine ait CYG ve KG verilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı sabit tutulduğunda H₂O₂ konsantrasyonunun artırılması ile lipit değişiminde belirli miktarda artış olmasına rağmen, yüksek H₂O₂ konsantrasyonunda bir düşüş gözlenmiştir. Şekil 3.30 (b)'deki kontur grafiği incelendiğinde maksimum lipit miktarının 0,275 (g lipit/g UKM) değeri ile 60°C reaksiyon sıcaklığı ve %2,15 H₂O₂ konsantrasyonunun olduğu ön arıtma koşullarında gözlemlendiği tespit edilmiştir.

Şekil 3.30 (c) ve (d)'de H₂O₂ konsantrasyonunun (%) ve reaksiyon süresi (saat) Lipit miktarı üzerindeki etkisine ait CYG ve KG verilmiştir. H₂O₂ konsantrasyonunun sabit tutulması ve reaksiyon süresinin artırılması ile lipit miktarında azalma gerçekleşmekte, %3 H₂O₂ konsantrasyonunda reaksiyon süresinin 1 saat durumunda lipit miktarında ciddi bir artış gözlenmiştir. Şekil 3.30 (d)'deki kontur grafiği incelendiğinde maksimum lipit miktarının 1121, değeri ile %2,15 H₂O₂ konsantrasyonu ve 3 saat reaksiyon süresinde olduğu ön arıtma koşullarında gözlemlendiği tespit edilmiştir.

Şekil 3.30 (e)'de çKOİ miktarının reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi ile değişimini açıklayan cevap yüzey grafiği verilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının sabit tutularak reaksiyon süresinin artırılması ile çKOİ önce artış ardından azalmakta eğilimi olmaktadır. Şekil 3.30 (f)'deki kontur grafiği incelendiğinde ise maksimum çKOİ miktarının (647,5 mg KOİ/g UKM) 70°C reaksiyon sıcaklığı ve 3 saat reaksiyon süresi uygulanan ön arıtma koşullarında gözlenmiştir.

çKOİ modeli genel olarak değerlendirildiğinde reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi parametrelerinin tekil etkilerinin çKOİ konsantrasyonu üzerinde önemli bir etkisi olmadığı, bununla birlikte HAc konsantrasyonundaki artışın çKOİ konsantrasyonunu arttırdığı tespit edilmiştir. Maksimum çKOİ konsantrasyonuna ulaşmak için yüksek reaksiyon süresi ve H₂O₂ konsantrasyonunun bütünleşik etkilerinin kullanılması gerekmektedir.



Şekil 3.30. Alkali H₂O₂ ön arıtım deneylerinde Lipit (tümü) CYG ve KG; a) Sıcaklık (°C) ve H₂O₂ konsantrasyonu (%) CYG; b) Sıcaklık (°C) ve H₂O₂ konsantrasyonu (%) KG; c) H₂O₂ konsantrasyonu (%) ve reaksiyon süresi CYG; d) H₂O₂ konsantrasyonu (%) ve reaksiyon süresi KG.

Tablo 3.19. Alkali H₂O₂ ön arıtım deneylerinde Lipit (ort.) modeline ait ANOVA testi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model	5,48	3	1,83	5,12	0,0185
A- Reaksiyon Sıcaklığı	0,096	1	0,096	0,27	0,6140
B- H ₂ O ₂ Konsantrasyonu	5,31	1	5,31	14,88	0,0027
C- Reaksiyon Süresi	0,078	1	0,078	0,22	0,6490

Kalan/Hata	3,92	11	0,36
Düzeltilmiş Ortalamaların Toplamı	9,4	14	

Tablo 3.20. Alkali H₂O₂ ön arıtım deneylerinde Lipit (ort.) modeline ait istatistiksel analiz sonuçları

Standart Sapma	0,60	R ²	0,5828
Ortalama	1,86	Adj R ²	0,4690
Varyasyon Katsayısı (%)	32,14	Pred R ²	0,1674
Press	7,83	Adeq Precision	6,933

Design Expert® 7.1.5 programı alkali H₂O₂ ön arıtma prosesi ile muamele edilen numuneden lipit miktarının tahmin edilmesi için modified model önermiştir. Bununla birlikte, model tahmin gücünü artırmak amacıyla model tahmin gücünü azaltan değişkenlerin çıkarıldığı modifiye bir model kullanılmıştır. Bağımlı değişken lipit için kurulan modelin R² değeri 0,5828 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen modelin p değerinin 0,0185 olarak bulunmasından dolayı %99,802 güven aralığında modelin istatistiksel olarak anlamlı olduğu tespit edilmiştir. Lipit miktarı üzerinde, alkali H₂O₂ ön arıtma prosesinde kullanılan değişkenlerin etkileri incelendiğinde; reaksiyon sıcaklığı, H₂O₂ konsantrasyonu, reaksiyon süresi değişkenlerine ait p değerlerinin sırası ile 0,6140, 0,0027 ve 0,6490 olarak hesaplandığı görülmektedir. Bu değerlere göre H₂O₂ konsantrasyonu değişkenin lipit miktarı üzerine olan etkileri; p değerlerinin 0,05'den küçük olmasından dolayı istatistiksel olarak anlamlı iken, diğer iki değişken 0,05'ten büyük olması nedeniyle anlamlı olmadığı belirlenmiştir.

Modelde determinasyon katsayısı 0,5828 olarak hesaplanmıştır. R² olarak ifade edilen determinasyon katsayısı açıklanan varyasyonun toplam varyasyona oranı yöntemi ile hesaplanmakta ve yüzde cinsinden modelin tahmin gücünü göstermektedir. Bu modelde hesaplanan R² değerine göre; modelde kullanılan değişkenlere karşılık elde edilecek çKOİ cevaplarının %58,28'inin bu model ile açıklanabileceği görülmektedir. Modelde düzeltilmiş R² değeri 0,4690 olarak bulunmuştur. R² ve düzeltilmiş R² terimleri arasında büyük bir fark olmaması modeldeki terimlerin yeterli olduğunu göstermektedir.

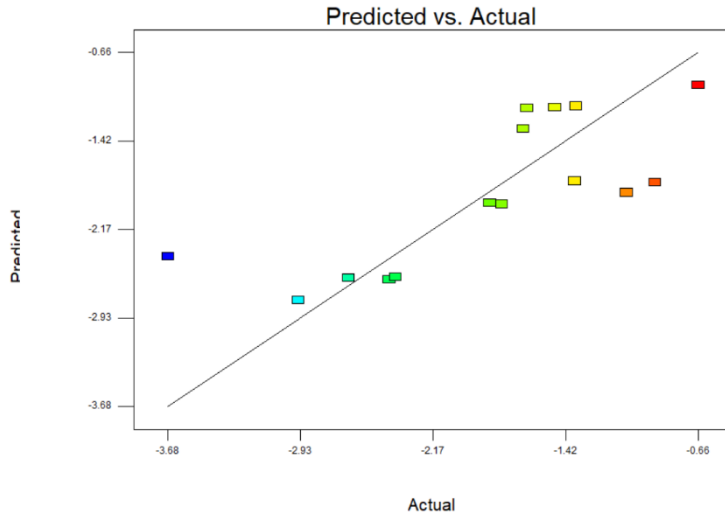
Alkali H₂O₂ modelinde uyum eksikliğine ait p değeri 0,0185 olarak hesaplanmıştır ve bu değerin 0,1'den küçük olması modelde uyum eksikliği olduğunu göstermektedir. Uyum

eksikliğinin önemli olması, modelin gözlenen tekrarlayan varyasyondaki verilere uymadığını göstermektedir (Stat-Ease 2017).

Design Expert Trial 7.1.5 programı tarafından $\dot{c}KO\dot{l}$ miktarı için önerilen quadratic modelin gerçek değerli regresyon denklemi Eşitlik 3.6'da verilmiştir.

$$\ln(\text{Lipit}) = -2.68247 + 3.26763E-003 * \text{Sıcaklık} + 0.48559 * \text{H}_2\text{O}_2 - 0.044172 * \text{Süre} \quad (\text{Eşitlik 3.6})$$

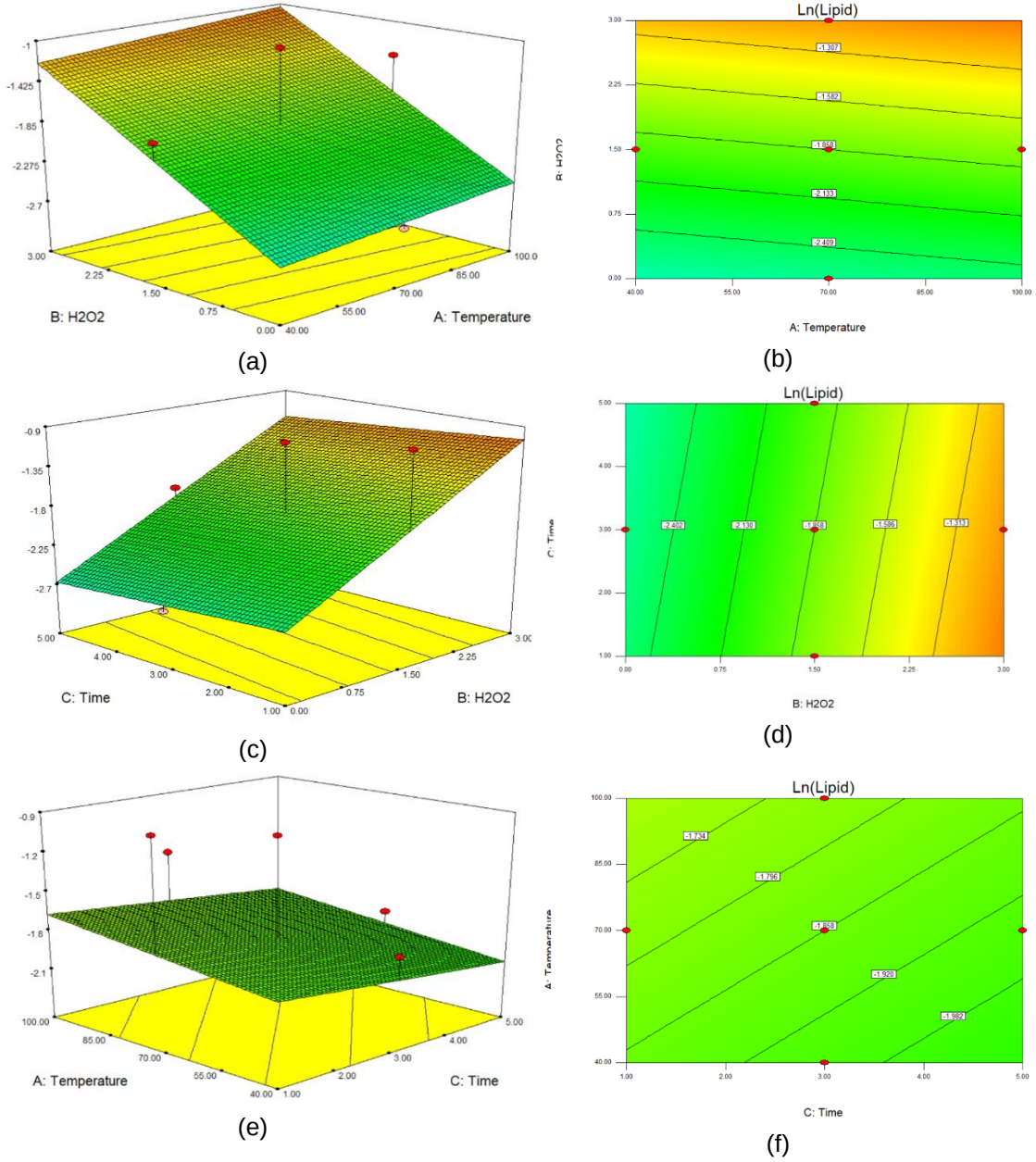
Model regresyon denklemi ile elde edilen teorik sonuçların deneysel sonuçlara karşı dağılımı Şekil 3.31'de verilmiştir. $\dot{c}KO\dot{l}$ miktarına ait gözlenen değerler Şekil 3.31'den görüleceği üzere lineer doğrunun etrafında ve özellikle orta bölgede dağılım göstermektedir. Bu noktaların tahmin edilen doğrudan uzaklıklarının az olmasından dolayı model veriler ile uyumludur. Modelin, bağımsız değişken değerleri olan Reaksiyon sıcaklığı, H_2O_2 konsantrasyonu, Reaksiyon süresi değişkenlerinin $\dot{c}KO\dot{l}$ miktarına olan interaksiyon etkilerinin ifade edildiği cevap yüzey grafikleri (CYG) ve kontur grafikleri (KG) Şekil 3.32'de verilmiştir.



Şekil 3.31. Alkali H_2O_2 ön arıtım deneylerinde Lipit (ort.) ait teorik olarak hesaplanan sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı

Şekil 3.32 (a) ve (b)' de reaksiyon sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$) ve H_2O_2 konsantrasyonunun lipit miktarı üzerindeki etkisine ait CYG ve KG verilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı sabit tutulduğunda H_2O_2 konsantrasyonunun artırılması ile lipit değişiminde düzenli miktarda artış olmasına rağmen, H_2O_2 konsantrasyonunun sabit tutulmasında reaksiyon sıcaklığının artırılması ile lipit miktarında bir değişiklik gözlenmemiştir. Şekil 3.28 (b)'deki kontur grafiği

incelendiğinde maksimum lipit miktarının 0,27 g lipit/g UKM değeri ile 40°C reaksiyon sıcaklığı ve %3 H₂O₂ konsantrasyonunun olduğu ön arıtma koşullarında gözlemlendiği tespit edilmiştir.



Şekil 3.32. Alkali H₂O₂ ön arıtım deneylerinde Lipit (ort.) CYG ve KG; a) Sıcaklık (°C) ve H₂O₂ konsantrasyonu (%) CYG; b) Sıcaklık (°C) ve H₂O₂ konsantrasyonu (%) KG; c) H₂O₂ konsantrasyonu (%) ve reaksiyon süresi CYG; d) H₂O₂ konsantrasyonu (%) ve reaksiyon süresi KG; e) Sıcaklık (°C) ve reaksiyon süresi (saat) CYG; f) Sıcaklık (°C) ve reaksiyon süresi (saat) KG

Şekil 3.28 (c) ve (d)'de H₂O₂ konsantrasyonunun (%) ve reaksiyon süresi (saat) lipit miktarı üzerindeki etkisine ait CYG ve KG verilmiştir. H₂O₂ konsantrasyonunun sabit

tutulması ve reaksiyon süresinin artırılması ile lipit azalma eğiliminde olmakta, reaksiyon süresinin sabit tutulması durumunda H_2O_2 konsantrasyonunun artmasına paralel lipit miktarında ciddi bir artış gözlenmiştir. Şekil 3.28 (d)'deki kontur grafiği incelendiğinde maksimum lipit miktarının 0,33 g lipit/g UKM değeri ile %3 H_2O_2 konsantrasyonu ve 1 saat reaksiyon süresinde olduğu ön arıtma koşullarında gözlemlendiği tespit edilmiştir.

Şekil 3.28 (e)'de lipit miktarının reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi ile değişimini açıklayan CYG ve KG verilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının sabit tutularak reaksiyon süresinin artırılması ile lipit miktarı azalış eğilimi gözlenmiştir. Şekil 3.28 (f)'deki kontur grafiği incelendiğinde ise maksimum lipit miktarının 0,18 g lipit/g UKM ile 100°C reaksiyon sıcaklığı ve 1 saat reaksiyon süresi uygulanan ön arıtma koşullarında gözlenmiştir.

Lipit modeli genel olarak değerlendirildiğinde reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi parametrelerinin tekil etkilerinin lipit konsantrasyonu üzerinde önemli bir etkisi olmadığı, bununla birlikte H_2O_2 konsantrasyonundaki artışın lipit miktarını arttırdığı tespit edilmiştir. Maksimum lipit konsantrasyonuna ulaşmak için yüksek reaksiyon süresi ve H_2O_2 konsantrasyonunun bütünleşik etkilerinin kullanılması gerekmektedir.

3.2.1.3.4. Lipit değişimi için MKT model sonuçları

Merkezi kompozit tasarım tarafından önerilen deneylerden elde edilen ortalama Lipit değişimlerine ait tüm veriler (31 adet) ardından ortalama değerleri (15 adet) hesaplanarak kullanılmıştır. Design Expert Trial 7.1.5 programına aktarılan veriler istatistiksel analizler ile değerlendirilmiştir. Lipit değişiminin modellenmesi için kullanılan veriler Tablo 3.7 ve 3.8'de verilmiştir. Lipit değişim modeli ANOVA testi sonuçları Tablo 3.21 ve 3.23'de istatistiksel analiz sonuçları ise Tablo 3.22 ve 3.24'de sunulmuştur.

Design Expert® 7.1.5 programı alkali H_2O_2 ön arıtma prosesi ile muamele edilen numuneden lipit değişiminin tahmin edilmesi için quadratik model önermiştir. Bununla birlikte, model tahmin gücünü artırmak amacıyla model tahmin gücünü azaltan değişkenlerin çıkarıldığı modifiye bir model kullanılmıştır. Bağımlı değişken lipit değişimi için kurulan modelin R^2 değeri 0,7994 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen modelin p değerinin <0,0001 olarak bulunmasından dolayı %99,999 güven aralığında modelin istatistiksel olarak anlamlı olduğu tespit edilmiştir. %lipit miktarı üzerinde, alkali H_2O_2 ön

arıtma prosesinde kullanılan değişkenlerin etkileri incelendiğinde; reaksiyon sıcaklığı, H₂O₂ konsantrasyonu, reaksiyon süresi değişkenlerine ait p değerlerinin sırası ile 0,3742, <0,0001 ve 0,2257 olarak hesaplandığı görülmektedir. Bu değerlere göre üç değişkenin lipit değişimi üzerine olan etkileri; p değerlerinin 0,05'den küçük olmasından dolayı istatistiksel olarak anlamlı belirlenmiştir.

Tablo 3.21. Alkali H₂O₂ ön arıtım deneylerinde Lipit değişim (tümü) modeline ait ANOVA testi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model	93465,46	9	10385,05	9,3	< 0,0001
A- Reaksiyon Sıcaklığı	920,8	1	920,8	0,82	0,3742
B- H ₂ O ₂ Konsantrasyonu	53365,34	1	53364,34	47,79	< 0,0001
C- Reaksiyon Süresi	1739,54	1	1739,54	1,56	0,2257
AB	10548,14	1	10548,14	9,45	0,0058
AC	3187,96	1	3187,96	2,85	0,1059
BC	4843,41	1	4843,41	4,34	0,0497
A ²	949,34	1	949,34	0,85	0,3670
B ²	10899,57	1	10899,57	9,76	0,0051
C ²	51,65	1	51,65	0,046	0,8318
Kalan/Hata	23451,36	21	1116,73		
Uyum Eksikliği	14005,54	5	2801,11	4,47	0,0075
Yalın Hata	9445,83	16	590,36		
Düzeltilmiş Ortalamaların Toplamı	1,169E+005	30			

Tablo 3.22. Alkali H₂O₂ ön arıtım deneylerinde Lipit değişim (tümü) modeline ait istatistiksel analiz sonuçları

Standart Sapma	33,42	R ²	0,7994
Ortalama	17,54	Adj R ²	0,7135
Varyasyon Katsayısı (%)	190,55	Pred R ²	0,4979
Press	58709,4	Adeq Precision	10,619

İnteraksiyon etkileri incelendiğinde; Reaksiyon sıcaklığı*H₂O₂ konsantrasyonu, H₂O₂ konsantrasyonu*Reaksiyon süresine ait p değerleri sırası ile 0,0058, 0,0497 olarak 0,05'ten küçük bulundukları için lipit değişim miktarı üzerinde istatistiksel olarak

etkilerinin anlamlı olduğu, Reaksiyon sıcaklığı*Reaksiyon süresine ikili interaksiyonlarının p değeri 0,1059 olarak 0.05'ten büyük oldukları için modeldeki etkileri önemsizdir. İkinci dereceden etkiler incelendiğinde ise H₂O₂ konsantrasyonu ikincil etkilerinin p değerlerinin 0,0051 olarak 0,05'ten küçük olması nedeni ile istatistiksel olarak lipit değişimi üzerinde etkili olduğu görülmektedir, Reaksiyon sıcaklığı, Reaksiyon süresi ikincil etkilerinin p değerlerinin sırası ile 0,3670, 0,8318 olduğu ve bu p değerlerinin 0,05'ten büyük olmaları nedeni ile istatistiksel olarak lipit değişimi miktarı üzerinde etkili olmadıkları görülmektedir.

Modelde determinasyon katsayısı 0,7994 olarak hesaplanmıştır. R² olarak ifade edilen determinasyon katsayısı açıklanan varyasyonun toplam varyasyona oranı yöntemi ile hesaplanmakta ve yüzde cinsinden modelin tahmin gücünü göstermektedir. Bu modelde hesaplanan R² değerine göre; modelde kullanılan değişkenlere karşılık elde edilecek lipit cevaplarının %79,94'inin bu model ile açıklanabileceği görülmektedir. Modelde düzeltilmiş R² değeri 0.7135 olarak bulunmuştur. R² ve düzeltilmiş R² terimleri arasında büyük bir fark olmaması modeldeki terimlerin yeterli olduğunu göstermektedir.

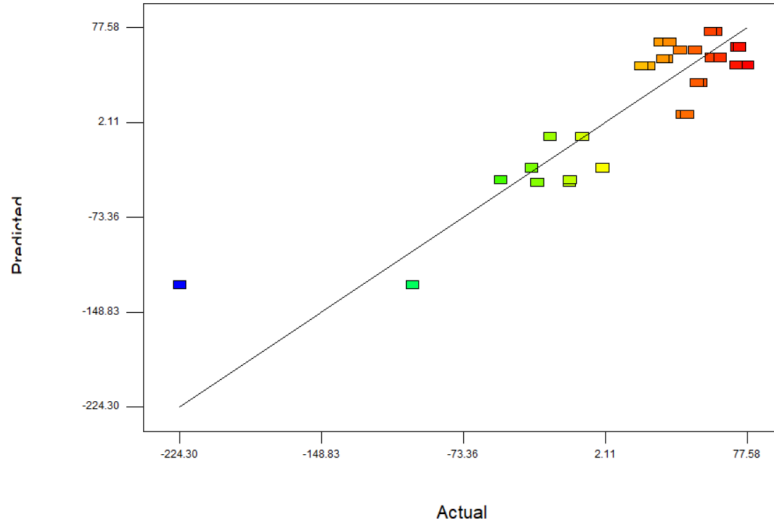
Alkali H₂O₂ modelinde uyum eksikliğine ait p değeri 0,0075 olarak hesaplanmıştır ve bu değer 0,1'den küçük olması modelde uyum eksikliği olduğunu göstermektedir. Uyum eksikliğinin önemli olması, modelin gözlenen tekrarlayan varyasyondaki verilere uymadığını göstermektedir (Stat-Ease 2017).

Design Expert Trial 7.1.5 programı tarafından lipit değişimi miktarı için önerilen quadratic modelin gerçek değerli regresyon denklemi Eşitlik 3.7'de verilmiştir.

$$\begin{aligned} \% \text{ Lipit değişimi} = & -24.98070 + 0.31093 * \text{Sıcaklık} + 72.84988 * \text{H}_2\text{O}_2 - 7.82633 * \text{Süre} + 0.57058 * \\ & \text{Sıcaklık} * \text{H}_2\text{O}_2 + 0.23526 * \text{Sıcaklık} * \text{Süre} - 5.79955 * \text{H}_2\text{O}_2 * \text{Süre} - 0.014991 * \text{Sıcaklık}^2 - 20.31829 \\ & * \text{H}_2\text{O}_2^2 + 0.78677 * \text{Süre}^2 \dots\dots\dots \text{(Eşitlik 3.7)} \end{aligned}$$

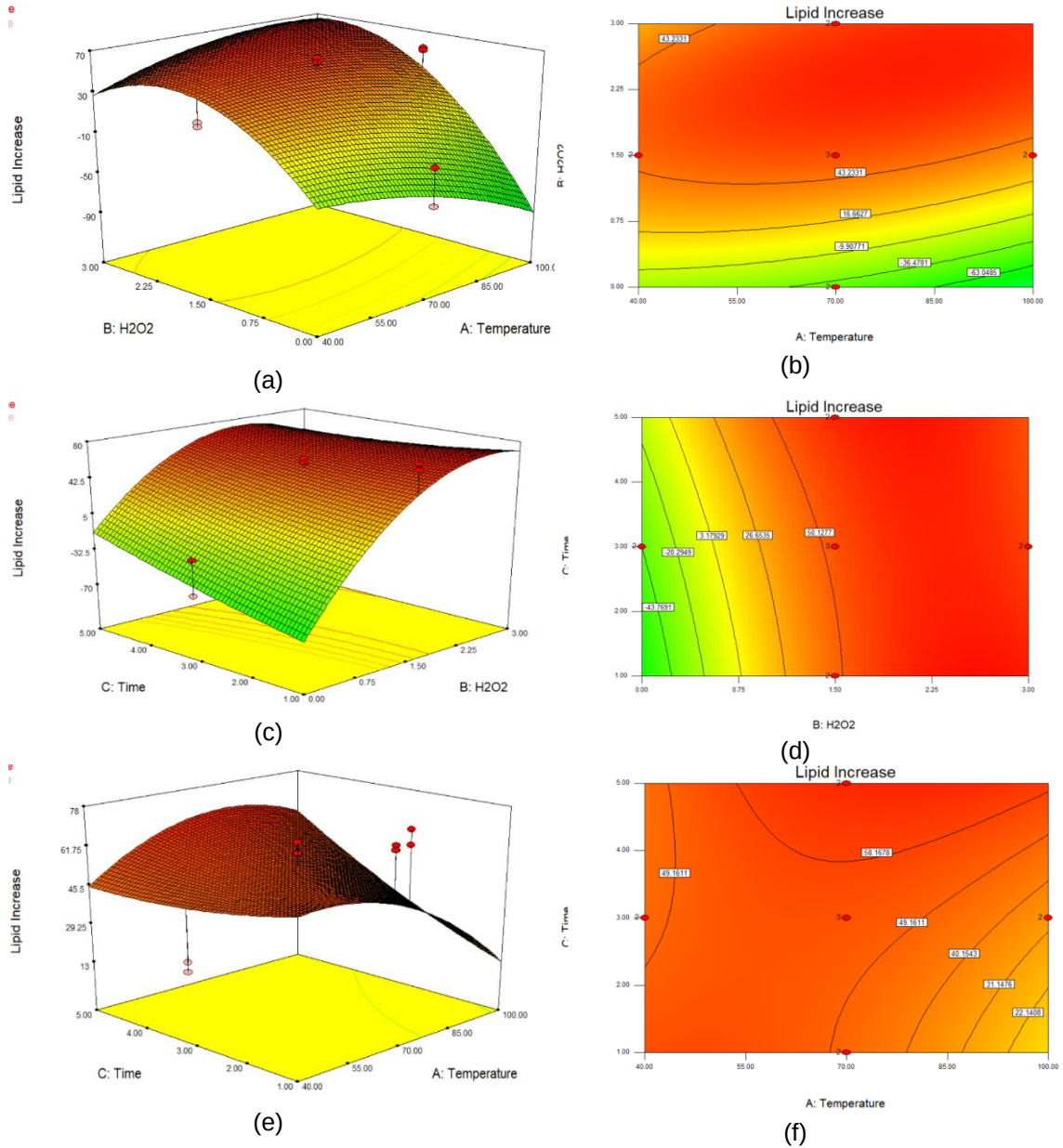
Model regresyon denklemi ile elde edilen teorik sonuçların deneysel sonuçlara karşı dağılımı Şekil 3.33'de verilmiştir. Lipit değişim miktarına ait gözlenen değerler Şekil 3.33'den görüleceği üzere lineer doğrunun etrafında ve özellikle orta bölgede dağılım göstermektedir. Bu noktaların tahmin edilen doğrudan uzaklıklarının az olmasından dolayı model veriler ile uyumludur. Modelin, bağımsız değişken değerleri olan Reaksiyon sıcaklığı, H₂O₂ konsantrasyonu, Reaksiyon süresi değişkenlerinin çKOİ miktarına olan interaksiyon etkilerinin ifade edildiği cevap yüzey grafikleri (CYG) ve kontur grafikleri (KG) Şekil 3.34'de verilmiştir.

Şekil 3.34 (a) ve (b)' de çKOİ miktarının, reaksiyon sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$) ve H_2O_2 konsantrasyonunun (%) %lipit miktarı üzerindeki etkisine ait CYG ve KG verilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı sabit tutulduğunda H_2O_2 konsantrasyonunun artırılması ile lipit değişiminde belirli miktarda artış olmasına rağmen, H_2O_2 konsantrasyonunun %2,25'ten sonra artırılması ile lipit artışında azalma gözlenmiştir. Şekil 3.24 (b)'deki kontur grafiği incelendiğinde maksimum %lipit miktarının %63 değeri ile 100°C reaksiyon sıcaklığı ve %0 H_2O_2 konsantrasyonunun olduğu ön arıtma koşullarında gözlemlendiği tespit edilmiştir.



Şekil 3.33. Alkali H_2O_2 ön arıtım deneylerinde Lipit değişim (tümü) teorik olarak hesaplanan sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı

Şekil 3.24 (c) ve (d)'de H_2O_2 konsantrasyonunun (%) ve reaksiyon süresi (saat) %lipit miktarı üzerindeki etkisine ait cevap yüzey grafiği ve kontur grafiği verilmiştir. H_2O_2 konsantrasyonunun sabit tutulması ve reaksiyon süresinin artırılması ile %lipit değişiminde ciddi bir değişim gözlenmemiştir. Reaksiyon süresinin sabit tutularak H_2O_2 konsantrasyonunun artırılmasına paralel lipit değişiminde artış gözlenmiştir. Şekil 3.24 (d)'deki kontur grafiği incelendiğinde maksimum %lipit miktarının %50,1 değeri ile %1,5 H_2O_2 konsantrasyonu ve 3 saat reaksiyon süresinde olduğu ön arıtma koşullarında gözlemlendiği tespit edilmiştir.



Şekil 3.34. Alkali H₂O₂ ön artırım deneylerinde Lipit artış (tümü) CYG ve KG; a) Sıcaklık (°C) ve H₂O₂ konsantrasyonu (%) CYG; b) Sıcaklık (°C) ve H₂O₂ konsantrasyonu (%) KG; c) H₂O₂ konsantrasyonu (%) ve reaksiyon süresi CYG; d) H₂O₂ konsantrasyonu (%) ve reaksiyon süresi KG; e) Sıcaklık (°C) ve reaksiyon süresi (saat) CYG; f) Sıcaklık (°C) ve reaksiyon süresi (saat) KG

Şekil 3.24 (e)'de lipit değişimi miktarının reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi ile değişimini açıklayan cevap yüzey grafiği verilmiştir. Düşük reaksiyon sıcaklığının sabit tutularak reaksiyon süresinin artırılması ile %lipit değişiminin fazlaca değişmediği, 85 °C ve üzeri reaksiyon sıcaklığında ise süre artırımının %lipit artmasına neden olduğu gözlenmiştir. Şekil 3.24 (f)'deki kontur grafiği incelendiğinde ise maksimum %lipit

miktarının %58,2 ile 70°C reaksiyon sıcaklığı ve 3 saat reaksiyon süresi uygulanan ön arıtma koşullarında gözlenmiştir.

Lipit değişim modeli genel olarak değerlendirildiğinde reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi parametrelerinin tekil etkilerinin %lipit miktarı üzerinde önemli bir etkisi olmadığı, bununla birlikte H₂O₂ konsantrasyonundaki artışın lipit değişimini arttırdığı tespit edilmiştir. Maksimum %lipit miktarına ulaşmak için düşük reaksiyon süresi ve yüksek H₂O₂ konsantrasyonunun bütünleşik etkilerinin kullanılması gerekmektedir.

Tablo 3.23. Alkali H₂O₂ ön arıtım deneylerinde Lipit değişim (ort.) modeline ait ANOVA testi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model	45809,23	9	5089,91	3,65	0,084
A- Reaksiyon Sıcaklığı	460,4	1	460,4	0,33	0,5906
B- H ₂ O ₂ Konsantrasyonu	26682,67	1	26682,67	19,12	0,0072
C- Reaksiyon Süresi	869,77	1	869,77	0,62	0,4656
AB	5274,07	1	5274,07	3,78	0,1095
AC	1593,98	1	1593,98	1,14	0,3340
BC	2421,7	1	2421,7	1,74	0,2449
A ²	442,64	1	442,64	0,32	0,5976
B ²	5287,15	1	5287,15	3,79	0,1092
C ²	31,84	1	31,84	0,023	0,8858
Kalan/Hata	6977,14	5	1395,43		
Düzeltilmiş Ortalamaların Toplamı	52736,38	14			

Tablo 3.24. Alkali H₂O₂ ön arıtım deneylerinde Lipit değişim (ort.) modeline ait istatistiksel analiz sonuçları

Standart Sapma	37,36	R ²	0,8678
Ortalama	16,11	Adj R ²	0,6299
Varyasyon Katsayısı (%)	231,90	Pred R ²	-1,1257
Press	1,22E+005	Adeq Precision	6,608

Design Expert® 7.1.5 programı alkali H₂O₂ ön arıtma prosesi ile muamele edilen numuneden lipit değişiminin tahmin edilmesi için modified model önermiştir. Bununla birlikte, model tahmin gücünü artırmak amacıyla model tahmin gücünü azaltan değişkenlerin çıkarıldığı modifiye bir model kullanılmıştır. Bağımlı değişken %lipit için

kurulan modelin R^2 değeri 0,8678 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen modelin p değerinin 0,084 olarak bulunmasından dolayı %99,916 güven aralığında modelin istatistiksel olarak anlamlı olduğu tespit edilmiştir. çKOİ miktarı üzerinde, alkali H_2O_2 ön arıtma prosesinde kullanılan değişkenlerin etkileri incelendiğinde; reaksiyon sıcaklığı, H_2O_2 konsantrasyonu, reaksiyon süresi değişkenlerine ait p değerlerinin sırası ile 0,5906, 0,0072 ve 0,4656 olarak hesaplandığı görülmektedir. Bu değerlere göre üç değişkenden H_2O_2 konsantrasyonu miktarı üzerine olan etkileri; p değerlerinin 0,05'den küçük olmasından dolayı istatistiksel olarak anlamlı belirlenmiştir.

İnteraksiyon etkileri incelendiğinde; Reaksiyon sıcaklığı* H_2O_2 konsantrasyonu, H_2O_2 konsantrasyonu*Reaksiyon süresine ait p değerleri sırası ile 0,1095, 0,3340, ve 0,2449 olarak 0,05'ten büyük bulundukları için %lipit üretim miktarı üzerinde istatistiksel olarak etkileri önemsizdir. İkinci dereceden etkiler incelendiğinde ise üç değişkenin ikincil etkilerinin p değerlerinin 0,05'ten büyük olması nedeni ile istatistiksel olarak lipit değişimi üzerinde etkili olmadıkları görülmektedir.

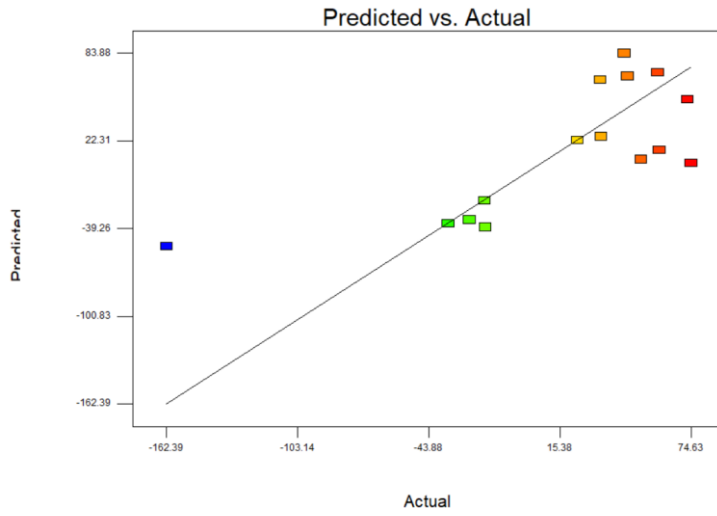
Modelde determinasyon katsayısı 0,8678 olarak hesaplanmıştır. R^2 olarak ifade edilen determinasyon katsayısı açıklanan varyasyonun toplam varyasyona oranı yöntemi ile hesaplanmakta ve yüzde cinsinden modelin tahmin gücünü göstermektedir. Bu modelde hesaplanan R^2 değerine göre; modelde kullanılan değişkenlere karşılık elde edilecek çKOİ cevaplarının %86,78'inin bu model ile açıklanabileceği görülmektedir. Modelde düzeltilmiş R^2 değeri 0.6299 olarak bulunmuştur. R^2 ve düzeltilmiş R^2 terimleri arasında büyük bir fark olmaması modeldeki terimlerin yeterli olduğunu göstermektedir.

Alkali H_2O_2 modelinde uyum eksikliğine ait p değeri 0,084 olarak hesaplanmıştır ve bu değer 0,1'den küçük olması modelde uyum eksikliği olduğunu göstermektedir. Uyum eksikliğinin önemli olması, modelin gözlenen tekrarlayan varyasyondaki verilere uymadığını göstermektedir (Stat-Ease 2017).

Design Expert Trial 7.1.5 programı tarafından çKOİ miktarı için önerilen quadratic modelin gerçek değerli regresyon denklemi Eşitlik 3.8'de verilmiştir.

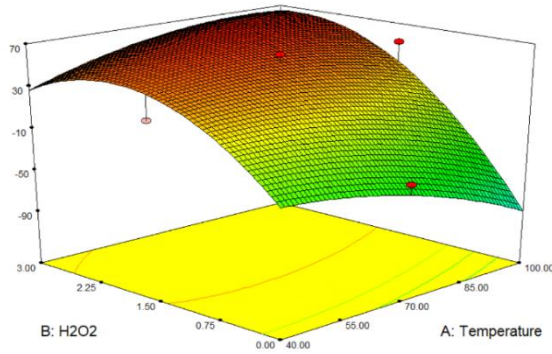
$$\begin{aligned} \% \text{ Lipit değişimi} = & -22.71496 + 0.25310 * \text{Sıcaklık} + 72.35418 * \text{H}_2\text{O}_2 - 8.38399 * \text{Süre} + 0.57058 \\ & * \text{Sıcaklık} * \text{H}_2\text{O}_2 + 0.23526 * \text{Sıcaklık} * \text{Süre} - 5.79955 * \text{H}_2\text{O}_2 * \text{Süre} - 0.014578 * \text{Sıcaklık}^2 - \\ & 20.15306 * \text{H}_2\text{O}_2^2 + 0.87972 * \text{Süre}^2 \dots\dots\dots(\text{Eşitlik 3.8}) \end{aligned}$$

Model regresyon denklemi ile elde edilen teorik sonuçların deneysel sonuçlara karşı dağılımı Şekil 3.35’de verilmiştir. çKOİ miktarına ait gözlenen değerler Şekil 3.35’den görüleceği üzere lineer doğrunun etrafında ve özellikle orta bölgede dağılım göstermektedir. Bu noktaların tahmin edilen doğrudan uzaklıklarının az olmasından dolayı model veriler ile uyumludur. Modelin, bağımsız değişken değerleri olan Reaksiyon sıcaklığı, H_2O_2 konsantrasyonu, Reaksiyon süresi değişkenlerinin çKOİ miktarına olan interaksiyon etkilerinin ifade edildiği cevap yüzey grafikleri (CYG) ve kontur grafikleri (KG) Şekil 3.36’da verilmiştir.

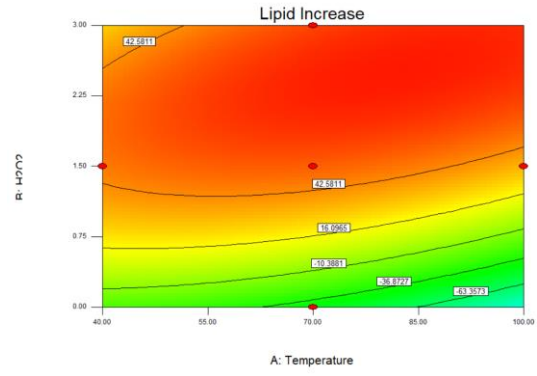


Şekil 3.35. Alkali H_2O_2 ön arıtım deneylerinde Lipit değişim (ort.) teorik olarak hesaplanan sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı

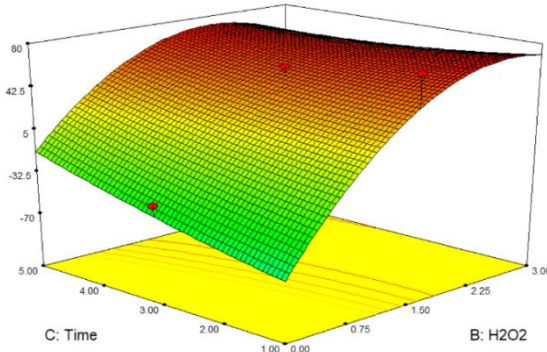
Şekil 3.36 (a) ve (b)’ de reaksiyon sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$) ve H_2O_2 konsantrasyonunun (%) lipit miktarı üzerindeki etkisine ait CYG ve KG verilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı sabit tutulduğunda H_2O_2 konsantrasyonunun arttırılması ile lipit değişiminde belirli miktarda önce artış olmasına sonra azalma rağmen, H_2O_2 konsantrasyonunun sabit tutulmasında reaksiyon sıcaklığının arttırılması ile lipit değişiminde azalma gözlenmiştir. Şekil 3.36 (b)’deki kontur grafiği incelendiğinde maksimum lipit miktarının %43 değeri ile 40°C reaksiyon sıcaklığı ve %3 H_2O_2 konsantrasyonunun olduğu ön arıtma koşullarında gözlemlendiği tespit edilmiştir.



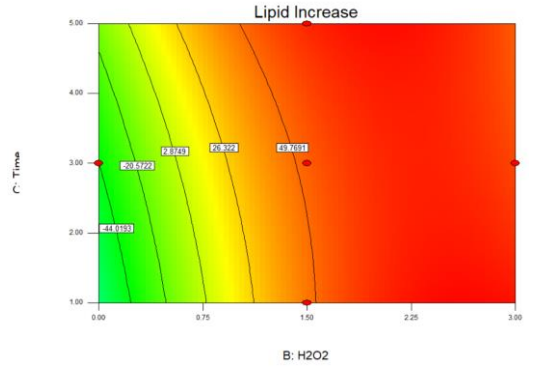
(a)



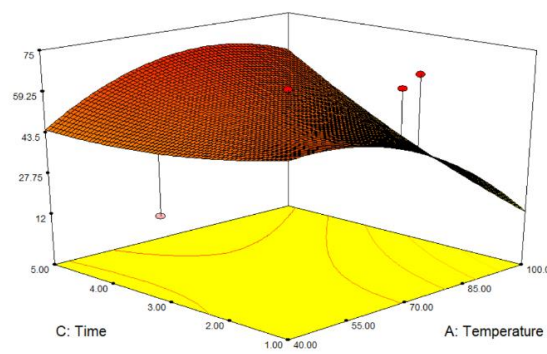
(b)



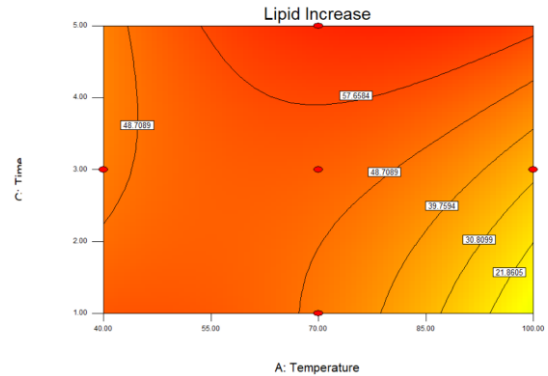
(c)



(d)



(e)



(f)

Şekil 3.36. Alkali H_2O_2 ön arıtım deneylerinde Lipit değişim (ort.) CYG ve KG; a) Sıcaklık ($^{\circ}C$) ve H_2O_2 konsantrasyonu (%) CYG; b) Sıcaklık ($^{\circ}C$) ve H_2O_2 konsantrasyonu (%) KG; c) H_2O_2 konsantrasyonu (%) ve reaksiyon süresi CYG; d) H_2O_2 konsantrasyonu (%) ve reaksiyon süresi KG; e) Sıcaklık ($^{\circ}C$) ve reaksiyon süresi (saat) CYG; f) Sıcaklık ($^{\circ}C$) ve reaksiyon süresi (saat) KG

Şekil 3.36 (c) ve (d)'de H_2O_2 konsantrasyonunun (%) ve reaksiyon süresi (saat) %lipit miktarı üzerindeki etkisine ait CYG ve KG verilmiştir. H_2O_2 konsantrasyonunun sabit tutulması ve reaksiyon süresinin artırılması ile %lipit miktarı küçük de olsa artma eğiliminde, reaksiyon süresinin sabit tutulması durumunda H_2O_2 konsantrasyonunun artmasına paralel %lipit miktarında ciddi bir artış gözlenmiştir. Şekil 3.36 (d)'deki kontur grafiği incelendiğinde maksimum %lipit miktarının % 49,8 değeri ile %1,5 H_2O_2

konsantrasyonu ve 3 saat reaksiyon süresinde olduğu ön arıtma koşullarında gözlemlendiği tespit edilmiştir.

Şekil 3.36 (e)'de %çKOİ miktarının reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi ile değişimini açıklayan CYG ve KG verilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının sabit tutularak reaksiyon süresinin artırılması ile çKOİ önce azalış ardından artış eğilimi gözlenmiştir. Şekil 3.36 (f)'deki kontur grafiği incelendiğinde ise maksimum %lipit miktarının %57,6 ile 70°C reaksiyon sıcaklığı ve 4 saat reaksiyon süresi uygulanan ön arıtma koşullarında gözlenmiştir.

çKOİ modeli genel olarak değerlendirildiğinde reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi parametrelerinin tekil etkilerinin lipit değişimi üzerinde önemli bir etkisi olmadığı, bununla birlikte H₂O₂ konsantrasyonundaki artışın lipit değişimini arttırdığı tespit edilmiştir. Maksimum çKOİ konsantrasyonuna ulaşmak için yüksek reaksiyon süresi ve H₂O₂ konsantrasyonunun bütünleşik etkilerinin kullanılması gerekmektedir.

3.2.1.3.5. BMP için MKT model sonuçları

Merkezi kompozit tasarım tarafından önerilen deneylerden elde edilen ortalama BMP tüm verileri (31 adet) ardından ortalama değerleri (15 adet) hesaplanarak kullanılmıştır. Design Expert Trial 7.1.5 programına aktarılan veriler istatistiksel analizler ile değerlendirilmiştir. BMP modellenmesi için kullanılan veriler Tablo 3.7 ve 3.8'de verilmiştir. BMP modeli ANOVA testi sonuçları Tablo 3.25 ve 3.27'de istatistiksel analiz sonuçları ise Tablo 3.26 ve 3.28'de sunulmuştur.

Design Expert® 7.1.5 programı alkali H₂O₂ ön arıtma prosesi ile muamele edilen numuneden BMP miktarının tahmin edilmesi için verilerin tersi alınarak istatistiksel olarak önemsiz olan terimlerin regresyon denkleminde çıkarıldığı modifiye bir model kullanılmıştır. Bununla birlikte, model tahmin gücünü artırmak amacıyla model tahmin gücünü azaltan değişkenlerin çıkarıldığı modifiye bir model kullanılmıştır. Bağımlı değişken BMP için kurulan modelin R² değeri 0,3605 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen modelin Prob>F değeri 0,05'den küçük olduğunda model ve model değişkenleri önemlidir (Design Expert User Guide, 2001). Önerilen modifiye model (Eşitlik 3.9) için gerçekleştirilen ANOVA testi sonucunda model için p değeri 0.0065 olarak önemli bulunmuştur. Ayrıca, BMP miktarının modellenmesinde B (Reaksiyon Sıcaklığı) ve C

(H₂O₂ Konsantrasyonu) önemli model terimleridir. BMP miktarı üzerinde, alkali H₂O₂ ön arıtma prosesinde kullanılan değişkenlerin etkileri incelendiğinde; reaksiyon sıcaklığı, H₂O₂ konsantrasyonu değişkenlerine ait p değerlerinin sırası ile 0,0134, 0,5195 olarak hesaplandığı görülmektedir. Bu değerlere göre reaksiyon sıcaklığı değişkenin BMP miktarı üzerine olan etkisi; p değerinin 0,05'den küçük olmasından dolayı istatistiksel olarak anlamlı olduğu, H₂O₂ konsantrasyonu değişkenine ait p değerinin ise 0,05'ten büyük olması nedeniyle anlamlı olmadığı belirlenmiştir.

Tablo 3.25. Alkali H₂O₂ ön arıtım deneylerinde BMP (tümü) modeline ait ANOVA testi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model	2,001E-006	3	6,669E-007	5,07	0,0065
A- Reaksiyon Sıcaklığı	9,206E-007	1	9,206E-007	7,00	0,0134
B- H ₂ O ₂ Konsantrasyonu	5,599E-008	1	5,599E-008	0,43	0,5195
AB	1,024E-006	1	1,024E-006	7,79	0,0095
Kalan/Hata	3,549E-006	27	1,315E-007		
Uyum Eksikliği	1,881E-006	11	1,710E-007	1,64	0,1788
Yalın Hata	1,668E-006	16	1,043E-007		
Düzeltilmiş Ortalamaların Toplamı	5,50E-006	30			

Tablo 3.26. Alkali H₂O₂ ön arıtım deneylerinde BMP (tümü) modeline ait istatistiksel analiz sonuçları

Standart Sapma	3,626E-004	R ²	0,3605
Ortalama	3,835E-003	Adj R ²	0,2894
Varyasyon Katsayısı (%)	9,46	Pred R ²	0,1355
Press	4,798E-006	Adeq Precision	7,18

İnteraksiyon etkileri incelendiğinde; Reaksiyon sıcaklığı*H₂O₂ konsantrasyonuna ait p değeri 0,0095 olarak 0,05'ten küçük bulunduğu için BMP üretim miktarı üzerinde istatistiksel olarak etkilerinin anlamlı olduğu görülmektedir.

Modelde determinasyon katsayısı 0,3605 olarak hesaplanmıştır. R² olarak ifade edilen determinasyon katsayısı açıklanan varyasyonun toplam varyasyona oranı yöntemi ile hesaplanmakta ve yüzde cinsinden modelin tahmin gücünü göstermektedir. Bu modelde

hesaplanan R^2 değerine göre; modelde kullanılan değişkenlere karşılık elde edilecek BMP cevaplarının %36,05'inin bu model ile açıklanabileceği görülmektedir. Modelde düzeltilmiş R^2 değeri 0.2894 olarak bulunmuştur. R^2 ve düzeltilmiş R^2 terimleri arasında büyük bir fark olmaması modeldeki terimlerin yeterli olduğunu göstermektedir. Elde edilen R^2 değeri genel olarak düşük bir değerdir.

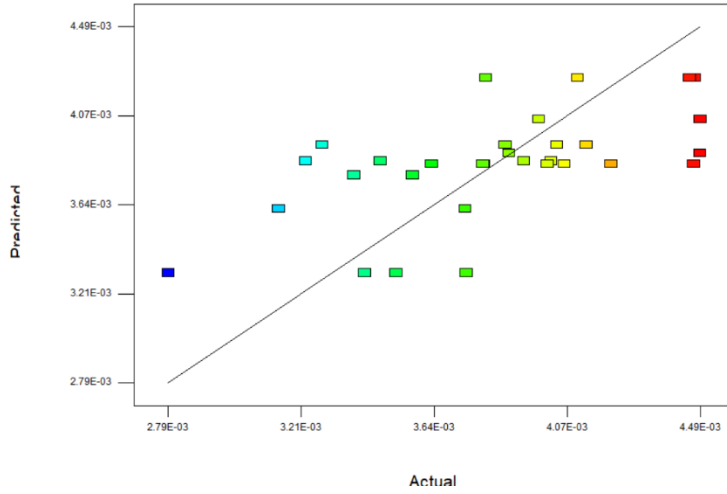
Alkali H_2O_2 modelinde uyum eksikliğine ait p değeri 0,0065 olarak hesaplanmıştır ve bu değer 0,1'den küçük olması modelde uyum eksikliği olduğunu göstermektedir. Uyum eksikliğinin önemli olması, modelin gözlenen tekrarlayan varyasyondaki verilere uymadığını göstermektedir (Stat-Ease 2017).

Design Expert Trial 7.1.5 programı tarafından BMPİ miktarı için önerilen quadratic modelin gerçek değerli regresyon denklemi Eşitlik 3.9'de verilmiştir.

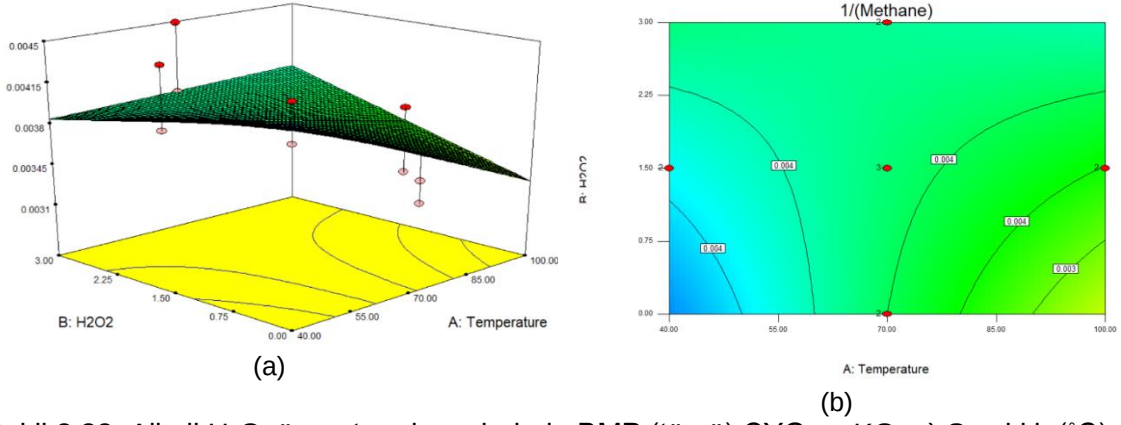
$$1/(\text{Metan}) = + 4.87270E-003 - 1.55848E-005 * \text{Sıcaklık} - 3.58274E-004 * H_2O_2 + 5.62211E-006 * \text{Sıcaklık} * H_2O_2 \dots\dots\dots(\text{Eşitlik 3.9})$$

Model regresyon denklemi ile elde edilen teorik sonuçların deneysel sonuçlara karşı dağılımı Şekil 3.37'de verilmiştir. çKOİ miktarına ait gözlenen değerler Şekil 3.37'den görüleceği üzere lineer doğrunun etrafında ve özellikle orta bölgede dağılım göstermektedir. Bu noktaların tahmin edilen doğrudan uzaklıklarının az olmasından dolayı model veriler ile uyumludur. Modelin, bağımsız değişken değerleri olan Reaksiyon sıcaklığı, H_2O_2 konsantrasyonu, Reaksiyon süresi değişkenlerinin çKOİ miktarına olan interaksiyon etkilerinin ifade edildiği cevap yüzey grafikleri (CYG) ve kontur grafikleri (KG) Şekil 3.38'de verilmiştir.

Şekil 3.38 (a) ve (b)' de reaksiyon sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$) ve H_2O_2 konsantrasyonunun (%) BMP miktarı üzerindeki etkisine ait CYG ve KG verilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı ve H_2O_2 konsantrasyonunun artırılması ile BMP miktarında değişim olmadığı bununla birlikte, 100°C reaksiyon sıcaklığı ve %3 H_2O_2 konsantrasyonunda artırılması ile BMP artışı gözlenmiştir. Şekil 3.38 (d)'deki kontur grafiği incelendiğinde maksimum BMP miktarının 333 (mL CH_4/g UKM) değeri ile 100°C reaksiyon sıcaklığı ve %3 H_2O_2 konsantrasyonunun olduğu ön arıtma koşullarında gözlemlendiği tespit edilmiştir.



Şekil 3.37. Alkali H_2O_2 ön arıtım deneylerinde BMP (tümü) teorik olarak hesaplanan sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı



Şekil 3.38. Alkali H_2O_2 ön arıtım deneylerinde BMP (tümü) CYG ve KG; a) Sıcaklık ($^{\circ}C$) ve H_2O_2 konsantrasyonu (%) CYG; b) Sıcaklık ($^{\circ}C$) ve H_2O_2 konsantrasyonu (%) KG

BMP modeli genel olarak değerlendirildiğinde reaksiyon sıcaklığı, H_2O_2 konsantrasyonunu ve reaksiyon süresi parametrelerinin tekil etkilerinin BMP miktarı üzerinde önemli bir etkisi olmadığı tespit edilmiştir. Maksimum BMP miktarına ulaşmak için yüksek reaksiyon sıcaklığı ve H_2O_2 konsantrasyonunun bütünleşik etkilerinin kullanılması gerekmektedir.

Design Expert® 7.1.5 programı alkali H_2O_2 ön arıtma prosesi ile muamele edilen numuneden BMP miktarının tahmin edilmesi için 2FI model önermiştir. Bununla birlikte, model tahmin gücünü artırmak amacıyla model tahmin gücünü azaltan değişkenlerin çıkarıldığı modifiye bir model kullanılmıştır. Bağımlı değişken BMP için kurulan modelin R^2 değeri 0,5683 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen modelin p değerinin 0,2258 olarak bulunmasından modelin istatistiksel olarak anlamlı olmadığı tespit edilmiştir. BMP miktarı

üzerinde, alkali H_2O_2 ön arıtma prosesinde kullanılan değişkenlerin etkileri incelendiğinde; reaksiyon sıcaklığı, H_2O_2 konsantrasyonu, reaksiyon süresi değişkenlerine ait p değerlerinin sırası ile 0,0670, 0,5285 ve 0,6278 olarak hesaplandığı görülmektedir. Bu değerlere göre üç değişkenin BMP miktarı üzerine olan etkileri; p değerlerinin 0,05'den büyük olmasından dolayı istatistiksel olarak anlamlı olmadığı belirlenmiştir.

Tablo 3.27. Alkali H_2O_2 ön arıtım deneylerinde BMP (ort.) modeline ait ANOVA testi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model	5707,29	6	951,21	1,76	0,2258
A- Reaksiyon Sıcaklığı	2430,48	1	2430,48	4,49	0,0670
B- H_2O_2 Konsantrasyonu	26682,67	1	26682,67	11,85	0,5285
C- Reaksiyon Süresi	869,77	1	869,77	0,39	0,5470
AB	2752,82	1	2752,82	5,08	0,0542
AC	23,12	1	23,12	0,043	0,8415
BC	128	1	128	0,24	0,64
Kalan/Hata	434,87	8	541,86		
Düzeltilmiş Ortalamaların Toplamı	10042,16	14			

Tablo 3.28. Alkali H_2O_2 ön arıtım deneylerinde BMP (ort.) modeline ait istatistiksel analiz sonuçları

Standart Sapma	23,28	R^2	0,5683
Ortalama	264,21	Adj R^2	0,2446
Varyasyon Katsayısı (%)	8,81	Pred R^2	-2,7840
Press	37999,34	Adeq Precision	4,508

İnteraksiyon etkileri incelendiğinde; Reaksiyon sıcaklığı* H_2O_2 konsantrasyonu, H_2O_2 konsantrasyonu*Reaksiyon süresi, Reaksiyon sıcaklığı*Reaksiyon süresine ait p değerleri sırası ile 0,0542, 0,8415 ve 0,6400 olarak 0,05'ten büyük bulundukları için BMP üretim miktarı üzerinde istatistiksel olarak etkilerinin anlamlı olmadığı belirlenmiştir.

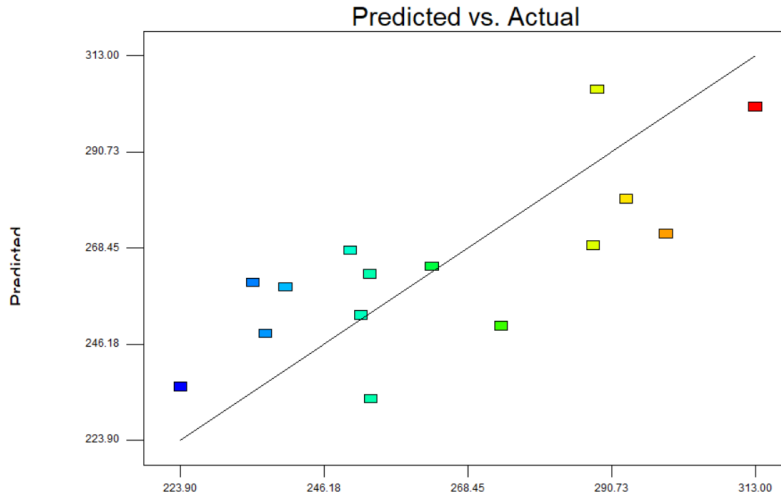
Modelde determinasyon katsayısı 0,5683 olarak hesaplanmıştır. R^2 olarak ifade edilen determinasyon katsayısı açıklanan varyasyonun toplam varyasyona oranı yöntemi ile hesaplanmakta ve yüzde cinsinden modelin tahmin gücünü göstermektedir. Bu modelde hesaplanan R^2 değerine göre; modelde kullanılan değişkenlere karşılık elde edilecek çKOİ cevaplarının %56,83'inin bu model ile açıklanabileceği görülmektedir. Modelde düzeltilmiş R^2 değeri 0.2446 olarak bulunmuştur. R^2 ve düzeltilmiş R^2 terimleri arasında büyük bir fark olması modeldeki terimlerin yeterli olmadığını göstermektedir.

Alkali H_2O_2 modelinde uyum eksikliğine ait p değeri < 0,0001 olarak hesaplanmıştır ve bu değerin 0,1'den küçük olması modelde uyum eksikliği olduğunu göstermektedir. Uyum eksikliğinin önemli olması, modelin gözlenen tekrarlayan varyasyondaki verilere uymadığını göstermektedir (Stat-Ease 2017).

Design Expert Trial 7.1.5 programı tarafından çKOİ miktarı için önerilen quadratic modelin gerçek değerli regresyon denklemi Eşitlik 3.10'da verilmiştir.

$$\text{Metan} = +194.91833 + 1.05300 * \text{Sıcaklık} + 29.62222 * H_2O_2 - 1.83833 * \text{Süre} - 0.41222 * \text{Sıcaklık} * H_2O_2 + 0.028333 * \text{Sıcaklık} * \text{Süre} - 1.33333 * H_2O_2 * \text{Süre} \dots\dots\dots (\text{Eşitlik 3.10})$$

Model regresyon denklemi ile elde edilen teorik sonuçların deneysel sonuçlara karşı dağılımı Şekil 3.39'da verilmiştir. çKOİ miktarına ait gözlenen değerler Şekil 3.39'dan görüleceği üzere lineer doğrunun etrafında ve özellikle orta bölgede dağılım göstermektedir. Bu noktaların tahmin edilen doğrudan uzaklıklarının az olmasından dolayı model veriler ile uyumludur. Modelin, bağımsız değişken değerleri olan Reaksiyon sıcaklığı, H_2O_2 konsantrasyonu, Reaksiyon süresi değişkenlerinin BMP miktarına olan interaksiyon etkilerinin ifade edildiği cevap yüzey grafikleri (CYG) ve kontur grafikleri (KG) Şekil 3.40'da verilmiştir.

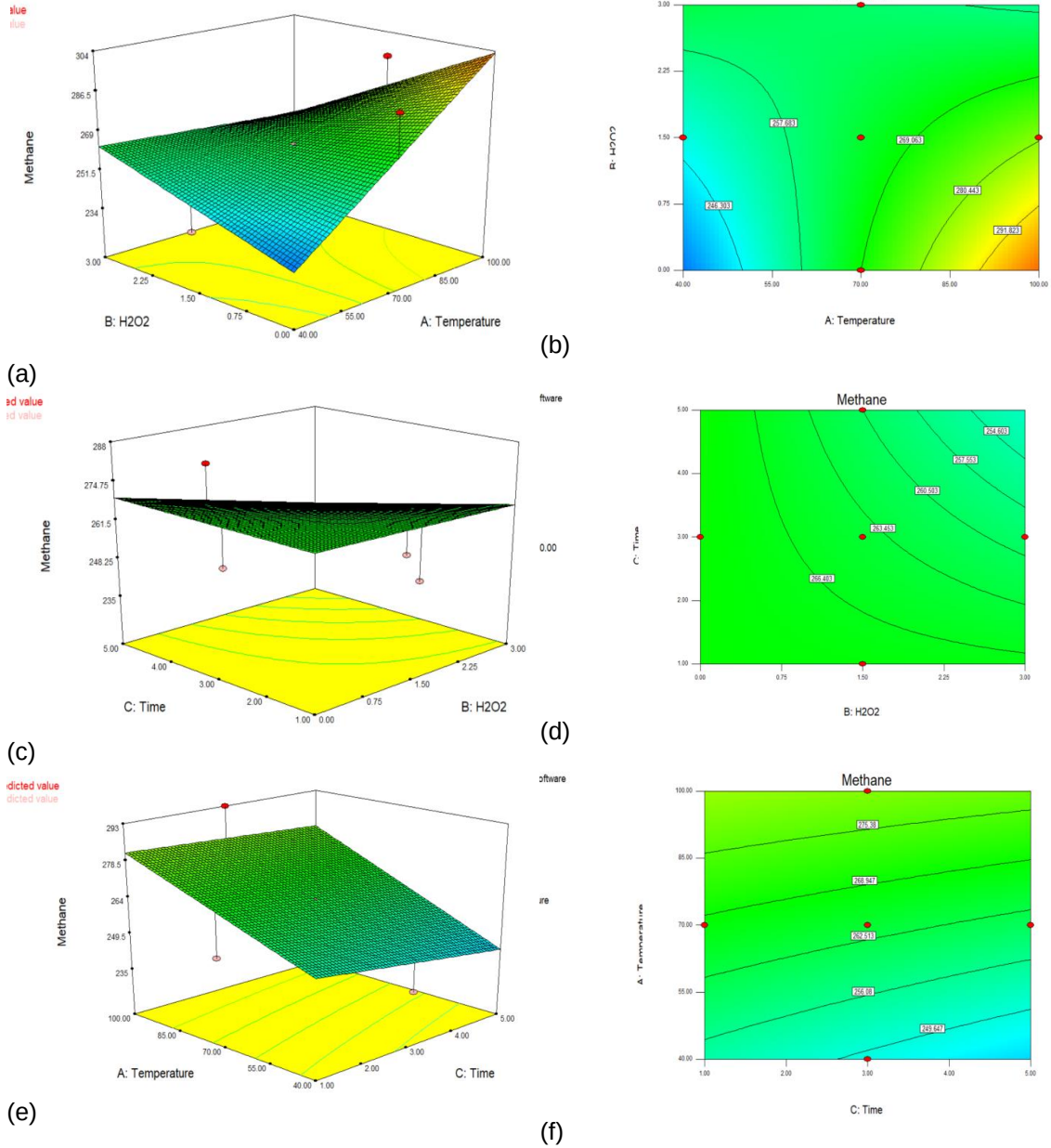


Şekil 3.39. Alkali H_2O_2 ön arıtım deneylerinde BMP (ort.) ait teorik olarak hesaplanan sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı

Şekil 3.40 (a) ve (b)'de reaksiyon sıcaklığı ($^{\circ}C$) ve H_2O_2 konsantrasyonunun BMP miktarı üzerindeki etkisine ait CYG ve KG verilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı veya H_2O_2 konsantrasyonunun sabit tutulması durumunda BMP değişimde belirli yönelim olmadığı gözlenmiştir. Şekil 3.40 (b)'deki kontur grafiği incelendiğinde maksimum BMP miktarının 303 ml CH_4/g UKM değeri ile $100^{\circ}C$ reaksiyon sıcaklığı ve %0 H_2O_2 konsantrasyonunun olduğu ön arıtma koşullarında gözlemlendiği tespit edilmiştir.

Şekil 3.40 (c) ve (d)'de H_2O_2 konsantrasyonunun (%) ve reaksiyon süresi (saat) BMP miktarı üzerindeki etkisine ait CYG ve KG verilmiştir. H_2O_2 konsantrasyonunun sabit tutulması ve reaksiyon süresinin artırılması ile ya da reaksiyon süresinin sabit tutulması durumunda H_2O_2 konsantrasyonunun artmasına paralel BMP miktarında ciddi bir artış gözlenmemiştir. Şekil 3.40 (d)'deki kontur grafiği incelendiğinde maksimum BMP miktarının 266 ml CH_4/g UKM değeri ile %1,5 H_2O_2 konsantrasyonu ve 2,5 saat reaksiyon süresinde olduğu ön arıtma koşullarında gözlemlendiği tespit edilmiştir.

Şekil 3.40 (e)'de BMP miktarının reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi ile değişimini açıklayan CYG ve KG verilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının sabit tutularak reaksiyon süresinin artırılması ile azalış eğilimi gözlenmiştir. Şekil 3.28 (f)'deki kontur grafiği incelendiğinde ise maksimum BMP miktarının 275 ml CH_4/g UKM ile $85^{\circ}C$ reaksiyon sıcaklığı ve 1 saat reaksiyon süresi uygulanan ön arıtma koşullarında gözlenmiştir.



Şekil 3.40. Alkali H₂O₂ ön arıtım deneylerinde BMP (ort.) CYG ve KG; a) Sıcaklık (°C) ve H₂O₂ konsantrasyonu (%) CYG; b) Sıcaklık (°C) ve H₂O₂ konsantrasyonu (%) KG; c) H₂O₂ konsantrasyonu (%) ve reaksiyon süresi CYG; d) H₂O₂ konsantrasyonu (%) ve reaksiyon süresi KG; e) Sıcaklık (°C) ve reaksiyon süresi (saat) CYG; f) Sıcaklık (°C) ve reaksiyon süresi (saat) KG

BMP modeli genel olarak değerlendirildiğinde H₂O₂ konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi parametrelerinin tekil etkilerinin BMP konsantrasyonu üzerinde önemli bir etkisi olmadığı tespit edilmiştir. Maksimum BMP konsantrasyonuna ulaşmak için yüksek reaksiyon süresi ve H₂O₂ konsantrasyonunun bütünleşik etkilerinin kullanılması gerekmektedir.

3.2.1.4. Alkali H₂O₂ Ön Arıtma Prosesinin Optimizasyonu ve Validasyon Sonuçları

Desertifilum tharense mikroalgine uygulanan AHP ön arıtma prosesinin optimizasyonunda elde edilen modeller kullanılmış ve optimizasyon Design Expert® 7.1.5 paket programı kullanılarak yapılmıştır. Optimizasyonda amaç deneysel veriler sonucunda elde edilen model eşitlikleri yardımıyla bağımsız değişkenlerin istenilen cevap şartları doğrultusunda optimum değerlerine ulaşmaktır. Desertifilum tharense mikroalginin AHP ön arıtımında etkili olduğu düşünülen H₂O₂ konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi bağımsız değişkenlerinin, çKOİ, lipid ve BMP miktarlarını değerlendiren farklı optimizasyonlar yapılmıştır.

Optimizasyon işlemi gerçekleştirilirken Design Expert® 7.1.5 programında bağımlı ve bağımsız değişkenler için “Aralıkta Bırak”, “Maksimize Et” veya “Minimize Et” komutlarından birisi kullanılmıştır. “Aralıkta Bırak” komutu için program, modele işlenmiş olan bağımlı ve bağımsız değişken verilerinin maksimum ve minimum değerleri aralığında herhangi bir değer kullanılabileceğini algılamaktadır. Ayrıca “Maksimize Et” ve “Minimize Et” komutları için programda mevcut olan 1-5 aralığında değişen önem seviyesi de optimizasyon işleminde kullanılmıştır. Programda bağımlı ve bağımsız değişkenler için değişik komutlar ve önem seviyeleri denenerek en yüksek tercih oranına (desirability) sahip optimize koşullar arasından seçim yapılmıştır.

Desertifilum tharense mikroalgine AHP ön arıtma uygulanmasının ardından BMP bağımsız değişkeninin optimizasyonunda iki farklı yaklaşım kullanılmıştır. Birinci yaklaşımda minimum maliyet göz önünde bulundurularak; reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve H₂O₂ konsantrasyonu ön arıtma koşullarının hepsi maliyeti arttırdıkları için bu bağımsız değişkenlerin optimizasyon işleminde minimum seviyede tutulmaları gerekmektedir. İkinci yaklaşımda ise maksimum BMP üretilmesi için reaksiyon sıcaklığı maksimize edilmiş, reaksiyon süresi ve H₂O₂ konsantrasyonu minimum seviye aralığında bırakılmıştır. Design Expert® Trial 7.1.5 paket programı ile optimizasyonda birinci yaklaşım olan minimum maliyet için kullanılan koşullar ve program tarafından önerilen sonuçlar Tablo 3.29’da ve ikinci yaklaşım olan maksimum BMP üretimi için kullanılan koşullar ve program tarafından önerilen sonuçlar Tablo 3.30’da verilmiştir.

Tablo 3.29. Alkali H₂O₂ ön arıtım deneylerinde minimum maliyet için kullanılan optimizasyon şartları ve önerilen sonuçlar

Parametre	Optimizasyon Koşulu	Program Tarafından Önerilen Sonuçlar
Reaksiyon sıcaklığı (°C)	Min (+++++)	40
H ₂ O ₂ konsantrasyonu (%)	Aralık	3
Reaksiyon süresi (sa)	Aralık	1
çKOİ değişimi (%)	Aralık	758,8
Lipit (mg lipit/g UKM)	Aralık	0,239
BMP miktarı (mLCH ₄ / gUKM)	Max (+++++)	259,8
Tercih oranı		0,660

Tablo 3.30. Alkali H₂O₂ ön arıtım deneylerinde maksimum BMP üretimi için kullanılan optimizasyon şartları ve önerilen sonuçlar

Parametre	Optimizasyon Koşulu	Program Tarafından Önerilen Sonuçlar
Reaksiyon sıcaklığı (°C)	Max (+++++)	100
H ₂ O ₂ konsantrasyonu (%)	Min (+++++)	1,11
Reaksiyon süresi (saat)	Min (+++++)	1
çKOİ (mg KOİ/g UKM)	Aralık	435,16
Lipit (mg lipit/g UKM)	Max (+++)	0,214
BMP miktarı (mLCH ₄ / gUKM)	Max (+++++)	282,4
Tercih oranı		0,727

Program tarafından önerilen optimum ön arıtma koşullarında validasyon deneyleri yapılmıştır. Validasyon deneyleri ile optimizasyon sonucu program tarafından önerilen değerler ile validasyon deneylerinden elde edilen değerler karşılaştırılmakta ve modellere olan güven tespit edilmektedir. Minimum maliyet ve maksimum BMP üretimi için program tarafından önerilen optimizasyon koşullarında yapılan validasyon deneyleri sonucunda elde edilen ortalama değerler sırasıyla Tablo 3.31 ve Tablo 3.32’de sunulmuştur.

Tablo 3.31. Alkali H₂O₂ ön arıtım deneylerinde minimum maliyet için validasyon deney sonuçları

	çKOİ (mg KOİ/g UKM)	Lipit (mg lipit/g UKM)	BMP Miktarı (mLCH ₄ / gUKM)
Minimum proses maliyetinde maksimum biyogaz üretimi için önerilen koşullarda tahmin edilen değerler	758,8	0,2394	259,5
Validasyon deneyi sonunda ölçülen değerler	785,7	0,166	209,8
Hata yüzdesi (%)	3,42	44,7	19,1

Tablo 3.32. Alkali H₂O₂ ön arıtım deneylerinde maksimum BMP üretimi için validasyon deney sonuçları

	çKOİ (mg KOİ/g UKM)	Lipit (mg lipit/g UKM)	BMP Miktarı (mLCH ₄ / gUKM)
Maksimum biyogaz üretimi için önerilen koşullarda tahmin edilen değerler	435,16	0,214	283
Validasyon deneyi sonunda ölçülen değerler	398,6	0,147	201,6
Hata yüzdesi (%)	9,17	46,3	28,7

3.2.2. Yüksek Basınç ve Sıcaklık Ön Arıtma Deneyleri ve Ön Arıtma Etkinliğinin Belirlenmesi

Mikroalgden biyogaz üretim verimini artırmak için yüksek basınç ve sıcaklık (YBS) önarıtma prosesi uygulanmıştır. Yüksek basınç ve sıcaklık ön arıtma deneyleri 120 mL çalışma hacminde, yüksek basınç ve sıcaklık reaktör sistemi (PARR 5500 Series Compact Reactor – PARR 4848 Reactor Controller) kullanılarak yapılmıştır. Şekil 3.41’de yüksek basınç ve sıcaklık reaktör sistemi verilmiştir.



Şekil 3.41. Yüksek basınç ve sıcaklık ön arıtma reaktör sistemi

Ön arıtma deneylerinde reaktör içerisinde %1.5 katı madde alg içeriğinin sağlanabilmesi için hesaplanan miktarda alg numunesi reaktöre eklenmiş ve reaktör içeriği saf su ile 120 mL’ye tamamlanmıştır. Reaktör içeriğinin başlangıç pH değerleri ölçülmüş ve reaktör deney sistemine yerleştirilmiştir. Reaktör içeriğinin belirlenen reaksiyon sıcaklığına ulaşmasından sonra reaksiyon süresi başlatılmış ve belirlenen reaksiyon süresine ulaşıldıktan sonra reaktörde gerçekleşen reaksiyonların sonlandırılması amacıyla, reaktör haznesi su ve buz banyosuna alınarak oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Soğutulduktan sonra çıkış pH değerleri ölçülmüştür. Tüm ön arıtma deneyleri paralelli yapılmıştır.

Yüksek basınç ve sıcaklık ön arıtma prosesinin performansı bağımlı değişkenler olan çKOİ ve lipit analizi ile Biyokimyasal Metan Potansiyeli (BMP) testi kullanılarak değerlendirilmiştir. Reaktördeki katı – sıvı karışım 4400 rpm’de 5 dakika ve 14500 rpm’de 15 dakika santrifüj edilerek katı ve sıvı fraksiyon ayrılmıştır.

3.2.2.1 Yüksek Basınç ve Sıcaklık Önarıtma Deneylerinin Planlanması

Merkezi Kompozit Tasarım Metodu ile Deneysel Planlama

Merkezi kompozit iki faktörlü ve yüzey merkezli olarak uygulanmıştır. Her bağımsız değişkenin aralıkları, literatüre ve daha önceki deneysel tecrübelerle dayanarak belirlenmiştir. Bağımsız değişkenlerin seviyeleri -1 ve +1 aralığında kodlanmıştır. İki bağımsız değişken; reaksiyon sıcaklığı 100-200°C ve reaksiyon süresi 10-20 dk. aralıklarında kullanılmıştır. Bağımsız değişkenler ve seviyeleri Tablo 3.33'de verilmiştir.

Tablo 3.33. YBS ön arıtım deneylerinde bağımsız değişkenlerin kodlanmış seviye ve aralıkları

Bağımsız Değişken	Bağımsız Değişkenin Kodlanmış Seviye ve Aralıkları		
	Düşük Düzey (-1)	Merkez Seviye (0)	Yüksek Düzey (1)
Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	100	150	200
Reaksiyon süresi (dk)	10	15	20

Bağımsız değişkenlerin sistem üzerindeki etkilerinin belirlenmesi, bağımlı değişkenler (cevapların) vasıtasıyla yapılmaktadır. Bu nedenle bağımlı değişkenlerin belirlenmesi önem taşımaktadır. Yüksek basınç ve sıcaklık önarıtmanın etkinliğinin belirlenmesinde cevap değişkenleri olarak çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı (çKOİ), ekstrakte olabilen madde ve yağ (lipit) ve biyokimyasal metan potansiyeli (BMP) parametreleri kullanılmıştır. Cevap yüzey tasarımı için yapılması gereken deney setleri Design Expert® programı tarafından önerilmiştir. Önerilen deney setleri Tablo 3.34'da verilmiştir.

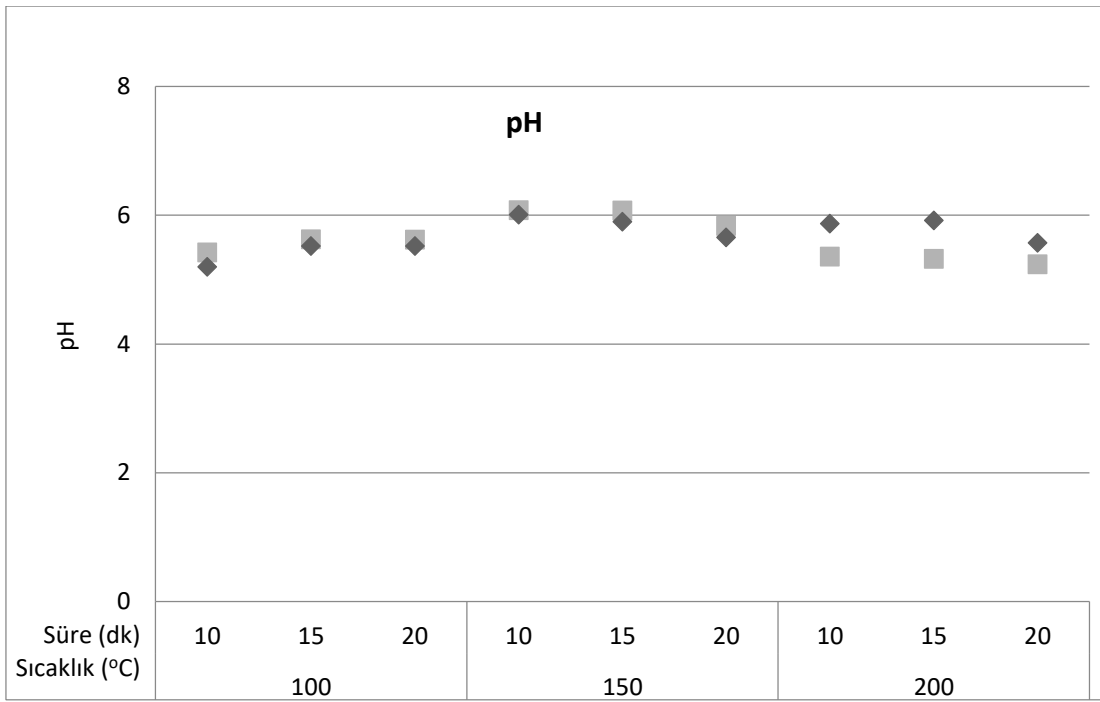
Tablo 3.34. YBS ön arıtım deneylerinde Design Expert tarafından önerilen deney setleri

Deney No	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Reaksiyon Süresi (dk)
1	100	10
2	100	10
3	100	15
4	100	15
5	100	15
6	100	20
7	100	20
8	100	20
9	150	10
10	150	10
11	150	10
12	150	15
13	150	15
14	150	15
15	150	15
16	150	20
17	150	20
18	200	10
19	200	10

3.2.2.2. Yüksek Basınç ve Sıcaklık Ön Arıtma Sonuçları

3.2.2.2.1. Yüksek Basınç ve Sıcaklık Ön Arıtmanın pH Üzerine Etkisi

Yüksek basınç ve sıcaklık ön arıtmanın pH üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla ön arıtma öncesinde ve sonrasında numunelerin pH değerleri ölçülmüştür. Farklı yüksek basınç ve sıcaklık ön arıtma koşullarında ölçülen pH değerleri Şekil 3.42’de verilmiştir. Şekil 3.42’den görüleceği üzere yüksek basınç ve sıcaklık ön arıtma prosesi öncesinde ve sonrasında ölçülen pH değerleri 5,2-6,0 aralığında değişmiştir ve pH değerlerinde önemli bir değişim gözlenmemiştir.



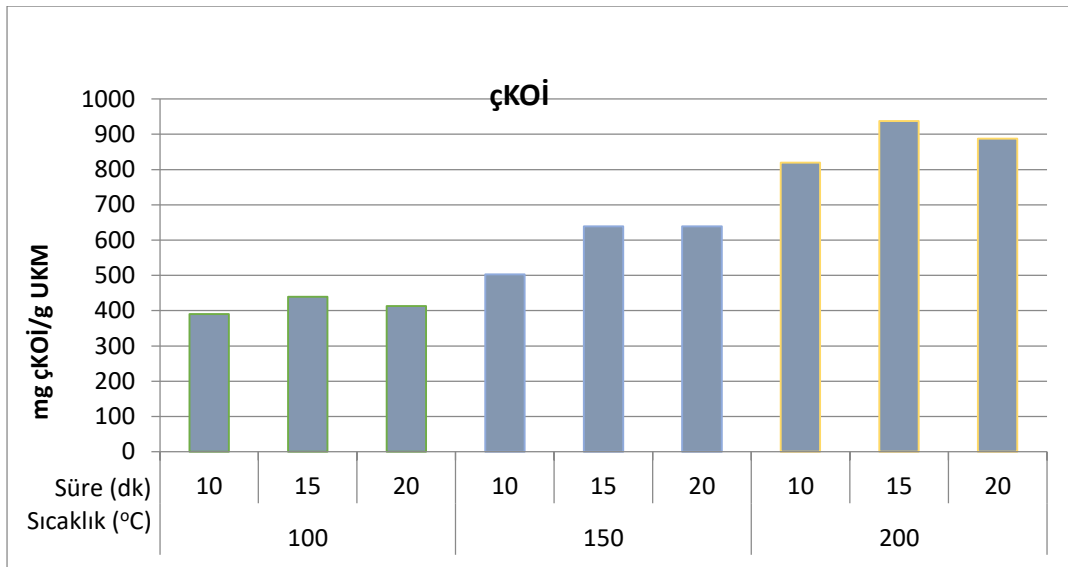
Şekil 3.42. Farklı yüksek basınç ve sıcaklık ön arıtma koşullarında ölçülen pH değerleri

3.2.2.2.2. Yüksek Basınç ve Sıcaklık Ön Arıtmanın çKOİ Üzerine Etkisi

Yüksek basınç ve sıcaklık ön arıtmanın çKOİ üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla ön arıtma sonrasında numunelerin çKOİ değerleri ölçülmüştür. Şekil 3.43'de farklı yüksek basınç ve sıcaklık ön arıtma koşullarında ölçülen çKOİ değerleri sunulmuştur.

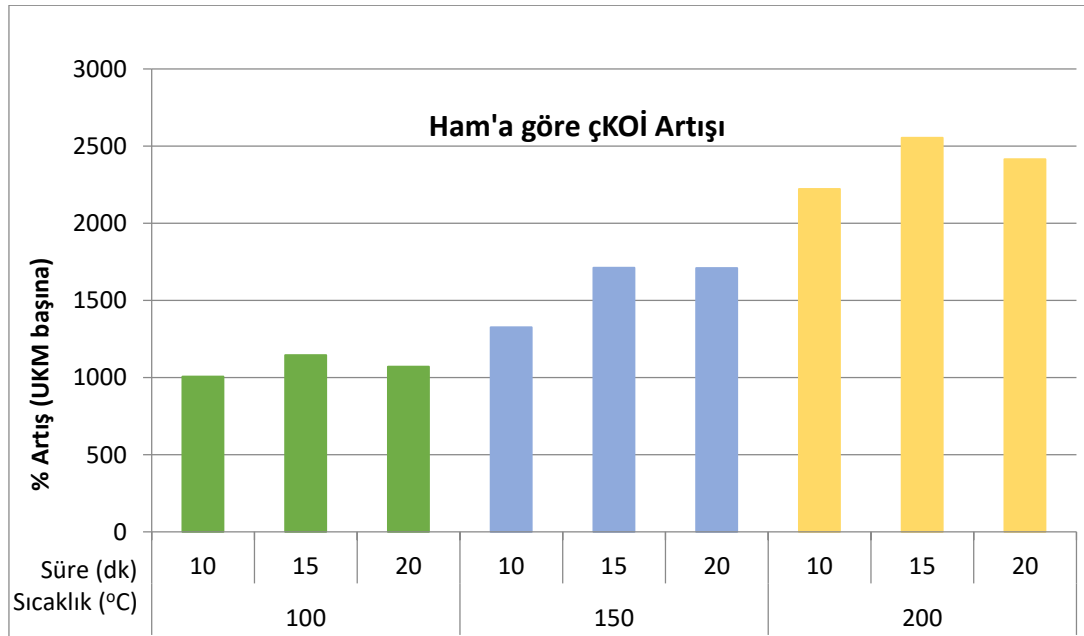
Yüksek basınç ve sıcaklık ön arıtma prosesi ile muamele edilmeyen ham *Desertifilum tharense* numunesinin çKOİ değeri 35,3 mgKOİ/gUKM olarak ölçülmüştür. Şekil 3.43'den görüleceği üzere yüksek basınç ve sıcaklık ile muamele edilen numunelerin çKOİ değerleri 390,7-937,1 mgKOİ/gUKM aralığında değişmiştir.

Proses değişkenlerinden reaksiyon sıcaklığının 100°C'den sırasıyla 150°C ve 200°C'ye artırılması ile çKOİ değerlerinin arttığı Şekil 5'den görülmektedir. Yüksek reaksiyon sıcaklığının alglerin parçalayarak çözünürlüğü artırdığı ve çKOİ değerlerinin yükselmesine sebep olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 3.43. Farklı yüksek basınç ve sıcaklık ön arıtma koşullarında ölçülen çKOİ değerleri

Yüksek basınç ve sıcaklık ön arıtmanın *Desertifilum tharense* numunelerinin çKOİ değerleri üzerine etkilerini tespit edebilmek için ön arıtma prosesi ile muamele edilen numunelerin ham *Desertifilum tharense* numunesine göre çKOİ değerlerindeki artışları (% olarak) hesaplanmıştır. Farklı yüksek basınç ve sıcaklık ön arıtma koşullarında elde edilen çKOİ artış sonuçları Şekil 3.44'de sunulmuştur.

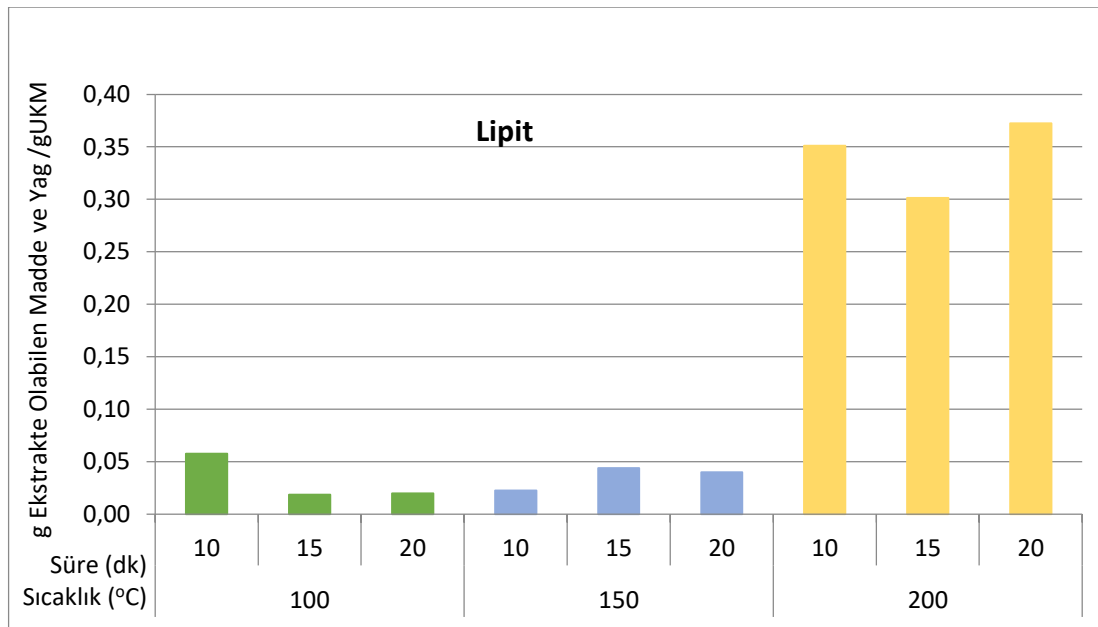


Şekil 3.44. Farklı yüksek basınç ve sıcaklık ön arıtma koşullarında elde edilen çKOİ artış sonuçları

Şekil 3.44'den görüleceği üzere maksimum çKOİ artışı %2555 değeriyle 200°C reaksiyon sıcaklığı ve 15 dakika reaksiyon süresi ön arıtma koşullarında gerçekleşmiştir. Minimum çKOİ artışı ise %1007 değeri ile 100°C reaksiyon sıcaklığı ve 10 dakika reaksiyon süresi ön arıtma koşullarında elde edilmiştir. Şekil 3.44'den görüleceği üzere çKOİ artışı üzerinde etkili proses parametresi reaksiyon sıcaklığıdır.

3.2.2.2.3. Yüksek Basınç ve Sıcaklık Ön Arıtmanın Ekstrakte Olabilen Madde ve Yağ (Lipit) Üzerine Etkisi

Yüksek basınç ve sıcaklık ön arıtmanın ekstrakte olabilen madde ve yağ üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla ön arıtma sonrasında numunelerin ekstrakte olabilen madde ve yağ içerikleri ölçülmüştür. Şekil 3.45'de farklı yüksek basınç ve sıcaklık ön arıtma koşullarında ölçülen ekstrakte olabilen madde ve yağ değerleri sunulmuştur.

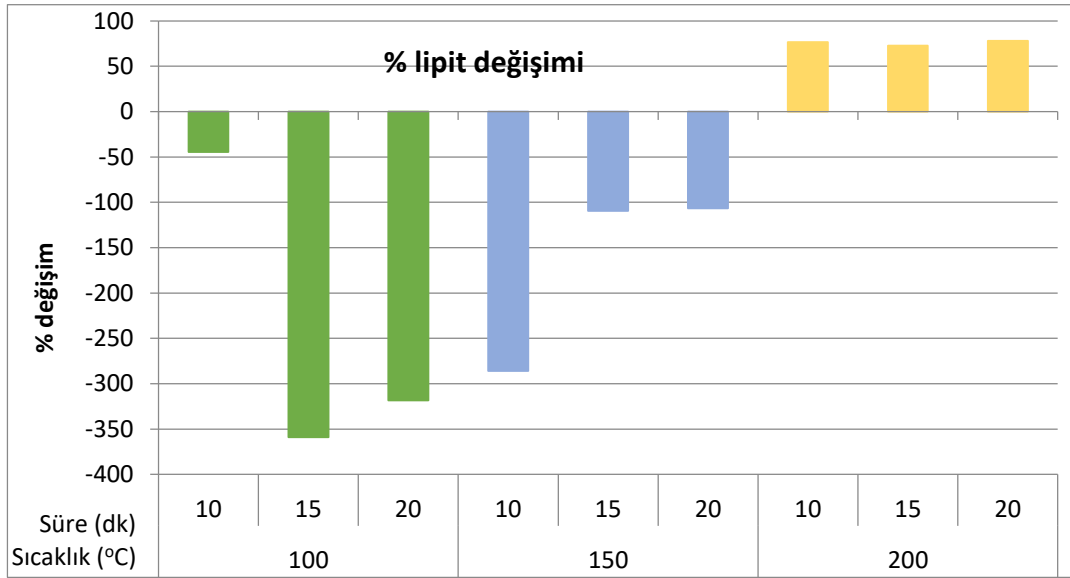


Şekil 3.45. Farklı yüksek basınç ve sıcaklık ön arıtma koşullarında ölçülen ekstrakte olabilen madde ve yağ değerleri

Yüksek basınç ve sıcaklık ön arıtma prosesi ile muamele edilmeyen ham *Desertifilum tharense* numunesinin ekstrakte olabilen madde ve yağ değeri 0,082 mg/gUKM olarak ölçülmüştür. Şekil 7'den görüleceği üzere yüksek basınç ve sıcaklık ile muamele edilen numunelerin ekstrakte olabilen madde ve yağ değerleri 0,0185 – 0,3725 mg/gUKM aralığında değişmiştir.

Proses değişkenlerinden reaksiyon sıcaklığının 100°C'den 200°C'ye artırılması ile ekstrakte olabilen madde ve yağ değerlerinin arttığı Şekil 3.45'den görülmektedir. Yüksek reaksiyon sıcaklığının (200°C) alglerin parçalayarak ekstrakte olabilen madde ve yağ değerlerinin yükselmesine sebep olduğu tespit edilmiştir.

Yüksek basınç ve sıcaklık ön arıtmanın *Desertifilum tharense* numunelerinin ekstrakte olabilen madde ve yağ değerleri üzerine etkilerini tespit edebilmek için ön arıtma prosesi ile muamele edilen numunelerin ham *Desertifilum tharense* numunesine göre ekstrakte olabilen madde ve yağ değerlerindeki değişimleri (% olarak) hesaplanmıştır. Farklı yüksek basınç ve sıcaklık ön arıtma koşullarında elde edilen ekstrakte olabilen madde ve yağ değerlerindeki değişim sonuçları Şekil 3.46'da sunulmuştur.

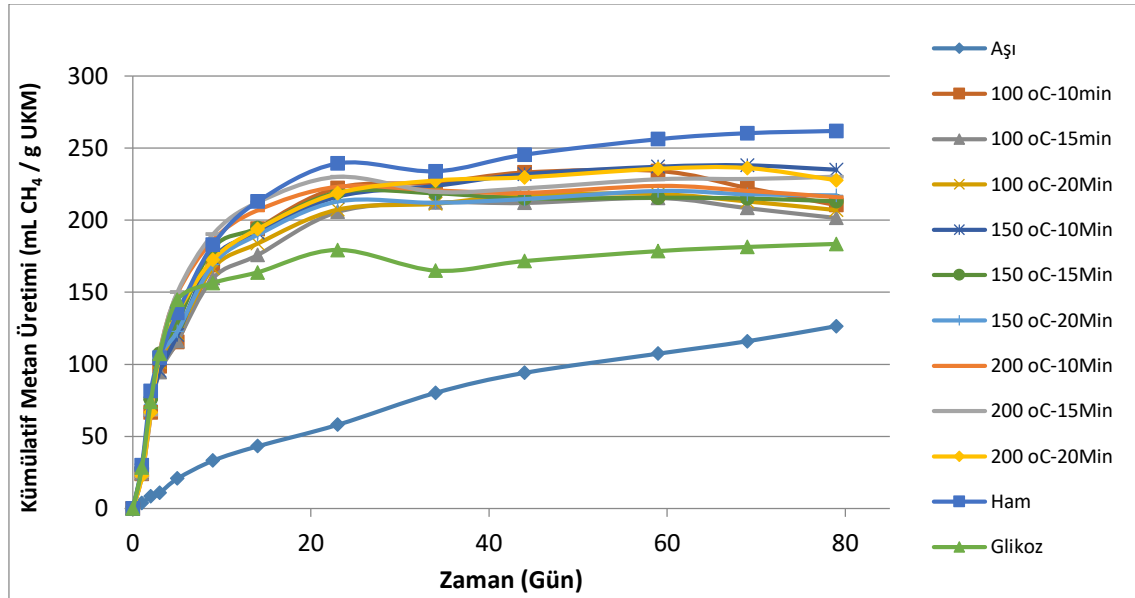


Şekil 3.46. Farklı yüksek basınç ve sıcaklık ön arıtma koşullarında elde edilen ekstrakte olabilen madde ve yağ değerlerindeki değişim sonuçları

Şekil 8'den görüleceği üzere ekstrakte olabilen madde ve yağ miktarında artış %78 değeriyle 200°C reaksiyon sıcaklığı ve 20 dakika reaksiyon süresi ön arıtma koşullarında tespit edilmiştir. 100°C ve 150°C reaksiyon sıcaklığı uygulanan ön arıtma koşullarında ölçülen ekstrakte olabilen madde ve yağ miktarları, ham numuneden düşük olduğu için değişim negatif yönde gerçekleşmiştir.

3.2.2.2.4. Yüksek Basınç ve Sıcaklık Ön Arıtmanın BMP Üzerine Etkisi

Yüksek basınç ve sıcaklık ön arıtmanın BMP üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla ön arıtma sonrasında numunelerin BMP değerleri ölçülmüştür. Şekil 3.47’de farklı yüksek basınç ve sıcaklık ön arıtma koşullarında ölçülen BMP değerlerinin zamanla değişimi sunulmuştur. BMP testi 80 gün sürdürülmüştür ve 50.günden sonra gaz üretiminin azaldığı ve plato değerlerine ulaşıldığı tespit edilmiştir.

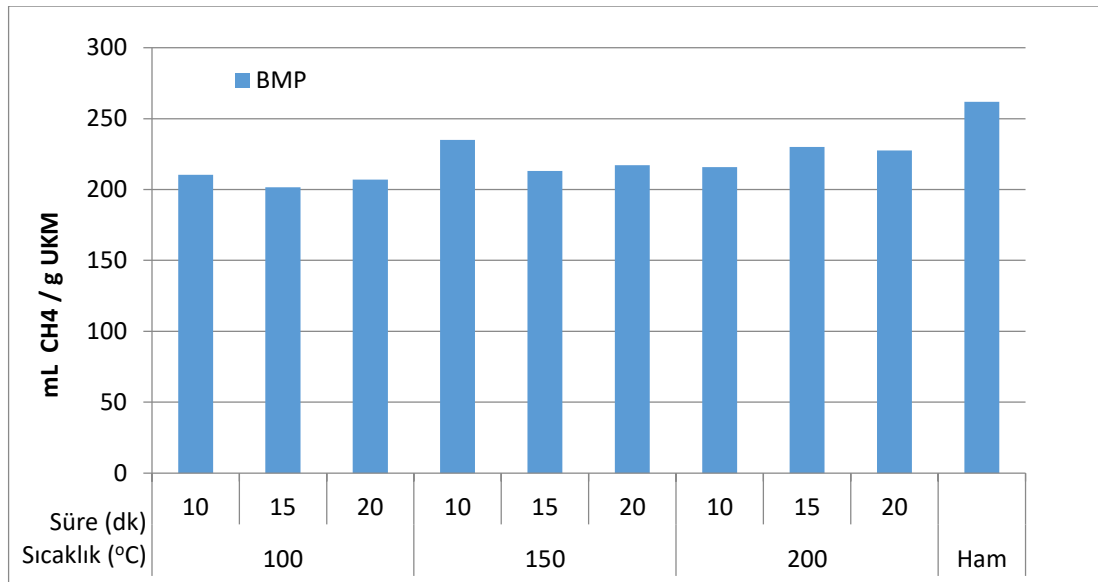


Şekil 3.47. Farklı yüksek basınç ve sıcaklık ön arıtma koşullarında ölçülen BMP değerlerinin zamanla değişimi

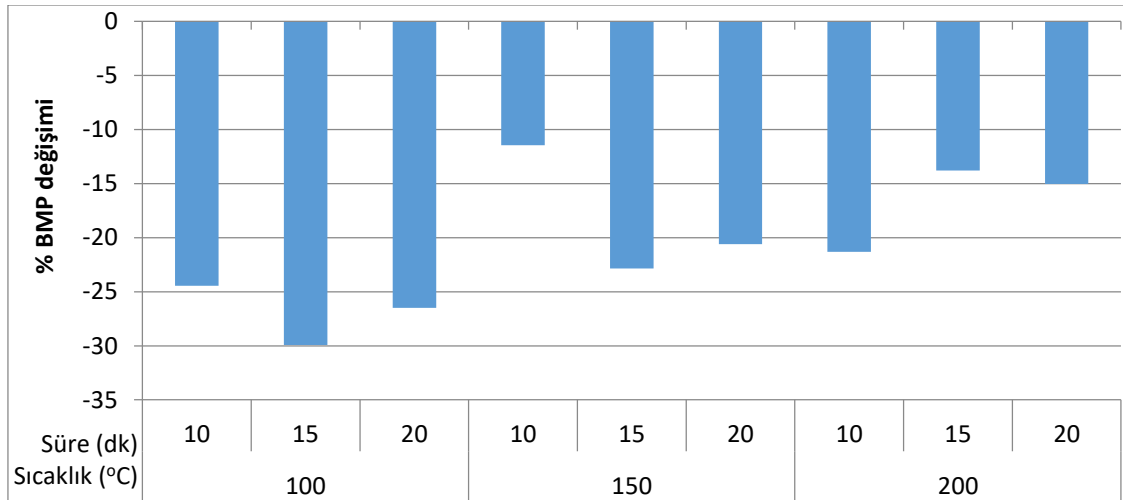
Şekil 3.48’de ise farklı yüksek basınç ve sıcaklık ön arıtma koşullarında ölçülen normalize kümülatif BMP değerleri verilmiştir.

Şekil 3.48’den görüleceği üzere ham *Desertifilum tharense* numunesinin BMP değeri 261,8 mL CH₄/g UKM olarak ölçülmüştür. Şekil 3.48’den görüleceği üzere yüksek basınç ve sıcaklık ile muamele edilen numunelerin BMP değerleri 201,5 – 235 mL CH₄/g UKM aralığında ve ham numuneden düşük olarak ölçülmüştür.

Bu sonuçlar *Desertifilum tharense*’dan biyoyakıt metan üretimi için yüksek basınç ve sıcaklık ön arıtma prosesinin uygun olmadığını göstermektedir.



Şekil 3.48. Farklı yüksek basınç ve sıcaklık ön arıtma koşullarında elde edilen normalize kümülatif BMP değerleri



Şekil 3.49. *Desertifilum tharense* mikroalgine farklı koşullarda yüksek basınç ve sıcaklık ön arıtma uygulanan numunelerin BMP değerlerindeki değişimler

3.2.2.3 Merkezi Kompozit Tasarım (MKT) Model Sonuçları

Desertifilum tharense numunesine HTP ön arıtma prosesinin uygulamasından sonra çKOİ değişimi, lipid değişimi, BMP miktarı ile BMP değişimi optimizasyonu için uygulanan merkezi kompozit tasarımında cevap değişkenlerinin modellenmesi, modelin uygunluğunun testinin yapılması ve bağımsız değişkenlerle bu değişkenlere ait etkilerin belirlenebilmesi amacıyla ANOVA testi yapılmıştır. Merkezi kompozit tasarım ile önerilen deneyler ve bağımlı değişkenlere ait tüm ve ortalama verilerin sonuçları Tablo 3.35 ve 3.36'da verilmiştir.

Tablo 3.35. YBS ön arıtım deneylerinde Merkezi kompozit tasarım ile önerilen deneyler (tümü) ve bağımlı değişkenlere ait sonuçlar

Deney No	Rerakyion sıcaklığı(°C)	Reaksiyon süresi (dk)	çKOİ değişimi (%)	Lipit değişimi (%)	BMP değişimi (%)	BMP (mL CH ₄ /g UKM)
1	200	10	2231,9	76,1	-21,8	204,8
2	150	15	1681,08	-237,3	-12,3	229,7
3	100	15	1191,62	-421,6	-25,4	195,2
4	200	20	2414,31	77,8	-5,9	246,4
5	100	20	1023,72	-315,7	-21,8	204,6
6	150	15	1710,74	-101,6	-10,9	233,2
7	150	20	1723,93	-115,9	-19,4	211
8	100	10	1021,37	-29,9	-5,6	247,2
9	200	10	2213,91	77,1	-13,4	226,9
10	150	20	1752,66	-51,3	-28,1	188,4
11	150	15	1742,23	-247,5	-10,3	234,9
12	200	20	2417,38	8,1	-20,3	208,8
13	200	15	2554,91	72,8	-7,9	240,9
14	100	20	1182	-278,9	-23,6	200
15	200	15	2555,93	72,6	-16,3	219,2
16	150	20	1697,24	-97,6	-14,8	223,2
17	100	15	1106,75	-402,2	-21,5	205,7
18	100	10	992,74	-58,9	-33,	173,5
19	150	15	1701,84	-48,2	-23,2	201,2
20	150	10	1159,82	-419,1	-11,3	232,2
21	100	15	1140,18	-253,3	-22,2	203,7
22	100	20	1005,01	-360,1	-17,4	216,3
23	150	10	1076,07	-190,6	-9,2	237,7

Tablo 3.36. YBS ön arıtım deneylerinde Merkezi kompozit tasarım ile önerilen deneyler (ort.) ve bağımlı değişkenlere ait sonuçlar

Deney No	Rerakyion sıcaklığı(°C)	Reaksiyon süresi (dk)	çKOİ değişimi (%)	Lipit (g lipit/g UKM)	BMP (mL CH ₄ /g UKM)
1	150	15	1711,6	0,04375	213,1
2	200	15	2555,4	0,30133	230,1
3	150	10	1326	0,02259	234,9
4	100	20	1070,3	0,01977	206,9
5	200	10	2222,6	0,35117	215,9
6	150	20	1710,6	0,03982	217,1
7	100	15	1146,2	0,01846	201,5
8	100	10	1007,1	0,05746	210,4
9	200	20	2415,9	0,37251	227,6

3.2.2.3.1. çKOİ değişim için MKT model sonuçları

Merkezi kompozit tasarım tarafından önerilen deneylerden elde edilen ortalama çKOİ değişimi tüm verileri (23 adet) ardından ortalama değeri (9 adet) hesaplanarak kullanılmıştır. Design Expert Trial 7.1.5 programına aktarılan veriler istatistiksel analizler ile değerlendirilmiştir. BMP modellenmesi için kullanılan veriler Tablo 3.31 ve 3.32’de verilmiştir. çKOİ değişim modeli ANOVA testi sonuçları Tablo 3.37 ve 3.39’de istatistiksel analiz sonuçları ise Tablo 3.38 ve 3.40’da sunulmuştur.

Tablo 3.37. YBS ön arıtım deneylerinde çKOİ değişim (tümü) modeline ait ANOVA testi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model	6,319E+006	4	1,264E+006	60,68	<0,0001
A- Reaksiyon Sıcaklığı	6,024E+006	1	6,024E+006	289,22	<0,0001
B- Reaksiyon Süresi	1,719E+005	1	1,719E+005	8,25	0,0106
AB	10175,5	1	10175,5	0,49	0,4940
A ²	1,285E+005	1	1,285E+005	6,29	0,0226
B ²	1,886E+005	1	1,886E+005	8,8	0,0087
Kalan/Hata	3,642E+005	17	20235,58		
Uyum Eksikliği	64537,05	3	18678,26	0,90	0,4052
Yalın Hata	2,895E+005	14	20680,53		
Düzeltilmiş Ortalamaların Toplamı	6,673E+006	22			

Tablo 3.38. YBS ön arıtım deneylerinde çKOİ değişim (tümü) modeline ait istatistiksel analiz sonuçları

Standart Sapma	144,32	R ²	0,9469
Ortalama	1621,60	Adj R ²	0,9333
Varyasyon Katsayısı (%)	8,90	Pred R ²	0,9110
Press	5,936E+005	Adeq Precision	21,632

Design Expert® 7.1.5 programı alkali YBS ön arıtma prosesi ile muamele edilen numuneden çKOİ değişim miktarının tahmin edilmesi için quadratik model önermiştir. Bununla birlikte, model tahmin gücünü artırmak amacıyla model tahmin gücünü azaltan değişkenlerin çıkarıldığı modifiye bir model kullanılmıştır. Bağımlı değişken %çKOİ için kurulan modelin R² değeri 0,9469 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen modelin p değerinin

<0,0001 olarak bulunmasından dolayı %99,999 güven aralığında modelin istatistiksel olarak anlamlı olduğu tespit edilmiştir. %çKOİ miktarı üzerinde, YBS ön arıtma prosesinde kullanılan değişkenlerin etkileri incelendiğinde; reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi değişkenlerine ait p değerlerinin sırası ile <0,0001, <0,0001 olarak hesaplandığı görülmektedir. Bu değerlere göre iki değişkenin çKOİ değişim miktarı üzerine olan etkileri; p değerlerinin 0,05'den küçük olmasından dolayı istatistiksel olarak anlamlı belirlenmiştir.

İnteraksiyon etkileri incelendiğinde; Reaksiyon sıcaklığı*Reaksiyon süresine ait p değeri 0,4940 olarak 0,05'ten büyük bulunduğu için %çKOİ üretim miktarı üzerinde istatistiksel olarak etkisi önemsizdir. İkinci dereceden etkiler incelendiğinde ise Reaksiyon sıcaklığı, Reaksiyon süresi ikincil etkilerinin p değerlerinin sırası ile 0,0226, 0,087 0,0005 olduğu ve bu p değerlerinin 0,05'ten küçük olmaları nedeni ile istatistiksel olarak %KOİ üretim miktarı üzerinde etkili oldukları görülmektedir.

Modelde determinasyon katsayısı 0,9469 olarak hesaplanmıştır. R^2 olarak ifade edilen determinasyon katsayısı açıklanan varyasyonun toplam varyasyona oranı yöntemi ile hesaplanmakta ve yüzde cinsinden modelin tahmin gücünü göstermektedir. Bu modelde hesaplanan R^2 değerine göre; modelde kullanılan değişkenlere karşılık elde edilecek %çKOİ cevaplarının %94,69'inin bu model ile açıklanabileceği görülmektedir. Modelde düzeltilmiş R^2 değeri 0.9313 olarak bulunmuştur. R^2 ve düzeltilmiş R^2 terimleri arasında büyük bir fark olmaması modeldeki terimlerin yeterli olduğunu göstermektedir.

YBS modelinde uyum eksikliğine ait p değeri < 0,0001 olarak hesaplanmıştır ve bu değer 0,1'den küçük olması modelde uyum eksikliği olduğunu göstermektedir. Uyum eksikliğinin önemli olması, modelin gözlenen tekrarlayan varyasyondaki verilere uymadığını göstermektedir (Stat-Ease 2017).

Design Expert Trial 7.1.5 programı tarafından çKOİ miktarı için önerilen quadratic modelin gerçek değerli regresyon denklemi Eşitlik 3.11'de verilmiştir.

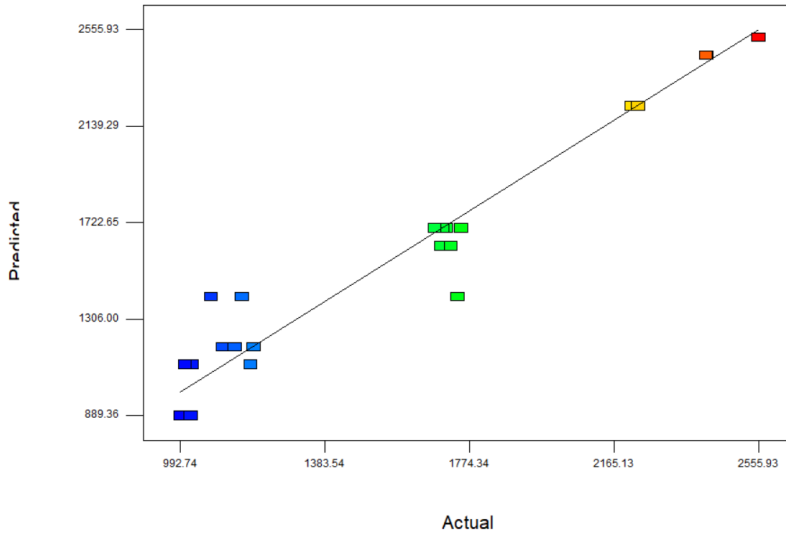
$$\%KOİ = -575.35208 - 7.54044 * \text{Reaksiyon sıcaklığı} + 222.78484 * \text{Reaksiyon süresi} + 0.13607 * \text{Reaksiyon sıcaklığı} * \text{Reaksiyon süresi} + 0.062747 * \text{Reaksiyon sıcaklığı}^2 - 7.35911 * \text{Reaksiyon süresi}^2 \dots\dots\dots (\text{Eşitlik 3.11})$$

Model regresyon denklemi ile elde edilen teorik sonuçların deneysel sonuçlara karşı dağılımı Şekil 3.50'de verilmiştir. %çKOİ miktarına ait gözlenen değerler Şekil 3.50'den

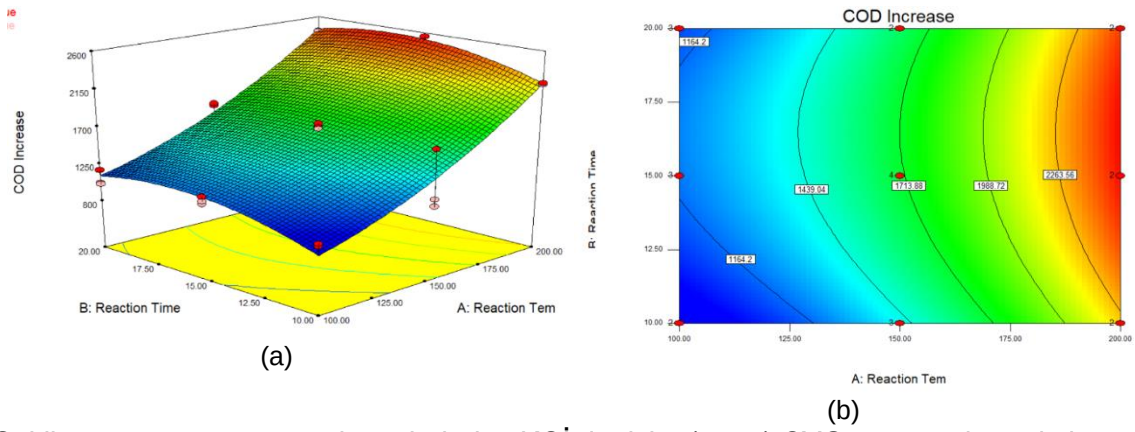
görülebileceği üzere lineer doğrunun etrafında ve özellikle orta bölgede dağılım göstermektedir. Bu noktaların tahmin edilen doğrudan uzaklıklarının az olmasından dolayı model veriler ile uyumludur. Modelin, bağımsız değişken değerleri olan Reaksiyon sıcaklığı, H_2O_2 konsantrasyonu, Reaksiyon süresi değişkenlerinin $\%KOİ$ miktarına olan etkilerinin ifade edildiği cevap yüzey grafikleri (CYG) ve kontur grafikleri (KG) Şekil 3.51’de verilmiştir.

Şekil 3.51 (a) ve (b)’de reaksiyon sıcaklığı ($^{\circ}C$) ve reaksiyon sıcaklığının $\%KOİ$ miktarı üzerindeki etkisine ait CYG ve KG verilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı sabit tutulduğunda reaksiyon sıcaklığının artırılması ile $\%KOİ$ değişiminde belirli miktarda değişim olmamasına rağmen, reaksiyon süresinin sabit tutulmasında reaksiyon sıcaklığının artırılması ile $\%KOİ$ artışında ciddi bir artış gözlenmemiştir. Şekil 3.51 (b)’deki kontur grafiği incelendiğinde maksimum $\%KOİ$ miktarının $\%2500$ değeri ile $200^{\circ}C$ reaksiyon sıcaklığı ve 15 dk reaksiyon süresinin olduğu ön arıtma koşullarında gözlemlendiği tespit edilmiştir.

$\%KOİ$ modeli genel olarak değerlendirildiğinde reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi parametrelerinin tekil etkilerinden reaksiyon sıcaklığı artırımının $\%KOİ$ değişimi arttırdığı tespit edilmiştir.



Şekil 3.50. YBS ön arıtım deneylerinde $\%KOİ$ değişim (tümü) ait teorik olarak hesaplanan sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı



Şekil 3.51. YBS ön arıtım deneylerinde çKOİ değişim (tümü) CYG ve KG; a) Reaksiyon sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$) ve reaksiyon süresi CYG; b) Reaksiyon sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$) ve reaksiyon süresi KG

Tablo 3.39. YBS ön arıtım deneylerinde çKOİ değişim (ort.) modeline ait ANOVA testi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model	2,807E+006	4	7,017E+005	88,13	0,0004
A- Reaksiyon Sıcaklığı	2,627E+006	1	2,627E+00	29,95	<0,0001
B- Reaksiyon Süresi	68476,96	1	68476,96	8,6	0,0427
A ²	47118,78	1	47118,78	5,92	0,0718
B ²	64081,35	1	64081,35	8,05	0,0470
Kalan/Hata	31851,14	4	7962,78		
Düzeltilmiş Ortalamaların Toplamı	2,839E+006	8			

Tablo 3.40. YBS ön arıtım deneylerinde çKOİ değişim (ort.) modeline ait istatistiksel analiz sonuçları

Standart Sapma	89,23	R ²	0,9888
Ortalama	1685,06	Adj R ²	0,9776
Varyasyon Katsayısı (%)	5,30	Pred R ²	0,9432
Press	1,612E+005	Adeq Precision	24,169

Design Expert® 7.1.5 programı alkali YBS ön arıtma prosesi ile muamele edilen numuneden çKOİ değişim miktarının tahmin edilmesi için modified model önermiştir. Bununla birlikte, model tahmin gücünü artırmak amacıyla model tahmin gücünü azaltan

değişkenlerin çıkarıldığı modifiye bir model kullanılmıştır. Bağımlı değişken %çKOİ için kurulan modelin R^2 değeri 0,9 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen modelin p değerinin 0,0004 olarak bulunmasından dolayı %99,996 güven aralığında modelin istatistiksel olarak anlamlı olduğu tespit edilmiştir. %çKOİ miktarı üzerinde, YBS ön arıtma prosesinde kullanılan değişkenlerin etkileri incelendiğinde; reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi değişkenlerine ait p değerlerinin sırası ile <0,0001, 0,0427 olarak hesaplandığı görülmektedir. Bu değerlere göre iki değişkenin çKOİ değişim miktarı üzerine olan etkileri; p değerlerinin 0,05'den küçük olmasından dolayı istatistiksel olarak anlamlı belirlenmiştir.

İkinci dereceden interaksiyon etkileri incelendiğinde ise Reaksiyon sıcaklığı, Reaksiyon süresi ikincil etkilerinin p değerlerinin sırası ile 0,0718, 0,0470 olduğu ve bu p değerlerinin ilkinin 0,05'ten büyük olması nedeni ile istatistiksel olarak %KOİ üretim miktarı üzerinde etkili olmadığı, ikincisinin 0,05'ten küçük olması nedeni ile istatistiksel olarak %KOİ üretim miktarı üzerinde etkili olduğu görülmektedir.

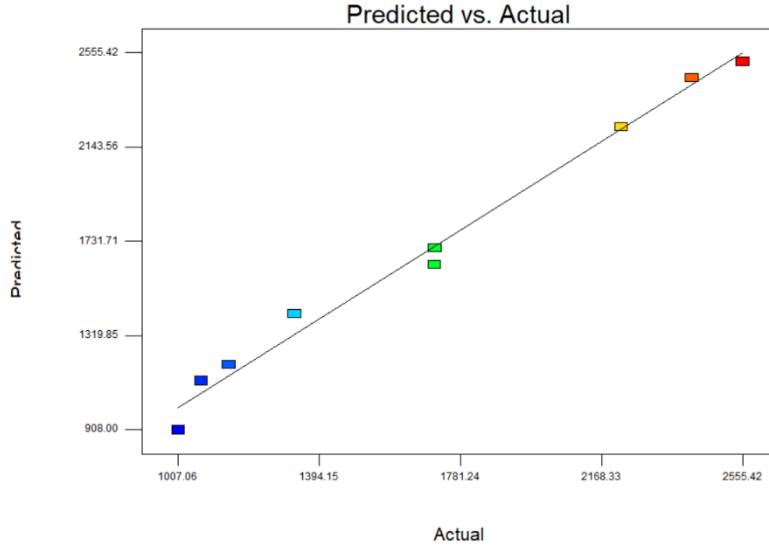
Modelde determinasyon katsayısı 0,9888 olarak hesaplanmıştır. R^2 olarak ifade edilen determinasyon katsayısı açıklanan varyasyonun toplam varyasyona oranı yöntemi ile hesaplanmakta ve yüzde cinsinden modelin tahmin gücünü göstermektedir. Bu modelde hesaplanan R^2 değerine göre; modelde kullanılan değişkenlere karşılık elde edilecek %çKOİ cevaplarının %98,88'inin bu model ile açıklanabileceği görülmektedir. Modelde düzeltilmiş R^2 değeri 0.9776 olarak bulunmuştur. R^2 ve düzeltilmiş R^2 terimleri arasında büyük bir fark olmaması modeldeki terimlerin yeterli olduğunu göstermektedir.

YBS modelinde uyum eksikliğine ait p değeri 0,0004 olarak hesaplanmıştır ve bu değer 0,1'den küçük olması modelde uyum eksikliği olduğunu göstermektedir. Uyum eksikliğinin önemli olması, modelin gözlenen tekrarlayan varyasyondaki verilere uymadığını göstermektedir (Stat-Ease 2017).

Design Expert Trial 7.1.5 programı tarafından çKOİ miktarı için önerilen quadratic modelin gerçek değerli regresyon denklemi Eşitlik 3.12'de verilmiştir.

$$\%KOİ = -833.19227 - 5.18428 * \text{Reaksiyon sıcaklığı} + 236.16508 * \text{Reaksiyon süresi} + 0.061396 * \text{Reaksiyon sıcaklığı}^2 - 7.15996 * \text{Reaksiyon süresi}^2 \dots\dots\dots (\text{Eşitlik 3.12})$$

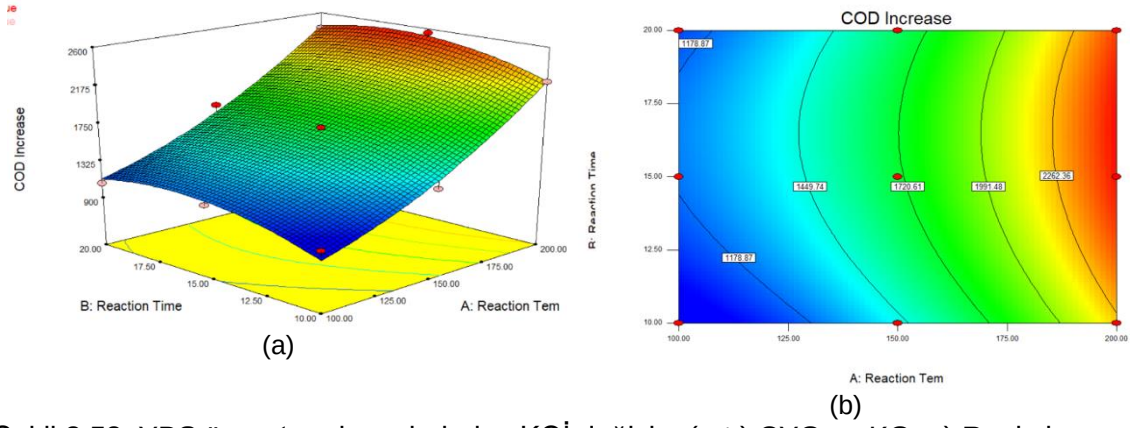
Model regresyon denklemi ile elde edilen teorik sonuçların deneysel sonuçlara karşı dağılımı Şekil 3.52’de verilmiştir. %çKOİ miktarına ait gözlenen değerler Şekil 3.52’den görüleceği üzere lineer doğrunun etrafında ve özellikle orta bölgede dağılım göstermektedir. Bu noktaların tahmin edilen doğrudan uzaklıklarının az olmasından dolayı model veriler ile uyumludur. Modelin, bağımsız değişken değerleri olan Reaksiyon sıcaklığı, H₂O₂ konsantrasyonu, Reaksiyon süresi değişkenlerinin çKOİ miktarına olan interaksiyon etkilerinin ifade edildiği cevap yüzey grafikleri (CYG) ve kontur grafikleri (KG) Şekil 3.53’de verilmiştir.



Şekil 3.52. YBS ön arıtım deneylerinde çKOİ değişim (ort.) ait teorik olarak hesaplanan sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı

Şekil 3.53 (a) ve (b)’ de reaksiyon sıcaklığı (°C) ve reaksiyon sıcaklığının %çKOİ miktarı üzerindeki etkisine ait CYG ve KG verilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı sabit tutulduğunda reaksiyon sıcaklığının artırılması ile çKOİ değişiminde belirli miktarda değişim olmamasına rağmen, reaksiyon süresinin sabit tutulmasında reaksiyon sıcaklığının artırılması ile %çKOİ artışında ciddi bir artış gözlenmemiştir. Şekil 3.53 (b)’deki kontur grafiği incelendiğinde maksimum çKOİ miktarının %2400 değeri ile 200°C reaksiyon sıcaklığı ve 15 dk reaksiyon süresinin olduğu ön arıtma koşullarında gözlendiği tespit edilmiştir.

çKOİ modeli genel olarak değerlendirildiğinde reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi parametrelerinin tekil etkilerinden reaksiyon sıcaklığı artırımının çKOİ değişimi artırdığı tespit edilmiştir.



Şekil 3.53. YBS ön arıtım deneylerinde çKOİ değişim (ort.) CYG ve KG; a) Reaksiyon sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$) ve süresi (dk) CYG; b) Reaksiyon sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$) ve süresi (dk) KG

3.2.2.3.2. Lipit için MKT model sonuçları

Merkezi kompozit tasarım tarafından önerilen deneylerden elde edilen ortalama Lipit ortalama değerleri (9 adet) hesaplanarak kullanılmıştır. Design Expert Trial 7.1.5 programına aktarılan veriler istatistiksel analizler ile değerlendirilmiştir. Lipit modellenmesi için kullanılan veriler 3.32’de verilmiştir. çKOİ değişim modeli ANOVA testi sonuçları Tablo 3.41’de istatistiksel analiz sonuçları ise Tablo 3.42 ’de sunulmuştur.

Tablo 3.41. YBS ön arıtım deneylerinde Lipit (ort.) modeline ait ANOVA testi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model	0,19	2	0,095	145,88	<0,0001
A- Reaksiyon Sıcaklığı	0,14	1	0,14	221,28	<0,0001
A ²	0,046	1	0,046	70,48	0,0002
Kalan/Hata	3,930E-003	6	6,505E-004		
Düzeltilmiş Ortalamaların Toplamı	0,19	8			

Tablo 3.42. YBS ön arıtım deneylerinde Lipit (ort.) modeline ait istatistiksel analiz sonuçları

Standart Sapma	0,026	R ²	0,9798
Ortalama	0,14	Adj R ²	0,9731
Varyasyon Katsayısı (%)	18,71	Pred R ²	0,9547
Press	8,782E-003	Adeq Precision	21,037

Design Expert® 7.1.5 programı alkali YBS ön arıtma prosesi ile muamele edilen numuneden lipit miktarının tahmin edilmesi için modified model önermiştir. Bununla birlikte, model tahmin gücünü artırmak amacıyla model tahmin gücünü azaltan değişkenlerin çıkarıldığı modifiye bir model kullanılmıştır. Bağımlı değişken lipit için kurulan modelin R^2 değeri 0,9798 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen modelin p değerinin <0,0001 olarak bulunmasından dolayı %99,999 güven aralığında modelin istatistiksel olarak anlamlı olduğu tespit edilmiştir. Lipit miktarı üzerinde, YBS ön arıtma prosesinde kullanılan değişkenlerin etkileri incelendiğinde; reaksiyon sıcaklığı değişkenine ait p değerleri <0,0001 olarak hesaplandığı görülmektedir. Bu değere göre değişkenin lipit miktarı üzerine olan etkileri; p değerlerinin 0,05'den küçük olmasından dolayı istatistiksel olarak anlamlı belirlenmiştir.

İkinci dereceden etkiler incelendiğinde ise reaksiyon sıcaklığının ikincil etkilerinin p değeri sırası ile 0,0002 olduğu ve bu p değerlerinin 0,05'ten küçük olmaları nedeni ile istatistiksel olarak %lipit üretim miktarı üzerinde etkili oldukları görülmektedir.

Modelde determinasyon katsayısı 0,9798 olarak hesaplanmıştır. R^2 olarak ifade edilen determinasyon katsayısı açıklanan varyasyonun toplam varyasyona oranı yöntemi ile hesaplanmakta ve yüzde cinsinden modelin tahmin gücünü göstermektedir. Bu modelde hesaplanan R^2 değerine göre; modelde kullanılan değişkenlere karşılık elde edilecek lipit cevaplarının %97,98'inin bu model ile açıklanabileceği görülmektedir. Modelde düzeltilmiş R^2 değeri 0.9731 olarak bulunmuştur. R^2 ve düzeltilmiş R^2 terimleri arasında büyük bir fark olmaması modeldeki terimlerin yeterli olduğunu göstermektedir.

YBS modelinde uyum eksikliğine ait p değeri < 0,0001 olarak hesaplanmıştır ve bu değer 0,1'den küçük olması modelde uyum eksikliği olduğunu göstermektedir. Uyum eksikliğinin önemli olması, modelin gözlenen tekrarlayan varyasyondaki verilere uymadığını göstermektedir (Stat-Ease 2017).

Design Expert Trial 7.1.5 programı tarafından lipit miktarı için önerilen quadratic modelin gerçek değerli regresyon denklemi Eşitlik 3.13'de verilmiştir.

$$\text{Lipit} = +0.93333 - 0.015070 * \text{Reaksiyon sıcaklığı} + 6.05600E-005 * \text{Reaksiyon sıcaklığı}^2 \dots\dots\dots(\text{Eşitlik 3.13})$$

Model regresyon denklemi ile elde edilen teorik sonuçların deneysel sonuçlara karşı dağılımı Şekil 3.54'de verilmiştir. Lipit miktarına ait gözlenen değerler Şekil 3.54'den

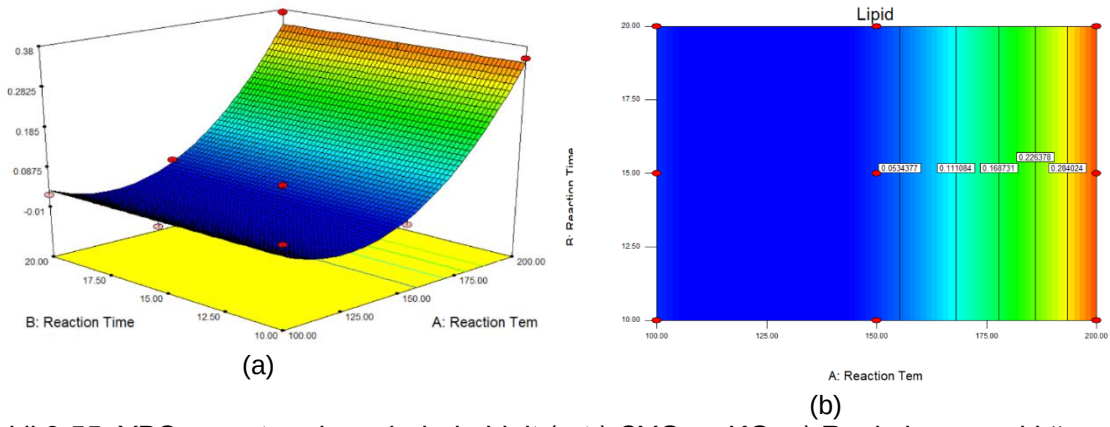
Şekil 3.55 (a) ve (b)' de reaksiyon sıcaklığı (°C) ve reaksiyon sıcaklığının lipit miktarı üzerindeki etkisine ait CYG ve KG verilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı sabit tutulduğunda reaksiyon sıcaklığının artırılması ile lipit miktarında değişim olmamasına rağmen, reaksiyon süresinin sabit tutulmasında reaksiyon sıcaklığının artırılması ile lipit miktarında ciddi bir artış gözlenmiştir. Şekil 3.55 (b)'deki kontur grafiği incelendiğinde maksimum lipit miktarının 0,33 g lipit/g UKM değeri ile 200°C reaksiyon sıcaklığı ve 10 dk reaksiyon süresinin olduğu ön ırtıma koşullarında gözlemlendiği tespit edilmiştir.

Predicted vs. Actual

Actual

Predicted

147



Şekil 3.55. YBS ön arıtım deneylerinde Lipit (ort.) CYG ve KG; a) Reaksiyon sıcaklığı (°C) ve süresi (dk) CYG; b) Reaksiyon sıcaklığı (°C) ve süresi (dk) KG

3.2.2.3.2. Lipit değişimi için MKT model sonuçları

Merkezi kompozit tasarım tarafından önerilen deneylerden elde edilen ortalama Lipit ortalama değerleri (9 adet) hesaplanarak kullanılmıştır. Design Expert Trial 7.1.5 programına aktarılan veriler istatistiksel analizler ile değerlendirilmiştir. Lipit modellenmesi için kullanılan veriler 3.32’de verilmiştir. çKOİ değişim modeli ANOVA testi sonuçları Tablo 3.43’de istatistiksel analiz sonuçları ise Tablo 3.44’de sunulmuştur.

Tablo 3.43. YBS ön arıtım deneylerinde Lipit değişimi (tümü) modeline ait ANOVA testi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model	4,538E+005	5	90751,89	6,85	0,0001
A- Reaksiyon Sıcaklığı	3,721E+006	1	3,721E+005	28,07	<0,0001
B- Reaksiyon süresi	270,81	1	270,81	0,02	0,8880
AB	40863,82	1	40863,82	3,08	0,0971
A ²	31249,23	1	31249,23	2,36	0,1431
B ²	1192,79	1	192,79	0,090	0,7678
Kalan/Hata	2,253E+005	17	13253,5		
Uyum Eksikliği	1,526E+005	3	50870,42	9,8	0,0010
Yalın Hata	72698,24	14	5192,73		
Düzeltilmiş Ortalamaların Toplamı	63791E+005	22			

Tablo 3.44. YBS ön arıtım deneylerinde Lipit değişimi (tümü) modeline ait istatistiksel analiz sonuçları

Standart Sapma	0,026	R ²	0,6682
Ortalama	0,14	Adj R ²	0,5706
Varyasyon Katsayısı (%)	18,71	Pred R ²	0,4044
Press	8,782E-003	Adeq Precision	7,951

Design Expert® 7.1.5 programı alkali YBS ön arıtma prosesi ile muamele edilen numuneden lipit değişim miktarının tahmin edilmesi için quadratik model önermiştir. Bununla birlikte, model tahmin gücünü artırmak amacıyla model tahmin gücünü azaltan değişkenlerin çıkarıldığı modifiye bir model kullanılmıştır. Bağımlı değişken %lipit için kurulan modelin R² değeri 0,9469 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen modelin p değerinin 0,0011 olarak bulunmasından dolayı %99,989 güven aralığında modelin istatistiksel olarak anlamlı olduğu tespit edilmiştir. %lipit miktarı üzerinde, YBS ön arıtma prosesinde kullanılan değişkenlerin etkileri incelendiğinde; reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi değişkenlerine ait p değerlerinin sırası ile <0,0001, 0,8880 olarak hesaplandığı görülmektedir. Bu değerlere göre ilk değişkenin lipit değişim miktarı üzerine olan etkileri; p değerlerinin 0,05'den küçük olmasından dolayı istatistiksel olarak anlamlı reaksiyon sıcaklığının ise etkisiz olduğu belirlenmiştir.

İnteraksiyon etkileri incelendiğinde; Reaksiyon sıcaklığı*Reaksiyon süresine ait p değeri 0,0971 olarak 0,05'ten büyük bulunduğu için %lipit üretim miktarı üzerinde istatistiksel olarak etkisi önemsizdir. İkinci dereceden etkiler incelendiğinde ise Reaksiyon sıcaklığı, Reaksiyon süresi ikincil etkilerinin p değerlerinin sırası ile 0,1431, 0,7678 olduğu ve bu p değerlerinin 0,05'ten büyük olmaları nedeni ile istatistiksel olarak %lipit üretim miktarı üzerinde etkisiz oldukları görülmektedir.

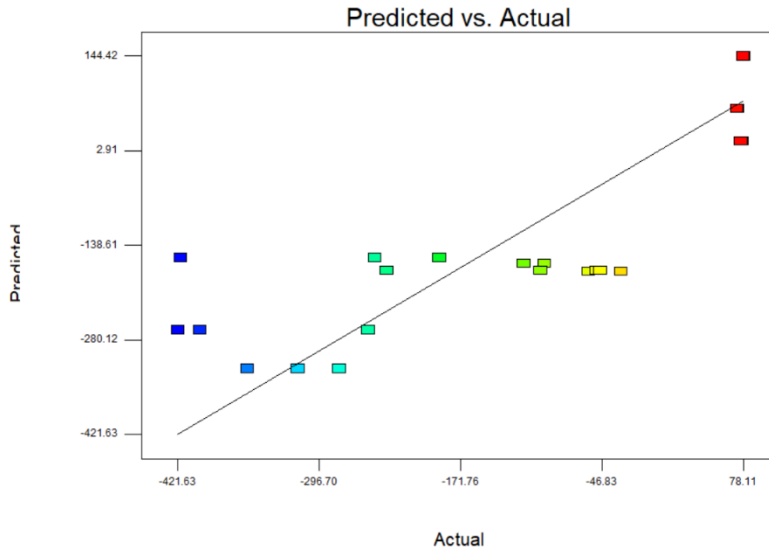
Modelde determinasyon katsayısı 0,682 olarak hesaplanmıştır. R² olarak ifade edilen determinasyon katsayısı açıklanan varyasyonun toplam varyasyona oranı yöntemi ile hesaplanmakta ve yüzde cinsinden modelin tahmin gücünü göstermektedir. Bu modelde hesaplanan R² değerine göre; modelde kullanılan değişkenlere karşılık elde edilecek %ÇKOİ cevaplarının %66,82'sinin bu model ile açıklanabileceği görülmektedir. Modelde düzeltilmiş R² değeri 0.5706 olarak bulunmuştur. R² ve düzeltilmiş R² terimleri arasında büyük bir fark olmaması modeldeki terimlerin yeterli olduğunu göstermektedir.

YBS modelinde uyum eksikliğine ait p değeri 0,0011 olarak hesaplanmıştır ve bu değerin 0,1'den küçük olması modelde uyum eksikliği olduğunu göstermektedir. Uyum eksikliğinin önemli olması, modelin gözlenen tekrarlayan varyasyondaki verilere uymadığını göstermektedir (Stat-Ease 2017).

Design Expert Trial 7.1.5 programı tarafından çKOİ miktarı için önerilen quadratic modelin gerçek değerli regresyon denklemi Eşitlik 3.14'de verilmiştir.

$$\% \text{lipit} = +777.18401 - 9.97599 * \text{Reaksiyon sıcaklığı} - 59.60491 * \text{Reaksiyon süresi} + 0.27269 * \text{Reaksiyon sıcaklığı} * \text{Reaksiyon süresi} + 0.030657 * \text{Reaksiyon sıcaklığı}^2 + 0.59373 * \text{Reaksiyon süresi}^2 \dots\dots\dots (\text{Eşitlik 3.14})$$

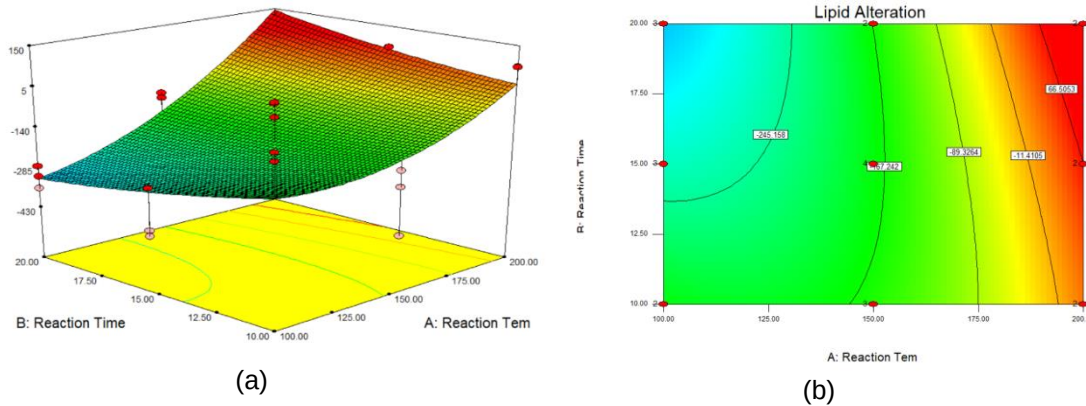
Model regresyon denklemi ile elde edilen teorik sonuçların deneysel sonuçlara karşı dağılımı Şekil 3.56'da verilmiştir. $\% \text{çKOİ}$ miktarına ait gözlenen değerler Şekil 3.56'dan görüleceği üzere lineer doğrunun etrafında ve özellikle orta bölgede dağılım göstermektedir. Bu noktaların tahmin edilen doğrudan uzaklıklarının az olmasından dolayı model veriler ile uyumludur. Modelin, bağımsız değişken değerleri olan Reaksiyon sıcaklığı, H_2O_2 konsantrasyonu, Reaksiyon süresi değişkenlerinin çKOİ miktarına olan etkilerinin ifade edildiği cevap yüzey grafikleri (CYG) ve kontur grafikleri (KG) Şekil 3.57'de verilmiştir.



Şekil 3.56. YBS ön artırım deneylerinde Lipit değişimi (tümü) teorik olarak hesaplanan sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı

Şekil 3.57 (a) ve (b)' de reaksiyon sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$) ve reaksiyon sıcaklığının $\% \text{lipit}$ miktarı üzerindeki etkisine ait CYG ve KG verilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı sabit tutulduğunda reaksiyon süresinin artırılması ile lipit değişiminde belirli miktarda azalma olmasına rağmen, reaksiyon süresinin sabit tutulmasında reaksiyon sıcaklığının artırılması ile

%lipit artışında ciddi bir artış gözlenmemiştir. Şekil 3.57 (b)'deki kontur grafiği incelendiğinde maksimum çKOİ miktarının %66 değeri ile 200°C reaksiyon sıcaklığı ve 15 dk reaksiyon süresinin olduğu ön arıtma koşullarında gözlemlendiği tespit edilmiştir.



Şekil 3.57. YBS ön arıtım deneylerinde Lipit (ort.) CYG ve KG; a) Reaksiyon sıcaklığı (°C) ve süresi (dk) CYG; b) Reaksiyon sıcaklığı (°C) ve süresi (dk) KG

Lipit değişim modeli genel olarak değerlendirildiğinde reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi parametrelerinin tekil etkilerinden reaksiyon sıcaklığı artırımının lipit değişimi arttırdığı tespit edilmiştir.

3.2.2.3.3. BMP için MKT model sonuçları

Merkezi kompozit tasarım tarafından önerilen deneylerden elde edilen ortalama BMP tüm verileri (23 adet) ardından ortalama değerleri (9 adet) hesaplanarak kullanılmıştır. Design Expert Trial 7.1.5 programına aktarılan veriler istatistiksel analizler ile değerlendirilmiştir. BMP modellenmesi için kullanılan veriler Tablo 3.35 ve 3.36'de verilmiştir. BMP modeli ANOVA testi sonuçları Tablo 3.45'de istatistiksel analiz sonuçları ise Tablo 3.46'da sunulmuştur.

Tablo 3.45. YBS ön arıtım deneylerinde BMP (ort.) modeline ait ANOVA testi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model	2,293E-007	1	2,293E-007	7,56	0,0285
A- Reaksiyon Sıcaklığı	2,293E-007	1	2,293E-007	7,56	0,0285
Kalan/Hata	2,123E-007	7	32033E-008		
Düzeltilmiş Ortalamaların Toplamı	4,416E-007	8			

Tablo 3.46. YBS ön arıtım deneylerinde BMP (ort.) modeline ait istatistiksel analiz sonuçları

Standart Sapma	1,741E-004	R ²	0,5193
Ortalama	4,608E-003	Adj R ²	0,4506
Varyasyon Katsayısı (%)	3,78	Pred R ²	0,2714
Press	3,218E-007	Adeq Precision	4,763

Design Expert® 7.1.5 programı alkali YBS ön arıtma prosesi ile muamele edilen numuneden BMP miktarının tahmin edilmesi için modified model önermiştir. Bununla birlikte, model tahmin gücünü artırmak amacıyla model tahmin gücünü azaltan değişkenlerin çıkarıldığı modifiye bir model kullanılmıştır. Bağımlı değişken BMP için kurulan modelin R² değeri 0,5193 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen modelin p değerinin 0,0285 olarak bulunmasından dolayı %99,715 güven aralığında modelin istatistiksel olarak anlamlı olduğu tespit edilmiştir. BMP miktarı üzerinde, YBS ön arıtma prosesinde kullanılan değişkenlerin etkileri incelendiğinde; reaksiyon sıcaklığı değişkenine ait p değerinin 0,0285 olarak hesaplandığı görülmektedir. Bu değerlere göre iki değişkenin BMP miktarı üzerine olan etkileri; p değerlerinin 0,05'den küçük olmasından dolayı istatistiksel olarak anlamlı belirlenmiştir.

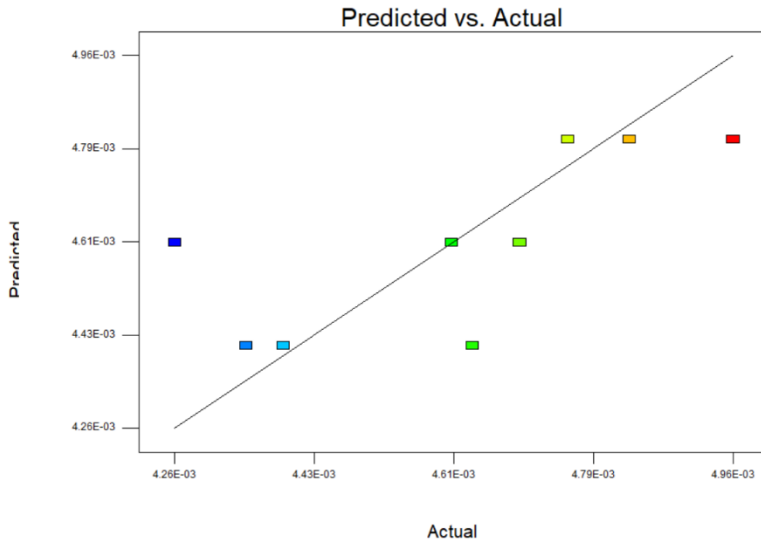
Modelde determinasyon katsayısı 0,5193 olarak hesaplanmıştır. R² olarak ifade edilen determinasyon katsayısı açıklanan varyasyonun toplam varyasyona oranı yöntemi ile hesaplanmakta ve yüzde cinsinden modelin tahmin gücünü göstermektedir. Bu modelde hesaplanan R² değerine göre; modelde kullanılan değişkenlere karşılık elde edilecek BMP cevaplarının %51,93'ünün bu model ile açıklanabileceği görülmektedir. Modelde düzeltilmiş R² değeri 0.4506 olarak bulunmuştur. R² ve düzeltilmiş R² terimleri arasında büyük bir fark olmaması modeldeki terimlerin yeterli olduğunu göstermektedir.

YBS modelinde uyum eksikliğine ait p değeri 0,0285 olarak hesaplanmıştır ve bu değer 0,1'den küçük olması modelde uyum eksikliği olduğunu göstermektedir. Uyum eksikliğinin önemli olması, modelin gözlenen tekrarlayan varyasyondaki verilere uymadığını göstermektedir (Stat-Ease 2017).

Design Expert Trial 7.1.5 programı tarafından BMP miktarı için önerilen quadratic modelin gerçek değerli regresyon denklemi Eşitlik 3.15'de verilmiştir.

$$1/\text{BMP} = +5.19480\text{E-}003 - 3.91018\text{E-}006 * \text{Reaksiyon sıcaklığı} \dots\dots\dots (\text{Eşitlik 3.15})$$

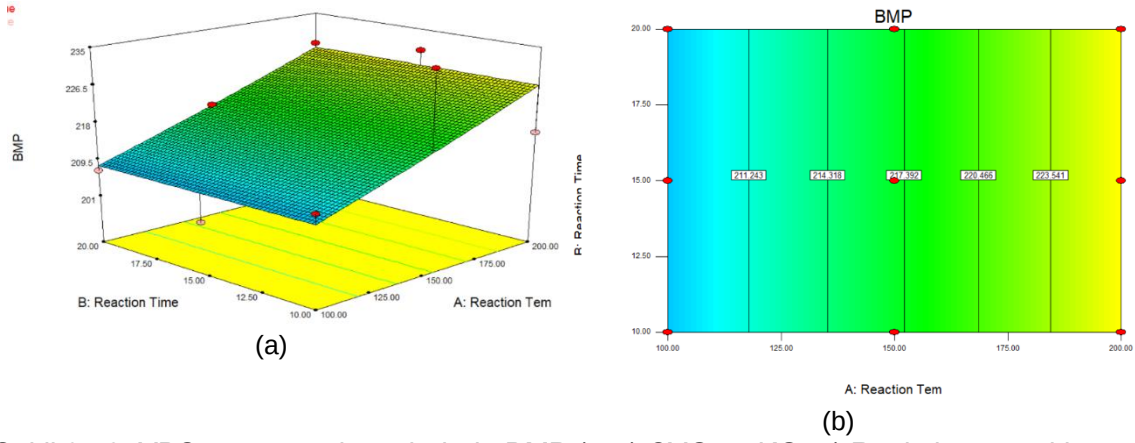
Model regresyon denklemi ile elde edilen teorik sonuçların deneysel sonuçlara karşı dağılımı Şekil 3.58’de verilmiştir. BMP miktarına ait gözlenen değerler Şekil 3.58’den görüleceği üzere lineer doğrunun etrafında ve özellikle orta bölgede dağılım göstermektedir. Bu noktaların tahmin edilen doğrudan uzaklıklarının az olmasından dolayı model veriler ile uyumludur. Modelin, bağımsız değişken değerleri olan Reaksiyon sıcaklığı, Reaksiyon süresi değişkenlerinin BMP miktarına olan interaksiyon etkilerinin ifade edildiği cevap yüzey grafikleri (CYG) ve kontur grafikleri (KG) Şekil 3.59’de verilmiştir.



Şekil 3.58. YBS ön arıtım deneylerinde BMP (ort.) ait teorik olarak hesaplanan sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı

Şekil 3.59 (a) ve (b)’ de reaksiyon sıcaklığı (°C) ve reaksiyon sıcaklığının BMP miktarı üzerindeki etkisine ait CYG ve KG verilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı sabit tutulduğunda reaksiyon süresinin artırılması ile BMP miktarında azalma eğilimi olmasına rağmen, reaksiyon süresinin sabit tutulmasında reaksiyon sıcaklığının artırılması ile BMP artışında ciddi bir artış gözlenmemiştir. Şekil 3.59 (b)’deki kontur grafiği incelendiğinde maksimum BMP miktarının 225 mL CH₄/g UKM değeri ile 200°C reaksiyon sıcaklığı ve 10 dk reaksiyon süresinin olduğu ön arıtma koşullarında gözlemlendiği tespit edilmiştir.

BMP modeli genel olarak değerlendirildiğinde reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi parametrelerinin tekil etkilerinden reaksiyon sıcaklığı artırımının BMP miktarını artırdığı tespit edilmiştir.



Şekil 3.59. YBS ön arıtım deneylerinde BMP (ort.) CYG ve KG; a) Reaksiyon sıcaklığı (°C) ve süresi (dk) CYG; b) Reaksiyon sıcaklığı (°C) ve süresi (dk) KG

3.2.2.4. Yüksek Basınç ve Sıcaklık Ön Arıtma Prosesinin Optimizasyonu ve Validasyon Sonuçları

Desertifilum tharense mikroalginin YBS ön arıtımında etkili olduğu düşünülen, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi bağımsız değişkenlerinin, çKOİ değişimi, lipit ve BMP miktarlarını değerlendiren farklı optimizasyonlar yapılmıştır.

Desertifilum tharense mikroalgine YBS ön arıtma uygulanmasının ardından BMP bağımsız değişkeninin optimizasyonunda iki farklı yaklaşım kullanılmıştır. Birinci yaklaşımda minimum maliyet göz önünde bulundurularak; reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi ön arıtma koşullarının hepsi maliyeti arttırdıkları için bu bağımsız değişkenlerin optimizasyon işleminde minimum seviyede tutulmaları gerekmektedir. İkinci yaklaşımda ise maksimum BMP üretilmesi için reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi aralıkta bırakılmıştır. Design Expert® Trial 7.1.5 paket programı ile optimizasyonda birinci yaklaşım olan minimum maliyet için kullanılan koşullar ve program tarafından önerilen sonuçlar Tablo 3.47'de ve ikinci yaklaşım olan maksimum BMP üretimi için kullanılan koşullar ve program tarafından önerilen sonuçlar Tablo 3.48'de verilmiştir.

Program tarafından önerilen optimum ön arıtma koşullarında validasyon deneyleri yapılmıştır. Validasyon deneyleri ile optimizasyon sonucu program tarafından önerilen değerler ile validasyon deneylerinden elde edilen değerler karşılaştırılmakta ve modellere olan güven tespit edilmektedir. Minimum maliyet ve maksimum BMP üretimi için program tarafından önerilen optimizasyon koşullarında yapılan validasyon deneyleri

sonucunda elde edilen ortalama değerler sırasıyla Tablo 3.49 ve Tablo 3.50’da sunulmuştur.

Tablo 3.47. YBS ön arıtım deneylerinde minimum maliyet için kullanılan optimizasyon şartları ve önerilen sonuçlar

Parametre	Optimizasyon Koşulu	Program Tarafından Önerilen Sonuçlar
Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Aralık	105,7
Reaksiyon Süresi (dk)	Min (+++++)	10,7
çKOİ Değişimi (%)	Aralık	1007,1
Lipit (mg lipit/g UKM)	Aralık	0,018
BMP Miktarı (mLCH ₄ / gUKM)	Max (+++++)	209
Tercih Oranı		0,834

Tablo 3.48. YBS ön arıtım deneylerinde maksimum BMP üretimi için kullanılan optimizasyon şartları ve önerilen sonuçlar

Parametre	Optimizasyon Koşulu	Program Tarafından Önerilen Sonuçlar
Reaksiyon sıcaklığı (°C)	Aralık	200
Reaksiyon süresi (dk)	Aralık	20
çKOİ değişimi (%)	Aralık	2445,1
Lipit (mg lipit/g UKM)	Max (+++)	0,342
BMP miktarı (mLCH ₄ / gUKM)	Max (+++++)	226,6
Tercih oranı		0,92

Tablo 3.49. YBS ön arıtım deneylerinde minimum maliyet için validasyon deney sonuçları

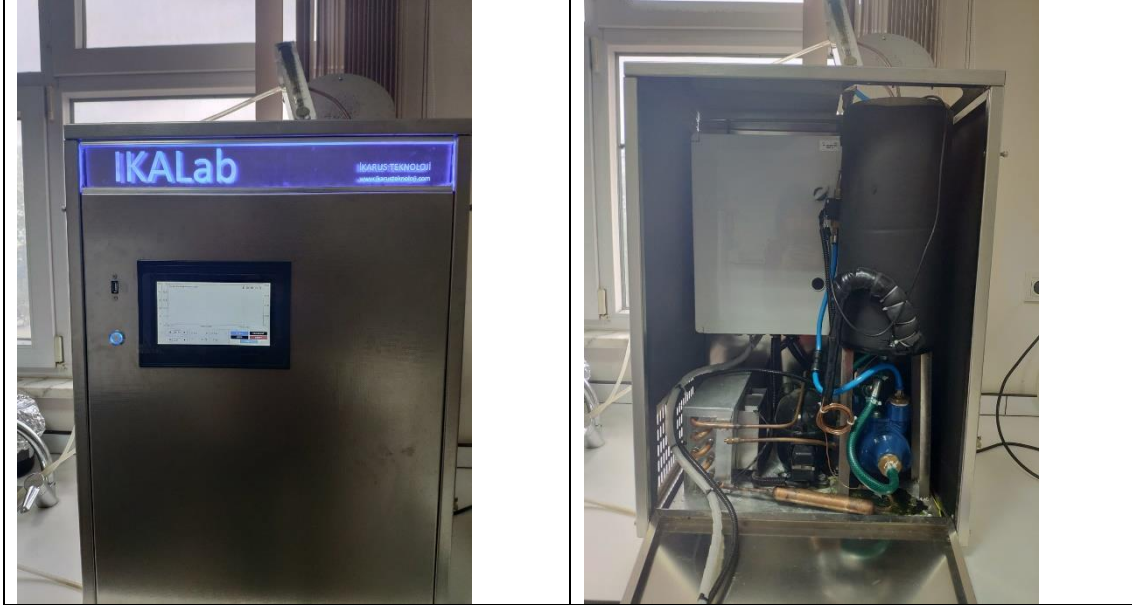
	çKOİ (mg KOİ/g UKM)	Lipit (mg lipit/g UKM)	BMP Miktarı (mLCH ₄ / gUKM)
Minimum proses maliyetinde maksimum biyogaz üretimi için önerilen koşullarda tahmin edilen değerler	1007,1	0,018	209,5
Validasyon deneyi sonunda ölçülen değerler	886	0,0282	205,1
Hata yüzdesi (%)	12	36,2	2,1

Tablo 3.50. YBS ön arıtım deneylerinde maksimum BMP üretimi için validasyon deney sonuçları

	çKOİ (mg KOİ/g UKM)	Lipit (mg lipit/g UKM)	BMP Miktarı (mLCH ₄ / gUKM)
Maksimum biyogaz üretimi için önerilen koşullarda tahmin edilen değerler	2445,1	0,342	227,1
Validasyon deneyi sonunda ölçülen değerler	2018,4	0,306	211,4
Hata yüzdesi (%)	17,5	10,4	6,9

3.2.3. Hidrodinamik Kaviteasyon Ön Arıtma Prosesi Deneylerinin Belirlenmesi

Ön arıtıma tabi tutulmuş mikroalge farklı koşullarda hidrodinamik kaviteasyon ön arıtma prosesi uygulanmıştır. Kaviteasyon ile sağlanması hedeflenen etkileri arttırmak amacıyla hidrodinamik kaviteasyon prosesi farklı konsantrasyonlarda NaOH ile desteklenmiştir. Bu kapsamda Akdeniz Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Biyoteknoloji Laboratuvarı'nda bulunan ve Şekil 3.60'ta sunulan hidrodinamik kaviteasyon reaktör sistemi kullanılmıştır.



Şekil 3.60. Hidrodinamik kaviteasyon ÖAP deneylerinde kullanılan reaktör düzeneği

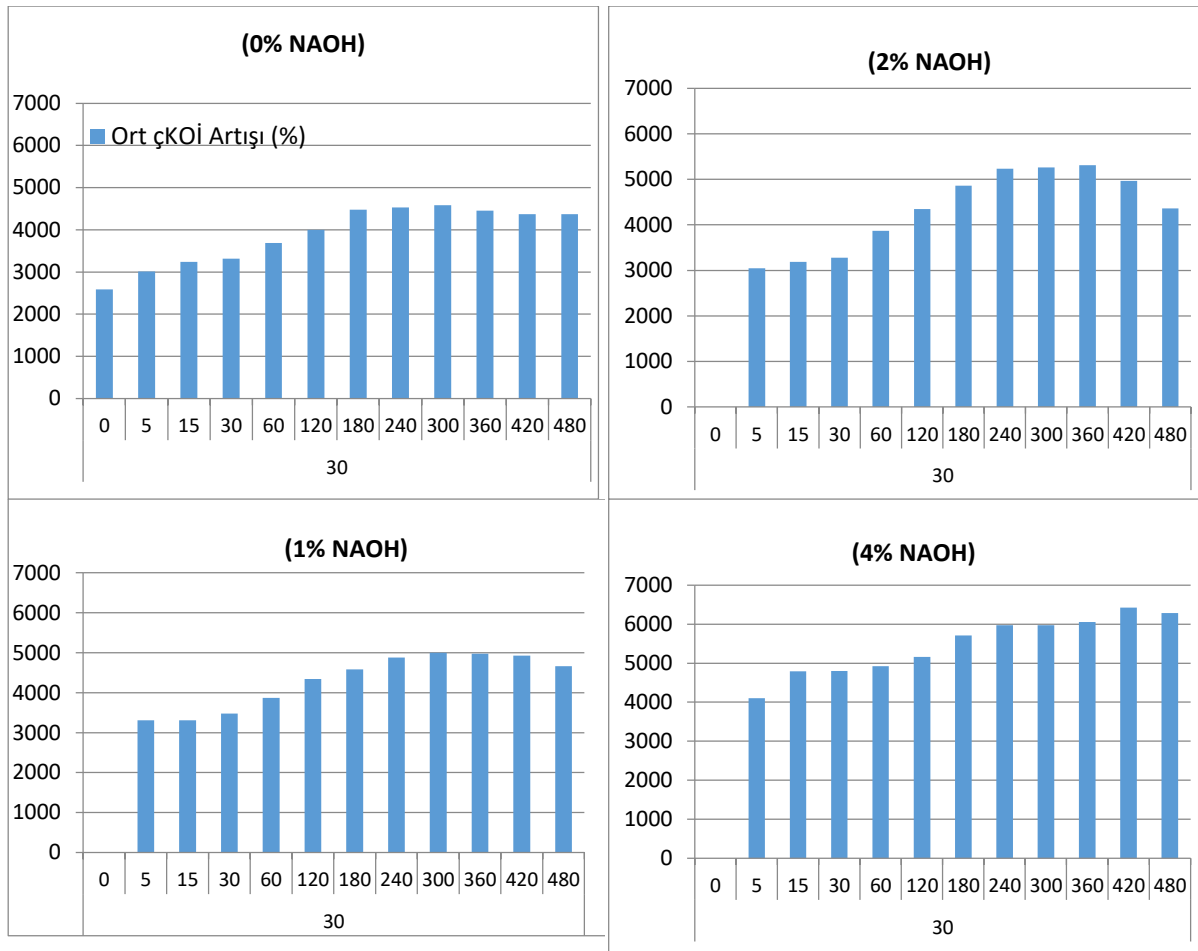
Yapılan literatür taraması ve önceki deneysel çalışmalarda elde edilen tecrübeler sonucunda kaviteasyon sayısı küçüldükçe elde edilen ÖA etkisinin arttığı tespit edilmiştir. Bu nedenle kaviteasyon sayısını bağımsız değişken olarak kullanarak farklı büyüklüklerde kaviteasyon sayıları ile deneyler kurgulamak yerine elde edilebilen en düşük kaviteasyon sayısı ile çalışılması tercih edilmiştir. Hidrodinamik kaviteasyon ÖAP deneyleri planlanırken NaOH miktarı (%w/w) ve kaviteasyon sayısının proses üzerinde etkisi olduğu düşünülen bağımsız değişkenler olarak öngörülmüştür. ÖAP deneylerinin planlanması için istatistiksel deney tasarım metodu, merkezi kompozit tasarım (MKT) kullanılmıştır. Belirlenen bağımsız değişkenlerin ÖAP üzerindeki etkilerinin tespit edilmesi için seçilen cevap değişkenleri ise çKOİ, lipit ve Biyokimyasal Metan Potansiyeli (BMP)'dir.

3.2.3.1. Hidrodinamik Kaviteasyon Ön Arıtma Deneylerinin Planlanması

Merkezi Kompozit Tasarım Metodu ile Deneyisel Planlama

Reaktör sisteminde elde edilebilecek kaviteasyon sayıları hesaplandıktan sonra deney setlerinde kullanılacak reaksiyon süresi aralığının tespit edilebilmesi için minimum kaviteasyon sayısında, 30 °C'de %0, 1, 2 ve 4 (w/w) NaOH içeren paralel ÖA denemeleri yapılmıştır. Gerçekleştirilen ÖA denemelerinden t=5, 15, 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420 ve 480. dakikalarda numune alınmış ve bu numunelerden pH ve çKOİ analizleri yapılarak reaksiyon süresine bağlı olarak ortaya çıkan çKOİ değışiklikleri tespit edilmiştir (Şekil 3.61). Deneyisel sürecin artan süre ile çKOİ 'de artışa neden olduğu görölmektedir. Bununla birlikte hem yüksek sürenin çKOİ de azalmalara neden olduğu hem de artışın devam ettiği deneylerde 240 dk. sonrasında önemli bir artışın gözlenmediğı, fazla enerji kullanımında paralel düzeyde bir farklılık yaratmadığı görölmektedir. Bu analizlerden elde edilen sonuçlar ve literatürden elde edilen bilgiler kullanılarak hidrodinamik kaviteasyon ÖA deneylerinde kullanılacak reaksiyon süresi 240 dk. olarak seçilmiştir.

Merkezi kompozit tasarım iki faktörlü ve yüzey merkezli olarak uygulanmıştır. Sistem üzerinde etkisi olduğu düşünölen bağımsız değışkenler; kaviteasyon sayısı ve NaOH konsantrasyonu (%w/v) olarak belirlenmiştir. Biyokütle katı madde miktarı, alg üretim miktarının sınırlı olması nedeniyle %1,5'da sabit tutulmuştur. Bağımsız değışkenler ve seviyeleri Tablo 3.51'de verilmiştir.



Şekil 3.61. %0, 1, 2 ve 4 NaOH konsantrasyonlarında kavitasyon sürelerine bağlı olarak çKOİ miktarlarında değişim

Tablo 3.51. Hidrodinamik kavitasyon ÖA prosesinde kullanılan bağımsız değişkenler ve seviyeleri

Bağımsız Değişkenler	Değerler		
	Düşük Düzey (-1)	Merkez Seviye (0)	Yüksek Düzey (+1)
NaOH Miktarı (%) (w/w)	0	2	4
Cv Sayısı	0.3	0.5	0.7

Bağımsız değişkenlere ait bu aralıklar ile Design Expert® programına MKT yöntemine göre deney seti dizaynı yaptırılmış ve programın önerdiği koşullarda hidrodinamik kavitasyon ÖA deneyleri gerçekleştirilmiştir. Önerilen deney setleri Tablo 3.52’de verilmiştir.

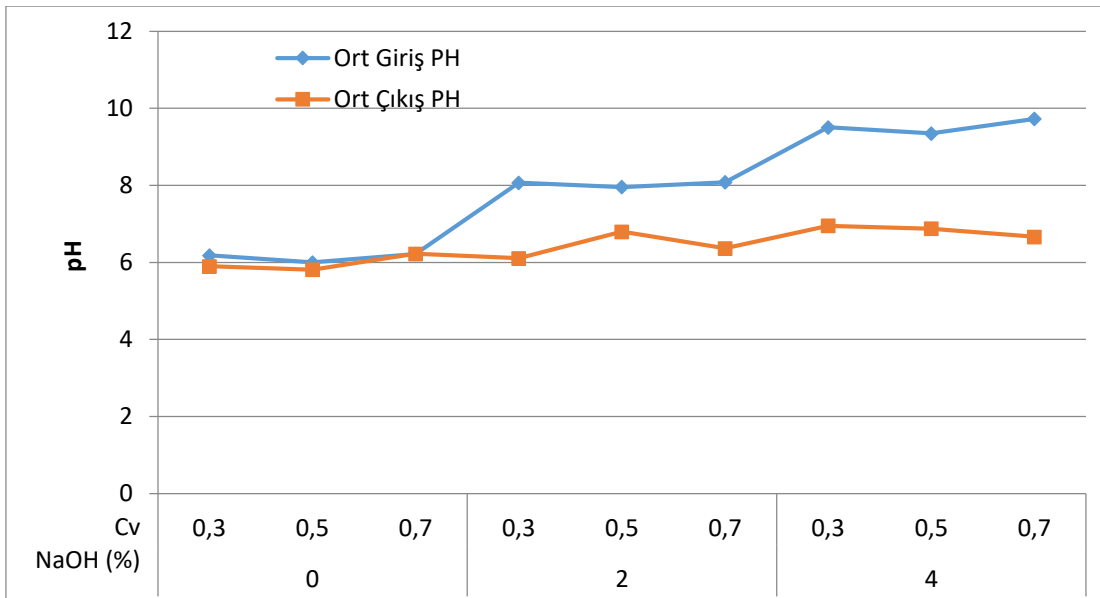
Tablo 3.52. Hidrodinamik kavitasyon ÖA prosesi için Design Expert® tarafından önerilen deney setleri

Deney No	Bağımsız Değişkenler		
	NaOH Miktarı (% w/w)	Kavitasyon sayısı	Reaksiyon Süresi (dk)
1	0	0.3	240
2	0	0.3	240
3	2	0.3	240
4	2	0.3	240
5	4	0.3	240
6	4	0.3	240
7	0	0.5	240
8	0	0.5	240
9	2	0.5	240
10	2	0.5	240
11	2	0.5	240
12	4	0.5	240
13	4	0.5	240
14	0	0.7	240
15	0	0.7	240
16	2	0.7	240
17	2	0.7	240
18	4	0.7	240
19	4	0.7	240

3.2.3.2. Hidrodinamik Kavitasyon Ön Arıtma Sonuçları

3.2.3.2.1. Hidrodinamik kavitasyon ÖA prosesinin pH üzerine etkisi

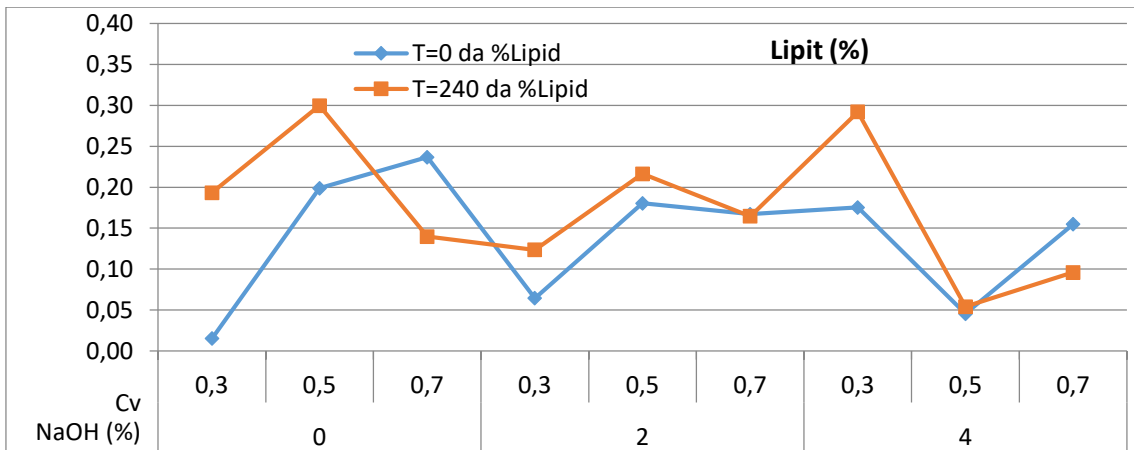
Tamamlanan hidrodinamik kavitasyon ÖA deneyleri sonunda, NaOH konsantrasyonu artışı ile birlikte pH artmakta, kavitasyon sayısının değişimi ile pH değerlerinde belirgin bir etkisi gözlemlenmemiştir (Şekil 3.62). Ön arıtmada kullanılan NaOH konsantrasyonunun yüksek olması durumunda da uygulanan ön arıtmanın pH üzerinde önemli bir etkiye sebep olmadığı gözlenmiştir.



Şekil 3.62. Hidrodinamik kavitasyon ÖA deneylerinde ölçülen başlangıç ve bitiş ortalama pH değerleri

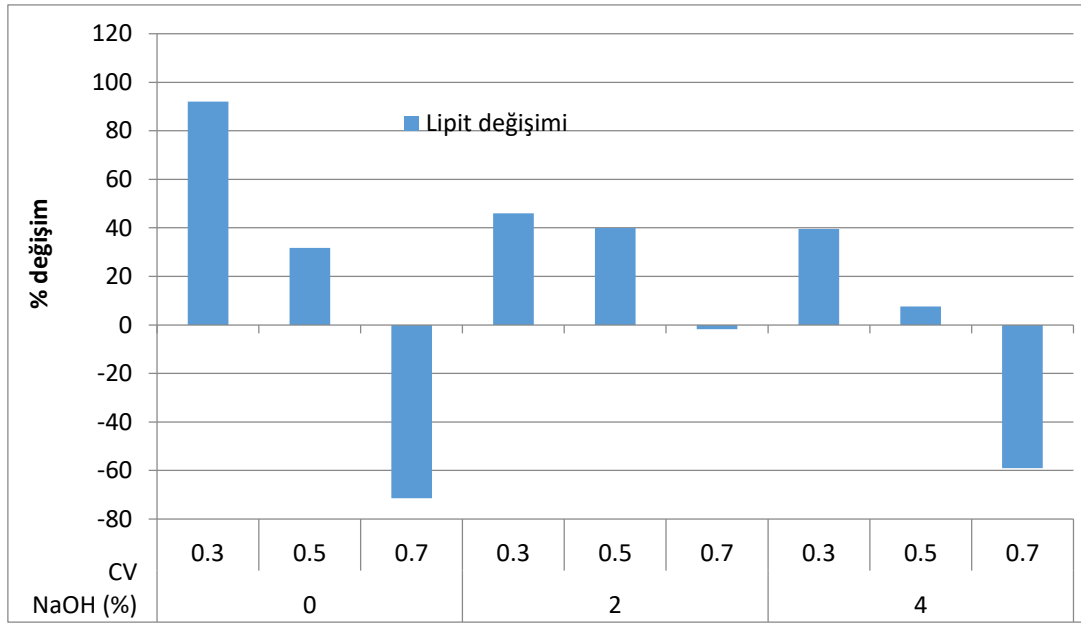
3.2.3.2.2. Hidrodinamik kavitasyon ön arıtma prosesinin Ekstrakte Olabilen Madde ve Yağ (Lipit) Üzerine Etkisi

Hidrodinamik kavitasyon ön arıtmanın ekstrakte olabilen madde ve yağ üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla ön arıtma sonrasında numunelerin ekstrakte olabilen madde ve yağ içerikleri ölçülmüştür. Şekil 3.63’de lipit (%) değerleri sunulmuştur.



Şekil 3.63. Hidrodinamik kavitasyon deneyleri sonunda ÖA uygulanmış numunelerin lipit konsantrasyonları

Hidrodinamik kavitasyon ön arıtmanın *Desertifilum tharense* numunelerinin ekstrakte olabilen madde ve yağ değerleri üzerine etkilerini tespit edebilmek için lipit değerlerindeki değişim (% olarak) hesaplanmış, değişim sonuçları Şekil 3.64'de sunulmuştur. Şekil 3.64'den görüleceği üzere ekstrakte olabilen madde ve yağ miktarında her üç farklı NaOH konsantrasyonunun akavitasyon sayısının artışına koşut olarak % lipit değişimi azalma eğiliminde olmuştur. Bu eğilim aynı kavitasyon sayısında NaOH konsantrasyonunun artırılmasında da gözlemlenerek lipit değişimi negatif yönde artış olarak ölçülmüştür.

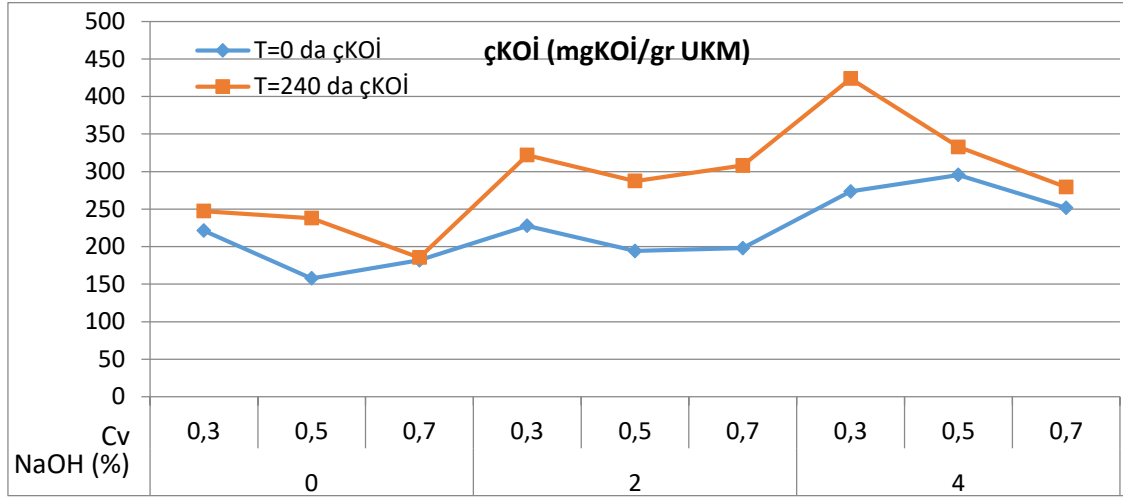


Şekil 3.64. Hidrodinamik kavitasyon ÖA uygulanan mikroalg numunesinin lipit değişimleri (%)

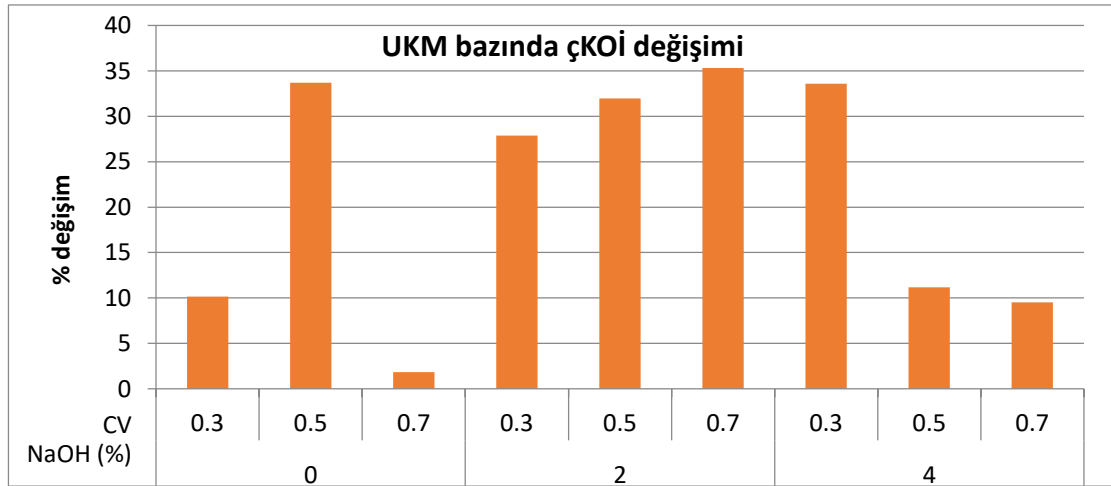
3.2.3.2.3 Hidrodinamik kavitasyon ön arıtma prosesinin çKOİ üzerine etkisi

Hidrodinamik kavitasyon ve NaOH etkisi ile hidrolize olarak *Desertifilum tharense* mikroalgının katı fazından sıvı faza geçen organik madde miktarını tespit etmek amacıyla çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı (çKOİ) analizi yapılmıştır. Ölçülen çKOİ miktarları mg çKOİ/g UKM olarak Şekil 3.65'de, çKOİ'de t=0 *Desertifilum tharense* numunesine kıyasla gerçekleşen % çKOİ değişimleri ise Şekil 3.66'da verilmiştir. çKOİ analizi için her bir deneyin başlangıcında kendisine ait t=0 numunesi alınarak % artış hesapları bu numuneler ile kıyaslanarak hesaplanmıştır.

Maksimum çKOİ %4 NaOH, 0,3 kavitasyon sayısı koşulunda en yüksek olarak 424 mg çKOİ/gUKM ölçülmüştür. $t=0$ ham mikroalg numunesine göre %35,3 artış 0,7 Cv ve %2 NaOH ile ÖA koşulunda tespit edilmiştir. Minimum çKOİ miktarı %0 NaOH, 0,7 Cv reaksiyon koşullarında 185 mg çKOİ/gUKM olarak ölçülürken, minimum çKOİ artışı % 1,8 ile aynı şartlarda gerçekleşmiştir. Deney sonuçları değerlendirildiğinde aynı NaOH konsantrasyonunda kavitasyon sayısının artırılması ile çKOİ azalma eğiliminde olup, yüzde olarak değişime etkisi açısından belirgin bir koşulun olmadığı gözlenmiştir.



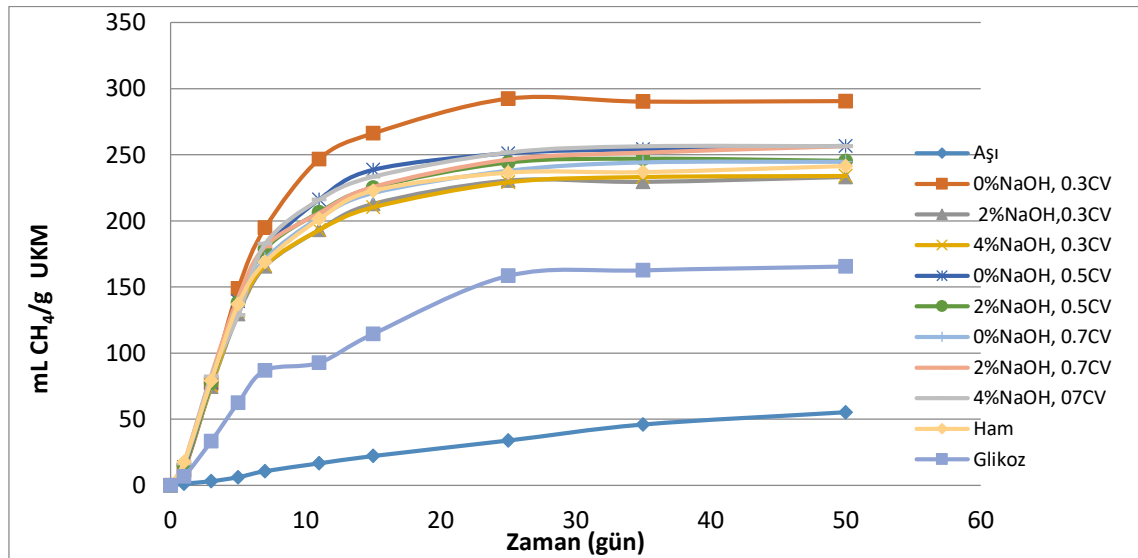
Şekil 3.65. Hidrodinamik kavitasyon ÖA deneyleri sonunda numunelerin sıvı fazından ölçülen çKOİ konsantrasyonları



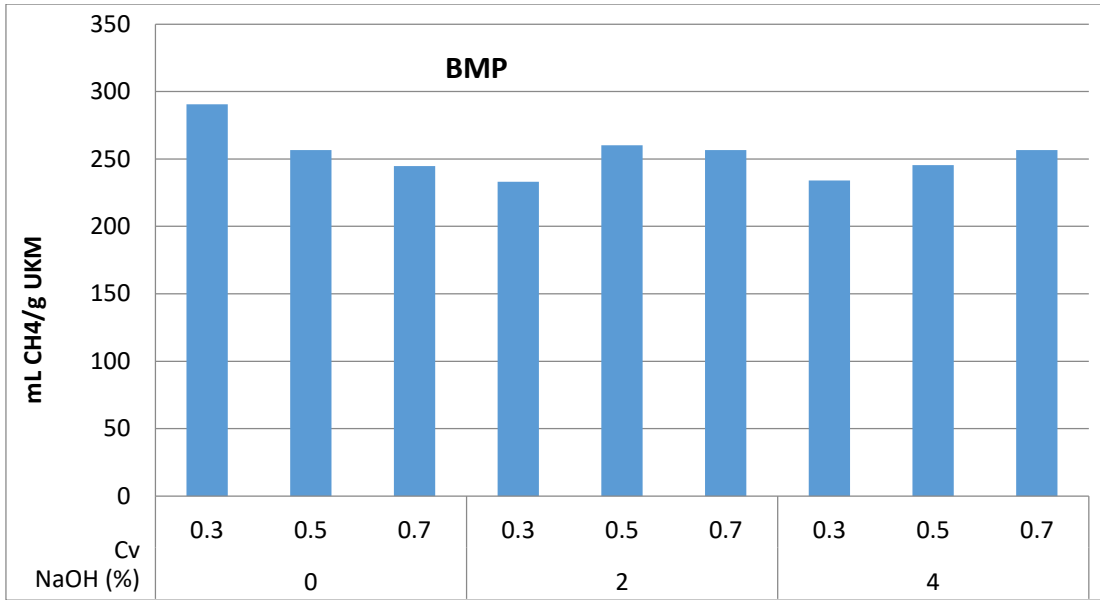
Şekil 3.66. $t=0$ numunesine göre hidrodinamik kavitasyon ÖA uygulanan numunelerin çKOİ değişimleri (%)

3.2.3.2.4. Hidrodinamik kavitasyon Ön Arıtmanın BMP Üzerine Etkisi

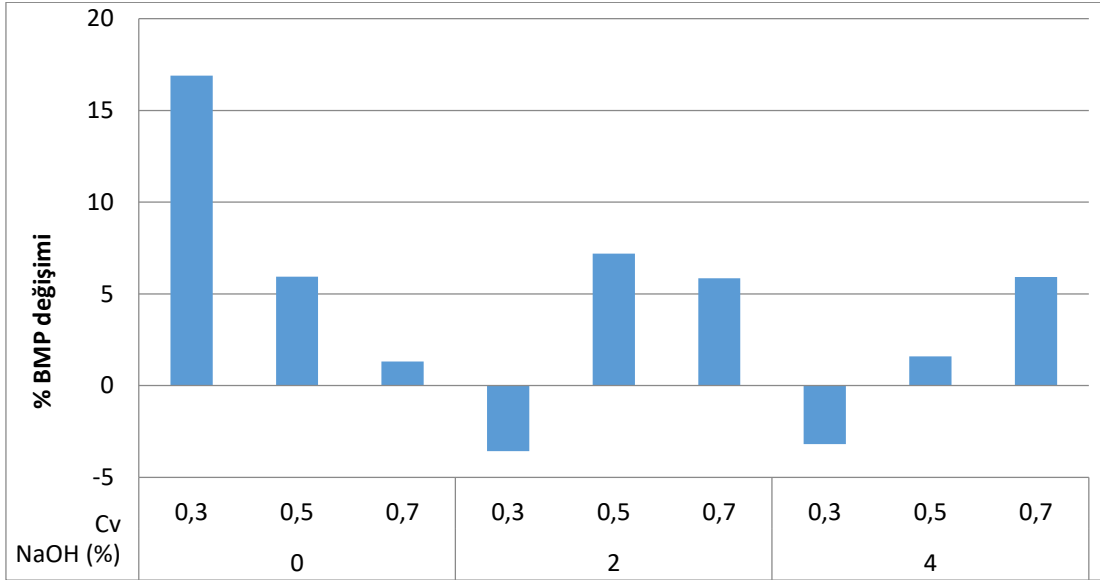
Desertifilum tharense mikroalgine uygulanan hidrodinamik kavitasyon ön arıtma denemeleri sonucunda toplam faz (sıvı+katı) numuneleri kullanılarak BMP deneyi yapılmıştır. BMP deneyinde üretilen metan miktarı mL CH₄/g UKM birimi cinsinden hesaplanmaktadır. Hidrodinamik kavitasyon ön arıtma 30°C'de 240 dk. muamele edilmiş numunelerin BMP testi sonuçları Şekil 3.67 ve 3.68'de verilmiştir. *Desertifilum tharense* mikroalgine hidrodinamik kavitasyon ön arıtımı sonrası BMP değerleri üzerine etkileri incelendiğinde; maksimum metan üretiminin 290,6 mL CH₄/g UKM değeri %0 NaOH konsantrasyonu ve 0.3 Cv kavitasyon sayısı ön arıtma koşullarında gerçekleştiği belirlenmiştir. Ham numuneden üretilen metan miktarı ise 241.5 mL CH₄/g UKM olarak ölçülmüştür. Ham mikroalg numunesine göre farklı koşullarda hidrodinamik kavitasyon ön arıtma uygulanan numunelerin BMP değerlerindeki değişimler Şekil 3.69'da verilmiştir. Şekil 3.69'dan görüleceği üzere %0 NaOH konsantrasyonu ve 0,3 Cv değeri olan ön arıtma koşullarında muamele edilen numuneden üretilen metan miktarı ham numuneden üretilen metan miktarından %17 fazladır. Minimum metan üretimi ise 234 mL CH₄/g UKM değeri ile %2 NaOH konsantrasyonu ve 0,3 Cv ön arıtma koşullarında muamele edilen numunede tespit edilmiştir ve üretilen metan miktarı ham numuneden %3,6 daha az gerçekleşmiştir.



Şekil 3.67. Farklı hidrodinamik kavitasyon ön arıtma koşullarında ölçülen BMP değerlerinin zamanla değişimi



Şekil 3.68. Farklı hidrodinamik kavitasyon ön arıtma uygulanan numunelerin BMP değerleri



Şekil 3.69. *Desertifilum tharense* mikroalgine farklı koşullarda hidrodinamik kavitasyon ön arıtma uygulanan numunelerin BMP değerlerindeki değişimler

Şekil 3.69'dan görüleceği üzere hidrodinamik kavitasyon ön arıtma prosesinde NaOH konsantrasyonunda düşük kavitasyon sayısının gaz üretiminde olumlu etki yarattığı görülmekle birlikte, NaOH kullanımı ile birlikte kavitasyon sayısının artımının olumlu yönde etkili olduğu söylenebilir. Yüksek düzeyde NaOH kullanımının orta düzeyde kullanılmasından daha az gaz üretimine katkısı olduğu gözlemlenmiştir.

3.2.3.3. Merkezi Kompozit Tasarım (MKT) Model Sonuçları

Desertifilum tharense numunesine hidrodinamik kavitasyon ön arıtma prosesinin uygulamasından sonra çKOİ ve çKOİ değişimi, lipit ve lipit ve lipit değişimi ile BMP miktarı ve BMP değişimi optimizasyonu için uygulanan merkezi kompozit tasarımında cevap değişkenlerinin modellenmesi, modelin uygunluğunun testinin yapılması ve bağımsız değişkenlerle bu değişkenlere ait etkilerin belirlenebilmesi amacıyla ANOVA testi yapılmıştır. Merkezi kompozit tasarım tarafından önerilen deneylerden iki veri seti kullanılmış, ilk olarak tüm veriler ardından ortalama değerleri hesaplanarak kullanılmıştır. Merkezi kompozit tasarım ile önerilen deneyler ve bağımlı değişkenlere ait sonuçlar Tablo 3.53 ve 3.54’de verilmiştir.

Tablo 3.53. Hidrodinamik kavitasyon ÖA prosesi için merkezi kompozit tasarım ile önerilen deneyler (tümü) ve bağımlı değişkenlere ait sonuçlar

Deney No	Kavitasyon sayısı	NaOH Kons. (%)	BMP (mL CH ₄ /g UKM)	Lipit (%)	çKOİ değişimi (%)	BMP değişimi (%)	çKOİ (mg KOİ/g UKM))	Lipit (mg lipit/g UKM))
1	0,5	2	231	35,4	33,4	-4,54	272	0,0292
2	0,3	4	203,6	45,7	35,9	-18,63	419,8	0,0424
3	0,7	2	249,7	4,1	30,4	3,3	284,01	0,0235
4	0,3	4	264,4	33,3	31	8,68	427,93	0,0365
5	0,5	2	255,2	44,4	38,4	11,35	325,56	0,0292
6	0,7	4	270,3	-85,3	4,9	10,67	253,9	0,014
7	0,5	4	256,2	7,6	11,2	5,76	332,76	0,073
8	0,3	2	231,3	46,1	30,2	-4,4	303,65	0,0143
9	0,3	0	257	93	16,1	6,04	260,93	0,0276
10	0,3	2	235	45,8	25,5	-2,75	340,15	0,0191
11	0,7	2	263,3	-7,7	40,2	8,29	332,33	0,0209
12	0,5	2	282,1	35,4	24	14,4	284,76	0,0292
13	0,7	0	261,5	-91	2,2	7,65	186,11	0,0167
14	0,7	4	243	-32,8	14,2	0,01	304,91	0,0119
15	0,5	0	240,1	21,6	38,8	-0,59	238,09	0,0363
16	0,7	0	227,9	-52	1,4	-5,95	184,64	0,021
17	0,3	0	324	91,1	4,2	25,52	233,5	0,0245
18	0,5	0	273,3	42	28,5	11,65	237,7	0,0446

Tablo 3.54. Hidrodinamik kavitasyon ÖA prosesinin merkezi kompozit tasarım ile önerilen deneyler (ort.) ve bağımlı değişkenlere ait sonuçlar

Deney No	Kavitasyon sayısı	NaOH Kons. (%)	BMP (mL CH ₄ /g UKM)	Lipit (%)	çKOİ değişimi (%)	BMP değişimi (%)	çKOİ (mg KOİ/g UKM))	Lipit (mg lipit/g UKM))
1	0,5	2	260,2	39,9	31,96	7,19	287,44	0,0292
2	0,3	4	234	39,5	33,58	-3,2	423,87	0,0394
3	0,7	2	256,5	-1,8	35,3	5,86	308,17	0,0222
4	0,7	4	256,7	-59	9,53	5,91	279,4	0,0129
5	0,5	4	245,4	7,6	11,19	1,59	332,76	0,0073
6	0,3	2	233,2	45,9	27,87	-3,57	321,9	0,0167
7	0,7	0	244,7	-71,5	1,82	1,32	185,38	0,0189
8	0,3	0	290,6	92,1	10,15	16,9	247,21	0,0261
9	0,5	0	256,7	31,8	33,68	5,93	237,89	0,0404

3.2.3.3.1. çKOİ için MKT model sonuçları

Merkezi kompozit tasarım tarafından önerilen deneylerden elde edilen ortalama çKOİ tüm verileri (18 adet) ardından ortalama değerleri (9 adet) hesaplanarak kullanılmıştır. Design Expert Trial 7.1.5 programına aktarılan veriler istatistiksel analizler ile değerlendirilmiştir. çKOİ modellenmesi için kullanılan veriler Tablo 3.53 ve 3.54’de verilmiştir. çKOİ modeli ANOVA testi sonuçları Tablo 3.55 ve 3.57’de istatistiksel analiz sonuçları ise Tablo 3.56 ve 3.58’de sunulmuştur.

Tablo 3.55. Hidrodinamik kavitasyon ÖA prosesinin çKOİ (tümü) modeline ait ANOVA testi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model	62861,05	3	20953,68	21,15	<0,0001
A- Kavitasyon sayısı	16137,73	1	16137,73	16,29	0,0012
B- NaOH konst. (%)	43310,28	1	43310,28	43,71	<0,0001
AB	3413,03	1	3413,03	3,44	0,0846
Kalan/Hata	13871,34	14	990,81		
Uyum Eksikliği	8761,01	5	1752,20	3,09	0,0677
Yalın Hata	5110,33	9	567,81		
Düzeltilmiş Ortalamaların Toplamı	76732,39	17			

Tablo 3.56. Hidrodinamik kavitasyon ÖA prosesinin $\dot{V}_{KOI}$ (tümü) modeline ait istatistiksel analiz sonuçları

Standart Sapma	31,48	R^2	0,8192
Ortalama	290,15	Adj R^2	0,7805
Varyasyon Katsayısı (%)	10,85	Pred R^2	0,6990
Press	23096,76	Adeq Precision	13,422

Design Expert® 7.1.5 programı HK ön arıtma prosesi ile muamele edilen numuneden $\dot{V}_{KOI}$ miktarının tahmin edilmesi için 2FI model önermiştir. Bununla birlikte, model tahmin gücünü artırmak amacıyla model tahmin gücünü azaltan değişkenlerin çıkarıldığı modifiye bir model kullanılmıştır. Bağımlı değişken $\dot{V}_{KOI}$ için kurulan modelin R^2 değeri 0,8192 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen modelin p değerinin 0,011 olarak bulunmasından dolayı %99,999 güven aralığında modelin istatistiksel olarak anlamlı olduğu tespit edilmiştir. $\dot{V}_{KOI}$ miktarı üzerinde, HK ön arıtma prosesinde kullanılan değişkenlerin etkileri incelendiğinde; kavitasyon sayısı, NaOH konsantrasyonu değişkenlerine ait p değerlerinin sırası ile 0,0012, <0,0001 olarak hesaplandığı görülmektedir. Bu değerlere göre iki değişkenin $\dot{V}_{KOI}$ miktarı üzerine olan etkileri; p değerlerinin 0,05'den küçük olmasından dolayı istatistiksel olarak anlamlı belirlenmiştir.

İnteraksiyon etkileri incelendiğinde; kavitasyon sayısı*NaOH konsantrasyonu ait p değeri 0,0846 olarak 0,05'ten büyük bulunduğu için $\dot{V}_{KOI}$ üretim miktarı üzerinde istatistiksel olarak etkisi önemsizdir.

Modelde determinasyon katsayısı 0,8192 olarak hesaplanmıştır. R^2 olarak ifade edilen determinasyon katsayısı açıklanan varyasyonun toplam varyasyona oranı yöntemi ile hesaplanmakta ve yüzde cinsinden modelin tahmin gücünü göstermektedir. Bu modelde hesaplanan R^2 değerine göre; modelde kullanılan değişkenlere karşılık elde edilecek $\dot{V}_{KOI}$ cevaplarının %81,92'inin bu model ile açıklanabileceği görülmektedir. Modelde düzeltilmiş R^2 değeri 0.7805 olarak bulunmuştur. R^2 ve düzeltilmiş R^2 terimleri arasında büyük bir fark olmaması modeldeki terimlerin yeterli olduğunu göstermektedir.

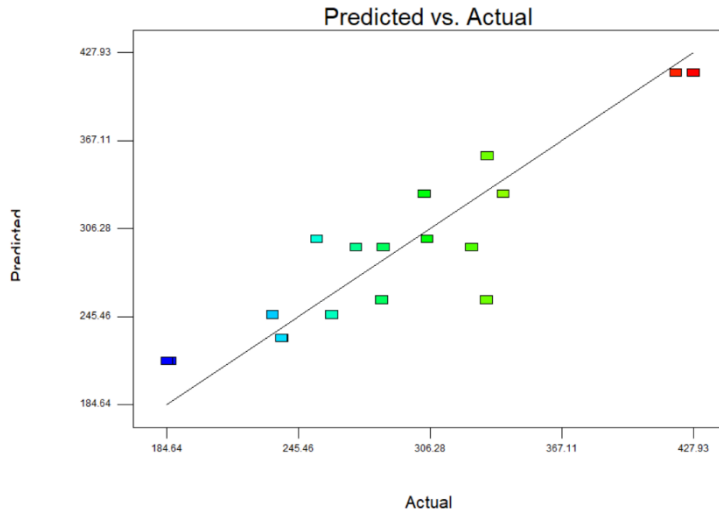
HK modelinde uyum eksikliğine ait p değeri < 0,0001 olarak hesaplanmıştır ve bu değer 0,1'den küçük olması modelde uyum eksikliği olduğunu göstermektedir. Uyum

eksikliğinin önemli olması, modelin gözlenen tekrarlayan varyasyondaki verilere uymadığını göstermektedir (Stat-Ease 2017).

Design Expert Trial 7.1.5 programı tarafından $\dot{c}KO\dot{I}$ miktarı için önerilen quadratic modelin gerçek değerli regresyon denklemi Eşitlik 3.17'da verilmiştir.

$$KO\dot{I} = +270.78121 - 80.08333 * \text{Kavitasyon} + 57.27223 * \text{NaOH} - 51.63750 * \text{Kavitasyon} * \text{NaOH} \dots\dots\dots (\text{Eşitlik 3.16})$$

Model regresyon denklemi ile elde edilen teorik sonuçların deneysel sonuçlara karşı dağılımı Şekil 3.70'de verilmiştir. $\dot{c}KO\dot{I}$ miktarına ait gözlenen değerler Şekil 3.70'den görüleceği üzere lineer doğrunun etrafında ve özellikle orta bölgede dağılım göstermektedir. Bu noktaların tahmin edilen doğrudan uzaklıklarının az olmasından dolayı model veriler ile uyumludur. Modelin, bağımsız değişken değerleri olan kavitasyon sayısı, NaOH konsantrasyonu değişkenlerinin $\dot{c}KO\dot{I}$ miktarına olan interaksiyon etkilerinin ifade edildiği cevap yüzey grafikleri (CYG) ve kontur grafikleri (KG) Şekil 3.71'de verilmiştir.

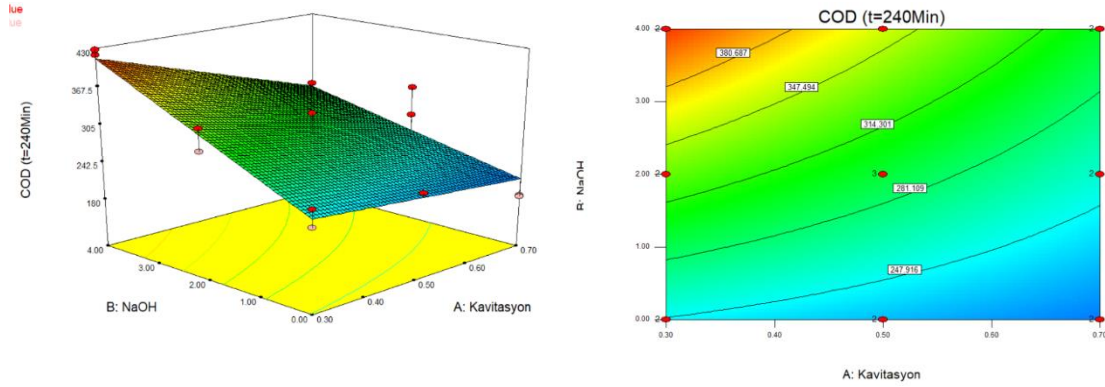


Şekil 3.70. Hidrodinamik kavitasyon ÖA prosesinin $\dot{c}KO\dot{I}$ (tümü) ait teorik olarak hesaplanan sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı

Şekil 3.71 (a) ve (b)'de kavitasyon sayısı ve NaOH konsantrasyonunun $\dot{c}KO\dot{I}$ miktarı üzerindeki etkisine ait CYG ve KG verilmiştir. Kavitasyon sayısı sabit tutulduğunda NaOH konsantrasyonu artırılması ile $\dot{c}KO\dot{I}$ artma eğilimi göstermekte iken, NaOH konsantrasyonunun sabit tutulmasında kavitasyon sayısının artırılması ile azalma gözlenmiştir. Şekil 3.71 (b)'deki kontur grafiği incelendiğinde maksimum $\dot{c}KO\dot{I}$ miktarının

405 mg KOİ/g UKM değeri ile 0,3 kavitasyon sayısı ve %4 NaOH konsantrasyonunun olduğu ön arıtma koşullarında gözlemlendiği tespit edilmiştir.

çKOİ modeli genel olarak değerlendirildiğinde kavitasyon sayısı ve NaOH konsantrasyonu parametrelerinin tekil etkilerinden NaOH konsantrasyonu artırımının çKOİ arttırdığı tespit edilmiştir.



Şekil 3.71. Hidrodinamik kavitasyon ÖA prosesiin çKOİ (tümü) ait CYG ve KG; a) Kavitasyon sayısı ve NaOH konst. (%) CYG; b) Kavitasyon sayısı ve NaOH konst. (%) KG

Tablo 3.57. Hidrodinamik kavitasyon ÖA prosesinin çKOİ (ort.) modeline ait ANOVA testi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model	32047,34	3	10682,45	11,51	0,0011
A- Kavitasyon sayısı	8068,87	1	8068,87	8,7	0,0319
B- NaOH konst. (%)	22271,13	1	22271,13	24,0	0,0045
AB	1707,34	1	1707,34	1,84	0,2330
Kalan/Hata	4638,86	5	927,7		
Düzeltilmiş Ortalamaların Toplamı	36686,21	8			

Design Expert® 7.1.5 programı HK ön arıtma prosesi ile muamele edilen numuneden çKOİ miktarının tahmin edilmesi için 2FI model önermiştir. Bununla birlikte, model tahmin gücünü artırmak amacıyla model tahmin gücünü azaltan değişkenlerin çıkarıldığı modifiye bir model kullanılmıştır. Bağımlı değişken çKOİ için kurulan modelin R^2 değeri 0,8736 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen modelin p değerinin 0,011 olarak

bulunmasından dolayı %99,989 güven aralığında modelin istatistiksel olarak anlamlı olduğu tespit edilmiştir. $\dot{C}KO\dot{I}$ miktarı üzerinde, HK ön arıtma prosesinde kullanılan değişkenlerin etkileri incelendiğinde; kavitasyon sayısı, NaOH konsantrasyonu değişkenlerine ait p değerlerinin sırası ile 0,0319, 0,0045 olarak hesaplandığı görülmektedir. Bu değerlere göre iki değişkenin $\dot{C}KO\dot{I}$ miktarı üzerine olan etkileri; p değerlerinin 0,05'den küçük olmasından dolayı istatistiksel olarak anlamlı belirlenmiştir.

Tablo 3.58. Hidrodinamik kavitasyon ÖA prosesinin $\dot{C}KO\dot{I}$ (ort.) modeline ait istatistiksel analiz sonuçları

Standart Sapma	30,46	R^2	0,8736
Ortalama	291,56	Adj R^2	0,7977
Varyasyon Katsayısı (%)	10,45	Pred R^2	0,4460
Press	20323,01	Adeq Precision	9,612

İnteraksiyon etkileri incelendiğinde; kavitasyon sayısı*NaOH konsantrasyonu ait p değeri 0,2330 olarak 0,05'ten büyük bulunduğu için $\dot{C}KO\dot{I}$ üretim miktarı üzerinde istatistiksel olarak etkisi önemsizdir.

Modelde determinasyon katsayısı 0,8736 olarak hesaplanmıştır. R^2 olarak ifade edilen determinasyon katsayısı açıklanan varyasyonun toplam varyasyona oranı yöntemi ile hesaplanmakta ve yüzde cinsinden modelin tahmin gücünü göstermektedir. Bu modelde hesaplanan R^2 değerine göre; modelde kullanılan değişkenlere karşılık elde edilecek $\dot{C}KO\dot{I}$ cevaplarının %87,36'sinin bu model ile açıklanabileceği görülmektedir. Modelde düzeltilmiş R^2 değeri 0.7977 olarak bulunmuştur. R^2 ve düzeltilmiş R^2 terimleri arasında büyük bir fark olmaması modeldeki terimlerin yeterli olduğunu göstermektedir.

HK modelinde uyum eksikliğine ait p değeri 0,011 olarak hesaplanmıştır ve bu değer 0,1'den küçük olması modelde uyum eksikliği olduğunu göstermektedir. Uyum eksikliğinin önemli olması, modelin gözlenen tekrarlayan varyasyondaki verilere uymadığını göstermektedir (Stat-Ease 2017).

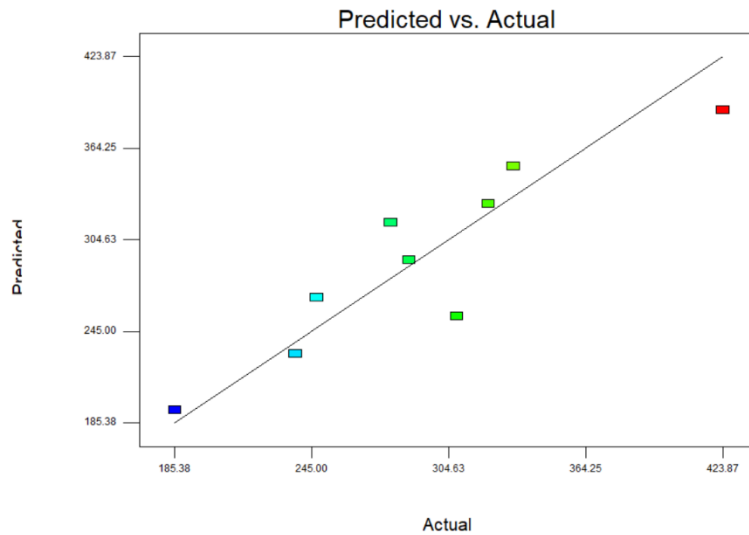
Design Expert Trial 7.1.5 programı tarafından $\dot{C}KO\dot{I}$ miktarı için önerilen quadratic modelin gerçek değerli regresyon denklemi Eşitlik 3.17'de verilmiştir.

$$\text{KOİ} = + 270.66194 - 80.05833 * \text{Kavitasyon} + 56.28750 * \text{NaOH} - 51.65000 * \text{Kavitasyon} * \text{NaOH} \dots\dots\dots (\text{Eşitlik 3.17})$$

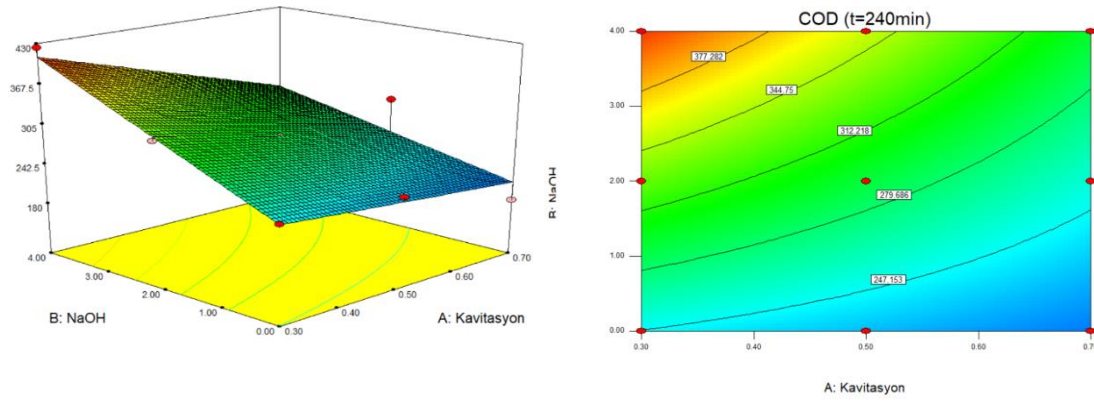
Model regresyon denklemi ile elde edilen teorik sonuçların deneysel sonuçlara karşı dağılımı Şekil 3.72’de verilmiştir. çKOİ miktarına ait gözlenen değerler Şekil 3.72’den görüleceği üzere lineer doğrunun etrafında ve özellikle orta bölgede dağılım göstermektedir. Bu noktaların tahmin edilen doğrudan uzaklıklarının az olmasından dolayı model veriler ile uyumludur. Modelin, bağımsız değişken değerleri olan kavitasyon sayısı, NaOH konsantrasyonu değişkenlerinin çKOİ miktarına olan interaksiyon etkilerinin ifade edildiği cevap yüzey grafikleri (CYG) ve kontur grafikleri (KG) Şekil 3.73’de verilmiştir.

Şekil 3.73 (a) ve (b)’ de kavitasyon sayısı ve NaOH konsantrasyonunun çKOİ miktarı üzerindeki etkisine ait CYG ve KG verilmiştir. Kavitasyon sayısı sabit tutulduğunda NaOH konsantrasyonu artırılması ile çKOİ artma eğilimi göstermekte iken, NaOH konsantrasyonunun sabit tutulmasında kavitasyon sayısının artırılması ile azalma gözlenmiştir. Şekil 3.73 (b)’deki kontur grafiği incelendiğinde maksimum çKOİ miktarının 400 mg KOİ/g UKM değeri ile 0,3 kavitasyon sayısı ve %4 NaOH konsantrasyonunun olduğu ön arıtma koşullarında gözlemlendiği tespit edilmiştir.

çKOİ modeli genel olarak değerlendirildiğinde kavitasyon sayısı ve NaOH konsantrasyonu parametrelerinin tekil etkilerinden NaOH konsantrasyonu artırımının çKOİ arttırdığı tespit edilmiştir.



Şekil 3.72. Hidrodinamik kavitasyon ÖA prosesi çKOİ (ort.) ait teorik olarak hesaplanan sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı



Şekil 3.73. Hidrodinamik kavitasyon ÖA prosesi çKOİ (ort.) ait CYG ve KG; a) Kavitasyon sayısı ve NaOH konst. (%) CYG; b) Kavitasyon sayısı ve NaOH konst. (%) KG

3.2.3.3.2. çKOİ değişim için MKT model sonuçları

Merkezi kompozit tasarım tarafından önerilen deneylerden elde edilen ortalama çKOİ değişim tüm verileri (18 adet) kullanılmıştır. Design Expert Trial 7.1.5 programına aktarılan veriler istatistiksel analizler ile değerlendirilmiştir. çKOİ değişim modellenmesi için kullanılan veriler Tablo 3.53’de verilmiştir. çKOİ değişim modeli ANOVA testi sonuçları Tablo 3.59 ve istatistiksel analiz sonuçları ise Tablo 3.60’de sunulmuştur.

Tablo 3.59. Hidrodinamik kavitasyon ÖA prosesi çKOİ değişim (tümü) modeline ait ANOVA testi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model	0,37	5	0,0794	4,22	0,0191
A- Kavitasyon sayısı	0,095	1	0,095	5,44	0,0379
B- NaOH konst. (%)	0,093	1	0,093	5,31	0,0399
AB	0,054	1	0,054	3,06	0,1058
A ²	0,051	1	0,051	2,94	0,1123
B ²	0,058	1	0,058	3,34	0,0928
Kalan/Hata	0,21	12	0,017		
Uyum Eksikliği	0,15	3	0,05	7,78	0,0072
Yalın Hata	0,058	9	6,48E-003		
Düzeltilmiş Ortalamaların Toplamı	0,58	17			

Tablo 3.60. Hidrodinamik kavitasyon ÖA prosesi çKOİ değişim (tümü) modeline ait istatistiksel analiz sonuçları

Standart Sapma	0,13	R^2	0,6375
Ortalama	0,12	Adj R^2	0,4865
Varyasyon Katsayısı (%)	109,11	Pred R^2	0,1419
Press	0,5	Adeq Precision	6,52

Design Expert® 7.1.5 programı HK ön arıtma prosesi ile muamele edilen numuneden çKOİ miktarının tahmin edilmesi için quadratik model önermiştir. Bununla birlikte, model tahmin gücünü artırmak amacıyla model tahmin gücünü azaltan değişkenlerin çıkarıldığı modifiye bir model kullanılmıştır. Bağımlı değişken çKOİ için kurulan modelin R^2 değeri 0,6375 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen modelin p değerinin 0,0191 olarak bulunmasından dolayı %99,809 güven aralığında modelin istatistiksel olarak anlamlı olduğu tespit edilmiştir. çKOİ miktarı üzerinde, HK ön arıtma prosesinde kullanılan değişkenlerin etkileri incelendiğinde; kavitasyon sayısı, NaOH konsantrasyonu değişkenlerine ait p değerlerinin sırası ile 0,0379, 0,0399 olarak hesaplandığı görülmektedir. Bu değerlere göre iki değişkenin çKOİ miktarı üzerine olan etkileri; p değerlerinin 0,05'den küçük olmasından dolayı istatistiksel olarak anlamlı belirlenmiştir.

İnteraksiyon etkileri incelendiğinde; kavitasyon sayısı*NaOH konsantrasyonu ait p değeri 0,1058 olarak 0,05'ten büyük bulunduğu için çKOİ üretim miktarı üzerinde istatistiksel olarak etkisi önemsizdir.

Modelde determinasyon katsayısı 0,6375 olarak hesaplanmıştır. R^2 olarak ifade edilen determinasyon katsayısı açıklanan varyasyonun toplam varyasyona oranı yöntemi ile hesaplanmakta ve yüzde cinsinden modelin tahmin gücünü göstermektedir. Bu modelde hesaplanan R^2 değerine göre; modelde kullanılan değişkenlere karşılık elde edilecek çKOİ değişim cevaplarının %63,75'inin bu model ile açıklanabileceği görülmektedir. Modelde düzeltilmiş R^2 değeri 0.4865 olarak bulunmuştur. R^2 ve düzeltilmiş R^2 terimleri arasında büyük bir fark olmaması modeldeki terimlerin yeterli olduğunu göstermektedir.

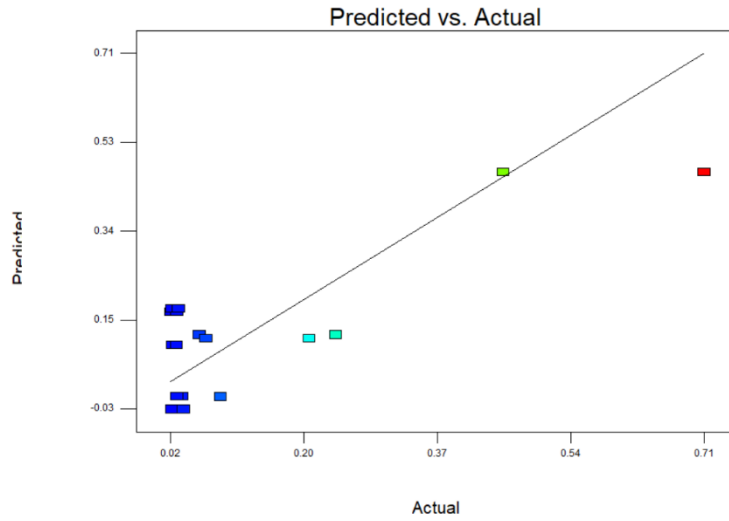
HK modelinde uyum eksikliğine ait p değeri 0,0191 olarak hesaplanmıştır ve bu değer 0,1'den küçük olması modelde uyum eksikliği olduğunu göstermektedir. Uyum

eksikliğinin önemli olması, modelin gözlenen tekrarlayan varyasyondaki verilere uymadığını göstermektedir (Stat-Ease 2017).

Design Expert Trial 7.1.5 programı tarafından $\dot{\chi}\text{KOİ}$ miktarı için önerilen quadratic modelin gerçek değerli regresyon denklemi Eşitlik 3.18'de verilmiştir.

$$1/\% \dot{\chi}\text{KOİ} = + 0.47304 - 2.03444 * \text{Kavitasyon} - 0.062818 * \text{NaOH} - 0.20445 * \text{Kavitasyon} * \text{NaOH} + 2.88853 * \text{Kavitasyon}^2 + 0.029660 * \text{NaOH}^2 \dots\dots\dots (\text{Eşitlik 3.18})$$

Model regresyon denklemi ile elde edilen teorik sonuçların deneysel sonuçlara karşı dağılımı Şekil 3.74'de verilmiştir. $\dot{\chi}\text{KOİ}$ miktarına ait gözlenen değerler Şekil 3.74'den görüleceği üzere lineer doğrunun etrafında ve özellikle orta bölgede dağılım göstermektedir. Bu noktaların tahmin edilen doğrudan uzaklıklarının az olmasından dolayı model veriler ile uyumludur. Modelin, bağımsız değişken değerleri olan kavitasyon sayısı, NaOH konsantrasyonu değişkenlerinin $\dot{\chi}\text{KOİ}$ miktarına olan interaksiyon etkilerinin ifade edildiği cevap yüzey grafikleri (CYG) ve kontur grafikleri (KG) Şekil 3.75'de verilmiştir.

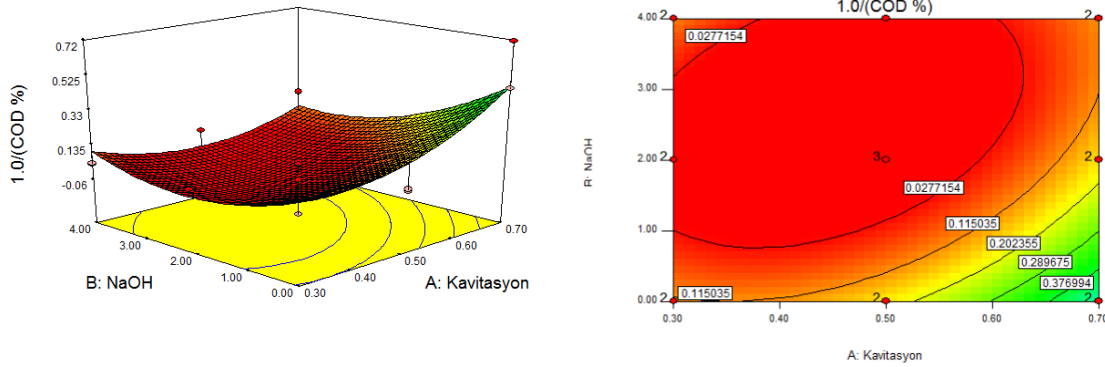


Şekil 3.74. Hidrodinamik kavitasyon ÖA prosesi $\dot{\chi}\text{KOİ}$ değişim (tümü) ait teorik olarak hesaplanan sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı

Şekil 3.75 (a) ve (b)' de kavitasyon sayısı ve NaOH konsantrasyonunun $\dot{\chi}\text{KOİ}$ miktarı üzerindeki etkisine ait CYG ve KG verilmiştir. Kavitasyon sayısı sabit tutulduğunda NaOH konsantrasyonu artırılması ile $\dot{\chi}\text{KOİ}$ azalma eğilimi göstermekte aynı şekilde, NaOH konsantrasyonunun sabit tutulmasında kavitasyon sayısının artırılması ile azalma gözlenmiştir. Şekil 3.75 (b)'deki kontur grafiği incelendiğinde maksimum $\dot{\chi}\text{KOİ}$ değişim

miktarının %36 değeri ile 0,3 kavitasyon sayısı ve %4 NaOH konsantrasyonunun olduğu ön arıtma koşullarında gözlemlendiği tespit edilmiştir.

çKOİ modeli genel olarak değerlendirildiğinde kavitasyon sayısı ve NaOH konsantrasyonu parametrelerinin tekil etkilerinden NaOH konsantrasyonu artırımının %çKOİ arttırdığı tespit edilmiştir.



Şekil 3.75. Hidrodinamik kavitasyon ÖA prosesi çKOİ değişim (tümü) ait CYG ve KG; a) Kavitasyon sayısı ve NaOH konst.(%) CYG; b) Kavitasyon sayısı ve NaOH konst.(%) KG

3.2.3.3.3. Lipit Değişimi için MKT model sonuçları

Merkezi kompozit tasarım tarafından önerilen deneylerden elde edilen ortalama Lipit değişim tüm verileri (18 adet) ardından ortalama değerleri (9 adet) hesaplanarak kullanılmıştır. Design Expert Trial 7.1.5 programına aktarılan veriler istatistiksel analizler ile değerlendirilmiştir. Lipit modellenmesi için kullanılan veriler Tablo 3.53’de verilmiştir. lipit değişim modeli ANOVA testi sonuçları Tablo 3.61 ve 3.63’te istatistiksel analiz sonuçları ise Tablo 3.62 ve 3.64’de sunulmuştur.

Design Expert® 7.1.5 programı HK ön arıtma prosesi ile muamele edilen numuneden lipit değişim miktarının tahmin edilmesi için quadratik model önermiştir. Bununla birlikte, model tahmin gücünü artırmak amacıyla model tahmin gücünü azaltan değişkenlerin çıkarıldığı modifiye bir model kullanılmıştır. Bağımlı değişken %lipit için kurulan modelin R^2 değeri 0,8446 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen modelin p değerinin 0,000 olarak bulunmasından dolayı %99,997 güven aralığında modelin istatistiksel olarak anlamlı olduğu tespit edilmiştir. çKOİ miktarı üzerinde, HK ön arıtma prosesinde kullanılan değişkenlerin etkileri incelendiğinde; kavitasyon sayısı, NaOH konsantrasyonu değişkenlerine ait p değerlerinin sırası ile <0,0001 ve 0,1789 olarak hesaplandığı

görülmektedir. Bu değerlere göre iki değişkenin %lipit miktarı üzerine olan etkileri; p değerlerinin 0,05'den küçük olmasından dolayı istatistiksel olarak anlamlı belirlenmiştir.

Tablo 3.61. Hidrodinamik kavitasyon ÖA prosesi Lipit değişim (tümü) modeline ait ANOVA testi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model	39097,76	5	7819,55	13,04	0,0002
A- Kavitasyon sayısı	32002,32	1	32002,32	53,37	<0,0001
B- NaOH konst. (%)	1222,39	1	1222,39	2,04	0,1789
AB	2112,5	1	2112,5	3,52	0,0851
A ²	1294,92	1	1294,92	2,16	0,1674
B ²	1745,8	1	1745,8	2,91	0,1137
Kalan/Hata	7196,21	12	599,68		
Uyum Eksikliği	4647,16	3	1549,05	5,47	0,0204
Yalın Hata	2549,05	9	283,23		
Düzeltilmiş Ortalamaların Toplamı	46293,98	17			

Tablo 3.62. Hidrodinamik kavitasyon ÖA prosesi Lipit değişimi (tümü) modeline ait istatistiksel analiz sonuçları

Standart Sapma	24,49	R ²	0,8446
Ortalama	15,37	Adj R ²	0,7798
Varyasyon Katsayısı (%)	159,3	Pred R ²	0,6236
Press	17423,77	Adeq Precision	9,604

İnteraksiyon etkileri incelendiğinde; kavitasyon sayısı*NaOH konsantrasyonu ait p değeri 0,0851 olarak 0,05'ten büyük bulunduğu için lipit değişim miktarı üzerinde istatistiksel olarak etkisi önemsizdir.

Modelde determinasyon katsayısı 0,8192 olarak hesaplanmıştır. R² olarak ifade edilen determinasyon katsayısı açıklanan varyasyonun toplam varyasyona oranı yöntemi ile hesaplanmakta ve yüzde cinsinden modelin tahmin gücünü göstermektedir. Bu modelde hesaplanan R² değerine göre; modelde kullanılan değişkenlere karşılık elde edilecek %lipit cevaplarının %81,92'inin bu model ile açıklanabileceği görülmektedir. Modelde

düzeltilmiş R^2 değeri 0.7805 olarak bulunmuştur. R^2 ve düzeltilmiş R^2 terimleri arasında büyük bir fark olmaması modeldeki terimlerin yeterli olduğunu göstermektedir.

HK modelinde uyum eksikliğine ait p değeri 0,0002 olarak hesaplanmıştır ve bu değer 0,1'den küçük olması modelde uyum eksikliği olduğunu göstermektedir. Uyum eksikliğinin önemli olması, modelin gözlenen tekrarlayan varyasyondaki verilere uymadığını göstermektedir (Stat-Ease 2017).

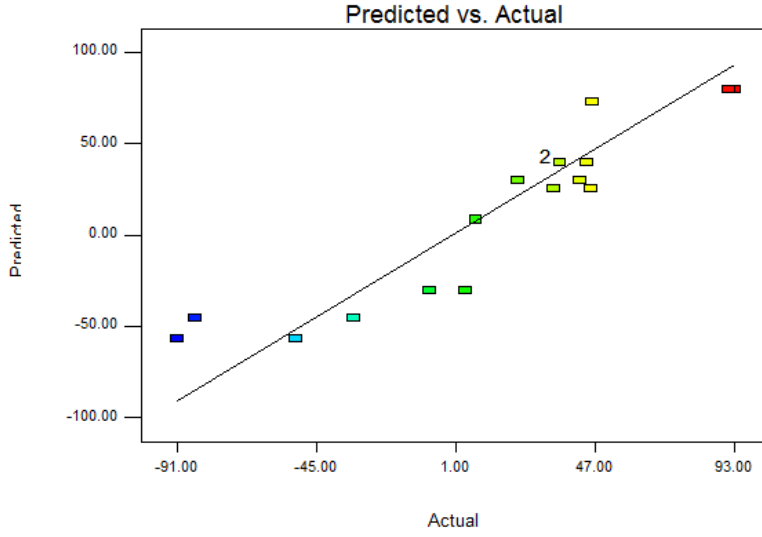
Design Expert Trial 7.1.5 programı tarafından χKOI miktarı için önerilen quadratic modelin gerçek değerli regresyon denklemi Eşitlik 3.16'da verilmiştir.

$$\text{Lipit \%} = +84.75126 + 119.17409 * \text{Kavitasyon} - 5.11225 * \text{NaOH} + 40.625000 * \text{Kavitasyon} * \text{NaOH} - 458.63243 * \text{Kavitasyon}^2 - 5.13156 \dots \dots \dots \text{(Eşitlik 3.19)}$$

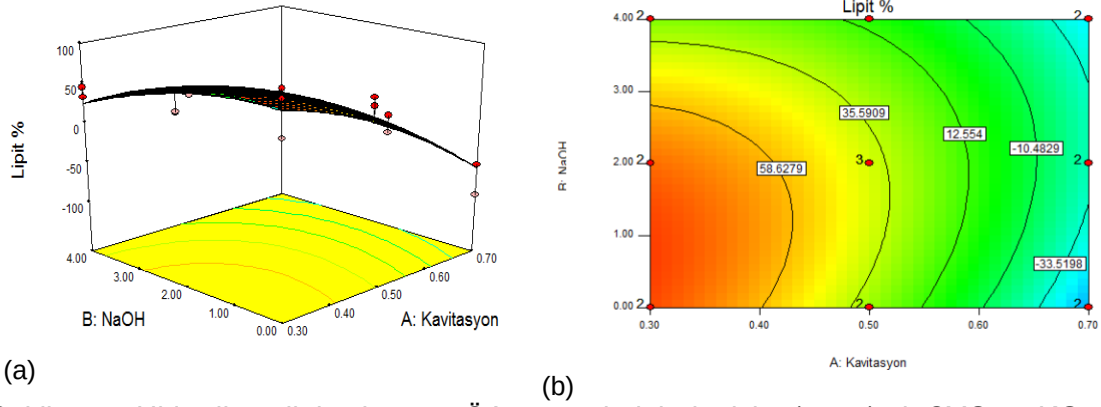
Model regresyon denklemi ile elde edilen teorik sonuçların deneysel sonuçlara karşı dağılımı Şekil 3.76'de verilmiştir. Lipit değişimi miktarına ait gözlenen değerler Şekil 3.76'den görüleceği üzere lineer doğrunun etrafında ve özellikle orta bölgede dağılım göstermektedir. Bu noktaların tahmin edilen doğrudan uzaklıklarının az olmasından dolayı model veriler ile uyumludur. Modelin, bağımsız değişken değerleri olan kavitasyon sayısı, NaOH konsantrasyonu değişkenlerinin %lipit miktarına olan interaksiyon etkilerinin ifade edildiği cevap yüzey grafikleri (CYG) ve kontur grafikleri (KG) Şekil 3.77'de verilmiştir.

Şekil 3.77 (a) ve (b)' de kavitasyon sayısı ve NaOH konsantrasyonunun %lipit miktarı üzerindeki etkisine ait CYG ve KG verilmiştir. Kavitasyon sayısının ve NaOH konsantrasyonunun artırılması ile lipit değişimin azalma eğilimi göstermektedir. Şekil 3.77 (b)'deki kontur grafiği incelendiğinde maksimum lipit değişim miktarının %58 değeri ile 0,4 kavitasyon sayısı ve %2 NaOH konsantrasyonunun olduğu ön arıtma koşullarında gözlemlendiği tespit edilmiştir.

%lipit modeli genel olarak değerlendirildiğinde kavitasyon sayısı ve NaOH konsantrasyonu parametrelerinin tekil etkilerinden NaOH konsantrasyonu artırımının %lipit değişimini azalttığı tespit edilmiştir.



Şekil 3.76. Hidrodinamik kavitasyon ÖA prosesi Lipit (ort.) ait teorik olarak hesaplanan sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı



Şekil 3.77. Hidrodinamik kavitasyon ÖA prosesi Lipit değişim (tümü) ait CYG ve KG; a) Kavitasyon sayısı ve NaOH konst.(%) CYG; b) Kavitasyon sayısı ve NaOH konst.(%) KG

Tablo 3.63. Hidrodinamik kavitasyon ÖA prosesi Lipit değişim (ort.) modeline ait ANOVA testi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model	17744,59	3	5914,86	7,51	0,067
A- Kavitasyon sayısı	15996,01	1	15996,01	20,30	0,0064
B- NaOH konst. (%)	689,08	1	689,08	0,87	0,3927
AB	1059,50	1	1059,5	1,34	0,2986
Kalan/Hata	3940,13	5	788,03		
Düzeltilmiş Ortalamaların Toplamı	21684,72	8			

Tablo 3.64. Hidrodinamik kavitasyon ÖA prosesi Lipit değişimi (ort.) modeline ait istatistiksel analiz sonuçları

Standart Sapma	28,07	R ²	0,8183
Ortalama	13,83	Adj R ²	0,7093
Varyasyon Katsayısı (%)	202,93	Pred R ²	0,0601
Press	20381,91	Adeq Precision	7,257

Design Expert® 7.1.5 programı HK ön arıtma prosesi ile muamele edilen numuneden %lipit miktarının tahmin edilmesi için quadratik model önermiştir. Bununla birlikte, model tahmin gücünü artırmak amacıyla model tahmin gücünü azaltan değişkenlerin çıkarıldığı modifiye bir model kullanılmıştır. Bağımlı değişken $\dot{V}_{KOI}$ için kurulan modelin R² değeri 0,8183 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen modelin p değerinin 0,067 olarak bulunmasından dolayı %99,863 güven aralığında modelin istatistiksel olarak anlamlı olduğu tespit edilmiştir. $\dot{V}_{KOI}$ miktarı üzerinde, HK ön arıtma prosesinde kullanılan değişkenlerin etkileri incelendiğinde; kavitasyon sayısı, NaOH konsantrasyonu değişkenlerine ait p değerlerinin sırası ile 0,0064, 0,3927 olarak hesaplandığı görülmektedir. Bu değerlere göre kavitasyon sayısının lipit değişimi miktarı üzerine olan etkileri; p değerlerinin 0,05'ten küçük olmasından dolayı istatistiksel olarak anlamlı belirlenmişken, NaOH konsantrasyonunun anlamlı olduğu belirlenmiştir.

İnteraksiyon etkileri incelendiğinde; kavitasyon sayısı*NaOH konsantrasyonu ait p değeri 0,2986 olarak 0,05'ten büyük bulunduğu için $\dot{V}_{KOI}$ üretim miktarı üzerinde istatistiksel olarak etkisi önemsizdir.

Modelde determinasyon katsayısı 0,8183 olarak hesaplanmıştır. R² olarak ifade edilen determinasyon katsayısı açıklanan varyasyonun toplam varyasyona oranı yöntemi ile hesaplanmakta ve yüzde cinsinden modelin tahmin gücünü göstermektedir. Bu modelde hesaplanan R² değerine göre; modelde kullanılan değişkenlere karşılık elde edilecek lipit değişimi cevaplarının %81,83'inin bu model ile açıklanabileceği görülmektedir. Modelde düzeltilmiş R² değeri 0.7093 olarak bulunmuştur. R² ve düzeltilmiş R² terimleri arasında büyük bir fark olmaması modeldeki terimlerin yeterli olduğunu göstermektedir.

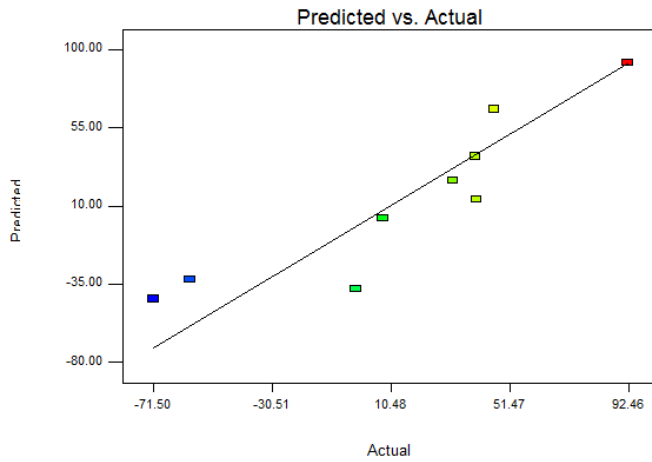
HK modelinde uyum eksikliğine ait p değeri 0,067 olarak hesaplanmıştır ve bu değer 0,1'den küçük olması modelde uyum eksikliği olduğunu göstermektedir. Uyum

eksikliğinin önemli olması, modelin gözlenen tekrarlayan varyasyondaki verilere uymadığını göstermektedir (Stat-Ease 2017).

Design Expert Trial 7.1.5 programı tarafından %lipit miktarı için önerilen quadratic modelin gerçek değerli regresyon denklemi Eşitlik 3.20’de verilmiştir.

$$\text{Lipit \%} = +194.32083 - 339.54167 * \text{Kavitasyon} - 25.70208 * \text{NaOH} + 40.68750 * \text{Kavitasyon} * \text{NaOH} \dots\dots\dots (\text{Eşitlik 3.20})$$

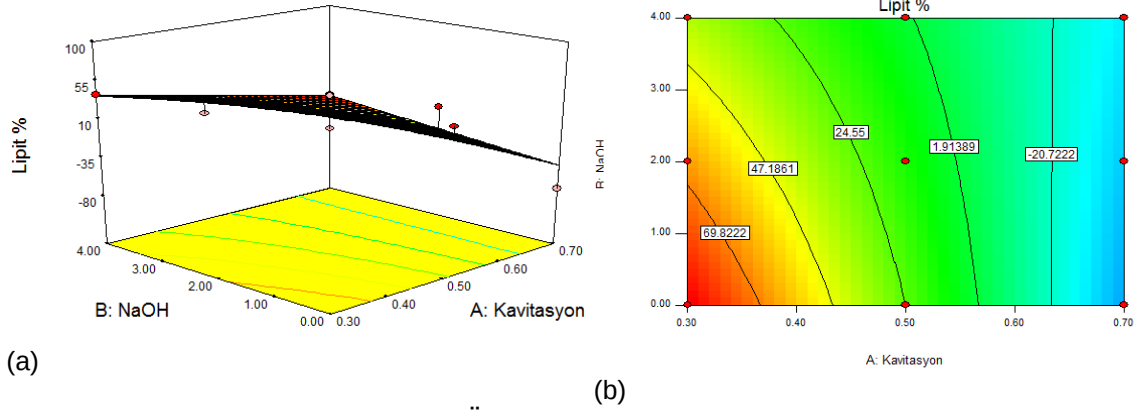
Model regresyon denklemi ile elde edilen teorik sonuçların deneysel sonuçlara karşı dağılımı Şekil 3.78’de verilmiştir. $\dot{\text{C}}\text{KOİ}$ miktarına ait gözlenen değerler Şekil 3.78’den görüleceği üzere lineer doğrunun etrafında ve özellikle orta bölgede dağılım göstermektedir. Bu noktaların tahmin edilen doğrudan uzaklıklarının az olmasından dolayı model veriler ile uyumludur. Modelin, bağımsız değişken değerleri olan kavitasyon sayısı, NaOH konsantrasyonu değişkenlerinin $\dot{\text{C}}\text{KOİ}$ miktarına olan interaksiyon etkilerinin ifade edildiği cevap yüzey grafikleri (CYG) ve kontur grafikleri (KG) Şekil 3.79’da verilmiştir.



Şekil 3.78. Hidrodinamik kavitasyon ÖA prosesi Lipit değişimi (ort.) ait teorik olarak hesaplanan sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı

Şekil 3.79 (a) ve (b)’ de kavitasyon sayısı ve NaOH konsantrasyonunun %lipit miktarı üzerindeki etkisine ait CYG ve KG verilmiştir. Kavitasyon sayısının ve NaOH konsantrasyonunun artırılması ile lipit değişimin azalma eğilimi göstermektedir. Şekil 3.79 (b)’deki kontur grafiği incelendiğinde maksimum lipit değişim miktarının %69,8 değeri ile 0,35 kavitasyon sayısı ve %1,7 NaOH konsantrasyonunun olduğu ön arıtma koşullarında gözlemlendiği tespit edilmiştir.

%lipit modeli genel olarak değerlendirildiğinde kavitasyon sayısı ve NaOH konsantrasyonu parametrelerinin tekil etkilerinden NaOH konsantrasyonu artırımının %lipit değişimini azalttığı tespit edilmiştir.



Şekil 3.79. Hidrodinamik kavitasyon ÖA prosesi Lipit değişim (ort.) ait CYG ve KG; a) Kavitasyon sayısı ve NaOH konst.(%) CYG; b) Kavitasyon sayısı ve NaOH konst.(%) KG

3.2.3.4. Hidrodinamik Kavitasyon Ön Arıtma Prosesinin Optimizasyonu ve Validasyon Sonuçları

Desertifilum tharense mikroalgine uygulanan hidrodinamik kavitsyon ön arıtma prosesinin optimizasyonunda etkili olduğu düşünülen kavitasyon sayısı ve NaOH konsantrasyonu bağımsız değişkenlerinin, çKOİ ve lipit değişimi miktarlarını değerlendiren farklı optimizasyonlar yapılmıştır.

Desertifilum tharense mikroalgine hidrodinamik kavitasyon ön arıtma uygulanmasının ardından BMP bağımsız değişkeninin optimizasyonunda iki farklı yaklaşım kullanılmıştır. Birinci yaklaşımda minimum maliyet göz önünde bulundurularak; NaOH konsantrasyonu minimum ve kavitasyon sayısı bağımsız değişkenin optimizasyon işleminde maksimum seviyede tutulmaları gerekmektedir. İkinci yaklaşımda ise maksimum BMP üretilmesi için NaOH konsantrasyonu maksimum seviye aralığında bırakılmıştır. Design Expert® Trial 7.1.5 paket programı ile optimizasyonda birinci yaklaşım olan minimum maliyet için kullanılan koşullar ve program tarafından önerilen sonuçlar Tablo 3.65'da ve ikinci yaklaşım olan maksimum BMP üretimi için kullanılan koşullar ve program tarafından önerilen sonuçlar Tablo 3.66'da verilmiştir.

Tablo 3.65. Hidrodinamik kavitasyon ÖA prosesinin minimum maliyet için kullanılan optimizasyon şartları ve önerilen sonuçlar

Parametre	Optimizasyon Koşulu	Program Tarafından Önerilen Sonuçlar
Kavitasyon sayısı	Max (+++++)	0,56
NaOH konsantrasyonu (%)	Min (+++++)	0
Lipit değişimi	Max (+++++)	9,2
çKOİ (mg KOİ/g UKM)	Max (+++++)	226,25
Tercih Oranı		0,704

Tablo 3.66. Hidrodinamik kavitasyon ÖA prosesinin maksimum BMP üretimi için kullanılan optimizasyon şartları ve önerilen sonuçlar

Parametre	Optimizasyon Koşulu	Program Tarafından Önerilen Sonuçlar
Kavitasyon sayısı	Min (+++++)	0,3
H ₂ O ₂ Konsantrasyonu (%)	Max (+++++)	4
Lipit değişimi	Max (+++++)	25,42
çKOİ (mg KOİ/g UKM)	Max (+++++)	413,9
Tercih Oranı		0,879

Program tarafından önerilen optimum ön arıtma koşullarında validasyon deneyleri yapılmıştır. Validasyon deneyleri ile optimizasyon sonucu program tarafından önerilen değerler ile validasyon deneylerinden elde edilen değerler karşılaştırılmakta ve modellere olan güven tespit edilmektedir. Minimum maliyet ve maksimum BMP üretimi için program tarafından önerilen optimizasyon koşullarında yapılan validasyon deneyleri sonucunda elde edilen ortalama değerler sırasıyla Tablo 3.67 ve Tablo 3.68’de sunulmuştur.

Tablo 3.67. Hidrodinamik kavitasyon ÖA prosesinin minimum maliyet için validasyon deney sonuçları

	çKOİ (mg KOİ/g UKM)	Lipit değişimi (%)	BMP Miktarı (mLCH ₄ / gUKM)
Minimum proses maliyetinde maksimum biyogaz üretimi için önerilen koşullarda tahmin edilen değerler	226,25	9,2	258,3
Validasyon deneyi sonunda ölçülen değerler	274,7	11,89	209,5
Hata yüzdesi (%)	17,6	22,7	32,1

Tablo 3.68. Hidrodinamik kavitasyon ÖA prosesinin maksimum BMP üretimi için validasyon deney sonuçları

	çKOİ (mg KOİ/g UKM)	Lipit değişimi (%)	BMP Miktarı (mLCH ₄ / gUKM)
Maksimum biyogaz üretimi için önerilen koşullarda tahmin edilen değerler	413,9	25,42	225,2
Validasyon deneyi sonunda ölçülen değerler	369,1	35,51	211,1
Hata yüzdesi (%)	12,1	28,4	6,3

3.3. Ön Arıtım Deneyleri Etkinliğinin Belirlenmesi

Desertifilum tharense mikrolagine uygulanan üç farklı ön arıtım deneylerinde elde edilen maksimum metan üretimleri ve ön arıtım uygulanmamış mikroalglerden elde edilmiş metan üretim değerleri Tablo 3.69'da verilmiştir.

Tablo 3.69. Üç farklı ön arıtım prosesinin metan üretim potansiyelleri

Optimum ön arıtım koşulları	Ham BMP (mL CH ₄ /g UKM)	Ön arıtım BMP (mL CH ₄ /g UKM)	BMP artışı (%)
AHP (0 % H ₂ O ₂ , 100 °C, 1 saat)	284,4	313	9,1
YBS (150 °C, 10 dk)	261,8	234,5	-11,6
HK (0% NaOH, 0,3 Cv, 240 dk)	241,5	290,6	16,9

Nihai metan üretim değerleri karşılaştırıldığında AHP ön arıtımı ile en yüksek 313 mL CH₄/g UKM elde edilirken, ham numuneye göre en yüksek BMP artışı %16,9 ile hidrodinamik kavitasyon ön arıtım ile elde edilmiştir. Hidrodinamik kavitasyon ön arıtımı ile ham numuneden daha yüksek metan üretimi artışı elde edilmiş olmasına rağmen, hem AHP BMP değerinin daha yüksek olması hem de HK'da yüksek kavitasyon sayısı (0,3) ile cihazın çalıştırılmasının sıklıkla pompanın ısınma ve tıkanma sorunlarına yol açması nedeniyle sürekli beslemeli reaktör sisteminde AHP ön arıtımına tabii olmuş mikroalg kullanılmasına karar verilmiştir.

3.4. Yarı Sürekli Beslemeli Anaerobik Sistem ile Biyogaz Üretimi

3.4.1. Numunelerinin Sağlanması ve Karakterizasyonu

Yarı sürekli beslemeli anaerobik parçalama ve biyogaz üretim çalışmalarında kullanılan siyanobakter numunesi (*Desertifilum Tharense*) Akdeniz Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümü Biyoteknoloji Laboratuvarında BG11 besi yeri kullanılarak proje kapsamında yaptırılan akvaryumlarda yetiştirilmiştir. Çoğaltılan numuneler hasat edildikten sonra Eppendorf Centrifuge 5702 R santrifüjle 4400 rpm santrifüjlenmiştir. Katı fazın homojenize edilmesi için katı faz blender ile homojenize edildikten sonra -20°C' de saklanmıştır.

Anaerobik reaktörlerin beslenmesinde ham ve alkali hidrojen peroksit (AHP) ile muamele edilen *Desertifilum Tharense* kullanılmıştır. Anaerobik reaktörlerin beslenmesinde kullanılan ham ve AHP ile muamele edilen *Desertifilum tharense* numunelerinin toplam katı madde (TKM) ve uçucu katı madde (UKM) analizleri Bölüm 2.3'de sunulduğu üzere yapılmıştır. Anaerobik reaktörlerin beslenmesinde kullanılan ham ve AHP ile muamele edilen *Desertifilum tharense* numunelerinin TKM ve UKM analizleri Tablo3.70'de verilmiştir.

Tablo 3. 70. Anaerobik reaktörlerin beslenmesinde kullanılan ham ve AHP ile muamele edilen *Desertifilum tharense* numunelerinin TKM ve UKM analiz sonuçları

Analiz	<i>Desertifilum tharense</i> (Ham)	<i>Desertifilum tharense</i> (AHP ön arıtma ile muamele edilmiş)
Toplam Katı Madde, TKM, (g/kgNumune)	71,63	14,70
Uçucu Katı Madde, UKM (g/kgNumune)	66,85	14

3.4.2. Anaerobik Aşı Çamurun Sağlanması ve Karakterizasyonu

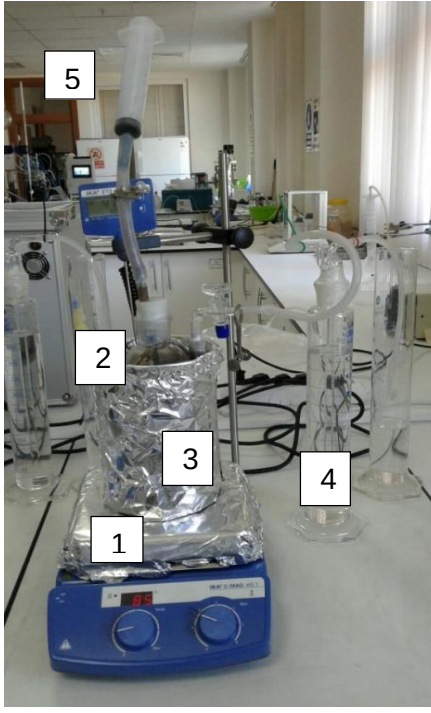
Yarı sürekli beslemeli tam karışımli anaerobik reaktörlerde kullanılan anaerobik aşı Antalya Hurma atıksu arıtma tesisi anaerobik çamur çürütme reaktöründen alınmış ve anaerobik aşı çamur numunesi çamur kompozisyonun belirlenmesi için TKM ve UKM analizleri yapılmıştır. Alınan anaerobik aşı çamurun TKM ve UKM analiz sonuçları Tablo 3.71.'de verilmiştir.

Tablo 3.71. Anaerobik aşı çamur TKM ve UKM analiz sonuçları

Analiz	Anaerobik Aşı Çamur
Toplam Katı Madde, TKM (g/kgNumune)	29,82
Uçucu Katı Madde, UKM (g/kgNumune)	19,5

3.4.3. Anaerobik Reaktörlerin Kurulumu ve İşleyişi

Her biri bir litre aktif hacme sahip dört adet anaerobik reaktör sistemi kurulmuştur. Kurulan dört adet anaerobik reaktörün iki tanesinin ham *Desertifilum tharense* numunesi ve iki tanesinin AHP ile muamele edilen *Desertifilum tharense* numunesi ile beslenmesi planlanmıştır. Kurulan dört adet anaerobik reaktör paralel olarak çalıştırılmıştır. Ham ve AHP ön arıtma ile muamele edilen *Desertifilum tharense* numunelerinden biyogaz/metan üretiminin tespit edilebilmesi amacıyla kurulan sürekli beslemeli tam karışımli anaerobik reaktör sistemleri Şekil 3.80’de verilmiştir. Şekil 3.80’den görüleceği üzere anaerobik reaktör sistemi; anaerobik cam reaktör, su banyosu (alüminyum folyo ile kaplanmış ve altındaki ısıtıcılı manyetik karıştırıcı ile 36°C’de sabit tutulan beher), reaktör içeriğinin karıştırılması için karıştırma hızı 400 rpm’e ayarlanmış manyetik karıştırıcı ve reaktöre numune beslemesinin yapılabilmesi için 60mL kapasiteli enjektör kullanılmıştır. Reaktörlerde oluşan biyogaz miktarı gaz-su yer değiştirme prensibi ile günlük ölçülerek deney süresince kayıt edilmiştir. Üretilen biyogaz içerisindeki gaz bileşenleri (metan, karbondioksit) Bölüm 2.4’de verildiği üzere ölçülmüştür. Anaerobik reaktör içeriğinin pH’sı ve sıcaklığı sürekli olarak her gün ölçülmüştür.



(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 3.80. Yarı sürekli beslemeli tam karışımli anaerobik reaktör sistemleri: (a) Reaktör Bileşenleri (1. Isıtıcı ve karıştırıcı, 2. Anaerobik reaktör, 3. Su banyosu, 4. Gaz ölçüm sistemi, 5. Besleme ve numune alma enjektörü), (b) Dört Reaktör, (c) Reaktörde oluşan biyogazın kompozisyonunun belirlenmesi için gaz kromatografi cihazına bağlanması, (d) Gaz Kromatografi

3.4.4. Yarı Sürekli Beslemeli Tam Karışımli Anaerobik Reaktör İşletim Parametreleri

İki adet anaerobik reaktör ham *Desertifilum tharense* numunesi ve iki adet anaerobik reaktör AHP ön arıtma ile muamele edilen *Desertifilum tharense* numunesi ile beslenmiştir. Adaptasyon sürecinde 1L hacme sahip anaerobik reaktörler aktif hacim 800 mL olacak şekilde aşı çamur ile doldurulmuştur. Aşı çamur aktivitesinin artırılması amacıyla 10 gün süresince her iki günde bir 0,8 g/L glikoz beslemesi yapılmıştır. Aşı çamur aktivitesinin artması ve biyogaz üretiminin gözlenmesinin ardından 20 gün çamur bekleme süresi ile organik yükleme hızı (OYH) 1 gUKM/L.gün ve 2 gUKM/L.gün olacak şekilde anaerobik reaktörler beslenmiştir.

Proje kapsamında yapılan BMP testleri sonucunda elde edilen BMP değerleri sürekli ya da yarı sürekli sistem proses koşullarının belirlenmesi açısından önemli bilgiler sunmaktadır. BMP değerleri incelendiğinde yaklaşık 20 günlük HRT/SRT (hidrolik alıkonma süresi/katı alıkonma süresi) süresinin yeterli olduğu tespit edilmiştir. Bu kapsamda, HRT/SRT 20 gün seçilmiştir. Ayrıca, çamur yaşı (20 gün) ve organik yükleme hızı konusunda yapılan literatür taraması sonrasında BMP testinden elde edilen HRT/SRT verisinin ve seçilen OYH değerlerinin de literatürle uygun aralıkdada olduğu da tespit edilmiştir. Tablo 3.72 ve 3.73’de sırasıyla ham ve AHP ön arıtma ile muamele edilen *Desertifilum tharense* ile beslenen yarı sürekli beslemeli tam karışımli anaerobik reaktörlerin işletim parametreleri verilmiştir. Anaerobik reaktörlerin işletiminde beslenen hacim miktarı kadar çamur sistemden çekilerek reaktör içerisinde sabit hacimde kalması sağlanmıştır.

Tablo 3.72. Ham *Desertifilum tharense* ile beslenen yarı sürekli beslemeli tam karışimli anaerobik reaktör işletim parametreleri

Parametre	Değer	
	1 OYH/2 OYH	Birim
Reaktör hacmi (mL)	1000	mL
Çamur bekleme süresi (SRT)	20	gün
Ham numune TKM	71,33	g/kg
Ham numune UKM	66,85	g/kg
Çalışma hacmi	800	mL
Organik yükleme hızı	1/2	gUKM/L.gün
Günlük eklenen mikroalg miktarı UKM bazında	0,8/1,6	gUKM
Günlük eklenecek mikroalg miktarı TKM bazında	0,86/1,71	gTKM
Günlük eklenecek mikroalg miktarı	11,97/23,93	g
Günlük reaktöre beslenecek toplam su hacim	33,75/22	mL

Tablo 3.73. AHP ön arıtma ile muamele edilen *Desertifilum tharense* ile beslenen yarı sürekli beslemeli tam karışimli anaerobik reaktör işletim parametreleri

Parametre	Değer	
	1 OYH/2 OYH	Birim
Reaktör hacmi (mL)	1000	mL
Çamur bekleme süresi (SRT)	20	gün
Ön arıtılmış numune TKM	14,7	g/kg
Ön arıtılmış numune UKM	14	g/kg
Çalışma hacmi	800	mL
Organik yükleme hızı	1/2	gUKM/L.gün
Günlük eklenen mikroalg miktarı UKM bazında	0,8/1,6	gUKM
Günlük eklenecek mikroalg miktarı TKM bazında	0,84/1,68	gTKM
Günlük eklenecek mikroalg miktarı	57,14/114,3	g

3.4.5. Uçucu Organik Asit Analizi

Uçucu organik asit analizleri Varian 430-GC gaz kromatografi ile yapılmıştır (Şekil 3.81). Reaktörlerden alınan numunelerin pH ve sıcaklığı ölçüldükten sonra numuneler 4400 rpm'de santrifüj edilmiş ve sıvı faz pH'sı 5N H₂SO₄ kullanılarak 2'ye ayarlanmıştır. pH'sı 2'ye ayarlanan numuneler 13300 rpm santrifüjde (Mikro 185-Hettich) 15 dakika santrifüj

yapıldıktan sonra sıvı faz 0.22 µm filtreden geçilerek cam tüplere aktarılmıştır. 4 mL numune temiz cam tüplere alınmış ve üstüne 2mL MTBE (Methyl tert butyle ether) ve 1gr NaCl eklenmiştir. Numune, MTBE ve NaCl'in homojenize edilmesi için cam tüp içeriği vortekslenmiş ve tekrar 4400rpm'de santrifüjlenmiştir. Santrifüj sonrası en üst faza yerleşen MTBE pipetle alınarak temiz bir cam tüpe aktarılmıştır (alınan miktar mL olarak kayıt edilmiştir). MTBE alınan numunelere tekrar 2mL MTBE eklenmiş ve tekrar santrifüjlenmiştir. Üs fazda kalan MTBE tekrar pipetlenerek cam tüpe aktarılmıştır. Tüpte toplanan MTBE içeriğinin anhidre edilmesi amacı ile 0.5gr sodyum sulfat anhydrous eklenmiş, numuneler tekrar vortekslenmiş, santrifüjlenmiş ve 0,22 µm filtreden geçilerek vial'e aktarılmıştır. Numune ekstraksiyonu tamamlandıktan sonra gaz kromatografi (GC) cihazı kullanılarak uçucu organik asit analizine geçilmiştir.

GC cihazında Varian WCOT Fused Silica 25MX0,32 mm ID FFAB-CB kaplı kapiler kolon kullanılmıştır. GC cihazında helyum (28mL/dk), hidrojen (30mL/dk) ve kuru hava (300mL/dk) taşıyıcı gaz olarak kullanılmaktadır. GC cihazında enjektör ve detektör sıcaklıkları 250°C olarak kullanılmıştır. Kolon sıcaklığı ise başlangıçta 60°C'de 2 dk. ve 10°C/dk. artışla 220°C'ye ulaşmıştır.



Şekil 3.81. Uçucu organik asit analizlerinin yapılmasında kullanılan Varian 430-GC gaz kromatografi cihazı

3.4.6. Alkalinite Analizi

Alkalite analizleri Standart Metod (APHA) 2320 metoduna göre yapılmıştır. 50 mL numune 0.1 N H₂SO₄ ile pH 4,5'a kadar titre edilmektedir. Asit sarfiyat miktarı kullanılarak Eşitlik 3.21 ile alkalinite mgCaCO₃/L olarak hesaplanmaktadır.

$$\text{Alkalinite (mg CaCO}_3\text{/L)} = (\text{Asit Sarfiyatı(mL)} \times \text{Asit Normalitesi} \times 50.000) / \text{mL Numune}$$

(Eşitlik 3.21)

3.4.7. Yarı Sürekli Beslemeli Tam Karışımli Anaerobik Reaktör Sistem Sonuçları

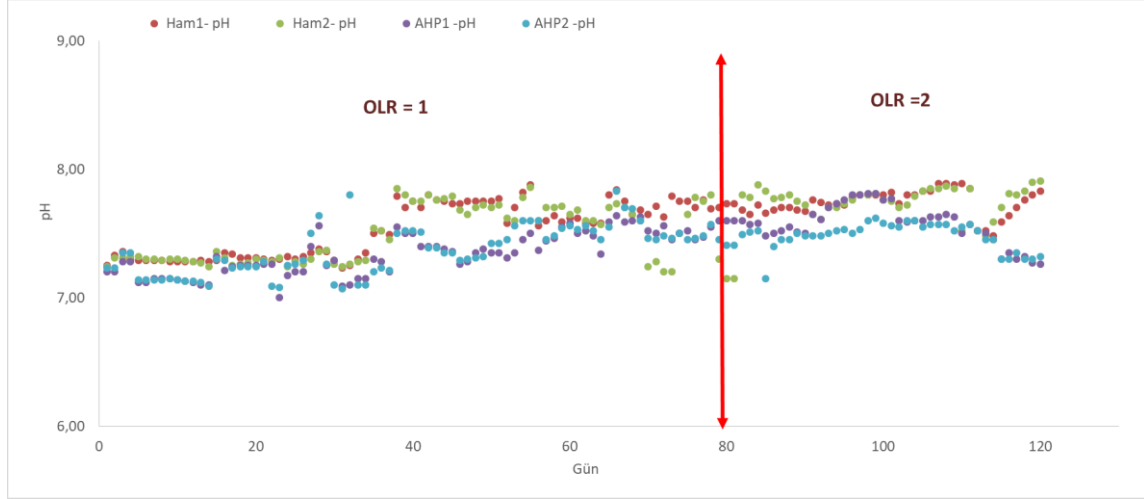
Yarı sürekli beslemeli tam karışımli anaerobik reaktör sistemleri çamur alıkonma süresi 20 gün (SRT) ve ilk 80 gün organik yükleme hızı 1 gUKM/L.gün, devamında 2 gUKM/L.gün olacak şekilde işletilmişlerdir. Literatürde organik yükleme aralığı 0,5-6 gUKM/L.gün olarak tespit edilmiştir. İlk 4 SRT süresince reaktörler 1 gUKM/L.gün organik yükleme değeri ile daha sonra 2 gUKM/L.gün olarak devam edilmiştir. Çamur yaşı BMP testleri sonunda 20 gün seçilmiştir. Proje kapsamında 118 gün süresince elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

3.4.7.1.pH

Ham ve AHP ön arıtma ile muamele edilen *Desertifilum thareense* ile beslenen yarı sürekli beslemeli tam karışımli anaerobik reaktörlerde ölçülen pH değerlerinin zamanla değişimi Şekil 3.82'de verilmiştir. Şekil 3.82'den görüleceği üzere ham ve AHP ön arıtma ile muamele edilen *Desertifilum thareense* ile beslenen reaktörlerin pH değerleri 7,0 – 8,9 aralığında değişmiştir. Yarı sürekli anaerobik reaktörlerin 1 gUKM/L.gün ve 2 gUKM/L.gün organik yükleme hızlarında 120 gün süren işletimlerinde ham *Desertifilum thareense* numunesi ile beslenen 1 (Ham1) ve 2 (Ham2) numaralı reaktörlerde ortalama 7,60 ve 7,57 pH değerleri elde edilirken, AHP ön arıtma ile muamele edilen *Desertifilum thareense* numunesi ile beslenen 3 (AHP1) ve 4 (AHP2) numaralı reaktörlerde ortalama 7,42 ve 7,41 değerleri ölçülmüştür. Reaktörlerde gözlenen pH değerleri stabildir.

1 gUKM/L.gün OYH işletim süresince ham *Desertifilum thareense* numunesi ile beslenen 1 (Ham1) ve 2 (Ham2) numaralı reaktörlerde ortalama 7,53 ve 7,48 pH değeri elde edilirken, AHP ön arıtma ile muamele edilen *Desertifilum thareense* numunesi ile beslenen 3 (AHP1) ve 4 (AHP2) numaralı reaktörlerde ortalama 7,35 ve 7,37 pH değerleri tespit edilmiştir. 2 gUKM/L.gün OYH işletim süresince ham *Desertifilum thareense* numunesi ile

beslenen 1 (Ham1) ve 2 (Ham2) numaralı reaktörlerde ortalama 7,74 ve 7,74 pH değeri elde edilirken, AHP ön arıtma ile muamele edilen *Desertifilum thareense* numunesi ile beslenen 3 (AHP1) ve 4 (AHP2) numaralı reaktörlerde ortalama 7,57 ve 7,48 pH değerleri tespit edilmiştir.



Şekil 3.82. Ham ve AHP ön arıtma ile muamele edilen *Desertifilum thareense* ile beslenen yarı sürekli beslemeli tam karışımli anaerobik reaktörlerde ölçülen pH değerlerinin zamanla değişimi

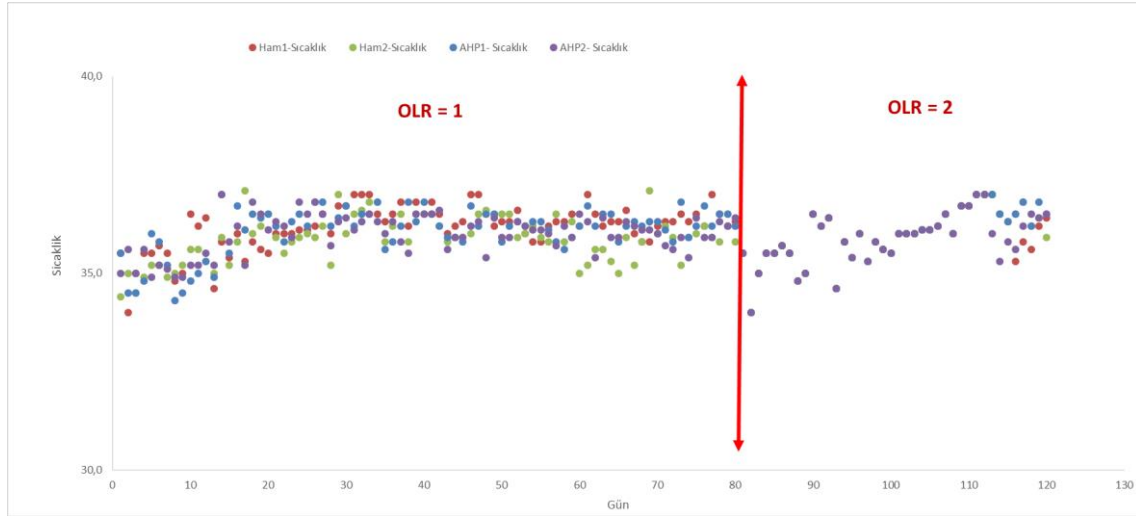
Ham *Desertifilum thareense* ile beslenen yarı sürekli beslemeli tam karışımli anaerobik reaktörün 1 gUKM/L.gün OYH işletim sürecinde 2.SRT sonrasında pH değerlerinde bir miktar artış gözlenmiştir. AHP ön arıtma ile muamele edilen *Desertifilum thareense* ile beslenen anaerobik reaktörlerde ise 2. SRT başlangıcında pH düşmesi nedeni ile 1 gr/L tampon eklenmiş ve pH'nın stabil aralıkta kalması sağlanmıştır. Organik yükleme hızının 1 gUKM/L.gün'den 2 gUKM/L.güne artırılmasıyla ham *Desertifilum thareense* ile beslenen yarı sürekli anaerobik reaktörlerde ölçülen pH değerlerinde değişim gözlenmezken, AHP ön arıtma ile muamele edilen *Desertifilum thareense* ile beslenen yarı sürekli anaerobik reaktörlerin pH değerlerinde az da olsa artış tespit edilmiştir. Ayrıca, 2 gUKM/L.gün OYH işletim sürecinde özellikle ham numune ile beslenen reaktörlerde 100-110 gün aralığında ham numunede yüksek pH değerleri gözlenmiş ve 5 N H₂SO₄ kullanılarak reaktör pH'ları 7,50'a ayarlanmıştır. Ancak, reaktör pH'ları yükselme eğilimi göstermeye devam etmiştir.

Genel olarak, AHP ön arıtma ile muamele edilen numune ile beslenen yarı sürekli anaerobik reaktörlerde gözlenen pH değerleri (ortalama 7,4), ham *Desertifilum thareense* ile beslenen yarı sürekli anaerobik reaktörlerde gözlenen pH değerlerinden (7,6)

düşüktür. Anaerobik parçalanma prosesi optimum pH değeri açısından değerlendirildiğinde, AHP ön arıtma ile muamele edilen numunenin yarı sürekli anaerobik sistemde daha optimum pH koşulları yarattığı gözlenmiştir. Organik yükleme hızlarının pH değişimine etkisi değerlendirildiğinde organik yükleme hızının 1 gUKM/L.gün'den 2 gUKM/L.güne artırılmasıyla pH değerlerinde 0,2 birim kadar artış olduğu tespit edilmiştir.

3.4.7.2. Sıcaklık

Ham ve AHP ön arıtma ile muamele edilen *Desertifilum tharense* ile beslenen yarı sürekli beslemeli tam karışimli anaerobik reaktörlerde ölçülen sıcaklık değerlerinin zamanla değişimi Şekil 3.83'de verilmiştir. Şekil 3.83'den görüleceği üzere ham ve AHP ön arıtma ile muamele edilen *Desertifilum tharense* ile beslenen reaktörlerin sıcaklık değerleri 34-37°C aralığında değişmiştir. 1 gUKM/L.gün OYH işletim süresince ham *Desertifilum tharense* numunesi ile beslenen 1 (Ham1) ve 2 (Ham2) numaralı reaktörlerde ortalama 36,2 ve 35,9°C sıcaklık değeri elde edilirken, AHP ön arıtma ile muamele edilen *Desertifilum tharense* numunesi ile beslenen 3 (AHP1) ve 4 (AHP2) numaralı reaktörlerde ortalama 36,1 ve 36°C sıcaklık değerleri tespit edilmiştir.



Şekil 3.83. Ham ve AHP ön arıtma ile muamele edilen *Desertifilum tharense* ile beslenen yarı sürekli beslemeli tam karışimli anaerobik reaktörlerde ölçülen sıcaklık değerlerinin zamanla değişimi

2 gUKM/L.gün OYH işletim süresince ham *Desertifilum tharense* numunesi ile beslenen 1 (Ham1) ve 2 (Ham2) numaralı reaktörlerde ortalama 35,9 ve 35,9°C sıcaklık değeri elde edilirken, AHP ön arıtma ile muamele edilen *Desertifilum tharense* numunesi ile

beslenen 3 (AHP1) ve 4 (AHP2) numaralı reaktörlerde ortalama 36 ve 35,9°C sıcaklık değerleri tespit edilmiştir.

Genel olarak, ham ve AHP ön arıtma ile muamele edilen numune ile beslenen yarı sürekli anaerobik reaktörlerde ölçülen sıcaklık değerleri anaerobik parçalanma prosesi açısından stabildir.

3.4.7.3. UKM ve TKM

Ham ve AHP ön arıtma ile muamele edilen *Desertifilum tharense* ile beslenen yarı sürekli beslemeli tam karışimli anaerobik reaktörlerden haftada bir kere paralel olarak ölçülen TKM ve UKM miktarları Tablo 3.74'de verilmiştir.

Tablo 3.74'den görüleceği üzere, 1 gUKM/L.gün OYH işletim süresince ham *Desertifilum tharense* numunesi ile beslenen 1 (Ham1) ve 2 (Ham2) numaralı reaktörlerde ortalama 39,4 ve 38,5 gTKM/kg numune değerleri elde edilirken, AHP ön arıtma ile muamele edilen *Desertifilum tharense* numunesi ile beslenen 3 (AHP1) ve 4 (AHP2) numaralı reaktörlerde ortalama 23,9 ve 25,7 gTKM/kg Numune değerleri tespit edilmiştir. Benzer şekilde işletim süresince ham *Desertifilum tharense* numunesi ile beslenen 1 (Ham1) ve 2 (Ham2) numaralı reaktörlerde ortalama 25,6 ve 24,7 gUKM/kg numune değeri elde edilirken, AHP ön arıtma ile muamele edilen *Desertifilum tharense* numunesi ile beslenen 3 (AHP1) ve 4 (AHP2) numaralı reaktörlerde ortalama 14,8 ve 14,9 gUKM/kg numune değerleri tespit edilmiştir.

2 gUKM/L.gün OYH işletim süresince ham *Desertifilum tharense* numunesi ile beslenen 1 (Ham1) ve 2 (Ham2) numaralı reaktörlerde ortalama 45,4 ve 45,3 gTKM/kg numune değerleri elde edilirken, AHP ön arıtma ile muamele edilen *Desertifilum tharense* numunesi ile beslenen 3 (AHP1) ve 4 (AHP2) numaralı reaktörlerde ortalama 18,2 ve 21 gTKM/kg Numune değerleri tespit edilmiştir. Benzer şekilde işletim süresince ham *Desertifilum tharense* numunesi ile beslenen 1 (Ham1) ve 2 (Ham2) numaralı reaktörlerde ortalama 24,0 ve 24,6 gUKM/kg numune değeri elde edilirken, AHP ön arıtma ile muamele edilen *Desertifilum tharense* numunesi ile beslenen 3 (AHP1) ve 4 (AHP2) numaralı reaktörlerde ortalama 11,1 ve 12,5 gUKM/kg numune değerleri tespit edilmiştir.

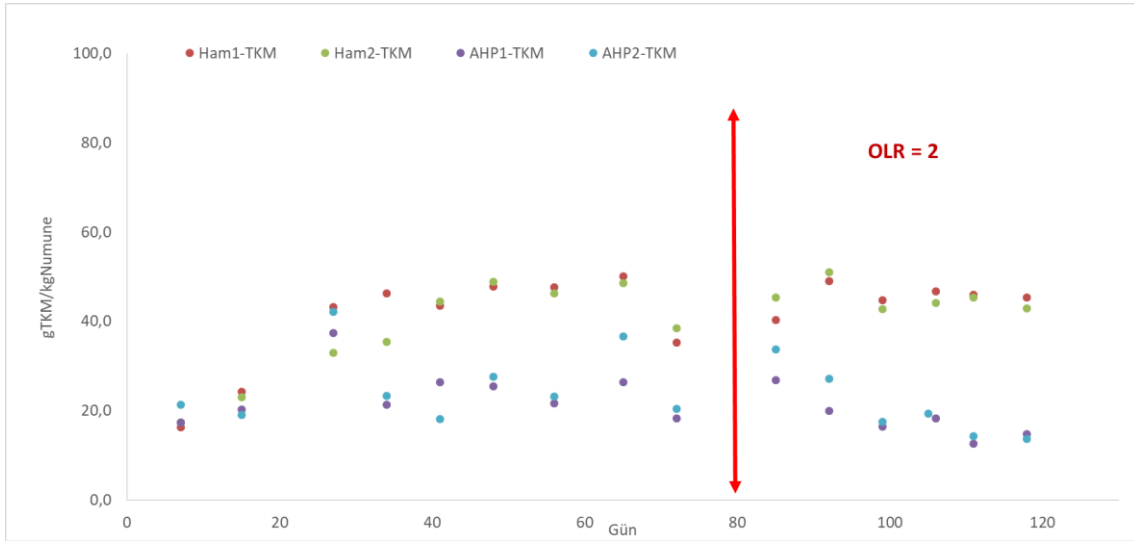
Tablo 3.74. Ham ve AHP ön arıtma ile muamele edilen *Desertifilum tharense* ile 1 gUKM/L.gün OYH ve 2 gUKM/L.gün OYH ile beslenen yarı sürekli beslemeli tam karışımli anaerobik reaktörlerden haftada bir kere paralel olarak ölçülen TKM ve UKM değerleri (g/kg)

Gün	Ham 1			Ham 2			AHP 1			AHP 2		
	TKM	UKM	UKM/TKM	TKM	UKM	UKM/TKM	TKM	UKM	UKM/TKM	TKM	UKM	UKM/TKM
7	16,3	14,0	0,86	17,5	15,2	0,87	17,4	13,9	0,80	21,4	16,7	0,78
15	24,2	16,4	0,68	23,0	16,4	0,71	20,3	13,7	0,68	19,1	13,0	0,68
27	43,2	23,2	0,54	32,9	17,8	0,54	37,4	18,3	0,49	42,1	19,9	0,47
34	46,3	35,6	0,77	35,5	26,2	0,74	21,4	16,7	0,78	23,3	16,3	0,70
41	43,5	36,3	0,83	44,4	39,1	0,88	26,4	19,6	0,74	18,1	12,5	0,69
48	47,8	24,8	0,52	48,8	24,4	0,50	25,5	13,2	0,52	27,6	14,0	0,51
56	47,7	26,8	0,6	46,2	25,0	0,56	21,7	11,9	0,6	23,2	13,2	0,57
65	50,2	32,6	0,6	49,5	29,1	0,65	26,4	16,6	0,6	36,6	17,4	0,48
72	35,3	20,3	0,6	48,6	28,7	0,58	18,3	10,0	0,5	20,5	10,8	0,53
85	40,3	22,8	0,6	45,4	23,5	0,57	26,9	13,0	0,5	33,7	18,1	0,54
92	49,1	24,7	0,5	51,0	25,5	0,50	20,0	12,4	0,6	27,2	13,2	0,49
99	44,7	23,0	0,5	42,8	26,6	0,51	16,4	9,0	0,6	17,6	10,2	0,58
106	46,8	24,9	0,5	44,2	23,0	0,53	18,2	15,5	0,9	19,3	17,4	0,90
111	46,0	24,4	0,5	45,3	26,7	0,53	12,7	7,2	0,6	14,4	7,4	0,52
118	45,3	24,3	0,5	42,9	22,1	0,54	14,8	9,3	0,6	13,7	8,4	0,61
Ortalama (1 OYH)	39,4	25,6	0,66	38,5	24,7	0,66	23,9	14,8	0,64	25,7	14,9	0,60
Ortalama, (2 OYH)	45,4	24	0,53	45,3	24,6	0,54	18,2	11,1	0,62	21	12,5	0,61
Genel Ort.	41,8	25	0,61	41,2	24,6	0,61	21,6	13,4	0,63	23,8	13,9	0,60

Ham *Desertifilum tharense* numunesi ve AHP ön arıtma ile muamele edilen *Desertifilum tharense* numunesi ile beslenen anaerobik reaktörlere aynı miktarda UKM eklenmesine rağmen, AHP ön arıtma ile muamele edilen numune ile beslenen reaktörlerin daha düşük TKM ve UKM değerleri ile çalıştığı gözlenmiştir. Bunun, ön arıtmadan kaynaklandığı ve anaerobik sistemde UKM'nin daha kolay kullanımını sağladığı düşünülmektedir. AHP ön arıtma ile muamele reaktörlerde organik yükleme hızının artırılmasından sonra TKM ve UKM değerlerinin düşme eğiliminde olduğu tespit edilmiştir. AHP ön arıtma ile muamele edilen numune ile beslenen yarı sürekli anaerobik reaktör sistemde organik yükleme hızının artırılması sistemde daha yüksek UKM giderimi ile sonuçlanmıştır.

UKM/TKM değerleri incelendiğinde ise, 1 gUKM/L.gün OYH işletim süresince ham *Desertifilum tharense* numunesi ile beslenen 1 (Ham1) ve 2 (Ham2) numaralı reaktörlerde ortalama 0,66 UKM/TKM oranı gözlenirken, AHP ön arıtma ile muamele edilen *Desertifilum tharense* numunesi ile beslenen 3 (AHP1) ve 4 (AHP2) numaralı reaktörlerde ortalama 0,64 ve 0,60 UKM/TKM oranları hesaplanmıştır. 2 gUKM/L.gün OYH işletim süresince ham *Desertifilum tharense* numunesi ile beslenen 1 (Ham1) ve 2 (Ham2) numaralı reaktörlerde ortalama 0,53 ve 0,54 UKM/TKM oranları gözlenirken, AHP ön arıtma ile muamele edilen *Desertifilum tharense* numunesi ile beslenen 3 (AHP1) ve 4 (AHP2) numaralı reaktörlerde ortalama 0,62 ve 0,61 UKM/TKM oranları hesaplanmıştır. Genel olarak tüm reaktörlerde TKM/UKM oranı ortalama 0,60 civarında elde edilmiştir.

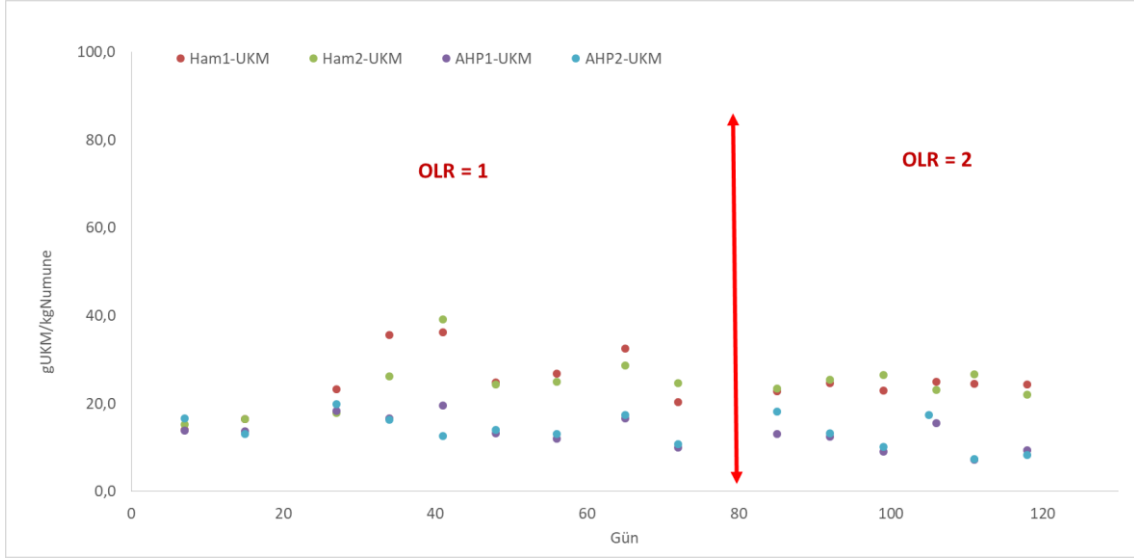
Ham ve AHP ön arıtma ile muamele edilen *Desertifilum tharense* ile beslenen yarı sürekli beslemeli tam karışimli anaerobik reaktörlerde ölçülen TKM ve UKM değerlerinin zamanla değişimleri sırasıyla Şekil 3.84 ve Şekil 3.85’de verilmiştir.



Şekil 3.84. Ham ve AHP ön arıtma ile muamele edilen *Desertifilum tharense* ile beslenen yarı sürekli beslemeli tam karışimli anaerobik reaktörlerde ölçülen TKM değerlerinin zamanla değişimi

Şekil 3.84 ve 3.85’den görüleceği üzere ham *Desertifilum tharense* ile beslenen yarı sürekli beslemeli tam karışimli anaerobik reaktörlerde 1 gUKM/L.gün OYH işletim süresince TKM ve UKM 3.SRT’ye kadar artmış ve 3.SRT’den sonra sabit TKM ve UKM değerleri elde edilmiştir ve 2 gUKM/L.gün OYH işletim süresince de genel olarak sabit UKM seviyesinde sistem çalışmıştır. Benzer şekilde AHP ön arıtma ile muamele edilen *Desertifilum tharense* ile beslenen yarı sürekli beslemeli tam karışimli anaerobik

reaktörlerde ise 1 gUKM/L.gün OYH işletim süresince TKM ve UKM 2.SRT'ye kadar artmış ve 2.SRT'den sonra sabit TKM ve UKM değerleri gözlenmiştir. UKM miktarlarındaki artışın reaktör içerisinde çoğalan mikroorganizmadan kaynaklandığı düşünülmektedir. 2 gUKM/L.gün OYH işletim süresince TKM miktarları azalmış olmakla birlikte UKM miktarları stabilitesini korumuştur.



Şekil 3.85. Ham ve AHP ön arıtma ile muamele edilen *Desertifilum tharense* ile beslenen yarı sürekli beslemeli tam karışimli anaerobik reaktörlerde ölçülen UKM değerlerinin zamanla değişimi

3.4.7.4. Çözünmüş Kimyasal oksijen İhtiyacı (çKOİ)

Yarı sürekli beslemeli tam karışimli anaerobik reaktörler stok ham ve AHP ön arıtma ile muamele edilen *Desertifilum tharense* ile beslenmiştir. Stok ham ve AHP ön arıtma ile muamele edilen stok *Desertifilum tharense* numuneleri -20 °C'de saklandığından karakterizasyonları benzerdir ve bu nedenle besleme çKOİ değerleri daha düşük frekansla ölçülmüştür. Tüm işletim süresince yarı sürekli beslemeli tam karışimli anaerobik reaktörlere beslenen ham ve AHP ön arıtma ile muamele edilen *Desertifilum tharense* numunelerinin ortalama çKOİ değerleri ise 10574 ve 3982 mgçKOİ/L olarak ölçülmüştür. Yarı sürekli beslemeli tam karışimli anaerobik reaktörlere beslenen ham ve AHP ön arıtma ile muamele edilen *Desertifilum tharense* numunelerinin çKOİ değerleri 1 gUKM/L.gün OYH işletim süresince ortalama 10403 ve 3940 mgçKOİ/L ve 2 gUKM/L.gün OYH işletim süresince 10830 ve 4045 mgçKOİ/L olarak ölçülmüştür. Yarı sürekli beslemeli tam karışimli anaerobik reaktörlere beslenen stok ham ve AHP ön arıtma ile muamele edilen *Desertifilum tharense* numunelerinin çKOİ değerlerinin reaktör

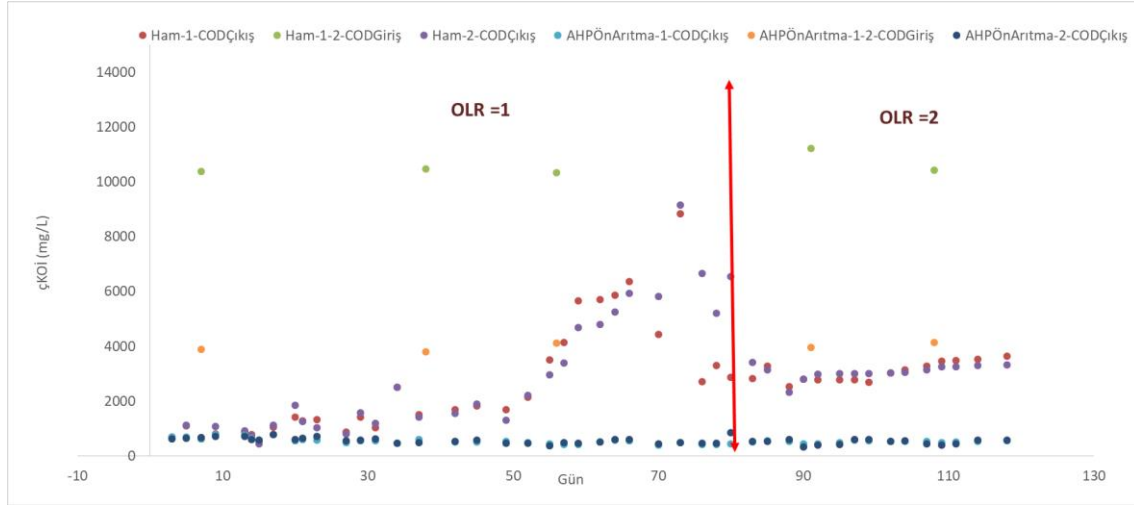
işletimi süresince belirli aralıklarla ölçülmüş ve benzer seviyede olduğu gözlenmiştir (Şekil 3.86). Ham ve AHP ön arıtma ile muamele edilen *Desertifilum tharense* ile beslenen yarı sürekli beslemeli tam karışimli anaerobik reaktörlerin içinden alınan numunelerde ölçülen çKOİ değerlerinin zamanla değişimi Şekil 3.86'da verilmiştir.

Şekil 3.86'dan görüleceği üzere, AHP ön arıtma ile muamele edilen *Desertifilum tharense* ile beslenen yarı sürekli beslemeli tam karışimli anaerobik reaktörlerde sabit ve düşük bir çKOİ konsantrasyonu gözlenirken, ham *Desertifilum tharense* ile beslenen yarı sürekli beslemeli tam karışimli anaerobik reaktörlerde aynı stabilite elde edilmemiştir. Özellikle, ham *Desertifilum tharense* ile beslenen yarı sürekli beslemeli tam karışimli anaerobik reaktörlerde 3.SRT 50-70 gün aralığında çKOİ konsantrasyonu artmaya başlamış, ancak 70 günden sonra çKOİ düşme gözlenmiş ve 2 gUKM/L.gün OYH besleme değerinde stabilite kazanmıştır. Sonuç olarak, AHP ön arıtma ile muamele edilen *Desertifilum tharense* ile beslenen yarı sürekli beslemeli tam karışimli anaerobik reaktörlerin hem 1 gUKM/L.gün OYH hem de 2 gUKM/L.gün OYH besleme süreçlerinde daha kararlı çalıştığı gözlenmiştir.

Ham *Desertifilum tharense* numunesi ile beslenen 1 (Ham1) ve 2 (Ham2) numaralı reaktörlerde 1 gUKM/L.gün organik yükleme hızında ortalama 2538 ve 2683 mg çKOİ/L , ve 2 gUKM/L.gün organik yükleme hızında ortalama 3069 ve 3069 mg çKOİ/L değerleri elde edilirken, AHP ön arıtma ile muamele edilen *Desertifilum tharense* numunesi ile beslenen 3 (AHP1) ve 4 (AHP2) numaralı reaktörlerde 1 gUKM/L.gün organik yükleme hızında ortalama 550 ve 571 mg çKOİ/L , ve 2 gUKM/L.gün organik yükleme hızında 512 ve 502 mg çKOİ/L değerleri tespit edilmiştir. İşletim süresince ham *Desertifilum tharense* numunesi ile beslenen 1 (Ham1) ve 2 (Ham2) numaralı reaktörlerde 1 gUKM/L.gün organik yükleme hızında ortalama %75,6 ve 74,2 çKOİ giderimi ve 2 gUKM/L.gün organik yükleme hızında ortalama %71,7 çKOİ giderimi elde edilmiştir. AHP ön arıtma ile muamele edilen *Desertifilum tharense* numunesi ile beslenen 3 (AHP1) ve 4 (AHP2) numaralı reaktörlerden elde edilen % çKOİ giderimi ise 1 gUKM/L.gün organik yükleme hızında ortalama %86 ve 85,5 ve 2 gUKM/L.gün organik yükleme hızında ortalama %87,3 ve 87,6 olarak hesaplanmıştır.

Sonuç olarak, toplam işletim süresince ham *Desertifilum tharense* numunesi ile beslenen yarı sürekli beslemeli tam karışimli anaerobik reaktörlerden ortalama %73,7 ve AHP ön

arıtma ile muamele edilen *Desertifilum tharense* ile beslenen yarı sürekli beslemeli tam karışımli anaerobik reaktörlerden ortalama %86,3 çKOİ giderimi elde edilmiştir.

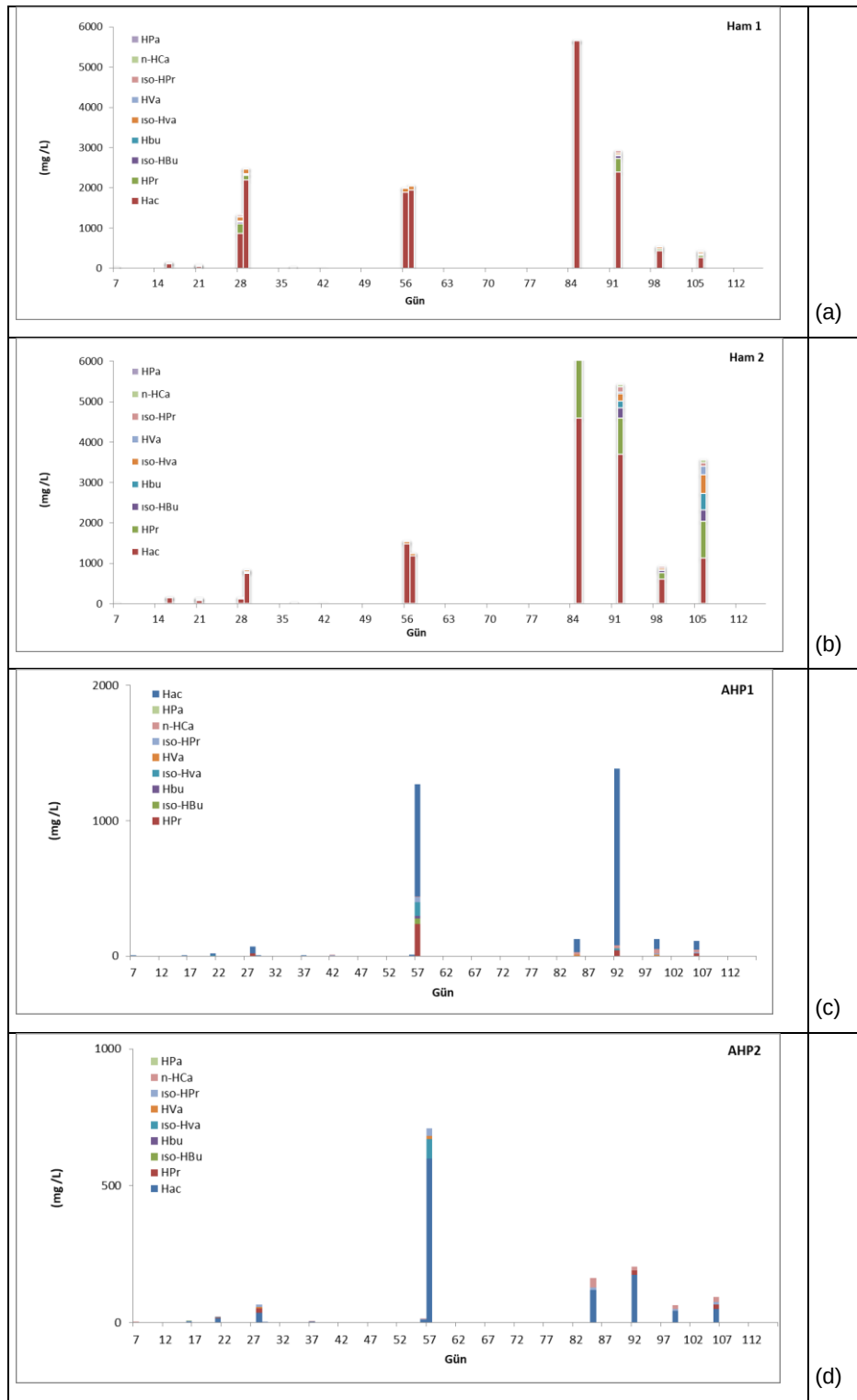


Şekil 3.86. Ham ve AHP ön arıtma ile muamele edilen *Desertifilum tharense* ile beslenen yarı sürekli beslemeli tam karışımli anaerobik reaktörlerde ölçülen çKOİ değerlerinin zamanla değişimi

3.4.7.5. Uçucu Organik Asit (UOA)

Ham ve AHP ön arıtma ile muamele edilen *Desertifilum tharense* ile beslenen yarı sürekli beslemeli tam karışımli anaerobik reaktörlerden 1 (Ham1) ve 2 (Ham2) 3 (AHP1) ve 4 (AHP2)) haftada bir kere paralel olarak ölçülen uçucu organik asit kompozisyonu ve ölçülen değerlerin zamanla değişimi Şekil 3.87 (a),(b), (c) ve (d)'de verilmiştir.

Şekil 3.87 (a) ve (b)'den görüleceği üzere ham *Desertifilum tharense* ile beslenen yarı sürekli beslemeli tam karışımli anaerobik reaktörlerde 1 gUKM/L.gün organik yükleme hızı işletim süresince uçucu organik asit konsantrasyonu 2500 mg/L'ye ve 2 gUKM/L.gün organik yükleme hızı işletim süresince 5650 mg/L'ye kadar yükselmiştir. Buna mukabil, AHP ön arıtma ile muamele edilen *Desertifilum tharense* ile beslenen yarı sürekli beslemeli tam karışımli anaerobik reaktörlerde uçucu organik asit konsantrasyonu 1 gUKM/L.gün organik yükleme hızı işletim süresince maksimum 1270 mg/L ve 2 gUKM/L.gün organik yükleme hızı işletim süresince maksimum 1387 mg/L olarak gözlenmiştir.



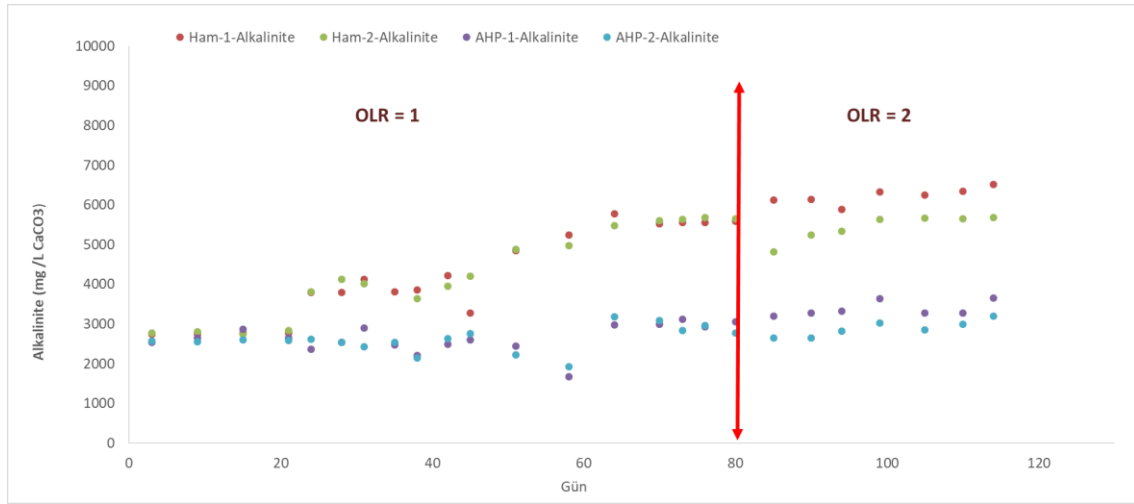
Şekil 3.87. Ham ve AHP ön arıtma ile muamele edilen *Desertifilum tharense* ile beslenen yarı sürekli beslemeli tam karışimli anaerobik reaktörlerden 1 (Ham1) ve 2 (Ham2) 3 (AHP1) ve 4 (AHP2)) haftada bir kere paralel olarak ölçülen uçucu organik asit kompozisyonu ve ölçülen değerlerin zamanla değişimi

AHP ön arıtma ile muamele edilen *Desertifilum tharense* ile beslenen yarı sürekli beslemeli tam karışimli anaerobik reaktörlerin daha stabil olması ölçülen uçucu organik

asit miktarlarının düşük olmasından kaynaklanabilir. Ham *Desertifilum tharense* ile beslenen yarı sürekli beslemeli tam karışimli anaerobik reaktörlerde çoğunlukla asetik ve propiyonik asit oluşumu söz konusuyken, AHP ön arıtma ile muamele edilen *Desertifilum tharense* ile beslenen yarı sürekli beslemeli tam karışimli anaerobik reaktörlerde asetik ve propiyonik asit ile birlikte diğer organik asitlerin oluştuğunu da tespit edilmiştir.

3.4.7.6. Alkalinite

Ham ve AHP ön arıtma ile muamele edilen *Desertifilum tharense* ile beslenen yarı sürekli beslemeli tam karışimli anaerobik reaktörlerde (1 (Ham1) ve 2 (Ham2) 3 (AHP1) ve 4 (AHP2)) ölçülen alkalinite değerlerinin zamanla değişimi Şekil 3.88’de verilmiştir.



Şekil 3.88. Ham ve AHP ön arıtma ile muamele edilen *Desertifilum tharense* ile beslenen yarı sürekli beslemeli tam karışimli anaerobik reaktörlerde (1 (Ham1) ve 2 (Ham2) 3 (AHP1) ve 4 (AHP2)) ölçülen alkalinite değerlerinin zamanla değişimi

Şekil 3.88’den görüleceği üzere Ham *Desertifilum tharense* ile beslenen yarı sürekli beslemeli tam karışimli anaerobik reaktörlerde 1 gUKM/L.gün organik yükleme hızı işletim sürecinde alkalinite konsantrasyonu 3000 mg/L’den 4000 mg/L’ye daha sonra 6000 mg/L civarına ulaşmış ve ortalama 4300 mgCaCO₃/L seviyesinde gözlenmiştir. 2 gUKM/L.gün organik yükleme hızı işletim süresinde ise daha stabil bir eğilim göstererek 5830 mg/L değerinde seyretmiştir. Buna mukabil, AHP ön arıtma ile muamele edilen *Desertifilum tharense* ile beslenen yarı sürekli beslemeli tam karışimli anaerobik reaktörlerde alkalinite

konsantrasyonu daha kararlı bir eğilim göstermiş, 1 gUKM/L.gün organik yükleme hızı işletim sürecinde ortalama 2600 mg/L seviyesinde ve 2 gUKM/L.gün organik yükleme hızı işletim sürecinde ortalama 3130 mg/L seviyelerinde tespit edilmiştir.

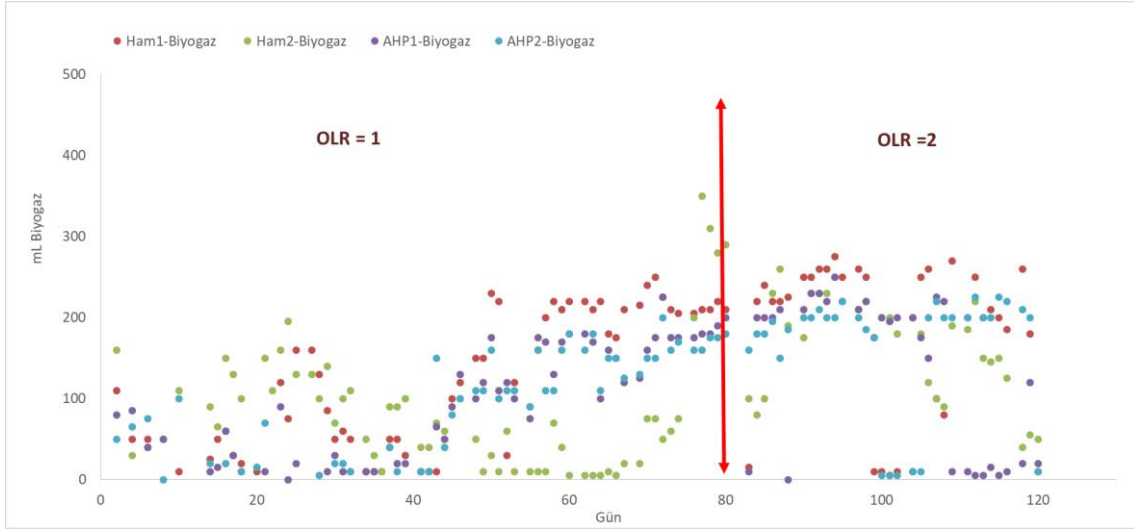
3.4.7.7. Biyogaz ve Metan Miktarları

Ham ve AHP ön arıtma ile muamele edilen *Desertifilum tharense* ile beslenen yarı sürekli beslemeli tam karışimli anaerobik reaktörlerde (1 (Ham1) ve 2 (Ham2) 3 (AHP1) ve 4 (AHP2)) üretilen ve ölçülen biyogaz değerlerinin zamanla değişimi Şekil 3.89'da verilmiştir. Şekil 3.89'dan görüleceği üzere, ham *Desertifilum tharense* ile beslenen Ham1 yarı sürekli beslemeli tam karışimli anaerobik reaktörlerde üretilen biyogaz miktarı 2.SRT'den sonra azalmaya başlamıştır, buna mukabil gaz üretimi 2.SRT'de azaldıktan sonra 3.SRT ve 4SRT'de gaz üretimi artmıştır. Sistemin eşleneği Ham 2'de ise 1 ve 2.SRT'de gaz üretimi gözlenmiş ve 3.SRT'de gaz üretimi azalmış, ancak 4. SRT'de tekrar artmıştır. UOA analizleri ile gaz üretimleri birlikte değerlendirildiğinde Ham 2 reaktöründe yüksek UOA miktarı gaz üretiminin düşük olmasını açıklamaktadır. AHP ön arıtma ile muamele edilen *Desertifilum tharense* ile beslenen yarı sürekli beslemeli tam karışimli anaerobik reaktörlerde (3 (AHP1) ve 4 (AHP2)) ise 2.SRT'ye kadar stabil gaz üretimi gözlenmemiş ve tam adaptasyonun sağlanmasından sonra 3.SRT'de gaz üretimi artmıştır.

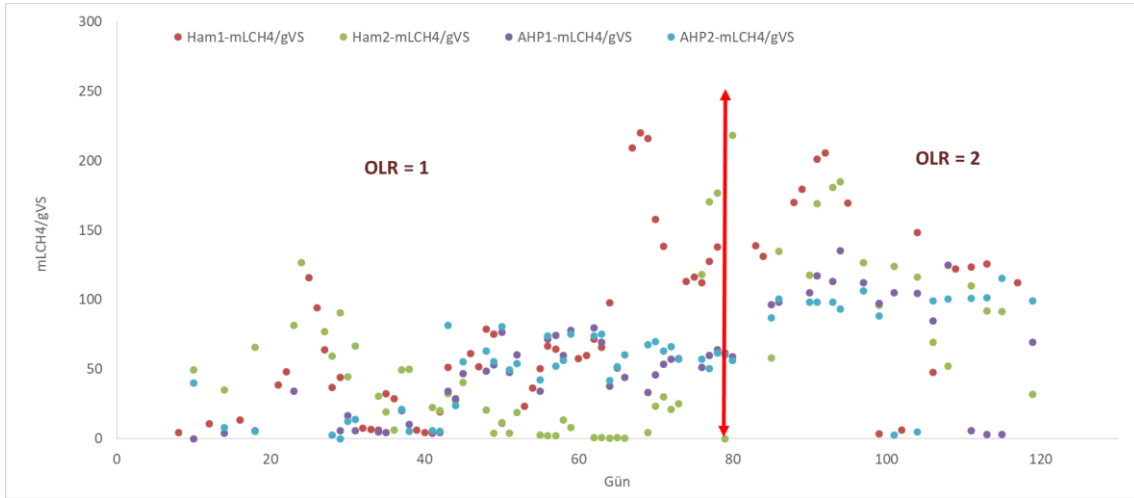
Üretilen günlük toplam biyogaz miktarları ve gaz bileşenleri (%CH₄ ve %CO₂) ölçülmüş, elde edilen veriler anaerobik reaktörlere yüklenen UKM miktarına bölünerek tüketilen gr UKM başına üretilen metan (mLCH₄/gUKMgün) miktarları hesaplanmıştır. Ham ve AHP ön arıtma ile muamele edilen *Desertifilum tharense* ile beslenen yarı sürekli beslemeli tam karışimli anaerobik reaktörlerde (1 (Ham1) ve 2 (Ham2) 3 (AHP1) ve 4 (AHP2)) üretilen metan miktarlarının zamanla değişimi Şekil 3.90'da verilmiştir.

Şekil 3.90'dan görüleceği üzere işletim süresince ham *Desertifilum tharense* numunesi ile beslenen 1 (Ham1) ve 2 (Ham2) numaralı reaktörlerde 1 gUKM/L.gün OYH işletim süresince ortalama 83,7 ve 41,7 mLCH₄/gUKMgün ve 2 gUKM/L.gün OYH işletim süresince ortalama 125,6 ve 109,6 mLCH₄/gUKMgün değerleri elde edilmiştir. AHP ön arıtma ile muamele edilen *Desertifilum tharense* numunesi ile beslenen 3 (AHP1) ve 4 (AHP2) numaralı reaktörlerde 1 gUKM/L.gün OYH işletim süresince ortalama 41,5 ve 46,1 mLCH₄/gUKMgün ve 2 gUKM/L.gün OYH işletim süresince ortalama 86 ve 87 mLCH₄/gUKMgün değerleri tespit edilmiştir. OYH'nın iki katına çıkarılması ile tüm

reaktörlerde biyogaz üretiminde iki katını aşkın bir artış gözlemlenmiştir. Elde edilen değerler literatürde verilen aralıklar içerisinde bulunmakla birlikte düşük olarak gözlenmiştir.



Şekil 3.89. Ham ve AHP ön arıtma ile muamele edilen *Desertifilum tharense* ile beslenen yarı sürekli beslemeli tam karışımli anaerobik reaktörlerde üretilen ve ölçülen biyogaz değerlerinin zamanla değişimi



Şekil 3.90. Ham ve AHP ön arıtma ile muamele edilen *Desertifilum tharense* ile beslenen yarı sürekli beslemeli tam karışımli anaerobik reaktörlerde (1 (Ham1) ve 2 (Ham2) 3 (AHP1) ve 4 (AHP2)) üretilen metan miktarlarının zamanla değişimi

3.4.7.8. Biyogaz Kompozisyonu

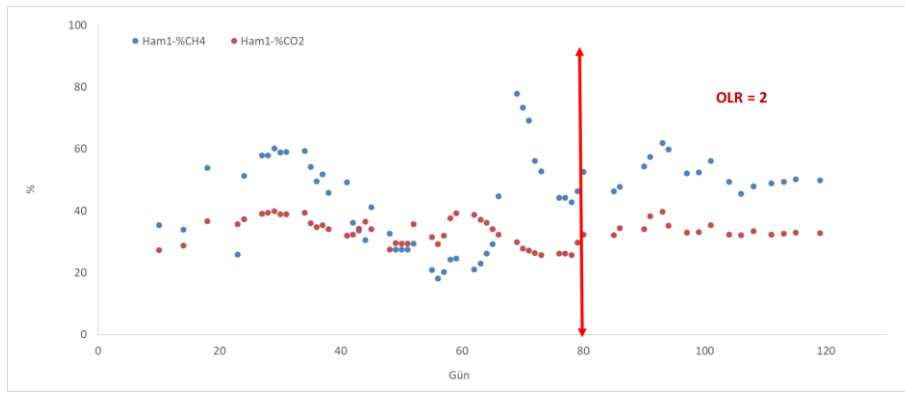
Ham ve AHP ön arıtma ile muamele edilen *Desertifilum tharense* ile beslenen yarı sürekli beslemeli tam karışımli anaerobik reaktörlerde (1 (Ham1) ve 2 (Ham2) 3 (AHP1) ve 4 (AHP2)) üretilen biyogaz içerisinde ölçülen %CH₄ ve %CO₂ değerlerinin zamanla

değişimi Şekil 3.91 (a), (b), (c) ve (d)'de verilmiştir. Şekil 3.91'den de görüleceği üzere işletim süresince ham *Desertifilum tharense* numunesi ile beslenen 1 (Ham1) ve 2 (Ham2) numaralı reaktörlerde 1 gUKM/L.gün OYH işletim süresince %CH₄ değerleri ortalama %42,3 ve %34,6 ve 2 gUKM/L.gün OYH işletim süresince ortalama %51,8 ve %50 olarak elde edilirken, AHP ön arıtma ile muamele edilen *Desertifilum tharense* numunesi ile beslenen 3 (AHP1) ve 4 (AHP2) numaralı reaktörlerde %CH₄ değerleri 1 gUKM/L.gün OYH işletim süresince ortalama %34,2 ve %39,1 ve 2 gUKM/L.gün OYH işletim süresince ortalama %43,2 ve %40,1 olarak ölçülmüştür.

İşletim süresince ham *Desertifilum tharense* numunesi ile beslenen 1 (Ham1) ve 2 (Ham2) numaralı reaktörlerde %CO₂ değerleri 1 gUKM/L.gün OYH işletim süresince ortalama %33 ve %31,3 ve 2 gUKM/L.gün OYH işletim süresince ortalama %34 ve %33,2 olarak elde edilirken, AHP ön arıtma ile muamele edilen *Desertifilum tharense* numunesi ile beslenen 3 (AHP1) ve 4 (AHP2) numaralı reaktörlerde %CO₂ değerleri 1 gUKM/L.gün OYH işletim süresince ortalama %25,7 ve %27,5, ve 2 gUKM/L.gün OYH işletim süresince ortalama %34,2 ve %40,1 olarak ölçülmüştür.

Reaktörlerde görülen yüksek azot konsantrasyonları sisteme hava girişi olduğunu göstermektedir. En büyük etkeninin sisteme besleme ve numune alımı süreçlerinde hava girmesinden ve özellikle gaz kromatografisi ile ölçüme alınan biyogaz numunesinin alım şeklinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Üretilen biyogazdaki azot gazı kompozisyonu değerlendirildiğinde; 1 gUKM/L.gün OYH ile işletilen sürekli sistemde ortalama azot yüzdesi %30,6 iken, 2 gUKM/L.gün OYH ile işletilen dönemde ortalama azot yüzdesi %17,5 ölçülmüştür.

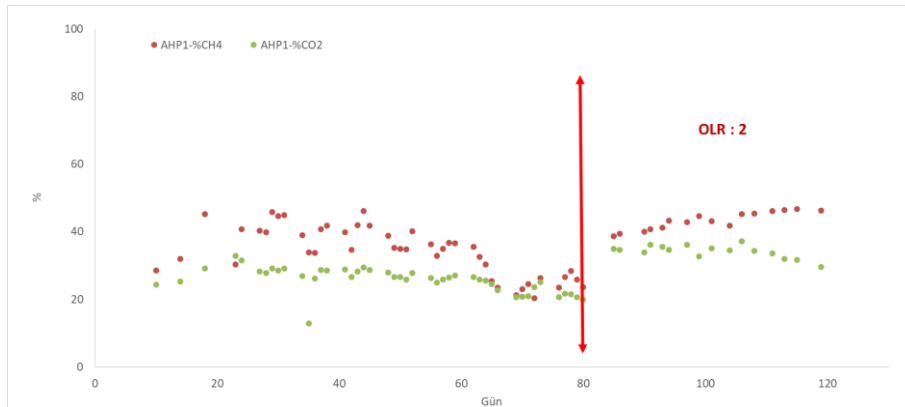
1 OYH hızı ile beslenen dönemde yarı sürekli anaerobik reaktörlerde üretilen biyogaz, gaz toplama torbalarına alınmakta ve gaz toplama torbalarından gaz kromatografisi numune çekme hattı yardımıyla ölçüm yapılmaktaydı. Biyogazda gözlenen yüksek N₂ nedeniyle gaz toplama torbası gaz kromatografisi bağlantısında problem olabileceği ve çekiş anında hava aldığı düşünülerek 2 OYH hızı ile beslenen dönemde ölçümler direkt olarak reaktör içerisinde yapılmıştır. Bu kapsamda reaktörler, mikrogaz kromatografisine yakın yerleştirilmiş ve cihazın numune çekiş hattı ile bağlantılı iğnenin direkt olarak reaktör üst boşluğundan örnekleme yapması sağlanmıştır. Böylece, ölçümden kaynaklı hata azaltılmıştır.



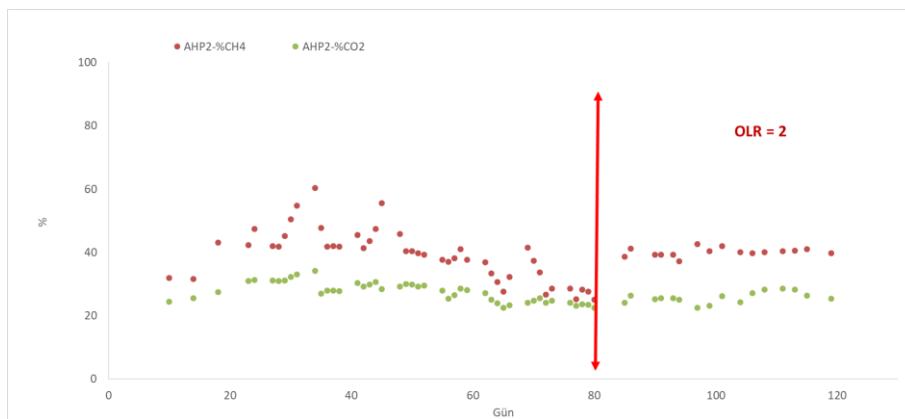
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 3.91. Ham ve AHP ön arıtma ile muamele edilen *Desertifilum tharense* ile beslenen yarı sürekli beslemeli tam karışımli anaerobik reaktörlerde (1 (Ham1) ve 2 (Ham2) 3 (AHP1) ve 4 (AHP2)) üretilen biyogaz içerisinde ölçülen %CH₄ ve %CO₂ değerlerinin zamanla değişimi

Sonuç olarak, ham *Desertifilum tharense* numunesi ile beslenen yarı sürekli beslemeli tam karışımı anaerobik reaktörlere göre AHP n arıtma ile muamele edilen *Desertifilum tharense* numunesi ile beslenen yarı sürekli beslemeli tam karışımı anaerobik reaktörlerde özellikle 2 gUKM/L.gün OYH işletim süresince daha iyi kararlılık ve verim gözlenmiştir.

3.5. Biyogaz Üretim Prosesinin Modellenmesi

Kinetik modeller, biyogaz üretimi amacıyla kullanılacak atığın biyogaz üretme potansiyelinin ve parçalanma sürecinin değerlendirilmesi ile tesis kurulması sürecinde yatırım ve işletme maliyetleri için önemli bilgiler sunmaktadır. Farklı çeşitlilikle atık materyallerin kinetik katsayılarının tahmini için literatürde çok sayıda kinetik modelleme çalışması bulunmaktadır. Kinetik modelleme organik maddelerin anaerobik parçalanma dinamiği hakkında ön görüler sağlamaktadır. Bununla birlikte, modellerin uygulanabilirliği de anaerobik parçalanmada substrat olarak kullanılacak maddenin kompozisyonuna bağlıdır. Bu nedenle, anaerobik parçalanmada farklı kinetik modeller geliştirilmiştir. Her bir kinetik modelin temsil gücü materyalin kompozisyonuna bağlıdır.

Biyogaz üretim tesislerinin tasarımı ve işletilmesi için metan üretim potansiyeli önemlidir. Metan üretim potansiyelinin doğrulukla tespit edilebilmesi biyogaz tesislerinin ekonomik fizibilitesinde anahtar parametredir. Bununla birlikte, organik substratların metan üretim potansiyellerinin tespit edilmesi uzun deney süresi ve alt yapı gereksinimi nedeniyle her zaman mümkün olmamaktadır. Bununla birlikte, metan üretim potansiyelinin doğru tespit edilmesi verimli tesis tasarımı için ön koşuldur.

Bu amaçla, metan üretimi First Order (Eşitlik 3.22) (Zhen vd., 2016), Cone (Eşitlik 3.23) (Donoso-Bravo vd., 2010), Modifiye Gomphertz (Eşitlik 3.24) (Jiunn-Jyi vd., 1997) ve Reaction Curve (Eşitlik 3.25) (Donoso-Bravo vd., 2010) ile tahmin edilmiştir.

$$M = P[1 - e^{(-kt)}] \quad (\text{Eşitlik 3.22})$$

$$M = \frac{P}{1 + (kt)^{-n}} \quad (\text{Eşitlik 3.23})$$

Burada M; kümülatif metan üretimi (mLCH₄/gVS_{eklenen}), P; substrattan üretilebilecek maksimum metan üretim potansiyeli (mLCH₄/gVS_{eklenen}), k; reaksiyon hız sabiti (1/gün), t; zaman ve n; şekil faktörüdür.

Lag fazı anaerobik parçalanma sistemi için önemlidir. Biyogaz üretiminde lag fazının olabildiğince kısa olması tercih edilmektedir. Modifiye Gomphertz ve Reaction Curve

modelleri lag fazının, maksimum metan üretim hızının ve metan üretim potansiyelinin tahmin edilmesinde kullanılmaktadır.

$$M = P \exp\left\{-\exp\left[\frac{R_m e}{P}(\lambda - t) + 1\right]\right\} \quad (\text{Eşitlik 3.24})$$

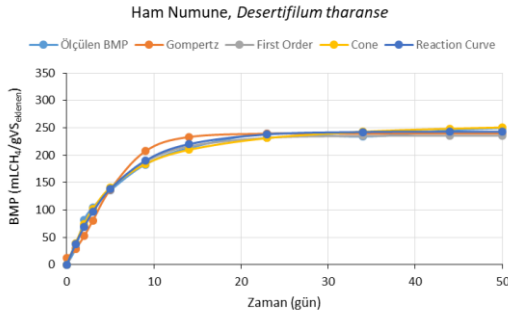
$$M = P \left[1 - \exp\left(-\frac{R_m(t-\lambda)}{P}\right)\right] \quad (\text{Eşitlik 3.25})$$

Burada M; kümülatif metan üretimi (mLCH₄/gVS_{eklenen}), P; substrattan üretilebilecek maksimum metan üretim potansiyeli (mLCH₄/g VS_{eklenen}), R_m; maksimum metan üretim hızı (mLCH₄/g VS_{eklenen}Gün), λ; lag fazı süresi (Gün), t; zaman ve e; 2.7183 olarak tanımlanan euler sayısıdır.

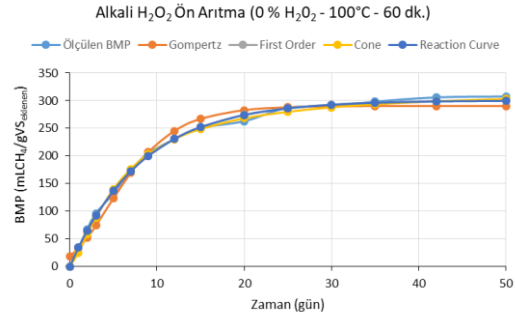
Modifiye Gompertz modeli metan üretiminin tahmininde yaygın olarak kullanılan modellerden bir tanesidir. Reaction Curve modeli de anaerobik parçalanma prosesini değerlendirmek amacı ile uygulanmaktadır. (Donoso-Bravo vd., 2010).

Model simülasyonları AQUASIM 2.1 programı kullanılarak yapılmıştır (Reichert vd., 1998). Ölçülen ve dört model tarafından tahmin edilen verilerin uyumu regresyon analizi yoluyla değerlendirilmiştir. Regresyon analizi Microsoft Office Excel kullanılarak yapılmıştır. Model sonuçlarının ölçülen değerlerle uyumluluğu determinasyon katsayısı (R^2) (Determination Coefficient) ve *ayarlanmış* R^2 (Adjusted R^2) ile değerlendirilmiştir. Yüksek R^2 değeri ölçülen ve model tarafından tahmin edilen veriler arasındaki uyumu ifade etmektedir.

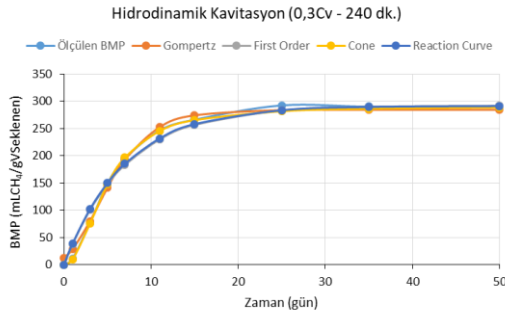
Şekil 3.92’de ham numune (*Desertifilum tharanse*) (a), alkali H₂O₂ ön arıtma (0%H₂O₂ - 100°C- 60 dk.) (b), hidrodinamik kaviteasyon (0,3 Cv, 240 dk.) (c) ve yüksek basınç ve yüksek sıcaklık ön arıtma (150°C – 10 dk.) (d) ile muamele edilen numunelerin Gompertz, First Order (Birinci Derece), Cone ve Reaction Curve (Reaksiyon Eğrisi) modelleri kullanılarak tahmin edilen metan üretim potansiyeli değerleri ile ölçülen metan üretim potansiyeli değerlerinin zamanla değişimleri verilmiştir. Şekil 3.92 (a), (b), (c) ve (d)’den görüleceği üzere kullanılan dört model ile tahmin edilen metan üretim potansiyeli değerleri ölçülen değerler ile yüksek uyumlu olarak modellenebilmiştir.



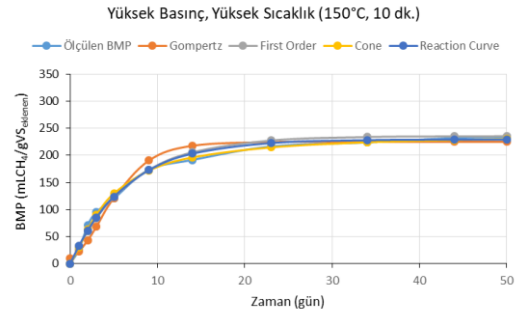
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 3.92. Ham numune (*Desertifilum tharanse*) (a), alkali H_2O_2 ön arıtma ($0\%H_2O_2$ - $100^\circ C$ - 60 dk.) (b), hidrodinamik kaviteasyon (0,3 Cv, 240 dk.) (c), yüksek basınç ve yüksek sıcaklık ön arıtma ($150^\circ C$ – 10 dk.) (d) ile muamele edilen numunelerin Gompertz, First Order (Birinci Derece), Cone ve Reaction Curve (Reaksiyon Eğrisi) modelleri kullanılarak tahmin edilen metan üretim potansiyeli değerlerinin ölçülen metan üretim potansiyeli değerleri ile zamana göre değişimi

Tablo 3.75'te ham numune (*Desertifilum tharanse*), alkali H_2O_2 ön arıtma ($0\%H_2O_2$ - $100^\circ C$ - 60 dk.), hidrodinamik kaviteasyon (0,3 Cv, 240 dk.) ve yüksek basınç ve yüksek sıcaklık ön arıtma ($150^\circ C$ – 10 dk.) ile muamele edilen numunelerin anaerobik parçalanmasının kinetik modellenmesi sonucunda elde edilen kinetik parametreler ve modellerin istatistiksel değerlendirme sonuçları sunulmuştur.

Tablo 3.75'ten görüleceği üzere, ölçülen metan üretim potansiyeli değerleri ile Gompertz, First Order (Birinci Derece), Cone ve Reaction Curve (Reaksiyon Eğrisi) modelleri tarafından tahmin edilen metan üretim potansiyeli değerleri arasında hesaplanan determinasyon katsayısı (R^2) ve ayarlanmış R^2 (Adjusted R^2) değerleri genel olarak sırasıyla >0.97 ve 0.965 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen yüksek R^2 değerleri Şekil 3.92'de gözlenen yüksek tahmin edilebilirliği istatistiksel olarak doğrulamaktadır.

Tablo 3.75. Ham numune (*Desertifilum tharanse*), alkali H₂O₂ ön arıtma (0%H₂O₂ - 100°C- 60 dk.), hidrodinamik kaviteasyon (0,3 Cv, 240 dk.) ve yüksek basınç ve yüksek sıcaklık ön arıtma (150°C – 10 dk.) ile muamele edilen numunelerin anaerobik parçalanmasının kinetik modellenmesi sonucunda elde edilen kinetik parametreler ve modellerin istatistiksel değerlendirme sonuçları

Model	Parametre	Ham Numune (<i>Desertifilum tharanse</i>)	Alkali H ₂ O ₂ Ön Arıtma (0 % H ₂ O ₂ - 100°C - 60 dk.)	Hidrodinamik Kaviteasyon (0,3Cv - 240 dk.)	Yüksek Basınç, Yüksek Sıcaklık (150°C, 10 dk.)
Ölçülen	M (mLCH ₄ /gVS _{eklenen})	249,7	307,7	290,6	233,9
First Order	k (1/d)	0,177	0,121	0,141	0,148
	P _{tahmin} (mLCH ₄ /gVS _{eklenen})	235,6	300,8	291,9	235,3
	R ²	0,994	0,998	0,990	0,994
	Adjusted R ²	0,993	0,998	0,989	0,993
Cone	k (1/d)	0,221	0,167	0,203	0,227
	N	1,17	1,37	2,10	1,31
	P _{tahmin} (mLCH ₄ /gVS _{eklenen})	265,8	319,8	291,0	239,4
	R ²	0,996	0,998	0,999	0,997
	Adjusted R ²	0,996	0,998	0,999	0,996
Modified Gompertz	R _m (mLCH ₄ /gVS _{eklenen} .Gün)	29,52	24,82	31,02	27,08
	λ (day)	0,263	0,028	0,421	0,479
	P _{tahmin} (mL CH ₄ /g VS _{eklenen})	239,4	290,6	284,3	224,8
	R ²	0,971	0,983	0,996	0,969
	Adjusted R ²	0,967	0,982	0,996	0,965
Reaction Curve	R _m (mLCH ₄ /gVS _{eklenen} .Gün)	40,97	36,64	42,08	35,59
	λ (day)	0	0	0	0
	P _{tahmin} (mLCH ₄ /gVS _{eklenen})	242,9	300,4	291,5	229,1
	R ²	0,994	0,998	0,990	0,994
	Adjusted R ²	0,994	0,998	0,989	0,993

Tablo 3.75'ten görüleceği üzere ham numune (*Desertifilum tharanse*), yüksek basınç ve yüksek sıcaklık ön arıtma (150°C – 10 dk.), hidrodinamik kaviteasyon (0,3 Cv, 240 dk.) ve alkali H₂O₂ ön arıtma (0%H₂O₂ -100°C- 60 dk.) ile muamele edilen numunelerin hidroliz, asidojenesis, asetojenesis ve metanojenesis süreçlerinin tüm reaksiyon hız sabitleri (overall reaction rate) First order modeli ile sırasıyla 0.177, 0.148, 0.141 ve 0.121 olarak hesaplanmıştır. Reaksiyon hız sabitinin yüksek olması metan üretim sürecinin yüksek reaksiyon hızı ile gerçekleştiğini ifade etmektedir. First order modeline göre en yüksek hız reaksiyon hız sabiti ham numunede gözlenmiştir. Benzer şekilde, yüksek basınç ve yüksek sıcaklık ön arıtma (150°C – 10 dk.), ham numune (*Desertifilum tharanse*),

hidrodinamik kavitasyon (0,3 Cv, 240 dk.) ve alkali H₂O₂ ön arıtma (0%H₂O₂ -100°C- 60 dk.) ile muamele edilen numunelerin hidroliz, asidojenesis, asetojenesis ve metanojenesis süreçlerinin tüm reaksiyon hız sabitleri (overall reaction rate) Cone modeli ile sırasıyla 0.227, 0.221, 0,203 ve 0,167 olarak tespit edilmiştir. First order ve Cone modellerine göre tüm reaksiyon hız sabitlerindeki sıralama genel olarak aynı olmakla birlikte, sadece ham numune (*Desertifilum tharanse*) ve yüksek basınç ve yüksek sıcaklık ön arıtma (150°C – 10 dk.) ile muamele edilen numunelerin sıralaması değişmiştir. Ayrıca, hidrodinamik kavitasyon ön arıtma prosesinin etkisiyle reaktif oksijen türlerinin (ROS) oluşması (OH[·] (Hidroksil radikal), H[·] (hidrojen radikal), H₂O₂ (hidrojen peroksit), HOO[·] (hidroperoksi radikal) OH[·] ve O₂[·] (superoksit radikal)) ve reaktif oksijen türlerinin ana substratı ön arıtma ile parçaladığı bilinmektedir. Ana substratın parçalanmasının yanında reaktif oksijen türlerinin aktif mikroorganizmalara da zarar verdiği tahmin edilmektedir. First Order ve Cone modellerinden daha düşük reaksiyon hız sabitlerinin hesaplanması bu bilgi ve tespit edilen öngörüğü doğrulamaktadır.

Gompertz modeli özellikle maksimum metan üretim hızının (R_m, mLCH₄/gVS_{eklenen}Gün) karşılaştırılmasında yaygın olarak kullanılan bir modeldir. Tablo 3.75'ten görüleceği üzere, hidrodinamik kavitasyon (0,3 Cv, 240 dk.), ham numune (*Desertifilum tharanse*), yüksek basınç ve yüksek sıcaklık ön arıtma (150°C – 10 dk.) ve alkali H₂O₂ ön arıtma (0%H₂O₂ -100°C- 60 dk.) ile muamele edilen numunelerin Gompertz modeli ile hesaplanan maksimum metan üretim hızları sırasıyla 31.02, 29.52, 27.08 ve 24.82 mLCH₄/gVS_{eklenen}Gün olarak hesaplanmıştır. Benzer şekilde hidrodinamik kavitasyon (0,3 Cv, 240 dk.), ham numune (*Desertifilum tharanse*), alkali H₂O₂ ön arıtma (0%H₂O₂ -100°C- 60 dk.) ve yüksek basınç ve yüksek sıcaklık ön arıtma (150°C – 10 dk.) ile muamele edilen numunelerin Reaction Curve modeli ile hesaplanan maksimum metan üretim hızları ise sırasıyla 42.08, 40.97, 36.64 ve 35.59 mLCH₄/g VS_{eklenen}Gün olarak tespit edilmiştir. Gompertz ve Reaction Curve modelleri ile hesaplanan maksimum metan üretim hızlarının sıralama genel olarak benzerdir. Hesaplanan maksimum metan üretim hız değerleri birbirine yakın tespit edilmiş olmakla birlikte alkali H₂O₂ ön arıtma (0%H₂O₂ -100°C- 60 dk.) ve yüksek basınç ve yüksek sıcaklık ön arıtma (150°C – 10 dk.) ile muamele edilen numunelerin sıralaması değişmiştir. Gompertz ve Reaction Curve modellerinden hidrodinamik kavitasyon ile muamele edilen numune ile ham numunenin günlük maksimum metan üretim miktarlarının daha fazla olduğu sonucu elde edilmiştir.

Gompertz modeli hidrolitik fermentatif, asidojen ve metanojen mikroorganizmaların ortama adaptasyonunu ifade eden lag fazı süresinin (λ , Gün) karşılaştırılmasında da tercih edilen ve yaygın olarak kullanılan bir modeldir. Tablo 3.75'ten görüleceği üzere, yüksek basınç ve yüksek sıcaklık ön arıtma (150°C – 10 dk.), hidrodinamik kavitasyon (0,3 Cv, 240 dk.), ham numune (*Desertifilum tharanse*) ve alkali H₂O₂ ön arıtma (0%H₂O₂ -100°C- 60 dk.) ile muamele edilen numunelerin Gompertz modeli ile hesaplanan lag fazı süreleri sırasıyla 0.479, 0.421, 0.263 ve 0.028 gün olarak hesaplanmıştır. Yüksek basınç ve yüksek sıcaklık (150°C – 10 dk.) ön arıtma ile muamele edilen numune en uzun adaptasyon süresine ihtiyaç duyarken, alkali H₂O₂ ön arıtma (0%H₂O₂ -100°C- 60 dk.) ile muamele edilen en kısa adaptasyon süresi ile metan üretimine başlamıştır. Yüksek basınç ve yüksek sıcaklık ön arıtma prosesinde yüksek sıcaklık nedeniyle oluşan inhibitör maddeler, yüksek lag fazının gözlenmesinin nedeni olabilir.

Sonuç olarak uygulanan ön arıtma proseslerinde en yüksek metan üretim potansiyeli, alkali H₂O₂ ön arıtma uygulanan numuneden elde edilmiştir. Alkali H₂O₂ ön arıtma prosesinde ise en yüksek metan üretimi aslında prosesin H₂O₂'in kullanılmadığı (0%H₂O₂ -100°C- 60 dk.) koşullarda elde edilmiştir. Bu koşullarda, reaksiyon hız sabiti ve maksimum metan üretim hızı düşük olmasına rağmen en kısa lag fazı gözlenmiştir.

3.6. Sera Denemesi Sonuçları

Desertifilum tharense mikroalgi öncelikli olarak ön arıtma prosesleri (alkali H_2O_2 (AHP), yüksek basınç ve sıcaklık (YBS) ile NaOH destekli hidrodinamik kavitasyon (HK)) deneylerinde kullanılmasını takiben biyogaz üretimleri gerçekleştirilmiştir. Metan üretimi sonrası oluşan digestatın gübre değerinin olup olmadığına belirlemek amacıyla öncelikle bu materyallerin içerikleri belirlenmiştir. Bu amaçla TÜRKAK'tan akredite bir laboratuvarından hizmet satın alınmıştır.

Söz konusu digestatların gübre veya toprak düzenleyicisi olarak uygun olup olmadığını değerlendirebilmek için içerikleri Tarım ve Orman Bakanlığının 2018 yılında yayınlamış olduğu "Tarımda Kullanılan Organik, Mineral ve Mikrobiyal Kaynaklı Gübrelere Dair Yönetmelik'e göre değerlendirilmiştir. Ancak buradaki açmaz tam olarak projeden elde edilen digestatların henüz yönetmelikte karşılığının olmamasıdır. Yönetmelikte Biyogaz sonrası elde edilen ürünler "Fermentasyon sonucu elde edilen organik gübre" ismiyle tanımlanmakta ancak burada biyogaz üretiminde kullanılacak materyaller bitkisel ve hayvansal atıklar ile evsel atıklar olarak tanımlanmakta olup mikroalgleri kapsamamaktadır. Bu vb. mikroalglerle ilgili çalışmaların yapılması, ilgili bakanlığının mevzuatlarında konuyla ilgili tanımlamalara yer vermesinde etkili olacaktır.

Proje çıktısı digestatlar ile bunların elde edildiği ön arıtım uygulanmamış ham materyalin (HM) içerik analiz sonuçları Tablo 3.76'da verilmiştir. Tablo 3.76'da son sütunda ilgili yönetmelikte biyogaz üretimi sonucu elde edilen organik gübreler için verilen yönetmelik sınır değerleri verilmiştir. İçerik analiz sonuçlarına göre; YBS organik madde (OM) içeriği diğerlerinden oldukça düşük bulunmuştur. Genel olarak değerlendirildiğinde ise tüm digestatların OM içerikleri ilgili yönetmelik sınır değerlerine uygundur. Digestatların pH içerikleri ham materyale göre yüksek bulunmuştur. Ham materyalin pH'sı ise 6,2 iken, tam materyalin ön arıtım sonrası, BMP giriş ve BMP çıkışından sonra pH giderek artmış ve digestatların BMP çıkışı pH değerleri 7,34-7,77 arasında belirlenmiştir. Digestatların azot ve fosfor içerikleri ham materyalden düşük bulunmuş, yönteme bağlı olarak da değişiklik göstermiştir. Tüm digestatların N değeri yönetmeliğe göre etikette beyan edilmesi gereken yeterli düzeydedir. Digestatların ağır metal içerikleri, ham materyale benzer içerikler göstermiş olup, Zn hariç diğer ağır metaller Yönetmelikte belirtilen sınır değerlerin altındadır. Digestatların Zn içerikleri ise Yönetmelik sınır değerinin (1100 mg/kg) üzerinde bulunmuştur. Projeden elde edilen digestat örneklerinin analiz sonuçları

genel olarak organik madde ve azot bakımından zengin, Zn açısından ise kısıtlı olduğunu göstermektedir (Tablo 3.76).

Tablo 3.76. Denemede kullanılan Digestatların mineral kompozisyonu

Analiz Parametreleri	Birim	HM	AHP	YBS	HK	Yönetmelik sınır değerler
Organik Madde-	%	72,00	76,00	54,00	72,00	En az %20
pH		6,20	7,77	7,34	7,73	
Toplam Azot	%	3,25	3,02	2,80	2,97	%1'i geçerse beyan edilir
Toplam Fosfor Pentaoksit	%	0,38	0,31	0,37	0,39	%1'i geçerse beyan edilir
Toplam Kadmiyum	ppm	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	3
Toplam Kurşun	ppm	38,50	34,70	39,10	64,10	150
Toplam Krom	ppm	60,50	51,40	61,70	61,50	350
Total Nikel (Ni)	ppm	110,60	108,50	115,30	114,50	120
Toplam Bakır	ppm	238	206,90	256	218,02	450
Toplam Çinko	ppm	1601	1244	1597	1766	1100

HM: Ham materyal, AHP: Alkali Hidrojen Peroksit, YBS: Yüksek Basınç ve Sıcaklık HK: Hidrodinamik Kaviteasyon, YÖNETMELİK: Tarımda Kullanılan Organik, Mineral ve Mikrobiyal Kaynaklı Gübrelere Dair Yönetmelik, Şubat 2018.

3.6.1. Digestatların Toprağın Bazı Kimyasal ve Biyokimyasal Özellikleri Üzerine Etkileri

Mikroalglerin biyogaz eldesinden sonra kalan Digestatların bitki gelişimi ve bazı toprak özellikleri üzerine etkisini ortaya koyabilmek amacıyla kontrollü koşullarda buğday bitkisi yetiştirilerek yürütülen sera denemesi toprak analiz sonuçları aşağıda verilmiştir. Buğday sera denemesi toprak örneklerinde belirlenen pH, EC, OM, N, P, K, Ca, Mg, Zn, Mn, Cu, B, üreaz, glikosidaz ve alkali fosfataz enzim aktivite değerleri Tablo 3.77, 3.78 ve 3.79'da verilmiştir. Duncan testi sonuçları tablolarda ortalamaların yanında küçük harfle verilmiştir.

Tablo 3.77. Buğday denemesi topraklarının pH, EC, OM, N, alınabilir P ve K içerikleri

Uygulamalar	pH	EC dS/m	OM %	N %	Alınabilir P ₂ O ₅ mg/kg	Alınabilir K ₂ O mg/kg
HAM MATERYAL						
A= Kontrol	8,03öd	0,42cd	1,33b	0,08d	3,26b	310,77cd
B= 15kg/da DAP	7,98öd	0,47ab	1,35b	0,21a	6,65a	331,73c
C= Digestat 1. Doz (0.01g/kg)	8,04öd	0,40d	1,80a	0,09 d	3,32b	329,15c
D= Digestat 2. Doz (0.02g/kg)	8,04öd	0,43bcd	1,85a	0,09d	3,28b	342,15bc
E= Digestat 3. Doz (0.06g/kg)	8,03öd	0,40d	1,79a	0,11cd	3,25b	354,58b
F= Digestat 1. Doz (0.01g/kg) + 15kg/da DAP	8,04öd	0,48a	1,23b	0,15bc	6,95a	371,68ab
G= Digestat 2. Doz (0.02g/kg) + 15kg/da DAP	8,03öd	0,46abc	1,33b	0,19ab	7,19a	392,60a
H= Digestat 3. Doz (0.06g/kg) + 15kg/da DAP	8,04öd	0,47ab	1,24b	0,20ab	7,05a	365,22ab
LSD P<0,05	0.09514	0.04413	0.2804	0.04926	0.5329	26.82
ALKALİ HİDROJEN PEROKSİT						
A= Kontrol	8,03öd	0,42c	1,33a	0,08d	3,26b	310,77bc
B= 15kg/da DAP	7,98öd	0,473ab	1,35a	0,21b	6,65ab	331,73b
C= Digestat 1. Doz (0.01g/kg)	8,10öd	0,45bc	1,29a	0,12c	3,23b	364,73b
D= Digestat 2. Doz (0.02g/kg)	8,05öd	0,47ab	1,33a	0,11c	3,32b	361,20a
E= Digestat 3. Doz (0.06g/kg)	8,08öd	0,42c	1,28a	0,12c	3,44b	362,64b
F= Digestat 1. Doz (0.01g/kg) + 15kg/da DAP	8,11öd	0,51a	1,14a	0,19b	6,62ab	364,73b
G= Digestat 2. Doz (0.02g/kg) + 15kg/da DAP	8,10öd	0,49ab	1,07a	0,18b	7,19a	370,97b
H= Digestat 3. Doz (0.06g/kg) + 15kg/da DAP	8,12öd	0,51a	1,20a	0,25a	7,19a	377,88b
LSD P<0,05	0.5264	0.03820	0.2509	0.02943	0.5004	21.83
YÜKSEK BASINÇ VE SICAKLIK						
A= Kontrol	8,03öd	0,42c	1,33abc	0,08d	3,26b	310,77d
B= 15kg/da DAP	7,98öd	0,47d	1,35abc	0,21a	6,65ab	331,73c
C= Digestat 1. Doz (0.01g/kg)	8,04öd	0,44bc	1,47a	0,11c	3,09b	382,08a
D= Digestat 2. Doz (0.02g/kg)	8,08öd	0,42ab	1,41ab	0,11c	3,07b	372,27b
E= Digestat 3. Doz (0.06g/kg)	8,08öd	0,44ab	1,41ab	0,13c	3,19b	390,50a
F= Digestat 1. Doz (0.01g/kg) + 15kg/da DAP	8,10öd	0,51a	1,30abc	0,20ab	6,43a	355,06bc
G= Digestat 2. Doz (0.02g/kg) + 15kg/da DAP	8,10öd	0,48a	1,14c	0,20ab	7,46a	382,50a
H= Digestat 3. Doz (0.06g/kg) + 15kg/da DAP	8,11öd	0,50a	1,17bc	0,18b	7,69a	367,09b
LSD P<0,05	0.4426	0.03257	0.2327	0.02322	1.077	17.80
HİDRODİNAMİK KAVİTASYON						
A= Kontrol	8,03öd	0,42b	1,33a	0,08d	3,26b	310,77c
B= 15kg/da DAP	7,98öd	0,47a	1,35a	0,21a	6,65a	331,73c
C= Digestat 1. Doz (0.01g/kg)	8,10öd	0,41b	1,35a	0,11c	3,22b	354,99b
D= Digestat 2. Doz (0.02g/kg)	8,10öd	0,41b	1,43a	0,11c	3,24b	356,25b
E= Digestat 3. Doz (0.06g/kg)	8,10öd	0,41b	1,31a	0,11c	3,81b	372,30ab
F= Digestat 1. Doz (0.01g/kg) + 15kg/da DAP	8,10öd	0,45ab	1,33a	0,17b	7,14a	374,36ab
G= Digestat 2. Doz (0.02g/kg) + 15kg/da DAP	8,08öd	0,48a	1,20a	0,19ab	7,06a	363,16ab
H= Digestat 3. Doz (0.06g/kg) + 15kg/da DAP	8,10öd	0,48a	1,19a	0,19ab	7,17a	384,34a
LSD P<0,05	0.2625	0.03792	0.2452	0.02270	0.7390	22.21

Büyük harf düşey olarak her bir doz arasındaki karşılaştırma (P<0.05. öd: önemli değil.

LSD: Least Significant Difference

3.6.2. Sera denemesi topraklarının pH ve EC miktarlarındaki değişimler

Farklı teknikler kullanılarak elde edilen Digestatların farklı dozlarda uygulandığı sera denemesi toprak örneklerinde belirlenen pH değerleri Tablo 3.77’de verilmiştir. Genel olarak bakıldığında, kimyasal gübre uygulaması pH’yı çok az düşürmüş, digestat uygulamaları ise pH’yı bir miktar artırmış ancak uygulamalar arasındaki bu değişkenlikler istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır. Digestatların pH değerleri 7,34-7,77 arasında değişmektedir. Sera denemesinde kullanılan her üç digestat uygulamasında kontrole göre pH değerleri yükselmiş, ham materyal uygulamalarında ise toprak pH’sı kontrol toprağıyla aynı olmuştur. Her 3 digestatın en yüksek dozu (0,06g/kg) toprak pH’sını en fazla artıran doz olmuştur. Ham materyalin işlem sonrası pH’ları artış göstermiş, ham materyale göre digestatların ön arıtım sonrası, BMP giriş ve BMP çıkış sonrasında pH’ları artış göstermiştir (Tablo 3.76). Ham materyale göre digestatların üçü de toprağın pH’sını artırmış, ham materyal uygulaması ise pH üzerine etki etmemiştir. Digestat uygulamaları toprağın pH’sını artırması istatistiksel olarak önemli bulunmamış olsa da, özellikle yüksek dozlarda digestat uygulamalarının uzun süre kullanımlarında toprak pH’sı üzerinde artırıcı etki yapabileceği akıldan çıkarılmamalıdır.

Farklı dozlarda 3 farklı Digestat, bunların elde edildiği ham materyal ve DAP’ın tek başlarına ve birlikte uygulandığı sera denemesi toprak örneklerinde belirlenen elektriksel iletkenlik (EC) değerleri Tablo 3.77’de verilmiştir. DAP uygulamasının gerek tek başına gerekse digestatlarla birlikte uygulaması toprağın EC değerini artırmıştır ($P<0,05$). Digestatların tek başlarına uygulamaları DAP gübresiyle kombine uygulamalara kıyasla EC’de artışa yol açmamıştır. Son yıllarda tuzluluğun ifadesinde sonucun daha doğru, hızlı ve çok amaçlı değerlendirilmesi nedeniyle EC değeri kullanılmaktadır. Tuzlu toprakların ekstraktında geleneksel olarak toprak ekstraktında okunan EC ile toprakların değişebilir Na yüzdesi esas alınmaktadır. Her ne kadar tuza duyarlı bitkiler $2-4 \text{ dS m}^{-1}$ EC değerlerinde etkilenirse de tuzlu ve tuzsuz toprakların ayırt edilmesinde 4 dS m^{-1} EC değeri esas alınmaktadır. A.B.D. Toprak Bilimi Derneği Terminoloji Komitesi tuzluluk için sınır değerinin, gelecekte potansiyel tehlike oluşturduğundan 2 dS m^{-1} EC’nin kabul edilmesini önermektedir (Usta 1995). Buna göre, uygulama konularına bağlı toprakların EC değerlerinde artış belirlenmiş olsa da deneme toprakları tuzsuz sınıfında olup, yetiştiricilik açısından herhangi bir sorun bulunmamaktadır.

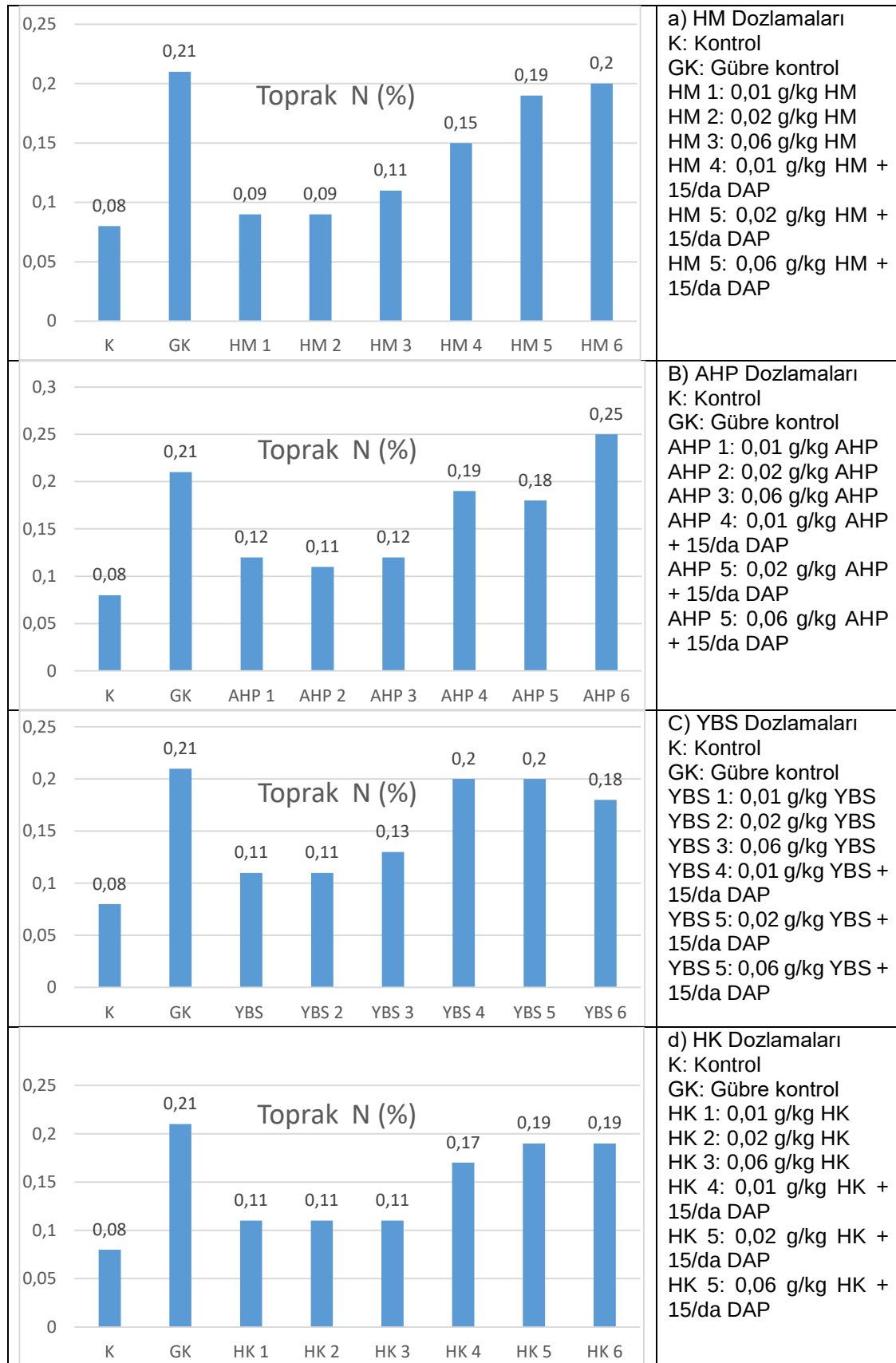
3.6.3. Sera denemesi toprak örneklerinin organik madde (OM) miktarlarındaki değişimler

Farklı teknikler kullanılarak elde edilen Digestatların farklı dozlarda uygulandığı sera denemesi toprak örneklerinde belirlenen OM değerleri Tablo 3.77'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, ham materyal ve AHP digestatı toprağın OM miktarını kontrole göre artırmış ve uygulama konularına bağlı olarak belirlenen OM'deki değişimler istatistiki olarak $P<0,05$ düzeyinde önemli bulunmuştur. YBS ve HK digestatları ise toprağın OM miktarı üzerine istatistiksel olarak önem arz edecek düzeyde etki etmemiştir. Ülkemiz toprakları, başta iklimin etkisi olmak üzere diğer faktörlerin de etkisiyle OM'ce fakirdir. Doğu Karadeniz Bölgesi dışında tüm topraklarımız OM'ce fakirdir ve OM kapsamı % 2'den azdır (Usta 1995). Topraklarımızın organik madde düzeyi tarımsal üretimi sınırlayıcı en önemli faktördür. Türkiye'nin toprak yönetimi açısından en önemli sorunlarının başında toprak organik madde seviyesinin yükseltilmesi gelmektedir. Proje çıktısı materyallerden özellikle AHP digestatı bu açıdan öne çıkan materyal olmuştur.

3.6.4. Sera denemesi toprak örneklerinin azot, alınabilir fosfor ve değişebilir potasyum miktarlarındaki değişimler

Farklı dozlarda digestatların, tek başlarına ve DAP kimyasal gübresiyle birlikte uygulandığı sera denemesi toprak örneklerinde belirlenen azot, alınabilir fosfor ve potasyum değerleri Tablo 3.77 ve Şekil 3.93'de verilmiştir.

Azot (N) makro besin elementi olup, genel olarak toprakların azot içerikleri %0,02-0,25 arasındadır (Bare, 1965). Digestatların tek başına uygulandığı topraklarda N, kontrol toprağına göre fazla bulunmuş, en yüksek N ise DAP kimyasal gübresinin tek başına uygulamasında belirlenmiştir. Ancak, 0,06 g/kg AHP'nin DAP kimyasal gübresiyle uygulamasında toprağın azot kapsamı en yüksek miktarda bulunmuştur. Digestatların DAP kimyasal gübresiyle birlikte uygulandığı topraklarda azot, digestatların tek başına uygulamalarından fazla olmuştur. Digestatların artan dozuna bağlı olarak toprakların N kapsamı artış göstermiştir. Uygulamalar arasında belirlenen farklılıklar istatistiksel olarak $P<0,05$ düzeyinde anlamlı bulunmuştur. Sera denemesi topraklarının N içerikleri en düşük %0,08 (kontrol toprağı), en yüksek %0,25 (0,06 g/kg AHP + DAP uygulaması) olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.93. Uygulamaların toprakların azot kapsamı üzerine etkisi

FAO (1990)'a göre, topraklarda %0,09'un altında N bulunması bitkiler için az, %0,09-0,17 yeterli miktar ve %0,17-0,35 ise fazla N olarak değerlendirilmiştir. Bu sınır değerlere göre kontrol toprağının N kapsamı az, Digestatların en yüksek dozunun DAP ile birlikte uygulandığı topraklarda N miktarı fazla, kalan diğer uygulamalarda ise N bitkiler için yeterli miktarlardadır.

Fosfor (P), ikinci önemli makro besin elementidir. Bitkiler fosforu HPO_4^{2-} ve H_2PO_4^- formunda alırlar. Genel olarak toprakların toplam fosfor kapsamı % 0.02 – 0.2 arasındadır (Brady ve Weil, 2000). Farklı uygulamaların sera denemesi topraklarının alınabilir fosfor kapsamları üzerine etkileri uygulama konuları bazında incelendiğinde; alınabilir P değeri en yüksek DAP kimyasal gübresinin tek başına ve digestatlarla birlikte uygulandığı topraklarda belirlenmiştir. DAP kimyasal gübresinin digestatlarla birlikte uygulanması toprakların alınabilir P kapsamlarını, DAP'ın tek başına uygulamasından daha fazla artırmıştır (Tablo 3.77). Toprakların alınabilir P kapsamı üzerine uygulamaların etkileri istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($P<0,05$). Toprakların alınabilir P kapsamı 8-25mg/kg arasında ise bitkiler için yeterlidir (FAO, 1990). Buna göre sera denemesi kontrol ve tek başına digestat uygulanmış toprakların P içerikleri bitkiler için yeterli miktarın oldukça altındadır. Digestatların DAP gübresiyle birlikte uygulamalarında toprakların alınabilir P içeriklerinin tek başına DAP uygulamasına göre yüksek bulunması mikroalg digestatların bir miktar da olsa toprağın P kapsamını artırmada etkili olduğunu göstermektedir.

Potasyum (K), azot ve fosfordan sonra çok önemli üçüncü makro besin elementidir. Humid ve sıcak bölge toprakları çoğunlukla tarımsal üretim için yeterli K sağlayamazlar. Yüksek K fiksasyon gücüne sahip topraklar ekonomik değildirlir. Topraklardan yıkanarak meydana gelen K kaybı, K fiksasyon oranı ile karşılaştırıldığında, bazı çok kumlu topraklar dışında oldukça yüksektir. Mineral topraklarda toplam K %0.05 - 3.5 arasında bulunur (Bear, 1964). Bitkiler tarafından alınabilir K_2O miktarı 110-290 mg/kg arasında ise bitkiler için yeterli, 290 mg/kg'dan yüksekse bitkiler için yeterlidir şeklinde değerlendirilmektedir (FAO, 1990). Buna göre sera denemesi topraklarının tamamı potasyumca zengindir. Sera denemesi topraklarının değişebilir potasyum kapsamlarına bakıldığında; ham materyal ve her 3 digestatın tek başına ve kombine uygulamaları toprağın değişebilir potasyum kapsamını kontrol ve kimyasal gübre uygulamasına göre artırmıştır. Digestatların tek başlarına uygulamaları DAP ile birlikte uygulanmasına göre

potasyumu daha fazla artırmıştır. Değişebilir potasyum değişimleri istatistiki olarak $P<0,05$ düzeyinde önemli bulunmuştur. (Tablo 3.77).

3.6.5 Sera denemesi toprak örneklerinin toplam iz element ve ağır metal miktarlarındaki değişimler

Farklı dozlarda mikroalg digestatleri ilave edilmiş sera denemesi toprak örneklerinde belirlenen Ca, Mg, B, Cu, Zn, Mn ve Fe değerleri Tablo 3.78'de verilmiştir. Topraklarda Molibden ve Kükürt okuma limit değerlerinin altında ($P<0,05$) bulunduğuundan Tablo'da verilmemiştir.

Ekonomik ürün tarımsal yönden iyi özellikli topraklardan elde edilir. Bu topraklarda yer alan değişebilir katyonların başında Kalsiyum (Ca) gelmektedir. Ca'un yüksek olması pH'nın nötrale yakın olduğunu gösterir. Ca bir temel besin maddesidir. Nadir olarak topraklarda yetersizliği görülür. Topraklarda Ca statüsünün yüksek olması istenir. Çünkü Ca, asit topraklarda Al, sodik topraklarda da Na olmak üzere diğer katyonların oranının az olmasını sağlar. Asidik ve sodik toprakların yıkanması veya ıslahında amaç Al ve Na yerine Ca iyonlarının yerleştirilmesidir. Sera denemesinin tüm uygulamalarında toprakların kalsiyum kapsamları kontrol toprağına göre artış göstermiştir ($P<0,05$). Artan doza bağlı olarak tüm digestat uygulamalarında kalsiyum miktarı artmış, en yüksek artış YBS digestatünün 0,01 g/kg doz uygulamasında belirlenmiştir. Genel olarak digestatlerin DAP kimyasal gübresiyle birlikte uygulandığı topraklarda kalsiyum miktarı tek başına digestat uygulamalarına göre daha yüksek belirlenmiştir. Deneme topraklarının en düşük Ca içeriğı %0,22 kontrol toprağında, en yüksek ise %0,37 ile YBS digestatının 1. Doz (0.01g/kg) + 15kg/da DAP uygulamasında belirlenmiştir. Bitkiler tarafından alınabilir Ca miktarı %0,11-0,35 arasında ise bitkiler için yeterli, %0,35'den yüksekse fazla şeklinde değerlendirilmektedir FAO, (1990). Buna göre deneme topraklarının tamamında (Digestat 1. Doz (0.01g/kg) + 15kg/da DAP hariç) Ca bitkiler için yeterli miktardadır.

Yer kabuğunun % 1.93'ünü Magnezyum (Mg) elementi oluşturur. Topraklardaki Mg miktarı geniş sınırlar içerisinde değişir. Bu değer kumlu topraklarda % 0.05, killi topraklarda ise % 0.5'e kadar çıkabilmektedir. Toprakta bulunan değişebilir Mg iyonları toplam Mg'un %5'i civarındadır. Fazla miktarda değişebilir Mg kapsamı çoğu zaman zayıf fiziksel koşullar ve yüksek pH ile ilgilidir ve sodik toprak koşullarına benzer. Diğer bazı katyonlar gibi, Mg iyonu da asit topraklarda az, alkalın topraklarda ise daha fazla bulunur. Sera denemesi topraklarının magnezyum kapsamları ham materyal hariç diğer tüm

digestatlarda kontrole göre artış göstermiş ve bu artış $P<0,05$ düzeyinde anlamlı bulunmuştur. Tüm digestatlarda magnezyum miktarı DAP gübresiyle birlikte uygulamalarında diğer uygulamalara göre önemli artış göstermiştir. Deneme topraklarının en düşük Mg içeriği %0,084 kontrol toprağında, en yüksek ise AHP digestatünün 2. Doz (0.02g/kg) + 15kg/da DAP uygulamasında %0,112 olarak belirlenmiştir. Deneme topraklarının bitkiler tarafından alınabilir Mg miktarları %0,084 - 0,112 arasındadır. Bitkiler için yeterli miktar genel olarak %0,016-0,048 olarak kabul edilirken, %0,048-0,15 arasında ise fazla şeklinde değerlendirilmektedir (FAO, 1990). Buna göre deneme topraklarının tamamında Mg bitkiler için yeterli miktardadır.

Deneme topraklarının bor (B) kapsamı sınır değeri olan 5 mg/kg'dan (Berger ve Truog, 1940) oldukça düşük olup 30-39 mikrogram/kg (ppb) düzeylerindedir. Toprakların Bor kapsamlarında meydana gelen değişimler istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır.

Tarım topraklarında toplam Cu miktarı 1-50 mg/kg arasında olup, buna göre deneme topraklarının Cu kapsamı ortalama değerler arasındadır. Toprakların Bakır kapsamlarında meydana gelen değişimler istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır.

Tablo 3.78. Buğday denemesi topraklarının Ca, Mg, B, Cu, Zn, Mn ve Fe içerikleri

Uygulamalar	Ca %	Mg %	B Mg/kg	Cu mg/kg	Zn mg/kg	Mn mg/kg	Fe %
HAM MATERYAL							
A= Kontrol	0,22b	0,084ab	33,20öd	20,70öd	16,16c	566,07d	2,36c
B= 15kg/da DAP	0,26a	0,089ab	33,90öd	22,40öd	22,00ab	608,77c	2,55bc
C= Digestat 1. Doz (0.01g/kg)	0,23ab	0,087ab	31,66öd	24,56öd	25,00ab	630,67bc	2,42c
D= Digestat 2. Doz (0.02g/kg)	0,26a	0,090ab	31,50öd	24,23öd	26,00a	644,07ab	2,59bc
E= Digestat 3. Doz (0.06g/kg)	0,25a	0,090ab	30,60öd	23,10öd	22,30ab	632,50ab	2,65b
F= Digestat 1. Doz (0.01g/kg) + 15kg/da DAP	0,24a	0,089ab	36,23öd	23,96öd	19,31c	566,17d	2,44c
G= Digestat 2. Doz (0.02g/kg) + 15kg/da DAP	0,26a	0,091ab	39,10öd	22,83öd	20,46bc	670,70a	2,71ab
H= Digestat 3. Doz (0.06g/kg) + 15kg/da DAP	0,27a	0,094a	34,03öd	24,76öd	22,26ab	650,03ab	2,77a
LSD P<0,05	0.04469	0.006516	6.823	3.392	4.245	35.58	0.2756
ALKALİ HİDROJEN PEROKSİT							
A= Kontrol	0,22c	0,084b	33,20öd	20,70öd	16,16bc	566,07c	2,36c
B= 15kg/da DAP	0,26b	0,089b	33,90öd	22,40öd	22,00a	608,77ab	2,55ab
C= Digestat 1. Doz (0.01g/kg)	0,25b	0,091b	31,66öd	21,86öd	19,83ab	619,27a	2,74a
D= Digestat 2. Doz (0.02g/kg)	0,25b	0,084b	31,50öd	21,06öd	15,70bc	566,40bc	2,51b
E= Digestat 3. Doz (0.06g/kg)	0,25b	0,086b	30,60öd	20,86öd	17,10bc	594,67ab	2,49bc
F= Digestat 1. Doz (0.01g/kg) + 15kg/da DAP	0,30a	0,111a	36,23öd	25,43öd	17,06bc	617,83a	2,58ab
G= Digestat 2. Doz (0.02g/kg) + 15kg/da DAP	0,33a	0,112a	39,10öd	22,80öd	17,33c	643,20a	2,57ab
H= Digestat 3. Doz (0.06g/kg) + 15kg/da DAP	0,32a	0,109a	34,03öd	24,43öd	17,76bc	644,03a	2,50b
LSD P<0,05	0.05011	0.07274	6.823	4.542	3.809	43.42	0.2081
YÜKSEK BASINÇ VE SICAKLIK							
A= Kontrol	0,22d	0,084d	33,20öd	20,70öd	16,16c	566,07e	2,36c
B= 15kg/da DAP	0,26c	0,089cd	33,90öd	22,40öd	22,00b	608,77cd	2,55b
C= Digestat 1. Doz (0.01g/kg)	0,27b	0,093bc	31,76öd	24,23öd	26,43a	632,10bc	2,91a
D= Digestat 2. Doz (0.02g/kg)	0,27b	0,095b	35,93öd	24,46öd	27,93a	673,50a	2,79a
E= Digestat 3. Doz (0.06g/kg)	0,27b	0,094bc	35,56öd	23,36öd	19,50b	647,20ab	2,80a
F= Digestat 1. Doz (0.01g/kg) + 15kg/da DAP	0,37a	0,107a	35,83öd	23,33öd	16,13c	572,63e	2,41bc
G= Digestat 2. Doz (0.02g/kg) + 15kg/da DAP	0,34b	0,107a	35,93öd	23,46öd	16,36c	580,33de	2,46bc
H= Digestat 3. Doz (0.06g/kg) + 15kg/da DAP	0,34ab	0,111a	35,40öd	25,76öd	16,13c	595,80de	2,55b
LSD P<0,05	0.02489	0.005213	6.695	3.732	2.844	28.28	0.1353
HİDRODİNAMİK KAVİTASYON							
A= Kontrol	0,22d	0,084d	33,20öd	20,70öd	16,16c	566,07b	2,36ab
B= 15kg/da DAP	0,26bc	0,089cd	33,90öd	22,40öd	22,00b	608,77ab	2,55ab
C= Digestat 1. Doz (0.01g/kg)	0,24cd	0,089cd	30,46öd	23,30öd	21,83b	644,03a	2,51ab
D= Digestat 2. Doz (0.02g/kg)	0,27bc	0,094bc	30,63öd	24,30öd	27,96a	654,53a	2,56ab
E= Digestat 3. Doz (0.06g/kg)	0,27bc	0,094bc	35,16öd	23,86öd	24,30b	654,53a	2,76a
F= Digestat 1. Doz (0.01g/kg) + 15kg/da DAP	0,27bc	0,098b	33,33öd	24,23öd	17,80c	575,17b	2,38ab
G= Digestat 2. Doz (0.02g/kg) + 15kg/da DAP	0,28ab	0,104a	30,80öd	23,76öd	15,70c	574,63b	2,38b
H= Digestat 3. Doz (0.06g/kg) + 15kg/da DAP	0,30a	0,104a	35,60öd	23,80öd	16,00c	573,93b	2,38b
LSD P<0,05	0.02767	0.00566	4.379	3.887	2.692	50.55	0.3805

Büyük harf düzeyi olarak her bir doz arasındaki karşılaştırma (P<0.05); Aralarında P<,05 düzeyinde ilişki olmayanlar harflendirilmemiştir

LSD: Least Significant Difference, ÖD: önemli değil

Çinko (Zn) toprakta çeşitli minerallerin yapısında bulunur. Toprak çözeltisinin Zn konsantrasyonu, özellikle yüksek pH'a sahip ve kireç kapsamı yüksek olan topraklarda oldukça düşüktür. Zn, toprak organik maddesiyle çözünür ve çözünmez bileşikler yapar. Toprakta bulunan çözünebilir Zn'nun %60'ı çözünebilir Zn - organik madde kompleksi şeklindedir. Toprakta bulunan Zn miktarı ana materyalin Zn kapsamı ile yakından ilişkilidir. Bazik magmatik kayalar üzerinde oluşan topraklar Zn bakımından zengindir. Toprak pH'sı yükseldikçe toprak çözeltisindeki çözünmüş Zn miktarı düşer. Zn noksanlığı daha çok kireçli ve yüksek pH'a sahip topraklarda görülür (Aktaş 1995). Sera denemesi topraklarının çinko kapsamı uygulamalara bağlı olarak artış göstermiş ve uygulamalar arasındaki fark $P < 0,05$ düzeyinde önemli bulunmuştur. Ham materyal uygulamaları hariç, topraklara tek başına digestat uygulamaları, DAP kimyasal gübresiyle birlikte uygulamasına göre toprakların Zn kapsamını önemli derecede artırmıştır. Digestatların DAP gübresiyle birlikte uygulanmaları Zn kapsamının artışında etkili olmamış, kontrol uygulamasına yakın değerlerde Zn belirlenmiştir. Denemede kullanılan digestatların Zn kapsamı oldukça yüksek olup, toprakta meydana getirdiği artış her ne kadar bitki yetiştiriciliği açısından sınır değere ulaşamamış olsa da uzun süreli kullanımda konunun göz ardı edilmemesi ve takip edilmesi gerekmektedir. Genelde toprakların Zn miktarının 10-300 mg/kg arasında olduğu kabul edilir, buna göre deneme topraklarının Zn miktarı ortalama değerler arasındadır.

Mangan (Mn), litosferin yapısında bulunan önemli bir element olup özellikle magmatik kayaların bileşiminde $350-2000 \text{ mgkg}^{-1}$ düzeylerinde bulunmaktadır. Mn çeşitli primer kayaların yapısında bulunur. Mn iyonları kil mineralleri ve humus tarafından adsorbe edilebilirler. Bitki beslenmesi açısından esas olarak Mn +2 iyonları önemlidir. Toprakta yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarını etkileyen pH, organik madde kapsamı, mikrobiyal aktivite, su kapsamı gibi toprak özellikleri bitkilerin Mn alımını etkiler (Aktaş 1995). Toprakların mangan kapsamı kontrole göre artış göstermiştir. Ham materyal ve AHP uygulamalarında DAP gübresiyle birlikte uygulamalar toprağın Mn kapsamına tek başına mikroalg uygulamasına göre daha fazla artırmıştır. Hidrodinamik kavitasyon ve YBS digestat uygulamalarında ise tersi olarak tek başına uygulamalar toprağın Mn kapsamının artışında DAP ile birlikte uygulamalarına göre daha fazla etkili olmuştur.

Demir (Fe), yer kabuğunda en yaygın biçimde bulunan metalik elementlerden birisidir. Topraklarda bulunan Fe miktarı çok geniş sınırlar içerisinde değişir. Litosferde Fe miktarı ortalama % 3,8 olarak rapor edilmiştir. Kimi toprakta %10 hatta daha yüksek oranlarda Fe bulunmasına karşılık, diğer bazı topraklarda toplam Fe 200 mgkg^{-1} gibi çok düşük düzeylerde bulunabilmektedir (Lindsay, 1979). Sera denemesi topraklarının demir kapsamı HK Digestatı hariç kalsiyuma benzer şekilde toprakların demir kapsamında artışa neden olmuştur.

HK digestat uygulamalarında ise 0,06 g/kg dozu dışındakiler kontrol toprağına yakın değerlerde olmuştur. Uygulamalar arasında belirlenen farklar $P<0,05$ düzeyinde önemli bulunmuştur.

3.6.6. Sera Denemesi topraklarının beta glukozidaz, alkali fosfataz ve üreaz enzim aktivite değerlerindeki değişimler

Toprak enzim sistemleri ile organik atıkların düzenlenmesi birbiriyle ilişkili olduğundan, organik atıkların toprak içerisine gömülmesi sadece toprağın kimyasal ve biyokimyasal çevresinde önemli bir rol oynamakla kalmaz, aynı zamanda ürün veren bitkilerin yanı sıra, toprakta diğer yaşam formları içinde hazır hale gelen bitki besin maddelerinin oranlarını da etkiler. Enzim aktiviteleri, toprakta mevcut bitki türü tarafından büyük oranda etkilenmektedir. Ayrıca aynı toprakta enzimatik aktivitedeki değişimler, mikroorganizmalar tarafından enzim üretimi ve toprakta organik madde kapsamındaki değişimlerle ilişki içerisinde. Fosfataz, selüloz, dehidrogenaz ve üreaz gibi toprak enzim aktivitelerinin çoğu, sadece organik madde kapsamından etkilenmekle kalmaz, aynı zamanda organik maddenin tipinden de etkilenmektedir (Nannipieri, 1994).

Toprak kalitesini değerlendirmek için en yaygın kullanılan enzimler, karbon (C), azot (N) ve fosfor (P) gibi temel toprak elementlerinin döngüsüne bağlı hidrolazlar ile ilişkili olanlardır. Bu çalışmada da karbon döngüsünde rol oynayan beta glukosidaz, azot döngüsünde rol oynayan üreaz aktivitesi ile fosfor döngüsünde etkili olan fosfataz aktivitesi belirlenmiştir. Üç farklı digestatın tek başlarına ve DAP gübresiyle kombine uygulandığı sera denemesinde, yanısıra digestatların elde edildiği ham materyal ve kontrol olarak da hiçbir uygulamanın yapılmadığı ve tek başına DAP kimyasal gübresinin uygulandığı konular test edilmiştir. Denemenin hasadını takiben saksılarda bulunan toprak örneklerinin azot, fosfor ve karbon döngüsünde görev yapan 3 adet enzim üzerine etkisi araştırılmış ve Tablo 3.79'da sonuçlar verilmiştir.

Sera denemesinde gerek tek başına digestat uygulamaları gerekse DAP ile birlikte uygulamaları toprakların beta glukozidaz enzim aktivite miktarlarını, artan mikroalg dozuna bağlı olarak önemli ($P<0.05$) derecede artırmıştır. Özellikle YBS digestatının yüksek dozunun (0,06 g/kg) DAP kimyasal gübresiyle birlikte uygulaması en yüksek beta glukosidaz enzim aktivitesiyle sonuçlanmıştır (Tablo 3.78). Tüm digestat uygulamalarında belirlenen glukosidaz aktivitesi hem tek başına DAP kimyasal gübresi hem de kontrol toprağından daha fazla olmuştur. Mikroalg digestatları beta glukosidaz aktivitesine olumlu etki yapmıştır.

Tablo 3.79. Buğday denemesi topraklarının Üreaz, Alkali fosfataz ve Beta glukosidaz Enzim Aktiviteleri

Uygulamalar	Beta glukosidaz (mg pNP g ⁻¹ toprak)	Alkali fosfataz (mg pNP g ⁻¹ toprak)	Üreaz (mg NH ₄ ⁺ -N 100g ⁻¹ toprak)
HAM MATERİYAL			
A= Kontrol	1,10e	4,54c	0,83e
B= 15kg/da DAP	1,15d	4,80b	1,60c
C= Digestat 1. Doz (0.01g/kg)	1,10e	4,86a	2,06a
D= Digestat 2. Doz (0.02g/kg)	1,19c	4,89a	1,83b
E= Digestat 3. Doz (0.06g/kg)	1,28a	4,96a	2,07a
F= Digestat 1. Doz (0.01g/kg) + 15kg/da DAP	1,23b	4,84ab	1,80b
G= Digestat 2. Doz (0.02g/kg) + 15kg/da DAP	1,17cd	4,73b	0,97f
H= Digestat 3. Doz (0.06g/kg) + 15kg/da DAP	1,26ab	4,89a	1,29d
LSD P<0,05	0.03374	0.1490	0.1479
ALKALİ HİDROJEN PEROKSİT			
A= Kontrol	1,10c	4,54c	0,83e
B= 15kg/da DAP	1,15bc	4,80ab	1,60c
C= Digestat 1. Doz (0.01g/kg)	1,19b	4,90a	1,31d
D= Digestat 2. Doz (0.02g/kg)	1,11c	4,88ab	1,39d
E= Digestat 3. Doz (0.06g/kg)	1,26a	4,98a	1,80c
F= Digestat 1. Doz (0.01g/kg) + 15kg/da DAP	1,096c	4,87ab	3,46a
G= Digestat 2. Doz (0.02g/kg) + 15kg/da DAP	1,14bc	4,80b	2,95b
H= Digestat 3. Doz (0.06g/kg) + 15kg/da DAP	1,19b	4,80b	2,88b
LSD P<0,05	0.04573	0.1310	0.2316
YÜKSEK BASINÇ VE SICAKLIK			
A= Kontrol	1,10d	4,54b	0,83ge
B= 15kg/da DAP	1,15c	4,80ab	1,60d
C= Digestat 1. Doz (0.01g/kg)	1,18c	4,90a	2,30b
D= Digestat 2. Doz (0.02g/kg)	1,19c	4,84ab	2,81a
E= Digestat 3. Doz (0.06g/kg)	1,39ab	4, 92a	2,93a
F= Digestat 1. Doz (0.01g/kg) + 15kg/da DAP	1,24b	4,84ab	1,78c
G= Digestat 2. Doz (0.02g/kg) + 15kg/da DAP	1,39ab	4,81ab	1,50d
H= Digestat 3. Doz (0.06g/kg) + 15kg/da DAP	1,44 a	4,84ab	1,83c
LSD P<0,05	0.06018	0.1242	0.1687
HİDRODİNAMİK KAVİTASYON			
A= Kontrol	1,10d	4,54c	0,83d
B= 15kg/da DAP	1,15d	4,80ab	1,60bc
C= Digestat 1. Doz (0.01g/kg)	1,22c	4,86a	1,53c
D= Digestat 2. Doz (0.02g/kg)	1,22c	4,87a	1,57c
E= Digestat 3. Doz (0.06g/kg)	1,38a	4,91a	2,27a
F= Digestat 1. Doz (0.01g/kg) + 15kg/da DAP	1,22c	4,88a	1,55c
G= Digestat 2. Doz (0.02g/kg) + 15kg/da DAP	1,30b	4,81a	1,56c
H= Digestat 3. Doz (0.06g/kg) + 15kg/da DAP	1,36a	4,89a	1,80b
LSD P<0,05	0.05662	0.1239	0.2217

Büyük harf düşey olarak her bir doz arasındaki karşılaştırma (P<0.05).

LSD: Least Significant Difference.

Glikosidazlar (EC no. 3.2.1.22.), organik materyallerin selülozdan glikoza hidrolizini katalize eden ve doğada yaygın bir şekilde dağılım gösteren enzimlerdir. Bu enzimin hidroliz ürünleri toprak organizmalarının önemli enerji kaynaklarıdır (Eivazi ve Zakaria 1993; Passos vd., 2008). Beta glukozidaz (BG) enzimi, doğada yaygın dağılım gösterir ve maltoz ve sellobiyozun glikoz moleküllerine bölünmesinde etkilidir. Duyarlılığından dolayı, bu enzim bir toprak kalitesi göstergesi olarak kabul edilir ve doğrudan toprak organik maddesinin miktarı ve kalitesiyle ilgilidir. Bununla birlikte, yüksek C:N oranına ve yüksek miktarda lignize köklü organik madde ilavesi olan topraklarda daha az BG aktivitesi vardır ve buna bağlı olarak organik maddenin

parçalanması yavaş olur. BG aktivitesi, kolayca parçalanabilir organik madde içeriği yüksek topraklarda daha yüksek olma eğilimindedir. Araştırma topraklarında BG enzim aktivitesi mikroalg digestatlarının yüksek dozlarda uygulandığı topraklarda daha yüksek bulunmuştur. BG aktivitesinin yüksek olması, mikroorganizmalar için yüksek enerji kaynağının ve ortamda bulunan kolay parçalanabilen organik maddenin varlığını göstermektedir.

Toprakların alkali fosfataz aktivitesi en düşük kontrol topraklarında belirlenmiştir. Kontrol toprağına göre diğer tüm uygulamalarda alkali fosfataz aktivitesi yüksek bulunmuştur. Artan doza bağılı olarak fosfataz aktivitesi artış göstermiş ve en yüksek enzim aktivitesi genel olarak tüm digestat çeşitlerinde tek başına 0,06 g/kg mikroalg uygulamasında belirlenmiştir. Digestatların DAP kimyasal gübre ile birlikte uygulaması tek başına digestat uygulamasına göre daha düşük alkali fosfataz aktivitesine sahip olmuştur. Digestatları kendi aralarında kıyasladığımızda ise, AHP digestatı en yüksek alkali fosfataz enzim aktivitesi göstermiştir (Tablo 3.79). Fosfataz enzim aktivitesi (EC no. 3.1.3.1) toprakta bitkinin yararlanamayacağı formdaki organik fosforun bitkinin yararlanabileceği form olan inorganik fosfora dönüşmesinde görev alan enzimdir. Organik P, toprakta bulunan humusun ve diğer organik maddelerin bileşiminde bulunan fosfordur. Toprakta fosfataz aktivitesi büyük ölçüde toprak organik fosforunun hidrolizinden sorumlu olmasından dolayı özel bir öneme sahiptir. Toprak fosfataz enzim aktivitesi, mikroorganizmaların yoğunluğuna, toprakta bulunan besin elementi ve organik maddeye bağılı olarak değişmekte, mikroorganizma yoğunluğunun arttığı, organik maddenin fazla olduğu topraklarda aktivite de fazla olmaktadır. Azotlu gübreleme fosfataz aktivitesini artırırken, fosforlu gübre ilavesi fosfataz aktivitesini genelde düşürmektedir (Allison ve Vitousek, 2005; Marklein ve Houlton, 2011). Olander ve Vitousek (2005), toprakta azot noksanlığında fosfataz aktivitesinin azaldığını, toprağına azotlu gübre uygulamasının fosfataz aktivitesi üzerine olumlu etki yaptığını belirtmişlerdir. Topraktaki organik fosforun mineralizasyonunda görev alan fosfataz enzim aktivitesi, toprakta inorganik fosforun yeterli miktarda olması durumunda mikroorganizmalar tarafından salgılanmamaktadır. Bu nedenle fosfor içeren kimyasal gübre uygulamalarında fosfataz aktivitesi düşüş gösterebilmektedir. Araştırma topraklarının da genel olarak DAP gübresi uygulamalarında fosfataz aktivitesi daha düşük, tek başına mikroalg uygulamalarında ise daha fazla bulunmuştur.

Sera denemesi topraklarının üreaz enzim aktivitesi, alkali fosfataz enzim aktivitesine benzer şekilde en yüksek AHP digestatlarında belirlenmiştir. Tüm uygulamalar kontrol toprağına göre üreaz enzim aktivitesinin artışında etkili olmuştur. Toprağına uygulanan tüm mikroalg türleri ile kontrol ve DAP uygulamaları arasında $P < 0.05$ düzeyinde önemli fark belirlenmiştir. Digestatların dozları arttıkça üreaz enzim aktivitesi önemli ($P < 0.05$) derecede artış göstermiş, en yüksek üreaz aktivitesi genel olarak tek başına 0,06 g/kg digestat uygulamalarında

belirlenmiştir (Tablo 3.79). Araştırma topraklarında üreaz enzim aktivitesi özellikle mikroalg digestatlarının tek başlarına uygulandığı topraklarda yüksek belirlenmiştir. Alparslan (2000) inkübasyon sürelerine bağlı olarak üreaz aktivitesinin, toprağa ilave edilen ürenin ve topraktaki mevcut olan organik madde ile azotun mineralize olması sonucu arttığını belirlemiştir. Üreaz (Urea amidahydrolasa, EC 2.5-1.5), ürenin CO₂ ve NH₃'a hidrolizini katalize eden enzimdir (Tabatabai ve Bremner 1972). Üreaz doğada yaygındır ve mikroorganizmalarda, bitkilerde ve hayvanlarda belirlenmiştir. Üreaz aktivitesi genel olarak organik karbon, azot ve kil miktarıyla pozitif, pH ile negatif ilişki gösterir. Toprağa ilave edilen organik materyaller topraktaki mikroorganizmaları artırmakta buna bağlı olarak da üreaz aktivitesi artış göstermektedir (Zantua ve ark., 1977; Kumar ve Wagener, 1984).

3.6.7. Digestatlerin Buğday Bitkisinin Bazı Verim Komponentleri ve Element İçerikleri Üzerine Etkileri

Sera denemesi kapsamında yetiştirilen buğday bitkisinin uygulamalara bağlı verim ve verim komponentlerinde değişiklik olup olmadığını belirlemek amacıyla saksılarda bulunan buğday bitkilerinin boyları ölçülmüş, sonrasında yaş ve kuru ağırlıkları belirlenmiştir. Ayrıca Sera denemesinin hasadından sonra buğday bitkisinin sap ve yaprakları kurutulup öğütüldükten sonra N, P, K, Ca, Mg, Cu, Zn, Mn ve B içerikleri belirlenmiştir.

3.6.8. Sera Denemesi uygulamalarının buğday bitkisinin boy, yaş ve kuru ağırlıkları üzerine etkileri

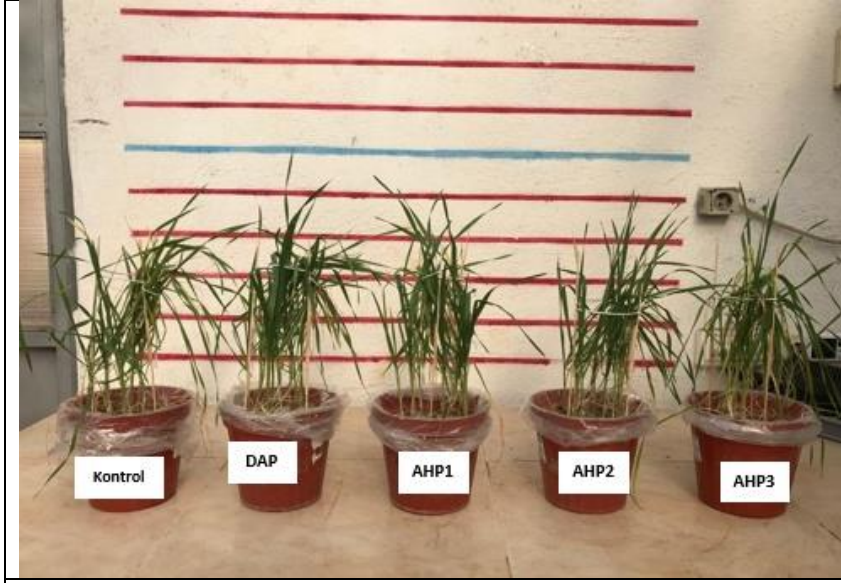
Sera denemesi bitkilerinin boy, yaş ve kuru ağırlık değerleri Tablo 3.80'de verilmiştir. Duncan testi harflendirme sonuçları ortalama değerlerin yanında, Tablo 3.80'de belirtilmiştir. Sera denemesinde her bir digestatın kendi içlerinde doza bağlı bitki gelişimi üzerine etkisiyle ilgili görseller Şekil 3.94'te verilmiştir.

Buğday bitkisinin hasadından sonra belirlenen bitki boy ölçümleri genel olarak Digestat uygulamalarında kontrole ve tek başına DAP uygulamalarına oranla daha yüksek olarak belirlenmiştir. Mikroalg digestatlarının DAP gübresiyle birlikte uygulandığı topraklarda buğday bitki boyları daha fazla olmuştur. En yüksek boy 0.02g/kg HK+DAP uygulamasında belirlenmiştir. İstatistiksel olarak bitkilerin boy değerleri artan digestat dozu ve DAP uygulamalarına bağlı olarak genel olarak önemli ($P<0.05$) derecede artış göstermiştir.

Sera denemesi bitkilerinin ağırlık değerleri genel olarak tüm Digestat uygulamalarının tek başına uygulandığı 0,06 g/kg uygulanmış bitkilerde kontrole ve tek başına DAP uygulamalarına oranla yüksek veya yakın değerlerde belirlenmiştir. Mikroalg digestatlarının

DAP gübresiyle birlikte uygulandığı topraklarda buğday bitkisinin biyokütle ağırlıkları tek başına uygulamalara kıyasla önemli ($P<0.05$) derecede artış göstermiştir. En yüksek yaş ve kuru biyokütle ağırlığı bitki boyuna benzer şekilde 0.02g/kg HK+DAP uygulamasında belirlenmiştir.

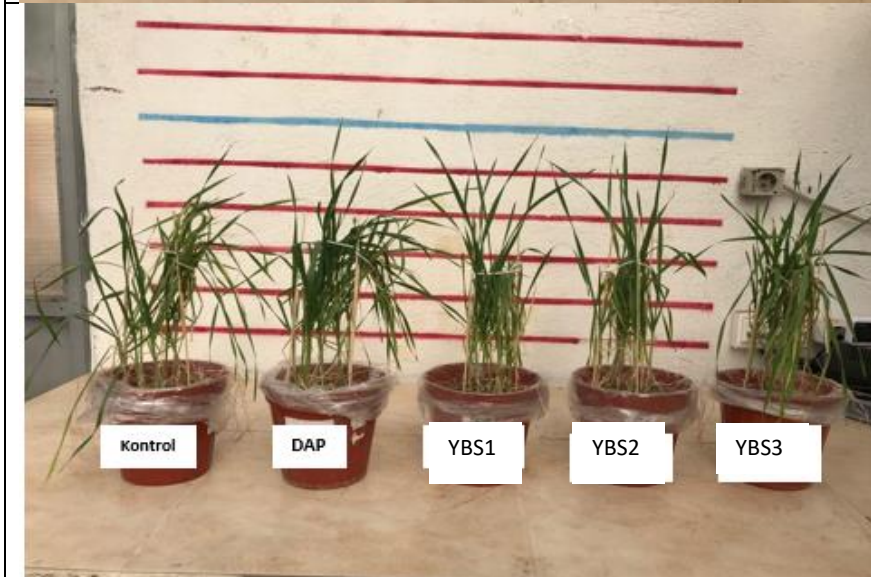
	a) Ham materyal uygulamasının buğday bitkisine etkisi (kontrol, kimyasal gübre, 1. doz, 2. doz, 3. doz)
	b) Ham materyal uygulamasının buğday bitkisine etkisi (kontrol, kimyasal gübre, 1. doz, 2. doz, 3. doz)



c) AHP uygulamasının buğday bitkisine etkisi (kontrol, kimyasal gübre, 1. doz, 2. doz, 3. doz)



d) AHP+DAP uygulamasının buğday bitkisine etkisi (kontrol, kimyasal gübre, 1. doz, 2. doz, 3. doz)



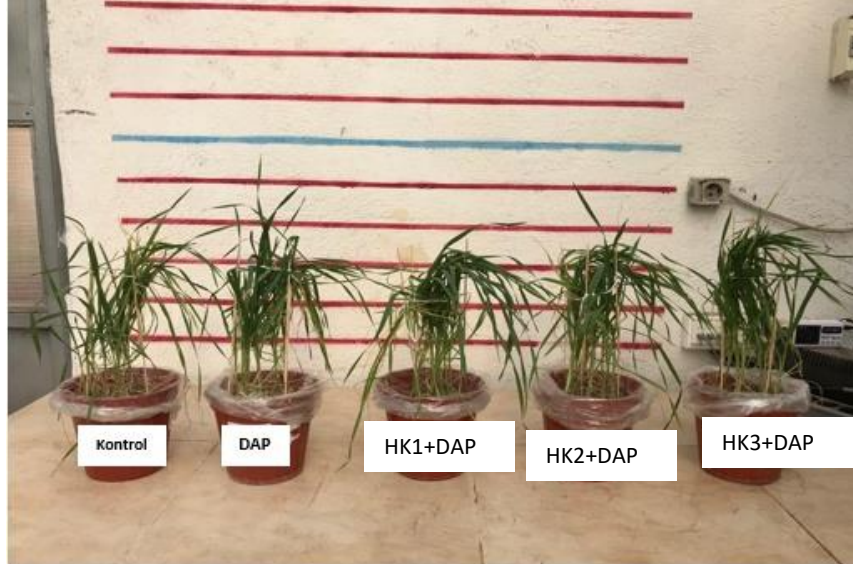
e) YBS uygulamasının buğday bitkisine etkisi (kontrol, kimyasal gübre, 1. doz, 2. doz, 3. doz)



f) YBS+DAP uygulamasının buğday bitkisine etkisi (kontrol, kimyasal gübre, 1. doz, 2. doz, 3. doz)



g) HK uygulamasının buğday bitkisine etkisi (kontrol, kimyasal gübre, 1. doz, 2. doz, 3. doz)



h) HK+DAP uygulamasının buğday bitkisine etkisi (kontrol, kimyasal gübre, 1. doz, 2. doz, 3. doz)a

Şekil 3.94. Buğday bitkisinde *Desertifilum tharense* mikroalginden elde edilen digestat denemeleri görselleri (a-h)

Tablo 3.80. Buğday bitkilerinin boy, yaş ve kuru ağırlıkları

Toprağın temel özellikleri	Bitki Boyu (cm)	Yaş Ağırlık (g)	Kuru Ağırlık (g)
HAM MATERYAL			
A= Kontrol	50,00b	13,60d	2,51b
B= 15kg/da DAP	52,66ab	18,21a	2,89a
C= Digestat 1. Doz (0.01g/kg)	55,00 a	15,70bcd	2,69ab
D= Digestat 2. Doz (0.02g/kg)	55,66a	16,85abc	2,80ab
E= Digestat 3. Doz (0.06g/kg)	56,00a	15,10cd	2,79ab
F= Digestat 1. Doz (0.01g/kg) + 15kg/da DAP	56,33a	18,10ab	2,90a
G= Digestat 2. Doz (0.02g/kg) + 15kg/da DAP	53,66ab	17,89ab	2,85a
H= Digestat 3. Doz (0.06g/kg) + 15kg/da DAP	56,33a	18,42a	2,87a
LSD P<0,05	4,090	2,260	0,2748
ALKALİ HİDROJEN PEROKSİT			
A= Kontrol	50,00b	13,60b	2,51b
B= 15kg/da DAP	52,66ab	18,21a	2,89
C= Digestat 1. Doz (0.01g/kg)	50,00b	14,05b	2,56b
D= Digestat 2. Doz (0.02g/kg)	50,33b	12,41b	2,59b
E= Digestat 3. Doz (0.06g/kg)	55,33a	14,25b	2,59b
F= Digestat 1. Doz (0.01g/kg) + 15kg/da DAP	56,00a	19,09a	2,86a
G= Digestat 2. Doz (0.02g/kg) + 15kg/da DAP	56,00a	18,93a	2,84a
H= Digestat 3. Doz (0.06g/kg) + 15kg/da DAP	54,66a	17,14a	2,87a
LSD P<0,05	4,298	2,197	0,2783
YÜKSEK BASINÇ VE SICAKLIK			
A= Kontrol	50,00b	13,60c	2,51d
B= 15kg/da DAP	52,66ab	18,21b	2,89bc
C= Digestat 1. Doz (0.01g/kg)	53,00ab	12,99c	2,49d
D= Digestat 2. Doz (0.02g/kg)	55,00ab	14,20c	2,60d
E= Digestat 3. Doz (0.06g/kg)	52,66ab	13,61c	2,91b
F= Digestat 1. Doz (0.01g/kg) + 15kg/da DAP	57,66a	18,45ab	2,82c
G= Digestat 2. Doz (0.02g/kg) + 15kg/da DAP	57,00a	19,99ab	3,09a
H= Digestat 3. Doz (0.06g/kg) + 15kg/da DAP	55,00ab	20,59a	3,04ab
LSD P<0,05	5,966	2,068	0,1740
HİDRODİNAMİK KAVİTASYON			
A= Kontrol	50,00c	13,60c	2,51c
B= 15kg/da DAP	52,66bc	18,21b	2,89b
C= Digestat 1. Doz (0.01g/kg)	54,33b	14,86c	2,49c
D= Digestat 2. Doz (0.02g/kg)	55,66cd	14,87c	2,61c
E= Digestat 3. Doz (0.06g/kg)	52,33bc	14,23c	2,89b
F= Digestat 1. Doz (0.01g/kg) + 15kg/da DAP	56,00b	20,04ab	2,88b
G= Digestat 2. Doz (0.02g/kg) + 15kg/da DAP	61,00a	20,68a	3,14a
H= Digestat 3. Doz (0.06g/kg) + 15kg/da DAP	55,33b	15,61c	2,99b
LSD P<0,05	2,782	2,061	0,224

Büyük harf düşey olarak her bir doz arasındaki karşılaştırma ($P<0.05$). LSD: Least Significant Difference.

Bitkilerin gelişiminin göstergesi olarak belirlenen bitki boyu ve biyokütle ağırlıkları üzerine digestatların en yüksek dozu olan 0,06g/kg DAP gübresi kadar bitki gelişiminde olmuştur. Digestatların DAP gübresiyle birlikte uygulanması bitkilerin gelişiminde daha fazla etkili olmuştur. AHP digestatının gerek tek başına gerekse DAP ile birlikte uygulamalarında, tek başına DAP gübresi uygulamaları kadar etkili olmamıştır. Uygulamalar arasında belirlenen farklılıklar istatistiksel olarak önemli ($P<0.05$) bulunmuştur.

Organik tarımda, özellikle sulu tarım şeklinde DAP gübresine alternatif mikroalglerin uygulanmasına yönelik tarla denemelerinin yapılması ve konunun farklı iklim koşulları ve bitki çeşitleriyle denenmesi gerekmektedir.

3.6.9. Digestatlerin Buğday Bitkisinin Element İçeriğine Etkileri

Sera denemesi sonunda hasat edilen buğday bitkilerinin P, K, Ca, Mg, Cu, Zn, Mn ve B kapsamı belirlenmiş ve sonuçlar Tablo 3.81’de verilmiştir.

Sera denemesi sonucu hasat edilen buğday bitkilerinin azot içerikleri en yüksek tek başına DAP kimyasal gübre uygulamalarında belirlenmiş, en düşük bitki N değerleri ise kontrol uygulamasında bulunmuştur. Digestatlerin tek başlarına uygulamalarından ziyade DAP ile birlikte uygulandığı deneme konularında buğday bitkisi N değeri daha yüksek bulunmuştur. Tüm mikroalg digestat uygulamalarında N, kontrole oranla yüksek, DAP uygulamasına oranla ise düşük bulunmuştur. Digestatlerin buğday bitkisinin N içeriğine DAP gübresi kadar etkili olmadığı belirlenmiştir Uygulamalar arasında belirlenen farklılıklar istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($P<0.05$). Buğday bitkisi için gereken yeterli N miktarı % 2-3 arasında olup (Jones vd., 1991), buna göre bitkilerin N içerikleri tek başına mikroalg digestat uygulanmış bitkilerde yeterli miktarın biraz altında, digestatlerin DAP ile birlikte uygulandığında ise yeterli miktardadır.

Sera denemesi buğday bitkilerinin fosfor içerik değerleri tüm uygulamalarda kontrole oranla yüksek bulunmuştur. Tek başına digestat uygulamaları tek başına DAP gübresi uygulamasına yakın fosfor kapsamı verirken, digestatlerin DAP ile birlikte uygulanması buğday bitkisinin fosfor içeriğini önemli derecede artırmıştır. İstatistiksel olarak bitkilerin fosfor içeriklerinin, artan mikroalg dozu ve DAP uygulamalarına bağlı olarak tüm türlerde artış göstermesi istatistiksel olarak önemli ($P<0.05$) bulunmuştur. Genel olarak, buğday bitkisinin normal P içeriği %0,2 ile %0,5 arasındadır (Jones ve ark., 1991). Eksiklik durumunda bu oran % 0,2’nin altına düşmektedir. Buna göre deneme bitkilerinin fosfor içeriği önemli derecede artmıştır. Buğday bitkisi için yeterli P miktarı %0,26-0,5 arasında olup, buna göre bitkilerin P içerikleri noksanlık sınırına yakındır.

Sera denemesi hasatından sonra buğday bitkilerinin potasyum kapsamına bakılmış ve sonuçlar Tablo 3.80’de verilmiştir. Buna göre, buğday bitkisinde en düşük potasyum kontrol topraklarında belirlenmiştir. Diğer tüm uygulamalar kontrole göre istatistiksel olarak önemli olacak derecede artış göstermiştir. Gerek digestatlerin tek başlarına gerekse DAP gübresiyle birlikte uygulamaları buğday bitkisi potasyum miktarını artırmıştır. Özellikle Ham materyal ve

AHP digestatlerinin DAP ile birlikte uygulamaları bu artışta daha etkili olmuştur. YBS ve HK digestatlerinin tek başlarına uygulamaları ise kombine uygulamadan daha etkili olmuştur. Buğday bitkisi için yeterli K miktarı %1,5-3 arasında olup (Jones vd., 1991), buna göre bitkilerin K içerikleri %3'ün üzerinde olup fazladır.

Bitki beslemede N, P ve K temel makro besin elementi olup, toprakta ve bitkide bu elementlerin varlığı önemlidir. Sera denemesi uygulama konularının azottan ziyade fosfor ve potasyum miktarları üzerinde etkili olduğu belirlenmiştir.

Sera denemesi buğday bitkilerinde belirlenen Ca miktarları %0,44-0,88 arasında bulunmuş olup, Buğday bitkisinin %0,2-0,5 arasında Ca içermesi bitki için yeter miktar iken (Jones vd., 1991), %0,5'in üzerinde Ca fazladır. Buna göre buğday bitkisinde Ca, kontrol hariç fazla miktardadır. Sera denemesi buğday bitkilerinde en düşük Ca kontrol toprağında belirlenmiştir. Buğday bitkilerinde mikroalg uygulamalarının tek başlarına uygulamaları kontrole göre yüksek Ca içerse de digestatların DAP gübresiyle kombine uygulamaları Ca miktarlarını artırmıştır. Ancak uygulamalara bağlı değişimler istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır.

Sera denemesi buğday bitkilerinin Mg kapsamı kontrole göre diğer tüm uygulamalarda artış göstermiştir. Uygulamalara bağlı bu artışlar istatistiksel olarak önemli bulunmuştur. Her ne kadar uygulamalara bağlı bitkilerin Mg içerikleri artmış olsa da tüm bitkilerin Mg kapsamı bitki gelişimi için gereken değerden düşük bulunmuştur. Bitkilerde Mg seviyesi % 0,15-0,5 arasında ise yeterli miktardadır (Jones vd., 1991). Sera denemesi buğday bitkilerinde Mg yeterli miktardadır.

Tablo 3.81. Buğday bitkilerinin N, P, K, Ca, Mg, Cu, Zn, Mn ve B içerikleri (mg/kg)

Uygulamalar	N (%)	P (%)	K (%)	Ca (%)	Mg (%)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Mn (mg/kg)	B (mg/kg)
Ham Materyal									
A= Kontrol	2,06bc	0,15c	2,83c	0,44öd	0,15b	4,80öd	7,60b	61,86a	29,53cd
B= 15kg/da DAP	2,93a	0,19ab	4,19ab	0,78öd	0,18ab	6,06öd	16,40ab	78,80a	28,13cd
C= Digestat 1. Doz (0.01g/kg)	1,88c	0,22a	4,85ab	0,55öd	0,17ab	6,13öd	14,33b	77,46a	22,33d
D= Digestat 2. Doz (0.02g/kg)	1,99bc	0,20ab	4,63ab	0,53öd	0,17ab	5,20öd	12,20b	78,20a	35,40c
E= Digestat 3. Doz (0.06g/kg)	2,04bc	0,17bc	4,78ab	0,49öd	0,16a	4,60öd	13,20b	77,06a	38,60bc
F= Digestat 1. Doz (0.01g/kg) + 15kg/da DAP	2,21bc	0,23a	5,19a	0,67öd	0,19a	5,13öd	25,26a	83,06a	60,20 a
G= Digestat 2. Doz (0.02g/kg) + 15kg/da DAP	2,42b	0,21a	4,39ab	0,60öd	0,17ab	7,80öd	15,80ab	74,06a	45,73b
H= Digestat 3. Doz (0.06g/kg) + 15kg/da DAP	2,27bc	0,20ab	3,63bc	0,62öd	0,16ab	5,46öd	16,33ab	68,53a	38,53bc
LSD P<0,05	0.4400	0.03631	1.149	0.3043	0.02681	6.327	8.924	20.43	11.85
Alkali Hidrojen Peroksit									
A= Kontrol	2,06cd	0,15d	2,83c	0,44öd	0,15b	4,8c	7,60a	61,87b	29,53b
B= 15kg/da DAP	2,93a	0,19c	4,33abc	0,78öd	0,17ab	5,46bc	16,40a	78,80ab	28,13b
C= Digestat 1. Doz (0.01g/kg)	1,65e	0,19c	5,59a	0,82öd	0,20a	9,20a	26,467a	86,53ab	63,66a
D= Digestat 2. Doz (0.02g/kg)	1,77de	0,17cd	4,90ab	0,74öd	0,17ab	9,70a	36,33a	74,47ab	48,00a
E= Digestat 3. Doz (0.06g/kg)	1,69e	0,19c	3,87bc	0,55öd	0,17ab	5,06c	18,00a	75,07ab	51,33a
F= Digestat 1. Doz (0.01g/kg) + 15kg/da DAP	2,56b	0,23b	4,65ab	0,79öd	0,18ab	10,60a	34,60a	115,67a	30,73b
G= Digestat 2. Doz (0.02g/kg) + 15kg/da DAP	2,38bc	0,27a	5,46ab	0,70öd	0,19a	9,66a	32,33a	75,87ab	32,06b
H= Digestat 3. Doz (0.06g/kg) + 15kg/da DAP	2,43b	0,24ab	4,19abc	0,60öd	0,18ab	8,66ab	34,26a	59,67b	23,00b
LSD P<0,05	0.3393	0.03622	1.470	0.3461	0.03325	3.318	26.16	42.74	15.35
Yüksek Basınç ve Sıcaklık									
A= Kontrol	2,06c	0,15e	2,83b	0,44d	0,15b	4,80d	7,60d	61,86b	29,53c
B= 15kg/da DAP	2,93a	0,19bcd	4,19ab	0,78ab	0,18a	5,46d	16,40abc	78,80ab	28,13c
C= Digestat 1. Doz (0.01g/kg)	2,12bc	0,18cde	4,80a	0,81a	0,19a	7,33bcd	21,00ab	88,40a	41,33b
D= Digestat 2. Doz (0.02g/kg)	1,99c	0,17de	4,57a	0,63abcd	0,17ab	9,46ab	15,46bc	81,80ab	28,60c
E= Digestat 3. Doz (0.06g/kg)	2,00c	0,18cde	4,68a	0,70abc	0,17ab	10,86a	18,13abc	73,73ab	54,06a
F= Digestat 1. Doz (0.01g/kg) + 15kg/da DAP	2,32bc	0,21abc	5,06a	0,53bcd	0,17ab	6,13cd	14,40c	67,66b	21,53c
G= Digestat 2. Doz (0.02g/kg) + 15kg/da DAP	2,30bc	0,22ab	4,56a	0,51cd	0,17ab	5,93cd	12,53cd	68,60ab	21,86c
H= Digestat 3. Doz (0.06g/kg) + 15kg/da DAP	2,42b	0,23a	4,39a	0,55bcd	0,17ab	8,06bc	21,20a	64,73b	22,86c
LSD P<0,05	0.3061	0.03144	1.374	0.2302	0.2648	2.317	5.138	18.29	10.23
Hidrodinamik Kaviteasyon									
A= Kontrol	2,06cd	0,15d	2,83b	0,44b	0,15b	4,80öd	7,60c	61,86b	29,53cd
B= 15kg/da DAP	2,93a	0,19bc	4,19ab	0,78a	0,18a	5,46öd	16,46ab	78,80a	28,13cd
C= Digestat 1. Doz (0.01g/kg)	2,01cd	0,16cd	4,11ab	0,49b	0,16ab	5,06öd	12,53b	73,60ab	17,66d
D= Digestat 2. Doz (0.02g/kg)	1,98d	0,17cd	4,39ab	0,53b	0,16ab	6,93öd	12,00bc	65,60ab	31,60bcd
E= Digestat 3. Doz (0.06g/kg)	1,96d	0,16d	4,46a	0,58b	0,16ab	6,73öd	18,60a	67,80ab	38,40abcd
F= Digestat 1. Doz (0.01g/kg) + 15kg/da DAP	2,31bc	0,23a	3,70ab	0,52b	0,17ab	4,73öd	17,06ab	69,13ab	52,46ab
G= Digestat 2. Doz (0.02g/kg) + 15kg/da DAP	2,41b	0,23a	3,66ab	0,49b	0,17ab	4,26öd	16,66ab	64,40ab	58,60a
H= Digestat 3. Doz (0.06g/kg) + 15kg/da DAP	2,27bcd	0,20b	4,68a	0,52b	0,16ab	5,53öd	16,40ab	65,33ab	46,40abc
LSD P<0,05	0.2979	0.02791	1.413	0.1664	0.02386	2.554	4.579	14.29	19.48

Sera denemesi buğday bitkilerinin Cu değeri uygulamalara bağlı değişiklik göstermiştir. Digestat uygulamaları Cu kapsamını kontrol ve tek başına DAP uygulamasına göre artırmıştır. Ham materyal ve CV uygulamalarında belirlenen değişimler istatistiksel olarak önemli bulunmazken, AHP ve YBS digestatların tek başlarına ve DAP ile birlikte uygulamalarında Cu değerindeki artışlar ($P<0.05$) önemli bulunmuştur. Buğday bitkisinin bakır kapasitesi vegetatif organlarda 5-25 mg/kg civarındadır (Jones vd., 1991). Eksiklik sınırı <5 mg/kg olarak kabul edilmektedir. Buna göre deneme bitkilerinin Cu kapsamları kontrol uygulaması hariç yeterlidir.

Sera denemesi bitkilerinin Zn değeri tüm uygulamalarda kontrole oranla yüksek belirlenmiştir. En yüksek Zn değeri AHP uygulamasında belirlenmiş olup, tüm digestatların DAP'lı ve DAP'sız uygulamalarında belirlenen bitki Zn kapsamları, tek başına DAP ve kontrol uygulamasına nazaran artmıştır. Ancak bu değişimler istatistiksel olarak ($P<0.05$) önemli bulunmamıştır. Buğday bitkisinin Zn içeriği kuru madde ilkesine göre normal olarak 15-70 mg/kg arasında değişir (Jones vd., 1991). Deneme bitkilerinin Zn içerikleri genel olarak 7,6-36,33 mg/kg arasında olup, buna göre, kontrol uygulamasında bitki Zn içerikleri noksan, diğer uygulamalarda ise yeter sınır değerlerdedir.

Sera denemesi bitkilerinin Mn değeri tüm mikroalg digestatlarında kontrole göre yüksek, tek başına DAP uygulamasına da yakın bulunmuştur. Farklı digestatlar bitkinin Mn içeriğine farklı etkilerde bulunmuş, ancak genel olarak buğday bitkisinin Mn kapsamının artışında etkili olmuştur ($P<0.05$). Genel olarak uğday bitkisinin mangan içeriği kuru madde ilkesine göre 25-100 mg/kg ise yeterlidir (Jones vd., 1991). Buna göre sera denemesi tüm uygulama konularında buğday bitkilerinin Mn kapsamları yeterli miktardadır.

Sera denemesi buğday bitkilerinin B kapsamları düzenli şekilde artış veya azalış göstermemiş ancak tüm uygulamalarda bitki B kapsamları kontrole göre artış göstermiştir ($P<0.05$). Tüm uygulamalar bitkinin B içeriğini artırmıştır. Genel olarak tahıl bitkilerin normal gelişmeleri için yeterli olan B miktarı 5-10 mg/kg arasındadır. 10 mg/kg'ın üzerinde B, bitkiler için yüksek olup toksik etki yapma olasılığı meydana gelebilir. Kontrol dahil denemenin buğday bitkilerinin çoğunluğunda B, 10mg/kg'ın üzerindedir. Kontrol uygulamasında da B miktarı yeterli miktarın üzerinde olup, Bor miktarının yüksekliğinin uygulama konularına bağlı olmayıp denemede kullanılan toprağın kendisinden kaynaklanmaktadır (Tablo 3.80).

Farklı tekniklerle elde edilen mikroalg digestatlerinin tek başlarına ve DAP kimyasal gübresiyle birlikte uygulandığı sera denemesinde, farklı doz uygulamalarının toprak ve buğday bitkisi üzerine etkileri araştırılmıştır. Buğday denemesi topraklarının analiz sonuçlarına genel olarak bakıldığında, uygulanan mikroalg gübresinin tek başına ve DAP gübresiyle birlikte uygulandığı topraklarda kontrol topraklarına göre etkili olduğu belirlenmiştir. Uygulama konularına bağlı olarak belirlenen toprak özelliklerindeki (pH, bakır (Cu) ve bor (B) hariç) değişimler istatistiki olarak $P < 0,05$ düzeyinde önemli bulunmuştur. Alg gübresinin en yüksek dozu olan 0.03g/kg uygulamasının DAP gübresiyle kombine uygulandığı topraklarda toprakların kimyasal ve biyokimyasal özellikleri diğer uygulamalara göre genel olarak artış göstermiştir.

Saksılardan hasat edilen 10'ar adet buğday bitkisinde en yüksek bitki boyu, yaş ve kuru ağırlıklar, 0.02g/kg HK+DAP uygulamasında belirlenmiştir. Mikroalg digestatlarının tek başına ve DAP ile birlikte uygulamaları bitkilerin makro ve mikro element içeriklerini (Ham materyal ve AHP digestatının Ca ile ham materyal ve HK digestatının Cu içerikleri hariç) kontrole göre artırmıştır. Uygulamaların bitkilerin N, P ve K içerikleri üzerine etkileri bakımından değerlendirildiğinde digestat uygulamalarının azottan ziyade fosfor ve potasyum miktarları üzerinde etkili olduğu belirlenmiştir.

Mikroalg digestatlarının kimyasal gübre ile kombinasyonu şeklinde uygulanması gerek toprak özellikleri gerekse bitkinin element içeriği ve gelişimi üzerinde önemli derecede etkili olduğu belirlenmiştir. Denemede kullanılan digestatların hepsinde Zn elementi "Organik ve Organomineral Gübre Yönetmeliği"nde belirtilen sınır değerlerin üzerinde bulunmuştur. Sera denemesinde digestat uygulamalarının toprak ve bitkinin çinko içeriklerine olumsuz etkisi belirlenmemiş olsa da bu materyallerin ilgili bakanlıktan onaylanabilmesi için Zn değerinin sınır değerler arasında olması gerekmektedir.

Çalışmada denenen 3 farklı ön arıtıma tabi tutulmuş mikroalg digestatının tarımda kullanılmasına yönelik buğday bitkisi ile yürütülen sera denemesi bundan sonra yapılacak çalışmalara yol gösterici bir kaynak oluşturmuştur. Mikroalgin kullanım dozu, etkinliğini belirleyen önemli faktörlerden olup, bu çalışmada denenen 3 dozun dışında farklı dozlarda, farklı uygulama tekniklerinde ve farklı iklim ve toprak koşullarında sera ve tarla denemelerinin yapılması önemlidir.

3.7. Enerji Maliyet Analizi

Mikroalglerin üretim, ön arıtım süreçleri ve biyogaz üretim çalışmaları aşamalarında enerji sarfiyatı gerçekleşmektedir. Mikroalgden metan üretimi ile doğrudan enerji girdisi elde edilmesine rağmen bu sürecin tamamında kullanılan enerji miktarının hesaplanması amacıyla TT-Technic PM 001 Priz Tipi Wattmetre cihazı (Şekil 3.95) kullanılarak laboratuvar da deneylerin yürütülmesinde kullanılan cihazların enerji sarfiyat değerleri ölçülmüştür.



Şekil 3.95. Priz tipi enerji sarfiyatı ölçer

Üç farklı ön arıtım ve sürekli reaktör sistemi işletme koşullarında kullanılan cihazların elektrik sarfiyatları Tablo 3.82’de verilmiştir. Tablo 3.82’de hesaplanan rakamlar değerlendirildiğine AHP ön arıtımında en yüksek enerji tüketimi gerçekleştiği görülmektedir. Bu verileri kullanarak birim mikroalg için tüketilen enerji maliyeti ve aynı birim mikroalgden elde edilebilecek metan üretim potansiyelinin enerji üretim maliyetleri hesaplanmıştır (Tablo 3.83). Net enerji üretim rakamlarında en büyük enerji girdisinin mikroalg üretiminden kaynaklandığı görülmektedir. Passos ve Ferrer (1994) yüksek hızlı atıksu arıtma havuzlarından elde ettikleri mikroalglere 75°C’de ısı ön arıtım uygulamışlardır. Biyogaz üretimini artırdığı tespit edilen ön arıtım sonrası 20 gün HRT’si olan deneysel koşullarında 2 Gj/gün enerji kazanımı olduğunu tespit etmişlerdir. Bir başka çalışmada biyogaz üretim ve kullanım yöntemlerine bağlı olarak toplam sistemin enerji etkinliği araştırılmıştır (Pöschl vd., 2010). Biyogaz üretiminde kullanılan hammaddenin üretim, taşıma, biyogaz üretim yöntemi, üretilen metanın enerjiye dönüşümü ve hangi sistemde kullanılacağı, tesisin küçük ya da büyük ölçekli olması, üretilen enerjinin hangi fosil kaynak yerine kullanılacağı gibi pek çok farklı parametrenin enerji miktarında etken olduğu vurgulanmıştır. Küçük boyutlu tesislerde enerji girdisinin yaklaşık olarak %4,1-45,6 aralığında iken bu rakamlar büyük ölçekli tesisler için %1,3-

34,1 aralığında değiştiğini hesaplamışlardır. Mikroalglerin saf kültür olarak laboratuvar koşullarında üretiminden kaynaklı dezavantajları (ışık, otoklav, besin, pompa) azaltmak üzere, atıksu arıtma tesislerinde mikroalglerin kirlilik gidermedeki avantajları ile birlikte değerlendirilmeleri durumunda hem doğrudan enerji ihtiyaçı azalacak, hem de besin elementleri girdisi azalacaktır.

Tablo 3.82. Mikroalg narıtımı ve biyogaz üretimi enerji sarfiyatları

Elektrik Tüketim Kalemi	ektiği Elektrik (kWh)	Toplam Süre	Toplam Elektrik (kW)	Elektrik Fiyat (TL ^c)
Alg büyütme				
Otoklav ^a	1,73		3,46	1,39
Işık Kaynağı+hava pompası	0,046	30 (Gün)	33,12	13,35
Santrifüj ^b	0,035		0,035	0,00
Deep Freeze	0,02	20 (Gün)	9,6	3,87
Alg büyütme Toplam			46,215	18,61
AHP n Arıtma				
Karıştırıcı + Isıtıcı (100°C) / Maksimum	0,238	1	0,595	0,240
Karıştırıcı + Isıtıcı (40°C)/ Maliyet	0,153	1	0,383	0,154
Su Banyosu	0,328	1	0,820	0,330
AHP Toplam /Maksimum			1,415	0,570
AHP Toplam / Maliyet			0,82	0,484
YBS n Arıtma				
Parr Cihazı (200°C) / Maksimum	0,046	20 dk	0,184	0,07
Parr Cihazı (105°C) / Maliyet	0,023	10 dk	0,092	0,04
HK n Arıtma				
Kavitasyon Cihazı (0,3 Cv) / Maksimum	0,181	4 (saat)	0,724	0,29
Kavitasyon Cihazı (0,3 Cv) / Maliyet	0,113	4 (saat)	0,452	0,18
BMP ile Metan retimi				
İnkübatör	0,25	600 (saat)	300	120,9
Sürekli Anaerobik Sistem				
Karıştırıcı +Isıtıcı	0,153	60 (gün)	220,32	88,79

^a: Çalışma süresi 2,5 saat, ^b: Çalışma süresi 5 dk, ^c: Elektrik birim fiyatı (sanayi) için 0,4030 TL

Tablo 3.83. Mikroalg önarıtımı ve biyogaz üretimi net enerji karşılaştırılması

	Tüketim		Üretim		Net (Kw/kg UKM)
	Enerji Tüketimi (kW/100 gr Numune)	Enerji Tüketimi (kW/kg UKM Numune)	Üretim Optimizasyonu için Metan Üretimi (LCH ₄ /kgUKM)	Metan Elektrik Eşdeğeri (Kw/kgUKM)**	
	MAKSİMUM				
Mikroalg Üretimi	46,215	6241,1			-6287,3
Ham mikroalg *			302,75	2,85	-6538,2
HK Ön Arıtma	0,724	97,77	234,0	2,20	-6636,6
YBS Ön Arıtma	0,184	27,52	226,62	2,13	-6566,4
AHP Ön Arıtma	1,203	179,96	282,43	2,65	-6718,4
BMP	300	300			
Sürekli Sistem					
	MALİYET				
Mikroalg Üretimi	46,215	6241,1			-6287,3
Ham milroalg*			302,75	2,85	-6538,2
HK Ön Arıtma	0,452	61,04	257	2,41	-6599,68
YBS Ön Arıtma	0,092	13,76	209	1,96	-6552,85
AHP Ön Arıtma	1,2025	179,88	259,8	2,44	-6718,49
BMP	300	300			
Sürekli Sistem					

*: Üç ön arıtmada kullanılan ham numune BMP ortalaması

**: 9,4 kwh /1 m³ metan (Martins das Neves vd., 2009)

4. SONUÇ

Mikroalglerin kompozisyonunda bulunan karbonhidrat, yağ ve protein değerleri dikkate alındığında teorik metan potansiyellerinin pratikte elde edilenden oldukça fazla olduğu dikkat çekicidir. Mikroalgler azotu kolaylıkla tüketmeleri nedeniyle protein bakımından zengindirler, yüksek azot (N) içeriğinin anaerobik parçalanmada metan üretime engel olabileceği bilinmektedir. Bazı mikroalglerin biyoparçalanması güç olmaktadır. Yine bazı mikroalglerin hücre duvarlarının yüksek karbonhidratlar içermesi nedeniyle hidrolize direnç göstermekte ve bakteriler tarafından güçlükle parçalanmaktadır.

Atıklardan anaerobik parçalanma ile biyogaz üretiminin ardından açığa çıkan ve digestat olarak adlandırılan katı madde içerisinde bitkilerin gereksinimi olan makro bes maddeleri (azot (N), fosfor (P) ve potasyum (K)) korunmaktadır. Bu ürün tarımsal gübre olarak kullanılabilir.

Bu kapsamda Ülkemiz farklı kaynaklarından (sıcak su, toprak, mağaralar, tatlı su, deniz) izole edilen 21 farklı tür çeşitleri uygun besiyerinde spesifik büyüme hızlarına bakılarak Türkiye'nin dört farklı coğrafyasından elde edilmiş *İzolat-1*, *İzolat-5* (tanımlanmamış), *Anabaena variabilis*, *Chlorella sp.*, ve *Phormidium animale* isimli beş tür belirlenmiştir. Tanımlanmamış iki tür moleküler analizlerle, *Desertifilum tharense* ve Uncultured *Chlorophyta* olarak tanımlanmıştır. Biyokimyasal Metan Potansiyeli (BMP) deneyleri ile bu beş türün metan üretim değerleri sırasıyla 401, 320, 324, 290 ve 366 mL CH₄/g UKM olarak bulunmuştur. Mikroalg üretimi için BMP değeri ve biyokütle üretim miktarı dikkate alınarak ve ayrıca literatür çalışmaları da değerlendirildiğinde *Desertifilum tharense*'nin ön arıtma deneylerinde kullanılmasına karar verilmiştir. Bu çalışmada öncelikle seçilen mikroalg türlerinden biyogaz üretim veriminin zenginleştirilmesi ve hidroliz hızının artırılması amacıyla mikrolaglere üç farklı ön arıtma prosesi (alkali hidrojen peroksit-AHP, yüksek basınç ile sıcaklık-YBS, ve hidrodinamik kaviteasyon-HK) uygulandı.

Mikroalg numunesine uygulanan AHP, YBS, ve HK ön arıtma sonrası metan üretim potansiyelleri sırasıyla 313, 262, ve 290,6 mL CH₄/g UKM olarak bulunmuştur. Arıtıma uğramamış mikroalge göre bu değerler karşılaştırıldığında ise AHP ve HK ön arıtmaları için sırasıyla %9 ve %17 artış, YBS ön arıtımında ise %11,5 azalma olduğu hesaplanmıştır. Üç ön arıtım sonuçları değerlendirildiğinde, hem diğer iki ön arıtıma göre daha yüksek metan potansiyeli olduğu, hem de HK ön arıtımında yüksek kaviteasyon sayısı nedeniyle yaşanan sorunlar nedeniyle 100°C

reaksiyon sıcaklığı, %0 H₂O₂ konsantrasyonu ve 1 saat reaksiyon süresi olan AHP ön arıtma koşullarında muamele edilen mikroalg sürekli reaktörde biyogaz üretim potansiyeli izlenmiştir.

Her üç ön ön arıtma prosesinin optimizasyonu yapılmıştır. AHP, YBS ve HK ön arıtma prosesleri optimizasyonunda Cevap yüzey yöntemi (CYY), Merkezi kompozit tasarım (MKT) kullanılmıştır. AHP ön arıtma prosesinin deneysel tasarımı Design Expert Trial 7.1.5 programı ile yapılmıştır. Ön arıtma prosesleri için program tarafından önerilen optimum ön arıtma koşullarına göre deneyler yapılmıştır. Belirlenen cevap değişkenlerinin (çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı, lipid ve metan potansiyeli) analiz sonuçları Design Expert programına aktarılarak AHP/YBS/HK ön arıtma prosesleri maksimum metan üretimi ve minimum proses maliyeti açısından modellenerek proses optimize edilmiş ve optimum proses koşulları tespit edilmiştir. MKT deney tasarımında, cevap değişkeninin modellenmesi, önerilen modelin uygunluğunun test edilmesi için ANOVA testi uygulanmıştır. Design Expert® Trial 7.1.5 paket programı ile optimizasyonda birinci yaklaşım olan maksimum BMP üretimi için program tarafından önerilen ön arıtma koşulları ile ikinci yaklaşım olan minimum proses maliyet için program tarafından önerilen AHP, YBS ve HK ön arıtma koşulları ile çKOİ, lipid ve BMP modellerinin öngördüğü ve validasyon deneylerinde ölçülen sonuçları Tablo 4.1-3'de verilmiştir.

Tablo 4.1. AHP ön arıtım deneylerinde maksimum metan/minimum maliyet için validasyon deney sonuçları

Koşullar	Maksimum metan üretimi			Minimum proses maliyeti		
	H ₂ O ₂ (%)	Sıcaklık (°C)	Süre (sa)	H ₂ O ₂ (%)	Sıcaklık (°C)	Süre (sa)
	1,1	100	1	3	40	1
Bağımlı değişken	Model tahmin değeri	Validasyon deney sonucu	Hata yüzdesi (%)	Model tahmin değeri	Validasyon deney sonucu	Hata yüzdesi (%)
çKOİ (mg KOİ/g UKM)	435,2	398,6	9,2	758,8	785,7	3,4
Lipit (mg lipid/g UKM)	0,214	0,147	46,3	0,24	0,17	44,7
BMP (mLCH ₄ / gUKM)	283	201,6	28,7	259,5	209,8	19,1

Tablo 4.2. YBS ön arıtım deneylerinde maksimum metan/minimum maliyet için validasyon deney sonuçları

Koşullar	Maksimum metan üretimi			Minimum proses maliyeti		
	Sıcaklık (°C)		Süre (dk)	Sıcaklık (°C)		Süre (dk)
	200		20	105,7		10,7
Bağımlı değişken	Model tahmin değeri	Validasyon deney sonucu	Hata yüzdesi (%)	Model tahmin değeri	Validasyon deney sonucu	Hata yüzdesi (%)
çKOİ (mg KOİ/g UKM)	2445,1	2018,4	17,5	1007,1	886	12
Lipit (mg lipit/g UKM)	0,34	0,31	10,4	0,018	0,028	36,2
BMP (mLCH ₄ / gUKM)	227,1	211,4	6,9	209,5	205,1	2,1

Tablo 4.3. HK ön arıtım deneylerinde maksimum metan/minimum maliyet için validasyon deney sonuçları

Koşullar	Maksimum metan üretimi			Minimum proses maliyeti		
	NaOH(%)	Cv sayısı	Süre (sa)	NaOH(%)	Cv sayısı	Süre (sa)
	4	0,3	4	0	0,56	4
Bağımlı değişken	Model tahmin değeri	Validasyon deney sonucu	Hata yüzdesi (%)	Model tahmin değeri	Validasyon deney sonucu	Hata yüzdesi (%)
çKOİ (mg KOİ/g UKM)	413,9	369,1	12,1	226,25	274,68	17,63
Lipit (mg lipit/g UKM)	25,4	35,5	28,4	9,2	11,89	22,7
BMP (mLCH ₄ / gUKM)	225,2	211,1	6,3	258,3	209,5	32,1

AHP ön arıtım prosesi elde edilen metan üretim potansiyeli açısından mikroalgin Design Expert® programı kullanılarak optimize edilmiştir. Program AHP prosesi sonrası metan üretimi için ters dönüşümlü modified model önermiştir. Kurulan modelin R² değeri 0,3605 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen modelin p değeri 0,0065 olarak bulunmasından dolayı % 99,35 güven aralığında modelin istatistiksel olarak anlamlı olduğu tespit edilmiştir.

Sürekli sistemde biyogaz üretim profilini ortaya koymak amacıyla birer kontrolü olan ham ve AHP ile ön arıtma ile muamele edilmiş *Desertifilum tharense* numunesinin izlenen analiz parametreleri (pH, çKOİ, uçucu organik kompozisyonu, metan yüzdesi) açısından ön arıtmalı sonuçların çok daha çabuk kararlılık gösterdiği anlaşılmıştır. Bu çalışma kapsamında yarı sürekli anaerobik reaktörlerden 1 gUKM/L.gün OYH ile 40-70 mL CH₄/gUKM ve 2 gUKM/L.gün OYH ile 90-125 mL CH₄/gUKM miktarlarında verim elde edilmiştir. Bu çalışma kapsamında, literatürde başka türler

için elde edilen verim değerlerinden daha düşük değerler tespit edilmiştir. Üretilen düşük biyogaz değerleri tür spesifik olabilir.

Ayrıca, biyogaz içerisindeki metan miktarlarında düşük değerler bulunmasında en büyük etkenin sisteme besleme ve numune alımı süreçlerinde hava girmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Üretilen biyogazdaki metan kompozisyonu değerlendirildiğinde 1 gUKM/L.gün OYH ile işletilen sürekli sistemde metan yüzdesi %30-45'ler arasında iken, 2 gUKM/L.gün OYH ile işletilen dönemde metan yüzdesi %40-60 aralığında ölçülmüştür. Yaklaşık 120 gün süresince işletilen sistemde zamanla anaerobik aktivitenin arttığı gözlenmektedir. Sonuç olarak, sistemde yaşanan işletme problemleri nedeniyle 1 OYH sürecinde düşük CH₄ miktarları ile sonuçlandığı tahmin edilmektedir.

Bu proje kapsamında, ham numune (*Desertifilum tharanse*), alkali H₂O₂ ön arıtma (0%H₂O₂ -100°C- 60 dk.), hidrodinamik kavitasyon (0,3 Cv, 240 dk.) ve yüksek basınç ve yüksek sıcaklık ön arıtma (150°C – 10 dk.) (d) ile muamele edilen numunelerin BMP değerleri kullanılarak metan üretimi First Order (Birinci Derece), Cone, Modifiye Gompertz ve Reaction Curve (Reaksiyon Eğrisi) ile tahmin edilmiş ve kinetik parametreler (tüm reaksiyon hız sabiti - k, maksimum metan üretim potansiyeli - P, Metan üretim hızı - R_m, lag fazı - λ) hesaplanmıştır. Uygulanan ön arıtma proseslerinde en yüksek metan üretim potansiyeli, alkali H₂O₂ ön arıtma uygulanan numuneden elde edilmiştir. Alkali H₂O₂ ön arıtma prosesinde ise en yüksek metan üretimi aslında prosesin H₂O₂'in kullanılmadığı (0%H₂O₂ -100°C- 60 dk.) koşullarda elde edilmiştir. Bu koşullarda, reaksiyon hız sabiti ve maksimum metan üretim hızı düşük olmasına rağmen en kısa lag fazı gözlenmiştir.

Digestatların organik madde ve azot içerikleri ile C/N oranları "Tarımda Kullanılan Organik, Mineral ve Mikrobiyal Kaynaklı Gübrelere Dair Yönetmelik" sınır değerlerine uygun bulunmuş, ağır metal içerikleri ise çinko hariç Yönetmelik'te belirtilen sınır değerlerin altındadır. Mikroalg digestatlarının kimyasal gübre ile kombinasyonu şeklinde uygulanması hem toprağın kimyasal ve biyokimyasal özelliklerine hem de bitkinin gelişimi ve element içeriği üzerinde önemli derecede etki etmiştir. Digestat uygulanmış toprakların fosfor içerikleri bitkiler için yeterli miktarın oldukça altında bulunmasına karşın digestatların toprağın alınabilir fosfor kapsamını artırmada etkili olduğu belirlenmiştir. Deneme topraklarının tamamında potasyum bitki için yeterli miktarda bulunmuştur.

Buğday bitkisinin hasadından sonra belirlenen bitki boy ölçümleri genel olarak Digestat uygulamalarında kontrole ve tek başına DAP uygulamalarına oranla daha yüksek olarak belirlenmiştir. Mikroalg digestatlarının DAP gübresiyle birlikte uygulandığı topraklarda buğday bitki boyları daha fazla olmuştur. En yüksek boy 0.02g/kg HK+DAP uygulamasında belirlenmiştir.

Ön arıtlar alternatiflerinin laboratuvar koşullarında enerji maliyetleri kıyaslamasında hem maliyet hem de maksimum metan üretimi açısından avantaj sıralamasının YBS>HK>AHP olduğu görülmüştür. Birim mikroalg başına enerji üretim eşdeğeri olarak avantaj sıralaması AHP>HK>YBS olarak gerçekleşmiştir. Bununla birlikte tüm enerji girdi maliyeti olarak değerlendirildiğinde mikroalg üretiminde oluşan ihtiyaç (otoklav, ışık, vd.) en büyük bölümü oluşturmaktadır. Mikroalgin geniş büyük açık alanlarda ve mümkünse atıksu arıtımı ile birlikte geliştirilip hasat edilmesi enerji girdilerinde önemli kazanımlar sağlayacaktır. Tekil olarak ön arıtım uygulamasının üretilen metan üretimi ile elde edilen enerji kazanımını karşılamadığı tespit edilmiştir.

Tüm elde edilen çalışmalardan sonuçlar değerlendirildiğinde;

Günümüzde yaklaşık 72500'ü mikroalg olan ve siyanobakterilerle birlikte 200 bin türün üzerinde çeşidinin olduğu bilinmektedir (Guiry, 2012). Ekstrim koşul ve coğrafyalarda yetişebilme/çoğalabilme özellikleri ile mikroalgler karada yaşayan diğer bitkilerden daha hızlı ve yüksek verimle güneş enerjisini kimyasal enerjiye dönüştürebilmekte, ucuz ve etkili olarak sera gazı emisyonunda azalımını kolaylaştırmaktadır. 1985 yılından bu yana "web of science" üzerinde 4077 makalede mikroalg ve enerji ikilisinin araştırıldığı görülmektedir. Uygun büyüme koşullarında mikroalglerden bir günde bir metrekare alanda 10-30 gr biyokütle üretilir ve her bir gram biyokütle üretilirken yaklaşık 2 gr karbondioksit kullanılır. Biyogaz olarak yenilenebilir enerji kaynağı olarak değerlendirilebilen mikroalgler biyodizel gibi farklı enerji üretimleri için girdi olabilmemesinin yanı sıra petro-kimya endüstrisi ya da gıda katkısı gibi pek çok farklı alanda kullanılabilmektedir. Son on yıllarda sihirli bir ürün olarak ele alınan mikroalgler, hasat sürecinde gerekli enerji ve hücre duvarlarının parçalanması için gerekli enerji gereksinimleri ile birlikte yaşam döngüsü analizi değerlendirmelerinde henüz istenen düzeyde olumlu katkılar sunmadığı, fosil yakıtlarla rekabet edecek düzeyde olmadığı anlaşılmaktadır. Mikroalg kültürünün tekil olmaması, yüksek protein içeriği, kalın hücre duvarı, büyüme koşullarındaki değişimler, hasat sürecinin boyutu gibi tüm etkenler biyogaz üretim potansiyelini etkilemektedir. Mikroalg biyorafinesi kapsamında pek çok farklı meslek disiplinin bir araya gelerek değerlendirmesi kaçınılmazdır.

Mikroalgleri doğal ortamlarında yapay gübrelemeye maruz bırakmadan tarımsal kirliliğin azaltılması, evsel ve endüstriyel atık suların uluslararası standartlara uygun bir şekilde bertaraf edilmesi, sulak ortamlardan azot ve fosfat yakalayarak uzaklaştırmaları, taze su kaynaklarının korunması ve arsenik, kurşun gibi ağır metalleri bağlayarak toksik olmayan (veya daha az toksik olan) formlarına çevirebilmeleri açısından önem arz etmektedir. Laboratuvar ölçekli çalışmalardan bir an önce büyük ölçekli var olan CO₂ gaz emisyonlarını ve atıksuları da kullanabilen kapalı hibrid sistemlerin kurulumları sağlanmalıdır. Çalışmaların kesikli sistemlerden çok sürekli işletilen reaktörlerde HRT/SRT, OYH, sıcaklık, C:N oranı, ağır metal konsantrasyonları, iki fazlı sistem konfigürasyonları, ön arıtım gibi pek çok farklı parametre/işlemin en optimum olarak uygulanması ile daha yüksek enerji elde edilmesi araştırılmalıdır. Dünya genelinde mikroalg biyorafinerasyonuna olan yatırımlar akademik, endüstriyel ve devlet kurumları düzeyinde artarak devam etmekte ve küresel mikroalg pazarının 2024 yılında 1.43 milyar \$ olacağı tahmin edilmektedir (Moreno-Garciaa, vd., 2017).

Ülkemiz mikroalg üretimi için gerekli olan güneş enerjisi açısından son derece elverişlidir. Atıksu ve baca gazı kullanılarak mikroalg üretilmesi maliyeti minimize edilebilir. Böylelikle atıksu arıtım maliyetinde azaltım, üretilen biyo-yakıtın satışı, oluşan son ürünün gübre olarak kullanılabileceği dikkate alınmalıdır. Sürdürülebilir ve çevre dostu biyoyakıt hammaddesi olan mikroalgler daha fazla araştırılmalı ve üzerinde çalışmalarda mikroalglerin fraksiyonlarının daha etkili ve pratik ayrılması, hasatta yeni ve daha uygun maliyetli ve yüksek ayırma verimi olan teknolojiler geliştirilmesi önemlidir. Mikroalglerden enerji elde etmek için kullanılan prosesin ekonomik olarak sürdürülebilirliğini sağlamak için kalıntıları da mutlaka değerlendirilmelidir.

5. KAYNAKLAR

- AÇP TUBİTAK, 2012. Evsel/Kentsel Arıtma Çamurlarının Yönetimi, TUBİTAK KAMAG 1007 PROJESİ.
- Afanas'ev IB. 1989. Superoxide Ion: Chemistry and Biological Implications. CRC Press, Boca Raton, FL. 296 pp.
- Aktaş, M. 1995. Bitki besleme ve toprak verimliliği. A.Ü. Ziraat Fak. Yayın No: 1429, Ders Kitabı: 416, Ankara.
- Al-Gosaibi, A.M., 1994. Use of algae as a soil conditioner for improvement of sandy soils in Al-Ahsa, Saudi Arabia. J. Agric. Sci. Mansoura Univ., 19: 1877-1883.
- Al Hattab M, Ghaly A. 2015. Microalgae oil extraction pre-treatment methods: critical review and comparative analysis. J Fundam Renewable Energy Appl., 5(4):1-26
- Allison S.D., Vitousek P.M. 2005. Responses of extracellular enzymes to simple and complex nutrient inputs. Soil Biol. Biochem. 37: 937-944.
- Alparslan, M. 2000. Üre Uygulamasının Topraklarda Üreaz Aktivitesi ile Nitrat ve Amonyum Oluşumuna Etkisi. Tarım Bilimleri Degisi. 6 (4); 49-56.
- Alvares-Vasco C. and Zhang Z. 2013. Alkaline hydrogen peroxide pretreatment of softwood: Hemicellulose degradation pathways, Bioresource Technology, 150, 321-327.
- Alzate, M.E., Munoz, R., Rogalla, F., Fdz-Polanco, F. Perez-Elvira, S.I. 2012. "Biochemical methane potential of microalgae: Influence of substrate to inoculum ratio, biomass concentration and pretreatment", Bioresource Technology, 123, 488-494.
- Anonim, 2007, www.tarim.gov.tr, Erişim Tarihi: Ocak 2007.
- APHA., AWWA., WEF. 1995. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th Edition.
- 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.
- Badve, M. P., Gogate, P. R., Pandit, A. B. ve Csoka, L. 2014. "Hydrodynamic cavitation as a novel approach for delignification of wheat straw for paper manufacturing", *Ultrasonics Sonochemistry*, 21 (1), 162-168.
- Banerjee G., Car J., Scott-Craig J.S., Hoodge 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
- Barbarino, E., Lourenço, S.O. 2005. An evaluation of methods for extraction and quantification of protein from marine macro- and microalgae. J. Appl. Phycol., 17, 447-460.
- Barontini F., Biagini E., Dragoni F., Corneli E., Ragaglini G., Bonari E., Tognotti L., Nicoletta C. 2016. Anaerobic Digestion and Co-digestion of Oleaginous Microalgae Residues for Biogas Production, *Chemical Engineering Transactions*, 50, 91-96.
- Bear, F.E. 1965. Chemistry of the soil, (2nd edition) Reinhold Publication Corporation, New York.
- Becker E.W., Micro-algae as a source of protein, *Biotechnol. Adv.*, 25 (2), 207-210, 2007.
- Berger KC., Truog E. 1940. Boron deficiencies as revealed by plant and soil tests. J. Am. Soc. Agron., 32, 297-301.
- Beltrán, C., Jeison, D., Feroso, FG., Borja, R. 2016. Batch anaerobic co-digestion of waste activated sludge and microalgae (*Chlorella sorokiniana*) at mesophilic temperature, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 51:10, 847-850.

- Bohutskyi, P., Betenbaugh, M.J., Bouwer, E.J. 2014. "The effects of alternative pretreatment strategies on anaerobic digestion and methane production from different algal strains", *Bioresource Technology*, 155, 366-372.
- Bohutskyi, P., B. Ketter, S. Chow, K. J. Adams, M. J. Betenbaugh, F. C. Allnutt, and E. J. Bouwer. 2015. 'Anaerobic digestion of lipid-extracted *Auxenochlorella protothecoides* biomass for methane generation and nutrient recovery', *Bioresour Technol*, 183: 229-39
- Bohutskyi, P., Phan, D., Spierling, RE., Kopachevsky, AM., Bouwer, EJ., Lundquist, TJ., Betenbaugh, MJ. 2019. "Production of lipid-containing algal-bacterial polyculture in wastewater and biomethanation of lipid extracted residues: Enhancing methane yield through hydrothermal pretreatment and relieving solvent toxicity through co-digestion", *Science of The Total Environment*, 653 1377-1394.
- Bokhari, A., Chuah, L. F., Yusup, S., Klemeš, JJ., Kamil, RNM. 2016. "Optimisation on pretreatment of rubber seed (*Hevea brasiliensis*) oil via esterification reaction in a hydrodynamic cavitation reactor", *Bioresource Technology*, 199 414-422.
- Bossmann S.H., Oliveros E., Gob S., Siegwart S., Dahlen E.P., Payawan L, Straub M., Worner M. and Braun A.M. 1998. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. *J Phys Chem A* 102:5542–5550.
- Bouyoucos, G.J. 1951. "A Recalibration of Hydrometer for Marking Mechanical Analysis of Soil", *Agronomy Journal*, 43; 434-439.
- Brady N.C., Weil R.R. 2000. *Elements of the Nature and Properties of Soils*. Prentice-Hall, Inc. Upper Saddle River, New Jersey, USA.
- Bremner, J.M. 1965. *Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties*. Ed. C.A. Black Amer. Soc. Of Agron. Inc. Pub. Agron. Series No: 9. Madison, Wisconsin, USA.
- Bremner, J.M. 1965a. Total nitrogen. In: *Methods of Soil Analysis Part 2*; (C.A. Black, Ed). American Society of Agronomy, Madison, Wisconsin, pp. 1145-1178.
- Bremner, J.M. 1965b. Inorganic Forms of Nitrogen. In: *Methods of Soil Analysis*. Black, C.A. American Soc. of Agron. Inc. Publ. Madison, Wisconsin, USA, pp.1197-1287.
- Bridoux G., Dhulster P., Manem J. 1994. Analyse des graisses dans les stations d'épuration, *Techniques Sciences et Méthodes*, 5, 257-262.
- Browne J.D., Murphy, J.D. 2013. "Assessment of the resource associated with biomethane from food waste", *Applied Energy* 104, 170–177.
- Bruton T., Lyons H., Lerat Y., Stanley M., Rasmussen M.B., A review of the potential of marine algae as a source of biofuel in Ireland, *Sustainable Energy Ireland*, 1-88, 2009.
- Buendia I., Fernandez F., Villaseñor J., Rodriguez L. 2009. "Feasibility of anaerobic co-digestion as a treatment option of meat industry wastes", *Bioresource Technology*, 100, 1903–1909.
- Buffiere P., Loisel D., Bernet N., Delgenes J.P. 2006. "Towards New Indicators for The Prediction of Solid Waste Anaerobic Digestion Properties", *Water Science and Technology*, 53, 233-241.
- Buxy, S., Diltz, R., Pullammanappallil, P. 2013. "Biogasification of marine algae *Nannochloropsis oculata*", *Ceram. Trans.* 239, 56–67.
- Capson-Tojo, G., Torres, A., Raúl Muñoz, Jan Bartacek, David J. 2017. Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of lipid-extracted microalgae *N. gaditana* for methane production, *Renewable Energy*, 105: 539-546,
- Carioca J.O.B., Hiluy Filho J.J., Leal M.R.L.V., Macambira F.S. 2009. The hard choice for alternative biofuels to diesel in Brazil, *Biotechnol. Adv.*, 27 (6), 1043-1050.
- Carrere H., Sialve B., Bernet N. 2009. "Improving pig manure into biogas by thermal and thermo-chemical pretreatments", *Bioresource Technology*, 100, 3690–3694.

- Cavinato, C., Ugurlu, A., I de Godos, Kendir, E., Gonzalez-Fernandez, C. 2017. Biogas production from microalgae in: *Microalgae-Based Biofuels and Bioproducts*, 155-182.
- Cho, S., Lee, N., Park, S., Yu, J., Luong, T.T., Oh, Y.K., Lee, T. 2013a. "Microalgae cultivation for bioenergy production using wastewaters from a municipal WWTP as nutritional sources", *Bioresource Technol*, 131: 515–520.
- Cho, S., Park, S., Seon, J., Yu, J., Lee, T. 2013b. "Evaluation of thermal, ultrasonic and alkali pretreatments on mixed-microalgal biomass to enhance anaerobic methane production", *Bioresource Technology*, 143, 330-336.
- Chong, A.M.Y., Wong, Y.S., Tam, N.F.Y. 2000. Performance of different microalgal species in removing nickel and zinc from industrial wastewater, *Chemosphere*, 41 (1–2): 251-257.
- Costa Correia J.A., Marques J.E., Goncalves L.R.B. and Ponte Rocha M.V. 2013. Alkaline hydrogen peroxide pretreatment of cashew apple bagasse for ethanol production: study of parameters, *Bioresource Technology*, 139, 249-256.
- Çakmakçı, R., , 2005a. Bitki gelişiminde fosfat çözücü bakterilerin önemi. Selçuk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 16 (35): 93-108.
- Çakmakçı, R., 2005b. Bitki gelişimini teşvik eden rizobakterilerin tarımda kullanımı. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 36: 97-107.
- Çakmakçı, R. 2014. Mikrobiyal Gübre Olarak Kullanılabilecek Mikroorganizmaların Etki Mekanizmaları ve Özellikleri. Mikrobiyal Gübre Çalıştayı. 5-18. Ankara.
- da Rosa GM, Moraes L, Cardias BB, de Souza Mda R, Costa JA 2015 Chemical absorption and CO₂ biofixation via the cultivation of *Spirulina* in semicontinuous mode with nutrient recycle. *Bioresour Technol.*, 192, 321-327.
- De Schamphelaire, L., Verstraete, W. 2009. "Revival of the biological sunlight to biogas energy conversion system", *Biotechnol Bioeng*, 103:296–304.
- Demirbas AH. Biofuels for future transportation necessity. *Energy Educ Sci Technol Part A* 2010;26:13–23
- Design-Expert® User's Guide. 2001. Section 6, Response Surface Optimization Tutorial.
- Díaz-Palma P, Stegen S, Queirolo F, Arias D, Araya S. 2012. Biochemical profile of halophilous microalgae strains from high -andean extreme ecosystems (NE -Chile) using methodological validation approaches. *J Biosci Bioeng*;113: 730-6
- Diltz, R., Pullammanappallil, P. 2013. "Biofuels from Algae", *Liquid, Gaseous and Solid Biofuels - Conversion Techniques*, book edited by Zhen Fang, ISBN 978-953-51-1050-7, <http://dx.doi.org/10.5772/53827>.
- Dinesh Kumar S., P. Santhanam, S. Ananth, A. Shenbaga Devi, R. Nandakumar, B. Balaji Prasath, S. Jeyanthi, Jayalakshmi, T., Ananthi, P. 2014. Effect of different dosages of zinc on the growth and biomass in five marine microalgae, *International Journal of Fisheries and Aquaculture*, 6(1), 1-8.
- Ding, L., Gutierrez, E.c., Jun Cheng, Ao Xia, Richard O'Shea, Amita Jacob Guneratnam, Murphy, J.D. 2018. Assessment of continuous fermentative hydrogen and methane co-production using macro- and micro-algae with increasing organic loading rate, *Energy*, 151: 760-770.
- Do Nascimento M., Rizza L.S., Di PalmaA.A., Dublan M.A., SalernoG., Rubio L.M. and Curatti L. 2015. Cyanobacterial biological nitrogen fixation as a sustainable nitrogen fertilizer for the production of microalgal oil. *Algal Research*, 12, 142-148.
- Donoso-Bravo, A., Pérez-Elvira, S.I., Fdz-Polanco, F. 2010. Application of simplified models for anaerobic biodegradability tests. Evaluation of pre-treatment processes. *Chem. Eng. J.* 160, 607–614.

Doušková, I., Kaštánek, F., Maléterová, Y., Kaštánek, P., Doucha, J., Zachleder, V. 2010. "Utilization of distillery stillage for energy generation and concurrent production of valuable microalgal biomass in the sequence: Biogas-cogeneration-microalgaeproducts", *Energy Convers Manage*, 51:606–611.

Dreywood R. 1946. Qualitative test for carbohydrate material, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 18, 199.

Düzgüneş, O., Kesici, T., Gürbüz, F. 1993. İstatistik Metodları. II. Baskı. Ank. Üniv. Ziraat Fakültesi Yayınları: 1291, Ders Kitabı: 369, Ankara.

Eivazi, F., Zakaria, A. 1993. β -Glucosidase in Soil Amended with Sewage Sludge. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 43 (2):155-161

El-Fouly, M.M., Abdalla, F.E., Shaaban, M.M. 1992. Multipurpose large scale production of microalgae biomass in Egypt. *Proc. 1st Egyptian Etalian Symp. on Biotechnology*. Assuit, Egypt (Nov., 21-23, 1992), pp. 305-314.

FAO, 1990. Micronutrients Assessment at the Country Level. p. 1-208. An International Study (M. Sillanpää, ed.), FAO Soil Bulletin 63. Published by FAO, Roma, Italy.

Fang J.M., Sun R.C., Salisury 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.

Gerardi, M. H. (2003). *The Microbiology of Anaerobic Digesters* (eds M. H. Gerardi and M. H. Gerardi). doi:10.1002/0471468967.fmatter.

Gogate P.R., Bhosale G.S. 2013. Comparison of effectiveness of acoustic and hydrodynamic cavitation in combined treatment schemes for degradation of dye wastewaters, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 71, 59-69.

Gogate P. R., Kabadi A. M. 2009. A review of applications of cavitation in biochemical engineering/biotechnology. *Biochemical Engineering Journal* 44, 60–72.

Golueke, C.G., Oswald, W.J., Gotaas, H.B. 1957. "Anaerobic digestion of Algae", *Applied Microbiology*, 5(1), 47-55.

Gonzalez-Fernandez, C., Sialve, B., Bernet, N., Steyer, J.P. 2012a. "Impact of microalgae characteristics on their conversion to biofuel. Part II: Focus on biomethane production", *Biofuels Bioproducts & Biorefining-Biofpr*, 6(2), 205-218.

Gonzalez-Fernandez, C., Sialve, B., Bernet, N., Steyer, J.P. 2012b. "Thermal pretreatment to improve methane production of *Scenedesmus* biomass" *Biomass & Bioenergy*, 40, 105-111.

Gonzalez-Fernandez, C., Sialve, B., Bernet, N., Steyer, J.P. 2012c. "Comparison of ultrasound and thermal pretreatment of *Scenedesmus* biomass on methane production", *Bioresource Technology*, 110, 610-616.

González-Fernández, C., Sialve, B., Bernet, N., Steyer, J.P. 2013. "Effect of organic loading rate on anaerobic digestion of thermally pretreated *Scenedesmus* sp. biomass", *Bioresource Technology*, 12, 219-223.

Gökgöl, Sezen. 2016. "Sera atıklarından metan üretim veriminin artırılması için alkali hidrojen peroksit (ahp) ön arıtma prosesinin optimizasyonu." *Akdeniz Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*.

Gruber-Brunhumer, M., Jerney, J., Zohar, E., Nussbaumer, M., Hieger, C., Bochmann, G., Schagerl, M., Obbard, J., Fuchs, W. ve Drosch, B. 2015. "*Acutodesmus obliquus* as a benchmark strain for evaluating methane production from microalgae: influence of different storage and pretreatment methods on biogas yield", *Algal Research*, 12 230-238.

Guiry, M. D. (2012). "How Many Species of Algae Are There?", *Journal of Phycology*, 48(5), 1057–1063.

Gupta R., Lee Y.Y. 2010. Investigation of biomass degradation mechanism in pretreatment of switchgrass by aqueous ammonia and sodium hydroxide, *Bioresource Technology*, 101, 8185–8191.

- Gurung, S. 2004. "Effect of Azolla and Cyanobacteria (BGA) in the Rice Productivity", M.Sc. Dissertation Submitted to Central Department of Botany, T.U., Kathmandu, Nepal.
- Hariskos I., Posten C., Biorefinery of microalgae - opportunities and constraints for different production scenarios, *Biotechnol. J.*, 9 (6), 739-752, 2014.
- Hedge, D.M., Dwivedi, B.S., Sudhakara-Babu, S.N. 1999. Biofertilizers for cereal production in India- A review. *Indian J. Agric. Sci.*, 69 (2): 73- 83
- Heradia-Olea E., Perez – Carrillo E., Serna-Saldivar S.O. 2012. Effects of different acid hydrolyses on the conversion of sweet sorghum bagasse into C5 and C6 sugars and yeast inhibitors using response surface methodology. *Bioresource Technology*, 119, 216-223.
- Hilares, R. T., Dos Santos, J. C., Ahmed, M. A., Jeon, S. H., Da Silva, S. S. ve Han, J.-I. 2016. "Hydrodynamic cavitation-assisted alkaline pretreatment as a new approach for sugarcane bagasse biorefineries", *Bioresource Technology*, 214 609-614.
- Hoffman, G.G. und Teicher, K. 1957. Das Enzyme System Unserer Kultur Boden 7, *Proteçsan* 11. Zeitschrift Für Pflanzzone-Nahrung und Bodenkunde, 77 (122), Bond.
- Holm-Nielsen, J.B., Al Seadi, T., Oleskowicz-Popiel, P. 2009. "The future of anaerobic digestion and biogas utilization", *Bioresource Technology*, 100(22), 5478-5484.
- Ip, P. F., Chen, F. 2005. "Production of astaxanthin by the green microalga *Chlorella zofingiensis* in the dark", *Process Biochemistry*, 40, 733-738.
- Iskaleva A., Yimmou B.M., Gogate P.R., Horvath M., Horvath P.G., Csoka L. 2012. Cavitation assisted delignification of wheat straw: A review. *Ultrason Sonochem*, 19, 984–993.
- ISO/DIS. 1994. 11466. Soil quality-Extraction of trace metals soluble in aqua regia: ISO/Tc 190/SC3.
- ISO/DIS. 1995. 11047. Soil quality-determination of cadmium, chromium, cobalt, copper, lead, manganese, nickel and zinc flame and electrothermal atomic absorption spectrometric methods.
- Jackson, M.L. 1962. *Soil Chemical Analysis*. Prentice-Hall, inc. N.J.
- Jena, U., Das, K., Kastner, J. 2011. "Effect of operating conditions of thermochemical liquefaction on biocrude production from *Spirulina platensis*", *Bioresource Technology*, 102 (10), 6221-6229.
- Jiunn-Jyi, L., Yu-You, L., Noike, T. 1997. Influences of pH and moisture content on the methane production in high-solids sludge digestion. *Water Res.* 31, 1518–1524.
- Jones, Jr., J.B., Wolf, B., Mills, H.A. 1991. *Plant Analysis Handbook: A Practical Sampling, Preparation, Analysis and Interpretation Guide*. Micro-macro Publishing Inc. Athens, Georgia.
- Kacar, B., İnal, A. 2008. "Bitki Analizleri", Nobel Yayın Dağıtım, Ankara.
- Kaushik, B.D. 1990. "Cyanobacteria- some aspects related to their role as ameliorating agent of salt affected soils", In: *Perspectives in Phycology*. (ed.) VN Raja Rao, p. 404, Today and Tomorrow Publ., New Delhi.
- Kenney, J.F., Keeping, E.S. 1951. The distribution of the standard deviation, *Mathematics of Statistics, Pt. 2, 2nd ed.* Princeton, NJ: Van Nostrand, pp. 170-173, 1951.
- Keymer, P., Ruffell, I., Pratt, S., Lant, P. 2013. "High pressure thermal hydrolysis as pre-treatment to increase the methane yield during anaerobic digestion of microalgae", *Bioresource Technology* 131, 128-133.
- Khanal S.K. 2008. *Anaerobic Biotechnology for Bioenergy Production: Principles and Applications*. A John Wiley & Sons, Ltd. Publications, USA.
- Kinnunen, H.V., Koskinen, P.E.P., Rintala, J. 2014. Mesophilic and thermophilic anaerobic laboratory-scale digestion of *Nannochloropsis* microalga residues, *Bioresour. Technol.*, 155:314

- Klassen, V., Blifernez-Klassen, O., Hoekzema, Y., Mussnug, J. H. ve Kruse, O. 2015. "A novel one-stage cultivation/fermentation strategy for improved biogas production with microalgal biomass", *Journal of Biotechnology*, 215 44-51.
- Klaudiusz G., Alicja M. 2014. "Infrared wave analysis after hydrodynamic and acoustic cavitation as effective method of confirming sewage sludge destruction", *J of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 49, 1,101-107.
- Knuckey R.M., Brown M.R., Barrett S.M., Hallegraef G.M., Isolation of new nanoplanktonic diatom strains and their evaluation as diets for juvenile Pacific oysters (*Crassostrea gigas*), *Aquaculture*, 211 (1–4), 253-274, 2002.
- Kumar, V., Wagenet, R.J. 1984. Urease activity and kinetics of urea transformation in soils. *Soil Sci.* 137: 263-269.
- Lakaniemi, A.-M., Hulatt, C.J., Thomas, D.N., Tuovinen, O.H., Puhakka, J.A. 2011. "Biogenic hydrogen and methane production from *Chlorella vulgaris* and *Dunaliella tertiolecta* biomass", *Biotechnology for Biofuels*, 4, 34-34.
- Lee K, Chantrasakdakul P, Kim D, Kong M, Park KY. Ultrasound pretreatment for enhanced biogas production of waste algal biomass the 1st IWWG-ARB symposium. Hokkaido University, Japan; 18–21 march, 2013.
- Lee I., Han J.I. 2013. "The effects of waste-activated sludge pretreatment using hydrodynamic cavitation for methane production", *Ultrasonics Sonochemistry*, 20, 6. 1450-1455.
- Lee, I., Han, J.-I. 2015. "Simultaneous treatment (cell disruption and lipid extraction) of wet microalgae using hydrodynamic cavitation for enhancing the lipid yield", *Bioresource Technology*, 186 246-251.
- Lee, A. K., Lewis, D. M. ve Ashman, P. J. 2015. "Microalgal cell disruption by hydrodynamic cavitation for the production of biofuels", *Journal of Applied Phycology*, 27 (5), 1881-1889.
- Lee, K., Chantrasakdakul, P., Kim, D., Kong, M., Park, K.Y. 2014. "Ultrasound pretreatment of filamentous algal biomass for enhanced biogas production", *Waste Manag.*, 34(6), 1035-1040.
- Lesteur M., Bellon-Maurel V., Gonzalez C., Latrille E., Roger J.M., Junqua G., Steyer J.P. 2010. "Alternative methods for determining anaerobic biodegradability: A review". *Process Biochem.*45, 431–440.
- Li, C.L., Yang, H.L., Li, Y.J., Cheng, L.P., Zhang, M., Zhang, L., Wang, W. 2013. "Novel bioconversions of municipal effluent and CO₂ into protein riched *Chlorella vulgaris* biomass", *Bioresource Technology*, 132, 171-177.
- Li P., Song Y., Wang S., Tao Z., Yu S., Liu Y. 2015. "Enhanced decolorization of methyl orange using zero-valent copper nanoparticles under assistance of hydrodynamic cavitation", *Ultrasonics Sonochemistry*, 22, 132-138.
- Llabres-Luengo P., Mata-Alvarez J., 1987. Kinetic study of the anaerobic digestion of straw-pig manure mixtures. *Biomass*, 14, 129–142.
- Lide D.R. 2006. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, FL.
- Lindsay, W. L. 1979. *Chemical equilibria in soils*. New York: Wiley-Interscience.
- Low E.W., Chase H.A. 1999. "Reducing production of excess biomass during wastewater treatment", *Water Research*, 33, 5, 1119–1132.
- Lowry O.H., Rosebrough N.J., Fau A.L., Randall R.J. 1951. "Protein measurement with the Folin reagent", *J of Biological Chemistry*, 193, 265-275.
- Lu, F., Ji, J., Shao, L., He, P. 2013. "Bacterial bioaugmentation for improving methane and hydrogen production from microalgae", *Biotechnol Biofuels*, 6(1), 92.

- Mahdy, A., Mendez, L., Ballesteros, M., Gonzalez-Fernandez, C. 2014. "Enhanced methane production of *Chlorella vulgaris* and *Chlamydomonas reinhardtii* by hydrolytic enzymes addition", *Energy Conversion and Management* 85, 551-557.
- Mahdy, A., Mendez, L., Tomas-Pejo, E., del Mar Morales, M., Ballesteros, M., Gonzalez-Fernandez, C., 2015. Influence of enzymatic hydrolysis on the biochemical methane potential of *Chlorella vulgaris* and *Scenedesmus* sp. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 91(55), 1299-1305.
- Mahmoud M. S. ,2001. Green microalgae water extract as foliar feeding to wheat plants. *Pakistan Journal of Biological Sciences*, 4: 628-632.
- Mao T., Hong SY., Show KY., Tay JH., Lee DJ. 2004. "A comparison of ultrasound treatment on primary and secondary sludges", *Wat Sci Technol* 50, 9, 91–97.
- Marklein, A. R., Houlton, B. Z. 2011. Nitrogen inputs accelerate phosphorus cycling rates across a wide variety of terrestrial ecosystems.
- Martel, P., Gould, J.M. 1990. "Cellulose stability and delignification after alkaline hydrogen peroxide treatment of straw", *J of Applied Polymer Science*, 39, 707-714.
- Martins das Neves L.C., Converti A., Vessoni Penna T.C. 2009, *Biogas Production: New Trends for Alternative Energy Sources in Rural and Urban Zones. Chem Eng. Technol.* 32:8, 1147-1153.
- Mason, T. J. ve Peters, D. *Practical sonochemistry: Power ultrasound uses and applications*: Woodhead Publishing; 2002.
- Mendez, L., Mahdy, A., Timmers, R.A., Ballesteros, M., Gonzalez-Fernandez, C. 2013. "Enhancing methane production of *Chlorella vulgaris* via thermochemical pretreatments", *Bioresource Technology* 149, 136-141.
- Mendez, L., Mahdy, A., Ballesteros, M., Gonzalez-Fernandez, C. 2014a. "Methane production of thermally pretreated *Chlorella vulgaris* and *Scenedesmus* sp biomass at increasing biomass loads", *Applied Energy* 129, 238-242.
- Mendez, L., Mahdy, A., Demuez, M., Ballesteros, M., Gonzalez-Fernandez, C. 2014b. "Effect of high pressure thermal pretreatment on *Chlorella vulgaris* biomass: Organic matter solubilisation and biochemical methane potential", *Fuel* 117, 674-679.
- Miao X., Wu Q. 2004. High yield bio-oil production from fast pyrolysis by metabolic controlling of *Chlorella protothecoides*, *J. Biotechnol.*, 110 (1), 85-93, 2004.
- Michalska K., Ledakowicz S. 2014. "Alkaline hydrogen peroxide pretreatment of energy crops for biogas production", *Chemical Papers*, 68, 913-922.
- Michalska K., Miazek K., Krzystek L., Ledakowicz S. 2012. Influence of pretreatment with Fenton's reagent on biogas production and methane yield from lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 119, 72-78.
- Montusiewicz, A., Pasieczna-Patkowska, S., Lebiocka, M., Szaja, A. ve Szymańska-Chargot, M. 2017. "Hydrodynamic cavitation of brewery spent grain diluted by wastewater", *Chemical Engineering Journal*, 313 946-956.
- Moreno-Garciaa, L., K. Adjalléb, S. Barnabéb, G.S.V. Raghavana, 2017. Microalgae biomass production for a biorefinery system: Recent advances and the way towards sustainability, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 76, 493–506.
- Mähnert, P., Heiermann, M., Linke. 2005. Batch- and Semi-continuous Biogas Production from Different Grass Species". *Agricultural Engineering International: the CIGR Ejournal*. Manuscript EE 05 010. Vol. VII.
- Moreno-Pino M., De La Iglesia R., Valdivia N., Henríquezcastillo C., Galán A., Díez, B. and Trefault, N. 2016. Variation in coastal Antarctic microbial community composition at submesoscale: spatial distance or environmental filtering. *FEMS Microbiology Ecology*, 92(7), 1-13.

- Mussgnug, J.H., Klassen, V., Schluter, A., Kruse, O. 2010. "Microalgae as substrates for fermentative biogas production in a combined biorefinery concept", *Journal of Biotechnology*, 150(1), 51-56.
- Nakashima, K., Ebi, Y., Shibasaki-Kitakawa, N., Soyama, H., Yonemoto, T. 2016. "Hydrodynamic cavitation reactor for efficient pretreatment of lignocellulosic biomass", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55 (7), 1866-1871.
- Nannipieri, P. 1994. The potential use of soil enzymes as indicators of productivity, sustainability and pollution. In: Pankhurst, C.E., Doube, B.M., Gupta, V.V.S.R., Grace, P.R. (Eds.), *Soil Biota: Management and Sustainable Farming Systems*. CSIRO, Australia, p. 238–244.
- Naseby, D.C., Lynch J.M. 1997. "Rhizosphere Soil Enzymes As Indicators of Perturbation Caused by Enzyme Substrate Addition and Inoculation of a Genetically Modified Strain of *Pseudomonas Fluorescens* on Wheat Seed", *Soil Biology & Biochemistry* 29, 1353-1362.
- Ødegaard H. 2004. "Sludge minimization technologies-an overview", *Wat Sci Technol* 49, 10, 31–40.
- Olander LP, Vitousek PM. 2005. Short-term controls over inorganic phosphorus during soil and ecosystem development. *Soil Biol. Biochem.* 37: 651–659.
- Olsen, S.R., Cole, V., Watanabe, F.S. and Dean, L.A. 1954. Estimation of Available Phosphorus in Soils by Extraction with Sodium Bicarbonate U.S. Dept. of Agr. Cir. 939. Washington, D.C.
- Ometto, F., Quiroga, G., Pšenička, P., Whitton, R., Jefferson, B., Villa, R. 2014. Impacts of microalgae pre-treatments for improved anaerobic digestion: Thermal treatment, thermal hydrolysis, ultrasound and enzymatic hydrolysis. *Water Research*, 65, 350-361.
- Owen, W.F., Stuckey, D.C., Healy, J.B., Young, L.Y., Mccarty, P.L. 1979. "Bioassay for Monitoring Biochemical Methane Potential and Anaerobic Toxicity", *Water Research*, 13(6), 485-492.
- Ozonek, J. Application of hydrodynamic cavitation in environmental engineering: CRC Press; 2012.
- Park, K.Y., Kweon, J., Chantrasakdakul, P., Lee, K., Cha, H.Y. 2013. "Anaerobic digestion of microalgal biomass with ultrasonic disintegration", *International Biodeterioration & Biodegradation* 85, 598-602.
- Parkin, G., Owen, W.F. 1986. Fundamentals of anaerobic digestion of wastewater sludges." *J. Environ. Eng.*, 112 (5): 867-920.
- Passos, F., Ferrer, I. 2014. "Microalgae Conversion to Biogas: Thermal Pretreatment Contribution on Net Energy Production", *Environmental Science & Technology* 48(12), 7171-7178.
- Passos, F., Ferrer, I. 2015. "Influence of hydrothermal pretreatment on microalgal biomass anaerobic digestion and bioenergy production", *Water Research*, 68, 364-373.
- Passos, F., Solé, M., García, J., Ferrer, I. 2013a. "Biogas production from microalgae grown in wastewater: Effect of microwave pretreatment", *Applied Energy*, 108, 168-175.
- Passos, F., Garcia, J., Ferrer, I. 2013b. "Impact of low temperature pretreatment on the anaerobic digestion of microalgal biomass", *Bioresource Technology*, 138, 79-86.
- Passos, F., Astals, S., Ferrer, I. 2014a. "Anaerobic digestion of microalgal biomass after ultrasound pretreatment", *Waste Management* 34(11), 2098-2103.
- Passos, F., Uggetti, E., Carrère, H., Ferrer, I. 2014b. "Pretreatment of microalgae to improve biogas production: A review", *Bioresource Technology*, 172, 403–412.
- Passos S.R., Reis Junior F.B., Rumjanek N.G., Mendes I.C., Baptista M.J., Xavier, G.R. 2008. Atividade enzimática e perfil da comunidade bacteriana em solo submetido à solarização e biofumigação. *Pesquisa Agropecuária brasileira*. 43: 879-885.
- Patil P.N., Bote S.D., Gogate P.R. 2014. "Degradation of imidacloprid using combined advanced oxidation processes based on hydrodynamic cavitation", *Ultrasonics Sonochemistry*, 21, 5, 1770-1777.

- Petrl B.G., Watts R.J., Teel A.L, Huling S.G. and Bown R.A. 2011. Fundamentals of ISCO Using Hydrogen Peroxide. 1st Edition Chapter 2, R.L. Siegrist, M. Crimi, and T.J. Simpkin (ed.), In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation, ISBN 978-1-4419-7825-7. *Springer Science + Business Media, New York, NY*, 3:33-88.
- Perendeci NA., Gökgöl S., Orhon D. 2018. Impact of Alkaline H₂O₂ Pretreatment on Methane Generation Potential of Greenhouse Crop Waste under Anaerobic Conditions
- Pilanalı, N. 2001. "Tezek Bir Yakıt Değildir, O Toprak İçin Bir Kandır", *Hasad Dergisi*, 16 (190), 16–18.
- Porra, R.J., Thompson, W.A., Kreidemann, P.E. 1989. "Determination of accurate extinction coefficients and simultaneous equations for assaying chlorophylls a and b extracted with four different solvents: verification of the concentration of chlorophyll standards by atomic absorption spectroscopy", *Biochimica et Biophysica Acta*, 975, 384-394.
- Pöschl, M., Ward, S., Owende, P. 2010. Evaluation of energy efficiency of various biogas production and utilization pathways, *Applied Energy*, 87 (11): 3305-3321.
- Prajapati, S. K., Malik, A., Vijay, V. ve Sreekrishnan, T. 2015. "Enhanced methane production from algal biomass through short duration enzymatic pretreatment and codigestion with carbon rich waste", *RSC Advances*, 5 (82), 67175-67183.
- Prajapati, S.K., Kaushik, P., Malik, A., Vijay, V.K., 2013. Phycoremediation and biogaspotential of native algal isolates from soil and wastewater. *Bioresour. Technol.*135, 232–238
- Prasad, R.C., Prasad, B.N., 2003. "Blue Green Algal Inoculation for Rice Productivity and Soil Fertility in Nepal", *Journal of Nepal Biotechnology Association*. Vol. I. 17-20.
- Prasas, P.P. Pradhan, S. 2012. "Effect of blue-green algae on soil nitrogen", *African J. of Biotechnology*. 11(61): 12472-12474.
- Quinn JC, Hanif A, Sharvelle S, Bradley TH. 2014. Microalgae to biofuels: life cycle impacts of methane production of anaerobically digested lipid extracted algae. *Bioresour Technol.*, 171:31–43.
- Ramos-Suárez, J. L., Carreras, N. 2014. "Use of microalgae residues for biogas production", *Chemical Engineering Journal* 242, 86–95.
- Rabelo S.C., Filho R.M.and Costa A.C. 2008. A comparison between lime and alkaline hydrogen peroxide pretreatments of sugarcane bagasse for ethanol production. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 148, 45-58.
- Raposo F., Fernandez-Cegri V., De La Rubia M.A., Borja R., Beline F., Cavinato C., Demirer G., Fernandez B., Fdz-Polanco M., Frigon J.C., Ganesh R., Kaparaju P., Koubova J., Mendez R., Menin G., Peene A., Scherer P., Torrijos M., Uellendahl H., Wierinck I., Wilde De V. 2011. "Biochemical methane potential (BMP) of solid organic substrates: evaluation of anaerobic biodegradability using data from an international interlaboratory study", *J. Chemical Technology and Biotechnology*, 86(8), 1088–1098.
- Ras, M., Lardon, L., Bruno, S., Bernet, N., Steyer, J.P. 2011. "Experimental study on a coupled process of production and anaerobic digestion of *Chlorella vulgaris*", *Bioresource Technology*, 102(1), 200-206.
- Razzak S.A., Hossain M.M., Lucky R.A., Bassi A.S., de Lasa H. 2013. Integrated CO₂ capture, wastewater treatment and biofuel production by microalgae culturing—A review, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 27, 622-653.
- Redzwan G., Banks C. 2004. The use of a specific function to estimate maximum methane production in a batch-fed anaerobic reactor, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79, 1174–1178.
- Reichert P., Ruchti J., Simon W. 1998. Aquasim 2.0. Swiss Federal Institute for Environmental Science and Technology (EAWAG), CH-8600 Duebendorf, Switzerland.
- Rippka, R. 1988. Recognition and identification of cyanobacteria, *Methods in Enzymology*, 167, 28-67.
- Romero I., Ruiz E., Castro E., Moya M. 2010. "Acid hydrolysis of olive tree biomass", *Chemical Engineering Research and Design*, 88, 633-640.

- Rabelo SC., Carrere H., Maciel Filho R., Costa AC. 2011. "Production of bioethanol, methane and heat from sugarcane bagasse in a biorefinery concept", *Bioresource Technology*, 102, 7887-7895.
- Rulkens W. 2008. "Sewage sludge as a biomass resource for the production of energy: overview and assessment of the various options", *Energy & Fuels* 22, 1, 9–15.
- Richards, L.A. 1954. "Diagnosis and improvment of saline and alkali soils", U.S. Dept. Agr. Handbook 60.
- Rippka, R. 1988. "Recognition and identification of cyanobacteria", *Methods in Enzymology*, 167, 28-67.
- Saharan, V. K., Rizwani, M. A., Malani, A. A. ve Pandit, A. B. 2013. "Effect of geometry of hydrodynamically cavitating device on degradation of orange-G", *Ultrasonics Sonochemistry*, 20 (1), 345-353.
- Schwede, S., Rehman, Z.U., Gerber, M., Theiss, C., Span, R. 2013. "Effects of thermal pretreatment on anaerobic digestion of *Nannochloropsis salina* biomass", *Bioresource Technology*, 143, 505-511.
- Setyawan, M., Budiman, A. ve Mulyono, P. 2018. "Optimum Extraction of Algae-oil from Microalgae using Hydrodynamic Cavitation", *International Journal of Renewable Energy Research (IJRER)*, 8 (1), 451-458.
- Sezek-Tıraş, B. 2017. Sera atiklarından biyogaz üretim potansiyeline hidrodinamik kavitasyon destekli naoh ön arıtma ve enzimatik hidroliz proseslerinin etkilerinin belirlenmesi , Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi
- Sialve, B., Bernet, N., Bernard, O. 2009. "Anaerobic digestion of microalgae as a necessary step to make microalgal biodiesel sustainable", *Biotechnology Advances*, 27(4), 409-416.
- Siegert, I., Banks, C. 2005. The effect of volatile fatty acid additions on the anaerobic digestion of cellulose and glucose in batch reactors, *Process Biochem*, 40 (11), 3412-3418.
- Sonneveld, C., Straver, N. 1992. "Nutrient solutions for vegetables and flowers grown in water or substrate", Proefstation voor Tuinbouw onder Glas te Naaldwijk, The Netherland. Series: Voedingsoplossingen Glastuinbouw 8: 1-45.
- Spolaore P., Joannis-Cassan C., Duran E., Isambert A., Commercial applications of microalgae, *J. Biosci. Bioeng.*, 101 (2), 87-96, 2006.
- Steward, W.D.P. 1969. "Biological and ecological aspects of nitrogen fixation by free living microorganisms", *Proc. Royal Soc. London*, B. 172: 367-388.
- Steyer JP, Bouvier JC, Conte T, Gras P, Soubie P. 2002. Evaluation of a four year experience with a fully instrumented anaerobic digestion process. *Water Sci Technol.* 45(4-5):495-502.
- Sturm, B.S.M., Lamer, S.L. 2011. "An energy evaluation of coupling nutrient removal from wastewater with algal biomass production", *Applied Energy* 88(10), 3499-3506.
- Su Y., Du R., Gu H., Ca M., Wu Q., Su R., Qi W. and He Z. 2015. Fractional pretreatment of lignocellulose byalkaline hydrogen peroxide: Characterization of itsmajor components. *Food and Bioproducts Processing* 94: 322–330.
- 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., 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 Y. and Cheng J. 2002. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology*. 83(1), 1-11.
- Sun, R.C., Fang, J.M., Tomkinson J. 2000. "Delignification of rye straw using hydrogen peroxide", *Industrial Crops and Products*, 12, 71-83.
- Schwede, S., Rehman, Z.U., Gerber, M., Theiss, C., Span, R. 2013. Effects of thermal pretreatment on anaerobic digestion of *Nannochloropsis salina* biomass. *Bioresource Technology*, 143, 505-511.

Symons G.E., Buswell A.M. 1933. The methane fermentation of carbohydrates. Journal of American Chemical Society. 55, 2028–2036.

Tabatabai, M.A., Bremner, J.M. 1972. Assay of Urease Activity in Soils. American Journal of Soil Science Society, 41: 350-352.

T.C. Resmi Gazete, 10/10/2015, sayı: 29498. 2015. “Mekanik Ayırma, Biyokurutma ve Biyometanizasyon Tesisleri ile Fermente Ürün Yönetimi Tebliği.

T.C. Resmi Gazete, 23/02/2018, sayı: 30341. 2018. Tarımda kullanılan organik, mineral ve mikrobiyal kaynaklı gübrelerle dair yönetmelik.

Taştan, B.E., Duygu, E., Dönmez, G. 2012. Boron bioremoval by a newly isolated *Chlorella* sp. and its stimulation by growth stimulators, Water Research, 46 167–175.

Taştan, B.E., Duygu, E., Atakol, O., Dönmez, G. 2012. SO₂ and NO₂ tolerance of microalgae with the help of some growth stimulators, Energy Conversion and Management 64, 28–34.

Taştan, B.E., Duygu, E. İlbaş, M. Dönmez, G. 2013. “Utilization of LPG and gasoline engine exhaust emissions by microalgae”, Journal of Hazardous Materials, 246–247, 173-180.

Tartakovsky, Boris, Frédérique Matteau-Lebrun, Patrick J McGinn, Stephen JB O'Leary, and Serge R %J Algal Research Guiot. 2013. 'Methane production from the microalga *Scenedesmus* sp. AMDD in a continuous anaerobic reactor', 2: 394-400.

Tchobanoglous G., Theisen H. and Vigil S.A.. 1993. Integrated solid waste management: Engineering principles and management issues. McGraw Hill International editions, Civil Engineering series, McGraw Hill Inc., Singapore.

Tibbett, S.M. 2018. The Potential for ‘Next-Generation’, Microalgae-Based Feed Ingredients for Salmonid Aquaculture in Context of the Blue Revolution, DOI: 10.5772/intechopen.73551.

Travieso, L., Cañizares, R. O., Borja, R., Benítez, F., Domínguez, A. R., Dupeyrón, R., Valiente, V. 1999. Heavy Metal Removal by Microalgae, Bull. Environ. Contam. Toxicol. 62:144-151

Tyagi Kumar V, Lo Lien Shang. 2011. “Application of physic-chemical pretreatments methods to enhance the sludge disintegration and subsequent anaerobic digestion: an up to date reviews”, Rev. Environ. Sci Biotechnol. 10:215-242.

U.S. Salinity Laboratory Staff. 1954. Diagnosis and Improvement of Saline and Alkali Soils. U.S.D.A. Handbook 60, USA.

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.

Usher P.K., Ross A., Camargo-Valero MA, Tomlin AS., Gale WF. 2014. An overview of the potential environmental impacts of largescale microalgae cultivation”, *Biofuels*, 5:3, 331-349, , 2014.

Usta, S. 1995. Toprak Kimyası, Ankara Üniv. Ziraat Fak. Ders Kitabı, Ankara.

Van Lier J.B., Tilche A., Ahring B.K., Macarie H., Moletta R., Dohanyos M., Hulshoff Pol L.W., Lens P., Verstraete W. 2001. “New Perspectives in Anaerobic Digestion”, Wat. Sci. Technol., 43, 1, 1–18.

Varel, V.H., Chen, T.H., Hashimoto, A.G. 1988. Thermophilic and mesophilic methane production from anaerobic degradation of the cyanobacterium *Spirulina maxima*, Resources, Conservation and Recycling, 1 (1), 19-26.

Venkataraman, G. S. 1969. The cultivation of algae. ICAR, New Delhi.

- Wang, L.A., Min, M., Li, Y.C., Chen, P., Chen, Y.F., Liu, Y.H., Wang, Y.K., Ruan, R. 2010. Cultivation of Green Algae *Chlorella* sp in Different Wastewaters from Municipal Wastewater Treatment Plant, *Applied Biochemistry and Biotechnology* 162 (4): 1174-1186.
- Wu L., Arakane M., Ike M., Wada M., Takai T., Gau M., Tokuyasu K. 2011. Low temperature alkali pretreatment for improving enzymatic digestibility of sweet sorghum bagasse for ethanol production, *Bioresour Technol.*, 102, 4793-4799.
- Wu H, Miao X. *Bioresour Technol.* 2014 Biodiesel quality and biochemical changes of microalgae *Chlorella pyrenoidosa* and *Scenedesmus obliquus* in response to nitrate levels, *Bioresour Technol.*, 170:421-427.
- Xiao, C., Liao, Q., Fu, Q., Huang, Y., Chen, H., Zhang, H., Xia, A., Zhu, X., Reungsang, A. ve Liu, Z. 2019. A solar-driven continuous hydrothermal pretreatment system for biomethane production from microalgae biomass, *Applied Energy*, 236 1011-1018.
- Yamashita Y., Shono M., Sasaki C., Nakamura Y. 2010. Alkaline peroxide pretreatment for efficient enzymatic saccharification of bamboo, *Carbohydrate Polymers*, 79, 914-920.
- Yeh KL., Chang JS., Chen WM. 2010. Effect of light supply and carbon source on cell growth and cellular composition of a newly isolated microalga *Chlorella vulgaris* ESP-31, *Eng. Life Sci.*, 10 (3), 201-208.
- Yu J., Zhang L., He J., Liu Z., Yu Z. 2009. Combinations of mild physical or chemical pretreatment with biological pretreatment for enzymatic hydrolysis of rice hull, *Bioresource Technology*, 100, 903-908.
- Zhao B., Ma, J., Zhao Q., Laurens L, Jarvis E, Chen, S., Frar C. 2014. Efficient anaerobic digestion of whole microalgae and lipid-extracted microalgae residues for methane energy production. *Bioresour Technol* 2014;161:423–30.
- Walters W.A., Caporaso J.G., Lauber C.L., Berg-Lyons D., Fierer, N. and Knight, R. 2011. Primer Prospector: *de novo* design and taxonomic analysis of barcoded polymerase chain reaction primers. *Bioinformatics*, 27 (8): 1159–1161.
- Zamalloa, C., Boon, N., Verstraete, W. 2012. Anaerobic digestibility of *Scenedesmus obliquus* and *Phaeodactylum tricornutum* under mesophilic and thermophilic conditions, *Appl. Energy*, 92: 733
- Zantua, M. I., L. C. Dumenil, J. M. Bremner, 1977. in: Terman, G.L., Volatilization losses of nitrogen as ammonia from surfaceapplied fertilizers, organic amendments, and crop residues. *Advances in Agron.*, 31: 189-222.
- 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.
- Zhen, G., Lu, X., Kobayashi, T., Kumar, G., Xu, K. 2016. Anaerobic co-digestion on improving methane production from mixed microalgae (*Scenedesmus* sp., *Chlorella* sp.) and food waste: Kinetic modeling and synergistic impact evaluation. *Chem. Eng. J.* 299, 332–341
- Zupanc M., Kosjek T., Petkovšek M., Dular M., Kompare B., Širo B., Stražar M., Heath E. 2014. "Shear-induced hydrodynamic cavitation as a tool for pharmaceutical micropollutants removal from urban wastewater", *Ultrasonics Sonochemistry*, 21 (3): 1213-1221.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Dr. Öğr. Üyesi VEDAT YILMAZ
Proje No:	115Y334
Proje Başlığı:	Ülkemiz Su ve Topraklarından İzole Edilen Mikroalgelere Üç Farklı Ön Arıtım Yöntemi Uygulanarak Biyogaz Üretim Potansiyelinin ve Elde Edilecek Digestatın Tarımsal Kullanım Potansiyelinin Araştırılması
Proje Türü:	Uluslararası
Proje Süresi:	36
Araştırmacılar:	NURİYE ALTINAY PERENDECI, BURCU ERTİT TAŞTAN, AYTEN NAMLI
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	ARTVİN ÇORUH Ü.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	15/12/2015 - 15/12/2018
Onaylanan Bütçe:	550461.0
Harcanan Bütçe:	466634.6
Öz:	115Y334 numaralı projede mikrolaglere farklı ön arıtma prosesi ile metan üretimi ve kombine gübre verimi etkisi araştırılmıştır. Bu kapsamda Ülkemiz farklı kaynaklarından izole edilen 21 farklı tür çeşitleri uygun besiyerinde spesifik büyüme hızlarına bakılarak İzolat-1, İzolat-5 (tanımlanmamış), Anabaena variabilis, Chlorella sp., ve Phormidium animale isimli beş tür belirlenmiştir. Tanımlanmamış iki tür moleküler analizlerle, Desertifilum tharense ve Uncultured Chlorophyta olarak tanımlanmıştır. Biyokimyasal Metan Potansiyeli (BMP) deneyleri ile bu beş türün metan üretim değerleri sırasıyla 401, 320, 324, 290 ve 366 mL CH₄/g UKM olarak bulunmuştur. Mikroalg üretimi için BMP değeri ve biyokütle üretim miktarı dikkate alınarak ve ayrıca literatür çalışmaları da değerlendirildiğinde Desertifilum tharense'nin ön arıtma deneylerinde kullanılmasına karar verilmiştir. Proje kapsamında mikroalg uygulanan ön arıtma prosesleri alkali H₂O₂ (AHP), yüksek basınç ve sıcaklık (YBS) ile NaOH destekli hidrodinamik kavitasyon (HK) arıtma prosesleridir. Her üç ön arıtmaya ait bağımsız değişkenler ve aralıkları belirlendikten sonra Design Expert® yazılımına Merkezi Kompozit Tasarım metoduna göre deney dizaynları yaptırılmış ve ortaya çıkan bağımsız değişken kombinasyonlarına göre farklı koşullarda ön arıtmalar mikroalg uygulanmıştır. Uygulanan ön arıtma proseslerinin etkinlikleri ön arıtma sonrası çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı, lipit değişimi ve metan potansiyelinin ölçülmesi ile değerlendirilerek optimum şartlar belirlenmiştir. Mikroalg numunesine uygulanan AHP, YBS, ve HK ön arıtma sonrası metan üretim potansiyelleri sırasıyla 313, 262, ve 290,6 mL CH₄/g UKM olarak bulunmuştur. Arıtma uğramamış mikroalg göre bu değerler karşılaştırıldığında ise AHP ve HK ön arıtmaları için sırasıyla %9 ve %17 artış, YBS ön arıtımında ise %11,5 azalma olduğu hesaplanmıştır. Hem daha ekonomik hem de daha uygulanabilir olacağı AHP ön arıtımı seçilmiştir. 100°C reaksiyon sıcaklığı, %0 H₂O₂ konsantrasyonu ve 1 saat reaksiyon süresi olan AHP ön arıtma koşullarında muamele edilen mikroalg sürekli reaktörde biyogaz üretim potansiyeli izlenmiştir. Ham ve AHP ile ön arıtma ile muamele edilmiş Desertifilum tharense numunesi 20 gün alıkonma süresi olan sürekli sistemde biyogaz üretimi profil ortaya konulmuştur. İzlenen analiz parametreleri (pH, çKOİ, uçucu organik kompozisyonu, metan yüzdesi) açısından ön arıtmalı sonuçların ham numuneye göre çok daha çabuk kararlılık gösterdiği anlaşılmıştır. Elde edilen metan üretim potansiyeli ham be ön arıtmalı numuneler için sırasıyla 37 ve 35,1 mLCH₄/gUKM değerleri literatüre göre düşük seviyelerde kalmıştır. Digestatların organik madde, azot içerikleri Yönetmelik sınır değerlerine uygun bulunmuş, ağır metal içeriklerinde kurşun hariç Yönetmelikte belirtilen sınır değerlerin altındadır. Digestat uygulanmış toprakların fosfor içerikleri bitkiler için yeterli miktarın oldukça altında olmasına karşın digestatların dap ile birlikte uygulamaları toprağın fosfor kapsamını artırmıştır. Buğday bitkisinin hasadından sonra belirlenen bitki boy ölçümleri genel olarak Digestat uygulamalarında kontrole ve tek başına DAP uygulamalarına oranla daha yüksek olarak belirlenmiştir. En yüksek buğday boyu 0.02g/kg HK+DAP uygulamasında belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler:	Biyogaz, Bitki gelişimi, Mikroalg, Modelleme, Ön arıtım, Proses optimizasyonu, Yenilenebilir Enerji
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır

TÜBİTAK