T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALGLERİN BİYOETANOL ÜRETİMİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ

BENAN İNAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
BİYOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI
BİYOMÜHENDİSLİK PROGRAMI

DANIŞMAN
YRD. DOÇ. DR. DİDEM ÖZÇİMEN

İSTANBUL, 2014

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALGLERİN BİYOETANOL ÜRETİMİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ

Benan İNAN tarafından hazırlanan tez çalışması 23.07.2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyomühendislik Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Didem ÖZÇİMEN

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Yrd. Doç. Dr. Didem ÖZÇİMEN

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Mustafa Cemek

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Mehmet Sinan BİLGİLİ

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün 2014-07-04-YL02 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında atık olarak değerlendirilen makroalglerin biyoyakıt üretimindeki potansiyeli araştırılmıştır. Farklı ön muamele koşulları altında makroalglerden biyoetanol üretimi gerçekleştirilmiş ve çeşitli parametrelerin biyoetanol verimine etkisi incelenmiştir.

Lisans ve lisansüstü hayatım boyunca bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşıp yol gösteren, akademik alanda ilerlemem için bana her zaman destek veren değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Didem ÖZÇİMEN'e,

Tez çalışmalarım sürecinde çalışmalarıma yardımcı olan ve tezime yaptıkları katkılardan dolayı Biyomühendis Pelin YILMAZ ve Biyomühendis Anıl Tevfik KOÇER'e,

Bana her zaman destek veren ve yanımda olan tüm arkadaşlarıma,

Her zaman maddi ve manevi destek veren, bana yol gösteren aileme teşekkür ederim.

Temmuz, 2014

Benan İNAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ....viii

KISALTMA LİSTESİ....ix

ŞEKİL LİSTESİ.... x

ÇİZELGE LİSTESİ....xii

ÖZET....xiii

ABSTRACT....xv

BÖLÜM 1

GİRİŞ.... 1

1.1 Literatür Özeti.... 1
1.1.1 Alg Türleri.... 4
1.1.2 Biyoetanol Hammaddesi Olarak Algler.... 5
1.2 Tezin Amacı.... 6
1.3 Orijinal Katkı.... 7

BÖLÜM 2

BİYOETANOL.... 8

2.1 Birinci Nesil Biyoetanol Hammaddeleri.... 10
2.2 İkinci Nesil Biyoetanol Hammaddeleri.... 11
2.2.1 Selüloz.... 11
2.2.2 Hemiselüloz.... 12
2.2.3 Lignin.... 13
2.3 Biyokütleye Uygulanan Ön Muameleler.... 15
2.3.1 Fiziksel Ön Muameleler.... 15
2.3.1.1 Mekanik Parçalama Ön Muamelesi.... 15
2.3.1.2 Piroliz Ön Muamelesi.... 15
2.3.1.3 Mikrodalga Ön Muamelesi.... 16
2.3.2 Fizikokimyasal Ön Muameleler.... 16
2.3.2.1 Buhar Patlama Ön Muamelesi.... 16

2.3.2.2 Sıcak Su Ön Muamelesi 16
2.3.2.3 Amonyak Fiber Patlaması (AFEX) Ön Muamelesi 17
2.3.2.4 CO_2 Patlaması Ön Muamelesi 17
2.3.2.5 Islak Oksidizasyon Ön Muamelesi 17
2.3.3 Kimyasal Ön Muameleler 17
2.3.3.1 Asit Ön Muamelesi 18
2.3.3.2 Alkali Ön Muamelesi 18
2.3.3.3 Organosolv Ön Muamelesi 18
2.3.4 Biyolojik Ön Muameleler 19
2.3.4.1 Enzimatik Hidroliz 19
2.4 Fermantasyon 20
2.4.1 Hidroliz ile Fermantasyonun Ayrı Aşamalarda Gerçekleştirildiği Prosesler (SHF) 21
2.4.2 Eşzamanlı Sakkarifikasyon ve Fermantasyon Prosesi (SSF) 21
2.4.3 Eş Zamanlı Sakkarifikasyon ve Yardımcı Fermantasyon Prosesleri (SSCF) & Ayrı Aşamalarda Gerçekleştirilen Hidroliz ve Yardımcı Fermantasyon Prosesleri (SHCF) 22
2.5 Saflaştırma ve Distilasyon 23
2.6 Dünyada ve Türkiye'de Biyoetanol Üretimi 23
2.7 Alglerden Biyoetanol Üretimi Üzerine Yapılan Çalışmalar 29

BÖLÜM 3

DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA 32

3.1 Deneysel Çalışmada Kullanılan Hammaddeler 32
3.1.1 Makroalg 32
3.1.2 Kimyasal Maddeler 33
3.1.3 Kullanılan Cihazlar 33
3.2 Deneysel Prosedür 34
3.2.1 Biyoetanol üretim prosesi aşamaları 34
3.2.2 Fermantasyon Öncesi Makroalglere Uygulanan Ön Muamele İşlemleri 35
3.2.2.1 Asit ile Ön Muamele 35
3.2.2.2 Alkali ile Ön Muamele 36
3.2.3 Fermantasyon 36
3.2.2. Makroalgin İçeriğindeki Şeker Miktarının Belirlenmesi 37
3.2.3. Biyoetanol Konsantrasyonunun Belirlenmesi 39
3.3. Farklı Ön Muamelelerin Biyoetanol Verimine Etkisi 40
3.3.2. Asit Ön Muamelelerin Derişiminin Biyoetanol Verimine Etkisi 40
3.3.3. Alkali Ön Muamelelerin Derişiminin Biyoetanol Verimine Etkisi . 43
3.4. Farklı Ön Muamele Sürelerinde Asit ve Alkali Ön Muamelelerin Biyoetanol Verimine Etkisi 47
3.5. Farklı Sıcaklıklarda Asit ve Alkali Ön Muamelelerin Biyoetanol Verimine Etkisi 49
3.6. Farklı Kimyasallar ile Yapılan Ön Muamelelerin Karşılaştırılması 51
3.7. Asit ve Alkali Ön Muamelelerin Makroalgin Yapısında Yaptığı Bozulmalar 52

BÖLÜM 4

SONUÇ VE ÖNERİLER 55
KAYNAKLAR 58
ÖZGEÇMİŞ 66

SİMGE LİSTESİ

°C	Santigrat derece
g	Gram
l	Litre
N	Normalite
w/v	Ağırlık/Hacim

KISALTMA LİSTESİ

AB	Avrupa Birliği
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
FAO	Food and Agriculture Organization
mA	Mutlak alkol (%100'lük alkol)
ÖTV	Özel tüketim vergisi
SHF	Separate Hydrolysis and Fermentation
SSF	Simultaneous Saccharification and Fermentation
SSCF	Simultaneous Saccharification and Co-Fermentation
SHCF	Separate Hydrolysis and Co-Fermentation
UV	Ultraviyole

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1. 1 Havuz tipi alg üretim sistemleri [5], [6] 2
Şekil 1. 2 Alg büyütme işleminde kullanılan çeşitli fotobiyoreaktörler [6] 3
Şekil 2. 1 Tek selüloz birimi [38] 11
Şekil 2. 2 Mikrofibrillerin (fiberlerin) oluşumu [38] 12
Şekil 2. 3 Hemiselülozun yapısının şematik gösterimi [38] 13
Şekil 2. 4 Lignini oluşturan monomerik birimler 13
Şekil 2. 5 Selülozik komponentlerin konumu [36] 14
Şekil 2. 6 Ön muamele öncesi ve sonrası lignoselülozik bileşenlerin şematik gösterimi [37] 14
Şekil 2. 7 Kristalin selüloz yapının enzimler tarafından parçalanması [38] 20
Şekil 2. 8 Türkiye'de etanol üretiminin yapıldığı iller [60] 24
Şekil 2. 9 Ülkelerin 2007-2011 yılları arasında gerçekleştirdiği biyoyakıt üretim miktarları [61] 26
Şekil 2. 10 2022 yılı için dünyada etanol üretimi ve kullanımının dağılım senaryosu [67] 28
Şekil 2. 11 2022 yılında dünyada etanol üretimi ve kullanımının bölgesel dağılımı [67] 29
Şekil 3. 1 Marmara Denizi kıyılarından toplanmış *Ulva lactuca* makroalgleri 33
Şekil 3. 2 *Ulva Lactuca'*dan biyoetanol üretim sürecinde uygulanan işlemler 34
Şekil 3. 3 a) Etüvde kurutulmaya bırakılan makroalgler, b) kurutulma sonrası makroalglerin görüntüsü, c) biyoetanol üretimi için hazırlanan makroalglerin saklanması 35
Şekil 3. 4 İnkübatörde fermante edilen makroalgler 37
Şekil 3. 5 Karbonhidrat analizi için farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış örnekler 38
Şekil 3. 6 Toplam karbonhidrat analizinde kullanılan PG Instrument T60 model UV spektrofotometre 38
Şekil 3. 7 Etanol miktarının belirlenmesinde kullanılan gaz kromatografi cihazı 39
Şekil 3. 8 24 ve 48. saatlerde asit ön muamelesi sonrasında alınan etanol verimleri 42
Şekil 3. 9 24 ve 48. saatlerde alkali ön muamelesi sonrasında alınan etanol verimleri 45
Şekil 3. 10 Muamele süresinin biyoetanol verimine etkisi (1 N ve 5 N H_2SO_4, 120 °C) 47

Şekil 3. 11 Muamele süresinin biyoetanol verimine etkisi (%0.75 ve %2 (w/v) KOH, 100°C) 49
Şekil 3. 12 Farklı sıcaklıklarda yapılan ön muamelelerin biyoetanol verimine etkisi (1 N ve 5 N H_2SO_4, 60 dk)..... 50
Şekil 3. 13 Farklı sıcaklıklarda yapılan ön muamelelerin biyoetanol verimine etkisi (%0.75 ve %1.5 (w/v) KOH, 60 dk)..... 51
Şekil 3. 14 Farklı kimyasallar ile yapılan ön muamelelerin etanol verimine olan etkisinin karşılaştırılması (100°C, 60 dk) 52
Şekil 3. 15 Asit muamele öncesi (a) ve (b) makroalgin 15 dk muamele süresi, c) makroalgin 30 dk muamele süresi d) makroalgin 60 dk muamele süresi sonrası mikroskop altındaki görüntüleri 53
Şekil 3. 16 Alkali muamele öncesi (a) ve (b) makroalgin 15 dk muamele süresi, c) makroalgin 30 dk muamele süresi d) makroalgin 60 dk muamele süresi sonrası mikroskop altındaki görüntüleri 53

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1. 1 Alglerin çeşitli uygulama alanları [11] 4
Çizelge 2. 1 Biyoetanol üretim yöntemlerinin karşılaştırılması [55] 23
Çizelge 2. 2 Biyoetanol sektörünün ülkeler için karşılaştırılması [59] 25
Çizelge 2. 3 2011 yılı için Türkiye biyoetanol üretim miktarları [60] 25
Çizelge 2. 4 Ülkelerin 2013 yılı biyoetanol üretim miktarları (milyon litre) [66] 28
Çizelge 2. 5 Alglerden etanol üretimi üzerine gerçekleştirilen literatür çalışmaları .. 29
Çizelge 3. 1 Standart glikoz konsantrasyon değerleri 38
Çizelge 3. 2 Farklı konsantrasyonlarda asit muamelelerinin *24 saat* sonunda elde edilen biyoetanol verimine olan etkisinin sonuçları 41
Çizelge 3. 3 Farklı konsantrasyonlarda asit muamelelerinin *48 saat* sonunda elde edilen biyoetanol verimine olan etkisinin sonuçları 42
Çizelge 3. 4 Farklı konsantrasyonlarda alkali çözeltilerinin muamelelerinin *24 saat* sonunda elde edilen biyoetanol verimine olan etkisinin sonuçları 44
Çizelge 3. 5 Farklı konsantrasyonlarda alkali çözeltilerinin muamelelerinin *48 saat* sonunda elde edilen biyoetanol verimine olan etkisinin sonuçları 45
Çizelge 3. 6 Asit ve alkali muamele sonrası alg biyokütlesinin partikül boyutunda meydana gelen değişimler 54

ÖZET

ALGLERİN BİYOETANOL ÜRETİMİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ

Benan İNAN

Biyomühendislik Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Didem ÖZÇİMEN

Günümüzde artan enerji talebinin karşılanmasında yaşanan sıkıntılar, küresel ısınma ve diğer yakıt kaynaklı çevresel sıkıntıları bertaraf etmek için yürürlüğe giren kanunlar ve imzalanan protokoller ülkeleri biyoyakıt üretimi ve kullanımına yönlendirmektedir. Benzinin alternatifi olan biyoetanol çeşitli biyokütle kaynaklarından mikroorganizmalar varlığında fermantasyon yoluyla elde edilmekte olup, biyoyakıt olarak kullanılmasının yanı sıra tıp, kimya ve farmasötik alanlarda da sıklıkla kullanılan değerli bir üründür. Buğday, mısır ve şeker pancarı gibi birinci nesil biyoetanol hammaddelerinin gıda kaynağı olarak da kullanılması sebebiyle, son yıllarda biyoetanol üretiminde özellikle ikinci nesil biyoetanol hammaddesi olarak kabul edilen lignoselülozik maddelerin kullanılması ön plana çıkmaktadır. Ancak lignoselülozik maddelerin ön işlemlerinin zorluğu ve artan maliyet, ön işlemler üzerinde yeni teknolojilerin geliştirilmesi üzerine çalışmalar yapılmasına ve ön işlemleri kolay ve maliyeti ucuz olan hammadde arayışlarına neden olmuştur. Biyodizel üretiminde üçüncü nesil hammadde olarak oldukça popüler hale gelen algal biyokütlelerin yapılarındaki nişasta ve selülozik yapılar ile biyoetanol üretimi için de önemli bir potansiyele sahip olduğu görülmüştür.

Bu tez çalışmasında Marmara Denizi'nin sahil kenarlarında biriken makroalgler toplanarak biyoetanol üretiminde değerlendirilmiş ve fermantasyon öncesi yapılacak ön muamele tipi (asit veya alkali), ön muamelelerde kullanılan maddelerin konsantrasyonları, ön muamele sıcaklığı, ön muamele süresi ve fermantasyon süresinin

biyoetanol verimine olan etkileri araştırılmıştır. İki farklı kimyasal ön muamele gerçekleştirilerek karşılaştırmalar yapılmış, uygulanan ön muamelelerin biyokütlenin yapısında yol açtığı deformasyonlar incelenmiştir. Yapılan çalışmada en yüksek biyoetanol verim değerleri, asit ön muamelesi için makroalgin 2 N H_2SO_4 asit ile 60 dakika boyunca 100 °C'de muamelesi koşulunda %24.48, alkali ön muamelesinde ise %0.75 (w/v) KOH ile 60 dakika boyunca 100°C'de muamelesi koşulunda %11.47 olarak elde edilmiştir. Bu tez çalışmasıyla, ülkemizde atık olarak düşünülen ve değerlendirilemeyen, karbonhidrat içeriğince zengin makroalglerin biyoetanol üretiminde kullanılabilir bir kaynak olduğu gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyoetanol, makroalgler, fermantasyon, biyoyakıt, biyokütle

ABSTRACT

UTILIZATION OF ALGAE FOR BIOETHANOL PRODUCTION

Benan İNAN

Department of Bioengineering

MSc. Thesis

Adviser: Assist. Prof. Dr. Didem ÖZÇİMEN

In today, countries must to produce and use biofuels due to the increasing energy demand, some enacted laws and signed protocols for eliminating environmental problems and global warming. Bioethanol, an alternative for gasoline is obtained via fermentation of various biomass resources in the presence of microorganisms. Besides using as a biofuel, bioethanol is also a valuable product for usage in medicine, chemistry and pharmaceutical areas. Because of common use first generation bioethanol feedstocks such as wheat, corn and sugar beet as a food supply, especially usage of lignocellulosic materials which are considered as a second generation bioethanol feedstock gets attention for bioethanol production. However, difficulties in pre-treatment process of lignocellulosic materials and high production cost cause in researches of new technologies on pre-treatment methods and low cost feedstock. Algal biomass, which is very popular in biodiesel production as a third generation feedstock, has an important potential for also bioethanol production because of their high amounts of cellulose and starch.

In this study macroalgae in coastal regions of Marmara Sea were collected and utilized for bioethanol production and effects of the pre-treatment type (acid or alkaline), concentration of treatment chemicals, pre-treatment temperature, pre-treatment and fermentation time on bioethanol yields were investigated. Comparisons were made for performing two different chemical pre-treatment, and deformations of algal structure were investigated. Highest bioethanol yields for acid and alkaline pre-treatments were

obtained as 24.48% and 11.47%, under condition of 2 N H_2SO_4 and 0.75% (w/v) KOH concentrations, pre-treatment temperature of 100 °C, 60 minutes of pre-treatment time, respectively. This thesis study have shown that macroalgae, which have high carbohydrate content, can be effectively used for bioethanol production.

Keywords: Bioethanol, macroalgae, fermentation, biofuel, biomass

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Mısır, şeker pancarı ve kolza gibi gıda hammaddelerinden üretilen biyoyakıtlar birinci nesil biyoyakıtlardır. Biyoyakıt üretiminde birinci nesil hammaddelerin kullanımı tüm dünyada hem gıda fiyatlarında artışa hem de tarımsal alanların hangi amaçla değerlendirileceği konusunda çeşitli tartışmalara yol açmıştır. Birinci nesil hammaddelerin kullanımının getirdiği bu sorunlar biyoyakıt üretiminde ikinci nesil hammaddeler olarak adlandırılan atık ya da orman artıkları gibi lignoselülozik materyallerin değerlendirilmesi ile kısmen çözümlenmiştir. İkinci nesil hammaddelerin, gıda kaynağı olarak kullanılmaması ve alan ihtiyaçlarının birinci nesil hammaddelerden daha az olmasından dolayı avantajları bulunmaktadır. Ancak atıkların toplanması ve saflaştırılması, lignoselülozik maddelerin de biyoyakıt üretimi öncesinde çeşitli kompleks ön işlemlere ihtiyaç duyması sektörü yeni hammadde arayışlarına yöneltmiştir. Üçüncü nesil biyoyakıt hammaddesi olan algler sahip oldukları özellikleri ile birinci ve ikinci nesil hammaddelere karşı gözle görülür bir üstünlük sağlamaktadır [1], [2], [3].

Algler klorofil içeren basit organizmalardır. Yeryüzünde fotosentez için ışığı kullanabileceği her yerde bulunabilirler. Algler ototrofik veya heterotrofik olarak yaşayabilirler. Ototrofik olan algler gün ışığından faydalanarak atmosferdeki karbondioksiti karbonhidrat gibi besin maddelerine dönüştürürler. Heterotrofik olan algler ise organik karbon kaynaklarından faydalanarak gelişimlerini sürdürürler [4]. Algler tuzlu sular, tatlı sular, göller, çöller, marjinal alanlar vb. her yerde ve her mevsim

yetişebilirler. Genellikle havuz tipi açık sistemler ile kapalı fotobiyoreaktörler alglerin yetiştirilmesinde kullanılmaktadır. Endüstride en çok kullanılan yetiştirme sistemi açık havuzlardır. Açık havuzların yatırım ve işletme maliyetlerinin düşük olması, sistemi endüstride tercih edilebilir konuma getirmiştir. Ancak üretim koşullarının kontrolünün zorluğu ve kontaminasyon riski sistemin dezavantajları olarak ortaya çıkmaktadır. Havuzlar büyük ölçekli üretimlerde kullanılan en ucuz sistemlerden biridir (Şekil 1.1). Enerji ihtiyaçları düşük olmakla beraber temizlenmesi de kolaylıkla yapılabilmektedir. Bir diğer sistem olan açık tanklar ise benzer şekilde düşük maliyete ve işletim kolaylığına sahip olmasına karşın, ışık yoğunluğu, sıcaklık, pH ve çözünmüş oksijen konsantrasyonu gibi parametreler bu sistemde kolaylıkla kontrol edilememektedir. Açık sistemlerde en çok üretilen algler *Spirulina, Chlorella, Dunaliella* cinsi alglerdir [5].



Şekil 1. 1 Havuz tipi alg üretim sistemleri [5], [6]

Açık sistemlere kıyasla fotobiyoreaktörler daha yüksek fotosentetik etkinliğe sahiptirler. Bu sayede bu reaktörlerde yüksek biyokütle verimi alınabilmektedir. Açık havuzlara göre daha fazla maliyeti olmasına karşın spesifik algal üretimler için fotobiyoreaktörler tercih edilmektedir. Fotobiyoreaktörlerde kontaminasyon riski düşüktür, ışık, sıcaklık, pH, CO_2 konsantrasyonu gibi parametreler açısından daha kontrollü bir üretim ortamı sağlanabilmektedir. Kapalı sistemler olduğu için evaporasyon gerçekleşmez ve özel biyokimyasal maddelerin üretimine olanak sağlar. Birçok fotobiyoreaktör çeşidi olmakla birlikte en yaygın olan sistemler dikey tübüler kolonlar, düz plaka tipi fotobiyoreaktörler ve yatay tübüler fotobiyoreaktörlerdir [7]. Düz-plaka fotobiyoreaktörler güneş ışığından maksimum şekilde yararlanmak için saydam malzemelerden yapılan ince ancak geniş yer kaplayan sistemlerdir. Çözünmüş oksijen konsantrasyonu yatay tübüler fotobiyoreaktörlerle kıyaslandığında daha

düşüktür. Tübüler fotobiyoreaktörler ise geniş aydınlanma yüzeyleri ile pek çok kültürün üretimi için oldukça uygundur. Buna karşın önemli kısıtlamalardan biri zayıf kütle transferidir. Cam ya da plastikten yapılan bu fotobiyoreaktörler yatay, dikey, konik, eğimli vb. şekillerde tasarlanabilmektedir. Dikey-kolon fotobiyoreaktörler düşük maliyetli, kurulumu kolay, kompakt sistemlerdir. Büyük ölçekli alg kültürlenmesi için potansiyeli oldukça yüksek olan bir reaktör çeşididir [6], [8].



Şekil 1. 2 Alg büyütme işleminde kullanılan çeşitli fotobiyoreaktörler [6]

Alglerin pek çok kullanım alanı bulunmaktadır. Gübre, enerji, hayvan yemi, farmasötik, kozmetik ve gıda alanlarında çeşitli değerli ürünlerin üretimi için hammadde olarak kullanılabilirler [9], [10]. Çizelge 1.1'de alglerin çeşitli kullanım alanları verilmiştir [11]. Algler fotosentez aracılığı ile de karbondioksiti tüketerek sera gazı etkilerini önemli ölçüde azaltmaktadırlar [12]. Genel olarak algler morfolojileri ve boyutlarına dayanarak mikroalgler ve makroalgler olmak üzere iki ana gruba ayrılmaktadırlar [13]. Mikroalgler mikroskopik fotosentetik organizmalar iken yosun olarak da bilinen makroalgler yaprak ve kök gibi yapıları oluşturan çoklu hücrelerden meydana gelmektedir [1].

Çizelge 1. 1 Alglerin çeşitli uygulama alanları [11]

Gıda	Çocuk ve yetişkinlerde besin yetersizliğine karşı yağ, protein desteği
Yem	Beyaz ve kırmızı et için beslenen hayvanlarda, balık ve kabukluların beslenmesinde protein, vitamin desteği
Terapötikler	β-karotenin cilt kanseri tedavilerinde kullanımı, çeşitli bileşiklerin tıbbi araştırmalarda kullanımı,
Pigmentler	β-karotenin gıda renklendirici ve gıda destekleyici olarak kullanımı, fikobilininin gıda renklendirici kozmetik ve analitik reaktif olarak kullanımı
Kimyasallar	Gliserol, gıdalarda, içeceklerde, kozmetikte, farmasötiklerde kullanımı, polisakkaritlerin kıvam arttırıcı ve iyon değiştirici olarak kullanımı
Yakıt	Uzun zincirli hidrokarbonların ve esterlenmiş lipitlerin biyodizel, karbonhidrat içeriklerinin biyoetanol ve biyochar, biyogaz gibi değişik biyoyakıtların üretiminde kullanımı
Diğerleri	Biyo gübre, toprak düzenleyici, atık arıtımı

1.1.1 Alg Türleri

Mikroalgler prokaryotik ya da ökaryotik fotosentetik organizmalardır. Tek hücreli ya da basit koloni yapıları ile zorlu şartlarda yaşamlarını sürdürebilirler [14]. Fotosentetik organizmalar oldukları için kısa zamanda büyük miktarda lipit, protein ve karbonhidrat üretebilirler. Bu ürünler daha sonra biyoyakıt üretiminde ve çeşitli kimyasalların üretiminde kullanılabilirler [15]. Mikroalgin yetiştirilme şekline göre kimyasal bileşimi değişebilmektedir. Protein, lipit ve karbonhidrat miktarı açısından zengin ya da dengeli bir bileşime sahip olabilirler. Mikroalgler özellikle yüksek lipit içerikleri ile büyük önem kazanmıştır [16]. Pek çok mikroalg türü yapısı itibari ile önemli miktarda lipit biriktirip yüksek yağ verimi sağlayabilmektedir. Ortalama yağ içerikleri %1-70 arasında değişebilmekte fakat belli koşullar altında bazı türlerde bu oran kuru ağırlığın %90'ına da erişebilmektedir [14].

Makroalgler ya da yosunlar ise deniz yaşamına adapte olmuş, genellikle sahil bölgelerinde bulunan bitkilerdir. Makroalgler pigmentlerine göre kahverengi yosunlar, kırmızı yosunlar ve yeşil yosunlar olarak 3 tipte tanımlanmaktadır [16]. Yüksek fotosentez yeteneğine sahip olmaları ile biyorafineri amaçlı kullanımlar için yeterli miktarda karbon kaynağına sahiptirler. Görünüşünün aksine kimyasal bileşimi, fizyolojisi ve morfolojik özellikleri ile karasal bitkilerden farklıdırlar [17]. Ayrıca mısır ve dallı darı gibi karasal biyokütlelerden de daha fazla verimliliğe sahiptirler. Mikroalg ve lignoselülozik biyokütlelerden farklı olarak yapılarında çeşitli sektörlerde kullanılan karajenan, laminarin, mannitol, aljinat gibi maddeleri içermektedirler [18]. Düşük yağ içeriğine sahip olmaları ile mikroalglerden, yapısında ligninin çok az bulunmasıyla da lignoselülozik yapılardan ayrılırlar [3]. Kayda değer bir karbonhidrat içeriğine sahip olarak bu içerik yeşil alglerde %25-50, kırmızı alglerde %30-60, kahverengi alglerde ise %30-50'yi bulmaktadır [17]. En yüksek polisakkarit içeriğine sahip türler *Ascophyllum* (%42-70)*, Porphyra* (%40-76) ve *Palmaria* (%38-74) türleri olmakla birlikte *Ulva'*ya ait makroalg türlerinde de bu içerik kuru ağırlığın %65'ine ulaşmaktadır. Makroalglerin hücre duvarlarındaki polisakkaritler selüloz ve hemiselülozdan oluşmaktadır. Makroalglerin selüloz ve hemiselüloz içeriği kuru ağırlığın %2-10'unu oluşturmaktadır. Lignin sadece *Ulva* türlerinde bulunmakla birlikte kuru ağırlığın %3'ünü meydana getirmektedir [19].

Mikroalgler yüksek fotosentetik etkinlikleri ve lipit üretebilme yetenekleri ile biyodizel hammaddesi olarak öne çıkmaktadır. Makroalgler ise sahip oldukları doğal şekerler ve diğer karbonhidratlar açısından biyoetanol üretiminde ya da biyogaz üretiminde değerlendirilmektedirler [12].

1.1.2 Biyoetanol Hammaddesi Olarak Algler

Algal biyoyakıtlar olarak ilk çalışmalar biyodizel üzerine odaklanmıştır. Ancak biyodizelin yanı sıra alglerin yapısındaki karbonhidratların çeşitli hidrolizler sonrası etanol üretiminde kullanılabilme potansiyeli bulunmaktadır. Suda bulunan alg hücrelerinin diğer karasal bitkiler için gerekli olan hemiselüloz ve lignin gibi yapısal biyopolimerlere ihtiyacı yoktur [1]. Bu da biyoetanol üretim prosesini basitleştirmektedir. Deniz algleri her yıl oldukça yüksek miktarda karbonhidrat

üretebilirler. Ayrıca algler diğer biyoyakıt hammaddelerine kıyasla kısa zamanda hasat edilebildiği için biyoyakıt hammaddesi ihtiyacını karşılayabileceği düşünülmektedir [19]. *Chlorella, Dunaliella, Chlamydomonas, Scenedesmus* gibi büyük miktarda nişasta içeren mikroalgler etanol üretimi için oldukça kullanışlı hammaddelerdir. Bununla birlikte mikroalglerin nişasta gibi moleküllerin dağılımı ve taşınımı için enerji harcamasına ihtiyacı yoktur. Mikroalgler gibi makroalgler de etanol üretiminde kullanılabilen hammaddelerdir. Yapılarında ligninin hiç olmaması ya da çok az olması hidroliz işlemlerini kolaylaştırmaktadır [1], [20].

Algler türe göre değişmekle birlikte çeşitli oranlarda heteropolisakkaritleri de içermektedirler. Kırmızı algler yapılarında karajenan ve agar içerirken, kahverengi algler ise laminaran ve mannitol gibi yapılara sahiptirler [3].

Yeşil makroalglerden olan *Ulva lactuca* yüksek büyüme hızı potansiyeli ve karbonhidrat içeriği ile 1978-1996 yılları arasında ABD'de potansiyel su enerji bitkisi olarak kabul edilmiştir. *Ulva lactuca* makroalginde bulunan karbonhidratlar, selülozla birlikte hücre duvarının yapısal komponentlerinden ve iç enerji deposu olan nişastadan oluşmaktadır. Günümüzde doğal olarak üretilip hasat edilen *Ulva lactuca* Uzakdoğu ülkelerinde gıda amaçlı olarak da değerlendirilmesine karşın Türkiye gibi ülkelerde çoğunlukla kıyılarda atık olarak değerlendirilmektedir [21].

1.2 Tezin Amacı

Bu tezin amacı ülkemizde makroalglerden farklı deney koşulları altında biyoetanol üretiminin gerçekleştirilmesi ve çeşitli ön muamelelerin ve deneysel koşulların biyoetanol üretim verimine olan etkisinin incelenmesidir. Buna ek olarak, ülkemizde atık olarak kabul edilen makroalglerin biyoetanol üretimindeki potansiyeli değerlendirilmiştir.

1.3 Orijinal Katkı

Bu çalışmada, dönem dönem sahil kenarlarında kıyıya vuran yosunların yani makroalglerin kirlilik olarak düşünülüp atık olarak toplanmasının aksine biyoetanol üretiminde değerlendirilmesi araştırılmıştır. Benzinin türevi olan biyoetanolün üretiminde alglerin kullanımına yönelik ülkemizde gerekli miktarda çalışma yapılmamıştır. Gerçekleştirilen tez çalışması, Marmara Denizi sahillerinden toplanan *Ulva lactuca* türü makroalgin çeşitli koşullar altındaki biyoetanol veriminin incelenmesi ve verimi arttırıcı çeşitli hidroliz koşullarının denenmesi ile literatüre orijinal katkı sağlayacaktır. Türkiye'de alglerden biyoetanol eldesi üzerine yapılmış fazlaca çalışmaya rastlanmamış olup, bu konu hem dünya hem de ülkemiz için yeni bir araştırma alanı doğuracaktır.

BÖLÜM 2

BİYOETANOL

Etanol ($CH_3–CH_2–OH$ ya da EtOH) etilenden kimyasal yollarla ya da çeşitli biyokütle kaynaklarından fermantasyonla üretilen sıvı bir üründür. Etanol renksiz ve berrak olup tıpta, kozmetik endüstrisinde, ilaçlarda, temizlik malzemelerinde, kimya alanında çözücü olarak ve çeşitli organik kimyasalların sentezi ile taşıtlarda yakıt olarak kullanılmaktadır [22]. Biyokütleden üretilen etanol literatürde biyoetanol ismiyle kullanılmaktadır. Biyoetanolün biyo-bazlı ve yenilenebilir olması fosil yakıtlara alternatif olmasını sağlamaktadır. Alkol motorda doğrudan ya da benzin veya dizel yakıtlarla karıştırılarak kullanılabilmektedir [23]. Biyoetanolün oktan sayısı ve yanma hızı yüksektir bununla beraber benzinden daha yüksek buharlaşma ısısına sahiptir. Bu özellikleri ile benzinin içine oktan sayısını artırıcı olarak katılmaktadır [24]. Biyoetanolün sahip olduğu özellikler yüksek sıkıştırma oranı, kısa yanma zamanı ve yağsız yanma sağlaması ile teorik etkinlik bakımından benzine üstünlük sağlamaktadır [25]. Fiziksel ve kimyasal özellikler olarak 0.79 kg/dm^3 özgül ağırlığa, 50 mm-Hg buhar basıncına, 78,5°C kaynama sıcaklığına ve 46,1 moleküler ağırlığa sahiptir. Aynı miktarda benzin ile karşılaştırıldığında benzinin sahip olduğu enerjinin sadece %66'sına sahiptir. Biyoetanol, E-10 adı verilen %10 biyoetanol-%90 benzin içeren karışımlar ve E-85 adı verilen %85 Biyoetanol-%15 benzin karışımları şeklinde iki kullanıma sahiptir. Biyoetanolün üretimi tarımsal alanlarda yaşayan insanlar için istihdam sağlamaktadır [26]. Bununla birlikte etanolün benzinle karıştırılması yakıtın sülfür içeriğini düşürerek

asit yağmurlarının ana bileşenlerinden olan ve karsinojen olan sülfür oksit (SO_x) emisyonlarını azaltmaktadır [2].

Biyoetanolün dezavantajları ise benzine kıyasla daha az enerji yoğunluğuna sahip olması, korozyona neden olması, düşük alev parlaklığı, düşük buhar basıncı ve suyla karışabilirliğidir. Biyoetanolün yapısında bulunan oksijen yanmayı arttırır ve hidrokarbon, karbon monoksit ve diğer parçacıkların emisyonunu azaltır. Ancak bunun gibi yakıtlar azot oksit emisyonlarını arttırmaya meyillidir [24], [27]. Özellikle %85 biyoetanol içerikli mısırdan etanol-benzin karışımlarının yanması sonucu beş ana kirleticinin (CO, VOC (Uçucu Organik Madde), PM10, SO_x ve NO_x) emisyonu artmaktadır [28]. Bununla birlikte mısır gibi bazı biyokütlelerden etanol üretimi toprak erozyonuna daha çok neden olmakta ve diğer hammaddelere kıyasla üretiminde daha çok azot gübresine ihtiyaç duymaktadır. Bu problemler şeker kamışından biyoetanol üretiminde de görülmektedir [25].

Biyoetanol günümüzde motorlu taşıtlar için en çok kullanılan sıvı yakıtlardan biri olup benzine alternatif olarak önemli bir potansiyele sahiptir. 2001 yılında dünyada biyoetanol üretimi miktarı 31 milyar litre iken bu sayı 2006 yılında 39 milyar litreye 2009-2010 yılları arasında ise 100 milyar litreye ulaşmıştır [29], [30].

Etanol kimyasal ve biyolojik olmak üzere iki ana yöntemle üretilmektedir. Kimyasal olarak %35-95 oranında etilen içeren hidrokarbon kaynağının %95-98'lik sülfürik asit çözeltisiyle muamele edilip, suyla hidroliz edilerek ardından sıyırma kolonu ile ayrılması ile üretilebilmektedir (1), (2). Bir başka proses olarak da sülfürik asit kullanmadan sabit yataklı bir reaktörde etilenin doğrudan hidrasyonu ile de üretilebilmektedir (3). Bu iki yönteme ek olarak sülfürik asit ya da civa (II) sülfat gibi bir katalizör kullanılarak etilenin hidrasyona uğratılıp, ara ürünün asetaldehit olduğu oktakarbonildikobalt katalizörlüğünde asetaldehitin hidrojenasyonu prosesi ile de üretilebilmektedir (4), (5) [31].

(1) $CH_2{=}CH_2 + H_2SO_4 \rightarrow CH_3CH_2OSO_3H$

(2) $CH_3CH_2OSO_3H + H_2O \rightarrow CH_3CH_2OH + H_2SO_4$

(3) $CH_2{=}CH_2 + H_2O \rightarrow CH_3CH_2OH$

(4) $CH_2=CH_2 + H_2O \rightarrow CH_3CHO$

(5) $CH_3CHO + H_2 \rightarrow CH_3CH_2OH$

2.1 Birinci Nesil Biyoetanol Hammaddeleri

Biyoetanol genellikle şeker içeren tarımsal hammaddelerden üretilmektedir. Biyoetanol üretiminde kullanılan hammaddeler şeker ve nişasta içeren birinci nesil hammaddeler ve lignoselülozik şekerleri içeren ikinci nesil hammaddeler olarak sınıflandırılmaktadır. Şeker kamışı, melas, şeker pancarı ve meyvelerden elde edilen şekerler doğrudan maya aracılığı ile fermante edilebilir. Şeker kamışı, şeker pancarı ve tatlı sorgum gibi hammaddelerin avantajı hektar başına yüksek şeker verimleri ve düşük dönüşüm maliyetleridir. Dezavantajları ise yılın belirli dönemlerinde üretiminin yapılmasıdır. Şeker pancarı Avrupa ve Kuzey Amerika'daki ana şeker kaynağıdır. Ortalama bir ton şeker pancarından 25 galon etanol elde edilmektedir ancak şeker pancarından etanol üretimi şeker kamışına göre enerji ve kimyasal girdilerinden dolayı daha pahalı bir prosestir [30].

Biyoetanol üretiminde şeker kamışı, şeker pancarı gibi kaynakların yanı sıra birinci nesil hammadde olarak nişasta içeren mısır, buğday ve arpa gibi tahıllar da kullanılmaktadır. Nişastadan etanol üretiminde mayanın glikozu fermante edebilmesi için karbonhidrat zincirinin kırılması gereklidir. Bu zincirin kırılması gliko-amilaz enzimi tarafından katalizlenen hidrolitik bir reaksiyon sonucu gerçekleşir. Elde edilen şeker dekstroz ya da D-glikoz olarak bilinen glikozun izomeridir. Etanol üretiminde en çok kullanılan bu gibi tahıllar mısır ve buğdaydır [30].

Tatlı sorgum ise yüksek şeker verimine sahip, kuraklığa, toprağın tuzluluğuna ve alkalikliğine dirençli olan bir enerji bitkisidir [32], [33]. Bu sebeple hem sulanan hem de sulanmayan topraklarda yetiştirilebilir. Bu özelliğinden dolayı gıda amaçlı yetiştirilen ürünlerin tarım alanlarında üretilmelerine gerek yoktur [34]. Önemli bir biyoetanol hammaddesi olmasına karşın şekerin ekstraksiyonu ve kısa zaman aralıklarında hasat edilmesi ve depolanması ile oluşan hasat maliyetleri bazı kısıtlayıcı problemlerindendir [32], [34]. Bununla birlikte tatlı sorgumun şeker içeriği hasat edildikten sonra hızla azalmaktadır, bu nedenle şeker kaybını önlemek için prosesler hızlı bir şekilde

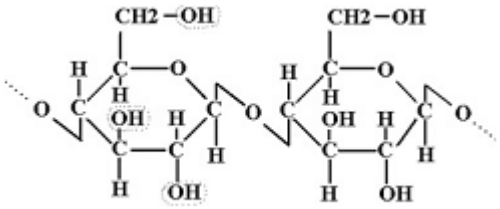
gerçekleştirilmelidir [35]. Bir ton sorgum sapından yılda ortalama 20 galon etanol elde edilmektedir.

2.2 İkinci Nesil Biyoetanol Hammaddeleri

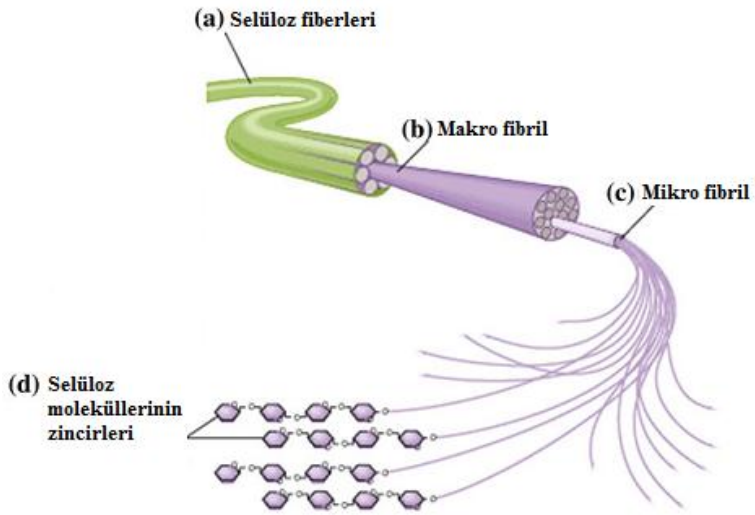
İkinci nesil biyoetanol hammaddesi olarak kabul edilen lignoselülozik materyaller tarımsal artıklar, çimen, orman ve odun artıklarını içermektedir. Lignoselülozik materyallerin yapısı selüloz, hemiselüloz ve ligninden meydana gelmektedir.

2.2.1 Selüloz

Selüloz fibröz, sert, suda çözünmez bir polimer olup lignoselülozik yapıyı oluşturan ana unsur olarak iki glikoz molekülünün bir araya gelmesi ile oluşmaktadır [36]. Kimyasal formülü $(C_6H_{10}O_5)n$'dir. Selülozun özellikleri polimerizasyon derecesine yani bir polimer molekülünü oluşturan glikoz birimlerinin sayısına bağlıdır. Selülozun depolimerizasyon derecesi 800-10.000 birim arasındadır. Yapısında glikoz moleküllerini bağlayan β-(1,4) glikozidik bağları bulunmaktadır (Şekil 2.1). Hidroksitler monomere eşit olarak dağıtılmış olup bu da paralel zincirlerdeki hidroksil gruplarının yanındaki moleküller arasında güçlü hidrojen bağlarının oluşmasına neden olmaktadır. Bu da selülozun suda ve pek çok organik çözücüde çözünmemesini sağlar [37]. Selüloz hem kristalin hem de kristalin olmayan yapıda bulunur. Pek çok polimer zincirinin birleşimi mikrofibrilleri oluşturmaktadır. Bu fibriller de bir araya gelerek fiberleri meydana getirir [38]. Bu şekilde %45-96 kristalin yapı elde edilir [39]. Bitkinin kuru ağırlığının %40-60'ını selüloz oluşturmaktadır [36].



Şekil 2. 1 Tek selüloz birimi [38]

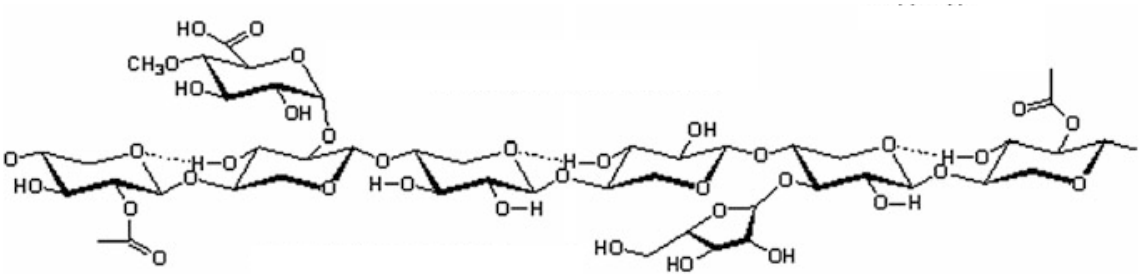


Şekil 2. 2 Mikrofibrillerin (fiberlerin) oluşumu [38]

2.2.2 Hemiselüloz

Hemiselüloz neredeyse tüm bitki hücrelerinin duvarlarında selüloz ile birlikte bulunan heteropolimerlerin bir araya gelerek oluşturduğu bir yapıdır. Kısa dallanmış ve amorf polimer zincirlerine sahiptir. Amorf yapıdan dolayı hemiselülozlar kısmen çözünebilir ya da suda şişebilirler. Hemiselülozların zincirlerinin ana omurgası homopolimer ya da heteropolimer olabilir (Şekil 2.3) [38]. Selüloz kristalin, güçlü ve hidrolize dayanıklı bir yapı iken hemiselüloz gelişigüzel, direnci düşük amorf bir yapıdadır. Biyokütlenin %20-40'ını oluşturmaktadır. Selüloz gibi hemiselüloz da glikozdan oluşmakla birlikte özellikle ksiloz, mannoz, galaktoz ve arabinoz yapılarını içerir. Hemiselüloz hücreye yapısal bütünlük sağlar [36].

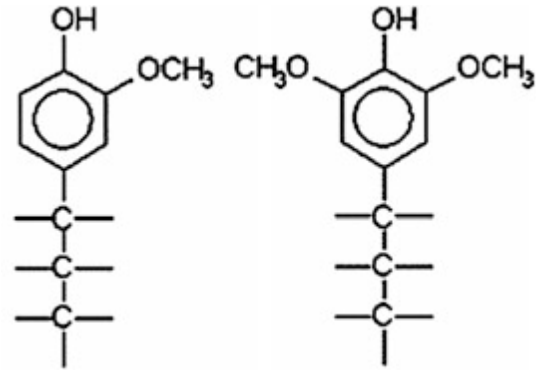
Karmaşık yapısına rağmen hemiselüloz asit ön muamelesi ile hemiselülaz enzimiyle olduğu kadar kolayca hidroliz edilebilir [39]. Hemiselüloz, proses koşullarına karşı oldukça hassas olup fermantasyonu inhibe eden furfural gibi istenmeyen ürünlerin oluşumundan kaçınmak için proseslerde sıcaklık, bekleme süresi gibi parametrelere dikkat edilmelidir [37].



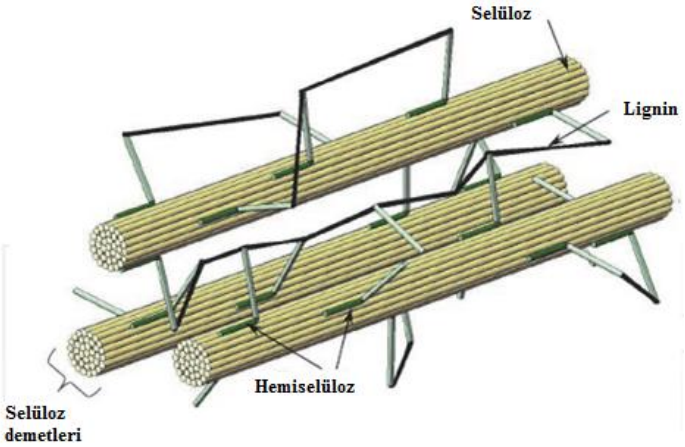
Şekil 2. 3 Hemiselülozun yapısının şematik gösterimi [38]

2.2.3 Lignin

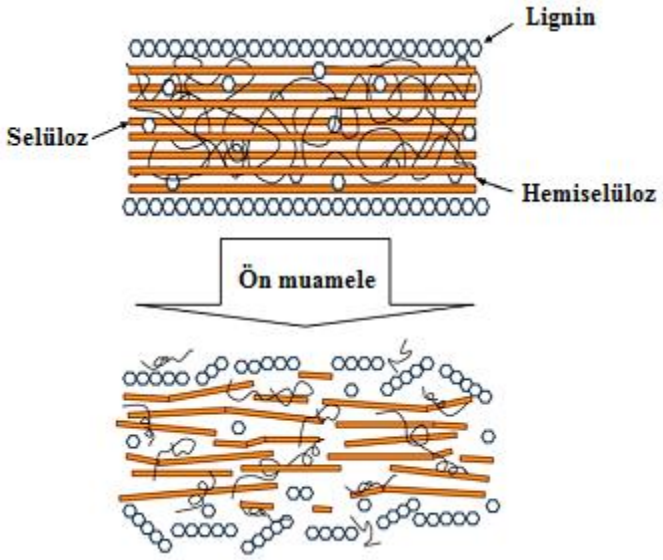
Lignin hidrofobik, kimyasal ve biyolojik bozunmaya dirençli bir yapıdır. Yapı olarak guasil ve şiringil monomerik birimlerinden meydana gelmektedir (Şekil 2.4). Bitki hücrelerinin arasında ve hücre duvarlarının tabakalarında (Şekil 2.5) çimento görevi görerek, hemiselülozla birlikte selüloz fibrillerinin içinde amorf bir matrikste gömülü olarak bozunmaya karşı korunurlar [38]. Bu işlevi ile yapıya mekanik dayanım kazandırır [36]. Lignin içeriği ve bileşimi bitki grupları arasında değişmektedir [38]. Gerçekleştirilen ön muameleler sonrası lignin, hemiselüloz ve selüloz yapılar birbirinden ayrılarak fermantasyon için uygun hale getirilirler (Şekil 2.6).



Şekil 2. 4 Lignini oluşturan monomerik birimler [38]



Şekil 2. 5 Selülozik komponentlerin konumu [36]



Şekil 2. 6 Ön muamele öncesi ve sonrası lignoselülozik bileşenlerin şematik gösterimi [37]

Etanol üretimi kullanılan hammaddeye bağlı olmakla birlikte üç ana aşamadan oluşmaktadır. Bu aşamalar sırasıyla fermante olabilen şekerlerin eldesi (ön muameleler), fermantasyonla şekerlerin etanole dönüştürülmesi ve etanolün ayrımı ve saflaştırılmasıdır [30].

2.3 Biyokütleye Uygulanan Ön Muameleler

Biyoetanol üretiminde karşılaşılan en önemli zorluk biyokütlenin ön muamelesidir. Etkili bir ön muamelenin amaçları hidroliz aracılığı ile şekerlerin doğrudan ya da sonradan eldesi, elde edilen şekerlerin degradasyonunun ya da kaybının önlenmesi, inhibe edici ürünlerin oluşumunun kısıtlanması, proses için gerekli enerji ihtiyacını azaltmak ve maliyeti minimize etmektir. Fiziksel, kimyasal, fizikokimyasal ve biyolojik olmak üzere biyokütleye uygulanan dört tip ön muamele tekniği bulunmaktadır [29]. Ön muamele prosesi etanol üretim maliyetinin önemli bir kısmını oluşturan aşamadır. En iyi seçenek olarak nitelendirilebilecek bir teknik olmamakla birlikte araştırma ve geliştirme çalışmaları ön muamele maliyeti ve performansını iyileştirmek amacıyla sürdürülmektedir [30].

2.3.1 Fiziksel Ön Muameleler

2.3.1.1 Mekanik Parçalama Ön Muamelesi

Öğütme, ezme ya da yongalama en çok kullanılan tekniklerdendir. Yapılan işlemler selülozun kristalinitesini azaltarak spesifik yüzey alanını arttırır ve polimerizasyon derecesini azaltarak sonraki aşamalar için prosesin etkinliğini arttırır. Harcanan enerji partiküllerin başlangıç ve son boyutları, nem içeriği ve hammaddenin yapısına bağlıdır [29], [40], [41].

2.3.1.2 Piroliz Ön Muamelesi

Piroliz az enerji girdisi olan endotermik bir proses olup biyokütlenin 300°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda muamele edilmesi ile selülozun char ve CO ile H_2 gibi gaz ürünlere bozunmasını içerir. Char su ya da seyreltik asit ile yıkandığında kalan su biyoetanol üretimi için mikrobiyal büyümeyi destekleyecek kadar karbon kaynağı içermektedir. Biyokütle ağırlığının yaklaşık olarak %55'i su ile yıkama aşamasında kayba uğramaktadır [29].

2.3.1.3 Mikrodalga Ön Muamelesi

Mikrodalga yöntemi kısa reaksiyon süresi, yüksek ısıtma etkinliği ve düşük enerji girdisi ile uygulaması kolay bir yöntemdir. Mikrodalga yöntemi sıvı ortamda mikrodalgaların oluşturduğu termal ve termal olmayan etkileri kullanır. Biyokütlenin içinde oluşan ısı polar bağların titreşimi ile sonuçlanır. Bu durum partiküller arasında bir patlamaya yol açar ve lignoselüloz yapının bozulmasına neden olur. Termal yöntemle lignoselülozik maddeden ortama asetik asit salınarak hidroliz için asidik bir ortam meydana gelir [29], [37].

2.3.2 Fizikokimyasal Ön Muameleler

2.3.2.1 Buhar Patlama Ön Muamelesi

Buhar patlama biyokütlenin selülozun parçalanmasına yönelik daha erişilebilir hale gelmesini sağlayan bir yöntemdir. Yöntemde biyokütle yüksek basınçlı buhar (20–50 bar, 160-270 °C) kullanılarak birkaç dakika boyunca ısıtılır ardından basıncın atmosferik koşullara gelmesi ile reaksiyon durdurulur. Buharın lignoselülozik matrikste yayılması fiberlerin dağılmasına yol açmaktadır. Uygulanan yöntem sırasında hiçbir katalizör kullanılmamaktadır. Biyokütlenin parçalanması sonucu levülinik asit, ksilitol ve alkoller oluşmaktadır [25], [42].

2.3.2.2 Sıcak Su Ön Muamelesi

Yöntem yüksek sıcaklık ve basınç altında suyun sıvı halde tutularak 15 dakika boyunca bir kimyasal ya da katalizör katkısı olmadan biyokütlenin ön muamelesinde kullanılmasını içermektedir. Buhar patlama yönteminin aksine hızlı basınç düşüşü ya da genişlemeye ihtiyaç yoktur. Yöntemde basınç evaporasyonu önlemek ve suyun stabilizasyonunu sağlamak için kullanılmaktadır [37]. Hemiselülozik şekerlerin oligomer şeklinde salınımını sağlasa da furfural, karboksilik asit gibi mikrobiyal büyümeyi inhibe edici istenmeyen bileşenlerin küçük miktarlarda oluşmasına neden olur [42].

2.3.2.3 Amonyak Fiber Patlaması (AFEX) Ön Muamelesi

Amonyak fiber patlaması (AFEX) ön muamelesi sıvı amonyak ve buhar patlamasının bir arada gerçekleştirildiği bir yöntemdir. %15-30 nem içeriğine sahip biyokütle 1–2 kg NH_3/kg kuru biyokütle oranında sıvı amonyakla basınçlı bir tankta muamele edilir. Uygun sıcaklığın sağlanması için 12 atmosferin üzerinde basınca gerek duyulmaktadır. Kolay bir yöntem olması ve kısa reaksiyon süresine karşın yüksek lignin içeriğine sahip hammaddelerde etkili değildir [25]. Amonyumun biyokütle fiberlerini parçalama, selülozun kısmen dekristalizasyonu ve lignin-karbonhidrat bağlantılarını yıkma gibi etkileri bulunmaktadır [43].

2.3.2.4 CO_2 Patlaması Ön Muamelesi

CO_2 patlaması AFEX yöntemine benzer bir tekniktir. AFEX yönteminden farkı ise daha düşük sıcaklıklara ihtiyaç duyarak proses maliyetinin düşük olması ve buhar patlamasındaki inhibitörlerin oluşumunun bu teknikte gerçekleşmemesidir. Dönüşüm verimleri de buhar patlamasına göre çok daha yüksektir [37], [44].

2.3.2.5 Islak Oksidizasyon Ön Muamelesi

Islak oksidizasyon yöntemi, kullanılacak hammaddenin 120 °C sıcaklığın üzerinde hava ya da oksijenin katalizör olarak kullanılarak su ile muamele edilmesine dayanmaktadır. Yöntemle hemiselüloz ve ligninin çözünürlüğü artmaktadır ancak bu teknikle serbest hemiselüloz molekülleri hidrolize olmazlar. Buhar patlama ve seyreltik asit ön muamelelerinde şeker monomerleri oluşurken, ıslak oksidasyonda açığa çıkan şekerler oligomer şeklindedir [45], [41].

2.3.3 Kimyasal Ön Muameleler

Kimyasal ön muameleler seyreltik asit, baz, amonyak, organik çözücü ve diğer kimyasalların kullanıldığı teknikleri içermektedir. Kimyasal ön muamelelerin uygulandığı proseslerin uygulanması kolay olmakla birlikte bu proseslerde kısa zamanda iyi dönüşümler alınmaktadır [29].

2.3.3.1 Asit Ön Muamelesi

Asidik ön muameleler asidin katalizör olarak kullanıldığı selülozun enzimler için daha ulaşılabilir hale getirildiği yöntemlerdir. Bu tarz prosesler konsantre asitlerin kullanıldığı ya da seyreltik asitlerin kullanıldığı yöntemler olarak iki gruba ayrılırlar. Konsantre asit kullanımı yüksek miktarda inhibe edici bileşenlerin oluşumuna yol açması ve kullanılan ekipmanda korozyona yol açmasından dolayı seyreltik asit kullanımına göre daha az tercih edilmektedir [46]. Ön muamelelerde genellikle sülfürik asit, hidroklorik asit, nitrik asit ve fosforik asit kullanılmaktadır. Orta dereceli sıcaklıklarda seyreltik asit lignoselülozik yapıların çözünebilir şekerlere dönüştürülmesinde uygulanmaktadır [25].

2.3.3.2 Alkali Ön Muamelesi

Alkali ile ön muameleler diğer tekniklere göre düşük sıcaklık ve basınçta gerçekleşirler. Asit ile ön muamelelerden farklı olarak bu yöntemde diğer bileşenler üzerine büyük etkileri olmadan lignin uzaklaştırılabilir ancak proseste bazı alkalilerin geri kazanılmayan tuzlara dönüşmesi şeklinde kısıtlamalar görülebilmektedir. Bununla birlikte hemiselülozun ve selülozun çözünebilirliği asit ile yapılan ön muamelelere kıyasla daha azdır [47]. Alkali ön muamele biyokütledeki lignin ve hemiselüloz içeriğini azaltarak yüzey alanını arttırır ve su moleküllerinin hemiselüloz ile lignin arasındaki bağları kırmasına yardımcı olur [25]. Sodyum hidroksit (NaOH), potasyum hidroksit (KOH), kalsiyum hidroksit ($CaOH_2$) ve amonyum bu yöntemde en çok kullanılan katalizörlerdir [48].

2.3.3.3 Organosolv Ön Muamelesi

Metanol, etanol, aseton, etilen glikol gibi organik solventlerin kullanıldığı proseslerdir. Yöntemde solventlerin yanı sıra katalizörler de prosese eklenebilmektedir. Hidroklorik asit, sülfürik asit, sodyum hidroksit ve amonyak proseste kullanılan katalizörlerdendir. Uygulanan ön muamele ile lignin ve hemiselüloz bağları kırılabilmekte ayrıca yan ürün olarak saf ve yüksek kalitede lignin elde edilebilmektedir [49]. Ligninin uzaklaştırılması yüzey alanını arttırarak enzimlerin selüloza ulaşabilmesini sağlamaktadır. Muamele sonrası selülozik fiberler, katı lignin ve hemiselüloz şekerlerinin sıvı çözeltisi elde edilmektedir. Yöntemin organik solventler kullanıldığı için yanma, uçma, yüksek

basınçlı işlemlerde yüksek risk oluşturma gibi dezavantajları bulunmaktadır. Ayrıca önemli miktarda furfural ve çözünür fenoller meydana geldiği için ve operasyon maliyetini düşürmek için solventler geri kazanılmalıdır [37], [46].

2.3.4 Biyolojik Ön Muameleler

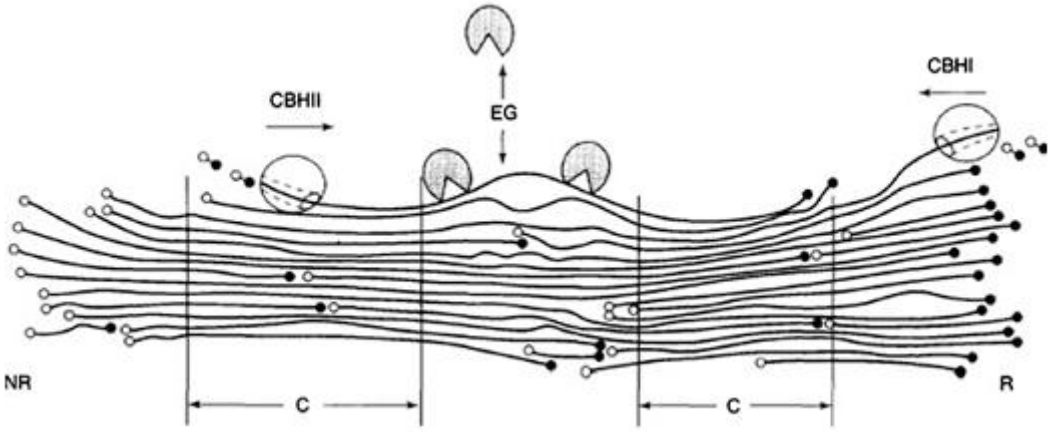
Biyoetanol üretiminde uygulanan yukarıdaki yöntemlere kıyasla mantarların kullanıldığı biyolojik ön muameleler; kimyasalların kullanılmaması, enerji girdisinin az olması, basınçlı ve korozyona dirençli reaktörlere ihtiyaç duyulmaması ve minimum inhibitör oluşumu ile çevre dostu olarak kabul edilmektedir [50]. Biyolojik ön muamelelerde kullanılan mantarlar genellikle kahverengi, beyaz ve yumuşak küf mantarlarıdır. Bu mantarlar lignin, hemiselüloz ve selülozun bir kısmını bozundurabilmektedirler [47]. Avantajlarına karşın uzun proses süresi, geniş alan ve mikroorganizma büyümesi için sürekli kontrol ihtiyacı ticari üretimler için dezavantaj olarak ortaya çıkmaktadır [37].

2.3.4.1 Enzimatik Hidroliz

Enzimatik hidroliz spesifik selülaz enzimleri tarafından selülozun hidrolize edilmesi aşamasıdır. Hidroliz işlemi sonrası elde edilen ürünler glikoz içeren indirgen şekerlerdir. Enzimatik hidrolizin proses maliyeti reaksiyon ılımlı koşullar altında (pH 4.8, 45-50°C sıcaklık) gerçekleştiğinden dolayı asit ya da alkali hidrolize göre daha düşüktür [25]. Hidroliz işleminde kullanılan selülaz enzimleri bakteriler ve mantarlar tarafından üretilebilmektedir. Bu mikroorganizmalar aerobik, anaerobik, mezofilik ya da termofilik olabilirler. Selülaz enzimini üreten bakterilere *Clostridium, Cellulomonas, Bacillus, Thermomonospora, Ruminococcus, Bacteriodes, Erwinia, Acetovibrio, Microbispora* ve *Streptomyces* örnek verilebilir. Mantarlar arasından ise *Trichoderma, Penicillium, Fusarium, Phanerochaete, Humicola* ve *Schizophillum sp.* selülaz üreten mantarlar olarak belirlenmiştir [29]. Bakteriler arasında yüksek spesifik aktiviteye sahip selülaz enzimini üreten anaerobik bakteriler olmasına karşın bu anaerobik bakteriler ticari üretimler için uygun değillerdir.

Selülaz enzimleri endoglukanaz, ekzoglukanaz ve β-glukosidaz enzimlerinin karışımından meydana gelmektedir. Endoglukanaz enzimi selüloz fiberlerindeki düşük kristalinitenin olduğu bölgelere saldırırken, ekzoglukanaz endoglukanazın etkisi ile

serbest kalan zincirlerden selüloz birimlerini uzaklaştırarak molekülün bozunmasını sağlar (Şekil 2.7). β-glukosidaz ise selüloz birimlerini hidrolize ederek glikozun oluşumunu sağlar [39].



Şekil 2. 7 Kristalin selüloz yapının enzimler tarafından parçalanması [38]

2.4 Fermantasyon

Fermantasyon işlemi bir mikroorganizma aracılığı ile fermante olabilen şekerlerin etanole dönüştürüldüğü kimya, biyokimya ve mikrobiyoloji disiplinlerine dayanan bir prosestir [51]. Proses glikozun alkol ve karbondioksite dönüştürülmesinden oluşmaktadır (2.6).

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2 \quad (2.6)$$

Gerçekleşen reaksiyonlara göre kg başına glikozdan teorik maksimum verimde 0.51 kg biyoetanol ve 0.49 kg CO_2 oluşmaktadır. Ancak pratikte mikroorganizmalar ortamda bulunan glikozu büyümeleri için de kullandıklarından dolayı gerçek verim %100'den azdır [52]. Fermantasyon işleminde kullanılan mikroorganizmalar etanol üretiminde 6-karbonlu şekerlerden faydalanırlar. Bu yüzden yüksek miktarda glikoz içeren selülozik biyokütleler biyoetanol üretiminde en kolay dönüşüme sahip materyallerdir. En etkili biyoetanol üreten mayalardan biri *Saccharomyces cerevisiae*'dır. Yüksek biyoetanol üretim verimine sahip olmakla birlikte lignoselülozik biyokütlenin asit hidrolizasyonu sonucu oluşabilecek inhibitör bileşenlere ve yüksek biyoetanol seviyesine karşı toleransı bulunmaktadır. Reaksiyon anaerobik olarak gerçekleştiğinden dolayı ortama nitrojen verilerek oksijen molekülleri uzaklaştırılmalıdır. Maya ve mantarlar 3.5-5.0 pH

aralığını tolere edebilmektedirler [53]. *S.cerevisiae* yüksek ozmotik dirence sahip olmakla beraber 4.0 gibi düşük pH seviyelerini de tolere edebilmektedir. *Zymomonas mobilis* hızlı biyoetanol üretimi ve diğer geleneksel mayalara kıyasla yüksek verimliliği ile öne çıkmaktadır. Ancak *Z.mobilis* lignoselülozik hidrolizatlar içindeki asetik asit ve çeşitli fenolik bileşiklerin toksik etkilerini tolere edememektedir [54]. Mikroorganizmaların biyoetanol verimleri sıcaklık, pH aralığı, alkol toleransı, ozmotik toleransı, inhibitörlere karşı direnci, büyüme hızı ve genetik stabilitesine bağlıdır [25].

Fermantasyon prosesleri genellikle eşzamanlı sakkarifikasyon ve fermantasyon ile hidroliz ve fermantasyonun ayrı aşamalarda gerçekleştirildiği prosesler olmak üzere iki temel proses üzerinden gerçekleştirilmekle birlikte yeni üretim prosesleri geliştirilmeye devam etmektedir [29].

2.4.1 Hidroliz ile Fermantasyonun Ayrı Aşamalarda Gerçekleştirildiği Prosesler (SHF)

Enzimatik hidrolizin fermantasyon prosesinden ayrı olarak gerçekleştirildiği proseslerdir. Bu proseslerde hidroliz reaktöründen gelen sıvı önce glikozun fermente edildiği reaktörde etanole dönüştürülür ardından etanol distile edilerek kalan dönüşmemiş ksiloz ikinci bir reaktörde etanole dönüştürülür. Prosesin avantajı reaksiyonların optimum koşullar altında gerçekleştirilmesidir. Ancak farklı reaktörlerin kullanımı maliyeti arttırmaktadır. Bununla birlikte hidroliz sonrası açığa çıkan glikoz ve selüloz birimleri enzimin aktivitesini inhibe ederek hidroliz hızını azaltmaktadır [25], [30].

2.4.2 Eşzamanlı Sakkarifikasyon ve Fermantasyon Prosesi (SSF)

Ön muamele ve enzimatik hidroliz aşamalarının fermantasyon basamağı ile aynı reaktörde gerçekleştirildiği proseslerdir. Seyreltik asit ya da yüksek sıcaklıkta sıcak su ön muamelelerinin uygulandığı proseslerde oldukça verimli olduğu görülmüştür. SSF prosesi yüksek biyoetanol verimleri elde edilmektedir. Hidroliz sonrası oluşan glikoz ve selüloz birimleri maya tarafından aynı ortamda fermente edildiği için enzimin aktivitesinde gerçekleşebilecek inhibisyon daha azdır. Bu sebeple proses daha az miktarda enzime ihtiyaç duymaktadır. Ayrıca reaksiyonların tek reaktörde gerçekleşmesi prosesin maliyetini azaltmaktadır. Sakkarifikasyon ve fermantasyon

reaksiyonları arasındaki sıcaklık farklarının kullanılacak mikroorganizmanın büyümesinde çeşitli etkilere yol açması ise prosesin dezavantajı olarak görülmektedir. *Saccharomyces* kültürleri bu proseste 4.5 pH ve 37°C'de kullanılmaktadır [25], [30], [55].

2.4.3 Eş Zamanlı Sakkarifikasyon ve Yardımcı Fermantasyon Prosesleri (SSCF) & Ayrı Aşamalarda Gerçekleştirilen Hidroliz ve Yardımcı Fermantasyon Prosesleri (SHCF)

Fermantasyon işleminde kullanılan *Saccharomyces cerevisiae* normal koşullarda pentoz gibi karbonhidratları etanole çevirememektedir ve bu da biyokütle için kirlilik teşkil etmektedir ve biyoetanol üretim verimini düşürmektedir. Bunun üstesinden gelebilmek için ise rekombinant mayalar kullanılarak pentoz gibi kalıntıların da etanole çevrilmesi sağlanır. SSCF sisteminde rekombinant mayalar ve selülaz enzim kompleksi aynı kanala beslenir ve biyokütlenin etanole çevrilmesi sağlanır. Bu sistem genel olarak SSF ile aynıdır. SHCF prosesi ise, SSCF ile SHF prosesinin birleştirilmesi ile oluşmuştur. Bu sistemde fermantasyon ve hidroliz işlemleri ayrı kanalda gerçekleşmektedir. Bu sistem SHF sisteminden daha yüksek verimle biyoetanol üretimi gerçekleştirebilir [55]. Çizelge 2.1'de fermantasyon proseslerinin avantajları ve dezavantajları özetlenmiştir.

Çizelge 2. 1 Biyoetanol üretim yöntemlerinin karşılaştırılması [55]

Proses	Avantajları	Dezavantajları
SHF	Hidroliz ve fermantasyon işlemi optimum koşullarda gerçekleşir.	İnhibitör etkisi mevcuttur. Kontaminasyon riski fazladır.
SSF	Yüksek etanol verimi Düşük kontaminasyon riski ve inhibitör etkisi vardır. Maliyeti düşüktür.	Proses kontrolü zordur. Hidroliz enzimi ve fermantasyon enzimi için optimum koşulların sağlanması zordur.
SHCF	Yüksek etanol verimi elde edilebilir. Hidroliz ve fermantasyon işlemi optimum koşullarda gerçekleşir.	Yüksek enzim konsantrasyonuna gerek duyulur. İnhibitör etkisi mevcuttur. Kontaminasyon riski fazladır.
SSCF	Kısa proses zamanı, yüksek etanol verimi ve düşük kontaminasyon riski bulunmaktadır.	Yüksek enzim konsantrasyonuna gerek duyulur. Hidroliz enzimi ve fermantasyon enzimi için optimum koşulların sağlanması zordur.

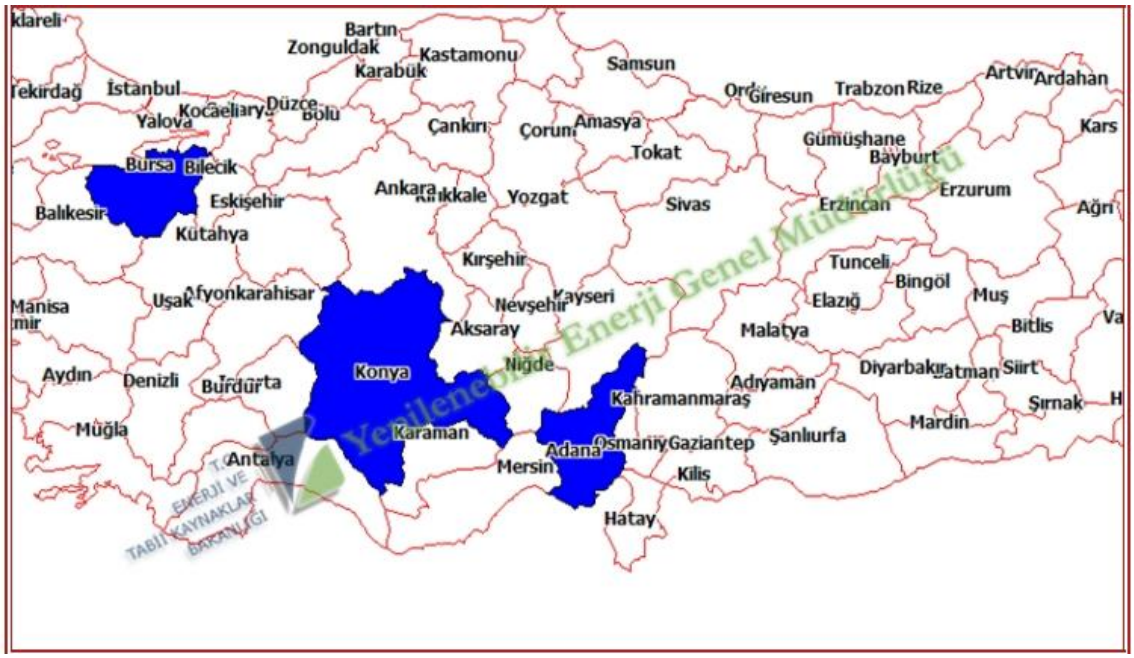
2.5 Saflaştırma ve Distilasyon

Fermantasyon işlemi sonrası etanolün saflaştırılması ve karışımdan ayrılması için bir distilasyon prosesi gereklidir. Proses basit olarak su-etanol karışımının kaynatılması ile gerçekleştirilmektedir. Suyun kaynama noktası (100°C) etanolün kaynama noktasından (78°C) yüksek olduğu için etanolün sudan önce buharlaşması gerçekleşir [56]. Ancak karışım azeotrop olduğu için distilasyon için yüksek miktarda enerji harcanmaktadır [25]. Azeotrop karışımları ayırmak için karışıma azeotrop yapıyı bozan bir madde ilave edilmelidir. Eklenen madde karışımdaki moleküler etkileşimlere etki ederek karışımın uçuculuğunu değiştirmektedir. Uygulanan proseste benzen, pentan, siklohekzan, hekzan, aseton ve dietil eter gibi çeşitli ayırma ajanları kullanılabilmektedir [57].

2.6 Dünyada ve Türkiye'de Biyoetanol Üretimi

Ülkemizde biyodizele benzer şekilde 2000'li yıllarda başlayan biyoetanole yönelim şu ana kadar kullanım zorunluluğu olmamasından dolayı gereken önemi kazanamamıştır [58]. Türkiye'de biyoetanol üreten mevcut olarak üç üretim tesisi bulunmaktadır.

Ülkemizin biyoetanol üretim kapasitesi 149.5 milyon litredir ancak bu mevcut kapasite benzin tüketiminin %7'sini karşılayabilir durumda olmakla birlikte biyoyakıt pazarında var olan biyoetanol benzin tüketiminin %1'inin oldukça altındadır. Biyoetanol üretiminin %56'sı Konya Şeker Tic. ve San. A.Ş'ye aittir. Tesiste hammadde olarak şeker pancarı ve melas kullanılmaktadır. Kalan iki tesis Bursa (TARKİM) ve Adana'da (TEZKİM) olup biyoetanol üretimlerinde hammadde olarak buğday kullanılmaktadır (Şekil 2.8) [58]. Biyoetanol üretiminde hammadde olarak şeker pancarına dayalı gerçekleştirilen üretimin kapasitesi 2007 yılında 84 milyon litre/yıl iken şu andaki potansiyeli 2-2.5 milyon tona yakındır [59]. Bu potansiyel 2011 yılı benzin tüketiminin tümünü karşılayabilecek durumdadır.



Şekil 2. 8 Türkiye'de etanol üretiminin yapıldığı iller [60]

Şu anda Türkiye'de yerli hammadde ile üretilen biyoetanolün benzinle karıştırılan %2'lik kısmı ÖTV'den muaf tutulmaktadır. Resmi gazetede yayımlanan 27 Eylül 2011 tarih ve 28067 sayılı "Benzin Türlerine İlişkin Teknik Düzenleme Tebliğinde Değişiklik Yapılmasına Dair Tebliğ"e göre, Piyasaya akaryakıt olarak arz edilen benzin türlerinin, yerli tarım ürünlerinden üretilmiş etanol içeriğinin: 1/1/2013 tarihi itibariyle en az %2, 1/1/2014 tarihi itibariyle en az %3 olması zorunludur [60].

Türkiye'deki biyoetanol üretiminin 2010 yılı itibari ile diğer ülkelerle karşılaştırılması Çizelge 2.2'de 2011 yılı üretim miktarları da Çizelge 2.3'de verilmiştir [59], [60].

Çizelgeler incelendiğinde 2010 yılı ve 2011 yılları itibari ile ülkemizde üretilen biyoetanol miktarı diğer ülkelerle karşılaştırıldığında oldukça düşük kalmıştır. Biyoetanol üretimi tarımsal ürünler için yeni bir pazar oluşturarak tarımın gelişimine katkıda bulunup, istihdam olanaklarının artmasını sağlar, ithal petrol ihtiyacına alternatif bir enerji kaynağı oluşturmaktadır. Ancak her ne kadar yeterli olmasa da biyodizel üretimi ve kullanımındaki mevzuat gelişimi biyoetanolde gerçekleşmemiştir. Bununla birlikte biyoetanol üretimi ve kullanımı için yeterli teşvik, destek ve zorunluluğun olmaması Türkiye'de biyoetanol üretiminin gereken önemi kazanamamasına neden olmuştur.

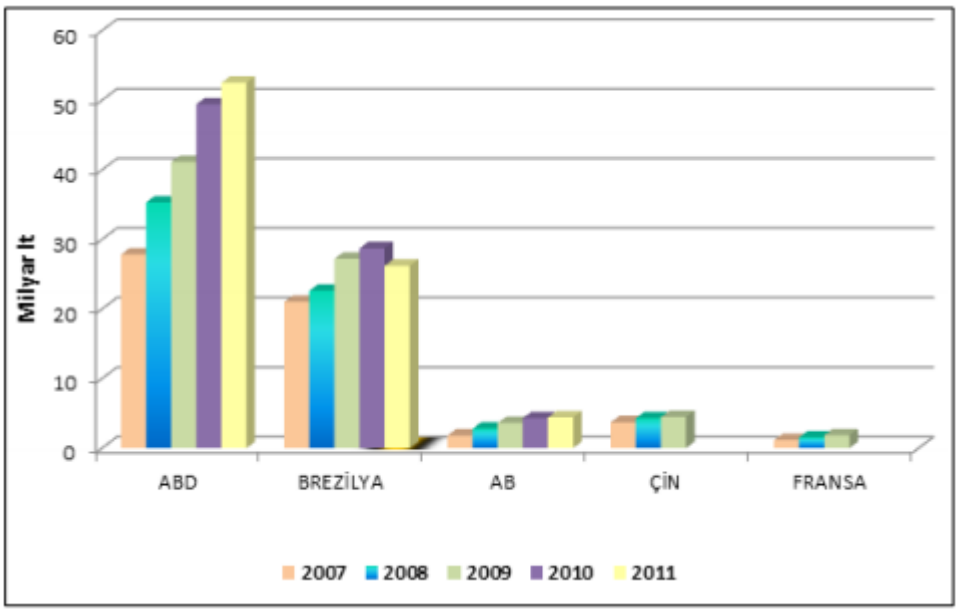
Çizelge 2. 2 Biyoetanol sektörünün ülkeler için karşılaştırılması [59]

	Türkiye	AB	ABD	Brezilya	Çin
Toplam Tesis Sayısı	3 adet	70 adet	209 adet	335 adet	10'dan fazla
2010 Yılı Üretimi	<30 milyon lt	6500 milyon lt	49400 milyon lt	2900 milyon lt	7000 milyon lt
Kurulu Kapasite	149 milyon lt	8536 milyon lt	54700 milyon lt	35700 milyon lt	8450 milyon lt (2007)

Çizelge 2. 3 2011 yılı için Türkiye biyoetanol üretim miktarları [60]

Yakıt biyoetanolü üretimi				
Ürün	2011-Dönem	Toplam üretim (litre mA)	Toplam satış (litre mA)	Toplam ihracat (litre mA)
Yakıt Biyoetanolü	Ocak-Şubat-Mart	14.782.744,1	2.792.848,3	11.621.221,3
	Nisan-Mayıs-Haziran	5.662.756	2.011.540	6.677.153
	Temmuz-Ağustos-Eylül	11.390.248	3.301.238	5.403.701
	Ekim-Kasım-Aralık	12.403.808	2.854.265	9.485.235
Toplam		44.239.556,1	10.959.891,3	33.187.310,3

Dünyada ise hem enerji talebinin artmasından dolayı hem de çeşitli çevre protokollerinin getirmiş olduğu kullanım zorunluluklarından dolayı biyoyakıt üretimi ve kullanımı büyük öneme sahiptir. Dünyada üretimi en çok yapılan biyoyakıt biyoetanoldür. Brezilya ve Amerika Birleşik Devletleri etanol üretiminde iki ana üretici ülke olarak dünyada biyoetanol üretiminin %62'sini oluşturmaktadır. Yakıt olarak kullanılan etanolün büyük çaplı üretimleri Brezilya'da şeker kamışından yapılırken ABD'de üretimler hammadde olarak mısırdan gerçekleştirilmektedir [29]. 2011 yılında dünyada toplam 86,1 milyar litre biyoetanol üretimi gerçekleşmiştir. Biyoetanolün en fazla üretildiği ülkeler ise ABD ve Brezilya'nın ardından Çin ve Kanada'dır. Ülkelerin 2007-2011 yılları arasında gerçekleştirdikleri biyoetanol üretim miktarları Şekil 2.9'da verilmiştir [61].



Şekil 2. 9 Ülkelerin 2007-2011 yılları arasında gerçekleştirdiği biyoyakıt üretim miktarları [61]

2011 yılı itibari ile ABD'nin biyoetanol üretim kapasitesi sahip olduğu 209 üretim tesisi ile 56,3 milyar litre olarak belirlenmiştir. Biyoetanolün belirli oranlarda benzinle harmanlanması zorunluluğu ile oluşturulan yakıt istasyonlarından 2.931 tanesi benzine %85 etanolün harmanlanarak verildiği E85 yakıt istasyonlarıdır. 2020 yılı için ise selülozik etanol üretiminin toplam etanol üretiminin üçte birini oluşturması hedeflenmektedir. Bununla birlikte etanol üretimi için hammadde olarak kullanılan mısırın yerine şeker pancarının kullanımına yönelmektedir. ABD'de yasal biyoetanol kullanım oranı %10 olarak belirlenmiştir ancak bazı eyaletlerde bu oran %20'ye çıkartılmıştır [58], [62].

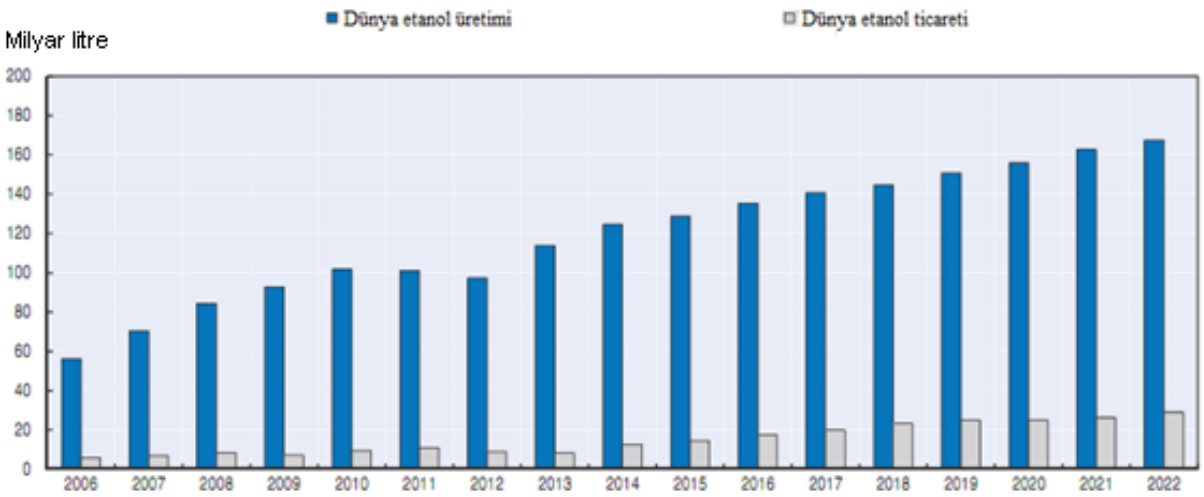
Bir diğer büyük biyoetanol üreticisi olan Brezilya'da ise 2008 yılında 25 milyar litrelik bir üretim gerçekleştirilmiş olup bu miktarın 5.16 milyar litresi ihraç edilmiştir. Bu ihracatın 2.18 milyar litresi ise ABD'ye yapılmıştır [63]. Brezilya'da araçlardaki biyoetanol kullanımı ise E-85 şeklindedir. Bununla birlikte E100 ile çalışan araçlar da bulunmaktadır [64].

Dünyadaki biyoetanol üretimi en çok ABD ve Brezilya'da gerçekleştirilirken Avrupa'da biyoetanolün aksine biyodizel üretimi ön plana çıkmaktadır. 2008 yılı itibari ile dünyadaki biyodizelin %56'sı Avrupa'da üretilmiştir. Avrupa'da biyoetanol üretiminin biyodizele kıyasla daha az olmasının sebebi ulaşımda daha çok dizel motorlu araçların kullanımından ileri gelmektedir [65].

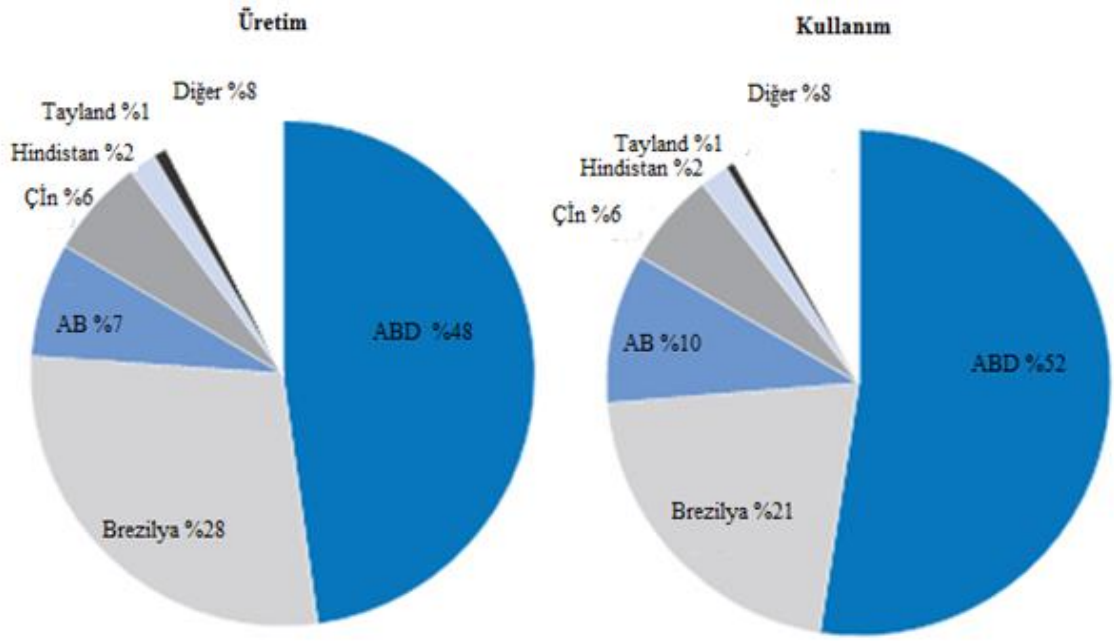
Dünyada toplam biyoetanol üretimi ABD ve Brezilya'daki düşüşler yüzünden 2000 yılından beri ilk kez 2012 yılında düşmüştür (Şekil 2.10). Ekonomik kriz ve iklimsel nedenlerden dolayı dünya pazarında artan şeker fiyatları etanol yerine şekerin üretimini daha cazip kılmış ve 2012 yılında etanol üretiminde belirgin düşüşler gözlenmiştir. 2012 yılından sonra ise biyoetanol üretimi eski haline dönmüştür. 2013 yılında dünya ülkelerinde biyoetanol üretimleri Çizelge 2.4'de verilmiştir [66]. 2022 yılı senaryolarında dünya etanol üretiminin 2010-2012 yılına kıyasla yaklaşık olarak %70 artması hedeflenmektedir. FAO tarafından yayınlanan senaryoya göre ABD, Brezilya ve AB'nin ise üç büyük etanol üreticisi olarak kalmaları beklenmektedir (Şekil 2.11) [67].

Çizelge 2. 4 Ülkelerin 2013 yılı biyoetanol üretim miktarları (milyon litre) [66]

ÜLKE	BİYOETANOL ÜRETİMİ
ABD	50,274
BREZİLYA	23,690
AVRUPA	5,182.38
ÇİN	2,630.88
HİNDİSTAN	2,060.1
KANADA	1,976.94
DİĞER	2,748.06



Şekil 2. 10 2022 yılı için dünyada etanol üretimi ve kullanımının dağılım senaryosu [67]



Şekil 2. 11 2022 yılında dünyada etanol üretimi ve kullanımının bölgesel dağılımı [67]

2.7 Alglerden Biyoetanol Üretimi Üzerine Yapılan Çalışmalar

Alglerden biyoetanol üretimi üzerine literatürde çok fazla çalışma bulunmamaktadır. Yapılan çalışmaların çoğunluğu makroalglerden biyoetanol üretimi üzerine gerçekleştirilmiş olup yüksek biyoetanol verimlerinin alındığı mikroalgler üzerinde yapılan çalışmalarda bulunmaktadır. Alglerden biyoetanol üretimi üzerine gerçekleştirilen literatür çalışmaları Çizelge 2.5'de özetlenmiştir.

Çizelge 2. 5 Alglerden etanol üretimi üzerine gerçekleştirilen literatür çalışmaları

Algal hammadde ve türü	**Ön muamele ve sakkarifikasyon**	**Fermante eden organizma, proses ve süre**	**Verim (%)**	**Ref.**
Chlorococum sp. (Mikroalg)	Superkritik CO_2 lipid ekstraksiyonu	*Saccharomyces bayanus,* SHF, 60 sa	38.30	[20]
Chlorococcum infusionum (Mikroalg)	120°C 'de 30 dk %0.75 (w/v) NaOH muamelesi	*Saccharomyces cerevisiae,* SHF, 72 sa	26.00	[68]
Chlamydomonas reinhardtii UTEX 90 (Mikroalg)	110°C 'de 30 dk %3 H_2SO_4 muamelesi	*Saccharomyces cerevisiae* S288C, SHF, 24 sa	29.10	[69]

Çizelge 2.5 Alglerden etanol üretimi üzerine gerçekleştirilen literatür çalışmaları (devamı)

Chlamydomonas reinhardtii UTEX 90 (Mikroalg)	a-amylase (90 °C, 30 dk) ve glucoamylase (55 °C, 30 dk) enzimatik hidroliz	*Saccharomyces cerevisiae S288C*, SSF, 40 sa	23.50	[70]
Chlorella vulgaris (Mikroalg)	110 °C 'de 105 dk %3 H_2SO_4 muamelesi	*Escherichia coli* SJL2526, SHF, 24 sa	40.00	[71]
Schizochytrium sp (Mikroalg)	Hidrotermal parçalama ve a-enzimatik hidroliz	*Escherichia coli KO11*, SSF, 72 sa	5.51	[72]
Kappaphycus alvarezii (Makroalg)	120 °C 'de 60 dk 0.9 N H_2SO_4 muamelesi	*Saccharomyces cerevisiae NCIM 455*,SHF, 96 sa	15.4	[73]
Kappaphycus alvarezii (Makroalg)	130 °C'de 15 dk %0.2 H_2SO_4 muamelesi	*Saccharomyces cerevisiae* SHF, 4sa	1.31	[74]
Gracilaria salicornia (Makroalg)	120 °C 30 dk %2 H_2SO_4 ve 40 °C 'de cellulase enzimi ile hidroliz	*Escherichia coli KO11*, SHF, 48 sa	7.90	[75]
Gelidium elegans (Makroalg)	50 °C'de 120 sa Meicelase muamelesi	*Saccharomyces cerevisiae IAM 4178*, SHF, 48 sa	36.7	[76]
Sargassum sagamianum (Makroalg)	15 MPa 200 °C 'de 15 dk boyunca termal sıvılaşma	*Pichia stipitis CBS 7126*, SHF, 48 sa	10.0	[77]
Laminaria japonica (Makroalg)	0.1 N HCl, 121 °C 15 dk ön muamele ve Celluclast 1.5 L, Viscozyme L enzimatik hidroliz	*Escherichia coli KO11*, SSF, 72 sa	16.1	[78]
Laminaria hyperborea (Makroalg)	Kesilme ve pH 2'de 65 °C suda yıkama	*Pichia angophorae*, SHF, 48 sa	0.86	[79]
Saccharina latissima (Laminaria hyperborea) (Makroalg)	Parçalama ve sakkarifikasyon için laminarinase ön muamelesi	*Saccharomyces cerevisiae Ethanol Red*, SSF, 48 sa	0.47	[80]
Laminaria digitata (Makroalg)	Parçalama ve sakkarifikasyon için laminarinase ön muamelesi	*Pichia angophorae*, SSF, 96 sa	13.2	[81]

Çizelge 2.5 Alglerden etanol üretimi üzerine gerçekleştirilen literatür çalışmaları (devamı)

Laminaria japonica (Makroalg)	0.1 M H_2SO_4 ile 121 °C'de 1 sa muamele ve cellulase, cellobiase enzimleri ile hidroliz	*Saccharomyces cerevisiae*, SHF, 36 sa	11.3	[82]
Laminaria japonica (Makroalg)	Biyokütlenin öğütülmesi ve 120 °C ,15 dk otoklavlanması	*Pichia stipitis* KCTC7228	2.9	[83]
Chlorococcum humicola (Mikroalg)	H_2SO_4 ile asit ön muamele	*Saccharomyces cerevisiae,* SHF, 50 sa	48	[84]
Chlamydomonas reinhardtii cw15 (Mikroalg)	12 N H_2SO_4 ile asit ön muamele	*Saccharomyces cerevisiae,* SHF, 48 sa	44	[85]
Gracilaria verrucosa (Makroalg)	Selülaz ve β–glukosidaz enzimleri ile enzimatik hidroliz	*Saccharomyces cerevisiae,* SHF, 48 sa	43	[86]
Gelidium corneum (Makroalg)	30 ve 60 dk boyunca 121°C'de %0.5–1% oksalik asit muamelesi	*Saccharomyces cerevisiae,* SHF, 96 sa	5.8	[87]
Sargassum spp.(Makroalg)	%3.4-4.6 H_2SO_4 ile asit ön muamele ve selülaz ve β–glukosidaz enzimleri ile enzimatik hidroliz	*Saccharomyces cerevisiae,* SHF, 48 sa	%65-89	[88]

BÖLÜM 3

DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1 Deneysel Çalışmada Kullanılan Hammaddeler

3.1.1 Makroalg

Deneysel çalışmada alg hammaddesi olarak Marmara Denizinin Florya, Yeşilköy ve Büyükçekmece sahillerinden toplanan *Ulva Lactuca* türü (Şekil 3.1) makroalgler kullanılmıştır. *Ulva lactuca, Ulva* cinsine ait yeşil makroalglerden birisidir. Yenilebilir olmakla birlikte deniz marulu olarak da bilinmektedir. Taş ya da diğer maddelere tutunarak büyürler ancak tutundukları yerden kolayca ayrılıp dalgalı bir ortamda da büyümelerini sürdürürler. *Ulva lactuca*'nın toplam karbonhidrat içeriği biyokütlenin %55-60'ını oluşturmaktadır [89]. Ancak makroalglerin yapısal bileşimleri mevsimsel olarak değişebilmektedir. Kasım ayında Şili kıyılarından toplanan *Ulva lactuca*'lar üzerinde yapılan çalışmalarda kuru ağırlığın %61.5±2.3'ünün karbonhidrat içeriğini oluşturduğu bildirilmiştir [90]. *Ulva* türü makro alglerin selüloz, hemiselüloz ve lignin içeriği ise kuru ağırlığın %9, %9 ve %3'ünü oluşturmaktadır [19]. Kıyılara vuran alglerin miktarı ton seviyesinde olup Türkiye'de 2013 yılının Ağustos ayında Tekirdağ kent merkezi başta olmak üzere Marmara Ereğlisi ve Şarköy ilçeleri kıyıları ile Değirmenaltı ve Dereağzı plajlarını kapsayan 60 kilometrelik alanda sahilde birikerek büyük bir çevre kirliliği oluşturmuşlardır. Sahillerin temizlenmesi için belediye tarafından bu makroalgler tırmıklarla toplanarak çöpe götürülmüş ve sadece iki günde 15 tona yakın

makroalg toplanmıştır [91]. 2011 yılında Fransa'da ise son altı ayda kıyılardan 20.000 ton makroalg toplanmış durumdadır [92].



Şekil 3. 1 Marmara Denizi kıyılarından toplanmış *Ulva lactuca* makroalgleri

3.1.2 Kimyasal Maddeler

Deneysel çalışmada alkali ön muamelesi için potasyum hidroksit (Merck), sodyum hidroksit (Merck) asit ön muamelesi için %98'lik sülfürik asit (Merck) ve %37'lik hidroklorik asit (Merck), etanol miktar tayinleri için %96 saflıkta etil alkol (Merck), karbonhidrat tayini için fenol (Sigma-Aldrich) ve D-Glikoz (Sigma-Aldrich), fermantasyon aşaması için sodyum klorür (Merck) ve maya ekstraktı (Merck) kullanılmıştır.

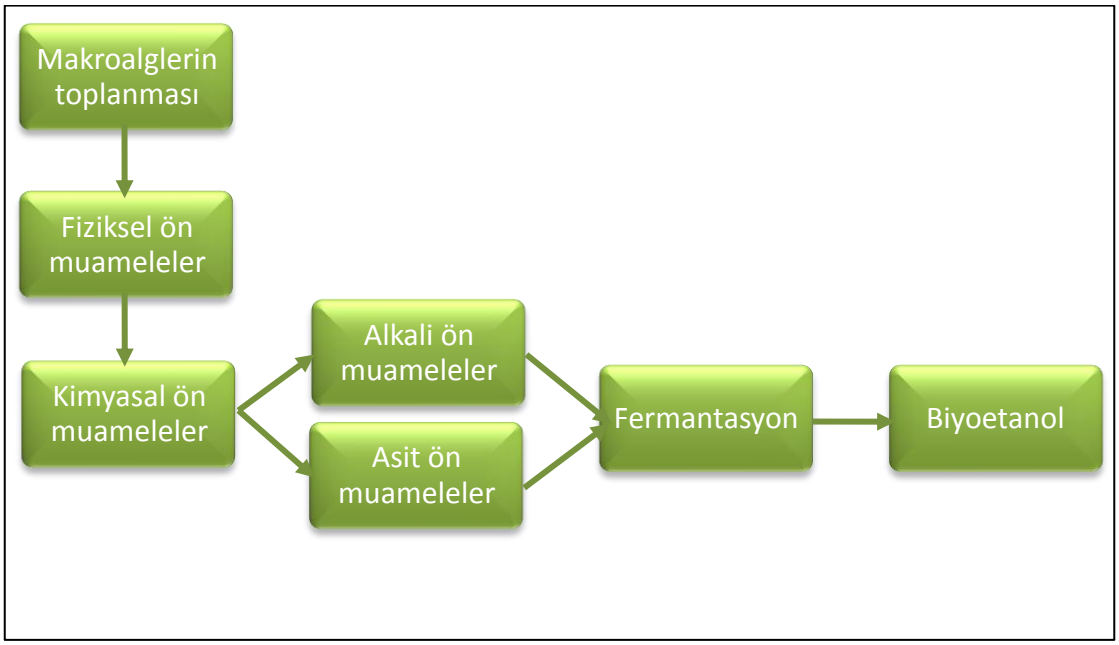
3.1.3 Kullanılan Cihazlar

Alglerin kurutulması ve ön muamele aşamasında Ecocell marka etüv, makroalglerin fermantasyonu aşamasında Wisd Laboratory Instrument marka çalkalayıcılı Kerman marka inkübatör, karbonhidrat tayini için PG Instruments T60 model UV spektrofotometre, etanol miktarının belirlenmesinde YL Instruments 6100 GC marka gaz kromatografisi cihazı kullanılmıştır.

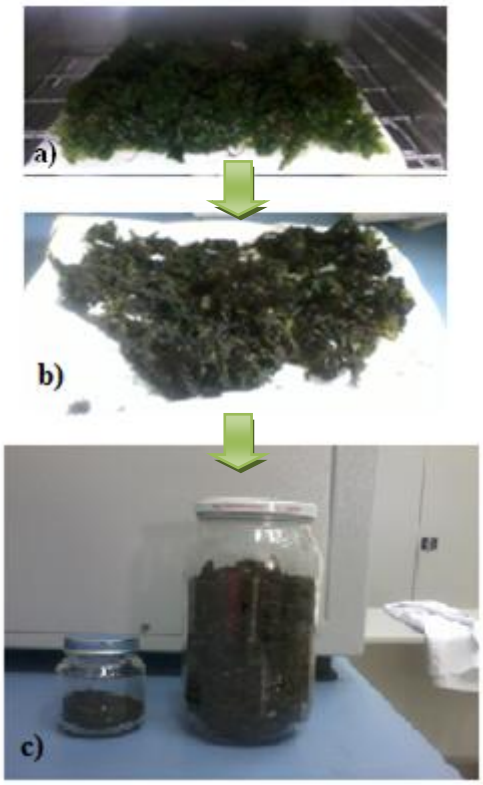
3.2 Deneysel Prosedür

3.2.1 Biyoetanol üretim prosesi aşamaları

*Ulva Lactuca'*dan biyoetanol üretim prosesi çeşitli aşamalardan oluşmaktadır. Üretim sürecinde uygulanan işlemler şematik olarak Şekil 3.2'de gösterilmektedir. Sahilden toplanan makroalgler kum, kabuklu deniz canlıları ve diğer materyaller gibi safsızlıklardan arındırılmak için musluk suyu ile yıkanmıştır. Yıkanmış algler daha sonra etüvde 70 °C'de 24 saat süreyle kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra biyoetanol üretiminde kullanılacak makroalgler cam kavanozlarda saklanmıştır (Şekil 3.3). Deneysel çalışma sırasında kullanılan makroalgler gerçekleştirilecek ön muamelelerin biyokütle üzerine etkisini arttırmak amacıyla bir öğütücüden geçirilerek daha küçük boyutlar haline getirilmiştir.



Şekil 3. 2 *Ulva Lactuca'*dan biyoetanol üretim sürecinde uygulanan işlemler



Şekil 3. 3 a) Etüvde kurutulmaya bırakılan makroalgler, b) kurutulma sonrası makroalglerin görüntüsü, c) biyoetanol üretimi için hazırlanan makroalglerin saklanması

3.2.2 Fermantasyon Öncesi Makroalglere Uygulanan Ön Muamele İşlemleri

3.2.2.1 Asit ile Ön Muamele

Kurutulmuş ve doğrayıcıdan geçirilerek daha küçük boyutlar haline getirilmiş makroalglere fermantasyon işlemi öncesinde makroalgin yapısındaki fermente olabilen şeker komponentlerine ulaşabilmek için selülozik hücre duvarının deformasyonunu sağlamak amacıyla seyreltik asit ile ön muamele yapılmıştır. Deneysel çalışmada %98'lik H_2SO_4 çözeltisinden 0.5 N, 1 N, 2 N, 3 N ve 5N H_2SO_4 çözeltileri hazırlanmıştır. Kurutulmuş makroalgler 100, 120 ve 140°C gibi farklı sıcaklık değerlerinde, hazırlanan asidik çözeltiler ile 15, 30 ve 60 dakika gibi farklı sürelerde ön muamele işlemine uğratılmıştır. Belirtilmiş zaman aralıklarında etüvden alınan makroalg örnekleri fermantasyon öncesi oda sıcaklığına düşene kadar soğumaya bırakılmıştır.

3.2.2.2 Alkali ile Ön Muamele

Deneysel çalışmada asit ön muamelenin yanısıra alkali ön muamele işlemininde makroalg biyokütlesi deformasyonu ve biyoetanol verimi üzerine olan etkisi incelenmiştir. Çalışmada %0.5, %0.75, %1, %1.5, %2 (w/v) kütle konsantrasyonlarında KOH çözeltileri hazırlanmıştır. Makroalglere hazırlanan çözeltiler ile 80, 100 ve 120°C gibi farklı sıcaklık değerlerinde etüv içerisinde 15, 30 ve 60 dakika gibi farklı sürelerde ön muamele işlemine uğratılmıştır. Muamele sürecinin ardından makroalg örnekleri oda sıcaklığına düşene kadar soğumaya bırakılmıştır.

3.2.3 Fermantasyon

Deneysel çalışmada belirli konsantrasyonlardaki makroalg biyokütlelerine asit ve alkali ön muameleler uygulandıktan sonra eşzamanlı olarak sakkarifikasyon ve fermantasyon yöntemi uygulanmıştır. Bu yöntemde öncelikle muamele sonrası çalışma ortamına *S.cerevisia* mayasının %3 (v/v) inokulasyonu yapılmıştır. 5 g/l maya ekstraktı ve NaCl besin karışımı olarak çözeltiye eklenmiştir. Erlenler 40°C, 100 rpm'de karıştırma hızı ayarlanıp inkübatöre yerleştirilerek 48 saat boyunca fermantasyona bırakılmıştır (Şekil 3.4). 24. ve 48. saatlerde üretilen etanol miktarının belirlenmesi amacıyla 5 ml'lik örnekler çözeltiden çekilerek gaz kromatografi cihazında ölçüm yapmak amacıyla hazırlanmıştır.



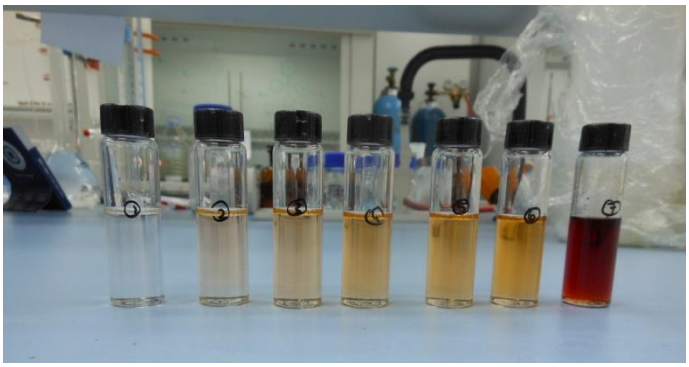
Şekil 3. 4 İnkübatörde fermante edilen makroalgler

3.2.2. Makroalgin İçeriğindeki Şeker Miktarının Belirlenmesi

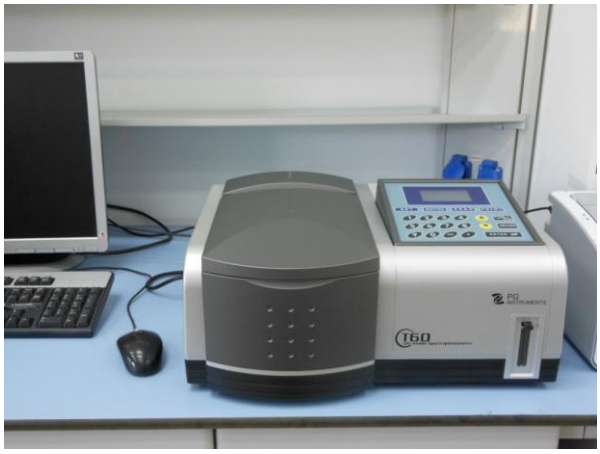
Makroalg içerisindeki toplam karbonhidrat içeriği fenol-sülfürik asit yöntemi ile belirlenmiştir. Fenol reaktifi %80 (w/w) olacak şekilde 20 g distile suya 80 g fenol eklenmesi ile hazırlanmıştır. Analiz için standart olarak glikoz kullanılmıştır. Standart eğrisini oluşturmak için tüplerin içerisinde Çizelge 3.1'de verilen farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış glikoz çözeltilerine 0.05 ml fenol reaktifi eklenmiş ardından 5 ml H_2SO_4 ilave edilmiştir (Şekil 3.5) [93]. Oda sıcaklığında 10 dk bekletilen tüplerden alınan örneklerin PG Instruments T60 model UV spektrofotometrede (Şekil 3.6) 490 nm'de absorbansları ölçülmüştür. Elde edilen verilerle standart eğri grafiği oluşturularak makroalgin içindeki toplam karbonhidrat miktarı hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalara göre toplam karbonhidrat miktarı kuru ağırlığın %63'üne denk gelmektedir.

Çizelge 3. 1 Standart glikoz konsantrasyon değerleri

	µg glikoz/2 ml					
	0	20	40	60	80	100
Glikoz stok çözeltisi (ml)	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
Saf su (ml)	2	1.8	1.6	1.4	1.2	1.0



Şekil 3. 5 Karbonhidrat analizi için farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış örnekler



Şekil 3. 6 Toplam karbonhidrat analizinde kullanılan PG Instrument T60 model UV spektrofotometre

3.2.3. Biyoetanol Konsantrasyonunun Belirlenmesi

Makroalglerden üretilen biyoetanol miktarının belirlenmesi amacıyla gaz kromatografisi cihazı kullanılmıştır. Analizler YL Instruments 6100 GC marka gaz kromatografisi cihazında gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.7). Gaz kromatografisi cihazı alev iyonizasyon dedektörü (FID) ve 30 m x 0.32 mm x 0.25 µm ZB-FFAP kolonu içermektedir. Enjektör, dedektör ve fırın sıcaklıkları sırasıyla 150, 250 ve 100°C'de tutulmuştur. Taşıyıcı gaz olarak hidrojen gazı kullanılmıştır. Biyoetanol konsantrasyonu %0.1-10 (v/v) aralığında farklı konsantrasyonlardaki etanol standartlarının enjekte edilmesiyle hazırlanmış kalibrasyon eğrisi ile belirlenmiştir. Biyoetanol miktarının belirlenmesi için çözeltiden alınan örnekler kolonu tıkamaması için 0.45 µm'lik filtrelerden geçirilmiş daha sonra kolona verilmiştir.



Şekil 3. 7 Etanol miktarının belirlenmesinde kullanılan gaz kromatografi cihazı

3.3. Farklı Ön Muamelelerin Biyoetanol Verimine Etkisi

3.3.2. Asit Ön Muamelelerin Derişiminin Biyoetanol Verimine Etkisi

Makroalglerden biyoetanol üretiminde fermantasyon öncesi muamelelerin etkisini incelemek amacıyla gerçekleştirilen asidik ön muamele deneyleri, 100°C muamele sıcaklığı ve 60 dakika muamele süresi için 0.5 N, 1 N, 2 N, 3 N ve 5N şeklinde farklı H_2SO_4 konsantrasyon koşullarında gerçekleştirilmiştir. 24 saat ve 48 saat sonunda elde edilen biyoetanol verim değerleri Çizelge 3.2 ve 3.3'de verilmiştir. Alınan biyoetanol verimlerinin 24 saat süren fermantasyonda %2.31-6.19 arasında, 48 saat süren fermantasyonda ise %6.64-24.48 arasında değiştiği görülmüştür. Yapılan deneyler sonunda elde edilen sonuçlara gore ön muamele işleminde uygulanan asit konsantrasyonu belli bir noktaya kadar biyoetanol veriminde artışa yol açmaktadır. 3 N asit muamelesine kadar yapılan ön muamelelerde fermente edilebilecek şekerler elde edilmiş ve giderek artan biyoetanol verimleri gözlenmiştir. En yüksek biyoetanol verimi de 2 N H_2SO_4 muamelesinde elde edilmiştir. 2 N asit muamelesinden sonra 3 N ve 5 N asit muamelelerinde ise biyoetanol veriminde bir düşüş meydana gelmektedir. Tez çalışmasında gözlenen bu düşüşün nedeni artan asit konsantrasyonunun şekerin yapısında bozunmaya yol açarak asetik asit, formik asit ve furfural gibi fermantasyon üzerinde zararlı etkileri bulunan, fermantasyon işlemini inhibe etmeye yol açan ürünlerin oluşumundan kaynaklanmaktadır.

Düşük asit konsantrasyonlarında etanol veriminin artarken yüksek konsantrasyonlarda ise verimin düşmesi fermantasyon öncesi biyokütle üzerine yapılan ön muamele araştırmalarında gözlenen bir durumdur. Harun vd. yaptıkları çalışma ile %1-10 (v/v) arası değişen asit konsantrasyonlarında en iyi sonucun %1 asit muamelesi ile alındığını ve asit konsantrasyonu arttıkça biyoetanol veriminin düştüğünü belirtmişlerdir [84].

Literatür çalışmalarına göre furaldehit, asetat, hidroksimetilfuraldehit gibi toksik moleküllerin ortamda çok düşük konsantrasyonlarda olsa bile glikozun *S.cerevisiae* tarafından fermantasyonunu inhibe ettiği belirtilmiştir [94]. Miranda vd. *Scenedesmus obliquus* türü mikroalg üzerinde yaptıkları araştırmada 0.05-10 N konsantrasyonlarındaki asit muamelelerinin etkisini incelemiş ve en yüksek şeker verimine 2 N asit muamelesinde ulaşmışlardır. 2 N asit muamelesinden 10 N asit

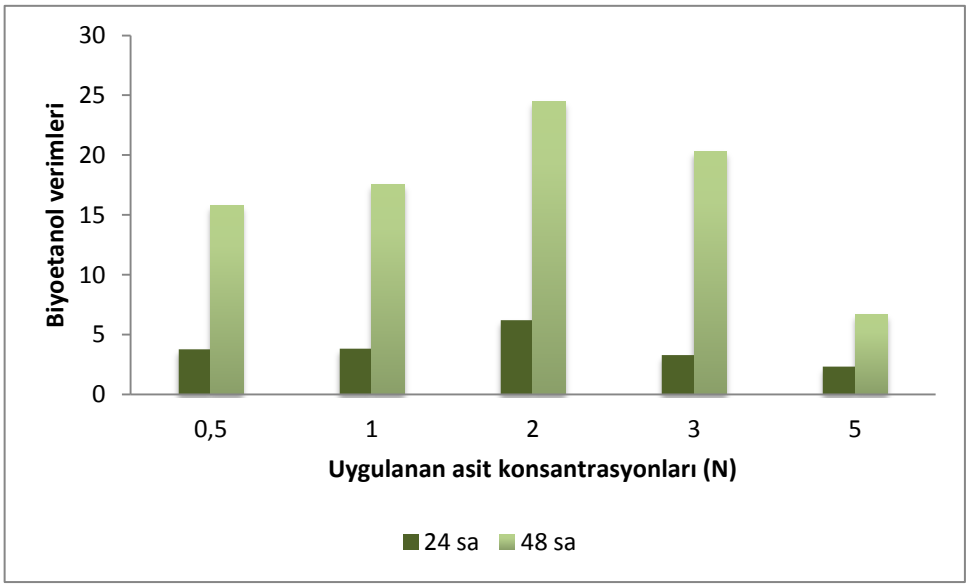
muamelesine kadar alınan verimlerde bir düşüş olduğu çalışmalarında bildirilmiştir [95]. Larsson vd. tarafından yapılan yumuşak kereste üzerine seyreltik asit hidrolizasyonu çalışmasında da asit konsantrasyonu artıkça etanol veriminde düşüş gözlenmiş, düşüşün gerçekleştiği şartlarda toksik bir molekül olan formik asitin ortamda bulunduğu ve fermantasyonu inhibe ettiği belirtilmiştir [96].

Çizelge 3. 2 Farklı konsantrasyonlarda asit muamelelerinin *24 saat* sonunda elde edilen biyoetanol verimine olan etkisinin sonuçları

H_2SO_4 derişimi (N)	Biyoetanol verimi (%)		
	Örnek numarası	Biyoetanol verimi	Ortalama
0.5	1	3.67	3.78
	2	3.9	
1	1	3.9	3.81
	2	3.72	
2	1	6.42	6.19
	2	5.96	
3	1	2.89	3.28
	2	3.67	
5	1	1.67	2.31
	2	2.95	

Çizelge 3. 3 Farklı konsantrasyonlarda asit muamelelerinin *48 saat* sonunda elde edilen biyoetanol verimine olan etkisinin sonuçları

H_2SO_4 derişimi (N)	Biyoetanol verimi (%)		
	Örnek numarası	Biyoetanol verimi	Ortalama
0.5	1	16.05	15,76
	2	15.48	
1	1	18.58	17.54
	2	16.51	
2	1	24.75	24,48
	2	24.22	
3	1	11.7	20,3
	2	28.90	
5	1	5.04	6,64
	2	8.25	



Şekil 3. 8 24 ve 48. saatlerde asit ön muamelesi sonrasında alınan etanol verimleri

3.3.3. Alkali Ön Muamelelerin Derişiminin Biyoetanol Verimine Etkisi

Makroalglerden biyoetanol üretiminde fermantasyon öncesi muamelelerin etkisini incelemek amacıyla gerçekleştirilen alkali ön muamele deneyleri, 100°C muamele sıcaklığı ve 60 dakika muamele süresi için %0.5, %0.75, %1, %1.5, %2 (w/v) şeklinde farklı KOH konsantrasyon koşullarında gerçekleştirilmiştir. Bu koşullar altında yapılan deneylerin sonuçları Çizelge 3.4 ve 3.5'de verilmiştir. Deney sonuçları incelendiğinde, alınan biyoetanol verimlerinin 24 saat süren fermantasyonda %1.22-2.01 arasında, 48 saat süren fermantasyonda ise %1.59-11.47 arasında değiştiği görülmüştür. En yüksek biyoetanol verimi değerine %0.75 (w/v) KOH ile yapılan ön muamele sonrası ulaşıldığı görülmüştür. Tez çalışmasında gözlenen bu düşüşün nedeni artan alkali konsantrasyonunun asit ön muamelelerindeki duruma benzer olarak belli bir konsantrasyon dayanımını aştıktan sonra şekerin yapısında bozunmaya yol açarak asetik asit, formik asit ve furfural gibi fermantasyon üzerinde zararlı etkileri bulunan, fermantasyon işlemini inhibe etmeye yol açan ürünlerin oluşumundan kaynaklanmaktadır.

Benzer şekilde literatürde yapılan çalışmalarda da ön muamele olarak NaOH ile yapılan etanol üretiminde en yüksek verim değerine %0.75 (w/v)'lik konsantrasyon değerinde ulaşılmıştır [68].

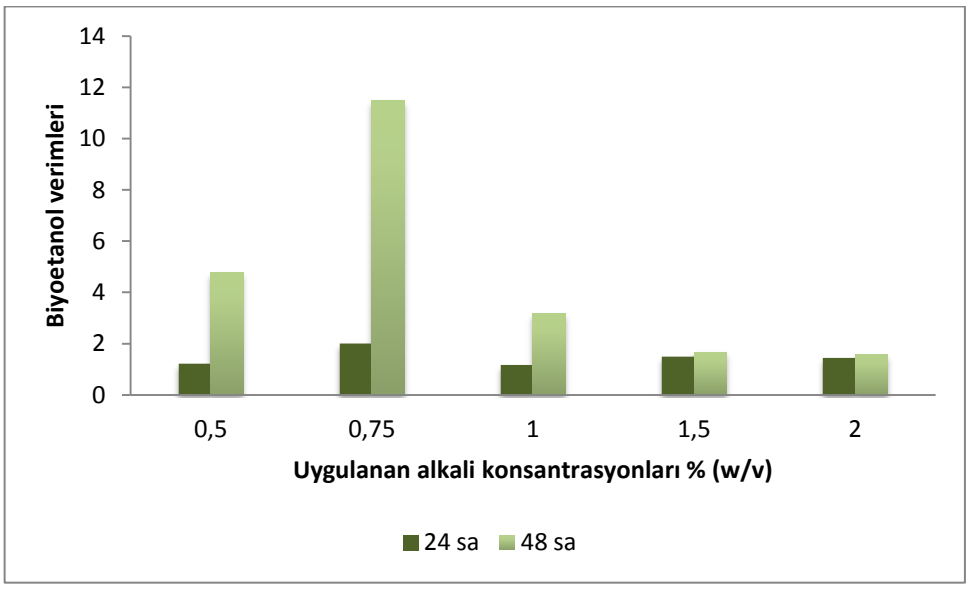
Bermuda kıyılarından toplanan otlar üzerine uygulanan alkali ön muamelesinde ise alkali konsantrasyonu arttıkça indirgen şekerlerin veriminde azalma görülmüştür [97]. Wang vd. tarafından alkali ön muamelenin gerçekleştirildiği bir başka çalışmada ise dallı darı üzerine uygulanan ön muamele konsantrasyonu arttıkça glikoz veriminde artış gözlenmektedir [98]. Kullanılan hammadde değiştikçe alkali ön muamelenin ürün verimlerine olan etkisinin farklı olduğu gözlenmektedir. Ayrıca seyreltik alkali ön muameleler de seyreltik asit ön muameleleri gibi furfural, hidroksimetilfurfural ve formik asit gibi inhibe edici yan ürünlerin oluşumuna neden olabilmektedir [99]. Çizelge 3.4 ve 3.5'de sunulmuş olan verilerdeki biyoetanol verimlerindeki bu değişimin toksik maddelerin etkisinden ve kullanılan hammaddenin yapısından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.

Çizelge 3. 4 Farklı konsantrasyonlarda alkali çözeltilerinin muamelelerinin *24 saat* sonunda elde edilen biyoetanol verimine olan etkisinin sonuçları

KOH derişimi (% (w/v))	Biyoetanol verimi (%)		
	Örnek numarası	Biyoetanol verimi	Ortalama
0.5	1	0.75	1.22
	2	1.69	
0.75	1	1.85	2.01
	2	2.17	
1	1	1.18	1.17
	2	1.17	
1.5	1	1.65	1.5
	2	1.35	
2	1	1.58	1.45
	2	1.33	

Çizelge 3. 5 Farklı konsantrasyonlarda alkali çözeltilerinin muamelelerinin *48 saat* sonunda elde edilen biyoetanol verimine olan etkisinin sonuçları

KOH derişimi (% (w/v))	Biyoetanol verimi (%)		
	Örnek numarası	Biyoetanol verimi	Ortalama
0.5	1	2.20	4.77
	2	7.34	
0.75	1	11.24	11.47
	2	11.7	
1	1	2.13	3.17
	2	4.21	
1.5	1	1.99	1.67
	2	1.35	
2	1	2.11	1.59
	2	1.07	



Şekil 3. 9 24 ve 48. saatlerde alkali ön muamelesi sonrasında alınan etanol verimleri

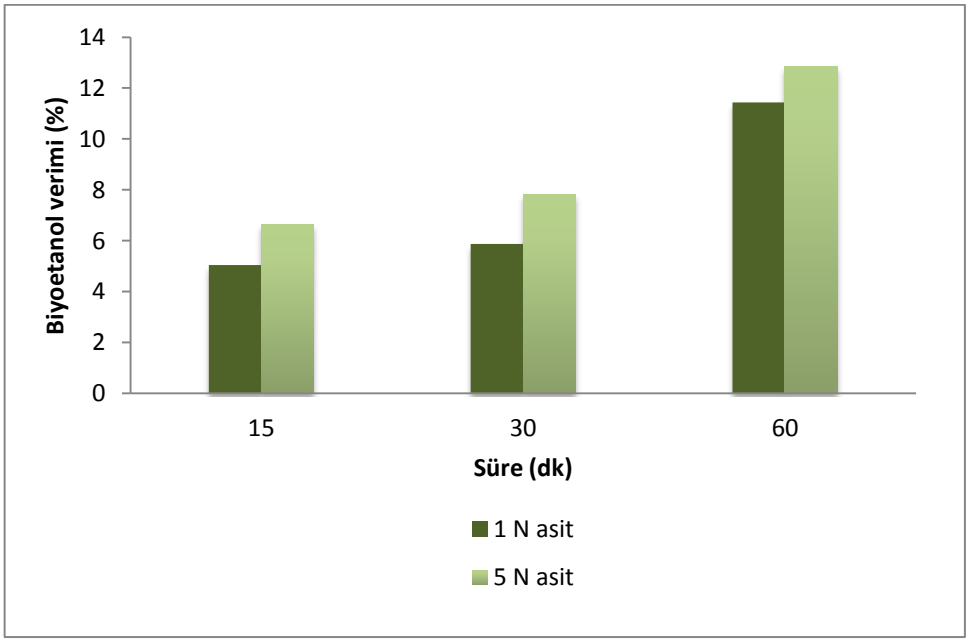
Asit ve alkali ön muamele sonrası fermantasyon süresinin biyoetanol verimine olan etkisi Şekil 3.8 ve 3.9'da gösterilmiştir. Bu grafikler incelendiğinde 24 ve 48. saatler arasında alınan ölçümlerde 48.saatte biyoetanol veriminin 24.saate kıyasla belirgin bir şekilde artmış olduğu görülmektedir. Bu artıştan etanol üretiminin devam ettiği anlaşılmaktadır. Bu artış Harun ve vd. tarafından yapılmış olan çeşitli ön muamelelerin ve farklı koşulların denendiği alglerden biyoetanol üretimi çalışmaları ile ve Scholz vd.nin asit ön muamelesi sonrası mikroalglerden etanol üretimi çalışması ile de desteklenmektedir [68], [20], [85].

Etanol verimleri çoğunlukla 24-48 saat arasında artış ile sonuçlanmakla birlikte kullanılan hammadde ve üretim koşullarıyla 48 saatin öncesinde azalmaya başladığı çalışmalar da literatürde mevcut bulunmaktadır. *Gracilaria verrucosa* türü kırmızı alglerden biyoetanol üretiminin incelendiği bir çalışmada maksimum etanol verimi 16.saatte alınmış olup 16.saatten sonra etanol verimi azalmaya başlamıştır [86]. Yine kırmızı alglerden yapılan bir başka araştırmada maksimum etanol üretim miktarına 20 ile 30. saatler arasında ulaşılmış ve sonrasında etanol veriminde düşüş gözlenmiştir [87]. Chirapart vd. tarafından Tayland makroalglerinden biyoetanol üretiminde de en yüksek etanol verimine 10.saatte ulaşılmış ardından 48 saatin sonuna kadar etanol verimi düşmeye devam etmiştir [100]. Biyoproseslerde ortamda oluşan ürünün fazlalığı ürün inhibisyonuna neden olmaktadir. Ürün inhibisyonuna verilen en iyi örneklerden biri olan etanol fermantasyonunda da ortamda oluşan etanolün fazlalığı, ortam pH'ını düşürerek maya hücrelerinin hücre zarında fosfolipid tabakanın parçalanmasına, enzimlerinin denatüre olmasına ve hücrenin ölümüne neden olmaktadır.

3.4. Farklı Ön Muamele Sürelerinde Asit ve Alkali Ön Muamelelerin Biyoetanol Verimine Etkisi

15, 30 ve 60 dakika süren ön muamele sürelerinde 120 °C sıcaklıkta 1 N ve 5 N H_2SO_4 çözeltileri ile gerçekleştirilen deneylerin biyoetanol verimine etkisinin sonuçları Şekil 3.10'da verilmiştir. Grafik incelendiğinde muamele süresi arttıkça hem 1 N hem de 5 N asit muameleleri sonrası biyoetanol veriminin arttığı görülmektedir.

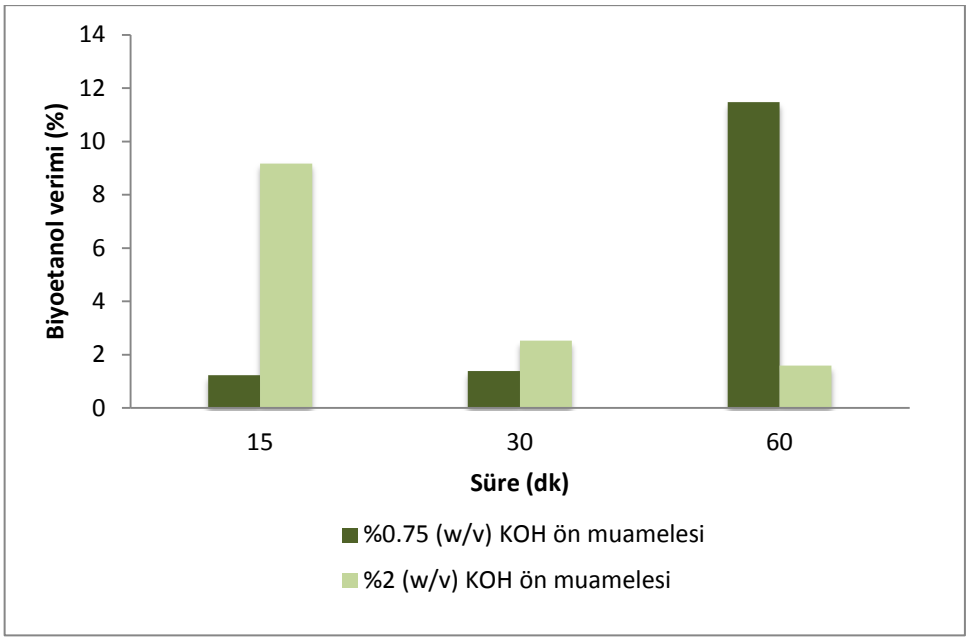
Sargassum spp mikroalgi üzerine yapılan bir çalışmada da 10-110 dakika muamele sürelerinde %1 ve %3'lük H_2SO_4 muamelelerinde artan asit muamele sürelerinin glikoz verimlerinde artışa yol açtığı görülmüştür [89]. Bir başka çalışmada ise mısır koçanı %1'lik HCl çözeltisi ile 20-40 dakika boyunca muamele edilmiştir. 100-130°C sıcaklıklarda gerçekleştirilen işlem sonucunda muamele süresi arttıkça glikoz verimlerinde artış gözlenmiştir [101]. Yapılan çalışmalar alınan sonuçları destekleyici niteliktedir.



Şekil 3. 10 Muamele süresinin biyoetanol verimine etkisi (1 N ve 5 N H_2SO_4, 120 °C)

15, 30 ve 60 dakika süren ön muamele sürelerinde 100 °C sıcaklıkta %0.75 ve %2 (w/v) KOH çözeltileri ile gerçekleştirilen deneylerin biyoetanol verimine etkisinin sonuçları Şekil 3.11'de verilmiştir. Grafik incelendiğinde en yüksek verimin %0.75 (w/v) KOH ön muamelesinde 60 dakika muamele sonrası alındığı görülmektedir. %2 (w/v) KOH ön muamelesinde ise en yüksek verim 15 dakika muamele sonrası alınmıştır. Koşullar kendi içinde değerlendirildiğinde %0.75 (w/v) KOH ön muamelesinin verdiği etanol verimlerinin muamele süresi 15-30 dakikaları süresince birbirine yakın olduğu 60.dakikada ise artış gösterdiği görülmüştür. %2 (w/v) KOH ön muamelesinde ise en yüksek biyoetanol verimi 15. Dakikada alınmış ilerleyen dakikalarda ise biyoetanol veriminde düşüş gözlenmiştir.

Harun vd. tarafından yapılan çalışmada 80°C'de 30 ve 60 dakika boyunca gerçekleştirilen %0.75 (w/v) NaOH ön muamelelerinin sonucunda verimin %12.88'den %21.26'ya çıktığı görülmüştür. 120°C'de ise bu muamele sürelerinde %26.13 ve %23.37 olarak azalış gözlenmiştir. 80°C ve 120°C'de 30 ve 60 dakika boyunca uygulanan %2 (w/v) NaOH ön muamelelerinde ise küçük artış ve azalışlar görülmüştür [68]. Dallı darı biyokütlesine uygulanan alkali ön muamelelerinde de 120 °C 15, 30 ve 60 dakika uygulama sürelerindeki %0.5, %1 ve %2 (w/v) NaOH konsantrasyonu koşullarında artış gözlenmiştir [99]. Bu sonuçlara dayanarak 60 dakika süren %0.75 (w/v) KOH ön muamelesinde gözlenen artış beklenen bir sonuçtur. Dallı darı bitkisi yapı olarak makroalgden daha kompleks olup uygulanan kimyasalın konsantrasyonu ve uygulama süresi arttıkça elde edilen biyoetanol veriminin artması beklenebilir bir durumdur. Ancak makroalgler lignin içeriği oldukça düşük yapılar olduğundan dolayı yüksek sıcaklık değerlerinde uygulanan kimyasalın konsantrasyon derecesi arttıkça biyokütleyi oluşturan yapılarında da bozunma gerçekleşebileceği olasılığı bulunmaktadır. Bu nedenle %2 (w/v) KOH muamelesinde biyokütlenin alkaliye maruz kalma süresi arttıkça toksisitenin arttığı ve biyoetanol veriminde düşüşün gerçekleştiği düşünülmektedir.



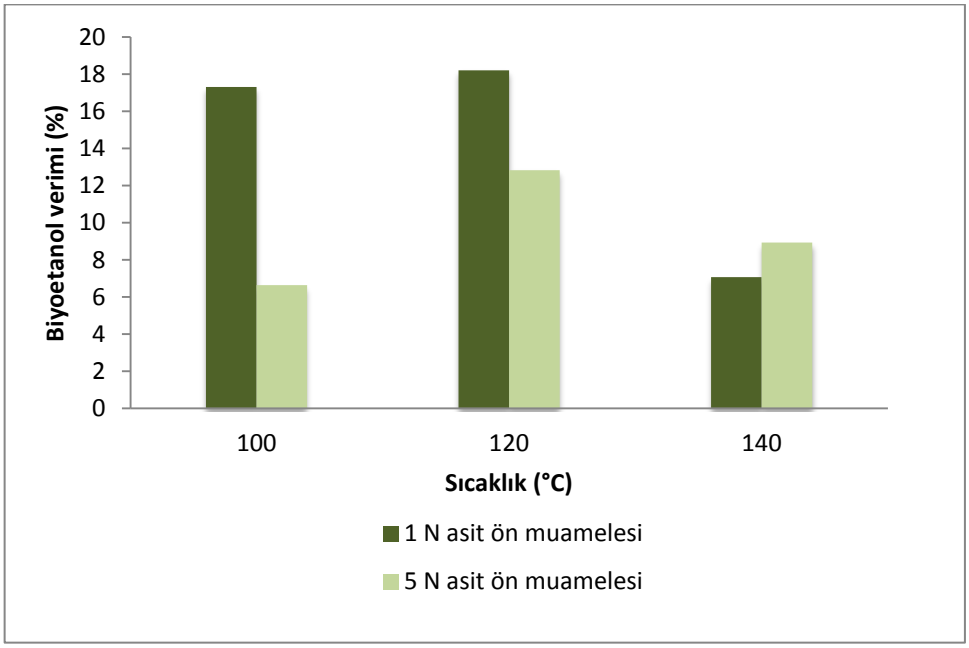
Şekil 3. 11 Muamele süresinin biyoetanol verimine etkisi (%0.75 ve %2 (w/v) KOH, 100°C)

3.5. Farklı Sıcaklıklarda Asit ve Alkali Ön Muamelelerin Biyoetanol Verimine Etkisi

60 dakika süren ön muamele sürelerinde 100, 120 ve 140 °C sıcaklıkta 1 N ve 5 N H_2SO_4 çözeltileri ile gerçekleştirilen deneylerin biyoetanol verimine etkisinin sonuçları Şekil 3.12'de verilmiştir. Grafik incelendiğinde 120°C'ye kadar iki asit konsantrasyonu sonrası elde edilen etanol verimlerinde artış gözlenmiştir. 140°C'de gerçekleştirilen ön muameleler sonrasında ise etanol verimlerinde bir düşüş meydana gelmiştir. Yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen ön muamelelerde alınan verim belli bir sıcaklığa kadar artarken daha sonra azalma göstermektedir. Bunun sebebi bu muamelelerin kompleks şekerlerin doğrudan çözünebilirliğini ve basit şekerlerin yapılarını bozmasıdır [84].

Yarrowia lipolytica mayasının biyokütle olarak kullanıldığı bir çalışmada asit hidroliz muamelesi 90-150 °C arasında gerçekleştirilmiş, 60 dakika boyunca süren muamelelerde 90-120 °C arasında glikoz veriminde artış görülmüş fakat sonrasında bu verimde azalma gerçekleşmiştir [102]. Mısır liflerinin seyreltik asit ön muamelesinin yapıldığı bir başka çalışmada da 120 ve 140°C'lerde 60 dakika boyunca süren ön muamelelerde elde edilen monomerik şekerlerin veriminin düştüğü gözlenmiştir [103].

Bu etkiye dayanarak deneysel çalışmada 140°C'de gerçekleştirilen ön muamelelerin makroalg biyokütlesinin yapısındaki şekerlerin bozunmasına neden olduğu söylenebilir.

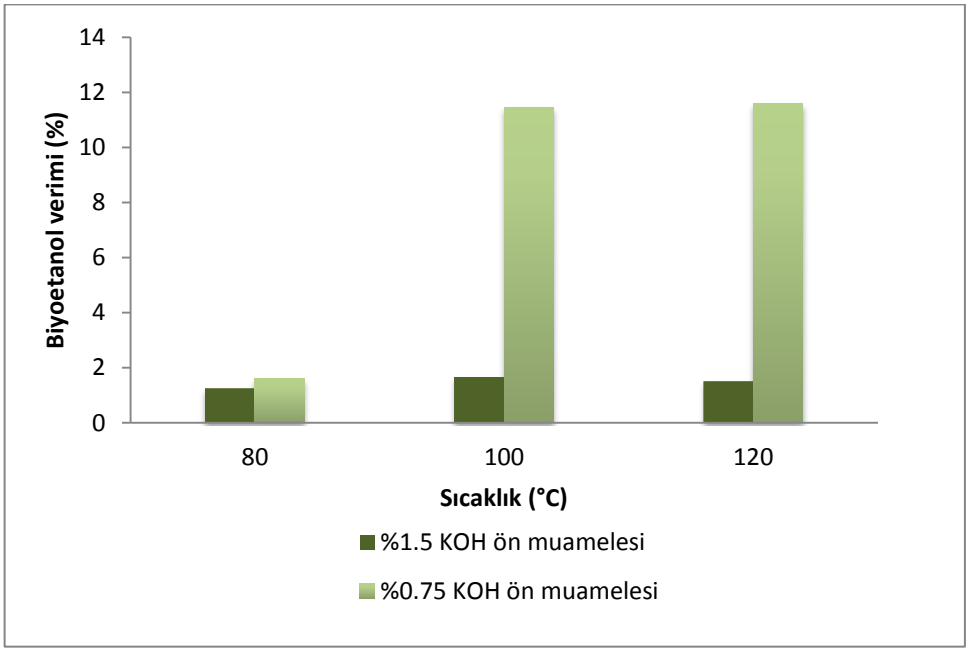


Şekil 3. 12 Farklı sıcaklıklarda yapılan ön muamelelerin biyoetanol verimine etkisi (1 N ve 5 N H_2SO_4, 60 dk)

Çalışmalarda 60 dakika süren ön muamele sürelerinde 80, 100 ve 120 °C sıcaklıkta %0.75 ve %1.5 (w/v) KOH çözeltileri ile gerçekleştirilen deneylerin biyoetanol verimine etkisinin sonuçları Şekil 3.13'de verilmiştir. Asit ön muameleden farklı şekilde, %1.5 (w/v) KOH çözeltisi ile yapılan muamele sonrası sıcaklık arttıkça etanol verimi 100 °C'ye kadar artmış 120 °C'de ise azalmış olmasına karşın %0.75 (w/v) KOH çözeltisi ile yapılan muamele sonrasında 120 °C'ye kadar etanol veriminde artış görülmüştür.

Chlorococcum infosionum mikroalgi üzerine yapılan alkali muamelelerde de buna benzer sonuçlar alınmıştır. 80 ve 120°C 'lerde 60 dakika boyunca %0.75 (w/v) NaOH muameleleri sonucunda sırasıyla %21.26 ve %23.37 etanol verimleri elde edilmiştir. Daha yüksek NaOH konsantrasyonlarında ise (%2 (w/v) NaOH ön muamelesinde) 80°C'de elde edilen verim %23.75 iken 120°C'de elde edilen verim %18.74'e düşmüştür [68]. Yapılan deneysel çalışmada elde edilen sonuçlar bu çalışma ile karşılaştırıldığında beklenilen şekilde artış ve azalışlar gözlenmiştir. Asit ile muameleye benzer şekilde, uygulanan kimyasalın biyokütle üzerindeki etkinin daha yüksek olduğu şartlarda sıcaklık değerinde de artış yapıdaki şekerlerin parçalanmasına neden olmaktadır. Aynı anda

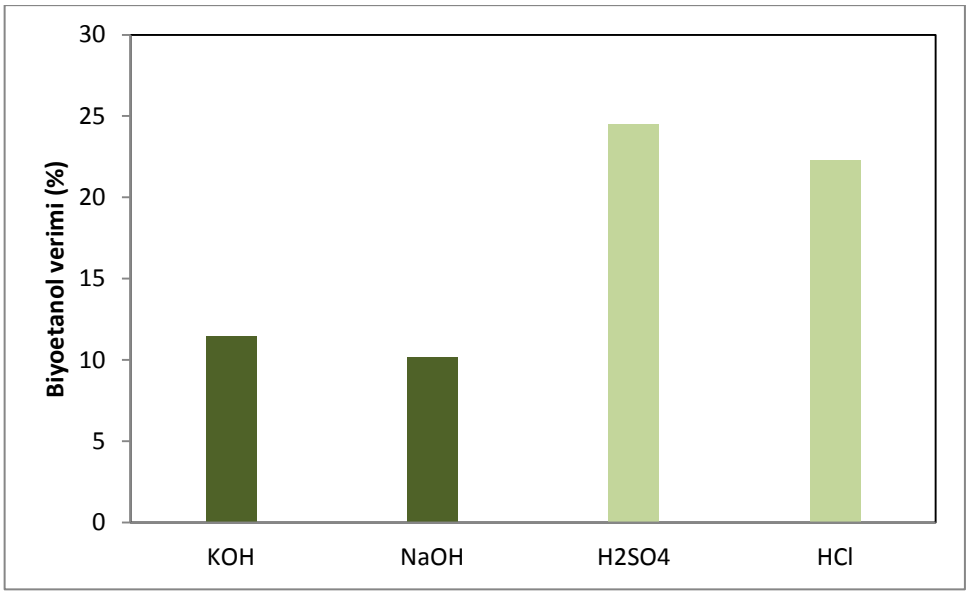
farklı parametrelerin farklı oranlarının etkisinin sinerjetik olduğu görülmüş yani bir parametrenin tek başına bağımsız olarak değerlendirilmesinin zor olacağı anlaşılmıştır.



Şekil 3. 13 Farklı sıcaklıklarda yapılan ön muamelelerin biyoetanol verimine etkisi (%0.75 ve %1.5 (w/v) KOH, 60 dk)

3.6. Farklı Kimyasallar ile Yapılan Ön Muamelelerin Karşılaştırılması

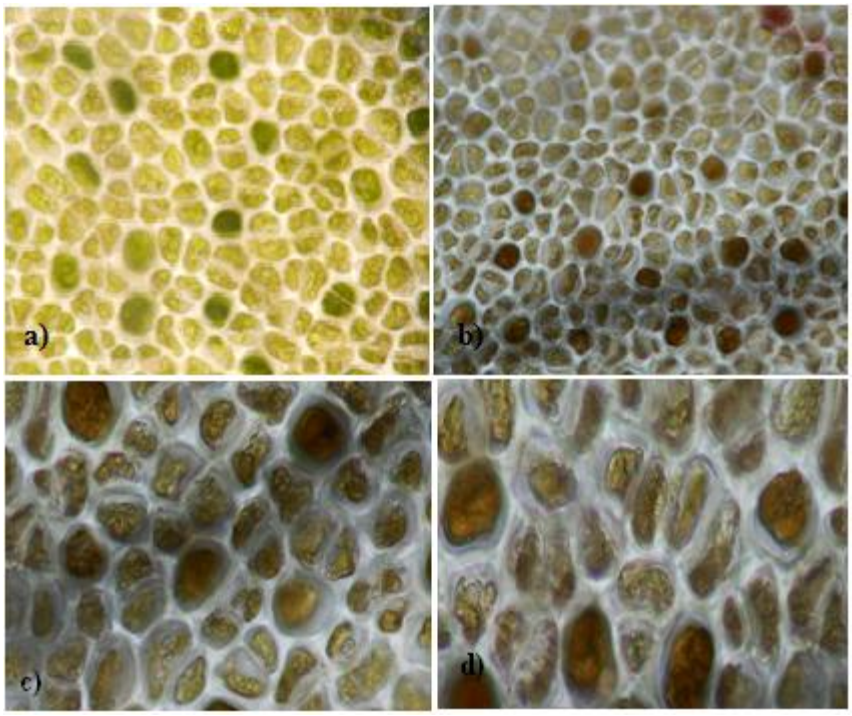
Çalışmada asit ön muamelesi için kullanılan H_2SO_4 ve alkali ön muamelesi için kullanılan KOH çözeltilerinin verdiği verimler asit ön muamelesi için hidroklorik asit (HCl) ve alkali ön muamele için sodyum hidroksitin (NaOH) denenerek verdiği verimler ile karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma için deneysel çalışmada en yüksek etanol verimlerinin alındığı koşullar (2 N asit ve %0.75 (w/v) alkali çözeltileri) seçilmiş reaksiyonlar 100 °C ve 60 dakika muamele süresinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.14'de görüldüğü üzere yapılan ön muameleler sonrası birbirine yakın etanol verimi sonuçları alınmıştır. H_2SO_4 ve HCl asit muamele yönteminde en çok kullanılan asitlerdir. Ancak H_2SO_4 ucuz ve etkin olmasından dolayı çalışmalarda daha çok tercih edilmektedir.



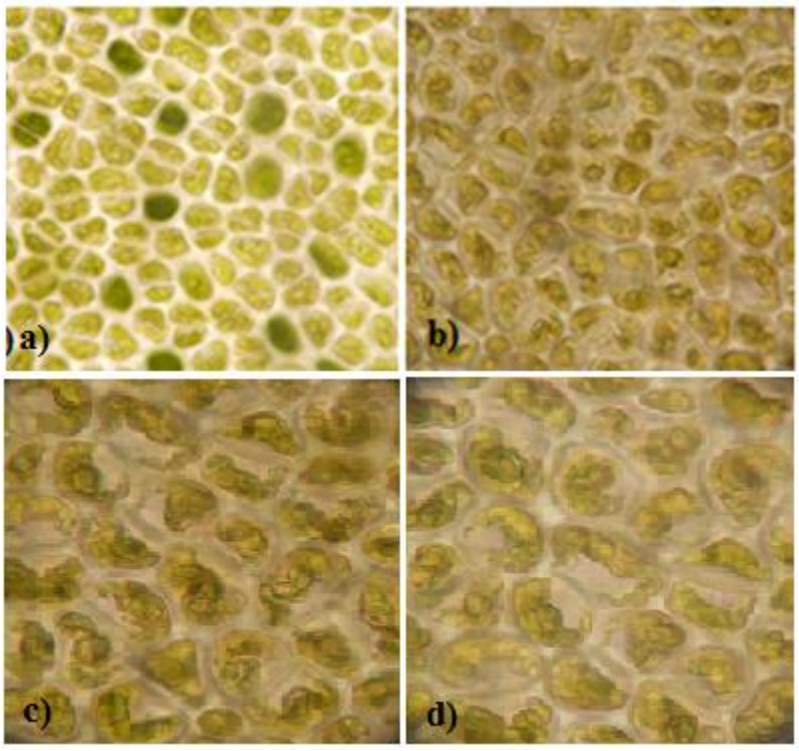
Şekil 3. 14 Farklı kimyasallar ile yapılan ön muamelelerin etanol verimine olan etkisinin karşılaştırılması (100°C, 60 dk)

3.7. Asit ve Alkali Ön Muamelelerin Makroalgin Yapısında Yaptığı Bozulmalar

Deneysel çalışmada gerçekleştirilen asit ve alkali ön muamelelerin makrolagin yapısında yaptığı bozulmalar Olympus marka 1000x mikroskopta incelenmiştir. Şekil 3.15'de makroalgin herhangi bir ön muamele öncesinde görüntüsü ve makroalg hücrelerinin 2 N asit muamelesi sonrası durumunu göstermektedir. Yapılan ön muamele sonrasında makroalg hücrelerinde belirgin bir şekilde renk değişimi olduğu görülmektedir. Bu renk değişimi, sülfürik asitin makroalgin yapısındaki selülozik materyallerle olan etkileşiminden kaynaklanmakta olup asit selülozik yapılarda bozunmalara neden olmaktadır. Şekil 3.16'de ise %0.75 (w/v) KOH alkali muamelesi öncesi ve sonrası makroalg hücrelerinin görüntüleri bulunmaktadır. Alkali muamele sonrası makroalg hücrelerinin duvarlarında bozulmalar görülmeye başlanmıştır. Kimyasal muamelelerin alg hücrelerine olan etkisi, Harun vd. tarafından yapılan asit ve alkali ön muamele sonrası *Chlorococcum* cinsi mikroalglerden biyoetanol üretimi çalışmalarında da incelenmiş, sunulan mikroskop görüntülerinde bozulmalar oldukça net bir şekilde gözlenerek, kimyasal muamelelerin hücre duvarlarını parçaladığı doğrulanmıştır [68], [84].



Şekil 3. 15 Asit muamele öncesi (a) ve (b) makroalgin 15 dk muamele süresi, c) makroalgin 30 dk muamele süresi d) makroalgin 60 dk muamele süresi sonrası mikroskop altındaki görüntüleri



Şekil 3. 16 Alkali muamele öncesi (a) ve (b) makroalgin 15 dk muamele süresi, c) makroalgin 30 dk muamele süresi d) makroalgin 60 dk muamele süresi sonrası mikroskop altındaki görüntüleri

Gerçekleştirilen muameleler sonrası partikül boyutunda meydana gelen değişiklikler de Zeta Sizer Nano ZS Malvern Instrument cihazı ile ölçülmüştür. Farklı muameleler sonrası değişen boyutlar Çizelge 3.6'da verilmiştir. Elde edilen verilerden asit muamelesi ve alkali mumalesi sonrası orjinal biyokütleye ait hücrelerin boyutunda yüksek miktarda değişim gözlenmiştir. Bu değişimden de gerçekleştirilen ön muamelelerin etkili olduğu ve hücre yapısında yüksek derecede parçalanmalara neden olduğu sonucu çıkarılmaktadır. Çizelge 3.6'da görüldüğü üzere partikül boyutunun en az olduğu deney koşulu 2 N H_2SO_4 asit muamelesidir. Gerçekleşen yüksek oranda bu parçalanma ile Çizelge 3.2 ve 3.3'de verilen 2 N asit koşulundaki biyoetanol veriminin diğer asidik koşullara gore daha yüksek çıkması doğrulanmaktadır. Yine aynı şekilde alkali muamelelerin arasında en yüksek biyoetanol veriminin elde edildiği koşul olan %0.75 (w/v) alkali koşulu en yüksek boyut değişiminin görüldüğü koşul olmuştur.

Çizelge 3. 6 Asit ve alkali muamele sonrası alg biyokütlesinin partikül boyutunda meydana gelen değişimler

Analizler	Partikül boyutu (d.nm)
Orjinal makroalg biyokütlesi	852,3
0.5 N H_2SO_4	224,2
1 N H_2SO_4	167,4
2 N H_2SO_4	83,36
%0.5 KOH	339,7
%0.75 KOH	56,93

Harun vd. tarafından *C.infosionum* mikroalgine yönelik yapılan alkali ön muamelenin sonucunda da partikül boyutlarındaki azalma incelenmiş ve yüksek biyoetanol veriminin alındığı örneklerde parçalanmanın daha fazla olduğu kanıtlanmıştır [69].

BÖLÜM 4

SONUÇ VE ÖNERİLER

Farklı deney koşulları altında *Ulva Lactuca* makroalginden biyoetanol üretimi gerçekleştirilerek, bu deneysel koşulların biyoetanol verimine olan etkisinin ve biyokütlenin yapısında neden olduğu deformasyonların incelendiği bu tez çalışmasının genel sonuçları aşağıda özetlenmiştir:

1. Asit ve alkali ön muameleler sonrası elde edilen biyoetanol verimleri incelendiğinde asit ön muamelesinin alkali ön muameleye göre daha etkili olduğu ve yüksek biyoetanol verimlerinin alınmasını sağladığı görülmüştür. Alınan en yüksek biyoetanol verimi 100°C sıcaklıkta 60 dakika muamele süresinde 2 N H_2SO_4 asit muamelesi sonucunda %24.48 olarak bulunmuştur. Alkali ön muamelesinde ise 100°C sıcaklık ve 60 dakika muamele süresinde en yüksek biyoetanol verimi %0.75 (w/v) KOH muamelesinde %11.47 olarak elde edilmiştir.

2. Gerçekleştirilen asit ve alkali ön muamelelerin konsantrasyonları arttıkça biyoetanol verimlerinde belli bir noktaya kadar artış sonrasında ise düşme gözlenmiştir. Lignin ve hemiselülozdan kimyasal muameleler sonrası ortaya çıkan furfural, hidroksimetilfurfural gibi toksik maddelerin fermantasyonu inhibe ettiği literatür çalışmaları ile ortaya konulmuştur. Kullanılan makroalg biyokütlesinin de diğer alglere kıyasla lignin ve hemiselüloz içeriğinin farklılığı hem asit hem de alkali muamelelerde belli bir konsantrasyonun üzerindeki uygulamalarda elde edilen fermantasyon verimlerini azalttığı düşünülmektedir.

3. Fermantasyon süresi arttıkça alınan etanol verimlerinin iki ön muamele sonucunda da arttığı görülmüştür. 24 saat ve 48 saat sonunda alınan ölçümlerden elde edilen sonuçlardan, kullanılan mikroorganizmanın 24 saat sonunda ortamdaki şekerlerin hepsini tüketmediği ve fermante etmeye devam ettiği anlaşılmıştır. Literatür çalışmalarında etanol üretiminin ilerleyen sürelerde her zaman artmadığı belirtilmiştir. Bazı özel koşullar altında da etanolün ortamdaki mikroorganizma tarafından ortamda şeker kalmaması durumunda substrat olarak tüketildiği görülmüştür. Bu nedenle hammadde besleme kontrolünün sürekli yapılması gerekliliği bulunmaktadır.

4. Uygulanan asit ve alkali ön muamelelerin süreleri arttıkça 1 N ve 5 N asit ön muameleleri sonrası biyoetanol verimlerinde artış, alkali ön muamelelerinde ise %0.75 (w/v) KOH kullanımında artış, %2 (w/v) KOH kullanımında ise azalış olarak sonuç alınmıştır. %0.75'in üzeri konsantrasyonlarda bu alg türü için alkali ön muamelenin muamele süresi arttıkça da fermantasyon veriminde düşüşe neden olduğu görülmüştür.

5. Makroalg biyokütlesine uygulanan asit ve alkali ön muamelelerin uygulanma sıcaklıkları arttıkça biyoetanol verimlerinde artışlar ve azalışlar gözlenmiştir. Uygulanan asit ön muamelelerin belli bir sıcaklık değerine kadar yüksek biyoetanol verimlerinin alınmasını sağladığı ancak bir noktadan sonra yüksek sıcaklığın hammaddenin yapısındaki şekerleri bozduğu için alınan verimlerde düşme yaşandığı anlaşılmıştır. Alkali ile yapılan ön muamelelerde ise %0.75 (w/v) konsantrasyonunda yapılan ön muamelenin giderek artan sıcaklıklarda da biyoetanol veriminde artışa yol açması bu konsantrasyon oranının muamele süresi ve sıcaklığı parametreleri de dikkate alınarak biyokütle için en ideal muamele konsantrasyonu olduğuna varılmıştır. Artan alkali konsantrasyonunda da hem sıcaklık değerleri arttıkça ortamdaki şekerlerin yapılarının bozulması hem de ortaya çıkabilecek toksik maddelerin fermantasyon verimlerinde düşüşe yol açtığı düşünülmektedir.

6. Gerçekleştirilen ön muamelelerin makroalgin yapısında hücrelere belirgin bir şekilde zarar verip hücre duvarlarının yıkılmasına sebep olduğu, partikül boyutlarının da küçülmesine yol açtığı görülmüştür. Mikroskop altında incelenen hücresel bozulmalar asit ve alkali ön muamele sonrası oldukça net bir şekilde gözükmektedir. Mikroskop ile alınan görüntülerde hücre duvarında oldukça belirgin bozulmalar gözlenmiştir. Yapılan ön muamelelerde artan konsantrasyon miktarının partikül boyutunda küçülmelere yol açtığı görülmüş, bu parçalanma ile de makroalg hücrelerindeki şekerlerin ortaya çıkarılarak yüksek biyoetanol verimi elde edilmesine yol açtığı kanıtlanmıştır.
7. Yapılan tez çalışmasında, literatürde enzim kullanılan çalışmaların aksine, sadece kimyasal hidroliz uygulanmış ve proses olarak eş zamanlı sakkarifikasyon ve fermantasyonu denenmiştir. İleriki çalışmalarda çeşitli enzimlerin kullanılması ile hidrolizi arttırarak daha fazla biyoetanol verimi elde edilebileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

[1] John, R. P., Anisha, G. S., Nampoothiri, K. M. ve Pandey, A., (2011). "Micro and macroalgal biomass: a renewable source for bioethanol", Bioresource Technology, *102*(1): 186-193.

[2] Nigam, P. S. ve Singh, A., (2011). "Production of liquid biofuels from renewable resources". Progress in Energy and Combustion Science, *37*(1): 52-68.

[3] Daroch, M., Geng, S. ve Wang, G., (2013). "Recent advances in liquid biofuel production from algal feedstocks", Applied Energy, *102*: 1371-1381.

[4] Wen, Z., ve Chen, F., (2003). "Heterotrophic production of eicosapentaenoic acid by microalgae". Biotechnology Advances, 21: 273–294.

[5] Vieira Costa, J.A. ve de Morais, M.G., (2014). "An Open Pond System for Microalgal Cultivation" Biofuels From Algae, Chapter 1, Edited by Pandey, A., Lee., D, Chisti, Y. Ve Rsoccol, C., USA. pp.1-22.

[6] Bitoga J.P., Lee I.-B., Lee C.-G., Kim K.-S., Hwang H-S., Hong S.-W., Seo I.-H., Kwon K.-S, ve Mostafa E., (2011). "Application of computational fluid dynamics for modeling and designing photobioreactors for microalgae production", Computers and Electronics in Agriculture, 76: 131–147.

[7] Yen, H., Hu, I., Chen, C. ve Chang, J., (2014)."Design of Photobioreactors for Algal Cultivation", Biofuels From Algae, Chapter 2, Edited by Pandey, A., Lee., D, Chisti, Y. Ve Rsoccol, C., USA. pp.23-46

[8] Ugwu C.U., Aoyagi H. ve Uchiyama H., (2008). "Photobioreactors for mass cultivation of algae", Bioresource Technology, 99: 4021–4028.

[9] Pulz, O. ve Gross, W., (2004). "Valuable products from biotechnology of microalgae". Applied microbiology and biotechnology, *65*(6): 635-648.

[10] Spolaore, P., Joannis-Cassan, C., Duran, E. ve Isambert, A., (2006). "Commercial applications of microalgae". Journal of bioscience and bioengineering, *101*(2): 87-96.

[11] Dalay, M. C., İmamoğlu, E. ve Öncel, S., (2008). "Mikroalgal Biyokütle Üretimi için Düşük Maliyetli Fotobiyoreaktör Tasarımı*",* izmir.

[12] Özçimen, D., Gülyurt, M.Ö. ve İnan, B., (2012). "Algal Biorefinery for Biodiesel Production", Biodiesel - Feedstocks, Production and Applications, Prof. Zhen Fang (Ed.), ISBN: 978-953-51-0910-5, InTech

[13] El Gamal, A. A., (2010). "Biological importance of marine algae", Saudi Pharmaceutical Journal, *18*(1): 1-25.

[14] Mata, T. M., Martins, A. A. ve Caetano, N. S., (2010). "Microalgae for biodiesel production and other applications: a review", Renewable and Sustainable Energy Reviews, *14*(1): 217-232.

[15] Demirbas, M. F., (2011). "Biofuels from algae for sustainable development", Applied Energy, *88*(10): 3473-3480.

[16] Burton, T., Lyons, H., Lerat, Y., Stanley, M. ve Rasmussen, M. B., (2009). "*A review of the potential of marine algae as a source of biofuel in Ireland",* Dublin: Sustainable Energy Ireland-SEI.

[17] Jung, K. A., Lim, S. R., Kim, Y. ve Park, J. M., (2013). "Potentials of macroalgae as feedstocks for biorefinery", Bioresource technology, *135*: 182-190.

[18] Micro-and Macro-algae: Utility for Industrial Applications: Outputs from the EPOBIO Project, CPL Press, 2007.

[19] Kraan, S. (2012). "Algal polysaccharides, novel applications and Outlook", Carbohydrates–comprehensive studies on glycobiology and glycotechnology. *ISBN*, 978-953.

[20] Harun, R., Danquah, M. K. ve Forde, G. M., (2010). "Microalgal biomass as a fermentation feedstock for bioethanol production", Journal of Chemical Technology and Biotechnology, *85*(2): 199-203.

[21] Nahak, S., Nahak, G., Pradhan, I. ve Sahu, R.K, (2011). "Bioethanol from Marine Algae: A Solution to Global Warming Problem", Journal of Applied Environmental and Biological Sciences, 1(4): 74-80.

[22] Bruhn, A., Dahl, J., Nielsen, H. B., Nikolaisen, L., Rasmussen, M. B., Markager, S., ... & Jensen, P. D., (2011). "Bioenergy potential of *Ulva lactuca* : Biomass yield, methane production and combustion", Bioresource technology, *102*(3): 2595-2604.

[23] Kaplan, M., Aydın, S. Ve Fidan, M. S. (2009)."Geleceğin Alternatif Enerji Kaynağı Biyoetanolün Önemi ve Sorgum Bitkisi", KSÜ Mühendislik Bilimleri Dergisi , 12 (1).

[24] Agarwal, A. K, (2007). "Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines", Progress in energy and combustion science,*33*(3): 233-271.

[25] Koçtürk, D. ve Avcıoğlu, A. O., (2013). "Benzin-Biyoetanol Karışımlarının Motor Yakıtı Olarak Kullanılmasında Performans ve Ekonomikliğinin İncelenmesi", Gaziosmanpaşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 30 (2): 37-44.

[26] Balat, M., Balat, H. ve Öz, C., (2008). "Progress in bioethanol processing", Progress in energy and combustion science, *34*(5): 551-573.

[27] Adıgüzel, A. O. (2013)."Biyoetanolün Genel Özellikleri ve Üretimi İçin Gerekli Hammadde Kaynakları". *Bitlis Eren University Journal of Science*,2(2): 204-220

[28] Balat, M., (2011). “Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review”, Energy conversion and management, *52*(2): 858-875.

[29] Hill, J., Nelson, E., Tilman, D., Polasky, S. ve Tiffany, D., (2006). “Environmental, economic, and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels”, Proceedings of the National Academy of Sciences, *103*(30): 11206-11210.

[30] Sarkar, N., Ghosh, S. K., Bannerjee, S. ve Aikat, K., (2012). “Bioethanol production from agricultural wastes: An overview”, Renewable Energy, *37*(1): 19-27.

[31] Vohra, M., Manwar, J., Manmode, R., Padgilwar, S. ve Patil, S., (2014). “Bioethanol production: Feedstock and current Technologies”, Journal of Environmental Chemical Engineering, *2*(1): 573-584.

[32] Yücel, H.G., (2011). Şeker Pancarı Küspesinin Biyoetanol Üretiminde Kullanılabilirliğinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[33] Matsakas, L. ve Christakopoulos, P., (2013). “Optimization of ethanol production from high dry matter liquefied dry sweet sorghum stalks”, Biomass and Bioenergy, 51*:* 91-98.

[34] Yu, J. ve Tan, T., (2008). “Ethanol production by solid state fermentation of sweet sorghum using thermotolerant yeast strain”, Fuel Processing Technology,89(11): 1056-1059.

[35] Kundiyana, D. K., Bellmer, D. D., Huhnke, R. L., Wilkins, M. R. ve Claypool, P. L., (2010). “Influence of temperature, pH and yeast on in-field production of ethanol from unsterilized sweet sorghum juice”, Biomass and Bioenergy, *34*(10): 1481-1486.

[36] Rohowsky, B., Häßler, T., Gladis, A., Remmele, E., Schieder, D. ve Faulstich, M., (2013). “Feasibility of simultaneous saccharification and juice co-fermentation on hydrothermal pretreated sweet sorghum bagasse for ethanol production”, Applied Energy, *102*: 211-219.

[37] Tabil, L., Adapa, P. ve Kashaninejad, M., (2011). “Biomass feedstock pre-processing–part 1: pre-treatment”, Biofuel’s engineering process technology.

[38] Haghighi Mood, S., Hossein Golfeshan, A., Tabatabaei, M., Salehi Jouzani, G., Najafi, G. H., Gholami, M. ve Ardjmand, M., (2013). “Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment”, Renewable and Sustainable Energy Reviews, *27*: 77-93.

[39] Potumarthi, R., Baadhe, R.R. ve Bhattacharya, S.,(2013). “Fermentable Sugars from Lignocellulosic Biomass: Technical Challenges”, Biofuel Technologies Recent Developments, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pp.3-28

[40] Karimi, K., Shafiei, M. ve Kumar, R. (2013). “Progress in Physical and Chemical Pretreatment of Lignocellulosic Biomass”, Biofuel Technologies Recent Developments, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pp.53-96.

[41] Tomás-Pejó, E., Alvira, P., Ballesteros, M., Negro, M.J. (2011). “Pretreatment Technologies for Lignocellulose-to-Bioethanol Conversion”, Biofuels , Edited by:Ashok

Pandey, Christian Larroche, Steven C. Ricke, Claude-Gilles Dussap ve Edgard Gnansounou *pp. 149-176*

[42] Mabee, W. E., Gregg, D. J., Arato, C., Berlin, A., Bura, R., Gilkes, N., ... ve Saddler, J. N., (2006).” Updates on softwood-to-ethanol process development”, Applied Biochemistry and Biotechnology, *129*(1-3): 55-70.

[43] Taherzadeh, M. J. ve Karimi, K., (2008). “Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: a review”, International journal of molecular sciences, *9*(9): 1621-1651.

[44] Chundawat, S. P., Venkatesh, B. ve Dale, B. E., (2007). “Effect of particle size based separation of milled corn stover on AFEX pretreatment and enzymatic digestibility”, Biotechnology and bioengineering, *96*(2): 219-231.

[45] Prasad, S., Singh, A. ve Joshi, H. C., (2007). “Ethanol as an alternative fuel from agricultural, industrial and urban residues”, Resources, Conservation and Recycling, *50*(1): 1-39.

[46] Martin, C., Klinke, H. B. ve Thomsen, A. B., (2007). “Wet oxidation as a pretreatment method for enhancing the enzymatic convertibility of sugarcane bagasse”, Enzyme and Microbial Technology, *40*(3): 426-432.

[47] Carvalheiro, F., Duarte, L. C. ve Gírio, F. M., (2008). “Hemicellulose biorefineries: a review on biomass pretreatments”.

[48] Wan, C., Zhou, Y. ve Li, Y., (2011). “Liquid hot water and alkaline pretreatment of soybean straw for improving cellulose digestibility”, Bioresource technology,*102*(10): 6254-6259.

[49] Mesa, L., González, E., Cara, C., González, M., Castro, E. ve Mussatto, S. I., (2011). “The effect of organosolv pretreatment variables on enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse”, Chemical Engineering Journal, *168*(3): 1157-1162.

[50] Keller, F. A., Hamilton, J. E. ve Nguyen, Q. A., (2003). “Microbial pretreatment of biomass”, Applied biochemistry and biotechnology, *105*(1-3): 27-41.

[51] Almodares, A. ve Hadi, M. R., (2009). “Production of bioethanol from sweet sorghum: A review”, African Journal of Agricultural Research, *4*(9): 772-780.

[52] Balat, M. ve Balat, H., (2009). “Recent trends in global production and utilization of bio-ethanol fuel”, Applied energy, *86*(11): 2273-2282.

[53] Demirbaş, A., (2004). “Ethanol from cellulosic biomass resources”, International journal of green energy, *1*(1): 79-87.

[54] Doran-Peterson, J., Cook, D. M. ve Brandon, S. K., (2008). “Microbial conversion of sugars from plant biomass to lactic acid or ethanol”, The Plant Journal, *54*(4): 582-592.

[55] Harun, R., Liu, B. ve Danquah, M. K., (2011). “Analysis of process configurations for bioethanol production from microalgal biomass”, Progress in Biomass and Bioenergy Production, Intech Science, Technology & Medicine, Croatia. *ISBN*, 978-953.

[56] Limayem, A. ve Ricke, S. C., (2012). “Lignocellulosic biomass for bioethanol production: current perspectives, potential issues and future prospects”, Progress in Energy and Combustion Science, *38*(4): 449-467.

[57] Kumar, S., Singh, N. ve Prasad, R., (2010). “Anhydrous ethanol: A renewable source of energy”, Renewable and Sustainable Energy Reviews, *14*(7): 1830-1844.

[58] Ar, F., (2012), “Dünya’da ve Türkiye’de Biyoyakıt Sektörü”, Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi Enerji raporu, Ankara

[59] Melikoğlu, M. ve Albostan, A. (2011). “Türkiye’de biyoetanol üretimi ve potansiyeli”, Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, *26*(1).

[60] T.C. Yenilenebilir Enerji Genel Müdürlüğü, Biyoetanol, http://www.eie.gov.tr/yenilenebilir/biyoetanol.aspx, 12 Haziran 2014.

[61] Polat, S., Şekerci, H., “Türkiye'nin Yenilenebilir Enerji Konumu Ve Gelecek Hedefleri”. http://www.emo.org.tr/ 15 Haziran 2014.

[62] Koç, E., Şenel, M.C., (2013). “Dünyada ve Türkiye’de Enerji Durumu - Genel Değerlendirme,” Mühendis ve Makina, 54, (639): 32-44

[63] Koçtürk, D., (2011). “Farklı Özelliklerdeki Etanol-Benzin Karışımı Yakıtların Buji İle Ateşlemeli Motorlarda Kullanılmasının Çevresel Ve Ekonomik Yönden Değerlendirilmesi”, Doktora Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[64] Soccol, C. R., Vandenberghe, L. P. D. S., Medeiros, A. B. P., Karp, S. G., Buckeridge, M., Ramos, L. P., ... ve Torres, F. A. G., (2010). “Bioethanol from lignocelluloses: status and perspectives in Brazil”, Bioresource technology,101(13): 4820-4825.

[65] Gnansounou, E., (2010). “Production and use of lignocellulosic bioethanol in Europe: Current situation and perspectives”, Bioresource technology, 101(13): 4842-4850.

[66] Renewable fuels association,http://ethanolrfa.org/pages/World-Fuel-Ethanol-Production, 20 Haziran 2014.

[67] OECD-FAO Agricultural Outlook 2013, chapter 3, Biofuels, http://www.oecd.org/site/oecd-faoagriculturaloutlook/, 20 Haziran 2014.

[68] Harun, R., Jason, WSY., Cherrington, T. ve Danquah, MK., (2011). “Exploring alkaline pre-treatment of microalgal biomass for bioethanol production”, Appl Energy, 88:3464–7.

[69] Nguyen, MT., Choi, SP., Lee, J., Lee, JH. ve Sim, SJ., (2009). “Hydrothermal acid pretreatment of Chlamydomonas reinhardtii biomass for ethanol production”, J Microbiol Biotechnol,19:161–6.

[70] Choi, SP., Nguyen, MT. ve Sim, SJ., (2010). “Enzymatic pretreatment of Chlamydomonas reinhardtii biomass for ethanol production”, Bioresour Technol, 101:5330–6.

[71] Lee, S., Oh, Y., Kim, D., Kwon, D., Lee, C. ve Lee, J., (2011). "Converting carbohydrates extracted frommarine algae into ethanol using various ethanolic Escherichia coli strains", Appl Biochem Biotechnol,164:878–88.

[72] Kim, J., Um, B-H. ve Kim, T., (2012). "Bioethanol production from micro-algae, Schizocytrium sp., using hydrothermal treatment and biological conversion", Korean J Chem Eng,29:209–14.

[73] Khambhaty, Y., Mody, K., Gandhi, M. R., Thampy, S., Maiti, P., Brahmbhatt, H., ... ve Ghosh, P. K. (2012). "Kappaphycus alvarezii as a source of bioethanol", Bioresource technology, *103*(1): 180-185.

[74] Meinita, M. D. N., Kang, J. Y., Jeong, G. T., Koo, H. M., Park, S. M. ve Hong, Y. K., (2012). "Bioethanol production from the acid hydrolysate of the carrageenophyte Kappaphycus alvarezii (cottonii)", Journal of Applied Phycology, *24*(4): 857-862.

[75] Wang, X., Liu, X. ve Wang, G., (2011). "Two-stage Hydrolysis of Invasive Algal Feedstock for Ethanol Fermentation", Journal of integrative plant biology, *53*(3): 246-252.

[76] Yanagisawa, M., Nakamura, K., Ariga, O. ve Nakasaki, K., (2011). "Production of high concentrations of bioethanol from seaweeds that contain easily hydrolyzable polysaccharides", Process Biochemistry, *46*(11): 2111-2116.

[77] Lee, H. Y., Jung, K. H. ve Yeon, J. H., (2011). "Repeated-batch operation of surface-aerated fermentor for bioethanol production from the hydrolysate of seaweed Sargassum sagamianum", Journal of microbiology and biotechnology,*21*(3): 323-331.

[78] Kim, N. J., Li, H., Jung, K., Chang, H. N. ve Lee, P. C., (2011). "Ethanol production from marine algal hydrolysates using *Escherichia coli* KO11", Bioresource technology, *102*(16): 7466-7469.

[79] Horn, S. J., Aasen, I. M. ve Østgaard, K., (2000). "Ethanol production from seaweed extract", Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology, *25*(5): 249-254.

[80] Adams, J. M., Gallagher, J. A. ve Donnison, I. S., (2009). "Fermentation study on Saccharina latissima for bioethanol production considering variable pre-treatments", Journal of applied Phycology, *21*(5): 569-574.

[81] Adams, J. M. M., Toop, T. A., Donnison, I. S. ve Gallagher, J. A., (2011). "Seasonal variation in Laminaria digitata and its impact on biochemical conversion routes to biofuels", Bioresource technology, *102*(21): 9976-9984.

[82] Ge, L., Wang, P. ve Mou, H., (2011). "Study on saccharification techniques of seaweed wastes for the transformation of ethanol", Renewable energy, *36*(1): 84-89.

[83] Lee, S. M. ve Lee, J. H., (2012). "Ethanol fermentation for main sugar components of brown-algae using various yeasts", Journal of Industrial and Engineering Chemistry, *18*(1): 16-18.

[84] Harun, R. ve Danquah, M. K. (2011). "Influence of acid pre-treatment on microalgal biomass for bioethanol production", Process Biochemistry, *46*(1): 304-309.

[85] Scholz, M. J., Riley, M. R. ve Cuello, J. L., (2013). "Acid hydrolysis and fermentation of microalgal starches to ethanol by the yeast Saccharomyces cerevisiae", Biomass and Bioenergy, *48*: 59-65.

[86] Kumar, S., Gupta, R., Kumar, G., Sahoo, D. ve Kuhad, R. C., (2013). "Bioethanol production from Gracilaria verrucosa, a red alga, in a biorefinery approach", Bioresource technology, *135*: 150-156.

[87] Yoon, M. H., Lee, Y. W., Lee, C. H. ve Seo, Y. B., (2012). "Simultaneous production of bio-ethanol and bleached pulp from red algae", Bioresource technology, *126*: 198-201.

[88] Borines, M. G., de Leon, R. L. ve Cuello, J. L., (2013). "Bioethanol production from the macroalgae Sargassum spp", Bioresource technology, *138*: 22-29.

[89] Nikolaisen, L., Daugbjerg Jensen, P., Svane Bech, K., Dahl, J., Busk, J., Brødsgaard, T., ... ve Schmidt, E. R., (2011). "Energy Production from Marine Biomass (Ulva lactuca)", Danish Technological Institute.

[90] Ortiz, J., Romero, N., Robert, P., Araya, J., Lopez-Hernandez, J., Bozzo, C., ... ve Rios, A., (2006). "Dietary fiber, amino acid, fatty acid and tocopherol contents of the edible seaweeds *Ulva lactuca* and *Durvillaea antarctica*", Food chemistry, *99*(1): 98-104.

[91] Trakya gazetesi,http://www.trakyagazetesi.com.tr/yasam/sahille-vuran-yosunlar-temizleniyor-h3619.html, 26 Haziran 2014.

[92] BBC Türkçe, Fransa'da Yosun tehdidi, http://www.bbc.co.uk/turkce/multimedya/2011/07/110707_vid_france_algae.shtml, 26 Haziran 2014

[93] Nielsen, S. S. ve Nielsen, S. S. (Eds.). (2003). "Food analysis laboratory manual" (p. 557). New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers.

[94] Delgenes, J. P., Moletta, R. ve Navarro, J. M., (1996). "Effects of lignocellulose degradation products on ethanol fermentations of glucose and xylose by Saccharomyces cerevisiae, Zymomonas mobilis, Pichia stipitis, and Candida shehatae", Enzyme and microbial technology, *19*(3): 220-225.

[95] Miranda, J. R., Passarinho, P. C. ve Gouveia, L., (2012)." Pre-treatment optimization of Scenedesmus obliquus microalga for bioethanol production", Bioresource technology, *104*: 342-348.

[96] Larsson, S., Palmqvist, E., Hahn-Hägerdal, B., Tengborg, C., Stenberg, K., Zacchi, G. ve Nilvebrant, N. O., (1999). "The generation of fermentation inhibitors during dilute acid hydrolysis of softwood", Enzyme and Microbial Technology,*24*(3): 151-159.

[97] Wang, Z., Keshwani, D. R., Redding, A. P. ve Cheng, J. J., (2010). "Sodium hydroxide pretreatment and enzymatic hydrolysis of coastal Bermuda grass", Bioresource technology, *101*(10): 3583-3585.

[98] Wang, Z., Li, R., Xu, J., Marita, J. M., Hatfield, R. D., Qu, R. ve Cheng, J. J., (2012). "Sodium hydroxide pretreatment of genetically modified switchgrass for improved enzymatic release of sugars", Bioresource technology, *110*: 364-370.

[99] Vincent, M., Pometto III, A.L. ve van Leeuwen, J., (2014), "Ethanol production via simultaneous saccharification and fermentation of sodium hydroxide treated corn stover using Phanerochaete chrysosporium and Gloeophyllum trabeum", Bioresource Technology, 158:1–6.

[100] Chirapart, A., Praiboon, J., Puangsombat, P., Pattanapon, C. ve Nunraksa, N., (2014). "Chemical composition and ethanol production potential of Thai seaweed species", J Appl Phycol, 26:979–986.

[101] Zu, S. , Li, W., Zhang, M., Li, Z., Wang, Z., Jameel, H. ve Chang, H., (2014). "Pretreatment of corn stover for sugar production using dilute hydrochloric acid followed by lime", Bioresource Technology, 152: 364–370.

[102] Tsigie, Y.A. ve Wu, C., (2013). "Bioethanol production from Yarrowia lipolytica Po1g biomass", Bioresource Technology, 145: 210–216.

[103] Noureddini, H. ve Byun, J., (2010). "Dilute-acid pretreatment of distillers' grains and corn fiber", Bioresource technology, *101*(3): 1060-1067.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Benan İNAN

Doğum Tarihi ve Yeri : 1990-Bakırköy

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : benaninan@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	**Alan**	**Okul/Üniversite**	**Mezuniyet Yılı**
Lisans	Biyomühendislik	Yıldız Teknik Üniversitesi	2012
Lise	Fen Bilimleri	Adnan Menderes Anadolu Lisesi	2008

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	**Firma/Kurum**	**Görevi**
2011	Alvimedica Tıbbi Ürünler San. ve Dış Tic. A.Ş	Stajyer

YAYINLARI

Bildiri

1. Özçimen D., İnan B., Demirer B.Ö., Essential oil components in macroalgae for human health, 105th AOCS Annual Meeting & Expo, Texas-USA, May 4-7 2014
2. Özçimen D., İnan B., The Utilization of Sweet Sorghum Residues for Biochar Production, Eurasia Waste Management Symposium, Istanbul-Turkey, 28-30 April 2014
3. Özçimen D., Salan T., İnan B., A Potential of Post-Extracted Algal Biomass Residues in Biogas Production, Eurasia Waste Management Symposium, Istanbul-Turkey, 28-30 April 2014
4. Özçimen D., Gülyurt M.Ö., İnan B., Microalgal oil as a feedstock for biodiesel production, 11th Euro Fed Lipid Congress, Oils, Fats and Lipids for a Healthy and Sustainable World, Antalya-Turkey, 27-29 October 2013
5. Özçimen D., Akış S., İnan B., Algal oil usage in cosmetic industry, 11th Euro Fed Lipid Congress, Oils, Fats and Lipids for a Healthy and Sustainable World, Antalya-Turkey, 27-29 October 2013

Kitap Bölümü

1. Özçimen D., Gülyurt M.Ö., İnan B., Algal Biorefinery for Biodiesel Production, Biodiesel - Feedstocks, Production and Applications, pp.25-58, 2013

Proje

1. Farklı Atık Su Kaynakları Kullanılarak Yeni Ve Etkin Mikroalg Yetiştirme Sistemi Tasarımı Ve Biyoyakıt Üretimi, İSTKA, 2014, Görevi: Araştırmacı
2. Biyolojik Atıksu Arıtma Çamurları ve Algler Gibi Farklı Hammaddelerden Adsorbent Üretimi, YTÜ KAP, 2014-Devam, No: 2014-07-04-KAP01, Görevi: Araştırmacı
3. Alglerin biyoetanol üretiminde değerlendirilmesi, YTÜ YULAP, 2014, No: 2014-07-04-YL02, Görevi: Araştırmacı
4. Mikroalg Üretimi ve Biyodizel Eldesinde Değerlendirilmesi, YTÜ KAP, 2013-Devam, No: 2013-07-04-KAP08, Görevi: Araştırmacı