



**Araştırma Makalesi**

**Anaerobik Sindirimde Nanopartikül Konsantrasyonunun Cevap Yüzey Yöntemi ile Optimizasyonu**

Halil ŞENOL<sup>1</sup>, Ayhan KARA<sup>\*2</sup>, Selçuk ATASOY<sup>3</sup>, Mehtap ERŞAN<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Giresun Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, 28200, Giresun, Türkiye

<sup>2</sup>Giresun Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, 28200, Giresun, Türkiye

<sup>3</sup>Giresun Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makina Mühendisliği Bölümü, 28200, Giresun, Türkiye

<sup>4</sup>Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 58410, Sivas, Türkiye

\*yazışılan yazar e-posta: ayhankara@gmail.com

(Alınış / Received: 13.04.2022, Kabul / Accepted: 10.05.2022, Yayımlanma / Published: 27.05.2022)

**Öz:** Son zamanlarda nanopartiküllerin (NP)'lerin anaerobik sindirim (AS)'de biyogaz üretimi üzerinde verim artırmaya yönelik etkilerinin olduğu keşfedilmiştir. Bu çalışmada Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ZnO ve SiO<sub>2</sub> NP'lerin AS'ye olan etkileri incelenmiştir. Bazı NP'lerin yüksek konsantrasyonları toksik etki yapmaktadır. Bu nedenle substrat olarak kullanılan sığır gübresinin AS'de en iyi NP konsantrasyonlarını bulmak için Cevap yüzey yöntemi (CYY)'nin Box-Benkhen Tasarımı kullanılmıştır. CYY seçilen bir aralıktaki birkaç deney setine dayalı olarak işletim değişkenlerinden etkilenen yanıt yüzeyini en üst düzeye çıkararak değerli bir istatistiksel araçtır. Sonuç olarak bağımsız değişkenler için en iyi NP konsantrasyon değerleri SiO<sub>2</sub> için 150 mg/l, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> için 150 mg/l ve ZnO için 150 mg/l değerinde bulunmuştur. NP eklenmeden önceki biyogaz verimi 290 ml/g uçucu katı (UK) değerinde iken bağımsız değişkenlerin optimum koşullarında 320 ml/g UK değerinde tahmin edilmiştir. Varyans analizi ve yüksek regresyon katsayısı (%98), regresyon modeliyle deneysel değerlerin model tarafından iyi bir şekilde tahmin edildiğini doğrulamaktadır. Böylece gelecek çalışmalarda farklı NP'lerin AS'de etkilerinin birlikte incelenmesi önerilmektedir.

**Anahtar kelimeler:** Nanopartikül, Anaerobik sindirim, Biyogaz, Cevap Yüzey Yöntemi

**Optimization of Nanoparticle Concentration in Anaerobic Digestion by Response Surface Method**

**Abstract:** Recently, it has been discovered that nanoparticles (NPs) have efficiency-enhancing effects on biogas production in anaerobic digestion (AS). In this study, the effects of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ZnO and SiO<sub>2</sub> NPs on AS were investigated. High concentrations of some NPs are toxic. Therefore, the Box-Benkhen Design of the Response Surface Methodology (RSM) was used to find the best NP concentrations in AD of cattle manure used as a substrate. RSM is a valuable statistical tool that maximizes the response surface affected by operating variables based on several sets of experiments within a selected range. As a result, the best NP concentration values for the independent variables were found to be 150 mg/L for SiO<sub>2</sub>, 150 mg/L for Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and 150 mg/L for ZnO. While the biogas yield before adding NP was 290 ml/g volatile solids (VS), it was estimated at 320 mL/g VS under the optimum conditions of the independent variables. The analysis of variance and the high regression coefficient (98%) confirm that the experimental

values are well predicted by the polynomial regression model. Thus, it is recommended to examine the effects of different NPs together in AS in future studies.

**Key words:** Nanoparticle, Anaerobic digestion, Biogas, Response Surface Methodology

## 1. Giriş

Dünyada hızlı nüfus artışı nedeniyle atık yönetimi ve enerji ihtiyacı sorunu giderek artmaktadır [1]. Son yıllarda, yenilenebilir kaynaklardan enerji üretimi, enerji ihtiyacına çözüm olarak sunulmaktadır [2]. Yenilenebilir enerji kaynaklarından biride biyogaz enerjisidir ve organik atıkların biyogaz üretiminde kullanılması hem atık bertarafında hem de atıklardan enerji geri kazanımında etkin bir atık yönetimi basamağı oluşturmaktadır [3, 4]

Anaerobik sindirim (AS)'de biyogaz oluşum aşamaları ayırma işlemi aynı türdeki bakterilerin ortak faaliyetleri ve kendi içlerindeki etkileşimleri göz önüne alındığında mikrobiyal açıdan; hidroliz, asidojeniz, asetojeniz ve metanojeniz olmak üzere dört farklı aşamada incelenmektedir [5]. Biyogaz, organik maddelerin AS'i sonucunda elde edilen yanıcı bir gaz karışımıdır. Biyogaz içeriğinde çoğunlukla % 60 metan (CH<sub>4</sub>), % 35 karbondioksit (CO<sub>2</sub>) gazlarına bulunmasının yanısıra az miktarda azot (N<sub>2</sub>) (% 0,1-1) , oksijen (O<sub>2</sub>) (% 0,01- 0,2) ve hidrojen sülfür (H<sub>2</sub>S) (10-4000 ppm) içermektedir. Biyogazın yanıcılık özelliği içeriğinden ihtiva ettiği CH<sub>4</sub> gazından kaynaklanmaktadır [6].

Nanopartiküller (NP)' ler, 1-100 nm arasında değişen çaplara sahip yüzey yapısı, boyut, spesifik yüzey alanı, çözünürlük ve katalitik doğa gibi nanomalzemelerin fizikokimyasal özellikleri sayesinde birçok işlevsel özellik gösterirler [7]. Son çalışmalarda, bazı nanoparçacıkların varlığının, AS'deki süreçlerini ve verimlerini etkilediği belirlenmiştir [8]. Nanomalzemelerin anaerobik bir ortama eklenmesi, türler arası elektron transferini etkiler ve böylece biyogaz üretimini artırır. NP'ler, hücre zarlarından geçme kapasitesine sahiptir ve bu da onları çeşitli biyolojik uygulamalarda kullanılır. NP'lerin eklenmesi ayrıca metan oluşum hızını artırır ve gecikme fazını azaltır [9].

Demir oksit NP'ler AS üzerindeki etkisini bilmek için çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bir çalışmada 750 mg/l'lik bir konsantrasyonda demir oksit nanoparçacıklarının Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> eklenmesi, bir kontrol örneğine kıyasla metan oluşumunu %38 oranında artırmıştır [10]. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> metanojenik bakterilerin biyolojik uyarıcı etkisini iyileştirdiği ve en yüksek biyogaz ve metan içeriği yüzdesini verdiği görülmüştür. Ortalama olarak, 20 mg/l Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacıkları ile muamele edilen substrattan biyogaz ve metan verimleri kontrol örneğine göre sırasıyla %66 ve %96 oranında artırılmıştır [11]. Yapılan başka bir çalışmada dört metal oksit nanoparçacığının (nano-TiO<sub>2</sub>, nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nano-SiO<sub>2</sub> ve nano-ZnO) metan üretimi üzerine etkisi araştırılmıştır ve nano-ZnO hariç diğerlerinin metan üretimini artırdığı sonucuna ulaşılmıştır [12]. Başka bir çalışmada 200 mg/l konsantrasyondaki SiO<sub>2</sub>'nin AS'de olumlu etkiler gösterdiği açıklanmıştır [13]. Güncel literatürdeki mevcut çalışmalarda Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ZnO ve SiO<sub>2</sub> NP'lerin ayrı ayrı ya da diğer NP'ler ile çeşitli konsantrasyon aralıklarında AD'e olan etkisi incelenmiştir.

Deneysel çalışmaların istatistiksel ve matematiksel teknikler uygulanması günümüzde oldukça yaygın tekniklerdendir. Bu bağlamda en kullanışlı deneysel tasarım tekniklerinden biri, çalışılan parametreler için işleme değişkenlerinin optimum seviyelerinin belirlenmesi için etkili ve çok yönlü bir metodolojik araç olan Cevap Yüzey Yöntemi (CYY)'nin Box-Benkhen Tasarımı (BBT)'dir (design-expert 13-trial version) [14]. Bu nedenle bu çalışmada Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ZnO ve SiO<sub>2</sub> NP'lerin 0-300 mg/l konsantrasyon aralığındaki değerleri kullanılarak bir CYY ile optimizasyon yapılmıştır.

Literatürde CYY'nin Box-Benkhen tasarım uygulanarak Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ZnO ve SiO<sub>2</sub> NP'lerin birlikte kullanıldığı optimizasyona yönelik çalışma yazarların bildiği kadarıyla bulunmaktadır.

Bu çalışmanın amacı SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve ZnO NP'lerin belirli konsantrasyon aralıklarında (0-300 mg/l) kesikli reaktöre eklenmesinin biyogaz üretimine olan etkisini incelemektir. NP etkisini daha iyi anlamak amacıyla CYY'nin önerdiği 17 farklı deney seti oluşturulmuş olup biyogaz üretimi açısından kıyaslanmıştır.

## **2. Materyal ve Metot**

### **2.1. Aşı ve Substrat hazırlama**

Substrat olarak sığır gübresi kullanılmıştır. Sığır gübresi Giresun Boztekke köyünden taze olarak toplandı. Aşı çamuru, endüstriyel bir atık su arıtma tesisinin (Ankara Merkez Atıksu Arıtma Tesisi, Türkiye) mezofilik anaerobik çamur çürütücüsünden alınmıştır [15]. Ham arıtma çamuru kullanılıncaya kadar 4 °C'de muhafaza edilmiştir.

### **2.2. Analiz yöntemleri**

AS'den önce ve sonra aşı ve substrata uçucu katı (UK), toplam katı (TK), karbon, nitrojen ve pH analizleri yapılmıştır. TK ve UK analizleri APHA standart metotlara göre yapılmıştır [16]. Karbon (C) ve nitrojen (N) analizleri ise COSTEC element analizörü (Elemental Analyzer NA 2500) kullanılarak belirlenmiştir ve C/N oranları hesaplanmıştır.

### **2.3. Biyometan potansiyel testleri**

Biyometan potansiyel testleri 250 ml'lik kesikli cam reaktörlerde gerçekleştirildi. Her bir reaktörün 200 ml'si substrat ve aşı karışımı ile doldurulurken, 50 ml'si boş bırakılmıştır. Kesikli reaktörlerde TS oranı %10 olarak belirlenmiştir. Reaktörlerdeki substrat/aşı oranı TK bazında 1 olarak (10 gram sığır gübresi ve 10 gram arıtma çamuru) alınmıştır [17]. Geriye kalan kısım saf su ile tamamlanmıştır. AS'ye başlamadan önce reaktörlerin pH değeri 1.0 M NaOH veya HCl kullanılarak 7.0'a ayarlanmıştır [18]. Reaktörlerin dış ortam sıcaklığı 39.0 ± 1.5°C olarak belirlenmiştir [6]. Substrat ve aşının reaktöre eklenmesinden sonra kesikli reaktörlerdeki kafa boşluğunda bulunan oksijen miktarını gidermek için 3 dakika boyunca nitrojen gazı ile süpürmüştür [19]. Kesikli reaktörlerden elde edilen biyogaz hacimleri belirli olan (100 - 250 ml) tedlar biyogaz torbaları kullanılarak muhafaza edilmiştir ve ölçülmüştür. Sonuç olarak biyogaz verimi giderilen uçucu katı başına ml olarak (ml/g UK) hesaplanmıştır [6].

### **2.4. Deneysel tasarım analizi**

Bu çalışmada kesikli reaktörlere eklenebilecek Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ZnO ve SiO<sub>2</sub> NP'lerin en iyi (optimum) konsantrasyon değerlerini belirlemek için CYY'nin bir optimizasyon aracı olarak BBT uygulandı. Bağımlı değişken olarak biyogaz üretim miktarı (ml/g UK) alınırken, bağımsız değişken olarak **A**:SiO<sub>2</sub>, **B**:Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve **C**:ZnO NP'lerin 0-300 mg/l konsantrasyon değerleri dikkate alınmıştır.

Deneysel yapıldıktan sonra, modeli geliştirmeye yönelik gerçek deneysel veriler en küçük kareler yöntemi ile analiz edildi; bu nedenle, bağımsız değişkenlerin ve yanıtların korelasyonu, denklem 1'de ikinci dereceden polinom modeliyle tahmin edildi [20].

$$Y_i = \beta_0 + \sum (\beta_i X_i) + \sum (\beta_{ii} X_{ii}^2) + \sum (\beta_{ij} X_i X_j) \quad (i=1,2,3,\dots,n) \quad (1)$$

Burada  $Y_i$ , biyogaz üretimi için öngörülen yanıtıdır ;  $\beta_0$  ,  $\beta_i$  ,  $\beta_{ii}$  ve  $\beta_{ij}$  , model katsayılarıdır ve  $X_i$  ,  $X_j$  bağımsız değişkenlerdir.

Modelleri regresyon analizi ve varyans analizi (ANOVA) yoluyla tahmin etmek için istatistiksel analiz yazılımı (ANOVA) kullanılarak deneysel verilere CYU uygulandı [21][14]. Alfa değerleri 0.05 olarak belirlendi.

Bağımsız faktörlerin etkileşimli etkilerini görselleştirmek için (Design-Expert 13) kullanılarak üç boyutlu yanıt yüzeyi ve iki boyutlu kontur grafikleri oluşturulmuştur. Optimum bölge istatistiksel analiz sonucu program tarafından önerilmiştir.

### 3. Sonuç ve Tartışma

#### 3.1. Substrat ve aşının fizikokimyasal değerleri

Substrat ve aşıya uygulanan TK, UK, pH, kül, C, N ve C/N analizlerinin sonuçları Tablo 1’de verilmiştir.

**Tablo 1.** Sığır gübresi ve arıtma çamurunun fizikokimyasal özellikleri

Analiz	Sığır Gübresi	Arıtma Çamuru
Toplam katı (% hammadde)	18,02 ± 1,07	16,75 ± 0,59
Uçucu katı (% TK)	79,90 ± 0,89	59,85 ± 1,15
Kül (% hammadde)	3,01 ± 0,23	3,33 ± 0,21
pH	6,74 ± 0,05	6,66 ± 0,05
C	31,12 ± 0,81	-
N	1,52 ± 0,09	-
C/N	20,47	-

TK, UK, kül ve pH analizler üç tekrarlı, C ve N analizleri iki tekrarlı yapılmıştır. C ve N miktarlarına göre C/N oranı 20,47 olarak bulunmuştur. Bu oran anaerobik mikroorganizmalar için belirli bir dengede kullanılan C ve N için uygundur [17]. Sığır gübresi için yapılan bir çalışmada TK ve UK değerleri sırasıyla %18.70 ve %82,80 olarak bulunmuştur [22].

#### 3.2. BBT'nin önerdiği anaerobik sindirim sonuçları

Sığır gübresinin AS'deki  $SiO_2$ ,  $Fe_3O_4$  ve  $ZnO$  NP'lerin optimum konsantrasyonun bulunması amacıyla BBT 17 farklı deney önermiştir. Bu deney koşulları ve deney sonuçları Tablo 2’de verilmiştir. En yüksek biyogaz üretimi  $SiO_2$ ,  $Fe_3O_4$  ve  $ZnO$  NP'lerin konsantrasyonlarının sırasıyla 300, 150 ve 300 mg/l eklendiği reaktörde 345 ml/ g UK olarak bulunmuştur. En düşük biyogaz üretimi ise sadece 150 mg/l  $ZnO$ 'nun eklendiği reaktörde 244 mg/l olarak meydana gelmiştir. Sığır gübresinin NP eklenmeden oluşan verimi 290 ml/g UK değerinde bulunmuştur. Bu nedenle reaktörlere NP eklendikten sonra elde edilen biyogaz verimlerinin 290 ml/g UK ‘nın altında kalan değerlerin NP inhibitör etki yaptığı söylenebilir. Tablo 2’den  $Fe_3O_4$ ,  $ZnO$  ve  $SiO_2$  NP'lerin ayrı ayrı uygulandığı reaktörlerde (run 2,3 ve 4) AS esnasında biyogaz verimi açısından inhibitör etkisi olduğu söylenebilir. Bu durum literatürde AS esnasında tekli kullanılan 150 mg/l  $ZnO$  NP’ü inhibitör etkisi ile desteklenmiştir [23]. Yapılan başka bir çalışmada  $SiO_2$  ve  $Fe_3O_4$  NP'lerin 150 mg/l ye kadar olan konsantrasyonları inhibitör etki göstermezken, 150 mg/l  $ZnO$  NP’ü eklenmesinden sonra bariz bir inhibitör etki gözlemlenmiştir [12]. Bu çalışmada ise 150 mg/l  $ZnO$  NP’ü eklenmesinin bariz inhibitör etkisi mevcut literatür tarafından [12] desteklenirken, 150 mg/l  $SiO_2$  ve

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NP'lerin etkisinin sonuçları ise nispeten desteklenmektedir. Bunun olası sebepleri arasında SiO<sub>2</sub> ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NP'lerin ZnO NP'sine göre daha az inhibitör etkisinin olduğu söylenebilir [24].

**Tablo 2.** Üç bağımsız değişkenli BBT deney tasarımı

Std	Run	FACTOR 1	FACTOR 2	FACTOR 3	Cevap 1 Biyogaz verimleri (ml/g UK)
		A: SiO <sub>2</sub> mg/l	B: Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> mg/l	C: ZnO mg/l 180	
10	1	150	300	0	298
5	2	0	150	0	255
1	3	0	0	150	244
9	4	150	0	0	270
8	5	300	150	300	345
7	6	0	150	300	305
4	7	300	300	150	342
3	8	0	300	150	314
14	9	150	150	150	318
6	10	300	150	0	311
17	11	150	150	150	312
2	12	300	0	150	322
11	13	150	0	300	315
16	14	150	150	150	322
13	15	150	150	150	320
12	16	150	300	300	339
15	17	150	150	150	321

### 3.3. Model, optimizasyon ve ANOVA sonuçları

Çalışmanın optimizasyon aşamasında CYY kullanılarak modele göre belirlenen noktalara ait renk analizi bulguları yer almaktadır. Model uyumu test değerleri ile model değerleri arasındaki ilişkiyi inceleyen R<sup>2</sup> değeri ile belirlenebilir [14]. Model uyumu R<sup>2</sup> değerinin 1' yaklaşması ile belirlenebilir [25]. Bu çalışmada için R<sup>2</sup> değerleri 0.98 olarak bulunmuştur. Tahmini R<sup>2</sup> değeri (R<sup>2</sup>pred.) tahmin edilen model değeri ile deneysel değer arasındaki uyumu gösterir [14]. Bu çalışmada tahmini R<sup>2</sup> değerleri 0,7512 olarak bulunmuştur. Düzeltilmiş R<sup>2</sup> (Adjusted R<sup>2</sup>) değeri 0,9543 olarak bulunmuştur. CYY'nin amacı hangi deneysel parametrelerin büyük sinyaller ürettiğini tespit etmektir ve yeterli hassasiyet sinyal-gürültü oranı ile ölçülür. Bu ölçüm sonucunda 4'ten büyük bir oran arzu edilir [25]. Bu çalışmada için yeterli kesinlik 23.64 olarak bulunmuştur. Bu değerler, sinyallerin model için yeterli olduğunu göstermektedir. Uyum eksikliği, modelin deneysel alandaki verileri regresyona dahil olmayan noktalarda temsil etmekteki başarısızlığını ölçer [14]. Denklem 1'in regresyon için uyum eksikliği değeri 0,011 için anlamlı değildir ve model başarılıdır. Elde edilen bulgulara göre model tahmini, biyogaz verimini makul bir şekilde tahmin edebilecek şekilde elde edilmiştir.

$$\text{Biyogaz verimi (F}_i\text{)} = +215,35000$$

$$+0,390333 \text{ SiO}_2$$

$$+0,300333 \text{ Fe}_3\text{O}_4$$

$$+0,287000 \text{ ZnO}$$

-0,000556 SiO<sub>2</sub> \* Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>  
-0,000178 SiO<sub>2</sub> \* ZnO  
-0,000044 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> \* ZnO  
-0,000373 SiO<sub>2</sub><sup>2</sup>  
-0,000307 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>2</sup>  
-0,000373 ZnO<sup>2</sup>

Anlamli olmayan uyum eksikligi tercih edilen bir durumdur ve model denkleminin, değişkenlerin herhangi bir değer kombinasyonu altında renk değişkenlerini tahmin etmek için yeterli olduğunu gösterir. Sonuç olarak bu çalışmada A, B ve C bağımsız değişkenlerinin biyogaz verimi (Y<sub>i</sub>) üzerinde ikinci dereceden etkiye sahip olduğu göstermektedir. Modelin yeterliliğini değerlendirmek için varyans analizi (ANOVA) kullanıldı. P değeri, her parametrenin etkileşim gücü de dahil olmak üzere katsayıların önemini kontrol etmek için bir araç olarak kullanılır. Değişkenlerin önemi ne kadar yüksek olursa, P değeri o kadar küçük olur [26]. Tablo 5' te görüldüğü gibi, ikinci dereceden regresyon modeli, modelin bütün katsayıları için (A, B, C, AB, AC, BC, A<sup>2</sup>, B<sup>2</sup>, C<sup>2</sup>) anlamlı olduğunu gösterdi (p < 0.05). 0,0500'den küçük P değerleri, model terimlerinin önemli olduğunu gösterir. 0,1000'den büyük değerler, model katsayı terimlerinin anlamlı olmadığını gösterir. 4,08'lik uyum eksikliğinin F değeri, uyum eksikliğinin saf hataya göre önemli olmadığını ima eder. Gürültü nedeniyle bu kadar büyük bir uyum eksikliği F-değerinin meydana gelme olasılığı %10,38'dir. Önemsiz uyumsuzluk iyidir ve modelin uymasını istenir. Model 6,06'lık bir standart sapma buldu.

**Tablo 3.** Regresyon modeli ve ilgili model terimleri için ANOVA.

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	Uyum değerleri
Model	12813,58	9	1423,73	50,26	<0,0001	Uyumlu
A- SiO <sub>2</sub>	5100,50	1	5100,50	180	<0,0001	
B- Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2520,50	1	2520,50	88,97	<0,0001	
C-ZnO	3612,50	1	3612,50	127	<0,0001	
AB	625,00	1	625,00	22	0,0022	
AC	64,00	1	64,00	2,26	0,176	
BC	4,00	1	4,00	0,14	0,7182	
A <sup>2</sup>	224,38	1	224,38	10	0,0143	
B <sup>2</sup>	200,46	1	200,46	7	0,0325	
C <sup>2</sup>	297	1	297	10	0,0143	
Arta kalan	198	7	28			
Uyum eksikliği	193,50	3	64,50	53,7	0,001	Anlamsız
Hata	4,8	4	1,2			
Toplam	13011,88	16				

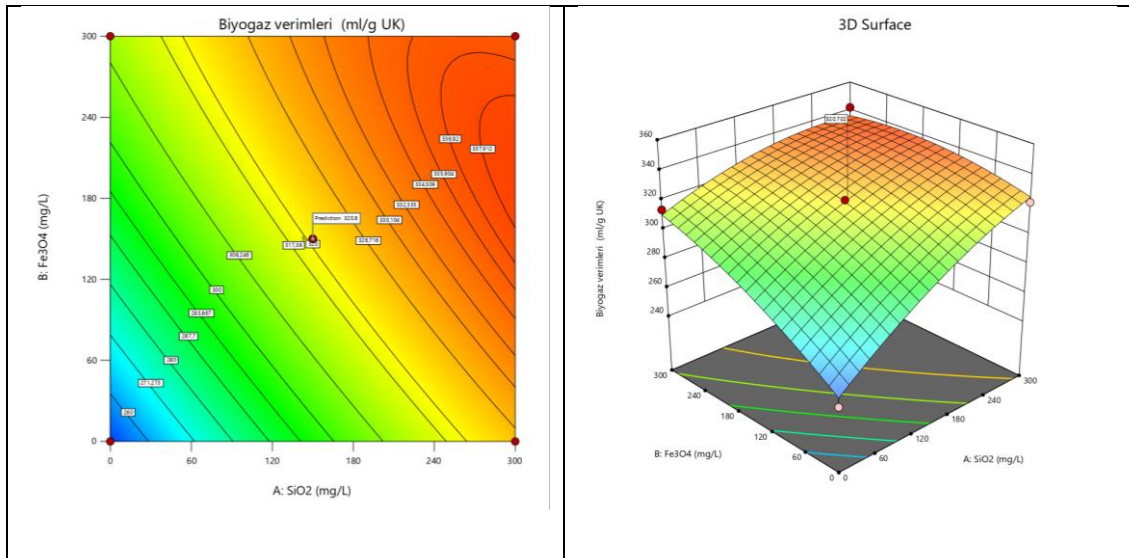
Std. Sapma.=5,92, C.V=%1.72, PRESS=3194,75, R<sup>2</sup>=0.98, R<sup>2</sup><sub>ayarlanmış</sub>=0,96, R<sup>2</sup><sub>tahmini</sub>=0,76

Elde edilen denklemlere ve modelin test sonuçlarına uygunluğuna bağlı olarak ANOVA testi ve CYY kullanılmış; Sonuç olarak bağımsız değişkenler için en iyi NP konsantrasyon değerleri SiO<sub>2</sub> için 150 mg/l, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> için 150 mg/l ve ZnO için 150 mg/l değerinde bulunmuştur.

### 3.4. Bağımsız değişkenler arası etkileşimler

Şekil 1, 2 ve 3'te denklem 1'e göre oluşturulan üç boyutlu tepki yüzey çizimleri ve karşılık gelen kontur çizimleri oluşturulmuştur. CYY, çoklu bağımsız değişkenler ile bağımlı değişkenler arasındaki ilişkiyi yorumlayabilen ve en iyi deneysel koşulları belirleyen matematiksel bir tekniktir [29]. Deneysel tasarımın temel amacı, NP konsantrasyonunu mümkün olduğunca düşük tutarken metan verimini en üst düzeye çıkarmaktır. Şekiller, parametreler arasındaki etkileşimi ve bunların yanıt üzerindeki etkilerini 2 boyutlu (2D) ve 3 boyutlu (3D) olarak gösterir.

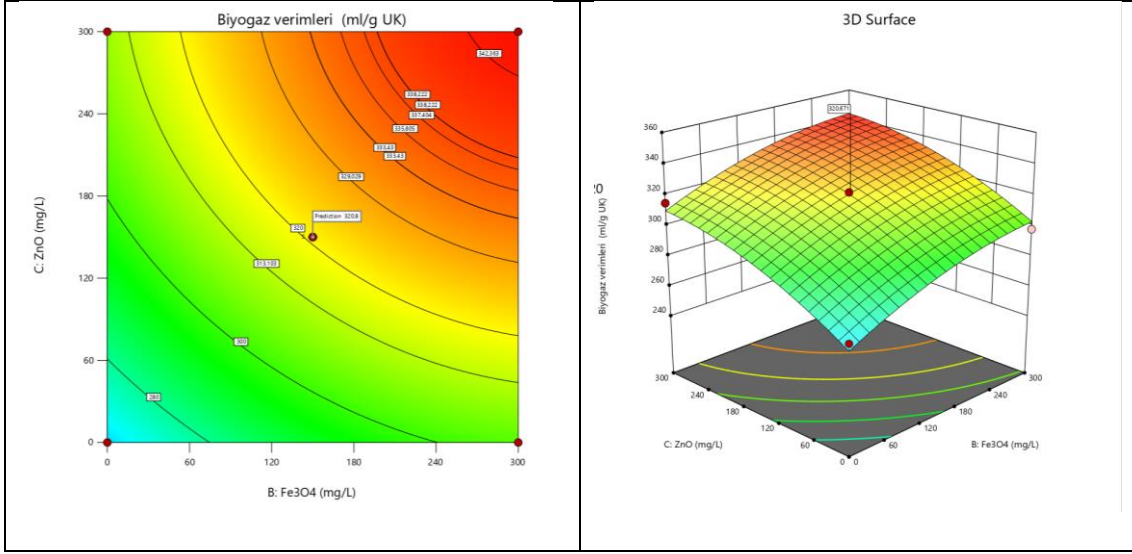
ZnO NP konsantrasyonunun sabit tutulduğu ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ile SiO<sub>2</sub> konsantrasyonlarının biyogaz verimine etkisinin incelendiği Şekil 1'deki 3D grafik incelendiğinde 3 adet kırmızı renkli optimum noktaların olduğu görülmektedir. Modelin önerdiği optimum SiO<sub>2</sub> ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> konsantrasyonları 150 mg/l idi. 2D grafik incelendiğinde model önerisine göre Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> konsantrasyon aralığı 282-342 mg/l değerlerinde ve SiO<sub>2</sub> konsantrasyon aralığı 0-20 mg/l değerinde olan noktaların kesişimi optimum noktanın birini göstermektedir. Benzer şekilde SiO<sub>2</sub> ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NP'lerin diğer optimum noktası ise ortalama 150 mg/l değeri civarında olduğu 2D grafikten okunmaktadır. Ek olarak 3. optimum nokta için SiO<sub>2</sub> ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 'nin ortalama 300 mg/l değeri civarında olduğu açıktır.



Şekil 1. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve SiO<sub>2</sub> NP'lerin metan verimi üzerindeki 2D ve 3D tepki yüzey grafikleri

Optimum noktalar ZnO için 150 mg/l, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 150 mg/l ve SiO<sub>2</sub> 150 mg/l olduğu koşullar için bulunmuştur ve optimum noktalar için model biyogaz verimini 320,67 ml/g UK olarak önermiştir. Daha önce ZnO NP'ü bakteri hücrelerinin canlılığı üzerinde önemli toksisiteye neden olduğu gözlemlendi [27] ve böylece literatürde ZnO NP'ün bakteri üzerindeki toksik etkisi bu çalışma tarafından desteklenmiştir.

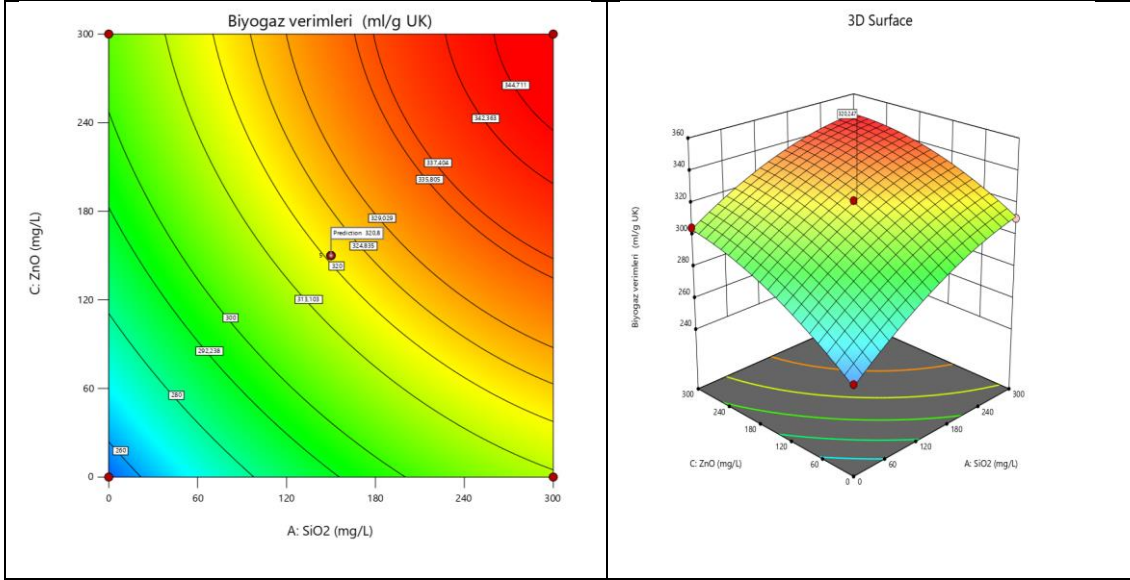
Şekil 1, 2 ve 3'teki 3 boyutlu yüzey grafikleri için CYY modelin bağımsız değişkenler (NP'ler) ile bağımlı değişken olan biyogaz verimine göre oluşturduğu standart hata değerlerini göstermektedir. Şekillerin hepsinde standart hata değerlerinin düşük olduğu ve böylece modelin yüksek doğrulukta tahmin içerdiği açıktır.



**Şekil 2.** ZnO ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NP'lerin metan verimi üzerindeki 2D ve 3D tepki yüzey grafikleri

Şekil 2'de kontür grafikleri incelendiğinde SiO<sub>2</sub> konsantrasyonu sabit alındığında ZnO NP'nin optimum konsantrasyon değerinden (150 mg/l) uzaklaştıkça anaerobik bakteriler üzerinde toksik etki oluşturduğu söylenebilir. Benzer şekilde optimum Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NP'nin 150 mg/l değerinden uzaklaştıkça biyogaz verimlerinin azaldığı ve toksik etki olduğu söylenebilir. Bir çalışmada 300 mg/l Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NP konsantrasyonunun biyogaz verimi üzerinde etkisini artırdığı doğrulanmıştır [28]. Bu çalışmada ise Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NP konsantrasyonu 150 mg/l iken optimum olmasına rağmen 300 mg/l konsantrasyonda biyogaz verimi üzerinde etkili olmuştur. Başka bir çalışmada TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> ve ZnO NP'lerin metan verimi üzerine olan etkisi incelenmiştir ve sadece ZnO NP'nin (6 mg/askıda katı madde) konsantrasyonlarda bile AS için toksik etkisini oluşturduğu bildirilmiştir [12]. Bu çalışmada ise Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve SiO<sub>2</sub> NP'lerin birlikte kullanılması şartıyla düşük konsantrasyonlarda (150 mg/l) ZnO kullanıldığında biyogaz üretimi üzerinde olumlu ve iyileştirici etkisi olduğu söylenebilir. Bunu şekil 1, 2 ve 3'te 2 boyutlu grafiklerin NP'lerin birbirine bağlı olduğu parabolik eğrilerinden anlaşılabilir. Bu etki atıksuların arıtımı için kullanılan AS teknolojisi için önemlidir [28]. Çünkü sindirimden önce bazı NP'lerin giderilmesi için ekstra iş gücü ve maliyet içermemektedir.





Şekil 3. ZnO ve SiO<sub>2</sub> NP'lerin metan verimi üzerindeki 2D ve 3D tepki yüzey grafikleri

#### 4. Sonuç ve Yorum

Bu çalışma, nanomalzemelerin eklenmesinin daha iyi anlaşılmasını sağlamak amacıyla biyogaz üretimini geliştirmek için anaerobik sindirim sürecinde farklı nano ölçekli malzemelerin uygulamasını içermektedir. Yüksek nanopartikül konsantrasyonu anaerobik sindirimde toksik etki yapabileceğinden reaktörlere 0-300 mg/l konsantrasyon aralığında eklenen SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve ZnO nanopartiküllerin en iyi konsantrasyon değerlerinin optimizasyonu bir paket program olan Cevap Yüzey Yöntemi ile tahmin edilmiştir. Model tarafından önerilen en iyi konsantrasyon değerleri SiO<sub>2</sub> için 150 mg/l, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> için 150 mg/l ve ZnO için 150 mg/l değerinde bulunmuştur. Anaerobik sindirimde çoklu kullanılan nanopartiküllerin biyogaz üretimini artırıcı etkisine sahip olduğu bu çalışma tarafından doğrulanmıştır. Sonraki çalışmalar için farklı substratların anaerobik sindiriminde farklı nanopartiküller üzerine olan etkilerinin incelenmesi ve SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve ZnO nanopartikülleri için maliyet hesabının yapılması önerilmektedir.

#### Araştırmacıların Katkı Oranı Beyanı

Halil ŞENOL: Araştırma, Veri Temini, Veri Analizi.

Ayhan KARA: Araştırma, Orjinal Taslak Yazımı, İnceleme ve Düzenleme, Görselleştirme.

Selçuk ATASOY: Kaynak, Materyal, Analiz, Araştırma.

Mehtap ERŞAN: Kaynak, Materyal, Analiz, Araştırma.

#### Destek ve Teşekkür Beyanı

Bu çalışma Giresun Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Birimi tarafından FEN-BAP-A-270220-36 nolu proje ile desteklenmiştir. İlgili kuruma desteklerinden dolayı yazarlar olarak teşekkürlerimizi sunarız.

#### Çatışma Beyanı

Bu çalışmanın yazarları olarak herhangi bir çatışma beyanımız bulunmadığını bildiririz.

#### Etik Kurul Onayı ve Aydınlatılmış Onam Bilgileri

Bu çalışmanın yazarları olarak herhangi bir etik kurul onayı ve/veya aydınlatılmış onam bilgileri beyanımız bulunmadığını bildiririz.

## Kaynakça

- [1] S. V. Dhanalakshmi and R. A. Ramanujam. "Biogas generation in a vegetable waste anaerobic digester: An analytical approach," *Res. J. Recent Sci*, 1 (3), 41-47, 2012.
- [2] M. Asif and T. Muneer, "Energy supply, its demand and security issues for developed and emerging economies," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 11 (7), 1388-1413, 2007.
- [3] H. Şenol, M. A. Dereli, and F. Özbilgin, "Investigation of the distribution of bovine manure-based biomethane potential using an artificial neural network in Turkey to 2030," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 149, 111338, 2021.
- [4] G. A. Malomo, A.S. Madugu, and S. A. Bolu, "Sustainable animal manure management strategies and practices," *Agricultural Waste and Residues*, 119, 2018.
- [5] M. E. López, E. R. Rene, M. C. Veiga, and C. Kennes, "Biogas technologies and cleaning techniques. In environmental chemistry for a sustainable world Springer," Dordrecht., 347-377, 2012.
- [6] H. Şenol, "Anaerobic digestion of hazelnut (*Corylus colurna*) husks after alkaline pretreatment and determination of new important points in Logistic model curves," *Bioresour. Technol.*, 300, 122660, 2020.
- [7] Y.-J. Lee and D. J. Lee, "Impact of adding metal nanoparticles on anaerobic digestion performance—A review," *Bioresour. Technol.*, 292, 121926, 2019.
- [8] K., Hagos, J. Zong, D. Li, C. Liu, and X. Lu, "Anaerobic co-digestion process for biogas production: Progress, challenges and perspectives," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 76, 1485-1496, 2017.
- [9] J. Zhang, Z. Wang, T. Lu, J. Liu, Y. Wang, P. Shen, et al., "Response and mechanisms of the performance and fate of antibiotic resistance genes to nano-magnetite during anaerobic digestion of swine manure," *J. Hazard. Mater.*, 366, 192-201, 2019.
- [10] J. J. Ambuchi, Z. Zhang, and Y. Feng, "Biogas enhancement using iron oxide nanoparticles and multi-wall carbon nanotubes," *Int J Chem Biomol Eng.* 10, 1305-1311, 2016.
- [11] E. Abdelsalam, M. Samer, Y. A. Attia, M. A. Abdel-Hadi, H. E. Hassan, and Y. Badr, "Influence of zero valent iron nanoparticles and magnetic iron oxide nanoparticles on biogas and methane production from anaerobic digestion of manure," *Energy*, 120, 842-853, 2017.
- [12] H. Mu, Y. Chen, and N. Xiao, "Effects of metal oxide nanoparticles (TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> and ZnO) on waste activated sludge anaerobic digestion," *Bioresour. Technol.*, 102 (22), 10305-10311, 2011.
- [13] Z. Z. Zhang, Y. F. Cheng, Y. H. Bai, J. J. Xu, Z. J. Shi, Y. Y. Shen, et al., "Evaluating the effects of metal oxide nanoparticles (TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>) on anammox process: Performance, microflora and sludge properties," *Bioresour. Technol.*, 266, 11-18, 2018.
- [14] O. Can and M. Ersan, "Response surface methodology for optimizing the marination conditions during the processing of rainbow trout fillets," *J. Anim. Plant Sci.*, 23 (6), 1595-1602, 2013.
- [15] H. Şenol, "Methane yield prediction of ultrasonic pretreated sewage sludge by means of an artificial neural network," *Energy*, 215, 119173, 2021.
- [16] A. Apha, "Standard methods for the examination of water and wastewater," Apha Washington. 1985.
- [17] H. Şenol, "Effects of NaOH, thermal, and combined NaOH-thermal pretreatments on the biomethane yields from the anaerobic digestion of walnut shells," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 28 (17), 21661-21673, 2021.
- [18] Y. Chen, H. Yang, H. Zou, T. Sun, M. Li, and J. Zhai, "Effects of acid/alkali pretreatments on lignocellulosic biomass mono-digestion and its co-digestion with waste activated sludge," *J. Clean. Prod.*, 277, 123998, 2020.
- [19] H. Şenol, "Identification of new critical points for logistics model in cumulative methane yield curves after co-digestion of apple pulp and chicken manure with sulphuric acid pretreatment and a new modelling study," *Int. J. Energy Res.*, 44 (7), 6078-6087, 2020.
- [20] M. A. Tony, "Central composite design optimization of Bismarck Dye oxidation from textile effluent with Fenton's reagent," *Appl. Water Sci.*, 10(5), 1, 2020.
- [21] J. J., Dongarra, J., Bunch, C., Moler, and G. Stewart, "LINPACK Users' Guide 1979. LINPACK: <http://www.netlib.org/lapack>, 2010.
- [22] H. Şenol, "Enhancement in methane yield from anaerobic co-digestion of walnut shells and cattle manure," *Environ. Prog. Sustain. Energy*, 39 (6), e13524, 2020.
- [23] H. Mu and Y. Chen, "Long-term effect of ZnO nanoparticles on waste activated sludge anaerobic digestion," *Water Res.*, 45 (17), 5612-5620, 2011.
- [24] S. Faisal, F. Yusuf Hafeez, Y. Zafar, S. Majeed, X. Leng, S. Zhao, et al., "A review on nanoparticles as boon for biogas producers—nano fuels and biosensing monitoring," *Appl. Sci.*, 9 (1), 59, 2018.
- [25] H. Şenol, M. Erşan, and E. Görgün, "Optimization of temperature and pretreatments for methane yield of hazelnut shells using the response surface methodology," *Fuel*, 271, 117585, 2020.

- [26] D. C. Montgomery, *Design and Analysis of Experiments*, John Wiley & Sons. 2017.
- [27] R. Sinha, R. Karan, A. Sinha, and S. K. Khare, "Interaction and nanotoxic effect of ZnO and Ag nanoparticles on mesophilic and halophilic bacterial cells," *Bioresour. Technol*, 102 (2), 1516-1520, 2011.
- [28] Ö. Demir and A. Nurcan, "Manyetik nanopartiküllerin anaerobik çürütücüde biyogaz üretimi üzerine etkileri," *Çukurova Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 36 (2), 283-296, 2021.
- [29] A. E Sarrai, S. Hanini, N. K Merzouk, D. Tassalit, T. Szabó, K. Hernádi, and L. Nagy, "Using central composite experimental design to optimize the degradation of tylosin from aqueous solution by photo-fenton reaction," *Materials*, 9 (6), 428, 2016.