

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**BÜTÜNCÜL BİR ARITMA YAKLAŞIMIYLA SIZINTI SULARINDAN KATMA
DEĞERİ YÜKSEK BİYOPOLİMER VE BİYOKOMPOZİT ELDESİ VE
SÜRDÜRÜLEBİLİR ARITIM TEKNOLOJİSİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

BENGİSU ÇİFTÇİOĞLU GÖZÜAÇIK

DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF. DR. BÜLENT KESKİNLER

NİSAN 2024

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**BÜTÜNCÜL BİR ARITMA YAKLAŞIMIYLA SIZINTI SULARINDAN
KATMA DEĞERİ YÜKSEK BİYOPOLİMER VE BİYOKOMPOZİT ELDESİ
VE SÜRDÜRÜLEBİLİR ARITIM TEKNOLOJİSİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

BENGİSU ÇİFTÇİOĞLU GÖZÜAÇIK

DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF. DR. BÜLENT KESKİNLER

NİSAN 2024

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL

**HIGH VALUE ADDED BIOPOLYMER AND BIOCOMPOSITE FROM LEACHATE
WASTEWATER WITH A HOLISTIC TREATMENT APPROACH AND
DEVELOPMENT OF SUSTAINABLE TREATMENT TECHNOLOGY**

BENGİSU ÇİFTÇİOĞLU GÖZÜAÇIK

A THESIS OF DOCTORATE
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING

ADVISOR: PROF. DR. BÜLENT KESKİNLER

APRIL 2024

DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun 01/04/2024 tarih ve 2024/21 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 30/04/2024 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Bengisu Çiftçioğlu Gözüaçık'ın tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof.Dr. Bülent KESKİNLER

ÜYE

: Prof.Dr. Ahmet KARAGÜNDÜZ

ÜYE

: Prof.Dr. Melek ÖZKAN

ÜYE

: Prof.Dr. Güçlü İNSEL

ÜYE

: Prof.Dr. Erkan ŞAHİNKAYA

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR



*Bu çalışmayı, başka bir Dünya'yı
mümkün kılmak için çabalayan,
tüm araştırmacılara ithaf ediyorum.*

ÖZET

Katı atık düzenli depolama alanlarında üretilen sızıntı suları; yüksek miktardaki organik maddeye ek olarak azotlu maddeler, ağır metaller, klorlanmış organik/inorganik tuzları ihtiva etmektedir. Yüksek kirliliğe sahip bu atıksuların toplanması, depolanması ve arıtılması ile ilgili çevresel etkileri en aza indirmek için etkili bir arıtım stratejisi gerekmektedir. Halihazırda sızıntı suyunun arıtılması için kullanılan konvansiyonel yöntemler büyük ölçüde arıtıma odaklanmıştır. Ancak gıda krizi, küresel ısınma, mikroplastik kirliliği gibi küresel ölçekte yaşanan kaygılar sebebiyle, günümüzde sızıntı suları yönetiminin, sadece mevzuata uyum değil, aynı zamanda sızıntı sularının tekrar kullanılabilir bir kaynak ve katma değerli yan ürünlere dönüştürülmesi perspektifi ile ele alınmasının bir zorunluluk haline geldiği anlaşılmaktadır. Atıksu arıtımına bu perspektiften bakıldığında, sızıntı sularının ihtiva ettiği uçucu organik asitler oldukça dikkate değer bir kaynaktır. Bu sebeple, uçucu organik asitlerin hem atıksudan geri kazanılması hem de biyoplastiklere dönüştürülmesi petrole olan bağımlılığı azaltması ve petrol kaynaklı çevresel kaygılara bir çözüm sunması açısından son derece elzemdir. Ayrıca sızıntı sularının arıtımı birden fazla arıtma prosesinin bir arada kullanımını gerektiren konvansiyonel arıtma yaklaşımı sebebiyle yüksek işletme maliyetlerine ve operasyonel güçlüklerle neden olmakta ve arıtılabilirliği açısından hala endişe uyandıran bir konu olarak güncelliğini korumaktadır. Bununla birlikte hammaddesi sızıntı sularından geri kazanılarak üretilen biyoplastiklerin ekonomik katkısı yüksek arıtım maliyetlerinin üstesinden gelebilmek için umut vaadeden bir yaklaşım olarak değerlendirilmektedir.

Bu kapsamda, bu çalışmada konvansiyonel sızıntı suyu arıtımına bir alternatif olarak, sızıntı suları organik asit içeriğinin Mekanik Buhar Sıkıştırma (MVR) teknolojisi ile distile edilmesi, distilatın Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) üretiminde karbon kaynağı olarak kullanılması ve üretilen PHBV'nin biyokompozit gibi katma değeri yüksek ürünlere dönüştürülmesi hedeflemiştir. Bu çalışma, üç aşamada gerçekleştirilmiş olup, birinci aşamada MVR'ye entegre biyolojik proses ile çöp sızıntı suyunun etkili şekilde arıtımı sağlanırken, %84,9 oranında UYA geri kazanılmıştır. İkinci aşamada, *Cupriavidus necator* ile C/N/P oranının ve besleme rejiminin PHBV depolanması üzerindeki etkileri araştırılmış, 2 kademeli besleme ve azot kısıtlaması ile % 96 oranında PHBV depolamasına (g PHBV/g DCW) ulaşılmıştır. Biyopolimerin artan termal özelliklerine işaret eden 3HV'nin 3HB'ye oranı, atık sudan geri kazanılan uçucu organiklerin propiyonik ve valerik asit içermesi nedeniyle % 45'e kadar ulaşmıştır. Çalışmanın son aşaması olan üçüncü aşama ise ikinci aşamada üretilen biyoplastikler ile bir başka atık kaynağı olan kenevir liflerinden katma değeri yüksek biyokompozitlerin üretilmesidir. Sonuç olarak bu çalışma, arıtımı en güç atıksuların başında gelen sızıntı sularının etkili arıtımına, ekonomik katma değere sahip, hammaddesi atıklardan geri kazanılmış biyopolimer ve biyokompozit üretimi ile entegre edilmiş teknolojilerin geliştirilmesine, hem temiz üretim teknolojilerine hem de endüstriyel simbiyozla önemli bir örnek teşkil etmektedir.

Anahtar Kelimeler: Çöp Sahası Sızıntı Atıksuyu, Mekanik Buhar Sıkıştırma (MVR), Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV), Biyopolimer, Nanoselüloz, Biyokompozit.

ABSTRACT

Leachate produced in landfills contains nitrogenous substances, heavy metals, chlorinated organic/inorganic salts in addition to high amounts of organic matter. An effective treatment strategy is required to minimize the environmental impacts associated with the collection, storage and treatment of these highly polluted wastewaters. Conventional methods currently used to treat leachate are largely focused on treatment. However, due to global concerns such as the food crisis, global warming, microplastic pollution, etc., it has become imperative to address wastewater management not only from the perspective of compliance with legislation, but also from the perspective of transforming wastewater into a reusable resource and value-added by-products. From this perspective, volatile organic acid contained in leachate are a remarkable resource. Therefore, both the recovery of volatile organic acid from wastewater and their conversion into bioplastics is essential to reduce petroleum dependency and provide a solution to petroleum-related environmental concerns. In addition, leachate treatment is still a concern due to the high operating costs and operational difficulties associated with the conventional treatment approach, which requires the use of multiple treatment processes in combination. However, the economic contribution of bioplastics and biocomposites produced by recovering raw materials from leachate is considered as a promising approach to overcome high treatment costs.

In this context, as an alternative to conventional leachate treatment, this study aimed to distill the organic acid content of leachate by Mechanical Vapor Compression (MVR) technology, use the distillate as a carbon source in the production of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) and convert the PHBV into high value-added products such as biocomposites. This study was carried out in three stages. In the first stage, the biological process integrated into the MVR provided effective treatment of landfill leachate and 84.9% of volatile organic acid was recovered. In the second stage, the effects of C/N/P ratio and feeding regime on PHBV storage were investigated by *Cupriavidus necator* and 96% PHBV storage (g PHBV/g DCW) was achieved with 2-stage feeding and nitrogen limitation. The ratio of 3HV to 3HB, resulting in increased thermal properties of the biopolymer, reached up to 45% due to the propionic and valeric acid content of volatile organics recovered from wastewater. The final stage of the study was the production of high value-added biocomposites from bioplastics produced in the second stage and hemp fibers, another waste source. As a result, this study provides an important example of both cleaner production technologies and industrial symbiosis by developing technologies integrated with the effective treatment of leachate, which is one of the most difficult wastewaters to treat, and the production of biopolymers and biocomposites whose raw materials are recovered from waste and wastewater.

Keywords: Landfill Leachate, Mechanical Vapor Compression (MVR), Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV), Biopolymer, Nanocellulose, Biocomposite.

TEŞEKKÜR

Saygıdeğer hocam Prof. Dr. Bülent KESKİNER'e değerli rehberliği, doktora çalışmalarımı yürütürken bana göstermiş olduğu güveni ve özellikle bilgi ve tecrübesi ile akademik birikimime katkıları için içtenlikle teşekkür ederim.

Doktora çalışmalarımın bir kısmını yürüttüğüm Viyana Üniversitesi'nde değerli mentörlüğü için Sayın Prof. Dr. Alexander Bismarck'a, bu çalışmaya değerli katkılarından ötürü Sayın Prof. Dr. Ahmet Karagündüz'e, Sayın Prof. Dr. Güçlü İnel'e ve Sevgili Cansu Ulutuğ'a çok teşekkür ederim.

Bu araştırma, 121Y481 numaralı TÜBİTAK 1001 projesi ve TÜBİTAK 2214-A Yurt Dışı Doktora Sırası Araştırma Burs Programı ile desteklenmiştir. Son olarak, maddi desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
TABLolar DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	4
2. KATI ATIK DÜZENLİ DEPOLAMA ALANI SIZINTI SUYU	5
2.1. Düzenli Depolama Alanı Sızıntı Suyu Oluşumu	5
2.2. Düzenli Depolama Alanı Sızıntı Suyu Bileşimi	8
2.3. Düzenli Depolama Alanı Sızıntı Suyu Karakterizasyonu	11
2.4. Düzenli Depolama Alanı Sızıntı Suyu Çevresel Etkisi	13
2.5. Sızıntı Sularının Yönetimi	15
2.5.1. Evsel Atıksu Arıtma Tesislerine Nakil	15
2.5.2. Sızıntı Suyu Geri Devri	16
2.5.3. Sızıntı Suyu Arıtımı	16
2.5.3.1. Biyolojik Arıtma	16
2.5.3.1.1. Aerobik Biyolojik Arıtma	17
2.5.3.1.2. Anaerobik Biyolojik Arıtma	18
2.5.3.2. Fizikokimyasal Arıtma	19
2.5.3.2.1. Koagülasyon-Flokülasyon	19
2.5.3.2.2. Çökeltme	20
2.5.3.2.3. Sıyırma	21
2.5.3.2.4. Membran Filtrasyonu	21
2.5.3.2.4. İleri Oksidasyon Prosesleri	22
2.5.3.3. Sızıntı Suyunun Entegre Arıtımı	25
2.5.4. Sızıntı Suyu Arıtımına İlişkin Zorluklar	27
3. POLİHİDROKSİALKANOATLAR	28
3.1. PHA Üreticileri	28
3.1.1. Aktif Çamur	29
3.1.2. Saf Kültürler ve Cupriavidus Necator	30
3.2. PHA Metabolik Yolu ve C. Necator Metabolizması	31
3.3. PHA Üretimi için Çeşitli Substratlar ve UYA	34
3.4. PHA Depolama Verimini ve PHA Bileşimini Etkileyen Faktörler	37
3.5. PHA Endüstriyel Uygulamaları	38
4. BİYOKOMPOZİTLER	40
4.1. Kompozitlerin Sınıflandırılması	40
4.1.1. Matris Fazına Göre Sınıflandırma	40

4.1.2. Kompozit Takviyesine Göre Sınıflandırma	41
4.2. Biyokompozitler	42
4.2.1. Biyobozunur Polimerler	43
4.2.1.1. Tarımsal Polimerler	43
4.2.1.2. Polilaktik Asit (PLA)	44
4.2.1.3. Polihidroksialkanoat (PHA)	45
4.2.2. Biyofiberler	46
4.2.3. Biyofiber Takviyeli PHA Biyokompozitler	47
4.3. Biyokompozit Uygulamaları	50
5. MATERYAL VE METOT	52
5.1. Pilot Ölçekli MVR ile Sızıntı Suyu Ön Arıtımı ve UYA Geri Kazanımı	52
5.1.1. Sızıntı Suyu	52
5.1.2. Pilot Ölçekli MVR	53
5.2. PHA Üretimi ile Eş Zamanlı Geri Kazanılan UYA İçeren Distilat Akımının Biyolojik Arıtımı	55
5.2.1. Bakteri ve Yetiştirme Ortamları	55
5.2.2. Kesikli Beslemeli Reaktör ve PHA Biyosentezi	55
5.3. PHA ve Kenevir Liflerinden Biyokompozit Üretimi	57
5.3.1. Kenevir Liflerinden Nanoselüloz Hazırlanması	57
5.3.2. Nanoselüloz/PHA Biyokompozitlerinin Hazırlanması	57
5.4. Analitik Metot	58
5.5. Kinetik Parametreler	61
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	62
6.1. Pilot Ölçekli MVR ile Sızıntı Suyu Ön Arıtımı ve UYA Geri Kazanımı	62
6.1.1. Distilat Karakterizasyonu Üzerinde pH'ın Etkisi	62
6.1.2. Pilot Ölçekli MVR ile Ön Arıtma Performansının ve UYA Geri Kazanımının Değerlendirilmesi	65
6.2. PHA Üretimi ile Eş Zamanlı Sızıntı Suyu Biyolojik Arıtımı	68
6.2.1. Sızıntı Suyunun <i>C. Necator</i> Çoğalması ve PHA Depolaması Üzerindeki Etkisinin Belirlenmesi	68
6.2.2. UYA Konsantrasyonlarının Biyopolimer Üretimi ve Bileşimi Üzerindeki Etkisi	70
6.2.3. Besleme Stratejisi ve C/N/P Oranının Optimizasyonu	74
6.2.4. PHA'nın Kimyasal, Mekanik Özellikleri ve Endüstri Açısından Değerlendirilmesi	77
6.3. PHA ve Kenevir Liflerinden Biyokompozit Üretimi	82
6.3.1. Nanoselüloz/PHA Biyokompozitlerinin Kimyasal Özellikleri ve Morfolojisi	82
6.3.2. Nanoselüloz/PHA Biyokompozitlerinin Termal Özellikleri	84
6.3.3. Nanoselüloz/PHA Biyokompozitlerinin Mekanik Özellikleri	86
6.3.4. Nanoselüloz/PHA Biyokompozitlerinin Biyolojik Olarak Parçalanabilirliğinin Değerlendirilmesi	88
6.3.5. Nanoselüloz/PHA Biyokompozitlerinin Su Tutma Kapasitelerinin Değerlendirilmesi	90
7. DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER	92
KAYNAKLAR	94
ÖZGEÇMİŞ	116



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

M_w	: Moleküler Ağırlık
Pr_{PHA}	: Genel PHA üretkenliği
T_c	: Kristalleşme Sıcaklığı
T_g	: Camsı Geçiş Sıcaklığı
T_m	: Erime Sıcaklığı
T_{onset}	: Termal Bozunma Başlangıç Sıcaklığı
T_{pik}	: Maksimum Termal Bozunma Sıcaklığı
X_r	: Kalıntı Biyokütle
$Y_{PHA/S}$	: Biyopolimer verimi
$Y_{X/S}$	: Biyokütle verimi
η	: Bağlı Viskozite
μ_{XR}	: Spesifik Çoğalma
2BE	: 2-bütenoikasit
2PE	: 2-pentenoikasit
3HB	: 3-hidroksibütirat
3HHx	: 3-hidroksiheksanoat
3HV	: 3-hidroksivalerat
4HB	: 4-hidroksibütirat
AA	: Asetik Asit
AAT	: Atıksu Arıtma Tesisi
AD	: Anaerobik Çürütücü
ADB	: Aerobik Dinamik Besleme
AKM	: Askıda Katı Madde
AKR	: Ardışık Kesikli Reaktör
BA	: Bütirik Asit
BOİ	: Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
ÇOM	: Çözünmüş Organik Madde
DCW	: Kuru Hücre Ağırlığı
DMC	: Dimetil Karbonat
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
FBBR	: Akışkan Yatak Biyofilm Reaktör
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GAO	: Glikojen depolayan organizma

HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
KKA	: Kentsel Katı Atık
KOB	: Ksenobiyotik Organik Bileşikler
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
LA	: Laktik Asit
MAP	: Magnezyum Amonyum Fosfat
MBBR	: Haraketli Yatak Biyofilm Reaktör
MBR	: Membran Biyoreaktör
MF	: Mikrofiltrasyon
MVR	: Mekanik Buhar Sıkıştırma
NC	: Nanoselüloz
NF	: Nanofiltrasyon
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
OD	: Optik Yoğunluk
OTH	: Oksijen Tüketim Hızı
P34HB	: Poli (3-hidroksibütirat 4-hidroksibütirat)
PA	: Propiyonik Asit
PAO	: Polifosfat depolayan organizma
PHA	: Polihidroksialkanoat
PHB	: Polihidroksibütirat
PHBHHx	: Poli(3-hidroksibütirat-ko-3-hidroksiheksanoat)
PHBV	: Poli(3-hidroksibütirat-ko-3-hidroksivalerat)
PLA	: Polilaktik Asit
PTFE	: Politetrafloretlen
RBC	: Döner Biyolojik Disk
RO	: Ters Osmoz
SBR	: Ardışık Kesikli Reaktör
SRT	: Çamur bekletme süresi
TCA	: Trikarboksilik Asit
TF	: Damlatmalı Filtre
TGA	: Termogravimetrik Analiz
TIPS	: Termal Olarak İndüklenmiş Faz Ayırıştırma
TKN	: Toplam Kjeldahl Azotu
TOK	: Toplam Organik Karbon
TÜBİTAK	: Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu

UAKM	: Uçucu Askıda Katı Madde
UASB	: Yukarı Akışlı Çamur Örtüsü
UF	: Ultrafiltrasyon
UV	: Ultraviyole
UYA	: Uçucu Yağ Asidi
VSS	: Uçucu Askıda Katı Madde
VA	: Valerik Asit
XRD	: X-Işını Difraktometresi



ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1: Düzenli depolama sahası sızıntı suyu ve gaz bileşiminin zamanla değişimi (Schiopu ve Gavrilescu, 2010a).	9
Şekil 3.1: C. necator için şeker ve yağ asitlerine ait metabolik yollar (Min Song vd., 2022).	33
Şekil 3.2: C. necator'e ait PHB ve PHV biyosentez reaksiyonları (Szacherska vd., 2021).	34
Şekil 5.1: Pilot ölçekli MVR.	56
Şekil 5.2: Lab ölçekli fermentör.	58
Şekil 5.3: Atıksu arıtımı ve PHA üretimi iş akışı.	58
Şekil 5.4: Biyokompozit üretimi iş akışı.	60
Şekil 6.1: pH değerinin distilat UYA konsantrasyonu üzerindeki etkisi.	65
Şekil 6.2: pH değerinin distilat KOİ,TOK ve amonyak konsantrasyonu üzerindeki etkisi.	66
Şekil 6.3: Ham sızıntı suyu ve bu atıksuyun ön arıtımından elde edilen distilat akımı.	67
Şekil 6.4: Pilot ölçekli MVR distilat akımlarının uçucu yağ asit dağılımı.	68
Şekil 6.5: Bakteri çoğalması, UYA tüketimi ve PHBV depolaması üzerinde sentetik ve gerçek atıksuyun etkisi.	71
Şekil 6.6: Toplam UYA (a) 0.7 gL-1, (b) 1.4 gL-1, (c) 2.8 gL-1 için çeşitli ön arıtılmış sızıntı suyu konsantrasyonlarının bakteri çoğalması, PHBV üretimi, UYA tüketimi ve azot giderimi üzerindeki etkisi.	74
Şekil 6.7: Toplam UYA (a) 0,7 gL-1, (b) 1,4 gL-1, (c) 2,8 gL-1 için çeşitli ön arıtılmış sızıntı suyu konsantrasyonlarının PHBV bileşimi üzerindeki etkisi.	75
Şekil 6.8: C/N/P oranının (a) 100/0/7, (b) 100/7/0, (c) 100/0/0 PHBV bileşimi ve PHBV verimi üzerindeki etkisi.	78
Şekil 6.9: C. necator ve biyopolimerine ait görüntüler (a) çoğalma ortamında, (b) ışık mikroskobu altında, (c) ekstrakte edilen PHBV.	79
Şekil 6.10: PHBV biyopolimerinin ekstrüder ürünü ve PHBV film.	80
Şekil 6.11: PHBV 1H-NMR spektrumu.	81
Şekil 6.12: PHBV ve ticari PHA için FTIR ve XRD spektrumları.	82
Şekil 6.13: NC-PHA biyokompozitlere ait görüntüler (a) %1 NC takviyeli, (b) %5 NC takviyeli, (c) %10 NC takviyeli, (d) %30 NC takviyeli.	83
Şekil 6.14: Biyokompozitlerin SEM görüntüleri (a) pure PHA, (b) %1NC-PHA, (c) %5NC-PHA, (d) %10NC-PHA.	84
Şekil 6.15: Nanoselüloz/PHA biyokompozitlerinin termal özellikleri: (a) TGA eğrileri, (b) DSC eğrilerinin ısıtma döngüsü, (c) DSC eğrilerinin soğutma döngüsü.	86
Şekil 6.16: Çekme deneyi test numuneleri (a) %1NC-PHA, (b) %5NC-PHA, (c) %10NC-PHA, (d) %30NC-PHA.	87
Şekil 6.17: Nanoselüloz/PHA biyokompozitlerinin mekanik özellikleri.	88
Şekil 6.18: Film numuneleri (a) PHBV, (b) %1NC-PHA, (c) %5NC-PHA, (d) %10NC-PHA.	90
Şekil 6.19: Biyopolimer ve biyokompozitlerin zamanla biyobozunurluğu.	90
Şekil 6.20: Biyopolimer ve biyokompozitlerin zamanla değişimi.	90



TABLÖLAR DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1: Depolama sahası sızıntı suyunun depolama sahasının yaşına göre fizikokimyasal özellikleri (Lebron vd., 2021).	13
Tablo 2.2: Farklı KKA depolama alanlarında oluşan sızıntı suyunun hassas bakterilere karşı toksisitesi (H. Luo vd., 2020).	15
Tablo 2.3: Sızıntı sularının biyolojik arıtma ile giderim oranları (Ilmasari vd., 2022).	20
Tablo 2.4: Sızıntı suyu arıtım yöntemleri ve depo yaşına göre arıtım performansı (Wijekoon vd., 2022).	25
Tablo 2.5: Sızıntı suyu entegre arıtım yöntemleri ve kirletici giderim verimleri (Wijekoon vd., 2022).	27
Tablo 3.1: <i>C. necator</i> (izolatları, mutantları ve tasarlanmış suşları) ile çeşitli substratlardan elde edilen PHA bileşimleri ve verimleri.	36
Tablo 3.2: Asidojenik atıklardan elde edilen UYA ile çeşitli kültürlerle PHA üretimi (Sekoai vd., 2022).	37
Tablo 4.1: Bitkisel kökenli biyofiberlerin kimyasal bileşimi ve yıllık üretim miktarları (Bharath ve Basavarajappa, 2016; Vinod vd., 2020).	47
Tablo 4.2: PHA bazlı biyokompozitler ve gelişmeler.	50
Tablo 5.1: Sızıntı suyu karakterizasyonu.	55
Tablo 6.1: Sızıntı suyu ve distilat akımı ağır metal içeriği.	66
Tablo 6.2: Ham sızıntı suyu ve ön arıtım çıkış sularının karakterizasyonu.	68
Tablo 6.3: <i>C. necator</i> depolama davranışının izlenmesi için kullanılan sentetik ve gerçek atıksu kompozisyonu.	70
Tablo 6.4: UYA konsantrasyonunun çoğalma ve PHA üzerindeki etkisinin belirlenmesi için gerçekleştirilen deney koşulları.	72
Tablo 6.5: İki aşamalı besleme stratejisinin çoğalma ve PHA üzerindeki etkisinin belirlenmesi için gerçekleştirilen deney koşulları.	77
Tablo 6.6: Kloroform ile kuru hücreden farklı koşullarda PHA ekstraksiyonu ve ekstraksiyon verimleri.	79
Tablo 6.7: PHBV ve ticari biyopolimerin yoğunluk ve moleküler ağırlıkları.	81
Tablo 6.8: PHBV, nanoselüloz ve biyokompozit yoğunlukları.	84
Tablo 6.9: Nanoselüloz/PHA biyokompozitlerinin yoğunluğu ve mekanik özellikleri.	87
Tablo 6.10: Bu çalışmadaki ve önceki çalışmalardaki mekanik özelliklerin karşılaştırılması.	88

1. GİRİŞ

Günümüzde dünya genelinde her yıl yaklaşık 400 milyon ton plastik atık üretilmekte ve birincil plastik üretiminin 2050 yılına kadar 1.100 milyon tona ulaşacağı tahmin edilmektedir. Bu plastiklerin yaklaşık %36'sı tek kullanımlık plastikler olmakla birlikte, plastik kullanımında tek kullanımlık plastiklerin kullanımına doğru artan bir eğilim tespit edilmiştir (UNEP, 2021). Ayrıca, 2019 koronavirüs hastalığı (COVID-19) pandemisinin de son yıllarda petrol türevli tek kullanımlık koruyucu ekipman atıklarının birikmesine yol açtığı bildirilmiştir (Singh vd., 2020). Dünya genelinde bugüne kadar üretilen yedi milyar ton plastik atığın şimdiye kadar yüzde 10'undan azı geri dönüştürülürken, geri kalan yaklaşık yüzde 90'ı yakılmakta veya çöplüklere atılmaktadır (UNEP, 2021). Petrol türevi plastiklerin bilinen zararlı etkilerine ek olarak, makro plastiklerin parçalanması sonucunda ikincil mikroplastiklerin deniz suyu, atıksu ve tatlı su gibi sucul ortamlarda (Kye vd., 2023), atmosferde (O'Brien vd., 2023), toprak ekosisteminde (Christian ve Köper, 2023), insan vücudunda (Golmohammadi vd., 2023) ve hatta insan plasentasında (Amereh vd., 2022) bulunduğu rapor edilmiştir.

2050'ye kadar net sıfır karbon emisyonu hedefine ulaşmak ve küresel bir tehdit haline gelen plastik kirliliğini önlemek için geliştirilen yaklaşımlardan biri (Kinyanjui Muiruri vd., 2023) 2019 AB direktifinde belirtildiği gibi plastik üretimini azaltmak iken, bir diğeri de kaçınılmaz olarak biyolojik olarak parçalanabilen, doğada birikmeyen ve mikroplastik üretmeyen alternatifleri teşvik etmektir (Pesante ve Frison, 2023). Bununla birlikte, biyolojik olarak parçalanabilen plastiklerin geleneksel plastiklerle rekabet edebilmesinin önündeki temel zorluk, PHA'nın üretim maliyetinin yaklaşık %50'sini oluşturan hammadde olarak kullanılan karbon kaynağının maliyetidir (Aslan vd., 2016). Organik içeriği yüksek atıksuların karbon kaynağı olarak kullanılması, hem petrol türevli hammaddelere alternatif olarak hem de PHA üretiminin pazarlama sınırlamalarına bir alternatif olarak atıkların faydalı ürünlere dönüştürülmesi açısından oldukça dikkat çekici bir araştırma konusu haline gelmiştir (Rodriguez-Perez vd., 2018).

Karbon kaynağı, biyoplastik üretim maliyetinin yanı sıra biyopolimer içeriğinin belirlenmesinde de önemli bir rol oynamakla birlikte asetik asit ve bütirik asit varlığı

3-hidroksibütirat (3HB) depolanmasını sağlarken, propiyonik ve valerik asit varlığı 3-hidroksivalerat (3HV) depolanmasına katkıda bulunmaktadır (Huschner vd., 2015). Dolayısıyla, karbon kaynağının üretilen PHA'nın fiziksel ve termal özelliklerini etkilediği bilinmektedir. PHB yüksek erime noktasına sahip kristal bir biyopolimer olduğundan, sertliği ve kırılabilirliği endüstriyel uygulamalarını sınırlamakta olup, bu sınırlamaların üstesinden 3HV gibi daha uzun karbon zincirlerine sahip komonomerlerin varlığı ile gelinmektedir (Aramvash vd., 2016).

Sızıntı suyu, asetik asit, valerik asit, bütirik asit ve propiyonik asit gibi organik asitlerin kayda değer bir kaynağıdır. 180'den fazla araştırma makalesini inceleyen Lebron ve diğerleri (2021), gelecekteki uygulamalarda sızıntı suyu arıtımının yanı sıra sızıntı suyundan su ve kaynak geri kazanımının gerekliliğinin altını çizmiştir. Özellikle genç çöp sahalarının yüksek miktarda organik asit içermesi (Abuabdou vd., 2020), sızıntı suyunu PHA üretimi için çok etkili bir kaynak haline getirmektedir. Buna ek olarak, sızıntı suyunun yüksek propiyonik asit, valerik asit ve i-valerik asit içeriği, üretilen PHA'nın 3HV içeriği ve termomekanik özellikleri için yüksek potansiyel anlamına gelmektedir. Bununla birlikte, düzenli depolama sahası sızıntı suyunun son derece karmaşık yapısı (Nabi vd., 2022) biyoteknolojik arıtımını sınırlamaktadır. Yüksek organik maddeye ek olarak azotlu maddeler, ağır metaller, klorlu organik ve inorganik tuzlar içeren sızıntı suyu (Podlasek vd., 2023; Storck vd., 2023) etkili bir arıtma yolu gerektirmektedir. Sızıntı suyu, koagülasyon-flokülasyon, kimyasal, elektrokimyasal oksidasyon (De vd., 2022), aktif çamur, aerobik, anaerobik stabilizasyon havuzları ve biyolojik filtreler (Ilmasari vd., 2022a) ve Fenton (Paula Floriano Santos vd., 2022), ozonlama (Ren vd., 2022), membran filtrasyon (Y. Li vd., 2022) gibi ileri arıtma gibi teknolojilerin bir arada kullanılmasını gerekli kılan bir arıtma zorluğuna sahiptir. Yüksek kirlilik ve arıtma maliyetlerine sahip atıksular için giderek artan bir ilgi gören buharlaştırma teknolojilerinden biri olan Mekanik Buhar Sıkıştırma (MVR) teknolojisi (Ye vd., 2017; Q. Zhang vd., 2022), uçucu organik asitleri geri kazanarak sızıntı suyunu biyopolimerlerin mikrobiyal sentezi için etkili bir kaynak haline getirebilme potansiyeli olan oldukça dikkate değer bir teknolojidir. Bilindiği üzere, bir tür hayatta kalma mekanizması olan depo polimeri sentezi, organizmaları fizyolojik bir adaptasyona zorlayan harici (elektron alıcısı eksikliği, besin kısıtı vb.) veya dahili bir faktör tarafından kısıtlandığı stres koşullarında çoğalma mekanizmasının depolama mekanizmasına yönlendirilmesiyle gerçekleşmektedir (Brison vd., 2022; Korkakaki

vd., 2017). MVR, sadece uçucu organik maddeleri geri kazanarak değil aynı zamanda sızıntı suyunda bulunan amonyağı konsantre akımda tutarak mikroorganizmalar için nütrient açısından kısıtlı ancak organik asit açısından zengin bir akış elde etme potansiyeli nedeniyle işletim esnekliği sunmaktadır. Ek olarak MVR sistemlerinin bir diğer avantajı ise buhar tarafından taşınan enerjinin geri kazanımıyla yüksek termodinamik verimliliğine bağlı olarak geleneksel buharlaştırma yöntemlerine kıyasla %65'ten fazla enerji verimli olmalarıdır (Ai vd., 2018; D. Yang vd., 2020).

Günümüzde, atık suyun içerdiği değerli maddelerin geri dönüştürülebilirliğini değerlendirmeden atıksu arıtımına odaklanmak eksik bir yaklaşımdır. Sızıntı suyu, hem organik asitlerin hem de plastiklerin ham maddesi olan petrole bağımlılığın azaltılması için etkili bir kaynaktır. Bu bağlamda, bu çalışmada sızıntı suyunda bulunan organik asitlerin geri kazanılarak Poli(3-hidroksibütirat-ko-3-hidroksivalerat) (PHBV) üretimi için karbon kaynağı olma potansiyeli ile eş zamanlı olarak arıtılma potansiyeli araştırılmıştır. MVR teknolojisinin distilata alınacak maddelerin pKa değerlerine göre seçicilik sağlayabilmesi ile distilat akımındaki C/N oranı kontrol edilerek, pilot ölçekli MVR ile PHBV üretimi için uygun distilat akımı sağlayacak MVR çalışma koşulları araştırılmıştır. Bilinen PHA üreticilerinden biri olan *Cupriavidus necator* ile farklı C/N/P oranları ve besleme rejimlerinin PHBV üretim potansiyeli üzerindeki etkisi uçucu yağ asidi (UYA), toplam organik karbon (TOC), amonyak ($\text{NH}_4^+\text{-N}$), optik yoğunluk (OD) ve uçucu askıda katı madde (VSS) parametreleri ile incelenmiştir. Ayrıca üretilen PHBV ve tarımsal bir atık olan kenevir liflerinin selüloz içeriği ile katma değeri yüksek biyokompozitlerin üretim potansiyeli incelenmiştir. Elde edilen biyopolimer ve biyokompozitlerin fiziko-kimyasal ve termal özelliklerinin ticari ürünlerle karşılaştırılabilmesi için termogravimetrik analiz (TGA), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), nükleer manyetik rezonans (NMR), çekme mukavemeti, x-ışınları difraktometresi (XRD) ve Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma, yalnızca arıtma giderleri düşünüldüğünde bile konvansiyonel arıtmaya kıyasla daha düşük maliyetlerde gerçekleşmekte olup, ayrıca biyopolimer ve biyokompozit gibi katma değeri yüksek ürün eldesi, bu çalışmayı arıtma prosesi yerine bir üretim prosesine dönüştürmektedir.

1.1 Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Plastik çağı olarak adlandırılan son yüzyılda, birçok petrol bazlı malzeme nedeniyle karşılaşılan ciddi küresel sorunlar ve biyopolimer, biyokompozit üretiminde kullanılan hammaddeler ile ilişkili küresel gıda krizi gibi kaygılar bu araştırmanın temel motivasyonunu oluşturmaktadır.

Sızıntı suları arıtım maliyetlerinin oldukça yüksek olduğu bilinmekle birlikte, hali hazırda sızıntı suyu arıtımı için kullanılan teknolojiler ile deşarj edilebilir su kalitesinin sağlanmasında zorluklar yaşandığı iyi bilinmektedir. Bununla birlikte membran biyoreaktör (MBR) ve ters osmoz (RO) kombinasyonu ile çalışan tesislerde sisteme verilen suyun %50'si deşarj edilirken, geriye kalan konsantre akım (%50) depo alanına geri devrettirilmektedir. Son zamanlarda sızıntı sularının arıtımında yoğun olarak tercih edilen RO membranların oldukça sık tıkanması, hem net akının sağlanamaması hem de sık kimyasal geri yıkama nedeniyle işletme maliyetlerinin artması gibi temel problemlere sahiptir. Bu bağlamda gerçekleştirilen çalışmada, sızıntı sularının arıtımına ekonomik bir alternatif araştırılırken, yüksek organik asit içeriği ile karakterize edilen sızıntı sularının PHBV üretimi için hammadde potansiyeli ve ekonomik katma değere sahip biyopolimer ve biyokompozit üretimi araştırılmıştır.

Literatürde organik asitlerden PHA üretimi ile ilgili çeşitli çalışmalar olmasına karşı bilğimiz dahilinde sızıntı sularının kaynak olduğu bir çalışma bulunmamaktadır. Gerçekleştirilen çalışmada, yine bilğimiz dahilinde, sızıntı sularının arıtımı için önerilen teknoloji ile ilgili ulusal/uluslararası bir çalışma bulunmamakta olup, yenilikçi yanı ile tamamen özgün değer sunmakta ve nütrient kısıtlı akımların oluşturulması için tekniklerin geliştirilmesine katkıda bulunmaktadır. Ayrıca Türkiye'de 38 adet düzenli depolama sahası bulunduğu göz önüne alındığı takdirde MVR prosesi uygulamasının endüstriyel ölçekte tüm depolama sahalarına kolaylıkla uygulanabilir nitelikte olması da çalışmanın özgün değerini güçlendirmektedir.

2. KATI ATIK DÜZENLİ DEPOLAMA ALANI SIZINTI SUYU

Demografik büyümeye ek olarak ekonomik büyüme, kentleşme, hızla değişen yaşam alışkanlıklarının etkileri ile küresel ölçekte yıllık Kentsel Katı Atık (KKA) üretiminin 2025 yılına kadar 2,2 milyar tonu, 2050 yılına kadar 3,4 milyar tonu aşması beklenmektedir (Kaza vd., 2018; Wijekoon vd., 2022). KKA bertarafı sırasında ortaya çıkan ciddi çevresel ve ekonomik sorunlar tüm dünyada yerel yönetimler üzerinde büyük bir yük teşkil etmekte olup (H. Luo vd., 2019), Dünya genelinde üretilen tüm katı atıkların yaklaşık %95'inin, yakma ve kompostlama gibi diğer teknolojilerle karşılaştırıldığında, kolay ve ucuz olması sebebiyle düzenli depolama sahalarında bertaraf edilmektedir (J. Gao vd., 2015; H. Luo vd., 2017). Modern depolama tesisleri, yeraltı suları kirliliğinin ve oluşan kötü kokuların önlenmesi, metan gazının kontrollü toplanması gibi yararlar sağlamak üzere tasarlanmış olsalar da depo sahalarında üretilen sızıntı suyunun, toprak, yüzey ve yeraltı suyu için tehdit teşkil etmesi (H. Luo vd., 2019), arıtımının son derece güç ve maliyetli olması (Yalili vd., 2006) açısından hala ciddi endişelerden biri olarak güncelliğini korumaktadır (Bandala vd., 2021; H. Luo vd., 2020).

2.1 Düzenli Depolama Alanı Sızıntı Suyu Oluşumu

Depolama sahası sızıntı suyu, bir düzenli depolama sahasına düşen yağmur sularının atık depolama sahasının atık katmanları boyunca ilerlemesi ve süzülmesiyle oluşan sıvı atıkların yanı sıra atıkta bulunan nem ve atık matrisinde meydana gelen çeşitli fiziksel (çökelme, süzülme, akış, sızma, buharlaşma), kimyasal (oksidasyon, kompleksleşme, çökelme, çözünme) ve biyolojik reaksiyonlar sonucunda (Wijekoon vd., 2022) ortaya çıkan bozunma ürünleri olarak tanımlanmaktadır (Costa vd., 2019; H. Luo vd., 2020). Bir diğer deyişle, depolama sahalarında, katı atıkların bozunma sürecinde gerçekleşen bir dizi karmaşık reaksiyonun son ürünlerinin taşındığı atıksulardır.

Katı atık düzenli depolama tesisi sızıntı suyu miktarı; yağış, sızma, evapotranspirasyon, yüzeysel akış (Renou vd., 2008), yeraltı suyu sızması ve katı atık sahası içindeki sıkışma derecesi (Miao vd., 2019), atığın su muhtevası, nihai üst örtü tabakasının geçirimsizlik derecesi, iklim şartları, katı atık bileşimi, depo yaşı gibi

faktörlere bağılı olarak değışmektedir. Atık özelliğı, nihai örtü tabakası, tabaka geçirirnililiğı gibi faktörlere bağılı olarak değışiklik gösteren sızıntı suyu miktarı İstanbul'da üzeri kapatılmamış atık hücreler için 20-30 m³/ha.gün iken, Bursa Katı Atık Düzenli Depolama sahası aktif hücreler için 10-12 m³/ha.gün'dür. Bu değıer ABD New York eyaleti düzenli depolama sahası için 20-30 m³/ha.yıl olup, Türkiye ile mukayese edilebilir nicelikte değıildir (Öztürk vd., 2010).

Sızıntı suyunun kimyasal bileşimi, depolanan kentsel katı atığın türü ve bileşimi, depolanan atığın bozunma aşaması, depolama sahasının yaşı, depolama alanının hidrojeolojisi ve iklim koşulları tarafından belirlenmektedir (Lebron vd., 2021). KKA, düzenli depolama sahasına girdikten sonra sızıntı suyu üretimine katkıda bulunan bir dizi bozunma aşamasından geçmekte olup, bu aşamalar (1) başlangıç aerobik faz, (2) anaerobik asit faz, (3) başlangıç metanojenik faz, (4) stabilize metanojenik faz ve (5) hümik faz olarak ifade edilmektedir (Wijekoon vd., 2022).

Başlangıç aerobik faz, atıkların depolanması esnasında atık boşluklarında bulunan, yağmur suyundan temin edilen ve difüzyon ile açık havadan sağlanan sınırlı miktarda oksijen varlığında gerçekleşmektedir. Bu safhada, organik maddeler mikroorganizmalar aracılığıyla oksijen tükenene kadar aerobik olarak parçalanmakta, karbondioksit (CO₂) üretilmekte ve ekzotermik biyolojik reaksiyonlar neticesinde atığın sıcaklığı artmaktadır (Bhalla vd., 2013; Pohland, 1980).

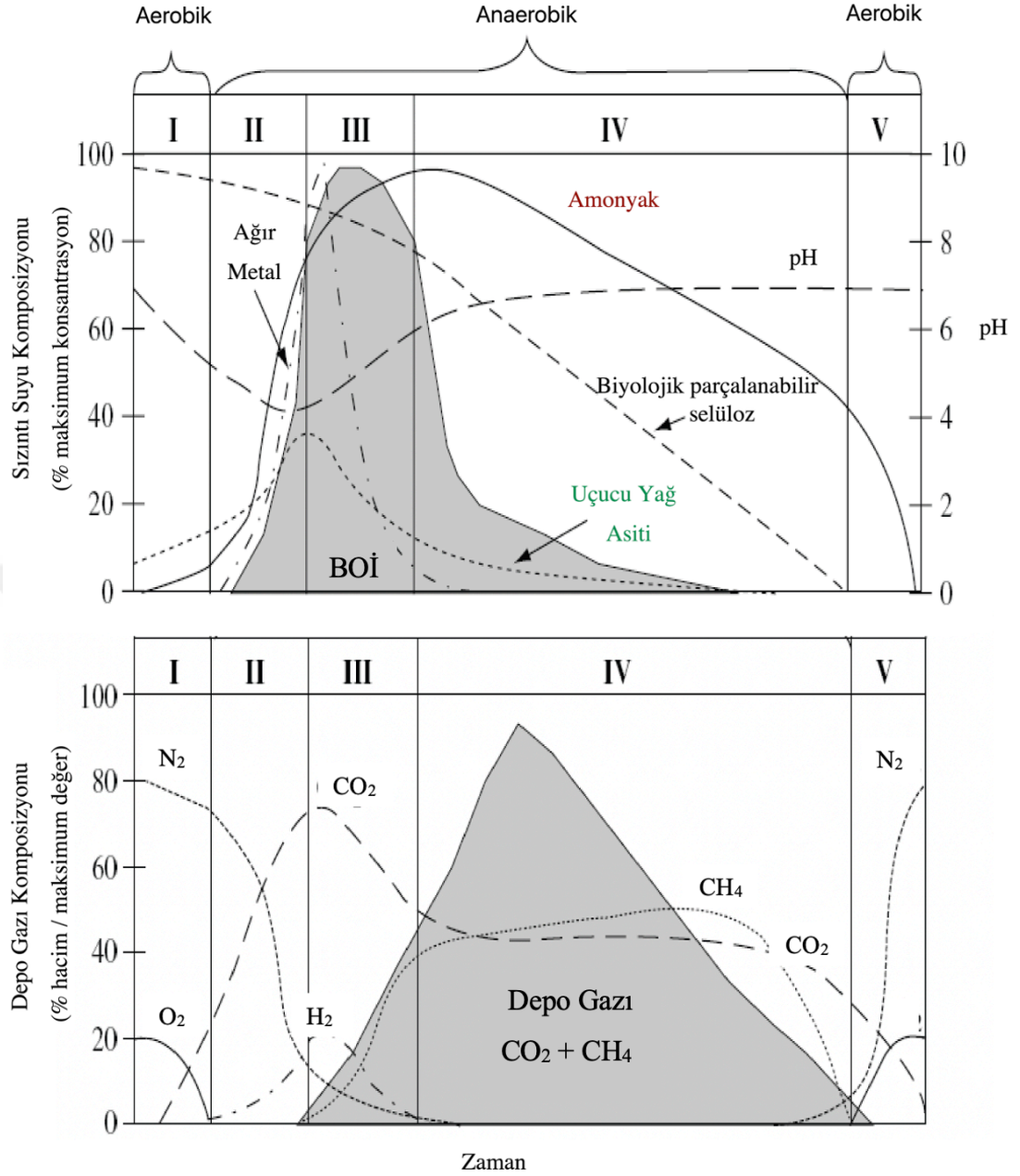
Anaerobik asit fazı, oksijenin tükenip ilk anaerobik ara ürünlerin oluşmaya başladığı faz olup, büyük polimerleri daha basit monomerlere dönüştüren asetojenik ve fermentatif bakterilerin hakim olduğu fazdır. Fermantasyon yoluyla UYA, CO₂ ve H₂ üretimi ile beraber üretilen biyogazın başlıca bileşeni CO₂'dir (Özkaya, 2005). Bu safhada, UYA, Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ), Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (BOİ) ve biyolojik parçalanabilirliğin göstergesi olan BOİ:KOİ oranı maksimum değıerlerini kaydedecektir. Sızıntı suyunun düşük pH'ı nedeniyle, atık içerisindeki demir, mangan, çinko, kalsiyum ve magnezyum gibi inorganikler sızıntı suyundaki çözünürlüklerini artırma eğilimindedir. Proteinli bileşiklerin fermantasyonu ve hidrolizi sonucu amonyak konsantrasyonu, bu fazda toplam azotun büyük bir bölümünü oluşturmaktadır (Christensen vd., 2001).

İlk metanojenik faz, metan bakterilerinin gelişmesi ile başlamakta, asit fazında biriken organik asitler metanojenik bakteriler tarafından metan ve karbondioksite

dönüştürülmektedir. Organik madde parçalanması sebebiyle KOİ ve BOİ konsantrasyonlarında azalma ve BOİ:KOİ oranında düşüş gerçekleşmektedir. Organik asitlerin tüketilmesiyle sızıntı suyunun pH'ı artmakta, demir, kalsiyum, mangan ve ağır metallerin çözünürlüğünü düşmektedir. Amonyak azotu konsantrasyon seviyelerinde ciddi bir değişim olmamaktadır (Wijekoon vd., 2022).

Stabilize metanojenik faz, uçucu ve diğer organik maddelerin metan (CH₄) ve CO₂'e dönüştürüldüğü faz olarak ifade edilmektedir. Sızıntı suyundaki organik maddenin ani azalması ile BOİ:KOİ oranı önemli ölçüde düşmektedir. Sızıntı suyu pH değerleri, üretilen asitlerin tüketimi nedeniyle depolama sahasının yaşlanmasıyla birlikte artmakta olup, yüksek pH koşullarının ağır metallerin çökmesine neden olduğu yerlerde, düşük ağır metal konsantrasyonları gözlemlenebilmektedir. Metanojenik faz daha sonra yıllardan on yıllara kadar değişen çok uzun bir süre boyunca devam edecektir. Bu safhada üretilen biyogazın hacimce % 50-65'i metan tarafından temsil edilmektedir (Özkaya, 2005; Wijekoon vd., 2022).

Ayrışmanın son fazı olan hümik faz, substrat yokluğu sebebiyle bakteriyel bozunma hızının azaldığı, proteinler, lipitler ve karbonhidratlar dahil olmak üzere organik bileşenlerin sonunda hümik ve fulvik fraksiyonlara ayrıştığı anaerobik bir faz olup, depo içerisinde biyolojik olarak ayrışamayan organik karbon mevcuttur. Bu fazdaki sızıntı suyunun nispeten kompleks bir yapıya sahip olduğu bilinmektedir (Kulikowska ve Klimiuk, 2008; Wijekoon vd., 2022). KKA'nın depolama alanında bozunması ile üretilen sızıntı suyu ve gaz bileşiminin fazlara karşılık değişimi **Şekil 2.1**'de verilmiştir.



Şekil 2.1: Düzenli depolama sahası sızıntı suyu ve gaz bileşiminin zamanla değişimi (Schiopu ve Gavrilescu, 2010).

2.2 Düzenli Depolama Alanı Sızıntı Suyu Bileşimi

Sızıntı sularının ihtiva ettiği birçok element ve bileşik katı atıkların ana bileşenlerinden kaynaklanmakta olup, depolama sahası sızıntı suyunun temel olarak dört ana grup kimyasal bileşenden oluştuğu söylenebilmektedir. Bu dört ana grup (1) çözünmüş organik maddeler (TOC, UYA, hümik ve fulvik fraksiyonlar), (2) inorganik bileşenler (Kalsiyum, Magnezyum, Amonyum, Demir, Manganez, Klorür), (3) ağır metaller

(Arsenik, Civa, Kadmiyum, Krom, Bakır, Kurşun), ve (4) ksenobiyotikorganik bileşikler (benzen, toluen, fenoller, klorlu alifatikler, ftalatlar) olarak sıralanmaktadır (Kjeldsen ve Christophersen, 2001).

Çözünmüş organik maddenin (ÇOM), çöp sızıntı suyunda ağır metaller gibi diğer birçok inorganik ve organik kirletici ile etkileşime girebilen önemli bir bileşen olduğu bilinmektedir. ÇOM, geniş bir moleküler ağırlık ve boyutta olabilirken, 0,45 µm filtrasyon membranlarından geçebilen organik madde fraksiyonu olarak tanımlanmaktadır. Sızıntı sularında yüksek konsantrasyonlarda bulunabilen başlıca çözünmüş organik maddeler; amino asitler, UYA, hidrofilik asitler, fulvik ve hümik benzeri bileşikler olarak sıralanlabilmektedir (Wijekoon vd., 2022). Hümik benzeri maddeler sızıntı suyunun ara bozunma aşamasında olduğu hakkında bilgi verirken, uçucu yağ asitlerinin yüksek konsantrasyonlarda bulunması erken asetojenik fazı temsil etmektedir (Vithanage vd., 2016). Ayrıca, humik ve fulvik maddelerin ferrik hidroksit kolloidleri ile kompleks oluşturması sızıntı suyunun koyu kahverengi rengini açıklamaktadır (Wijesekara vd., 2014). Bununla birlikte, düzenli depolama sahası sızıntı suyunda ÇOM'a bağlı toksik metal iyonlarının değerlendirilmesine yönelik kayda değer bir araştırma yapılmamıştır (Wijekoon vd., 2022). Sızıntı suyundaki münferit organik bileşiklerin bileşiminin belirlenmesindeki zorluklar nedeniyle ÇOM genellikle BOİ, KOİ, TOK, UYA gibi parametreler ile belirlenmektedir. Genel olarak, yüksek BOİ ve KOİ konsantrasyonları sızıntı suyunda yüksek ÇOM varlığını işaret ederken, düşük BOİ/KOİ oranı UYA konsantrasyonlarının düşük olduğunu ve yüksek miktarda hümik ve fulvik benzeri bileşiklerin varlığını göstermektedir. Sınırlı sayıda çalışma düzenli depolama sızıntı suyundaki ÇOM'a odaklanmış olup, yapılan sızıntı suyu karakterizasyon çalışmalarının çoğu ÇOM'un önemini yeterince vurgulamamaktadır (Vithanage vd., 2016). Farklı yaşlardaki düzenli depolama sahalarında üretilen sızıntı suyundaki ÇOM özelliklerini incelemek üzere gerçekleştirilen bir çalışmada, karbon, hidrojen ve nitrojen içeriği artan depo yaşı ile azalırken, aromatik karbonların ve alifatik fonksiyonel grupların artan depo yaşıyla birlikte arttığı vurgulanmıştır (Huo vd., 2008).

Sızıntı suyunun bir diğer bileşeni olan inorganik makro bileşenler genellikle düzenli depolama sahası sızıntı suyunda yüksek konsantrasyonlar gösterirken, konsantrasyonlar düzenli depolama sahasının yaşına bağlı değişmektedir. En baskın inorganik bileşenler; amonyum (NH_4^+), nitrat (NO_3^-), nitrit (NO_2^-), sülfat (SO_4^{2-}),

klörür (Cl^-), fosfat (PO_4^{3-}), sodyum (Na^+), potasyum (K^+), kalsiyum (Ca^{2+}), magnezyum (Mg^{2+}), demir (Fe^{2+}) ve bikarbonat (HCO_3^-) olarak sıralanabilir. (Robinson, 2007). Metanojenik fazda yüksek pH sebebiyle kalsiyum, magnezyum ve demir gibi bazı katyonlar anyonlarla çökeltiler oluştururken organik madde sorpsiyonuna neden olmaktadır. Bu durumda, sızıntı suyu daha düşük konsantrasyonlarda katyon içermektedir. Sızıntı suyu, metanojenik fazda sülfatın sülfüre mikrobiyal indirgenmesi nedeniyle daha düşük konsantrasyonlarda sülfat içermektedir. Amonyak için bozunma mekanizmalarının yokluğu nedeniyle birçok çalışma amonyağın uzun vadede sızıntı suyunun en önemli bileşeni olduğunu belirtmiştir (Wijekoon vd., 2022).

Sızıntı suyu önemli miktarda ağır metal içermekte olup, tipik ağır metallere bazıları çinko (Zn), nikel (Ni), kurşun (Pb), bakır (Cu), krom (Cr) ve kadmiyum (Cd) metalleri ile sadece çok düşük konsantrasyonlarda bulunan arsenik (As), selenyum (Se), civa (Hg) ve kobalt (Co) gibi yarı metallerdir. Ağır metaller biyolojik olarak parçalanamayan ve çözünmeyen doğası sebebiyle sızıntı suyunda uzun süre kalabilmektedir (Ishak vd., 2016). Besin zincirleri boyunca birikerek insan ve diğer canlılar için çeşitli olumsuz etkilere neden olduğu bilinmektedir (Wijesekara vd., 2014). Ağır metaller çoğunlukla KKA içerisinde bulunan bataryalar, otomotiv parçaları, elektrik kabloları, alaşımlar, boyalar, lamba filamentleri ve seramikler tarafından sızıntı suyuna taşınmaktadır (Trabelsi vd., 2009). Erken bozunma aşamalarında üretilen organik asitler sızıntı suyu pH'ını düşürmekte ve yüksek metal çözünürlüğüne yol açmakta olup, sızıntı suyundaki ağır metal konsantrasyonlarını artırmaktadır. Ancak kararlı metanojenik fazda, yüksek pH ve çözünmüş organik maddelerin sebep olduğu kompleksleşme ile daha düşük değerler göstermektedir (Pastor ve Hernández, 2012). Sülfür ve karbonat çökmesi de düzenli depolama sızıntı suyundaki Cd, Ni, Zn, Cu ve Pb gibi ağır metal konsantrasyonlarının azalmasına katkıda bulunmaktadır (Kjeldsen vd., 2002).

Ksenobiyotik organik bileşikler (KOB) sızıntı suyunun bir diğer bileşeni olup, genel olarak evsel ve endüstriyel kimyasallar ile pestisit ve gübrelerden kaynaklanmaktadır. Genellikle sızıntı sularında 1 mg/L'den daha az bulunmakta olup, benzen, toluen, fenoller, klorlu alifatikler, ftalatlar ve halojenli hidrokarbonlar (tetrakloroetilen ve trikloroetilen) sızıntı suyunda bulunan başlıca KOB'lar olarak sıralanabilmektedir. Bununla birlikte, sızıntı sularında güncel olarak araştırılan,

farmasötikler ve kişisel bakım ürünleri ve endokrin bozucu bileşikler gibi mikro kirleticiler bulunmaktadır. Depolama sahasında üretilen sızıntı suyunda polifloroalkil maddeler, perflorooktanoik asit, organofosfat esterleri, bisfenoller, perklorat ve farmasötikler dahil olmak üzere çeşitli mikro kirleticiler türleri rapor edilmiştir (Nika vd., 2020; Propp vd., 2021; Wijekoon vd., 2022).

2.3 Düzenli Depolama Alanı Sızıntı Suyu Karakterizasyonu

Depolama sahası sızıntı suları karakterizasyonu katı atık bileşimine, redoks potansiyeline, iklim şartları ve depo yaşına göre değişmekle birlikte, depolama sahası yaşı, sızıntı suyunun geçtiği bozunma aşamaları nedeniyle sızıntı suyu karakterizasyonunda belirleyici bir faktör olarak kabul edilmektedir (Wijekoon vd., 2022). Depolama sahası sızıntı suları yaşa bağlı olarak (1) genç (<5 yıl), (2) orta (5-10 yıl) ve (3) yaşlı (>10 yıl) olarak genellikle üç kategoride sınıflandırılmaktadır. Depolama sahası yaşı arttıkça, sızıntı suyu parametreleri (örneğin, pH, BOİ, KOİ ve BOİ/KOİ oranı) önemli ölçüde değişmektedir. Sızıntı sularındaki organik atıkların zamanla bozunması nedeniyle BOİ ve KOİ konsantrasyonları artan depo yaşı ile birlikte azalmaktadır. BOİ parametresi ile karakterize edilen, uçucu yağ asitleri gibi biyolojik olarak parçalanabilen organik maddelerin çoğunun stabilizasyon aşamasında ayrıştığı, ancak KOİ'e katkıda bulunan biyolojik olarak parçalanamayan organik maddelerin bu aşamada değişmeden kaldığı düşünülmektedir. Sonuç olarak, biyolojik parçalanabilirlik hakkında bilgi veren BOİ/KOİ oranı zamanla azalmaktadır. Özellikle, genç çöp sızıntı sularında yüksek BOİ/KOİ oranları (0,5-1) gözlenirken, yaşlı çöp sızıntı sularında 0,1'in altında BOİ/KOİ oranları gözlemlenmektedir. Ek olarak, sızıntı suyunun pH değeri yaşla birlikte artarken, ağır metal konsantrasyonları, sızıntı suyunun yükselen pH'ı nedeniyle yaşla birlikte düşüş göstermektedir. Aksine, amonyak azotu konsantrasyonunun, seyreltme etkisinden bağımsız olarak zamanla belirgin bir azalma eğilimine sahip olduğu bilinmektedir (H. Luo vd., 2020). **Tablo 2.1**, genç, orta ve yaşlı düzenli depolama sahalarında üretilen sızıntı sularına ait fizikokimyasal parametrelerin değişimini göstermektedir.

Tablo 2.1: Depolama sahası sızıntı suyunun depolama sahasının yaşına göre fizikokimyasal özellikleri (Lebron vd., 2021).

Parametre	Düzenli depolama sahası yaşı ve sızıntı suyu özellikleri (ılıman bölgeler)			Düzenli depolama sahası yaşı ve sızıntı suyu özellikleri (tropik bölgeler)		
	0-5 yıl	5-10 yıl	10-20 yıl	0-2 yıl	1,7-2,1 yıl	7-14 yıl
pH	3-6	6-7	>7,5	7,8-8,5	6,2-8,3	7,3-8,4
BOİ (mg/L)	10.000-25.000	1.000-4.000	50-1.000	275-453	1-7.068	1-12.766
KOİ (mg/L)	15.000-40.000	10.000-20.000	1.000-5.000	1.230-6.027	164-17.440	576-21.137
BOİ/KOİ	0,6-0,7	0,1-0,2	0,1-0,2	-	0,006-0,3	0,002-0,3
Biyoparçalanabilirlik	orta-yüksek	orta	düşük	-	düşük	düşük
Toplam azot (mg/L)	1.500-4.500	400-800	75-300	-	-	-
Amonyak (mg/L)	1.500-4.250	250-700	50-200	526-1.787	21,1-1.120	133-2.808
Klorür (mg/L)	1.000-3.000	500-2.000	100-500	2.499-4.204	-	-
Fosfor (mg/L)	100-300	10-100	-	3,81-7.342	-	-
Alkalinite (mg/L)	8.000-18.000	4.500-6.000	-	3.325-5.015	-	-
İletkenlik (mS/cm)	15,0-41,5	6,00-14,0	-	8,90-10,8	0,68-14,6	3,92-25,6
“Sülfat (mg/L)	500-2000	200-1.000	50-200	-	-	-
Demir (mg/L)	500-1.500	500-1.000	100-500	38-46	-	-
Çinko (mg/L)	100-200	50-100	10-50	0,5-13,7	-	-
Eser metal (mg/L)	>2	<2	<2	<2	<3,88	<1,6
Toplam çözünmüş madde (mg/L)	10.000-25.000	5.000-10.000	2.000-5.000	-	70-5.885	310-3.480

2.4 Düzenli Depolama Alanı Sızıntı Suyu Çevresel Etkisi

Depolama sahası sızıntı suları güvenli bir şekilde toplanmadığı, arıtılmadığı veya deşarj edilmediğinde toprak, yüzey suyu, yeraltı suyu ve nihayetinde insan sağlığını tehdit etmekte ve ekosistem bileşenlerini strese sokacak potansiyel ekotoksik etkilere sahip olduğu düşünülmektedir. Yüzey suyu, yeraltı suyu ve toprak dahil olmak üzere düzenli depolama sahalarında üretilen sızıntı sularının sızıntısının yakınındaki çevrede oluşturabileceği potansiyel kirliliğin değerlendirmesini yapmak üzere gerçekleştirilen bir çalışmada, yeraltı suyu için KOİ, mangan ve arseniğin ciddi kirlilik potansiyellerinin bulunduğu, bu kirleticilerin düzenli depolama sahaları çevresindeki yeraltı suyu örneklerinin %50'sinden fazlasında potansiyel kirliliğe sebep olduğu vurgulanmıştır. Yüzelsel sular için, KOİ, $\text{NH}_4^+\text{-N}$, arsenik, demir ve manganın ciddi kirleticisi potansiyeline işaret edilmiştir. Bu çalışmada, KKA düzenli depolama sahalarının yakınında bulunan yüzey suyu örneklerinin %64,6'sı ve yeraltı suyu örneklerinin %62,8'i ciddi kirli olarak sınıflandırılmıştır. Ayrıca, aynı çalışmada, düzenli depolama alanlarının yakınındaki su ve toprak ortamında tespit edilen üç ağır metalin (Cr, Ni, As) USEPA (1986) tarafından önerilen eşik değerden yüksek olması nedeniyle sızıntı suyundaki ağır metallerin neden olduğu kanserojen risk oluşturma potansiyelinin önlenmesi gerektiğini bildirilmiş olup, düzenli depolama alanlarının yakınındaki yeraltı suyu örneklerinin %78,6'sı ve yüzey suyu örneklerinin %34,9'unun insan sağlığı üzerinde yüksek risk oluşturduğu rapor edilmiştir (Ma vd., 2022).

Sızıntı suyunun ihtiva ettiği arsenik; kanserojenik, nörolojik ve kardiyovasküler hastalıklara, kurşun; gastro bağırsak ve merkezi sinir sistemi problemlerine, civa; kanserojenik etkilere ve beyin problemlerine, kadmiyum: kemiklerde ve akciğerde birikme ile ilişkili problemlere, BTEX (benzen, toluen, etilbenzen ve ksilen); hematotoksisite, genotoksisite ve kanserojenik etkilere, poliaromatik hidrokarbonlar (PAHs); akut toksisiteye sebep olurken, amonyum; beyin ve akciğer hasarlarına, nitrat; methemoglobinemi problemlerine, fosfat; böbrek hasarına, sülfat; dehidrasyona, klorür; kanserojenik etkilere, humik asit; DNA hasarlarına ve bağışıklık sistemi problemlerine sebep olmaktadır (Wijekoon vd., 2022).

Sızıntı sularının yönetimi ile ilişkili bir başka önemli sorun ise sızıntı suyu arıtımında üretilen çamurun düzenli depolama sahalarında bertaraf edilmesidir. Yakın zamanda

yapılan bir çalışma, atık bileşimi ve düzenli depolama yönetimi uygulamaları gibi çeşitli faktörleri hesaba katarak Avrupa'daki düzenli depolama sahalarındaki KKA'nın çevresel etkilerini ölçmüştür. Çalışma sonuçları, diğer ekosistemlerin yanı sıra tatlı su kaynakları üzerinde nispeten önemli etkilere işaret etmekte olup, bu etkileri sızıntı suyu arıtımından kaynaklanan çamurun düzenli depolama sahalarına bertaraf edilmesine bağlamaktadır (Bandala vd., 2021; Sauve ve Van Acker, 2020). Sızıntı suyu toksisite çalışmalarını özetleyen sonuçlar **Tablo 2.2**'de verilmiştir.

Tablo 2.2: Farklı KKA depolama alanlarında oluşan sızıntı suyunun hassas bakterilere karşı toksisitesi (H. Luo vd., 2020).

Ülke	Kirlilik parametreleri (mg/L)			Toksosite değeri	Toksosite değerlendirme
	pH	NH ₄ ⁺ -N	KOI		
İtalya	7,51	1197	2140	10,5	toksik
İtalya	7,94	854	1393	8,9	toksik
İtalya	6,93	770	1832	8,3	toksik
İtalya	7,93	6,2	516	0,5	toksik değil
İtalya	6,82	15,1	1970	0,8	toksik değil
İtalya	7,86	40	1542	0,5	toksik değil
İtalya	7,98	7,5	1443	0,5	toksik değil
Almanya	7,9	—	2740	0,3	toksik değil
Almanya	7,6	—	4200	0,5	toksik değil
Tayvan	7,03–8,50	—	320–1340	<1	toksik değil
Tayvan	7,30–8,40	—	400–4340	<1	toksik değil
Tayvan	6,82–8,37	—	840–4210	5,3–33,3	toksik
Amerika	7,3–7,6	—	1070–2584	5,9	toksik
Amerika	6,5–7,4	—	522–827	3,5	toksik
Amerika	6,8–7,5	—	242–440	1,3	toksik
Amerika	7,3–7,8	—	902–1616	2,5	toksik
Amerika	7,5–7,9	—	416–1208	1,2	toksik
Amerika	7,3–7,8	—	11	8,8	toksik
Danimarka	7	860	—	52,6	toksik
Danimarka	8	546	—	62,5	toksik
Danimarka	7,1	623	—	76,9	toksik
Danimarka	7,7	340	—	33,3	toksik
Danimarka	6,7	154	—	32,3	toksik
Danimarka	7,1	205	—	16,4	toksik
Danimarka	6,9	110	—	16,9	toksik
Danimarka	6,7	104	—	40	toksik
Danimarka	7	546	—	55,5	toksik

Çöp sızıntı suyunun arıtılmasından önce ve sonra, sızıntı suyu toksisitesini değerlendirmek için bakteriyel, algal, bitkisel ve omurgasız biyoanalizleri kapsayan biyolojik testler kullanılmaktadır. En hassas ve yaygın olarak kullanılan mikrobiyal biyotestlerden biri olan *Vibrio fischeri* biyoluminesans inhibisyon tahlili ile gerçekleştirilen çalışmalardan elde edilen yukarıdaki sonuçlara göre, sızıntı suyunun toksisitesinin amonyak konsantrasyonuna bağlı olabileceği ve amonyağın parçalandığı sürdürülebilir depolama alanlarında sızıntı suyu toksisitesinin önemli ölçüde daha düşük olduğu vurgulanmıştır (H. Luo vd., 2020; Pivato ve Gaspari, 2006).

2.5 Sızıntı Sularının Yönetimi

Depolama sahası sızıntı sularının arıtımında kullanılan konvansiyonel yöntemler depo sahası yaşına göre değişiklik göstermekle birlikte, (1) biyolojik süreçler (aerobik veya anaerobik); (2) fizikokimyasal prosesler; ve (3) biyolojik ve fizikokimyasal proseslerin bir kombinasyonu olarak üç ana sınıfta özetlenebilmektedir. Ayrıca, evsel nitelikteki atıksu arıtma tesislerine nakil ve sızıntı suyunun depo sahasına geri devri gibi yöntemler düşük maliyetli olmaları sebebiyle uygulama alanı bulmaktadır.

2.5.1 Evsel Atıksu Arıtma Tesislerine Nakil

Depolama sahası sızıntı sularının evsel atıksularla birlikte arıtılması yeni bir tesise yapılacak olan yatırım ihtiyacını ortadan kaldırması sebebiyle sızıntı suyu arıtımında bir alternatif olarak değerlendirilmektedir. Sızıntı suyunun evsel atıksuyla birlikte aktif çamur reaktörlerinde arıtımı için bildirilen çalışmalarda, %0,2 ila %5 arasında değişen sızıntı suyu hacimsel oranları için KOİ giderimlerinin %80 ile %92 arasında değiştiği bildirilmiştir. Bununla birlikte sızıntı sularının doğrudan biyolojik arıtımında, yüksek azot konsantrasyonu sebebiyle oluşan toksik etkiler biyolojik arıtım performansını sınırlandırırken, sızıntı sularının evsel atıksular ile birlikte arıtımını, sızıntı sularının %10'u aşmayan hacimsel oranlarda eklenmesi sebebiyle azot açısından daha az hassas hale getirmektedir (Ferraz vd., 2014). Ayrıca seyrelme etkisi, sızıntı sularının ihtiva ettiği biyolojik olarak zor ayrışan organik maddeler için de tartışmalı olup, biyolojik olarak zor ayrışan organik maddelerin gerçekten biyolojik olarak ayrışarak mı giderildiğini yoksa seyrelmenin etkisinin mi gerçekleştiğini anlamak üzere yapılan bir çalışmada, sızıntı suyundaki biyolojik olarak zor ayrışabilen organik madde konsantrasyonları için %71'lik bir kısmının bozunmaya uğradığı bildirilmiştir. Ek

olarak aynı çalışmada, optimum biyolojik arıtım performansı için sızıntı suyunun hacimsel oranı %2 olarak belirlenmiştir (Ferraz vd., 2014). Ancak depolama sahası sızıntı sularının evsel atıksularla birlikte arıtılmasında, artan organik madde ve azot yükleri nedeniyle atıksu arıtma tesislerinin daha yüksek maliyetler ile işletilmesi, deşarj standartlarına, özellikle de azot limitlerine uymada karşılaşılan zorluklar, sızıntı suyundaki ağır metaller ve toksik organik bileşikler nedeniyle biyolojik arıtmada karşılaşılan toksisite, nitröz asit birikimi nedeniyle nitrifikasyonun engellenmesi, sızıntı suyundan kaynaklanan ek organik yük nedeniyle artan çamur üretimi, biyolojik çamurda metal birikimi ve biyokatıların tarımda son kullanımının kısıtlanması, sızıntı suyunun besleme rejimine ve tesisin havalandırma kapasitesine bağlı olarak havalandırma tanklarında çözünmüş oksijen konsantrasyonlarının korunmasındaki zorluklar, dezenfeksiyon verimliliği ve yan ürün oluşumunda artış gibi hala güncelliğini koruyan ciddi tartışmalar bulunmaktadır (Dereli vd., 2021).

2.5.2 Sızıntı Suyu Geri Devri

Depolama sahası sızıntı sularının üretildikleri depo sahalarına geri devri, hem depo sahasının stabilizasyonunu geliştirmek, hem de sızıntı suyu arıtım maliyetlerini ortadan kaldırmak üzere kullanılan tekniklerden biri olarak bilinmektedir. Sızıntı suyu geri devrinin, depo sahasının nem içeriğini arttırması, enzim ve besin maddelerinin depo sahasında homojen dağılımı, depo sahasının stabilizasyon süresinin kısaltılması gibi avantajlarına rağmen, metanojenez için toksik olan organik asitlerin yüksek konsantrasyonu nedeniyle metanojenezin engellenmesi, yüksek geri devir oranlarının katı atıkların anaerobik çürütülmesini sınırlandırdığı ve geri dönen sızıntı suyu miktarı çok yüksek olduğunda asidik koşullar, doygunluk ve göllenme gibi problemlerle karşılaşıldığı bildirilmiştir (Abdel-Shafy vd., 2023; Hussein ve Ibrahim, 2023).

2.5.3 Sızıntı Suyu Arıtımı

2.5.3.1 Biyolojik Arıtma

Katı atık depolama sahası sızıntı sularının arıtımı için basitliği, güvenilirliği ve maliyet etkinliği nedeniyle yıllar boyunca yaygın olarak uygulanan yöntemlerden biri biyolojik yaklaşımdır (Kurniawan vd., 2010). Biyolojik arıtma, organik bileşikleri gidermek, aerobik koşullar altında organik bileşikler karbondioksit (CO₂) ve çamura, anaerobik koşullar altında ise karbondioksit ve metan (CH₄) gibi daha az zararlı yan

ürünlere dönüştürmek için bakteri popülasyonlarının kullanıldığı prosesler olup, yüksek BOİ/KOİ oranına sahip sızıntı sularından organik ve azotlu maddelerin giderilmesinde oldukça etkilidir (H. Luo vd., 2020; Miao vd., 2019). Ek olarak, biyolojik arıtmanın sülfürü etkili bir şekilde giderdiğini ve sızıntı suyu toksisitesini azalttığı bilinmektedir (Kamaruddin vd., 2014).

2.5.3.1.1 Aerobik Biyolojik Arıtma

En yaygın olarak kullanılan aerobik sistemler arasında aktif çamur, ardışık kesikli reaktör (SBR), membran biyoreaktör (MBR), döner biyolojik diskler (RBC) ve damlatmalı filtre (TF) yer almakta olup, hareketli yatak biyofilm reaktör (MBBR), akışkan yatak biyofilm reaktör (FBBR), fitoremediyasyon ve yapay sulak alanlar sızıntı sularının aerobik arıtımı için kullanılan sistemler arasındadır (Ilmasari vd., 2022).

Aktif çamur sistemlerinin, organik karbon, amonyak ve inorganik besinlere ek olarak ağır metaller, fenolik bileşikler ve askıda katı maddelerin giderilmesinde oldukça etkili olduğu bilinmekle birlikte tek başına biyolojik arıtma yaklaşımı ile deşarj kriterlerinin sağlanmadığı bildirilmiştir (Ilmasari vd., 2022). Ayrıca bertarafı yüksek maliyetler gerektiren aşırı çamur üretimi, havalandırma için gereken yüksek enerji ihtiyacı ve yüksek $\text{NH}_4\text{-N}^+$ konsantrasyonlarının neden olduğu mikrobiyal inhibisyon gibi dezavantajlara sahip olduğu bilinmektedir (H. Luo vd., 2020).

SBR sistemi diğer tekniklere göre daha yüksek bir proses esnekliğine sahip olmakla birlikte bu özellik sızıntı suyu arıtımı için oldukça önemli bulunmaktadır. Bilindiği gibi, sızıntı suları genellikle kalite ve miktar açısından oldukça değişken olup, proses esnekliğine sahip SBR bu anlamda sızıntı sularının arıtımı için bir avantaja sahip olmaktadır (Kennedy ve Lentz, 2000).

Membran biyoreaktör (MBR) organik maddenin biyolojik parçalandığı biyolojik ünite ve arıtılmış suyun mikroorganizmalardan ve katılardan ayrıldığı membran modülü olmak üzere iki ana bölümden oluşmakta olup, düşük biyolojik parçalanabilirlik ile karakterize edilen olgun sızıntı suyunun arıtılmasında büyük bir potansiyele sahip olduğu vurgulanmaktadır (Alvarez-Vazquez vd., 2004; Saleem vd., 2018). Ancak, özellikle uzun çamur bekletme süreleri, askıda katıların artmasına ve ölü mikroorganizmaların birikmesine ve bu da mikrobiyal aktivitenin azalması ve membran kirlenmesine yol açmaktadır (El-Fadel vd., 2018).

2.5.3.1.2 Anaerobik Biyolojik Arıtma

Sızıntı sularının anaerobik arıtımı, önemli ölçüde azaltılmış çamur üretimi ve geri kazanılan metandan enerji üretimi gibi avantajlar sebebiyle yaygın olarak kullanılmakta olup, en sık kullanılan anaerobik sistemler, anaerobik çürütücü (AD), anaerobik filtre ve yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktör (UASB) olarak bilinmektedir (Kheradmand vd., 2010; H. Luo vd., 2020).

Anaerobik çürütücüler kolayca ayrışabilen organik maddelerin çeşitli ayrışma süreçlerinden oluşmakta olup, düzenli depolama sahası sızıntı suyu arıtımı için diğer teknolojilerle birlikte de uygulanabilmektedir (Smaoui vd., 2018). Anaerobik çürütücü ile sızıntı suyunun arıtımında KOİ giderimleri %55 ile %90 aralığında değişebilmektedir (Renou vd., 2008). Bununla birlikte, amonyak ve tuzluluk yaygın inhibitörler olup, varlıkları hidroliz adımını sınırlamakta ve prosesin verimliliğini düşürmektedir (Ilmasari vd., 2022).

Yukarı akışlı anaerobik çamur örtüsü (UASB), tank içinde asılı duran granül çamur boyunca atıksuyun yukarı doğru akararak ayrışma proseslerine tabi kaldığı tipik bir dikey reaktör olarak tanımlanabilmektedir. UASB, yüksek kirlilikteki atıksular için diğer anaerobik proseslere kıyasla daha düşük HRT ile daha yüksek arıtma verimliliği gerçekleştirebilir. Reaktördeki granüller çamurun varlığı, sızıntı suyu gibi yüksek kirlilikteki atıksular için olası toksik şoklara karşı hassasiyeti azaltmaktadır (Ilmasari vd., 2022). Sızıntı suyunun arıtımında kullanılan UASB reaktörü ile KOİ'nin %77-91'i giderilebilmektedir (Kennedy ve Lentz, 2000). Ancak UASB ile gerçekleştirilen anaerobik arıtmada proses sıcaklığı (25-37 °C) önemli bir parametre olup, bu parametre doğru yönetilemediği takdirde, organik azotun anaerobik mikroorganizmalar tarafından $\text{NH}_4\text{-N}^+$ 'e oksitlenerek arıtılmış suyun yüksek $\text{NH}_4\text{-N}^+$ içermesine sebep olmaktadır (Ilmasari vd., 2022). UASB, düzenli depolama sahası sızıntı suyu arıtımı için genellikle diğer proseslerle birlikte kullanılmakta olup, iki aşamalı UASB-SBR sistemi ile sızıntı suyu arıtımında %96,7 KOİ giderim verimi ve %99,7 $\text{NH}_4\text{-N}^+$ giderim verimi bildirilmiştir (H. Sun vd., 2010). Katı atık depolama alanı sızıntı suyu arıtımında kullanılan aerobik ve anaerobik sistemler için elde edilen giderim verimleri **Tablo 2.3**'de özetlenmiştir.

Tablo 2.3: Sızıntı sularının biyolojik arıtma ile giderim oranları (Ilmasari vd., 2022).

Aerobik Proses	Giderim oranları (%)			Anaerobik Proses	Giderim oranları (%)		
	KOİ	BOİ	NH ₄ -N ⁺		KOİ	BOİ	NH ₄ -N ⁺
Aktif çamur	46-91	48-94	22-100	AD	61-92	-	-
SBR	55	86	97	SBR	42-83	-	16
RBC	48-76	76-81	59-88	UASB	23-93	-	-
TF	49	77	60	MBR	61-90	90	7
MBR	51-96	92-99	37-98				

Öte yandan, mevcut kaynaklardaki sınırlamalar, odağı atıksu arıtımından kaynak geri kazanımına doğru yönlendirmekte olup, atıksudan kaynakların geri kazanılması ve değerli ürünlere dönüştürülmesi için biyolojik yöntemlerin kullanıldığı rapor edilmiştir (Ilmasari vd., 2022). Örneğin, gübre olarak kullanılabilen fosforun atıksuyun biyolojik arıtımında ortaya çıkan çamurdan (Mayer vd., 2016), azotun ototrofik nitrifikasyon yolları ile sızıntı suyundan N₂O olarak (Kurniawan vd., 2021) ya da sızıntı suyunun içerdiği UYA'ların geri kazanılarak gübre olarak kullanılabilen organik asit tuzlarına dönüştürülmesi (Ciftcioglu-Gozuacik, Sen, vd., 2023) gibi çalışmalar bildirilmiştir. Atıksudan kaynakların geri kazanılması ve değerli ürünlere dönüştürülmesi perspektifinden bakıldığında, literatürün büyük bir kısmı, biyogaz üretiminin vurgulandığı anaerobik sızıntı suyu arıtımlarına odaklanmış olup, aerobik biyolojik yaklaşımlar ile kaynak geri kazanım potansiyeline ilişkin literatürün hala büyük ölçüde eksik olduğu düşünülmektedir (Ilmasari vd., 2022).

2.5.3.2 Fizikokimyasal Arıtma

Katı atık depolama sahası kaynaklı sızıntı sularının arıtımında kullanılan fizikokimyasal arıtma teknikleri genel olarak biyolojik olarak parçalanamayan bileşikler (hümk maddeler) veya ağır metal gibi kirleticileri gidermek üzere uygulanmakta olup, biyolojik yöntemlerle birlikte de kullanılabilir (H. Luo vd., 2020). Sızıntı sularının arıtımında, koagülasyon-flokülasyon, çökeltme, sıyırma, membran filtrasyonu ve ileri oksidasyon prosesleri en sık uygulanan fizikokimyasal yöntemler olarak sıralanabilir (Lebron vd., 2021).

2.5.3.2.1 Koagülasyon-Flokülasyon

Koagülasyon-flokülasyon, yüzey aktif maddeler, ağır metaller, yağ asitleri ve hümk asitler gibi çökelebilen kolloidlerin stabilitesini bozmak, boyutunu artırmak için

kimyasal reaktiflerin kullanılması ve katıların sıvı fazdan fiziksel olarak ayrılması için daha sonra sedimentasyon, flotasyon veya filtrasyon teknikleriyle uzaklaştırılacak floklar oluşturmalarını sağlaması olarak tanımlanmaktadır. Operasyonel basitliği ile tanımlanan bir proses olmasına karşılık, tek başına koagülasyon-flokülasyon prosesi ile deşarj standartlarının karşılanması mümkün değildir. (Lebron vd., 2021; H. Luo vd., 2020).

Koagülasyon-flokülasyon prosesi ile sızıntı suyu arıtımı gerçekleştiren çalışmalar, demir tuzları ile %50 KOİ giderimi sağlanırken, alüminyum tuzları ile %10-40 KOİ giderimi sağlanmış ve KOİ gideriminde demir tuzlarının alüminyum tuzlarından daha verimli olduğu sonucuna varılmıştır (Alfaia vd., 2018; Lebron vd., 2021). Pıhtılaştırıcılarla (yani demir klorür, alüminyum sülfat ve alüminyum poliklorür) gerçekleştirilen bir başka çalışmada ise %98 oranında bulanıklık, %91 oranında renk giderimi sağlanırken, KOİ giderimi %26 ile sınırlı kalmıştır (Marañón vd., 2008).

Koagülasyon-flokülasyon prosesinin giderim verimlerini artırmak için diğer kimyasal yöntemlerle veya membran filtrasyon prosesleri ile entegre edilmesi halinde pH'a duyarlılık, kimyasal çamur oluşumu ve sıvı fazda alüminyum veya demir konsantrasyonunda artış gibi dezavantajlara sahip olduğu vurgulanmaktadır (H. Luo vd., 2020).

2.5.3.2.2 Çökeltme

Kimyasal çökeltme, inert bileşikler, ağır metaller ve amonyak azotu gibi çözeltideki çözünmüş iyonların kimyasal reaksiyonlar yoluyla sulu fazdan kolayca ayrılabilir olacak çözünmeyen kompleks bileşiklere dönüştürülmesini kapsayan bir proses olup, kapasitesi, uygulama basitliği ve düşük maliyeti nedeniyle sızıntı suyu arıtımında yaygın olarak uygulanmaktadır (J. Gao vd., 2015; S. Wu vd., 2018).

Atıksulardan metallerin çökertilmesi için genellikle hidroksit çökeltme tercih edilmekte olup, ağır metal giderim verimleri %90'nın üzerindedir (Fu ve Wang, 2011). Amonyak azotunun giderilmesi için struvit (magnezyum amonyum fosfat, MAP) kullanılmakta olup, yine %90'nın üzerinde giderim verimi sağlayan çalışmalar mevcuttur (Di Iaconi vd., 2010; X. Z. Li ve Zhao, 2003). Ayrıca, oluşan kompleks uygun şekilde diğer kirleticilerden ayrı geri kazanılabilirse gübre olarak kullanılabilir potansiyeli bulunmaktadır (Lebron vd., 2021).

Kimyasal çökeltme ile amonyak ve ağır metaller için yüksek giderimler elde edilse de organik maddenin deşarj standartları seviyesinde arıtımının mümkün olmadığı vurgulanmaktadır. Ayrıca, prosesin pH'a duyarlılığı, yüksek dozda kimyasal ihtiyacı ve kimyasal çamur oluşumu gibi dezavantajlarının yanında, çökeltici olarak fosfor tuzlarının kullanılması halinde arıtılmış suda bulunan yüksek fosfor yükü sebebiyle ek proseslere ihtiyaç duymaktadır (Lebron vd., 2021).

2.5.3.2.3 Sıyırma

Sıyırma, atıksuda bulunan UYA, amonyak ve metan gibi uçucu fraksiyonların sıvı fazdan gaz fazına kütle transferini sağlamak için atıksudan büyük bir hava hacminin geçirilmesi yoluyla gerçekleştirilmekte olup, sızıntı suyundan amonyak azotunun giderilmesi için en yaygın uygulanan proses olarak bilinmektedir (Lebron vd., 2021). Proses verimliliği pH, bekletme süresi ve sıcaklık gibi işletme parametrelerine bağlı olarak değişmekle birlikte, amonyağın H_2SO_4 veya HCl tarafından uygun şekilde tutulmaması halinde atmosfere salınarak hava kirliliği ile ilgili endişe uyandırmaktadır (H. Luo vd., 2020).

Sıyırma prosesi sınırlı KOI giderim verimleri sebebiyle Fenton, koagülasyon-flokülasyon gibi diğer fizikokimyasal ve biyolojik yöntemlere ihtiyaç duymaktadır (Smaoui vd., 2018). Bununla birlikte, pH kontrolü için kireç kullanılması halinde sıyırma kulesinde kalsiyum karbonat oluşumu, köpüklenme problemi gibi dezavantajları bulunmaktadır (Lebron vd., 2021).

2.5.3.2.4 Membran Filtrasyonu

Katı atık depolama sahası sızıntı suyu arıtımı için mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters osmozu (RO) içeren membran filtrasyon yöntemleri kullanılmak olup, mikrofiltrasyonun tek başına kullanımı sızıntı suyu arıtımı için yeterli bulunmamaktadır. Ayrıca NF ve RO, kum filtreleri, koagülasyon-flokülasyon ve özellikle MBR'ler gibi proseslerle birleştirildiğinde daha verimli membran uygulamaları olduğu düşünülmektedir (Gao vd., 2015). NF, çözülmüş organik madde, sülfat ve çok değerlikli iyonlar ile mikrobiyal kirleticilerin tutulmasını yüksek akımlarla sağlayabilirken, sızıntı suyu kompozisyonuna karşı oldukça duyarsız olan RO, sızıntı suyu için en umut veren yaklaşım olarak görülmektedir. Yüksek giderim verimlerine rağmen, membran kirlenmesi ve yüksek enerji tüketimi RO'nun dezavantajları arasında bulunmaktadır (J. Gao vd., 2015; H. Luo vd., 2020).

Sızıntı sularının membran filtrasyonu ile arıtımının etkinliği, membran kirlenmesinin etkili şekilde kontrol edilmesiyle bağlantılı olup, bu durum sızıntı suyu arıtımında tek başına bir membran filtrasyon tekniğinin kullanılmasını sınırlamaktadır. Ayrıca membran prosesleri için arıtılması gereken yüksek kirlilikte bir konsantrasyon akımı mevcudiyeti ve yüksek enerji maliyeti bu prosesin dezavantajları olarak vurgulanmaktadır (Lebron vd., 2021; H. Luo vd., 2020).

2.5.3.2.5 İleri Oksidasyon Prosesleri

İleri oksidasyon prosesleri, sızıntı suyunun ihtiva ettiği biyolojik proseslerle parçalanamayan refrakter bileşiklerin, çeşitli fizikokimyasal prosesler kullanarak yüksek oksitleme gücüne sahip serbest radikaller yardımıyla bozunmasına olanak sağlayan prosesler olarak tanımlanabilir (Fioreze vd., 2014). Fenton, ozonlama ve elektrokimyasal oksidasyon sızıntı suyu arıtımı için uygulanan ileri oksidasyon prosesleri olup, tek başlarına kullanıldıkları durumda, deşarj standartlarına uyumda zorluklar yaşandığı bildirilmektedir. Ancak ileri oksidasyon prosesleri ile düşük KOİ giderimleri elde edilse de, sızıntı suyunun biyolojik parçalanabilirliğini büyük ölçüde artırdığı ve biyolojik prosesler ile entegre edildiğinde etkili bir arıtım sağlanabildiği vurgulanmaktadır (Lebron vd., 2021). Yüksek oksidasyon verimliliğine sahip ozonlama ve Fenton proseslerinin sızıntı suyunun ön arıtımında kullanılması halinde biyolojik ayrışabilirliğin %93'e kadar artırıldığı bildirilmiştir (Cortez vd., 2011).

Ozonlama prosesine hem düşük maliyeti hem de daha düşük toksisiteye sahip olması sebebiyle bir alternatif sunan Fenton prosesin, pH kontrolü ve arıtmadan sonra KOİ giderme verimliliği artırmak için koagülasyon ve çökeltme proseslerine ihtiyaç duyması gibi dezavantajlara sahip olduğu bilinmektedir (Zhou vd., 2010). Bir diğer alternatif olan elektrokimyasal oksidasyon prosesi, kullanım kolaylığı, otomasyona uygunluğu ve çevresel uyumluluğuna rağmen prosesin yüksek enerji ihtiyacı, sızıntı suyu arıtımı için tam ölçekli tesislerde uygulanmasını sınırlamaktadır (Lebron vd., 2021). İleri oksidasyon proseslerinin yüksek işletme maliyetlerine ek olarak en büyük dezavantajı arıtım sonrası daha yüksek toksisiteye sahip ürünlerin elde edilme olasılığı olup, bu ürünlerin giderilmesi için ek proseslere ihtiyaç duyulmasıdır (Zolfaghari vd., 2016).

Katı atık depolama sahası sızıntı suyu arıtım yöntemleri, avantaj, dezavantajları ve depo yaşına göre arıtım performansları **Tablo 2.4**'de verilmiştir. Yukarıda

özetlenmeye çalışıldığı gibi, sızıntı sularının son derece kompleks yapıları sebebiyle deşarj kriterlerini sağlayacak seviyede arıtılması, fiziko-kimyasal (koagülasyon-flokülasyon, oksidasyon, vb.), biyolojik (aktif çamur, aerobik, anaerobik havuzları ve biyolojik filtreler) ve ileri arıtma (fenton, ozonlama, membran) teknolojilerinin birlikte kullanımını zaruri kılmaktadır. Bu gerçekler, sızıntı sularını arıtımı en zor ve maliyetli atıksuların başında getirmektedir (Duran ve Cuci, 2016; K. Wang vd., 2018).



Tablo 2.4: Sızıntı suyu arıtım yöntemleri ve depo yaşına göre arıtım performansı (Wijekoon vd., 2022).

Arıtma Yöntemi	Hedef kirlenici	Depo yaşı			Avantajlar	Dezavantajlar
		Genç	Orta	Yaşlı		
Aerobik arıtma						
Havalandırmalı lagün	Organik madde ve inorganik makro kirleniciler	●	●	●	Uygun maliyetli	Sıcaklık gibi koşullar gerektirir
Aktif çamur	Organik karbon, nütrient ve amonyak	●	●	●		Arıtmı etkili değildir
Damlatmalı filtre	Organik madde ve amonyak	●	●	●	Düşük maliyetli filtre ortamı, etkili arıtım	Yüksek sermaye maliyeti
Haraketli yatak biyofilm reaktör	Organik madde ve amonyak	●	●	●	Yüksek biyokütle konsantrasyonu, düşük çamur çökeltme süreleri	Refrakter bileşiklerden kaynaklanan kısıtlamalar
Anaerobik arıtma	Organik bileşikler ve katılar	●	●	●	Yüksek organik yükleme, düşük işletme maliyeti, biyogaz üretim potansiyeli	Toksik bileşiklerinden kaynaklanan kısıtlamalar
Anammox prosesi	Amonyak	●	●	●	Düşük çamur üretimi, karbon kaynağı ilavesi ihtiyacı yok	Uzun başlatma süreleri
Fitoremediasyon/yapay sulak alanlar	Ksenobiyotik organik bileşikler, ağır metaller ve inorganik bileşikler	-	-	●	Düşük maliyet, düşük enerji ihtiyacı	Toksik bileşiklerinden kaynaklanan kısıtlamalar
Koagülasyon-flokülasyon	Ağır metaller, katı ve partikül maddeler	●	●	●	Verimli ve uygun maliyetli arıtım	Yüksek çamur üretimi
Adsorpsiyon	Çözülmüş organik madde, inorganik makro kirleniciler ve ağır metaller	●	●	●	Düşük enerji ve düşük kimyasal tüketim	Aktif karbon adsorpsiyonu maliyetlidir
Mikrofiltrasyon	Kolloid ve askıda katılar	●	-	-	Ön arıtma ve entegrasyonda kullanılabilir	Membran kirlenmesi
Ultrafiltrasyon	Yüksek moleküler ağırlıklı bileşikler	●	-	-	Ters osmozdan daha düşük basınç ihtiyacı	Membran tipine bağlı
Nanofiltrasyon	Organik, inorganik ve mikrobiyal kirleniciler	●	●	●	Ters osmozdan daha düşük basınç ihtiyacı	Yüksek maliyet
Ters osmoz	Partiküler madde ve iyonlar	●	●	●	Verimli	Ön arıtım ihtiyacı
Kimyasal oksidasyon	Refraktör organik bileşikler	●	●	●		Yüksek enerji ve oksidan kullanımı
Havayla sıyırma	Amonyak	●	●	●	Yüksek arıtım verimleri	Hava kirliliği potansiyeli

2.5.3.3 Sızıntı Suyunun Entegre Arıtımı

Katı atık depolama sahası sızıntı suyu arıtımı için birden fazla arıtım teknolojisinin bir arada kullanılmasının, bireysel arıtmaların kendi sınırlamalarının üstesinden gelmesi sebebiyle daha etkili olduğu kanıtlanmıştır (Barbosa Segundo vd., 2019; Del Moro vd., 2016). **Tablo 2.5**, sızıntı suyu entegre arıtım yöntemlerini ve kirletici giderim performanslarını özetlemektedir.

Sızıntı suyu arıtımı için ileri oksidasyon ve biyolojik proseslerin entegre kullanımının araştırıldığı bir çalışmada, foto-Fenton ile %75 BOİ ve %89 KOİ giderimi elde edilirken, aktif çamur prosesi ile %84 BOİ, %87 KOİ giderimi ve toplamda %98 KOİ ve BOİ giderimi elde edilmiş olup, ancak bu proseslerin tek başına kullanılması halinde atıksu deşarj kriterlerini sağlamadığı bildirilmiştir (A. Colombo vd., 2019). Benzer olarak tek başına elektro-Fenton proses ile %82 KOİ giderimi elde edilen bir çalışmada, proses biyolojik arıtma ile entegre edildiğinde KOİ giderim veriminin %97'e ulaştığı belirtilmiştir (Baiju vd., 2018).

Sızıntı suyu arıtımı için fizikokimyasal yöntemlerin birlikte kullanımını araştıran bir diğer çalışmada, koagülasyon ve nanofiltrasyon entegre prosesleri ile %92 TOK ve %99 bulanıklık giderimi elde edilmiştir (Mariam ve Nghiem, 2010). Ozon ve aktif karbon ile adsorpsiyon yöntemlerinin birlikte kullanıldığı sızıntı suyu arıtım çalışmasında ise, tek başına ozonlama ile %35 KOİ giderimi ve %50 amonyum azotu giderimi sağlanırken, entegre proses ile bu verimlerin sırasıyla %86 ve %92'e çıkarıldığı vurgulanmıştır (Kurniawan vd., 2006).

Tablo 2.5: Sızıntı suyu entegre arıtım yöntemleri ve kirletici giderim verimleri (Wijekoon vd., 2022).

Entegre arıtma prosesleri	Kirletici giderimi	Notlar
Ardışık kesikli proses (Koagülasyon-flokülasyon ve Yukarı akışlı biyolojik havalandırmalı filtre)	%97.3 KOİ, %99 NH ₃ , %75 TP	Yaşlı depo sahası gelişmiş arıtımı
H ₂ O ₂ oksidasyonu ve granül aktif karbon	%82 KOİ, %59 NH ₃ , %89 refraktör bileşikler	Stabilize depo sahası sızıntı suyundan refraktör bileşiklerin giderimi
Kısmi nitrifikasyon ve fermentasyon	%20 KOİ, %95 TN	Düşük C/N oranlı orta yaşlı depo sahası sızıntı suyundan azot giderimi
Elektroksidasyon Elektrokoagülasyon Elektro-indirgenme	%55 organik madde, %100 NH ₃	
Biyolojik temas oksidasyonu Demir-karbon mikro elektroliz Fenton prosesi Pıhtılaşma	%95 KOİ, %88 çözülmüş organik karbon	Yüksek organik içeriğe sahip orta yaşlı depo sahası sızıntı suyunun arıtımı
Biyoreaktörler (kısmi nitrasyon, Anammox)	%53 KOİ, %76 metan	Sızıntı suyundan azot giderimi ve metan geri kazanımı
Foto elektron Fetonu, Biyolojik oksidasyon	%83 KOİ, %53 BOİ, %54 TN, %93 renk	
Biyolojik proses ve Koagülasyon-flokülasyon	%96 KOİ, %93 çözülmüş organik karbon,	
İleri oksidasyon	%83 renk, %99 krom	Krom bakımından zengin deri atıkları depo sahası sızıntı suyu arıtımı
Aerobik membran biyoreaktörü	%89 KOİ, %81 NH ₃ , %96 renk	Refraktör organik kirleticilerin toksisitesi
Anaerobik akışkan yataklı Fenton oksidasyonu	%85 KOİ	

2.5.4 Sızıntı Suyu Arıtımına İlişkin Zorluklar

Son yıllarda, atıksu arıtım proseslerinde pek çok gelişme yaşanmış olmasına rağmen, katı atık depolama sahası sızıntı sularının arıtımı hala aşağıda sıralanan çeşitli faktörler sebebiyle çoğu zaman başarısız bulunmakta ve literatür etkili bir arıtım rotası konusunda uzlaşmamaktadır (Lebron vd., 2021; Wijekoon vd., 2022).

- Sızıntı suyu deşarjlarının mevsimsel faktörlere bağlı olarak değişkenlik göstermesi (Renou vd., 2008),
- Sızıntı suyunun kompleks doğası sebebiyle basit ve düşük maliyetli arıtma yöntemlerinin etkisiz kalması ve arıtım için genel öneriler oluşturmayı zorlaştırması (Wijekoon vd., 2022)
- Sızıntı suyunun kompleks doğası sebebiyle tek bir arıtma seçeneğiyle arıtılamaması (Torretta vd., 2017),
- Sızıntı suyunun biyolojik arıtma yöntemleri ile organik kirleticilerin giderilmesinde etkili olmasıyla birlikte, ağır metal ve inorganik kimyasal bileşiklerin gideriminde etkili olmaması (Schiopu ve Gavrilescu, 2010),
- Sızıntı suyunun fizikokimyasal yöntemler ile arıtımında ise yüksek organik içeriğe sahip genç sızıntı suyunun arıtımında etkili olmaması (Schiopu ve Gavrilescu, 2010),
- Anaerobik çürütmeden kaynaklanan çamur ve RO filtrasyonunda üretilen iyon açısından zengin atıksu gibi sızıntı suyu arıtımından kaynaklanan, çevreyi etkileyen atıklar (Wijekoon vd., 2022)
- Çeşitli statik ve dinamik arıtma teknolojileri test edilmiş ve verimli olarak önerilmiş olmasına rağmen, gerçek arıtmaya uygulanacak şekilde ölçeklendirilmemiş olması gibi nedenler vurgulanmakta (Wijekoon vd., 2022) olup, sızıntı suyu arıtımı konusundaki endişelerin hala güncelliğini koruduğu anlaşılmaktadır.

3. POLİHİDROKSİALKANOATLAR

Kimyasal yollarla petrol bazlı kaynaklardan üretilen plastiklerin biyolojik olarak parçalanmaması sebebiyle konvansiyonel plastiklere alternatif olarak önerilen biyoplastiklerden biri olan polihidroksialkanoatlar (PHA), mikrobiyolojik, enzimatik ve kimyasal prosesler olmak üzere üç farklı yolla üretilebilmektedir. Bu prosesler üretilen biyopolimerlerin özellikleri açısından karşılaştırılabilir nitelikte olsalar da, hammadde ve üretim maliyetleri açısından mikrobiyolojik yöntemlerin lehine, oldukça büyük bir fark bulunmaktadır. Enzimatik reaksiyonlar karmaşık prosesler olup, monomer ve CoA gibi oldukça pahalı hammaddelere ihtiyaç duymaktadır. Kimyasal proseslerde hammadde olarak kullanılan laktonlar enzimatik hammaddelerden daha ucuz olmalarına rağmen, saf laktonların sınırlı bulunabilirliği ve mikrobiyolojik proseslere göre yüksek maliyeti PHA üretimi için bir alternatif olan kimyasal prosesleri sınırlamaktadır. PHA üretimi için kullanılan proses maliyetlerindeki büyük farklılıklar nedeniyle, büyük ölçekli üretim için açık mikrobiyolojik proseslerin tercih edildiği bildirilmektedir (Medeiros Garcia Alcântara vd., 2020).

3.1 PHA Üreticileri

PHA, kısa, orta ve uzun zincir uzunluklu olmak üzere üç kategoriye ayrılmakta olup, genellikle kısa zincir uzunluğuna sahip PHA'lar 2-5 karbon atomu, orta zincir uzunluğuna sahip PHA'lar 6-14 karbon atomu ve uzun zincir uzunluğuna sahip PHA'lar 15'in üzerinde karbon atomu içermektedir. Son 10 yılda, *Halomonas* spp., *Ralstonia eutropha*, *Escherichia coli* ve *Pseudomonas* spp. gibi saf kültürler ve aktif çamur gibi karışık kültürler tarafından farklı karbon zinciri uzunluğu ve farklı yapılar sahip çeşitli PHA üretimleri gerçekleştirilmiştir. Bu sebeple, PHB gibi homopolimerler ve/veya poli(3-hidroksibütirat-ko-4-hidroksibütirat) (P34HB), poli(3-hidroksibütirat-ko-3-hidroksivalerat) (PHBV), poli(3-hidroksibütirat-ko-3-hidroksiheksanat) (PHBHHx) gibi blok polimerleri içeren 150'den fazla PHA türü rapor edilmiştir (Q. Gao vd., 2022).

3.1.1 Aktif Çamur

Aktif çamur prosesleri ile arıtılan atıksular genellikle organik içerik bakımından zengin olmasına karşılık besin içeriği bakımından daha kısıtlı olup, bu durum PHA

üreticilerinin seçilimini desteklemektedir. Ancak organik madde giderim oranları ve biyopolimer depolama oranlarının düşük olduğu, bu zorluğun atık/atıksuyun çeşitli ön arıtım proseslerine tabi tutulması ile üstesinden gelindiği vurgulanmaktadır. Ön arıtıma tabi tutulmuş atıksuyun ihtiva ettiği organik madde, uçucu yağ asitleri ve şekerli bileşikler gibi daha basit formlar olarak hücreler tarafından kolaylıkla depolanabilmektedir (Singh Saharan vd., 2014). Bu sebeple karışık mikrobiyal kültürle gerçekleştirilen biyoprosesler asidojenik proses ile organik maddeden uçucu organiklerin veya basit şekerlerin üretildiği ilk adım, PHA depolama kapasitesine sahip organizmaların zenginleştirildiği ikinci adım ve PHA depolamasının gerçekleştiği üçüncü adım olmak üzere üç ardışık süreçte gerçekleştirilmektedir. Karışık kültürlerde *Hydrogenophaga* türleri, *Azoarcus* türleri, *Thauera*, *Paracoccus* sp. ve *Alcaligenes* sp. baskın PHA depolayan türler olduğu rapor edilmiştir (Sekoai vd., 2022).

Aktif çamur ile PHA depolaması için etkili proseslerden biri geliştirilmiş biyolojik fosfat giderim prosesleri olup, bu proseslerde biyopolimer depolanmasından sorumlu iki tür, polifosfat biriktiren organizma (PAO) ve glikojen biriktiren organizma (GAO) olarak bilinmektedir. PAOlar enerji üretimi için harici bir elektron alıcısının bulunmadığı anaerobik koşullar altında fosfor salınımına sebep olan polifosfat parçalanmasından elde edilen enerjiyi PHA depolanmasında kullanırken, *Candidatus competibacter phosphatis* ve *Deftuviicoccusvanus* gibi GAOlar enerjiyi glikoliz ile sağlayarak rekabet avantajı sağlamaktadır (Salehizadeh ve Van Loosdrecht, 2004; Singh Saharan vd., 2014).

PHA depolamasını artıran stratejilerden biri olarak bilinen Aerobik Dinamik Besleme (ADB), substratın bulunduğu "bolluk" ve harici substratın bulunmadığı "kıtlık" koşulları ile temsil edilen dinamik bir besleme rejimine maruz bırakılan karma kültürü PHA depolayan organizmalar açısından zenginleştirmek için önerilen etkili bir diğer yaklaşım olarak bilinmektedir. Fazla miktarda harici substratın bulunduğu bolluk koşulu, eş zamanlı olarak çoğalmanın gerçekleştiği ve karbonun biyopolimer şeklinde depolandığı dönem olup, kıtlık koşulu çoğalmayı sürdürmek için depolanan polimerin tüketildiği dönemdir. Kıtlık koşullarında daha az metabolik aktivite gerçekleşmekte ve hücrelerin bu gecikmiş metabolik durumu, bolluk dönemlerinde karbonun depolanmasıyla sonuçlanmaktadır. Dinamik koşulların sebep olduğu fizyolojik adaptasyon, substrat tüketimini depolamaya doğru yönlendirmekte ve çoğalma

üzerinde bir sınırlama oluşturmaktadır. Ancak karbon kaynağının uzun zaman sürekli bulunması halinde yine fizyolojik adaptasyonla çoğalma mekanizması baskın hale gelmektedir (Salehizadeh ve Van Loosdrecht, 2004; Singh Saharan vd., 2014). Genel olarak bu iki yaklaşımın uygulanma tercihi atıksu kompozisyonuna göre değişkenlik göstermekte olup, ADB yüksek organik madde ihtiva eden ancak besin açısından kısıtlı olan atıksular için uygunken, anaerobik/aerobik sistemin yüksek organik madde ve yüksek fosfor ihtiva eden endüstriyel atıksular için uygun olduğu vurgulanmıştır (Singh Saharan vd., 2014).

PHA'nın ticari ve pilot ölçekli üretiminde uzun yıllar boyunca saf kültürler odak noktası olsalar da, saf kültürler ile ilişkili yüksek işletme maliyetleri, karışık kültürlerin steril olmayan koşullar altında çalışabilmeleri ve atıksular gibi çeşitli karbon kaynaklarını kullanabilmeleri gibi nedenlerle karışık mikrobiyal kültürlerin yaygın olarak ilgi gördüğü ve PHA üretimi için ciddi bir potansiyel olduğu anlaşılmaktadır (Sekoai vd., 2022).

3.1.2 Saf Kültürler ve *Cupriavidus Necator*

PHA yüksek substrat varlığı altında, azot, fosfor gibi nütrientlerin sınırlandırıldığı koşullarda veya oksijen kısıtının sağlandığı koşullar altında geniş bir saf kültür yelpazesi ve karışık mikrobiyal kültür tarafından üretilmektedir. Bununla birlikte, bu tür kısıtlı koşulların gerekli olmadığı bazı PHA üreten saf türler bulunmaktadır. Bu türler arasında, *Cupriavidus necator* kolay bulunabilirliği (toprak ve su ortamlarında) sayesinde en çok çalışılan bakteri olup, hem heterotrofik ve hem de litoototrofik yollar sergileyebilmektedir. Ayrıca fenoller, B-fenil ve benzoatlar gibi birçok kirleticiyi etkili şekilde parçalayabilmektedir. PHA depolama kapasitesi olan diğer suşlar arasında *Escherichiacoli*, *Burkholderia sacchari*, *Enterobacter cloacae*, *Klebsiella pneumonia*, *Enterobacter carcerogenus*, *Alcaligenes latus*, *Azotobacter beijerinckii*, *Brevibacterium halotolerance*, *Stenotrophomonas rhizoposid* ve *Pseudomonas* sp. bulunmaktadır (Sekoai vd., 2022).

Ralstonia eutropha olarak da bilinen *Cupriavidus necator* gram-negatif bir bakteri olup, gölet ve nehirler, orman toprağı, bitkilerin rizosfer ve kök nodülleri hatta insan klinik örnekleri gibi çeşitli ortamlardan izole edilebilmektedir. *C. necator*'un izole edildiği ortamların geniş yelpazesi, çok yönlü metabolik kapasitelerini doğrulamaktadır. Aerobik ve/veya anaerobik koşullar altında hem hetetrofik hem de

kemolitotrofik olarak büyüeyebilen *C. necator*, heterotrofik çoğalma için şeker asitleri, amino asitler, yağ asitleri, alkoller ve aromatik bileşikler gibi çeşitli karbon kaynakları kullanabilirken, kemolitotrofik çoğalma durumunda ise karbondioksit (CO₂) kullanabilmektedir (Morlino vd., 2023). Petrol türevli plastik kirliliği, artan CO₂ emisyonları ile ilişkili kaygılar nedeniyle kültür olarak *C. necator*'ün kullanıldığı dikkat çekici miktarda araştırma yapılmaktadır (Brojanigo vd., 2022; Jawed vd., 2022; Lambauer ve Kratzer, 2022; Nygaard vd., 2023). Bu bağlamda, çeşitli atık ve atıksularda ve CO₂ bakımından zengin endüstriyel gaz akışlarında çoğalma gerçekleştirirken, biyolojik olarak parçalanabilen biyoplastikler üretebilmektedir (Morlino vd., 2023).

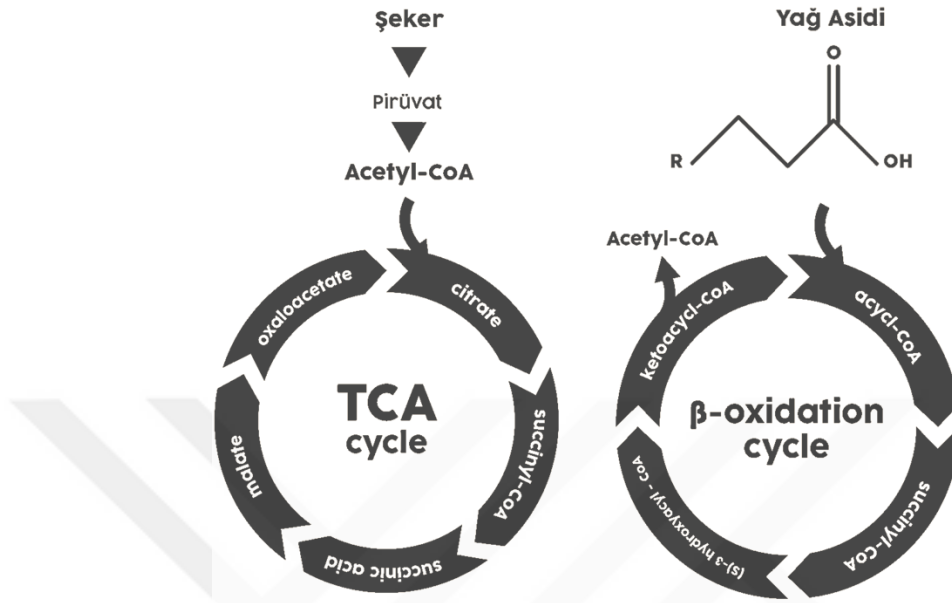
3.2 PHA Metabolik Yolu ve *C. Necator* Metabolizması

C. necator'un metabolik süreçleri, enerji korunumu için kullanabileceği elektron vericileri ve alıcıları organik veya inorganik karbon kaynağı olması durumunda farklılık göstermektedir. *C. necator* heterotrofik ve kemolitotrofik yollar için sırasıyla indirgenmiş organik bileşikleri ya da hidrojeni elektron vericisi olarak kullanabilmekte olup, yine sırasıyla indirgenmiş organik bileşikleri ve CO₂'i karbon kaynağı olarak kullanmaktadır. Aerobik koşullar altında, nihai elektron alıcısı oksijen olmasına karşılık, nitratin indirgendiği denitrifikasyon yolu ile anaerobik solunum da gerçekleştirebilmektedir (Morlino vd., 2023).

C. necator hetetrofik çoğalma için fruktoz, amino asitler, UYA, PHA öncülleri ve türevlerini (kaproik asit, 3-hidroksibütirat) ve trikarboksilik asit döngüsü (TCA) ara ürünleri gibi çeşitli karbon kaynaklarını kullanmaktadır. Şekerlerin metabolize olmasıyla oluşan pirüvat, önce asetil-CoA'ya oksitlenmekte, sonra heterotrofik olarak CO₂'ye dönüştürülmek üzere TCA döngüsüne girmektedir. TCA döngüsü ile üretilmiş indirgenen kofaktörler, elektronları solunum zincirine taşımakta ve son elektron alıcısı olarak oksijen kullanılmaktadır (Morlino vd., 2023).

C. necator gibi gram-negatif bakterilerin çoğu yağ asitlerini tek karbon ve enerji kaynağı olarak kullanabilmekte ve bu yağ asitlerini şekerlerden farklı olarak β -oksidasyon yolu ile metabolize etmektedir. β -oksidasyon yolunun, her döngüsünde iki karbonlu bir asetil-CoA grubu üretilmektedir. Yağ asidi bozunmasından sorumlu β -

oksidasyon yolu ile üretilen asetil-CoA birçok hücresel yapı taşına ek olarak PHA öncüsü olup, döngü **Şekil 3.1**'de gösterilmiştir (Riedel vd., 2014).

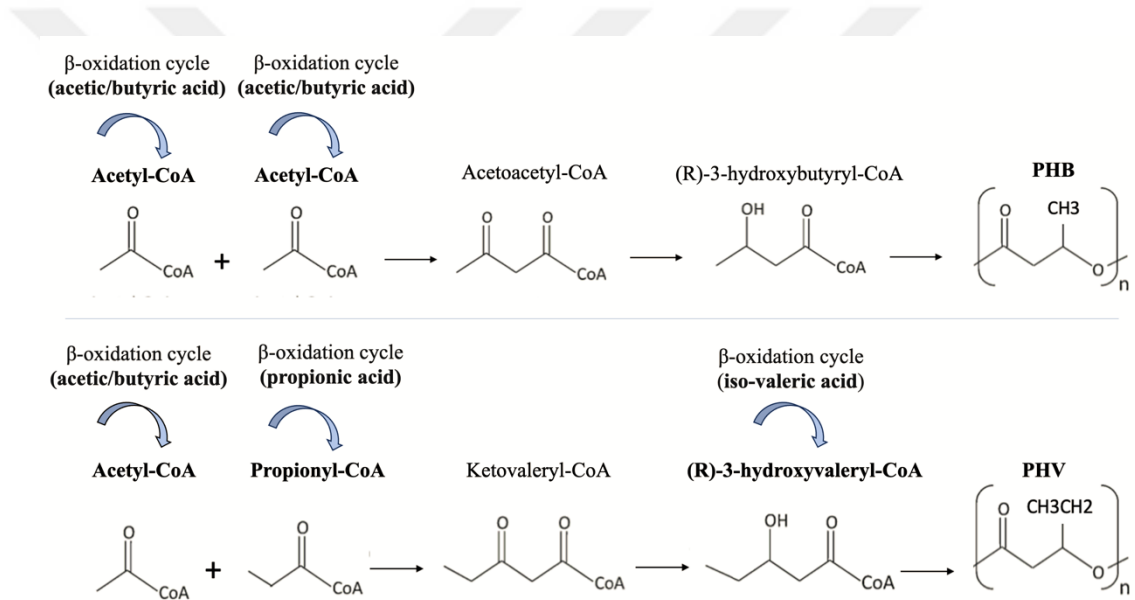


Şekil 3.1: *C. necator* için şeker ve yağ asitlerine ait metabolik yollar (Min Song vd., 2022).

C. necator için bilinen bir metabolik yol da yağ asidi biyosentezi olup, biyosentez genlerinin varlığı (fab) ile bu yağ asitlerinin hücre zarı için üretildiği bildirilmiştir. (Pohlmann ve ark. 2006; Fujita ve ark. 2007). *C. necator* yağ asidi sentez mekanizması detaylı şekilde araştırılmamış olup, asetil-CoA'ya malonil-ACP taşıyıcısı ile iki karbon grubunun eklenmesiyle gerçekleştiği bilinmektedir (Morlino vd., 2023; Riedel vd., 2014).

C. necator PHB biyosentezi **Şekil 3.2**'de gösterilmiş olup, β-oksidasyonundan üretilen iki asetil-CoA molekülünden asetoasetil-CoA oluşumunu takip eden (R)-3-hidroksibütiril-CoA'ya indirgenme ve PHA sentaz (PhaC) tarafından (R)-3-hidroksibütiril-CoA'nın polimerize edilmesiyle gerçekleşmektedir. Ancak *C. necator* karbon kaynağı olarak propiyonat kullanırsa propiyonil-CoA, valerat kullanırsa (R)-3-hidroksivaleril-CoA sentezlenebilmekte ve PHA kopolimeri olan poli(3-hidroksibütirat-ko-3-hidroksivalerat) (PHBV) oluşturmak üzere yine PHA sentaz (PhaC) tarafından birlikte polimerize edilebilmektedir (Riedel vd., 2014).

PHA sentezinin öncüsü olan asetil-CoA metaboliti, TCA dönüğüünü, β -oksidasyon yolunu ve yağ asidi sentezi yolunu birbirine bağlamaktadır. Özellikle, PHA sentez hızı, TCA aktivitesine bağlı olarak asetil-CoA'nın TCA dönüğüünde veya PhaA tarafından katalize edilen PHA üretim reaksiyonunda kullanımına göre değişmektedir. Çoğalma ortamında karbon kaynağı mevcut olduğunda yüksek enerjili metabolitler birikmekte ve yüksek asetil-CoA ve NADPH konsantrasyonları allosterik olarak (bağlanma afinitesini değiştirerek) TCA enzimlerini inhibe etmekte ve TCA aktivitesini düşürmektedir. Ayrıca azot ve fosfat gibi anahtar besin maddelerinin eksikliğinde protein, aminoasit ve nükleikasitler biyosentezi bozulmakta, metabolitler PHA sentezine yönlendirilerek PHA sentezini artırmaktadır (Morlino vd., 2023).



Şekil 3.2: *C. necator*'e ait PHB ve PHV biyosentez reaksiyonları (Szacherska vd., 2021).

Sentezlenen biyopolimer bileşimi, mikroorganizmaların büyütüldüğü ortamda bulunan substrat bileşimiyle doğrudan ilişkili olup, kısa zincirli yağ asitlerinin bir diğer deyişle UYA'ların PHA üretimi için en uygun karbon kaynakları olduğu bildirilmektedir (Pradhan vd., 2020).

3.3 PHA Üretimi için Çeşitli Substratlar ve UYA

PHA kompozisyonunun ve maliyetinin PHA üretiminde kullanılan karbon kaynağından büyük ölçüde etkilendiği ve kullanılan karbon kaynağının PHA'nın nihai

maliyetini %50'ye kadar etkileyebileceği bildirilmiştir (Dalton vd., 2022; Morlino vd., 2023). Ekonomik fizibilite PHA'nın sanayileşmesi için kilit bir faktör olduğu için, son yıllarda gerçekleştirilen araştırmalar karbon kaynağı açısından zengin atık akışlarının PHA üretiminde kullanımına yönelik olup, bu araştırmalar atık çıktılarının üretim süreçlerine girdiği döngüsel ekonomi perspektifine dayanmaktadır (Morlino vd., 2023; Sekoai vd., 2022). Bu çerçevede atık şekerler (Kanzariya vd., 2023), selüloz (Sohn vd., 2022), lignoselüloz , tarımsal atıklar (J. Wang vd., 2021), evsel ve endüstriyel atıksular (Pala-Ozkok vd., 2022), UYA içeren asidojenik türevli atıksular (Perez-Zabaleta vd., 2021) gibi atık akışları PHA'ların biyosentezinde başarıyla kullanılmıştır. Biyodizel üretim sürecinde bir yan ürün olarak çıkan gliserol dahi *C. necator* tarafından metabolize edilerek biyopolimere dönüştürülmüştür (Morlino vd., 2023; Nguyen-Huynh vd., 2023). **Tablo 3.1**'de izolatları, mutantları ve tasarlanmış suşları dahil *C. necator* aracılığıyla çeşitli atıksuların karbon kaynağı olarak kullanıldığı PHA üretimlerine ait verimler gösterilmiştir.

Son yıllarda, biyopolimer üretiminde UYA'lardan oluşan asidojenik türevli atıksuların karbon kaynağı olarak kullanıldığı birçok çalışma bildirilmiştir. (Gottardo vd., 2022; Kumar vd., 2019; Sekoai vd., 2022). Atıksuların PHA üretiminde kullanılması birçok avantaj sağlasa da, bu atıksuların ön arıtmaya ihtiyaç duyması maliyetleri artırmaktadır. Ayrıca atıksularda bulunan karbonhidrat ve gliserin benzeri substratlar, yüksek KOİ konsantrasyonlarına sebep olmalarına rağmen, biyolojik bozunma reaksiyon kinetikleri düşük ve bazı inert organik fraksiyonların üretimine yol açmaktadır. Bu substratlar, UYA'ların aksine, hücre duvarına tutunabilmekte ve besin maddelerinin taşınımını etkilemektedirler (Kumar vd., 2019). Ancak UYA'lar kolay parçalanabilmekle birlikte, UYA içeren atıksuların asidojenik aşamaya ihtiyaç duymaması ve bu organik asitlerin PHA öncülleri olması (hidroksibütirat için asetat, hidroksivalerat için propiyonat, hidroksiheksanoat için bütirat) sebebiyle PHA maliyetlerini düşürmek için oldukça ilgi çekici (Jayakrishnan vd., 2021; Kumar vd., 2019; Woo ve Kim, 2019) ve PHA'ların mikrobiyal sentezinde rekabet gücünü artıracak yenilikçi yöntemler olabileceği bildirilmektedir (Saratale vd., 2021; Sekoai vd., 2022).

Tablo 3.1: *C. necator* (izolatları, mutantları ve tasarlanmış suşları) ile çeşitli substratlardan elde edilen PHA bileşimleri ve verimleri.

Substrat	PHA bileşimi	Hücre PHA içeriği (%)	PHA verimi (g/L/h)	Referans
Kırmızı üzüm posası	PHB	63.0	0.28	(Kovalcik vd., 2020)
Gıda atığı	PHB	77.0		(Khatami vd., 2022)
Fermente atık	PHB	63.0		(Martinez vd., 2016)
Peynir altı suyu	PHB	71.0		(Domingos vd., 2018)
Soya fasulyesi yağı ve γ -butirolakton	P(3HB-co-4HB)	80.0	0.11	(Park ve Kim, 2011)
Atık gliserol ve γ -butirolakton	P(3HB-co-4HB)	17.9	0.06	(Cavalheiro vd., 2012)
Hurma çekirdeği yağı ve melas	P(3HB-co-3HHx)	10.0		(Purama vd., 2018)
CO ₂ ve H ₂ içeren sentetik UYA karışımı	-	57.0		(Jawed vd., 2022b)
Çözünabilir patates nişastası	-	61.6		(Brojanigo vd., 2022)
Enzimatik olarak hidrolize edilmiş hindiba kökleri	PHB	78.0	0.15	(Haas vd., 2015)
Şeker pancarı melas hidrolizatları	P(3HB-co-3HV)	80.0		(Zhila vd., 2021)
Palm yağı	-	80.0	0.11	(Zhila vd., 2021)
Süt ürünleri atık suları	PHB	1.3		(Pagliano vd., 2020)
Şarap mayası	PHB	71.3	0.56	(Dimou vd., 2015)

Çeşitli UYA'lar 3HV ve 3HHx monomer birim fraksiyonları gibi çeşitli PHA kopolimerlerinin üretimini desteklemektedir. Sırasıyla asetat, propiyonat ve bütirat gibi organikler 3HB, 3HV ve 3HHx monomer birimleri için öncül olabildiği için, ek bir karbon kaynağına ihtiyaç duyulmaksızın, UYA'lar doğrudan çoğalma ve PHA üretimi için kullanılabilir. Aynı zamanda PHA kopolimerleri, konvansiyonel polimerlerin termal ve mukavemet özelliklerine benzerliği sebebiyle giderek daha fazla önem kazanmaktadır (Kumar vd., 2019). Biyopolimer üretiminde UYA'lardan

oluşan atıksuların karbon kaynağı olarak kullanıldığı çalışmalar **Tablo 3.2**'de özetlenmiştir.

Tablo 3.2: Asidojenik atıklardan elde edilen UYA ile çeşitli kültürlerle PHA üretimi (Sekoai vd., 2022).

Atıksu	Atıksuda bulunan UYA tipleri	Aşı kaynağı	PHA bileşimi	Hücre PHA içeriği (%)
Fermente atık	Asetik asit, bütirik asit, valerik asit, propiyonik asit	Karışık kültür	3HB, 3HV	36.9
Çürütülmüş atık akışları	Bütirik asit, propiyonik asit, izovalerik asit	Karışık kültür	3HB, 3HH, 3HV	32.5
Niştasta atık suyu	Asetik asit, propiyonik asit, bütirik asit,	<i>Alcaligenes eutrophus</i>	3HB, 3HV	48.0
Kağıt atıksuyu	Asetik asit, propiyonik asit, bütirik asit, valerik asit	Karışık kültür	3HB, 3HV	48.0
Gıda atıkları	Asetik asit, propiyonik asit, bütirik asit, izovalerik asit, hekzanoik asit	<i>Cupriavidus necator</i>	3HB	77.0
Peynir altı suyu	Asetik asit, bütirik asit, propiyonik asit, laktik asit, valerik asit	Karışık kültür	3HB, 3HV	50.0
Fermente atıksu	Asetik asit, bütirik asit, propiyonik asit	<i>Halomonas boliviensis</i>	3HB-co-3 HV	70.0
Organik atıklar	Asetik asit, propiyonik asit	Karışık kültür	3HB, 3HV	71.0
Fermente atık	Asetik asit, bütirik asit, propiyonik asit	<i>Pseudomonas otitidis</i>	3HB-co-3 HV	58.0
Fermente atık	Asetik asit, valerik asit, propiyonik asit	<i>Bacillus tequilensis</i>	3HB-co-3 HV	40.0
Fermente atık	Asetik asit, bütirik asit	<i>Cupriavidus necator</i>	3HB	63.0
Peynir altı suyu	Hekzanoik asit, oktanoik asit	<i>Cupriavidus necator</i>	3HB	71.0
Süt atık suyu	Asetik asit, bütirik asit, propiyonik asit	<i>Cupriavidus necator</i>	3HB	-
Evsel organik katı fraksiyon	Bütirik asit, asetik asit, propiyonik asit	Karışık kültür	3HB, 3HV	46.0
Şeker kamışı melası	Asetik asit, bütirik asit	<i>Bacillus subtili</i>	3HD	70.5

3.4 PHA Depolama Verimini ve PHA Bileşimini Etkileyen Faktörler

Biyopolimer depolamasının azot ve fosfor gibi nütrient kısıtlamaları veya oksijenin kısıtlı olduğu koşullar altında, ancak karbon mevcudiyeti ile gerçekleştiği bilinmektedir. Genel olarak PHA üretimini etkileyen parametreler etki sırasına göre pH, azot konsantrasyonu, fosfor konsantrasyonu ve karbon kaynağı olarak sıralanmıştır (Grousseau vd., 2013; Montiel-Jarillo vd., 2017). Çoğalma ortamında karbon fazlalığı olması durumunda karbon kaynağının çoğalma için kullanıldığı ancak azot ve fosfor sınırlaması ile PHA metabolik yolunun teşvik edildiği öne sürülmektedir (Albuquerque vd., 2011). Ancak literatürde azotun sınırlandırılmadığı koşullarda spesifik biyopolimer depolama oranlarının ve biyopolimer depolama verimlerinin iyileştirildiği çalışmalar da bulunmaktadır (Montiel-Jarillo vd., 2017; Rond’ořová vd., 2022). Bu sebeple, sınırlayıcı koşullar altında çalışmak yerine optimum nütrient seviyelerinin sağlanması gerektiğine işaret edilmiştir (Montiel-Jarillo vd., 2017). Bir diğer deyişle, biyopolimer verimliliği, eksiklikten ziyade doğru kısıtlama ile sağlanmakta olup, nütrient sınırlaması ile aşırı çoğalma tepkisi kısıtlanırken biyopolimer depolaması için gerekli süre tanınmaktadır (Bellini vd., 2022). Yüksek hacimsel PHA üretkenliği elde etmek için aynı zamanda yüksek hücre yoğunluğu elde etmek büyük öneme sahip olup, genel üretkenliği artırmak için hem çoğalma hem de PHA depolaması optimize edilmelidir (Koller, 2018). *C. necator* için, ilki hücre çoğalmasını, ikincisi PHA üretimini teşvik edecek iki aşamalı besleme stratejisi ve her iki aşama için ortamın uygun bileşimi ile yüksek PHA üretiminin desteklenebileceği vurgulanmıştır (Rond’ořová vd., 2022). Nütrient mevcudiyetini tanımlayan C/N oranına bağlı olarak iki, üç veya daha fazla aşama içeren fermentasyon stratejileri çalışılmıştır. Çoğalma ve PHA depolaması arasındaki aşamalar aktif bir metabolizmayı sürdürmek üzerine tasarlanmış ancak ara aşama sırasında PHA üretildiği ve tüketildiği için birikimin gerçekleşmediğine dair eleştirilere neden olmuştur (Bellini vd., 2022). Ek olarak, sürekli işletme PHA üretim maliyetlerinin düşürülmesi için gerekli bir koşul olsa da mikrobiyal PHA üretimi için kesikli ve beslemeli kesikli proseslerin en yaygın kullanılan teknikler olduğu bilinmekte, sürekli sistemler için daha fazla araştırmaya gerek görülmektedir (Atlić vd., 2011; Horvat vd., 2013).

Karbon kaynağı biyopolimer içeriğinin belirlenmesinde önemli bir rol oynamakla birlikte, PHA bileşimi karbon kaynağı olarak kullanılan yağ asidi türüne göre değişmektedir (Miao vd., 2016). Asetik asit ve bütirik asit varlığı 3-hidroksibütirat (3HB) depolanmasına katkıda bulunurken, propiyonik ve valerik asit varlığı 3-hidroksivalerat (3HV) depolanmasına katkıda bulunmakta (Huschner vd., 2015) olup, karbon kaynağının türü üretilen PHA'nın fiziksel ve termal özelliklerini etkilemektedir. Örneğin, PHB yaklaşık 200 °C termal ayrışma sıcaklığına ve 180 °C yüksek erime noktasına sahip kristal bir biyopolimer olup, sertliği ve kırılabilirliği endüstriyel uygulamalarını sınırlamaktadır. 3HV gibi daha uzun karbon zincirlerine sahip komonomerler, polimerlerin termomekanik özelliklerini iyileştirmekte ve bu sınırlamaların üstesinden gelmektedir (Aramvash vd., 2016).

3.5 PHA Endüstriyel Uygulamaları

PHB sert ve kararlı bir termoplastik olup, 168 °C ile 182 °C arasında değişen erime noktasına, 2 °C ile 4 °C arasında değişen camsı geçiş sıcaklığına, %5 ile %8 arasında değişen kopma uzamasına ve 1.18 g/cm³ ile 1.26 g/cm³ arasında değişen yoğunluğa sahip bir biyopolimerdir. Bu özellikleri ile ambalaj, tek kullanımlık çatal, bıçak ve biyoplastik torba yapımı gibi birçok sektörde kolaylıkla kullanılabileceği gibi biyomedikal ihtiyaçlar için de kullanılabilmektedir (Bellini vd., 2022). Ancak, yüksek kristallliği endüstriyel uygulamalarını sınırlamakta olup, bu sınırlamaların üstesinden gelmek ve termal özelliklerini geliştirmek üzere sentetik fonksiyonel gruplarla modifiye edilebileceği gibi 3-hidroksivalerat (3HV), 3-hidroksiheksanoat (3HHx) ve 4-hidroksibütirat (4HB) gibi diğer monomerler ile kopolimerizasyonu da sağlanabilmektedir. PHA kopolimerlerinin, PHB homopolimerinin aksine petrol bazlı plastiklere benzer şekilde esnek olması beklenmektedir (Bellini vd., 2022; Min Song vd., 2022). P(3HB-co-3HV) kopolimeri, PHB'e kıyasla düşük kristaliniteye ve düşük erime noktasına sahiptir. Ayrıca P(3HB-co-3HV) kopolimerinde 3HV fraksiyonu arttıkça daha yüksek esneklik ve kopma uzaması ile sonuçlanarak kullanım yelpazesini genişletmektedir (Min Song vd., 2022).

Halihazırda Biomer (Almanya), PhaBuilder (Çin), Kaneka (Japonya), Bluepha (Çin), Bio-on (İtalya), Tepha (ABD) ve Danimer Scientific (ABD) gibi birçok rekabetçi şirket P(3HB-co-3HV), P(3HB-co-4HB) ve P(3HB-co-3HHx) gibi PHA'ların üreticisi konumundadır. Günümüzde, tüm dünya genelinde biyoplastik ve biyopolimer pazarlarının 2025 yılına kadar 27,9 milyar ABD doları büyüklüğünde yatırım değerlerinin olacağı ve bu yatırım değeri içinde biyoteknolojik yollarla PHA üretiminin 98 milyon ABD dolarını oluşturacağı öngörülmektedir (Min Song vd., 2022). Ancak PHA üretiminde, geniş potansiyeli sebebiyle atıkların ve yenilenebilir karbon kaynaklarının kullanımı ile hem farklı özelliklere sahip PHA'ların üretilmesi hem de endüstriyel ölçekli uygulamaları kolaylaştırmak için daha fazla araştırmaya ihtiyaç olduğunu vurgulanmaktadır (Bellini vd., 2022; Min Song vd., 2022).

4. BİYOKOMPOZİTLER

Fiziksel ve kimyasal özellikleri birbirinden farklı, iki veya daha fazla malzemenin bir araya gelmesiyle üretilen, bileşenlerinin özelliklerinden daha üstün özelliklere sahip kompozitlerin, sertlik, hafiflik ve korozyon direnci gibi benzersiz özellikleri sebebiyle mühendislik ve malzeme bilimleri alanında kullanımının hızla arttığı bilinmektedir (Hsissou vd., 2021; Rajak vd., 2019). Önemli ölçüde birbirinden farklı özelliklere sahip bileşenler, bireysel özelliklerini kaybetmeden, sinerjik olarak kompozit özelliklerine katkıda bulunmaktadır (Nielsen, 2005; Rajak vd., 2019).

Matris fazın içine gömülmüş dolgu/takviye malzemesinden oluşan kompozit malzemelerde, matris; malzemeye uygulanan yükün kohezyon ve oryantasyonunu sağlarken, takviye fazı; malzemeye uygulanan yükü taşımaktadır (Hsissou vd., 2021). Bu sebeple matris genellikle esneklik, şekillendirilebilirlik ve termal iletkenlik gibi özellikleri ile öne çıkarken (Rajak vd., 2019), takviye malzemesi yüksek mukavemet, yüksek sertlik gibi özellikleri ile matristen daha güçlüdür (Gay, 2022).

4.1 Kompozitlerin Sınıflandırılması

4.1.1 Matris Fazına Göre Sınıflandırma

Kompozitlerde kullanılan ana dolgu maddesi yani matrisin rolü, takviye olarak kullanılan lifleri bağlamak, yapının kimyasal direncini sağlamak, yükleri dağıtmak, nihai ürüne istenen şekli vermek olup (Sharma vd., 2020), matris fazının seçimi kompozit malzemenin kullanım alanına bağlı olarak değişim göstermektedir.

Kompozit ana bileşeni polimer olan polimer matris kompozitler, termoplastik veya termoset plastik matrinden ve takviye olarak karbon, cam, çelik ve doğal lifler gibi bir veya daha malzemedan oluşmakta olup, kolay üretim ve kullanım teknikleri sebebiyle düşük maliyetli kompozitler olarak bilinmektedir (Rajak vd., 2019; Sharma vd., 2020). Hafiflik polimerlerin önemli bir özelliği olmakla birlikte, polimer kompozitler yüksek mukavemet, olağanüstü kimyasal ve korozyon direncine sahip kompozitlerdir (Sharma vd., 2020).

Termoset matrisler genellikle oda sıcaklığında sıvı olup, sertleştirici adı verilen bir katkı maddesi kullanılarak hazırlanmaktadır. Bu proses geri döndürülemez bir proses olmakla birlikte alkoller, ketonlar ve hidrokarbonlar gibi birçok çözücüde çözünmez

hale gelmektedir. En çok kullanılan termoset matrisler polyesterler, fenoplastlar, epoksi reçineler, poliüretanlar ve poliimidler olup, genellikle termoplastik matrislerden daha sert olarak bilinmektedir (Hsissou vd., 2021).

Termoplastik matrisler, genellikle erimiş haldeyken kalıplama, enjeksiyon, ekstrüzyon veya termoform ile şekillendirilebilen soğutma işleminin ardından şeklini koruyan malzemelerdir. Termoplastik matrislerin, termoset plastiklere göre avantajı bu prosesin tersine çevrilebilir olmasıdır. En sık kullanılan termoplastik polikarbonatlar, poliamidler ve polieter sülfon olmakla birlikte bu matrisler, yüksek mekanik dayanımları, hafiflikleri ve çevresel etkilere karşı dirençleri sebebiyle birçok uygulama alanı için ideal bir malzeme olarak bilinmektedir (Hsissou vd., 2021).

Seramik matris kompozitler genellikle seramik matris yapısına gömülü alüminyum oksit, karbon, silisyum karbür, silisyum nitrür fiberlerden oluşan kompozitlerdir (C. Zhang, 2014). Yüksek sıcaklıklarda ve korozyif ortamlarda verimli bir şekilde çalışabilen seramik matris kompozitlerin, polimer ve metal matrisli kompozitlerden farklı olarak, yükleme koşulları altında, önce matrisi kırılmaktadır (Rajak vd., 2019). Bu durum seramiklerin en büyük dezavantajı olan kırılabilirliklerinden kaynaklanmaktadır (Sharma vd., 2020).

Metal matris kompozitlerin matris malzemesi genellikle alüminyum, magnezyum, bakır ve titanyumdan, takviye malzemesi seramik ve metallerden oluşabilmekte olup, takviyenin hacimsel oranı %50'e kadar çıkabilmektedir. Üstün mukavemet ve geliştirilmiş sertlik gibi özellikleri nedeniyle alüminyum bazlı metal matris kompozitler otomobil ve havacılık alanında yaygın olarak kullanılmaktadır (Rajak vd., 2019; Sharma vd., 2020). Metal matris kompozitlerinin en büyük dezavantajı maliyetleri olmakla birlikte, maliyetini makul bir seviyeye indirmeyi amaçlayan araştırmaların devam ettiği bilinmektedir (Sharma vd., 2020).

4.1.2 Kompozit Takviyesine Göre Sınıflandırma

Matris fazın içine gömülmüş takviye malzemesinden oluşan kompozit malzemelerde, takviye fazı malzemeye uygulanan yükü taşımakta (Hsissou vd., 2021) olup, takviye fazının seçimi kompozit malzemenin kullanım alanına bağlı olarak değişim göstermektedir.

Fiber takviyeli kompozit malzemenin mukavemet, sertlik, sıcaklık ve aşınmaya karşı direnç gibi özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla çapları 5-15 µm olan yüzlerce veya binlerce filament içeren cam, karbon, aramid ve boron gibi sentetik fiberler veya keten, kenevir ve sisal gibi kullanımları giderek artan doğal fiberler eklenmektedir (Gay, 2022).

Kimyasal olarak da işlenebilen doğal fiberlerin geliştirilmiş darbe tokluğu ve mukavemet göstermesine ek olarak doğada bol miktarda bulunmaları nedeniyle ucuz, ayrıca biyolojik olarak parçalanabilmesi sebebiyle çevre dostu olmaları gibi sebeplerle, doğal fiber takviyesinin kullanımı giderek popülerlik kazanan araştırma konuları arasında bulunmaktadır (Rajak vd., 2019).

Partikül bazlı kompozitler genellikle yüksek düzeyde aşınma direncine ihtiyaç duyulduğu yerlerde kullanım alanı bulmaktadır. Beton, partikül bazlı kompozitlere iyi bir örnek olup, çimento yapıyı bir arada tutarken, çimento içine gömülü çakıl agregalar sertlik ve mukavemet sağlamaktadırlar. Partikül bazlı kompozitler düşük maliyetli olmaları ve üretim kolaylığı sebebiyle tercih edilmekle beraber malzemenin güçlendirilmesi açısından fiber bazlı kompozitlere göre daha az etkilidirler (Rajak vd., 2019).

Levha kalıplama kompoziti olarak da bilinen levha bazlı kompozitler, genellikle sıkıştırılarak kalıplanan termoset kalıplama malzemesi ile birlikte kullanılmakta olup, büyük yapısal bileşenler için uygulanmaktadır (Rajak vd., 2019). Levha kalıplamanın en büyük avantajı prosesin fiber kompozitlerin üretimine kıyasla nispeten hızlı ve ucuz olmasıyken, mekanik özellikler fiber kompozitlere göre daha zayıftır (Alnersson vd., 2020).

4.2 Biyokompozitler

Çevre olanaklarının verimli kullanımı ve sürdürülebilir ekosistem hakkındaki endişeler sebebiyle yenilenebilir kaynaklarla biyobozunur materyeller elde etme konusu endüstrilerin maliyet açısından cazip, çevresel sorumluluk açısından zorunlu olarak ilgi odağı haline gelmiş olup (Gurunathan vd., 2015; J. Sun vd., 2018), araştırmacıların her geçen gün, biyolojik olarak parçalanamayan malzemelerin alternatifleri olan biyo-lifler, biyo-polimerler ve biyo-kompozitler geliştirmek üzere daha fazla sorumluluk aldığı bilinmektedir (Vinod vd., 2020). Ancak bu bağlamda,

önerilen biyokompozitlerin bir çoğu yalnızca kısmen doğal kaynaklardan yararlanılarak kurgulanmış olup, söz konusu biyokompozitler doğal liflerle desteklenmiş fakat biyolojik olarak parçalanamaz polimerler içerebilmektedir. Başka bir deyişle bozunabilirlik bakımından değil, yalnızca bileşen muhtevası bakımından “biyo” olabilmektedirler (Manu vd., 2022). Bu sebeple doğal kaynaklardan üretilmiş kompozitleri, bozunabilirlik açısından da tanımlamaya yönelik bir kavram olan “yeşil kompozit” sınıflamasına ihtiyaç duyulmuş ve “yeşil” ifadesi literatürde kullanılmaya başlamıştır (S. Luo ve Netravali, 1999). Nihayetinde hem matris hem de lifler bakımından biyolojik olarak parçalanabilir yeni bir malzeme sınıfı tanımlanmıştır. Yeşil biyokompozitler, endüstriyel kullanımda, biyolojik olarak parçalanamaz malzemelerle kıyaslandığında arzu edilen miktarlara ulaşamamış olsa da, yeşil biyokompozitler hakkında geniş bir literatüre kavuşulduğu söylenebilmekte olup, ticarileşmiş yeşil biyokompozitlerde önde gelen bileşenler polihidroksialkanoatlar (PHA), polilaktik asit (PLA) ve termoplastik nişasta iken, doğal lif güçlendirmesi için kenevir, hindistan cevizi, jüt, pamuk ve keten gibi kaynaklar yağın olarak kullanılmaktadır (Manu vd., 2022).

4.2.1 Biyobozunur Polimerler

Biyolojik olarak parçalanabilen polimerler kökenlerine göre polisakkarit ve proteinleri içeren tarımsal polimerler, PLA gibi biyobazlı monomerlerden kimyasal olarak sentezlenen polimerler ve PHA gibi mikrobiyal polimerler olarak sınıflandırılmaktadır (Averous ve Boquillon, 2004).

4.2.1.1 Tarımsal Polimerler

Karbonhidratlar olarak da bilinen polisakkaritler biyolojik olarak parçalanabilen yenilenebilir malzemeler olup, nişasta bulunabilirliği ve düşük fiyatı sebebiyle en umut verici tarımsal polimerlerden biri olarak bildirilmiştir (Gurunathan vd., 2015).

Nişasta, biyolojik olarak parçalanabilir olmasına ek olarak termoplastik davranışa sahip olmakla birlikte zayıf mekanik özelliklere ve yüksek nem duyarlılığına sahiptir. Ancak nişastanın mekanik ve bariyer özelliklerini geliştirmek üzere kimyasal modifikasyon (Fitch-Vargas vd., 2019), kopolimerizasyon (Salimi vd., 2017) ve diğer termoplastik polimerlerle karıştırma (Diyana vd., 2021) gibi birçok çalışma bulunmaktadır. Nişastayı termoplastik polimerler ile karıştırmak üzere selüloz nanopartikülleri ve kitin/kitosan ve sentetik türevli polyester gibi biyobozunur

polimerlerin kullanıldığı çalışmalar devam etmekte olup, ticari ölçekte Mater-Bi (Novamont, İtalya) ve Bioplast (Biotech, Almanya) gibi markalar bulunmaktadır (Gurunathan vd., 2015).

Bir diğer tarımsal polimer olan protein, biyolojik olarak parçalanabilir olmakla birlikte doğal kaynaklardan izole edilebilmektedir. Ekstrüzyon veya kalıplama yöntemleri ile işlenebilen soya proteininin düşük mukavemeti ve yüksek nem tutma kapasitesi sebebiyle potansiyel uygulamaları sınırlı olup, bu dezavantajların üstesinden gelmek üzere araştırmalar devam etmektedir (T. Zhang vd., 2020; Zou vd., 2023). Ayrıca literatürde kitosan (Souza vd., 2020), kollajen (Kołodziejaska vd., 2020) ve keratin (Shavandi ve Ali, 2019) gibi çeşitli tarımsal kökenli polimerlerin biyokompozit üretiminde potansiyel kullanımına ait çalışmalar da bulunmaktadır.

4.2.1.2 Polilaktik Asit (PLA)

Polilaktik asit biyolojik olarak parçalanabilir olmasıyla fosil bazlı polimerlerin yerini alma potansiyeline sahip, patates, mısır ve pancar şekeri gibi tarımsal hammaddelerin bakteriyel fermentasyonu ve laktitin halka açma polimerizasyonundan üretilen termoplastik polyesterlerdir (Gurunathan vd., 2015; Vinod vd., 2020).

PLA, enjeksiyon kalıplama, film üfleme ve ekstrüzyon gibi tekniklerle kolaylıkla işlenebilir olmasının yanında, termoplastiklerin bir alternatifi olarak ambalajlama, tekstil, biyomedikal ve otomotiv alanında birçok endüstriyel uygulama potansiyeline sahip bir biyopolimer olarak bilinmektedir (J. Sun vd., 2018; Vinod vd., 2020).

PLA'nın biyolojik parçalanabilirliği hakkında birçok çalışma gerçekleştirilmiş olup, PLA'nın biyolojik parçalanabilirliğinin moleküler ağırlığına, zamana, sıcaklığa, ihtiva ettiği safsızlıklara ve kalıntı katalizör konsantrasyonuna bağlı olduğu bildirilmiştir (Gurunathan vd., 2015). Ester gruplarının hidrolizinin PLA'nın bozunma hızını sınırlamasına ek olarak kırılabilirliği (Gurunathan vd., 2015), zayıf bariyer özellikleri, ısı dayanımı ve şok direnci gibi dezavantajları kapsamlı uygulamasını engellemektedir (J. Sun vd., 2018). Ancak son yıllarda, bu sınırlamaların üstesinden gelmek için karbon fiber (Valvez vd., 2020), keten ve hint keneviri (Sanivada vd., 2020) ve nanopartikül (Mulla vd., 2021) gibi çeşitli takviyeler kullanan çalışmalar bildirilmiştir. Bununla birlikte, NatureWorks LLC (Cargill, ABD) LOOPLA (Belçika), Ecoloju (Mitsubishi Plastics, Inc. Japonya) ve PURALACT (Hollanda) gibi ticari ölçekte PLA üreticileri

bulunmakta olup, PLA uygulamalarının yakın gelecekte artması beklenmektedir (Gurunathan vd., 2015).

4.2.1.3 Polihidroksialkanoat (PHA)

Polihidroksialkanoatlar (PHA), çeşitli mikroorganizmalar tarafından biyoteknolojik yöntemlerle üretilen bir tür biyolojik polyester olup, 150'den fazla farklı PHA türü bulunmakla birlikte, polihidroksibutirat (PHB) ve polihidroksibutirathidroksivalerat (PHBV) en bilinen polimerizasyonlarıdır (J. Sun vd., 2018).

PHA'nın monomer çeşitliliği yan zincirlerin bileşimi ve uzunluğunda farklılıklara sebep olmakta, bu da farklı yapılara karşılık gelen farklı kimyasal ve fiziksel özellikler ile sonuçlanmaktadır. Bu sertten yüksek esnekliğe kadar gösterdiği farklı davranış yelpazesi, farklı uygulama alanları için olanak sağlamakta ve PHA'yı biyomateryallerin dikkat çekici bir üyesi haline getirmektedir (Gurunathan vd., 2015; J. Sun vd., 2018).

Bununla birlikte, PHA üretimi için gerekli olan karbon kaynağı, üretim maliyetinin %50'sine tekabül etmekte ve ek olarak PHA'nın hücreden ekstraksiyonu gibi maliyetler, PHA'nın ticarileşmesini sınırlamaktadır (Aslan vd., 2016). Ancak PHA üretimi için kullanılan hammadde maliyetlerini düşürmek ve ticarileşmesini teşvik etmek amacıyla atıksudan PHA üretimi konusunda giderek artan sayıda araştırma yapılmaktadır (Haaksman vd., 2023; Ospina-Betancourth vd., 2022; Pei vd., 2022).

PHA yalnızca biyolojik olarak parçalanabilir bir polimer değildir, ayrıca yüksek kristallliğe ve mükemmel gaz bariyerine de sahip bir biyopolimer olmakla birlikte termal kararsızlığa sahip olduğu bilinmektedir (Raza vd., 2019). PLA ile kıyaslandığında daha kısa bir gelişim tarihi olmasına karşılık uygulama alanının daha geniş olduğu ve malzemeyi geliştirme potansiyelinin yüksek olduğu vurgulanmaktadır (J. Sun vd., 2018). Ayrıca PHA'nın termal ve mekanik özelliklerini iyileştirmek ve katma değer sağlamak üzere PHA bazlı biyokompozitlerin geliştirilmesine ihtiyaç olduğu bildirilmiştir (Raza vd., 2019).

Son yıllarda PHA ticari olarak birçok farklı formda üretilmekte olup, Nodax (Procter ve Gamble, ABD ve Kaneka Corporation, Japonya), Biogreen (Mitsubishi Gas Chemical Company Inc, Japonya), Biomer (Biomer Inc, Denver), BIOPOL (Metabolix Inc., ABD) başlıca PHA üreticileri arasında bulunmaktadır (Gurunathan vd., 2015).

4.2.2 Biyofiberler

Son birkaç on yılda, hem biyolojik olarak parçanabilirlik gibi çevresel kaygılar nedeniyle hem de kolay bulunabilirlik, düşük maliyet, düşük yoğunluk ve kolay işlenebilirlik gibi özellikler sebebiyle biyobazlı liflerin sentetik malzemelerin yerini alabilecek potansiyele sahip olduğu bildirilmektedir (Liu vd., 2019; Mohan ve Kanny, 2019). Bununla birlikte, doğal liflerin hidrofilik yapı ve uyumluluk gibi bazı değerlendirilmesi ve geliştirilmesi gereken kendi kısıtlamaları bulunmaktadır (Liu vd., 2019; Vinod vd., 2020).

Biyofiberler, elde edilme kaynaklarına göre selüloz, hemiselüloz, lignin ve pektin içeren bitkisel kökenli, protein içeren hayvansal kökenli ve mineral lifler olarak sınıflandırılabilir (Vinod vd., 2020).

Bitkilerden ve ağaçlardan elde edilen biyobazlı fiberler temel olarak bitkiler alanında bol miktarda bulunan selüloza ek olarak hemiselüloz, lignin, pektin gibi maddelerden temin edilmekte olup, temel özellikleri liflerin çıkarıldığı bitki veya ağaç bölümüne, yetiştirildiği bölgeye ve kullanılan ekstraksiyon yöntemine göre değişiklik göstermektedir (Bharath ve Basavarajappa, 2016; Vinod vd., 2020). **Tablo 4.1**'de bitkisel kökenli biyofiberlerin kimyasal bileşimi ve dünya yıllık üretim miktarları gösterilmiştir.

Tablo 4.1: Bitkisel kökenli biyofiberlerin kimyasal bileşimi ve yıllık üretim miktarları (Bharath ve Basavarajappa, 2016; Vinod vd., 2020).

Fiber türü	Kimyasal bileşim (%)			Üretim 10 ³ ton
	Selüloz	Hemiselüloz	Lignin	
Hindistan cevizi lifi	43	<1	45	650
Muz	60–65	6–8	5–10	200
Ananas lifi	80	–	12	-
Koton	90	1	3	19010
Keten	70–72	14	4–5	830
Hint keneviri	61–63	13	5–13	2850
Bambu	26	30	21	10000
Sisal lifi	60–67	10–15	8–12	319
Kenevir	70–78	18–19	4–5	214
Rami lifi	80–85	3–4	0.5	100

Biyofiberlerin bitkiler gibi yenilenebilir kaynaklardan elde edilmesi aynı zamanda küresel ısınmaya sebep olan karbondioksit emisyonunun azaltılmasını beraberinde getirmekte olup (Bharath ve Basavarajappa, 2016), sentetik fiberlerle kıyaslandığında en büyük avantajı olarak karşımıza çıkmaktadır. Ek olarak, sentetik fiberlere göre daha kolay işlenebilir olmakla birlikte, işleme maliyetlerinin de daha düşük olduğu bilinmektedir (Vinod vd., 2020). Ancak biyofiberler hidrofilik olup, kompozit takviyesi olarak kullanılmaları durumunda şişerek malzemede hasara yol açabilmektedirler (Vinod vd., 2020). Aynı zamanda, sentetik fiberlerle karşılaştırıldığında daha düşük mukavemete sahip oldukları bildirilmektedir (Teklu vd., 2019).

4.2.3 Biyofiber Takviyeli PHA Biyokompozitler

Biyolojik olarak parçalanabilir bir polimer olan PHA'nın matris olarak, biyo bazlı keten (Barkoula vd., 2010; Frącz vd., 2021), kenaf (Kuciel ve Liber-Kneć, 2011), odun (Kuciel ve Liber-Kneć, 2011), hint keneviri (Bledzki ve Jaszkiwicz, 2010), kevevir (Czerniecka-Kubicka vd., 2022; Frącz vd., 2021; Gupta vd., 2022), selüloz fiber (Bhardwaj vd., 2006; Jun vd., 2017) ve selüloz nanokristalin (Jun vd., 2017; Seoane vd., 2016) takviye olarak kullanıldığı birçok çalışma bildirilmiştir.

Kitin ve kitinin deasetilasyonundan elde edilen kitosan, biyolojik olarak parçalanabilen, düşük maliyetli biyomateryaller olup, literatürde PHA ile biyokompozit üretmek üzere takviye elemanı olarak kullanıldığı çalışmalar bulunmaktadır (Baraki vd., 2021; Rogovina vd., 2023). Ancak kitin/kitosan içeriğinin artması ile kompozitin termal stabiletisinin azalmasına yol açan yetersiz kristalleşme sınırlamaları için daha fazla araştırmaya ihtiyaç duyulmaktadır (Khasanah vd., 2015; R. Rajan vd., 2012; Raza vd., 2019).

Biyolojik olarak parçalanabilme özellikleri ile öne çıkan PHA bazlı biyokompozitlerde takviye elemanı olarak doğal lifler kullanılması durumunda, biyokompozitlerin saf polimerden daha hızlı bozulduğunu ortaya koyan önemli bulgular bulunmaktadır (Gurunathan vd., 2015; Peterson vd., 2002; C. S. Wu ve Liao, 2014). Bununla birlikte PHA'nın ana avantajlarından birisi de polipropilen gibi diğer polar olmayan polimerlere kıyasla, PHA'nın nispeten polar yapısı ve karbonil gruplarının varlığıdır (Gurunathan vd., 2015; Sánchez-Safont vd., 2020). Literatürde PHA ile selüloz lifleri arasında hidrojen bağı ile kurulan iyi bir uyuma işaret eden çalışmalar bulunmaktadır

(Ferri vd., 2023; Popa vd., 2021; Shanks vd., 2004; C. S. Wu ve Liao, 2014). Ancak PHA'nın hidrofobik doğası ve selülozun güçlü hidrofilik özelliği sebebiyle kurulan bu zayıf uyumluluğun üstesinden gelmek üzere önerilen bazı yöntemler; fiziksel ön işlemler, fiberlerin asetilasyon, sililasyon gibi kimyasal modifikasyonları ve uyumlaştırıcı katkı maddelerinin kullanımı olarak sıralanabilir (Popa vd., 2021; Sánchez-Safont vd., 2020). Literatürde PHA bazlı ve doğal liflerle takviye edilmiş birçok biyokompozit çalışması bulunmakta olup, bu çalışmalarda mekanik özellik açısından elde edilen gelişmeler **Tablo 4.2'**de verilmiştir.

Polimer olarak PHA'nın kullanıldığı biyokompozitlerde, takviye olarak doğal fiberlerin kullanılmasıyla Young modülünün, bozulma sıcaklığının ve camsı geçiş sıcaklığının (T_g) artmasına karşılık, çekme mukavemetinde gelişmenin zor olduğu ve bunun nedeninin fiber ve matrisin arayüzey bağlanmasına, fiberlerin uzunluğuna, fiber prosesleri gibi farklı faktörlere bağlı olduğu bildirilmiştir (Gurunathan vd., 2015). PHA ve doğal takviyelerle gerçekleştirilen bir çok çalışmada Young modülünde %35'den %470'e kadar geniş bir aralıkta artma bildirilirken (Jun vd., 2017; Kuciel ve Liber-Kneć, 2011), çekme mukavemeti için %1.8 (Kuciel ve Liber-Kneć, 2011) ile %52 (Bledzki ve Jaszkiwicz, 2010) aralığında artış veya %7 (Bhardwaj vd., 2006) ile %25 (Jun vd., 2017) aralığında değişen azalış gözlemlenebilmektedir. Bununla birlikte yapılan tüm çalışmalarda uzamada %16 (Seoane vd., 2016) ile %88 (Bledzki ve Jaszkiwicz, 2010) aralığında bir azalma bildirilmektedir. Benzer olarak, biyobazlı bir takviye olan kenevir liflerinin hacimsel olarak %20 oranında eklenmesi ile modül artırılmış ancak saf polimere göre çekme mukavemeti ve uzamanın azaldığı rapor edilmiştir (Taha ve Ziegmann, 2006). PHBV ve odun lifleri ile üretilen kompozitlerin mukavemetleri üzerinde basınç, sıcaklık, ısıtma ve presleme süresi gibi proses parametrelerinin etkisinin incelendiği bir çalışmada, proses sıcaklığının 219 °C'den 240 °C'e artırılması ile mukavemetin 23 Mpa'dan 17Mpa'a düşmesi ile en büyük etkiye proses sıcaklığının sebep olduğu bildirilmiştir (Peterson vd., 2002). Ancak nanoselüloz takviyeli biyokompozitlerin mekanik performansını sınırlayan, takviye malzemelerinin aglomerasyonu en büyük sorun olarak karşımıza çıkmaktadır (Jun vd., 2017; Vinod vd., 2020). Hidroksil grupları bakımından zengin olan nanoselülozun, selüloz-H₂O-selüloz bağları sebebiyle bulunduğu süspansiyonun kurutulması ile uzaklaştırılan H₂O'ya bağlı olarak azalan nanoselüloz partikülleri arasındaki Van der

Waals kuvvetleri artmakta ve bu hidrojen bağlarının sebep olduğu aglomerasyon geri dönüşümsüz olabilmektedir (Xu vd., 2022).

Tablo 4.2: PHA bazlı biyokompozitler ve gelişmeler.

Biyokompozit	Takviye oranı (%)	Kompozit özelliklerindeki değişim	Referans
PHB ve selüloz nanokristal	6	Çekme mukavemetinde %35 artma Young modülünde %50 artma Uzamada %16 azalma	Seoane vd., 2016
PHBV ve selüloz fiber	40	Çekme mukavemetinde %7 azalma Young modülünde %220 artma Selülozun PP'e göre PHBV'e daha iyi dağılımı	Bhardwaj vd., 2006
PHB ve kısa keten lifi	40	Çekme mukavemetinde değişim yok Young modülünde %160 artma Uzamada %50'den fazla azalma	Barkoula vd., 2010
PHB ve kenaf lifi	40	Çekme mukavemetinde %30 artma Young modülünde %470 artma Uzamada %84 azalma	Kuciel ve Kneec, 2011
PHB ve odun unu	40	Çekme mukavemetinde %1.8 artma Young modülünde %254 artma Uzamada %88 azalma	Kuciel ve Kneec, 2011
PHBV/PBAT ve hint keneviri	30	Çekme mukavemetinde %29 artma Young modülünde %233 artma Uzamada %88 azalma	Bledzki ve Jaszkiwicz, 2010
PHBV ve kenevir	30	Çekme mukavemetinde %21 artma Young modülünde %167 artma Uzamada %44 azalma	Fracz vd., 2021
PHBV ve keten	30	Çekme mukavemetinde %13 artma Young modülünde %156 artma Uzamada %39 azalma	Fracz vd., 2021
PHBV/PBAT ve kenevir	60	Young modülünde %54 artma Uzamada %66 azalma	Gupta vd., 2022
PHBV ve selüloz nanokristal	7	Çekme mukavemetinde %17 azalma Young modülünde %45 artma Uzamada %38 azalma	Jun vd., 2017
PHBV ve selüloz nanofibril	7	Çekme mukavemetinde %25 azalma Young modülünde %35 artma Uzamada %54 azalma	Jun vd., 2017
PHBV ve kenevir	30	Çekme mukavemetinde %20 artma Young modülünde %167 artma Uzamada %45 azalma	Kubicka vd., 2018

Biyokompozit kullanımını işlevselleştirmenin anahtarı, nanoselülozun yüksek yüzey enerjisi ve moleküller arası güçlü hidrojen bağı etkileşiminin sebep olduğu aglomerasyonunun engellenmesinden geçmektedir (Chu vd., 2020). Aglomerasyonun gerçekleştiği kurutma prosesi için kullanılan fırında kurutma ve püskürtmeli kurutmada kılcal ve difüzyon kuvvetlerinin etkisiyle ciddi aglomerasyon gerçekleşirken, dondurarak kurutmada kılcal kuvvetlerin ortadan kalkması nedeniyle sınırlı aglomerasyon gerçekleşmektedir. Son olarak nanoyapıların büyük ölçüde korunduğu süperkritik-CO₂-kurutma prosesini ise proses zorluğu ve yüksek maliyet sınırlamaktadır (Xu vd., 2022).

Moleküller arası güçlü hidrojen bağlarının engellenmesi ve nanoselülozun yeniden dağılımın geliştirilmesi için yüzey yükü modifikasyonu (karboksimetil (Beaumont vd., 2019), hemiselüloz ve silika (Gu ve Hsieh, 2015), pektin ve hemiselüloz (Hietala vd., 2017), sülfötilasyon (Naderi vd., 2017), dialdehit (Huang vd., 2020), sodyum klorür ve potasyum klorür (G. Yang vd., 2021)) ve hidrofobik modifikasyon (silanizasyon (Jin vd., 2020), alkilasyon (Lee vd., 2020) ve asetilasyon (Mugwagwa ve Chimphango, 2020)) gibi etkili stratejiler geliştirilmiştir. Bununla birlikte önerilen bir diğer yöntem solvent değişimi olup, non-polar ortamda hidrojen bağının sınırlanması esasına dayanmaktadır (Xu vd., 2022). Nanoselüloz için kullanılan düşük dielektrik sabitli polar olmayan çözücülerin hidrojen bağı oluşumunu önlemesi ve daha düşük yüzey gerilimi ile agregasyonu azaltması beklenmektedir (Araki ve Arita, 2017; Santmarti vd., 2020).

Biyokompozit alanında şimdiye kadar gerçekleştirilen araştırmalar ve son birkaç on yılda artan endüstriyel ilgiye rağmen biyokompozitlerin beklenen ticari potansiyeline ulaşamadığı düşünülmektedir. Bununla birlikte, birçok araştırmacı biyomalzemeler gibi sürdürülebilir malzemeler üretmek ve biyokompozitlerin özelliklerini geliştirmek için odaklanmış olup, gelecekteki ticari faaliyetler için potansiyel bir kaynak olduğu vurgulanmaktadır (Vinod vd., 2020).

4.3 Biyokompozit Uygulamaları

Kompozitler için doğal lif kullanımı son derece artmakta olup, orta düzeyde mukavemet, düşük maliyet ve çevre dostu gibi özelliklerin önem arz ettiği yapısal ve altyapı uygulamaları daha fazla ilgi görmektedir. Bununla birlikte, doğal lif takviyeli

kompozitler, otomotiv ve çeşitli hafif uygulamalarda dünya çapında yaygın olarak kullanılmaktadır olup, kullanım alanı elektronik, biyomedikal ve havacılık uygulamalarına doğru genişlemektedir. (Bharath ve Basavarajappa, 2016).

Bir otomobil firması olan Lotus, Eco Elisegreen teknolojisi olarak adlandırılan, patates ve şeker kamışından elde edilen PLA biyoplastiği ile üretilen aracını 2008 yılında bir İngiliz otomobil fuarında tanıtmıştır. Benzer olarak Toyota, ahşap/pamuk lifi, sisal ve keten, Mercedes Benz iç kapı panellerinde sisal ve keten, Ford, otomobillerde uç kapağı yapmak için jüt, hindistan cevizi, keten, General Motors arka tampon üretiminde polipropilen ile birlikte kenevir, kenaf ve keten kullanmaktadır (Vinod vd., 2020).

Bununla birlikte PHA bazlı doğal lif takviyeli biyokompozitler şeffaflık, iyi gaz bariyeri ve suya dayanıklılık gibi özellikleri nedeniyle ambalaj, biyomedikal ve doku mühendisliği alanlarında tercih edilmiştir (Raza vd., 2019). PHA'nın sahip olduğu mükemmel biyoyumluluk ve biyobozunurluk özelliği sebebiyle tavşanlarda dikiş implantasyonu uygulaması gerçekleştirilmiş ve ameliyat sonrası dönemde biyokimyasal, fonksiyonel ve fizyolojik parametreler gibi biyomedikal parametreler üzerinde herhangi bir olumsuz etki yaratmadığı bildirilmiştir (Volova vd., 2003). Bir başka biyomedikal kullanım olan kontrollü ilaç salımı için PHB bazlı kompozit parçacıklar geliştirilmiş olup, nanopartiküllerin minimum topaklanma ile homojen olarak dağılmış düşük ilaç dozajı ile yüklendiğini göstermiştir (Rezaei vd., 2016).

Biyokompozitlerin sürdürülebilir, tamamen geri dönüştürülebilir ve biyolojik olarak parçalanabilmelerine karşılık neme, sıcaklığa karşı duyarlılıkları ve maliyet gibi sınırlamalarının biyokompozitlerin daha ileri düzeyde işlenmesi ve geliştirilmesiyle aşılabileceği, yeni nesil biyokompozitlerin kısa süreli kullanımların yanı sıra uzun süreli iç mekan uygulamaları için geniş bir uygulama yelpazesinde kullanılabileceği ve biyokompozitlerin pazarının ve ticarileşmesinin gelecekte genişleyebileceği öngörülmektedir (Gurunathan vd., 2015).

5. MATERYAL VE METOT

Bu çalışma temel olarak 3 aşamadan oluşmakta olup, ilk aşama UYA bakımından zengin sızıntı suyu arıtımına bir alternatif geliştirmek ve PHA üretim maliyetlerini düşürmek üzere bu atıksudaki UYA'ları PHA üretiminde hammadde olarak kullanmak üzere etkin şekilde geri kazanmaktır. Bu aşamada, pilot ölçekli MVR teknolojisi ile distilat akımındaki C/N oranı kontrol edilerek, PHA üretimi için uygun distilat akımı sağlayacak MVR çalışma koşulları araştırılmıştır. İkinci aşama, sızıntı suyundan geri kazanılan UYA içeren distilat akımının biyolojik olarak arıtılması ile eş zamanlı PHA üretim potansiyelinin araştırılmasını kapsamaktadır. Bu aşamada, en sık çalışılan PHA üreticilerinden biri olan *Cupriavidus necator* ile farklı C/N/P oranları ve besleme rejimlerinin PHA üretim potansiyeli üzerindeki etkisi araştırılmış, arıtılmış suyun karakterizasyonu gerçekleştirilerek arıtım potansiyeli tartışılmıştır. Çalışmanın üçüncü aşamasında ise üretilen PHA'nın fiziksel ve termal özellikleri belirlenmiş, ticari biyopolimerlerle karşılaştırılmış ve tarımsal bir atık olan kenevir liflerinin selüloz içeriği ile üretilen PHA'dan katma değeri yüksek biyokompozitlerin üretim potansiyeli incelenmiştir. Ayrıca üretilen biyokompozitlerin fizikokimyasal, termal ve mekanik özellikleri belirlenerek konvansiyonel kompozitlerle karşılaştırılmıştır.

5.1 Pilot Ölçekli MVR ile Sızıntı Suyu Ön Arıtımı ve UYA Geri Kazanımı

5.1.1 Sızıntı Suyu

Bu çalışmada kullanılan kentsel katı atık depolama alanlarında üretilen sızıntı suyu, Kocaeli ilinde bir belediye katı atık depolama sahasından sağlanmıştır. Sızıntı suyunun karakterizasyonu **Tablo 5.1**'de verilmiştir.

Tablo 5.1: Sızıntı suyu karakterizasyonu (Ciftcioglu-Gozuacik vd., 2023).

Parametre	Değer
pH	7.80±0.03
İletkenlik (mS/cm)	25.5±0.04
KOİ (g/L)	11.6±0.26
ÇKOİ (g/L)	10.7±0.07
TOC (g/L)	4.05±0.09
TKN (g/L)	3.01±0.09
Amonyak (g/L)	2.52±0.05
Fosfor (mg/L)	3.97±0.31
Alkalinite (gCaCO ₃ /L)	11.9±0.06
Toplam sertlik (gCaCO ₃ /L)	2.16±0.04
Klorür (g/L)	4.21±0.05
Sülfat (g/L)	0.68±0.05
Toplam askıda katı (g/L)	1.68±0.07

5.1.2 Pilot Ölçekli MVR

Bu çalışmada bir katı atık depolama alanında üretilen sızıntı suyunun ön arıtımı için ortalama 500 Lh⁻¹ kapasiteli pilot ölçekli bir MVR kullanılmıştır. MVR, buharlaştırıcıda oluşan buharın kompresör yardımıyla mekanik olarak sıkıştırılarak sıcaklığının artırılması ve atık ısının giriş atık suyunun yeniden buharlaştırılması için kullanılması prensibine dayanmaktadır. Buharın taşıdığı enerjinin büyük oranda geri kazanılması nedeniyle yüksek termodinamik verim ve düşük enerji tüketimine olanak sağlamaktadır. Bu çalışmada kullanılan pilot ölçekli MVR, 500 barda kendi sıvısını kullanarak ısı eşanjörü yüzeylerini temizleme özelliği nedeniyle geleneksel MVR teknolojisine kıyasla avantajlıdır. Çalışmada kullanılan pilot ölçekli MVR Şekil 5.1'de verilmiştir.



Şekil 5.1: Pilot ölçekli MVR (Ciftcioglu-Gozuacik vd., 2023).

Pilot ölçekli çalışmalar gerçekleştirilmeden önce MVR için optimum çalışma koşullarını belirlemek amacıyla laboratuvar ölçekli bir döner evaporatör kullanılmıştır. UYA'ların distilata etkin şekilde geçmesini sağlamak için pilot ölçekli MVR'ye beslenen atıksuyun pH değeri lab ölçekli çalışmalarda elde edilen optimum değer olan 4.0'a ayarlanmıştır. MVR, atmosferik basınç altında 100 °C sabit sıcaklıkta çalıştırılmıştır. Konsantre akış hacmini en aza indirmek için distilat geri kazanım oranı %90 olarak tutulmuştur. Düzenli depolama alanında kurulu pilot ölçekli MVR işletmesi ile oluşan konsantre akım, katı atık düzenli depolama tesisinin atıksu arıtma tesisine gönderilmiştir. Distilat akışı PHA biyosentezinde kullanılmak üzere 4 °C'de depolanmıştır.

5.2 PHA Üretimi ile Eş Zamanlı Geri Kazanılan UYA İçeren Distilat Akımının Biyolojik Arıtımı

5.2.1 Bakteri ve Yetiştirme Ortamları

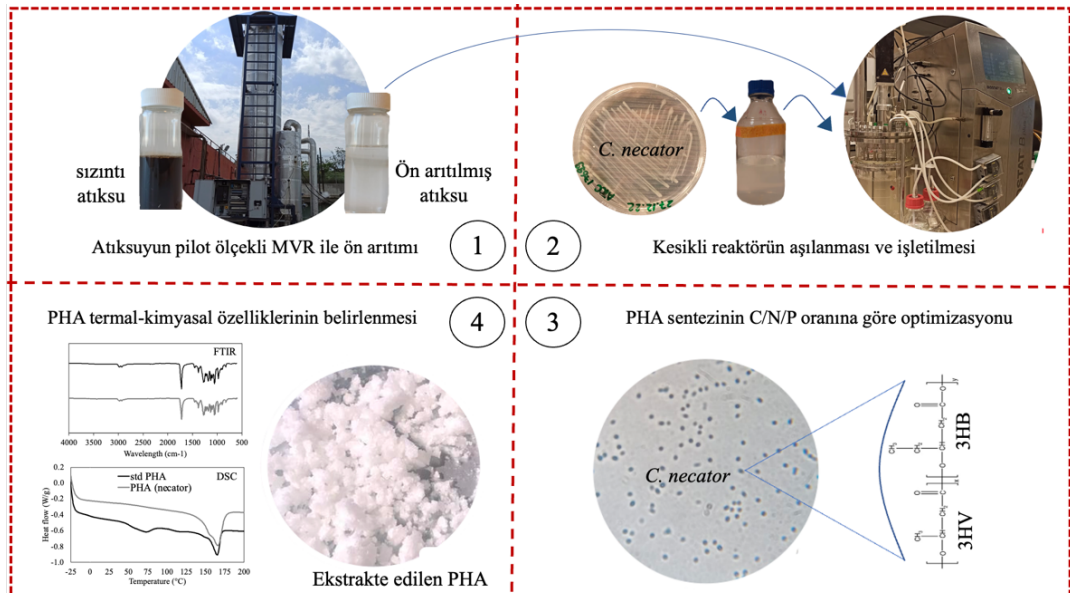
American Type Culture Collection'dan (Manassas, VA, ABD) temin edilen *C. necator* (ATCC 17699) 5 gL⁻¹ pepton, 3 gL⁻¹ sığır eti ekstraktı, 15 gL⁻¹ agar besiyerinde büyütülmüştür. Kültür 30 °C'de 24 saat süre ile inkübe edilmiş ve 4 °C'de saklanmıştır. Kültür 15 günlük aralıklarla yenilenmiştir. Ön arıtılmış sızıntı suyu distilat akımı, %31 asetik asit, %30 propiyonik asit, %13 izo-bütirik asit, %9 bütirik asit, %10 izo-valerik asit ve %5,7 valerik asit içermekte olup, 224 mgL⁻¹ konsantrasyonunda NH₄⁺-N içermektedir. Ön arıtılmış distilat akımı fosfor içermemektedir. Bu sebeple kültür aklımasyonu mineral besiyeri (1,6 gL⁻¹ KH₂PO₄, 3,2 gL⁻¹ K₂HPO₄, 5 mgL⁻¹ FeSO₄.7H₂O, 5 mgL⁻¹ ZnSO₄.7H₂O, 2,5 mgL⁻¹ MgSO₄.H₂O, 26,5 mgL⁻¹ CaCl₂.2H₂O, 1,5 gL⁻¹ MgSO₄.7H₂O) ile desteklenmiş sızıntı suyu ön arıtımından elde edilen distilat akımı ile gerçekleştirilmiştir. Kesikli deneylerde, elde edilen kültür %10 (v/v) oranında inoküle edilmiş ve her sette saflık ışık mikroskobu ile kontrol edilmiştir.

5.2.2 Kesikli Beslemeli Reaktör ve PHA Biyosentezi

Ön arıtım sonrası distilat akımına taşınan UYA ve amonyağın giderimi ile eş zamanlı PHA depolama potansiyelini belirlemek üzere 4L çalışma hacmine sahip 5L Biostat BPlus fermentörde bir seri kesikli deney gerçekleştirilmiştir. Aşılamadan önce, atıksu fermentöre beslenmiş, otoklav aracılığıyla ile sterilize edilmiştir. Ayrıca, sterilizasyondan sonra 0,22 µm steril filtrelerden süzülerek fermentöre mineral besiyeri eklenmiştir. pH değeri 1N NaOH ve 1N H₂SO₄ ilavesiyle 7.0'da sabitlenmiştir. Karıştırma hızı, fermentöre hava ile oksijen sağlanarak %20 oksijen doygunluğu elde edilecek şekilde değişkenlik göstermektedir. Fermentör sıcaklığı tüm deneylerde 30 °C olup, deney süresi boyunca sabit tutulmuştur. Çalışmada kullanılan fermentör Şekil 5.2'de, çalışmanın 1. ve 2. aşamalarını içeren akış Şekil 5.3'de verilmiştir. Belirlenen optimum koşullar altında PHA biyosentezi gerçekleştirilerek hücre biriktirilmiş ve biyokompozit üretiminde kullanılmak üzere, PHA'nın ekstraksiyonu kloroform ile 90 °C'de, biyokütle/çözücü oranı %0,5 (w/v) ve temas süresi 90 dakika olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.2: Lab ölçekli fermentör.



Şekil 5.3: Atıksu arıtımı ve PHA üretimi iş akışı (Ciftcioglu-Gozuacik vd., 2023).

5.3 PHA ve Kenevir Liflerinden Biyokompozit Üretimi

5.3.1 Kenevir Liflerinden Nanoselüloz Hazırlanması

Biyokompozit üretiminde lif takviyesi olarak kenevir liflerinden elde edilen nanoselüloz (NC) kullanılmıştır. Kenevir lifleri yaklaşık 1 cm olacak şekilde kesilmiştir. Lif konsantrasyonu %0,5 (w/v) olacak şekilde distile su ile seyreltilmiş ve 24 saat boyunca oda koşullarında bekletilmiştir. Ardından, 1L çalışma hacimli bir blender ile 20 dakika boyunca işlem görmüştür. Nanoselüloz üretimi, öğütücü sistem (SuperMass colloidier, Masuko Corp., Japonya) ile gerçekleştirilmiştir. Öğütücü, ters yönde dönen iki öğütme taşı tarafından oluşturulan kesme kuvvetleri ile hücre duvarı yapısının parçalanması prensibine göre çalışmaktadır. Sulu nanoselüloz süspansiyonu, jel benzeri bir süspansiyon elde edilene kadar yaklaşık 1500 rpm'de dönen bir öğütücü taştan 10 kez geçirilmiştir. Sulu NC süspansiyonu filtre edilerek bir filtre keki elde edilmiştir. PHA'nın hidrofobik doğası sebebiyle solvent değişim işlemi gerçekleştirilmiş olup, solvent değişimi etanol, aseton ve nihai solvent olarak dimetil karbonat (DMC) kullanarak 3 aşamada gerçekleştirilmiştir. Her çözücü değişiminden önce, önceki çözücüü tamamen uzaklaştırmak için filtre keki süzölmüştür. Ağırlıkça %2,7 nanoselüloz içeren nihai NC/DMC süspansiyonu 4 °C'de saklanmıştır.

5.3.2 Nanoselüloz/PHA Biyokompozitlerinin Hazırlanması

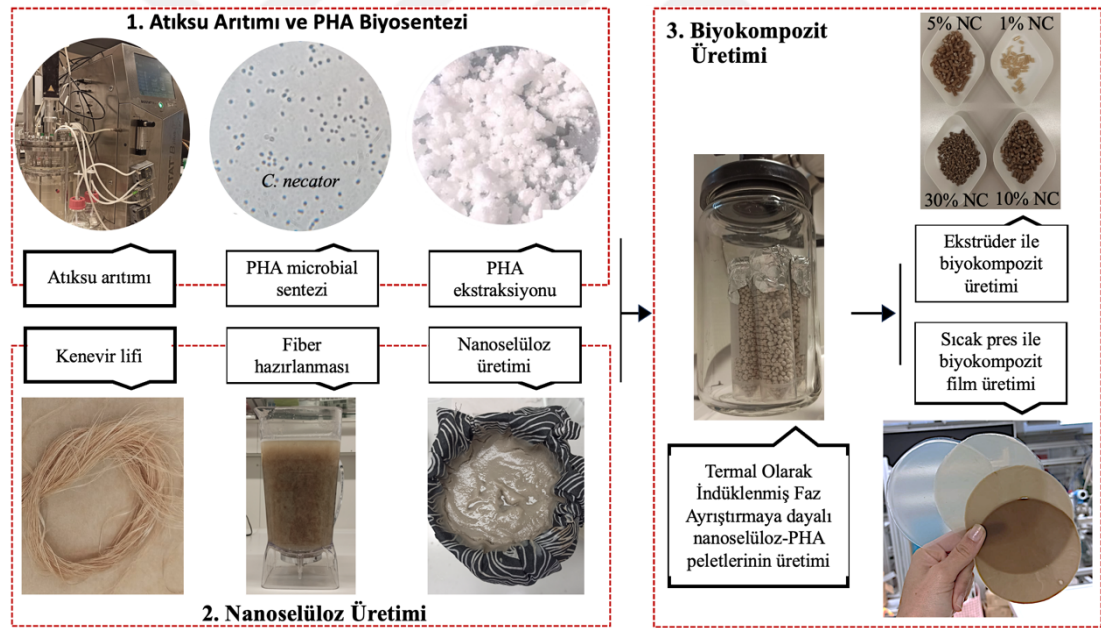
NC/PHA biyokompozitleri, aglomerasyonu önlemek için termal olarak indüklenmiş faz ayrıştırma (TIPS) tekniğine dayalı olarak üretilmiştir. TIPS tekniği, sıcaklığın düşürülmesiyle NC/PHA iskelelerinin çözücünden ayrıştırılması prensibine dayanmaktadır. NC-PHA/DMC süspansiyonu, 80 °C'de manyetik bir karıştırıcı kullanılarak %30 (w/w) masterbatch konsantrasyonu elde edilecek şekilde hazırlanmıştır. Ardından, sıvı nitrojen banyosu kullanılarak tetiklenen bir sıcaklık düşüşü ile iskeleler muhafaza edilerek NC/PHA peletleri üretilmiştir. Üretilen NC/PHA peletleri bir liyofilizatör (Lyoquest, Telstar) kullanılarak 48 saat boyunca kurutulmuştur.

NC/PHA biyokompozitleri konik çift vidalı mikro ekstrüder (Xplore MC5, Hollanda) ile 180 °C'de, 100 rpm vida hızında, 2 dakika süreyle ekstrüzyon işlemiyle hazırlanmıştır. Farklı NC takviyeleri (%1, %5, %10 ve %30) içeren dört tip

biyokompozit üretilmiş ve sırasıyla %1NC-PHA, %5NC-PHA, %10NC-PHA ve %30NC-PHA olarak isimlendirilmiştir.

Ekstrüde edilen biyokompozitlerden enjeksiyon kalıplama yoluyla mekanik özellikleri belirlemek için uzunluğu 75 mm, genişliği 4 mm ve kalınlığı 2 mm olan numuneler üretilmiştir. Enjeksiyon kalıplama işlemi HAAKE MiniJet (Thermo Scientific, Almanya) ile silindir sıcaklığı 180 °C ve kalıp sıcaklığı 45 °C'de 7 dakika proses süresiyle gerçekleştirilmiştir.

Biyobozunurluk özelliklerini belirlemek için ekstrüde edilen biyokompozitlerden sıcak pres (Hydraulic Press, 4126, Carver, ABD) ile 100 mm çapında ve yaklaşık 0,50 mm kalınlığında film numuneleri üretilmiştir. Filmler ilk 10 dakika boyunca basınçsız olarak 180 °C'de ve sonraki 2 dakika boyunca 6 ton basınç altında üretilmiştir. Çalışmaya ait akış şeması Şekil 5.4'de verilmiştir.



Şekil 5.4: Biyokompozit üretimi iş akışı.

5.4 Analitik Metot

Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), toplam askıda katı madde (akm), kuru hücre ağırlığı (DCW), toplam kjeldahl azotu (TKN) ve toplam fosfor (TP) standart metot doğrultusunda (APHA/AWWA/WEF 2017) gerçekleştirilmiştir. Çözünebilir KOİ

(SCOD), numuneler filtrelendikten sonra analiz edilmiştir. Toplam organik karbon (TOK) TOC-L Analizörü (Shimadzu) kullanılarak analiz edilmiştir. Bakteri üremesi spektrofotometrede (Hach Lange DR standart metot doğrultusunda (APHA/AWWA/WEF 2017) belirlenmiştir. pH ve iletkenlik multiparametre (HACH-HQ40d) ile analiz edilmiştir. Ağır metal analizleri indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrofotometresi (ICP-OES, Optima 7000 DV, Perkin Elmer, ABD) ile gerçekleştirilmiştir. Alkalinite, sertlik ve klorür titrasyon yöntemiyle, sülfat ise gravimetrik yöntemle ölçülmüştür (APHA Method 4500).

Organik asit analizi, Aminex HPX-87H kolon ve UV dedektörü (210 nm dalga boyu) kullanılarak yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC, Shimadzu Prominence) ile gerçekleştirilmiştir. Kolon, mobil faz olarak 0,008 N H₂SO₄ ile 0,6 mLmin⁻¹ akış hızında çalıştırılmıştır.

PHA, PHA monomerlerinin alkali parçalama ile (E)-2 bütenoik asit (2BE) ve (E)-2-pentenoik aside (2PE) dönüştürülmesiyle HPLC ile ölçülmüştür (Satoh vd., 2016). PHA analizleri Aminex HPX-87H kolon ve UV dedektörlü (210 nm dalga boyunda) bir HPLC (Shimadzu Prominence) ile gerçekleştirilmiştir. Kolonun sıcaklığı 60°C ve H₂SO₄ mobil fazı 0,7 mLmin⁻¹ akış hızında çalıştırılmıştır.

Biyopolimerin moleküler ağırlığı gravimetrik akış yöntemiyle belirlenmiştir. Gravimetrik akış hem PHA, hem de biyopolimer çözeltileri için kullanılan solvent (kloroform) için gerçekleştirilmiştir. Biyopolimerler %0,5 (w/v) konsantrasyonda hazırlanmış ve ölçüm 3 farklı seyreltme ile tekrarlanmıştır (%0,02, %0,05 ve %0,1 (w/v)). Her bir seyreltme ve kloroform için 15 mL çözelti termostatik banyoya (30 °C) daldırılmış bir kapiler viskozimetreye (SCHOTT-GERÄTE) aktarılmış ve akış süresi ölçülmüştür. Bağlı viskozite $[\eta]$ her bir çözeltinin akış süresinden belirlenmiştir. Moleküler ağırlıklar (M_w) Eşitlik 1'e göre hesaplanmıştır (Hogan, 1996). PHA ve biyokompozitlerin yoğunluğu He deplasman piknometrisi (AccuPyc,1330, Micromeritics ltd.) ile ölçülmüştür.

$$[\eta] = 1.21 \times 10^{-4} \times M_w^{0.75} \quad (1)$$

Numunelerin yüzey özelliklerinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmesi için her bir numuneye 30 saniye boyunca altın püskürtülmüş (JEOL JFC-1200) ve ardından 15 kV hızlandırma voltajı ile taramalı elektron mikroskobu (JEOL

SEM, JCM-6000) kullanılmıştır. PHA ve biyokompozitlerin yüksek büyütme görüntüleri için çekme testleri sonucunda oluşan kırılmış yüzeyler kullanılmıştır.

Termal analizler bir TGA (Discovery, TA) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık 20 mg numune azot içinde $10\text{ }^{\circ}\text{C dk}^{-1}$ hızında $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar ısıtılmıştır. PHA ve biyokompozitlerin kristalleşme sıcaklığını (T_c) ve erime sıcaklığını (T_m) belirlemek için diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizi yapılmıştır. DSC analizi, 50 mldak^{-1} azot akış hızı altında, bir DSC (Discovery, TA) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık 10 mg numune alüminyum bir tavaya yerleştirilmiştir. $40\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında $10\text{ }^{\circ}\text{C dk}^{-1}$ ısıtma hızında ısıtılıp soğutulan 3 döngü ile gerçekleştirilmiştir.

Biyomalzemelerin mekanik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla çekme testleri, oda sıcaklığında 1 kN yük hücreğine ve 1 mmdk^{-1} test hızına sahip bir Instron test cihazı (Instron 5969, Instron Corporation, Massachusetts, ABD) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Her bir numune için 6 adet köpek kemiği test numunesi ile çekme testleri gerçekleştirilmiştir. Young modülü, çekme mukavemeti ve uzama, elde edilen çekme testi sonuçlarına göre belirlenmiştir.

Biyokompozitlerin ve biyopolimerin biyolojik bozunabilirliğini belirlemek için toprağa gömme testi gerçekleştirilmiştir. Uzunluğu 4 cm ve genişliği 2 cm olan 6 adet numune yüzeyden 7,5 cm derinliğe gömülmüştür. Ayrıca, biyolojik parçalanabilirlik testinde kullanılan toprağın aktivitesini kontrol etmek için selüloz filtre kağıdı aynı ölçümlere tabi tutulmuştur. Saksılar, %65'lik sabit bağıl nemi korumak için distile su ilavesiyle $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de tutulmuştur. İki hafta aralıklarla bir film örneği saksıdan çıkarılmıştır. Çıkarılan filmler distile su ile yıkanmış ve 24 saat boyunca $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de vakumlu fırında kurutulmuştur.

Biyokompozit ve biyopolimerin su adsorpsiyonunu ölçmek için dinamik buhar sorpsiyonu (DVS) kullanılmıştır. Ölçüm, taşıyıcı gaz olarak N_2 ile DVS Resolution cihazı (Surface Measurement Systems Ltd., Alperton, UK) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık 12 mg kurutulmuş biyokompozit ve biyopolimer örnekleri numune haznesine yüklenmiştir. Numune $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 5 saat boyunca %0 kısmi su basıncında (P/Po) ön koşullandırılmış, ardından kütle değişim oranı stabilize olana kadar P/Po oranı %90'da çalıştırılmıştır.

5.5 Kinetik Parametreler

Kalıntı biyokütle değeri (X_R), kuru hücre ağırlığı (DCW) ve PHA konsantrasyonunun farkı olarak hesaplanmıştır (Denklem 2). Spesifik çoğalma (μ_{XR}) Denklem 3'e göre belirlenmiştir.

$$X_R = CDW_t - PHA_t \quad (2)$$

$$\mu_{XR} = \frac{1}{X_R} \frac{dX_R}{dt} \quad (3)$$

Kalıntı biyokütle verimi ($Y_{X/S}$), zaman boyunca tüketilen substrat ile kalıntı biyokütle konsantrasyonundan elde edilen grafiğin açısıl katsayısı olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde, PHA verimi ($Y_{PHA/S}$) tüketilen substrata karşı PHA üretimi grafiğinin açısıl katsayısı olarak belirlenmiştir.

Biyopolimer yüzdesi, PHA konsantrasyonunun kuru kütle ağırlığına oranı olarak hesaplanmıştır. PHA için genel verimlilik Denklem 5'e göre hesaplanmıştır.

$$\% \text{ PHA} = \frac{PHA_t}{CDW_t} * 100 \quad (4)$$

$$Pr_{PHA} = \frac{(PHA_t - PHA_0)}{t} \quad (5)$$

Bu çalışmada biyokütle formülü daha önce *C. necator* (ATCC 17697) için bildirilen $C_4H_{6.9}O_{1.64}N_{0.98}$ olarak kullanılmıştır (J. Wang vd., 2010). Biyokütle karbon içeriği 0,506 $g_{\text{karbon}}/g_{\text{biyokütle}}$ olarak hesaplanmıştır. PHB ve PHV karbon içerikleri $C_4H_6O_2$ ve $C_5H_6O_2$ formüllerine göre sırasıyla 0,558 $g_{\text{karbon}}/g_{\text{PHB}}$ ve 0,612 $g_{\text{karbon}}/g_{\text{PHV}}$ olarak kullanılmıştır (Ciftcioglu-Gozuacik vd., 2023).

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

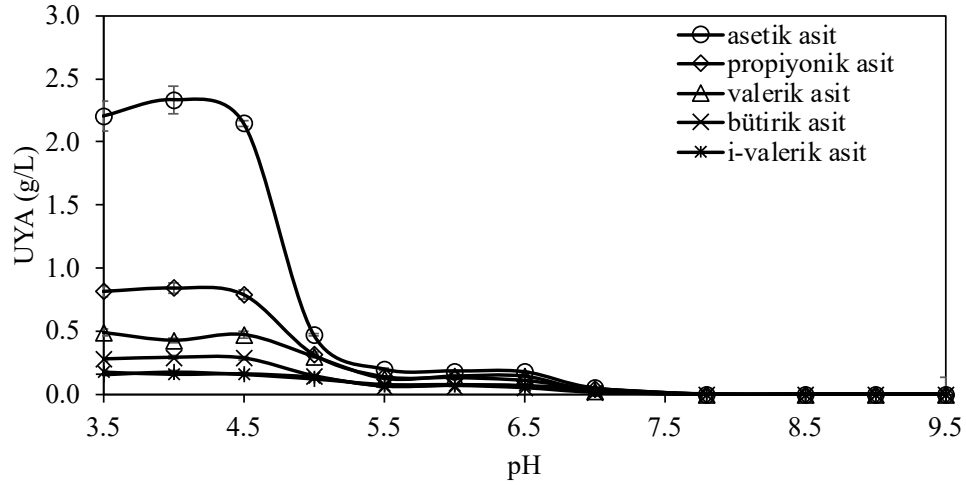
6.1 Pilot Ölçekli MVR ile Sızıntı Suyu Ön Arıtımı ve UYA Geri Kazanımı

6.1.1 Distilat Karakterizasyonu Üzerinde pH'ın Etkisi

Bilindiği gibi MVR, atık suyun giriş pH değerini ayarlayarak kullanım amacına göre işletme esnekliği sağlayan bir teknolojidir. MVR ile üretilen distilat karakterizasyonu esas olarak atıksuyun pH değerinden etkilenir. Asetik asit, propiyonik asit, bütirik asit ve valerik asitin pKa değerleri 25 °C'de sırasıyla 4.76, 4.88, 4.82 ve 4.86'dır (Reyhanitash vd., 2017). Sızıntı suyunda bulunan ve geri kazanılması hedeflenen UYA'ların, pKa değerlerinden daha düşük pH değerlerinde distilata taşınması beklenmektedir. Ancak pKa değeri 9.41 olan amonyak, bu pH değerlerinde konsantre akışta kalmaktadır. UYA açısından zengin ancak amonyak açısından kısıtlı distilat akımı, PHA'nın biyosentezi açısından etkili bir kaynak haline gelmektedir. Katı atık depo sahalarından kaynaklanan sızıntı sularının ön arıtımı için kullanılacak pilot-ölçekli MVR için önemli bir işletme parametresi olan pH için optimum değer belirlenmesi ve pH'ın distilat karakterizasyonu üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla farklı pH değerlerinde lab-ölçekli döner evaporatörle bir dizi deney gerçekleştirilmiştir.

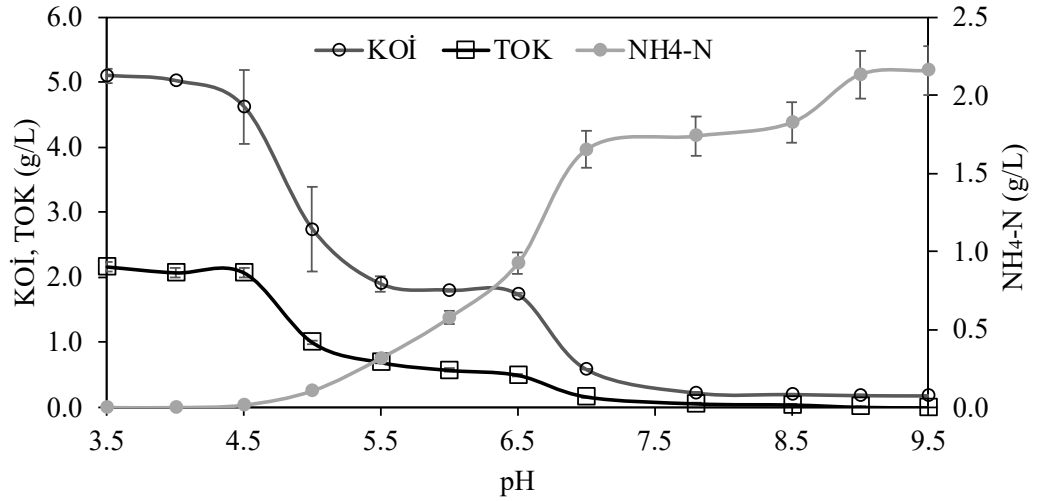
MVR işletmesi için bir diğer önemli parametre olan sıcaklık 100 °C olarak belirlenmiş ve tüm çalışmalarda sabit tutulmuştur. Çünkü organik asitler belirli bir buhar basıncına ulaşıldığında su ile azeotrop oluşturarak tek bir bileşik gibi davranmaktadırlar. Suyun organik asitlerle oluşturduğu azeotropik karışımların kaynama noktası suyun kaynama noktasının altında olduğu için, kaynama sıcaklığı koşullarında, organik asitlerin su buharı ile sistemden uzaklaştırılması mümkün olmaktadır. Örneğin, kaynama noktası 141,1 °C olan propiyonik asit ile suyun oluşturduğu azeotropun kaynama noktası 99,98 °C iken, kaynama noktası 163,5 °C olan bütirik asit ile suyun oluşturduğu azeotropun kaynama noktası 99,94 °C'dir (Lide, 1993). Azeotropik karışımların kaynama noktası sıcaklığı yaklaşık 100 °C olduğu için, hem laboratuvar ölçekli evaporasyon hem de pilot ölçekli tüm MVR çalışmaları 100 °C'de gerçekleştirilmiştir.

Giriş atıksuyu pH değerinin distilat UYA konsantrasyonu üzerindeki etkisi **Şekil 6.1**'de, KOİ, TOK ve amonyak konsantrasyonu üzerindeki etkisi **Şekil 6.2**'de verilmiştir.



Şekil 6.1: pH değerinin distilat UYA konsantrasyonu üzerindeki etkisi (Ciftcioglu-Gozuacik vd., 2023a).

Bu çalışmada kullanılan ham sızıntı suyunun asetik asit, propiyonik asit, i-bütirik asit, bütirik asit, i-valerik asit ve valerik asit konsantrasyonları sırasıyla 2,76, 0,68, 0,44, 0,14, 0,13 ve 0,55 gL⁻¹ olup, toplam organik asit içeriğinin 4,7 gL⁻¹ olduğu göz önüne alındığında, maksimum UYA içeriği pH 4.0'da elde edilen distilatta gözlemlenmiş olup, ham atıksuda bulunan UYA'ların %89'u sızıntı suyundan geri kazanılarak distilat akımına taşınmıştır. Öte yandan, pH değeri sızıntı suyunun orijinal pH değeri olduğunda distilat neredeyse hiç organik asit içermemektedir. Bu sonuçlar Şekil 6.2'de verilen organik maddenin bir ölçüsü olan TOK ve KOİ parametreleri ile de doğrulanmıştır. Bununla birlikte beklendiği gibi, pH değeri 4 olduğunda distilat akımında amonyak bulunmamaktadır. Bu sebeple pilot ölçekli MVR için optimum pH değeri 4.0 olarak belirlenmiştir.



Şekil 6.2: pH değerinin distilat KOİ, TOK ve amonyak konsantrasyonu üzerindeki etkisi (Ciftcioglu-Gozuacik vd., 2023a).

Bilgimiz dahilinde, literatürde atıksulardan MVR ile UYA geri kazanımı bulunmamakla birlikte, fermantasyon, mikrofiltrasyon ve geleneksel elektrodializ entegre prosesi ile UYA geri kazanımı üzerine yapılan bir çalışmada %92 UYA geri kazanımı bildirilmiştir (Tao ve diğerleri, 2016). Başka bir çalışmada, bir biyoreaktörün çıkışında bir politetrafloroetilen (PTFE) membrana entegre edilen elektrodializ işlemi ile fermente akımdan %98 UYA geri kazanımı bildirilmiş olup (Chalmers Brown vd., 2020), sonuçlar bu çalışmada elde edilen UYA geri kazanımları ile uyumlu bulunmuştur.

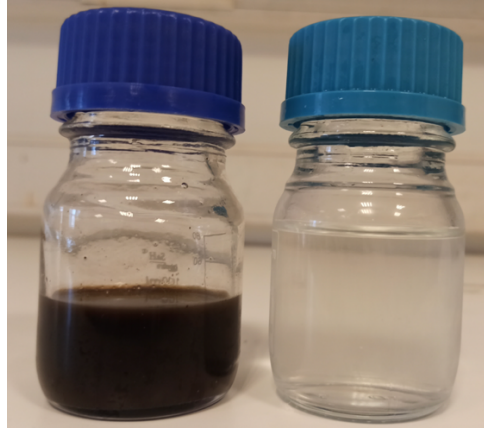
Distilasyonda ağır metal beklenmemesine rağmen, su damlacıklarıyla taşınması ihtimaline karşı distilat akımında ağır metal analizi gerçekleştirilmiş olup, **Tablo 6.1**'den anlaşılabileceği gibi ağır metallerin konsantre akımda kaldığı görülmüştür.

Tablo 6.1: Sızıntı suyu ve distilat akımı ağır metal içeriği (Ciftcioglu-Gozuacik vd., 2023a).

Ağır metal	Atıksu	Distilat (pH 4.0)	Distilat (pH 9.0)
Cd (mg/L)	1.90	n.d.	n.d.
Al (mg/L)	8.40	0.02	0.01
Zn (mg/L)	1.60	0.02	0.01
Ni (mg/L)	3.90	n.d.	n.d.
Cu (mg/L)	0.60	n.d.	n.d.
Cr (mg/L)	2.90	0.01	0.03
Pb (mg/L)	0.50	0.02	0.02

6.1.2 Pilot Ölçekli MVR ile Ön Arıtma Performansının ve UYA Geri Kazanımının Değerlendirilmesi

Lab-ölçekli ön çalışmalarda elde edilen optimum işletme koşullarında pH değeri 4.0, 100 °C sıcaklık ve atmosfer basıncı altında gerçekleştirilen pilot ölçekli MVR çalışmaları, ortalama 9,1 kWhm⁻³ elektrik tüketimi ile 530 Lh⁻¹ distilat akışı ve 20 Lh⁻¹ konsantre akışı ile ortalama 550 Lh⁻¹ besleme akış kapasitesi ile gerçekleştirilmiştir. Sızıntı suyunun ön arıtımı için MVR teknolojisinin etkinliği uçucu maddelerin pKa değerlerine göre doğal bir seçici özellik göstermesidir. Buna ek olarak, ağır metaller gibi uçucu olmayan tüm fraksiyonların konsantre akışta tutulması, UYA'ların saf olarak geri kazanılmasına katkıda bulunmuştur. Bu durum ön arıtma çıkış suyunun biyolojik arıtımında biyokütle çoğalmasını sınırlayan toksik bileşenlerin yokluğuna katkıda bulunmaktadır (H. Luo vd., 2020). **Şekil 6.3**'de ham sızıntı suyu ve pilot ölçekli MVR ile ön arıtımı gerçekleşmiş distilat akımına ait fotoğraflar verilmiş, **Tablo 6.2**'de ise pilot ölçekli MVR ile farklı setlerde elde edilen distilat akımları karakterizasyonları verilmiştir.



Şekil 6.3: Ham sızıntı suyu ve bu atıksuyun ön arıtımından elde edilen distilat akımı.

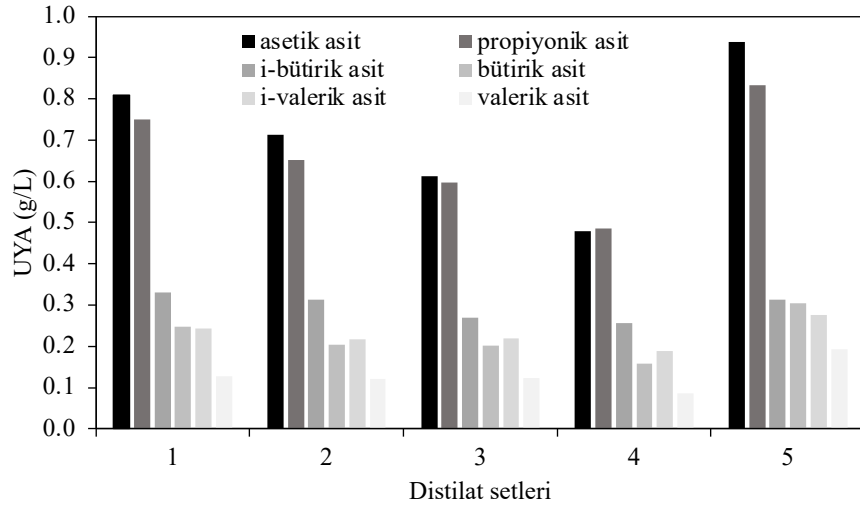
Asetik asit, propiyonik asit, izo-bütirik asit, bütirik asit, izo-valerik asit ve valerik asitten oluşan ham sızıntı 3,37 gL⁻¹ toplam UYA içermekle birlikte, beklendiği gibi giriş atıksu pH değeri 5,14 olduğunda distilat akımında ölçülen UYA 1,66 gL⁻¹ iken, pH değeri 4,45 olduğunda 2,86 gL⁻¹'e yükselmektedir. Lab-ölçekli evaporasyon çalışmalarında elde edilen optimum pH değeri 4 iken, pilot ölçekli çalışmalarda pH ayarlamasının yapılabileceği bir havuz bulunmaması nedeniyle pH değeri 4.45 ile 5.15 arasında değişen aralıkta çalışılabilmektedir. Ham sızıntı suyunda ölçülen 3,37 gL⁻¹ UYA

dikkate alındığında, lab-ölçekli evaporasyon çalışmalarında elde edilen %90 UYA geri kazanımının altında bir kazanım ile pH değeri 4,45 (set 5) iken %85 UYA geri kazanımı elde edilmiştir. Lab- ölçekli çalışmalarda elde edilen geri kazanım veriminin daha yüksek olmasının sebebi, pilot-ölçekli MVR'ın giriş akımında pH ayarlamasının ani olarak ölçülen pH sonucuna göre el ile yapılmış olmasıdır. **Tablo 6.2**'de görülebileceği gibi distilat akımına geçen UYA konsantrasyonları pH değişimlerine karşı oldukça hassastır. Farklı zamanlarda elde edilen distilat akımlarının uçucu yağ asit kompozisyonu **Şekil 6.4**'de verilmiştir.

Tablo 6.2: Ham sızıntı suyu ve ön arıtım çıkış sularının karakterizasyonu.

	pH	İletkenlik (ms/cm)	TOK (mg/L)	KOİ (mg/L)	UYA (g/L)	NH ₄ -N (mg/L)	TP (mg/L)
Atıksu	7,40	27,20	3843	10860	3,37	2560,0	24,70
Distilat 1	4,50	1,41	1520	5379	2,51	240,80	0.00
Distilat 2	4,69	1,41	1386	4151	2,22	241,30	0.00
Distilat 3	4,83	1,46	1297	3801	2,02	247,70	0.00
Distilat 4	5,14	1,62	1072	3253	1,66	290,60	0.00
Distilat 5	4,45	1,32	1705	5900	2,86	223,80	0.00

En yüksek UYA geri kazanımı gerçekleştirilen set 5 dikkate alındığında, giriş atıksuyunda bulunan 3,37 gL⁻¹ toplam UYA'nın 2,86 gL⁻¹'i distilat akımına alınmış, %85 oranında bir geri kazanım ile MVR, işletme kolaylığı ve enerji verimliliği nedeniyle büyük ölçekte uygulanabilirlik açısından oldukça umut verici bulunmuştur.



Şekil 6.4: Pilot ölçekli MVR distilat akımlarının uçucu yağ asit dağılımı.

Literatürde MVR'nin sızıntı suyu arıtımı için kullanıldığı az sayıdaki çalışmadan biri olan koagülasyon ön arıtımına entegre MVR ile sızıntı suyu arıtımı çalışmasında, toplam azot ve fosfor giderimlerinin %81,0 olduğu rapor edilmiştir (Ye vd., 2017). Sızıntı suyunun evaporasyonu takiben ters osmoz içeren hibrit prosesle arıtıldığı bir başka çalışmada, KOİ ve amonyum tuzu konsantrasyonlarının giderimi sırasıyla %99,9 ve %83,0 olarak rapor edilmiştir (Bouchareb ve ark., 2022). Amonyak giderimi açısından, mevcut çalışma %91,3 gibi yüksek bir giderim verimi ile sonuçlanmıştır. Ancak, tüm UYA'nın distilatta olması beklendiğinden, bu çalışmayı KOİ giderimi açısından literatürle karşılaştırmak doğru bir yaklaşım olarak kabul edilemez. Geri kazanılan UYA'ların (asetik asit, bütirik asit, propiyonik asit ve valerik asit) teorik KOİ'si (TeKOİ) 4344 mgL^{-1} olarak hesaplanmıştır. Bu, distilat akışında ölçülen KOİ'nin %74'üne karşılık gelmektedir. Kalan KOİ'nin organik madde bileşimini anlamak için gaz kromatografisi analizi gerçekleştirilmiştir. Teorik ve deneysel arasındaki farkın, n-hekzadekanoik asit, oleik asit, oktadekanoik asit, 9,12-oktadekadienoik asit gibi yağ asitlerinden kaynaklandığı anlaşılmaktadır.

Pilot ölçekli MVR ile üretilen distilat akımı karakterizasyonu incelendiğinde PHA üretimi için bu atıksuyun uygun olduğu açıkça görülmektedir. Bunun sebeplerinden biri, 2560 mg/L olan ham sızıntı suyu amonyak konsantrasyonunun yalnızca yaklaşık %9,7'sinin distilat akımına geçmesidir. Bir diğer sebep ise distilat akımında fosfor bulunmamasıdır. Bilindiği üzere, organik maddenin tüketilmesinde çoğalma mekanizmasının depolama mekanizmasına yönlendirilmesi nütrient kısıtı ile doğrudan

ilişkilidir. Bununla birlikte distilat akımına taşınan amonyak azotu konsantrasyonu çoğalma fazında tüketilirse, depolama fazında bir kısıt sağlayabileceği öngörülmüş ve aşağıda verilecek olan izlemelerde bu kısıtın sağlanıp sağlanmadığı incelenmiştir.

6.2 PHA Üretimi ile Eş Zamanlı Sızıntı Suyu Biyolojik Arıtımı

6.2.1 Sızıntı Suyunun *C. Necator* Çoğalması ve PHA Depolaması Üzerindeki Etkisinin Belirlenmesi

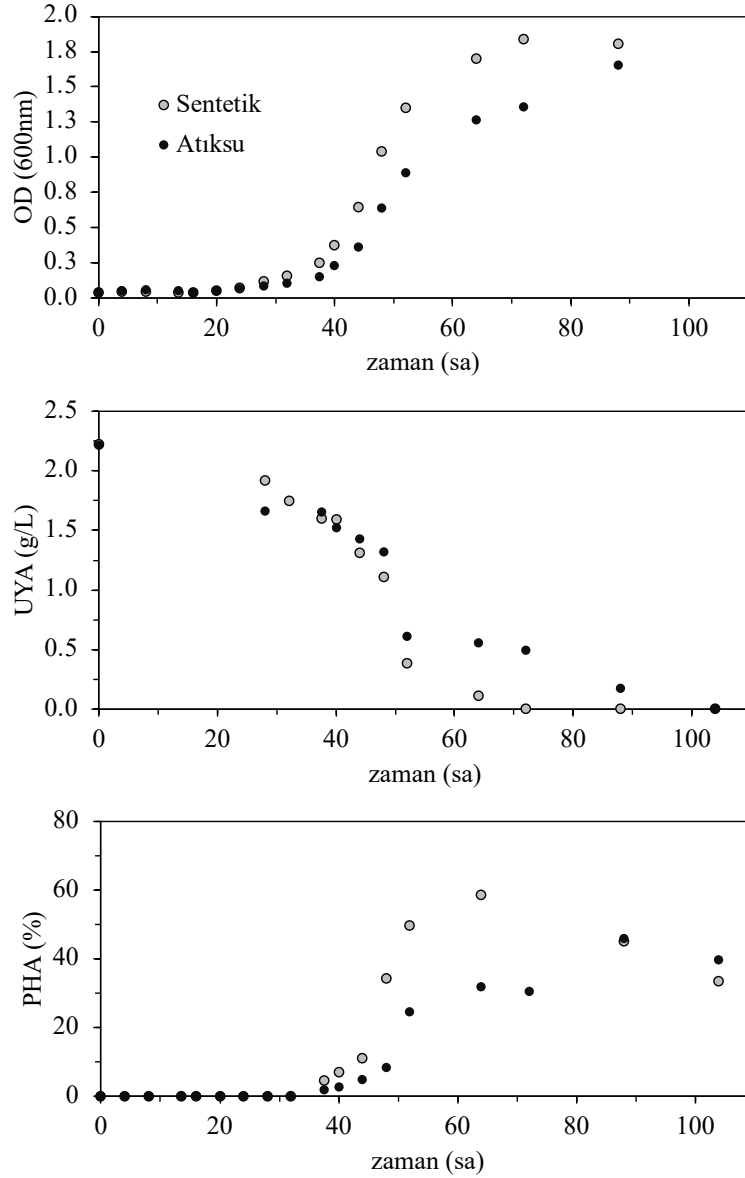
Katı atık depolama sahasında oluşan sızıntı sularının ön arıtımı ile UYA'ların toplandığı distilat akımının esas olarak *C. necator* çoğalması üzerinde olumsuz bir etkisinin olup olmadığının belirlenmesi amacıyla **Tablo 6.3**'de UYA konsantrasyonu verilen atıksuya benzer olarak sentetik UYA çözeltisi hazırlanmış ve iki paralel reaktör kurularak 100 saat süre ile izlenmiştir.

Tablo 6.3: *C. necator* depolama davranışının izlenmesi için kullanılan sentetik ve gerçek atıksu kompozisyonu.

UYA	Atıksu	Sentetik
Asetik asit (g ^L ⁻¹)	0,71	0,69
Propiyonik asit (g ^L ⁻¹)	0,65	0,61
i-bütirik asit (g ^L ⁻¹)	0,31	0,00
Bütirik asit (g ^L ⁻¹)	0,20	0,50
i-valerik asit (g ^L ⁻¹)	0,22	0,00
Valerik asit (g ^L ⁻¹)	0,12	0,40
Toplam UYA (g ^L ⁻¹)	2,21	2,20

Şekil 6.5'de sentetik ve gerçek atıksuyun UYA tüketimi, çoğalma ve PHBV depolaması üzerine etkisi verilmiştir. *C. necator* sentetik atıksuda daha erken çoğalma eğilimi göstermesine karşılık 88. saatin sonunda gerçek atıksuda da neredeyse aynı kütleye ulaşmıştır. Bu sebeple, sentetik ve gerçek atıksuyun *C. necator* çoğalması üzerinde benzer etkiye sahip olduğu söylenebilmektedir. Bununla birlikte *C. necator* ile sentetik atıksu ve gerçek atıksuda sırasıyla maksimum %60 ve %46 (mg PHBV/mg biyokütle) oranında PHBV depolanmıştır. PHBV depolarındaki bu farklılığın gerçek atıksuda bulunan 0,31 g^L⁻¹ i-bütirik ve 0,22 g^L⁻¹ i-valerik asitten kaynaklanabileceği sonucuna varılmıştır. Bilindiği gibi bütirik asit, karbon iskeletinin PHB'nin öncüsü olan 3-hidroksibutirata benzemesi nedeniyle diğer UYA'lara kıyasla daha az

metabolik aşamaya ihtiyaç duymakta, bu da onu PHB sentezi için etkili bir karbon kaynağı yapmaktadır (Al Battashi vd., 2021).



Şekil 6.5: Bakteri çoğalması, UYA tüketimi ve PHBV depolaması üzerinde sentetik ve gerçek atıksuyun etkisi.

Tablo 6.3'de görüldüğü gibi gerçek atıksuda bulunan i-bütirik ve i-valerik asit içeriği, sentetik atıksuda bütirik ve valerik asit ile karşılanmıştır. Bütirik asit, sentetik atıksu ile yapılan kesikli deneyde 52. saatte tükenirken, gerçek atıksu ile yapılan kesikli deneyde 48. saatte tamamen tüketilmiştir. Benzer olarak valerik asit, sentetik atıksuda 52. saatte tüketilirken, gerçek atıksuda 64. saatin sonunda tüketilmiştir. Ancak gerçek

atıksuda 52 saat sonra, i-valerik asit henüz tüketilmemişken, i- bütirik asitin sadece % 30'u tüketilmiştir. Benzer olarak, bu çalışmada sentetik çözelti ile gerçekleştirilen kesikli deneyde 72 saatin sonunda ortamdaki UYA tamamen tüketilmişken, gerçek atıksu durumunda 72 saatin sonunda ortamda 0.10 gL^{-1} i-bütirik asit, 0.18 gL^{-1} i-valerik, ve 0.18 gL^{-1} propiyonik asit bulunmaktadır. Aktif çamur ile PHB depolaması üzerine gerçekleştirilen bir çalışmada, bütirik asitin UYA kullanımına katkısı %27 iken, i-bütirik asit katkısının % 6,5 ile sınırlı kaldığını vurgulamaktadır (Muhorakeye vd., 2022). Bu çalışmada sentetik ve gerçek atıksuda elde edilen UYA tüketimindeki bu farklılık i- bütirik ve i-valerik asitten kaynaklanabileceği gibi atıksuda inhibe edici bir organik fraksiyon varlığından da kaynaklanabilmektedir. Ancak 104. saat itibarıyla gerçek atıksuda bulunan tüm UYA tüketilmiş, nütrient veya oksijen gibi hiçbir sınırlayıcı etki olmadan %46 PHBV depolaması gerçekleştirilmiştir. Bu da sızıntı sularının ön arıtımı ile PHA depolaması için etkili bir kaynak olarak kullanılabileceğine işaret etmektedir.

6.2.2 UYA Konsantrasyonlarının Biyopolimer Üretimi ve Bileşimi Üzerindeki Etkisi

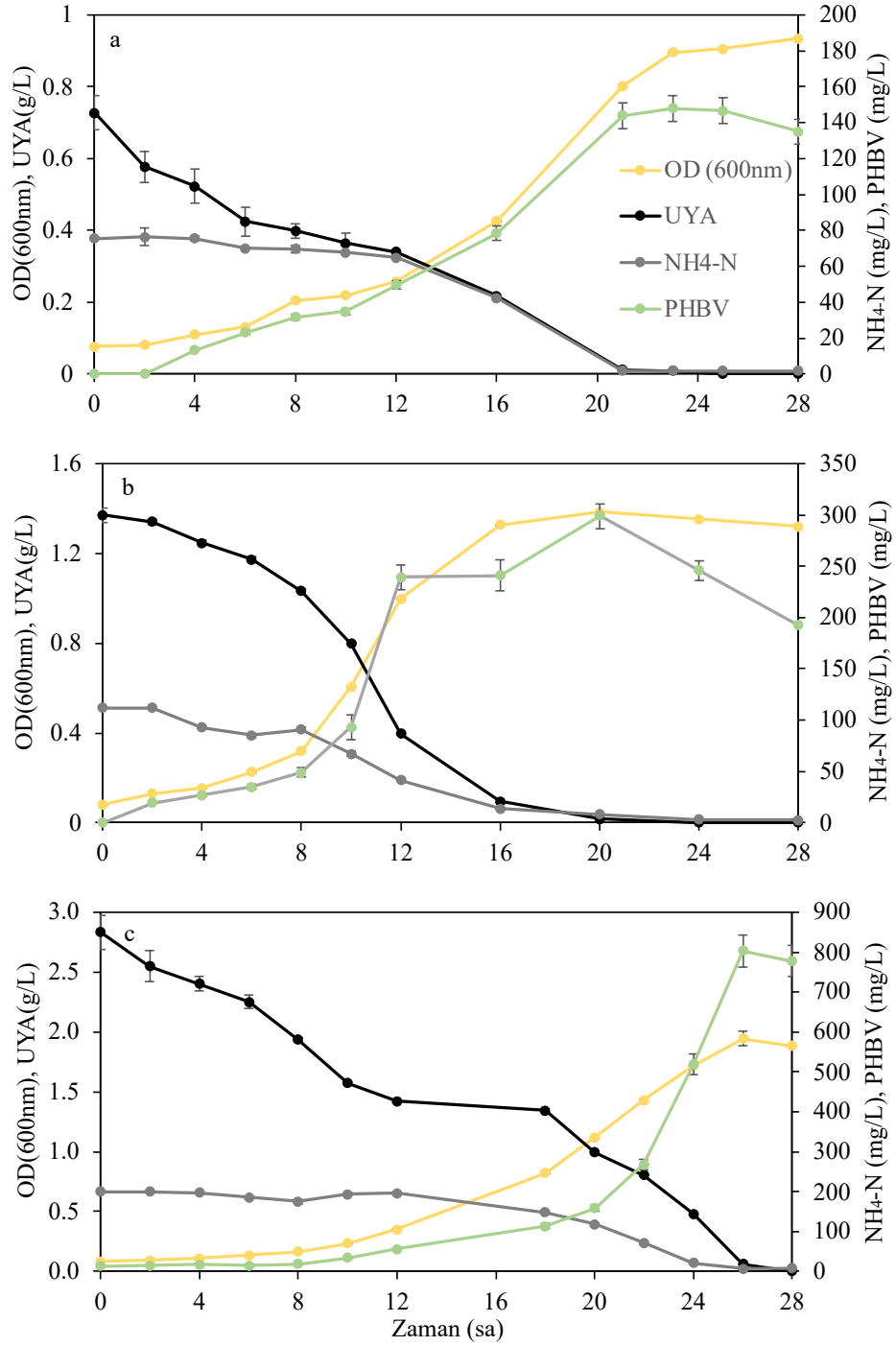
Atıksuyun ihtiva ettiği organik madde konsantrasyonu hücre çoğalmasını doğrudan etkileyebileceği gibi PHA verimini de etkilemekte olup (Venkateswar Reddy vd., 2016), PHA depolamasını maksimize etmek için en uygun UYA konsantrasyonunun belirlenmesi gerekmektedir. Al Battashi vd., (2021) yaptıkları bir çalışmada 5 ve 10 gL^{-1} UYA içeren sentetik atıksuyun *C. necator* tarafından kullanılmasıyla sırasıyla %19,1 ve %60,7 oranında PHA depolaması bildirirken, 20 gL^{-1} 'e çıkarılan UYA konsantrasyonunun bakteri çoğalmasını inhibe ettiği ve çoğalmanın gerçekleşmediğini vurgulamıştır. Bu kapsamda pilot-ölçekli MVR ile elde edilen distilat akımının doğrudan veya seyreltilmesiyle elde edilen atıksu kullanılarak UYA konsantrasyonunun etkisini incelemek ve çoğalma ile biyopolimer depolaması için optimum UYA konsantrasyonunu belirlemek üzere bir dizi deney gerçekleştirilmiş, deney koşulları **Tablo 6.4**'de verilmiştir.

Tablo 6.4: UYA konsantrasyonunun çoğalma ve PHA üzerindeki etkisinin belirlenmesi için gerçekleştirilen deney koşulları.

Set	UYA (g/L)	C:N:P	pH	O ₂ (%)	T (°C)
a	0,7	100:14:14	7	20	30
b	1,4	100:14:14	7	20	30
c	2,8	100:14:14	7	20	30

C. necator'un çoğalma eğilimi farklı konsantrasyonlarda UYA içeren ön arıtılmış sızıntı suyu (0,7, 1,4 ve 2,8 gL⁻¹ UYA) ve sabit C/N/P (100:14:14) oranı ile değerlendirilmiştir. Ön arıtılmış atıksu C/N oranı 100:14 olup, fosfor içermemektedir. Bu nedenle, KH₂PO₄ ve K₂HPO₄ ile fosfor ilavesi harici olarak gerçekleştirilmiştir. Çoğalma eğrisi, UYA tüketimi, azot giderimi ve PHBV biyosentezi eğilimleri **Şekil 6.6'**da gösterilmiştir. *C. necator* asetik asit, bütirik asit ve propiyonik asit gibi UYA'ları tek başına karbon kaynağı olarak kullanabilmesine rağmen, ortamda yüksek konsantrasyonlarda UYA bulunması halinde metabolit üretiminin bozulması nedeniyle hücre çoğalmasını engelleyebilmektedir (J. Wang vd., 2010). Farklı UYA konsantrasyonları ile gerçekleştirilen tüm deneylerde sızıntı suyundaki UYA, fermantasyon süresinin sonunda tamamen tüketilmiştir. Başlangıçtaki 2,8 gL⁻¹ toplam UYA konsantrasyonunda (Şekil 6.6c), 0,7 gL⁻¹ ve 1,4 gL⁻¹ UYA konsantrasyonuna kıyasla 6 saatlik bir gecikmeyle 26 saatte tüketilebilmiştir. Mikrobiyal çoğalma oranları (μ) 1,4 gL⁻¹ ve 2,8 gL⁻¹ UYA içeren atıksu için sırasıyla 0,16 h⁻¹ ve 0,13 h⁻¹ olmuştur. Daha yüksek UYA konsantrasyonunda daha düşük çoğalma oranı, başlangıç UYA konsantrasyonu yüksek olduğunda sitoplazmada biriken ayrışmamış serbest asitlerle açıklanabilir. Mevcut çalışmada elde edilen mikrobiyal çoğalma oranları, karbon kaynağı olarak melas kullanan *C. necator* için elde edilen 0,18 h⁻¹ (Dalsasso vd., 2019) ve karbon kaynağı olarak UYA kullanan *C. necator*, *B. cepacia*, *B. megaterium* için sırasıyla elde edilen 0,26, 0,30, 1,01 h⁻¹ (Khatami vd., 2022) ile karşılaştırılabilir niceliktedir. 0,7, 1,4 ve 2,8 gL⁻¹ UYA için sırasıyla substrat başına üretilen kuru hücre oranları 0,41, 0,48 ve 0,34 g C_{hücre}/g C_{UYA} olarak elde edilirken, PHBV verimleri sırasıyla 0,13, 0,21 ve 0,26 g C_{PHBV}/g C_{UYA} olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, yüksek başlangıç UYA konsantrasyonu çoğalma üzerinde sınırlayıcı bir etkiye sahip olduğundan, çoğalma mekanizmasının depolama mekanizmasına doğru yönlendirildiğini göstermektedir. 2,8 gL⁻¹ UYA çoğalma üzerinde kısıtlayıcı bir etkiye

sahip olsa da PHA üretimini desteklemiş ve %38 PHBV verimi (g PHBV/g kuru hücre) ile 0,03 gL⁻¹h⁻¹ genel verimlilik elde edilmiştir.

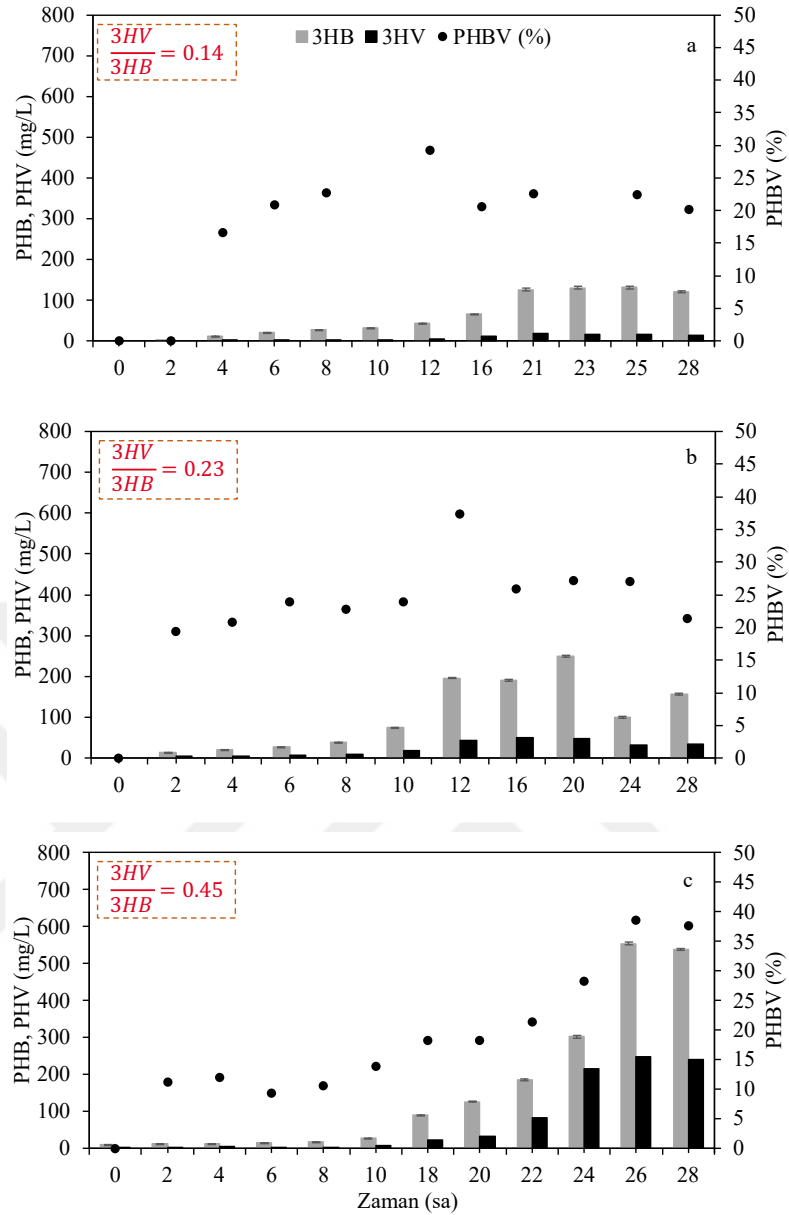


Şekil 6.6: Toplam UYA (a) 0.7 gL⁻¹, (b) 1.4 gL⁻¹, (c) 2.8 gL⁻¹ için çeşitli ön arıtılmış sızıntı suyu konsantrasyonlarının bakteri çoğalması, PHBV üretimi, UYA tüketimi ve azot giderimi üzerindeki etkisi (Ciftcioglu-Gozuacik vd., 2023b).

Bununla birlikte, PHBV biyopolimerinin bileşimi de, 0,7 gL⁻¹'den 2,8 gL⁻¹'e kadar artan UYA konsantrasyonu ile kademeli olarak değişmiştir. PHB kristal bir biyopolimer olarak bilinir, kırılabilirliği ve sertliği yüksektir, bu da endüstriyel uygulamalarını sınırlamaktadır (Aramvash vd., 2016). PHBV ko-polimerlerinin, PHB polimerlerine kıyasla darbe direnci ve tokluk gibi gelişmiş fiziksel özelliklere sahip olduğu iyi bilinmektedir (Melendez-Rodriguez vd., 2021; Suhazsini vd., 2020). PHBV'nin 3-hidroksi valerat (3HV) içeriğinin kademeli olarak artırılması biyopolimer esnekliğini önemli ölçüde artırırken, 3HV içeriğinin azaltılması kırılabilirliğin artmasına neden olur (Hathi vd., 2022).

0,7, 1,4 ve 2,8 gL⁻¹ UYA içeren atıksu ile PHBV biyopolimerinin 3HB ve 3HV bileşimleri **Şekil 6.7**'de verilmiştir. 3HV/3HB oranı 0,7, 1,4 ve 2,8 gL⁻¹ UYA içeren atıksudan üretilen PHBV biyopolimeri için sırasıyla 0,14, 0,23 ve 0,45'tir. Bu sonuçlar, kesikli deneyin sonuna doğru ortamda propiyonik ve valerik asidin baskın olmasıyla açıklanabilir. Çünkü propiyonik ve valerik asidin varlığı 3-hidroksivaleratın depolanmasına katkıda bulunmaktadır (Huschner vd., 2015). Bu sonuçlar daha önce bildirilen sonuçlarla karşılaştırılabilir niteliktedir (Aramvash vd., 2016; Hathi vd., 2022).

Katı atık depolama alanında üretilen sızıntı sularının pilot ölçekli MVR ile ön arıtımından (Bölüm 6.1.2) elde edilen distilat ortalama olarak 2,86 gL⁻¹ UYA ve 224 mgL⁻¹ NH₄⁺-N içermektedir. Bu atıksu ile beslenen *C. necator* ile PHA depolaması ile eş zamanlı biyolojik arıtım verimliliği irdelenmiş olup, biyolojik olarak arıtılmış çıkış akımı UYA içermiyorken, 7,75 mgL⁻¹ NH₄⁺-N içeriyordu. Böylece, ön arıtılmış sızıntı suyunun biyolojik arıtımı ile %100 UYA giderimi sağlanırken ve %96,6 azot giderimi elde edilmiştir. Bu sebeple, bu çalışmada sızıntı suları için önerilen proses ile PHA biyosentezi ile eş zamanlı olarak etkin şekilde arıtımın gerçekleştirildiği söylenebilmektedir.



Şekil 6.7: Toplam UYA (a) 0,7 gL⁻¹, (b) 1,4 gL⁻¹, (c) 2,8 gL⁻¹ konsantrasyonlarının PHBV bileşimi üzerindeki etkisi (Ciftcioglu-Gozuacik vd., 2023b).

6.2.3 Besleme Stratejisi ve C/N/P Oranının Optimizasyonu

C/N/P oranının biyopolimer üretimini önemli ölçüde etkilediği ve nütrient kısıtlamasının PHA depolama mekanizmasını teşvik ettiği (de Mello vd., 2023; Oliveira-Filho vd., 2020), N ve P sınırlaması biyokütlenin enzimatik aktivitesini kısıtladığı için çoğalmanın kısıtlandığı (Montiel-Jarillo vd., 2017) bilinmektedir. Bununla birlikte, biyopolimer verimliliği artan biyokütle konsantrasyonu ile artmaktadır (Ghosh vd., 2019; Rao vd., 2019). Başka bir deyişle, besin kısıtlaması her koşulda biyopolimer depolanmasını artırmamaktadır. Amini vd., (2020) yaptıkları

çalışmada, C/N/P oranı 100/2/1 olduğunda PHB depolanmasının %54 olduğunu, C/N/P oranı 100/2/15 olduğunda ise PHB depolanmasının %92'ye yükseldiğini göstermiştir. Erişilebilir fosfor konsantrasyonunun artmasıyla PHB verimindeki artış, biyokütle dönüşüm verimliliğinin ($Y_{x/s}$) sırasıyla 100/2/1 ve 100/2/15 için 0,22'den 0,45'e yükselmesiyle açıklanabilir (Amini vd., 2020).

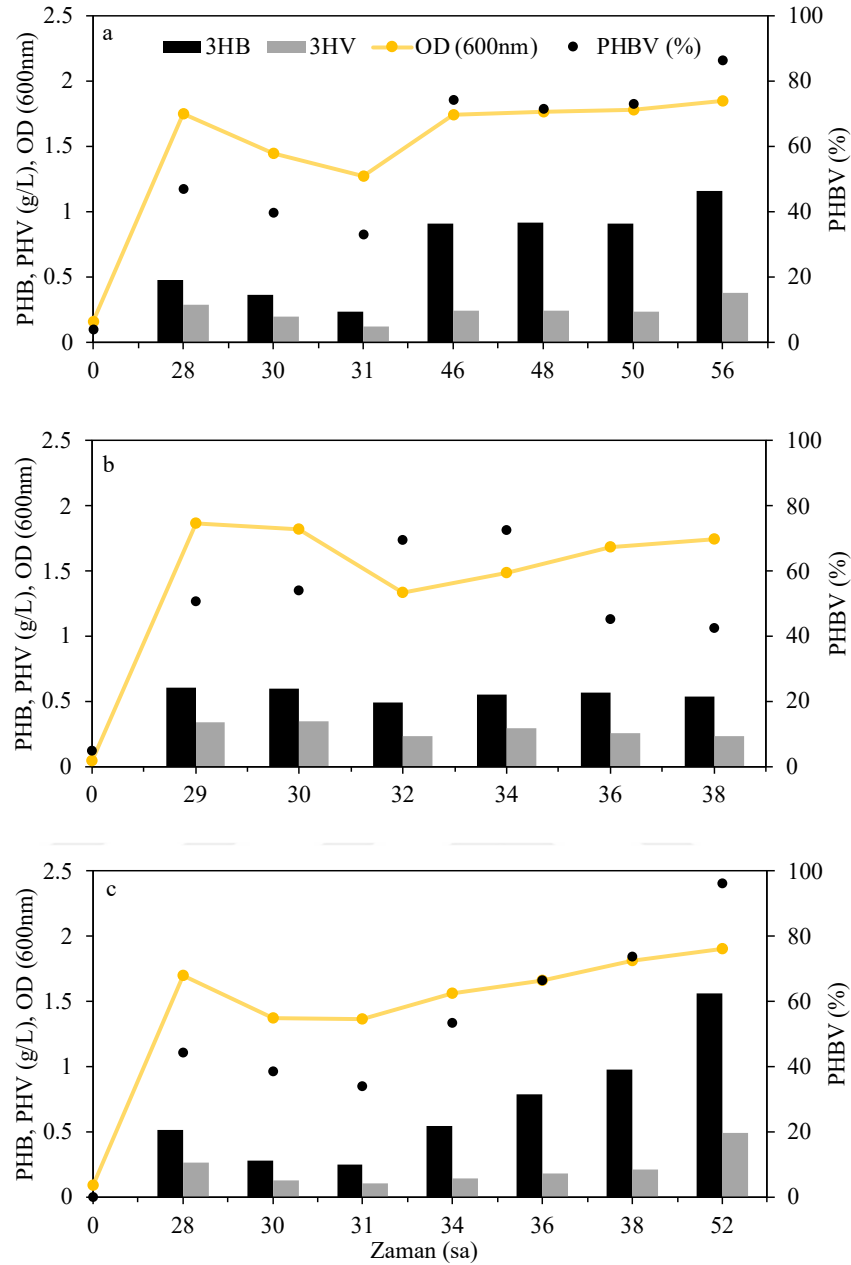
Bu kapsamda, biyopolimer depolama verimlerinin artırılması için nütrient kısıtı, 1. aşamada çoğalmanın desteklendiği, 2. aşamada besin kısıtlaması ile biyopolimer depolamasının desteklendiği 2 aşamalı besleme gerçekleştirilerek sağlanmıştır. Bölüm 6.6.2'de elde edilen optimum UYA konsantrasyonu ($2,8 \text{ gL}^{-1}$) ve C/N/P (100/14/14) oranı 1. aşamada sabit tutulmuştur. 2. aşama için azot, fosfor ve her ikisinin de kısıtlamasının etkisini belirlemek üzere C/N/P oranları 100/7/0, 100/0/7 ve 100/0/0 olarak ayarlanmıştır. İki aşamalı besleme stratejisinin çoğalma ve PHA depolaması üzerindeki etkisinin belirlenmesi için gerçekleştirilen deney koşulları **Tablo 6.5'**de verilmiştir. Puls besleme 30. saatin sonunda UYA konsantrasyonu $2,8 \text{ gL}^{-1}$ olan atıksu ile gerçekleştirilmiştir. Çoğalma eğrisi, PHBV konsantrasyonları ve PHBV verimi **Şekil 6.8'**de verilmiştir. Sonuçlar, azot ve fosfor sınırlandırılmasının PHA verimini artırdığını göstermektedir. PHBV verimi 100/0/7, 100/7/0 ve 100/0/0 C/N/P oranlarında sırasıyla %86, %72 ve %96 olmuştur. Bu değerler tek aşamalı beslemede (100/14/14) elde edilen %38'in oldukça üzerindedir.

Tablo 6.5: İki aşamalı besleme stratejisinin çoğalma ve PHA üzerindeki etkisinin belirlenmesi için gerçekleştirilen deney koşulları.

Set	Besleme	UYA (g/L)	C:N:P	pH	O ₂ (%)	T (°C)
a	1. besleme	2,8	100:14:14	7	20	30
	2. besleme	2,8	100:0:7	7	20	30
b	1. besleme	2,8	100:14:14	7	20	30
	2. besleme	2,8	100:7:0	7	20	30
c	1. besleme	2,8	100:14:14	7	20	30
	2. besleme	2,8	100:0:0	7	20	30

P sınırlaması koşulu altında (Şekil 6.8b), 30. saatin sonunda tüm UYA tüketilmiştir. PHBV üzerinden çoğalma devam etmesine rağmen, aktif biyokütle konsantrasyonu PHBV konsantrasyonuna benzer şekilde azalmıştır. PHBV verimi (g PHBV/g kuru hücre) 34. saatte maksimuma ulaşmış gibi görünse de, bu açıkça PHBV konsantrasyonundaki artıştan değil, aktif biyokütle konsantrasyonundaki azalmadan

kaynaklanmaktadır. 2.aşamada eklenen UYA ile PHBV depolama mekanizması azot varlığı altında çoğalmayı desteklemiş ve deney sonlandırılmıştır. Benzer şekilde, azot kısıtlı koşullar altında (Şekil 6.8a), aktif biyokütle konsantrasyonu 30 saatte ortamdaki UYA'nın tamamen tüketilmesine bağlı olarak azalmıştır. PHBV üzerinden büyüyen biyokütle nedeniyle PHBV konsantrasyonunda da bir azalma meydana gelmiştir. 2. aşamada N sınırlı besleme gerçekleştirildikten sonra, P sınırlamasının aksine, biyokütle artışıyla birlikte önemli miktarda PHBV depolanması gerçekleşmiş ve PHBV verimi %86'ya ulaşmıştır. Azot sınırlaması, bu çalışmada fosfor sınırlamasına kıyasla daha yüksek PHBV verimi ile sonuçlanmıştır. Bu sonuçlar, P sınırlamasıyla elde edilen %42'ye kıyasla N sınırlaması altında daha yüksek bir PHA içeriği (%51) bildiren önceki bir çalışmayı doğrular niteliktedir (Montiel-Jarillo vd., 2017).



Şekil 6.8: C/N/P oranının (a) 100/0/7, (b) 100/7/0, (c) 100/0/0 PHBV bileşimi ve PHBV verimi üzerindeki etkisi (Ciftcioglu-Gozuacik vd., 2023b).

Hem azot hem de fosforun sınırlı olduğu koşullar altında (Şekil 6.8c), PHBV konsantrasyonu 2059 mgL^{-1} konsantrasyonuna ulaşmıştır. Biyokütle ağırlığını artırıyor gibi görünse de, PHBV depolanması artan ağırlığın tamamından sorumluydu. Azot ve fosforun birlikte kısıtlanmasıyla $0,77 \text{ g C}_{\text{PHBV}} / \text{g C}_{\text{UYA}}$ PHBV verimi, $0,04 \text{ gL}^{-1} \text{ h}^{-1}$ genel üretkenlik ve %96 PHBV depolaması ($\text{g PHBV} / \text{g kuru hücre}$) gerçekleşmiştir. Bu araştırmada elde edilen %96 PHBV verimi, maltoz (%92) (Amini vd., 2020)), şeker kamışı (%56) (Dalsasso vd., 2019), glikoz (%89) (Grousseau vd.,

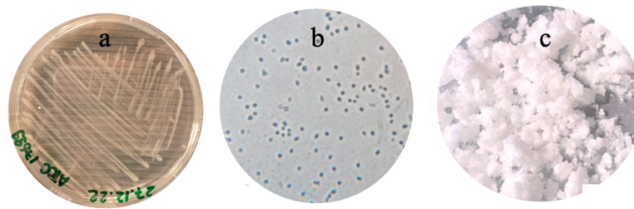
2013), gıda atığı (%87) (Hafuka vd., 2011), UYA (%55) (Khatami vd., 2022) gibi çeşitli karbon kaynaklarını kullanan *C. necator* için önceki çalışmalarda elde edilen en yüksek değerlerden birisidir.

6.2.4 PHA'nın Kimyasal, Mekanik Özellikleri ve Endüstri Açısından Değerlendirilmesi

Katı atık depo alanı sızıntı sularının pilot ölçekli MVR ile ön arıtımından elde edilen distilatın içerdiği UYA'ların karbon kaynağı olarak kullanılması ile *C. necator* tarafından sentezlenen PHBV'nin hücreden ekstraksiyonu için sıcaklık, temas süresi gibi farklı işletme koşullarında kloroform ile bir dizi deney gerçekleştirilmiş olup, elde edilen ekstraksiyon verimleri **Tablo 6.6**'da verilmiştir. Çoğalma ortamında ve ışık mikroskobu ile elde edilen *C. necator*'e ait ve ekstraksiyondan sonra elde edilen PHBV'e ait görüntüler **Şekil 6.9**'da verilmiştir.

Tablo 6.6: Kloroform ile kuru hücreden farklı koşullarda PHA ekstraksiyonu ve ekstraksiyon verimleri.

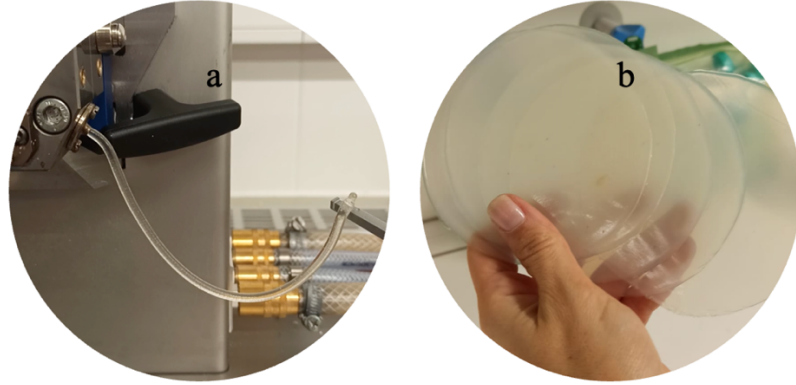
Süre (dakika)	Sıcaklık (°C)	Verim (%)
90	90	68,0
90	80	61,5
90	70	61,0
60	90	60,4
30	90	57,4



Şekil 6.9: *C. necator* ve biyopolimerine ait görüntüler (a) çoğalma ortamında, (b) ışık mikroskobu altında, (c) ekstrakte edilen PHBV.

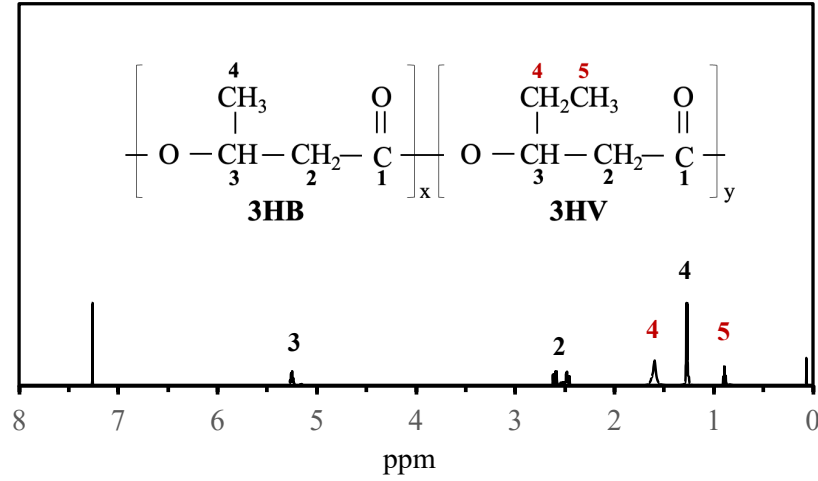
C. necator'den ekstrakte edilen PHBV biyopolimerinin fizikokimyasal ve termal özelliklerinin belirlenmesi ve NodaxTM'den temin edilen ticari PHA (11,9 HH, %w) biyopolimeri ile karşılaştırılabilmesi için her iki numune de ekstrüde edilmiştir. Ekstrüde edilen biyopolimerlerin mekanik özellikleri belirlemek için enjeksiyon

kalıplama ile köpek kemiği numuneleri üretilmiştir. Biyobozunurluk özelliklerini belirlemek için ekstrüde edilen biyopolimerden sıcak pres ile film numuneleri üretilmiştir. Ekstrüder ürününe ve biyofilmlere ait görüntüler **Şekil 6.10**'da verilmiştir.



Şekil 6.10: PHBV biyopolimerinin ekstrüder ürünü ve PHBV film.

Ekstrakte edilen PHBV kimyasal yapısı ^1H -NMR ile analiz edilmiş ve spektrum **Şekil 6.11**'de verilmiştir. ^1H -NMR spektral verileri, PHB ve PHV'nin metin (3)-CH ve metilen (2)-CH₂ protonları ve 3HB biriminden gelen metil rezonans pikleri (4 numaralı sinyal) daha önce literatürde bildirilenlerle aynı bulunmuştur (El-malek vd., 2020; Kanavaki vd., 2021). 3HV biriminden gelen metil rezonans pikleri (5 numaralı sinyal) *C. necator*'den ekstrakte edilen PHBV için 0.90 ppm'dir. Böylece, ^1H NMR spektrumları ekstrakte edilen biyopolimerin kimyasal yapısını PHBV olarak doğrulamıştır. PHBV için elde edilen spektrumda 7.26 ppm'deki sinyal CHCl₃'ten kaynaklanmaktadır. Çünkü spektrumlar %1,5 (w/v) PHA/kloroform-d çözeltisi içinde kaydedilmiştir.



Şekil 6.11: PHBV ^1H -NMR spektrumu (Ciftcioglu-Gozuacik, vd., 2024).

Bu çalışmada üretilen PHBV ve ticari PHA'nın yoğunluk ve moleküler ağırlıkları **Tablo 6.7'**de verilmiştir. Saf kültürden elde edilen biyopolimerler hakkındaki literatür, moleküler ağırlığın 200-660 kDa arasında değiştiğini bildirmektedir. Bununla birlikte, kullanılan karbon kaynağının biyopolimerin moleküler ağırlık değerini değiştirdiği bilinmektedir (Lorini vd., 2021). Sentetik UYA ile biyopolimer üretiminde (Villano vd., 2014) elde edilen biyopolimer için ham gliserol (Burniol-Figols vd., 2020) ve süt ürünlerinde (B. Colombo vd., 2020) elde edilenlere kıyasla daha düşük moleküler ağırlık bildirilmiştir. Bu çalışmada elde edilen moleküler ağırlıklar PHBV ve ticari PHA için sırasıyla 99,87 ve 105,5 kDa'dır. Literatür ve bu çalışmada elde edilen moleküler ağırlıklar arasındaki fark, kullanılan farklı karbon kaynağı ile açıklanabilir.

Tablo 6.7: PHBV ve ticari biyopolimerin yoğunluk ve moleküler ağırlıkları.

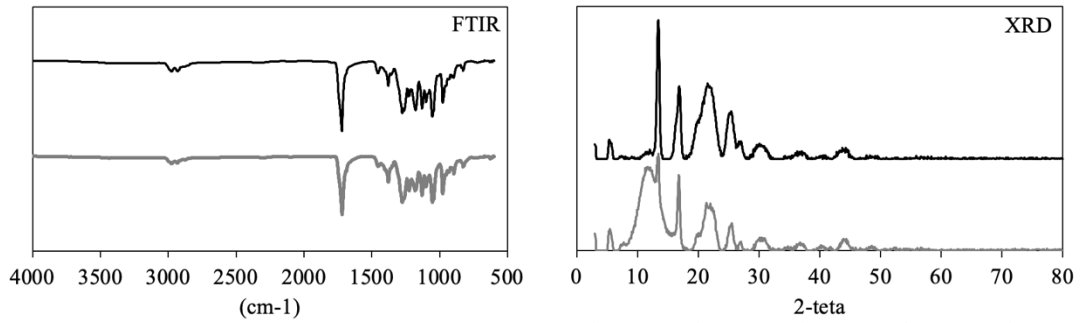
Biyopolimer	Yoğunluk (g/cm ³)	Moleküler ağırlık (kDa)
PHBV (bu çalışmada üretilen)	1.234	99.87
PHA (ticari)	1.259	105.53

Bununla birlikte, biyopolimerin kurutulması için kullanılan yöntemin (fırın ve liyofilizatör) biyopolimerin moleküler ağırlığını etkilediği bilinmektedir (Lorini vd., 2021). PHB'nin moleküler ağırlığının belirlenmesi üzerine yapılan bir çalışmada, PHB sırasıyla 65°C'de ve liyofilizatörde kurutulduğunda 84-195 ve 200-380 kDa değerleri arasında kayda değer bir fark olduğu bildirilmiştir. Yazarlar, kurutma sonrasında

moleküler ağırlıktaki düşüşü biyopolimerin ısıtılması ile gerçekleşen hidroliz ile gerekçelendirmiştir (Hu vd., 2013; Lorini vd., 2021). Bu çalışmada elde edilen moleküler ağırlık ile literatürdeki değerler arasında önemli bir fark bulunmakta olup, bu farklılığın, biyopolimerin yapısından ve çalışmada kullanılan kurutma yönteminden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

C. necator'den ekstrakte edilen PHBV'nin yoğunluğu 1,23 g/cm³ olarak bulunmuştur. Bu sonuçların literatürle tamamen uyumlu olduğu görülmüştür (K. P. Rajan vd., 2018; Turco vd., 2021).

PHBV ve ticari PHA için FTIR ve XRD spektrumları Şekil 6.12'de verilmiştir. FTIR spektrumuna göre, 2992 ve 2936'daki pikler sırasıyla asimetrik metil (CH₃) ve asimetrik metilen (CH₂) grubuna karşılık gelmektedir. PHA için bir indikatör pik olan 1721'deki güçlü pik, karbonil (C=O-) ester bağının gerilimine karşılık gelmektedir (Critelli vd., 2022). 1300 ile 1000 arasındaki pikler C-O-C bağlarının gerilmesinden sorumluyken, 1070 ile 550 arasındaki pikler amorf fazdaki C-O ve C-C'den sorumludur (Mai vd., 2022). FTIR spektrumu açısından ticari PHA ve bu çalışmada üretilen PHBV karşılaştırıldığında, sonuçlar iki biyopolimer arasında yüksek bir uyum olduğunu göstermiştir.



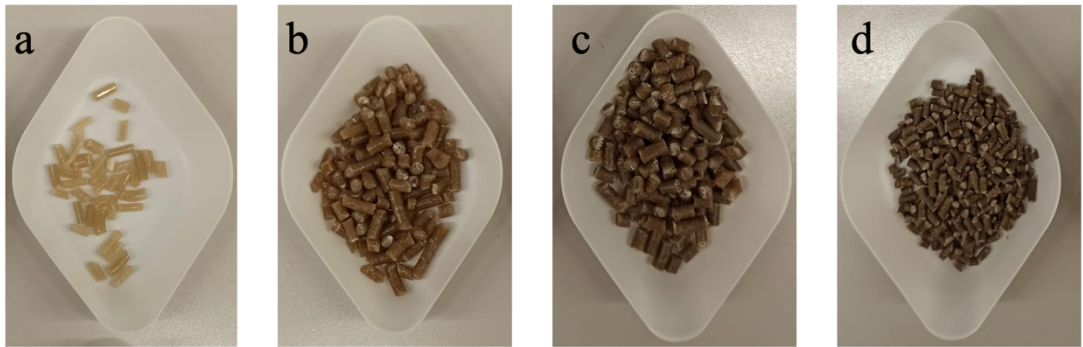
Şekil 6.12: PHBV ve ticari PHA için FTIR ve XRD spektrumları.

Ayrıca PHBV ve ticari PHA'nın X-ışını kırınımında benzer olarak $2\theta = 13^\circ, 16^\circ, 22^\circ, 25^\circ$ ve 27° 'de pikler gözlemlenmiştir. 21° ve 22° 'deki pikler PHB kristaline karşılık gelmekteyken, 25° ve 27° 'de gözlenen pikler PHA'nın kısmi kristal yapısını temsil etmektedir (Pradhan vd., 2018). Sonuç olarak bu çalışmada elde edilen PHBV'nin fizikokimyasal özellikleri bakımından, ticari PHA'ya çok yakın olduğu sonucuna varılmıştır.

6.3 PHA ve Kenevir Liflerinden Biyokompozit Üretimi

6.3.1 Nanoselüloz/PHA Biyokompozitlerinin Kimyasal Özellikleri ve Morfolojisi

Bu çalışmada nanoselüloz, tarımsal bir atık olan kenevir liflerinden üretilmiş olup, bir diğer atık kaynağından üretilen biyopolimer ile biyokompozit hazırlamak üzere bir araya getirilmiştir. Ancak nanoselülozun hidrofilik doğası, PHBV gibi hidrofobik matriste veya polar olmayan çözücülerde iyi dağılmamasına neden olabilir ve bu nedenle nanoselüloz partiküllerinin topaklanmasına yol açabilmektedir. Nanoselülozun geri dönüşümsüz aglomerasyonu, yüzeylerinde bulunan çok sayıda hidroksil grubu aracılığıyla oluşan güçlü hidrojen bağlarının bir sonucu olarak kurutma sırasında da meydana gelebilmektedir. Olası aglomere yapıların oluşumunu engellemek ve nanoselülozun matris içinde homojen dağılımını sağlamak amacıyla, nanoselüloz ve biyopolimerler TIPS tekniği ile bir araya getirilmiştir. TIPS tekniği, sıcaklığın düşürülmesi ile polimer/nanoselüloz partiküllerinin içinde bulundukları çözücülerden bir iskelet halinde ayrılması prensibine dayanmakta olup, iyi şekilde birbirine bağlanmış gözenekli yapılar için kullanılan hızlı ve uygulama kolaylığına sahip bir yöntem olarak bilinmektedir (Blaker vd., 2010; Conoscenti vd., 2017). Bu çalışmada optimum nanoselüloz takviyesini belirlemek amacıyla %1, %5, %10 ve %30 nanoselüloz içeren dört farklı biyokompozit hazırlanmış, **Şekil 6.13**'de biyokompozitlere ait görüntüler ve **Tablo 6.8**'de yoğunlukları verilmiştir.

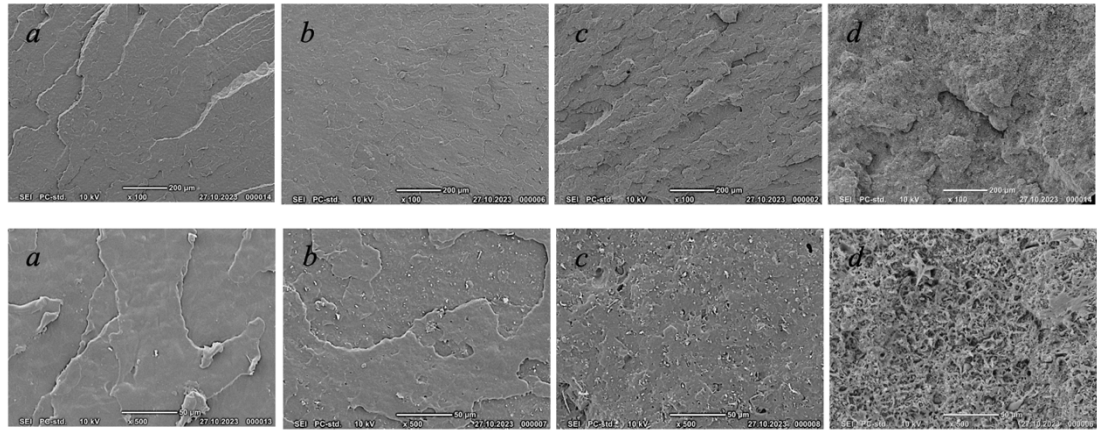


Şekil 6.13: NC-PHA biyokompozitlere ait görüntüler (a) %1 NC takviyeli, (b) %5 NC takviyeli, (c) %10 NC takviyeli, (d) %30 NC takviyeli (Ciftcioglu-Gozuacik, vd., 2024).

C. necator'dan ekstrakte edilen PHBV'nin yoğunluğu 1,23 g/cm³, nanoselüloz yoğunluğu ise 1.58 g/cm³ olarak bulunmuştur. Biyokompozitler için artan nanoselüloz içeriğine rağmen yoğunluktaki düşüş **Şekil 6.14**'de verilen SEM görüntüleri ile açıklanabilir. TIPS tekniği ile üretilen biyokompozitlerin gözenekli yapısının biyokompozitin yoğunluğunu azalttığı açıkça anlaşılmaktadır.

Tablo 6.8: PHBV, nanoselüloz ve biyokompozit yoğunlukları (Ciftcioglu-Gozuacik, vd., 2024).

Material	Density (g/cm ³)
PHA	1.23±0.002
Nanocellulose	1.58±0.004
%1NC-PHA	1.21±0.002
%5NC-PHA	1.18±0.001
%10NC-PHA	1.19±0.001
%30NC-PHA	1.30±0.001



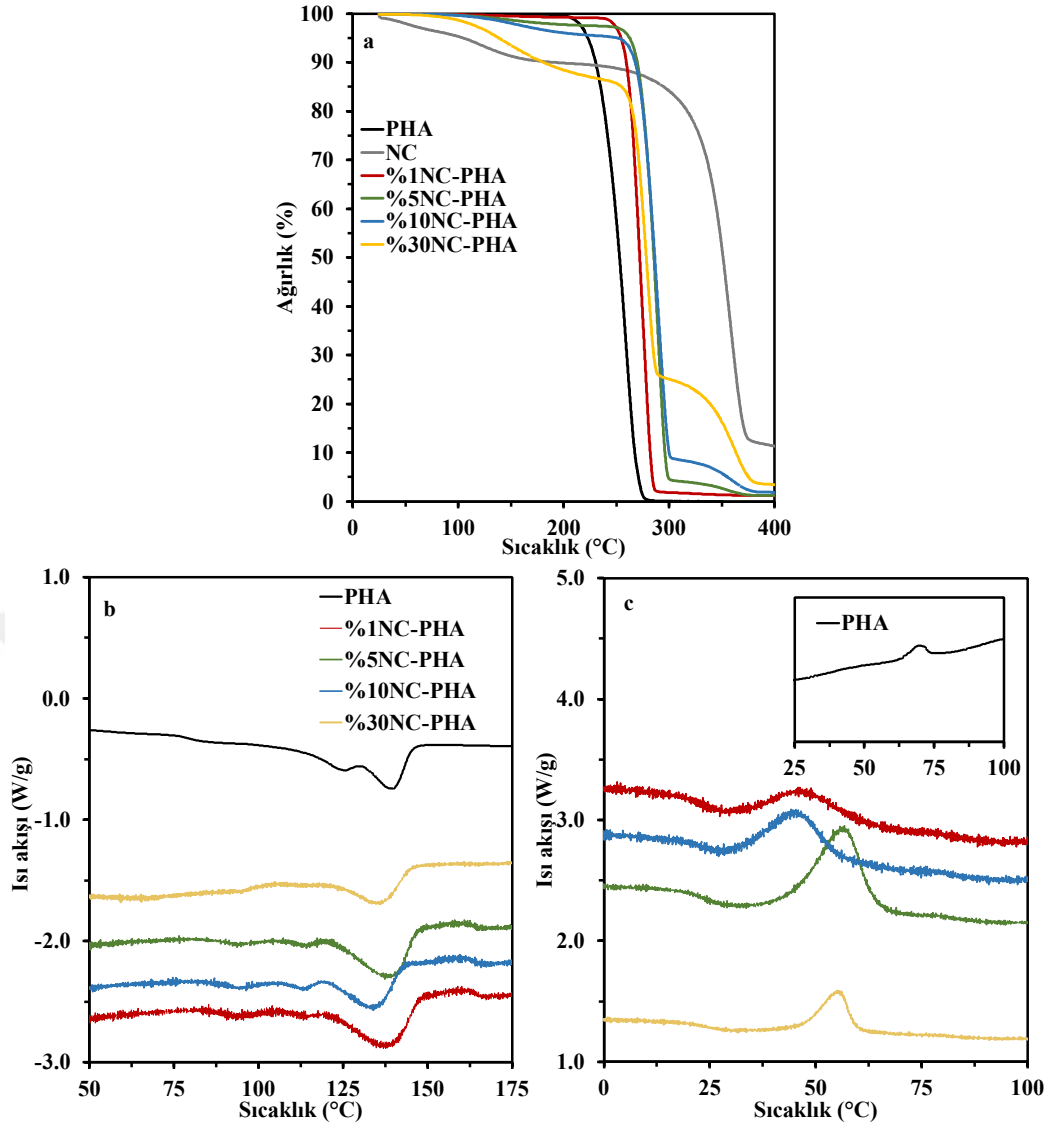
Şekil 6.14: Biyokompozitlerin SEM görüntüleri (a) pure PHA, (b) %1NC-PHA, (c) %5NC-PHA, (d) %10NC-PHA (Ciftcioglu-Gozuacik, vd., 2024).

TIPS tekniği ile elde edilen gözenekli yapı, çözücü yapıdan uzaklaştırılırken yapının korunması ile elde edilmiştir. Gözenekli yapının korunmuş olması aynı zamanda aglomerasyonun engellendiğine işaret etmekte ve böylece matris ve takviye elemanları arasındaki gerilim transferini kolaylaştırarak biyokompozitlerin mekanik performansının artmasını sağlamıştır.

6.3.2 Nanoselüloz/PHA Biyokompozitlerinin Termal Özellikleri

PHA ve NC/PHA biyokompozitlerinin termal bozunma davranışı Şekil 6.15'de gösterilmiştir. PHA'nın termal bozunması 214,32 °C'de (T_{onset}) %2 kütle kaybı ile başlamıştır. PHA'nın maksimum devolatilizasyonun gerçekleştiği termal bozunma sıcaklığı (T_{pik}) 273,74 °C'dir. Bu değerler literatürde daha önce bildirilen sıcaklıklarla tutarlıdır (Critelli vd., 2022; Czerniecka-Kubicka vd., 2022). Nanoselülozun termal bozunma sıcaklığı 374,85 °C'de gerçekleşmiştir. Termal bozunma sıcaklıkları %1NC, %5NC, %10NC ve %30NC için sırasıyla 287,99, 302,4, 303,94 ve 290,73 °C olmuştur. Termal bozunma sıcaklığı %10 nanoselüloz takviyeli biyokompozitte biyopolimerin termal bozunma sıcaklığı olan 273,74 °C'den 303,94 °C'ye yükselmiştir. Ancak biyokompozitlerin bozunma davranışının nanoselüloz takviyesi ile değiştiği anlaşılmaktadır. Termal bozunma sıcaklıkları nanoselüloz takviyesi ile iyileştirilmiş olsa da kompozitlerin termal kararlılığını azalttığı açıkça görülmektedir. Ayrıca, polihidroksialkanoatlar üzerine yapılan önceki çalışmalar termal kararlılığın azaldığını bildirmiştir (Czerniecka-Kubicka vd., 2022). Bunun nedeni kenevir liflerinin PHA'ya kıyasla daha düşük termal kararlılığa sahip olmasıdır.

PHA ve biyokompozitlerin sıcaklığa bağlı ısı akış hızı Şekil 6.15b ve Şekil 6.15c'de verilmiştir. PHA'nın endotermik erime pikleri ilk ısıtma döngüsünde 125,52 °C ve 140,18 °C olmuştur. Çift erime davranışı, PHA biyopolimerinin farklı erime sıcaklıklarına sahip iki kristal alanı içerdiğini göstermektedir (Critelli vd., 2022). Biyopolimerdeki komonomerlerin varlığının, biyopolimerin kristallliğini ve erime sıcaklığını (T_m) düşürdüğü bilinmektedir (Tan vd., 2022). Üç farklı PHA sınıfının erime sıcaklıkları PHB, PHBV (ağırlıkça %8 HV) ve PHBV (ağırlıkça %12 HV) sırasıyla 177 °C, 153 °C ve 143 °C olarak bildirilmiştir. Erime sıcaklığının artan HV içeriği ile azaldığı açıkça görülmektedir (Barkoula vd., 2010).



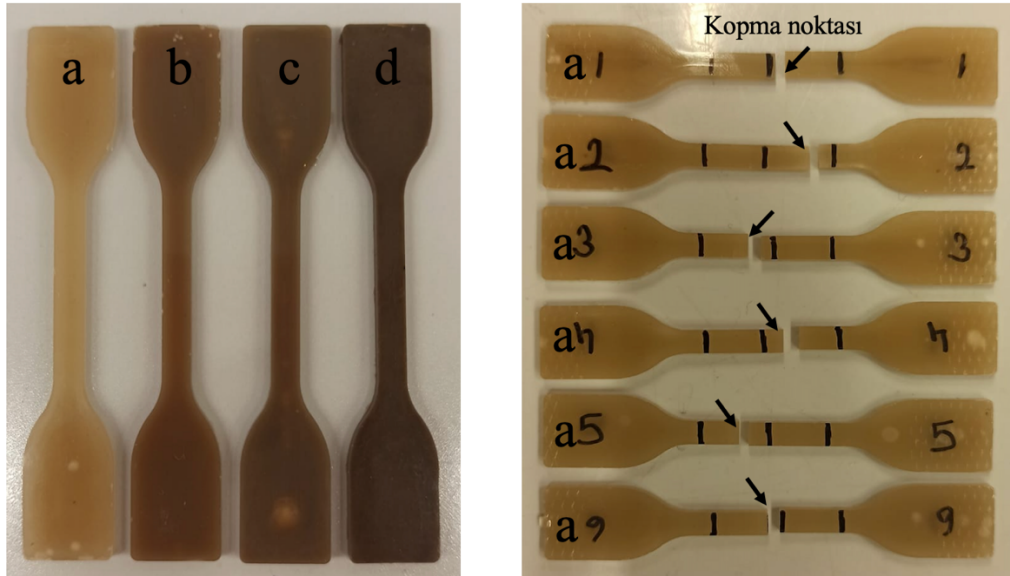
Şekil 6.15: NC/PHA biyokompozitlerinin termal özellikleri: (a) TGA eğrileri, (b) DSC eğrilerinin ısıtma döngüsü, (c) DSC eğrilerinin soğutma döngüsü (Ciftcioglu-Gozuacik, vd., 2024).

PHA'nın camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve kristalleşme sıcaklığı (T_c) sırasıyla 3,84 °C ve 70,62 °C olup daha önce rapor edilenlerle oldukça tutarlıdır (Czerniecka-Kubicka vd., 2022; Wen vd., 2012). Nanoselüloz takviyeli biyokompozitlerin erime sıcaklıkları saf PHA biyopolimerine benzerdir. Bununla birlikte, Şekil 6.15c, T_c 'nin artan nanoselüloz içeriğiyle azaldığını göstermektedir; bu da PHA'nın kristalleşme kabiliyetinin nanoselüloz varlığıyla güçlü bir şekilde azaldığını göstermektedir. T_m ve T_c 'de birkaç artış raporuna rağmen (Jun vd., 2017; Touchaleaume vd., 2019), birçok çalışma matrise doğal liflerin eklenmesiyle bu değerlerde bir düşüş olduğunu göstermektedir (Garcia-Garcia vd., 2018; Yu vd., 2017). PHA'ların kristalleşme sıcaklığındaki

düşüşün, liflerin varlığı altında polimerik zincirlerin hareketinin kısıtlanmasının (Eesae vd., 2022) yanı sıra hidrojen bağı etkileşimini artıran nanoselüloz içeriği nedeniyle daha düşük kristalinite ile ilişkili olabileceği bildirilmiştir (Yu ve Yao, 2016).

6.3.3 Nanoselüloz/PHA Biyokompozitlerinin Mekanik Özellikleri

PHA biyopolimer ve nanoselüloz takviyeli biyokompozitlerin mekanik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla enjeksiyonlu kalıplama ile üretilen test numuneleri ve çekme deneyi sonrası kopma noktaları Şekil 6.16'da gösterilmiştir. Çekme mukavemeti, Young modülü ve uzaması Şekil 6.17'de ve Tablo 6.9'da verilmiştir.

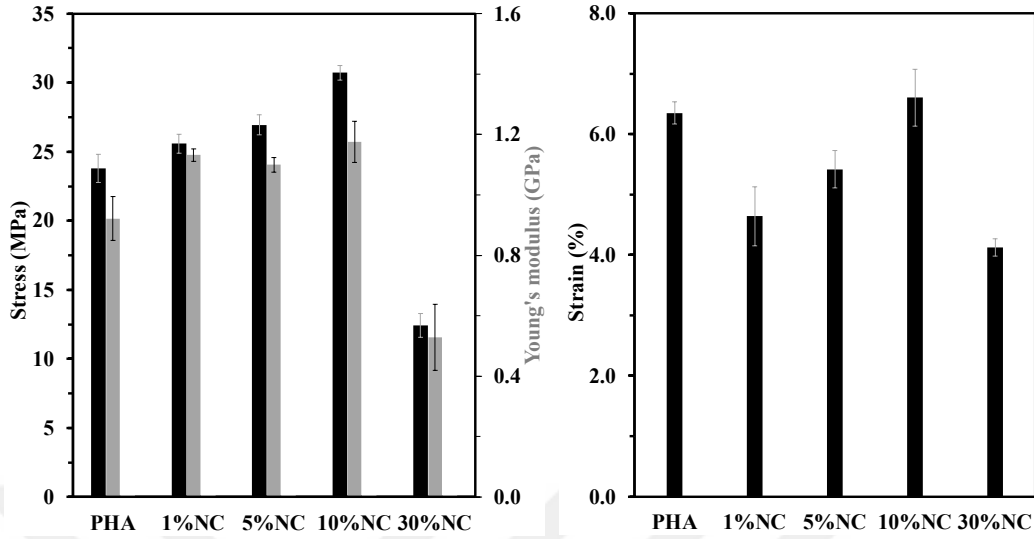


Şekil 6.16: Çekme deneyi test numuneleri (a) %1NC-PHA, (b) %5NC-PHA, (c) %10NC-PHA, (d) %30NC-PHA.

Hem çekme mukavemeti hem de Young modülü nanoselüloz takviyesinin artması ile gelişmiştir. Her iki mekanik özellik de %30NC-PHA biyokompozitlerinde azalmıştır. 30 gibi yüksek nanoselüloz içeriği lif-matris yapışmasında zayıflık yaratmış, yük transferini engellemiş ve gerilme mukavemetinde düşüşe neden olmuştur.

Çekme mukavemeti %10 nanoselüloz takviyeli biyokompozit ile 23.80 MPa'dan 30.72 MPa'a ve Young modülü 0.92 GPa'dan 1.18 GPa'a yükselmiştir. Kenevir liflerinden

üretilen nanoselüloz ve atıksudan üretilen biyopolimer ile üretilen biyokompozitler için optimum nanoselüloz takviyesinin %10 olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 6.17: Nanoselüloz/PHA biyokompozitlerinin mekanik özellikleri.

Tablo 6.9: Nanoselüloz/PHA biyokompozitlerinin yoğunluğu ve mekanik özellikleri (Ciftcioglu-Gozuacik, vd., 2024).

Biyomalzeme	Yoğunluk (g/cm ³)	Çekme mukavemeti (MPa)	Çekme uzaması (%)	Young modülü (GPa)
PHA	1.23±0.002	23.80±1.01	6.35±0.18	0.92±0.07
Nanoselüloz	1.58±0.004	-	-	-
%1NC-PHA	1.21±0.002	25.58±0.69	4.64±0.49	1.13±0.02
%5NC-PHA	1.18±0.001	26.94±0.73	5.42±0.31	1.10±0.03
%10NC-PHA	1.19±0.001	30.72±0.53	6.60±0.47	1.18±0.07
%30NC-PHA	1.30±0.001	12.44±0.87	4.12±0.14	0.53±0.11

PHA bazlı biyokompozitlerin uzaması daha önce bildirilen birçok çalışmada doğal lif takviyesi ile önemli ölçüde azalmıştır (Barkoula vd., 2010; Czerniecka-Kubicka vd., 2022; Gupta vd., 2022; Jun vd., 2017). Ancak bu çalışmada, %10NC-PHA biyokompozitlerinde uzama korunmuştur. %10NC-PHA'nın uzaması yaklaşık %6 olup, saf PHA ile neredeyse aynıdır. Bu durum, bu çalışmada TIPS tekniği ile üretilen biyokompozitlerin gözenekli yapısı ve aglomerasyonun önlenmesi ile açıklanabilir.

Tablo 6.10: Bu çalışmadaki ve önceki çalışmalardaki mekanik özelliklerin karşılaştırılması (Ciftcioglu-Gozuacik, vd., 2024).

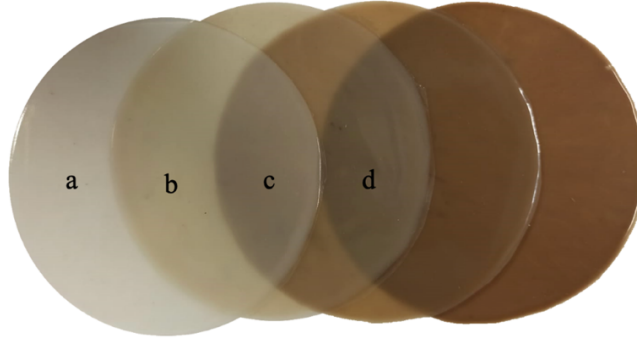
Biyokompozit	Takviye (%)	σ (MPa)	E (GPa)	ε (%)	Referans
Kenevir lifi-PHBV	30	42.90	6.99	2.28	Kubicka et al., 2018
Kenevir lifi-PHBV	30	42.90	6.99	2.28	Fracz et al., 2021
Keten lifi-PHBV	30	40.18	6.70	2.50	Fracz et al., 2021
Odun lifi-PHBV	30	30.68	6.11	1.13	Fracz et al., 2021
Kenevir-PHBV	60	27.00	2.61	1.00	Gupta et al., 2022
CNC-PHBV	7	32.01	0.79	10.04	Jun et al., 2017
CNF-PHBV	7	29.11	0.74	7.50	Jun et al., 2017
CNC-PHB	6	28.00	2.40	1.40	Seoane et al., 2016
Nanoselüloz-PHBV	10	30.72	1.18	6.60	Mevcut çalışma

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar ve daha önce rapor edilen çalışmalara ait mekanik özellikler **Tablo 6.10**'da verilmiştir. Bu çalışmada üretilen biyokompozitler özellikle yüksek uzamaya sahip olması sebebiyle dikkat çekici olup, mekanik özellikleri diğer çalışmalarla karşılaştırılabilir niteliktedir.

6.3.4 Nanoselüloz/PHA Biyokompozitlerinin Biyolojik Olarak Parçalanabilirliğinin Değerlendirilmesi

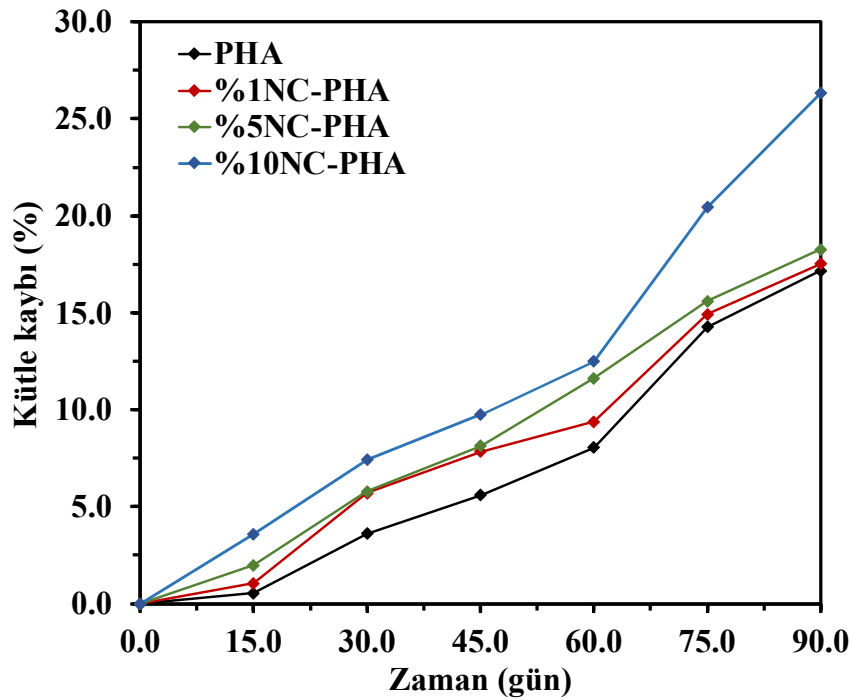
Biyopolimer ve biyokompozitlerin biyolojik olarak parçalanabilirliğinin değerlendirilmesi amacıyla üretilen film numuneleri **Şekil 6.18**'de, biyobozunurluk sonuçları **Şekil 6.19**'da gösterilmiştir. PHA ve biyokompozit filmlerin biyolojik bozunma oranları çevresel faktörlerle, özellikle de su mevcudiyeti, sıcaklık ve kullanılan toprağın mikrobiyal aktivitesi ile ilişkilidir. Bu çalışmada, toprak aktivitesini stabilize etmek için toprak nemi ve sıcaklığı her numune için sabit tutulmuştur. Bununla birlikte, bozunma oranının PHA ve kompozit malzemelerin kristallik, bileşim, yüzey alanı, kalınlık ve PHA türü gibi fiziksel özellikleriyle de önemli ölçüde ilişkili olduğu bilinmektedir. Saf PHA, %1 ve %5 NC takviyeli biyokompozitler, 90 günün sonunda yaklaşık %17 ile çok benzer biyolojik bozunabilirlik patenti göstermiştir. Ancak, %10 NC takviyeli biyokompozit aynı

sürede %26 oranında bozunmuştur. Biyokompozit ve biyopolimer numunelerinin zamanla fiziksel değişimi Şekil 6.20’de verilmiştir.



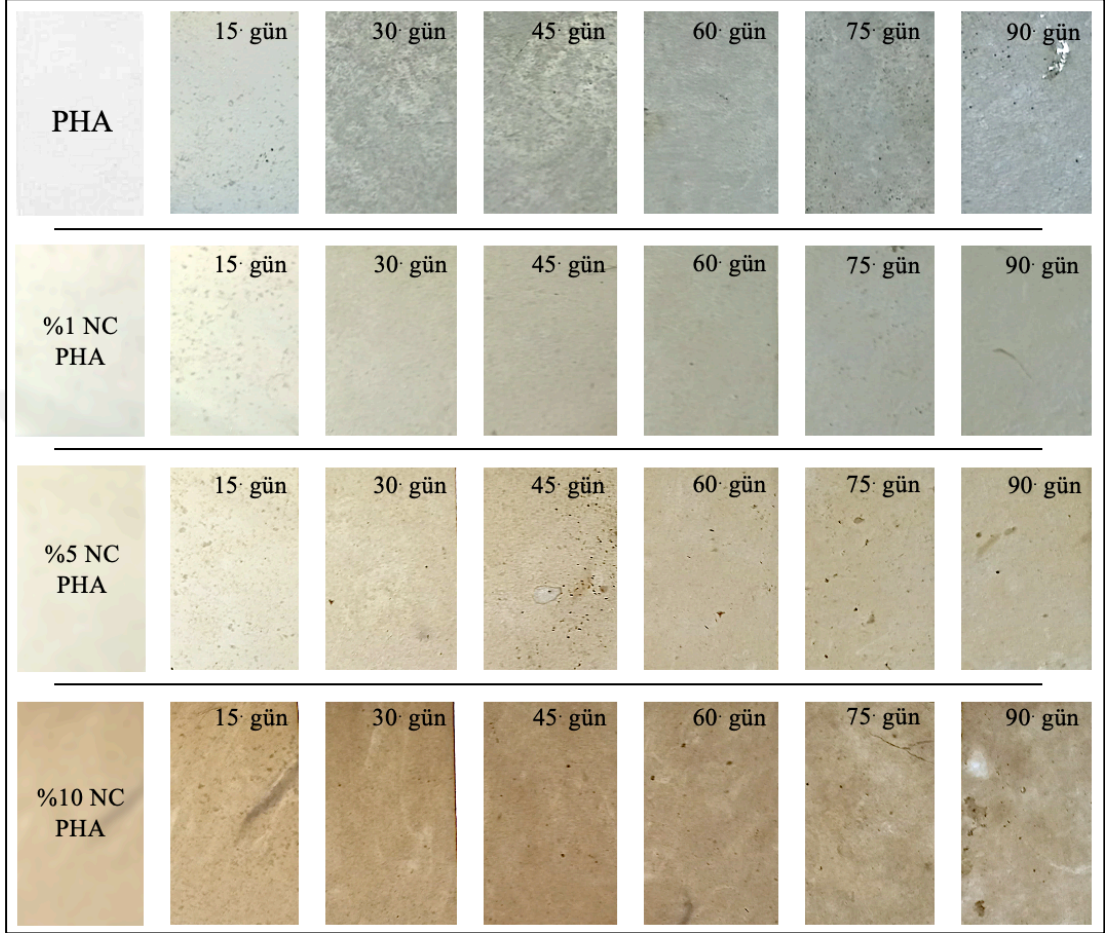
Şekil 6.18: Film numuneleri (a) PHBV, (b) %1NC-PHA, (c) %5NC-PHA, (d) %10NC-PHA (Ciftcioglu-Gozuacik, vd., 2024).

Nanoselüloz takviyeli biyokompozitler, PHA biyopolimerine kıyasla önemli ölçüde daha yüksek bir oranda bozunmuştur. Bunun olası nedenlerinden biri nanoselülozun hidrofilik özelliği ile açıklanmaktadır. Su moleküllerinin ve suda çözünen maddelerin kompozitlerin içine daha kolay difüzyonu biyolojik bozunmayı hızlandırmıştır.



Şekil 6.19: Biyopolimer ve biyokompozitlerin zamanla biyobozunurluğu (Ciftcioglu-Gozuacik, vd., 2024).

Ayrıca, artan NC takviyesi ile artan biyolojik bozunabilirlik oranı, TIPS tekniği ile elde edilen gözenekli yapı ile de açıklanabilir. Artan gözeneklilik, biyolojik bozunmadan sorumlu mikroorganizmaların tutunması için bölgeler sağlamıştır.

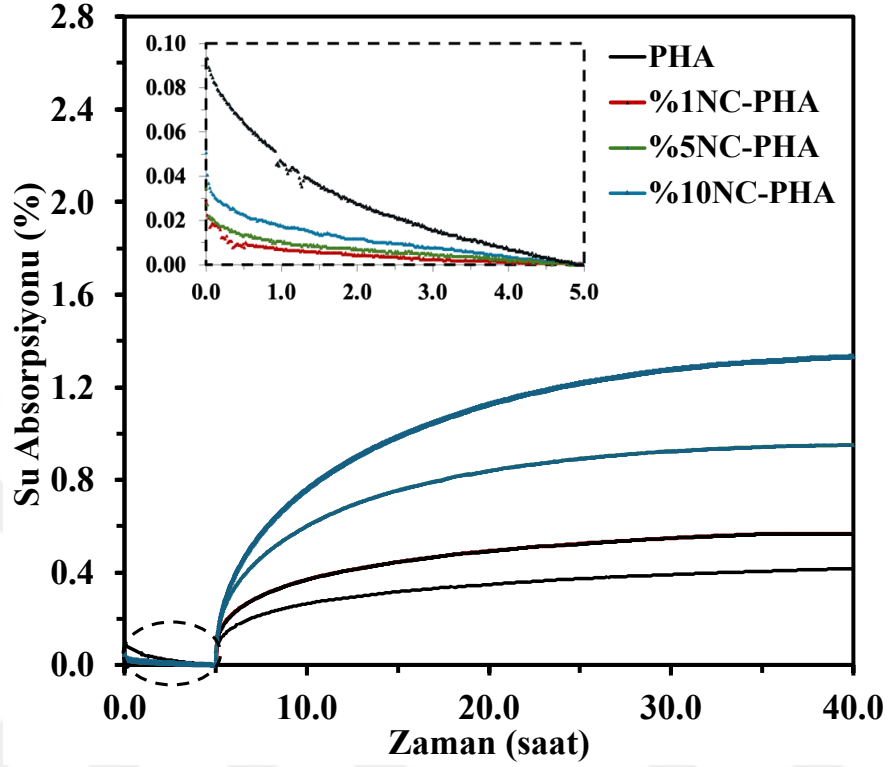


Şekil 6.20: Biyopolimer ve biyokompozitlerin zamanla değişimi (Ciftcioglu-Gozuacik, vd., 2024).

6.3.5 Nanoselüloz/PHA Biyokompozitlerinin Su Tutma Kapasitelerinin Değerlendirilmesi

Şekil 6.21, biyokompozitlerin ve PHA'nın ilk 5 saat boyunca %0 bağıl nem koşullarında ve sonraki 35 saat boyunca %90 bağıl nem koşullarında su alma kapasitesini göstermektedir. Nanoselülozun hidrofilik doğası nedeniyle beklendiği gibi, su alım profili artan NC takviyesi ile artmıştır. Buna ek olarak, PHA'nın hidrofobik doğasına rağmen, su ile hidrojen bağları oluşturan çok sayıda hidroksil ve amid grubu nedeniyle düşük bir su alım potansiyeline sahiptir. PHA biyopolimerinin

ve %10 NC takviyeli biyokompozitin su alma kapasiteleri sırasıyla %1,33 ve %0,41 olarak elde edilmiştir.



Şekil 6.21: Biyopolimer ve biyokompozitlerin su tutma kapasiteleri (Ciftcioglu-Gozuacik, vd., 2024).

Bu sonuçlar, önceki çalışmalarda PHA için elde edilen %1,4 (Joyyi vd., 2017) ve pektin bazlı PHA film için elde edilen %9 (Mirpoor vd., 2023) değerlerine kıyasla oldukça düşük bulunmuştur. Ancak uzun süreli su teması durumunda kompozitin zarar gördüğü ve gerilim transferini bozma potansiyeline sahip olduğu anlaşılmaktadır.

7. DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, sızıntı sularının arıtımı ile bu atıksuların ihtiva ettiği UYA geri kazanılarak katma değeri bulunan biyopolimer ve biyokompozitlerin üretimi için kullanılma potansiyeli eş zamanlı olarak araştırılmıştır. Petrokimyasallardan geleneksel UYA üretimi ve uluslararası piyasada petrol türevli ürünlerin dalgalı fiyatları göz önüne alındığında, atıksulardan UYA geri kazanımı oldukça dikkate değerdir. Petrokimyasal süreçlerin çevre için verdiği kaçınılmaz sonuçlara bir alternatif olan mikrobiyal UYA üretimi üzerine birçok yeni gelişme olmasına karşılık, düzenli depolama sahaları bu çalışmaların gerçek bir simülasyonu olarak gözükmemektedir. Bir biyoreaktör gibi çalışan düzenli depolama sahalarında halihazırda mikrobiyal faaliyetlerle üretilen UYA'ların geri kazanımı, hem biyoteknolojik UYA üretiminde hammadde olarak kullanılan nişasta ve şekerlere alternatif sağlayarak gıda kıtlığıyla ilişkili sorunlara, hem de kimyasal UYA üretiminde kullanılan petrol türevi hammaddelerin çevresel sorunlarına yönelik akılcı bir yaklaşım olarak değerlendirilmektedir. Bununla birlikte, bilindiği gibi sızıntı sularının arıtılması zor ve maliyetli bir prosestir. Bu sebeple mevcut çalışma, sızıntı suyunun etkili bir şekilde arıtılmasının yanı sıra sızıntı suyunun ihtiva ettiği değerli maddelerin geri kazanılmasıyla üretilen katma değerli biyomalzemeler ile arıtım maliyetlerini düşürmek, hem de petrol bazlı malzemelerin çevresel sorunlarının üstesinden gelmek için biyoteknolojik yöntemlerle üretilen katma değerli ürün çıktısına odaklanmıştır.

Bu çalışmada sızıntı sularının ihtiva ettiği UYA'ları geri kazanmak ve ön arıtımının sağlanması amacıyla pilot-ölçekli MVR teknolojisi kullanılmış olup, MVR prosesi için kritik bir işletim parametresi olan pH değerinin optimize edilmesiyle, UYA'nın %84,9'u geri kazanırken, amonyağın %91,3'ü giderilmiştir. Geri kazanılan UYA, *C. necator* ile %96 verimle (g PHBV/g kuru biyokütle) PHBV'ye dönüştürülmüştür. Biyopolimer üretimi ile eş zamanlı olarak gerçekleşen sızıntı sularının biyolojik arıtılmasında, *C. necator* tarafından UYA'nın tamamı tüketilirken, MVR distilat akımında kalan amonyağın %96,6'sı giderilmiştir. Elde edilen sonuçlar dikkate alındığında, UYA'ların etkin şekilde geri kazanımını ve biyopolimer sentezi için oldukça uygun bir distilat akımı sağlayan MVR teknolojisi ekonomik, uygulanabilir ve sürdürülebilir bir yaklaşım sunmuştur. Ancak MVR'nin uzun süreli işletilmeleri

nedeniyle yüzeydeki kirlenme ve ısı transferi kayıplarının belirlenmesi için uzun vadeli pilot ölçekli çalışmalar ve çözüm önerileri gerekmektedir.

Karbon kaynağı olarak sızıntı suyunun kullanıldığı biyopolimer üretiminde, *C. necator*'den ekstrakte edilen PHA'nın 3HV/3HB oranı, sızıntı suyundaki propiyonik ve valerik asitin varlığının 3-hidroksivalerat depolanmasına katkıda bulunması sebebiyle 0.45 olarak belirlenmiştir. Kırılgan ve sertlik gibi özellikleri sebebiyle endüstriyel uygulama sınırlamalarına sahip PHB'ye bir alternatif olan PHBV kopolimerinin 3HV içeriğinin kademeli olarak artırılması biyopolimer esnekliğini önemli ölçüde artırırken, bu sınırlamaların üstesinden gelebileceği düşünülmektedir. Bu bağlamda 3HV'nin depolanmasına katkıda bulunan organik asit içeriği sebebiyle sızıntı suları etkili bir karbon kaynağı olabileceği sonucuna varılmıştır. Aynı zamanda, biyopolimerlerin uygulama alanını genişletmek üzere mekanik özelliklerin geliştirilmesi amacıyla bir başka atık akışı olan kenevir liflerinden nanoselüloz üretilmiş ve hidrofobik biyopolimer ve hidrofilik nanoselüloz agregasyon önlenerek TIPS tekniği ile başarılı bir şekilde birleştirilmiştir. Doğal bazlı nanoselülozların PHA matrisinde dolgu maddesi olarak kullanılması mekanik özelliklerin iyileştirilmesine katkıda bulunmuştur. %10 nanoselüloz takviyeli PHA biyokompozitinin Young modülü ve gerilme mukavemeti sırasıyla %28 ve %30 oranında artmıştır. Saf PHA biyopolimerinin uzamasının üretilen biyokompozitlerde tamamen korunmuş olması da dikkat çekici bulunmuştur. Elde edilen biyokompozitlerin doğal kaynaklı, tamamen biyolojik olarak parçalanabilir ve düşük karbon ayak izine sahip olması, biyokompozitlerin gıda ambalajı ve tıbbi uygulamalarda ticarileştirilmesi için umut vericidir.

Gelecekte, entegre MVR-biyolojik arıtma prosesinin, sızıntı suyu arıtımına basit ve ekonomik bir alternatif sunmasının yanı sıra sızıntı suyundaki değerli bileşenleri geri kazanma imkanı sunması nedeniyle gerçek ölçekte uygulanabilir bir proses olarak kullanılması öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

Abdel-Shafy H. I., Ibrahim A. M., Al-Sulaiman A. M., Okasha R. A., (2023). Landfill leachate: Sources, nature, organic composition, and treatment: An environmental overview. *Ain Shams Engineering Journal*, 102293.

Abuabdou S. M. A., Ahmad W., Aun C., Bashir M. J. K., (2020). A review of anaerobic membrane bioreactors (AnMBR) for the treatment of highly contaminated landfill leachate and biogas production: *Effectiveness, limitations and future perspectives*.

Ai S., Wang B., Li X., Shi W., (2018). Comparison of mechanical vapor recompression technology for solution regeneration in heat-source tower heat pumps. 40(3), 360-378.

Al Battashi H., Al-Kindi S., Gupta V. K., Sivakumar N., (2021). Polyhydroxyalkanoate (PHA) Production Using Volatile Fatty Acids Derived from the Anaerobic Digestion of Waste Paper. *Journal of Polymers and the Environment*, 29(1), 250-259.

Albuquerque M. G. E., Martino V., Pollet E., Avérous L., Reis M. A. M., (2011). Mixed culture polyhydroxyalkanoate (PHA) production from volatile fatty acid (VFA)-rich streams: Effect of substrate composition and feeding regime on PHA productivity, composition and properties. *Journal of Biotechnology*, 151(1), 66-76.

Alfaia R. G. S. M., Nascimento M. M. P., Bila D. M., Campos J. C. (2018). Coagulation/flocculation as a pretreatment of landfill leachate for minimizing fouling in membrane processes. *Desalination and Water Treatment*, 13-16.

Alnersson G., Tahir M. W., Ljung A. L., Lundström T. S. (2020). Review of the Numerical Modeling of Compression Molding of Sheet Molding Compound. *Processes* 2020, Vol. 8, Page 179, 8(2), 179.

Alvarez-Vazquez H., Jefferson B., Judd S. J., (2004). Membrane bioreactors vs conventional biological treatment of landfill leachate: a brief review. *Journal of Chemical Technology ve Biotechnology*, 79(10), 1043-1049.

Amereh F., Amjadi N., Mohseni-Bandpei A., Isazadeh S., Mehrabi Y., Eslami A., Naeiji Z., Rafiee M., (2022). Placental plastics in young women from general population correlate with reduced foetal growth in IUGR pregnancies. *Environmental Pollution*, 314, 120174.

Amini M., Yousefi-Massumabad H., Younesi H., Abyar H., Bahramifar N., (2020). Production of the polyhydroxyalkanoate biopolymer by *Cupriavidus necator* using beer brewery wastewater containing maltose as a primary carbon source. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(1), 103588.

Araki J., Arita T., (2017). Production of ultrafine dry powders of surface-intact and unmodified cellulose nanowhiskers via homogenization in nonpolar organic solvents.

Aramvash A., Hajizadeh-Turchi S., Moazzeni-zavareh F., Gholami-Banadkuki N., Malek-sabet N., Akbari-Shahabi Z., (2016). Effective enhancement of hydroxyvalerate content of PHBV in *Cupriavidus necator* and its characterization. *International Journal Of Biological Macromolecules*, 87, 397-404.

Aslan A. K. H. N., Ali, M. D. M., Morad N. A., Tamunaidu P., (2016). Polyhydroxyalkanoates production from waste biomass. IOP Conference Series: *Earth and Environmental Science*, 36(1), 012040.

Atlić A., Koller M., Scherzer D., Kutschera C., Grillo-Fernandes E., Horvat P., Chiellini E., Braunegg G., (2011). Continuous production of poly([R]-3-hydroxybutyrate) by *Cupriavidus necator* in a multistage bioreactor cascade. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 91(2), 295-304.

Averous L., Boquillon N., (2004). Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. *Carbohydrate Polymers*, 56(2), 111-122.

Duran B. E., Cuci Y., (2016). Katı Atık Düzenli Depolama Sahası Sızıntı Suyunun Kimyasal ve Elektrokimyasal Arıtım Yöntemlerle Arıtılabilirliğinin Araştırılması. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 19(2), 104-110.

Baiju A., Gandhimathi R., Ramesh S. T., Nidheesh P. V., (2018). Combined heterogeneous Electro-Fenton and biological process for the treatment of stabilized landfill leachate. *Journal of Environmental Management*, 210, 328-337.

Bandala E. R., Liu A., Wijesiri B., Zeidman A. B., Goonetilleke A., (2021). Emerging materials and technologies for landfill leachate treatment: A critical review. *Environmental Pollution*, 291, 118133.

Baraki S. Y., Zhang Y., Li X., Ding L., Debeli D. K., Macharia D. K., Wang B., Feng X., Mao Z., Sui X., (2021). Regenerated chitin reinforced polyhydroxybutyrate composites via Pickering emulsion template with improved rheological, thermal, and mechanical properties. *Composites Communications*, 25, 100655.

Barbosa Segundo I. D., Silva T. F. C. V., Moreira F. C., Silva G. V., Boaventura R. A. R., Vilar V. J. P., (2019). Sulphur compounds removal from an industrial landfill leachate by catalytic oxidation and chemical precipitation: From a hazardous effluent to a value-added product. *Science of The Total Environment*, 655, 1249-1260.

Barkoula N. M., Garkhail S. K., Peijs T., (2010). Biodegradable composites based on flax/polyhydroxybutyrate and its copolymer with hydroxyvalerate. *Industrial Crops and Products*, 31(1), 34-42.

Beaumont M., Rosenfeldt S., Tardy B. L., Gusenbauer C., Khakalo A., Nonappa Opietnik M., Potthast A., Rojas O. J., Rosenau T., (2019). Soft cellulose II nanospheres: sol–gel behaviour, swelling and material synthesis. *Nanoscale*, 11(38), 17773-17781.

Bellini S., Tommasi T., Fino D., (2022). Poly(3-hydroxybutyrate) biosynthesis by *Cupriavidus necator*: A review on waste substrates utilization for a circular economy approach. *Bioresource Technology Reports*, 17, 100985.

Bhalla B., Saini M. S., Jha M. K., (2023). Effect of age and seasonal variations on leachate characteristics of municipal solid waste landfill. *International Journal of Research in Engineering and Technology*, 2321-7308.

Bharath K. N., Basavarajappa S., (2016). Applications of biocomposite materials based on natural fibers from renewable resources: A review. *Science and Engineering of Composite Materials*, 23(2), 123-133.

Bhardwaj R., Mohanty A. K., Drzal L. T., Pourboghra F., Misra M., (2006). Renewable resource-based green composites from recycled cellulose fiber and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) bioplastic. *Biomacromolecules*, 7(6), 2044-2051.

Blaker J. J., Lee K. Y., Mantalaris A., Bismarck A., (2010). Ice-microsphere templating to produce highly porous nanocomposite PLA matrix scaffolds with pores selectively lined by bacterial cellulose nano-whiskers. *Composites Science and Technology*, 70(13), 1879-1888.

Bledzki A. K., Jazzkiewicz A., (2010). Mechanical performance of biocomposites based on PLA and PHBV reinforced with natural fibres – A comparative study to PP. *Composites Science and Technology*, 70(12), 1687-1696.

Brison A., Rossi P., Derlon N., (2022). Influent carbon to phosphorus ratio drives the selection of PHA-storing organisms in a single CSTR. *Water Research X*, 16, 100150.

Brojanigo S., Gronchi N., Cazzorla T., Wong T. S., Basaglia M., Favaro L., Casella S., (2022). Engineering *Cupriavidus necator* DSM 545 for the one-step conversion of starchy waste into polyhydroxyalkanoates. *Bioresource Technology*, 347, 126383.

Burniol-Figols A., Skiadas I. V., Daugaard A. E., Gavala H. N., (2020). Polyhydroxyalkanoate (PHA) purification through dilute aqueous ammonia digestion at elevated temperatures. *Journal of Chemical Technology ve Biotechnology*, 95(5), 1519-1532.

Chalmers Brown R., Tuffou R., Massanet Nicolau J., Dinsdale R., Guwy A., (2020). Overcoming nutrient loss during volatile fatty acid recovery from fermentation media by addition of electrodialysis to a polytetrafluoroethylene membrane stack. *Bioresource technology*, 301.

Christensen T. H., Kjeldsen P., Bjerg P. L., Jensen D. L., Christensen J. B., Baun A., Albrechtsen H. J., Heron G., (2001). Biogeochemistry of landfill leachate plumes. *Applied Geochemistry*, 16(7-8), 659-718.

Christian A. E., Köper I., (2023). Microplastics in biosolids: A review of ecological implications and methods for identification, enumeration, and characterization. *Science of The Total Environment*, 864, 161083.

Chu Y., Sun Y., Wu W., Xiao H., (2020). Dispersion Properties of Nanocellulose: A Review. *Carbohydrate Polymers*, 250, 116892.

Ciftcioglu-Gozuacik B., Sen G., Goze S., Ozbey-Unal B., Balcik C., Karagunduz A., Keskinler B., (2023a). Evaluation of volatile fatty acids and ammonia recovery approach from landfill leachate using pilot-scale mechanical vapor recompression. *Journal of Environmental Management*, 345, 118720.

Ciftcioglu-Gozuacik B., Ulutug F. C., Denizli A., Dizge N., Karagunduz A., Keskinler B., (2023b). Simultaneous production of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) from recovered volatile fatty acid with treatment of leachate by Pilot-Scale Mechanical Vapor Recompression. *Bioresource Technology*, 388, 129743.

Ciftcioglu-Gozuacik B., Karagunduz A., Keskinler B. Bismarck A., (2024). Biodegradable Polymer Based with Agricultural Waste Reinforcement: Polyhydroxyalkanoates/Nanocellulose Biocomposites. [Yayınlanmamış Makale].

Colombo A., Módenes A. N., Góes Trigueros D. E., Giordani da Costa, S. I., Borba F. H., Espinoza-Quñones F. R., (2019). Treatment of sanitary landfill leachate by the combination of photo-Fenton and biological processes. *Journal of Cleaner Production*, 214, 145-153.

Colombo B., Pereira J., Martins M., Torres-Acosta M. A., Dias A. C. R. V., Lemos P. C., Ventura S. P. M., Eisele G., Alekseeva A., Adani F., Serafim L. S., (2020). Recovering PHA from mixed microbial biomass: Using non-ionic surfactants as a pretreatment step. *Separation and Purification Technology*, 253.

Conoscenti G., Carrubba V. La, Brucato V., (2017). A Versatile Technique to Produce Porous Polymeric Scaffolds: The Thermally Induced Phase Separation (TIPS) Method. *Archives in Chemical Research*, 1(2), 0-0.

Cortez S., Teixeira P., Oliveira R., Mota M., (2011). Evaluation of Fenton and ozone-based advanced oxidation processes as mature landfill leachate pre-treatments. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 749-755.

Costa A. M., Alfaia R. G. de S. M., Campos J. C., (2019). Landfill leachate treatment in Brazil – An overview. *Journal of Environmental Management*, 232, 110-116.

Critelli P., Pesante G., Lupinelli S., Modesti M., Zanatta S., Battista F., Bolzonella D., Frison N., (2022a). Production and characterisation of PHAs by pure culture using protein hydrolysates as sole carbon source. *Environmental Technology ve Innovation*, 28, 102919.

Critelli P., Pesante G., Lupinelli S., Modesti M., Zanatta S., Battista F., Bolzonella D., Frison N., (2022b). Production and characterisation of PHAs by pure culture using protein hydrolysates as sole carbon source. *Environmental Technology ve Innovation*, 28, 102919.

Czerniecka-Kubicka A., Janowski G., Pyda M., Frącz W., (2022). Biocomposites based on the poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) matrix with the hemp fibers: thermal and mechanical properties. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 147(2), 1017-1029.

Dalsasso R. R., Pavan F. A., Bordignon S. E., Aragão G. M. F. de, Poletto P., (2019). Polyhydroxybutyrate (PHB) production by *Cupriavidus necator* from sugarcane vinasse and molasses as mixed substrate. *Process Biochemistry*, 85, 12-18.

Dalton B., Bhagabati P., De Micco J., Padamati R. B., O'Connor K., (2022). A Review on Biological Synthesis of the Biodegradable Polymers Polyhydroxyalkanoates and the Development of Multiple Applications. *Catalysts*, 12(3).

de Mello A. F. M., Vandenberghe L. P. de S., Machado C. M. B., Valladares-Diestra K. K., de Carvalho J. C., Soccol C. R., (2023). Polyhydroxybutyrate production by *Cupriavidus necator* in a corn biorefinery concept. *Bioresource Technology*, 370, 128537.

De S., Hazra T., Dutta A., (2022). Application of integrated sequence of air stripping, coagulation flocculation, electrocoagulation and adsorption for sustainable treatment of municipal landfill leachate. *Cleaner Waste Systems*, 3, 100033.

Del Moro G., Prieto-Rodríguez L., De Sanctis M., Di Iaconi C., Malato S., Mascolo G., (2016). Landfill leachate treatment: Comparison of standalone electrochemical degradation and combined with a novel biofilter. *Chemical Engineering Journal*, 288, 87-98.

Dereli R. K., Clifford E., Casey E., (2021). Co-treatment of leachate in municipal wastewater treatment plants: Critical issues and emerging technologies. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 51(11), 1079-1128.

Di Iaconi C., Pagano M., Ramadori R., Lopez A., (2010). Nitrogen recovery from a stabilized municipal landfill leachate. *Bioresource Technology*, 101(6), 1732-1736.

Diyana Z. N., Jumaidin R., Selamat M. Z., Ghazali I., Julmohammad N., Huda N., Ilyas R. A., (2021). Physical Properties of Thermoplastic Starch Derived from Natural Resources and Its Blends: *A Review*. *Polymers* 2021, Vol. 13, Page 1396, 13(9), 1396.

Eesaee M., Ghassemi P., Nguyen D. D., Thomas S., Elkoun S., Nguyen-Tri P., (2022). Morphology and crystallization behaviour of polyhydroxyalkanoates-based blends and composites: A review. *Biochemical Engineering Journal*, 187, 108588.

El-Fadel M., Sleem F., Hashisho J., Saikaly P. E., Alameddine I., Ghanimeh S., (2018). Impact of SRT on the performance of MBRs for the treatment of high strength landfill leachate. *Waste Management*, 73, 165-180.

El-malek F. A., Farag A., Omar S., Khairy H., (2020). Polyhydroxyalkanoates (PHA) from *Halomonas pacifica* ASL10 and *Halomonas salifodiane* ASL11 isolated from Mariout salt lakes. *International Journal Of Biological Macromolecules*, 161, 1318-1328.

Ferraz F. M., Povinelli J., Pozzi E., Vieira E. M., Trofino J. C., (2014). Co-treatment of landfill leachate and domestic wastewater using a submerged aerobic biofilter. *Journal of Environmental Management*, 141, 9-15.

Ferri M., Chiromito E. M. S., de Carvalho A. J. F., Morselli D., Degli Esposti M., Fabbri P., (2023). Fine tuning of the mechanical properties of bio-based phb/nanofibrillated cellulose biocomposites to prevent implant failure due to the bone/implant stress shielding effect. *Polymers*, 15(6), 1438.

Fioreze M., Santos E. P. dos Schmachtenberg N., (2014). Advanced Oxidative Processes: fundamentals and environmental application. *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*, 18(1), 79-91.

Fitch-Vargas P. R., Camacho-Hernández I. L., Martínez-Bustos F., Islas-Rubio A. R., Carrillo-Cañedo K. I., Calderón-Castro A., Jacobo-Valenzuela N., Carrillo-López A., Delgado-Nieblas C. I., Aguilar-Palazuelos E., (2019). Mechanical, physical and microstructural properties of acetylated starch-based biocomposites reinforced with acetylated sugarcane fiber. *Carbohydrate Polymers*, 219, 378-386.

Frącz W., Janowski G., Smusz R., Szumski M., (2021). The influence of chosen plant fillers in phbv composites on the processing conditions, mechanical properties and quality of molded pieces. *Polymers* 2021, Vol. 13, Page 3934, 13(22), 3934.

Fu F., Wang Q., (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407-418.

Gao J., Oloibiri V., Chys M., Audenaert W., Decostere B., He Y. Van Langenhove H., Demeestere K., Van Hulle S. W. H., (2015). The present status of landfill leachate treatment and its development trend from a technological point of view. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 14(1), 93-122.

Gao Q., Yang H., Wang C., Xie X. Y., Liu K. X., Lin Y., Han S. Y., Zhu M., Neureiter M., Lin Y., Ye J. W., (2022). Advances and trends in microbial production of polyhydroxyalkanoates and their building blocks. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 10.

Garcia-Garcia D., Lopez-Martinez J., Balart R., Strömberg E., Moriana R., (2018). Reinforcing capability of cellulose nanocrystals obtained from pine cones in a biodegradable poly(3-hydroxybutyrate)/poly(ϵ -caprolactone) (PHB/PCL) thermoplastic blend. *European Polymer Journal*, 104, 10-18.

Ghosh S., Gnaim R., Greiserman S., Fadeev L., Gozin M., Golberg A., (2019). Macroalgal biomass subcritical hydrolysates for the production of polyhydroxyalkanoate (PHA) by *Haloferax mediterranei*. *Bioresource Technology*, 271, 166-173.

Golmohammadi M., Fatemeh Musavi S., Habibi M., Maleki R., Golgoli M., Zargar M., Dumée L. F., Baroutian S., Razmjou A., (2023). Molecular mechanisms of microplastics degradation: A review. *Separation and Purification Technology*, 309, 122906.

Gottardo M., Bolzonella D., Adele Tuci G., Valentino F., Majone M., Pavan P., Battista F., (2022). Producing volatile fatty acids and polyhydroxyalkanoates from foods by-products and waste: A review. *Bioresource Technology*, 361, 127716.

Grousseau E., Blanchet E., Délérès S., Albuquerque M. G. E., Paul E., Uribe Larrea J. L., (2013). Impact of sustaining a controlled residual growth on polyhydroxybutyrate yield and production kinetics in *Cupriavidus necator*. *Bioresource Technology*, 148, 30-38.

Gu J., Hsieh Y. Lo., (2015). Surface and structure characteristics, self-assembling, and solvent compatibility of holocellulose nanofibrils. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7(7), 4192-4201.

Gupta A., Lolic L., Mekonnen T. H., (2022). Reactive extrusion of highly filled, compatibilized, and sustainable PHBV/PBAT – Hemp residue biocomposite. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 156, 106885.

Gurunathan T., Mohanty S., Nayak S. K., (2015). A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 77, 1-25.

Haaksman V. A., Schouteren M., van Loosdrecht M. C. M., Pronk M., (2023). Impact of the anaerobic feeding mode on substrate distribution in aerobic granular sludge. *Water Research*, 233, 119803.

Hafuka A., Sakaida K., Satoh H., Takahashi M., Watanabe Y., Okabe S., (2011). Effect of feeding regimens on polyhydroxybutyrate production from food wastes by *Cupriavidus necator*. *Bioresource Technology*, 102(3), 3551-3553.

Hathi Z. J., Haque M. A., Priya A., Qin Z., Huang S., Lam C. H., Ladakis D., Pateraki C., Mettu S., Koutinas A., Du C., Lin C. S. K., (2022). Fermentative bioconversion of food waste into biopolymer poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) using *Cupriavidus necator*. *Environmental Research*, 215, 114323.

Hietala M., Sain S., Oksman K., (2017). Highly redispersible sugar beet nanofibers as reinforcement in bionanocomposites. *Cellulose*, 24(5), 2177-2189.

Hogan S., (1996). Solution properties and molecular size of polyhydroxybutyrate from recombinant *Escherichia Coli*.

Horvat P., Vrana Špoljarić I., Lopar M., Atlić A., Koller M., Braunegg G., (2013). Mathematical modelling and process optimization of a continuous 5-stage bioreactor cascade for production of poly[-(R)-3-hydroxybutyrate] by *Cupriavidus necator*. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 36(9), 1235-1250.

Hsissou R., Seghiri R., Benzekri Z., Hilali M., Rafik M., Elharfi A., (2021). Polymer composite materials: A comprehensive review. *Composite Structures*, 262, 113640.

Hu S., McDonald A. G., Coats E. R., (2013). Characterization of polyhydroxybutyrate biosynthesized from crude glycerol waste using mixed microbial consortia. *Journal of Applied Polymer Science*, 129(3), 1314-1321.

Huang X., Dognani G., Hadi P., Yang M., Job A. E., Hsiao B. S. (2020). Cationic Dialdehyde Nanocellulose from Sugarcane Bagasse for Efficient Chromium(VI) Removal. *ACS Sustainable Chemistry ve Engineering*, 8(12), 4734-4744.

Huo S., Xi B., Yu H., He L., Fan S., Liu H. (2008). Characteristics of dissolved organic matter (DOM) in leachate with different landfill ages. *Journal of Environmental Sciences*, 20(4), 492-498.

Huschner F., Grousseau E., Brigham C. J., Plassmeier J., Popovic M., Rha C., Sinskey A. J., (2015). Development of a feeding strategy for high cell and PHA density fed-batch fermentation of *Ralstonia eutropha* H16 from organic acids and their salts. *Process Biochemistry*, 50(2), 165-172.

Hussein O. A., Ibrahim J. A. A., (2023). Leachates Recirculation Impact on the Stabilization of the Solid Wastes – A Review. *Journal of Ecological Engineering*, 24(4), 172-183.

Ilmasari D., Kamyab H., Yuzir A., Riyadi F. A., Khademi T., Al-Qaim F. F., Kirpichnikova I., Krishnan S., (2022a). A review of the biological treatment of leachate: Available technologies and future requirements for the circular economy implementation. *Biochemical Engineering Journal*, 187, 108605.

Ishak A. R., Mohamad S., Soo T. K., Hamid F. S., (2016). Leachate and Surface Water Characterization and Heavy Metal Health Risk on Cockles in Kuala Selangor. *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, 222, 263-271.

Jawed K., Irorere V. U., Bommareddy R. R., Minton N. P., Kovács K., (2022). Establishing Mixotrophic Growth of *Cupriavidus necator* H16 on CO₂ and Volatile Fatty Acids. *Fermentation*, 8(3), 125.

Jayakrishnan U., Deka D., Das G., (2021). Waste as feedstock for polyhydroxyalkanoate production from activated sludge: Implications of aerobic dynamic feeding and acidogenic fermentation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105550.

Jin K., Tang Y., Zhu X., Zhou Y., (2020). Polylactic acid based biocomposite films reinforced with silanized nanocrystalline cellulose. *International Journal of Biological Macromolecules*, 162, 1109-1117.

Jun D., Guomin Z., Mingzhu P., Leilei Z., Dagang L., Rui Z., (2017). Crystallization and mechanical properties of reinforced PHBV composites using melt compounding: Effect of CNCs and CNFs. *Carbohydrate polymers*, 168, 255-262.

Kamaruddin M. A., Yusoff M. S., Aziz H. A., Hung Y. T., (2014). Sustainable treatment of landfill leachate. *Applied Water Science* 2014 5:2, 5(2), 113-126.

Kanavaki I., Drakonaki A., Geladas E. D., Spyros A., Xie H., Tsiotis G., (2021). Polyhydroxyalkanoate (PHA) Production in *Pseudomonas* sp. pHDV1 Strain Grown on Phenol as Carbon Sources. *Microorganisms*, 9(8).

Kanzariya R., Gautam A., Parikh S., Gautam S., Jeb J., (2023). Journal of Environmental Biology Triveni Enterprises Triveni Enterprises (Educational Services Set-up) (Educational Services Set-up). *J. Environ. Biol*, 44, 612-622.

Kennedy K. J., Lentz E. M., (2000). Treatment of landfill leachate using sequencing batch and continuous flow upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors. *Water Research*, 34(14), 3640-3656.

Khasanah Reddy K. R., Sato H., Takahashi I., Ozaki Y., (2015). Intermolecular hydrogen bondings in the poly(3-hydroxybutyrate) and chitin blends: Their effects on the crystallization behavior and crystal structure of poly(3-hydroxybutyrate). *Polymer*, 75, 141-150.

Khatami K., Perez-Zabaleta M., Cetecioglu Z., (2022). Pure cultures for synthetic culture development: Next level municipal waste treatment for polyhydroxyalkanoates production. *Journal of Environmental Management*, 305.

Kheradmand S., Karimi-Jashni A., Sartaj M., (2010). Treatment of municipal landfill leachate using a combined anaerobic digester and activated sludge system. *Waste Management*, 30(6), 1025-1031.

Kinyanjui Muiruri J., Chee Chuan Yeo, J., Yun Debbie Soo, X., Wang S., Liu H., Kong J., Cao J., Hoon Tan B., Suwardi A., Li, Z., Xu J., Jun Loh X., Zhu Q., (2023). Recent advances of sustainable Short-chain length polyhydroxyalkanoates (Scl-PHAs) – Plant biomass composites. *European Polymer Journal*, 187, 111882.

Kjeldsen P., Barlaz M. A., Rooker A. P., Baun A., Ledin A., Christensen T. H., (2002). Present and long-term composition of MSW landfill leachate: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 32(4), 297-336.

Kjeldsen P., Christophersen M., (2001). Composition of leachate from old landfills in Denmark.

Koller M., (2018). A Review on Established and Emerging Fermentation Schemes for Microbial Production of Polyhydroxyalkanoate (PHA) Biopolyesters. *Fermentation* 2018, Vol. 4, Page 30, 4(2), 30.

Kołodziejska B., Kaflak A., Kolmas J., (2020). Biologically Inspired Collagen/Apatite Composite Biomaterials for Potential Use in Bone Tissue Regeneration—A Review. *Materials* 2020, Vol. 13, Page 1748, 13(7), 1748.

Korkakaki E., Van Loosdrecht M. C. M., Kleerebezem R., (2017). Impact of phosphate limitation on PHA production in a feast-famine process.

Kuciel, S. Liber-Kneć A., (2011). Biocomposites based on PHB filled with wood or kenaf fibers. *Polimery*, 56(3), 218-223.

Kulikowska D., Klimiuk E., (2008). The effect of landfill age on municipal leachate composition. *Bioresource Technology*, 99(13), 5981-5985.

Kumar G., Ponnusamy V. K., Bhosale R. R., Shobana S., Yoon J. J., Bhatia S. K., Rajesh Banu J., Kim S. H., (2019). A review on the conversion of volatile fatty acids to polyhydroxyalkanoates using dark fermentative effluents from hydrogen production. *Bioresource Technology*, 287, 121427.

Kurniawan T. A., Lo W., Chan G., Sillanpää M. E. T., (2010). Biological processes for treatment of landfill leachate. *Journal of Environmental Monitoring*, 12(11), 2032-2047.

Kurniawan T. A., Lo W. H., Chan G. Y. S., (2006). Degradation of recalcitrant compounds from stabilized landfill leachate using a combination of ozone-GAC adsorption treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 137(1), 443-455.

Kurniawan T. A., Singh D., Xue W., Avtar R., Othman M. H. D., Hwang G. H., Setiadi T., Albadarin A. B., Shirazian S., (2021). Resource recovery toward sustainability through nutrient removal from landfill leachate. *Journal of Environmental Management*, 287, 112265.

Kye H., Kim J., Ju S., Lee J., Lim C., Yoon Y., (2023). Microplastics in water systems: A review of their impacts on the environment and their potential hazards. *Heliyon*, 9(3), e14359.

Lambauer V., Kratzer R., (2022). Lab-Scale Cultivation of *Cupriavidus necator* on Explosive Gas Mixtures: Carbon Dioxide Fixation into Polyhydroxybutyrate. *Bioengineering*, 9(5), 204.

Lebron Y. A. R., Moreira V. R., Brasil Y. L., Silva A. F. R., Santos L. V. de S., Lange L. C., Amaral M. C. S., (2021). A survey on experiences in leachate treatment: Common practices, differences worldwide and future perspectives. *Journal of Environmental Management*, 288, 112475.

Lee J. H., Park S. H., Kim S. H., (2020). Surface Alkylation of Cellulose Nanocrystals to Enhance Their Compatibility with Polylactide. *Polymers* 2020, Vol. 12, Page 178, 12(1), 178.

Li X. Z., Zhao Q. L., (2003). Recovery of ammonium-nitrogen from landfill leachate as a multi-nutrient fertilizer. *Ecological Engineering*, 20(2), 171-181.

Li Y., Yi Q., Wang D., Wu Z., Wang Z., (2022). Efficient treatment of landfill leachate using an electrochemical ceramic membrane filtration system: Chlorine-mediated oxidation. *Chemical Engineering Journal*, 450, 138102.

Lide D. R., (1993). CRC handbook of chemistry and physics.

Liu W., Chen T., Fei M. en, Qiu R., Yu D., Fu T., Qiu J., (2019). Properties of natural fiber-reinforced biobased thermoset biocomposites: Effects of fiber type and resin composition. *Composites Part B: Engineering*, 171, 87-95.

Lorini L., Martinelli A., Capuani G., Frison N., Reis M., Sommer Ferreira B., Villano M., Majone M., Valentino F., (2021). Characterization of polyhydroxyalkanoates produced at pilot scale from different organic wastes. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 9, 628719.

Luo H., He D., Zhu W., Wu Y., Chen Z., Yang E. H., (2019). Humic acid-induced formation of tobermorite upon hydrothermal treatment with municipal solid waste incineration bottom ash and its application for efficient removal of Cu(II) ions. *Waste Management*, 84, 83-90.

Luo H., Wu Y., Zhao A., Kumar A., Liu Y., Cao B., Yang E. H., (2017). Hydrothermally synthesized porous materials from municipal solid waste incineration bottom ash and their interfacial interactions with chloroaromatic compounds. *Journal of Cleaner Production*, 162, 411-419.

Luo H., Zeng Y., Cheng Y., He D., Pan X., (2020). Recent advances in municipal landfill leachate: A review focusing on its characteristics, treatment, and toxicity assessment. *Science of The Total Environment*, 703, 135468.

Luo S., Netravali A. N., (1999). Mechanical and thermal properties of environment-friendly “green” composites made from pineapple leaf fibers and poly(hydroxybutyrate-co-valerate) resin. *Polymer Composites*, 20(3), 367-378.

Ma S., Zhou C., Pan J., Yang G., Sun C., Liu Y., Chen X., Zhao Z., (2022). Leachate from municipal solid waste landfills in a global perspective: Characteristics, influential factors and environmental risks. *Journal of Cleaner Production*, 333, 130234.

Mai J., Chan C. M., Colwell J., Pratt S., Laycock B., (2022). Characterisation of end groups of hydroxy-functionalised scl-PHAs prepared by transesterification using ethylene glycol. *Polymer Degradation and Stability*, 205, 110123.

Manu T., Nazmi A. R., Shahri B., Emerson N., Huber T., (2022). Biocomposites: A review of materials and perception. *Materials Today Communications*, 31, 103308.

Marañón E., Castrillón L., Fernández-Nava Y., Fernández-Méndez A., Fernández-Sánchez A., (2008). Coagulation–flocculation as a pretreatment process at a landfill leachate nitrification–denitrification plant. *Journal of Hazardous Materials*, 156(1-3), 538-544.

Mariam T., Nghiem L. D., (2010). Landfill leachate treatment using hybrid coagulation-nanofiltration processes. *Desalination*, 250(2), 677-681.

Mayer B. K., Baker L. A., Boyer T. H., Drechsel P., Gifford M., Hanjra M. A., Parameswaran P., Stoltzfus J., Westerhoff P., Rittmann B. E., (2016). Total Value of Phosphorus Recovery. *Environmental Science and Technology*, 50(13), 6606-6620.

Medeiros Garcia Alcântara J., Distante F., Storti G., Moscatelli D., Morbidelli M., Sponchioni M., (2020). Current trends in the production of biodegradable bioplastics: The case of polyhydroxyalkanoates. *Biotechnology Advances*, 42, 107582.

Melendez-Rodriguez B., Reis M. A. M., Carvalheira M., Sammon C., Cabedo L., Torres-Giner S., Lagaron J. M., (2021). Development and Characterization of Electrospun Biopapers of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) Derived from Cheese Whey with Varying 3-Hydroxyvalerate Contents. *Biomacromolecules*, 22(7), 2935-2953.

Miao L., Wang S., Li B., Cao T., Zhang F., Wang Z., Peng Y., (2016). Effect of carbon source type on intracellular stored polymers during endogenous denitrification (ED) treating landfill leachate. *Water Research*, 100, 405-412.

Miao L., Yang G., Tao T., Peng Y., (2019). Recent advances in nitrogen removal from landfill leachate using biological treatments – A review. *Journal of Environmental Management*, 235, 178-185.

Min Song H., Chan Joo J., Hyun Lim S., Jin Lim H., Lee S., Jae Park S., (2022). Production of polyhydroxyalkanoates containing monomers conferring amorphous and elastomeric properties from renewable resources: Current status and future perspectives. *Bioresource Technology*, 366, 128114.

Mohan T. P., Kanny K., (2019). Compressive characteristics of unmodified and nanoclay treated banana fiber reinforced epoxy composite cylinders. *Composites Part B: Engineering*, 169, 118-125.

Montiel-Jarillo G., Carrera J., Suárez-Ojeda M. E., (2017). Enrichment of a mixed microbial culture for polyhydroxyalkanoates production: Effect of pH and N and P concentrations. *Science of The Total Environment*, 583, 300-307.

Morlino M. S., Serna García R., Savio F., Zampieri G., Morosinotto T., Treu L., Campanaro S., (2023). *Cupriavidus necator* as a platform for polyhydroxyalkanoate production: An overview of strains, metabolism, and modeling approaches. *Biotechnology Advances*, 69, 108264.

Mugwagwa L. R., Chimphango A. F. A., (2020). Enhancing the functional properties of acetylated hemicellulose films for active food packaging using acetylated nanocellulose reinforcement and polycaprolactone coating. *Food Packaging and Shelf Life*, 24, 100481.

Muhorakeye A., Cayetano R. D., Kumar A. N., Park J., Pandey A. K., Kim S. H., (2022). Valorization of pretreated waste activated sludge to organic acids and biopolymer. *Chemosphere*, 303, 135078.

Mulla M. Z., Rahman M. R. T., Marcos B., Tiwari B., Pathania S., (2021). Poly Lactic Acid (PLA) Nanocomposites: Effect of Inorganic Nanoparticles Reinforcement on Its Performance and Food Packaging Applications. *Molecules* 2021, Vol. 26, Page 1967, 26(7), 1967.

Nabi M., Liang H., Cheng L., Yang W., Gao D., (2022). A comprehensive review on the use of conductive materials to improve anaerobic digestion: Focusing on landfill leachate treatment. *Journal of Environmental Management*, 309, 114540.

Naderi A., Koschella A., Heinze T., Shih K. C., Nieh M. P., Pfeifer A., Chang C. C., Erlandsson J., (2017). Sulfoethylated nanofibrillated cellulose: Production and properties. *Carbohydrate Polymers*, 169, 515-523.

Nguyen-Huynh S. T. T., Chua A. S. M., Chow Y. H., Wong W. Y., Yoon L. W., (2023). Enrichment strategies for mixed cultures in valorisation of crude glycerol into polyhydroxyalkanoate bioplastics. *Biochemical Engineering Journal*, 200, 109086.

Nika M. C., Ntaiou K., Elytis K., Thomaidi V. S., Gatidou G., Kalantzi O. I., Thomaidis N. S., Stasinakis A. S., (2020). Wide-scope target analysis of emerging contaminants in landfill leachates and risk assessment using Risk Quotient methodology. *Journal of Hazardous Materials*, 394, 122493.

Nygaard D., Yashchuk O., Hermida É. B., (2023). Polyhydroxyalkanoates (PHAs) Production from Residual Glycerol by Wild Type *Cupriavidus necator*. *Waste and Biomass Valorization*, 14(5), 1489-1496.

O'Brien S., Rauert C., Ribeiro F., Okoffo E. D., Burrows S. D., O'Brien J. W., Wang X., Wright S. L., Thomas K. V., (2023). There's something in the air: A review of sources, prevalence and behaviour of microplastics in the atmosphere. *Science of The Total Environment*, 874, 162193.

Oliveira-Filho E. R., Silva J. G. P., de Macedo M. A., Taciro M. K., Gomez J. G. C., Silva L. F., (2020). Investigating Nutrient Limitation Role on Improvement of Growth and Poly(3-Hydroxybutyrate) Accumulation by *Burkholderia sacchari* LMG 19450 From Xylose as the Sole Carbon Source. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 7, 503296.

Ospina-Betancourth C., Echeverri S., Rodriguez-Gonzalez C., Wist J., Combariza M. Y., Sanabria J., (2022). Enhancement of PHA Production by a Mixed Microbial Culture Using VFA Obtained from the Fermentation of Wastewater from Yeast Industry. *Fermentation* 2022, Vol. 8, Page 180, 8(4), 180.

Özkaya B. (2005). Katı atık depo sahalarında sızıntı suyu geri devrinin depo gazı bileşenleri üzerindeki etkilerinin incelenmesi. Selcuk University Journal of Engineering, *Science and Technology*, 20(1), 1-8.

Öztürk İ., Turgut Onay K. T., Barış Çallı K., Bülent Mertoğlu K., Şenol Yıldız (2010). Sızıntı suyu yönetimi ihtisas komisyonu taslak çalışma raporu.

Pala-Ozkok I., Zengin G. E., Taş D. O., Yağcı N., Güven D., Insel H. G., Çokgör E., (2022). Polyhydroxyalkanoate production from food industry residual streams using mixed microbial cultures. *Clean Energy and Resource Recovery: Wastewater Treatment Plants as Biorefineries*, Volume 2, 265-284.

Pastor J., Hernández A. J., (2012). Heavy metals, salts and organic residues in old solid urban waste landfills and surface waters in their discharge areas: Determinants for restoring their impact. *Journal of Environmental Management*, 95(SUPPL.), S42-S49.

Paula Floriano Santos A., Gozzi F., Evaristo de Carvalho A., Roberta Ferreira de Oliveira K., Rodrigues Lima Caires A., Pereira Cavalcante R., Fabbro Cunha R., Antônio da Silva D., Roberto Vieira Guelfi D., de Melo da Silva L., Ferreira da Silva T., Antonio Casagrande G., César de Oliveira S., Machulek Junior A., (2022). Leachate degradation using solar photo-fenton like process: Influence of coagulation-flocculation as a pre-treatment step. *Separation and Purification Technology*, 289, 120712.

Pei R., Vicente-Venegas G., Van Loosdrecht M. C. M., Kleerebezem R., Werker A., (2022). Quantification of polyhydroxyalkanoate accumulated in waste activated sludge. *Water Research*, 221, 118795.

Perez-Zabaleta M., Atasoy M., Khatami K., Eriksson E., Cetecioglu Z., (2021). Bio-based conversion of volatile fatty acids from waste streams to polyhydroxyalkanoates using mixed microbial cultures. *Bioresource Technology*, 323, 124604

Pesante G., Frison N., (2023). Recovery of bio-based products from PHA-rich biomass obtained from biowaste: A review. *Bioresource Technology Reports*, 21, 101345.

Peterson S., Jayaraman K., Bhattacharyya D., (2002). Forming performance and biodegradability of woodfibre–Biopol™ composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 33(8), 1123-1134.

Pivato A., Gaspari L., (2006). Acute toxicity test of leachates from traditional and sustainable landfills using luminescent bacteria. *Waste Management*, 26(10), 1148-1155.

Podlasek A., Vaverková M. D., Koda E., Jakimiuk A., Martínez Barroso P., (2023). Characteristics and pollution potential of leachate from municipal solid waste landfills: Practical examples from Poland and the Czech Republic and a comprehensive evaluation in a global context. *Journal of Environmental Management*, 332, 117328.

Pohland F. G., (1980). Leachate recycle as landfill management option. *Journal of the Environmental Engineering Division*, 106(6), 1057-1069.

Popa M. S., Frone A. N., Radu I. C., Stanescu P. O., Truşcă R., Rădiţoiu V., Nicolae C. A., Gabor A. R., Panaitescu D. M., (2021). Microfibrillated Cellulose Grafted with Metacrylic Acid as a Modifier in Poly(3-hydroxybutyrate). *Polymers* 2021, Vol. 13, Page 3970, 13(22), 3970.

Pradhan S., Dikshit P. K., Moholkar V. S., (2018). Production, ultrasonic extraction, and characterization of poly (3-hydroxybutyrate) (PHB) using *Bacillus megaterium* and *Cupriavidus necator*. *Polymers for Advanced Technologies*, 29(8), 2392-2400.

Pradhan S., Dikshit P. K., Moholkar V. S., (2020). Production, Characterization, and Applications of Biodegradable Polymer: Polyhydroxyalkanoates. *Materials Horizons: From Nature to Nanomaterials*, 51-94.

Propp V. R., De Silva A. O., Spencer C., Brown S. J., Catingan S. D., Smith J. E., Roy J. W., (2021). Organic contaminants of emerging concern in leachate of historic municipal landfills. *Environmental Pollution*, 276, 116474.

Rajak D. K., Pagar D. D., Kumar R., Pruncu C. I., (2019). Recent progress of reinforcement materials: a comprehensive overview of composite materials. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(6), 6354-6374.

Rajan K. P., Thomas S. P., Gopanna A., Chavali M., (2018). Polyhydroxybutyrate (PHB): a standout biopolymer for environmental sustainability. *Handbook of Ecomaterials*, 1-23.

Rajan R., Sreekumar P. A., Joseph K., Skrifvars M., (2012). Thermal and mechanical properties of chitosan reinforced polyhydroxybutyrate composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 124(4), 3357-3362.

Rao A., Haque S., El-Enshasy H. A., Singh V., Mishra B. N., (2019). RSM–GA based optimization of bacterial pha production and in silico modulation of citrate synthase for enhancing pha production. *Biomolecules* 2019, Vol. 9, Page 872, 9(12), 872.

Raza Z. A., Noor S., Khalil S., (2019). Recent developments in the synthesis of poly(hydroxybutyrate) based biocomposites. *Biotechnology progress*, 35(5).

Ren T., Zhang X., Chen S., Huang X., Zhang X., (2022). Hydrogen peroxide and peroxymonosulfate intensifying Fe-doped NiC–Al₂O₃–framework-based catalytic ozonation for advanced treatment of landfill leachate: *Performance and mechanisms*. *Science of The Total Environment*, 843, 156904.

Renou S., Givaudan J. G., Poulain S., Dirassouyan F., Moulin P., (2008a). Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *Journal of Hazardous Materials*, 150(3), 468-493.

Reyhanitash E., Kersten S. R. A., Schuur B., (2017). Recovery of Volatile Fatty Acids from Fermented Wastewater by Adsorption. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 5(10), 9176-9184.

Rezaei F., Rafienia M., Keshvari H., Sattary M., Naeimi M., Keyvani H., (2016). Fabrication of poly hydroxybutyrate-polyethylene glycol-folic acid nanoparticles loaded by paclitaxel. *Current drug delivery*, 13(1), 57-64.

Riedel S. L., Lu J., Stahl U., Brigham C. J., (2014). Lipid and fatty acid metabolism in *Ralstonia eutropha*: relevance for the biotechnological production of value-added products. *Applied microbiology and biotechnology*, 98(4), 1469-1483.

Rodriguez-Perez S., Serrano A., Pantión A. A., Alonso-Fariñas B., (2018). Challenges of scaling-up PHA production from waste streams. A review. *Journal of Environmental Management*, 205, 215-230.

Rogovina S., Zhorina L., Yakhina A., Shapagin A., Iordanskii A., Berlin A., (2023). Hydrolysis, Biodegradation and Ion Sorption in Binary Biocomposites of Chitosan with Polyesters: Polylactide and Poly(3-Hydroxybutyrate). *Polymers* 2023, Vol. 15, Page 645, 15(3), 645.

Rondošová S., Legerská B., Chmelová D., Ondrejovič M., Miertuš S., (2022). Optimization of Growth Conditions to Enhance PHA Production by *Cupriavidus necator*. *Fermentation* 2022, Vol. 8, Page 451, 8(9), 451.

Saleem M., Spagni A., Alibardi L., Bertucco A., Lavagnolo M. C., (2018). Assessment of dynamic membrane filtration for biological treatment of old landfill leachate. *Journal of Environmental Management*, 213, 27-35.

Salehizadeh H., Van Loosdrecht M. C. M., (2004). Production of polyhydroxyalkanoates by mixed culture: recent trends and biotechnological importance. *Biotechnology Advances*, 22(3), 261-279.

Salimi K., Şen S. C., Ersan H. Y., Pişkin E., (2017). Fabrication of starch-g-poly(l-lactic acid) biocomposite films: Effects of the shear-mixing and reactive-extrusion conditions. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(13).

Sánchez-Safont E. L., Aldureid A., Lagarón J. M., Cabedo L., Gámez-Pérez J., (2020). Study of the compatibilization effect of different reactive agents in phb/natural fiber-based composites. *Polymers* 2020, Vol. 12, Page 1967, 12(9), 1967.

Sanivada U. K., Mármol G., Brito F. P., Fangueiro R., (2020). PLA Composites Reinforced with Flax and Jute Fibers—A Review of Recent Trends, Processing Parameters and Mechanical Properties. *Polymers* 2020, Vol. 12, Page 2373, 12(10), 2373.

Santmarti A., Tammelin T., Lee K. Y., (2020). Prevention of interfibril hornification by replacing water in nanocellulose gel with low molecular weight liquid poly(ethylene glycol). *Carbohydrate Polymers*, 250, 116870.

Saratale R. G., Cho S. K., Saratale G. D., Kumar M., Bharagava R. N., Varjani S., Kadam A. A., Ghodake G. S., Palem R. R., Mulla S. I., Kim D. S., Shin H. S., (2021). An Overview of Recent Advancements in Microbial Polyhydroxyalkanoates (PHA) Production from Dark Fermentation Acidogenic Effluents: A Path to an Integrated Bio-Refinery. *Polymers* 2021, Vol. 13, Page 4297, 13(24), 4297.

Satoh H., Sakamoto T., Kuroki Y., Kudo Y., Mino T., (2016). Application of the alkaline-digestion-hplc method to the rapid determination of polyhydroxyalkanoate in activated sludge. *Journal of Water and Environment Technology*, 14(5), 411-421.

Sauve G., Van Acker K., (2020). The environmental impacts of municipal solid waste landfills in Europe: A life cycle assessment of proper reference cases to support decision making. *Journal of Environmental Management*, 261, 110216.

Schiopu A. M., Gavrilescu M., (2010a). Municipal solid waste landfilling and treatment of resulting liquid effluents. *Environmental Engineering and Management Journal*, 9(7), 993-1019.

Schiopu A. M., Gavrilescu M., (2010b). Options for the treatment and management of municipal landfill leachate: common and specific issues. *CLEAN – Soil, Air, Water*, 38(12), 1101-1110.

Sekoai P., Ezeokoli O., Yoro K., Eterigho-Ikelegbe O., Habimana O., Iwarere S., Daramola M., Ojumu T., (2022). The production of polyhydroxyalkanoates using volatile fatty acids derived from the acidogenic biohydrogen effluents: An overview. *Bioresource Technology Reports*, 18, 101111.

Seoane I. T., Fortunati E., Puglia D., Cyras V. P., Manfredi L. B., (2016). Development and characterization of bionanocomposites based on poly(3-hydroxybutyrate) and cellulose nanocrystals for packaging applications. *Polymer International*, 65(9), 1046-1053.

Shanks R. A., Hodzic A., Wong S., (2004). Thermoplastic biopolyester natural fiber composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 91(4), 2114-2121.

Sharma A. K., Bhandari R., Aherwar A., Rimašauskiene R., (2020). Matrix materials used in composites: A comprehensive study. *Materials Today: Proceedings*, 21, 1559-1562.

Shavandi A., Ali M. A., (2019). Keratin based thermoplastic biocomposites: a review. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 18(2), 299-316.

Singh N., Tang Y., Zhang Z., Zheng C., (2020). COVID-19 waste management: Effective and successful measures in Wuhan, China. *Resources, Conservation, and Recycling*, 163, 105071.

Singh Saharan B., Grewal A., Kumar P., (2014). Biotechnological Production of Polyhydroxyalkanoates: A Review on Trends and Latest Developments. *Chinese Journal of Biology*, 2014, 1-18.

Smaoui Y., Mlaik N., Bouzid J., Sayadi S., (2018). Improvement of anaerobic digestion of landfill leachate by using coagulation-flocculation, Fenton's oxidation and air stripping pretreatments. *Environmental Progress ve Sustainable Energy*, 37(3), 1041-1049.

Sohn Y. J., Son J., Lim H. J., Lim S. H., Park S. J., (2022). Valorization of lignocellulosic biomass for polyhydroxyalkanoate production: Status and perspectives. *Bioresource Technology*, 360, 127575.

Souza V. G. L., Pires J. R. A., Rodrigues C., Coelho I. M., Fernando A. L., (2020). Chitosan Composites in Packaging Industry—Current Trends and Future Challenges. *Polymers 2020*, Vol. 12, Page 417, 12(2), 417.

Storck T. R., Canabarro M. I., Silvestri S., Piccoli A. L., Ames J., Loro V. L., Zanella R., Tassinari A., Tiecher T. L., Brunetto G., Carissimi E., Clasen B., (2023). Toxicity evaluation of landfill leachate after treatment by simple distillation using *Danio rerio* biomarkers. *Process Safety and Environmental Protection*, 174, 243-252.

Suhazsini P., Keshav R., Narayanan S., Chaudhuri A., Radha P., (2020). A Study on the Synthesis of Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) by *Bacillus megaterium* Utilizing Cheese Whey Permeate. *Journal of Polymers and the Environment*, 28(5), 1390-1405.

Sun H., Yang Q., Peng Y., Shi X., Wang S., Zhang S., (2010). Advanced landfill leachate treatment using a two-stage UASB-SBR system at low temperature. *Journal of Environmental Sciences*, 22(4), 481-485.

Sun J., Shen J., Chen S., Cooper M. A., Fu H., Wu D., Yang Z., (2018). Nanofiller Reinforced Biodegradable PLA/PHA Composites: Current Status and Future Trends. *Polymers 2018*, Vol. 10, Page 505, 10(5), 505.

Szacherska K., Oleskowicz-Popiel P., Ciesielski S., Mozejko-Ciesielska J., (2021). Volatile Fatty Acids as Carbon Sources for Polyhydroxyalkanoates Production. *Polymers 2021*, Vol. 13, Page 321, 13(3), 321.

Taha I., Ziegmann G., (2006). A Comparison of Mechanical Properties of Natural Fiber Filled Biodegradable and Polyolefin Polymers.

Tan H. T., Chek M. F., Neoh S. Z., Ang S. L., Yoshida S., Hakoshima T., Sudesh K., (2022). Characterization of the polyhydroxyalkanoate (PHA) synthase from *Ideonella sakaiensis*, a bacterium that is capable of degrading and assimilating poly(ethylene terephthalate). *Polymer Degradation and Stability*, 206, 110160.

Teklu T., Wangatia L. M., Alemayehu E., (2019). Effect of surface modification of sisal fibers on water absorption and mechanical properties of polyaniline composite. *Polymer Composites*, 40(S1), E46-E52.

Torretta V., Ferronato N., Katsoyiannis I. A., Tolkou A. K., Airolidi M., (2017). Novel and conventional technologies for landfill leachates treatment: A review. *Sustainability (Switzerland)*, 9(1).

Touchaleaume F., Tessier R., Auvergne R., Caillol S., Hoppe S., Angellier-Coussy H., (2019). Polyhydroxybutyrate/hemp biocomposite: Tuning performances by process and compatibilisation. *Green Materials*, 7(4), 194-204.

Trabelsi I., Sellami I., Dhifallah T., Medhioub K., Bousselmi L., Ghrabi A., (2009). Coupling of anoxic and aerobic biological treatment of landfill leachate. *Desalination*, 246(1-3), 506-513.

Turco R., Santagata G., Corrado I., Pezzella C., Di Serio M., (2021). In vivo and Post-synthesis Strategies to Enhance the Properties of PHB-Based Materials: A Review. *Frontiers in bioengineering and biotechnology*, 8.

Valvez S., Santos, P., Parente J. M., Silva M. P., Reis P. N. B., (2020). 3D printed continuous carbon fiber reinforced PLA composites: A short review. *Procedia Structural Integrity*, 25, 394-399.

Venkateswar Reddy M., Mawatari Y., Yajima Y., Satoh K., Venkata Mohan S., Chang Y. C., (2016). Production of poly-3-hydroxybutyrate (P3HB) and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) P(3HB-co-3HV) from synthetic wastewater using *Hydrogenophaga palleronii*. *Bioresource Technology*, 215, 155-162.

Villano M., Valentino F., Barbetta A., Martino L., Scandola M., Majone M., (2014). Polyhydroxyalkanoates production with mixed microbial cultures: from culture selection to polymer recovery in a high-rate continuous process. *New Biotechnology*, 31(4), 289-296.

Vinod A., Sanjay M. R., Suchart S., Jyotishkumar P., (2020). Renewable and sustainable biobased materials: An assessment on biofibers, biofilms, biopolymers and biocomposites. *Journal of Cleaner Production*, 258, 120978.

Vithanage M., Wijesekara H., Mayakaduwa S. S., (2016). Isolation, purification and analysis of dissolved organic carbon from Gohagoda uncontrolled open dumpsite leachate, Sri Lanka.

Volova T., Shishatskaya E., Sevastianov V., Efremov S., Mogilnaya O., (2003). Results of biomedical investigations of PHB and PHB/PHV fibers. *Biochemical Engineering Journal*, 16(2), 125-133.

Wang J., Liu S., Huang J., Qu Z., (2021). A review on polyhydroxyalkanoate production from agricultural waste Biomass: Development, Advances, circular Approach, and challenges. *Bioresource Technology*, 342, 126008.

Wang J., Yue Z. B., Sheng G. P., Yu H. Q., (2010). Kinetic analysis on the production of polyhydroxyalkanoates from volatile fatty acids by *Cupriavidus necator* with a consideration of substrate inhibition, cell growth, maintenance, and product formation. *Biochemical Engineering Journal*, 49(3), 422-428.

Wang K., Li L., Tan F., Wu D., (2018). Treatment of Landfill Leachate Using Activated Sludge Technology: A Review. *Archaea* (Vancouver, B.C.), 2018.

Wen X., Lu X., Peng Q., Zhu F., Zheng N., (2012). Crystallization behaviors and morphology of biodegradable poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 109(2), 959-966.

Wijekoon P., Koliyabandara P. A., Cooray A. T., Lam S. S., Athapattu B. C. L., Vithanage M., (2022). Progress and prospects in mitigation of landfill leachate pollution: Risk, pollution potential, treatment and challenges. *Journal of Hazardous Materials*, 421, 126627.

Wijesekara S. S. R. M. D. H. R., Mayakaduwa S. S., Siriwardana A. R., de Silva N., Basnayake B. F. A., Kawamoto K., Vithanage M., (2014). Fate and transport of pollutants through a municipal solid waste landfill leachate in Sri Lanka. *Environmental Earth Sciences*, 72(5), 1707-1719.

Woo H. C., Kim Y. H., (2019). Eco-efficient recovery of bio-based volatile C2-6 fatty acids. *Biotechnology for Biofuels*, 12(1), 1-11.

Wu C. S., Liao H. T., (2014). The mechanical properties, biocompatibility and biodegradability of chestnut shell fibre and polyhydroxyalkanoate composites. *Polymer Degradation and Stability*, 99(1), 274-282.

Wu S., Zou S., Liang G., Qian G., He Z., (2018). Enhancing recovery of magnesium as struvite from landfill leachate by pretreatment of calcium with simultaneous reduction of liquid volume via forward osmosis. *Science of The Total Environment*, 610-611, 137-146.

Xu Y., Xu Y., Chen H., Gao M., Yue X., Ni Y., (2022). Redispersion of dried plant nanocellulose: A review. *Carbohydrate Polymers*, 294, 119830.

Yalili M., Kestioğlu K., Kiril Mert, B., (2006). *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*. Cilt, 11(1).

Yang D., Leng B., L T., Li M., (2020). Energy saving research on multi-effect evaporation crystallization process of bittern based on MVR and TVR. *Heat Pump Technology*. 8(3), 54.

Yang G., Ma G., He M., Ji X., Li W., Youn H. J., Lee H. L., Che J., (2021). Comparison of Effects of Sodium Chloride and Potassium Chloride on Spray Drying and Redispersion of Cellulose Nanofibrils Suspension. *Nanomaterials* 2021, Vol. 11, Page 439, 11(2), 439.

Ye Z. L., Hong Y., Pan S., Huang Z., Chen S., Wang W., (2017). Full-scale treatment of landfill leachate by using the mechanical vapor recompression combined with coagulation pretreatment. *Waste Management*, 66, 88-96.

Yu H. Y., Wang C., Abdalkarim S. Y. H., (2017). Cellulose nanocrystals/polyethylene glycol as bifunctional reinforcing/compatibilizing agents in poly(lactic acid) nanofibers for controlling long-term in vitro drug release. *Cellulose*, 24(10), 4461-4477.

Yu H. Y., Yao J. M., (2016). Reinforcing properties of bacterial polyester with different cellulose nanocrystals via modulating hydrogen bonds. *Composites Science and Technology*, 136, 53-60.

Zhang C., (2014). Understanding the wear and tribological properties of ceramic matrix composites. *Advances in Ceramic Matrix Composites*, 312-339.

Zhang Q., Guo M., Xie J., Yan X., Chen C., (2022). Investigation on characteristics of landfill leachate and feasibility study of low-temperature vacuum evaporation treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(5), 108451.

Zhang T., Guo J., Chen J. F., Wang J. M., Wan Z. L., Yang X. Q., (2020). Heat stability and rheological properties of concentrated soy protein/egg white protein composite microparticle dispersions. *Food Hydrocolloids*, 100, 105449.

Zhou Q., Li W., Hua T., (2010). Removal of organic matter from landfill leachate by advanced oxidation processes: A review. *International Journal of Chemical Engineering*.

Zolfaghari M., Jardak K., Drogui P., Brar S. K., Buelna G., Dubé R., (2016). Landfill leachate treatment by sequential membrane bioreactor and electro-oxidation processes. *Journal of Environmental Management*, 184, 318-326.

Zou Z., Ismail B. B., Zhang X., Yang Z., Liu D., Guo M., (2023). Improving barrier and antibacterial properties of chitosan composite films by incorporating lignin nanoparticles and acylated soy protein isolate nanogel. *Food Hydrocolloids*, 134, 108091.

ÖZGEÇMİŞ

Bengisu ÇİFTÇİOĞLU GÖZÜAÇIK lisans derecesini 2015 yılında Anadolu Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nden almış olup, lisans öğreniminde 12 ay süreyle Farabi Değişim Programı kapsamında Yıldız Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde bulunmuştur. Yüksek lisans derecesini 2019 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nden almıştır. 2020 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde doktora eğitimine başlamıştır. Doktora çalışmaları sırasında TÜBİTAK 2214/A programı kapsamında 12 ay süreyle Viyana Üniversitesi Malzeme Kimyası ve Araştırma Enstitüsü'nde bulunmuştur. 2020 yılından bu yana Gebze Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde araştırma görevlisi olarak çalışmaya devam etmektedir.



TEZ METNİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR

Ciftcioglu-Gozuacik, B., Sen, G., Goze, S., Ozbey-Unal, B., Balcik, C., Karagunduz, A., ve Keskinler, B. (2023a). Evaluation of volatile fatty acids and ammonia recovery approach from landfill leachate using pilot-scale mechanical vapor recompression. *Journal of Environmental Management*, 345, 118720.

Ciftcioglu-Gozuacik, B., Ulutug, F. C., Denizli, A., Dizge, N., Karagunduz, A., ve Keskinler, B. (2023b). Simultaneous production of Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) from recovered volatile fatty acid with treatment of leachate by Pilot-Scale Mechanical Vapor Recompression. *Bioresource Technology*, 388, 129743.

Ciftcioglu-Gozuacik, B., Karagunduz, A., Keskinler, B. Bismarck, A. (2024). Biodegradable Polymer Based with Agricultural Waste Reinforcement: Polyhydroxyalkanoates/Nanocellulose Biocomposites. [Yayınlanmamış Makale].