

Atf İçin: Muratçobanoğlu H, Muratçobanoğlu F, Demirel S, 2022. Biyohidrojen Üretimine Nanopartikül Madde İlavesinin Karanlık Fermantasyon Sürecine Etkisi ve Yaşam Döngü Analizi Yaklaşımı. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(3): 1426 - 1435.

To Cite: Muratçobanoğlu H, Muratçobanoğlu F, Demirel S, 2022. Effect of Nanoparticle Addition to Biohydrogen Production via Dark Fermentation Process and Life Cycle Analysis Approach. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(3): 1426 - 1435.

Biyohidrojen Üretimine Nanopartikül Madde İlavesinin Karanlık Fermantasyon Sürecine Etkisi ve Yaşam Döngü Analizi Yaklaşımı

Hamdi MURATÇOBANOĞLU^{1*}, Fatma MURATÇOBANOĞLU², Sevgi DEMİREL¹

ÖZET: Atık biyokütlenin değerlendirilmesi, döngüsel bioekonominin gelişimi için tükenen fosil kökenli yakıtlara alternatif enerji üretimi ve çevre dostu atık yönetimi yaklaşımıdır. Alternatif enerji kaynaklarından biri olan biyohidrojen enerjisi; yenilenebilir, sürdürülebilir, ucuz ve temiz enerji kaynağı olması nedeniyle uzun yıllardır araştırılan konular arasındadır. Biyokütleden karanlık fermantasyon yolu ile hidrojen eldesi ise; verimli ve temiz enerji olması nedeniyle tercih edilen başlıca proseslerden biridir. Karanlık fermantasyon yolu ile hidrojen üretim verimini artırmak amacıyla sistemlere destek sağlayan nanopartikül ilavesi ile ilgili çalışmalar son yıllarda araştırmacıların ilgi odağı olmuştur. Bu çalışmada karanlık fermantasyon ile biyohidrojen üretiminde nanaomalzeme desteğinin etkisi, ilgili mekanizmaları, kullanılan substratları ve üretim verimliliğini artırmaya yönelik yapılmış bazı çalışmalar incelenmiştir. Özellikle hem arıtımın sağlanması hem de biyohidrojen üretim tekniklerinin geliştirilmesi için kullanılan nanopartiküler malzemelerin önemine vurgu yapılmıştır. Seçilen nanomalzemenin üretim performansındaki rolünün yanı sıra ortaya çıkaracağı çevresel etkilerin de yaşam döngü analizi ile değerlendirilmesinin gerekliliği açısından ele alınmıştır.

Anahtar Kelimeler: Biyohidrojen, biyokütle, nanopartiküler malzeme, karanlık fermantasyon, yaşam döngü analizi

Effect of Nanoparticle Addition to Biohydrogen Production via Dark Fermentation Process and Life Cycle Analysis Approach

ABSTRACT: Biomass utilization to produce renewable energy is an environmentally friendly waste management approach and also contribute circular bioeconomy against depleted fossil fuels sources. Biohydrogen energy as an alternative energy source have been researched for many years because it is a renewable, sustainable, cheap and clean energy source Biohydrogen production from biomass by dark fermentation is one of the main processes preferred because it is efficient and clean energy. Studies on the addition of nanoparticles that support systems in order to increase the hydrogen production efficiency through dark fermentation have been get the attention of researchers in recent years. In this study, the effect of nanomaterial support in biohydrogen production by dark fermentation, related mechanisms, substrates used and efficiency evaluation were examined. In particular, the importance of nanoparticle materials used for both purification and the development of biohydrogen production techniques was emphasized. In addition to the role of the selected nanomaterial in the production performance, the environmental effects that it will reveal are also discussed in terms of the necessity of evaluating with life cycle analysis.

Keywords: Biohydrogen, biomass, nanoparticulate material, dark fermentation, life cycle analysis

¹ Hamdi MURATÇOBANOĞLU ([Orcid ID: 0000-0002-4720-8090](https://orcid.org/0000-0002-4720-8090)), Sevgi DEMİREL ([Orcid ID: 0000-0002-5329-591X](https://orcid.org/0000-0002-5329-591X)), Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Niğde, Türkiye

² Fatma MURATÇOBANOĞLU ([Orcid ID: 0000-0002-5157-8174](https://orcid.org/0000-0002-5157-8174)), Erciyes Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Kayseri, Türkiye

***Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** Hamdi MURATÇOBANOĞLU, e-mail: hamdi.murat@ohu.edu.tr

GİRİŞ

Son teknolojik gelişmeler ve konvansiyonel yakıt kullanımının sürdürülebilirliği ile birlikte fosil yakıtların çevresel etkileri konusundaki artan endişeler tüm dünyanın gündemindedir (Hay ve ark., 2013). Ayrıca fosil yakıtların tükeniyor olması tüm dünyayı sürdürülebilir temiz enerji kaynaklarına yöneltmiş ve gelecekte yaşamın anahtarı olarak kabul edilmiştir (Ediger ve Kentel, 1999). Çünkü temiz enerji kaynakları olarak kabul edilen yenilenebilir teknolojiler, çevresel etkileri en aza indiren, minimum ikincil atık üreten ve hızla artan nüfusun ekonomik ihtiyaçlarına göre sürdürülebilir sistemlerdir (Panwar ve ark., 2011).

Hidrojen üretim teknolojileri, yenilenebilir enerji teknolojileri ve sürdürülebilir enerji hizmetleri arasındaki temel bağlantıyı oluşturur. Dünya genelinde mevcut uygulamalarla hidrojen, neredeyse sadece suyun elektroliziyle ya da metanın buharla reforme edilmesiyle üretilmektedir. Mikroorganizmalar aracılığıyla hidrojenin (biyohidrojen) biyolojik üretimi ise, çeşitli yenilenebilir kaynaklardan potansiyel kullanılabilir hidrojen üretimi sağlayan oldukça popüler uygulamalardır (Levin v, 2004).

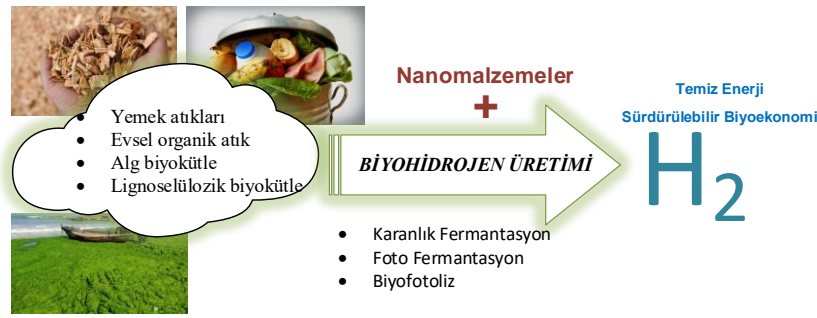
Biyokütle enerjisi, düşük emisyon seviyeleri, kaynak çeşitliliği ve dünyanın her yerinde bolca bulunması nedeniyle gelecek vaat eden sürdürülebilir temiz enerji kaynağıdır (Uddin ve ark., 2018). Biyoetanol, biyo-bütanol, biyodizel, biyoyağ, biyogaz, biyometan, biyo-etan, biyo-bütan ve biyohidrojen sıvı ve gaz halindeki biyoyakıt örnekleridir (Ladole ve ark., 2017). Bunlar arasında biyohidrojen sıfır karbonlu enerji vektörü olması, yüksek enerji taşıma potansiyeli, yüksek verimlilik gibi avantajlarından dolayı araştırılan konular arasındadır (Srivastava ve ark., 2020).

Biyokütleden biyohidrojen üretim teknolojilerinin mevcut enerji sorunlarına pratik uygulamaları noktasında hala belirsizlikler vardır. Bu çalışmada, biyokütleden karanlık fermantasyon ile biyohidrojen üretim prosesine nanopartikül malzeme ilavesinin biyohidrojen üretim verimi açısından etkisinin ortaya koyulduğu güncel çalışmalar ve nanopartikül ilavesinin yaşam döngüsü analizi (YDA) ile ortaya koyulan çevresel etkileri incelenmiş ve derlenmiştir.

Karanlık Fermantasyonla Biyohidrojen Üretimi

Mikroorganizmalar kullanılarak biyohidrojen üretimi, biyokütleden yenilenebilir H₂'nin üretimini sağlayan geliştirmeye açık teknolojik bir alan olarak ortaya çıkmaktadır (Levin ve Chahine, 2010). Biyohidrojen teknolojileri, doğrudan ve dolaylı fotoliz, foto-fermentasyon ve karanlık-fermentasyon dahil olmak üzere, hidrojen elde etmek için farklı uygulamalar vardır (Ladole ve ark., 2017).

Biyohidrojen üretim aşamaları, fiziko-kimyasal olanlara göre daha çevre dostudur ve daha az enerji tüketir (Yun ve ark., 2018). Araştırmacılar doğrudan biyofotoliz, dolaylı biyofotoliz, foto-fermentasyon ve karanlık fermantasyon olmak üzere biyohidrojen üretimi konusunu çeşitli yaklaşımlarla ele almışlardır. Karanlık fermantasyon yoluyla biyohidrojen üretimi, harici enerji gerektirmeyen ve H₂ üretim hızının diğer işlemlerden çok daha hızlı gerçekleşmesinden dolayı çoğunlukla bu proses üzerine çalışmalar yapılmıştır (Şekil 1).



Şekil 1. Biyohidrojen üretim yolları

Karanlık fermantasyon yoluyla hidrojen üretimi, karanlıkta karbonhidrat bakımından zengin substratlar üzerinde büyüyen anaerobik bakteriler tarafından gerçekleştirilir. Fermantasyon reaksiyonları mezofilik (25–40°C), termofilik (40–65 °C), aşırı termofilik (65–80°C) veya hipertermofilik (>80°C) sıcaklıklarda çalıştırılabilir. Doğrudan ve dolaylı fotoliz sistemleri saf H₂ üretirken, karanlık fermantasyon işlemlerinde, öncelikle H₂ ve karbondioksit (CO₂) içeren, ancak daha az miktarda CH₄, CO ve hidrojen sülfür (H₂S) de içerebilen karma bir biyogaz üretir (Levin ve Chahine, 2010).

Yenilenebilir biyohidrojen üretim teknolojilerinin her biri kendi içerisinde avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Zira bu üretim yöntemleri farklı substratlar ve dönüşüm verimlilikleri ile farklı reaksiyon koşullarına sahiptir. Bu aşamada biyohidrojen üretiminde yüksek verimliliği elde etme adına proste termal önışlem uygulaması, çeşitli iletken malzemelerin kullanılması gibi işlemlerle hidrojen üretim verimliliğini artırılması gerekliliği ortaya çıkmaktadır.

Hammadde olarak biyokütlerin özellikleri

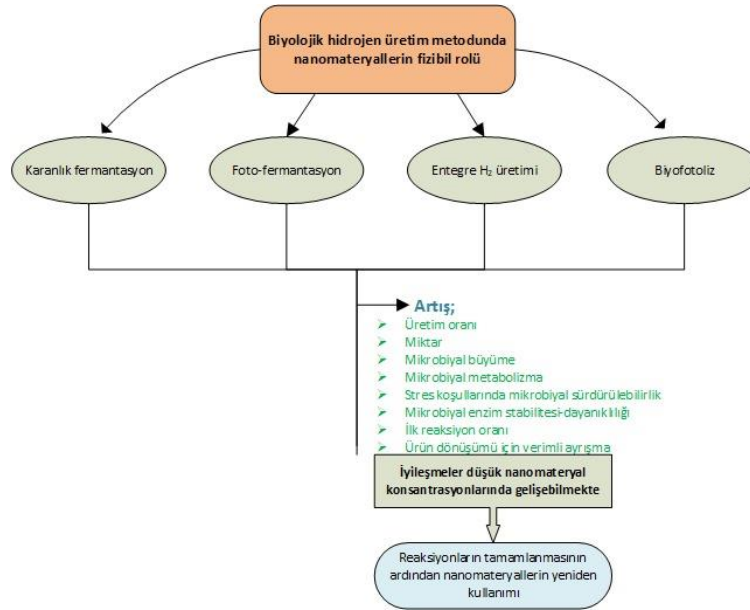
Biyokütlerden enerji eldesi konusunda organik içerikli çeşitli atık kaynakları kullanılmaktadır. Bunların başında yemek atıkları, evsel organik atık, alg ve lignoselülozik yapılar sayılabilir. Lignoselülozik biyoküt, yüksek miktarlarda ve düşük maliyette bulunması nedeniyle hidrojen gibi (biyohidrojen, metan, etanol, bütanol vb.) yenilenebilir ve sürdürülebilir biyoyakıt eldesi için potansiyel bir hammadde olarak düşünülmektedir (Patel ve ark., 2021). Biyohidrojen üretiminde elde edilen verim, substrat kaynağı, aşı kaynağı ve işletim parametrelerinden (pH, sıcaklık, hidrolik tutma süresi, vb.) etkilenir (Ghimire ve ark., 2018; Soares ve ark., 2020). Yüksek karbonhidrat içeriğine sahip biyoküt çeşidi olan lignoselüloz yapıdaki, tarımsal endüstri kalıntılarından (mısır koçanı, mısır kepeği, şeker kamışı, buğday samanı, pirinç samanı, pirinç kabuğu, yulaf samanı vb.) ve ormancılık faaliyetlerinden elde edilmektedir (Cao ve ark., 2020). Bunlar arasında tarımsal atıklardan; şeker kamışı küspesi (Rabelo ve ark., 2018), buğday atığı (Kırlı ve Karapınar, 2018; Karaosmanoglu Gorgeç ve Karapınar, 2019), yulaf samanı (Arreola-Vargas ve ark., 2015) ve ormancılık atıklarından çam ağacı odun peleti (Gonzales ve ark., 2017) gibi atıkların kullanımı / değerlendirilmesi konusunda farklı çalışmalar yapılmıştır. Örneğin Eker ve Sarp, (2017), karanlık fermantasyon yolu ile hidrojen gazı üretimi için hammadde olarak atık kağıt kullanmışlardır. Termal ön işleme tutulan (100 °C, 2 saat) atıkların kullanıldığı çalışmada 0.5 gL⁻¹ başlangıç biyoküt konsantrasyonu ile 336.8- 859.9 mLH₂L⁻¹ hidrojen üretimi gerçekleştirmişlerdir. Alg biyokütleri, sahip olduğu yüksek karbonhidrat içeriği sebebiyle biyohidrojen üretiminde kullanılabilir potansiyel hammadde kaynağıdır (Roy ve ark., 2014). Bu amaçla üretilen tarımsal ürünlerden daha yüksek büyüme oranına sahip olması, ekilebilir arazi gerektirmemesi ve kolay hasat edilebilmesi avantajlarına sahiptir. Diğer taraftan alg biyokütlerinin bu avantajlara sahip olması ile birlikte biyohidrojen üretim veriminin diğer biyoküt kaynaklarına

kıyasla ne oranda olduğunun netleştirilmesi gerekmektedir. Literatürdeki bir çalışmada tarımsal biyokütle ile alg biyokütlenin biyohidrojen üretim verimlerini ortaya koymuşlardır (Dehghani ve ark., 2019). Mısır koçanı, mısır sapı, pirinç samanı ve buğday samanı gibi farklı tarımsal biyokütle artıklarından hidrojen ve lipid üretimi için karanlık fermantasyon ve mikroalgal yetiştirme ile iki aşamalı bir süreci değerlendirmişlerdir. Mısır sapının en iyi fermentasyon hammaddesi olduğunu ve ortalama $811.1 \text{ ml L}^{-1}\text{d}^{-1}$ hidrojen üretim hızı ve 588.5 mgL^{-1} lipid konsantrasyonu tespit etmişlerdir. Ayrıca alglerin düşük lignin içeriğinin enerji yoğun dönüşüm süreçlerini basitleştirmesinden dolayı alg biyokütlesinin biyoyakıtlara dönüşümü çeşitli ön işlemlerle daha da kolaylaştırmaktadır (Ding ve ark., 2016). Kumar ve arkadaşları (2019), yapmış oldukları çalışmada asidik - hidrojen peroksit (H_2O_2) kaynaklı mikrodalga ön işlemiyle deniz makroalglerinden (*Ulva reticulate*) biyohidrojen üretimini iyileştirmek üzere çalışma yapmışlar ve maksimum biyohidrojen üretimini $92.5 \text{ mL H}_2\text{g}^{-1} \text{ KOİ}$ olarak bulmuşlardır. Ren ve arkadaşları (2019), Chen ve arkadaşları (2020), termofilik hidrojen üreten bakterileri alg kalıntısı (*Dunaliella*) substratları ile birleştiren karanlık fermantasyon modeli önermişlerdir. Herhangi bir ön işlem yapılmadan en yüksek hidrojen verimini 192.35 ve 183.02 mLg^{-1} uçucu katı (VS) olarak tespit etmişlerdir.

Yemek atıkları ve evsel organik katı atıklar doğada bol miktarda bulunmakta olup biyohidrojen üretimi için cazip hammadde atık kaynakları arasında görülmektedir. Karbonhidrat, yağ, selüloz ve hemiselüloz içeren gıda atıklarındaki karbon bileşimi de yüksek biyohidrojen veriminin artırılmasında önemli rol oynamaktadır (Yasin ve ark., 2013). Ayrıca gıda atıkları hem atık bertarafı gerektiren hem de yüksek enerji içeriğine sahip olmasından dolayı biyoyakıt üretimine imkân veren atık gruplarındandır. Böylece çevresel atık yükünü azaltmakla birlikte temiz enerjiye ulaşım imkânı sağlayarak katma değerli, yenilenebilir, sürdürülebilir ve çevre dostu enerji kategorisinde değerlendirilmektedir (Dinesh ve ark., 2018). Örneğin Ghimire ve arkadaşları (2018), yüksek biyolojik parçalanabilir gıda atığı ve düşük biyolojik parçalanabilir buğday samanı substratları kullanarak karanlık fermantasyon yolu ile biyohidrojen üretimini araştırmışlardır. %15'in üzerindeki toplam katı içeriği için H_2 üretimi, beraberinde laktik asit birikimi ve substrat dönüşümünde bir azalma meydana getirdiğini tespit etmişlerdir. Cieciora ve arkadaşları (2021)), karanlık fermantasyonla hidrojen üretimini, şeker pancarı küspesi, meyve ve sebze atıkları ve mısır silajı kullanarak incelemişlerdir. $52 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}\text{VS}$ ile en yüksek hidrojen verimini, $17 \text{ gVS m}^{-3}\text{d}^{-1}$ organik yükleme hızında (OLR) işlenen meyve ve sebze atıklarında elde etmişlerdir.

Nanopartiküler maddelerin sistem performansı üzerine etkisi

Fosil yakıtlara benzer enerji yoğunluğuna sahip biyoyakıtlar arasında biyohidrojen $141,9 \text{ MJkg}^{-1}$ 'la geleneksel yakıtlardan 2.75 kat daha fazla yoğunluğa sahip olup tek yanıcı yan ürünün su olması açısından önemli bir temiz enerji kaynağıdır (Abe ve ark., 2019). Ancak biyohidrojen üretimi genellikle ticari uygulamalarını etkileyen büyük ölçekli süreç düzeyinde sınırlı olup laboratuvar düzeyinde çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalar özellikle organik substratlardan biyoyararlanımını artırmak için iyileştirilmiş ön işlem süreci ve hidrojen üretim oranını artırmak için işletim parametrelerinin optimizasyonu sağlanması konuları üzerinedir. Ancak biyohidrojen üretim verimini artırmaya yönelik uygulanan yöntemler zahmetli ve uzun süreçler gerektiren yöntemler olup üretim maliyetini artırmaktadır. Bu durum araştırmacıları daha yüksek üretim oranını elde etmek için işletimi kolay düşük maliyetli proselere yöneltmiştir (Shanmugam ve ark., 2020). Şekil 2'de biyokütleden biyohidrojen üretimine nanopartikül malzemelerin olası etkileri gösterilmiştir.



Şekil 2. Biyohidrojen üretiminde nanopartikül malzemelerin olası etkileri

Biyokütleden biyohidrojen üretim verimini artırmak amacıyla yenilikçi uygulamalardan biri olan nanoteknoloji, biyohidrojen üretim verimindeki artış, sistem stabilizasyonuna sağladığı katkılar nedeniyle çalışmaların ilgi odağı olmuştur. Nanomalzemeler biyolojik süreçleri geliştirerek, mikroorganizmaların büyümesi, hücre içi elektron transferi ve hidrojen oluşumunda rol oynayan hidrojenaz ve nitrojenaz enzimlerinin aktivitesini artırmaktadır (Yang ve Wang, 2018). Çoğunlukla, fiziksel, kimyasal ve biyolojik kaynaklar kullanılarak sentezlenen nanopartiküller maddeler yüksek potansiyellere sahiptir (Çizelge 1). Biyohidrojen üretiminde hematit, nikel oksit, paladyum, gümüş, bakır vb. metal ve metal oksit nanopartiküller maddeler kullanılmıştır, ancak çoğunlukla laboratuvar ölçeğindeki çalışmalarla sınırlı kalmıştır (Kumar ve ark., 2019). Nanopartiküllerin hidrojen üretimi üzerinde pozitif etkileri olmasına rağmen temelde prosesin her zaman nanopartikül konsantrasyonuna ve mikroorganizmaya bağlı olduğu söylenebilir. Bu nedenle de ilave edilecek nanopartikül maddenin optimum dozajının iyi belirlenmesi gerekliliği ortaya çıkmaktadır. Çünkü yüksek nanopartikül konsantrasyonları mikroorganizmaların ölümüne yol açan oksidatif strese neden olarak reaksiyondaki mikrobiyal büyüme hızını ve verimini doğrudan etkilemektedir (Kumar ve ark., 2019).

Çizelge 1. Çeşitli nanopartiküler malzemeler kullanılarak laboratuvar ölçekli hidrojen üretimleri

Nanopartikül Malzeme	Optimum konsantrasyon (mg/L)	Fermantasyon parametreleri			Besin	Biyohidrojen verim artışı	Kaynak
		pH	Sıcaklık	Proses			
Fe ₂ O ₃ + NiO	Fe ₂ O ₃ 50mgL ⁻¹ +NiO 10mgL ⁻¹	5.5	37 °C	Karanlık fermantasyon	Süt endüstrisi atıksuyu	%27	(Gadhe ve ark., 2015)
Fe ₂ O ₃ , NiO	200 mgL ⁻¹	5.5	37 °C	Karanlık fermantasyon	Glikoz	Fe ₂ O ₃ % 34.38, NiO %5.47	(Engliman ve ark., 2017)
NiO ve CoO	1.5 mgL ⁻¹ NiO, 1.0 mgL ⁻¹ CoO	5.5	37 °C	Karanlık fermantasyon	palmye yağı fabrikası atık	NiO % 51 CoO % 67	(Mishra ve ark., 2018)
Ferrikoksit nanopartikül (FONPs)	200 mgL ⁻¹ FONP	6.0 ± 0.1	37 ± 1 °C	Karanlık fermantasyon	Glikoz	% 17	(Lin ve ark., 2016)
Demir oksit/karbon nanopartikülleri (FOCNP)	200mgL ⁻¹ FOCNP	6.6	37 °C	Karanlık fermantasyon	Glikoz	% 33.7	(Zhang ve ark., 2013)
Sıfır değerlikli demir+aktif karbon (ZVI-AC)	400 mgL ⁻¹	7.0 ± 0.1	30 °C	Karanlık fermantasyon	Glikoz	% 50.2	(Kuang ve ark., 2020)

Biyohidrojen Üretimine Nanopartikül Madde İlavesinin Karanlık Fermantasyon Sürecine Etkisi ve Yaşam Döngü Analizi Yaklaşımı

Çizelge 1 devamı

Fe ²⁺ + BC (Biyokömür)	Fe ²⁺ 200 mgL ⁻¹ , 600 mgL ⁻¹ BC	6.8	37 °C	Karanlık fermantasyon	Mısır kepeği kalıntısı	%32.59	(Zhang ve ark., 2017)
Maghemit	-	6.6–6.8	30 °C	Karanlık fermantasyon	Nişasta atık suyu	%58	(Nasr ve ark., 2015)
Fe ₃ O ₄ (Manyetit)	-	7.0	37 °C	Karanlık fermantasyon	Deniz biyokütlesi	%64	(Kim ve ark., 2021)

Karanlık fermentasyonla biyohidrojen üretiminde yaşam döngü analizi (YDA)

Yaşam döngü analizi (YDA), bir üretim zincirinin potansiyel çevresel etkisini ve enerji performansını değerlendirmek için malzeme ve enerji akışlarının envanterini içerir (ISO, 2006a). YDA aynı zamanda potansiyel çevresel etkilerini derlemek ve değerlendirmek için standartlaştırılmış ve dört aşamadan oluşan sistematik karmaşık bir süreçtir. Bunlar: Amaç ve kapsam, YDA envanter analizi, yaşam döngüsü etki değerlendirilmesi ve yorumlama başlıkları altında sıralanabilir (Baumann ve Tillman, 2006). YDA yaklaşımında sistem sınırlarını belirlemek sistemlerin bütünsel ve parçalı olarak incelenmesine olanak sağlayabilmekte ve envanter analizinin gerçekleştirilmesi konusunda belirleyici olabilmektedir. Yöntemler belirlenirken beşik, kapı ve mezar olguları dikkate alınmakta ve sistemlerin çevresel etkileri bu sınırlar içerisinde tayin edilebilmektedir. Örneğin son ürün olarak enerji çıktısı sağlayan bir anaerobik prosesin durumu incelenirken; beşik, ham madde olarak kullanılacak organik materyali ve bunun oluşumunu (elde edilmesi, oluşumu, taşınması vb.), kapı sistem içerisinde yapılan işlemleri (sistemin çalıştırılması ısı ve elektrik ihtiyacı vb.) mezar ise sistemde üretilen enerjinin kullanımını, atık çamur veya oluşabilecek diğer atıkların da bertarafını içeren noktayı ifade etmektedir.

YDA üretim zincirlerinin potansiyel çevresel etkilerinin ortaya konulması için iyi kurgulanmış metodolojiler içermektedir. Bununla birlikte her bir hidrojen üretim prosesi kendi içinde farklılıklar barındırmakta ve çevresel etkiler de teknoloji seçimine göre farklılık göstermektedir. Hidrojen üretim proseslerinin çevresel etkileri ile ilgili literatür çalışmaları incelendiğinde; termokimyasal ve elektrokimyasal üretim metotları ile ilgili çalışmalara sıkça rastlanmaktadır (Valente ve ark., 2017). Diğer taraftan biyolojik hidrojen üretimi ile ilgili YDA çalışmaları ise sınırlı sayıdadır. YDA çalışmalarında bir ürünün geleneksel üretim yöntemleri sırasında ortaya çıkan çevresel etkiler başka bir teknoloji ile önlenmiş olduğunda bu bir “kazanım (Avoided source)” olarak değerlendirilmektedir. Örneğin Çizelge 2’de belirtilen yöntemlerle, farklı yakıtlardan (doğal gaz, akaryakıt ve kömür) aynı elektrik miktarını üretilmesi ile H₂ kullanılarak elektrik üretimi sonucunda oluşacak CO₂ emisyonları kıyaslanmıştır. Yakıt olarak hidrojen kullanan teknoloji için sıfır CO₂ emisyon faktörü dikkate alınarak hesaplamalar yapılmıştır. Gerçek ölçekli H₂ üretim tesislerinde ise bu süreçten kaynaklı CO₂ emisyonları da hesaba katılmalıdır. Bu kabuller yapıldığında, H₂’den elektrik üretimi ile kömürden elektrik üretimi kıyaslandığında, H₂ kullanımı ile 25.5 tCO₂yıl⁻¹’lık emisyonun engellenmiş olacağı görülmektedir (Romagnoli ve ark., 2011). Bu durum hidrojen ekonomisini desteklemek için önemli bir başlangıç noktası olabilir.

Çizelge 2. CO₂ kazanımları (Romagnoli ve ark., 2011)

Kullanılan yakıt	Elektrik üretim metodu	Verim (%)	Emisyon Faktörü (tCO ₂ /MWh _e)	Kazanım (tCO ₂ yıl ⁻¹)
Doğal gaz	Açık döngü (open cycle)	33	0.202	8.4
Akaryakıt (Mazot)	Açık döngü (open cycle)	39.5	0.276	10.3
Kömür	Subkritik	39	0.342	25.5

Küresel ısınma, insan faaliyetlerinden kaynaklanan ve dünyadaki sıcaklık artışına neden olan sera gazı emisyonları ile ilişkilidir ve “küresel ısınma potansiyeli (GWP)” terimi ile ifade edilmektedir. Akhbari ve ark. (2021) tarafından, karanlık fermentasyon ve mikrobiyal elektroliz hücresi ile entegre sistemin çevresel etkilerinin ReCiPe metodu kullanılarak ortaya konulduğu bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada bahsi geçen proses ile ortaya çıkan küresel ısınma potansiyelinin, kg hidrojen üretimi başına 818 kg CO₂ eşdeğeri olduğu hesaplanmıştır. Üretim sürecinde reaktörlerin ısıtılması ve pompaların çalıştırılması için ortaya çıkan elektrik gereksiniminin, tüm çevresel etki kategorilerine en önemli katkıyı yapan parametre olduğu belirlenmiştir (Mehmeti ve ark., 2018). Biyokütleden mikrobiyal elektroliz hücresi ile entegre karanlık fermantasyon prosesi ile biyohidrojen üretimi, termokimyasal ve elektrokimyasal proseslerle hidrojen üretimine kıyasla nispeten daha iyi çevresel performans gösterdiği vurgulanmaktadır (Akhbari ve ark., 2021). Bununla birlikte hangi yöntemle olursa olsun enerji üretiminden kaynaklı çevresel etkiler her koşulda ortaya çıkmaktadır. Yapılması gereken; çevresel etki oluşturan proses bileşenlerini ortaya çıkararak, yeni teknolojilerle çevresel etkileri minimize etmeye çalışmaktır. Bu amaçla birim biyokütle başına üretilen H₂ verimini arttırmak da dolaylı olarak etkileri azaltabilecek bir yöntemdir. Yapılan çalışmalar nanomalzeme ilavesinin biyohidrojen üretimini desteklediğini/iyileştirdiğini ortaya koymaktadır. Örneğin, termofilik koşullarda biyohidrojen üretimi aktif karbon kullanımı ile 1.77 mol H₂mol⁻¹ substrat düzeyine ulaşmış ve kontrol reaktörüne kıyasla %100 artış gözlemlenmiştir (Jamali ve ark., 2016). Mn ile desteklenmiş manyetik karbon kullanarak yapılan başka bir çalışmada ise kontrol grubuna göre %55.8 daha yüksek H₂ üretimi gerçekleştirmişlerdir (Zhao ve ark., 2020). Biyohidrojen üretiminde nanomalzemelerin çevresel etkisinin YDA ile belirlenmesinde, kullanılacak malzeme türünün ve bu malzemenin alternatif üretim yöntemlerinin de dikkate alınarak en çevreci materyal ve üretim yöntemlerinin tercih edilmesi gerekliliği ortaya çıkmaktadır. Bu kapsamda biyokütleden karanlık fermantasyon yoluyla biyohidrojen üretiminin genel çevresel sürdürülebilirliği gösterilmeli ve nanopartikül malzeme desteğiyle ilgili potansiyel çevresel etkileri ortaya konulmalıdır. Böylece çevresel etkileri minimize edilmiş, üretim potansiyeli yüksek metodolojiler geliştirmek mümkün olabilecektir.

SONUÇ

Bu derleme çalışması temel olarak biyokütleden biyohidrojen üretiminde nanopartiküler maddelerin kullanılmasına odaklanmıştır. Nanopartiküler maddelerin potansiyelini, kullanılan hammaddeleri ve biyohidrojen üretim verimliliği üzerine etkisine genel bir bakış sağlanmıştır. Araştırmacılar nanopartiküler malzemelerin biyohidrojen üretimi üzerindeki pozitif etkiyi laboratuvar ve pilot ölçekli çalışmalarla ortaya koymuşlardır. Çalışmaların gerçek ölçeğe taşınabilmesi adına sistemlerin ekonomik ve çevresel etkinlerinin de değerlendirilmesi gerekmektedir. Nanomalzemelerin biyohidrojen üretimi üzerindeki çevresel etkisinin YDA ile ortaya konulduğu çalışma sayısının oldukça kısıtlı olduğu bu sebeple bu alanda daha fazla çalışmaya ihtiyaç olduğu söylenebilir.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

Abe, J. O., Popoola, A. P. I., Ajenifuja, E., Popoola, O. M. 2019. Hydrogen energy, economy and storage: review and recommendation. International journal of hydrogen energy, 44(29), 15072-15086.

- Akhbari, A., Onn, C. C., Ibrahim, S. 2021. Analysis of biohydrogen production from palm oil mill effluent using a pilot-scale up-flow anaerobic sludge blanket fixed-film reactor in life cycle perspective. *International Journal of Hydrogen Energy*, (xxxx).
- Arreola-Vargas, J., Razo-Flores, E., Celis, L. B., Alatrister-Mondragón, F. 2015. Sequential hydrolysis of oat straw and hydrogen production from hydrolysates: Role of hydrolysates constituents. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(34), 10756–10765.
- Book Reviews The Hitch Hiker 's Guide to LCA An orientation in LCA methodology and application. 2006, 11(3), 86899.
- Cao, L., Yu, I. K. M., Xiong, X., Tsang, D. C. W., Zhang, S., Clark, J. H., ... Ok, Y. S. 2020. Biorenewable hydrogen production through biomass gasification: A review and future prospects. *Environmental Research*, 186, 109547.
- Chen, S., Qu, D., Xiao, X., Miao, X. 2020. Biohydrogen production with lipid-extracted *Dunaliella* biomass and a new strain of hyper-thermophilic archaeon *Thermococcus eurythermalis* A501. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(23), 12721–12730.
- Cieciura-Włoch, W., Borowski, S., Domański, J. 2021. Dark fermentative hydrogen production from hydrolyzed sugar beet pulp improved by nitrogen and phosphorus supplementation. *Bioresource Technology*, 340, 125622.
- Dehghani, M., Tabatabaei, M., Aghbashlo, M., Kazemi Shariat Panahi, H., Nizami, A. S. 2019. A state-of-the-art review on the application of nanomaterials for enhancing biogas production. *Journal of Environmental Management*, 251, 109597.
- Dinesh, G. K., Chauhan, R., Chakma, S. 2018, Eylül 1. Influence and strategies for enhanced biohydrogen production from food waste. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier Ltd.
- Dinesh Kumar, M., Kaliappan, S., Gopikumar, S., Zhen, G., Rajesh Banu, J. 2019. Synergetic pretreatment of algal biomass through H₂O₂ induced microwave in acidic condition for biohydrogen production. *Fuel*, 253, 833–839.
- Ding, L., Cheng, J., Xia, A., Jacob, A., Voelklein, M., Murphy, J. D. 2016. Co-generation of biohydrogen and biomethane through two-stage batch co-fermentation of macro- and micro-algal biomass. *Bioresource Technology*, 218, 224–231.
- Ediger, V. Ş., Kentel, E. 1999. Renewable energy potential as an alternative to fossil fuels in Turkey. *Energy Conversion and Management*, 40(7), 743–755.
- Eker, S., Sarp, M. 2017. Hydrogen gas production from waste paper by dark fermentation: Effects of initial substrate and biomass concentrations. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(4), 2562–2568.
- Engliman, N. S., Abdul, P. M., Wu, S. Y., Jahim, J. M. 2017. Influence of iron (II) oxide nanoparticle on biohydrogen production in thermophilic mixed fermentation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(45), 27482–27493.
- Gadhe, A., Sonawane, S. S., Varma, M. N. 2015. Enhancement effect of hematite and nickel nanoparticles on biohydrogen production from dairy wastewater. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(13), 4502–4511.
- Ghimire, A., Trably, E., Frunzo, L., Pirozzi, F., Lens, P. N. L., Esposito, G., Escudé, R. 2018. Effect of total solids content on biohydrogen production and lactic acid accumulation during dark fermentation of organic waste biomass. *Bioresource Technology*, 248, 180–186.
- Gonzales, R. R., Kumar, G., Sivagurunathan, P., Kim, S. H. 2017. Enhancement of hydrogen production by optimization of pH adjustment and separation conditions following dilute acid pretreatment of lignocellulosic biomass. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(45), 27502–27511.
- Hay, J. X. W., Wu, T. Y., Juan, J. C., Md. Jahim, J. 2013. Biohydrogen production through photo fermentation or dark fermentation using waste as a substrate: Overview, economics, and future prospects of hydrogen usage. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 7(3), 334–352.

- Jamali, N. S., Md Jahim, J., Wan Isahak, W. N. R. 2016. Biofilm formation on granular activated carbon in xylose and glucose mixture for thermophilic biohydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(46), 21617–21627.
- Karaosmanoglu Gorgeç, F., Karapinar, I. 2019. Production of biohydrogen from waste wheat in continuously operated UPBR: The effect of influent substrate concentration. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(32), 17323–17333.
- Kim, D. H., Yoon, J. J., Kim, S. H., Park, J. H. 2021. Effect of conductive material for overcoming inhibitory conditions derived from red algae-based substrate on biohydrogen production. *Fuel*, 285, 119059.
- Kirli, B., Karapinar, I. 2018. The effect of HRT on biohydrogen production from acid hydrolyzed waste wheat in a continuously operated packed bed reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(23), 10678–10685.
- Kuang, Y., Zhao, J., Gao, Y., Lu, C., Luo, S., Sun, Y., Zhang, D. 2020. Enhanced hydrogen production from food waste dark fermentation by potassium ferrate pretreatment. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(15), 18145–18156.
- Kumar, G., Mathimani, T., Rene, E. R., Pugazhendhi, A. 2019, Mayıs 21. Application of nanotechnology in dark fermentation for enhanced biohydrogen production using inorganic nanoparticles. *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier Ltd.
- Ladole, M. R., Mevada, J. S., Pandit, A. B. 2017. Ultrasonic hyperactivation of cellulase immobilized on magnetic nanoparticles. *Bioresource Technology*, 239, 117–126.
- Levin, D. B., Chahine, R. 2010. Challenges for renewable hydrogen production from biomass. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(10), 4962–4969.
- Levin, D. B., Pitt, L., Love, M. 2004. Biohydrogen production: Prospects and limitations to practical application. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29(2), 173–185.
- Lin, R., Cheng, J., Ding, L., Song, W., Liu, M., Zhou, J., Cen, K. 2016. Enhanced dark hydrogen fermentation by addition of ferric oxide nanoparticles using *Enterobacter aerogenes*. *Bioresource Technology*, 207, 213–219.
- Mehmeti, A., Angelis-Dimakis, A., Arampatzis, G., McPhail, S. J., Ulgiati, S. 2018. Life cycle assessment and water footprint of hydrogen production methods: From conventional to emerging technologies. *Environments - MDPI*, 5(2), 1–19.
- Mishra, P., Thakur, S., Mahapatra, D. M., Wahid, Z. A., Liu, H., Singh, L. 2018. Impacts of nano-metal oxides on hydrogen production in anaerobic digestion of palm oil mill effluent – A novel approach. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(5), 2666–2676.
- Nasr, M., Tawfik, A., Ookawara, S., Suzuki, M., Kumari, S., Bux, F. 2015. Continuous biohydrogen production from starch wastewater via sequential dark-photo fermentation with emphasize on maghemite nanoparticles. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 500–506.
- Panwar, N. L., Kaushik, S. C., Kothari, S. 2011, Nisan 1. Role of renewable energy sources in environmental protection: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Pergamon.
- Patel, S. K. S., Gupta, R. K., Das, D., Lee, J. K., Kalia, V. C. 2021. Continuous biohydrogen production from poplar biomass hydrolysate by a defined bacterial mixture immobilized on lignocellulosic materials under non-sterile conditions. *Journal of Cleaner Production*, 287, 125037.
- Rabelo, C. A. B. S., Soares, L. A., Sakamoto, I. K., Silva, E. L., Varesche, M. B. A. 2018. Optimization of hydrogen and organic acids productions with autochthonous and allochthonous bacteria from sugarcane bagasse in batch reactors. *Journal of Environmental Management*, 223, 952–963.
- Ren, H. Y., Kong, F., Zhao, L., Ren, N. Q., Ma, J., Nan, J., Liu, B. F. 2019. Enhanced co-production of biohydrogen and algal lipids from agricultural biomass residues in long-term operation. *Bioresource Technology*, 289, 121774.
- Romagnoli, F., Blumberga, D., Pilicka, I. 2011. Life cycle assessment of biohydrogen production in photosynthetic processes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(13), 7866–7871.

- Roy, S., Kumar, K., Ghosh, S., Das, D. 2014. Thermophilic biohydrogen production using pre-treated algal biomass as substrate. *Biomass and Bioenergy*, 61, 157–166.
- Shanmugam, S., Hari, A., Pandey, A., Mathimani, T., Felix, L. O., Pugazhendhi, A. 2020, Haziran 15. Comprehensive review on the application of inorganic and organic nanoparticles for enhancing biohydrogen production. *Fuel*. Elsevier Ltd.
- Soares, J. F., Confortin, T. C., Todero, I., Mayer, F. D., Mazutti, M. A. 2020, Ocak 1. Dark fermentative biohydrogen production from lignocellulosic biomass: Technological challenges and future prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier Ltd.
- Srivastava, N., Srivastava, M., Mishra, P. K., Kausar, M. A., Saeed, M., Gupta, V. K., ... Ramteke, P. W. 2020, Temmuz 1. Advances in nanomaterials induced biohydrogen production using waste biomass. *Bioresource Technology*. Elsevier Ltd.
- Uddin, M. N., Techato, K., Taweekun, J., Rahman, M. M., Rasul, M. G., Mahlia, T. M. I., Ashrafur, S. M. 2018. An overview of recent developments in biomass pyrolysis technologies. *Energies*.
- Valente, A., Iribarren, D., Dufour, J. 2017. Life cycle assessment of hydrogen energy systems: a review of methodological choices. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 22(3), 346–363.
- Yang, G., Wang, J. 2018. Improving mechanisms of biohydrogen production from grass using zero-valent iron nanoparticles. *Bioresource Technology*, 266, 413–420.
- Yasin, N. H. M., Mumtaz, T., Hassan, M. A., Abd Rahman, N. 2013. Food waste and food processing waste for biohydrogen production: A review. *Journal of Environmental Management*, 130, 375–385.
- Yun, Y. M., Lee, M. K., Im, S. W., Marone, A., Trably, E., Shin, S. R., ... Kim, D. H. 2018, Ocak 1. Biohydrogen production from food waste: Current status, limitations, and future perspectives. *Bioresource Technology*. Elsevier Ltd.
- Zhang, C., Xiao, G., Peng, L., Su, H., Tan, T. 2013. The anaerobic co-digestion of food waste and cattle manure. *Bioresource Technology*, 129, 170–176.
- Zhang, J., Fan, C., Zang, L. 2017. Improvement of hydrogen production from glucose by ferrous iron and biochar. *Bioresource Technology*, 245, 98–105.
- Zhao, W., Zhang, J., Zhang, H., Yang, M., Zang, L. 2020. Comparison of mesophilic and thermophilic biohydrogen production amended by nickel-doped magnetic carbon. *Journal of Cleaner Production*, 270, 122730.