

**T.C.**  
**RECEP TAYYIP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FOSFORİK ASİTLE KİMYASAL AKTİVE EDİLMİŞ ATIK ÇAY**  
**ÇALISINDAN AKTİF KARBON ÜRETİMİ**

**ZEHRA ÖZÇİFÇİ**

**TEZ DANIŞMANI**

**DOÇ. DR. MEHMET KAYA**

**II. DANIŞMAN**

**PROF. DR. AHMET TABAK**

**TEZ JÜRİLERİ**

**DOÇ. DR. SEDAT KELEŞ**

**DOÇ. DR. HAKKI TÜRKER AKÇAY**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

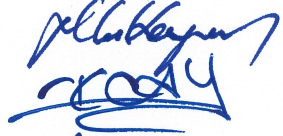


**RİZE-2019**

**Her Hakkı Saklıdır**

T.C.  
RECEP TAYYIP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FOSFORİK ASİTLE KİMYASAL AKTİVE EDİLMİŞ ATIK ÇAY  
ÇALISINDAN AKTİF KARBON ÜRETİMİ

Doç. Dr. Mehmet KAYA danışmanlığında, Zehra ÖZÇİFÇİ tarafından hazırlanan bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulu kararıyla oluşturulan jüri tarafından 29/05/2019 tarihinde Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS** tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	Unvanı Adı Soyadı	İmzası
Başkan	: Doç. Dr. Mehmet KAYA	
Üye	:Doç. Dr. H. Türker AKÇAY	
Üye	: Doç. Dr. Sedat KELEŞ	

  
Doç. Dr. Ferhat KALAYCI  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

## ÖNSÖZ

Ülkemizin sadece Doğu Karadeniz Bölgesinin Rize ilinde yetişen çayın zirai atık olarak elde edilen kısmı, biyokütle temelli aktif karbon üretim prosesinde hammadde olarak tercih edilmiştir.

Çalışmalarım esnasında değerli düşünce ve önerileri ile tezimin şekillenmesinde ve üretilen aktif karbonların karakterizasyonlarının yapılmasında katkılarından dolayı danışman hocam Doç. Dr. Mehmet KAYA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince tezimin her aşamasında yardımcı olan, hayatımın akademik alanındaki katkılarından dolayı ikinci danışmanım değerli hocam Prof. Dr. Ahmet TABAK'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım, öneri ve özveri ile büyük yardımlarının yanısıra manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, sevgili hocam Doç. Dr. H.Türker AKÇAY'a teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım esnasında yardımlarını esirgemeyen konu ile ilgili tecrübe ve bilgilerini paylaşan Prof. Dr. Serdar MAKBUL ve Çankırı Karatekin Üniversitesi Kim. Müh. Dr. Öğr. Üyesi M. Bora AKIN'a ve bütün bölüm hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

İyi niyeti, güler yüzü ve pozitif enerjisi ile sonsuz güven veren, ihtiyacım olan her an yardımına koşan, sevgi dolu kalbi için sonsuz minnet duyduğum canım dostum Şafak CAM'a teşekkür ederim.

Beni sonsuz emekleriyle bu günlere getiren, sınırsız özgüvenleri ve özverileri ile maddi manevi destek olup her türlü imkanları sağlayan, her zaman sevgilerini ve ilgilerini yanımda hissettiğim, bu yüksek lisansın asıl sahipleri canım anneme ve babama tüm kalbimle teşekkür ederim.

Zehra ÖZÇİFÇİ

## TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Tarafımdan hazırlanan “Fosforik Asitle Kimyasal Aktive Edilmiş Atık Çay Çalışından Aktif Karbon Üretimi” başlıklı bu tezin, Yükseköğretim Kurulu Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesindeki hususlara uygun olarak hazırladığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal işlemi kabul ettiğimi beyan ederim. 29/05/2019

  
Zehra ÖZÇİFÇİ

**Uyarı:** Bu tezde kullanılan özgün ve/veya başka kaynaklardan sunulan içeriğin kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

## ÖZET

### FOSFORİK ASİTLE KİMYASAL AKTİVE EDİLMİŞ ATIK ÇAY ÇALISINDAN AKTİF KARBON ÜRETİMİ

Zehra ÖZÇİFÇİ

Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi  
Danışmanı: Doç. Dr. Mehmet KAYA

Bu çalışmada Rize yöresine ait zirai atık olan çay çalısından aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu incelenmiştir. Yüksek yüzey alanına ( $>1200 \text{ m}^2/\text{g}$ ) sahip aktif karbonların düşük maliyetle üretilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla, klasik yöntemlere ilave olarak demineralizasyon ön işlemi içeren aktivasyon yöntemi önerilmiştir. Kimyasal aktivasyon yöntemi ile optimum üretim koşullarını belirlemek için sıcaklığın (300, 400, 500, 600, 700 ve 800 °C), karbonizasyon süresinin (60, 120, 180 ve 240 dk) ve impregnasyon oranının (aktivasyon aracı:numune; 1:1; 2:1; 3:1; 4:1; 5:1; 6:1) etkisi iki farklı aktivasyon yöntemi uygulanarak incelenmiştir. Mikro ve mezogözeneklilik değerleri, sırasıyla iyot sayısı ve metilen mavisi sayısı analizleri kullanılarak hesaplanmıştır. Bu aşamaları takiben hammaddenin ve aktif karbonun Boehm titrasyonu ve FTIR analizi yapılarak yüzey fonksiyonel grupları tespit edilmiştir. Bu yöntemler sonucunda, karbonizasyon sıcaklığı ve süresinin artmasıyla ürün verimi, BET yüzey alanı ve gözeneklilik değerlerinde azalmanın olduğu tespit edilmiştir. Metilen mavisi sayısı ve iyot sayısı analizleri sonucu elde edilen değerler, üretilen aktif karbonların mezo ve ağırlıklı olarak mikrogözenekli yapıda olduğunu göstermiştir ve bu sonuçlar, BET yüzey alanı ile de uyumludur. SEM analizi ile aktif karbonun gözenekliliğinin yüksek olduğu belirlenmiştir. FTIR ve Boehm analizleri, aktif karbonların sahip olduğu üstün yüzey özellikleri sayesinde adsorpsiyon çalışmalarında etkili bir adsorbent olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Böylece aktif karbon üretiminde hammadde olarak atık çay çalısının kullanılabileceği ve demineralizasyon ön işlemi ile üretilen aktif karbonların optimum değerlerine daha düşük sıcaklıkta ulaşılabileceği sonucuna varılmıştır.

2019, 106 sayfa

**Anahtar Kelimeler:** Aktif Karbon, Atık Çay,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , Karbonizasyon, Karakterizasyon.

## ABSTRACT

### THE SYNTHESIS OF ACTIVE CARBON FROM CHEMICAL ACTIVATED WASTE TEA STEM WITH PHOSPHORIC ACID

Zehra ÖZÇİFÇİ

Recep Tayyip Erdogan University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry  
Master Thesis  
Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Mehmet KAYA

In this study, the production and characterization of activated carbon from tea stem waste, which is the agricultural waste belonging to Rize region, was investigated. It is aimed to produce low cost activated carbons with high surface area ( $>1200 \text{ m}^2/\text{g}$ ). For this purpose, in addition to classical methods, activation method including demineralization pre-treatment was proposed. To determine the optimum production conditions by chemical activation method, the effect of temperature (300, 400, 500, 600, 700 ve 800 °C), the carbonization time (60, 120, 180, 240 min) and the impregnation rate (activation agent: sample, 1:1; 2:1; 3:1; 4:1; 5:1; 6:1) was investigated by applying two different activation methods. Microporosity and mesoporosity values were calculated by using iodine number and methylene blue number analysis, respectively. Following this steps, surface functional groups were determined by Boehm titration and FTIR analysis of raw material and activated carbon. As a result of these methods, it was determined that product yield, BET surface area and porosity values decreased with increasing carbonization temperature and time. The values obtained from the methylene blue number and iodine number analysis showed that the activated carbons were mesoporous and predominantly microporous and these results are consistent with the BET surface area. The porosity of activated carbon was determined by SEM analysis. FTIR analysis and Boehm analysis have shown that activated carbons can be used as an effective adsorbent in adsorption studies due to their superior surface properties. Thus, it can be concluded that tea stem waste can be used as raw material in activated carbon production and optimum values of activated carbons produced by demineralization pre-treatment can be reached at lower temperature.

2019, 106 pages

**Keywords:** Activated Carbon, Tea Stem, Phosphoric Acid, Carbonization, Characterization.

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ .....	I
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	II
ÖZET .....	III
ABSTRACT.....	IV
İÇİNDEKİLER .....	V
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	VIII
TABLolar DİZİNİ.....	X
SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ .....	XI
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş .....	1
1.2. Aktif Karbon.....	4
1.2.1. Aktif Karbonun Tanımı ve Özellikleri .....	4
1.2.2. Tarihçe .....	6
1.2.3. Aktif Karbonun Fiziksel Yapısı.....	7
1.2.4. Aktif Karbonun Kimyasal Yapısı .....	8
1.2.5. Aktif Karbonun Yüzey Fonksiyonel Grupları .....	9
1.2.5.1. Oksijen İçeren Fonksiyonel Gruplar.....	10
1.2.5.2. Hidrojen İçeren Fonksiyonel Gruplar.....	12
1.2.6. Aktif Karbonun Gözenek Yapısı ve Adsorpsiyon Özelliği .....	12
1.3. Aktif Karbon Üretimi .....	15
1.3.1. Hammadde.....	15
1.3.2. Hammaddenin Demineralizasyonu.....	17
1.3.3. Hammaddenin Pirolizi (Karbonizasyon) .....	18
1.3.4. Hammaddenin Aktivasyonu .....	20
1.3.4.1. Fiziksel Aktivasyon .....	21
1.3.4.2. Kimyasal Aktivasyon .....	22
1.4. Aktif Karbonun Uygulama Alanları .....	23
1.5. Aktif Karbon Karakterizasyon Yöntemleri .....	24
1.5.1. Adsorpsiyon/Desorpsiyon İzotermi.....	25
1.5.1.1. Langmuir İzotermi .....	28
1.5.1.2. Freundlich İzotermi .....	29
1.5.1.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) İzotermi.....	30

1.5.2.	Boehm Titrasyonu .....	31
1.5.3.	Metilen Mavisi ve İyot Sayısı.....	32
1.5.4.	BET Yüzey Alanı .....	32
1.6.	Literatür Özeti.....	33
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	39
2.1.	Kullanılan Alet ve Cihazlar .....	39
2.2.	Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	40
2.3.	Başlangıç Maddesinin Hazırlanması .....	40
2.4.	Aktif Karbon Üretimi .....	40
2.4.1.	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ile Kimyasal Aktivasyon.....	41
2.4.2.	Deneyin Yapılışı .....	42
2.4.3.	Deminerlizasyon Ön İşlemi .....	44
2.4.4.	İncelenen Parametreler .....	46
2.5.	Hammaddeye Uygulanan Kısa Analiz Tayinleri.....	47
2.5.1.	Kül Miktarı Tayini.....	47
2.5.2.	Nem Miktarı Tayini .....	47
2.5.3.	Uçucu Madde Miktarı Tayini .....	47
2.5.4.	Sabit Karbon Tayini.....	48
2.6.	Hammaddenin Lignoselülozikve Elementel Bileşim Analizleri .....	48
2.6.1.	Selüloz Miktarı Tayini.....	48
2.6.2.	Holoselüloz Miktarı Tayini .....	48
2.6.3.	Hemiselüloz Miktarı Tayini.....	49
2.6.4.	Lignin Miktarı Tayini .....	49
2.6.5.	Organik Ekstraktif Miktarı Tayini .....	49
2.6.6.	Hammaddenin Elementel Analizi.....	50
2.7.	Termal Analiz .....	50
2.8.	FT-IR Spektrum Analizi .....	50
2.9.	Yüzey Alanı ve Gözenek Boyut Dağılım Analizi .....	50
2.10.	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi.....	51
2.11.	Boehm Titrasyon Analizi.....	51
2.12.	Metilen Mavisi ve İyot Sayısı Analizi .....	51
3.	BULGULAR .....	53
3.1.	Bitkisel Atık Çay Çalsının Karakterizasyon Sonuçları .....	53
3.1.1.	Saf Bitkisel Atık Çay Çalsının Bileşen Analiz Sonuçları .....	53



3.2.	Bitkisel Atık Çay Çalışının Elementel Analiz Sonuçları.....	54
3.3.	Bitkisel Çay Çalışının Termal Analiz Sonuçları .....	55
3.4.	FTIR Analiz Sonuçları.....	59
3.5.	Klasik Yöntemle Üretilen Aktif Karbonun Karakterizasyon Sonuçları.....	63
3.5.1.	Bitkisel Atık Çay Çalışı Boyutunun BET Yüzey Alanı ve Ürün Verimine Etkisi.....	63
3.5.2.	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> Aktivasyon Yönteminin BET Yüzey Alanı ve Ürün Verimine Etkisi.....	65
3.5.3.	Deminerlizasyon Ön İşleminin BET Yüzey Alanı ve Ürün Verimine Etkisi.....	66
3.5.4.	Karbonizasyon Sıcaklığının BET Yüzey Alanı, Ürün Verimi ve Gözenek Gelişimine Etkisi .....	67
3.5.5.	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> Miktarının BET Yüzey Alanı, Ürün Verimi ve Gözenek Gelişimine Etkisi.....	69
3.5.6.	Karbonizasyon Süresinin BET Yüzey Alanı, Ürün Verimi ve Gözenek Gelişimine Etkisi .....	72
3.6.	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi Sonuçlarının BET Yüzey Alanı ve Gözenek Gelişimine Etkisi .....	74
3.7.	EDS Analizi Sonuçlarının BET Yüzey Alanı ve Gözenek Gelişimine Etkisi.....	76
3.8.	Bitkisel Atık Çay Çalışının Yüzey Fonksiyonel Grup (Boehm Titrasyon) Tayini Sonuçları .....	78
3.9.	Metilen Mavisi ve İyot Sayısı Tayini Sonuçları.....	79
4.	TARTIŞMA ve SONUÇLAR .....	81
5.	ÖNERİLER .....	84
	KAYNAKLAR .....	86
	EKLER.....	97
	ÖZGEÇMİŞ .....	106

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<b>Şekil 1.</b>	Aktif karbona ait SEM görüntüleri.....	5
<b>Şekil 2.</b>	a) Grafit olmayan karbon yapısının şematik gösterimi, b) Grafitlendirilen karbon yapısının şematik gösterimi.....	7
<b>Şekil 3.</b>	Grafit kristalde karbon atomların düzenlenmesi .....	8
<b>Şekil 4.</b>	Karbon yüzeyinde Oksijen Fonksiyonel Gruplar.....	11
<b>Şekil 5.</b>	Aktif karbon gözenek yapısı .....	14
<b>Şekil 6.</b>	Biyokütle hücre duvarı modeli.....	16
<b>Şekil 7.</b>	Karbonlu bir malzemenin karbonizasyon şeması.....	19
<b>Şekil 8.</b>	Adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermelerinin sınıflandırması.....	26
<b>Şekil 9.</b>	Gözenekte gerçekleşen kondenzasyon, buharlaşma ve histerezis oluşumu... ..	28
<b>Şekil 10.</b>	Başlıca fonksiyonel gruplar.....	31
<b>Şekil 11.</b>	Bitkisel atık çay çalısından aktif karbon proses aşamaları.....	41
<b>Şekil 12.</b>	Karbonizasyonun yapıldığı atmosfer kontrollü yatay tüp fırın ve yüksek sıcaklığa dayanıklı kroze .....	43
<b>Şekil 13.</b>	Üretilen aktif karbon .....	43
<b>Şekil 14.</b>	Deminerlizasyon işlemi uygulanmış çay çalısı .....	45
<b>Şekil 15.</b>	Olympus BX51 ışık mikroskobu.....	45
<b>Şekil 16.</b>	BÇÇ'nin azot atmosferinde TG eğrisi.....	56
<b>Şekil 17.</b>	BÇÇ'nin hava atmosferinde TG eğrisi.....	57
<b>Şekil 18.</b>	BÇÇ-AC'nin azot atmosferinde TG eğrisi.....	58
<b>Şekil 19.</b>	BÇÇ-AC'nin hava atmosferinde TG eğrisi.....	58
<b>Şekil 20.</b>	BÇÇ'nin IR spektrumu.....	60
<b>Şekil 21.</b>	BÇÇ-dem.'nin IR spektrumu .....	60
<b>Şekil 22.</b>	BÇÇ-dem-K'nın IR spektrumu .....	61
<b>Şekil 23.</b>	BÇÇ-AC'nin IR spektrumu .....	62
<b>Şekil 24.</b>	a) Saf çay çalısı örneği b) Deminerlizasyon ön işlemi yapılan çay çalısı örneğinin ışık mikroskobu görüntüleri .....	67
<b>Şekil 25.</b>	Bitkisel atık çalısının SEM görüntüleri .....	74
<b>Şekil 26.</b>	Deminerlizasyon ön işlemi sonrası karbonize edilen bitkisel atık çay çalısının (BÇÇ-dem-K) SEM görüntüleri .....	75
<b>Şekil 27.</b>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ile aktifleştirilerek üretilen aktif karbonun SEM görüntüleri .....	76
<b>Şekil 28.</b>	BÇÇ'nin element bileşenlerinin dağılımı ve değerleri .....	77

<b>Şekil 29.</b> BÇÇ-demn.-K'nın element bileşenlerinin dağılımı ve değerleri.....	77
<b>Şekil 30.</b> BÇÇ-AC'nin element bileşenlerinin dağılımı ve değerleri .....	78



## TABLolar DİZİNİ

<b>Tablo 1.</b> IUPAC'a göre aktif karbonun gözenek boyutlarının sınıflandırılması .....	13
<b>Tablo 2.</b> Aktif karbon üretiminde incelenen parametreler .....	46
<b>Tablo 3.</b> Çay çalısı bileşenlerinin kısa analiz sonuçları.....	53
<b>Tablo 4.</b> BÇÇ'nin lignoselülozik bileşen analiz değerleri .....	54
<b>Tablo 5.</b> Bitkisel atık çay çalısının elementel bileşim değerleri.....	54
<b>Tablo 6.</b> BÇÇ'nin boyutlandırılması işleminde BET Yüzey alanı ve ürün verimine etkisi .....	64
<b>Tablo 7.</b> H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> impregnasyon yönteminin BET yüzey alanı ve ürün verimine etkisi	65
<b>Tablo 8.</b> BÇÇ'ye demineralizasyon ön işleminin BET yüzey alanına ve ürün verimine etkisi .....	66
<b>Tablo 9.</b> Karbonizasyon sıcaklığının üretilen aktif karbonların yüzey alanlarına etkisi .....	68
<b>Tablo 10.</b> Karbonizasyon sıcaklığının üretilen aktif karbonların BET yüzey alanları ve gözenek gelişimlerine etkisi .....	69
<b>Tablo 11.</b> Kimyasal aktivasyonun BET yüzey alanı ve ürün verimine etkisi .....	70
<b>Tablo 12.</b> H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> miktarının üretilen aktif karbonların yüzey alanlarına etkisi.....	71
<b>Tablo 13.</b> H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> miktarının üretilen aktif karbonların BET yüzey alanları ve gözenek gelişimlerine etkisi .....	72
<b>Tablo 14.</b> Karbonizasyon süresinin üretilen aktif karbonların yüzey alanlarına etkisi ..	73
<b>Tablo 15.</b> Karbonizasyon süresinin üretilen aktif karbonların BET yüzey alanları ve gözenek gelişimlerine etkisi .....	74
<b>Tablo 16.</b> BÇÇ ve BÇÇ-AC'nin yüzey fonksiyonel grup değerleri .....	78
<b>Tablo 17.</b> Üç adsorban için MMs ve İyot sayısı ve S <sub>BET</sub> değerleri.....	80

## SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ

D <sub>p</sub>	Gözenek çapı
BET	Brunauer Emmett Teller
DFT Yöntemi	Density Functional Theory
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopisi
FT-IR	Fourier Dönüşümlü- Kızılötesi Spektroskopisi
UV-Vis	Morötesi ve-Görünür Bölge Spektroskopisi
EDS	Enerji Dağılımlı X-ışınları Spektroskopisi
MM	Metilen Mavisi
BJH	Barret-Joyner-Halenda
BÇÇ	Bitkisel Atık Çay Çalısı
BÇÇ-K	Karbonize Bitkisel Atık Çay Çalısı
BÇÇ-dem	Deminerale Bitkisel Atık Çay Çalısı
BÇÇ-dem-K	Deminerale sonrası Karbonize Bitkisel Atık Çay Çalısı
BÇÇ-AC	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ile Aktifleştirilen Bitkisel Atık Çay Çalısı
TGA	Termogravimetrik Analiz
DTG	Diferansiyel Termogravimetrik Analiz
DTA	Diferansiyel Termal Analiz

## 1. GENEL BİLGİLER

### 1.1. Giriş

Aktif karbon, uygulama alanı çok geniş olan ve kullanımı açısından tarihçesi çok eskilere dayanan bir malzemedir. Ayrıca, yıllar önce icat edilmesine rağmen, yüksek kapasiteli adsorplama özelliği gösterdiği için dünyada bilinen en iyi adsorbentlerden biridir ve oldukça yüksek iç yüzey alanına ve geniş gözenekli bir yapıya sahiptir (Marsh ve Rodriguez-Reinoso, 2006). Aktif karbonun adsorpsiyon özelliği, fiziksel ve kimyasal yapısına bağlıdır. Adsorbentin gözeneklerine adsorblanan maddenin yeterince nüfuz etmesi için gözenek çapları ve gözenek boyutları çok önemlidir. Aktif karbon mikro, mezo ve makro boyutlarda gözenekler içerir ve bu özellik, çeşitli endüstrilerde farklı amaçlar için kullanımda avantajlar sağlamaktadır. (Crittenden ve Thomas, 1998).

Hem günlük yaşantımızda hem de endüstrinin birçok alanında kullanılan aktif karbonun yaygın kullanım alanları; gazların saflaştırma ve arıtımında, içme suyu ve atık su arıtımında, ilaç yapımında, gıda sektöründe renk ve tat gideriminde, kataliz işleminde, savunma sanayisinde koruyucu giysi yapımında, hava kirliliğinin önlenmesi amacıyla filtrasyon işleminde, sağlık sektörü başta olmak üzere çok geniştir. Ayrıca diğer uygulama alanlarına kıyasla, daha az bilinen doğal gaz depolanmasında kapasitör olarak ve özel üretim ürünlerinde de kullanılır. Fakat şüphesiz daha az bilinen ve giderek artan şekilde aktif karbonun kullanım alanları geliştirilerek ürün veriminin ve proses kalitesinin pozitif yönde ilerlemesi sağlanacaktır.

Aktif karbonun üstün özelliklerinden faydalanmak, endüstri alanındaki bütün sektörlerde daha düşük maliyet ve rekabet gücü açısından kaçınılmazdır. Bu ucuz ve bol miktarda bulunan hammaddelerin tercih edilmesiyle üretim maliyetinin en aza indirilebileceği prosesler kullanılarak mümkün olabilir. Bu sebeple, yapılan araştırma ve incelemeler sonucu aktif karbon üretimi için alternatif kaynak ve proseslerde çarpıcı buluşlar elde edilmiştir. Ülkemizde zirai atık olarak fazla miktarda bulunan pirinç, kestane kabuğu, üzüm posası, Antep fıstığı, fındık kabuğu, reçine, turbo kömür, linyit, maden kömürü ya da sentetik makromoleküllü birçok maddeden üretilir. Seçilen hammaddenin güvenilir bir kaynaktan elde edilmesi, kalitesi ve maliyeti kadar

önemlidir. Organik yakıtlar, kimyasallar ve yeni nesil maddelerin üretimi ve bitip tükenmeyen hammadde ihtiyaçlarının karşılanabilmesi açısından biyokütle, malzeme bilimi açısından çok önemli yer tutmaktadır. Selüloz, hemiselüloz ve lignin içerikli kompleks yapıya sahip biyoküteller lignoselülozik madde olarak adlandırılır. Lignoselülozik biyokütlenin bir aktif karbon formuna dönüşümü özellikle çevre dostu tekniklerle kolay ve yaygın bir şekilde yapılabilmektedir. Özellikle tarımsal zirai atıkların, aktif karbon üretiminde kullanılarak değerli ürünlere dönüşümü başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Bu atıkların kullanımıyla üretilen aktif karbon, çevrenin korunması amacıyla, endüstriyel ve doğal kaynaklardan açığa çıkan kirleticilerin arıtımında da önemli rol oynar (Pütün ve Apaydın-Varol, 2010).

Esas olarak, aktif karbon üretimi, hammaddenin karbonizasyonu ve aktivasyonu (dehidrasyon) olmak üzere iki aşamada gerçekleşir. Laboratuvar ortamında üretilen aktif karbon prosesinde kullanılan birçok hammadde olmasına rağmen ticari amaçla kullanılanlar sınırlıdır (Balcı, 1992; Yahşi, 2004). Karbonizasyon, havasız ortamda hammaddenin piroliz edilmesidir. Buradaki amaç ana maddeden kül formunu en alt düzeye indirmek ve aktif karbon ürününün karbon kapasitesini artırmaktır. Karbonizasyon esnasında, lignoselülozik biyokütlenin merkezi heterojen ve kompleks yapıya sahip olduğu için yüzlerce tersinir reaksiyon meydana gelir. Reaksiyon süresince bir miktar gözeneklilik oluşur ama bu gözenekliliğin adsorpsiyon kapasitesi düşük olduğu için adsorpsiyon prosesinin çoğu yeterli değildir. Bu amaçla gözenekli yapının artırılması için karbonizasyon aşamasını aktivasyon süreci takip eder. Piroliz ve karbonizasyon işlemlerinde sıcaklık, ısıtma hızı, reaksiyonun gerçekleştiği atmosfer koşulları, katalizör kullanımı, reaktör konfigürasyonu, karbonizasyon süresi ve karbonizasyon işlemi esnasında kullanılan gazın akış debisi önemli proses parametreleridir. Bu parametrelerin belirlenmesi ve kontrol edilmesi çok dikkat gerektirir.

Aktivasyon işlemi fiziksel veya kimyasal yöntemlerle yapılabilir. Fiziksel aktivasyon; hava, oksijen, buhar ya da karbondioksitle karbonizasyon yapılarak karbon iskeletinin oluşumunu kapsar. Fiziksel aktivasyon yerine gaz aktivasyonu veya ısı işlem genellikle tercih edilir. Isıl işlem çok yüksek sıcaklıklıklarda gerçekleşir ve son ürün olarak elde edilen karbonlu malzemenin gözenek yapısı, gaz aktivasyonu ile daha

yüksek değere ulaşır. Hava ve oksijen aktivasyon reaksiyonları çok zor kontrol edildiği için buhar aktivasyonu ve karbondioksit aktivasyonu genellikle ticari ölçeklerde kullanılır. Bununla birlikte, fiziksel aktivasyondan kaynaklı bazı dezavantajları, kimyasal aktivasyon ile ya da fiziksel ve kimyasal aktivasyonu birarada içeren metotlarla gidermek mümkündür. Kimyasal aktivasyon tek adımda daha yüksek verimle elde edilmesi ve mikrogözenekli yapıların pozitif yönde geliştirilmesinde katkıda bulunduğu için daha çok tercih edilir. Ek olarak, aktif karbon fiziksel aktivasyonda kullanılan sıcaklıklardan daha düşük sıcaklıklarda üretilebilir. Böylece önemli miktarda düşük enerji harcanarak yüksek verim elde edilebilir. Kimyasal aktivasyonun avantajlarının yanı sıra karbonizasyon sonrası kimyasalların uzaklaştırılması, yapıdaki olası kirliliğin artması, kimyasal ajanların maliyetleri ve etki süreleri, enerji gereksinimleri gibi bazı dezavantajları da vardır. Fakat fiziksel, kimyasal veya iki aktivasyonun birlikte gerçekleştiği yöntemler modern teknolojiye önemlidir (Balcı, 1992).

Günümüze kadar aktif karbon üretiminin aktivasyon aşmasında birçok kimyasal kullanılmış olsa da, çoğunlukla fosforik asit, çinko klorür ve potasyum hidroksit tercih edilir. Her kimyasal, aktive edilecek maddeye farklı oranlarda ve farklı etkilerde bulunur ama hepsinde de karbonizasyon gerçekleşir (Marsh ve Rodriguez-Reinoso, 2006; Yahşi, 2004). Bir aktif karbon malzemesinin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutu dağılımları gibi ana karakteristik özellikleri, çeşitli uygulama alanlarında ve ürün kalitesinin tespitinde dikkate alınır. Şüphesiz bu özellikler hem hammaddeye, hem de karbonizasyon ve aktivasyon yöntemlerine bağlıdır. Aktif karbonun adsorplama özellikleri ile yukarıda belirtilen diğer öncüller kıyaslandığında, uygun adsorplama özelliklerine sahip zirai hammaddeler tercih edilir. Ek olarak, düşük kül ve yüksek karbon içeriği de tercih noktasında etken özelliklerdir.

Bu tez çalışmasının amacı, bitkisel atık çay çalısı ile fosforik asit kimyasal reaktifinin etkileştirildiği bir kimyasal aktivasyon yöntemi kullanılarak aktif karbon üretmek ve kullanılan yöntemlerin aktif karbon kalitesi üzerindeki etkilerini yüzey alanı, gözenek boyutu ve gözenek hacmi dağılımlarını dikkate alarak belirlemektir. Bu çalışmada atık çay çalısının fosforik asitle aktivasyonu ile üç farklı yöntem denendi. Bu yöntemler hammaddeye aktivasyon öncesi yapılan ön işlem, hammaddenin kimyasal



aktivasyon şekli ve karbonize aktivasyon yöntemidir. Ayrıca hammaddeye sıcaklık ve kimyasal reaktifin impregnasyon oranı ile kimyasal etkileşim oranı etkileri hesaplandı ve atık çay çalısından üretilen aktif karbonun optimum değerleri tespit edildi.

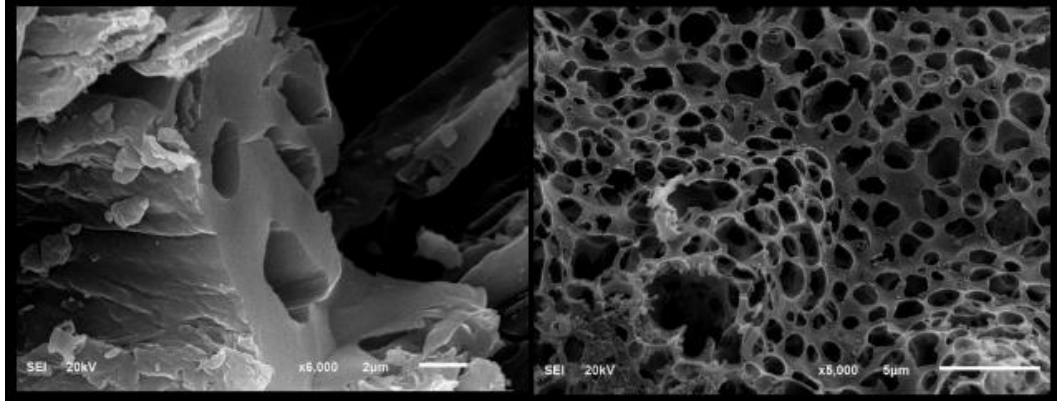
## **1.2. Aktif Karbon**

Birçok alanda adsorpsiyon proseslerinde önemli rol oynadığı için aktif karbonun üretim yönteminde ve yapısında kapsamlı çalışmalar ve yenilikler yapılmıştır. Bu çalışmada, istenilen aktif karbonun sahip olduğu sorbent etkisi ve üretim yöntemi açıklanmıştır.

### **1.2.1. Aktif Karbonun Tanımı ve Özellikleri**

Aktif karbon amorf yapılı karbon esaslı bir malzemedir. Aktif karbonun genel tanımı, “herhangi bir yapısal formül veya kimyasal analiz ile karakterize edilemeyen, geniş yüzey alanına sahip gözenekli malzemedir” şeklinde yapılabilir. X-ışını analizlerine göre, aktif karbonun yapısı grafit yapısına göre çok daha fazla düzensizdir. Aktif karbon, 10 nm’den daha az kalınlıktaki tabakaya sahip kristalin malzemedir (Smisek ve Cerny, 1970).

Aktif karbon, eşsiz, kullanışlı, üstün özellikli ve diğer sorbentler içerisinde büyük yüzey alanına sahip olduğu için tercih edilir. Yüksek yüzey alanı ise mikrogözenek yapılı formda olmasının sonucudur. Aktif karbonların ideal yüzey alanları genellikle 250-1500 m<sup>2</sup>/g, gözenekliliği ise 0,2-1,0 cm<sup>3</sup>/g arasında farklılık gösterir. Yüzey alanı 1500 m<sup>2</sup>/g’den daha yüksek olan aktif karbonlar özel uygulama alanlarında kullanılır (Morgan ve Fink, 1997). Şekil 1’de aktif karbona ait SEM görüntüleri yer almaktadır.



**Şekil 1.** Aktif karbona ait SEM görüntüleri (Sevimli, 2017)

Aktif karbonlar adsorpsiyon yoluyla saflaştırma, ağartma, koku giderimi, tuzların ayrılması, derişikleştirme gibi çoklu ayırım ve arıtma işlemlerinde sıkça kullanılır. Adsorpsiyon, katıların arayüzeyindeki substratların toplanmasına denir. Sıvı ve katılar arasında arayüzeylerinde bulunan substratın konsantrasyonu adsorpsiyon işleminde sıkıştırıldığı için katıların konsantrasyonu sıvılarından daha yüksektir. Adsorpsiyon prosesi fiziksel ya da kimyasal olabilir. Bu fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon, fizisorpsiyon ve kemisorpsiyon olarak da adlandırılabilir. (Akgün, 2005; Balcı 1992). Fizisorpsiyonda adsorbatlar, adsorbat türleri ve adsorbent yüzeyi arasında zayıf van der Waals bağı ve elektrostatik çekim etkisiyle adsorbent yüzeyinde tutunur. Kemisorpsiyonda ise fizisorpsiyondaki gibi zayıf etkileşimler olmadığı için adsorpsiyon yalnız adsorbentlerin yüzeyindeki aktif noktada meydana gelir. Kemisorpsiyon, elektronların yer değiştirmesini içerir ve spesifik noktalarda kimyasal bağ oluşumuna yol açar. Gerçekleştirilmiş iki tip adsorpsiyonun etkileşim enerjisi karşılaştırıldığında, kemisorpsiyon etkileşim enerjisinin fizisorpsiyondan daha güçlü olduğu açıkça görülür. Kemisorpsiyon ve fizisorpsiyonun en ayırt edici özellikleri adsorbent, aktivasyon enerjisi, tersinirlik ve etkileşen yüzeylere yönelik tek tabakalı ya da çoklu tabaka oluşumudur (Inglezakis ve Pouloupoulos, 2006).

Adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon kinetiğinin birbiriyle olan bağlantıları adsorpsiyon proseslerinde dikkate alınmalıdır. Bu iki kavram adsorbentin gözenek yapısıyla doğrudan ilişkilidir. Şüphesiz, gözenek yapısı temel husustur, ana maddeyi ve üretim prosedürünü etkiler, fakat adsorpsiyon proseslerinin etkilerini karşılaştırmak için sadece bu yeterli değildir. Yüzey alanı büyüklüğü ve gözenek hacimleri, moleküllerin

boyutu ya da adsorplanan atomların türleri de önemlidir. Ayrıca, adsorbent olarak yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip adsorbatlar tercih edilmelidir (Do, 1998).

Adsorbentlerin adsorplama kapasitesini karakterize etmek için N<sub>2</sub> (azot) adsorpsiyonu gibi tekniklerle tekrarlanabilirliği mümkün kılmaktır. İç yüzey alanları yaygın olarak N<sub>2</sub> adsorpsiyonu yöntemi ile belirlenir. Bu nedenle gözenek boyutlarının dağılımı aktif karbon karakterizasyonu için zorunludur.

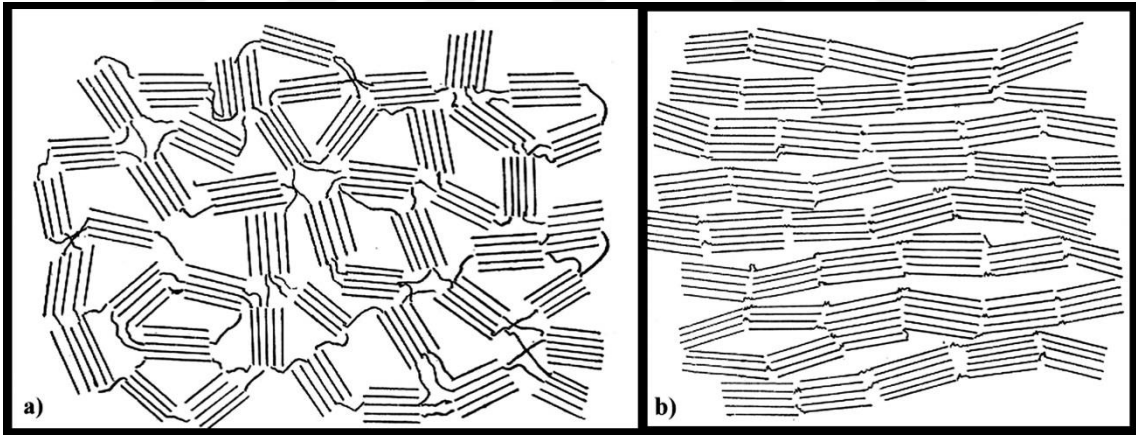
### **1.2.2. Tarihçe**

Aktif karbonun adsorban özelliği ilk çağdan beri bilinmektedir. Bilinen en eski kullanımı M.Ö. 3750 yıllarına dayanmaktadır ve bulunuşundan bu zamana kadar, çok fazla yaygın uygulama alanlarında kullanılarak insanlığın yaşamını etkilemiştir. M.Ö. 1550 yıllarına ait Mısır papirüslerinde ve sonrasında Hippocrates ve Pliny kayıtlarında odun kömürünün tıp alanında; epilepsiden şarbona birçok alanda tedavi amaçlı olarak kullanımına ilişkin bilgilere rastlanmıştır (Patrick, 1995). Tıp biliminin babası olarak bilinen Hippocrates aktif karbonu sindirim rahatsızlıklarında kullandı ve bu yöntem modern tıpta hala kullanılmaktadır. Öte yandan, çağdaş anlamda, aktif karbonun mucidi olarak bilinen Rus araştırmacı Raphael Ostrejko, aktif karbonun patentini alarak ilk kez insanlığın kullanımına sunmuştur.

Aktif karbonun diğer önemli uygulama alanı, 1. Dünya Savaşında kullanılan gaz maskelerinde ortaya çıkmaktadır. Aktif karbonun kullanılmasıyla, askerler zehirli gaz salınımlarına karşı korunmuştur (Marsh ve Rodriguez-Reinoso, 2006; McKetta ve Cunningham, 1978). Yukarıda da belirtildiği gibi, aktif karbonun birçok alanda kullanımı mevcuttur, ancak araştırmaların temel odağı çevreyi korumak ve çeşitli yeniliklerle atık malzemelerin aktif karbon şeklinde geri kazanımını sağlamaktır (Kirk Othmer, 2001).

### 1.2.3. Aktif Karbonun Fiziksel Yapısı

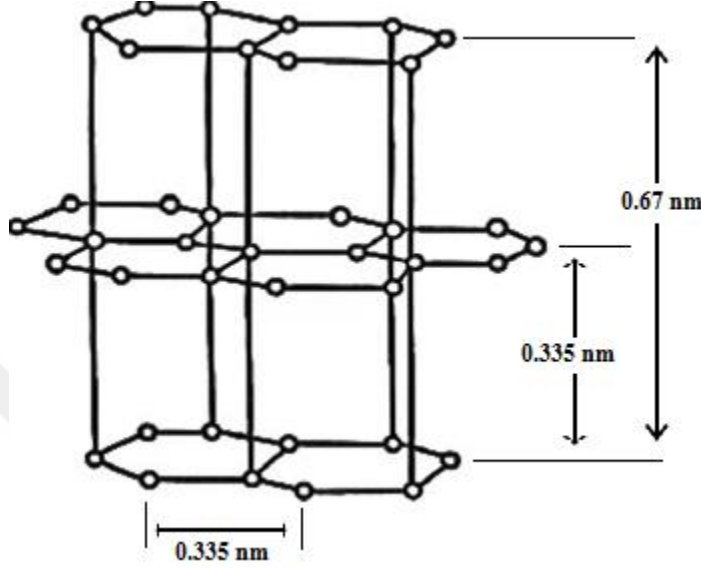
Karbon, hibritleşmeye bağlı olarak farklı allotroplara sahip bir elementtir. Grafit veya başka bir deyişle grafit karbon, üç boyutlu kristal ağ örgülü, düzenli ve birbirine paralel grafen tabakalara sahiptir. Grafit karbonun aksine grafit yapıda olmayan karbon, grafitleşme sürecinde işlem görmüş olsa bile uzun mesafeli üç boyutlu ağa sahip değildir. Grafit olmayan karbonlar grafitleme ve grafitleme olmayan karbonlar olarak alt bölümlere ayrılmıştır (Bottani ve Tascon, 2008). Franklin (1951), grafit olmayan ve grafitlendirilen karbonların açık ve şematik gösterimini Şekil 2 (a-b)'de belirtmiştir. Grafit olmayan karbonların yapısında az miktarda hidrojen ya da çok miktarda oksijen bulunduğu sonucuna varılmıştır. Maddeleri ısıtarak düşük sıcaklıkta, katı kütlede bulunan kristal bölümleri ve yapıları sabitleyen çapraz bağlı güçlü sistem gelişir. Çapraz bağlanma ile kristallerin rastgele diziliminde gözenek yapıları meydana gelir. Grafit olmayan karbonlar, atmosfer basıncı altında yüksek sıcaklıkta grafit formuna dönüşemeyebilir.



Şekil 2. a) Grafit olmayan karbon yapısının şematik gösterimi, b) Grafitlendirilen karbon yapısının şematik gösterimi (Franklin, 1951)

Grafitlendirilen karbonlar grafit karbon formuna dönüştürülebilir. Grafitlendirilen karbonun yapısında daha fazla hidrojen bulunur. Karbonizasyonun ilk aşaması boyunca, kristalitler nispeten hareketli kalır ve çapraz bağ oluşumunu zayıftır. Komşu kristaller ile yakınındaki diğer paralel tabakalar arasında küçük boşluklar oluşur. Bunun sonucu olarak karbonların formu grafit olmayanların yapısına göre çok daha yumuşak ve daha az gözeneklidir (Franklin, 1951).

Aktif karbonun temel yapısı saf grafitin yapısı ile benzerdir fakat grafitten farklıdır. Grafit kristal, van der Waals çekim gücü etkisiyle aralarında yaklaşık 0,335 nm uzaklıkta, düzenli, hekzagonal yapıya sahiptir. Bu yapı Şekil 3'te gösterilmiştir (Smisek ve Cerny, 1970).



**Şekil 3.** Grafit kristalde karbon atomların düzenlenmesi (Smisek and Cerny, 1970)

Aktif karbon üretimi için karbonizasyon prosesinde birçok atom çekirdekleri biçimlenerek aromatik halka grupları oluşturur. Bu grupların yapısı grafit kristal yapısıyla aynıdır ancak yapıdan bazı sapmalar olur. Bu nedenle, karbonlar arasındaki mesafe eşit değildir ve yaklaşık 0,36 nm'dir. X-ışını spektrumundan karbonların yapısının mikrokristal gibi hekzagonal boşluklara sahip olduğu tespit edilmiştir. Bunun sonucu olarak, aktif karbonun birbirine bağlı sert mikrokristal gruplar içerdiği ve her bir mikrokristalin, grafit düzlemsel yığın içerdiği kabul edilir. Özetle, aktif karbon amorf olup rastgele dizilmiş çapraz bağlı bir yapıya sahiptir (Abdallah, 2004; Balcı 1992).

#### 1.2.4. Aktif Karbonun Kimyasal Yapısı

Aktif karbonun kimyasal yapısı adsorplama özelliklerinde önemli etkiye sahiptir. Adsorpsiyon kapasitesi, kimyasal yapısının yanı sıra fiziksel ve gözenek yapısına da bağlıdır. Birçok karbon, gözenek boyutu dağılımı ve yüzey alanlarının benzer özelliklere sahip olmasına rağmen farklı adsorpsiyon kapasitesine sahip olabilirler. Uygun gözenek yapısı adsorpsiyon için önemlidir ancak karbonun kimyasal yapısıyla birlikte dikkate alınmalıdır.

Aktif karbon sadece karbon içermez, iki tip karışım içerir. Ürünün inorganik kısmı kül olarak adlandırılır ve karbon atomu ile kimyasal aktifleştiriciler bağ yaparak organik kısmı oluşturur. Aktif karbonun heterojen yapısı, karbonizasyon ve aktivasyon işlemi esnasında serbest kalan radikal grupların etkileşmesiyle birçok yüzey fonksiyonel gruplarını oluşturur. Bu fonksiyonel gruplar aktivasyon yöntemine, hammaddenin türüne ve kimyasal maddelerin içeriğine bağlı olarak başka elementleri de içerebilmektedir. Aktif karbonun kimyasal bileşimi yaklaşık olarak, % 85-90 C, %5 O, % 0,5 H, % 0,5 N ve % 1 S içerir. İnorganik bileşenler hemen hemen % 5-6'lık dilime tekabül eder (Yahşi, 2004; Thcoboglanous, 1991).

Aktif karbonun yapısında % 5-20 arasında değişen oranlarda zararlı elementler de bulunabilmektedir. Bu zararlı elementlerin, adsorban olarak kullanılmadan önce aktifleştirme yöntemi ve karbonizasyon sonrası yıkama işlemi ile birlikte yapıdan uzaklaştırılarak % 0,1-30 oranına getirilmesi sağlanır ve bu uzaklaştırma işlemine kül miktarının düşürülmesi denilmektedir (Choma ve Jaroniec, 1987). Aktif karbon, bozuk hekzagonal karbon tabakasıyla kıvrık ağlar oluşturur. Bu tabakalar alifatik gruplarla çapraz bağ oluşturur. Aktif karbonun yüzeyindeki heteroatomlar, adsorpsiyon özelliğini etkilemesi yönünden yüzey kimyasında önemli bir rol oynar. Aktif karbonun yüzey gruplarının bulunması ya da bulunmaması adsorbent-adsorban etkileşimiyle ilişkilidir (Yang,2003). Çoğunlukla aktif karbonun yüzeyinde oksijen ve hidrojen içeren fonksiyonel gruplar bulunur. Hidrojen ve oksijen elementleri haricinde azot, kalsine edilmiş kükürt, klor ve diğer elementler de yapıda bulunabilir. Yüzey fonksiyonel gruplar aktif karbonun hidrofobik/hidrofilik ve asidik/bazik özelliğini etkiler (Bandosz, 2006).

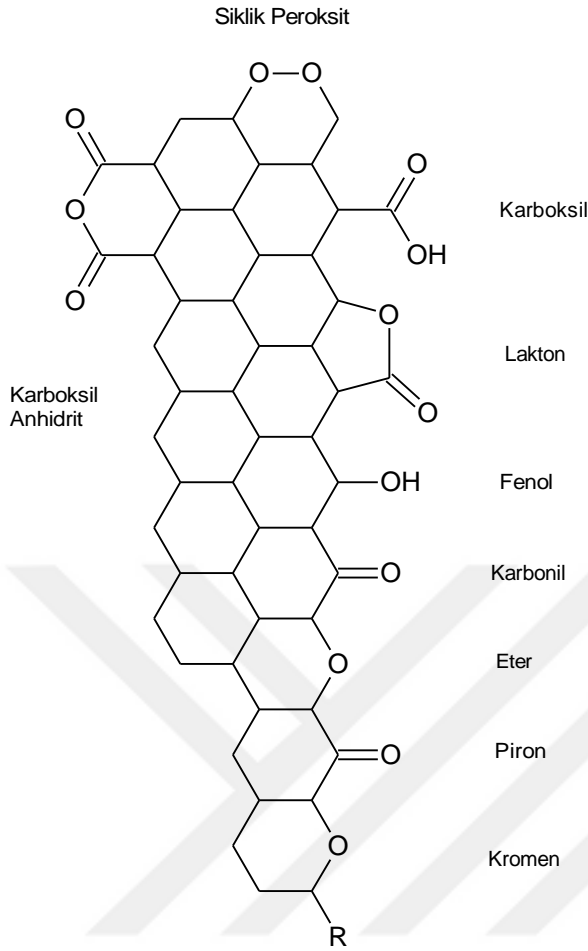
### **1.2.5. Aktif Karbonun Yüzey Fonksiyonel Grupları**

Aktif karbondaki fonksiyonel gruplar yardımıyla sıvı çözeltilerden metal iyonlarının uzaklaştırılması, söz konusu iyonların fonksiyonel gruplarla kararlı yüzey bileşikleri oluşturması şartına bağlıdır. Bu iyonları tutabilme derecesi yüzey fonksiyonel grupların özelliklerine bağlıdır. Adsorplama özelliği ve aktif karbonun seçiciliği bu durumda önem kazanmaktadır. Yüzey fonksiyonel gruplar, Oksijen ve Hidrojen içeren fonksiyonel gruplar olmak üzere iki başlık altında toplanmaktadır. Bu yüzey

fonksiyonel gruplar titrasyon, nötralizasyon, metilasyon ve çeşitli spektrometrik yöntemler ile belirlenmektedir.

### **1.2.5.1. Oksijen İçeren Fonksiyonel Gruplar**

Aktif karbonun yapısında, baz alınan tabakaların kenarlarındaki karbon atomları ortaklanmamış elektron içerdiği için doymamış yapıda bulunur. Böylece heteroatomların kimyasal bağ yaparak sadece içerdiği yüzey grupları değil aynı zamanda aktif karbonun kimyasal karakterleri de belirlenir. Aktif karbonun yapısındaki yüzey gruplarının içerisinde Oksijen içeren fonksiyonel gruplar çok yaygındır. Oksijen içeren yüzey grupları polarite, ıslanılabilirlik, asidik, bazik gibi yüzey karakterlerini; kataliz, hammaddenin elektro ve kimyasal reaktifliği gibi fizikokimyasal özelliklerini etkiler (Bansal ve Goyal, 2005). Hammaddenin oksijen içeriği, karbon sorbentlerindeki elemental kristallerin boyutunun formunu ve diziliminde önemli rol oynar. Yüksek oksijen içeren maddeler paralel grafit tabakaları arasındaki boşlukların daha küçük olmasına sebep olur. Ayrıca, karbonizasyon süresi ve sıcaklığı, önemli oranda başlangıç maddesinin oksijen içeriğine bağlıdır (Balcı, 1992; Çuhadar, 2004). Grafitlenme işlemi olmayan aktif karbonların kenar alanları kısmen daha büyüktür ve oksijen kemisorpsiyonu yapma eğilimi daha yüksektir. Karbon yapısındaki atomların ve tepkenlerin içerdiği oksitleyici gazların oksijenleri çözünür ve bunun sonucu olarak düzlemsel tabakaların aralarında bağ yaparak oksijen yüzey oksitleri oluşur (Bandosz, 2006). Aktif karbonlar % 1-25 arasında oksijen içerir. Oksijen miktarı aktivasyon sıcaklığıyla değiştirilebilir. Aktivasyon sıcaklığının artmasıyla oksijen miktarı da azalır (Yahşi, 2004). En çok karşılaşılan karbon yüzeyindeki oksijen içeren yüzey fonksiyonel gruplar Şekil 4'te verilmiştir.



**Şekil 4.** Karbon yüzeyinde Oksijen Fonksiyonel Gruplar (Marsh ve Rodriguez-Reinoso, 2006)

Düşük sıcaklıklarda (200 °C – 500 °C) aktive edilen karbonlar L-Karbon olarak, yüksek sıcaklıklarda (800 °C – 1000 °C) aktive edilen karbonlar H-Karbon olarak adlandırılır. L-Karbonlar fenolik hidroksil grupları içerdiği için asidik yüzey oksitleri gösterir. Sulu çözeltilerde kimyasal özellikler klor, permanganat, persülfat, hidrojen peroksit ve nitrik asit gibi oksitleyici ajanlarla yapılan aktif karbonlar, L-Karbonlarla aynı karakteristik özelliklere sahiptir. H-Karbonlar ise bazik yüzey oksitleri gösterir. Asidik ya da bazik yüzey oksitler elektrolitlerin adsorpsiyonunu etkiler. Elektrokinetik çalışmalara göre ise H-karbonlar pozitif yüzey potansiyeli, L-karbonlar ise negatif yüzey potansiyeli göstermektedir. Aktif karbonlar, yapısında asidik ve bazik grupları birarada bulundurlar. Asidik ya da bazik grupların tümü aktif karbonların yapısına ve miktarına bağlıdır (Bandosz, 2006; Balcı, 1992; Cheremisinoff ve Ellerbush, 1978).



Hidrofilik grup içeren yüzey oksijen bileşenleri polar özellik gösterir. Kısaca hidrofilik grup, karbon yüzeyindeki oksijen atomlarının hidrojenle bağ yapması olarak tanımlanabilir. Bu tanımdan hareketle, polar organik bileşenlerin adsorpsiyonunun, oksijen içeren fonksiyonel gruplardan etkilendiği tespit edilmiştir. Karbon-oksijen yüzey bileşikler su adsorpsiyonu, sıcaklık programlı desorpsiyon veya Boehm metodu gibi teknikler ile belirlenebilmektedir. (Bandosz, 2006; Valsamakis ve Simitzis, 2000).

### **1.2.5.2. Hidrojen İçeren Fonksiyonel Gruplar**

Aktivasyondan önce başlangıç maddesinin hidrokarbon zincirlerinde ve halkalarının yapılarında hidrojen bulunur ve bu hidrojenler hegzagonal tabakayı oluşturan atomların sınırlarını çevreler. Yapıda bulunan hidrojenlerin çoğunun uzaklaştırılması ise 900 °C altındaki sıcaklıklarda meydana gelir. Ama bazı hidrojen molekülleri aktivasyon sonrasında da yapıda bulunur. Bu durumda, daha yüksek sıcaklıklarda çalışmak gerekir. Çok yüksek sıcaklıklara çıkıldığında yapıda kalan hidrojenler adsorplama gücünü azaltıcı yönde etki eder (Abdallah, 2004).

Hidrojen molekülü oksijen molekülünden daha güçlü kemisorplayıcı olarak bilinir. Infrared çalışmaları sonucu aromatik ve alifatik yapıların bünyesinde hidrojenin varlığı tespit edilmiştir. Aromatik bazal tabakaların dış yüzeyinde bulunan aromatik hidrojenler karbon atomlarıyla kovalent bağ oluşturur. Aromatik halkaların dış yüzeyinde bulunan alifatik hidrojenler ise alifatik zincir ve alisiklik halkalarla bağ oluşturur (Balcı, 1992).

### **1.2.6. Aktif Karbonun Gözenek Yapısı ve Adsorpsiyon Özelliği**

Aktif karbon mikrokristallerin rastgele dizilmesiyle oluşan iyi geliştirilmiş gözenekli bir yapıdır. Kristallerin birbiri arasında yapmış olduğu çapraz bağ, gözenek yapısını oluşturur. Aktif karbonların grafitleşme derecesi çok düşüktür ve yoğunluğu 2 g/cm<sup>3</sup>'ten daha azdır. Karbonizasyon ve aktivasyon işlemi sonucunda oluşan aktif karbonun gözenekli yapısı, elementel kristallerin arasında bulunan boşluklardan kül veya katranımsı maddelerin uzaklaştırılmasını sağlar. Böylece, gözenekler artar ve düzensiz karbonlar aktivasyon yoluyla uzaklaştırılır (Bansal ve Goyal, 2005). Oluşan

gözeneklerin formu kılcal damar şeklinde, iki tabaka arasında oluşan çukur şeklinde, V-şeklinde, koni ve diğer geometrik şekiller gibi olabilir. Birçok durumda, gözeneklerin yapısı tam olarak belirlenemeyip değişkenlik gösterir. Fakat, silindirik şeklindeki gözenek yapısı dikkate alınacak olursa, hesaplanan gözenek boyutları ile gerçek değerleri arasında hemen hemen birbirine eş değerler elde edilir (Balcı, 1992). Aktif karbonun yüzeyindeki gözenekler 1-1000 nm arasında değişen farklı boyutlara sahiptir. Karbonun elde edilen yüzey alanı adsorpsiyon özelliğinden kaynaklanır. Fakat gözenek boyutu dağılımı bilinmeyen aktif karbonun yüzey alanı ve adsorpsiyon özelliklerinin yorumlanmasını anlamsız kılar. Bir malzemenin gözeneklerini boyutlarına göre sınıflandıran ilk kişi Dubinin'dir ve IUPAC ile Tablo 1'de gösterilmiştir. Bu sınıflandırma mikro, mezo ve makro boyutlarına göre belirlenmiştir.

**Tablo 1.** IUPAC'a göre aktif karbonun gözenek boyutlarının sınıflandırılması

Sınıflandırma	Gözenek Çapı
Makrogözenek	$D_p > 50 \text{ nm}$ ( $D_p > 500 \text{ \AA}$ )
Mezogözenek	$50 > D_p > 2 \text{ nm}$ ( $500 > D_p > 20 \text{ \AA}$ )
Mikrogözenek	$2 \text{ nm} > D_p$ ( $20 \text{ \AA} > D_p$ )

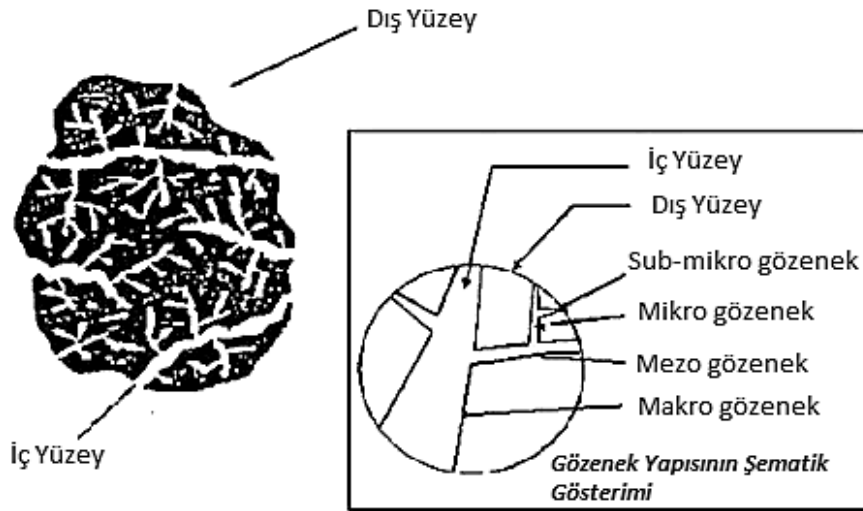
IUPAC sınıflandırması, her boyuttaki gözenek aralığının karakteristik adsorpsiyon etkilerine tekabül ettiği bir temel oluşturur. 50 nm'den daha büyük gözenek çapına sahip olan gözenekler makrogözenek olarak adlandırılır. Makrogözeneklerde adsorpsiyon kapasitesi ve adsorbanların yüzey alanları özellikle adsorpsiyon kinetiğinde oldukça önemlidir. Makrogözenekler, adsorbat moleküllerinin minimum difüzyon mukavemetiyle adsorbanların içine nüfuz etmesini sağlar ve taşıyıcı arterler olarak adlandırılır (Walker, 1968).

Mezogözenekler 2-50 nm aralığında gözenek çapına sahiptir. Makrogözenek ve mikrogözenek arasında bağlantı koridoru gibi bulunduğu için taşıyıcı gözenek olarak adlandırılır. Mezogözeneklerde sıvılaştırılmış menisküs formundaki adsorbatlarla kılcal kümelenmeler meydana gelir. Bu kılcal kümelenme adsorpsiyon izotermine histeresis

özelliğinin oluştuğunu gösterir. Mezogözeneklerin yüzey alanları toplam yüzey alanının % 5'ini kapsar ama mezogözenek miktarının çok olduğu aktif karbon hazırlamak da mümkündür (Balcı, 1992; Bansal, 2005).

Çapı 2 nm'den daha az olan gözenekler mikrogözenek olarak adlandırılır. Mikrogözeneklerin adsorpsiyon kapasitesi ve yüzey alanı miktarı çok yüksektir. Mikrogözeneklerde küçük moleküllerin taşınımı moleküler eleme etkisiyle gerçekleşir. Mikrogözenekli yapılarda gözenek çeperleri birbirine yakın olduğu için adsorban ve adsorbentler arasındaki potansiyel etkileşim, gözenek çeperleri arasındaki mesafenin büyük olduğu mezo ve makrogözenekli yapılara kıyasla oldukça yüksektir. Dolayısıyla verilen bağıl basınçta adsorbe edilen miktar artırılır (Gregg ve Sing, 1982). Mikrogözenekler, süpermikrogözenekler ya da ultramikrogözenekler olarak da sınıflandırılabilir. Ultramikrogözeneklerin çapı 0,7 nm'den çok daha azdır ve gözenek yapısı da oldukça yüksektir.

Aktif karbonun mikro, mezo ve makrogözenek formları adsorpsiyon özelliklerine bağlı olarak Şekil 5'te gösterilmiştir.



**Şekil 5.** Aktif karbon gözenek yapısı

Adsorpsiyon işlemleri sterik ayırma, denge ve kinetik, adsorbanın gözenek yapısı olarak üç mekanizmaya dayandığından adsorban-adsorbat etkileşimi ve adsorpsiyon koşulları belirleyici bir öneme sahiptir. Sterik ayırma mekanizmasında gözenekli sorbentin yapısına büyük moleküller dahil edilmezken uygun gözenek boyutlarına sahip

küçük moleküller dahil edilir. Denge mekanizması farklı türlerin adsorban üzerindeki farklı adsorpsiyon özelliklerine sahip olmalarından kaynaklanmaktadır. Böylece, daha güçlü adsorbe edici türlerin öncelikli olarak ayrılması meydana gelir. Öte yandan kinetik mekanizması, çeşitli türlerin farklı difüzyon miktarına dayanır (Do, 1998).

### **1.3. Aktif Karbon Üretimi**

Aktif karbon, hammaddelerin karbon içerikli yapısından bazı bileşenlerin uzaklaştırılmasıyla oluşan üründür. Esas olarak aktif karbonun üretim aşaması, hammaddenin seçimi ve hazırlanışı, karbonizasyon (piroliz) ve aktivasyon olarak birbirini takip eden süreçleri kapsar.

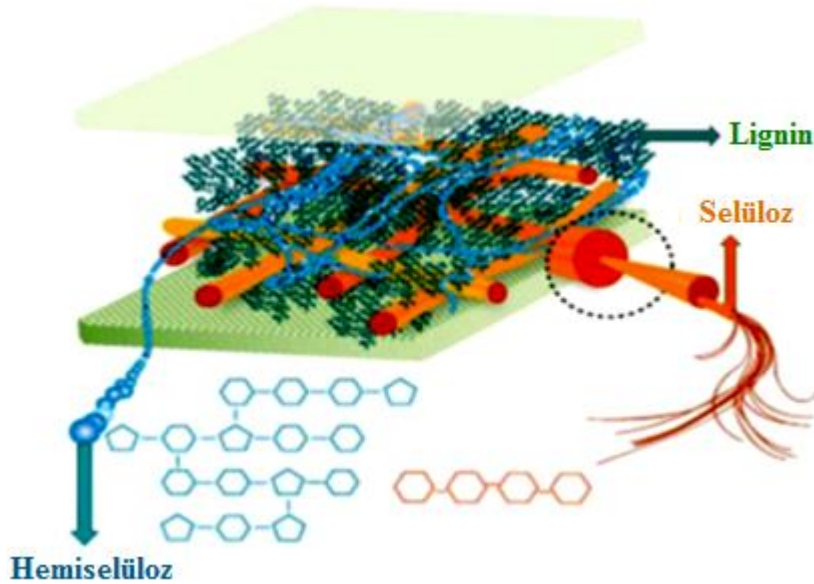
#### **1.3.1. Hammadde**

Yapılan araştırmalara göre, aktif karbon üretiminde kullanılan birçok hammadde olmasına rağmen ticari amaçla kullanılanlar sınırlıdır. Ekonomik ve ürün kalitesi dikkate alındığında üretim aşamasından önce geniş skalada dikkatli bir analiz yapılmalıdır. Hammaddenin seçiminde kilit unsur ekonomik olması, inorganik madde içeriğinin düşük olması, depolama sürecinde bozulmaması, işlenebilirliğinin ve sürekliliğinin olmasıdır. Hammaddenin ürün yelpazesi turba, kömür, linyit, petrol ürünleri, odun biyokütlesi, tarımsal atık ürünler ve eski lastikler vb. gibi çeşitli ve yaygındır. Çevresel sorunlar dikkate alındığında gıda ve ağaç endüstrisinden elde edilen atık malzemelerin de geri kazanımı sağlanır. Böylece, aktif karbon üretiminde atık malzemelerin kullanılmasıyla üretim maliyetlerinin düşürülmesi de mümkün olabilir.

Aktif karbon üretiminde en çok kullanılan kaynaklardan birisi de biyokütle kaynağıdır. Biyokütle, yüz yıllardan daha az bir sürede yetişebilen toprak florasını oluşturan bitkiler olarak tanımlanabilir ve bu bitkiler odun ve gıda endüstrisi gibi endüstrilerden elde edilen bitki kaynaklı atıklardır. Aktif karbon üretmek için pirinç kabuğu, meyve çekirdeği, atık tahıllar, hindistan cevizi kabuğu, mısır koçanı ve fındık kabuğu gibi birçok biyokütle kaynağı denenmiştir. Yüksek uygulanabilirliği, bol ve düşük maliyeti sebebiyle lignoselülozik biyoküteller hem aktif karbonun hammaddesi olarak hem de biyosorbent olarak adsorpsiyon proseslerinde kullanılabilir. Bunun

yanısına, biyokütle stratejik bir enerji kaynağıdır ve bu enerji, alternatif yakıtlar için yakıt ya da termokimyasal dönüşüme sahip biyokütlelerden elde edilebilir. Biyokütle kaynağı organik bir maddedir ve bu organik maddenin sahip olduğu kimyasal bağlarda güneş enerjisi depolanabilir. Birbirine komşu karbon, hidrojen ve oksijen moleküllerinin yanması, bozulma ya da ayrışması sonucu bağların kırılmasıyla depolanan kimyasal enerji açığa çıkar. Biyokütle enerji kaynağı olarak değerlendirildiğinde, fosil yakıtlara kıyasla çevre dostu ve yenilenebilir olması gibi özellikleri bakımından birçok avantaj sunar (McKendry, 2002).

Bitki hücre duvarının temel bileşenleri selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluşan biyokütle, kompleks bir yapıya sahiptir. Bu yapı biyokütleyi doğal kompozit bir malzeme yapar. Ayrıca yapısında mineral bileşenler ve organik ekstraktif maddeler mevcuttur. Biyokütle selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluştuğu için lignoselülozik olarak da adlandırılır. Yapının yaklaşık %80'lik kısmını selüloz ve hemiselüloz, kalan kısmı ise lignin molekülleri oluşturur. Selüloz ve hemiselüloz, lignin molekülleriyle sıkı bir hidrojen bağı ve kovalent bağ yaparak Şekil 6'da yer alan hücre duvarı modelini oluşturmuştur (Lee, 1997; Özmak, 2010).



Şekil 6. Biyokütle hücre duvarı modeli (Özmak, 2010)

Selüloz, biyokütlenin yapısında mikrolifler şeklinde bulunarak maddenin iskelet formunu oluşturur. Yapısında Hidrojen bağı bulunduğu için güçlü ve kristalimsi bir yapıya sahiptir. Hemiselüloz, biraz kuvvetli, heterojen, amorf bir yapıya sahip dallanmış

matris maddelerdir. Her selülozun yüzeyindeki mikroliflere kovalent olmayan şekilde sıkıca bağlanır. Biyokütlerde hücre çeperinin önemli bileşenlerinden biri olan lignin, bitkinin lifsel olmayan amorf yapıdaki hidrofobik kısmını içerdiğinden hemiselüloz moleküllerle kovalent bağ oluşturarak lifler arasındaki hidrojen bağlarının oluşumunu olumsuz yönde etkilemektedir (Boran, 2003). Bu tez çalışmasında lignoselülozik biyokütle kaynağı olarak çay bitkisinin budama atıkları kullanılmıştır.

Sofralardan eksik edilmeyen çayın tarihçesi Çin imparatorluğunun M.Ö. 2737 yıllarına kadar dayanmaktadır. Başta medikal alanda kullanılan çay, ilerleyen zamanlarda içecek olarak tüketilmeye başlanmıştır. Çay bitkisinin bilimsel ismi *Camellia Sinensis*'tir. Çay, bitkisinin yapraklarının fermentasyonu, ısıtılması, kurutulması ile hazırlanır. Türkiye'de çay sadece Gürcistan sınırından başlayarak Doğu Karadeniz bölgesinde Fatsa'ya kadar uzanan bölgelerde yetiştirilmektedir. Çayları birçok kritere göre sınıflara ayırmak mümkün olsa da en yaygın olanları siyah çay, yeşil çay ve beyaz çaydır.

Ülkemizde yıllık çay üretim-tüketim değerleri incelendiğinde fabrikalarda yaklaşık 35 000 ton çay atığı oluşmaktadır ve bu miktar oldukça yüksek olduğu için çevresel problemlere zemin oluşturmaktadır. Çevresel problemleri önlemek ve ekonomik açıdan fayda sağlanabilmesi için zirai atık olan çayın fiziksel ve kimyasal özellikleri de dikkate alınarak farklı amaçlarla değerlendirilmesi yönünde çalışmalar yapılmıştır. Bunlar; kompost üretimi, yakıt üretimi, kafein üretimi, içme sularında atık madde giderimi, organik gübre, ses yalıtım malzemesi üretiminde hammadde olarak kullanıldığına dair araştırma bulguları yer almaktadır (Garipoğlu, 2015).

### **1.3.2. Hammaddenin Demineralizasyonu**

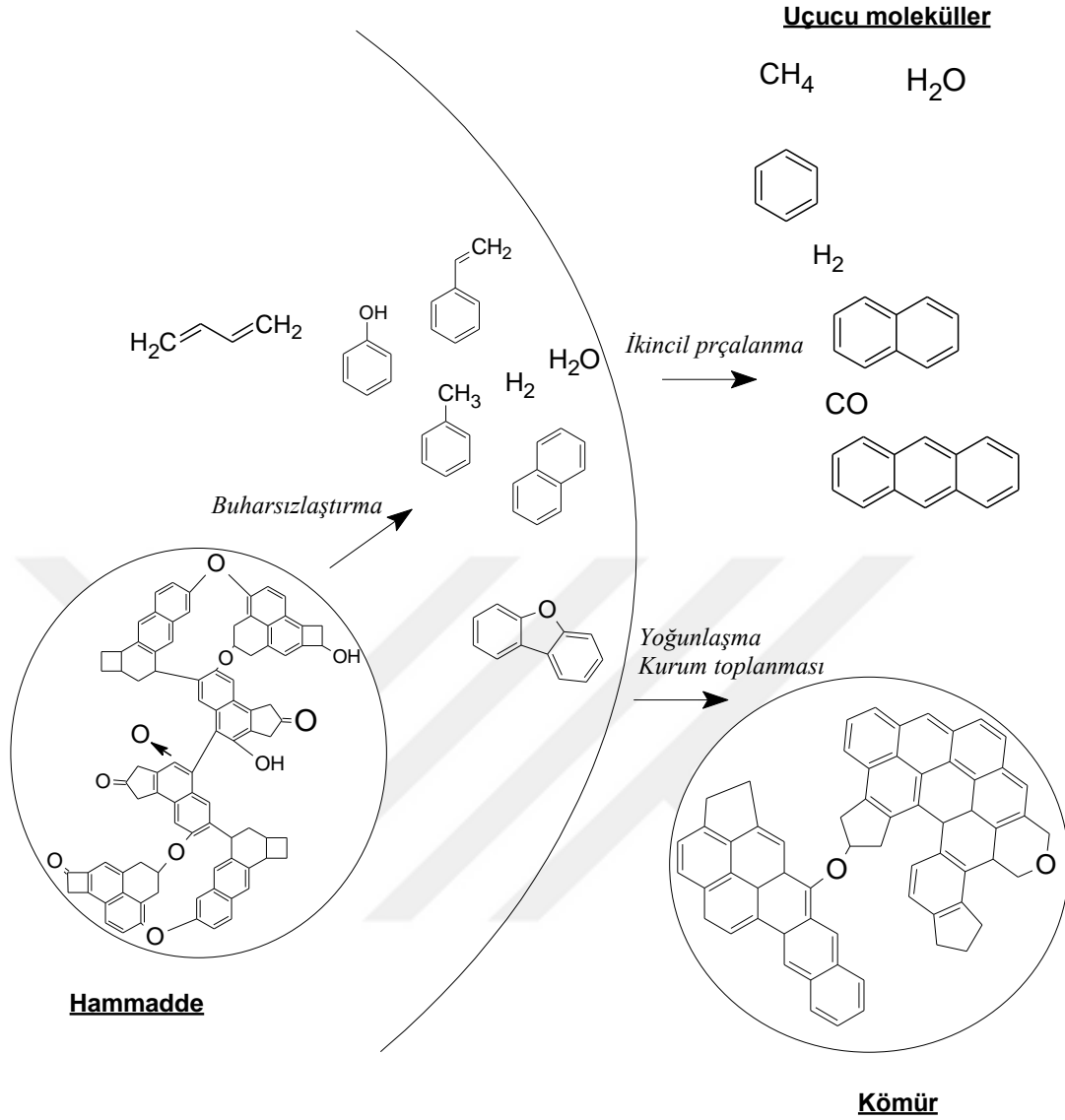
Karbonlu malzemeler, organik-inorganik bileşenlerden oluşmakta ve bununla birlikte belirli gözenek boyutlarına sahiptir. Bu malzemelerin yapısındaki inorganik bileşenlerin uzaklaştırılması ve mevcut gözeneklerinin iyileştirilmesi bakımından demineralizasyon ön işlemi aktif karbon üretiminde oldukça önemli bir rol oynamaktadır. Ön işlem, boyutlandırma sonrası elde edilen saf hammaddenin. HCl, HF, HNO<sub>3</sub> gibi asitler ya da Al(OH)<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, NaOH gibi bazlar ile muamele edilmesiyle

gerçekleştirilir. Buradaki en önemli faktör, demineralizasyon işlemi olurken karbonlu malzemelerin kül miktarının azaltılmasına rağmen hammaddenin yapısını oluşturan lignoselülozik kısımların zarar görmemesi, yani; alifatik karbonların yok olmaması, alkali aromatik karbonların ve hidroksil grupların azalmaması ve karboksil grupların artmamasına dikkat edilir (Olivares vd., 2006; Gomez vd., 2005; Ismadji vd., 2005).

### **1.3.3. Hammaddenin Pirolizi (Karbonizasyon)**

Biyokütle gazlaştırma, sıvılaştırma ve yanma gibi termokimyasal işlemlerle ve fermantasyon, anaerobik çürüme ve mekaniksel ekstraksiyon gibi biyokimyasal işlemlerle yakıtlara ya da kimyasallara dönüştürülebilir. Bu işlemler arasında piroliz, maddenin oksijensiz ortamda ısıtılarak birçok organik ürünlere dönüşme yöntemidir. Pirolizde organik matrisin ısıl ayrışması sonucu ürünler kömür, zift ve gaz olarak üç şekilde elde edilir. Pirolizden elde edilen kömür, aktif karbon üretiminde kullanım için uygun olabilecek yüksek karbon içeriklidir. Piroliz işleminde aktif karbon üretimi amaçlanıyorsa, bu işlemde kömür istenilen üründür. Ayrıca hammaddenin yapısından uçucu kısımlar ayrıldığı için daha yüksek sıcaklığa çıkar ve kömür, yakıcı olarak kullanılır. Zift ya da biyodizel, polar karışımlarla kolayca karışabilir. Genellikle biyodizel ve katrana benzer maddeler için piroliz işleminin amacı karakteristik özellikleri arttırmaktır. (Yaman, 2004).

Oksijensiz ortamda hemen hemen birbiriyle özdeş ve organik uçucu maddelerin hepsini ya da bir kısmını kapsayan iki proses olan karbonizasyon ve piroliz hiçbir fark gözetilmeksizin kullanılır. Fakat amaçlardan kaynaklanan farklılıklar sonucunda ayrı yöntemler gibi ele alınır. Yani, piroliz, genellikle malzemedan elde edilen gaz ve katranlı bileşiklerin geliştirilmesi amacıyla kullanılır. Bütün proses koşulları maksimum verim odaklıdır. Isıl işlem nihai özelliklere odaklandığında ve kömür miktarı, zift ve gaz ürünleri dikkate alınmadığında, piroliz yerine karbonizasyon kullanılır (Bandosz, 2006).



**Şekil 7.** Karbonlu bir malzemenin karbonizasyon şeması (Bandosz, 2006).

Lignoselülozik malzemeler heterojen yapıları için piroliz süresince birçok kompleks reaksiyonlar meydana gelir. Dehidrasyon, parçalanma, izomerleştirme, dehidrojenasyon, aromatikleştirme, koklaştırma ve yoğunlaştırma reaksiyonları oluşur. Önerilen mekanizmalara göre, ilk aşamada yapıdan gazların ve buharların uzaklaşmasıyla ana ürün yeniden düzenlenir. Böylece, proses şartlarına göre kendi aralarında reaksiyon oluşturan karbonlaştırılmış maddeler üzerinde birçok radikal türler açığa çıkar. Bu durum Şekil 7’de gösterilmiştir. Ana maddenin reaksiyonu sonucu ikincil parçalanma oluşur. Katranımsı ürünlerin stabilizasyonu sonucu gaz ve kömür kısımları oluşur (Klass, 1998, Bandosz, 2006). Piroliz prosesi sıcaklık, ısıtma hızı, basınç, reaksiyonun gerçekleştiği atmosfer şartları, piroliz süresi, reaktör tipi ve



hammadenin nem, kül bileşenleri ve partikül boyutları gibi hammaddenin özelliklerine göre değişir.

Isıtma hızı yavaş, hızlı ve ani yanmayla gerçekleştirilen piroliz teknikleri vardır. Bu teknikler ürün dağılımını etkileyerek birbirinden ayrılır. Yüksek ısıtma hızı ve alıkonma zamanı sıvı ve gaz formundaki ürünlerin oluşumunu tetikler. Bu yöntem uygulanarak katranımsı ürün verimi %70'e kadar artırılırken, yavaş ısıtma oranı ile kömür verimi maksimum olup, sıvı ve gaz ürünlerinin miktarı azalır. Buradan hareketle, aktif karbon üretiminde daha düşük ısıtma hızları tercih edilir (Onay ve Kockar, 2003; Klass, 1998). Karbonizasyon, biyokütlenin ısıl bozunması ile yapıdan karbonsuz elementlerin (hidrojen, oksijen, eser miktarda bulunan azot ve sülfür) ayrışmasıyla başlar. Hidrojen ve oksijenin ayrılmasıyla serbest kalan karbon atomları kristalografik halinde gruplandırılır ve basit grafitik kristalitleri oluşturur. Son ürün olarak elde edilen aktif karbonun yapısını, belirli bir düzene sahip olmayan kristalitler oluşturur ve bu kristalitler düzensiz formda buldukları için aralarında boşluklar bulunur. Biyokütlenin ısıl bozunması sonucu karbonsuz elementler katran olarak yapıdan ayrıştığı için kristalitlerin arasındaki boşlukları amorf karbonlar doldurur. Karbonizasyon ya da piroliz ile elde edilen kömür, daha aromatik ve gözenekli bir yapıya sahiptir ve içeriğindeki karbon miktarı ana maddeden daha çoktur. Yüksek karbon oranına sahip olmasına rağmen, karbonizasyon yöntemi ile elde edilen kömürün adsorplama kapasitesi yeterli değildir. Katranlı ürünlerin uzaklaştırılması ya inert atmosfer altında ısıtılarak, ekstraksiyon ile ya da kimyasal reaksiyon ile kısmen aktifleştirilerek sağlanır. Böylece adsorplama kapasitesini iyileştirmek mümkün olmaktadır (Wigmans, 1989). Karbonizasyon yöntemi hem kömürleşmiş ara ürün hem de son ürün olan kömür üzerinde büyük önem taşır.

#### **1.3.4. Hammaddenin Aktivasyonu**

Karbonizasyondan elde edilen ürünün adsorplama kapasitesi çok azdır. Bu şekilde aktif karbon olarak kullanmak mümkün değildir. Özel şartlar altında kömür, herhangi bir işlemde geçmeksizin adsorbent olarak kullanılabilmesine rağmen aktifleştirilen ürünlerin gözenek yapıları daha gelişmiştir ve adsorplama kapasitesi aktifleştirilmeyen üründen daha yüksektir. Aktivasyon, gözenekliliğin daha da artması, mevcut

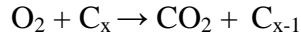
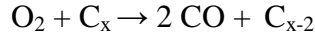
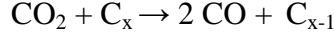
gözenekliliğin açılması, gözenek yüzeyinin değiştirilmesi gibi birçok hususu içerir. Karbonize edilen ürünleri aktifleştirmek için birlikte ve ayrı olmak üzere iki yöntem kullanılır; fiziksel aktivasyon ve kimyasal aktivasyon. Bazen fiziksel ve kimyasal aktivasyonun birlikte gerçekleştirildiği, kimyasal aktivasyondan elde edilen aktif karbonun geniş gözenekli yapısını artırmak için gazlı ortamda fiziksel aktivasyona tabi tutulması gibi işlemler de uygulanabilir (Marsh, 2006; Balcı, 1992).

#### **1.3.4.1. Fiziksel Aktivasyon**

Fiziksel aktivasyon, ısı aktivasyonu ve gaz aktivasyonu olarak da bilinir. 900 °C'ye yakın yüksek sıcaklıklarda ısı işlem gereklidir ve aktivasyon işlemlerinde uygun oksitleyici gazlar kullanılır. Fiziksel aktivasyon, hammaddenin aktivasyonu ve hemen onu takiben karbonizasyon aşamalarını içeren iki süreçten oluşur. Aktivasyon ajanı olarak buhar ve karbondioksit yaygın olarak kullanılırken, klor, kükürt buharı, amonyak, hava, oksijen, baca gazı gibi gazlar da aktivasyon kontrolü stabil olmadığı için nadiren kullanılır. Fiziksel aktivasyonda aktivasyon ajanı ve karbon arasında reaksiyon oluşur. Aktive edici olarak oksijen kullanıldığında yanıcı gaz olduğu için karbon iskeletinden karbondioksit ve karbonmonoksit olarak reaktifler uzaklaşır. Fiziksel aktivasyon iki fazda meydana gelir. İlk fazda, yanma derecesi %10'dan düşüktür ve tercihen düzensiz forma sahip karbonlar yanarak serbest halde bulunan kristalitlerin arasındaki gözenekleri doldurur. Düzensiz formdaki karbonların yapıdan uzaklaşmasıyla kristalitlerin yüzeyi aktive edici gaz ile etkinleşmeye hazır hale gelir. Kristalitlerin gazlarla etkinleşmesi nedeniyle yüzeyin farklı bölgelerinde farklı oranlarda reaksiyon meydana gelir. Eğer bu şekilde yanma gerçekleşmezse yeni gözenekler oluşmaz. Yapıdaki temel kristalitler ile düzensiz ve amorf halde bulunan kısımlarının yanması sonucu yeni bir mezo ve makrogözenekli yapılar meydana gelir. Mevcut gözenekliliğin genişlemesi ve mikrogözeneğe sahip kısımların yanmasıyla gözenek boyutunun daha da artması sağlanır (Abdallah, 2004).

Aktivasyon ajanı olarak buhar ile karbondioksit kullanılarak yapılan deneyler kıyaslandığında buhar aktivasyonundan elde edilen aktif karbonun yüzey alanının karbondioksit ile aktive edilen aktif karbonun yüzey alanından daha büyük olduğu sonucuna ulaşılmıştır (Lu, 1994). Karbon ile buhar, karbondioksit ve oksijen

aktivasyonu esnasında endotermik reaksiyona neden olur ve stokiometrik tepkimeler aşağıdaki şekilde yazılmaktadır (Smisek and Cerny, 1970).



Karbonun buhar ile aktivasyonu sonucu açığa çıkan hidrojen gazı, karbonun yüzeyinde adsorplanıp reaksiyon hızının yavaşlamasına neden olur. Buhar ile aktivasyonun oksijensiz ortamda istenmesinin nedeni ise oksijenin karbon yüzeyinde ani yanma özelliği göstererek ürün miktarını azaltıcı yönde etkilemesindedir (Smisek and Cerny, 1970).

Karbondioksit ile aktivasyon işlemi buhar ile gerçekleştirilen aktivasyona göre daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir (800–1000 °C). Aynı zamanda karbondioksit daha büyük bir molekül olduğu için aktif karbonun gözeneklerine adsorplanma süresi daha yavaş olur ve mikrogözenek oluşumu sınırlandırılır (Bansal, Donnet, Stoeckli, 1988; Wigmans, 1986). Bu sebeple genellikle fiziksel aktivasyon ile elde edilen aktif karbonlar adsorbent olarak tercih edilmemektedir (Ioannidou and Zabaniotou, 1966)

#### 1.3.4.2. Kimyasal Aktivasyon

Kimyasal aktivasyon, kimyasal ile etkinleştirilen hammaddenin belirli bir sıcaklıkta karbonizasyonu sonucu geniş yüzey alanı ve büyük gözenek hacmine sahip, karbonlu ürünlerin elde edildiği prosesdir (Mc Dougall, 1991; Ullmann, 1986). Kimyasal aktivasyonda karbonizasyon ve aktivasyon işlemi tek aşamada gerçekleşir. Fiziksel aktivasyona kıyasla kısa sürede ve düşük sıcaklıklarda büyük gözenek yapılı ve yüksek verimli ürün eldesi, kullanılan kimyasalların geri kazanılabilmesi gibi özellikler kimyasal aktivasyonun avantajları arasındadır (Kirk, 1992; Marsh vd., 1997; Philip ve

Girgis 1996; Benaddi vd., 2000). Kimyasal aktivasyonda aktive edici kimyasallar olarak başlıca fosforik asit, çinko klorür, potasyum hidroksit, sülfürik asit kullanılmakla beraber sodyum karbonat, sodyum hidroksit, kalsiyum hidroksit ile alüminyum, kalsiyum, magnezyum ve demirin klorür tuzları da kullanılan kimyasallar arasındadır. Bu kimyasalların tercih edilmesindeki sebep aromatik yapıya sahip olan karbon iskeletinin parçalanmasını sağlayarak optimum sonuçların elde edildiği gözenekli yapı oluşumunu destekleyici nitelikte olmasıdır. Fosforik asitin kullanıldığı prosesin optimum sıcaklık değeri 400-600 °C, çinkoklorür ile aktivasyonda ise yaklaşık 500-700 °C olduğu tespit edilmiştir (McDougall, 1991). Kimyasal aktivasyon işlemini etkileyen faktörler; karbonizasyon sıcaklığı, karbonizasyon süresi, aktive edici kimyasalın impregnasyon oranı, hammaddenin tanecik boyutu, karbonizasyonun gerçekleştirildiği atmosfer koşulları, hammadde ile aktive edici kimyasalın karıştırılma yöntemi, tepkime mekanizması olarak sıralanabilir (Ahmadpour ve Do, 1996; Marsh vd.,1984; Ibarra vd., 1991; Özçimen, 2007). Karbonizasyon sıcaklığı; hammaddenin türü ve aktive edici kimyasal dikkate alınarak genellikle 400-800 °C aralığında değişmektedir. Çinko klorür 500 °C, potasyum hidroksit 500-700 °C, fosforik asit 800 °C’de yapıdan uzaklaşmaktadır. Karbonizasyon sıcaklığı aktif karbonun yüzey alanını ve gözeneklilik sistemlerini etkilemektedir (Marsh, 1987). Karbonizasyon süresi; reaktörün ısıtma hızına göre değişiklik göstermektedir. İmpregnasyon oranı; hammaddenin ağırlık miktarının 4 katına kadar çıkabilmektedir. Bu oran belli bir değeri aştığında mikrogözenekli sistemin mezogözenekliliğe dönüştüğü görülmüştür (Hu ve Srinivasan, 2001). Hammaddenin tanecik boyutu değeri ne kadar küçük olursa yüzey alanı ve gözenek hacmi o kadar büyük olur (Marsh, 1987).

Özetle karbonizasyon sıcaklığının, karbonizasyon süresinin ve impregnasyon oranının artması aktif karbon verimini azaltıcı yönde etkilerken, yüzey alanı ve mikrogözenek hacmini arttırıcı yönde etkilemektedir (Şentorun-Shablay vd., 2006).

#### **1.4. Aktif Karbonun Uygulama Alanları**

Aktif karbonun uygulama alanları sıvı faz uygulamaları ve gaz fazı uygulamaları olmak üzere iki başlık altında toplanır;. Sıvı faz karbonlarının çoğunun gözenek çapları 3 nm’den daha geniş veya 3 nm’ye yakındır. Gaz fazı aktif karbonları ise genellikle 1-

2,5 nm çapındadır. Çoğu çözülmüş adsorbatların büyük boyutları ve sıvı fazdaki moleküllerin düşük difüzyon oranları gaz fazındakilere göre daha eşit boyutlarda olduğu için büyük gözeneklere sahip olan sıvı faz uygulamaları aktif karbon alanında daha çok tercih edilir (Yang, 1997; Ullmann, 2002). Aktif karbonun sıvı faz uygulamaları; şeker endüstrisinde şeker kamışının ve mısır şekerinin saflaştırılmasında, içme suyunda koku, tat, renk verici ve istenmeyen organik kirliliklerin giderilmesinde, endüstriyel atık sular ve yeraltı sularının iyileştirilmesinde, gıdalardaki kirliliklerin uzaklaştırılmasında ve içecek endüstrisinde, eczacılık proseslerinde kullanılan ve elektroliz endüstrisinde kullanılan atık suların saflaştırılması gibi alanları içerir. Gaz fazı uygulamaları çözücü geri kazanımı, kataliz, gaz deposu, gaz emisyon kontrolü, baca gazı arıtımı, atmosferi kirlletici maddeler vb. alanları içerir. Aynı zamanda üreticiler aktif karbonun yaygın kullanım alanlarını özel üretimlerle daha da geliştirmektedir. Sadece ayırma ve saflaştırma kapasiteleri yöntemi ile sınırlı kalmayıp kapasitörlerde enerji deposu olarak kullanılan karbonlar gibi yenilikçi uygulama alanları da keşfedilmektedir.

### **1.5. Aktif Karbon Karakterizasyon Yöntemleri**

Aktif karbon gibi maddelerin karakterizasyonunu belirleyen başlıca özellik gözenek yapısıdır. Birçok katının yüzeyi kompleks yapıdadır ve karakterize etmek için farklı yöntemler uygulanır. Aktif karbon mikro, mezo ve makrogözenekli yapıya sahip olduğu için gözenek şekli, gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımı ile değişen toplam yüzey alanı adsorpsiyon kapasitesini belirleyen unsurlardır. Gözenek boyutu ve gözenek hacmi adsorplayıcı maddelerin karakterizasyonunun temelini oluşturur (Web ve Orr, 1997; Tarasevich, 2001).

Adsorban olarak kullanılacak katının adsorpsiyon için elverişli olup olmadığı adsorpsiyon dengesi ve adsorpsiyon kinetiğine bağlıdır. Bu şartları sağlayan adsorbanların yüksek gözenek yapısıyla birlikte yüksek gözenek hacmi ve geniş yüzey alanına sahip olması gerekmektedir. Böylece, adsorplanan moleküllerin partikülün iç yüzeyine transfer hızı ve adsorpsiyon kapasitesi arttırılmış olur (Do, 1998). Ancak adsorpsiyon prosesinin yeterince etkin olması için adsorbentin yüzey kimyası da dikkate alınması gereken bir parametredir. Adsorbentin yapısında bulunan oksijen, azot, hidrojen ve fosfor gibi heteroatomlar ve bunların içerdiği fonksiyonel gruplar yüzeyin

asidikliğini, polaritesini ve hidrofobik özelliğini tespit etmeyi sağlar. Böylece, adsorbentin adsorplanacak madde ile arasındaki ilişkisinin önemi vurgulanmış olur (Salame ve Bandosz, 2003; Genç, 2005).

### **1.5.1. Adsorpsiyon/Desorpsiyon İzotermi**

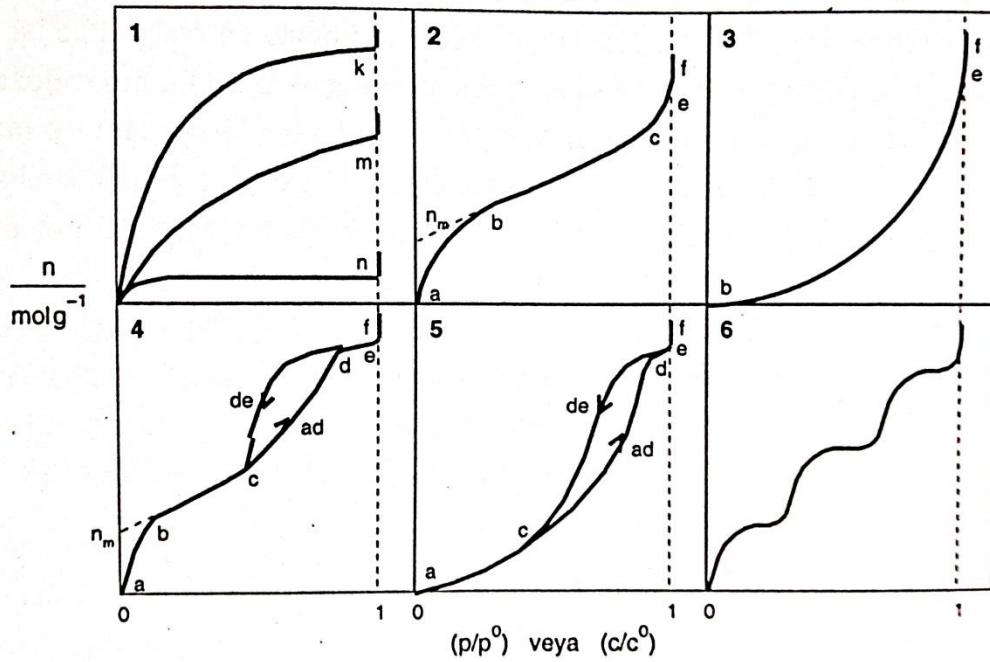
İki faz arasındaki arayüzleri oluşturan atom, iyon ya da moleküller, doymamış kuvvetler nedeniyle yığın fazlarda bulunanlara göre daha etkindirler. Atom, iyon ve molekül gibi taneciklerin bir katı yüzeyindeki tutunması olayı adsorpsiyon olarak tanımlanmaktadır. Tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, tutan maddeye adsorban (adsorplayıcı), yüzeyde tutunan maddeye ise adsorbent (adsorplanan) adı verilmektedir.

Gözenekli katıların analizleri çoğunlukla gaz adsorpsiyonu yöntemi ile gerçekleştirilir. Bu yöntemde katı yüzeyi ile herhangi bir etkileşimde olmayan ve tamamen inert olan N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, Ar ve He kullanılır. Katı yüzeyinde gaz moleküllerinin tutunması fiziksel adsorpsiyon ile mümkün kılınır. Fiziksel adsorpsiyon, adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında van der Waals çekim kuvvetlerinin etkin olduğu, tek tabakalı ya da çok tabakalı, tersinir bir prosesdir. Kimyasal adsorpsiyon ise tanecikler ile yüzey arasında kimyasal bağın (genellikle kovalent bağ) oluştuğu tek tabakalı ve tersinmezdir. Tüm fiziksel adsorpsiyonlar ve çoğu kimyasal adsorpsiyonlar ekzotermik olduğu halde bazı kimyasal adsorpsiyonlar endotermik olabilmektedir.

Yüzey alanı ve gözenek yapısının belirlenmesi söz konusu olduğunda adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi değerlendirilmesi gereklidir. Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya derişimi arasındaki bağıntıya adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi adı verilmektedir.

Adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi adsorplanan madde ve adsorplayıcı katının yapısı ile gaz-yüzey arasındaki moleküler etkileşimlere bağlı olarak farklı şekillerde elde edilebilir. Gaz-katı dengesi için adsorpsiyon izotermi ilk olarak 5 tip olarak sınıflandırılmıştır. BDDT sınıflandırması (Brunauer vd., 1940; Brunauer, 1943) olarak bilinen bu sınıflandırmaya daha sonra Sing tarafından bir tür izoterm daha eklenmiştir.

Böylece IUPAC sınıflandırması olarak 6 tip adsorpsiyon izotermi tanımlanmıştır. Bu izoterm Şekil 8’de temsili olarak gösterilmiştir. Daha çok gaz fazından adsorpsiyon için çizilen bu izotermelerin bazıları sıvı fazdaki adsorpsiyon için de geçerlidir. Fakat genellikle sıvı faz adsorpsiyonunda adsorplanan moleküllerin ideal dağılım göstermesi zorunlu olmadığı için bu sınıflandırma gaz fazındaki adsorpsiyonu kapsar. (Gregg ve Sing, 1982; IUPAC, 1985; IUPAC, 1994; Webb ve Orr, 1997).



Şekil 8. Adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin sınıflandırması (Sarıkaya, 2008)

Şekil 8’deki  $P/P^0$  bağıl denge basıncını,  $C/C^0$  ise bağıl denge derişimini göstermektedir. Buradaki  $P^0$  doygun buhar basıncını,  $C^0$  ise doygun çözeltinin derişimini, yani çözünürlüğü göstermektedir. Aynı izoterm  $P/P^0$  yerine  $P$  denge basıncı ve  $C/C^0$  yerine  $C$  denge derişimi alınarak da çizilebilir. Şekil 8’deki  $P/P^0 = 1$  ya da  $C/C^0 = 1$  değerlerinde adsorplanan madde yığın olarak ayrıldığından izoterm eğrileri dikey olarak yükselmeye başlamaktadır. Bu dikey yükselme noktasına gelindiğinde adsorpsiyon tamamlanmış demektir.

Şekil 8’deki 1. tip izoterm, monomoleküler yani tek tabakalı olan kimyasal adsorpsiyon izotermi  $k$  ve  $n$  eğrilerine benzemektedir. Mikrogözenekli katılarda  $k$  eğrisine, makrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi ise  $n$  eğrisine yakındır. Adsorplama gücü yüksek olan mikrogözeneklerin yüzeyleri monomoleküler olarak

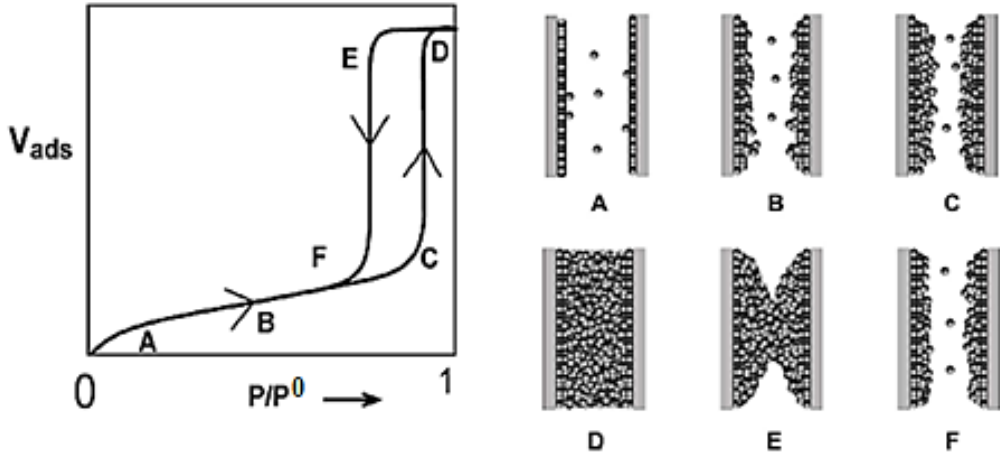
kaplandığında gözenekler tümüyle dolduğundan tamamlanmış olacaktır. Adsorplama gücü düşük olan makrogözeneklerin gözenekleri monomoleküler olarak kaplandığında ise adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. Bu nedenle, mikro ve makrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi, aralarındaki yükseklik farkı dışında şeklen birbirine benzemektedir.

Şekil 8'deki 2. tip izoterm, birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermine benzemektedir. İzotermin "ab" parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, "bc" parçası boyunca ise çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma tamamlanmaktadır. İzotermin "b" noktasından sonraki doğrusal kısmının uzantısından  $n_m$  tek tabaka kapasitesi grafikten yaklaşık olarak okunabilir. Doygunluk noktasına geldiğinden dolayı "ef" boyunca adsorplanan madde sıvı ya da katı olarak yığın halde ayrılır.

Şekil 8'deki 3. tip izoterm, birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermine benzemektedir. Adsorplama gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır.

Şekil 8'deki 4. tip izoterm, birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermine benzemektedir. Şekilde görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histeresisi denir. Açık uçlu, silindirik bir gözenekte gerçekleşen kondenzasyon ve buharlaşma Şekil 9'da şematik olarak gösterilmiştir. Silindirik olduğu varsayılan açık bir gözenekte gaz moleküllerinin kondenzasyonu, gözenek çapını azaltacak şekilde, çeperlerden merkeze doğru, radyal olarak gerçekleşir (Şekil 9, A-D). Fakat sıvı yüzeyinden buharlaşma kavislidir. Bu durum, buharlaşmayı engellediğinden, tüm gözenekler boşalınca kadar gerçekleşecek döngünün kısılmasına neden olur (Şekil 9, D-F). Histeresis oluşmaması ise her zaman gözeneksiz katıya işaret etmemektedir. Aynı zamanda, konik şekilli veya kapalı uçlu gözenek tipleri için de histeresis görülmeyen izoterm elde edilebilir (Webb and Orr, 1997). Genellikle mikro ve mezogözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır.





**Şekil 9.** Gözenekte gerçekleşen kondenzasyon, buharlaşma ve histerezis oluşumu (Thommes, 2004, Özmaç, 2010).

Şekil 8'deki 5. tip izoterm, birincil tabakanın adsorpsiyon ısıtı yoğunlaşma ısıtından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermine benzemektedir. İzotermi "ac" parçası boyunca yüzey tek tabakalı ya da çok tabakalı olarak kaplandıktan sonra "cd" boyunca kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Adsorplanma gücü düşük olan mezogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.

Şekil 8'deki 6. tip izoterm, basamaklı olan bu izoterm tipine çok az rastlanmaktadır. Mikrogözenekler yanında farklı boyutlarda mezogözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzer (Sarıkaya, 2008).

Adsorpsiyon/Desorpsiyon izotermi şeklini, adsorplayıcı katının gözenek boyutunun yanısıra geometrisi hakkında da bilgi vermektedir (Do, 1998). Gözenekli katıların yüzey alanlarını ve gözenek hacimlerini hesaplamak için birçok yöntem türetilmiştir. Adsorplanan ve adsorplayıcı maddelerin özelliklerine göre bir adsorpsiyon için bu yöntemlerden bir ya da birkaçı kullanılmaktadır. Bunlardan en önemlileri Langmuir, Freundlich ve Brunauer-Emmet-Teller (BET) izotermi'dir.

#### 1.5.1.1. Langmuir İzotermi

Amerikan bilim adamı Irving Langmuir (1881-1957), 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon için çok basit bir izoterm denklemini olan, aynı zamanda tek tabakalı fiziksel

adsorpsiyon ve sıvı fazdaki adsorpsiyon için de geçerli olan bu eşitliği yüzeydeki dinamik denge halini göz önüne alarak Langmuir izotermini türetmiştir (Langmuir, 1918).

$$q_{denge} = \frac{q_m b C_{denge}}{1 + b C_{denge}} \quad (1)$$

$q_m$  : Adsorbentin maksimum yüzey derişimi (mg/g)

$q_{denge}$  : Adsorplanmış faz içinde adsorplanan maddenin denge derişimi (mg/g)

$C_{denge}$  : Denge de sıvı fazdaki madde derişimi (mg/L)

$b$  : Langmuir adsorpsiyon sabiti; adsorpsiyon enerjisiyle ilgilidir (L/mg)

(1) eşitliği doğrusallaştırılırsa;

$$\frac{C_{denge}}{q_{denge}} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_{denge}}{q_m} \quad (2)$$

denklemin elde edilir.  $C_{denge}$ 'e karşı  $\frac{C_{denge}}{q_{denge}}$  grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun

eğiminden  $\frac{1}{q_m}$ , kaymasından ise  $\frac{1}{q_m b}$  bulunur.

### 1.5.1.2. Freundlich İzoterminin

Langmuir denkleminin türetilmesinde yararlanılan, ideal olarak temiz ve homojen olmayan katı yüzeylerindeki adsorpsiyonlar için Alman fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich (1880-1941) tarafından türetilen denklem aşağıda verilmiştir (Freundlich, 1906).

$$q_{denge} = k(C_{denge})^{1/n} \quad (3)$$

Sıvı fazdaki adsorpsiyon için türetilen bu denklem, derişim yerine basınç alınarak gaz ya da buhar fazından adsorpsiyon için de kullanılabilir. Deneysel çalışmalara

dayanılarak türetilen Freundlich denkleminin logaritması grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun kayma ve eğiminden sırayla k ve n sabitleri bulunur (Sarıkaya, 2008).

$$\ln q_{denge} = \ln k + \frac{1}{n} \ln C_{denge} \quad (4)$$

$q_{denge}$  : Adsorplanmış faz içinde adsorplanan maddenin denge derişimi (mg/g)

$C_{denge}$  : Denge de sıvı fazdaki madde derişimi (mg/L)

k (sabit) : Freundlich sabiti, adsorbent kapasitesinin bir ölçüsüdür.

n (sabit) : Freundlich sabiti, adsorpsiyon yoğunluğunu (şiddetini) belirtir.

### 1.5.1.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) İzotermi

Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon için Langmuir denkleminin geliştirilmesiyle elde edilen BET denklemi aşağıda verilmiştir.

$$\frac{V}{V_m} = \frac{cP}{(P^0 - P) \cdot [1 + (c - 1) \cdot (P/P^0)]} \quad (5)$$

P : Denge basıncı

$P^0$  : Adsorplananın denge buhar basıncı

$P/P^0$  : Bağıl basınç

V : Birim adsorbent kütlesi başına adsorplananın hacmi

$V_m$  : Birim adsorbent kütlesi başına adsorplananın tek tabaka hacmi

c : Adsorpsiyon ısı ile bir sabit

Denklem, gözenekli katıların spesifik yüzey alanlarının hesaplanmasında kullanılmaktadır. Yapılan deneysel çalışmalar, adsorpsiyonda tek tabaka kapasitesinin  $0,05 < P/P^0 < 0,35$  aralığında olduğunu göstermiştir. Bu basıncın üstünde ikinci adsorpsiyon tabakası oluşmaya başlamakta, fakat yüzey alanı hesabında tek tabakalı adsorpsiyon göz önüne alınmaktadır (Gregg ve Sing, 1982).

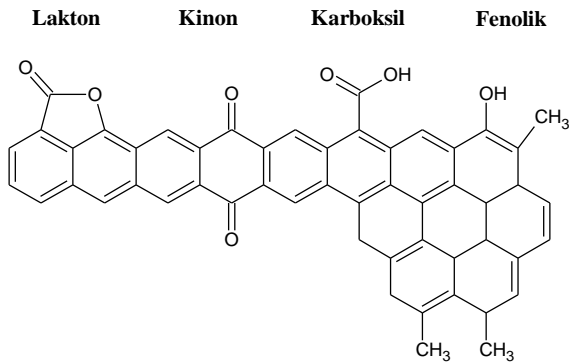
(5) denkleminin düzenlenmesiyle;

$$\frac{1}{c V_m} + \frac{c-1}{c V_m} \cdot \frac{P}{P^0} = \frac{P}{V(P^0 - P)} \quad (6)$$

denklemini elde edilmektedir. Burada  $P/P^0$ 'ın  $\frac{P/P^0}{V(1-P/P^0)}$  'a karşı grafiğe geçirilmesiyle belirlenen tek tabaka hacmi, adsorbentın spesifik yüzey alanının bulunmasında kullanılır.

### 1.5.2. Boehm Titrasyonu

Karbon yapısında mevcut yüzey fonksiyonel gruplarını, asidik yüzey oksit gruplar ve bazik yüzey oksit gruplar olmak üzere ikiye ayırmak mümkündür. Karboksilik gruplar, laktonlar ve fenolik gruplar asidik yüzey oksitlerini; hidroksil gruplar da bazik yüzey oksit gruplarını oluşturmaktadır. Boehm, bu asidik grupları farklı bazlarla ( $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$  ve  $\text{NaC}_2\text{H}_5\text{O}$ ) nötrale ederek tespit etmiştir.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , karboksilik ve lakton gruplarını;  $\text{NaHCO}_3$ , sadece karboksilik grupları;  $\text{NaOH}$  ise karboksilik, lakton ve fenol gruplarını nötrale etmektedir. Bazik yüzey oksit grupların belirlenmesi ise çok etkili bir yöntem olmasa da  $\text{HCl}$  ile gerçekleştirilmektedir (Boehm, 1966). Aktif karbon yapısında bulunan başlıca fonksiyonel gruplar ise Şekil 10'da gösterilmiştir.



**Şekil 10.** Başlıca fonksiyonel gruplar

### 1.5.3. Metilen Mavisi ve İyot Sayısı

Aktif karbonun karakterizasyonunda kullanılan önemli yöntemlerden birisi olan metilen mavisi sayısı, bir adsorbanın büyük molekülleri adsorplayabilme yeteneğinin ölçüsünü, aynı zamanda mezo ve makrogözenekliliğini belirtir. Diğer bir başka yöntem ise iyot sayısı, bir adsorbanın küçük molekülleri adsorplayabilme yeteneğinin ölçüsünü belirtir ve mg/g birimi ile ifade edilir. Buna ilaveten iyot sayısı, aktif karbonun mikrogözenekliliğinin bağlı göstergesidir. Bazı tip aktif karbonlar için yüzey alanı değerine yakın bir değere karşılık gelir. Buna istinaden yüzey alanı hakkında bilgi edinmek mümkün olsa da yüzey alanı ile iyot sayısı arasında herhangi bir ilişki genelleştirilemez. İyot sayısı, başlangıç maddesinin, aktif karbon üretim parametrelerinin ve gözenek hacminin dağılımlarına göre değişiklik gösterebilir (ASTM D4607-94, 1999).

### 1.5.4. BET Yüzey Alanı

Gözenekli katıların mikro, mezo ve makrogözenek gibi farklı boyutlardaki gözenek yapılarına sahip olmaları nedeniyle gözenek hacmi ve etkin yüzey alanlarının hesaplanması için birçok yöntem önerilmiştir. Ancak bunlardan en önemlileri BET yüzey alanı ve DFT (Density Functional Theory) yöntemleridir. Aktif karbonların birçok yüzey özellikleri BET denklemi esas alınarak hesaplanmaktadır. BET analiz cihazlarında yüzey alanı N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, He gazlarından biri kullanılarak ölçülmektedir.

Aktif karbonların BET ve DFT plus analizleri ile;

- BET yüzey alanı
- Langmuir yüzey alanı
- İç ve dış yüzey alanları
- Gözenek hacimleri (mikro, mezo, makro hacim)
- Gözenek çapı
- İzoterm tipi
- Gözenek boyut dağılımı gibi yüzey özellikleri belirlenmektedir.

## 1.6. Literatür Özeti

Literatürde biyokütleden aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu üzerine oldukça fazla sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalarla ilgili olarak seçilen, kaynak gösterilen bazı çalışmalara yer verilmiştir.

Önal vd. (2010), kayısı çekirdeğinden aktif karbon üretmek amacıyla karbonizasyon sonrası kimyasal aktivasyon yöntemiyle farklı oranlarda KOH kullanarak 800 °C'de 1 saat aktivasyon işlemini gerçekleştirmiş ve aktif karbon eldesinde impregnasyon oranının etkisini incelemişlerdir. Bunun sonucunda elde edilen aktif karbonların yüzey özelliklerinin belirlenmesi amacı ile bu aktif karbonları yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutlarına bağlı olarak incelemişlerdir. Bu çalışmada, uygun miktarda kayısı çekirdeği 800 °C'de 1 saat karbonizasyona maruz bırakılmıştır. Karbonize örneklerin kimyasal aktivasyon işleminde, hammadde ile KOH ağırlıkça 1/1, 1/2, 1/3 ve 1/4 oranlarında karıştırılıp 105 °C'de kurutulmuştur. İmpregne edilen maddeler 100 mL/dk N<sub>2</sub> akış hızında 10 °C/dk ısıtma hızı ile 800 °C maksimum sıcaklıkta borusal reaktörde 1 saat ısıtma işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen aktif karbonların yüzey alanı, mikro ve mezogözenek alanları, toplam ve mikro hacim miktarlarının, artan KOH miktarı ile arttığı sonucuna ulaşılmıştır. Bu sonuçlar, artan KOH miktarının aktif karbonun yapısında deformasyona neden olduğu şeklinde ifade edilebilir ve toplam hacim değerlerinin artması bu görüşü desteklemektedir. Elde edilen aktif karbonların gözenek çapları incelendiğinde mikro gözeneğe yakın bir mezo gözeneklilik oluşmaktadır.

Öztrak vd., (2008), çay atığından ürettiği aktif karbonun sularda kirliliğe neden olan metilen mavisi ve fenolün uzaklaştırılmasında adsorbent olarak kullanılabileceğini saptamışlardır. Bu çalışmada, aktif karbon üretimi için çay atığı başlangıç maddesi olarak kullanılmıştır. Aynı zamanda mikrodalga enerjisinden yararlanarak geliştirilen hızlı ve etkili yeni bir aktivasyon yöntemi uygulanmıştır. Elde edilen aktif karbonun BET yüzey alanı 1196 m<sup>2</sup>/g bulunmuştur. Gözenek boyut dağılımı incelendiğinde, yapının mikro ve mezogözenekler içerdiği ancak daha çok mezogözeneklerden oluştuğu belirlenmiştir. Bu özelliklerden dolayı, üretilen aktif karbonun adsorpsiyon proseslerinde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Metilen mavisi ve

fenol ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen adsorpsiyon izotermeleri Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile değerlendirilmiştir. Buna göre aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi metilen mavisi için 270,27 mg/g, fenol için 84,03 mg/g olarak belirlenmiştir. Bu çalışma sonucunda, herhangi bir ticari değeri bulunmayan çay atıklarının değerlendirilmesi sağlanmış ve aktif karbon için uygun bir başlangıç maddesi olduğu görülmüştür. Ayrıca kullanılan aktivasyon yöntemi ile zaman ve enerji tasarrufu sağlanması yanında genel kriterlere uygun, yüksek verimde (> % 40), yüksek yüzey alanına (1196 m<sup>2</sup>/g) sahip aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Çay atığından H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve mikrodalga aktivasyonu ile üretilen aktif karbonun mikrogözenekler (~ % 18) ve mezogözenekler (~ % 82) içerdiği belirlenmiştir. Bu nedenle sulardan organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında adsorbent olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon kapasitelerine göre çay atığından üretilen aktif karbonun sudan metilen mavisi ve fenol giderimi için uygun bir adsorbent olduğu sonucuna varılmıştır (Bu çalışma 107M306 no'lu proje kapsamında TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir).

Yakout ve Sharaf El-Deen (2011), kimyasal ajan olarak farklı konsantrasyonlardaki H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>'ü kullanarak kimyasal aktivasyon yöntemi ile zeytin çekirdeğinden elde ettikleri aktif karbonun gözenek yapılarında ve yüzey kimyalarındaki etkilerini saptamışlardır. Yapılan çalışmada impregnasyon, karbonizasyon ve yıkama işlemleri ile ilişkili kütle değişimleri ölçülmüştür. Seyreltik H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (ağırlıkça % 60, 70 ve 80'lik) çözeltisinin hammadde ile impregnasyon miktarı, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>'ün konsantrasyon miktarının artmasıyla doğru orantılı olduğu belirlenmiştir. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> çözeltisinin konsantrasyon miktarı, aktif karbon üretimindeki impregnasyon, karbonizasyon ve yıkama süreçlerinde çok etkili olduğu görülmüştür. % 80'lik H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> çözeltisi ile hammaddenin aktivasyonu sonucu üretilen aktif karbonun 1218 m<sup>2</sup>/g civarındaki BET yüzey alanı ve 0,6 cm<sup>3</sup>/g civarındaki toplam gözenek hacmi optimum değerleri oluşturmaktadır. Bu çalışma sonucunda H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ile kimyasal aktive edilen zeytin çekirdeğinden hazırlanan aktif karbonların gözenek yapıları oldukça iyi geliştirilmiştir. Genellikle H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> konsantrasyonunun artmasıyla gözenekli yapıların yüzey alanlarının ve toplam gözenek hacimlerinin arttığı sonucuna ulaşılmıştır.

Gökçe ve Aktaş (2014), mikrodalga enerjisi kullanarak aktif karbon üretmişlerdir. Üretilen aktif karbona fenol ve metilen mavisi adsorbe edilerek, aktif karbonun yüzey

özelliklerinin etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada, hammadde olarak çay atığının kullanıldığı aktif karbon üretiminde mikrodalga önışlem ile kimyasal aktivasyonu takiben karbonizasyon gerçekleştirilmiştir. HNO<sub>3</sub> kimyasalı ile aktive edilerek aktif karbonun yüzeyleri asidikleştirilmiştir. Asidikleştirilen aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesindeki değişimi belirleyebilmek için metilen mavisi ve fenol kullanılmıştır. Elementel analiz, kül analizi, BET yüzey alanı, parçacık boyut dağılımı, FTIR, Boehm titrasyonu, SEM analizleri yapılarak asidikleştirilen aktif karbonun karakterizasyonu yapılmıştır. Aktif karbonun yüzey alanı 1458 m<sup>2</sup>/g iken asidik işlemin sonucu 644 m<sup>2</sup>/g'a düşmüştür. FTIR analizi ile asidik işlemin sonucu yapıdaki karboksilik grupların arttığı tespit edilmiştir. Boehm titrasyonu ile bu sonuç desteklenmiştir. Asidikleştirilen aktif karbonun metilen mavisi adsorpsiyonunda yaklaşık %20'lik arttığı, fenol adsorpsiyonunda ise % 50'ye yakın azaldığı belirlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlar, aktif karbona asit veya baz eklenerek yüzey modifikasyonu işleminin adsorpsiyon performansı üzerinde ne derece etkili olduğunu göstermiştir.

Gürten-İnal vd. (2012a), çay fabrikası atığından kimyasal aktivasyon yöntemiyle yüksek yüzey alanlı aktif karbon üretmişlerdir. Bu proses kimyasal aktivasyon ajanı olarak K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> olmak üzere iki farklı kimyasal kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kullandıkları kimyasal ajanların, ürettikleri aktif karbonun BET yüzey alanı, gözeneklilik ve verim gibi özelliklerine etkilerini araştırmışlardır. Bu çalışmada, çay fabrikası atığından K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> aktivasyonu ile yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonlar üretilmiştir. Elde edilen aktif karbonların karakterizasyonu (BET yüzey alanı, gözenek boyut dağılımı, verim) hesaplanarak iki farklı kimyasal aktivasyonun ajanının ürünün yüzey özelliklerine etkisi incelenmiştir. Bu çalışma sonucunda her iki aktivasyon ajanıyla yüksek BET yüzey alanı elde edilmiş olsa da, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> daha düşük karbonizasyon sıcaklıklarında etkili olup ve daha mezogözenekli bir yapı meydana getirmiştir. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ise mikrogözenek oluşturmuştur. Ürün verimleri kıyaslanacak olursa, aktivasyon sıcaklıklarının daha düşük olmasıyla birlikte H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ürün verimi K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>'a göre iki kata yakın bir artış göstermektedir.

Duranay vd. (2012), başlangıç maddesi olarak şarap ve yağ endüstrisi atıkları olan üzüm posası, pamuk kozası ve ay çekirdeği kabuğuna farklı konsantrasyonlardaki H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>'ü kimyasal aktive ederek ürettikleri aktif karbonun yapısında meydana gelen



değişimleri ve elde ettikleri aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesini araştırmışlardır. Bu çalışmada %20, 40 ve 60'luk konsantrasyonlarda hazırlanan  $H_3PO_4$  ile aktive edilen biyokütlelere termal aktifleştirme işlemi uygulanmıştır. pH ayarlaması yapıldıktan sonra inert atmosferde kurutulan numuneler 400 °C'de kapalı bir sistemde aktifleştirilmiştir. Orijinal, kimyasal işlem görmüş ve aktifleştirilmiş numunenin yapısında meydana gelen değişimler proximate, elementel ve FTIR analizleri ile belirlenmiştir. Elde edilen aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesini tespit etmek amacıyla metilen mavisi (MM) çözeltisi kullanılmıştır. Adsorpsiyonu etkileyen şartların belirlenebilmesi için adsorpsiyon işlemine sıcaklığın (20-50 °C), pH'nın (2-8) ve adsorbent dozunun (0,5-2 mg/100mL) etkisi araştırılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda, adsorpsiyon kapasitesinin pH 6 ile 8'de yüksek değerlere ulaştığı bulunmuştur ve optimum değer olarak pH=6 kullanılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesine sıcaklığın etkisi çalışmasında ise, 30 °C'den sonra adsorpsiyonun arttığı ve temas süresinin artmasıyla adsorpsiyon kapasitelerinin birbirine yaklaştığı gözlenmiştir. Farklı hammaddelerden hazırlanan aktif karbonun aynı konsantrasyonda metilen mavisini adsorplama veriminin oldukça iyi olduğu görülmüştür. Ayrıca aktif karbon verimi düşük olan pamuk kozası ve ayçekirdeği kabuğunun adsorpsiyon veriminin, üzüm posasından üretilen aktif karbondan yüksek olduğu saptanmıştır.

Özer vd. (2010), tarımsal atık madde olan fındık zurufunu fosforik asit ( $H_3PO_4$ ) kimyasalı ile aktifleştirerek aktif karbon üretmişler ve üretilen aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesini metilen mavisi ile incelemişlerdir. Bu çalışmada,  $H_3PO_4$  emdirilmiş 106-300 µm boyut aralığındaki fındık zurufu 500 °C'de piroliz edilmiştir. Piroliz sonucu elde edilen aktif karbonun eldesi sürecinde pH, sıcaklık, doz miktarı, karıştırma süresi, metilen mavisi konsantrasyonu gibi adsorpsiyon parametreleri incelenerek, optimum adsorsiyon şartları belirlenmiştir. Buna ek olarak adsropsiyon kinetiği, termodinamiği ve denge koşulları incelenerek tek basamaklı adsorpsiyon sistemi düzenlenmiştir.

Liou (2009), zirai atık olan şeker kamışı ve ayçiçeği gövdesi kullanılarak  $H_3PO_4$  ve  $ZnCl_2$  ile kimyasal aktivasyonu sonucu aktif karbon üretmiştir. Bu çalışmada, aktif karbon üretiminde hammaddeye uygulanan ön işlem ve sonraki prosedürlerde, aktive edici ajanının impregnasyon oranı ve karbonizasyon sıcaklığı gibi parametrelerin

etkileri araştırılmıştır. Karbonizasyon sonrası basit yıkama işleminden geçirilerek üretilen aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesini yıkama işleminin etkin bir şekilde arttırdığı ve bu elde edilen aktif karbonun çoğunlukla mezogözenekli bir yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. Şeker kamışı ve ayçiçeğinin  $ZnCl_2$  ile aktivasyonu sonucu elde edilen aktif karbonların mezogözenek hacimleri sırasıyla  $1,07 \text{ cm}^3/\text{g}$  ve  $0,95 \text{ cm}^3/\text{g}$  ve mezogözenek içerikleri sırasıyla % 81,2 ve % 74,0 olduğu belirlenmiştir.  $ZnCl_2$  ile aktivasyon sonucu elde edilen aktif karbonun yüzey alanının ve gözenek hacminin,  $H_3PO_4$  ile aktivasyon sonucu elde edilen aktif karbonunkinden daha yüksek olduğu anlaşılmıştır. Bu çalışma sonucunda, aktif karbona uygulanan basit yıkama işlemi ile aktif karbondan kül miktarı uzaklaştırılmıştır. Böylece yapıdaki gözeneklerin açılmasıyla birlikte mezogözenekliliğin artması sağlanmıştır.  $H_3PO_4$  ve  $ZnCl_2$  kimyasal kullanılarak  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de şeker kamışı ve ayçiçeği gövdesi ile impregnasyon oranının ağırlıkça 2:1 (kimyasal ajan/hammadde) olduğu aktivasyon prosesinden üretilen aktif karbonların yüzey alanları sırasıyla belirtilmiştir. Şeker kamışından üretilen aktif karbonun yüzey alanı  $H_3PO_4$  kimyasal aktivasyonu ile 1611'den,  $ZnCl_2$  kimyasal aktivasyonu ile  $2289 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a; ayçiçeğinden üretilen aktif karbonun yüzey alanı ise  $H_3PO_4$  kimyasal aktivasyonu ile 1543'ten,  $ZnCl_2$  kimyasal aktivasyonu ile  $2240 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a kadar yükseldiği sonucuna ulaşılmıştır. Bu sonuçtan yola çıkarak şeker kamışından elde edilen aktif karbonun yüzey alanı ve gözenek hacminin, ayçiçeğinden elde edilen aktif karbonunkinden biraz daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Im vd. (2018), yüksek sıcaklık altında iki aşamalı buhar aktivasyonu ile kok kömüründen mezogözenekli aktif karbon üretmişlerdir. Bu çalışmada üç temel adım içeren iki aşamalı buhar aktivasyonu yöntemi esas alınmıştır. İlk aşamada gözeneklerdeki düşük molekül ağırlıklı maddeleri impregne etmek için 2 nm üzerindeki mezo ve makrogözenekli yapılar dikkate alınmıştır. İkinci aşamada ise gözenek boyutu ve mikrogözenek hacmini genişletmek hedeflenmiştir. İğne kokundan üretilen aktif karbon; elementel analiz, polarize ışık mikroskobu ve termogravimetrik analiz (TGA) ile karakterize edilmiş olup, ayrıca aktif karbonun Brunauer-Emmet-Teller (BET), t-plot, Barret-Joyner-Halenda (BJH) metodu ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile de gözenek yapısı belirlenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda iki aşamalı buhar aktivasyonu yöntemi ile iğne kokundan aktif karbon üretmenin oldukça zor olduğu, maksimum yüzey alanı ve mezogözenek hacim oranı değerinin sırasıyla  $1134,3 \text{ m}^2/\text{g}$  ve

% 78 olduğu, kaplama ve impregnasyon ajanlarının miktarının artmasıyla mezogözenek hacmi ve ortalama gözenek çapının arttığı sonucuna ulaşılmıştır. Bu değerler, iki aşamalı buhar aktivasyon yöntemi ile üretilen aktif karbonun elektrik iletkenliğinde kullanılan aktif karbon ile aynı özelliklerde olduğunu kanıtlanmıştır.

Ma vd. (2019), buhar aktivasyonu ile tek adımlı piroliz yöntemi uygulayarak bambu ağacından yüksek kapasiteli aktif karbon üretmişlerdir. Bu çalışmada, kimyasal aktifleştirici kullanılmadan CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O gazı kullanılarak buhar aktivasyonu ile üretilen aktif karbonun karakterizasyonu yapılmış ve adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. 1050 °C'de üretilen mezo ve mikrogözenekli yapıya sahip olan aktif karbona farklı piroliz süreleri (2,5; 5 ve 10 saat) uygulanarak, mezogözenekliliği geliştirilmiştir. Yüzey alanı ve mezogözenek oranı sırasıyla 2348 m<sup>2</sup>/g ve % 77,4 olarak ölçülmüştür.

Yuan vd. (2018), süperkapasitör uygulamaları için kral mantarından aktif karbon üretmişlerdir. Yapılan çalışmada, başlangıç maddesi olarak kral mantarının kullanıldığı aktif karbon prosesinde ilk olarak karbonizasyon yapılmış ve bu işlemi takiben KOH ile aktifleştirilerek gözenekli aktif karbon üretilmiştir. Üretilen aktif karbonun yüksek gözenekli yapısı ile birlikte optimum yüzey alanı 700 °C'de 3255 m<sup>2</sup>/g olarak belirlenmiştir. Üretilen aktif karbon daha sonra üçlü elektrot hücre sisteminde elektrot olarak kullanılmış ve aktif karbonun azami spesifik kapasitans değerleri ölçülmüştür. Bu sonuçlar doğrultusunda kral mantarından üretilen yüksek gözenekli aktif karbon karakterize edilmiş, süperkapasitör olarak yeni enerji depolama aygıtlarında kullanılabilir potansiyeli ortaya çıkarılmıştır.

## 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

### 2.1. Kullanılan Alet ve Cihazlar

Deneysel çalışmalarda ve gözenekli katı karakterizasyonunda kullanılan alet ve cihazlar aşağıda belirtilmiştir.

FT-IR Spektrofotometre	: Perkin Elmer Spektrum 100
Termal Analiz	
TGA/DTA/DTG	: SII TG/DTA termik analizörlü A6 6300
Manyetik Karıştırıcı	: AREX Heating Magnetic Stirrer
Destile Saf Su Cihazı	: Human Corporation Zeneer Power I Water Purification System
Otomatik Mikro Pipetler	: Autoclavable Nichipet EX
SEM	: JEOL JSM 6610
Etüv	: Nüve dry heat Sterilizer FN 120
Elek	: Filtra FT-200 M
pH Metre	: Thermo Scientific Orion 3 Star
Filtre Kağıdı	: MN 640 w Ø 125 mm
Analitik Terazî	: Kern ABJ 220-4M
BET Yüzey Alanı (Brunauer- Emmet-Teller)	: Quantachrome Instruments Autosorb iQ <sub>2</sub> , Quantachrome, Nova Touch
Elementel Analiz	: Leco/Truespec Micro
Atmosfer Kontrollü Yatay Tüp Fırın	: Magma Therm MTF 12/75/600-U8
Kül Fırını	: Nüve MF 120

UV-Vis Spektrofotometre	: Beckman Coulter DU 800 Spectrophotometer
Mikroskop	: Olympus BX51 Floresanslı Mikroskop
Mikroskop Kamera	: BAB DCM510
Degaz Ünitesi	: Quantachrome Instruments Nova 4200e Surface Area Pore Size Analyzer

## 2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneysel çalışmalarda, biyokütleden aktif karbon üretimi prosesinde o-fosforik asit ( $\text{o-H}_3\text{PO}_4$ ) ve NaOH; lignoselülozik kısımların tayininde  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{NaClO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; yüzey fonksiyonel grupların tayininde NaOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ , HCl; Metilen mavisi ve İyot Sayısı tayininde  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{I}_2$ , KI kimyasalları kullanıldı.

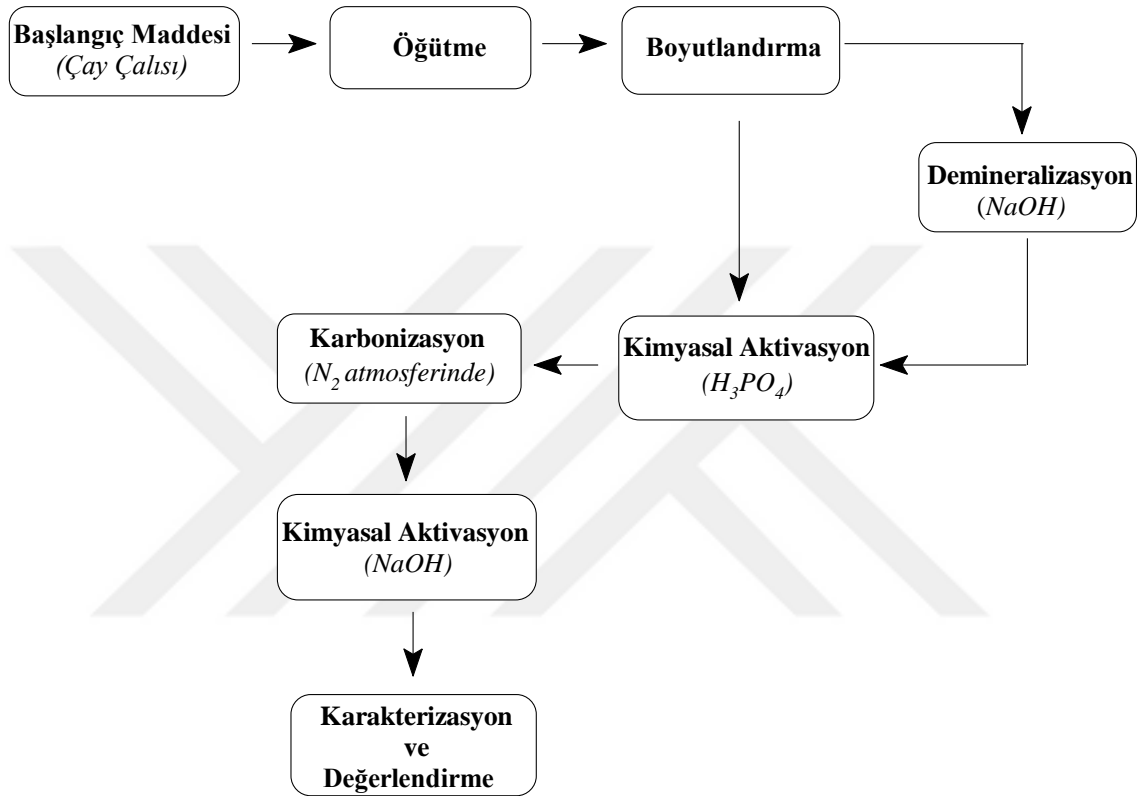
## 2.3. Başlangıç Maddesinin Hazırlanması

Yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon üretiminde başlangıç maddesi olarak çay bitkisinin budama atıklarından çay çalısı tercih edilmiştir. Çalışmada kullanılan çay çalısı Rize/Doğu Karadeniz Bölgesinin farklı yerlerinden temin edilmiştir. Çay çalısı öncelikle yüksek hızlı (800 m/dk (50 Hz)) şerit testerede öğütülerek ince toz talaş haline getirildi. Öğütülmüş çay çalısı  $710 < D_p < 1000 \mu\text{m}$ ,  $600 < D_p < 710 \mu\text{m}$ ,  $425 < D_p < 600 \mu\text{m}$ ,  $210 < D_p < 425 \mu\text{m}$ ,  $150 < D_p < 210 \mu\text{m}$ ,  $75 < D_p < 150 \mu\text{m}$ ,  $D_p < 75 \mu\text{m}$  gözenek açıklığına sahip olacak şekilde elekte boyutlandırıldı.

## 2.4. Aktif Karbon Üretimi

Bu yüksek lisans tez çalışmasında uygulanan aktivasyon yönteminin, karbonizasyon esnasında atmosfer akış debisinin, karbonizasyon sıcaklığının ve kimyasal aktivasyon öncesi hammaddeye uygulanan demineralizasyon ön işleminin aktif karbon üzerindeki etkileri belirlendi. Bitkisel atık çay çalısından üretilen aktif karbon iki farklı yöntemle elde edildi. İlk yöntem, aktif karbon üretiminin büyük bir

kısmını oluşturmaktadır ve ikincisi ise, ilk yönteme ek olarak literatürde çok sık yer almayan bir yöntem olan kimyasal aktivasyon öncesi demineralizasyon ön işlemidir. Her iki yöntemde de çay çalısına kimyasal aktivasyon ve karbonizasyon işlemi uygulandı. Genel hatlarıyla sembolize edilen aktif karbon proses aşamaları Şekil 11’de belirtildi.



Şekil 11. Bitkisel atık çay çalısından aktif karbon proses aşamaları

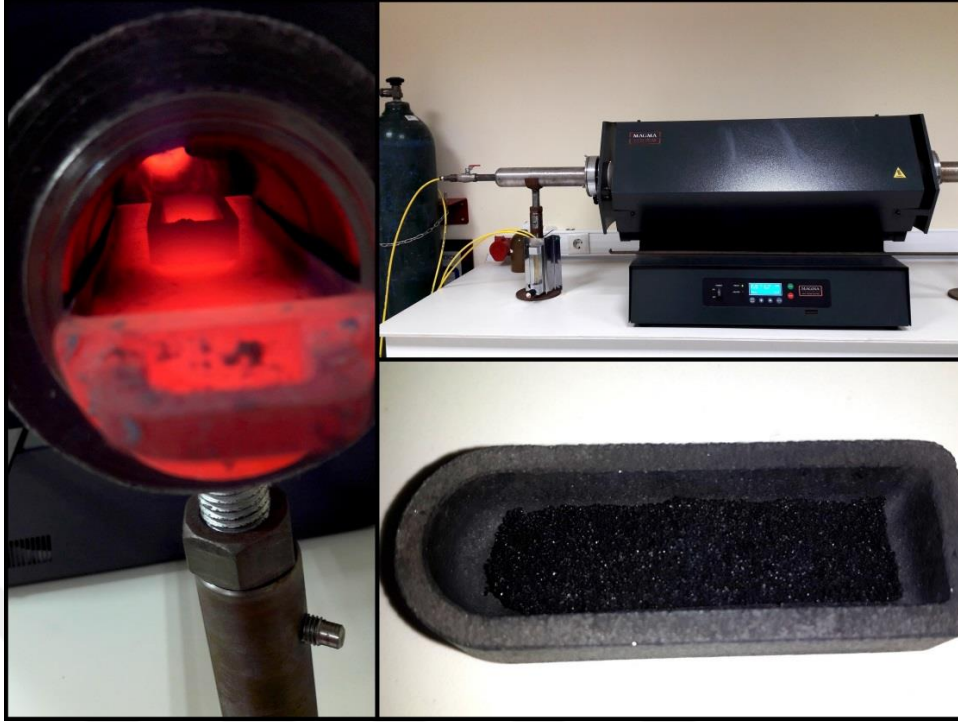
#### 2.4.1. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ile Kimyasal Aktivasyon

Çalışmanın ilk aşamasında, klasik gözenekli katı üretim yöntemi gereğince Bölüm 2.3’te yer alan bütün boyutlardaki çay çalısına sadece %20’lik H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> kimyasal aktivasyonun impregne edilmesiyle gerçekleştirilen karbonizasyon yöntemi ile aynı yönteme ilave olarak karbonizasyon sonrası elde edilen numuneye 0,1 M NaOH kimyasal aktive edilerek kaynatılması sonucu üretilen aktif karbonun verim ve yüzey alanına etkileri karşılaştırıldı.

Önerilen ikinci aşamada ise yukarıda belirtilen klasik gözenekli katı üretim yöntemine ek olarak % 20'lik  $H_3PO_4$  kimyasal aktivasyon öncesi saf çay çalısına demineralizasyon ön işleminin uygulanması ve karbonizasyon sonrası 0,1 M NaOH ilavesi ile kaynatılması sonucu üretilen aktif karbonun verim ve yüzey alanına etkileri incelendi.

#### 2.4.2. Deneyin Yapılışı

Zirai atık olan çay çalısından aktif karbon üretim yönteminde bölüm 2.3'te belirtildiği gibi  $D_p < 75\mu m$  ve 75-1000  $\mu m$  aralıklarındaki toplam 7 farklı boyutta çay çalısı örneğinin her birinden 0,5 g alınarak kütlece (4/1), (w/w) oranında %20'lik  $H_3PO_4$  ile muamele edildi. Elde edilen çözeltilerin çözücüsünün tamamen çay çalısına impregne olması için her iki örnek 85 °C'de 5 saat boyunca ve 25 °C'de 24 saat boyunca devir hızının 1000 rpm olduğu manyetik karıştırıcıda su banyosunda ısıtıldı. Elde edilen karışımlar 100 °C'de 24 saat etüvde kurutuldu. Kurutma sonrası balçık formunda olan numune yüksek sıcaklığa dayanıklı krozede her bir impregnasyon yöntemi sabit tutularak sırasıyla inert  $N_2$  atmosferi altında (akış hızları; 30 mL/dk ve 100 mL/dk), ısıtma hızının 5 °C/dk ve 10 °C/dk olarak ayarlandığı atmosfer kontrollü yatay tüp fırınında (Magma Therm MTF 12/75/600-U8) karbonize edildi (Şekil 12). Numunelere karbonizasyon işlemi için 30, 60, 120, 180 ve 240 dk süresince ısıl işlem uygulandı. Karbonize olan numuneden  $H_3PO_4$  uzaklaşınca dek buchner hunisinde sıcak destile su ile yıkanarak fosforik asidin tamamen uzaklaştığı *Fosfat testi* ile kontrol edildi. Yıkanan kısım etüvde 100 °C'de 24 saat süre ile kurutuldu. Kurutulan maddenin gözenek yapısını daha da açmak için numune 0,1 M NaOH çözeltisi ile kaynatıldı ve tekrar sıcak destile su ile yıkama ve kurutma işlemi gerçekleştirilerek aktif karbon üretildi (Şekil 13). Bu işlemler bütün boyutlar için 3 kez tekrarlandı.



**Şekil 12.** Karbonizasyonun yapıldığı atmosfer kontrollü yatay tüp fırın ve yüksek sıcaklığa dayanıklı kroze



**Şekil 13.** Üretilen aktif karbon

Aktif karbon üretim prosesinde demineralizasyon ön işlemi ve karbonizasyon aşamalarında oluşan kütle kaybı, impregnasyon oranı ve kimyasal emilim değerleri her bir ürün için ayrı ayrı hesaplandı. Aktif karbon ürün verimi, impregnasyon oranı ve kimyasal geri kazanım değerleri sırasıyla Denklem 7-9 ile hesaplandı.



Verim (% , g);

$$= \frac{\text{Elde edilen son ürün miktarı (g)}}{\text{Başlangıç BÇÇ miktarı (g)}} \times 100 \quad (7)$$

İmpregnasyon Oranı (% g);

$$= \frac{\text{İmpregnasyon sonrası BÇÇ miktarı (g)}}{\text{Başlangıç BÇÇ miktarı (g)}} \times 100 \quad (8)$$

Kimyasal Geri Kazanım (% g);

$$= \frac{\text{Karbonizasyon sonrası BÇÇ miktarı} - \text{Yıkama işlemi sonrası BÇÇ miktarı}}{\text{İmpregnasyonda kullanılan kimyasal miktarı (g)}} \quad (9)$$

Bütün aralıklardaki boyutlar için yapılan ön deneme sonucu BET yüzey alanı ( $\text{m}^2/\text{g}$ ), gözeneklilik yapısı ve aktif karbon ürün veriminin optimum değere sahip parçacık boyutunun  $75 < D_p < 150 \mu\text{m}$  olduğu çay çalısı örneği baz alınarak demineralizasyon ön işlemi dahil bütün çalışmalara bu boyut üzerinden devam edildi.

### 2.4.3. Demineralizasyon Ön İşlemi

Çalışmanın bu aşamasında  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ile kimyasal aktivasyon yapılmadan önce çay çalısı örneğinin NaOH çözeltisi ile etkileştirilmesinin son aşamada elde edilen aktif karbon ürünün karakteristik özelliklerinde bir değişikliğe sebep olup olmadığı incelendi. Bu amaçla,  $75 < D_p < 150 \mu\text{m}$  boyutundaki 1 g saf hammadde 0.1 M 20 mL NaOH çözeltisi ilavesi ile  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon karışımı buchner hunisinden süzülerek süzüntünün pH değeri 6 ile 7 aralığına gelinceye kadar katı kısım sıcak destile su ile yıkandı. Süzüntü sonrası geriye kalan katı kısım  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de etüvde 24 saat kurutuldu (Şekil 14).



**Şekil 14.** Demineralizasyon işlemi uygulanmış çay çalısı

Bu uygulama sonucunda numunede meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişimler Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Biyoloji Bölümü Botanik Araştırma Laboratuvar'ında Şekil 15'te yer alan Olympus BX51 ışık mikroskobu ile BAB Bs200pro yazılımı kullanılarak incelendi.



**Şekil 15.** Olympus BX51 ışık mikroskobu

#### 2.4.4. İncelenen Parametreler

Aktif karbon üretiminde klasik yöntemin uygulandığı fosforik asit aktivasyonu ile çay çalısından üretilen aktif karbon için uygulanan yöntemler karşılaştırıldı ve optimum sonuçları veren deneyler gerçekleştirilerek prosese demineralizasyon ön işlemi de dahil edildi. Bu süreçte prosesi etkileyen parametreler araştırıldı. Her bir parametre belirlenirken diğer parametreler sabit tutuldu. Tablo 2’de incelenen parametreler, çalışma aralıkları ve sabit tutulan deney koşulları belirtildi.

**Tablo 2.** Aktif karbon üretiminde incelenen parametreler

İncelenen Parametre	Çalışma Aralığı	Sabit Koşul
Karbonizasyon Sıcaklığı, °C	300-800	400
Karbonizasyon Süresi, dk	30, 60, 120, 180, 240	180
Karbonizasyon Isıtma Hızı °C/dk	5, 10	10
N <sub>2</sub> Gaz Debisi, mL/dk	30, 100	100
Degas Sıcaklığı, °C	70, 120, 300	300
Degas Süresi, saat	5, 14, 17, 20	5
Parçacık Boyutu, µm	710 < D <sub>p</sub> < 1000 µm, 600 < D <sub>p</sub> < 710 µm, 425 < D <sub>p</sub> < 600 µm, 210 < D <sub>p</sub> < 425 µm, 150 < D <sub>p</sub> < 210 µm, 75 < D <sub>p</sub> < 150 µm, D <sub>p</sub> < 75 µm	D <sub>p</sub> < 75µm
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /Çay çalısı oranı (w/w)	1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1, 6:1	4:1
Demineralizasyon Ön işleminde kullanılan NaOH konsantrasyonu, M	0,1 - 0,5 M	0,1

## 2.5. Hammaddeye Uygulanan Kısa Analiz Tayinleri

### 2.5.1. Kül Miktarı Tayini

Kül oranının belirlenmesinde sıcaklık programlı kül fırınında 600 °C'de 6 saat yakma metodu uygulandı. ASTM E1755-01 standart yöntemine göre sabit tartıma getirilen porselen krozelere konulan 1 g numune yakılarak, oluşan kül miktarı (g) ve numunenin kül içeriği (%) hesaplandı.

### 2.5.2. Nem Miktarı Tayini

Nem miktarı tayini, TS 1561'den faydalanılarak yapıldı. Sabit tartıma getirilen porselen krozelere 1 g numune alındı. 105 °C'de etüvde 6 saat bekletildikten sonra, krozeler tekrar tartıldı. Sabit tartıma ulaşmaya kadar kurutma sürdürüldü ve 24 saat sonra tekrar tartım alındı. Bu işlem sonundaki ağırlık kaybından yararlanarak nem içeriği (%) hesaplandı.

$$\text{Nem Miktarı (\%)} = \left[ \frac{m_1 - m_2}{m_1} \right] \times 100 \quad (10)$$

$m_1$  : Örneğin başlangıç ağırlığı (g)

$m_2$  : Etüvde kurutulduktan sonraki ağırlığı (g)

### 2.5.3. Uçucu Madde Miktarı Tayini

Uçucu madde miktarı tayini ASTM E987-82'den faydalanılarak yapıldı. Bunun için sabit tartıma getirilen kroze içine havada kurutulmuş örnekten 1 g tartıldı ve kroze kapağı ile kapatılarak  $950 \pm 20$  °C'deki fırına konuldu. Burada örneğin yanmamasına dikkat edildi. Kroze fırında tam olarak 7 dk bekletildikten sonra fırından çıkartılarak desikatörde soğutulup tartımı alındı.

$$\text{Uçucu Madde Miktarı (\%)} = \left[ \frac{m_1 - m_2}{m_1} \right] \times 100 - M \quad (11)$$

- $m_1$  : Kullanılan örneğin ağırlığı (g)  
 $m_2$  : Isıtmadan sonraki ağırlığı (g)  
 $M$  : Kullanılan numunenin nem miktarı (g)

#### 2.5.4. Sabit Karbon Tayini

Numunenin uçucu madde, nem ve kül miktarları belirlendikten sonra % C aşağıdaki denklemden hesaplandı.

$$\% \text{ Sabit Karbon} = 100 - (\text{Nem} + \text{Kül} + \text{Uçucu madde miktarı}) \quad (12)$$

### 2.6. Hammaddenin Lignoselülozikve Elementel Bileşim Analizleri

#### 2.6.1. Selüloz Miktarı Tayini

Selüloz oranının belirlenmesinde Kurscher ve Hoffner'in "Nitrik asit yöntemi" kullanıldı. Bu yöntemde, alkol-benzen ekstraksiyonuna uğratılan 2 g örnek bir balon jöjeye alınarak üzerine 10 mL HNO<sub>3</sub> ile 40 mL % 96'lık C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, karışımı ilave edildi ve geri soğutucu altında bir saat süreyle su banyosunda kaynatıldı. Bu süre sonunda balondaki çözelti 2 no'lu kroze ile süzüldü ve 10 mL HNO<sub>3</sub> ile 40 mL C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH'dan oluşan 50 mL'lik yeni karışım, kroze üzerinde kalan deney örneği ile birlikte tekrar balona konularak bir saat süreyle kaynatıldı. Bu işlem üç defa tekrarlandı. Süzme yapıldıktan sonra krozede kalan deney örneği sıcak saf su ile yıkandı ve 105 °C'de sabit ağırlığa gelinceye kadar kurutuldu. Sonuç tam kuru ağırlığa oranla yüzde olarak hesaplandı (Huş vd., 1975, Boran, 2003).

#### 2.6.2. Holoselüloz Miktarı Tayini

Wise ve arkadaşları tarafından geliştirilen *Klorit yöntemi* ile holoselüloz miktarı belirlendi. Bu yöntemde göre 5 g oda koşullarında kurutulan örnek 160 mL su, 1,5 g NaClO<sub>2</sub> ve 10 damla (0,5 mL) buzlu asetik asit ile birlikte 250 mL'lik erlenmayerde 78 °C sıcaklığa sahip olan çalkalayıcı su banyosunda bir saat süreyle karıştırıldı. Bu karışımın bulunduğu erlenmayer cam tıpa ile kapatıldı. Bir saat süre sonrasında

karişıma 1,5 g NaClO<sub>2</sub> ve 10 damla buzlu asetik asit ilave edildi. 1,5 g NaClO<sub>2</sub> ve 10 damla buzlu asetik asit ilavesi işlemi birer saat aralıklarla dört kez tekrar edildi. İşlem sonrasında karişım buz banyosunda soğutularak krozeden süzüldü. Kalıntı önce asetonla daha sonra destile su ile yıkanarak 105 °C’de kurutuldu. Örneğin holoselüloz miktarı, kuru ağırlığının başlangıç miktarına % oranı şeklinde hesaplandı (TS 4431, 1985).

### **2.6.3. Hemiselüloz Miktarı Tayini**

Holoselüloz, hemiselüloz ve selülozdan oluştuğu için holoselüloz miktarından selüloz miktarı çıkartılarak hemiselüloz miktarı elde edildi (Boran, 2003).

### **2.6.4. Lignin Miktarı Tayini**

Lignin tayininden önce numune, alkol-benzen (1:2) karişımı ile ekstrakte edildi. n işlemden sonra her bir örnek için lignin tayini üç defa tekrarlandı. Bitkisel maddelerdeki lignin miktarının tayin edilmesinde TAPPI T 222 om-02 standartında belirtilen *Klason metodu* kullanıldı. Bu yöntemde; ekstrakte edilen örnekten 1 g erlenmayere konularak üzerine %72’lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zeltisinden ilave edilip 2 saat bekletildi. Bu süre sonunda asit konsantrasyonu %3 olacak şekilde destile su ile seyreltildi. Oluşan karişım geri soğutucu altında 4 saat süre ile kaynatıldı ve çözelti 3 no’lu kroze ile süzüldü. Kroze zerindeki kalıntı sıcak destile su ile yıkandıktan sonra 105 °C’de etüvde sabit tartıma getirilerek sonuç, yüzde ağırlık olarak belirlendi (TS 4497, 1985).

### **2.6.5. Organik Ekstraktif Miktarı Tayini**

TAPPI T 204cm-97 standartına göre hesaplanan etil alkol-benzen karişımı (2:1), 1 g tartılan örneğe ilave edildi ve 2,5 saat ekstrakte edildi. Karişımın znen kısmı kuru ağırlığa oranla % olarak tayin edildi.

### **2.6.6. Hammaddenin Elementel Analizi**

Hammaddenin yapısında bulunan hidrojen, oksijen, azot, karbon ve kükürt miktarlarını belirlemek için saf numune seramik krozelere yerleştirilerek oksijen ile 1700-1800 °C sıcaklıkta yakıldı. Elementlerin oranına göre elementel pikler oluşturularak çay çalısının bileşimindeki H, N ve S'in % miktarları belirlendi. Oksijen miktarı ise toplam yüzde dikkate alınarak aradaki farktan hesaplandı.

### **2.7. Termal Analiz**

Ham çay çalısının ve sentezlenen aktif karbonların termal analizi SII A6 6300 termal analiz cihazında inert azot atmosferi ve hava atmosferi olmak üzere iki ortamda 100 mL/dk, 25-850 °C sıcaklık aralığında 20 °C/dk ısıtma hızında platin kap içerisinde gerçekleştirildi.

### **2.8. FT-IR Spektrum Analizi**

Sentezlenen aktif karbonun ve ham çay çalısının yapısında bulunan fonksiyonel grupları tespit etmek amacıyla Perkin Elmer Spectrum 100 spektrometre cihazı ile 600-4000 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığında gözlenen fonksiyonel gruplar FT-IR spektrumları ile belirlendi.

### **2.9. Yüzey Alanı ve Gözenek Boyut Dağılım Analizi**

Ham çay çalısı ve sentezlenen aktif karbonların toplam yüzey alanları ve gözenek boyut dağılım ölçümleri yeterli miktarda numune alınarak Quantochrome Instruments Flovac Degasser Sample Preparation Unit cihazı ile 77 K'de 10<sup>-6</sup>-1 mmHg aralığındaki bağıl basınçta %99.99 saflıktaki azot gazı kullanılarak çok nokta yöntemi ile gerçekleştirdi. Gözenek boyut dağılımı ise BET, BJH, t-Plot, DFT, ortalama gözenek boyutu ve toplam gözenek hacmi yöntemleri ile belirlendi. Adsorpsiyon/desorpsiyon işleminden önce yaklaşık 0,6 mg alınan maddenin yüzeyinde ve gözeneklerinde bulunan nem ve gazların uzaklaştırılma işlemi 300 °C'de 5 saat degaz edilerek gerçekleştirildi.

## 2.10. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Ham çay çalısının ve üretilen aktif karbonların yüzey morfolojik yapılarının belirlenmesi amacıyla JEOL JSM 6610 marka SEM cihazı (RTEU Merkezi Araştırma Laboratuvarı) ile örnekler görüntülendi.

## 2.11. Boehm Titrasyon Analizi

Karbon malzemesinin yüzeyinde bulunan asidik ya da bazik oksit gruplarının mmol/g cinsinden tespiti Boehm titrasyon yöntemi ile belirlendi. Asidik grupların tespitinde 0,1 g alınan her bir aktif karbon numunesi 0,1 M NaOH; 0,1 M NaHCO<sub>3</sub> ve 0,05 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltilerinden 10 mL alınarak 24 saat boyunca sıcaklığın 24 °C, hızın 350 rpm olduğu manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Oluşan çözelti süzülerek 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile titre edildi.

Bazik grupların tespitinde ise 0,1 g alınan aktif karbon numunesi 10 mL 0,1 M HCl çözeltisi ile 24 °C'de 350 rpm'de 24 saat karıştırıldı. Oluşan çözelti 0,1 M NaOH ile titre edildi (M. Kalijadis vd.,2010).

Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	: Karboksilik ve lakton gruplarını,
NaHCO <sub>3</sub>	: Sadece karboksilik gruplarını,
NaOH	: Karboksilik, lakton ve fenol gruplarını,
HCl	: Bazik yüzey oksit gruplarını temsil etmektedir.

## 2.12. Metilen Mavisi ve İyot Sayısı Analizi

Metilen mavisi (MM) sayısının tespiti için 0,02 g aktif karbon 10 mL 1000 ppm MM çözeltisi ile 12 saat boyunca karıştırıldı ve süzüldü. Süzüntüde kalan MM çözeltisinin absorbanı UV-Vis spektrofotometrede 668 nm dalga boyunda ölçüldü. MM sayısı aşağıdaki formül ile hesaplandı (Raposo vd., 2009; Gündoğdu, 2010)

$$MM_s = \frac{(C_0 - C_d)}{m} \times V \quad (13)$$



- MM<sub>s</sub> : Metilen mavisi sayısı (mg/g)  
C<sub>0</sub> : Başlangıç MM konsantrasyonu (mg/L)  
C<sub>d</sub> : Dengedeki MM konsantrasyonu (mg/L)  
V : Çözelti hacmi (mL)  
m : Aktif karbon miktarı (g)

0,2 g aktif karbon üzerine 20 mL 0,1 N standart iyot çözeltisi ilave edildi ve yaklaşık 30 s çalkalandı. Karışım süzöldükten sonra çözeltide adsorplanmadan kalan iyot miktarı 0,1 N sodyum tiyosülfat ile titre edildi (soğan kabuğu rengine kadar). Daha sonra çözeltiye 2 mL nişasta indikatörü eklendi ve renksiz oluncaya kadar titrasyona devam edilerek sarfiyat kaydedildi. Üretilen aktif karbonun adsorplama kapasitesi ASTM D 4607-94 standartlarına uygun olarak aşağıdaki formül kullanılarak iyot sayısı hesaplandı.

$$\frac{X}{M} = \frac{(N_2 * 12693) - (DF * N_1 * 126,93 * S)}{M} \quad (14)$$

- M : Aktif karbon miktarı, (g)  
S : Harcanan sodyum tiyosülfat, (mL)  
N<sub>1</sub> : Sodyum tiyosülfat normalitesi, (N)  
N<sub>2</sub> : İyotun normalitesi, (N)  
DF : Seyreltme faktörü

### 3. BULGULAR

Kimyasal aktivasyon yönteminin uygulandığı bu çalışmada bitkisel atık çay çalısından üretilen aktif karbon incelenmiştir. Kimyasal ajan olarak kullanılan fosforik asitin impregnasyon oranı, aktivasyon sıcaklığı ve aktivasyon yöntemi ile birlikte aktif karbonun karakterizasyonu araştırılmıştır.

#### 3.1. Bitkisel Atık Çay Çalısının Karakterizasyon Sonuçları

##### 3.1.1. Saf Bitkisel Atık Çay Çalısının Bileşen Analiz Sonuçları

Aktif karbon üretiminde başlangıç maddesi olarak kullanılan  $75 < D_p < 150 \mu\text{m}$  boyutundaki bitkisel çay çalısının (BÇÇ) uçucu madde, nem, kül ve sabit karbon miktarları Tablo 3'te verilmiştir.

**Tablo 3.** Çay çalısı bileşenlerinin kısa analiz sonuçları (% ağırlıkça)

Numune	Uçucu Madde (%)	Nem (%)	Kül (%)	Sabit Karbon * (%)
Çay çalısı	76,64	6,43	1,95	14,98

\* :  $100 - (\text{Uçucu Madde} + \text{Nem} + \text{Kül})$

Tablo 3 incelendiğinde inorganik ve organik kısımdan oluşan karbon temelli BÇÇ'nin organik kısmının uçucu madde içeriği de dikkate alındığında yüksek olduğu görülmektedir. Uçucu bileşenin fazla olması sabit karbon oranının daha düşük olmasına neden olur. BÇÇ'nin içerdiği inorganik kısım ise kül miktarını sembolize ettiği için elde edilen sonuç, yapıdan inorganik miktarın uzaklaştığını çok az bir miktarda yapıda bulunduğunu göstermektedir.

Tablo 4'te hücre duvarları dıştan içe doğru selüloz, lignin, hemiselüloz ve çözünebilir organik maddelerden oluşan BÇÇ'nin ağırlıkça % bileşen değerleri verilmiştir. Sonuçlara göre yapının yaklaşık olarak % 60'lık kısmını holoselüloz (selüloz ve hemiselüloz), % 40'lık kısmını ise lignin oluşturmaktadır. Selüloz, mikrofibril yapıların birarada bulunmasını sağlayarak fiber oluşuma olumlu yönde

katkıda bulunur. Hemiselüloz, mikrofibril yapıyı oluşturan selülozu çevreler. Lignin ise bitkinin kök ve gövdesinin dayanıklı forma sahip olmasını sağlayan selülozla birlikte sert ve odunsu yapısını oluşturur (Mohan vd., 2006; Klass, 1988; Sjostrom, 1993; Morrison vd., 1989)

**Tablo 4.** BÇÇ'nin lignoselülozik bileşen analiz değerleri (%)

Numune	Selüloz	Lignin	Hemiselüloz	Holoselüloz	Organik Ekstraktif
Bitkisel atık çay çalısı	31,82	40,3	27,72	59,54	0,16

### 3.2. Bitkisel Atık Çay Çalısının Elementel Analiz Sonuçları

Bitkisel atık çay çalısı (BÇÇ) ve karbonizasyonu (BÇÇ-K), demineralizasyon ön işlemi uygulanmış bitkisel atık çay çalısı (BÇÇ-dem) ve karbonizasyonu (BÇÇ-dem-K) ile bitkisel atık çay çalısından üretilen aktif karbon (BÇÇ-AC) olmak üzere 5 örneğin elementel bileşim değerleri Tablo 5'te verilmiştir.

**Tablo 5.** Bitkisel atık çay çalısının elementel bileşim değerleri

Numune	C %	H %	S %	N %	Diğer Bileşenler %
BÇÇ	44,643	5,761	0,103	0,638	48,855
BÇÇ-K	63,45	2,148	0,028	1,233	33,141
BÇÇ-dem	44,51	5,686	0,042	0,248	49,514
BÇÇ-dem-K	67,094	0,859	0,059	0,847	31,141
BÇÇ-AC	58,286	1,953	0,060	0,132	39,569

Diğer Bileşenler % : 100-Toplam değer

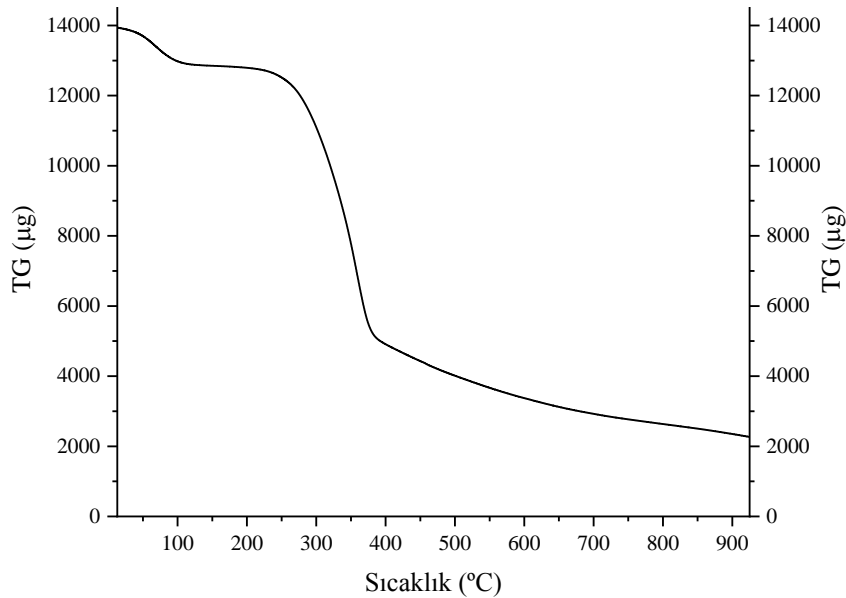
Tablo 5 incelendiğinde % 44,643 karbon içerikli organik yapıdaki BÇÇ'nin karbonizasyon ve aktivasyon işlemleri sonrasında % karbon bileşiminin arttığı görülmektedir.

Bilindiği üzere yüksek karbon içerikli aktif karbonlar iyi bir adsorban maddedir ve adsorbat molekülleri aktif karbonun yüzeyine güçlü bir şekilde tutunarak karbon atomlarını kaplar. Böylece aktif karbonun yapısını oluşturan grafen tabakalarındaki bütün karbon atomları arasında eşit şekilde gerçekleşen London kuvvetlerinin etkisiyle adsorpsiyon olayının meydana geldiği düşünülmektedir. Aktif karbonun adsorplama özelliğini etkileyen elementler arasında karbon içeriği çok önemli bir parametre olsa da tek bir element ile sınırlamak mümkün değildir. Aktif karbonun polar özelliğini etkileyen yüzey fonksiyonel gruplar gibi hammaddenin elementel bileşiminden kaynaklanan heteroatomlar da adsorpsiyonu etkilemektedir. Hammaddenin kimyasal ajanlarla aktivasyonu ve karbonizasyonun azot atmosferinde gerçekleşmesi sebebiyle yapıdan uçucu moleküllerin uzaklaşmasıyla aktif karbonun elementel bileşenleri farklılık göstermektedir. Tablo 5'e bakıldığında, BÇÇ'ye kıyasla sadece karbonize edilen örneklerde karbon miktarlarının daha fazla olması sebebiyle, uçucu bileşenler ve termal bozunma kaynaklı CO ve CO<sub>2</sub> gibi hafif gazların daha yüksek miktarda açığa çıkabileceği düşünülmektedir. Aktif karbonda ise çay çalısının fosforik asit ile aktivasyonu esnasında fosfat ve polifosfat bağlarıyla biyopolimer (lignin, hemiselüloz, selüloz) parçacıklarının etkileşmesi sonucu fosfat bağlarının dekompoze olduğunu ve bu sebeple karbonlu malzemenin oksidasyona uğradığı tablodaki değerlerden çıkarılabilir.

### **3.3. Bitkisel Çay Çalısının Termal Analiz Sonuçları**

TGA termogramları adı verilen grafikler, esasen biyokütlenin termal davranışının, meydana gelen kütle kaybı ve/veya kazanımlarının, zamanın veya sıcaklığın bir fonksiyonu olarak belirlenmesinde önemli bilgiler sunmaktadır. Bu sebeple, aktif karbon ürününün temel analizi için ilk olarak TGA verileri dikkate alınmalıdır. Bu çalışmada azot ve oksijen atmosfer koşullarında bitkisel atık çay çalısının sıcaklığa karşı kütle değişimi incelenmiştir. Azot atmosfer koşullarında bitkisel atık çay çalısının (BÇÇ) sıcaklığa karşı % kütle kaybına ait eğri Şekil 16'da gösterilmiştir. Şekle bakıldığında, BÇÇ'nin yaklaşık 100 °C'den sonra termal bileşiminin bozunduğunu görülmektedir. 100 °C sıcaklığına kadar gözlemlenen ve yaklaşık % 8,2 civarında olan kütle kaybı ise, hammaddenin bu sıcaklıkta uzaklaşan nem miktarına atfedilebilir. Yaklaşık olarak 100-250 °C ve 250-380 °C aralıklarında görülen kütle kayıplarının,

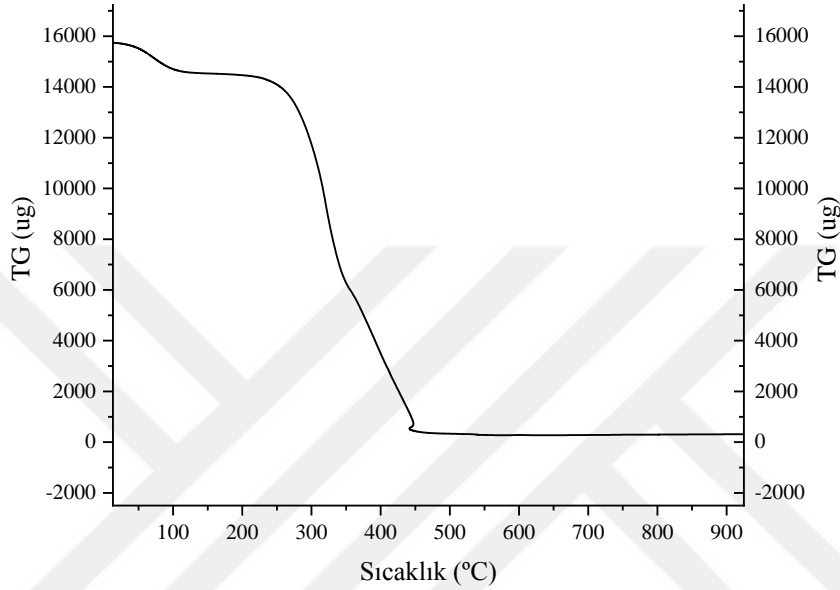
organik yapının C, H ve O içeren uçucu bileşenlerinin kademeli olarak yapıdan uzaklaştığı ve organik yapının dekompozisyona uğradığı şeklinde yorumlanabilir. Bu aşamalarda karbonizasyon işleminin başladığından da bahsedilebilir. Organik yapının kademeli olarak karbonizasyona uğradığı bu sıcaklık aralıklarında, lignoselülozik yapıli biyokütlelerin ana bileşenleri de bozunmaktadır. Literatürde hemiselülozun yaklaşık 200-260 °C’de, selülozun ise 240-350 °C’de bozunmaya başladığı belirtilmiştir. Lignin, selüloz ve hemiselülozdan daha fazla termal dayanıklılığa sahip olduğu için 280-800 °C gibi daha geniş sıcaklık aralığında bozunmaktadır (Sevimli, 2017). Bu belirtilen sıcaklık aralıkları bütün lignoselülozik maddeler için aynı değildir. Ayrıca inorganik bileşenler, küçük ekstraktlar ve onların katalitik etkileri de piroliz esnasında biyokütlenin kütle kaybında önemli derecede rol oynamaktadır (Gonzalez vd., 2009). 250-600 °C aralığında bitkisel atık çay çalısının temel bileşenleri dekompoze olduğu ve yapıdan uçucu bileşenler ayrıldığı için önemli miktarda kütle kaybı meydana gelmiştir. 600 °C’de BÇÇ’nin kütlece % 81,1’i yok olmuştur. Yaklaşık 900 °C civarında lignoselülozik yapının bozunması neredeyse tamamlanmış ve geriye BÇÇ’nin kütle miktarı % 16,4 olarak kalmıştır. Bu değer BÇÇ numnesinin sabit karbon değeriyle (Tablo 3) hemen hemen örtüşmektedir.



**Şekil 16.** BÇÇ’nin azot atmosferinde TG eğrisi

Oksijen atmosfer koşullarında gerçekleşen BÇÇ’nin termal eğrilerine bakıldığında (Şekil 17), azot atmosferinde 900 °C’ye kadar devam eden kütle kaybı burada yaklaşık

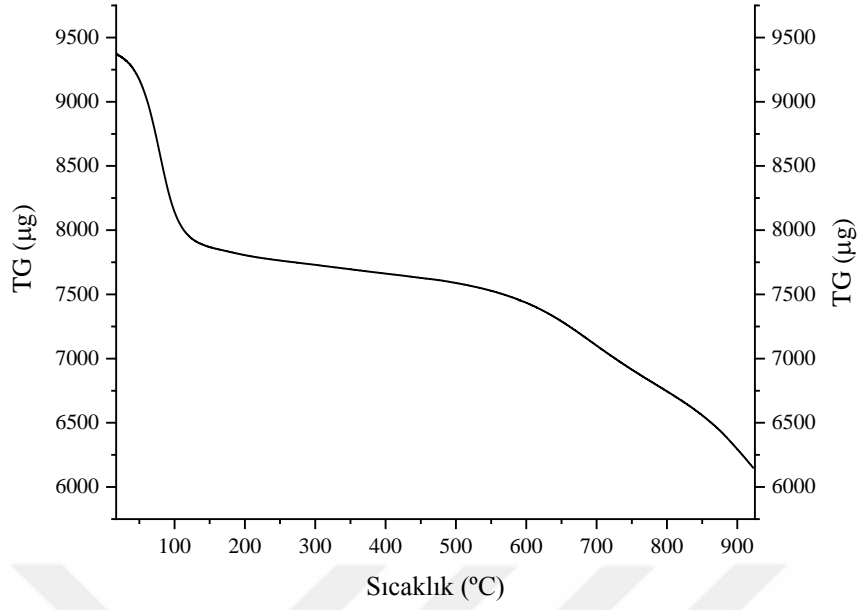
450 °C’de son bulmuştur. Şekil 17’ye dikkat edilirse, BÇÇ’nin oksijen ortamında 0-150 °C sıcaklık aralığında yapıdan nemin uzaklaştığı, 200-450 °C sıcaklık aralığında ise karbonizasyon reaksiyonunun başladığı ve yapıdan uçucu bileşenlerin uzaklaştığı görülebilir. Bu TG eğrisinde 900 °C’de % 1,97 olarak tespit edilen kalan kütle miktarı BÇÇ’ye ait Tablo 3’te verilen kül miktarı (% 1,95) ile uyumludur.



Şekil 17. BÇÇ’nin hava atmosferinde TG eğrisi

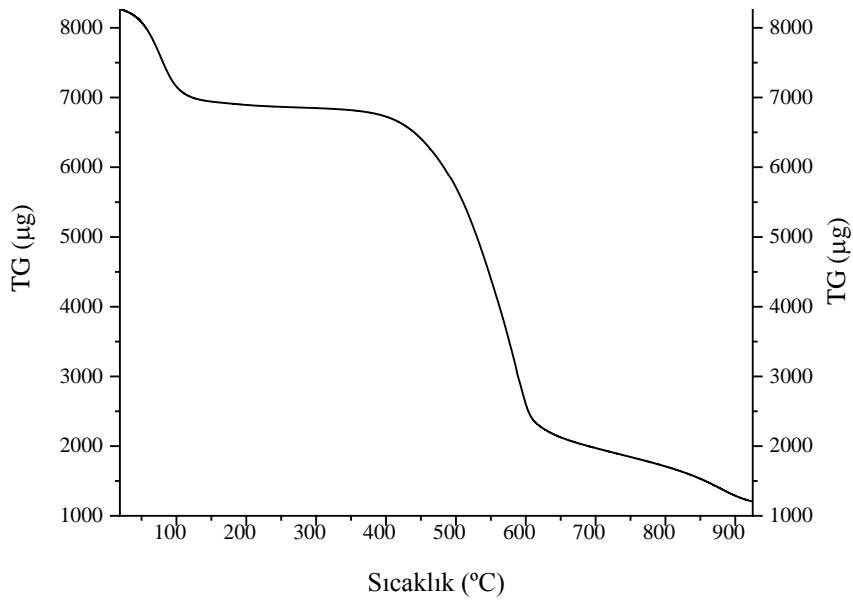
Aktif karbon için aktivasyon deneyleri 300 ile 600 °C aralıklarında çalışılmasına rağmen karbonizasyon için 400 °C’nin verimli olabileceğini işaret ettiği için bu sıcaklığın kütle değişimi oda sıcaklığından başlayarak 1000 °C’ye kadar detaylı incelenmiştir (Şekil 18). Diğer sıcaklıklara ait aktif karbonların optimum yüzey alanına sahip olanları belirlenerek azot ve oksijen atmosfer koşullarında çalışılmış TG sonuçları Ek 1’de verilmiştir.

Fosforik asit aktive edilerek üretilen aktif karbonun (BÇÇ-AC) azot ve oksijen atmosferinde gerçekleşen TG eğrisi sırasıyla, Şekil 18 ve 19’da gösterilmiştir. Şekil 18’e dikkat edilirse, BÇÇ-AC’nin azot atmosferinde gerçekleşen yanma işlemi genel olarak iki basamakta gerçekleşmiştir. İlk aşamada 25-150 °C sıcaklık aralığında yapıdan yaklaşık % 16,5 oranında nemin uzaklaştığı görülmektedir. İkinci aşamada ise 150-600 ve 600-900 °C aralıklarında yapı içerisinde karbonizasyon reaksiyonunun kademeli olarak gerçekleştiği ve yapıdaki uçucu bileşenlerin uzaklaştığı görülmektedir. 900 °C civarında karbonizasyonun bittiği anlaşılmaktadır.



**Şekil 18.** BÇÇ-AC'nin azot atmosferinde TG eğrisi

Oksijen atmosferinde gerçekleştirilen TGA analizinde BÇÇ-AC (Şekil 19) iki aşamalı bir termal davranış göstermektedir. TGA eğrisinde BÇÇ-AC'nin 150 °C'ye kadar düşük miktarda kütle kaybına uğradığı ve yapıdan adsorplanan nemin uzaklaştığı görülmektedir (Peng vd., 2008; Xu vd., 2014). 150-900 °C aralığındaki yavaş ve aşamalı şekilde gözlenen kütle kayıpları oksidasyon sonrası yapıdaki CO, CO<sub>2</sub> gibi uçucu bileşenlerin uzaklaştığına atfedilebilir. Son aşamada gerçekleşen büyük kayıp, karbonlu malzemenin oksidasyona uğradığını göstermektedir (Benadjemia vd., 2011).



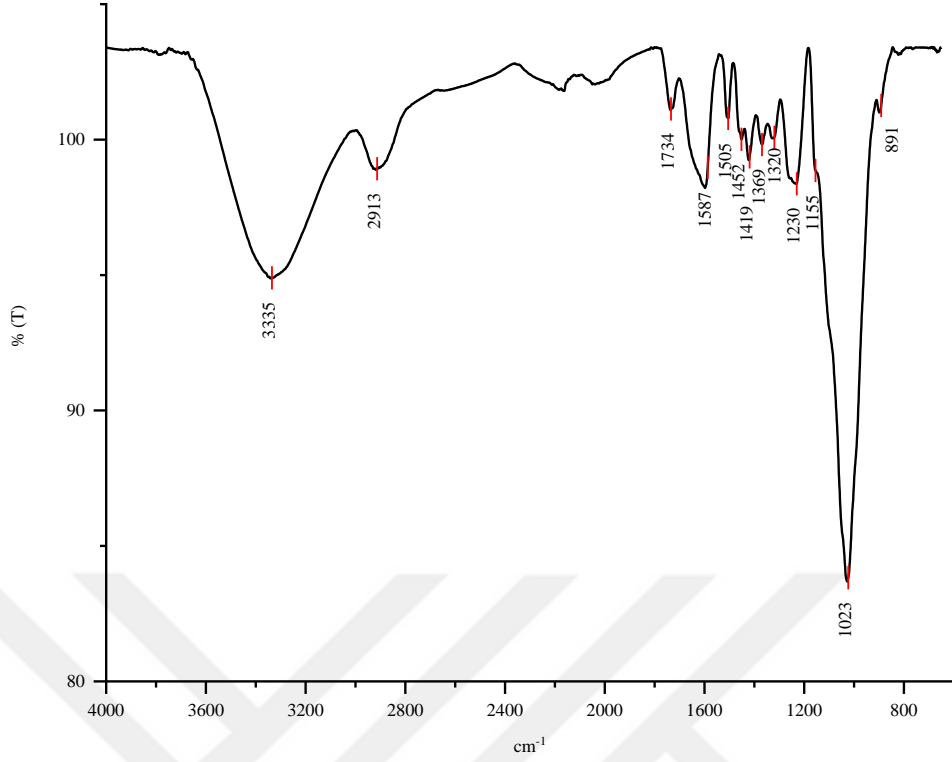
**Şekil 19.** BÇÇ-AC'nin hava atmosferinde TG eğrisi

### 3.4. FT-IR Analiz Sonuçları

Gözenekli katı malzemelerin kimyasal yapısının karakterize edilmesinde kullanılan bir yöntem olan FT-IR spektroskopisi, aktif karbon eldesi sürecinde yapının aydınlatılmasında oldukça önemli avantajlar sağlamaktadır. Kullanılan atık çay çalısının ham hali (BÇÇ), çay çalısının NaOH ile demineralizasyon ön işlemi sonrası hali (BÇÇ-dem.) ve H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ile aktivasyonu sonucu karbonize edilen nihai ürün aktif karbonun (BÇÇ-AC) yüzey fonksiyonel gruplarının belirlenmesi için FT-IR spektrumları alındı (Şekil 20-23). FTIR spektrumlarının yorumlanması için literatürdeki benzer çalışmalardan faydalanılmıştır (Adamson, 1967; Guo and Lua, 2002; Salman and Hameed, 2010).

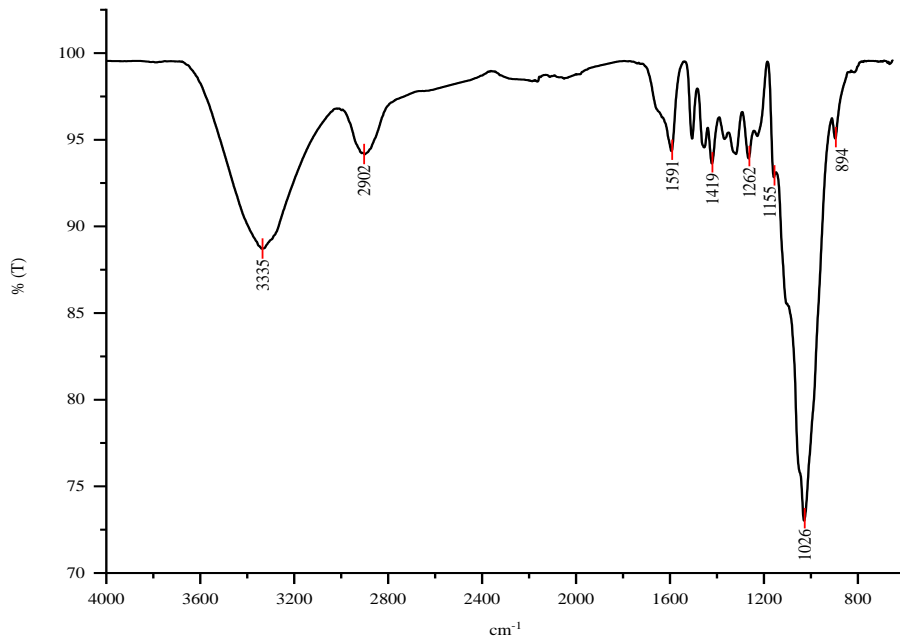
Şekil 20'de BÇÇ'nin FT-IR spektrumu görülmektedir. Aktivasyon ve karbonizasyon esnasında uygulanan ısı işlem, saf halde bulunan çay çalısına (BÇÇ) uygulanmadığı için yapısında bulunan mevcut uçucu bileşen grupları oldukça fazladır. 3335 cm<sup>-1</sup>'de görülen geniş yayvan pik nemden ve -OH içeren fenoller, alkoller ve karboksilik yapılardan kaynaklanmaktadır. 2913 ve 1300 cm<sup>-1</sup>'deki pikler alifatik C-H gerilme titreşimleridir. 1734 cm<sup>-1</sup>'de bulunan pik aldehit, keton, ester vb. karbonil gruplarından kaynaklanan C=O gerilme titreşimine aittir. 1587 ve 1505 cm<sup>-1</sup>'deki pikler C=C gerilmesinden, 1450 ve 1422 cm<sup>-1</sup>'deki pikler yapıdaki fenolik -OH grubundan kaynaklanan düzlem içi eğilme titreşimleridir. 1369, 1330, 1261, 1231 1148, 1027, 892 ve 809 cm<sup>-1</sup>'deki pikler parmak izi bölgesinde bulunur. 1330 ve 1027 cm<sup>-1</sup> aralığında bulunan pikler C-O iskelet gerilme titreşim pikleridir. 1231 cm<sup>-1</sup>'deki pik S=O, 892 cm<sup>-1</sup>'deki pik ise C-O-H grubunu karakterize eder.





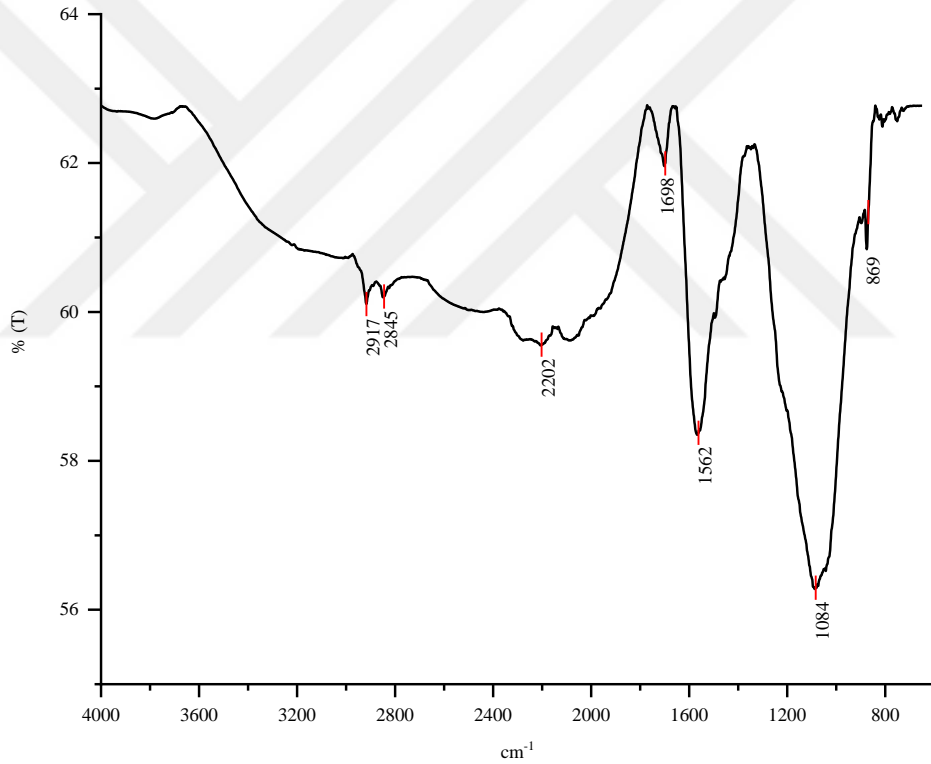
**Şekil 20.** BÇÇ'nin IR spektrumu

Şekil 21'de verilen BÇÇ-dem.'nin verilen FT-IR spektrumunda, saf çay çalısına uygulanan demineralizasyon ön işleminin hammaddenin yapısını bozmadığı görülebilmektedir. Dolayısıyla BÇÇ-dem.'e ait spektrumlardaki fonksiyonel grupların varlığı Şekil 20'de verilen spektrumlarla büyük oranda örtüşmektedir.



**Şekil 21.** BÇÇ-dem.'nin IR spektrumu

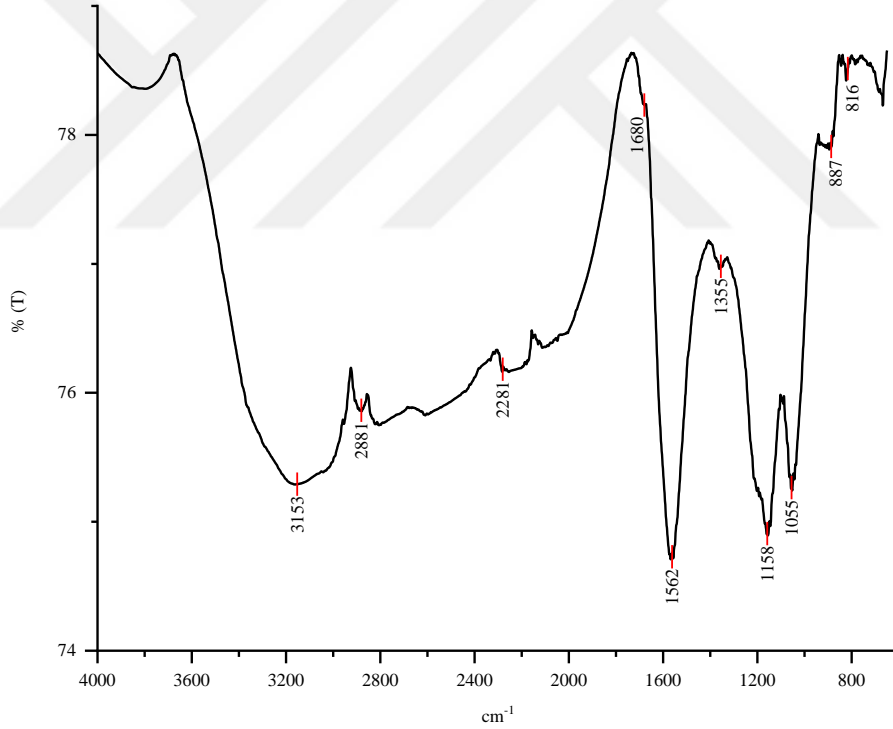
Şekil 22’de demineralize edilen saf çay çalısının karbonize edilmiş (BÇÇ-dem-K) haline ait FT-IR spektrumu yer almaktadır. Spektrum incelendiğinde, 2914 ve 2840  $\text{cm}^{-1}$ ’de metil ve metilen grupları gibi alkil gruplarından kaynaklanan asimetrik ve simetrik C-H gerilme titreşimleri görülmektedir. 1698  $\text{cm}^{-1}$ ’deki şiddetli gerilme titreşimleri C=O karbonil bağımlı belirtmektedir. Bu şiddetli pikin varlığı BÇÇ-AC spekturumunda (Şekil 23) oldukça zayıflamış hatta yok denecek kadar az miktarda bulunmaktadır. Bu durum oksijen içerikli uçucu bileşenlerin aktif karbon oluşumu esnasında yapıdan uzaklaştığı şeklinde yorumlanabilir. 1567  $\text{cm}^{-1}$ ’de görülen pik çay çalısının aromatik bölgesindeki C=C gerilme titreşimine işaret etmektedir. (Mahapatra vd., 2012; Gurten vd., 2012; Vijayalakshmi vd., 2011; Yağmur vd., 2008).



**Şekil 22.** BÇÇ-dem-K'nın IR spektrumu

BÇÇ-AC'ye ait FT-IR spektrumu Şekil 23’de gösterilmiştir. Spektrum incelendiğinde BÇÇ-AC'nin düşük sıcaklıkta aktivasyon ve karbonizasyon işleminin gerçekleştirilmesi nedeniyle saf çay çalısında bulunan fonksiyonel grupların birçoğunun yapıda kaldığı görülmektedir. 3792  $\text{cm}^{-1}$ ’deki pik yapıda bulunan farklı gruplara ait –OH gerilme titreşim pikini yansıtmaktadır. 3300-2700  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki pikler alifatik C-H piklerine aittir. 3161 ve 2607  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki pikler karboksil gruplarından

kaynaklanan C-H gerilme piklerine işaret etmektedir.  $1678\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik aromatik halka veya C=C bağlarını ve karbonil gruplarından kaynaklanan C=O gerilme pikini göstermektedir.  $1154$  ve  $950\text{ cm}^{-1}$  aralığında görülen pikler hidrojen ile bağ yapmış fosfat esterlerindeki P=O bağı, karboksilik asit, alkol, ester türevlerinden kaynaklanan P-O-C, P=OOH aromatik bağları ve P-içeren grupların varlığını göstermektedir. (Deng vd., 2010; Budinova vd., 2006).  $1568$  ve  $1355\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler sırasıyla C=C ve C-O gerilme pikleridir.  $897\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik C-O-H grubunun varlığını belli ederken,  $821\text{ cm}^{-1}$ 'de ise aromatik düzlem dışı C-H eğilme titreşimini göstermektedir. BÇÇ-AC'nin yapısında bulunan bazı zayıf bağlar  $800-600\text{ cm}^{-1}$  aralığında C-C eğilmesi olarak varlığını belirtir. Saf çay çalısının yapısında bulunan yaklaşık  $2900\text{ cm}^{-1}$ 'deki alifatik C-H piki fosforik asitin çay çalısında bulunan aromatik ve alifatik yapıların bozunmasını sağlayarak bağların kırılıp daha küçük uçucu moleküllerin oluştuğunu göstermektedir.



**Şekil 23.** BÇÇ-AC'nin IR spektrumu

Özetle, yapısında hidroksil grupları bulunduran çay çalısında  $3500-3000$  aralığında -OH gerilme titreşimleri şiddetli iken aktif karbonda bu titreşimlerin şiddetinin düştüğü görülmektedir. Aktif karbonun IR spektrumunda bulunan -OH gerilme titreşiminin küçülmesi, fosforik asitin çay çalısı ile aktivasyonu sonucu dehidrasyon ajanı olarak davrandığını göstermektedir (Jagtoyen and Derbyshire, 1998;

Suarez-Garcia vd., 2002; Hesas vd., 2013). BÇÇ'nin IR spektrumunda 2900 cm<sup>-1</sup> civarında gözlenen yayvan pikler asimetrik C-H gerilme titreşimlerini göstermektedir. Bu piklerin saf çay çalısının fosforik asitle aktivasyonu sonucu hidrojenlerin yapıdan uzaklaşması ile kaybolduğu görülmektedir.(Tablo 5). BÇÇ'nin 1736 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen karbonil grubuna ait C=O gerilme titreşim şiddetinin BÇÇ-AC'nin spektrumunda oldukça düşük olması, kimyasal aktivasyon uygulanması ile bazı aromatik ve alifatik grupların kırıldığını, aynı zamanda uçucu ve küçük moleküllerin yapıdan uzaklaştığını göstermektedir. 1597 ve 1568 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen pikler aromatik halkayı veya C=C bağının varlığını göstermektedir. 1369 cm<sup>-1</sup>'deki pikin asimetrik C-H eğilme titreşimine ait olduğu düşünülmektedir.

### **3.5. Klasik Yöntemle Üretilen Aktif Karbonun Karakterizasyon Sonuçları**

Bölüm 2.4.2'de anlatıldığı gibi klasik yöntemin uygulandığı aktif karbon üretiminde incelenen parametreler ve bu parametrelerin ürün karakterizasyonuna etkileri aşağıda belirtilmiştir.

#### **3.5.1. Bitkisel Atık Çay Çalısı Boyutunun BET Yüzey Alanı ve Ürün Verimine Etkisi**

Bitkisel atık çay çalısı (BÇÇ) boyutunun belirlenmesinde BET yüzey alanı, ürün verimi ve gözenek gelişimi etkileri aktif karbon üretimi için incelenmiştir. Boyutun etkisi belirlenirken diğer parametreler sabit tutularak yapılan deneyler ve koşulları Tablo 6'da gösterilmiştir. BÇÇ'den üretilen aktif karbonun BET yüzey alanı (m<sup>2</sup>/g), ürün verimi, impregansyon oranı ve kimyasal geri kazanım değerleri Denklem 7-9'dan hesaplanmıştır.

**Tablo 6.** BÇÇ'nin boyutlandırılması işleminde BET Yüzey alanı ve ürün verimine etkisi (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/Çay çalısı = 4:1), (Karbonizasyon süresi: 60 dk)

BÇÇ boyutları	Karbonizasyon Sıcaklığı	BET Yüzey Alanı	Verim
( $\mu\text{m}$ )	( $^{\circ}\text{C}$ )	( $\text{m}^2/\text{g}$ )	(%)
BÇÇ	-	37	-
710 < Dp <1000	400	2379	38,35
600 < Dp <710	400	2221	41,778
425 < Dp <600	400	2024	42,82
210 < Dp <425	400	1966	44,34
150 < Dp <210	400	1131	42,35
75 < Dp <150	400	2434	47,587
38 < Dp <75	400	2202	38,812

BÇÇ: Bitkisel atık çay çalısı

Tablo 6 incelendiğinde boyutlandırılmamış ve karbonize edilmemiş saf çay çalısının BET yüzey alanı ve çeşitli boyutlandırılmalar sonrasında karbonize edilmiş çay çalısının BET yüzey alanı değeri görülmektedir. Ağaçların odun ve kabuk kısımlarını oluşturan hücrelerin protoplastları ölmüş veya parçalanmış olduğundan yalnızca hücre çeperinden ibarettir. Odunsu bitkilerde hücre çeperleri bitkinin esas kısmını oluşturur ve halihazırda hücre çeperi, absorpsiyon ve taşınma gibi hücrenin çeşitli etkinliklerinde rol oynamaktadır (Coşkunçelebi vd., 2015). Hücre çeperleri lignoselülozik yapıdan oluştuğu için parçacık boyutunun küçülmesi ile birlikte başlangıç maddesine H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> aktive edilerek BÇÇ'nin yapısında bulunan uçucu ve inorganik maddelerin yapıdan uzaklaşması sağlanır. Böylece, yapıda bulunan mevcut bazı bağları kırarak ürün verimi ve yüzey alanı artışını pozitif yönde etkileyen gözenekliliği artırdığı tespit edilmiştir. (Jagtoyen vd., 1998). Tablo 6'da bu sonucu veren tanecik boyutunun 75 < Dp <150 olduğu görülmektedir ve aktif karbon üretim prosesine bu parçacık boyutu üzerinden devam edilmiştir.

### 3.5.2. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Aktivasyon Yönteminin BET Yüzey Alanı ve Ürün Verimine Etkisi

Boyutu belirlenen bitkisel atık çay çalısından üretilen aktif karbonun yüzey alanı ve ürün veriminin yüksek değerde olması hedeflenmiştir. Bu hedef doğrultusunda üretim prosesinde iki farklı impregnasyon yöntemi kullanılmış ve sonuçları Tablo 7’de verilmiştir.

**Tablo 7.** H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> impregnasyon yönteminin BET yüzey alanı ve ürün verimine etkisi (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/BÇÇ, 1:1), (Karbonizasyon süresi: 60 dk)

BÇÇ boyutları ( $\mu\text{m}$ )	Aktivasyon Yöntemi	BET Yüzey Alanı ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Verim (%)	İmpregnasyon Oranı (%)
Saf BÇÇ	-	37	25,2545	-
710 < Dp < 1000	25 °C’de 1000 rpm 24 saat	4,1510	56,4513	-
710 < Dp < 1000	85 °C’de 1000 rpm 5 saat	442,81	63,4454	56,40

Tablo 7 incelendiğinde BÇÇ’nin 25 °C’de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ile aktifleştirildiğinde yüzey alanının oldukça düştüğü, öte yandan H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ile 85°C’de 5 saat’lik reaksiyon sonunda yüzey alanının belirgin biçimde arttığı görülmüştür. Bu durumun muhtemel sebebi; 85 °C’de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>’ün çay çalısının yapısında bulunan aldehit, alkol, keton, fenol, ester, sülfid gibi gruplar üzerinde 25 °C’de yapılan impregnasyon işlemine göre daha yüksek reaktivite göstererek dekompozisyon oluşturması ve buna bağlı olarak gözenekliliği ve yüzey alanını arttırmasıdır. Dolayısıyla aktif karbon üretim prosesinde H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> impregnasyon yöntemi için sıcaklık 85 °C ve reaksiyon süresi 5 saat olarak seçilmiştir.

Bu aşamalardan sonra yüzey alanı ve gözeneklilik özelliklerini geliştirmek için kimyasal aktivasyon öncesi başlangıç maddesine demineralizasyon ön işlemi uygulanmış ve aktif karbon üretimine devam edilmiştir.

### 3.5.3. Demineralizasyon Ön İşleminin BET Yüzey Alanı ve Ürün Verimine Etkisi

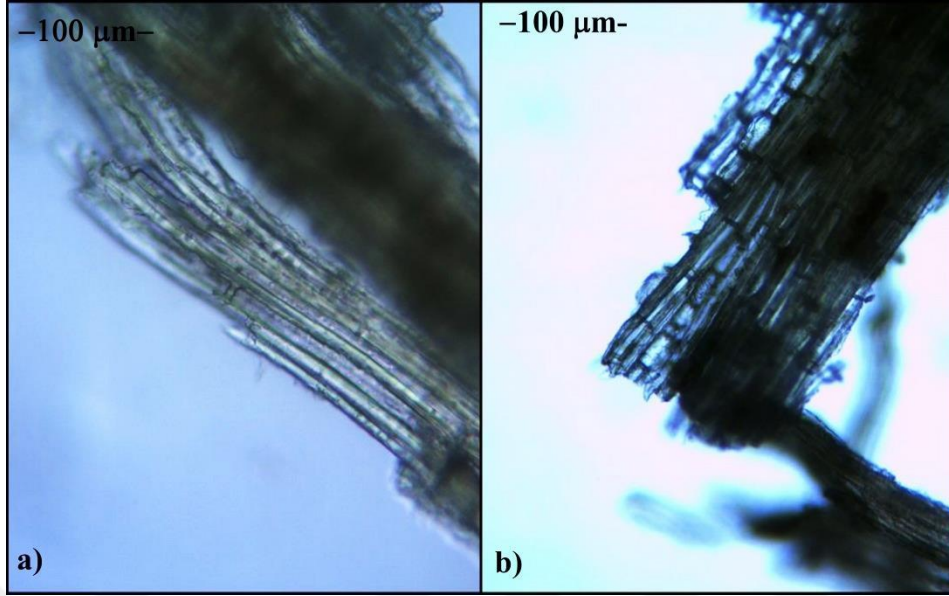
Çalışmanın bu aşamasında demineralizasyonun çay çalısının mevcut formu, üretilen aktif karbonun yüzey alanı ve gözenek boyutu üzerindeki etkisini incelemek amacıyla NaOH ile demineralizasyon yapılmış ve prosesin genel akışı takip edilerek aktif karbon üretilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 8’de verilmiştir.

**Tablo 8.** BÇÇ'ye demineralizasyon ön işleminin BET yüzey alanına ve ürün verimine etkisi (Karbonizasyon süresi: 180 dk)

BÇÇ boyutları	Karbonizasyon Sıcaklığı	BET Yüzey Alanı	Verim	İmpregnasyon Oranı
( $\mu\text{m}$ )	( $^{\circ}\text{C}$ )	( $\text{m}^2/\text{g}$ )	(%)	(%)
Saf BÇÇ	-	46	25,26	-
75 < Dp < 150	400	2332	34,17	39,91
75 < Dp < 150 <sub>dem.</sub> *	400	2559	53,10	59,36

\*. : Demineralizasyon

Yapılan çalışmalar sonucunda çay çalısı bitkisinin hücrelerinin NaOH ile plazmolize uğradığı ve mevcut hücre zarı yapısı bozulmadan hücre zarı üzerinde yeni çeperlerin oluştuğu gözlemlenmiştir (Şekil 24). Böylece hücre zarı üzerinde oluşan yeni çeperlerin gözenekliliği arttırmasıyla, mevcut yüzey alanı değerinin ve ürün veriminin arttığı kanısına varılmıştır (Tablo 8).



**Şekil 24.** a) Saf çay çalısı örneği b) Demineralizasyon ön işlemi yapılan çay çalısı örneğinin ışık mikroskobu görüntüleri

#### **3.5.4. Karbonizasyon Sıcaklığının BET Yüzey Alanı, Ürün Verimi ve Gözenek Gelişimine Etkisi**

75 <math>D\_p < 150 \mu m</math> parçacık boyutuna sahip bitkisel atık çay çalısından üretilen aktif karbon prosesinde karbonizasyon sıcaklığının yüzey alanı, ürün verimi ve gözenek gelişimine etkisi diğer parametreler sabit tutularak incelenmiştir (Tablo 9 ve Tablo 10). Yapılan deneyler ve koşulları Tablo 2’de ve deney sonuçları da Ek-2-16’da sunulmuştur. Denklem 7 kullanılarak ürün verimi hesaplanmıştır. Uygun karbonizasyon sıcaklığını belirlemek için incelenen tüm parametreler değerlendirildiğinde sabit tutulan impregnasyon oranının 4/1 ( $H_3PO_4/BÇÇ$ ), (g/g) ve karbonizasyon süresinin 180 dk olduğu proseste yüzey alanı açısından en uygun sıcaklığın  $400^\circ C$ ’de olduğu görülmüştür.

Tarımsal atık malzemelerin  $H_3PO_4$  aktivasyonu ile üretilen aktif karbonların optimum özelliklerini elde etmek için en uygun sıcaklığın yaklaşık  $450^\circ C$ ’de ulaşıldığı sonucu birçok araştırmacı tarafından tespit edilmiştir (Akbayrak vd., 2019; Zhang vd., 2019; Dawei vd., 2018; Yagmur vd., 2018; Elmouwahidi vd., 2017; Zou vd., 2017; Gonzalez-Dominguez vd., 2011; Girgis vd., 2002).



Tablo 9 incelendiğinde karbonizasyon sıcaklığı ile BET yüzey alanları arasında uygun bir korelasyon gözlenmemiştir. Çalışmada en yüksek yüzey alanı değerine 400°C sıcaklıkta ulaşılmıştır. Bu sıcaklıkta uçucu bileşenlerin uzaklaşması tamamlandığında mikrogözenekli yapılar ortaya çıkmaktadır. Mikrogözenekliliğin daha kararlı olması, yüzey alanında önemli artışa neden olmaktadır. Sıcaklık artırıldığında mikrogözeneklilik kırılmaya uğrar ve daha düzensiz gözenek yapısı ortaya çıkar. 400°C'den sonraki yüzey alanlarına dikkat edilirse yüzey alanlarında da gözenek yapısıyla beraber düzensiz değişimler gözlenmektedir (Tablo 10). Bu durum, biyokütle olarak kullanılan bitkinin özel botanik yapısına bağlı olarak farklılık gösterebilmektedir. Düşük partkül yoğunluğu ve bitkiye özgü yüksek gözenekliliğe sahip birçok lignoselülozik malzemelerin gevşek hücresel yapısı, impregnasyonun daha iyi gerçekleşmesi ve etkileşimini sağlamaktadır. Bu etki düşük sıcaklıkta üretilen karbonların özelliklerinin geliştirilmesinde büyük ölçüde fiziksel ve kimyasal yapısında değişikliklere yol açmaktadır (Girgis vd., 2002).

**Tablo 9.** Karbonizasyon sıcaklığının üretilen aktif karbonların yüzey alanlarına etkisi (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/BÇÇ oranı: 4/1, Karbonizasyon süresi: 180 dk)

Sıcaklık (°C)	300	400	500	600	700	800
BET (m <sup>2</sup> /g)	1971	2559	1734	1902	1780	2130
Verim, (%)	43,331	53,099	49,840	52,986	42,396	25,641

**Tablo 10.** Karbonizasyon sıcaklığının üretilen aktif karbonların BET yüzey alanları ve gözenek gelişimlerine etkisi  
(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/BÇÇ oranı: 4/1, Karbonizasyon süresi: 180 dk)

<b>Karb.* Sıcaklığı</b>	<b>S<sub>BET</sub></b>	<b>S<sub>Mikro</sub></b>	<b>S<sub>Mezo</sub></b>	<b>V<sub>toplam</sub></b>	<b>V<sub>mikro</sub></b>	<b>V<sub>mezo</sub></b>	<b>Mikro gözenek hacmi</b>
(°C)	(m <sup>2</sup> /g)	(m <sup>2</sup> /g)	(m <sup>2</sup> /g)	(cm <sup>3</sup> /g)	(cm <sup>3</sup> /g)	(cm <sup>3</sup> /g)	(%)
BÇÇ	45,932	0	29,197	0,1139	0	0,118	0
BÇÇ-K	152,654	0	119,682	0,273	0	0,241	0
BÇÇ-dem.	1,319	0,153	0,409	0,0042	0	0,004	0
BÇÇ-dem.-K	560,537	389,114	72,546	0,339	0,169	0,113	49,808
300	1971,333	1537,37	95,564	0,989	0,66	0,127	66,67
400	2559,168	1308,984	248,069	1,453	0,570	0,284	39,229
500	1734,573	521,107	435,715	1,472	0,226	0,773	15,353
600	1902,712	952,329	292,902	1,295	0,414	0,483	31,969
700	1780,193	720,357	335,772	1,291	0,321	0,531	24,864
800	2130,837	773,360	376,935	1,491	0,337	0,563	22,602

\* : Karbonizasyon

BÇÇ :Bitkisel atık çay çalısı

BÇÇ-K : Bitkisel atık çay çalısının karbonize hali

BÇÇ-dem. : Demineralize bitkisel atık çay çalısı

BÇÇ-dem.-K : Demineralize bitkisel atık çay çalısının karbonize hali

### 3.5.5. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Miktarının BET Yüzey Alanı, Ürün Verimi ve Gözenek Gelişimine Etkisi

Bitkisel atık çay çalısının kullanıldığı aktif karbon üretiminde kimyasal aktivasyon işleminin BET yüzey alanlarına ve gözenek morfolojisine etkisini belirlemek amacıyla kimyasal aktivasyon ve yalnız karbonizasyon işleminin uygulandığı örneklerin BET yüzey alanı ve ürün verimi değerleri Tablo 12’de verilmiştir.

Tablo 11'e bakıldığında yalnız karbonize olan BÇÇ-K ve kimyasal aktivasyonun çay çalısına oranının 4:1 ve 400 °C sıcaklıkta karbonizasyon işleminin gerçekleştirilerek üretilen aktif karbonların BET yüzey alanı ve ürün verimi değerleri Tablo 12'de, Tablo 13'te ise farklı kimyasal aktivasyon oranlarında üretilen aktif karbonların gözenekliliklerine ait veriler görülmektedir.

**Tablo 11.** Kimyasal aktivasyonun BET yüzey alanı ve ürün verimine etkisi

Üretim Yöntemi	Karbonizasyon	BET Yüzey Alanı	Verim
	Sıcaklığı		
	°C	m <sup>2</sup> /g	%
Yalnız Karbonizasyon	400	152,654	21,057
Kimyasal Aktivasyon (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	400	2559	53,10

Tablo 11 incelendiğinde, yalnız karbonizasyonla üretilen aktif karbonların toplam gözenek hacminin kimyasal aktivasyonla üretilen aktif karbonlarınkine göre önemli ölçüde düşük olduğu ve sadece mezogözenekli yapıda olduğu görülmektedir. Kimyasal aktivasyonla üretilen aktif karbonların ise oldukça yüksek, toplam gözenek hacmine sahip olduğu, büyük oranda mikrogözenek forma sahip olmasının yanısıra mezogözenek formuna da sahip olduğu anlaşılmaktadır. Halihazırda aktif karbon üretiminde kimyasal aktivasyon yöntemi tercih edilmiştir.

Kimyasal aktivasyon işlemi ile impregnasyon sonrası dehidrolize olan partiküllerin içine giren asit miktarının etkilerini açıklamak için Denklem 8 eşitliğinden impregnasyon oranı hesaplanmıştır. Bu oranın literatürde aktivasyon ajanı olarak kullanılan H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>'ün miktarının artmasıyla iki farklı yola sebep olduğu belirtilmiştir. Birincisi, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> miktarının artmasıyla, asidin başlangıç maddesinin fiziksel-kimyasal yapısı üzerinde etkiye neden olmasıdır. İkincisi ise, asidin lignoselülozik yapıli maddelerin arasında ve iç kısmında hacimsel bir yer kaplayarak yapının parçalanmasını

ve büzülmesini önleyerek gözenekliliğin artmasına neden olmasdır (Girgis and El-Hendawy, 2002; Molina-Sabio vd., 1995).

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/BÇÇ impregnasyon oranına bağılı olarak değişiklik gösteren BET yüzey alanı değerleri Tablo 12’te verilmiştir. Tablo incelendiğinde H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ilavesi ile BET yüzey alanında artış meydana gelmiştir. Fakat fazla miktarda kullanılan H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, partikülün yüzeyini kaplayarak numunenin yüzeyine sıcak atmosferin temas etmesini önleyerek aktivasyon işlemini engelleyebilir. Düşük sıcaklıklarda impregnasyon oranlarının gözenek gelişiminde zayıf etkiye sahip olduğu Girgis ve El-Hendawy (2002) tarafından ifade edilmiştir.

**Tablo 12.** H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> miktarının üretilen aktif karbonların yüzey alanlarına etkisi (Karbonizasyon sıcaklığı: 400 °C, Karbonizasyon süresi: 180 dk)

H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /BÇÇ oranı	1:1	2:1	3:1	4:1	5:1	6:1
BET (m <sup>2</sup> /g)	1017	1813	1274	2559	1491	953
Verim (%)	63,199	47,887	50,511	53,099	48,388	47,698

Mezogözenekli yapıda bulunan BÇÇ’ye NaOH ile demineralizasyon uygulandıında yapıdan lignin ya da asetil gibi grupların uzaklaşarak mikrogözenek formuna dönüştüğü ortaya çıkarılmıştır. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> kimyasal aktivasyonunda ise H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/BÇÇ oranının artmasıyla fosforik asit, hücresel yapı üzerinde saldırgan etki göstermekte ve hemiselülozu oluşturan selüloz, ksiloglukan ve ksilen gibi grupları hücre çeperinden uzaklaştırarak mikrogözenekli yapıyı mezogözenek formuna dönüştürtmektedir. Bu durum Tablo 13’deki verilerden anlaşılmaktadır.

Selülozun biraraya gelerek oluşturduğu mikrofibrillerin arasında 5-35 nm arasında değişen boşluklar mevcuttur ve su, hemiselüloz, lignin gibi maddelerle dolu olan bu boşluklar geniş mikro ve mezogözenek boyutuna yakın değerdedir. Isıl işlem sonrasında ise fosforik asit, mikrofibriller arasındaki boşluklarda yer alan hidrojen bağlarını kırarak fosfat köprülerini oluşturur. Böylece yapı genişler ve çapraz bağların oluşumuyla asimetric boyutlarda yeni hücrelerin meydana gelmesine sebep olur (Jagtöyen and Derbyshire, 1998; Kljanienko vd., 2008; Coşkunçelebi vd., 2015).

**Tablo 13.** H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> miktarının üretilen aktif karbonların BET yüzey alanları ve gözenek gelişimlerine etkisi  
(Karbonizasyon sıcaklığı: 400 °C, Karbonizasyon süresi: 180 dk)

H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> / BÇÇ oranı	S <sub>BET</sub>	S <sub>Mikro</sub>	S <sub>Mezo</sub>	V <sub>toplam</sub>	V <sub>mikro</sub>	V <sub>mezo</sub>	Mikro gözenek hacmi
(g/g)	(m <sup>2</sup> /g)	(m <sup>2</sup> /g)	(m <sup>2</sup> /g)	(cm <sup>3</sup> /g)	(cm <sup>3</sup> /g)	(cm <sup>3</sup> /g)	(%)
BÇÇ	45,932	0	29,197	0,1139	0	0,118	0
BÇÇ-K	152,654	0	119,682	0,273	0	0,241	0
BÇÇ-dem.	1,319	0,153	0,409	0,0042	0	0,004	0
BÇÇ-dem.-K	560,537	389,114	72,546	0,339	0,169	0,113	49,808
1:1	1017,117	879,206	34,302	0,868	0,401	0,408	46,156
2:1	1813,944	902,522	276,173	1,143	0,430	0,339	37,621
3:1	1274,009	582,775	229,069	1,248	0,278	0,698	22,276
4:1	2559,00	1308,984	248,069	1,453	0,570	0,284	39,229
5:1	1491,229	516,108	296,923	1,127	0,247	0,467	21,917
6:1	953,207	435,726	175,632	0,708	0,209	0,299	29,511

### 3.5.6. Karbonizasyon Süresinin BET Yüzey Alanı, Ürün Verimi ve Gözenek Gelişimine Etkisi

Aktif karbon üretim prosesini oluşturan en önemli aşamalardan biri karbonizasyon işlemidir. Yapılan deneyler sonucunda, bitkisel atık çay çalısından üretilen aktif karbon prosesinde, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>'ün düşük sıcaklıklarda ve kısa süreli karbonizasyon işleminde etkili bir kimyasal aktivasyon aracı olması ve ekonomik yönden tercih edilebilir olması nedeniyle aktivasyon aracı olarak seçilmiştir.

Literatürde, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ile aktive edilerek biyokütlelerden üretilen aktif karbon prosesinde farklı sürelerde karbonizasyon gerçekleştirilmiştir (Akbaş vd., 2019;

Zhang vd., 2019; Zou vd., 2017; Özmak, 2010). Bu tez çalışmasında ise, 60, 120, 180 ve 240 dk olmak üzere dört farklı karbonizasyon sürelerinde çalışılarak ürünlerin yüzey alanı, verim ve gözenek değerleri belirlenmiştir. Bu parametrelere ait değerler Tablo 14 ve Tablo 15'te belirtilmiştir.

**Tablo 14.** Karbonizasyon süresinin üretilen aktif karbonların yüzey alanlarına etkisi (Karbonizasyon sıcaklığı: 400 °C, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/BÇÇ oranı: 4/1)

Karbonizasyon süresi (dk)	60	120	180	240
BET (m <sup>2</sup> /g)	1494	1268	2559	1649
Verim (%)	51,509	52,964	53,099	50,404

Tablo 15'e bakıldığında, karbonizasyon süresinin artmasıyla BET yüzey alanı değerlerinde değişken bir seyir gözlenmektedir. Bu değişim Tablo 15'te yer alan gözenek hacimlerine bakıldığında açıkça görülmektedir. Optimum BET yüzey alanı, karbonizasyon süresinin 180 dk olduğu sürede elde edilmiştir. Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyutları karşılaştırıldığında karbonizasyon süresinin gözenek yapısı üzerinde etkisinin fazla olmaması ile birlikte mikrogözenekli yapıdan mezogözenekli yapıya dönüşüm olduğu tabloda görülmektedir. Karbonizasyon süresi 120 dakikadan 180 dakikaya çıkarıldığında adsorplanan gaz hacmi ve toplam gözenek hacminde artış meydana gelmiştir. Ancak karbonizasyon süresinin 240 dk olduğu süreçte adsorplanan gaz hacmi ve toplam gözenek hacminde azalma olmuştur. Uzun süreli karbonizasyon süresinde gazlaşmanın etkisiyle gözeneklerin bozulması ve birleşmesi sonucunda BET yüzey alanının azalmasına sebep olmaktadır. Bu nedenle aktif karbon üretiminde optimum değerlerin elde edildiği karbonizasyon sıcaklığının 400 °C, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/BÇÇ impregnasyon oranının 4/1 ve karbonizasyon süresinin 180 dk olduğu parametreler tercih edilmiştir.

**Tablo 15.** Karbonizasyon süresinin üretilen aktif karbonların BET yüzey alanları ve gözenek gelişimlerine etkisi  
(Karbonizasyon sıcaklığı: 400 °C, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/BÇÇ oranı: 4/1)

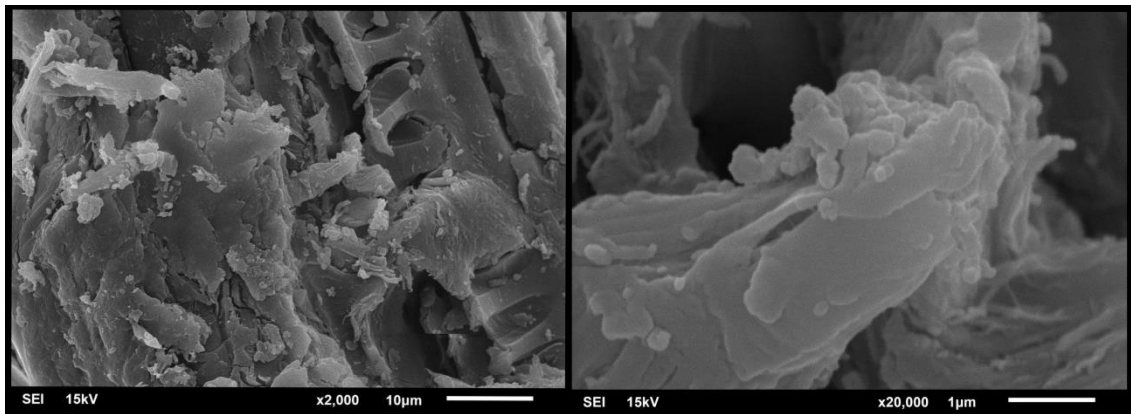
Karb.* Süresi	S <sub>BET</sub>	S <sub>Mikro</sub>	S <sub>Mezo</sub>	V <sub>toplam</sub>	V <sub>mikro</sub>	V <sub>mezo</sub>	Mikro gözenek hacmi
(dk)	(m <sup>2</sup> /g)	(m <sup>2</sup> /g)	(m <sup>2</sup> /g)	(cm <sup>3</sup> /g)	(cm <sup>3</sup> /g)	(cm <sup>3</sup> /g)	(%)
60	1494	940,367	134,434	0,832	0,408	0,172	49,068
120	1268	680,836	192,927	0,829	0,326	0,273	39,319
180	2559	1308,984	248,069	1,453	0,570	0,284	39,229
240	1649	407,479	227,777	0,745	0,206	0,271	27,636

\* : Karbonizasyon

Yapılan çalışmada farklı karbonizasyon sıcaklığı, impregnasyon oranları ve karbonizasyon sürelerinde sentezlenen optimum BET yüzey alanı değerine sahip aktif karbonların 77 K'de N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri Ek-17-20'de verilmiştir.

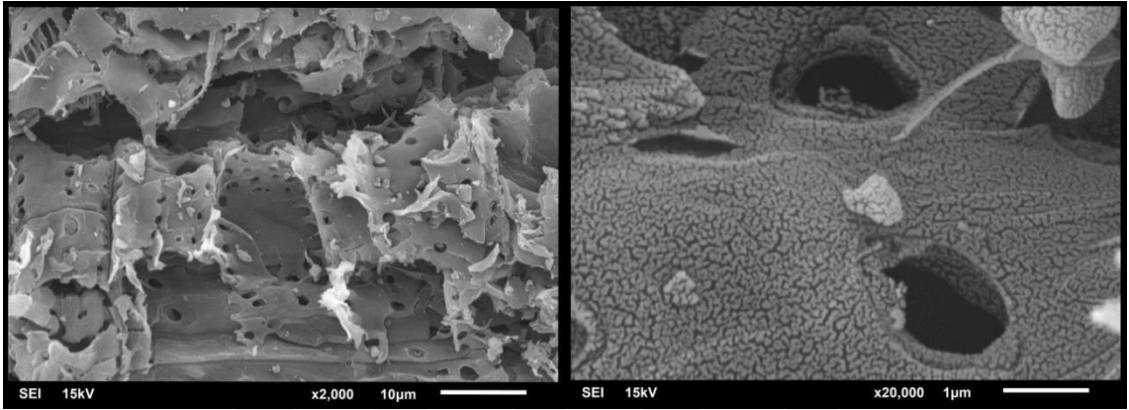
### 3.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi Sonuçlarının BET Yüzey Alanı ve Gözenek Gelişimine Etkisi

Bitkisel atık çay çalısı (BÇÇ), demineralizasyon ön işlemi uygulanarak karbonize edilen bitkisel atık çay çalısı (BÇÇ-dem-K) ve fosforik asit ile aktifleştirilerek üretilen aktif karbonun (BÇÇ-AC) morfolojisinde meydana gelen değişimleri incelemek için Taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır (Şekil 25-27).



**Şekil 25.** Bitkisel atık çalısının SEM görüntüleri (2000 x, 20000 x)

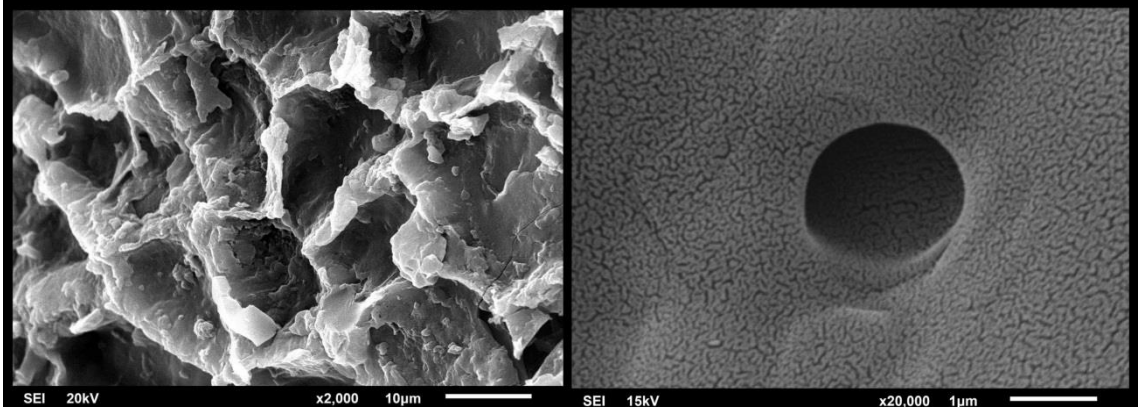
Şekil 25'te bitkisel atık çay çalısının SEM görüntüleri yer almaktadır. Fiziksel ve kimyasal aktivasyon işlemleri uygulanmadan önce yapıda gözenekliliğin olmadığı, yer yer keskin ve köşeli tanecik yapılarının bulunduğu, yüzey özelliklerinin pürüzlü ve heterojen yapıda olduğu gözlemlenmektedir. Bitkisel atık çay çalısının bu görüntüsü karbonizasyon ve aktivasyon proseslerinde numunenin yapısında meydana gelen değişiklikleri görmekte fayda sağlamaktadır.



**Şekil 26.** Demineralizasyon ön işlemi sonrası karbonize edilen bitkisel atık çay çalısının (BÇÇ-dem-K) SEM görüntüleri (2000 x, 20000 x)

Karbonizasyon aşamasında kimyasal reaksiyon gerçekleştiği için oluşan ürün bir ara madde olarak kullanılır ve elde edilen bu ürünün yüzey morfolojisinde yapısal değişikliklerin olduğu gözlenmektedir. 400 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen karbonizasyon esnasında lignoselülozik yapıdaki çay çalısından katrana benzer maddelerin uzaklaşmasıyla birlikte oluşan ürünün yüzeyinde bitkisel atık çay çalısına kıyasla gözenekliliğin meydana geldiği açıkça görülmektedir (Şekil 28). Yer yer makro gözenekliliğin de olduğu bu üründe ağırlıklı olarak mikro ve mezogözeneklilik gözlenmektedir (Şekil 26). SEM görüntülerindeki bu gözeneklilik yapısı BET yüzey analiz cihazı verileri ile de örtüşmektedir.





Şekil 27.  $H_3PO_4$  ile aktifleştirilerek üretilen aktif karbonun SEM görüntüleri (2000 x, 20000 x)

$H_3PO_4$  ile aktifleştirilen bitkisel atık çay çalısından üretilen aktif karbonun (BÇÇ-AC) SEM görüntüleri Şekil 27’de verilmiştir. Diğer aktif karbonlar arasından optimum şartları sağlayarak BET yüzey alanı değerine sahip bu ürünün ( $2559 \text{ m}^2/\text{g}$ ) SEM analizinde yüksek gözeneklilik gözlemlenmiştir.. Şekil 27’den görüldüğü gibi BÇÇ ve BÇÇ-dem.-K ile kıyaslandığında BÇÇ-AC’nin heterojen yapıdan sıyrılıp daha düzenli ve homojen bir yapıya geçtiği, aynı zamanda gözenekliliğin arttığı ve ağırlıklı olarak mikro ve mezogözenekliliğin varlığı gözlemlenmektedir. Artan mikrogözenek dağılımı beklenildiği şekilde yüzey alanını artırmıştır.

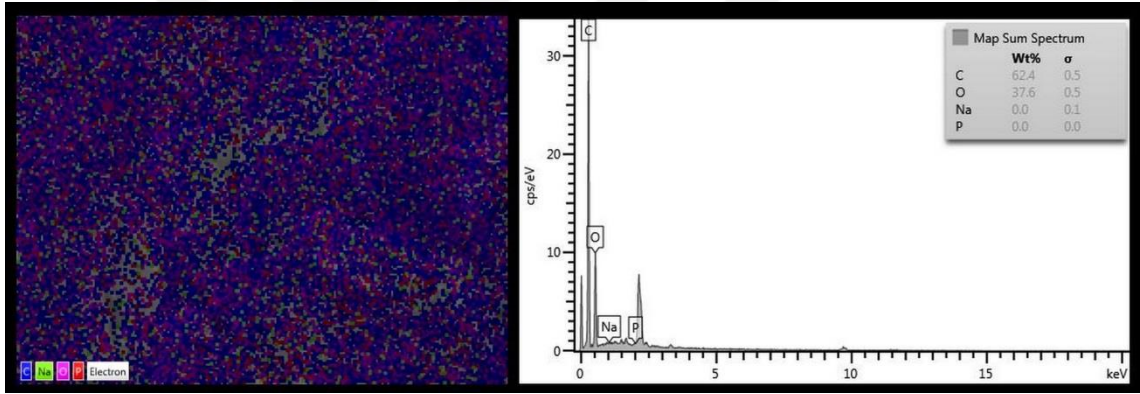
Fosforik asit, BÇÇ ile etkileştiğinde BÇÇ’nin yüzeyini homojen bir şekilde kaplayarak dehidratasyon tepkimeleri meydana getirir ve böylece, hücre duvarının yapısında bulunan lignin ve hemiselüloz moleküllerinin bozunma reaksiyonunda görev yapar. Bu işlemler sonunda kimyasal olarak bozunmadan kalan selüloz molekülleri karbonizasyon ve aktivasyon aşamasında termal bozunma ile yapıdan ayrılarak gözenekler meydana getirir. Tablo 15’te yer alan BET yüzey alanları ve gözeneklilik değerleri bu sonuçlarla uyumludur.

### 3.7. EDS Analizi Sonuçlarının BET Yüzey Alanı ve Gözenek Gelişimine Etkisi

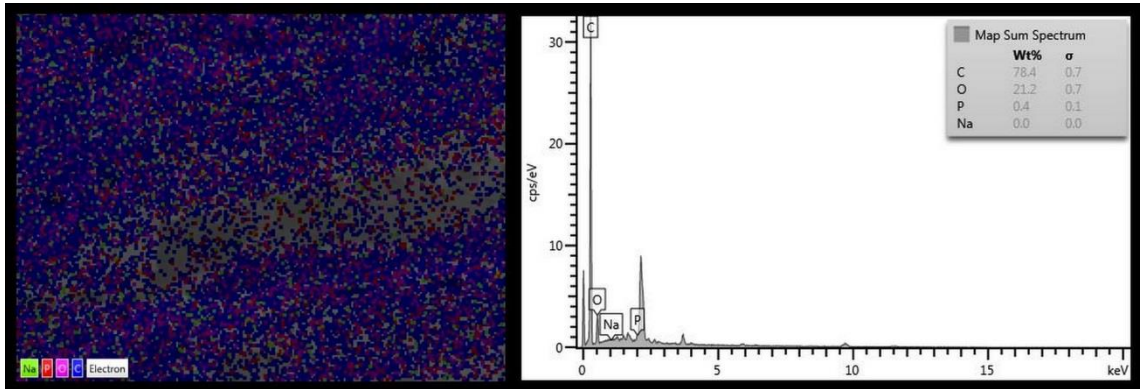
Yapılan çalışmada bitkisel atık çay çalısı (BÇÇ), demineralizasyon ön işlemi uygulanarak  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta 180 dk karbonize edilen çay çalısı (BÇÇ-dem.-K) ve yine  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta  $H_3PO_4$  ile 4/1 ( $H_3PO_4$ /BÇÇ) oranında aktifleştirilen çay çalısının 180 dk karbonize edilerek elde edilen çay çalısının (BÇÇ-AC) element analizi taramalı

elektron mikroskobu üzerinde bulunan enerji dağılımlı X-ışınları Spektrometresinde (EDS) görüntülenmiştir. Bu örneklerin yapılarındaki element bileşenlerinin dağılım ve değerleri Şekil 28-30’da verilmiştir.

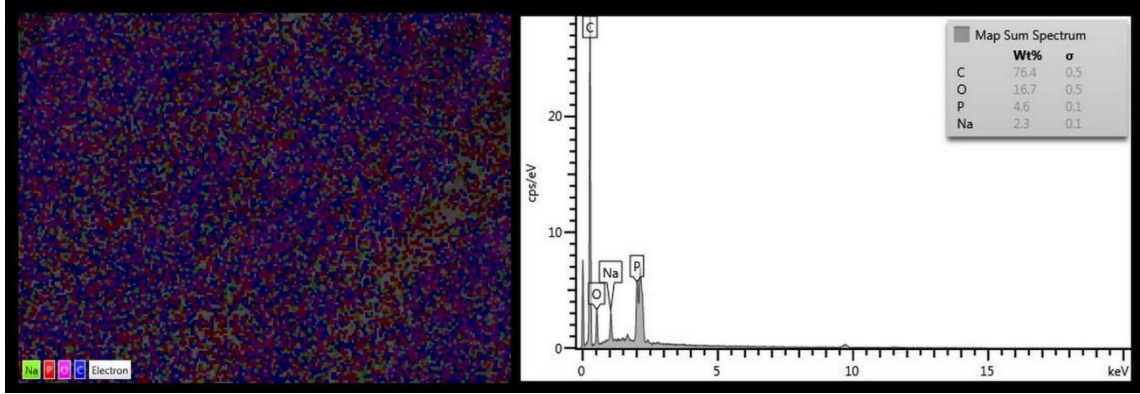
Şekil 28-30 incelendiğinde bitkisel atık çay çalısından çıkılarak uygulanan deminralizasyon ön işlemi sonrasında karbonize edilmesiyle karbon iskeletinin ortaya çıkmasına ve uçucu bileşenlerin yapıdan uzaklaşmasına bağlı olarak karbon miktarlarında büyük ölçüde artış ve oksijen miktarında azalmalar olmuştur. Yukarıda belirtilen demineralizasyon, aktivasyon ve karbonizasyon işlemlerinin birlikte uygulandığı BÇÇ-AC’de aktivasyon aracı olarak kullanılan NaOH ve H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>’ten kaynaklı olarak karbon ve oksijen miktarlarında düşük düzeyde azalmalar ve aynı zamanda az miktarda yapıda fosfor ve sodyum elementlerinin varlığı tespit edilmiştir.



Şekil 28. BÇÇ'nin element bileşenlerinin dağılımı ve değerleri



Şekil 29. BÇÇ-demn.-K'nın element bileşenlerinin dağılımı ve değerleri



Şekil 30. BÇÇ-AC'nin element bileşenlerinin dağılımı ve değerleri

### 3.8. Bitkisel Atık Çay Çalısının Yüzeysel Fonksiyonel Grup (Boehm Titrasyonu) Tayini Sonuçları

Aktif karbon malzemelerinin yüzeysel fonksiyonel grupları ilk olarak Boehm tarafından karakterize edilmiştir (Boehm and Voll, 1970). Bu yöntemin asıl amacı aktif karbonun ve başlangıç maddesinin fonksiyonel gruplarındaki artma ve azalma değişim değerlerini, bazı grupların numunenin yüzeyinde bulunup bulunmadığını göstermektir. Aynı zamanda aktivasyon ajanlarının türüne bağlı olarak oluşabilecek farklı fonksiyonel grupları tespit etmek için de kullanılmaktadır.

BÇÇ'den üretilen aktif karbon numunesinin kimyasal karakteri Boehm titrasyonu ile belirlenmiş ve FTIR analiz yöntemleri ile de sonuçlar desteklenmiştir. Bitkisel atık çay çalısından üretilen aktif karbon numunesi (BÇÇ-AC) ve saf çay çalısının (BÇÇ) Boehm titrasyon sonuçları Tablo 16'da mmol/g olarak gösterilmiştir.

**Tablo 16.** BÇÇ ve BÇÇ-AC'nin yüzeysel fonksiyonel grup değerleri (mmol/g)

Numune	Bazik	Toplam Asidik	Karboksilik	Lakton	Fenolik
BÇÇ	0,3738	1,0416	0,6349	-	0,5416
BÇÇ-AC	4,00	10,00	5,0	1,7	3,3

Tablo 16 incelendiğinde BÇÇ ve BÇÇ-AC'nin yapılarında bulunan asidik grupların bazik gruplardan miktarca fazla olduğu görülmektedir. Orijinal hammaddenin yapısındaki laktonik grubun diğer gruplara dönüştüğü ve aktif karbondaki ise lakton

grubunun aktivasyon sonrası artış gösterdiği sonucuna ulaşılmaktadır. Bu durum, aktif karbon numunesi hazırlanırken BÇÇ'nin demineralizasyon ön işleminde kullanılan NaOH ve aktivasyon işlemleri esnasında kullanılan H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ile aktifleşmesi sonucunda farklılaşmalar ortaya çıkarmıştır. Aktivasyon ajanlarına ve düşük sıcaklıkta gerçekleştirilen aktivasyon ve karbonizasyon sıcaklığına bağlı olarak yaklaşık 10 kat kadar nicel miktarda artışa neden olan bu sonuçlar dikkate alındığında, çay çalısının daha asidik bir adsorban olduğu anlaşılmaktadır.

Sodyum hidroksit ve fosforik asit ilavesiyle asidik ve bazik yüzey fonksiyonel gruplarının oluşumu önemli derecede artmakta olup özellikle başlangıç maddesinde bulunmayan lakton grubunun oluşmasında etkili olmuştur. Bu durum aktif karbonun yüzeyinde bulunan karbon ile oksijen arasında C=O'ya ait polar fonksiyonel grubun oluştuğunu, ayrıca aktif karbonun yüzey enerjisinin arttığını göstermektedir (Cvelbar vd., 2006). Düşük aktivasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonlarda asidik yüzey oksitlerin miktarı oldukça fazladır ve böylece sulu çözülden metal iyonların adsorplanmasında ilgili adsorbanın kapasitesini artırıcı yönde katkı sağlar (Mattson and Mark, 1971; Corapcioglu and Huang, 1987).

BÇÇ ve BÇÇ-AC numunelerine uygulanan Boehm titrasyonunu destekleyici nitelikte yapılan her iki örneğe ait bazik, karboksilik, lakton ve fenol gruplarının FT-IR spektrumları sırasıyla Ek 21-22'de yer almaktadır.

### **3.9. Metilen Mavisi ve İyot Sayısı Tayini Sonuçları**

Metilen mavisi sayısı ve iyot sayısı aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi, gözenekliliği ve aynı zamanda yüzey alanı hakkında bilgi vermektedir (Raposo vd., 2009; Lussier vd., 1994). Tablo 17'de adsorban olarak kullanılan bitkisel atık çay çalısı ve aktif karbonun MMs ve iyot sayıları hesaplanmıştır. Bu çalışmadaki üretilen aktif karbonlarda yüksek miktarda mikrogözenek yapılı olmasının yanı sıra bir kısmında mezogözeneklilik de görülmektedir. Metilen mavisi sayısı aktif karbonun mezogözenekliliği, iyot sayısı ise mikrogözenekliliği hakkında bilgi vermektedir. Dolayısıyla kapasiteleri oranında iyot ve metilen mavisi moleküllerini adsorplamaktadırlar (Sun and Jiang, 2010).

**Tablo 17.** Üç adsorban için MMs ve İyot sayısı ve  $S_{BET}$  değerleri

<b>Adsorban</b>	<b>MMs (mg/g)</b>	<b>İyot Sayısı (mg/g)</b>	<b><math>S_{BET}</math> (m<sup>2</sup>/g)</b>
BÇÇ	295,88	1045,21	36,849
BÇÇ-AC	442,82	1831,74	2559,00

#### 4. TARTIŞMA ve SONUÇLAR

Bu çalışmanın sonuçları, aktif karbon üretiminde hammadde olarak bitkisel atık çay çalısının kullanılabilceğini göstermektedir. Gözenek yapılarının nitel ve nicel yorumlanması için özellikle BET yüzey alanlarının ve gözenek boyut dağılımlarının kantitatif analizi, N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon verileri, FTIR ve SEM gibi analiz yöntemleri kullanılmıştır. Kimyasal aktivasyon yöntemi ile 1200 m<sup>2</sup>/g'ı aşan BET yüzey alanları elde edilmiştir.

Kimyasal ajan olarak kullanılan fosforik asitin hammadde ile aktifleştirilmesinde iki farklı yöntem uygulanmıştır. Her iki impregnasyon yöntemini takiben klasik yöntemle üretilen aktif karbonların, sıcaklığın artmasıyla fosforik asitin lignoselülozik yapıli hammadde ile etkileşiminin olumlu yönde gelişim gösterdiği; gözenek boyutlarının arttığı, BET yüzey alanı ve ürün veriminin oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bunlara ilaveten fosforik asit aktivasyonu ile bitkisel atık çay çalısından elde edilen aktif karbon üretiminde demineralizasyon işlemi uygulanarak alternatif bir aktivasyon yöntemi geliştirilmiştir. Demineralizasyon etkilerini belirlemek için fosforik asit aktivasyon işlemi uygulanmadan önce, çay çalısı ışıklı mikroskop üzerinde incelenerek hücre duvarında yeni hücre çeperleri oluşturduğu ve böylece gözenekliliğin arttırıldığı saptanmıştır. Demineralizasyon işleminin kısa sürede gerçekleştirilmesi, fosforik asit ile kimyasal aktivasyon süresini azaltarak büyük ölçüde zaman ve enerji tasarrufu sağlamıştır.

Klasik yöntemle üretilen aktif karbon üretiminde bitkisel atık çay çalısının fosforik asit ile etkileşimi için 25 °C'de 24 saat ve 85 °C'de 5 saat aktivasyon süreleri incelenmiştir. Bu parametrelerin üretilen aktif karbonların yapısal ve morfolojik özelliklerine etkileri belirlenmiştir.

Klasik yöntemle elde edilen aktif karbon üretim prosesine alternatif olarak uygulanan demineralizasyon ön işleminde fosforik asit aktivasyonu öncesinde çay çalısına sodyum hidroksitin aktive edilmesiyle aktif karbonların mevcut değerlerini daha da arttırmak hedeflenmiş ve bu hedefler başarıyla gerçekleştirilmiştir. Başlangıçta hiçbir işlem görmemiş mezogönekli forma sahip olan çay çalısı, demineralizasyon ön

işlemini takiben aktif karbon üretimi gerçekleştirildiğinde büyük ölçüde mikrogözenekli forma sahip olmasının yanısıra mezogözenekli forma da sahip olduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda bu yöntemle karbon içeriği, BET yüzey alanı ve veriminin yüksek olduğu aktif karbonlar elde edilmiştir.

Önerilen bu yeni yöntemle aktif karbon üretiminde etkili proses parametrelerini belirlemek için karbonizasyon sıcaklığı, fosforik asit aktivasyon yöntemi, fosforik asit miktarı, demineralizasyon ön işlemi, karbonizasyon süresi gibi çalışma koşulları incelenmiştir. Yapılan her deneyin sonucu; ürün verimi, BET yüzey alanı ve gözenek dağılımı yönünden değerlendirilmiştir. Optimum sonuçların elde edildiği en uygun çalışma koşulları;  $H_3PO_4$ /bitkisel atık çay çalısı: 4/1, fosforik asit aktivasyon yöntemi; 85 °C'de 5 saat, demineralizasyon işlemi; 0,1 M NaOH, karbonizasyon sıcaklığı 400 °C, karbonizasyon süresi 180 dk, ısıtma hızı 10 °C/dk,  $N_2$  gazı akış debisi 100 cc/dk olarak belirlenmiştir. Bu çalışma koşulları doğrultusunda üretilen aktif karbon örneğinin en yüksek yüzey alanı 2559 m<sup>2</sup>/g olarak elde edilmiştir.

Bitkisel atık çay çalısından üretilen aktif karbonda ilk kez kimyasal aktivasyon aracı olarak fosforik asit kullanılmıştır. Çay çalısının fosforik asit ile aktivasyonu sonucu yatay tüp fırınında azot atmosferinde düşük sıcaklık ve sürelerde karbonizasyon gerçekleştiği için ekonomik yönden tercih edilmesi de mümkündür.

FT-IR spektrum sonuçlarına göre, aktif karbonun yüzeyinde adsorpsiyon için önemli olan karboksilik ve fenol grupları tespit edilmiştir. Boehm titrasyonu sonucunda ise bu grupların miktarı belirlenmiş ve toplam asidik grup miktarının hammaddeye göre aktif karbonda daha fazla olduğu belirlenmiştir.

Termal analiz sonuçlarına göre fosforik asit ile aktivasyonu sonucu bitkisel atık çay çalısından üretilen aktif karbonun %65 verimle elde edilebileceği ve karbonizasyon sonucu üretilen aktif karbonun verimi ile uyumlu olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Buradan yola çıkarak, düşük karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonlar daha yüksek verimle elde edilmektedir.

Yapılan bu çalışmalar sonucunda son ürün olarak elde edilen aktif karbonun özelliklerinin, aktif karbon üretim yönteminden ve proses koşullarından güçlü bir ölçüde olumlu etkilendiği sonucuna ulaşılmıştır. Birçok farklı alanda kullanılma potansiyeli olan aktif karbonun, uygulama alanlarına göre değişiklik gösterecek şekilde üretilmesi ve iyileştirmesi sağlanarak kullanılacak ortama daha elverişli hale getirilmesi mümkündür. Ayrıca, ulaşılan üstün yapısal özelliklerine ilaveten yüksek adsorplama kapasitesi gibi avantajlara da sahip olan aktif karbonlar, ağır metal giderimi, zehirli kimyasallar ve boyar maddelerin giderimi, filtrasyon işlemleri gibi birçok sektörde endüstriyel boyutta tasarımlar yapılarak kullanılabilir. Bu tezde fosforik asit kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemi ile çay çalısı budama atıklarından aktif karbon üretilmiştir. Birçok çalışmada çay atığından potasyum karbonat, potasyum hidroksit, sülfürik asit, potasyum asetat, sodyum hidroksit, nitrik asit, çinko klorür gibi diğer kimyasal reaktifler kullanılarak aktif karbon üretilmiştir. Ancak, bu çalışmamızın belirtilen çalışmalar arasında yüksek yüzey alanı ve elde edilen aktif karbonun üstün özellikleri açısından önemli bir yere sahip olduğu söylenebilir.



## 5. ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, Türkiye'nin Doğu Karadeniz Bölgesinde bulunan Rize ilinde yetişen çayın biyoatık kısmı kullanılarak yapılmıştır. Kimyasal aktivasyon ile aktif karbon üretmek için çeşitli çalışma koşullarına sahip iki farklı işlem uygulandı ve daha sonra elde edilen ürünler detaylı olarak karakterizasyona tabi tutuldu.

Birçok çevre dostu biyoatık malzemelerden aktif karbon üretmek mümkün olduğu için bu bir bakıma geri dönüşüm çalışması, ekonomik yönden oldukça ucuzdur. Bu sebepler doğrultusunda, proses koşullarını optimize etmek için birçok farklı hammaddelerden yola çıkarak ısıtma hızı, karbonizasyon süresi, karbonizasyon sıcaklığı, aktivasyon ajanı ile aktiveleştirilme süresi gibi farklı deneysel parametreler kullanılarak üretilmiş aktif karbonlarla ilgili daha kapsamlı araştırmalar karşılaştırmalar yapılmalıdır.

Karbonizasyon kinetiği ve aktivasyon prosesleri değişkenlik gösterdiği için bu konularda araştırmalar çok önemlidir. Bu amaçla, biyokütlenin yapısından açığa çıkan katranımsı ve gaz molekülleri analiz edilerek aktif karbon üretim prosesinin kinetiğini açıklamak mümkün olabilir.

Literatürde farklı aktivasyon prosesleri; fiziksel ve kimyasal aktivasyonun birlikte kullanıldığı aktivasyon yöntemi, iki aşamada uygulanan kimyasal aktivasyon yöntemi ya da mikrodalga aktivasyon yöntemi ile çay atığından aktif karbon üretimi çalışılmıştır. Bu üretilen aktif karbonlar XRD, FTIR, XPS ve Raman spektroskopik yöntemleri gibi analiz yöntemleri ile karakterize edilmektedir. Sonraki çalışmalarda, aktif karbonların daha detaylı aydınlatılmalarını sağlamak amacıyla, kullanılan yöntemlere ek olarak XRD, Raman ve XPS yöntemleri de kullanılabilir.

Üretilen aktif karbonların yüzey modifikasyonu üzerine yapılan araştırmalar, aktif karbonlar için yeni uygulama alanları keşfetmeyi sağlayacaktır.

Aktif karbon üretim prosesinde uygulanan bazı ön işlemlerin kül miktarını azaltıcı yönde etkilediği bilinmektedir. Karbonizasyon ve aktivasyon öncesi hammaddenin

hidroklorik asit veya sodyum hidroksit ile yıkanması gibi bazı ön işlemlerin uygulanmasıyla aktif karbonun kül miktarı daha da azaltılabilir. Aktif karbonların kalitesini artırmak için kül giderimi optimize edilebilir.

Aktif karbon üretiminin yıkama aşamasında, yapıdaki fazla miktarda bulunan kimyasalları uzaklaştırmak için yıkama ve süzme işlemi yapılır. Prosesin bu kısmı dikkate alındığında, kimyasal aktive edici ajanının geri kazanım verimi de amaçlanmalıdır.

Genel olarak aktif karbon üretim prosesinin maliyet analizi işletme maliyetlerini minimize etmek ve ürün verimini maksimize etmek için yapılmalıdır.

Adsorpsiyon ise adsorban-adsorbat ile ilişkili olduğu için sıvı faz ve gaz fazında gerçekleşen adsorpsiyonların davranışları ve adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi için ileride yapılacak olan çalışmalarla aktif karbon üzerinde farklı adsorbatların etkileri incelenmelidir.

## KAYNAKLAR

- Abdallah, W., 2004.** Production and characterization of activated carbon from sulphonated styrene divinylbenzene copolymer. The Degree of Master of Science Thesis in Chemical Engineering, Middle East Technical University, Ankara, Turkey, 134 s., 12.
- Adamson, A.W., 1967.** Physical Chemistry of Surfaces, 2nd Edition, New York, Interscience.
- Ahmadpour A. and Do, D.D., 1996.** The Preparation of Active Carbons from Coal by Chemical and Physical Activation, Carbon, 34, 4, 471-479.
- Akbayrak, S., Özçifçi, Z. and Tabak, A., 2019.** Noble metal nanoparticles supported on activated carbon: Highly recyclable catalysts in hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia borane. Journal of Colloid and Interface Science, 546, 324-332. DOI: 10.1016/j.jcis.2019.03.070.
- Akgün, A.M., 2005.** Sorption of Cadmium and Lead on Activated Carbons Produced from Resins and Agricultural Wastes, The Degree of Master of Science Thesis in Chemical Engineering, Middle East Technical University, Ankara, Turkey.
- ASTM D4607-94, 1999.** Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon. Annual Book of ASTM Standards, 15 s.
- Auta, M. and Hameed, B.H., 2011.** Preparation of waste tea activated carbon using potassium acetate as an activating agent for adsorption of Acid blue 25 dye. Chemical Engineering Journal, 171, 502-509. DOI: 10.1016/j.cej.2011.04.017.
- Balcı, S., 1992.** Kinetics of Activated Carbon Production from Almond Shell, Hazelnut Shell and Beech Wood and Characterization of Products. Ph.D. Thesis in Chemical Engineering, Middle East Technical University, Ankara, Turkey, 282 p.
- Bandosz, T.J., 2006.** Activated carbon surfaces in environmental remediation. Academic press, ISBN: 978-0-12-370536-5, 231-232.
- Bansal, R.C. and Goyal, M., 2005.** Activated carbon adsorption. CRC Press, ISBN: 9780824753443, 520 p. USA.
- Bansal, R.C., Donnet, J.B. and Stoeckli, F., 1988.** Active Carbon. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 482, 4-22. DOI: 10.1002/jctb.280480214.
- Benaddi, H., Bandosz, T.J., Jagiello, J., Schwarz, J.A., Rouzaud, J.N., Legras, D. and Beguin, F., 2000.** Surface functionality and porosity of activated carbons obtained from chemical activation of wood. Carbon, 38, 669-674.

- Benadjemia, M., Millière, L., Reinert, L. and Benderdouche, N., 2011.** Preparation, characterization and methylene blue adsorption of phosphoric acid activated carbons from globe artichoke leaves. *Fuel Process Technol*, 92, 1203-1212.
- Boehm, H.P., 1966.** Chemical Identification of Surface Groups. *Advances in Catalysis*, 16, 179–274. DOI: 10.1016/S0360-0564(08)60354-5.
- Boehm, H.P. and Voll, M., 1970.** Basische oberflächenoxide auf kohlenstoff-I. Adsorption von säuren. *Carbon*, 8, 227-240. DOI: 10.1016/0008-6223(70)90117-X.
- Boran, S., 2003.** Antrakinin Kullanılarak veya Kullanılmadan Sülfat Yönteminin Etil Alkol veya Etilen Glikolle Modifiye Edilmesinin Hamur ve Kağıt Özellikleri Üzerine Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, Türkiye.
- Bottani, E.J. and Tascon, J.M.D., 2008.** Adsorption by Carbons. Elsevier Ltd. ISBN: 978-0-08-044464-2. 737 p.
- Brunauer, S., 1943.** The adsorption of gases and vapors. Vol. I, Physical adsorption, Princeton University Press, Universal Library, 528 p.
- Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E. and Teller, E., 1940.** On a theory of the van der Waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical Society*, 62, 1723-1732.
- Budinova, T., Ekinçi, E., Yardim, F., Grimm, A., Björnbom, E., Minkova, V. and Goranova, M., 2006.** Characterization and application of activated carbon produced by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and water vapor activation. *Fuel Processing Technology*, 87, 899-905.
- Chen, P.A., Cheng, H.C. and Wang, H.P., 2018.** Activated carbon recycled from bitter-tea and palm Shell wastes for capacitive desalination of salt water. *Journal of Cleaner Production*, 174, 927-932. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.11.034.
- Cheremisinoff, P.N. and Ellerbusch, F., 1978.** Carbon Adsorption Handbook. Ann Arbor Science Publishers, 393, ISBN: 0-250-40236-X, 1054 p, 41-42.
- Choma, J. and Jaroniec, M., 1987.** Characterization of activated carbons by distribution functions of adsorption potential and micropore dimension. *Materials Chemistry and Physics*. 18, 103-117. DOI: 10.1016/0254-0584(87)90115-5.
- Corapcıoglu, M.O. and Huang, C.P., 1987.** The adsorption of heavy metals onto hydrous activated carbon. *Water Research*. 21, 1031-1044. DOI: 10.1016/0043-1354(87)90024-8.
- Coşkunçelebi, K., Makbul, S. ve Beyazoğlu, O., 2015.** Bitki Morfolojisi ve Anatomisi. RA Kitabevi, 1. Baskı, ISBN: 978-605-4361-656, 388 s., 51-59.

- Crittenden, B. and Thomas, W.J., 1998.** Adsorption technology and design. Elsevier Ltd. ISBN: 0-7506-1959-7, 259 p, 38.
- Cvelbar, U., Markoli, B., Poberaj, I., Zalar, A., Kosec, L. and Spaic, S., 2006.** Formation of functional groups on graphite during oxygen plasma treatment. Applied Surface Science, 253, 1861-1865. DOI: 10.1016/j.apsusc.2006.03.028.
- Çuhadar, Ç., 2004.** Production and characterization of activated carbon from hazelnut Shell and hazelnut husk. MSc. Thesis in Chemical Engineering, Middle East Technical University, Ankara, Turkey.
- Dawei, L., Yu, W., Jiaojiao, Z., Jicheng, W., Xiaoyang, L., Yuanyu, T., Zongbo, Z., Yingyun, Q., Ling, W., Junhua, L. and Ling, W., 2018.** Drying before microwave-assisted H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation to produce highly mesoporous activated carbons. Materials Letters, 230, 61-63. DOI: 10.1016/j.matlet.2018.07.070.
- Deng, H., Zhang, G., Xu, X., Tao, G. and Dai, J., 2010.** Optimization of preparation of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted phosphoric acid-chemical activation. Journal of Hazardous Materials, 182, 217-224.
- Do, D.D., 1998.** Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. Imperial Collage Press, ISBN: 1-86094-137-0 (pbk), 889 p.
- Dougall, M.G.J., 1991.** The physical nature and manufacture of activated carbon. Journal of South African Institute Mining and Metallurgy. 91-4, 109–120.
- Duranay, N., Artar, D., Yağmur, Ş. ve Kar, F., 2012.** Biyokütleden üretilen aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin incelenmesi. X. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK-10), Koç Üniversitesi, İstanbul, 3-6 Eylül 2012.
- Elmouwahidi, A., Bailon-Garcia, E., Perez-Cadenas, A.F., Maldonado-Hodar, F.J. and Carrasco-Marin, F., 2017.** Activated carbons from KOH and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-activation of olive residues and its application as supercapacitor electrodes. Electrochimica Acta, 229, 219-228. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.01.152.
- Franklin, R.E., 1951.** Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons. Proceedings of the Royal Society A Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 209, 196-218. DOI: 10.1098/rspa.1951.0197.
- Freundlich, H.Z., 1906.** Over the adsorption in solution. The Journal of Physical Chemistry, 57; 385-471.
- Garcia-Gil, J.C., Ceppi, S.B., Velasco, M.I., Polo, A. and Senesi, N., 2004.** Long term effects of amendment with municipal solid waste compost on the elemental and acidic functional group composition and pH-buffer capacity of soil humic acids. Geoderma, 121, 135-142.
- Garipoğlu, A.V. and Uçar, C., 2015.** Çay atıklarının hayvan beslemede kullanılma imkanları. Doğu Karadeniz II. Organik Tarım Kongresi, Rize, 6-9 Ekim 2015.

- Genç, N., 2005.** Applicability of agricultural by-product as adsorbent in wastewater treatment. *Journal of Engineering and Natural Sciences*, 101-116.
- Girgis, B.S. and El-Hendawy, A.N.A., 2002.** Porosity development in activated carbons obtained from date under chemical activation with phosphoric acid. *Microporous and Mesoporous Materials*, 52, 105-117.
- Gomez, S.V., Cuerda, C.E.M., Fernandez, G.M.C., Alexandre, F.M.F. and Macias G.A., 2005.** Preparation of activated carbons from chestnut wood by phosphoric acid-chemical activation study of microporosity and fractal dimension. *Materials Letters*, 5, 846-853.
- Gonzalez, J.F., Roman, S., Gonzales-Garcia, C.M., Nabais, J.M.V. and Ortiz, A.L., 2009.** Porosity development in activated carbons prepared from walnut shells by carbon dioxide or steam activation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 7474-7481.
- Gonzalez-Dominguez, J.M., Fernandez-Gonzalez, C., Alexandre-Franco, M., Anson-Casaos, A. and Gomez-Serrano, V., 2011.** The influence of the impregnation method on yield of activated carbon produced by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation. *Materials Letters*, 65, 1423-1426. DOI: 10.1016/j.matlet.2011.02.022.
- Gökçe, Y. and Aktaş Z., 2014.** Nitric acid modification of activated carbon produced from waste tea and adsorption of methylene blue and phenol. *Applied Surface Science*, 313, 352-359.
- Gregg, S.J. and Sing, K.S.W., 1982.** Adsorption surface area and porosity. Academic Press, 2. Baskı, ISBN: 0-12-300956-1, 297 s.
- Guo, J. and Lua, A.C., 2002.** Textural and chemical characterizations of adsorbent prepared from palm Shell by potassium hydroxide impregnation at different stages. *Journal of Colloid and Interface Science*. 254, 227-233.
- Gurten-Inal, I.I., Holmes, S., Banford, S. and Aktas, Z., 2015.** The performance of supercapacitor electrodes developed from chemically activated carbon produced from waste tea. *Applied Surface Science*, 357 (2015), 696-703. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.09.067.
- Gurten, I., Ozmak, M., Yagmur, E. and Aktaş, Z., 2012.** Preparation and characterisation of activated carbon from waste tea using K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. *Biomass Bioenergy*, 37, 73-81.
- Gundogdu, A., Duran, C., Senturk, H.B., Soylak, M., Imamoglu, M. and Onal, Y., 2013.** Physicochemical characteristics of a novel activated carbon produced from tea industry waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104, 249-259. DOI: 10.1016/j.jaap.2013.07.008.

- Gündoğdu, A., 2010.** Fabrika ay atıklarından aktif karbon üretimi, karakterizasyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi. Doktora Tezi. Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, Türkiye.
- Gürten-İnal, İ.İ., Özmak, M., Yağmur, E. ve Aktaş, Z., 2012a.** ay atığından iki farklı kimyasal aktivasyon aracı kullanılarak elde edilen aktif karbonların yüzey özelliklerinin karşılaştırılması. X. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK-10), İstanbul, 3-6 Eylül 2012.
- Hesas R.H., Arami-Niya, A., Daud, W.M.A. W. and Sahu, J.N., 2013.** Preparation and characterization of activated carbon from apple waste by microwave-assisted phosphoric acid activation: application in methylene blue adsorption. *Bioresources*, 8, 2950-2966.
- Hu, Z., Srinivasan, M.P. and Ni, Y., 2001.** Novel activation process for preparing highly microporous and mesoporous activated carbons. *Carbon*, 39, 877 – 886.
- Huş, S., Tank, T. ve Göksel, E., 1975.** Türkiye (Tarsus Karabucak)'de yetişen okaliptüs türü odunlarının morfolojik yönden etüdü ve yarı kimyasal selülozun kağıt sanayinde değerlendirilme imkanları. TÜBİTAK Yayınları, 275.
- Ibarra, J.V., Moliner, R. and Palacios, J.M., 1991.** Catalytic Effect of Zincchloride in the Pyrolysis of Spanish High Sulfur Coals. *Fuel*, 70, 727-732.
- Im, U.-S., Kim, J., Lee, S.H., Lee, S.M., Lee, B.R., Peck, D.H. and Jung, D.H., 2018.** Preparation of activated carbon from needle coke via two-stage steam activation process. *Materials Letters*, 237, 22-25. DOI: 10.1016/j.matlet.2018.09.171.
- Inglezakis, V.J. and Pouloupoulos, S.G., 2006.** Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications. Elsevier Science, 1. Baskı, ISBN: 9780080463667, 614 p.
- Ioannidou, O. and Zabaniotou, A., 1966.** Agricultural residues as precursors for activated carbon production - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11, 1966-2005. DOI: 10.1016/j.rser.2006.03.013.
- Ismadji, S., Sudaryanto, Y., Hartono, S.B., Setiawan, L.E.K. and Ayucitra, A., 2005.** Activated carbon from char obtained from vacuum pyrolysis of teak sawdust: pore development and characterization. *Bioresource Technology*, 96, 1364-1369.
- IUPAC, 1985.** Recommendations. *Pure and Applied Chemistry*, 57, 603.
- IUPAC, 1994.** Recommendations. *Pure Applied Chemistry*, 66, 1739.
- Jagtoyen, M. and Derbyshire, F., 1998.** Activated carbons from yellow poplar and White oak by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation. *Carbon*, 36, 1085-1097.

- Kalijadis, A.M, Vukcevic, M.M., Jovanovic, Z., Lausevic, V.Z and Lausevic, M.D., 2010.** Characterisation of surface oxygen groups on different carbon materials by the Boehm method and temperature-programmed desorption. *Journal of the serbian chemical society*, 76, 757-768. DOI: 10.2298/JSC091224056K.
- Kendry, M.P., 2002.** Energy production from biomass (part 1). Overview of biomass. *Bioresour. Technology*, 83, 37-46.
- Ketta, M.J.J. and Cunningham, W.A., 1978.** *Encyclopedia of Chemical Processing and Design: 69 Supplement 1.* Marcel Dekker Inc, ISBN: 0-8247-2621-9, 277 p.
- Kirk Othmer, 2001.** *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology.* Vol. 4, John Wiley and Sons Inc, ISBN: 9780471238966, DOI: 10.1002/0471238961.
- Kirk, 1992.** *Othmer Encyclopedia of Chemical Technology.* John Wiley&Sons, 4, 1015-1035.
- Klass, D.L., 1998.** *Biomass for renewable energy, fuels and chemicals.* Elsevier Inc. ISBN: 978-0-12-410950-6, 609 p.
- Klijanienko, A, Lorenc-Grabowska, E. and Gryglewicz, G. 2008.** Development of mesoporosity during phosphoric acid activation of wood in steam atmosphere. *Bioresource Technology*, 99, 7208-7214.
- Langmuir, I., 1918.** The adsorption of gases on plane surfaces of glass. mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40; 1361-1403.
- Lee, J., 1997.** Biological conversion of lignocellulosic biomass to ethanol. *Journal of Biotechnology*, 56, 1-24.
- Liou, T.H., 2009.** Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation. *Chemical Engineering Journal*, 158, 129-142. DOI: 10.1016/j.cej.2009.12.016.
- Lu, G.Q., 1994.** Evolution of pore structure of high-ash char during activation. *Fuel*, 73, 145 – 146.
- Lussier, M.G., Shull, J.C. and Miller, D.J., 1994.** Activated carbon from cherry Stones. *Carbon*, 32, 1493-1498.
- Ma, X., Smith, L.M., Cai, L., Shi, S.Q., Li, H. and Fei, B., 2019.** Preparation of high-performance activated carbons using bamboo through one-step pyrolysis. *Bioresources*, 14, 688-699. DOI: 10.15376/biores.14.1.688-699.
- Marsh, H., 1987.** The preparation of active carbons from coal by physical and chemical activation. *Carbon*, 34, 471-479.



- Marsh, H., Heintz, E.A. and Rodriguez-Reinoso, F., 1997.** Introduction to Carbon Technologies. University of Alicante, Scretariado de Publicaciones, ISBN: 978-84-7908-317-5, 672 p.
- Marsh, H., Yan, D.S., O'Grady, T.M. and Wennerberg, A., 1984.** Formation of Activated Carbon From Cokes Using Potassium Hydroxide. Carbon, 22, 603.
- Marsh, M. and Rodriguez-Reinoso, F., 2006.** Activated Carbon. Elsevier Science & Technology Books, 1. Baskı, ISBN: 9780080455969, 554 p.
- Mattson, J.S. and Mark, H.B., 1971.** Activated carbon: surfae chemistry and adsorption from solution. Activated Carbon, Marcel Dekker, ISBN: 0824714431, 237 p.
- Mohan, D., Pittman, J., Charles, U. and Steele, P.H., 2006.** Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil a critical review. Energy & Fuels, 20, 848-889 p.
- Molina-Sabio, M., Rodriguez-Reinoso, F., Caturla, F. and Selles, M., 1995.** Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid. Carbon, 33, 1105-1113. DOI: 10.1016/0008-6223(95)00059-M.
- Morgan, I. and Fink, C.E., 1997.** Activated Carbon Production. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2, 219.
- Morrison, I.M., Brice, R.E. and Mousdale, S.A., 1989.** Biodegradation of lignocellulosic materials: Present status and future prospects. Feeding strategies for improving productivity of ruminant livestock in developing countries. Proc. Res. Co-ord. Meeting, IAEA, 191-204 p.
- Olivares, M.M., Fernandez, G.C., Macias, G.A. and Gomez, S.V., 2006.** Preparation of activated carbon from cherry Stones by activation with ZnCl<sub>2</sub>. Applied Surface Science, 252, 5967-5971.
- Onay, O. and Kockar, O.M., 2003.** Slow, fast and flash pyrolysis of rapeseed. Renewable Energy, 28, 2417-2433.
- Önal, Y., Akmil-Başar, C., Sarıcı-Özdemir, Ç. ve Depci, T., 2010.** Karbonize Edilmiş Kayısı Çekirdeğinden Kimyasal Aktivasyon Yöntemi ile Aktif Karbon Eldesi. 24. Ulusal Kimya Kongresi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Zonguldak, 29 Haziran-2 Temmuz 2010.
- Özçimen, D., 2007.** Çeşitli Bitkisel Atıkların Karbonizasyon Yoluyla Değerlendirilmesi. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- Özer, Ç., İmamoğlu, M. ve Boysan, F., 2010.** Fındık zurufundan fosforik asitle hazırlanan aktif karbon ile metilen mavisinin sulu çözeltilerinden adsorpsiyonu. I. Eser Analiz Çalıştayı (EsAn-2010), Denizli, 22-25 Nisan 2010.

- Öztrak, M., 2010.** Biyokütle atıklarından aktif karbon üretimi. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye.
- Patrick, P.J.W., 1995.** Porosity in Carbons. Edward Arnold. ISBN: 0340544732, 209-253 p.
- Peng, C., Yan, X.B., Wang, R.T., Lang, J.W., Ou, Y.J. and Xue, Q.J., 2013.** Promising activated carbons derived from waste tea-leaves and their application in high performance supercapacitors electrodes. *Electrochimica Acta*, 87, 401-408. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.09.082.
- Peng, W.Li.J., Zhang, I., Xia, H. and Li, N., 2008.** Investigation on carbonization process of plain tobacco stems and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> impregnated tobacco stems used for the preparation of activated carbons with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation. *Industrial Crops and Products*, 28, 73-80.
- Philip, C.A. and Girgis, B.S., 1996.** Adsorption characteristics of microporous carbons from apricot stones activated by phosphoric acid. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 67-3, 248-254.
- Pütün, E., Apaydın-Varol, E., 2010.** Carbonaceous products from different biomass samples: a general review. *Carbon Materials for Today and Future Turkish-Japanese Joint Carbon Symposium*, Istanbul Technical University, 46.
- Raposo, F., Rubia, D.L.M.A. and Borja, R., 2009.** Methylene Blue Number as Useful Indicator to Evaluate the Adsorptive Capacity of Granular Activated Carbon in Batch Mode: Influence of Adsorbate/Adsorbent Mass Ratio and Particle Size, *Journal of Hazardous Materials*, 165, 291-299.
- Salame, I.I. and Bandosz, T.J., 2003.** Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbons. *Journal of Colloid and Interface Science*, 264, 307-312.
- Salman, J.M. and Hameed, B.H., 2010.** Effect of preparation conditions of oil palm fronds activated carbon on adsorption of bentazon from aqueous solutions. *Journal of hazardous materials*, 175, 133-137.
- Sankar, S., Saravan, S., Ahmed, A.T.A., Inamdhar, A.I., Im, H., Lee, S. and Kim, D.Y., 2019.** Spherical activated-carbon nanoparticles derived from biomass green tea wastes for anode material of lithium-ion battery. *Materials Letters*, 240, 189-192. DOI: 10.1016/j.matlet.2018.12.143.
- Sarikaya, Y., 2008.** Fizikokimya, Gazi Kitabevi, Genişletilmiş 9. Baskı, ISBN: 9978-975-7313-11-3, 638-647s., Ankara.
- Sevimli, K., 2017.** Kimyasal Aktivasyon Yöntemi Kullanılarak Atık Çay Çalısından Aktif Karbon Üretimi. Yüksek Lisans Tezi. Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Rize, Türkiye, 148s., 125, 129.

- Sjostrom, E., 1993.** Wood chemistry Fundamentals and applications. Academic Press, 2. Baskı, ISBN: 978-0-12-647481-7, 277 p.
- Smisek, M. and Cerny, S., 1970.** Active Carbon Manufacture, properties and application. Elsevier Publishing Company, 42-43.
- Suarez-Garcia, F., Martinez-Alonso, A. and Tascon, J.M.D., 2002.** A comparative study of the thermal decomposition of apple pulp in the absence and presence of phosphoric acid. *Polymer Degradation and Stability*, 75, 375-383.
- Sun, K. and Jiang, J.C., 2010.** Preparation and characterization of activated carbon from rubber-seed Shell by physical activation with steam. *Biomass and Bioenergy*, 34, 539-544.
- Şentorun-Shalaby, Ç., Uçak-Astarlıoğlu, M.G., Artok, L. ve Sarıcı, Ç., 2006.** Preparation and characterization of activated carbons by one – step pyrolysis/activation from apricot Stones. *Microporous and Mesoporous Materials*, 88, 126–134.
- Tarasevich, Y.I., 2001.** Porous structure and adsorption properties of natural porous coal. *Colloids and Surfaces A*, 176, 267-272.
- Thcoboglanous, W.M., 1991.** Wastewater Engineering Treatment-Disposal-Reuse. 3rd. Ed. McGraw-Hill International, ISBN: 978-0070416901, 1134 p.
- Thommes, M., 2004.** Physical adsorption characterization of ordered and amorphous mesoporous materials. *Nanoporous Materials-Science and Engineering*. Imperial College Press, 11, 317-364.
- Ullmann, 1986.** Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5<sup>th</sup> Edition VCH, 124-140.
- Ullmann, 2002.** Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 6<sup>th</sup> Edition, Wiley VCH Publishers.
- Valsamakis, S. and Simitzis, J., 2000.** Characterization of Surface Functional Groups of Carbonaceous Materials Obtained from Precursors of Olive Stones with Novalac Resin. 1st Carbon Conference on Carbon, II, Berlin-Germany.
- Walker, P.L., 1968.** Chemistry and physics of carbon. Marcel Dekker, 2. Baskı, 769-936. DOI: 10.1002/bbpc.19660700844.
- Webb, P. A. and Orr, C., 1997.** Analytical Methods in Fine Particle Technology. Micromeritics Instrument Corporation, ISBN: 9780965678308096567820X, 301 p.
- Wigmans, T., 1986.** Fundamentals and Practical Implications of Activated Carbon Production by Partial Gasification of Carbonaceous Materials. *Carbon and Coal Gasification*. NATO ASI Series (NSSE), 105, 559-599 p, DOI: 10.1007/978-94-009-4382-7-22.

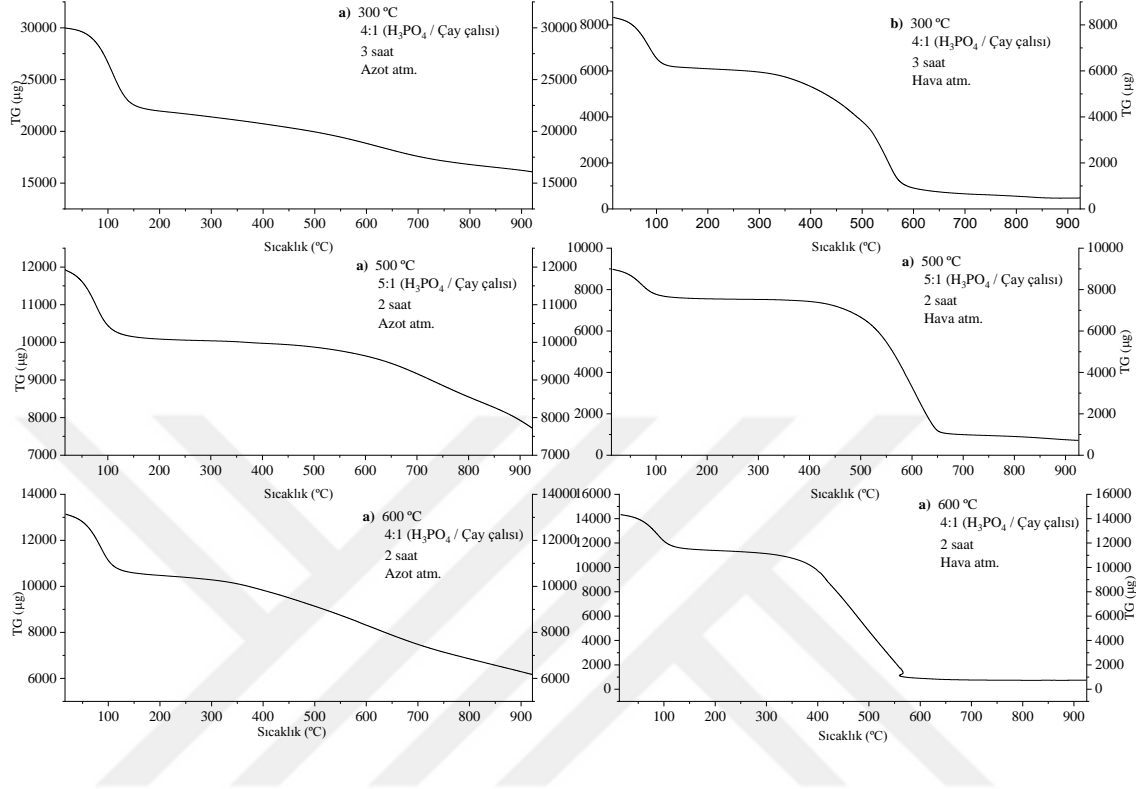
- Wigmans, T., 1989.** Industrial aspects of production and use of activated carbons. *Carbon*, 27, 13-29.
- Xu, J., Chen, L., Qu, H., Jiao, Y., Xie, J. and Xing, G., 2014.** Preparation and characterization of activated carbon from reedy grass leaves by chemical activation with  $H_3PO_4$ . *Applied Surface Science*, 320, 674-680. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.08.178.
- Yagmur, E., Gurten-Inal, I.I., Gokce, Y., Ulusoy-Ghobadi, T.G., Aktar, T. and Aktas, Z., 2018.** Examination of gas and solid products during the preparation of activated carbon using phosphoric acid. *Journal of Environmental Management*, 228, 328-335. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.09.046.
- Yagmur, E., Ozmak, M. and Aktas, Z., 2008.** A novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave energy. *Fuel*, 87, 3278-3285.
- Yahşi, N.U., 2004.** Production and Characterization of Activated Carbon from Apricot Stones. MSc. Thesis in Chemical Engineering. Middle East Technical University, Ankara, Türkiye.
- Yakout, S.M. and Sharaf, G.E.D., 2011.** Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones. *Arabian Journal of Chemistry*, 9, 2, 1155-1162, DOI: 10.1016/j.arabjc.2011.12.002.
- Yaman, S., 2004.** Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Convers. Manage.*, 45, 651-671.
- Yang, R.T., 1997.** Gas Separation by Adsorption Processes. Imperial Collage Press, 1.st Edition, ISBN: 9781483162669, 632 p.
- Yang, R.T., 2003.** Adsorbent, Fundamentals and applications. John Wiley & Sons, Inc., ISBN: 978-0-471-29741-3, 424 p.
- Yorgun, S. ve Yıldız, D., 2015.** Preparation and characterization of activated carbons from Paulownia wood by chemical activation with  $H_3PO_4$ . *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 53, 122-131. DOI: 10.1016/j.jtice.2015.02.032.
- Yuan, Y., Yi, R., Sun, R., Zeng, J., Li, J., Hu, J., Zhao, Y., Sun, W., Zhao, C. and Zhao, C., 2018.** Porous activated carbons derived from pleurotus eryngii for supercapacitor applications. *Journal of Nanomaterials*, 2018, 10 p. DOI: 10.1155/2018/7539509.
- Zhang, Z., Liu, X., Li, D., Lei, Y., Gao, T., Wu, B., Zhao, J., Wang, Y., Zhou, G. and Yao, H., 2019.** Mechanism of ultrasonic impregnation on porosity of activated carbons in non-cavitation and cavitation regimes. *Ultrasonics-Sonochemistry*, 51, 206-213. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2018.10.024.

**Zou, Z., Zhao, J., Xue, J., Huang, R. and Jiang, C., 2017.** Highly porous carbon spheres prepared by boron-templating and reactive H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation as electrode of supercapacitors. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 799, 187-193. DOI: 10.1016/j.jelechem.2017.06.005.

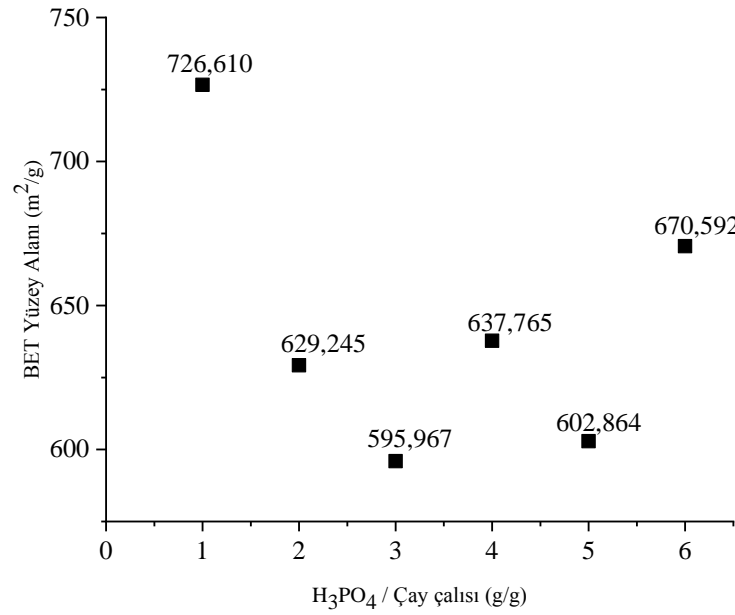


## EKLER

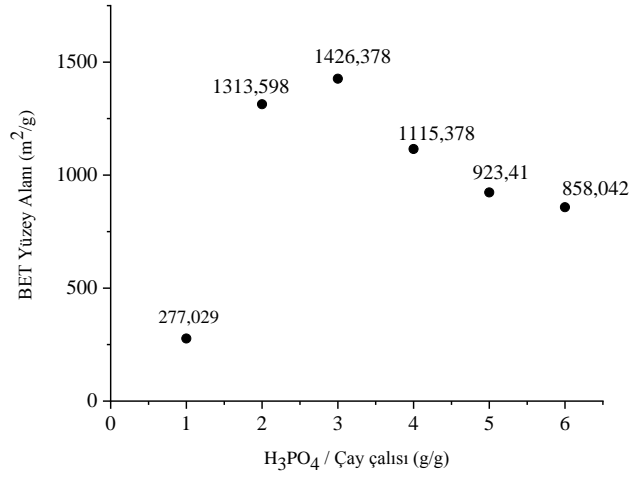
### Ek 1. Farklı sıcaklıklarda üretilen BÇÇ-AC'nin azot ve hava atmosferlerinde TG analizi



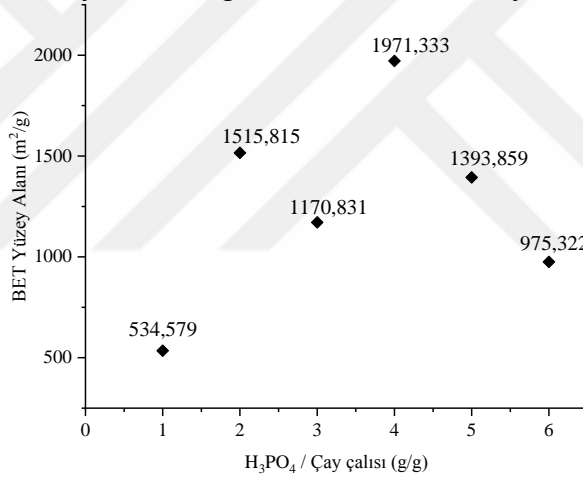
### Ek 2. Karbonizasyon sıcaklığının ve impregnasyon oranlarının BET Yüzey alanına etkileri (Karbonizasyon sıcaklığı: 300 °C, Karbonizasyon süresi: 60 dk)



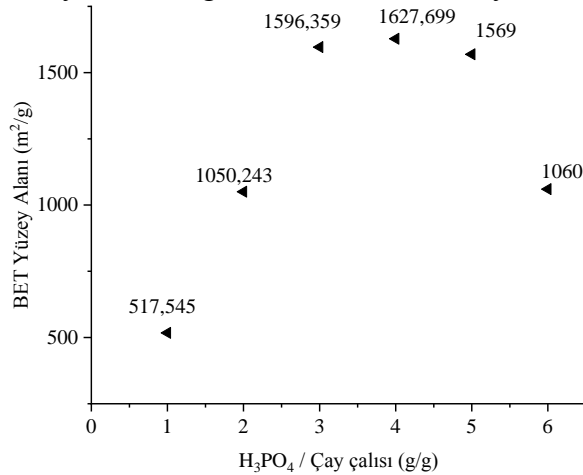
**Ek 3.** Karbonizasyon sıcaklığının ve impregnasyon oranlarının BET Yüzey alanına etkileri (Karbonizasyon sıcaklığı: 300 °C, Karbonizasyon süresi: 120 dk)



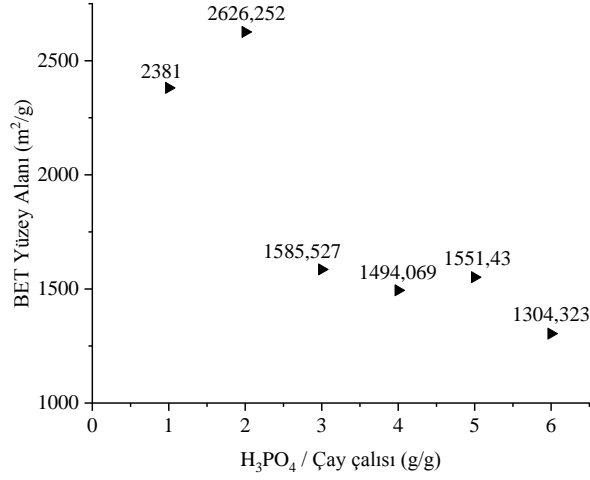
**Ek 4.** Karbonizasyon sıcaklığının ve impregnasyon oranlarının BET Yüzey alanına etkileri (Karbonizasyon sıcaklığı: 300 °C, Karbonizasyon süresi: 180 dk)



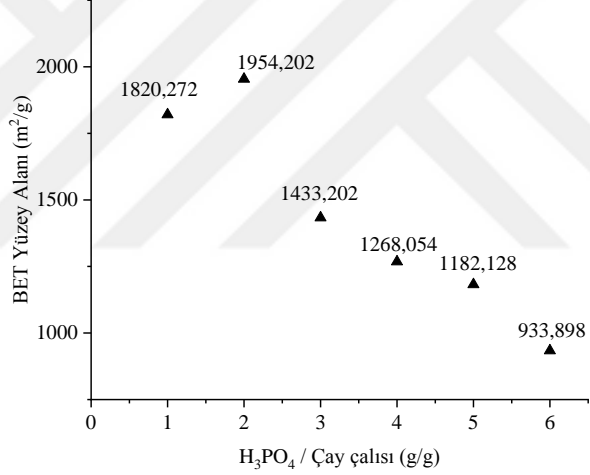
**Ek 5.** Karbonizasyon sıcaklığının ve impregnasyon oranlarının BET Yüzey alanına etkileri (Karbonizasyon sıcaklığı: 300 °C, Karbonizasyon süresi: 240 dk)



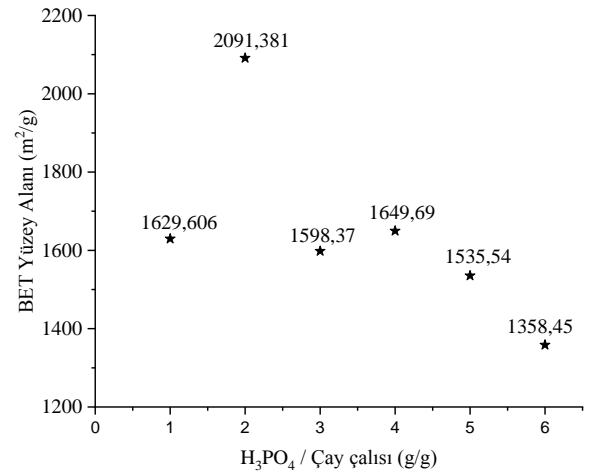
**Ek 6.** Karbonizasyon sıcaklığının ve impregnasyon oranlarının BET Yüzey alanına etkileri (Karbonizasyon sıcaklığı: 400 °C, Karbonizasyon süresi: 60 dk)



**Ek 7.** Karbonizasyon sıcaklığının ve impregnasyon oranlarının BET Yüzey alanına etkileri (Karbonizasyon sıcaklığı: 400 °C, Karbonizasyon süresi: 120 dk)

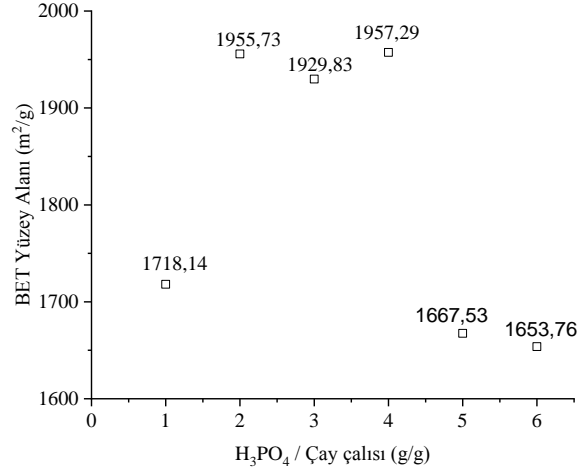


**Ek 8.** Karbonizasyon sıcaklığının ve impregnasyon oranlarının BET Yüzey alanına etkileri (Karbonizasyon sıcaklığı: 400 °C, Karbonizasyon süresi: 240 dk)

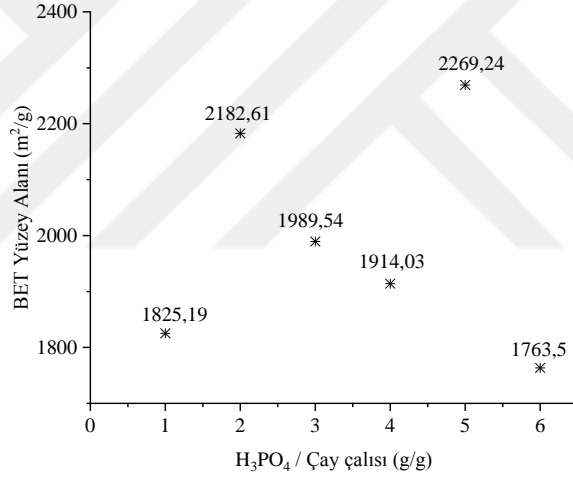




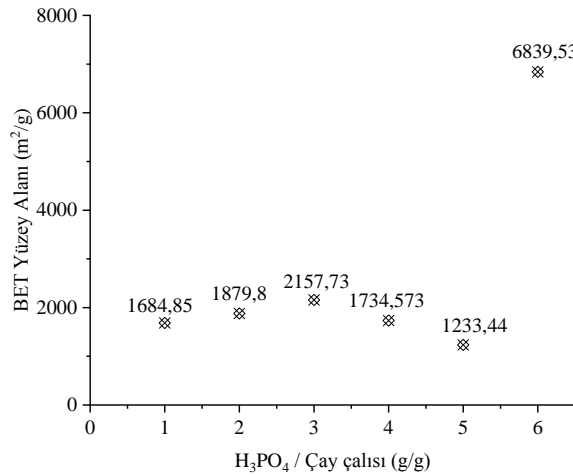
**Ek 9.** Karbonizasyon sıcaklığının ve impregnasyon oranlarının BET Yüzey alanına etkileri (Karbonizasyon sıcaklığı: 500 °C, Karbonizasyon süresi: 60 dk)



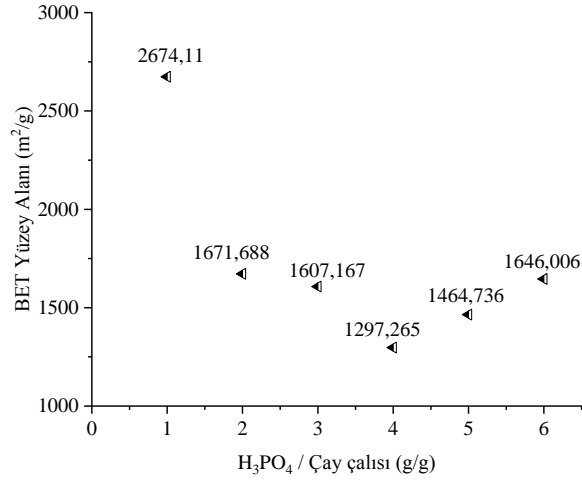
**Ek 10.** Karbonizasyon sıcaklığının ve impregnasyon oranlarının BET Yüzey alanına etkileri (Karbonizasyon sıcaklığı: 500 °C, Karbonizasyon süresi: 120 dk)



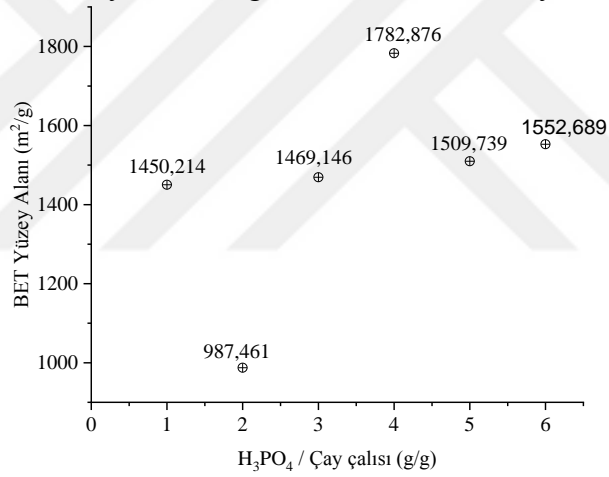
**Ek 11.** Karbonizasyon sıcaklığının ve impregnasyon oranlarının BET Yüzey alanına etkileri (Karbonizasyon sıcaklığı: 500 °C, Karbonizasyon süresi: 180 dk)



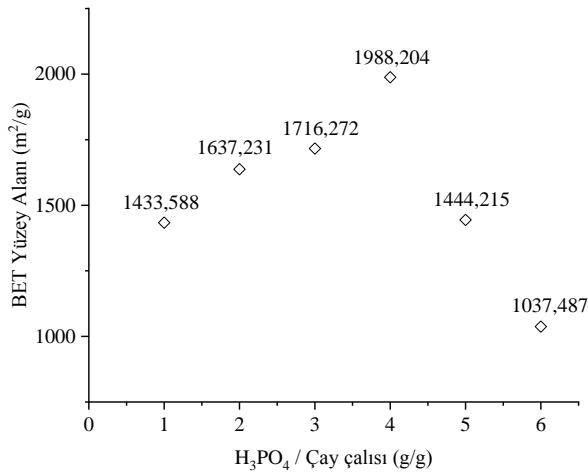
**Ek 12.** Karbonizasyon sıcaklığının ve impregnasyon oranlarının BET Yüzey alanına etkileri (Karbonizasyon sıcaklığı: 500 °C, Karbonizasyon süresi: 240 dk)



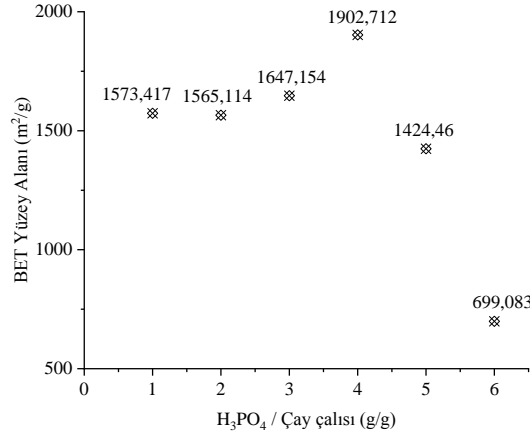
**Ek 13.** Karbonizasyon sıcaklığının ve impregnasyon oranlarının BET Yüzey alanına etkileri (Karbonizasyon sıcaklığı: 600 °C, Karbonizasyon süresi: 60 dk)



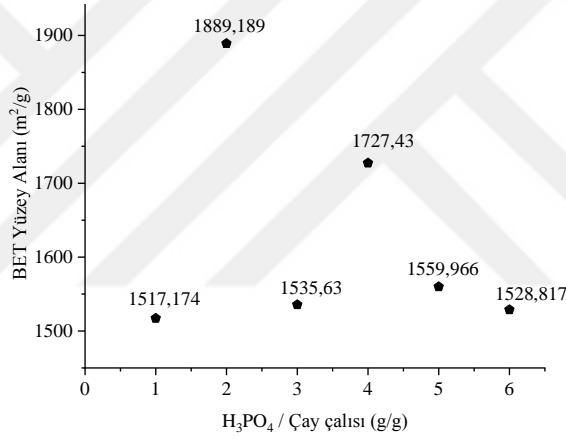
**Ek 14.** Karbonizasyon sıcaklığının ve impregnasyon oranlarının BET Yüzey alanına etkileri (Karbonizasyon sıcaklığı: 600 °C, Karbonizasyon süresi: 120 dk)



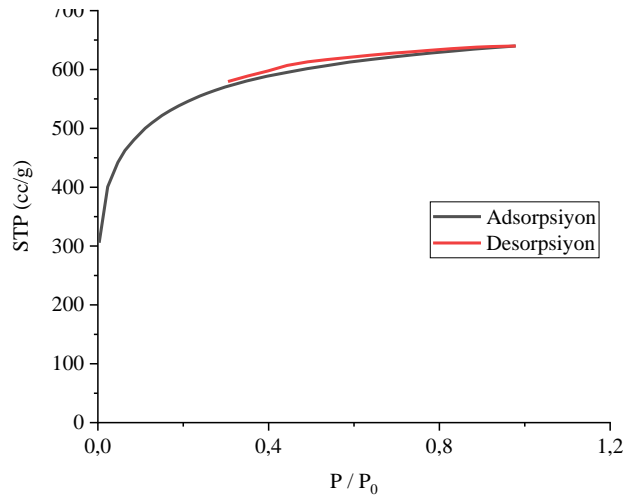
**Ek 15.** Karbonizasyon sıcaklığının ve impregnasyon oranlarının BET Yüzey alanına etkileri (Karbonizasyon sıcaklığı: 600 °C, Karbonizasyon süresi: 180 dk)



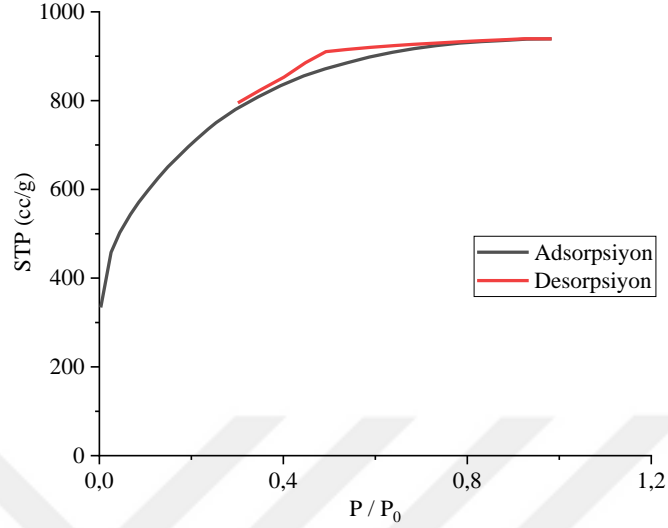
**Ek 16.** Karbonizasyon sıcaklığının ve impregnasyon oranlarının BET Yüzey alanına etkileri (Karbonizasyon sıcaklığı: 600 °C, Karbonizasyon süresi: 240 dk)



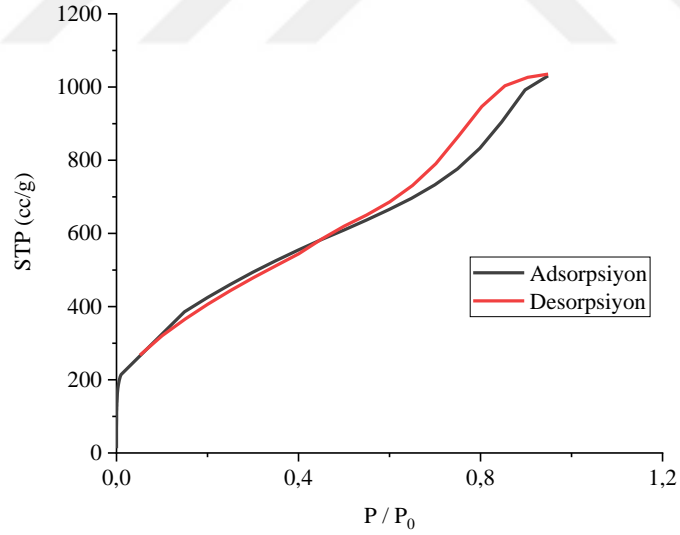
**Ek 17.** Farklı sıcaklıklarda bitkisel atık çay çalısından üretilen aktif karbonların optimum BET yüzey alanına sahip N<sub>2</sub> Adsorpsiyon-Desorpsiyon izotermeleri (Karbonizasyon sıcaklığı: 300 °C, aktivasyon oranı: 4/1, karbonizasyon süresi: 180 dk)



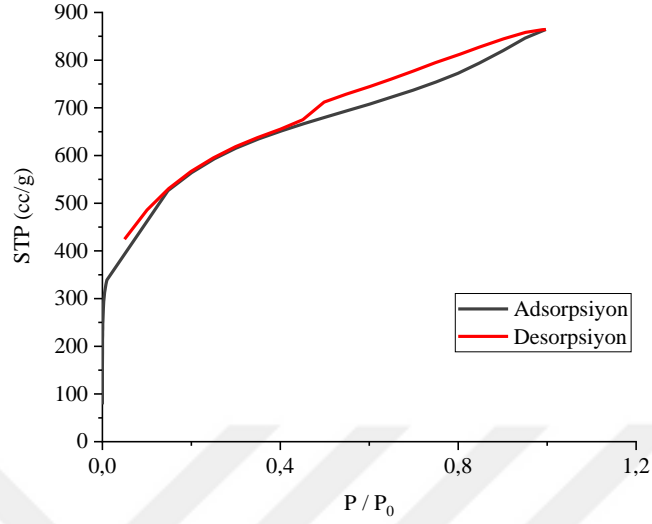
**Ek 18.** Farklı sıcaklıklarda bitkisel atık çay çalısından üretilen aktif karbonların optimum BET yüzey alanına sahip N<sub>2</sub> Adsorpsiyon-Desorpsiyon izotermi (Karbonizasyon sıcaklığı: 400 °C, aktivasyon oranı: 4/1, karbonizasyon süresi: 180 dk)



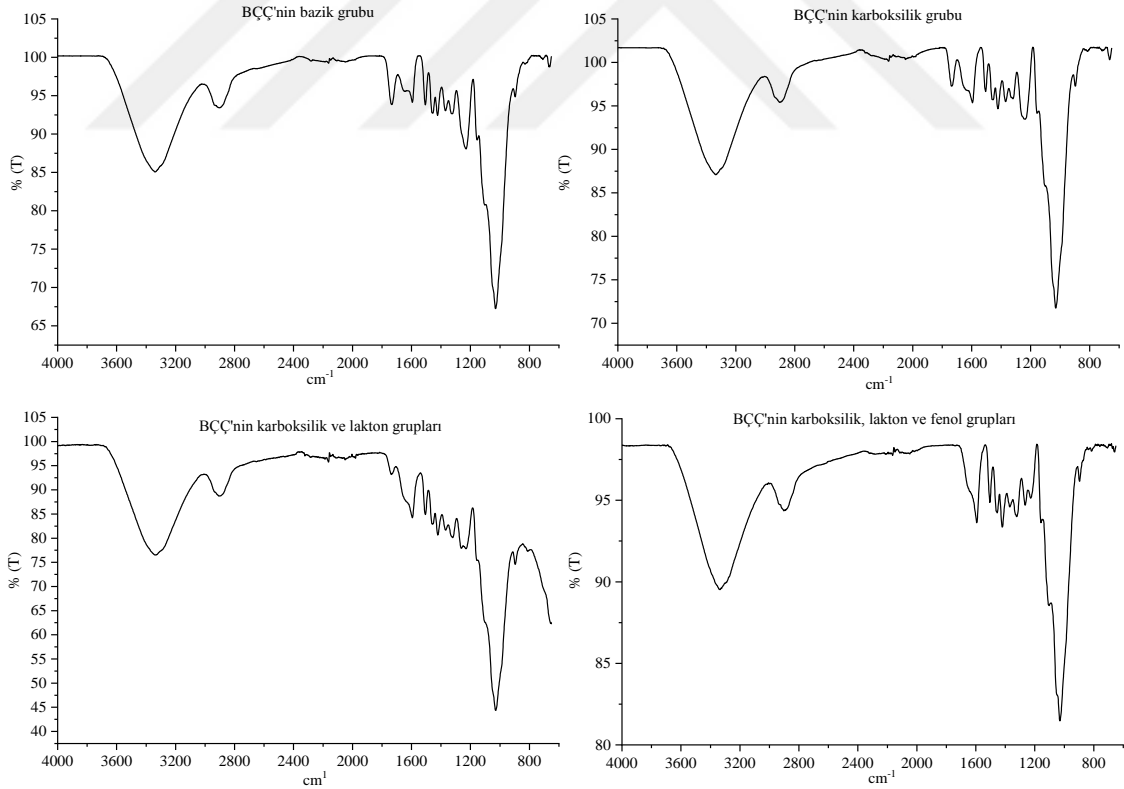
**Ek 19.** Farklı sıcaklıklarda bitkisel atık çay çalısından üretilen aktif karbonların optimum BET yüzey alanına sahip N<sub>2</sub> Adsorpsiyon-Desorpsiyon izotermi (Karbonizasyon sıcaklığı: 500 °C, aktivasyon oranı: 5/1, karbonizasyon süresi: 120 dk)



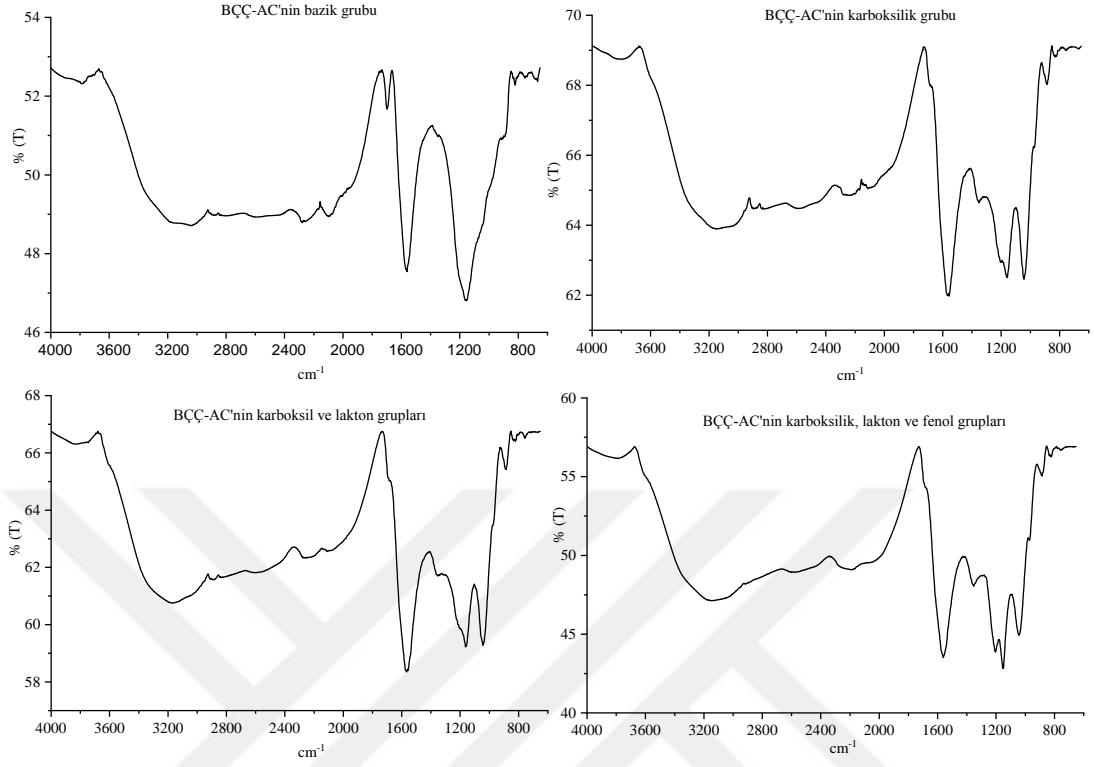
**Ek 20.** Farklı sıcaklıklarda bitkisel atık çay çalısından üretilen aktif karbonların optimum BET yüzey alanına sahip N<sub>2</sub> Adsorpsiyon-Desorpsiyon izotermeleri (Karbonizasyon sıcaklığı: 600 °C, aktivasyon oranı: 4/1, karbonizasyon süresi: 120 dk)



**Ek 21.** BÇÇ'nin asidik ve bazik gruplarına ait IR spektrumları



## Ek 22. BÇÇ-AC'nin asidik ve bazik gruplarına ait IR spektrumu



## ÖZGEÇMİŞ

Zehra ÖZÇİFÇİ 14/08/1989 tarihinde Aksaray'da doğdu. İlköğretimini 2003 yılında Aksaray/Merkez ilinde Emlak Kredi İlköğretim Okulu'nda ve Ortaöğretimini 2007 yılında Aksaray Atatürk Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2008 tarihinde başladığı lisans eğitimini 2012 yılında Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde, 2014 yılında Pedagojik Formasyon Eğitimi'ni Ahi Evran Üniversitesi Eğitim Fakültesi'nde tamamladı. 2015 yılında Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda başladığı yüksek lisans öğrenimini halen devam ettirmektedir. 2013 yılında Semerkand Polimer Fabrikası'nda Ar-Ge Müdürü olarak bir yıl süresince görev yapmıştır. İyi seviyede İngilizce bilmektedir.

### **Bilimsel Çalışmaları ve Yayınları;**

- 1- Akbayrak, S., Özçifçi, Z. and Tabak, A., 2019. Noble metal nanoparticles supported on activated carbon: Highly recyclable catalysts in hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia borane. *Journal of Colloid and Interface Science*, 546, 324-332. DOI: 10.1016/j.jcis.2019.03.070.