



Kahramanmaraş Sütçü İmam University

Journal of Engineering Sciences



Geliş Tarihi : 03.01.2023
Kabul Tarihi : 30.07.2023

Received Date : 03.01.2023
Accepted Date : 30.07.2023

HİDROTERMAL ÖN İŞLEMLİ OKALİPTÜS KÖK ODUNLARINDAN PROLİZ YÖNTEMİYLE AKTİF KARBON ÜRETİLMESİ

PRODUCTION OF ACTIVATED CARBON FROM HYDROTHERMAL PRE-TREATED EUCALYPTUS ROOTWOODS BY PROLYSIS METHOD

Ayşegül APAYDIN¹ (ORCID: 0000-0001-6294-9498)
Ertuğrul ALTUNTAŞ^{2*} (ORCID: 0000-0002-1853-3206)
Ali ŞAMİL³ (ORCID: 0000-0002-4950-1725)

¹ Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendislik Bölümü, Kahramanmaraş, Türkiye

² Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, Kahramanmaraş, Türkiye

³ Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Kahramanmaraş, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Ertuğrul ALTUNTAŞ, ealtuntas@ksu.edu.tr

ÖZET

Bu çalışmada, aktif karbon elde etmek için hammadde olarak Tarsus-Karabucak bölgesinde yetiştirilen okaliptüs ağacının (*Eucalyptus grandis*) kök odunları kullanılmıştır. Aktif karbonlar hidrotermal ve piroliz yöntemleri kullanılarak iki aşamada üretilmiştir. Hidrotermal yöntemde suyun süper kritik özelliğinden yararlanılarak lignoselülozik malzeme 200°C ve 225°C’de kapalı otoklav sisteminde 24 saat tutulmuş sonrasında H₃PO₄ (fosforik asit) ile 1:1 oranında karıştırılarak kimyasal aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Proliz aşamasında 400°C, 500°C, 600°C ve 700°C sıcaklıklarında azot ortamında 30 dakika bekletilerek karbonizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen aktif karbon numunelerinin taramalı elektron mikroskobu (SEM), Brunauer-Emmett-Teller (BET), Fourier dönüşümlü infrared (FT-IR) ve elementel analizi teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre H₃PO₄ ile kimyasal aktivasyon işlemi kullanılarak 400°C ve 600°C sıcaklıklarda üretilen aktif karbonların yüzey alanı 1074 m²/g ve 1069 m²/g olarak elde edilmiştir. Elde edilen SEM görüntülerinde aktif karbonların yüksek poroziteye sahip olduğu anlaşılmıştır. Elementel analiz sonuçları incelendiğinde sıcaklığın arttıkça oksitlenmiş fonksiyonel grupların azaldığı anlaşılmıştır. Sonuç olarak okaliptüs kök odunlarından hidrotermal ve piroliz yöntemleri ile yüksek gözenek ve yüksek yüzey alanlarına sahip aktif karbonlar üretilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Hidrotermal, aktif karbon, okaliptüs, piroliz

ABSTRACT

In this study, root woods of eucalyptus tree (*Eucalyptus grandis*) grown in Tarsus-Karabucak region were used as raw material to obtain activated carbon. Activated carbons were produced in two stages using hydrothermal and pyrolysis methods. Firstly, the lignocellulosic material was kept for 24 hours in a closed autoclave system at 200°C and 225°C by utilizing the supercritical property of water in the hydrothermal method and then the samples were mixed with H₃PO₄ (phosphoric acid) at a ratio of 1:1 for chemical activation. In the pyrolysis stage, the carbonization process was carried out at 400°C, 500°C, 600°C and 700°C in a nitrogen environment for 30 minutes. The obtained activated carbon samples were characterized using scanning electron microscopy (SEM), Brunauer -Emmett - Teller (BET), Fourier transform infrared (FT-IR), and elemental analysis techniques. According to the results obtained, the surface area of activated carbons produced at 400°C and 600°C using the chemical activation process with H₃PO₄ was obtained as 1074 m²/g and 1069 m²/g respectively. It was understood that the obtained activated carbons had high porosity in SEM images. When the elemental analysis results were examined, it was understood that the oxidized functional groups decreased as the temperature increased. As a result, activated carbons with high porosity and high surface areas were produced from eucalyptus root woods by hydrothermal and pyrolysis methods.

Keywords: Hydrothermal, activated carbon, eucalyptus, pyrolysis

ToCite: APAYDIN, A., ALTUNTAŞ, E., & ŞAMİL, A., (2023). HİDROTERMAL ÖN İŞLEMLİ OKALİPTÜS KÖK ODUNLARINDAN PROLİZ YÖNTEMİYLE AKTİF KARBON ÜRETİLMESİ. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 26(3), 653-662.

GİRİŞ

Aktif karbon tarihi çok eskilere dayanan tüm dünyada çok çeşitli endüstrilerde farklı amaçlar için kullanılan bir malzemedir. Aktif karbon, yüksek oranda karbon içeren ve bunu dışında oksitlenmiş fonksiyonel gruplar bakımından zengin, ayrıca birçok organik maddeden üretilebilen, kimyasal yollarla tamamıyla özellikleri ortaya koyulamayan, kesin bir kimyasal yapısı bulunmayan yüksek poroziteye sahip bir maddedir (Gürses, 1992; Walker, 1969; Jain vd., 2016). Aktif karbon gazlarının saflaştırılması sürecinden, depolama ve arıtma işlemlerinde, koku ve safsızlıkların giderilmesinde, su ve atık sudaki kirliliğin arıtılmasına, savunma sanayi gibi birçok alanda farklı amaçlar için kullanılmaktadır (Stoeckli ve Kraehenbuehl, 1984). Yapılan çalışmalarda aktif karbonunu gözenek hacimleri 0,2 ml/g'dan daha yüksek yüzey alanı için 400 m²/g'dan (BET) yüksek olmasını sağlamaktadır. Aktif karbonun gözenek çapları 3Å-1000Å arasında değişebilir (McDougall, 1991). Genelde aktif karbon için kullanılan organik yapının bünyesinde %87-97 oranında karbon olması gerekmektedir. Bunun haricinde ise hidrojen, kükürt, azot ve oksijen gibi elementler bulunmaktadır. Karbon haricinde kalan elementlerin durumu ve bileşik yapısı karbonun aktifliğini doğrudan etkilemektedir. Ayrıca kimyasal ve fiziksel aktivasyon esnasında ortama eklenen kimyasallar yada maddeler aktif karbonun yapısını ve içeriğini doğrudan etkilemektedirler (Akyıldız, 2007). Aktif karbon üretiminde birçok biyokütle kaynakları kullanılmaktadır. Biyokütlenin ana bileşenleri karbon, hidrojen, oksijen ve azot gibi elementler içeren hidrokarbonlu maddelerdir. Aktif karbon üretimi genellikle fiziksel veya kimyasal aktivasyon olmak üzere iki yöntem ile yapılmaktadır. Üretim aşaması karbonizasyon ve ön işleme gibi hidrotermal karbonizasyon amacıyla farklı üretim aşamalarını da içerebilir. Gözenekli karbonlar elde edilebilmek için bir çok farklı kimyasal ve üretim aşaması tercih edilmektedir (Deng vd., 2015).

Lignoselülozik materyallerin aktivasyonu için fiziksel aktivasyon olarak su buhar veya CO₂ gibi kısmen oksitleyici ortamlar, kimyasal aktivasyon olarak çeşitli asidik bazik kimyasal aktive edici ajanlar kullanılarak inert gaz ortamında çeşitli sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir (Abioye ve Ani, 2015; Deng vd., 2016). Aktivasyon çalışmaları için biyokütlenin ön işlenmesi yada aktivasyon öncüsü olarak farklı işlemler yapılarak aktif karbonun özelliklerini geliştirme teknikleri kullanılmaktadır. Ön işleme tipik olarak piroliz/karbonizasyon, hidrotermal karbonizasyon, iyonotermal karbonizasyon, mikrodalga ön işleme, asitle ıslatma ve termo sıkıştırma gibi birçok yöntemlerle uygulanmaktadır. Bu işlemler, biyokütleyi modifiye etmeyi veya aktivasyon öncesi etkinliğinin artmasını sağlayarak daha yüksek poroziteye sahip ürünler elde edilmesini amaçlamaktadır (MacDermid-Watts vd., 2021).

Türkiye'de okaliptüs ağaçlarının yetiştirildiği toprak özellikleri göz önüne alınırsa kumul yerlere dikim yapıldığı gibi aynı zamanda Tarsus-Karabucak mevkiinde derin, organik madde ve mineralce zengin ve alüvyal topraklarda da dikimi gerçekleştirilmiştir (Gürses, 1992). Dünyada çok geniş bir yelpazede kullanım alanı bulunmasına karşın ülkemizde kullanım alışkanlığının bulunmaması ve sektörlere bu ağacın sunulmaması, okaliptüs ağacının kullanımını kısıtlı hale getirmektedir (Gürses, 1992). Yapılan bazı çalışmalarda Okaliptüs grandisin kök ve gövdedeki selüloz miktarlarının birbirlerinden farklı olduğu anlaşılmıştır. Okaliptüsün kök de gövdedeki selüloz oranı sırayla %47,08 ve %49,8 olarak belirlenmiştir. Aynı şekilde lignin miktarlarının sırayla %34,79 ve %25,13 olduğunu belirlenmişlerdir (Gürsel, 1990; Tutuş vd., 2008).

Yapılan çalışmada Tarsus Karabucak okaliptüs ormanından getirtilen ve atıl durumda bulunan kök odunları aktif karbon üretiminde değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Bunun için hazırlanan kök odun talaşlarından önce hidrotermal ve sonrasında proliz cihazında olmak üzere 2 aşamalı olacak şekilde aktif karbon üretilmiştir. Üretilen test numunelerinin verim hesabı, yüzey alanlarının belirlenmesi (Brunauer-Emmett-Teller, BET), SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu), FT-IR (Fourier Transform Infrared) ve elementel analizleri yapılarak karakterize edilmiştir.

MATERYEL METOT

Materyal

Aktif karbonun üretilmesinde Mersin, Tarsus-Karabucak okaliptüs ormanında kesimden sonra arazide kalan *Eucalyptus grandis* kök odunları kullanılmıştır. Kök odunu parçacıkları öğütücü değirmende öğütüldükten sonra sarsak elek kullanılarak elenmiştir. Aktif karbonun üretilmesinde 20-40 mesh boyut aralığındaki kök odunu parçacıkları kullanılmıştır. Proliz aşamasında Emprove marka %85'lik orto-fosforik asit (H₃PO₄) malzemenin kimyasal aktivasyon işleminde doğrudan kullanılmıştır.

Metot

Yapılan çalışmada aktif karbon üretimi 2 aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada kapalı bir otoklav içerisinde suyun süper kritik özelliğinden faydalanılarak hidrotermal yöntem ile gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada

karbonlaştırma işlemi için hazırlanan numuneler su içerisinde 200°C ve 225°C'lerde 24 saat süre ile kapalı otoklav içerisinde bekletilmiştir. Okalıptüs kök odunlarının içerisinde lignin miktarı gövde ve dal odununa göre daha yüksektir. Ayrıca hidrotermal karbonizasyon yönteminde lignin miktarı yüksek olan odunlarda daha yüksek sıcaklıklarda optimum sonuçların elde edildiği literatürde belirtilmiştir (Jain vd., 2016). Otoklavdan çıkarılan numuneler saf su ile yıkama işlemine tabii tutulmuştur ve 103 ± 2°C'de etüvde 24 saat kurutma işlemi uygulanmıştır. İkinci aşamada ise birinci aşamada elde edilen numuneler önce kimyasal aktivasyon işlemine tabii tutulmuştur. Bunun için önce numuneler fosforik asit ile muamele edilmiştir. Muamele işlemleri kimyasal madde oranı 1/1 olarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen karışımların her biri etüvde 80°C'de bir gün boyunca kurutulmuş ve emdirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Sonrasında Tablo 1'de belirtilen sıcaklıklarda proliz cihazında farklı sıcaklıklarda karbonlaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir.

Tablo 1. Örneklerin hidrotermal karbonizasyon ve kullanılan kimyasala göre kodlanması

	Numune Kodu	Hidrotermal Sıcaklık (°C)	Piroliz Sıcaklığı (°C)
1	F225/400	225	400
2	F225/500	225	500
3	F225/600	225	600
4	F225/700	225	700
5	F200/400	200	400
6	F200/500	200	500
7	F200/600	200	600
8	F200/700	200	700

Kullanılan proliz reaktörü Proterm Furnaces firmasına aittir. Piroliz işlemi için numunelerden 2,5 gram tartılarak reaktöre alınmış ve reaktörün sızdırmazlığını sağlamak için cihazın kapakları bir conta ile iyice sıkıştırılarak kapatılmıştır. Reaksiyon süresince inert ortamı sağlamak için ortam sürekli olarak 0,5 litre/saat akış hızında azot gazı (N₂) ile beslenmiştir. Reaktörden çıkarılan numuneler yıkama işlemi için filtre kağıdı üzerine alınmıştır. Saf su ile filtre kağıdı üzerindeki örnekler yıkanarak pH 6-7 oluncaya kadar yıkama işlemine devam edilmiştir. Yıkama işlemi biten aktif karbon örnekleri 85°C'de 12 saat boyunca kurutulmak üzere etüve konulmuştur. Kuruma işlemleri tamamlanan aktif karbon örnekleri, hava ve ışıktan etkilenmemesi için saklama şişelerine alınarak karakterizasyon aşamalarında kullanılmak üzere dolapda korumaya alınmıştır.

Verim Hesabı Analizleri

Aktif karbon üretim sürecinin tamamlanmasından sonra elde edilen kuru aktif karbon miktarı, başlangıçta kullanılan madde miktarına oranı alınarak verim hesabı yapılmıştır. Üretilen aktif karbon numunelerinin verimi, denklem 1'de ki eşitlikten hesaplanmıştır (Karapınar, 2018).

$$\text{Verim (\% w)} = \frac{\text{Elde edilen kuru aktif karbon verimi (g)}}{\text{Başlangıçta kullanılan kuru madde miktarı (g)}} \times 100 \quad 1$$

Aktif Karbon Örneklerinin BET (Brunauer-Emmett-Teller) Yüzey Alanlarının Belirlenmesi

Elde edilen aktif karbon numunelerinin BET yüzey alanı ölçümleri KSÜ Üskim laboratuvarlarında Micromeritics Tristar II 320 marka cihaz ile, 110°C'de 1 saat vakumlanarak gaz alma işlemine tabii tutularak gerçekleştirilmiştir.

Aktif Karbon Örneklerinin SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Analizi

Elde edilen aktif karbon numunelerinin gözenek yapısını göstermek için, KSÜ Üskim laboratuvarlarında Zeiss-EVO LS10/Bruker marka cihaz ile çalışılarak SEM görüntüleri elde edilmiştir. 15.00 kV hızlandırma voltajı değerinde ve 10µm, 20µm ve 100µm görüntüleme aralığında çalışılarak SEM görüntüleri elde edilmiştir.

Aktif Karbon Örneklerinin FT-IR (Fourier Transform Infrared) Analizi

Aktif karbon numunelerinin içerdiği fonksiyonel grupları belirlemek amacı ile 650-4000 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında 1,0-1,5 gram aktif karbon numunelerinden kullanılarak Agilent Cary 630 marka cihaz ile analizleri yapılmıştır.

Aktif Karbon Örneklerinin Elementel Analizi

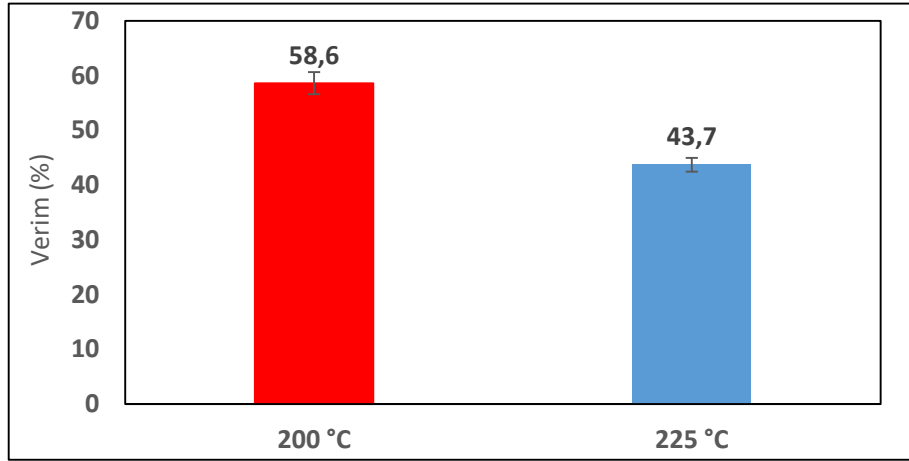
Okalıptüs kök odunlarından elde edilen aktif karbon örneklerinin yapısında bulunan C (karbon), O (oksijen), H (hidrojen) ve N (azot) elementlerini tayin etmek için KSÜ Üskim Laboratuvarlarında Eltra CS580 marka cihaz ile

analizleri yapılmıştır. Elemanel analiz gerçekleştirmek için, aktif karbon numunelerinden yaklaşık olarak 2,0 mg alınarak 950-1000 °C sıcaklık aralıklarında yakma işlemi gerçekleştirilerek numunelerin içerisindeki element analizleri yapılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Aktif Karbonların Hidrotermal ve Proliz İşlemi Sonrasında Karbonizasyon Verimleri

Yapılan çalışmada hidrotermal aşamasında elde edilen % verim sonuçları şekil 1’de kıyaslanarak verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre 200°C’de hidrotermal karbonizasyon işlemi sonucunda %58,6 oranında verim elde edilirken sıcaklık 225 °C’ye çıkarıldığı zaman verim %43,7 düşmüştür. Lignin için hidrotermal karbonizasyon işlemi genellikle suyun süper kritik bölgesinde (300 °C) gerçekleştirilir; bu durum, ligninin suda çözünür ve tamamen homojen bir yapıya dönüşerek hidrolize olabileceğini gösterir. Ancak suyun süper kritik noktasının altında çözünür fraksiyon reaksiyonları farklıdır. Çözücünün sıcaklığı da lignin depolimerizasyonunda kritik bir faktördür, çünkü yüksek sıcaklıklar, monomerlerin yeniden polimerizasyonunu kolaylaştırabilen sudaki fraksiyonların artmasına neden olmaktadır (Wang, vd., 2023). Kök odunlarında lignin miktarının yüksek olmasından dolayı sıcaklık arttıkça suya geçen fraksiyonlarda artmıştır. Bu durumda verimin düşmesine sebep olmuştur.



Şekil 1. Hidrotermal karbonizasyon işlemi sonucunda oluşan katı ürün verimleri

Tablo 2. Aktif karbonların hidrotermal ve piroliz karbonizasyon işlemleri sonucunda elde edilen katı ürün verimleri

	Hidrotermal Sıcaklık (°C)	Piroliz Sıcaklık (°C)	Verim (%)
F225/400	225	400	82,08
F225/500	225	500	86,88
F225/600	225	600	82,08
F225/700	225	700	81,64
F200/400	200	400	73,56
F200/500	200	500	75,44
F200/600	200	600	67,64
F200/700	200	700	73,72

Yapılan çalışmada hidrotermal aşaması sonrasında fosforik asitle muamele edilen numuneler proliz aşamasına sevk edilmiştir. Bu aşamada elde edilen numunelerin verimleri Tablo 2’de verilmiştir. Birinci aşamada 225°C’de hidrotermal önileme tabii tutulan numunelerin veriminin daha yüksek olduğu anlaşılmıştır. Bunun nedeni hidrotermal aşamasında yüksek sıcaklığa maruz bırakılan kök odunu parçacıklarının daha fazla fraksiyonlarına ayrılmaya müsait olmasındandır. Genelde hidrotermal karbonizasyon işleminde farklı sıcaklıklarda farklı ürünlerin oluşumu meydana gelmektedir. Hidrotermal reaksiyonlarda daha yüksek sıcaklıklarda, gazlı ürünlerin oluşumu daha fazla meydana gelirken, sıcaklık düşürüldüğünde daha düşük reaksiyon oranı görülmektedir ve katı ürün veriminde artış meydana gelmektedir. Hidroliz, biyokütlelin fiziksel yapısının tamamen parçalanmasına yol açabilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda reaksiyon şiddetinin artmasıyla koloidal karbon partiküllerin miktarında bir artış olmaktadır

(Titirici vd., 2007). Literatür incelendiğinde hidrotermal karbonizasyon yönteminde sıcaklık arttıkça katı ürün verimleri düşmektedir. Ancak iki aşamalı gerçekleşen prosedürlerde, ikinci aşamada gerçekleştirilen piroliz işlemlerinde verimin daha yüksek olmasına sebep olmaktadır. Bu durum ise hidrotermal karbonizasyon işlemlerinde sıcaklık arttıkça hammadde içerisinde bulunan, bozulan bileşen miktarı ve biyokütle dönüşümü artacağından hammaddenin katı ürün verimleri düşmektedir ancak bu işlemde sıvı ürünlerde ve gaz ürünlerde bir artış gözlemlenmektedir. Düşük sıcaklıklar uygulanarak gerçekleştirilen hidrotermal karbonizasyon işlemlerinde ise bozulan biyokütle ve bileşen miktarı daha düşük olacağından katı ürün verimleri daha yüksek olmaktadır (Basu, 2010).

Aktif Karbonların BET Analiz Bulguları

Yapılan BET analiz sonuçları Tablo 3’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre aktif karbon örnekleri yüzey alanları 760-1074 m²/g arasında değişmektedir. Hidrotermal ön işlemde sıcaklık 225°C uygulanan örnekler 200°C uygulananlardan genel olarak daha düşük yüzey alanına sahip olmuşlardır. İki aşamalı işlem sonucunda en yüksek yüzey alanı değeri F200/400 örneğine ait olan 1074,5 m²/g olduğu belirlenmiştir.

Tablo 3. Aktif karbon örneklerinin BET analiz bulguları

	Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Gözenek Boyutu (nm)	P/P ₀ =1’de adsorpsiyon N ₂ Hacmi (cm ³ /g STP)
F225/400	760,10	0,4858	2,55	323,10
F225/500	802,12	0,5527	2,75	367,20
F225/600	772,30	0,5586	2,89	373,70
F225/700	825,48	0,5948	2,88	398,70
F200/400	1074,50	0,8656	3,22	585,30
F200/500	899,21	0,8089	3,60	549,60
F200/600	1069,58	0,9606	3,59	647,20
F200/700	806,93	0,7207	3,57	489,20

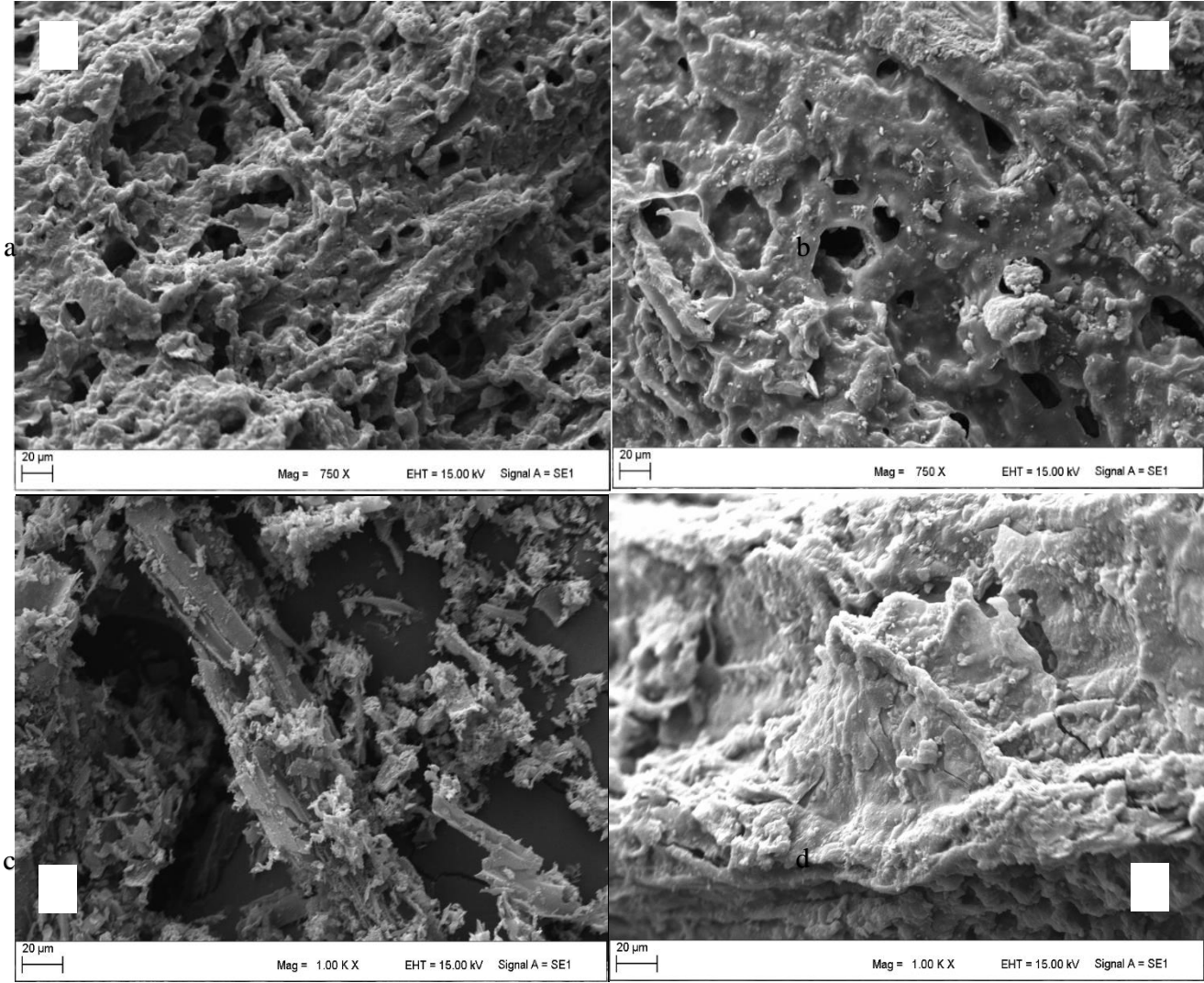
Aktif karbonların gözenek hacmi ve gözenek boyutu incelendiği zaman ortalama olarak oldukça düşük olduğu anlaşılmaktadır. Tablo 3’de verilen değerler incelendiğinde 225°C’de gözenek hacimlerinin daha düşük olduğu görülmektedir. Ayrıca piroliz işlemi sonrası gözenek boyutlarının da 225°C’de hidrotermal işleme tabi tutulan örneklerin 200°C derecede olanlardan daha düşük olduğu anlaşılmıştır. Gözenek hacminin ve boyutunun belirlenmesinde hidrotermal ön işleme şartlarının etkili olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Gözenek hacmi en düşük 0,4858 cm³/g olarak belirlenmiştir. Gözenek boyutunun en düşük değeri 2,55 nm olarak tespit edilmiştir. Yapılan çalışmalarda P/P₀=1’de azot gazı adsorpsiyon değerleri incelendiği zaman 200 °C’de hidrotermal ön işleme tabi tutulan örneklerin N₂ gazı adsorpsiyon özelliklerinin daha iyi olduğu anlaşılmaktadır. Fosforik asit ile aktivasyonun temel mekanizması, lignoselülozik materyallerde biyopolimerlerin depolimerizasyonu, dehidrasyonu ve bozunmasıdır (De-Yuso, 2010). Fosforik asit lignoselülozik malzemelerde parçacıklar veya çeşitli gazların oluşmasına yol açmaktadır. Ayrıca fosforik asit aktif karbondaki mikro ve mezo gözeneklerin genişlemesine neden olmaktadır. Fosforik asitli aktivasyon yoluyla lignoselülozik yapıdan üretilen karbonlar oldukça gözeneklidir. (Demiral ve Şamdan, 2016).

Yapılan çalışmalara baktığımızda, kabak çekirdeğinden, fosforik asit ve çinko klorür kimyasalı kullanılarak üretilen aktif karbon örneklerinin BET yüzey alanı sonuçları incelenmiştir. F200/400 aktif karbon numunesinin BET yüzey alanı sonucu 1474,5 m²/g olarak belirlenmiştir. Sıcaklığın 600°C’nin üzerine çıkarılmasıyla BET yüzey alanı sonuçlarında azalma görülmüştür. Optimum sıcaklık aralığı ise 400-600 °C arası olarak belirlenmiştir (Şamdan, 2013). Hidrotermal ve piroliz yöntemleri ile yapılan bir çalışmada, okaliptüs testere talaşlarını kullanarak iki aşamalı olarak aktif karbon üretmişlerdir. Kimyasal aktivasyon ile üretilen okaliptüs testere talaşlarının BET sonuçları incelendiğinde yüzey alanının 3420 m²/g olarak elde etmişlerdir (Fuertes ve Sevilla, 2015).

Aktif Karbonların SEM Analiz Bulguları

Hidrotermal işlem sonrası aktivasyon işlemi yapılmış olan fosforik asit (H₃PO₄), ile muamele edilen bazı numunelerin SEM görüntüleri Şekil 2’de gösterilmiştir. Görüntülere bakıldığında F225/400 ve F200/500 numunelerinin yüzey yapılarının daha düzenli olduğu ve krater yapıda oluşumların olduğu gözlemlenmiştir. Bu tür oluşumların, kullanılan hammadde ile kimyasal madde arasında oluşan reaksiyon sırasında ortaya çıkan gaz

moleküllerinin, numunelerin iç yüzeyinden dış yüzeyine çıkarken malzeme yüzeyinde böyle bir etki bıraktığından dolayı oluştuğu gözlemlenmiştir (İnal, 2016).



Şekil 2. F225/400(a) ve F200/500(b) F225/700(c) ve F200/600 (d) örneklerine ait SEM görüntüleri

F225/400 ve F200/500'e ait SEM görüntüleri incelendiğinde F225/400'e ait yapıların daha katmanlı ve oyuklu yapılar içerdiği görülmektedir. Yüksek büyütme katmanlarında da numuneleri incelediğimizde numunelere ait gözenek oluşumları oldukça net bir şekilde görülmektedir. Fosforik asit (H_3PO_4) kimyasalı ile okaliptüs kök odunu numunesinin etkileşimlerinin ardından, okaliptüs kök odunu yapısında bulunan lignin ve hemiselüloz moleküllerinin yapısında bozunmalar meydana gelmektedir. Meydana gelen bozunma sonunda herhangi bir bozunmaya uğramayan selüloz molekülleri, uygulanan aktivasyon işlemi ve karbonizasyon işlemlerinden sonra termal bozunmaya uğrayarak yapıdan ayrılmalar gerçekleşir ve bu şekilde gözenekli yapıları oluşturmaktadır (Özçiftçi, 2019). Kullanılan fosforik asit kimyasalının miktarının artırılması üretilen aktif karbon numunelerinde oluşacak olan gözenekli yapıların oluşmasına sebep olmaz. Ayrıca fosforik asitinin aşırı miktarlarda kullanılması aktif karbonun yüzeyinde bir yalıtım katmanının oluşmasına yol açmaktadır (Zhong, 2012). Hidrotermal ön işlem sonrası uygulanan piroliz işleminin ardından okaliptüs kök odunu yapısında meydana gelen termal bozunmalar sonrasında numunenin sert ve dayanıklı yapısı azalmış, bununla beraber daha çok parçalanmalar gözlemlenmiştir. Lignoselülozik atıklar ile yapılan bir çalışmada SEM analiz sonuçları incelenmiş, farklı büyütme oranlarında görüntüleri alınan numunelerin homojen yapıda ve gözenekli yapılarının oluştuğu tespit edilmiştir. Sıcaklık $500^{\circ}C$ 'den $700^{\circ}C$ 'ye arttırıldığında, numunelerin gözenekli yapısının arttığı ve yarı oluşumların daha çok arttığı belirlenmiştir. Karbonizasyon sıcaklığının artırılmasıyla hammaddelerin yapısında bulunan lifli yapının bozulduğu gözlemlenmiştir. Bu sebeple, lifli yapının içerisinde bulunan uçucu maddeler ortamdan uzaklaşırken, gözenekli yapıların oluştuğu tespit edilmiştir (Karapınar, 2018).

Aktif Karbonların Elementel Analiz Bulguları

Aktivasyon işlemleri tamamlanan numunelerin yapısında bulunan C (karbon), O (oksijen), H (hidrojen) ve N (azot), elementlerini belirlemek amacıyla yapılan analizlerin elementel analiz sonuçları aşağıdaki Tablo 4’de gösterilmiştir. Numunelerin H/C ve O/C oranlarına da bakılarak analiz sonuçları incelenmiştir.

Tablo 4. Aktif karbonların elementel analiz bulguları

	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	H/C Molar oranı	O/C Molar oranı
F225/400	62,40	3,36	0,85	33,39	0,64	0,40
F225/400	53,30	2,50	0,66	43,54	0,56	0,61
F225/600	57,60	2,93	0,84	38,63	0,61	0,50
F225/700	56,90	2,76	1,37	38,97	0,58	0,51
F200/400	64,30	3,09	1,79	30,82	0,57	0,35
F200/500	60,80	2,44	2,26	34,50	0,48	0,42
F200/600	66,30	2,55	2,48	28,67	0,46	0,32
F200/700	48,20	2,76	2,54	46,50	0,68	0,72

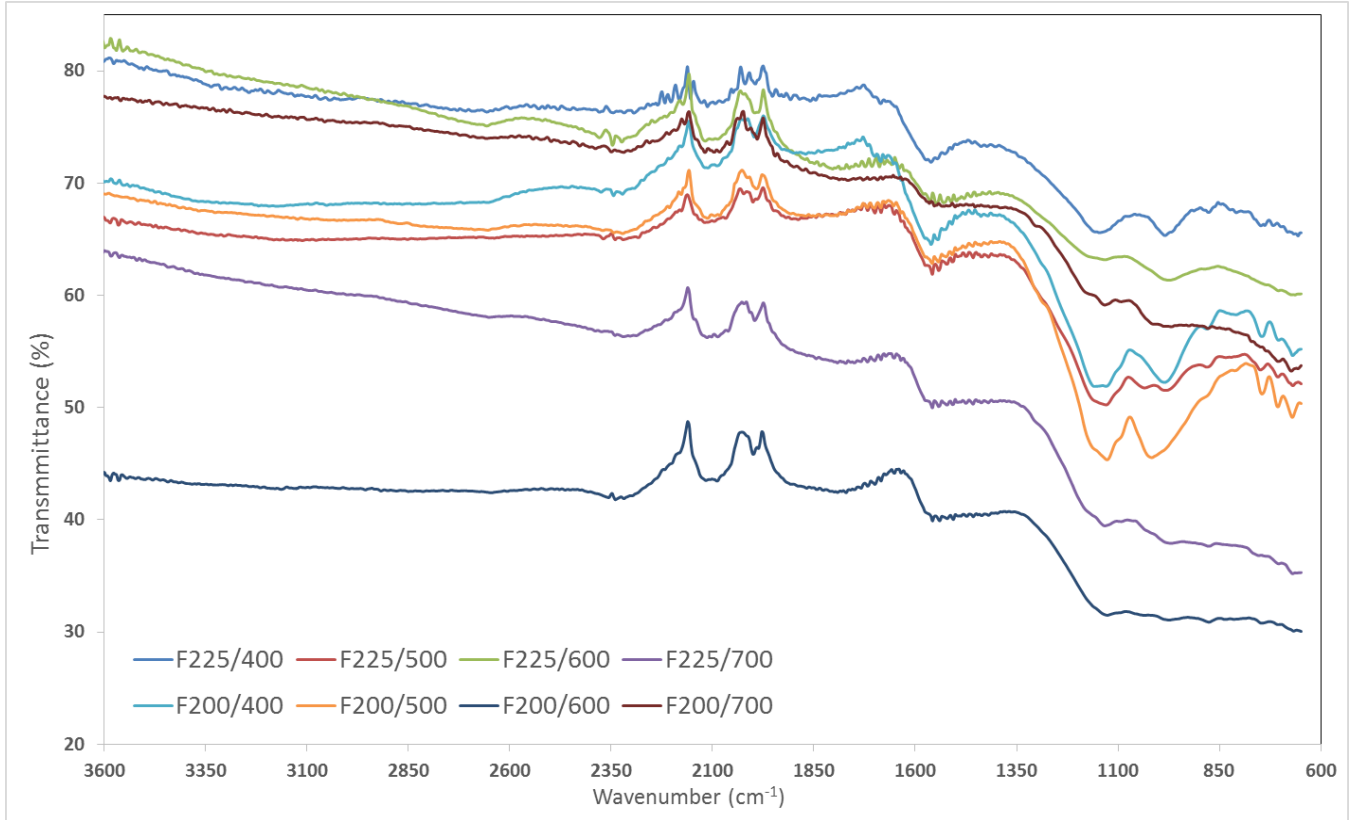
Tablo 4’de verilen değerler incelendiği zaman 225°C’de yapılan ön işlemlerli numuneler arasında en düşük karbon verimi F225/400 örneğine ait %53,3 olduğu görülmektedir. 225°C ön işlemlerli numuneler arasında hidrojen verimi en yüksek değer %3,36 olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca oksijen verimi olarak kıyaslandığında %43,54 olarak F225/400 numunesinin daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır. 225 °C’de yapılan ön işlemlerli numuneler incelendiği zaman H/C oranı en yüksek F225/400 numunesinin en yüksek olduğu, ancak O/C oranında en yüksek değere F225/400 numunesinin sahip olduğu anlaşılmıştır. Azot oranı 200°C de yapılan hidrotermal ön işlemlerli numunelerinde daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca oksijen değerleri incelendiği zaman %30,82 ile 46,5 arasında değiştiği görülmüştür. Oksijen miktarı olarak en yüksek değer %46,5 olarak F200/700 örneğine ait olduğu anlaşılmıştır.

Aktif karbonların H/C oranları incelendiği zaman en yüksek değer F200/700 numunesine ait olduğu anlaşılmıştır. Tüm değerler incelendiğinde sıcaklık artışı ile birlikte örneklerin yapısındaki karbon miktarlarının artmasına karşın O, H, N miktarlarında azalma olmuştur. Yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça karbon miktarındaki artış, aromatik yapıların artmasına sebep olmaktadır. Sıcaklığın artmasıyla aktif karbonun numunesinin yapısında bulunan uçucu bileşikler dönüşüme uğrar ve yapıdan ayrılırken genişlemeye uğrayarak aktif karbon numunelerinde gözenek hacminin artmasına sebep olmaktadır. Yukarıda bahsettiğimiz gibi aktif karbonun yapısında aromatik yapılar bulunmakla birlikte oksitlenmiş fonksiyonel gruplarda bulunmaktadır. Karbon miktarı ne kadar yüksekse aromatik yapılar o kadar artmaktadır. Bununla birlikte O, H, N miktarlarının yüksek olması oksitlenmiş fonksiyonel grupların yüksek çıkmasına yol açmaktadır (Karapınar, 2018). Bu özellik üretilen aktif karbon numunelerinin nerede ve hangi amaçla kullanılmasına karşın farklılık gösteren bir durumdur. Oksitlenmiş fonksiyonel grupların fazla olması üretilen aktif karbon numunelerinin adsorpsiyon kapasitesinin artması olarak düşünülmektedir. Artan sıcaklık ile beraber azalan hidrojen içeriği ile birlikte H/C oranlarında yaşanan azalma ile yapılan bir çalışmaya baktığımızda, uçucu bileşenlerin ortamdaki uzaklaşması ile birlikte karbon miktarının artmasından dolayı H/C oranlarında azalmaların olduğu gözlemlenmiştir (Karapınar, 2018). Düzenli yapıların artması ile birlikte, H/C miktarının azalması ve karbon miktarındaki artış grafit yapıların artmasına sebep olmaktadır (Köseoğlu, 2005). Bununla birlikte karbon yapıların aromatik yapıların oluşmasında ve düzenli yapıların artmasında önemli bir etken olduğu düşünülmektedir (Karapınar, 2018).

Aktif Karbonların FT-IR Analiz Bulguları

Fosforik asit (H₃PO₄) kimyasalı ile muamele edilen numunelerin FT-IR analiz sonuçlarına baktığımızda şekil 3’de de görüldüğü üzere oluşan bandlar incelendiğinde, üretilen örnekler içerisinde fonksiyonel grupların önemli miktarda azaldığı gözlemlenmiştir. Tüm spektrumlar incelendiğinde aralarında belirgin farklılıklar gözlemlenmemiştir. Şekil 3 incelendiği zaman 2100 cm⁻¹ bandında örneklerde pikleri görülmektedir. 2100 cm⁻¹ oluşan bu pikler, badem kabuğu, pirinç kabukları ile yapılan çalışmalarda görülmüştür. Piklerin oluşma sebebi alkin grubu titreşimlerinden kaynaklandığı anlaşılmaktadır. Bu bölgede üçlü bağ yapıları (C≡C) gözlemlenmiştir (Budinova vd., 2006; Alslaihi vd., 2013). Yapılan birçok çalışmada lignoselülozik yapıları içeren üründe; selülozik yapıların fenolik ve polifenolik O-H gruplarını içerdiği bilinmektedir. Ayrıca polisakkaritlerin O-H grupları, karbonil ve aromatik yapıda bulunan C=C grupları içerdiği bilinmektedir (Tasmakıran, 2010). Genel olarak yukarıda verilen şekillere baktığımızda 3300-

3350 cm^{-1} aralığında pik oluşumlarına rastlanılmıştır. 3335 cm^{-1} 'de görülen geniş yayvan pik nemden ve -OH içeren fenoller, alkoller ve karboksilik yapılardan kaynaklanmaktadır.



Şekil 3. Aktif karbonların FT-IR analiz eğrileri

Yapılan çalışmalara baktığımızda 2913-1300 cm^{-1} band aralığındaki pikler C-H gerilmelerinden kaynaklandığı gözlemlenmiştir (Özçiftçi, 2019). Şekil 3'de verildiği gibi 2921-2930 cm^{-1} 'deki bant aralıkları genelde metilen gruplarındaki C-H titreşimi ile ilişkilendirilirken, 2016 cm^{-1} 'deki bant bölgesindeki pik alkin gruplarıyla ilişkilendirilirler. 1735 cm^{-1} 'deki bant karbonil bileşiklerindeki (ketonlar, aldehitler, karboksilik bileşikler ve karbonil (C=O) gruplarıyla, 1635 cm^{-1} 'deki bant olefinik C=C titreşimi ya da doymamış alifatik yapılardaki C=C titreşimini göstermektedir. 1512 cm^{-1} 'deki bant aromatik halkanın iskelet yapısında yer alan C=C gerilimi ile, 1015 cm^{-1} 'de görünen keskin bant ise alkanlar, alkoller, fenoller, eterler, lipidlerdeki C-O ve C-C titreşimi ile ilişkilendirilmiştir (Yang ve Lua, 2003; Sricharoenchaikul vd., 2008). Şekil 3'de anlaşıldığı üzere 1735-1647 cm^{-1} aralığında piklere rastlanmıştır. Bu band aralığındaki pikler keton yapılarda bulunan C=O titreşimlerinden kaynaklandığı gözlemlenmiştir (Nabais vd., 2004). 1403-1408 cm^{-1} band aralığında piklerin oluştuğu gözlemlenmiştir. 1500-1400 cm^{-1} band aralığında oluşan piklere baktığımızda bu değerlerin CH_2 - yapıda gruplardan oluşmaktadır. 1300-1000 cm^{-1} aralığında rastlanan piklere baktığımızda, bu görülen pikler gerilmelerinden kaynaklı oluştuğu, yapılan çalışmalarda gözlemlenmiştir (Guo., 2006). 740-872 cm^{-1} değer aralığında pik oluşumları genel olarak tüm örneklerde gözlemlenmiştir. 700-900 cm^{-1} band aralığının görülen piklerin ise aromatik yapılarda bulunan C-H bağların bükülme titreşimlerinden kaynaklandığını ve her bir halkada gözlemlenen yine aromatik yapıdaki komşu hidrojen kaynaklandığı düşünülmektedir. Sıcaklık artışı ile birlikte karbon miktarında artış gözlemlenmiştir ve bu artış aromatik yapıların artmasına sebep olmuştur (Yang, 2007).

SONUÇ VE ÖNERİLER

Okaliptüs kök odunu örneklerinden üretilen aktif karbon numunelerinin genel özelliklerinin oldukça iyi olduğu anlaşılmıştır. Hidrotermal ön işlem sırasında sıcaklık arttıkça verimin azaldığı anlaşılmıştır. Proliz aşamasında en yüksek sonuçların F225/500 örneğinde %86,88 olarak belirlenmiştir. BET yüzey alanı sonuçlarını incelediğimizde en yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon F200/400 örneğinde 1074,4 m^2/g ve F200/600 örneğinde 1069,5 m^2/g olarak tespit edilmiştir. Üretilen aktif karbon örneklerinin SEM görüntüleri incelendiğinde F225/400 ve F200/500 örneklerinin yüzey yapılarının daha düzenli bir şekilde olduğu görülmüş ve krater yapıda oluşumların olduğu

gözlemlenmiştir. FTIR analizine göre fonksiyonel oksitlenmiş grupların malzemenin yapısında bulunduğu anlaşılmıştır.

Ülkemizde üretimi yok denecek kadar az olan aktif karbonların atık biyokütleden üretilmesi ile hem ülke içi pazarın ihtiyacı karşılanabilir, hem de dünya pazarına ithal edilerek ülke ekonomisine katkı sağlanabilir. Aktif karbon üretimi ile ilgili hidrotomal ve piroliz karbonizasyon yöntemleriyle yeni çalışmalar yapılabilir. Bu çalışmalarda farklı sıcaklıklar ve kimyasallar kullanılarak teknik özellikleri geliştirilebilir. Ayrıca çalışmamızda kullandığımız yöntem ile ülkemizde bulunan farklı lignoselülozik atıklar ile de aktif karbon üretimi gerçekleştirilebilir.

TEŞEKKÜR

Makalenin yazılmasında ve bazı konuların yorumlanmasında Doç. Ali ŞAMİL hocaya teşekkürlerimi sunarım.

KAYNAKLAR

- Abioye, A. M., & Ani, F. N. (2015). Recent development in the production of activated carbon electrodes from agricultural waste biomass for supercapacitors: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 52, 1282-1293. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.07.129>
- Akyıldız, H. (2007). H₃PO₄ aktivasyonu ile zeytin çekirdeğinden aktif karbon üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri, Haziran.
- Alslaibi, T. M., Abustan, I., Ahmad, M. A., & Foul, A. A. (2013). A review: production of activated carbon from agricultural byproducts via conventional and microwave heating. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 88(7), 1183-1190. <https://doi.org/10.1002/jctb.4028>
- Basu P. (2010). Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory, Academic press, 0080961622, Boston.
- Budinova, T., Ekinci, E., Yardim, F., Grimm, A., Björnbom, E., Minkova, V., & Goranova, M. (2006). Characterization and application of activated carbon produced by H₃PO₄ and water vapor activation. *Fuel processing technology*, 87(10), 899-905. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2006.06.005>
- Demiral, İ., & Şamdan, C. A. (2016). Preparation and characterisation of activated carbon from pumpkin seed shell using H₃PO₄. *Anadolu University Journal of Science and Technology A-Applied Sciences and Engineering*, 17(1), 125-138. <https://doi.org/10.18038/btda.64281>
- Deng, J., Li, M., & Wang, Y. (2016). Biomass-derived carbon: synthesis and applications in energy storage and conversion. *Green chemistry*, 18(18), 4824-4854. <https://doi.org/10.1039/C6GC01172A>
- Deng, X., Zhao, B., Zhu, L., & Shao, Z. (2015). Molten salt synthesis of nitrogen-doped carbon with hierarchical pore structures for use as high-performance electrodes in supercapacitors. *Carbon*, 93, 48-58. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.05.031>
- De-Yuso A.M., Rubio B., & Izquierdo M. T. (2014). Influence of activation atmosphere used in the chemical activation of almond shell on the characteristics and adsorption performance of activated carbons. *Fuel Process Technol*, 119:74-80. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.10.024>
- Fuertes, A. B., & Sevilla, M. (2015). Superior Capacitive Performance of Hydrochar-Based Porous Carbons in Aqueous Electrolytes. *ChemSusChem*, 8(6), 1049-1057. <https://doi.org/10.1002/cssc.201403267>
- Guo, Y., & Rockstraw, D. A. (2006). Physical and chemical properties of carbons synthesized from xylan, cellulose, and Kraft lignin by H₃PO₄ activation. *Carbon*, 44(8), 1464-1475. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.12.002>
- Gürses, M. K. (1992). Türkiye’de okaliptüsün orman ürünleri endüstrisindeki yeri ve önemi. I. Ulusal Orman Ürünleri Endüstri Kongresi, cilt:1, sayfa:189-195, Ankara.
- Gürten, İ. İ. İ. (2016). Biyokütle Temelli Aktif Karbonların Elektrokimyasal Çift Tabaka Kapasitörlerde Elektrot Malzemesi Olarak Kullanımı. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 266 s.
- Jain, A., Balasubramanian, R., & Srinivasan, M. P. (2016). Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review. *Chemical Engineering Journal*, 283, 789-805. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.014>

Karapınar, H. S. (2018). Yenidünya (*eriobotrya japonica*) çekirdeğinden aktif karbon üretimi ve özelliklerinin incelenmesi. Doktora Tezi. Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Karaman. 192s.

Köseoğlu, E. (2005). Tarımsal Yan Ürünlerden Kimyasal Aktivasyon ile Aktif Karbon Eldesi: Karakterizasyonu ve Sulu Çözeltilerden Katyon Adsorpsiyonunun İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.

MacDermid-Watts, K., Pradhan, R., & Dutta, A. (2021). Catalytic hydrothermal carbonization treatment of biomass for enhanced activated carbon: a review. *Waste and Biomass Valorization*, 12(5), 2171-2186. <https://doi.org/10.1007/s12649-020-01134-x>

McDougall, G. J. (1991). The physical nature and manufacture of activated carbon. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 91(4), 109-120. https://hdl.handle.net/10520/AJA0038223X_2042

Nabais, J. V., Carrott, P. J. M., Carrott, M. R., & Menéndez, J. A. (2004). Preparation and modification of activated carbon fibres by microwave heating. *Carbon*, 42(7), 1315-1320. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.01.033>

Özçiftçi, Z. (2019). Fosforik asitle kimyasal aktive edilmiş atık çay çalısından aktif karbon üretimi . Yüksek Lisans Tezi. Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü. Rize . 106s.

Sricharoenchaikul, V., Pechyen, C., Aht-ong, D., & Atong, D. (2008). Preparation and characterization of activated carbon from the pyrolysis of physic nut (*Jatropha curcas* L.) waste. *Energy & Fuels*, 22(1), 31-37. <https://doi.org/10.1021/ef700285u>

Stoeckli, H. F., & Kraehenbuehl, F. (1984). The External Surface of Microporous Carbons, Derived from Adsorption and Immersion Studies. *Carbon*, 22(3), 297-299. doi:Doi 10.1016/0008-6223(84)90174-X

Şamdan, A. C., (2013). Kabak Çekirdeği Kabuğundan Kimyasal Aktivasyonla Aktif Karbon Üretimi. Boya ve Ağır Metal Gideriminde Değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü. Eskişehir. 193s.

Tasmakıran, A. F. (2010). Zirai Yan Ürünlerin Modifiye Edilerek Yeni Adsorbanların Hazırlanması ve Boyaların Adsorpsiyonu. e-ISSN: 2148-2683

Titirici, M. M., Thomas, A., Yu, S. H., Müller, J. O., & Antonietti, M. (2007). A direct synthesis of mesoporous carbons with bicontinuous pore morphology from crude plant material by hydrothermal carbonization. *Chemistry of Materials*, 19(17), 4205-4212. <https://doi.org/10.1021/cm0707408>

Tutuş, A., Kurt, R., Ertaş, M., Ayata, Ü, Alma, M. H. (2008). *Eucalyptus grandis* Odununun Kimyasal Bileşimi ve Termal Özellikleri. I. Ulusal Okalıptüs Sempozyumu Bildiriler Kitabı, s.307-313. Tarsus/Mersin.

Walker Jr, P. L. (1969). Porous carbon solids:(Edited by RL Bond) Academic Press, New York. xi+ 311 pp.

Wang, Y., Wei, L., Hou, Q., Mo, Z., Liu, X., & Li, W. (2023). A Review on Catalytic Depolymerization of Lignin towards High-Value Chemicals: Solvent and Catalyst. *Fermentation*, 9(4), 386. <https://doi.org/10.3390/fermentation9040386>

Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., & Zheng, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86(12-13), 1781-1788. doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013

Yang, T., & Lua, A. C. (2003). Characteristics of activated carbons prepared from pistachio-nut shells by physical activation. *Journal of Colloid And Interface Science*, 267(2), 408-417. doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00689-1

Zhong, Z. Y, Yang, Q., Li, X. M., Luo, K., Liu, Y., & Zeng, G. M. (2012). Preparation of peanut hullbased activated carbon by microwave-induced phosphoric acid activation and its application in Remazol Brilliant Blue R adsorption. *Ind Crops Prod* 37(1),178–185. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.12.015>