

ŞEFTALİ ÇEKİRDEĞİNDEN ÇİNKO KLORÜR AKTİVASYONU İLE AKTİF KARBON ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

İlknur DEMİRAL¹, Canan ŞAMDAN^{2*}, Hakan DEMİRAL³

¹ Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, Türkiye, ORCID No : http://orcid.org/0000_0003_2867_5205

² Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, Türkiye, ORCID No : http://orcid.org/0000_0001_8755_0790

³ Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, Türkiye, ORCID No : http://orcid.org/0000_0003_3038_8598

Anahtar Kelimeler	Öz
Aktif karbon Kimyasal aktivasyon Karakterizasyon	<i>Aktif Karbon; yapısında karbon içeren, her türlü doğal ya da sentetik başlangıç maddesinden üretilen, sahip olduğu geniş iç yüzey alanı ve farklı çaplardaki gözenek yapısı sayesinde sıvı ve gaz uygulamalarda sıklıkla kullanılan adsorbanlar arasındadır. Bu çalışmada ülkemizde bolca üretilen şeftali meyvesinin çekirdeğinden çinko klorür ile kimyasal aktivasyon sonucu aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. 3/1 emdirme oranı ve farklı karbonizasyon sıcaklıklarında (400°C, 500°C, 600°C) üretilen aktif karbonların gözenek hacmi, BET yüzey alanı, ortalama gözenek çapı ve gözenek boyut dağılımı gibi yapısal özellikleri araştırılmıştır. Şeftali çekirdeği ve optimum koşullarda üretilen aktif karbon BET analizi, SEM görüntüleri, FTIR analizleri ve elementel analiz sonuçları ile karakterize edilmiştir. En yüksek yüzey alanına sahip (946 m²/g) aktif karbon, 500 °C ve 3/1 emdirme oranında elde edilmiştir. Sonuç olarak, şeftali çekirdeğinden kimyasal aktivasyon yöntemiyle yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmine sahip aktif karbonlar üretilmiş ve bitkisel artıkların değerlendirilmesi sağlanmıştır.</i>

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF ACTIVATED CARBON BY ZINC CHLORIDE ACTIVATION FROM PEACH STONE

Keywords	Abstract
Activated carbon Chemical activation Characterization	<i>Activated Carbon; It is an adsorbent that can be produced from all kinds of natural or synthetic starting materials containing carbon which is frequently used in liquid and gas applications due to its large internal surface area and the number of pores in different diameters. In this study, activated carbon is produced from the nucleus of peach fruit stone grown in our country with zinc chloride by chemical activation. Structural properties such as pore volume, BET surface area, average pore diameter, pore size distribution of activated carbons produced at 3/1 impregnation rate at different carbonization temperatures (400 °C, 500 °C, 600 °C) were investigated. The peach stone and activated carbon produced in optimum conditions have been characterized using the results of BET analysis, SEM photos, FTIR analysis and elemental analysis. Activated carbon with the highest surface area (946 m²/g) was produced at 500 °C and 3/1 impregnation ratio. As a result, activated carbons with high surface area and pore volume were produced from the peach seed by chemical activation method and the biomass was reused.</i>

Araştırma Makalesi	Research Article
Başvuru Tarihi : 19.08.2019	Submission Date : 19.08.2019
Kabul Tarihi : 16.03.2020	Accepted Date : 16.03.2020

1. Giriş

Yüksek yüzey alanı, kontrol edilebilir gözenek yapısı, kararlılığı ve asit / baz reaktivitesi olan aktif karbon, sulu ortamda veya gaz fazda çözülmüş çok çeşitli

inorganik ve organik kirletici maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılan en eski adsorbanlardan biridir. Aktif karbonlar, üç boyutlu bir yapıyı vermek üzere rastgele dağıtılan, genellikle bükülmüş, küçük, kusurlu grafen tabakalarından ve şeritlerden oluşan

* Sorumlu yazar; e-posta : caydin@ogu.edu.tr

yapıya sahip karbonlardır. Levhalar arasındaki değişken büyüklükteki boşluklar, ham maddenin aktivasyon işlemi sırasında oluşur (Carrott ve Carrott 2007; Moreno-Castilla ve Rivera-Utrilla, 2001). Aktif karbonların toplam gözenek ağı, farklı boyutlardaki gözeneklerin bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Yüksek karbon konsantrasyonuna sahip herhangi bir karbonlu materyal (hayvansal, bitkisel veya mineral kaynaklı), aktif karbona (kimyasal veya gaz aktivasyon yöntemleri kullanılarak) kolayca dönüştürülebilir. Ticari aktif karbonlar kömür türleri, odun ve hindistan cevizi kabuğundan üretilmektedir. Ticari aktif karbonlar genellikle 500-1500 m²/g yüzey alanına sahiptir. Ticari aktif karbon üretimi hala pahalı bir işlemdir. Bu nedenle bu alanda yerli, bol bulunabilen kaynaklardan aktif karbon üretimi bu duruma alternatif çözüm sunmaktadır. Büyük miktarlarda mevcut olan yemiş ve meyve kabukları, mısır koçanı gibi biyo malzemeler, kağıt fabrikası atıkları (lignin), sentetik polimerler (PVC) gibi endüstriyel veya tarımsal işlemlerden elde edilen atık ürünlerin aktif karbon üretiminde kullanılması oldukça uygundur. Bu atıklardan biride şeftali çekirdeğidir. Dünya'ya Çin'den yayıldığı düşünülen şeftali (*Prunus persica*) ülkemizde ve dünyada yaygın olarak yetiştiriciliği yapılan, gülgiller (*Rosaceae*) familyasından bir yaz meyvesidir. Şeftali ılıman iklimi seven genellikle 30 yıl yaşayan bir bitkidir. Dünya'da şeftali ve nektarin üretimi sıralamasında Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) 2017 verilerine göre, Türkiye 6. sırada yer alır (FAO, 2017). Türkiye İstatistik Kurumu verilerine göre 2018 yılında 789 457 ton şeftali üretimi yapılmıştır (TÜİK, 2018). Bu meyvenin ekonomik değeri yüksek olup Türkiye'de çok tüketilmektedir. Şeftali taze olarak tüketildiği gibi; meyve pulpu konsantresi ve kurutulmak suretiyle uzun süre muhafaza edilebilmektedir. Ayrıca meyve suyu, nektar, reçel ve marmelat gibi ürün haline getirilebilmekte, bu yöndeki sanayiye hammadde teşkil etmektedir. Şeftali çekirdeğinin Türkiye'de meyve suyu endüstrisi atığı olarak oldukça bol miktarda bulunması, işlenmesinin ve taşınmasının kolay olması, doğrudan yakma ve yem katkı hammaddesi olarak kullanılmasının dışında yüzey alanı yüksek adsorban eldesinde kullanılabileceği düşünülerek kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretimi için uygun bir ham madde olabileceği düşünülmüştür.

Aktif karbon üretiminde kullanılan ham maddenin özellikleri, kullanılan aktivasyon işlemi ve oksidant maddeler, üretilen aktif karbonun özelliklerini oldukça etkilemektedir. Aktivasyon işlemi, hammaddenin termal ayrışmadan önce çeşitli kimyasal maddeler ile karıştırılmasının ardından (KMnO₄, H₃PO₄, ZnCl₂, KOH vb.) tek bir aşamada kimyasal aktivasyon metodu ile yapılabildiği gibi, çeşitli oksitleyici gazlar (CO₂, su buharı vb.) eşliğinde önce karbonizasyon ardından aktivasyon ile iki adımda fiziksel aktivasyon yöntemiyle de gerçekleştirilebilir (Hadi, To, Hui, Lin ve McKay, 2015). Yüksek yüzey alanlı aktif karbonlar, endüstriyel atık su

arıtımı (Ahmad, Aslam, Park, Chang, Kwon ve Kim, 2018), çözücü geri kazanımı, petrokimya endüstrisi, katalizör üretimi (Narowska, Kulazynski, Lukaszewicz ve Burchacka, 2019), içme suyu üretimi, ilaç endüstrisinde kontrollü ilaç salımı, ultrafiltrasyon hibrit sistemleri (Chu, Shankar, Park, Sohn, Jang ve Yoon, 2017) hafif yağların dearomatizasyonu (Busto, Tarifa ve Vera, 2019) gibi birçok önemli endüstriyel uygulamada kullanılmaktadır (Yang, Peng, Srinivasakannan, Zhang, Xia ve Duan, 2010). Bu çalışmada, şeftali çekirdeğinden 3/1 emdirme oranında ZnCl₂ kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemi ile üretilen aktif karbonlarda sıcaklığın yüzey gözenekliliğine etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla örneklerin N₂ gazı adsorpsiyonu ile gözenek özellikleri, FTIR analizi ile yüzey fonksiyonel grupları, SEM görüntüleri ile gözenek yapısındaki değişim ve elementel analiz ile karbon içeriğindeki değişim belirlenmiştir.

2. Deneysel Yöntem

2.1. Malzemeler ve Analizler

Karbon kaynağı olarak kullanılan şeftali meyvesinin çekirdekleri, Türkiye, Marmara bölgesindeki entegre tesisinde yarı mamul (meyve konsantresi ve posa) ve mamul (meyve suyu) üretim yapan firmadan temin edilmiştir. Şeftali çekirdeklerinin kimyasal aktivasyonunda ZnCl₂ kimyasal aktivasyon ajanı olarak kullanılmıştır. Şeftali çekirdeklerinin öğütülmesinde Retsch SK-100 marka yüksek hızlı döner öğütücü kullanılmıştır. Retsch-VIBRO eleme makinesi kullanarak ISO 3310-1 eleme setinde farklı parçacık boyutlarına elenmiştir. Şeftali çekirdeğinin ve optimum koşullarda üretilen aktif karbonun PERKIN ELMER-SPECTRUM 100-ATR kullanılarak FTIR spektrumları çekilmiş ve JEOL JSM 5600 marka SEM cihazı kullanılarak yüzey gözenek yapıları görüntülenmiştir. Şeftali çekirdeğinin kütle değişimi SETARAM-LABSYS evo modeli eşzamanlı termal analiz sistemi (TG-DTA, TG-DSC, TG) kullanılarak, azot atmosferinde 1000 °C'ye kadar, 10 °C/dak ısıtma hızıyla sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülmüştür. Ayrıca, ham maddenin kaba analizi, yapısal bileşenleri (selüloz, hemiselüloz, lignin ve ekstraktif madde) ve LECO-CHNS 628 Elementel analiz cihazı kullanılarak elementel bileşimi belirlenmiştir.

2.2. Aktif Karbon Üretimi

Oda şartlarında kurutulmuş, sırasıyla çeneli kırıcıda ve yüksek hızlı döner öğütücüde öğütülen ve elenen şeftali çekirdeklerinden 1,18-1,0 mm parçacık boyut aralığındaki şeftali çekirdekleri kimyasal aktivasyon işleminde kullanılmak üzere seçilmiştir. Bir başka çalışmada, şeftali çekirdeğinden fosforik asit kullanılarak üretilen aktif karbonlarda en yüksek yüzey alanı 3/1 emdirme oranında elde edilmiştir (Şamdan, 2019). Bu çalışmada da 3/1 emdirme oranı ile

çalışılmıştır. Literatürde emdirme oranı arttıkça yüzey alanının arttığı görülmektedir (Attia, Girgis, ve Fathy, 2008; Caturla, Molina-Sabio ve Rodriguez-Reinosono, 1991). Kimyasal madde/hammadde oranı kütlece 3/1 olacak şekilde, ham madde ve $ZnCl_2$ bir erlende karıştırılarak toplam hacim 200 ml olacak şekilde saf su ile tamamlanarak geri soğutucu altında ısıtıcı manyetik karıştırıcıda $70\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 8 saat karıştırılmıştır. Karıştırıcıdan alınan numune oda sıcaklığında 16 saat bekletilmiştir. 24 saat emdirme işleminin ardından süzülen örnek, cam fırın kabına alınarak $85\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 24 saat kurutulmuş kapalı cam kaptaki saklanmıştır. Emdirilmiş numunedan 10 g tartılarak dikey tüp fırın içine yerleştirilmiş olan reaktöre konulmuştur. Reaktör $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{dak}$ sabit ısıtma hızında $500\text{ ml}/\text{dak}$ N_2 gazı akışı altında laboratuvar sıcaklığından aktivasyon sıcaklığına kadar ($400, 500$ ve $600\text{ }^\circ\text{C}$) ısıtılmış ve bu sıcaklıklarda 1 saat bekletilerek karbonizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Karbonizasyondan sonra, soğutulan numune reaktörden alınmıştır. Önce $0,1\text{ M}$ HCl çözeltisi ile yıkanmıştır. Daha sonra pH değeri 6-7 olana kadar saf suyla yıkanarak $110\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kurutulmuştur. Kurutulduktan sonra, tartılan numune karakterizasyon için kapalı cam kaplarda saklanmıştır.

2.3. Aktif Karbon Karakterizasyonu

Şeftali çekirdeğinden $ZnCl_2$ kullanılarak kimyasal aktivasyon metodu ile üretilen aktif karbonların ve ham şeftali çekirdeğinin yüzey özellikleri, Quantchrome Autosorb 1C cihazı ile 77 K 'de bağıl basıncın (P/P_0) 10^{-4} -1 aralığında N_2 adsorpsiyonu ile belirlenmiştir. Aktif karbonların Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanları (S_{BET}) $0,01$ - $0,1$ bağıl basınç aralığındaki adsorpsiyon verileri kullanılarak hesaplanmıştır. Toplam gözenek hacimleri (V_{Top}) bağıl basıncın ölçülebilen son değer verileri ile hesaplanırken, mikro gözenek hacimleri (V_{micro}) Dubinin-Radushkevich (DR) eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Mezo gözenek hacmi toplam gözenek hacmi ile mikro gözenek hacmi arasındaki farktan hesaplanmıştır. Aktif karbonların gözenek boyut dağılımları DFT (Density Functional Theory) yöntemi ile ortalama gözenek çapları ise $D=4V_{N_2}/S_{BET}$ eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Burada V_{N_2} toplam gözenek hacmi, S_{BET} yüzey alanıdır. Tüm hesaplamalar Autosorb-1C programı ile hesaplanmıştır.

Bu çalışmada, araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

3. Deneysel Sonuçlar ve Tartışma

3.1. Şeftali Çekirdeği Karakterizasyonu

Öğütülmüş şeftali çekirdeği üzerinde gerçekleştirilen nem, uçucu madde, kül, sabit karbon, ham selüloz, ekstraktif, lignin ve hemiselüloz analiz sonuçları Tablo

1'de verilmiştir. Tarımsal atıklar, hemiselüloz, selüloz ve lignin olarak üç temel yapısal bileşen içeren lignoselülozik malzemelerdir. Lignin, bitkinin sertliğini bitki hücrelerinin hücre duvarındaki selüloz ile birlikte arttıran bir yapıdır. Şeftali çekirdeği sert, odunsu bir yapıya sahiptir. Bu nedenle, hammaddenin yapısal bileşenlerinde %45,54 ile ligninin en yüksek değere sahiptir.

Tablo 1

Şeftali Çekirdeğinin Kaba Ve Yapısal Analiz Sonuçları

Özellikler	Şeftali çekirdeği
Kaba analiz	(Kütlece %)
Nem	4,52
Kül	0,43
Uçucu Madde	81,42
Sabit Karbon*	13,63
Yapısal bileşenler	(%)
Ekstraktif Madde	7,5
Selüloz	23,46
Lignin	45,54
Hemiselüloz*	23,50

*Farktan

Lignin fenolik özelliği nedeniyle yüksek karbon verimine neden olan bir bileşiktir. Bu nedenle aktif karbon kaynağı olarak kullanılacak ham maddenin lignin miktarının yüksek olması istenmektedir (Basta, Fierro, El-Saied ve Celzard, 2009). Tablo 1'den görüldüğü gibi düşük nem, yüksek lignin ve selüloz içeriği ile şeftali çekirdeği aktif karbon üretimi için uygun bir ham madde kaynağıdır.

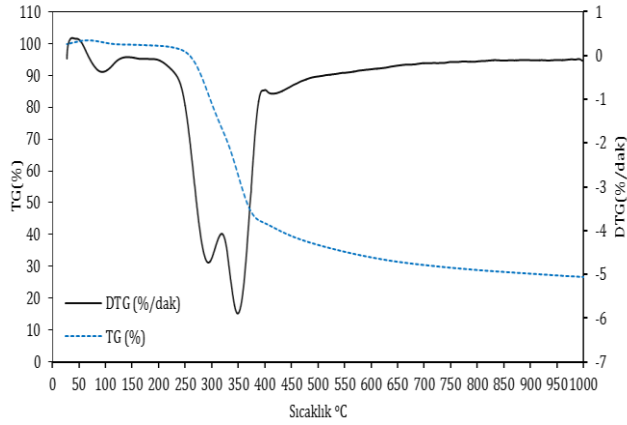
Şeftali çekirdeğinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri kullanılarak elde edilen yüzey alanı, mikro ve mezo gözenek hacimleri ile ortalama gözenek çapı Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo2

Şeftali Çekirdeğinin Fiziksel Özellikleri

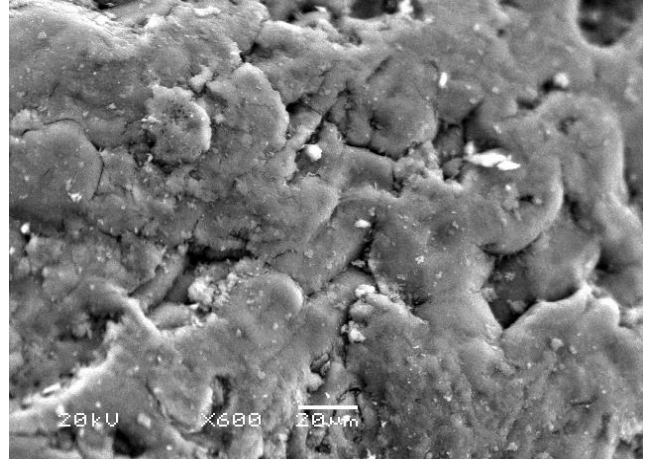
S_{BET} (m^2/g)	V_{mik} (cm^3/g)	V_{mez} (cm^3/g)	V_{top} (cm^3/g)	V_{mik}/V_{top}	V_{mez}/V_{top}	D_p (Å)
4,95	0,00108	0,01832	0,0194	0,055	0,944	157

Tablo 2 incelendiğinde ham şeftali çekirdeği kabuğunun yüzey alanının oldukça düşük olduğu ($4,95\text{ m}^2/g$) görülmektedir. Yapının gözeneksiz olduğu söylenebilir. Şekil 1'de şeftali çekirdeği kabuğunun DTG ve TG analiz sonucu verilmiştir.



Şekil 1. Şeftali Çekirdeğinin DTG Ve TG Eğrileri

Biyokütlenin termal bozunması temel olarak, nemin uzaklaşması, polimer yapının bozunarak yapıdan uzaklaşması ve karbon yapının aromatisasyonu olarak 3 aşamadan oluşmaktadır. Şekil 1 incelendiğinde, şeftali çekirdeğinin DTG eğrisinde 98°C, 300°C, 350°C ve 450 °C'de olmak üzere 4 pik görülmektedir. 90 °C'de görülen ve 120 °C'ye kadar devam eden pikin şeftali çekirdeği kabuğunda bulunan adsorplanmış sudan kaynaklandığı görülmektedir. TG eğrisi incelendiğinde ise bu sıcaklığa kadar kütlelerinin %2'sini kaybettiği söylenebilir. Tüm biyokütlerde olduğu gibi şeftali çekirdeğinin yapısı temel olarak selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluşmaktadır (Tablo 1). Yapısal analiz sonuçlarına göre şeftali çekirdeğinin kütlece %23,46 selüloz, %45,54 lignin ve %23,50 hemiselüloz yapısında olduğu belirlenmişti. Şeftali çekirdeğinin DTG eğrisinde 300 °C'de görülen pikin hemiselülozun bozunarak yapıdan uzaklaşması nedeniyle olduğu söylenebilir. Bu sıcaklıkta TG eğrisinden %20 ağırlık kaybının olduğu görülmüştür. Ncibi ve diğ., (2009), yaptıkları bir çalışmada *Posidoniaoceanica* (L.) fiber yapısındaki hemiselülozun 290 °C'de bozunduğu belirtilmiştir. DTG eğrisinde 350 °C'de görülen, pikin ise selülozun ve az miktarda ligninin bozunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu sıcaklıkta TG eğrisinde %25 oranında uçucu bileşenlerin ortamdan ayrıldığı görülmüştür. Zhu, Deng, Hou, Sun, Zhang, Li ve Liang (2016), yaptıkları bir çalışmada selüloz bozunmasının 140-900 °C sıcaklık aralığında ve lignin bozunmasının 280-400 °C sıcaklık aralığında gerçekleştiği belirtilmiştir. TG eğrisinde 400 °C'den sonra 900 °C'ye kadar devam eden kütle kaybının yapıda bulunan lignin içeriğinden kaynaklandığı söylenebilir. Şeftali çekirdeğinin yapısal bileşenleri arasında en fazla % içeriğe sahip olan lignin, selüloz ve hemiseluloza göre yapıdan daha zor uzaklaşır. Bu nedenle bozunması daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir. 1000 °C'de kütlelerin %26'sının kaldığı TG eğrisinden görülmektedir. Bu karbonize olmuş karbon yapısından kaynaklanmaktadır. Şeftali çekirdeğinin SEM görüntüsü Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. Şeftali Çekirdeğinin SEM Görüntüsü

Şeftali çekirdeğinin SEM görüntüsü incelendiğinde, yüzeyin, yer yer çatlaklar dışında gözeneksiz, oldukça yoğun olduğu görülmektedir. Bu görüntü şeftali çekirdeğinin BET analiz sonuçlarına göre elde edilen düşük yüzey alanını desteklemektedir (4,95 m²/g). Tablo 3'de şeftali çekirdeğinin elementel analiz sonuçları verilmiştir.

Tablo 3

Şeftali Çekirdeğinin Elementel Analiz Sonuçları			
% C	% H	% N	% O
48,29	6,63	1,03	44,05

Lignin ve selüloz içeriği yüksek olan şeftali çekirdeğinin elementel analiz sonuçları incelendiğinde şeftali çekirdeğinin %48,29'unun C ve %44,05'inin O'den oluştuğu görülmektedir. Karbon içeriğinin yüksek olması şeftali çekirdeğinin aktif karbon üretimi için uygun bir ham madde olduğunu göstermektedir. Fierro, Torne-Fernandez ve Celzard (2006), lignin kullanarak aktif karbon üretimini araştırdıkları çalışmalarında, ligninin %59,46 C ve %33,27 O içerdiği belirtilmiştir. Ayrıca, Ramos, Bonelli, Cukierman, Ribeiro Carrott ve Carrott (2009), selüloz nano elyaftan ürettikleri aktif karbonlarda ısı işlem koşullarının gözeneklilik gelişimi ve mekanik özelliklerine etkisini araştırdıkları çalışmalarında, selüloz içerikli elyaftın %42,4 C ve %51,5 O içerdiği belirtilmiştir.

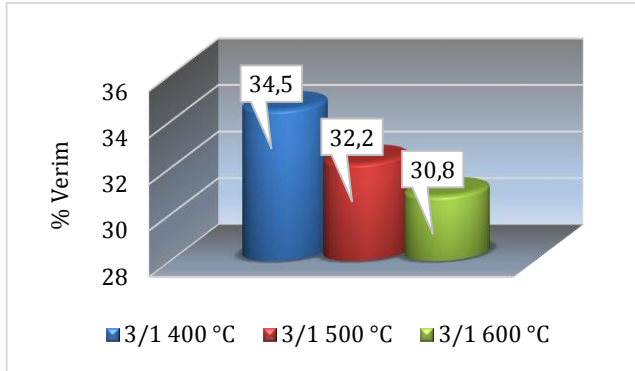
3.2. Aktif Karbon Karakterizasyonu

3/1 emdirme oranında ZnCl₂ kullanılarak 400, 500 ve 600 °C'de üretilen aktif karbonların BET analiz sonuçları ve ürün verimleri sırasıyla Tablo 4 ve Şekil 3'de verilmiştir.

Tablo 4

3/1 Emdirme Oranında Farklı Sıcaklıklarda Üretilen Aktif Karbonların Fiziksel Özellikleri

Sıcaklık (°C)	S _{BET} (m ² /g)	V _{mik} (cm ³ /g)	V _{mez} (cm ³ /g)	V _{top} (cm ³ /g)	V _{mik} /V _{top}	V _{mez} /V _{top}	D _p (Å)
400	412	0,269	0,091	0,360	0,747	0,252	34,94
500	946	0,381	0,093	0,474	0,803	0,190	20,07
600	903	0,363	0,080	0,443	0,819	0,180	19,65



Şekil 3. Farklı Sıcaklıklarda Üretilen Aktif Karbonlara Ait Verim Değerleri

3/1 emdirme oranında ZnCl₂ kullanılarak farklı sıcaklıklarda üretilen aktif karbonların BET analiz sonuçları incelendiğinde, en yüksek yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi 500 °C'de sırasıyla 946 m²/g ve 0,474 cm³/g olarak elde edilmiştir. Üretilen aktif karbonların tamamının mikro gözenek oranları mezo gözenek oranlarından yüksektir. Şeftali çekirdeğinden ZnCl₂ kimyasal aktivasyonu ile üretilen aktif karbonların daha çok mikro gözenekli yapıya sahip oldukları söylenebilir. Şeftali çekirdeği kullanılarak fiziksel veya kimyasal aktivasyon metoduyla çeşitli koşullarda oldukça farklı yüzey alanlı aktif karbonların üretilbildiği literatür araştırmasında görülmüştür (Tablo 5). Kimyasal aktivasyonda kullanılan çalışma koşullarına bağlı olarak üretilen aktif karbonun yüzey özellikleri de farklılık gösterir. Bu çalışmada 3/1 emdirme oranında ZnCl₂ kullanılarak 500 °C'de üretilen aktif karbonun BET yüzey alanı kimyasal aktivasyon ajanı olarak ZnCl₂'nin kullanıldığı çalışmalar ile iyi uyum sağladığı görülmüştür.

Şekil 3'den görüldüğü gibi 3/1 emdirme oranında ZnCl₂ kullanılarak 400, 500 ve 600 °C'de üretilen aktif karbonların verimleri sırasıyla %34,5; %32,2 ve %30,8'dir. ZnCl₂ emdirilmiş ham maddelerin karbonizasyonu sırasında, ZnCl₂ dehidrasyon reaktifi olarak çalışır. Dehidrasyon ham maddenin karbonlaşmasına ve aromatisasyonuna sebep olur. Bu durumda düşük sıcaklıklarda çar oluşumu sınırlanır.

Düşük sıcaklıklarda daha az uçucu bileşenin yapıdan uzaklaşması karbon veriminin yüksek olmasını sağlar (Uysal, Duman, Onal, Yasa ve Yanik, 2014). Sıcaklık artışı ile daha fazla miktarda büyük moleküler bileşikler daha küçük moleküllere bozunur ve daha fazla uçucu bileşen yapıdan uzaklaşır. Bu durum karbonizasyon sıcaklığı artışı ile karbonizasyon veriminin azalmasına neden olur. Farklı sıcaklıklarda 3/1 emdirme oranında üretilen aktif karbonların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4'de verilmiştir.

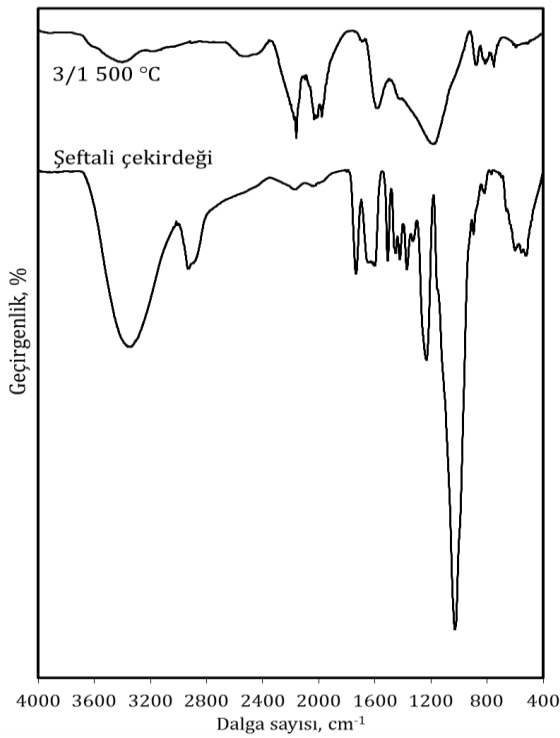
Tablo 5

Şeftali Çekirdeğinden Üretilen Bazı Aktif Karbonların BET Yüzey Alanları

Çalışma koşulları	Yüzey alanı (m ² /g)	Kaynak
800 °C'de buhar aktivasyonu	608	(Duranoğlu ve diğ., 2010)
300 °C'de hava oksidasyonu ve 850 °C'de karbonizasyon	579	(Duranoğlu ve diğ., 2010)
500 °C'de piroliz ve 850 °C'de su buharı aktivasyonu	1258	(Tanya ve diğ., 2018)
500 °C'de piroliz, 900 °C'de su buharı aktivasyonu	1257	(Tanya ve diğ., 2018)
H ₃ PO ₄ ile 0,43 EO*, 500 °C'de karbonizasyon	1153	(Attia ve diğ., 2008)
Buhar aktivasyonu	1247	(Arrigade ve diğ., 1997)
750 °C'de su buharı ve 950 °C'de karbonizasyon	980	(Heschel ve Klose, 1995)
ZnCl ₂ ile 0,96 EO*, 500 °C-800 °C karbonizasyon	2000-1800	(Caturla ve diğ., 1991)
ZnCl ₂ ile 0,48 EO*, 500 °C-800 °C karbonizasyon	1600-1200	Caturla ve diğ., 1991)
600 °C'de pre-karbonizasyon ve H ₃ PO ₄ ile 3/1 EO* 3 saat emdirme	506,7	(Khemmari ve Benrachedi, 2020)
H ₃ PO ₄ ile 400 °C'de karbonizasyon	1262	(Martin-Martinez ve diğ., 2018)
ZnCl ₂ ile 550 °C'de karbonizasyon	1020	(Arroyo-Gomez ve diğ., 2018)

*EO, Emdirme Oranı

Şekil 4 incelendiğinde, 400, 500 ve 600 °C'de üretilen aktif karbonların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinin IUPAC sınıflandırmasına göre Tip I izotermine uyduğu görülmektedir. Aktif karbonların mikro gözeneklerden oluştuğu, düşük bağıl basınçlarda tek tabaka kaplanmasının tamamlanmış olduğu, yüksek bağıl basınçlarda ise bir pilotaya ulaştığı söylenebilir (Gottipati ve Mishra, 2016). Farklı sıcaklıklarda 3/1 emdirme oranında üretilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımları Şekil 5'de verilmiştir.



Şekil 7. Şeftali Çekirdeği Ve 3/1 Emdirme Oranında 500 °C'de Üretilen Aktif Karbonun FTIR Spektrumları

1650-1600 cm^{-1} arasındaki geniş bant alifatik $\nu(\text{C}=\text{C})$ absorpsiyon bandı iken aromatik yapılarıdaki $\nu(\text{C}=\text{C})$ çifte bağının absorpsiyon bandı 1508 cm^{-1} 'de görülmektedir (Hejazifar ve Azizian, 2012; Lua ve Yang, 2005). 1400-1200 cm^{-1} dalga boyu aralığında görülen absorpsiyon piklerinin karboksilik asitteki $\nu(\text{C}-\text{O})$ ve $\nu(\text{O}-\text{H})$ gerilimlerine ait olduğu söylenebilir.

Boudrahem, Soualah ve Aissani-Benissad (2011), yaptıkları bir çalışmada karboksilik asidin karakteristik piklerinin yalnızca $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ ve $1300-1200 \text{ cm}^{-1}$ olmadığı, bağ gerilmeleri ve deformasyon titreşimleri nedeniyle piklerin daha küçük dalga boylarına ($\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$) kaydığı belirtilmiştir. 1235 cm^{-1} 'deki orta şiddetli pikin eter gruplarını temsil ettiği söylenebilir. Barroso-Bogeat ve diğ. (2014) yaptıkları bir çalışmada, IR spektrumlarında alkol ve asit gibi birçok organik molekülün, eterlerde olduğu gibi $\nu(\text{C}-\text{O})$ grubu içerdiği ve bu nedenle IR spektrumunda eter gruplarının tespitinin güç olduğu belirtilmiştir. Bununla birlikte eter gruplarında bulunan $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ bağ titreşim piklerinin $1275-1200 \text{ cm}^{-1}$ ve $1150-1070 \text{ cm}^{-1}$ dalga boylarında görüldüğü belirtilmiştir. 1020 cm^{-1} 'deki kuvvetli pik $\nu(\text{C}-\text{O})$ geriliminden kaynaklanmaktadır. $1000-1300 \text{ cm}^{-1}$ arasındaki bant ya da pikler asit, alkol, fenol, eter ve esterlerdeki $\nu(\text{C}-\text{O})$ gerilmesinden kaynaklanmaktadır.

3/1 emdirme oranında 500 °C'de üretilen aktif karbonun FTIR sptektrumu incelendiğinde, şeftali çekirdeği spektrumu ile farklar olduğu görülmektedir. Şeftali çekirdeği spektrumunda 2934 cm^{-1} ve 2877 cm^{-1}

'de görülen aromatik metoksil grubunda, metil ve metilen grupların yan zincirlerinde bulunan $-\text{CH}-$ bağındaki alifatik $\nu(\text{C}-\text{H})$ bağ titreşimini temsil eden pikler 3/1 emdirme oranındaki aktif karbon spektrumunda görülmemektedir. Benzer şekilde şeftali çekirdeği spektrumunda yer alan 1733 cm^{-1} 'deki $\nu(\text{C}=\text{C})$ çifte bağının absorpsiyon bandının aktif karbon spektrumunda görülmediği tespit edilmiştir. Karbonizasyon sonrasında örneklerin oksijen içeren aromatik ve alifatik yapıdaki yüzey fonksiyonel gruplarının parçalandığı ve yeni yapıların oluştuğu görülmüştür. Şeftali çekirdeği spektrumunda $2800-2000 \text{ cm}^{-1}$ dalga boylarında görülmeyen absorpsiyon pikleri aktif karbon spektrumunda göze çarpmaktadır. İlgili iki pikin $2160-2000 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında oluştuğu görülmüştür. Aktif karbonun IR spektrumunda üçlü bağ bölgesi olarak adlandırılan bölgede $\sim 2100 \text{ cm}^{-1}$ ve $\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ deki çiftli pikler alkin gruplarındaki $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ titreşiminden kaynaklanmaktadır (Boonamnuayvitaya, Sae-ung ve Tanthapanichakoon, 2005; Alslaibi, Abustan, Ahmad ve Foul, 2013). Aktif karbon spektrumunda $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pik karboksilik yada karboksilat gruplarındaki $\nu(\text{C}=\text{O})$ ve $\nu(\text{C}-\text{O})$ gerilimlerinden kaynaklanmaktadır (Abdel-Nasser, 2003). Ayrıca 1205 cm^{-1} 'de görülen pik karboksilik asitteki $\nu(\text{O}-\text{H})$ ve $\nu(\text{C}-\text{O})$ gerilimlerinden kaynaklanmaktadır (Baccara, Bouzida, Fekib ve Montiel, 2009). 3/1 emdirme oranında 500 °C'de üretilen aktif karbonun elementel analiz sonucu Tablo 6'da verilmiştir.

Tablo 6

3/1 Emdirme Oranında 500 °C'de Üretilen Aktif Karbonun Elementel Analiz Sonuçları

% C	% H	% N	% O
69,00	3,12	0,47	27,41

Şeftali çekirdeğinin elementel analiz sonuçları ile 3/1 emdirme oranında 500 °C'de üretilen aktif karbonun elementel analiz sonuçları karşılaştırıldığında, %C değerlerinin arttığı, %H ve %O değerlerinin azaldığı görülmüştür. Aktivasyon işlemi sırasında organik ham maddelerin yapısında bulunan selüloz, lignin ve hemiselüloz bozunur ve yapıdan uçucu bileşenler uzaklaşır. Bu nedenle karbonizasyon sonrasında %C değerleri artarken %H, %O ve %N değerleri azalmıştır (Liu, Wang ve Lu, 2014).

4. Sonuç

Bu çalışmada tarımsal atık olan şeftali çekirdeğinden ZnCl_2 kimyasal aktivasyonu ile aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Farklı koşullarda üretilen aktif karbonların çeşitli yöntemlerle yüzey özellikleri

karakterize edilmiştir. Sonuçlar üretilen aktif karbon yüzeylerinin fonksiyonel gruplarca zengin olduğunu ve aktif karbonların daha çok mikro gözeneklerden oluştuğunu göstermiştir. Çalışmalardan elde edilen sonuçlar en yüksek yüzey alanının 500 °C'de 3/1 emdirme oranında 946 m²/g olarak elde edildiğini göstermektedir. Bu çalışma ile şeftali çekirdeğinden yüksek yüzey alanlı ve fonksiyonel gruplarca zengin yüzeye sahip aktif karbonların üretilebileceği biyo atıkların yeniden kullanılabilirliği ortaya konmuştur.

Teşekkür

Bu çalışmanın bir kısmı Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 2017-1523A2 nolu proje kapsamında desteklenmiştir.

Araştırmacıların Katkısı

Bu araştırmada; İlknur DEMİRAL, deneysel çalışma ve makalenin oluşturulması; Canan ŞAMDAN, deneysel çalışma ve makalenin oluşturulması; Hakan DEMİRAL, deneysel analizlerin yapılması ve makalenin oluşturulmasına katkı sağlamıştır.

Çıkar Çatışması

Yazarlar tarafından herhangi bir çıkar çatışması beyan edilmemiştir.

Kaynaklar

- Abdel-Nasser, A. H. (2003). Influence of HNO₃ oxidation on the structure and adsorptive properties of corncob-based activated carbon. *Carbon*, 41, 713-722. Doi: [https://doi.org/10.1016/s0008-6223\(03\)00029-0](https://doi.org/10.1016/s0008-6223(03)00029-0)
- Ahmad, R., Aslam, M., Park, E., Chang, S., Kwon, D. & Kim, J. (2018). Submerged low-cost pyrophyllite ceramic membrane filtration combined with GAC as fluidized particles for industrial wastewater treatment. *Chemosphere*, 206, 784-792. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.045>
- Alslaibi, T. M., Abustan, I., Ahmad, M. A. & Foul, A. A. (2013). Cadmium removal from aqueous solution using microwaved olive stone activated carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1, 589-599. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.06.028>
- Arriagada, R., Garcia, R., Molina-Sabio, M. & Rodriguez-Reinoso, F. (1997). Effect of steam activation on the porosity and chemical nature of activated carbons from Eucalyptus globulus and peach Stones.

Microporous Materials, 8, 123-130. Doi: [https://doi.org/10.1016/S0927-6513\(96\)00078-8](https://doi.org/10.1016/S0927-6513(96)00078-8)

- Arroyo-Gomez, J. J., Villarroel-Rocha, D., Freitas-Araujo, K. C., Martinez-Huitle, C. A. & Sapag, K. (2018). Applicability of activated carbon obtained from peach stone as an electrochemical sensor for detecting caffeine. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 822, 171-176. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.05.028>
- Attia, A. A., Girgis, B. S. & Fathy, N. A. (2008). Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H₃PO₄ activation: Batch and column studies. *Dyes and Pigments*, 76, 282-289. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.08.039>
- Baccara, R., Bouzida, J., Fekib, M. & Montiel, A. (2009). Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 1522-1529. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.041>
- Barroso-Bogeat, A., Alexandre-Franco, M., Fernandez-Gonzalez, C. & Gomez-Serrano, V. (2014). FT-IR analysis of pyrone and chromene structures in activated carbon. *Energy Fuels*, 28, 4096-4103. Doi: <https://doi.org/10.1021/ef5004733>
- Basta, A. H., Fierro, V., El-Saied, H. & Celzard, A. (2009). 2-Steps KOH activation of rice straw: An efficient method for preparing high-performance activated carbons. *Bioresource Technology*, 100, 3941-3947. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.02.028>
- Benadjemia, M., Milliere, L., Reinert, L., Benderdouche, N. & Duclaux, L. (2011). Preparation, characterization and Methylene Blue adsorption of phosphoric acid activated carbons from globe artichoke leaves. *Processing Technology*, 92, 1203-1212. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.01.014>
- Boonamnuyvitaya, V., Sae-ung, S. & Tanthapanichakoon, W. (2005). Preparation of activated carbons from coffee residue for the adsorption of formaldehyde. *Separation and Purification Technology*, 42, 159-168. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2004.07.007>
- Boudrahem, F., Soualah, A. & Aissani-Benissad, F. (2011). Pb(II) and Cd(II) Removal from aqueous solutions using activated carbon developed from coffee residue activated with phosphoric acid and zinc chloride. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56, 1946-1955. Doi: <https://doi.org/10.1021/je1009569>
- Busto, M., Tarifa, E.E. & Vera, C.R. (2019). Extraction/adsorption as applied to the dearomatization of white mineral oil. *Chemical*

- Engineering Research and Design*, 146, 239–248. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.03.026>
- Carrott, P. J. M. S. & Carrott, M. M. L. R. (2007). Lignin from natural adsorbent to activated carbon: A review. *Bioresource Technology*, 98 (12), 2301–2312. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.08.008>
- Caturla, F., Molina-Sabio, M. & Rodriguez-Reinosono, F. (1991). Preparation of activated carbon by chemical activation with ZnCl₂. *Carbon*, 29, 999–1007. Doi: [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(91\)90179-M](https://doi.org/10.1016/0008-6223(91)90179-M)
- Chu, K. H., Shankar, V., Park, C. M., Sohn, J., Jang, A. & Yoon, Y. (2017). Evaluation of fouling mechanisms for humic acid molecules in an activated biochar-ultrafiltration hybrid system. *Chemical Engineering Journal*, 326:240–248. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.161>
- Duranoglu, D., Trochimczuk, A. W. & Beker, Ü. (2010). A comparison study of peach stone and acrylonitrile-divinylbenzene copolymer based activated carbons as chromium(VI) sorbents, *Chemical Engineering Journal*, 165:56–63. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.08.054>
- Fierro, V., Torne-Fernandez, V. & Celzard, A. (2006). Kraft lignin as a precursor for microporous activated carbons prepared by impregnation with ortho-phosphoric acid: Synthesis and textural characterisation. *Microporous Mesoporous Materials*, 92, 243–250. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.01.013>
- Gottipati, R. & Mishra, S. (2016). Preparation of microporous activated carbon from aegle marmelos fruit shell and its application in removal of chromium(VI) from aqueous phase. *Journal of Industrial And Engineering Chemistry*, 36, 355-363. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.03.005>
- Hadi, P., To, M.-H., Hui, C.-W., Lin, C. S. K. & McKay, G. (2015). Aqueous mercury adsorption by activated carbons. *Water Research*, 73, 37–55. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.01.018>
- Hejazifar, M. & Azizian, S. (2012). Adsorption of cationic and anionic dyes onto the activated carbon prepared from grapevine rhytidome. *Journal of Dispersion Science And Technology*, 33, 846-853. Doi: <https://doi.org/10.1080/01932691.2011.579861>
- Heschel, W. & Klose, E. (1995). On the suitability of agricultural by-products for the manufacture of granular activated carbon. *Fuel*, 74, 12,1786-1791. Doi: [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(95\)80009-7](https://doi.org/10.1016/0016-2361(95)80009-7)
- Khemhari, F. & Benrachedi, K. (2020) Valorization of peach stones to high efficient activated carbon: Synthesis, characterization, and application for Cr(VI) removal from aqueous medium, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 42, 688-699. Doi: <https://doi.org/10.1080/15567036.2019.1598519>
- Liu, S. L., Wang, Y. N. & Lu, K. T. (2014). Preparation and pore characterization of activated carbon from Ma bamboo (*Dendrocalamus latiflorus*) by H₃PO₄ chemical activation. *Journal of Porous Materials*, 21, 459–466. Doi: <https://doi.org/10.1007/s10934-014-9792-9>
- Lua, A. C. & Yang, T. (2005). Characteristics of activated carbon prepared from pistachio-nut shell by zinc chloride activation under nitrogen and vacuum conditions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 290, 505-513. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.04.063>
- Martin-Martinez, M., Alvarez-Torrellas, S., Garcia, J., Silva, A. M. T., Faria, J. L. & Gomes, H. T. (2018). Exploring the activity of chemical-activated carbons synthesized from peach stones as metal-free catalysts for wet peroxide oxidation. *Catalysis Today*, 313, 20–25. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.01.003>
- Moreno-Castilla, C. & Rivera-Utrilla, J. (2001). Carbon materials as adsorbents for the removal of pollutants from the aqueous phase. *MRS Bulletin*, 26(11),890–894. Doi: <https://doi.org/10.1557/mrs2001.230>
- Narowska, B., Kulazynski, M., Lukaszewicz, M., & Burchacka, E. (2019). Use of activated carbons as catalyst supports for biodiesel production. *Renewable Energy*, 135, 176–185. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.11.006>
- Ncibi, M. C., Jeanne-Rose, V., Mahjoub, B., Jean-Marius, C., Lambert, J., Ehrhardt, J.J., Gaspard, S. (2009). Preparation and characterisation of raw chars and physically activated carbons derived from marine *Posidonia oceanica* (L.) fibres. *Journal of Hazardous Materials*, 165, 240-249. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.126>
- Ramos, M. E. ,Bonelli, P. R., Cukierman, A. L., Ribeiro Carrott, M. M. L. & Carrott, P. J. M. (2009). Influence of thermal treatment conditions on porosity development and mechanical properties of activated carbon cloths from a novel nano fibre-made fabric. *Materials Chemistry and Physics*, 116, 310–314. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.03.042>
- Reffas, A., Bernardet, V., David, B., Reinert, L., Lehocine, M.B., Dubois, M., Duclaux, L. (2010). Carbons prepared from coffee grounds by H₃PO₄ activation: Characterization and adsorption of methyleneblue and Nylosan Red N-2RBL. *Journal of Hazardous Materials*, 175, 779-788. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.076>
- Shi, Q., Zhang, J., Zhang, C., Li, C., Zhang, B., Hu, W., Zhao, R. (2010). Preparation of activated carbon from cattail and its application for dyes removal. *Journal of*

Environmental Sciences, 22, 91–97. Doi: [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(09\)60079-6](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(09)60079-6)

Şamdan, C. (2019). Tarımsal atıktan (şeftali çekirdeği) üretilen modifiye aktif karbonun adsorpsiyon prosesindeki etkinliğinin araştırılması (Doktora tezi). Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

Tsoncheva, T., Mileva, A., Tsyntsarski, B., Paneva, D., Spassova, I., Kovacheva, D., Petrov, N. (2018). Activated carbon from Bulgarian peach stones as a support of catalysts for methanol decomposition. *Biomass and Bioenergy*, 109, 135–146. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.12.022>

Uysal, T., Duman, G., Onal, Y., Yasa, I. & Yanik, J. (2014). Production of activated carbon and fungicidal oil from peach stone by two-stage process. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 108, 47–55. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.05.017>

Yang, K., Peng, J., Srinivasakannan, C., Zhang, L., Xia, H. & Duan, X. (2010). Preparation of high surface area activated carbon from coconut shells using microwave heating. *Bioresource Technology*, 101 (15) 6163-6169. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.03.001>

Zhu, G., Deng, X., Hou, M., Sun, K., Zhang, Y., Li, P. & Liang, F. (2016). Comparative study on characterization and adsorption properties of activated carbons by phosphoric acid activation from corn cob and its acid and alkaline hydrolysis residues. *Fuel Processing Technology*, 144, 255-261. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.01.007>

Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). Erişim adresi: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>

Türkiye istatistik kurumu (TÜİK). Erişim adresi: http://tuik.gov.tr/PreTablo.do?alt_id=1001