



**MİSVAKTAN AKTİF KARBON ÜRETİMİNİN
OPTİMİZASYONU VE KARAKTERİZASYONU**

Çağatay SAĞIR

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Prof. Dr. Ayşe Vildan BEŞE
2019
Her Hakkı Saklıdır**

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MİSVAKTAN AKTİF KARBON ÜRETİMİNİN
OPTİMİZASYONU VE KARAKTERİZASYONU**



Çağatay SAĞIR

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ERZURUM
2019
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

MİSVAKTAN AKTİF KARBON ÜRETİMİNİN OPTİMİZASYONU VE KARAKTERİZASYONU

Çağatay SAĞIR

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ayşe Vildan BEŞE

Bu çalışmada, misvak tozlarından aktif karbon üretiminin optimizasyonu Taguchi yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Piroliz sıcaklığı (0-500°C), emdirme oranı (H_3PO_4 /misvak tozu: 2:1 – 4:1), karbonizasyon sıcaklığı (600-800°C) ve karbonizasyon süresi (45, 60 ve 75 dk) parametreler olarak seçilmiştir.

Daha büyük daha iyi istatistik parametrelerine göre yapılan değerlendirme sonucunda optimum koşullar; piroliz sıcaklığı: 400°C, emdirme oranı: 4:1, karbonizasyon sıcaklığı: 700°C ve karbonizasyon süresi 45dk olarak belirlenmiştir. Bu koşullar altında üretilen aktif karbon için yüzey alanı 1186 m²/g olarak bulunmuştur.

Ayrıca üretilen aktif karbonların yüzey alanları ve gözenek boyut dağılımları BET analizi ile, yüzey morfolojisi SEM analizleriyle ve yüzey fonksiyonel grupları FT-IR analizi ile belirlenmiştir.

2019, 65 sayfa

Anahtar Kelimeler: Aktif karbon, Karbonizasyon, Misvak, Taguchi metodu

ABSTRACT

Master Thesis

CHARACTERIZATION AND OPTIMIZATION OF PRODUCTION ACTIVATED CARBON FROM MISWAK

Çağatay SAĞIR

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Ayşe Vildan BEŞE

In this study, optimization of activated carbon production from Miswak powders was carried out by using Taguchi method. The pyrolysis temperature (0-500°C), impregnation rate (H₃PO₄/MiswaK powder: 2:1-4:1) carbonization temperature (600-800°C), and carbonization time (45- 75 min) were selected as parameters.

The optimum conditions were determined as follows: pyrolysis temperature: 400°C, impregnation ratio: 4: 1, carbonization temperature: 700°C and carbonization time: 45 min. The surface area of the activated carbon produced under these conditions was found to be 1186 m²/g.

In addition, surface area- pore size distributions, surface morphology and surface functional groups of activated carbons were determined by using BET analysis, SEM analysis FT-IR analysis, respectively.

2019, 65 pages

Keywords: Activated carbon, Carbonization, Miswak, Taguchi method

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tez çalışmam süresince engin bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana her anlamda bana yardımcı olan, öğrencilerine ve çevresine sergilediği davranışları ile büyük bir örnek teşkil eden yanında çalışmaktan kıvanç duyduğum değerli hocam, danışmanım Sayın Prof. Dr. Ayşe Vildan BEŞE'ye teşekkürlerimi sunarım.

Aynı zamanda özgün bakış açısı, samimiyeti ve teşvikiyle beni yönlendiren değerli hocalarım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Hatice BAYRAKÇEKEN ve Sayın Dr. Öğr. Üyesi Meltem KIZILCA ÇORUH'a teşekkür ederim.

Bu çalışmayı gerçekleştirdiğim süre boyunca gerek dostluğu gerek tecrübeleri ile yanımda bulunan arkadaşım Sayın Arş. Gör. M. Selim ÇÖGENLİ'ye teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım süresince yardım ve desteğini esirgemeyen arkadaşlarım Sayın Arş. Gör. Dr. Hakan KIZILTAŞ ve Sayın Arş. Gör. Serdar ARAL'a teşekkür ederim.

Lisans ve lisansüstü eğitimim süresince psikolojik desteğini esirgemeyen, kadim dostum Sayın Murat BORAN'a teşekkür ederim.

Son olarak bugünlere gelmem de sonsuz emeğe sahip olan hayatım boyunca manevi desteklerini esirgemeyen, kariyer ve kazanımlarıma paydaş olan aileme teşekkür ederim.

Çağatay SAĞIR

Temmuz, 2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	6
2.1. Aktif Karbon.....	6
2.2. Aktif Karbonun Tarihçesi.....	8
2.3. Aktif Karbon Türleri	9
2.3.1. Toz aktif karbon	10
2.3.2. Granüler aktif karbon	10
2.3.3. Pellet aktif karbon	11
2.4. Aktif Karbon Uygulamaları.....	11
2.5. Aktif Karbonun Fiziksel Yapısı	12
2.6. Aktif Karbonun Kimyasal Yapısı.....	14
2.6.1. Oksijen içeren fonksiyonel gruplar	16
2.6.2. Hidrojen içeren fonksiyonel gruplar.....	18
2.7. Aktif Karbonun Gözenek Yapısı ve Adsorbsiyon Özellikleri.....	18
2.8. Aktif Karbonun Mekanik Özellikleri	21
2.9. Aktif Karbon Üretimi	21
2.9.1. Aktif karbon üretimi için ham madde seçimi.....	22
2.9.2. Piroliz	24
2.9.3. Aktivasyon.....	25
2.9.3.1. Fiziksel aktivasyon	26
2.9.3.2. Kimyasal aktivasyon	28
2.10. Misvak	30
3. MATERYAL VE YÖNTEM	35
3.1 Kullanılan Ham Maddenin Hazırlanması.....	35

3.2. Deney Tasarımı	37
3.3. Deneylerin Yapılışı.....	39
3.4. Taguchi Yöntemi	42
3.5. Aktif Karbonların Karakterizasyonu	45
3.5.1. SEM analizi	45
3.5.2. FT-IR analizi	46
3.5.3. BET analizi.....	46
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	47
4.1. İstatistiksel Analiz	47
4.2. Üretilen Aktif Karbonların Karakterizasyonu.....	49
4.2.1. Azot adsorpsiyon izotermi	49
4.2.2. Aktif karbonların gözenek dağılımı	51
4.2.3. SEM analizi sonuçları	53
4.2.4. FT-IR analiz sonuçları.....	55
4.3. Optimum Koşullarda Üretilen Aktif Karbonun Karakterizasyonu	57
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	59
KAYNAKLAR	60
ÖZGEÇMİŞ	65

SİMGELER DİZİNİ

Simgeler

°C	Santigrat Derece
nm	Nanometre
Y	Kalite Değişkeni
$\bar{Y}$	Kalite Değişkeninin Ortalaması
S	Standart Sapma
R	Örnekleme Aralığı
S/N	Sinyal/Gürültü
K	Kelvin

Kısaltmalar

IUPAC	Uluslararası Saf ve Uygulamalı Kimya Birliği
M.Ö.	Milattan Önce
ANOVA	Varyans Analizi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
BET	Brunauer Emmett ve Teller
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
TGA	Termal Gravimetrik Analiz
BJH	Barrett-Joyner-Halenda

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Toz (A), granüler (B), pellet (C) aktif karbonlar	10
Şekil 2.2. Grafitleştirilmemiş (a) ve grafitleştirilmiş (b) karbonun gösterimi	13
Şekil 2.3. Grafit kristalde karbon atom düzenlemeleri	14
Şekil 2.4. Karbon yüzeylerindeki oksijen fonksiyonel gruplar	17
Şekil 2.5. Aktif karbonun gözenek yapısı	20
Şekil 2.6. Biyokütle hücre duvarı modeli.....	23
Şekil 2.7. Misvak (<i>Salvadora Persica</i>) ağacı.....	31
Şekil 2.8. Misvak çubukları	32
Şekil 3.1. Etüv	35
Şekil 3.2. Kırıcı	36
Şekil 3.3. Öğütülmüş misvak (misvak tozu)	36
Şekil 3.4. TG analizi.....	38
Şekil 3.5. Kül fırını.....	40
Şekil 4.1. Kullanılan parametrelerin ortalama ve performans grafikleri	48
Şekil 4.2. IUPAC adsorbsiyon izotermi.....	50
Şekil 4.3. Üretilen aktif karbonların azot adsorbsiyon izotermi	51
Şekil 4.4. Üretilen aktif karbonların gözenek boyutu dağılımları (BJH).....	52
Şekil 4.5. Üretilen aktif karbonların SEM görüntüleri.....	53
Şekil 4.6. Ham ve sentezlenen aktif karbonların FT-IR spektrumları	56
Şekil 4.7. Optimum koşullarda üretilen aktif karbonun azot adsorbsiyon izotermi ve BJH gözenek boyutu dağılımı	57
Şekil 4.8. Optimum koşullarda üretilen aktif karbonun SEM görüntüsü.....	58
Şekil 4.9. Optimum koşullarda üretilen aktif karbonun FT-IR spektrumu	58

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Kimyasal ve fiziksel adsorbsiyonun karşılaştırılması.....	8
Çizelge 2.2. Aktif karbonun gözenek boyutları	19
Çizelge 2.3. Misvakın genel özellikleri.....	33
Çizelge 3.1. TG analiz koşulları.....	37
Çizelge 3.2. Deney parametreleri ve seviyeleri	38
Çizelge 3.3. Deney planı	39
Çizelge 4.1. Üretilen aktif karbonların BET analizi sonuçları.....	47
Çizelge 4.2. Varyans analizi.....	49

1. GİRİŞ

Uzun yıllar önce icat edilmiş olmasına rağmen aktif karbon yüksek adsorbsiyon kapasitesi nedeniyle hala dünyadaki en popüler adsorbanlardan biridir. Aktif karbon, çok yüksek gözenekliliğe ve yüzey alanına sahip olan mikro kristal formdaki karbondur. Aktif karbonu bu kadar özel ve yaygın olarak kullanılan adsorban yapan şey gözenekli yapısıdır. Kimyasal yapısı, organik maddeleri ve diğer polar olmayan bileşikleri, gaz veya sıvı akışlarından tercihen adsorbe etmesine olanak tanır.

Aktif karbon terimi, karbon siyahları, karbon elyafları ve benzerlerini içeren geniş bir karbon ailesine aittir. Ancak genel tanım, genişletilmiş bir yüzey alanı ile çok yüksek gözenekliliğe sahip olan amorf karbonlu materyal olarak verilebilir (Bansal and Goyal 2005).

Aktif karbon, yüksek adsorpsiyon kapasitesi nedeniyle teknik olarak en önemli ve en çok kullanılan adsorbanlardan biri haline gelmiştir. Mevcut teknoloji, her bir özel uygulama için uygun özelliklere sahip çok büyük miktarda aktive edilmiş karbon üretimi gerektirmektedir. Genel olarak, en yaygın uygulamaların herhangi birinde kullanılan aktif bir karbonun yeterli adsorbsiyon kapasitesi, kimyasal saflık, mekanik mukavemet gibi özellikler barındırması gerekir. Ayrıca, tüm bu spesifikasyonlar düşük üretim maliyetiyle bir arada bulunmalıdır.

Aktif karbonların adsorbsiyon özellikleri kimyasal ve fiziksel özelliklerine bağlıdır. Gözenekli ağ ve gözeneklerin boyutları, adsorbe edilmiş fazın adsorben gözeneklerine yeterince nüfuz etmesinin sağlanması için çok önemlidir. Aktif karbon, makro, mezogözenek ve mikrogözenek gibi değişik gözenek dağılımına sahip olduğundan, birçok uygulamada çeşitli bileşenlerin adsorpsiyonu aktif karbon tarafından gerçekleştirilebilir. Ayrıca, aktif karbonların polar olmayan özellikleri, sulu çözeltilerden veya nemli akışkanlardan adsorbsiyonu mümkün kılan hidrofobik bir karakter verir (Thomas and Crittenden 1998).

Aktif karbonun mevcut yüzey alanının çoğu doğada kutupsal değildir. Bununla birlikte, üretim sırasında yüzeyin oksijen ile etkileşimi, yüzeye kutupsal yapıda spesifik aktif bölgeler üretir. Sonuç olarak, karbon adsorbanları hidrofobik ve organofilik olma eğilimindedir (Ruthven 1984).

Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) tarafından önerilen gözenekli malzemelerin gözenek sınıflandırılması aktif karbonun gözenek boyutlarını ayırt eder ve adsorbsiyon özelliklerini belirler.

Aktif karbonların çoğu, farklı boyutlarda gözenekler içerir; mikrogözenekler, geçişli mezogözenekler ve makrogözenekler. Bu nedenle, aktif karbonlar çok çeşitli uygulamalara sahip adsorbanlar olarak kabul edilirler.

Aktif karbon, adsorbanın gözenek boyutu dağılımına ve ayrıca adsorbat molekülünün geometrisi ve boyutuna bağlı olarak, hem sıvı hem de gaz fazlarından molekülleri adsorbe eder. Gaz fazından adsorbsiyonda esas olarak mikro gözenekli karbon kullanılırken, makrogözenekli karbon sıvı faz işlemlerinde uygulanır. Gözenekli aktif karbonların uygulamaları arasında; içme suyunun arıtılması, atık su arıtımı, koku ve renk giderimi, gıda ve kimyasal işleme. Diğer taraftan, çözücü madde geri kazanımı, benzin emisyon kontrolü, sigara filtreleri ve endüstriyel emisyon gazı arıtması için mikro gözenekli karbonlar kullanılır.

Aktif karbon hem endüstride hem de insanların günlük yaşamında birçok alanda kullanılmaktadır. İçme suyu arıtımı, tıbbi kullanım, gıda endüstrisinde tat ve renk giderimi, katalizde kullanım, filtrasyon aktif karbonun çok en bilinen uygulama alanlarıdır. Ayrıca doğal gaz depolama, kapasitörlerde ve özel ürünlerin imalatında kullanımı diğer uygulama alanlarına göre daha az bilinir. Ancak kuşkusuz bu az bilinen ve hala büyümekte olan aktif karbon uygulama alanları verimli ürünlerin ve işlemlerin iyileştirilmesinde zamanla daha büyük öneme sahip olacaktır.

Karbon adsorbanların kullanımı, yüzey alanlarına, gözenek büyüklüğü dağılımına ve kimyasal yüzey özelliklerine bağlıdır. Aktif karbonların kalitesi (yüzey alanı, gözenek büyüklüğü dağılımı ve dolayısıyla adsorbif özellikler) doğrudan başlangıç malzemesinin doğası, üretim yönteminin türü ve üretim sıcaklığı ile doğrudan ilgilidir (Chang *et al.* 2000).

Endüstride aktif karbonun vazgeçilmez kullanımı pazarda rekabet gücünü korumak için üretim maliyetlerinin düşürülmesi gereklidir. Hammaddelerin hem ucuz hem de bol miktarda bulunabilmesi üretim maliyetlerinin düşürülmesi işletme maliyetlerinin en aza indirecek işlem koşullarının optimize edilmesiyle mümkün olabilir. Ayrıca, özel uygulamalar için çok çeşitli aktif karbon ürünleri ile yüksek kalitede ürünler temin edilmektedir (Chang *et al.* 2000).

Aktif karbon reçineler, turba, linyit, antrasit veya sentetik makromoleküler sistemler dahil olmak üzere farklı birçok malzemelerden üretilebilir. Hammaddenin seçimi, kaynağın güvenilirliği, hammaddenin kalitesi ve maliyeti kadar önemlidir. Biyokütle, organik yakıtlar, kimyasallar ve yeni nesil malzemeler için en büyük ve tükenmez kaynaklardan biridir. Selüloz, hemiselüloz ve lignin içeren karmaşık bir yapıya sahiptir, bu nedenle lignoselülozik bir malzeme olarak adlandırılır. Lignoselülozik biyokütlenin aktif karbon formuna dönüştürülmesi, kolay ve yaygın şekilde kullanılan ve özellikle çevre dostu bir tekniktir. Özellikle; tarımsal atıkları aktif karbon üretiminde değerlendirerek, bu değersiz atıkların değerli ürünlere dönüştürülmesi sağlanabilir. Bu atık kazanım yönetimi ile aktif karbon endüstriyel ve evsel kullanım sonucu kirlenen, sıvı ve gaz akıntılarının sağlıklı bir ortamın sürdürülmesine de önemli katkı sağlamaktadır (Apaydin-Varol *et al.* 2007).

Aktif karbon, her zaman saf karbon olmayabilir. Başlangıç malzemesinin tipine bağlı olarak bazı safsızlıklar içerebilir. Belirli kullanımlar için aktif karbonun adsorpsiyon özelliklerinin (elektrolitlerin ve elektrolitlerin solüsyonlardan adsorpsiyonu gibi) küçük miktarlarda bile küllerden önemli ölçüde etkilendiği belirtilmelidir. Ayrıca, gazların adsorpsiyonu kül içeriğinden de etkilenir. Bu nedenle, hammadde mümkün olduğu kadar az miktarda kül içerebilir (Balcı 1992).

Temel olarak aktif karbon üretimi, dehidrasyon, karbonizasyon ve oksidasyon basamaklarını içerir.

Kömürleşme, hammaddenin, ana malzemeden oluşturulan char ürününün maksimize edilmesini ve aktif karbon üretimi için karbon içeriğinin artırılmasını amaçlayan havasız ortamda pirolizidir. Kömürleşme sırasında, lignoselülozik biyokütlenin karmaşık ve heterojen kökeni nedeniyle, yüzlerce ortak akım reaksiyonu meydana gelir. Bu reaksiyonlar sırasında az miktarda gözeneklilik oluşur ve bu gözeneklilik, düşük adsorbsiyon kapasitesi nedeniyle, adsorbsiyon işlemlerinin çoğu için yeterli değildir. Bu amaçla, karbonizasyon aşamasını daha fazla gözeneklilik oluşturmak için aktivasyon işlemi yapılır. Sıcaklık, ısıtma hızı, reaksiyonların gerçekleştiği atmosfer, katalizör kullanımı, reaktör konfigürasyonu ve karbonizasyon süresi piroliz veya karbonizasyon prosesinde dikkatlice seçilmesi ve kontrol edilmesi gereken önemli proses parametreleridir.

Aktivasyon, fiziksel veya kimyasal olarak yapılabilir. Fiziksel aktivasyon, karbonizasyon ile yaratılan karbon yapısının hava, oksijen, buhar veya karbon dioksit ile reaksiyonunu içerir. Gaz aktivasyonu veya termal aktivasyon terimi genellikle fiziksel aktivasyon yerine kullanılır, çünkü ısı işlem çok yüksek sıcaklıklarda yapılır ve daha fazla gözenek gelişimi için karbonlu materyal gazlarla muamele edilir. Hava ve oksijen aktivasyon reaksiyonları zor bir şekilde kontrol edildiği için, buhar aktivasyonu ve karbon dioksit aktivasyonu genellikle ticari ölçekte kullanılır.

Kimyasal aktivasyonda, hammadde veya kömürleşmiş ürünler, aktivasyon ajanları ile karıştırılır ve daha sonra ilave bir ısı işlemle aktive edilir. Şimdiye kadar, aktif karbon üretimi için denenmiş birkaç kimyasal madde var, ancak üç kimyasal madde önemlidir; fosforik asit, çinko klorür ve potasyum hidroksit. Her kimyasal, yapıya ve koşullara bağlı olarak farklı ana materyalde farklılık gösterir, ancak hepsi karbonizasyon sürecini etkiler (Marsh and Reinoso 2006).

Kimyasal aktivasyon işlemiyle bir adımda aktif karbon üretilebilir ve daha yüksek verimlere ulaşılabilir. Ayrıca, birçok durumda, aktif karbonlar fiziksel aktivasyonda kullanılan sıcaklıklardan daha düşük sıcaklıklarda üretilebilir. Bu, tüm sürecin işletme maliyetlerini etkileyerek üretimdeki enerji maliyetinde önemli bir düşüş sağlar. Kimyasal aktivasyonun avantajlarına rağmen, bu yöntemin, karbonizasyondan sonra fazla kimyasal maddelerin giderilmesi, yapıda kalan olası safsızlıklar, kimyasal maddelere ek maliyet ödemesi ve yeterli miktarda temas sağlamak için gereken ek zaman gibi bazı dezavantajları vardır. Ancak hem fiziksel hem de kimyasal veya bu iki aktivasyon yönteminin kombinasyonu, ihtiyaca bağlı olarak modern teknolojilerde kullanılmaktadır (Balcı 1992).

Yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek büyüklüğü dağılımı gibi gözenek karakteristikleri, kalite ve uygulama alanlarının belirlenmesinde dikkate alınması gereken ana hususlardır. Bu özellikler hiç şüphesiz hem hammaddeye hem de karbonizasyon ve aktivasyon yöntemlerine bağlıdır. Tarımsal hammaddeler, adsorptif özelliklerine göre aktif karbon üretiminde diğer öncüllerle karşılaştırıldıklarında düşük kül ve yüksek karbon içerikleri nedeniyle tercih edilir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Aktif Karbon

Aktif karbon terimi, amorf olan birçok karbonlu materyali içerir. Ancak, aktif karbonun genel tanımı, gözenekliliğinden türetilen geniş bir yüzey alanına sahip mikro kristalli, grafitik olmayan bir karbon şekli olarak tanımlanabilir.

X ışını analizine göre, aktif karbonun yapısı grafitin yapısından çok daha düzensizdir. Aktif karbonlar, sadece birkaç kat kalınlığında ve genişliği 10 nm'den az olan kristallerdir (Smíšek and Černý 1970).

Aktif karbonu diğer absorbentler arasında bu kadar benzersiz, kullanışlı ve popüler kılan özellik, geniş yüzey alanıdır. Yüksek yüzey alanı, mikro gözenekli yapının bir sonucudur ve bu mikro gözenekli yapıyı oluşturan, kristalitler arasındaki boşluklardır. Aktif karbonun iç yüzey alanı 250 ila 2500 m²/g arasında değişmektedir. Çok yüksek erişilebilir bir yüzey alanı gerektiren özel uygulamalar için mümkün olabilen 2500 m²/g'dan daha fazla yüzey alanına sahip bazı aktive edilmiş karbonlar da vardır (Yang *et al.* 2010).

Adsorbsiyon bir akışkan içinde bulunan bir türün, bir katı yüzeyinde tutunarak ayrılması yöntemidir. Aktive edilmiş karbonlar, adsorpsiyon ile çok sayıda ayırma ve saflaştırma uygulamaları için kullanılır. Adsorpsiyon, bir katı madde ara yüzünde maddelerin birikimidir. Bu, bir akışkan ve bir katı arasındaki ara yüzdeki bir maddenin konsantrasyonunun adsorpsiyon işlemindeki kuvvetler nedeniyle akışkandaki konsantrasyondan daha yüksek olma eğiliminde olduğu anlamına gelir. Adsorpsiyon işlemi hem fiziksel hem de kimyasal olabilir ve bazen fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon terimi, yüzey kuvvetlerinin yapısına bağlı olarak sırasıyla fiziki adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olarak yeniden adlandırılabilir (Balcı 1992; Akgün 2005).

Adsorpsiyon işlemi, kimyasal adsorpsiyon veya fiziksel adsorpsiyon olarak ayrılır. Fiziksel adsorpsiyonda, safsızlıklar, karbon yüzeyinde zayıf Van der Waals kuvvetleri tarafından tutulurken, kimyasal adsorpsiyonda, kuvvetler nispeten kuvvetlidir ve yüzeydeki aktif bölgelerde adsorpsiyon meydana gelir. Bu nedenle, kimyasal adsorbsiyonda karbonun etkinliği, erişilebilir yüzey alanına ve ayrıca kimyasal adsorbsiyonun meydana gelebileceği yüzeyde aktif bölgelerin varlığına bağlı olacaktır. Fiziksel adsorpsiyonda erişilebilir yüzey alanı ve yüzeyde aktif alanların varlığı önemli değildir.

Kimyasal adsorbsiyon, belirli bölgeler üzerinde kimyasal bağlanmaya neden olan bir elektron değişimini içerir ve eğer bu iki adsorpsiyon tipinin etkileşimli enerjileri arasında bir karşılaştırma yapılırsa, açıkça görüldüğü üzere, kimyasal adsorbsiyondaki etkileşim enerjilerinin fiziksel adsorbsiyondakinden daha güçlü olduğu görülecektir. Kimyasal ve fiziksel adsorbsiyon arasındaki en ayırt edici özellikler, adsorban üzerinde tek tabaka veya çok tabakalı oluşum, aktivasyon enerjisi, tersinirlik ve adsorpsiyonun etkileşimli yüzeylere doğru özgülüğüdür. Fiziki emilim ve kimyasallaştırma arasındaki bu ana farklar Çizelge 2.1’de özetlenmiştir (Inglezakis and Pouloupoulos 2006).

Adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon işlemlerinde göz önünde bulundurulması gereken hem belirgin hem de birbirine bağlı kavramlardır. Bu iki kavram, adsorbanın gözenekli yapısı ile doğrudan ilgilidir. Adsorbentin gözenekli yapısı ana malzemeden ve üretim prosedüründen etkilenir. Kuşkusuz, gözenekli yapı esastır, ancak adsorpsiyon sürecini etkin bir şekilde yerine getirme şartı değildir. Yüzey alanı, miktarı ve gözenek hacmi, adsorbe edilen türlerin moleküllerinin veya atomlarının boyutuyla sınırlanır. Ayrıca adsorban, adsorpsiyon kapasitesi yüksek olan adsorbe selektif olmalıdır (Do 1998).

Çizelge 2.1. Kimyasal ve fiziksel adsorbsiyonun karşılaştırılması

	Kimyasal Adsorbsiyon	Fiziksel Adsorbsiyon
Adsorpsiyonun Gerçekleştiği Sıcaklık Aralığı	Neredeyse sınırsız; Bununla birlikte, verilen bir molekül sadece küçük bir aralıkta etkili bir şekilde adsorbe edilebilir.	Gazın yoğunlaşma noktasının yakınında veya altında
Adsorpsiyon Entalpisi	Kimyasal bağlanma mukavemeti ile ilgili geniş aralık, tipik olarak 40-800 kJ/mol	Moleküler kütle ve polarite gibi faktörlerle ilgili, ancak tipik olarak 5 kJ/mol
Adsorpsiyonun Doğası	Genellikle dissosiyatif ve geri döndürülemez olabilir	Ayrılmayan veya geri dönüşümü olmayan
Doygunluk Alımı	Tek tabakalıyla sınırlıdır	Çok katmanlı alım mümkündür
Adsorpsiyon Kinetiği	Değişken; genellikle aktif bir işlemdir	Hızlı, çünkü aktifleştirilmemiş bir işlem

Adsorbanların adsorptif özelliklerini karakterize etmek için en güvenilir teknikler, azot adsorpsiyonu gibi adsorpsiyon temelinde geliştirilen tekniklerle mümkündür. İç yüzey alanı, yaygın olarak kullanılan azot adsorpsiyonuyla belirlenebilir. Ancak azot adsorpsiyonundan elde edilen sonuçlar gerçek yüzeyle uyuşmayabilir, bu nedenle gözenek büyüklüğü dağılımı aktif bir karbon karakterizasyonu için bir gerekliliktir.

2.2. Aktif Karbonun Tarihçesi

Aktif karbonun faydalı özellikleri eski zamanlardan beri bilinmektedir. Mısırlıların tıbbi amaçlar ve temizlik için bir adsorban maddesi olarak kömür kullanımları M.Ö. 1500'lü yıllara uzanır. M.Ö. 420'li yıllarda Hipokrat'ın yaraların kokularını gidermek için kömür kullandığı bilinmektedir. Eski hindu toplulukları içme sularını arıtmak için kömür kullanmıştır. 1773 yılında, İsveçli kimyager Karl Wilhelm Scheele, kömürde gazların adsorpsiyonunu gözlemleyen ilk kişiydi. Birkaç yıl sonra aktive edilmiş karbonlar şeker endüstrisinde şurup için bir renk giderici ajan olarak kullanılmaya başlandı. İlerleyen

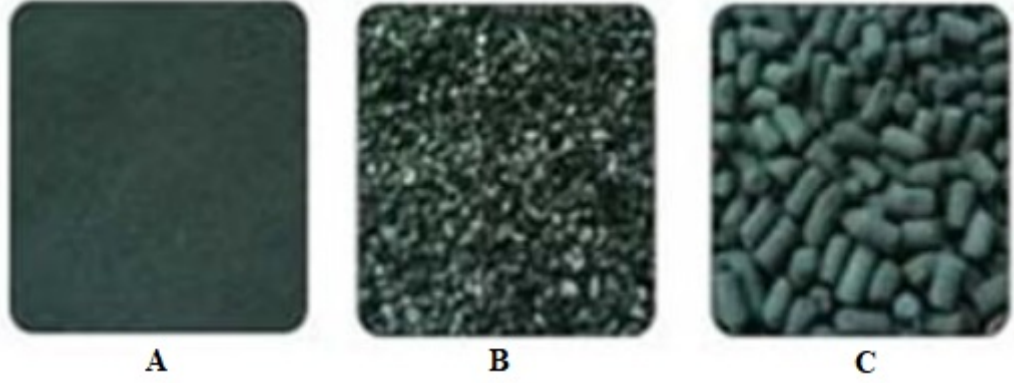
zamanda 20. yüzyılın başlarında, Almanya’da şeker arıtma endüstrisinde kullanılmak üzere endüstriyel olarak aktif karbon üreten ilk tesis inşa edildi (Bansal and Goyal 2005).

Aktif karbonların icadından bu yana, insanlığın yaşamını etkileyen çok geniş uygulama alanları bulmuşlardır. Günümüzde tıbbın babası olarak adlandırılan Hyppocrates sindirim problemlerinde aktif karbon kullanıyordu ve bu uygulama hala modern tıpta kullanılmaktadır. Ancak çağdaş anlamda, aktif karbon mucidi, aktif karbon patentini alan bir Rus araştırmacı Raphael Ostrejko olarak kabul edilir. Aktif karbon içeren bir diğer önemli uygulama ise I. Dünya Savaşı'ndaki gaz maskelerinde kullanımıdır. Aktif karbon kullanımıyla askerler zehirli gazlara karşı korunmuştur (McKetta and Cunningham 1978; Marsh and Reinoso 2006).

1900'lü yıllarda, Avrupa'da odun ve turbadan iki önemli işlem patenti alındı ve ardından bu gelişmeler tüm dünya tarafından takip edildi. Son yenilikler hala gelişmektedir ve araştırmaların çoğu, aktif karbon formlarını dönüştürerek çevreyi korumak için atık malzemelerin geri dönüşümüne odaklanmaktadır(John and Sons 2000).

2.3. Aktif Karbon Türleri

Hammadde konusunda çok büyük bir yelpazeye sahip olan aktif karbon, spesifik uygulamalarla ve farklı yöntemlerle üretilirler. Aktif karbon toz, granüler ve pellet olmak üzere sınıflandırılmaktadır. Elde edilen her aktif karbon üretim şekline, hammaddeye fiziksel ya da kimyasal aktivasyon yöntemine, sıcaklığa, kullanılan kimyasala göre değişiklik gösterir. Toz, granül ve pellet aktif karbonlar Şekil 2.1’de gösterilmiştir. Granüler aktif karbon isminden de anlaşılacağı üzere granül halde bulunan hammaddelerden, toz aktif karbonlar kullanılan hammaddenin toz haline getirilmesinden elde edilirler. Pellet aktif karbonlar ise hammaddenin genellikle silindirik hücrelerde sıkıştırılıp karbonize edilmesinden elde edilirler. Bu üç farklı aktif karbonun uygulama alanları ise farklıdır.



Şekil 2.1. Toz (A), granüler (B), pellet (C) aktif karbonlar

2.3.1. Toz aktif karbon

Boyut olarak 0,18 mm'den küçük olan öğütülmüş halde bulunan aktif karbonlardır. Gaz ve sıvı faz uygulamalarında tercih edilirler. Gaz fazı uygulamalarına örnek verecek olursak baca gazı arıtımlarında kullanılırlar. Atık sularda tat ve koku giderimi de sıvı faz uygulamalarına verebileceğimiz bir örnektir. Toz aktif karbonun granüler aktif karbona göre daha geniş bir kullanım alanı olmasına rağmen, granüler aktif karbon geri kazanım oranı açısından daha başarılıdır. Toz aktif karbon su arıtımında kullanılırken bir otomasyon ile suya eklenir, akabinde uygun temas süresinin geçmesi beklenir ve daha sonra durutma veya filtrasyon yöntemiyle sudan uzaklaştırılır. Atık sularda tat ve koku giderimi için kullanılacak olan aktif karbonun miktarını ise aktif karbonun cinsi ve suyun kirlilik derecesi tayin eder. Toz aktif karbonlar düşük miktarlarda kullanılırlar genellikle ortalama 1 yıllık kullanım ömürleri vardır. Geri dönüşümü ekonomik olmadığından kullanılan aktif karbonlar atılır.

2.3.2. Granüler aktif karbon

Düzensiz şekillere sahip ve 0,2-0,5 mm boyutlarında granüler yapıda bulunan aktif karbonlar granüler aktif karbonlar diye adlandırılır. Aktif karbon üretiminde kullanılacak olan hammaddelerin (kömür talaş meyve çekirdekleri, Hindistan cevizi kabuğu gibi) uygun kırıcılarla tanecik boyutlarının küçültülmesiyle oluşturulur. Bu karbonların tarih

sahnesinde 1. Dünya Savaşından sonra çıktığı bilinmektedir. Bu aktif karbonlarda yine sıvı ve gaz fazı uygulamalarında kullanılırlar. Sıvı fazda; atık suların temizlenmesi, koku ve renk giderimi, gaz fazında ise; gazların saflaştırılması amacıyla kullanılırlar. Granüler aktif karbonlar yapısı gereği özel tek kullanımlık kartuşlar içinde gaz maskelerinde kullanılabilirler. Bunun yanı sıra özel filtrelerde, sanayide ve konutlarda kullanılan mekanik havalandırma sistemlerinde kullanımları yaygındır. Toz aktif karbonlara nazaran daha büyük tanecik boyutuna ve daha küçük yüzey alanına sahiptirler.

2.3.3. Pellet aktif karbon

Toz aktif karbonların uygun silindirik kaplarda basınç yardımıyla sıkıştırılması ile elde edilen pellet aktif karbonların boyutları 0,8-5 mm çapındadır. Yüksek mekanik dayanıklılığa sahip olan bu aktif karbon türü, düşük basınç saplaması ve düşük toz içeriğinden dolayı gaz fazı uygulamalarında tercih edilirler (Küçükgül 2004).

2.4. Aktif Karbon Uygulamaları

Aktif karbonların uygulamaları, sıvı faz uygulamaları ve gaz faz uygulamaları olarak iki geniş alt başlıkta sınıflandırılabilir. Aktif karbon uygulamalarının % 79'u sıvı fazda, % 21'i gaz fazdadır (Okada *et al.* 2003).

Sıvı fazda da kullanılan aktif karbonlar çoğunlukla çapı 3 nm'den daha büyük gözeneklere sahiptir. Öte yandan, gaz fazı aktif karbonların gözenek çapları çoğunlukla 1 ila 2.5 nm'dir. Ayrıca, gaz halindeki fazda adsorpsiyonda genellikle aktif karbonların granül formları kullanılır, bunun aksine, toz halindeki aktif karbonlar sıvı faz uygulamalarında daha çok tercih edilir (Zhang *et al.* 1997).

Aktif karbonun sıvı faz uygulamaları; şeker endüstrisinde şeker ve mısır şekerinin saflaştırılması, tat, koku ve rengin iyileştirilmesi için içme suyu arıtımı, endüstriyel ve belediye atık su arıtımı, yeraltı suyu iyileştirilmesi, yiyecek ve içecek endüstrisinde safsızlık giderimi, kimyasal işlemlerde kullanım ve madencilik işlemlerinde kullanım,

farmasötik işlemlerde kullanım ve galvanik endüstrisindeki atık suların arıtılması olarak ifade edilebilir.

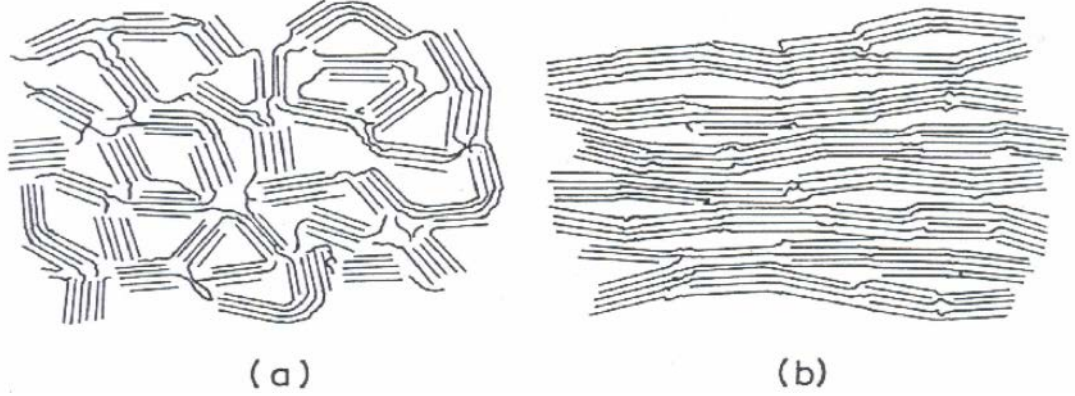
Gaz fazı uygulamaları arasında solvent geri kazanımı, kataliz, gaz depolama, benzin emisyon kontrolü, baca gazı arıtma, tehlikeli atmosferik kirleticilere karşı koruma vb. Bu arada üreticiler hala aktif karbonların uygulamalarını genişletmek için sadece ayırma ve saflaştırma kabiliyetlerini geliştirmekle kalmayıp aynı zamanda karbonu kapasitörlerde enerji depolama ortamı olarak kullanmak gibi yenilikçi uygulama alanları bulmak için özel ürünler geliştiriyorlar.

2.5. Aktif Karbonun Fiziksel Yapısı

Karbon, hibridizasyon tipine bağlı olarak farklı allotroplara sahip eşsiz bir elementtir. Grafit veya grafit karbon, üç boyutlu kristal ağda birbirine paralel düzenlenmiş grafen katmanlarına sahiptir. Grafit karbonun aksine, grafit olmayan karbon, grafitleme işleminde işlem görmüş olsa bile bir üç boyutlu ağa sahip değildir. Grafitik olmayan karbonlar grafitleştirici (grafitlenebilir) ve grafitleştirici olmayan (grafitleştirilemeyen) karbonlar olarak 2 gruba ayrılır (Bottani and Tascón 2008).

Franklin 1951 yılında yaptığı bir çalışmada açıkça iki farklı grafit olmayan karbon sınıfı tanımlamış (Franklin 1951). Grafit olmayan karbonların şematik gösterimleri Şekil 2.2’de verilmiştir (Smíšek and Černý 1970).

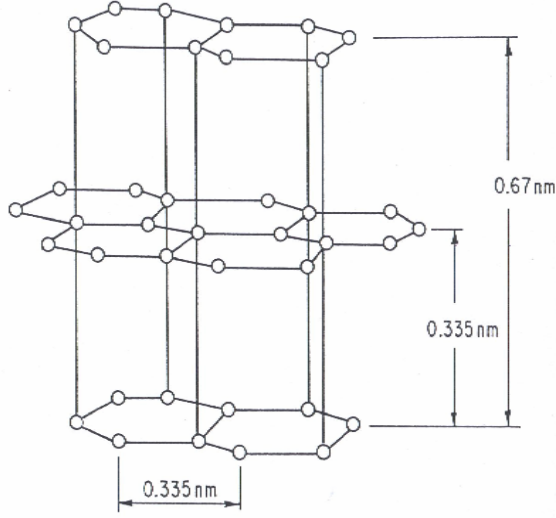
Genel olarak, grafitleştirilmemiş karbonlar az hidrojen veya daha fazla oksijen içeren maddelerden oluşur. Bu tür maddeler düşük sıcaklıkta ısıtmada kristalli bir çapraz bağlanma sistemi geliştirerek gözenekli bir yapı meydana getirir. Grafitleştirici karbonlar, daha fazla hidrojen içeren maddelerden hazırlanır. Kristalitler, karbonizasyonun erken aşamalarında nispeten hareketli kalır ve çapraz bağlanma daha zayıftır. Sonuç olarak, daha yumuşak ve daha az gözenekli karbon elde edilir (Balcı 1992).



Şekil 2.2. Grafitleştirilmemiş (a) ve grafitleştirilmiş (b) karbonun gösterimi

Aktive edilmiş karbonlar, diğer kömür türleri ile birlikte, yapısı ve buna bağlı olarak özellikleri grafitin yapısı ve özelliklerine hemen hemen benzer olan bir grup karbonlu materyal oluşturur. Grafit, aromatik organik bileşiklerin halkalarındakine benzer şekilde, düzenli altıgenlerde dizilmiş karbon atomları tarafından oluşturulan katman düzlemlerinden oluşur. Aynı kat düzlemlerindeki karbon atomları arasındaki interatomik mesafe 0,142 nm'dir. Grafit kristalindeki karbon atom düzlemleri Şekil 2.3'de gösterilmiştir. 0,335 nm'lik bir ara tabaka boşluğuna sahip paralel diziler halindedir. Bununla birlikte, aktif karbonun yapısı grafitinkinden biraz farklıdır. Karbonizasyon işlemi sırasında, grafitinkine benzer bir yapıya sahip çeşitli aromatik çekirdekler oluşur. Karbondaki düzlemsel ayrılma mesafesi yaklaşık 0,36 nm'dir. X-ışını spektrografından, bu yapılar, yapısal olarak karbon atomlarının kaynaşmış altıgen halkalarından oluşan mikrokristalit olarak yorumlanmıştır. Bu nedenle karbonun sert, birbirine bağlı mikrokristalit kümesinden oluştuğu düşünülebilir. Her bir mikrokristalit, bir grafit düzlemleri yığını içerir (Smíšek and Černý 1970).

Mikrokristitler, grafit düzlemlerini sonlandıran fonksiyonel grupların etkileşimi ile birbirine bağlanır. Mikrokristalitleri oluşturan düzlemlerin çapı ve istiflenme yüksekliği, her bir mikrokristalitin yaklaşık 5-15 kat grafit düzlemden oluştuğunu gösteren 2-5 nm'de tahmin edilmiştir (Wolff 1959).



Şekil 2.3. Grafit kristalde karbon atom düzenlemeleri

2.6. Aktif Karbonun Kimyasal Yapısı

Yüzey alanı ve gözenek büyüklüğü dağılımı bakımından benzer özelliklere sahip olmalarına rağmen, aynı adsorbe farklı adsorpsiyon kapasitesine sahip birçok karbon vardır. Bu, yeterli gözenekli yapının adsorpsiyon için bir gereklilik olduğunu ancak karbonun kimyasal yapısı ile göz önünde bulundurulması gerektiğini açıklar.

Aktif karbonun adsorptif özellikleri sadece gözenek yapısıyla değil kimyasal bileşimi ile de belirlenir. Çok düzenli karbonlu bir yüzeyde adsorpsiyon kuvvetlerinin belirleyici bileşeni Van Der Waals kuvvetlerinin dispersiyon bileşenidir. Temel kristalimsi yapıdaki, örneğin kristalitlerde kusurlu grafitik tabakaların mevcudiyeti nedeniyle meydana gelen kusurlar, elektron bulutlarının karbon iskeletindeki düzenini açıkça değiştirmektedir. Sonuç olarak, tamamıyla doymamış değerler veya eşleşmemiş elektronlar ortaya çıkar ve bu, aktif karbonun özellikle polar maddeler için adsorptif özelliklerini etkiler.

Aktif karbon iki tür katkı maddesi içerir. Bunlardan biri, oksijen ve hidrojen olan kimyasal olarak bağlanmış elementlerle temsil edilir. Bunlar başlangıç malzemesinden türetilir ve kusurlu karbonizasyonun bir sonucu olarak aktif karbon yapısında kalır veya

aktivasyon sırasında yüzeye kimyasal olarak bağlanır. Diğer katkı türü, ürünün organik bir parçası olmayan külden oluşur. Kül içeriği ve bileşimi, aktif karbon türüne göre büyük ölçüde değişir. Elektrolitlerin ve elektrolit olmayan çözeltilerin çözeltilerden adsorpsiyonunda, aktif karbonun adsorpsiyon özellikleri, az miktarda külden bile önemli ölçüde etkilenir.

Aktif karbonun elementel bileşimi tipik olarak % 85-90 C, % 0,5 H, % 0,5 N, % 5 O ve % 1 S'dür. İnorganik (kül) bileşenleri temsil eden grup % 5-6 civarındadır. Ancak, bu değerler aktif karbonun kalitesi veya özellikleri bir belirteç olarak kullanılamaz (Faust and Aly 1998).

Aktif karbon, bükülmüş bir arızalı altıgen karbon tabaka düzlemleri ağı olarak tanımlanabilir. Bu katman düzlemleri alifatik köprüleme grupları ile çapraz bağlanmıştır. Ağa ve düzlemlerin çevresine karbondan başka atomlar olan heteroatomlar vardır. Aktif karbonun yüzeyindeki heteroatomlar, adsorpsiyon özelliklerini etkileyerek yüzey kimyasında önemli bir anahtar role sahiptir. Aktif karbon yüzey gruplarının varlığı veya yokluğu, adsorban-adsorbat etkileşimini etkiler (Lua and Yang 2004).

Aktif karbonun heterojen yapısı, karbonizasyon ve aktivasyon sırasında serbest radikallerin etkileşimi ile oluşan birçok yüzey fonksiyonel grubunun bir sonucudur. Bu fonksiyonel grupları doğası, hem aktivasyon metodu hem de hammadde tipi ile belirlenir. Temel olarak oksijen içeren ve hidrojen içeren fonksiyonel gruplar aktif karbonun yüzeyinde bulunur. Hidrojen ve oksijen elementleri dışında azot, kalsine edilmiş kükürt, klor ve diğer elementler de yapıda bulunabilir.

Mikrokristalitin daha reaktif kenarları tarafından oluşturulan yüzey alanları çok çeşitli fonksiyonel gruplar içerir ve bu nedenle doğada oldukça heterojendir. İlgili fonksiyonel grupların niteliği, büyük ölçüde aktivasyon yönteminin yanı sıra, aktif karbonun üretildiği ham madde türü ile belirlenir (Walther 1983).

Yüzey işlevsel grubu hem hidrofobik/hidrofilik hem de aktif karbonun asidik/bazik karakterini etkiler (Bandosz 2006).

2.6.1. Oksijen içeren fonksiyonel gruplar

Aktif bir karbonun yapısında, bazal düzlemlerin kenarlarındaki karbon atomları, eşleştirilmemiş elektronlar nedeniyle doymamışlardır. Bu bölgeler, yüzey gruplarını yalnızca heteroatomların kimyasal olarak bağlanmasıyla arttırmaz, aynı zamanda aktif karbonun kimyasal özelliklerini de tanımlar. Oksijen içeren fonksiyonel gruplar aktif karbon yapısında bulunan çok yaygın yüzey gruplarıdır.

Oksijen içeren yüzey grupları hem polarite, ıslanabilirlik, asitlik gibi yüzey özelliklerini hem de malzemenin katalitik, elektriksel ve kimyasal reaktivitesi gibi fizikokimyasal özellikleri etkiler (Bansal and Goyal 2005).

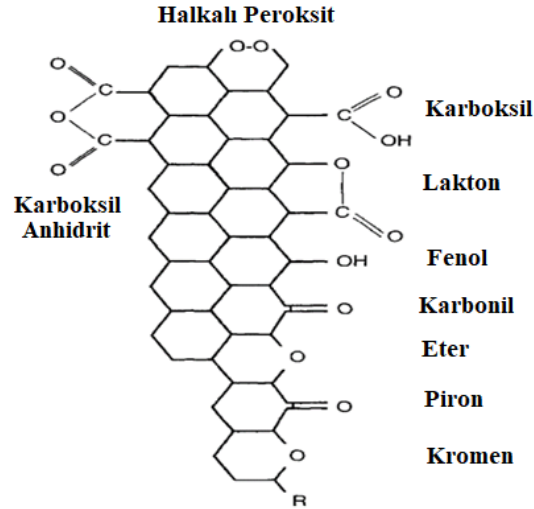
Başlangıç malzemesinin oksijeni, karbonlu adsorbanlarda oluşan temel kristalitlerin düzenlenmesi ve büyüklüğü üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Yüksek oksijen içeriğine sahip malzemelerden hazırlanan adsorbanlarda, paralel grafitik tabakalar arasındaki mesafe önemli ölçüde daha küçüktür. Ayrıca, karbonizasyon seyri ve gerekli karbonizasyon sıcaklığı, hammaddenin oksijen içeriğine büyük ölçüde bağlıdır.

Hammaddenin oksijen içeriği, düzenleme ve karbonlu sorbentlerde oluşan temel kristalitlerin büyüklüğü üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Yüksek oksijen içeren malzemeler paralel grafit katmanları arasında daha küçük mesafelere neden olur. Ayrıca, karbonizasyon ve karbonlaşma sıcaklığının seyri büyük ölçüde başlangıç malzemesinin oksijen içeriğine bağlıdır.

Aktif karbonlar % 1 ile % 25 arasında değişken oksijen içeriğine sahiptir. Oksijen miktarı aktivasyon sıcaklığı ile değişebilir, genellikle artan aktivasyon sıcaklığı oksijen miktarında bir düşüşe neden olur (Bandosz 2006).

Düşük sıcaklıklarda aktive edilmiş karbonlar (200°C – 500°C) genellikle L-karbonları, yüksek sıcaklıklarda aktive olanlar (800°C – 1000°C) H-karbonları olarak adlandırılırlar. L-karbonları esas olarak fenolik hidroksil grupları içeren asitli yüzey oksitler içerir. Sulu çözeltilerde klorür, permanganat, persülfat, hidrojen peroksit ve nitrik asit gibi oksitleyici ajanlarla kimyasal işlem de L-karbonlarla aynı özelliklere sahip aktif karbonlar oluşturur. Öte yandan, H-karbonları bazik yüzey oksitler oluştur. Asidik veya bazik yüzey oksitler, elektrolitlerin adsorbsiyonunu etkiler. Aktif karbonlar, asidik ve bazik alanların bir arada bulunmasıyla birlikte, doğası gereği amfoterik olmasına rağmen, genel asitlik veya bazlık, bu sitelerin kuvvetine ve miktarlarına bağlıdır (Bandosz 2006).

Karbon yüzeylerinde bulunan en yaygın oksijen içeren yüzey fonksiyonel grupları Şekil 2.4'te verilmiştir (Marsh and Reinoso 2006).



Şekil 2.4. Karbon yüzeylerindeki oksijen fonksiyonel gruplar

Polar yüzey oksijen komplekslerinin varlığı, hidrofiliklikte bir artış ile polar bir karakter kazandırır. Bu, karbon yüzeyindeki oksijen atomlarının hidrojen bağları olarak açıklanmaktadır. Böylece, polar organik bileşiklerin adsorpsiyonu, oksijen içeren fonksiyonel gruplardan etkilenir (Bandosz 2006).

2.6.2. Hidrojen içeren fonksiyonel gruplar

Aktivasyondan önce malzemeler, hidrokarbon zincirleri ve altıgen düzlemlerin sınır atomlarına bağlı halkalar şeklinde hidrojen içerir. Bu hidrojenin çoğu, aktivasyon sırasında 950°C'nin altındaki sıcaklıklarda uzaklaştırılır, ancak aktivasyondan sonra bir miktar hidrojen tutulur ve daha yüksek sıcaklıklara ulaşılmadığı sürece serbest bırakılmaz. Hidrojenin tamamının uzaklaşmasının çok yüksek sıcaklıklarda meydana gelmesinin, adsorptif gücün aynı anda azalmasıyla paralellik gösterdiği bilinmektedir.

Hidrojen oksijenden daha güçlü bir şekilde kimyasal olarak emilir. Kızılötesi çalışmalar, hidrojenin aromatik ve alifatik formda bulunduğunu göstermiştir. Aromatik hidrojenin, aromatik bazal düzlemlerin çevresinde karbon atomlarına kovalent olarak bağlandığı görülmüştür. Alifatik hidrojen, periferik aromatik halkalara bağlı alifatik zincirler ve alkilik halkalar halinde bulunur. Hidrojen ve oksijene ek olarak, aktif karbonda kalsine kükürt, azot, klor ve diğer elementler de bulunabilir (Balcı 1992).

2.7. Aktif Karbonun Gözenek Yapısı Ve Adsorbsiyon Özellikleri

Aktivasyon işlemi sırasında, temel kristalitler arasındaki boşluklar çeşitli karbonlu bileşiklerden ve organik olmayan karbondan temizlenir. Karbon ayrıca temel kristalitlerin grafit katmanlarından kısmen uzaklaştırılmıştır. Oluşan boşluklar gözenekler olarak adlandırılır. Sonuçlar, gözeneklerin kılcal biçimde, iki düzlem arasında, daha az veya çok tipik yarıklar şeklinde, v şeklinde, konik ve diğer geometrik formlarda olabileceğini göstermiştir. Çoğu durumda gözenek şekillerinin doğru tespiti zordur.

Aktif karbonun yüzeyini oluşturan gözeneklerin değişken boyutları vardır, bunlar bir nanometre ile birkaç bin nanometre arasında olabilir. Karbonun erişilebilir yüzey alanının adsorpsiyon özelliklerini belirlediği bilinmektedir. Ancak, aktif karbonun gözenek büyüklüğü dağılımı olmayan yüzey alanı adsorpsiyon özelliklerinin yorumlanması için anlamsızdır.

Gözeneklerin boyutlarına göre uygun bir sınıflandırma ilk önce Dubin tarafından önerilmiş ve resmi olarak Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) tarafından yapılmıştır. Bu sınıflandırma, boyutlarına göre mikro, mezo ve makrogözeneklerin tanımlarını içerir.

Çizelge 2.2. Aktif karbonun gözenek boyutları

Makrogözenekler	50 nm'den büyük çaplı gözenekler
Mezogözenekler	2 nm ve 50 nm arasında çaplara sahip gözenekler
Mikrogözenekler	2 nm'den küçük çaplı gözenekler

IUPAC sınıflandırması, her boyuttaki gözenek aralığının karakteristik adsorpsiyon etkilerine karşılık geldiğine dair bir temel oluşturur. 50 nm'den daha büyük bir çapa sahip gözeneklere makro gözenekler denir. Makrogözenekler, adsorpsiyon kapasitesine ve adsorbanın yüzey alanına önemli ölçüde katkıda bulunmamasına rağmen, adsorpsiyon kinetiğinde önemlidir. Makrogözenekler, adsorban moleküllerinin adsorban içine minimum difüzyon direnci ile yayılmasına izin verdiğinden, bunlara transport arterleri denir (Thrower 1984).

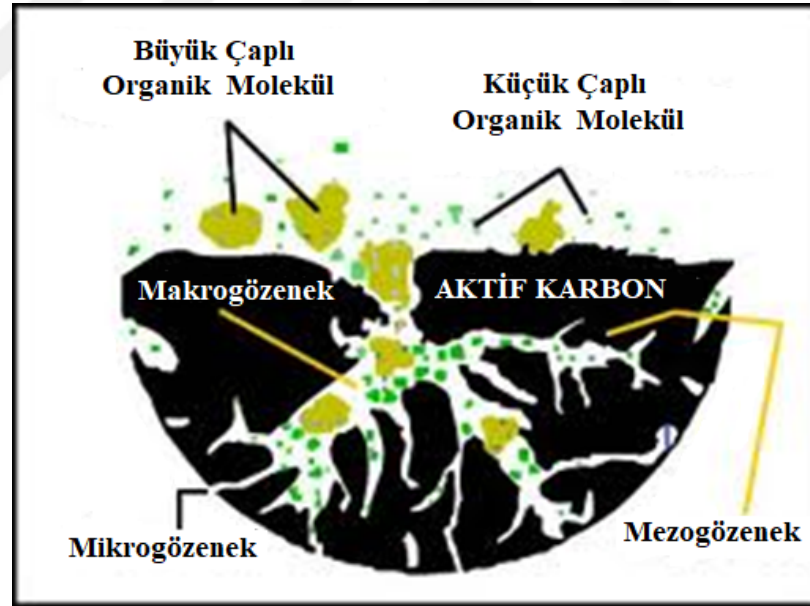
Mezogözeneklerin çapı 2 nm ila 50 nm'dir. Bu gözenekler aynı zamanda geçiş gözenekleri olarak da bilinir, çünkü bunlar bir geçit yolu gibi makrogözenekler ve mezogözenekler arasındadır. Mezogözeneklerde kapiler yoğuşma, sıvılaştırılmış adsorbat menisküsünün oluşmasına neden olur. Bu kılcal yoğunlaşma, adsorpsiyon izoterminde karakteristik histerezis döngüsü sergiler. Mezogözeneklerin yüzey alanı, toplam yüzey alanının % 5'ine ulaşamaz, ancak gelişmiş bir mezoporoziteye sahip aktif karbonlar hazırlamak da mümkündür (Bansal and Goyal 2005).

2 nm'den küçük bir çapa sahip olan gözeneklere mikrogözenek denir. Mikrogözeneklerin yüzey alanına ve adsorpsiyon kapasitesine olan katkısı çok yüksektir.

Mikrogözeneklerde, nüfuz edecek kadar küçük moleküllerin taşınması, moleküler elek etkisiyle gerçekleşir. Mikrogözeneklerde, adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşim potansiyeli, gözenek duvarlarının yakınlığı nedeniyle daha geniş gözeneklerde olduğundan daha yüksektir, dolayısıyla verilen nispi basınçta adsorbe edilen miktar artar (Haul 1982).

Mikrogözenekler ayrıca süpermikrogözeneklere bölünebilir ve özel olarak dar veya ultramikrogözeneklere bölünebilir. Bu ultramikrogözenekler 0,7 nm'den küçük bir çapa ve oldukça gözenekli bir yapıya sahiptirler.

Aktif karbonda bulunan mikro, mezo ve makrogözeneklerin tümü Şekil 2.5'de gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Aktif karbonun gözenek yapısı

Adsorpsiyon işlemleri ayırma, sterik, denge ve kinetik olarak üç mekanizmaya dayanır. Adsorbanın gözenek yapısı, adsorban-adsorbat etkileşimi ve adsorpsiyon koşulları belirleyici bir öneme sahiptir. Sterik ayırma mekanizmasında, gözenekli sorbent, büyük moleküller hariç tutulurken küçük moleküllerin girmesine izin verebilecek uygun

gözenek boyutlarına sahip olmalıdır. Denge mekanizması, adsorban üzerinde farklı adsorpsiyon yeteneklerine sahip farklı türlerin yerleşmesinden kaynaklanmaktadır. Böylece, daha güçlü adsorbe edici türlerin tercihli bir şekilde çıkarılması meydana gelir. Öte yandan, çeşitli türlerin farklı difüzyon hızlarına dayanan kinetik mekanizmaları vardır (Do 1998).

2.8. Aktif Karbonun Mekanik Özellikleri

Aktif karbonların mekanik özellikleri, adsorpsiyon işlemleri üzerindeki performansını belirlemek için önemlidir. Kütle ile ilişkili ifadeler genellikle aktif karbonların mekanik özelliklerini belirlemek için kullanılır. Hacim ile ilgili ifadeler gerekliyse, dönüşüm hesaplamalarını yapmak için toplu yoğunluk veya azaltılmış yoğunluk gerekir.

Tane büyüklüğü dağılımı ve kütle yoğunluğu, aktif karbonların mekanik özelliklerini değerlendirmek için en yaygın özelliklerdir.

Yığın yoğunluğu, yer değiştirme yöntemiyle belirlenen ve göz önünde bulundurulması gereken bir özelliktir. Malzemenin tane büyüklüğüne, dolgu tekniğine, uygulamasına ve ölçümde kullanılan sistemin geometrisine bağlıdır (Haul 1982).

2.9. Aktif Karbon Üretimi

Aktif karbon, bazı bileşiklerin ana karbon içeren uygun bir karbon yapısından uzaklaştırılmasıyla üretilir. Temel olarak, hammadde seçimi ve hazırlanması, piroliz (karbonizasyon) ve aktivasyon, aktif karbonun imalatında takip edilen adımlardır.

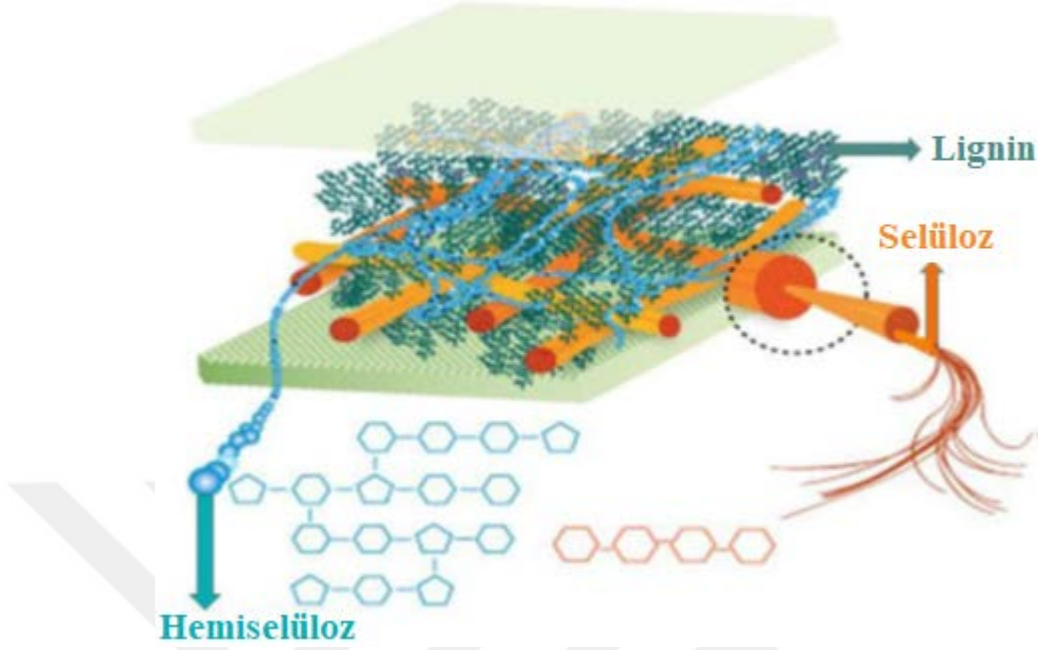
2.9.1. Aktif karbon üretimi için ham madde seçimi

Her ne kadar birçok araştırma, aktif karbon üretiminde birçok hammadde kullanmayı önermiş olsada, ticari öncüller sınırlıdır. Proses ekonomisi ve ürün kalitesi nedeniyle öncüllerin büyük ölçekte üretimden önce dikkatlice analiz edilmesi gerekir.

Hammadde seçiminde kilit faktörler ekonomi, işlenebilirlik ve malzemenin tutarlılığıdır. Ana malzemenin yelpazesi, turba, kömür, linyit, petrol bazlı tortular, odunsu biyokütle, tarımsal yan ürünler ve eski lastikler gibi çeşitli ve yaygındır. Çevresel endişeler de üreticilerin dikkatini gıda ve odun endüstrisinden elde edilen atık malzemelere yöneltmiştir. Bu şekilde, aktif karbon üretiminde atık maddelerin değerlendirilmesi, üretim maliyetlerinin düşürülmesine katkıda bulunur. Aktif karbon kaynakları hem uygun öncüllerin bulunması hem de bu öncüllerle üretimi optimize etmek için yapılan araştırmalarla artmaktadır.

Biyokütle çok karmaşık bir yapıya sahiptir. Bitki hücre duvarının ana bileşenleri selüloz, hemiselülozlar ve biyokütleyi doğal bir bileşik malzeme yapan lignindir. Ayrıca, biyokütlenin ve organik özütleyicilerin mineral içeriği de yapıya dahil edilebilir. Genellikle bu yapılar, %70-90 selüloz ve hemiselüloz ve geri kalanı ise lignin moleküllerinden oluşur. Selüloz ve hemiselüloz, esasen hidrojen bağları ve bazı kovalent bağlarla lignin moleküllerine sıkıca bağlanır. Bir biyokütle hücre duvarı modeli, Şekil 2.6'da verilmiştir (Lee 1997; Özmak 2010; Hussein *et al.* 2015).

Selüloz, mikro-lifler şeklinde biyokütleye katkıda bulunan çerçeve maddesidir. Yapıdaki hidrojen bağından dolayı kristalimsi ve güçlü bir yapıya sahiptir. Hemiselülozlar, mukavemetli, heterojen, amorf bir yapıya sahip dallanmış, matris maddeleridir.



Şekil 2.6. Biyokütle hücre duvarı modeli

Her selüloz mikrofibrilin yüzeyine kovalent olmayan bir şekilde sıkıca bağlanırlar. Öte yandan lignin, büyük çapraz bağlanmış bir polimerdir ve hemiselüloz moleküllerine kovalent olarak bağlanmış amorf bir yapıya sahiptir. Bitki hücre duvarının bu üç bileşeni, yapı hücrelerinin yapı içinde bir kombinasyonu ile mekanik destek ve taşıma özellikleri verir. Başka bir deyişle selüloz, hemiselülozlar ve lignin, yapışmayı iyileştirmek için demir çekirdek, çimento ve tamponlama malzemesi gibi yapı malzemelerine benzemektedir (Argyropoulos 2001; McKendry 2002).

Biyokütle, yüz yıldan daha az sürede yetişebilen toprak florasını oluşturan bitkiler, odun ve gıda endüstrisi gibi endüstrilerden elde edilen bitki kaynaklı atıklar olarak tanımlanabilir. Pirinç kabukları (Cheenmatchaya and Kungwankunakorn 2014), meyve çekirdekleri (Foo *et al.* 2013), ağaç kökleri (Högberg *et al.* 2002), hindistan cevizi kabukları (Gratisito *et al.* 2008), mısır koçanı (Aggarwal and Dollimore 1997), ceviz kabuğu (Kim *et al.* 2001), kestane kabuğu (Niazi *et al.* 2018), kabak çekirdeği (Njoku *et al.* 2013), ay çekirdeği (Foo and Hameed 2011) ve fındık kabukları (Cundari *et al.* 2018) gibi aktif karbon üretimi için kaynak malzeme olarak denenmiş çok sayıda biyokütle örneği vardır.

2.9.2. Piroliz

Biyokütle, gazlaştırma, sıvılaştırma ve yanma gibi termokimyasal işlemler ve fermentasyon, anaerobik sindirim ve mekanik ekstraksiyon gibi biyokimyasal işlemler ile yakıtlara veya kimyasallara dönüştürülebilir. Bu işlemler arasında piroliz biyokütlenin, havasız ortamda ısıtılarak organik ürünlere dönüştürme için kullanılan bir yöntemdir.

Biyokütller gibi lignoselülozik malzemelerin pirolizi son derece karmaşıktır. Ana bileşenler, lignin, selüloz ve hemiselüloz esas olarak bağımsız reaksiyona girer ve lignoselülozik malzemelerin pirolizi yüzlerce ortak ve ardışık reaksiyonun sonucudur. Piroliz mekanizmasını incelemek için her bileşenin pirolizini ayrı ayrı incelemek daha iyidir. Selüloz bitki hücresinin ana bileşenleridir ve hemiselülozlar yaklaşık olarak selüloz ile benzer moleküler yapıya sahiptir. Bu nedenle, selüloz piroliz mekanizmasının araştırılması, lignoselülozik malzemelerin pirolizi hakkında bir fikir verir. Saf selülozun pirolizi yaygın olarak incelenmiştir. İnert bir atmosferde ısıtma sırasında, moleküler bağlar kopacaktır. C-O bağları, C-C bağlarından daha zayıf olduğundan, bağ ayrılması için ana adaylar selüloz makromolekülündeki C-O-C glukosidik ve C-O-C asetal bağlarıdır. Glukosidik bağın kırılması, selülozun depolimerizasyonu ile sonuçlanır ve katranların oluşumundan sorumludur. Yapılan araştırmalar asetal bağın kırılmasının halka açılmasına neden olduğunu, gaz ve kömür oluşumu ile sonuçlandığını gösterir (Liou *et al.* 1997; Koo and Kim 2016).

Piroliz işleminde, yavaş ve hızlı piroliz teknikleri kullanılır ve ürün dağılımını etkileyen teknikler birbirinden ayrılır. Yüksek ısıtma hızı ve kısa kalma süreleri, sıvı ve gaz ürünlerin oluşumunu tetikleme eğilimindedir. Bu şekilde yapılan işlemler, katran ürünlerinin %70'ine kadar olan verimini karşılayabilir. Aksine, yavaş ısıtma hızları, sıvı ve gaz halindeki ürünlerin azalmasına neden olurken, kömürün verimini de maksimuma çıkardı. Bu nedenle düşük ısıtma hızları aktif karbon üretimi için daha uygundur.

Sıcaklık, ısıtma hızı, yüksek sıcaklıkta kalma süresi gibi deneysel koşulların etkisi, bu iki selüloz yıkımı türü arasındaki rekabet açısından yorumlanabilir. Yaklaşık 300°C'nin

altındaki sıcaklıklarda, halka açma reaksiyonu depolimerizasyona karşı tercih edilir. Daha yüksek ısıtma hızları depolimerizasyon için uygun sıcaklıklara daha hızlı bir şekilde ulaşılmasını ve dolayısıyla daha yüksek katran verimi sağlar. Halka açma reaksiyonlarının eser miktarda katalizör oluşturduğu düşünülmektedir (Agrawal and McCluskey 1983).

Aktif karbon üretimi, tipik bir gaz-katı reaksiyonudur. Aktif karbonun adsorptif kapasitesi, esas olarak kömürlerin aktivasyonu sırasında gelişen gözenek yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek büyüklüğü dağılımı gibi iç gözenek özellikleri ile ilişkilidir.

2.9.3. Aktivasyon

Karbonizasyondan ortaya çıkan ürün küçük adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Dolayısıyla aktif bir karbon olarak kullanım için uygun değildir. Ancak belirli koşullar altında bir adsorban olarak kullanılabilir. Ancak aktive edilmiş ürünler, adsorpsiyon kapasitesini aktive edilmemiş ürünlerden çok daha fazla etkileyen gözenekli bir yapıya sahiptir.

Aktivasyon, daha fazla gözeneklilik yaratma, mevcut gözenekliliği açma, gözenekliliklerin yüzeylerinde değişiklik yapma ve ayrıca mevcut gözenekliliği değiştirme gibi pek çok sonuca neden olur. Kömürleşmiş ürünleri etkinleştirmek için ayrı ve birlikte olmak üzere iki yöntem kullanılır bu yöntemlere fiziksel ve kimyasal aktivasyon adı verilir bazı durumlarda fiziksel ve kimyasal aktivasyonun bir kombinasyonu ile, kimyasal olarak aktif karbon elde edilebilir. Geniş gözeneklerin sayısını arttırmak için gazlı bir çevre ile ilave fiziksel aktivasyona tabi tutulur (Marsh and Reinoso 2006).

Modern teknolojilerde şartlara bağlı olarak hem kimyasal hem de fiziksel aktivasyon yaygın olarak tercih edilmektedir. Kuşkusuz, bu iki aktivasyon işleminin ürünlerinin özellikleri farklılık gösterir.

2.9.3.1. Fiziksel aktivasyon

Fiziksel aktivasyon, termal aktivasyon ve gaz aktivasyonu olarak da bilinir, çünkü 900°C'ye yakın yüksek sıcaklıklarda ısı işlem gereklidir ve aktivasyon işlemlerinde uygun oksitleyici gazlar kullanılır. Genel olarak, fiziksel aktivasyon, ham maddenin karbonizasyonu ve ardından aktivasyon dahil olmak üzere iki aşamalı bir işlemdir.

Aktive edici ajanlar olarak kullanılan gazlar çoğunlukla buharı, karbondioksit ve her ikisinin karışımlarıdır. Hava, oksijen, baca gazları, bu gazlarla aktivasyonun zorlu kontrolü nedeniyle, aktive edici gazlar olarak nadiren kullanılır.

Fiziksel aktivasyonda, aktivasyon ajanı ve karbon arasında reaksiyon meydana gelir. Aktive edici gazlardaki aktif oksijen, karbon iskeletinin daha reaktif kısmını karbon dioksit ve karbon monoksit vererek yakar. Fiziksel aktivasyon iki aşamada gerçekleşir. İlk aşamada, yanma derecesi yüzde ondan düşüktür. Bu aşamada, düzensizleştirilmiş karbon tercihli olarak yanar ve kristalitler arasındaki tıkalı gözenekler serbest bırakılır. Ardından, düzensiz karbonların uzaklaştırılmasıyla ilk kristalitlerin yüzeyi aktifleştirici gazlarla temas etmeye hazır hale gelir. Kristalitlerin yanması, yüzeyin gazlara maruz kalan farklı bölgelerinde farklı reaksiyon oranlarında meydana gelir. Yanma bu şekilde devam etmezse, yeni gözenekler oluşamaz.(Garcia-Diego and Cuellar 2005)

Buhar ve karbon dioksit ile aktivasyon genellikle bir dizi heterojen reaksiyonla 800°C ila 1000°C sıcaklık aralığında gerçekleşir. Her ne kadar reaksiyon denklemleri çok basit görünse de, genel kinetik daha ayrıntılı bilgi içerir. Aktivasyonun sıcaklığı, reaksiyonlar sırasında hız belirleyici olması için dikkatlice seçilmeli ve ayarlanmalıdır. Düşük sıcaklıklar endotermik reaksiyonlardan dolayı reaksiyon kinetiğini olumsuz etkilediğinden, sıcaklık yüksek olmalıdır. Kinetik kontrol bölgesinde, karbonun iç yüzeyinde reaksiyonlar meydana gelir ve gözenek duvarlarından karbon çıkarılması, gözenek genişlemesine neden olur. Ancak, çok yüksek sıcaklıklar difüzyon kontrollü reaksiyonlara neden olur ve bu durumda reaksiyonlar karbon partikülün dış yüzeyinde meydana gelir. Oksijen veya havanın aktif bir gaz olarak kullanılması durumunda, yüksek

reaktifler nedeniyle, kontrolsüz bir yanmaya neden olarak karbon ile çok hızlı reaksiyonlara neden olur. Bu yanma, karbon yüzeyinden büyük miktarda kayıplara yol açar ve büyük miktarda yüzey oksidasyona uğrar. Bu zorluklar ve dezavantajlar nedeniyle, oksijen veya hava aktivasyonu, buhar ve karbondioksit kadar tercih edilmez (Ellis 1999).

Buhar, karbon dioksit ve oksijen ile aktivasyon sırasında meydana gelen endotermik reaksiyonlar aşağıdaki gibi özetlenebilir;



Reaksiyonun sıcaklığı dışında, fiziksel olarak aktif karbonların adsorptif güçleri, kimyasal yapıları ve oksitleyici gazların konsantrasyonları, aktivasyonun gerçekleştirilme derecesi ve ham madde içindeki mineral maddenin miktarı ve türü ile belirlenir (Suzuki 1993).

Bazı malzemelerin fiziksel aktivasyonunda, az miktarda çeşitli bileşikler aktivasyonu hızlandırır. Bir katalizör olarak, kostik, potasyum hidrat ve potasyum karbonat bazen sanayide aktivasyonu hızlandırmak için kullanılır (Ellis 1999).

Hammaddenin, tam aktivasyon sıcaklığında, fırınlar veya reaktörler üzerindeki aktive edici gazlarla yakından temas etmesinden kaynaklanan bazı zorluklar vardır. Ayrıca kontrolsüz yanma, karbonun kalitesinde kontrolsüz gözenek gelişmesine ve üretimde verim düşüşüne neden olur. Yüksek sıcaklıklarda iki ayrı kömürleşme ve aktivasyon işleminin yanı sıra yüksek enerji maliyetine neden olur.

2.9.3.2. Kimyasal aktivasyon

Aktif karbon kimyasal aktivasyon ile hazırlanabilir. Bu yöntemde, karbonlu malzeme katran oluşumunu kısıtlayan maddelerin eklenmesinden sonra karbonize edilir. Kullanılmış kimyasal, yeniden kullanım için ve karbonizasyondan sonra gözenekleri serbest bırakmak için geri kazanılır. Kimyasal aktivasyon sayesinde, tek bir işlemde çok iyi emme özelliklerine sahip bir karbonlanmış ürün elde edilebilir.

Kimyasal aktivasyonda, öncü belirli bir kimyasal madde ham maddeye emdirilir ve bundan sonra aktive edilir. Aktivasyon işleminin bir sonucu olarak, çok daha düzenli bir yapıya sahip daha zengin bir karbon içerikli malzeme üretilir ve bir ısıtma işleminden sonra kimyasal madde elimine edildiğinde, gözeneklilik oldukça gelişir. En yaygın kullanılan aktivasyon ajanları fosforik asit, çinko klorür ve potasyum hidroksittir. Bazı çalışmalarda bir alkali metalin hidroksitleri, magnezyum ve kalsiyum klorür ve diğer maddeler de kullanılır. Bütün bu kimyasallar güçlü dehidre edici ajanlardır. Kalsinasyonda, emdirilmiş kimyasal maddeler hammaddeleri kurutur, bu da gözenekli bir yapı ve yüzey alanı oluşturarak karbon iskeletinin değişmesine ve aromatlmasına neden olur.

Kimyasal aktivasyonda kullanılan kimyasallar esas olarak çinko klorür, potasyum hidroksit ve fosforik asit olduğundan, bu kimyasalların genel mekanizmasını anlamak ve gözeneklilik üzerindeki etkilerini araştırmak için çok sayıda çalışma yapılmıştır. Çinko klorürün, su moleküllerinin lignoselülozik yapılardan çıkarılmasını teşvik ettiği bilinmektedir. Çinko klorür ile emdirme işlemi sırasında kimyasal, hammaddenin iç kısımlarına ulaşır ve hidroliz reaksiyonlarını tetikler. Bu etki, ağırlık kaybı, uçucu maddelerin uzaklaştırılması, esneklikte artış ve karbonlu yapının zayıflaması gibi yapısal değişikliklere neden olur. Ayrıca, çinko klorür emdirme partikül şişmesine neden olur. Çinko klorür emdirilmiş öncülün karbonizasyonu sırasında katran oluşumu azalır, böylece ürün verimi artar. Çinko klorür, hidrokarbonlar ve oksijenli organik bileşikler yerine su biçimindeki hidrojen ve oksijen atomlarını çıkarmaya meyillidir. Karbon olmayan elementlerin yapıdan uzaklaştırılmasından sonra, karbon iskeleti, gelişmiş bir gözeneklilik ile büyük ölçüde kalır. Çok gözenekli karbon elde edilmesine rağmen, çinko

klorür aktivasyonunun korozyon sorunları, düşük geri kazanım verimleri, karbon yapısında kalıntı çinko varlığı ve çevre sorunları gibi bazı dezavantajları vardır (Bandosz 2006; Allen *et al.* 2008).

Fosforik asidin aktivasyon mekanizması, birkaç araştırmacı tarafından çalışılmıştır. Fosforik asitle emdirme lignoselülozik yapıyı elastik hale getirdiğine dair ikna edici bir kanıt vardır ve bu fenomen selüloz liflerinin ayrılması ve hemiselülozların ve ligninin kısmi depolimerizasyonu ile açıklanır. Böylece, partikülün şişmesi ve partikül yüzeyinde katran oluşumu gözlenir. Selülozun depolimerizasyonu dehidrasyon ve katran oluşumuna neden olur ve bazı çapraz bağlanmış yapıya sahip daha aromatik ve daha reaktif ürünlere yol açar. Fosforik asit işlemi hem karbonlaştırılmış hem de karbonlaştırılmamış hammaddede gerçekleştirilir. Fosforik asit aktivasyonu ile elde edilen verimler, başlangıç malzemesinin piroliz veriminden daha yüksektir. Fosforik asit aktivasyonun bir başka avantajı, fosforik asidin büyük miktarlarda geri kazanılmasının çok aşamalı ekstraksiyon ile mümkün olabileceğidir (Ellis 1999; Bandosz 2006; Rouquerol *et al.* 2013).

Yapılan bir çalışmada, sarı kavak ve beyaz meşe adında iki farklı odunsu biyokütle örneği fosforik asit ile aktive edilmiş ve aktivasyon mekanizması araştırılmıştır (Jagtoyen and Derbyshire 1998). Hammaddeler karmaşık bir lignoselülozik yapıya sahipti, yani selüloz, hemiselüloz ve lignin bu iki odunsu biyokütle numunesinin ana yapısını oluşturmaktaydı. Bu yapı ile fosforik asit arasındaki reaksiyonları tanımlamak için üç sıcaklık bölgesi farklı şekilde incelenmiştir.

Düşük sıcaklıkta sonuçlar şu şekildedir:

Fosforik asit öncül ile karıştırıldığında reaksiyonlar anında başlamıştır ve sıcaklık 50°C'ye ulaştığında, fiziksel ve kimyasal değişiklikler açıkça gözlenmiştir. Lignoselülozik yapıda, fosforik asit öncelikle, kristalli selülozdan çok amorf biyopolimerlere girme kolaylığından dolayı lignin ve hemiselüloza nüfuz eder ve saldırır. Selüloz ve hemiselülozdaki asit, glikosidik bağları hidrolize eder ve lignin içindeki aril eter bağlarını ayırır. Bu reaksiyonlar daha sonra dehidrasyon, degradasyon ve yoğunlaşma

içeren başka kimyasal reaksiyonlarla devam eder. Bu reaksiyonlar nedeniyle, biyopolimerlerin moleküler ağırlıkları azalır (Jagtoyen and Derbyshire 1998).

Ara sıcaklıklarda aşağıdaki yorumlar sunulmuştur:

Uçucu bileşenlerin serbest bırakılması ve suda çözünür ürün oluşumu ile polimerizasyon, önemli bir ağırlık kaybına neden olur. 150°C'nin üstünde, suda çözünmeyen kömür oluşumu ve yapının genişlemesi, ağırlık kaybı oranı yavaşlarken meydana gelir. Yapının stabilizasyonu ve genişlemesi, çapraz bağlama, bağ ayrılması ve depolimerizasyon reaksiyonları devam ederken gözenek gelişimi sağlar. Yapının genişlemesi, gözenekliliğin gelişmesine önemli ölçüde katkıda bulunur. 200°C'nin altındaki fosforik asit, uçucu bir bileşen olan levoglükosan oluşumunu inhibe eder ve malzemeden ağırlık kaybını azaltır. 450°C'nin altındaki fosforik asit, ısıtma işlemi sırasında malzemenin yüzeyini kaplayarak büzülmesini önler; bu, biyopolimer fragmanlarına bağlanan ve çapraz bağlanan fosfat ve polifosfat köprülerinin oluşturulmasıyla mümkün olabilir (Jagtoyen and Derbyshire 1998).

2.10. Misvak

Salvadora Persica (Arapça'da arak olarak bilinen) ağacı uzun yıllardır insanların diş temizleme malzemesi için kaynak olmuştur. Bu ağacın dalları önce kesilip inceltilerek sonrada yontularak misvak adıyla adlandırılan kalem biçiminde çubuklara dönüştürülür. Misvak ağacı Doğu Afrika ülkeleri ve Hindistan arasında bulunan ülkelerde yetiştirilmektedir. Bu bitki güzel kokusu hoş, kullanışlı ve pratik bir bitki olmakla beraber meyveleri de yenilebilmektedir (Şekil 2.7). Gelişen tıp biliminin öncülüğünde misvak bitkisinin tıbbi faydalarının ortaya konulmasıyla birlikte günümüzde diş fırçasının popüler bir alternatifidir. Ayrıca çok köklü bir geçmişi vardır.

Misvak çubuğu esas olarak selüloz, hemiselülozlar ve ligninden oluşur ve antiseptikler, aşındırıcılar, deterjanlar, büzücü, florür ve enzim inhibitörleri gibi tıbbi olarak faydalı birçok özellik içerir.

Bir dizi bilimsel çalışma, misvağın (*Salvadora Persica*) antibakteriyel, mantar önleyici, anti-viral, anti-karyojenik ve anti-plak özelliklerine sahip olduğunu göstermiştir. Bazı çalışmalar ayrıca misvakın antioksidan, analjezik ve anti-enflamatuar etkilere sahip olduğunu iddia etmiştir. Arındırıcı etkisi ve ağız sağlığının misvak tarafından korunması, çubuklarla aynı uzun ekseninde bulunan liflerinin mekanik temizleme etkisi ve faydalı kimyasalların salınımı üzere birçok açıklama yapılmıştır (al-Otaibi 2004). Plağı mekanik olarak çıkarmak için kullanılan yöntem geleneksel bir diş fırçasına benzer. Ayrıca misvağın plak çıkartmadaki mekanik etkisi, çoğunlukla ekstraktında bulunmayan Persika külleri içinde tespit edilen önemli miktarda silikaya bağlı olabilir (Amoian *et al.* 2010). Silika, diş yüzeyindeki lekeleri ve plakları gidermek için aşındırıcı bir malzeme olarak işlev görür. Ayrıca, sodyum bikarbonat misvakta (NaHCO_3) hafif bir aşındırıcıdır ve diş macunu işlevi görür (Ahmad and Rajagopal 2014).



Şekil 2.7. Misvak (*Salvadora Persica*) ağacı

Misvak çubuklarının kullanımı genellikle Müslümanların yoğunlukta olduğunu bölgelerde fazladır. Müslüman coğrafyalarında farklı isimlendirmeler bulunmaktadır. Kullanım oranındaki artış nedeniyle özellikle Pakistan'dan Amerika ve Avrupa kıtalarına paketler halinde ihraç edilmektedir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. Misvak çubukları

Salvadora Persica, tipik olarak 6–7 metre yüksekliğinde, eğri gövdesi olan küçük bir ağaç veya fundadır. Kabuğu kaba ve çatlamış, sarkık dalları beyazımsıdır. Ağacın kök kabuğu, kuma benzer renktedir ve iç yüzeyleri daha açık kahverengidir. Sıcak ve keskin bir tada hoş bir kokuya sahiptir. Ağaç, sulu, ama keskin, küçük, yenilebilir meyveler üretir.

Meyveleri tatlı, hoş, aromatik, hafif keskin ve biberli bir tada sahiptir. Çiğ olarak yenebilir, pişirilebilir, kurutulabilir veya saklanabilir. Tohumlu veya tohumlu meyvelerin olgunlaştığında % 1,7-1,86 oranında şeker içerdiği söylenir. Fermente içecekler ve meyve suyu üretimi için meyveleri kullanılabilir. Yaprığı biraz acı ve aromatiktir, hardala benzer bir tada sahiptir. Yapraklar ayrıca bir sos olarak pişirilir ve kuskusla veya yeşil bir sebze olarak yenir. İhale sürgünleri, tohumlar ve tohum yağı da yenilebilir.

Salvadora persica'nın tohumları, % 50'den fazla laurik ve miristik asitleri olan, %30-40 oranında yeşilimsi sarı renkli, yenilebilir olmayan bir yağ içerir. Yüksek bir erime noktasına ve saflaştırmada kaybolan anlaşılabilir bir kokuya sahiptir. Yağın en önemli yönü, düşük ekonomik bir öneme sahip olan düşük bir C8 ve C10 yağ asidi yüzdesinin bulunmasıdır. Misvakın literatürdeki genel özellikleri Çizelge 2.2'de verilmiştir. Yağ, sabun ve deterjan endüstrileri için alternatif bir yağ kaynağıdır (Dahiya *et al.* 2012).

Çizelge 2.3. Misvakın genel özellikleri

Özellik	Değer/Tanım	Referans
Renk	Soluk sarı / açık kahverengi / kahverengi	(Moawed <i>et al.</i> 2018)
Yığın yoğunluğu g/cm^3	0,54 (250 °C'de kurutulduğunda 0.67)	(Moawed <i>et al.</i> 2018)
Organik içerikler	Selüloz, hemiselülozlar, lignin	(Acemioğlu <i>et al.</i> 2018) (Ramadan 2015)
Fonksiyonel gruplar	Fenolik, karboksilik, alkollü, amin grupları	(E. Mohamme <i>et al.</i> 2016) (Acemioğlu <i>et al.</i> 2018) (Crossley 2003)
Element analizi	% 33.2 C, % 5.0 H, %2.6 N, %4.8 S ve O_2 +metal iyonları %54.4 (içeriğin mineralojisi, numunenin bölgelerinin coğrafyasına bağlıdır ancak çubukların çapından veya yaşından etkilenmez.)	(Acemioğlu <i>et al.</i> 2018) (Moawed <i>et al.</i> 2018) (Crossley 2003)
Diğer kimyasallar	Kükürt, klorürler, florürler, manizik asit, C vitamini, tanenler, silika, alkaloitler, benzil izotiyosiyanat, uçucu yağlar, bütandiamit, N-benzil-2-fenilasetamid	(Abhary and Al-Hazmi 2018) (Moawed <i>et al.</i> 2018) (Chaurasia <i>et al.</i> 2013; Onywere <i>et al.</i> 2016) (Crossley 2003)
Çıkarılan kimyasallar	β -sitosterol, glikozitler, pirolidin, pirol, piperidin pH 6,3 (% 1), 4,5–4,6 (%20) (Misvak'ın hazırlanma öncesinde tutulduğu süre pH değerini de etkiler)	(Acemioğlu <i>et al.</i> 2018) (Moawed <i>et al.</i> 2018)
pH	5,17 (105 °C'de kurutulmuş)	(Moawed <i>et al.</i> 2018)
İletkenlik (%1) (mS / cm)	2,83	(Acemioğlu <i>et al.</i> 2018)
İyot sayısı, toplam asitlik, fenolik, karboksilik asit ve laktonlar (mmol / g)	0,84, 5,38, 3,28, 1,55 ve 0,55	(Acemioğlu <i>et al.</i> 2018) (Moawed <i>et al.</i> 2018)

Köklerden ve yaklaşık 3-5 mm çapındaki küçük dallardan yapılan diş fırçaları, özellikle Hindistan, Arabistan ve Afrika'daki İslami nüfuslar tarafından 1000 yıldan uzun süredir kullanılmaktadır. Ağaç kabuğu ve ahşabın içinde ortaya çıkan birkaç ajan, bakteriyel büyümeyi ve plak oluşumunu baskılayan antimikrobiyal ajanlar gibi diş çürüğünün önlenmesine yardımcı olarak önerilmiştir. Diş çubuğunun ayrıca diş ağrısı ve diş eti hastalıklarını giderdiği belirtilmiştir (Orwa 2009).

Bu çalışmanın amacı, Misvak'tan yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon üretiminin optimum koşullarını belirlemek ve üretilen aktif karbonun karakteristik özelliklerini aydınlatmaktır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Kullanılan Ham Maddenin Hazırlanması

Erzurum da yerel bir pazardan alınan (ilk olarak Pakistan'dan ithal edilen) misvak çubukları soyulmuş ve elle kesilmiştir.



Şekil 3.1. Etüv

Hazırlanan misvak çubukları, saf su ile yıkanarak toz ve çeşitli kirliliklerden uzaklaştırılmıştır. Kirliliklerden uzaklaştırılan misvak çubukları 105°C'de Memmert UNB 400 marka etüvde (Şekil 3.1) 24 saat süre ile kurutulmuştur. Kurutulan misvak çubukları Brook Crompton Series 2000 marka kırıcıda (Şekil 3.2) numuneler öğütülmüştür. Kurutulan ve öğütülen misvak tozları aktif karbon üretim sürecinde kullanılmak üzere kapalı bir ortamda kapalı kaplarla muhafaza edilmiştir.

Kimyasal aktivasyonda tane boyutunun önemi tane boyutuyla direkt ilişkilidir. Tanecik boyutunun küçük olması gözenekli bir yapının oluşmasını teşvik eder bu sayede kullanılan kimyasalın daha fazla mikrogözenek oluşumuna faydası olur (Demiral and Gündüzoğlu 2010).



Şekil 3.2. Kırıcı

Öğütölmüş numunenin eleklerden geçirildikten sonra ham numunenin yaklaşık olarak %85'i 150 mm altında bir tane boyutuna ulaştığından dolayı, aktif karbon üretimi için kullanılacak tane boyutunun 150 mm altında olması kararı verilmiştir. Misvak tozları Şekil 3.3'de gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Öğütölmüş misvak (misvak tozu)

3.2. Deney Tasarımı

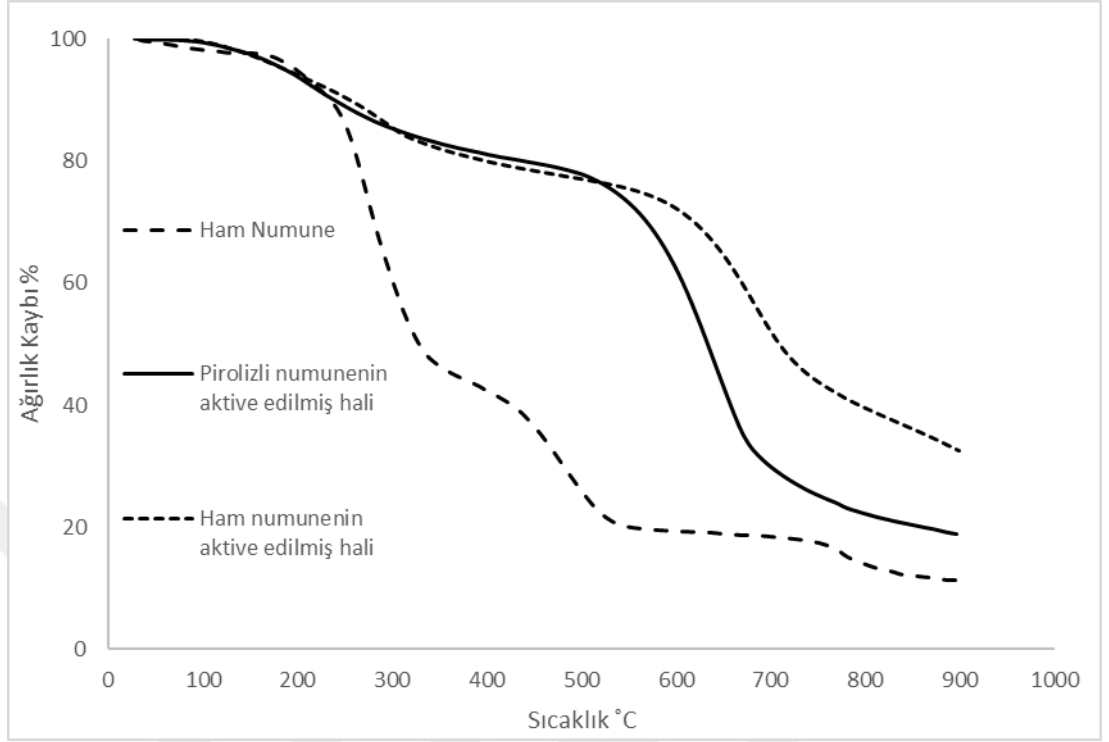
Misvaktan aktif karbon üretiminin optimum koşullarını belirlemek için Taguchi Ortogonal tasarım yöntemi seçilmiştir. Literatür incelemeleri sonucu deney parametreleri olarak emdirme oranı, karbonizasyon sıcaklığı, karbonizasyon süresi ve piroliz sıcaklığı seçilmiştir. Piroliz ve karbonizasyon sıcaklığının değerlerini belirlemek için TG analizi yapılmıştır.

Bir numunenin kütlesinde sıcaklık artışıyla birlikte ortaya çıkan ağırlık değişimlerini kantitatif olarak hesaplayabileceğimiz tekniklerden biri de Termogravimetrik analizdir. Maddelerin dehidrasyonu veya bozunması onların ağırlığında değişime sebep olur, bu esnadaki değişimleri sıcaklığa ve zamana göre izlemeyi mümkün kılan TG analizidir. Meydana gelen ağırlık değişimlerinin sebebi çoğu zaman yüksek sıcaklıklarda kopan fiziksel veya kimyasal bağlardır. Termal bozunma veya termogram eğrisi olarak adlandırılan eğri kütle yüzdesinin veya kütlenin zamana bağlı olarak çizilen grafiğidir.

Ham, fosforik asit emdirilmiş ve piroliz edildikten sonra fosforik asit emdirilmiş misvak tozu numunelerinin TG analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu işlem Netzsch STA 409 PC Luxx marka TG cihazında gerçekleştirilmiştir. TG analiz koşulları Çizelge 3.1’de verilmiştir. Şekil 3.4 TG analizi sonuçlarını göstermektedir.

Çizelge 3.1. TG analiz koşulları

Numune miktarı	Yaklaşık 10 mg
Ortam	Azot 60 ml/dk
Sıcaklık aralığı °C	25°C - 900°C
Isıtma hızı °C/dk	15



Şekil 3.4. TG analizi

TG analizine göre denemeler için dört parametre ve parametrelerin her biri için üç seviye öngörülmüştür. Seçilen parametreler ve seviyeleri Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Deney parametreleri ve seviyeleri

Parametreler	Seviyeler		
	1	2	3
Piroliz sıcaklığı (°C)	-	400 °C	500 °C
Emdirme oranı (H ₃ PO ₄ /Misvak)	2:1	3:1	4:1
Karbonizasyon Sıcaklığı (°C)	600	700 °C	800 °C
Karbonizasyon süresi	45dk	60dk	75dk

Dört parametre ve her bir parametrenin üç seviyesi olduğundan dolayı deney planı için L9 ortogonal tablo seçilmiştir. Deney planı Çizelge 3.3'te gösterilmiştir.

Çizelge 3.3. Deney planı

	Piroliz Sıcaklığı (°C)	Emdirme Oranı	Karbonizasyon Sıcaklığı (°C)	Süre (dk)
1	0	2:1	600	45dk
2	0	3:1	700	60dk
3	0	4:1	800	75dk
4	400	2:1	700	75dk
5	400	3:1	800	45dk
6	400	4:1	600	60dk
7	500	2:1	800	60dk
8	500	3:1	600	75dk
9	500	4:1	700	45dk

3.3. Deneylerin Yapılışı

Deneyler Çizelge 3.3'deki plana göre yapılmıştır. Çizelge 3.3'ye bakıldığında iki farklı yöntem görülmektedir. Deney 1,2 ve 3 doğrudan aktivasyon deneyleridir. Bu deneylerde; misvak tozları fosforik asit ile belirlenen emdirme oranlarında sekiz saat boyunca karıştırılması sağlanmıştır. Karıştırıldıktan sonra çözelti 105°C sıcaklıkta etüvde 24 saat kurumaya bırakılmıştır. Kurutulan örnekler Çizelge 3.3'e göre belirlenen karbonizasyon sıcaklıklarında ve sürelerinde işleme tabi tutulmuştur.

2. Grup deneylerde önce pizoliz daha sonra kimyasal aktivasyon yapılmıştır (Deney No 4-9). Çalışma sırasında sürekli bir azot akışı sağlamak için bir akış ölçer tarafından hacimsel akış hızı ayarlanmış bir azot tüpü kullanılmıştır. Misvak tozları sürekli bir azot akışı altında 10°C/dk bir ısıtma hızı ile 400°C ve 500°C'ye Carbolite CWF 12/13 markalı

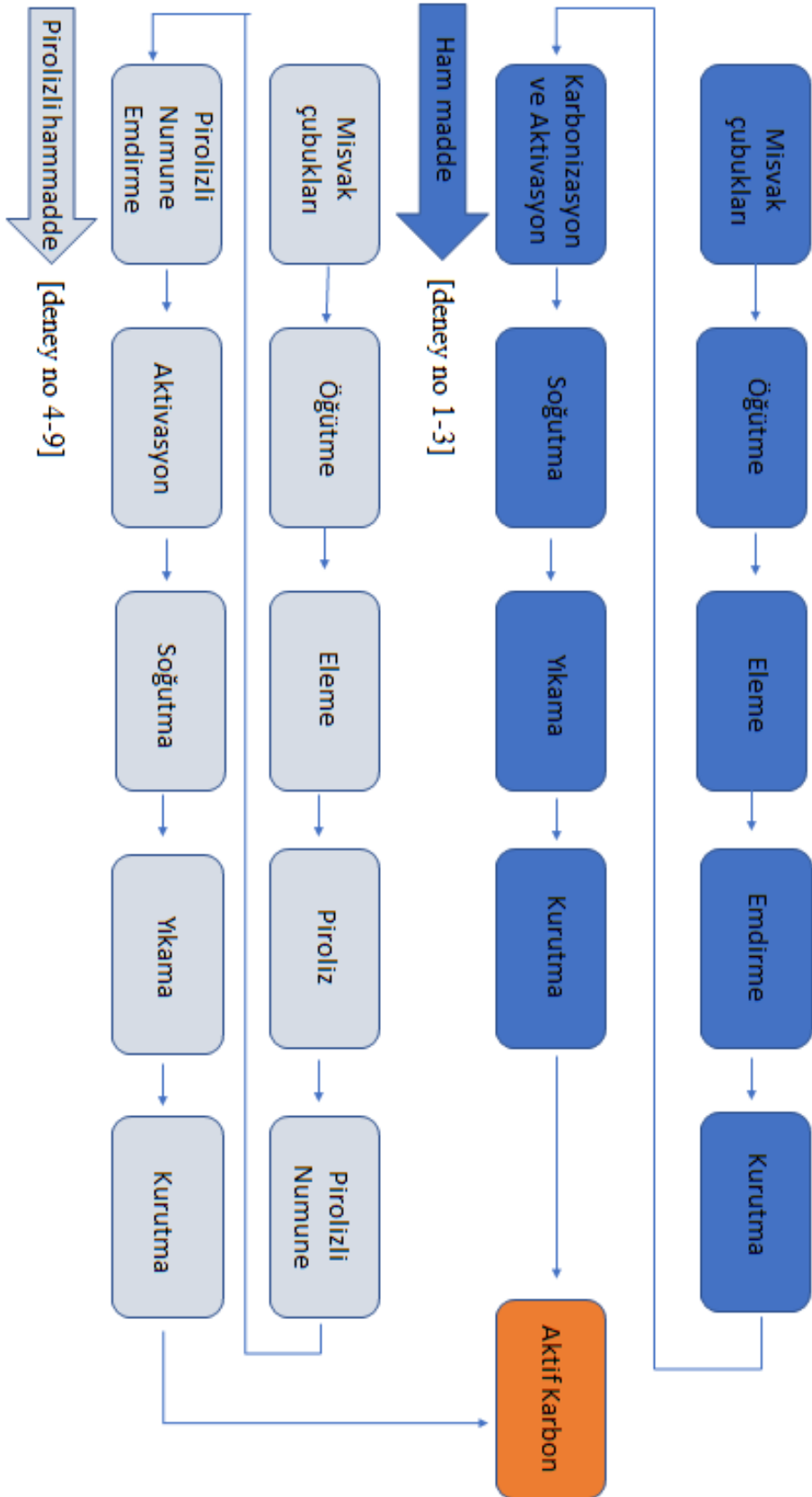
kül fırınında (Şekil 3.5) bir saat tutulmuştur. Sistem soğuduktan sonra pirolizlenmiş misvak tozları %85 lik fosforik asit çözeltisiyle 2:1, 3:1 ve 4:1 olmak üzere 3 farklı oranda muamele edilmiştir. Ardından fosforik asitle karıştırılan numuneler 105°C de etüvde 24 saat kurutulmuştur. Daha sonra Çizelge 3.3’de belirtilen karbonizasyonu sıcaklığı ve süresince azot atmosferinde kül fırınında aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.5. Kül fırını

Yapılan ısı işlemlerden sonra ürünlerin oda sıcaklığına kadar azot ortamında soğuması beklenmiştir. Daha sonra ürünlerde bulunan fazla kimyasaldan arındırmak için sıcak damıtılmış suyla yıkama işlemi yapılmıştır. Bu işlem sırasında pH stabilize olana ve nötr bir değere (pH 6,5-7,0) yaklaşıncaya kadar yıkama işlemine devam edilmiştir. Yıkanan ürünleri nemli ortamdan uzaklaştırmak için 24 saat boyunca 105°C’lik etüvde kurumaları sağlanmıştır. Ürünler kurutulduktan sonra kapalı kaplarda saklanmıştır. Kapalı kaplarda tutulmuş ve deney şartlarına göre kodlanmış ürünler karakterizasyon testlerine hazır hale getirilmiştir. Çalışma sırasında “ürün” terimi nihai katı ürün veya aktif karbon anlamına gelir.

Aktif karbonların üretimi sırasında uygulanan tüm prosedürler Şekil 3.6’da bir akış şeması şeklinde de gösterilmiştir.



Şekil 3.6. Deneylerin yapılışının şematik gösterimi

3.4. Taguchi Yöntemi

Deney tasarımı, verimli bir istatistiksel analiz için uygun veri üretebilen deneysel yöntemlere izin veren bir tekniktir. Deneysel tasarım, nispeten az sayıda gerekli deneyler yoluyla optimum koşulları elde etmek için güçlü bir araçtır (Pontes *et al.* 2016). Taguchi yöntemi, en yaygın deneysel tasarım yöntemlerinden biridir. Genel olarak, Taguchi tasarım yönteminin ilk adımı, yakından incelenecek nesnel işlev veya yanıt değişkenini seçmektir. Bir sonraki adım, cevap değişkeni üzerinde etkisi olan faktörlerin sınıflandırılmasıdır. Üçüncü adım, faktörlerin seviyelerini belirlemektir. Bir sonraki adım, bir ortogonal dizinin deneysel analizine göre faktörlerin seviyelerinin hassasiyetini test etmektir. Nihai adım, cevabın optimal seviyesine ulaşmak için faktörlerin en iyi seviyelerinin belirlenmesidir (Khanna and Davim 2015).

Taguchi deney tasarımının ana unsurları; bloklama, rasgeleleştirme ve yinelemedir. Bloklama, birbirine benzeyen gözlem gruplarının seçilerek bu grupların bloklara ayrılmasıdır. Bloklama ile gözlem grupları etki düzeylerine göre alt gruplara ayrılarak daha homojen gözlemlerden oluşan gruplar ortaya çıkmaktadır ve böylece modeldeki hata yüzdesi (hata varyansı) aşağı çekilmektedir. Rasgeleleştirme, tasarlanmak istenen deneyin parametrelerinin olabildiğince homojen dağılmasını amaç edinir, bunun içinde bloklama kullanılır. Bunun yanında deney birimlerinin çevresel koşullardan kaynaklanan farklılıkları her zaman bulunur. Deney parametreleri arasındaki farklılık belirten ölçümler üzerindeki kontrol altına alınmak istenen sistematik etkiyi belirlemek amacıyla rastgeleleştirme yapılmaktadır. Yineleme, yapılan denemelerin atandıkları ya da uygulandıkları deney birimi sayısına verilen isimdir (Şenoğlu B. ve Acıtaş 2010).

Deney tasarlanırken aşağıdaki adımlar izlenir;

- I. Deneyin tasarımı ve planlanması
- II. Deneyin yapılarak verilerin elde edilmesi
- III. Verilerin analizi ve sonuçlarına yorum getirilmesi

Üretim esas alınarak yapılan deneylerin asıl amacı üretim gerçekleştirilmeden önce ürünün kalitesini belirlemektir (Şirvancı 1997).

Taguchi endüstride kalite iyileştirimi için Genichi Taguchi tarafından geliştirilmiş istatistiksel bir yöntemdir. Araştırılmak istenilen farklı faktörler ve bu faktörlerin birbirleri arasındaki ilişkileri olabildiğince az deney ile belirleyebilmeyi ve bunları istatistiksel olarak öngörmeyi amaçlar. Bazı istatistikçiler tarafından çok fazla uygun görülüyor olsa bile işlevsellik ve kolaylık bakımından sadece endüstriyel kontrol konusunda değil bio-teknoloji, reklam ve pazarlama alanlarında da kullanılmaktadır. Temelinde ANOVA analizi vardır (Ross 1996).

Taguchi'nin deneysel tasarım adımları şu şekildedir (Yang and Tarng 1998);

- İyileştirilecek problemin belirlenmesi,
- Ölçüm sistemlerinin ve performans kriterlerinin belirlenmesi,
- Performans kriterlerine etki eden parametrelerinin seçimi ve etki seviyelerinin belirlenmesi,
- Hata ve kontrol faktörlerinin ayrıştırılması,
- Bağımlı etkilerin tespit edilmesi,
- Dizi seçimi için uygun ortogonallerin belirlenmesi,
- Kontrol faktörleri ve etkileşimleri için lineer grafiğin çizilmesi,
- Faktörlerin ve etkileşimlerin sütunlara ayrılması,
- Performans istatistiklerinin ve kalite kayıp fonksiyonlarının seçilmesi,
- Belirlenen deneylerin yapılarak ölçüm sonuçlarının kayıt altına alınması,
- Yapılan çalışmalara bağlı olarak, değişkenlerin daha iyi ya da daha kötü değerlerinin belirlenmesi,
- Sonuçlar doğrultusunda optimum deneyinin belirlenerek yapılması ve deneyin doğrulanması.

Profesör Taguchi, bu metotta varyasyonu azaltmak için mevcut deney tasarımında performans kriteri olarak sinyal/gürültü oranı olarak isimlendirilen bir dizi istatistik

ortaya koymuştur. Uygulamada karşılaşılabilecek problemleri, hedefin çeşidine göre üç farklı grup olarak ifade etmiş, her bir grup için ayrı ayrı sinyal/gürültü (S/N) oranı belirlemiştir (Ross 1996).

1. Daha Küçük – Daha İyi: Bu durumlarda, kalite parametresi Y için beklenen değer sıfıra eşittir. Bu durumda;

$$S/N = -10 \log \left(\sum Y^2/n \right) \text{ olur.} \quad (3.1)$$

2. Daha Büyük – Daha İyi: Bu durumlarda, kalite parametresi Y için beklenen değer sonsuza eşittir. Bu durumda;

$$S/N = -10 \log(\sum 1/Y^2/n) \text{ olur.} \quad (3.2)$$

3. Beklenen değer – Daha iyi: Bu durumlarda, kalite parametresi Y için beklenen değer atanır. Bu durumda;

$$S/N = -10 \log(\sum \bar{Y}^2/S^2) \text{ olur.} \quad (3.3)$$

Bütün durumlarda asıl amaç sinyal/gürültü oranını maksimuma çıkarmaktır. S/N oranının yükseltilmesi, sinyali artıran ve varyasyonu azaltan bir etki yapmaktadır (Düzyol 2016). Bu konudaki uzman görüşler varyasyon nedenlerini; özel nedenler (olağan dışı) ve olağan nedenler (sistem kaynaklı) olarak genel iki başlık altında toplamışlardır. Kalite geliştirme ve İstatistiksel kalite kontrol uygulamalarında varyasyon ölçülürken genel olarak iki ölçü kabul edilir;

1. Örneklem aralığı (R):

$$R = \text{En Büyük Gözlem Değeri} - \text{En Küçük Gözlem Değeri} \quad (3.4)$$

Aralık R'nin hesabı son derece kullanışlıdır. Bu sebeple, kontrol tablolarında ki kontrol sınırlarının hesaplarken kullanılır. Fakat, R çok küçük ve çok büyük değerlerden fazlaca

etkilenir. Varyasyon ölçüsü olarak bilinen R'nin yerine standart sapma olan S'nin kullanılması önerilir fakat S'nin hesaplanması biraz daha zordur.

2. Örneklem standart sapması (S):

$$S^2 = \frac{1}{n-1} \sum (Y - \bar{Y})^2 \quad (3.4)$$

S (standart sapma), örneklem varyansın S^2 'nin pozitif kareköküdür. $\bar{Y}$, kalite değişkeninin ortalaması olarak tanımlanır (Ross 1996) .

3.5. Aktif Karbonların Karakterizasyonu

3.5.1. SEM analizi

Taramalı elektron mikroskobu olarak bilinen SEM cihazı temelde, Lantan hekza borit katottan, Tungstenden veya başka bir elektron kaynağından üretilen elektronların kullanımı, görüntü alınması istenen numune yüzeyine gönderilmesi sonucu oluşan etkileşimlerden dolayı oluşan ikincil elektronların dedektör tarafından toplanarak görüntü elde edilmesi prensibine dayanır (Kang *et al.* 2009).

SEM fotoğrafları FEI marka Nova NanoSEM 450 cihazı ile Bayburt Üniversitesi Elektron Mikroskobu Laboratuvarı'nda çekilmiştir.

Bu analizde üretilen aktif karbonların yüzeylerinde oluşan mikro, mezo ve makrogözeneklerin yapısını inceleyerek yapılar arasında genel bir karşılaştırma yapılmıştır.

3.5.2. FT-IR analizi

FTIR polimer testi, ilaç ve adli analizden malzeme bilimi ve seramik sektörüne kadar geniş bir uygulama alanına sahiptir. Cihazın çalışma prensibi, kimyasal bağların spesifik frekans veya dalga boylarında kızılötesi enerjiyi absorblamasını temel alan bir yöntemle dayanmaktadır.

Üretilmiş olan aktif karbon numunelerinin ve ham misvak tozunun içerdiği fonksiyonel grupları belirlemek, kimyasal yapılarını incelemek ve aktivasyon öncesi ve sonrası fonksiyonel gruplar ve değişimleri belirlemek için Bruker VERTEX 70V markalı FTIR (Fourier Kızılötesi Dönüşüm Spektroskopisi) kullanılmıştır. Yapılan analizlerde 400-4000 cm^{-1} aralığında belirlenen absorpsiyon değerleri ve literatürde bunlara karşılık gelen gruplar tespit edilerek yorumlanmıştır.

3.5.3. BET analizi

BET cihazı katı veya toz numunelerde fiziksel adsorpsiyon yöntemiyle yüzey alanı ölçümleri, mikro, mezo ve makro gözenek boyutunu ve gözenek boyut dağılımını düşük basınçlarda ve yüksek çözünürlükte tespit edebilen ve aktif karbon optimizasyonunda yaygın olarak kullanılan bir cihazdır. Cihaz numune yüzeyini tek bir moleküler tabaka ile kaplamak için gerekli gaz miktarını tayin etmekte ve Brunauer Emmett ve Teller teorisini kullanarak yüzey alanını hesaplamaktadır.

Hazırlanan aktif karbonlar ve ham misvak numunelerinin gözenek boyutları ve dağılımlarının tespiti, BET yüzey alanı ölçümleri için Micromeritics 3Flex marka BET cihazı kullanılmıştır.

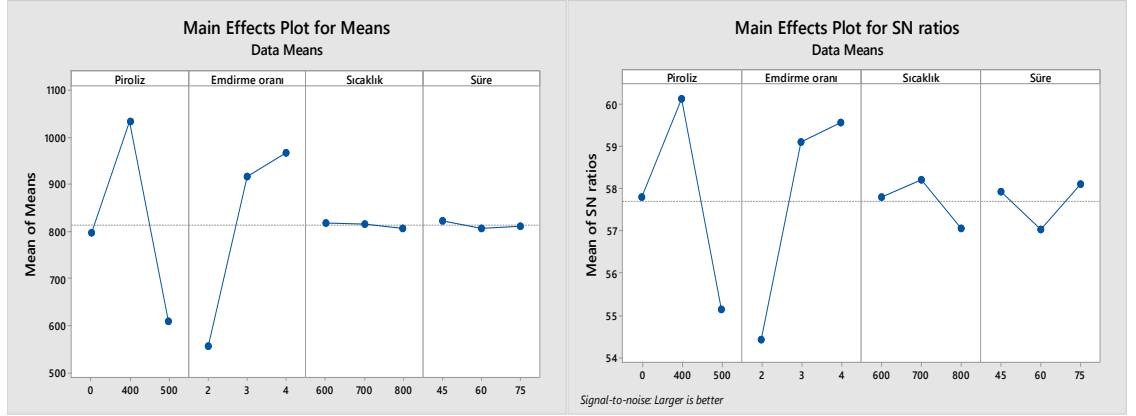
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. İstatistiksel Analiz

Üretilen aktif karbonların istatistiksel incelenmesinde kriter olarak BET yüzey alanları seçilmiştir. Elde edilen bulgular Çizelge 4.1’de verilmiştir. BET yüzey alanları için daha büyük-daha iyi performans istatistiği Mini Tab19 programı kullanılarak yapılmıştır.

Çizelge 4.1. Üretilen aktif karbonların BET analizi sonuçları

Örnekler	Bet Yüzey Alanı m ² /g	Mikrogözenek Hacmi cm ³ /g	Toplam Gözenek Hacmi cm ³ /g	Mikrogözenek Hacmi/ Toplam Gözenek Hacmi %	Kütlesel Verim %
1	554,3574	0,007141	0,600865	1,188453	65,24
2	898,6099	0,001949	1,207006	0,161474	36,65
3	940,9215	0,026450	0,990563	2,670199	34,43
4	777,3280	0,164785	0,434399	37,93402	33,15
5	1.141,3278	0,117145	0,650718	18,00242	32,76
6	1124,3203	0,102680	0,688222	14,91960	34,02
7	337,6812	0,105692	0,197944	53,3949	28,94
8	715,0156	0,232948	0,400377	58,18216	27,74
9	774,5376	0,236527	0,432303	54,71325	25,93
Ham	40,1235	-	-	-	-



Şekil 4.1. Kullanılan parametrelerin ortalama ve performans grafikleri

Şekil 4.1’de noktaların maksimum değerleri optimum deney koşullarını göstermektedir. Bu sonuca göre optimum deney koşulları; piroliz sıcaklığı 400°C, emdirme oranı 4:1, aktivasyon sıcaklığı 700°C ve süre 45 dk olarak bulunmuştur.

Yapılan deneylerin sonuçları Taguchi yöntemine göre optimizasyona tabi tutulduktan sonra optimum numunenin yüzey alanının 1113-1193 m²/g aralığında olması gerektiği sonucu elde edilmiştir. Yapılan doğrulama deneyinden üretilen optimum aktif karbonun yüzey alanı ise 1186 m²/g olarak bulunmuştur. Bu değer tahmin edilen değer aralığında olduğu için öngörülen deney tasarımın tutarlı olduğu ve iç etkileşimlerin ihmal edilebileceğinin göstermiştir.

Parametrelerin etkisini gözlemllemek için varyans analizi yapılmış ve sonuçlar Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Varyans analizi

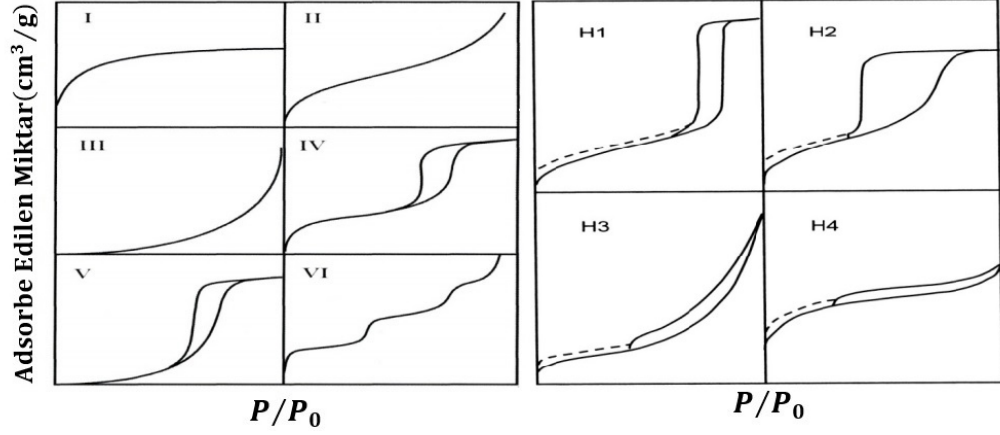
Etki	Serbestlik derecesi(df)	SS	MS	F	P
Piroliz Sıcaklığı	2	37,5830	18,792	18,76	0,051
Emdirme Oranı	2	48,771	24,385	24,35	0,039
Karbonizasyon Sıcaklığı	2	2,072	1,036	1,03	0,491
Karbonizasyon Süresi	POOL EDİLDİ				
Hata	2	2,003	2,003	1,001	*

BET yüzey alanı analizine ait deney sonuçları %95 güven aralığında gerçekleştirilen varyans analiz sonucuna göre; BET yüzey alanını en çok etkileyen parametre emdirme oranı iken, aktivasyon süresinin çalışma aralığında hiçbir etkisinin olmadığı görülmüştür.

4.2. Üretilen Aktif Karbonların Karakterizasyonu

4.2.1. Azot adsorpsiyon izotermi

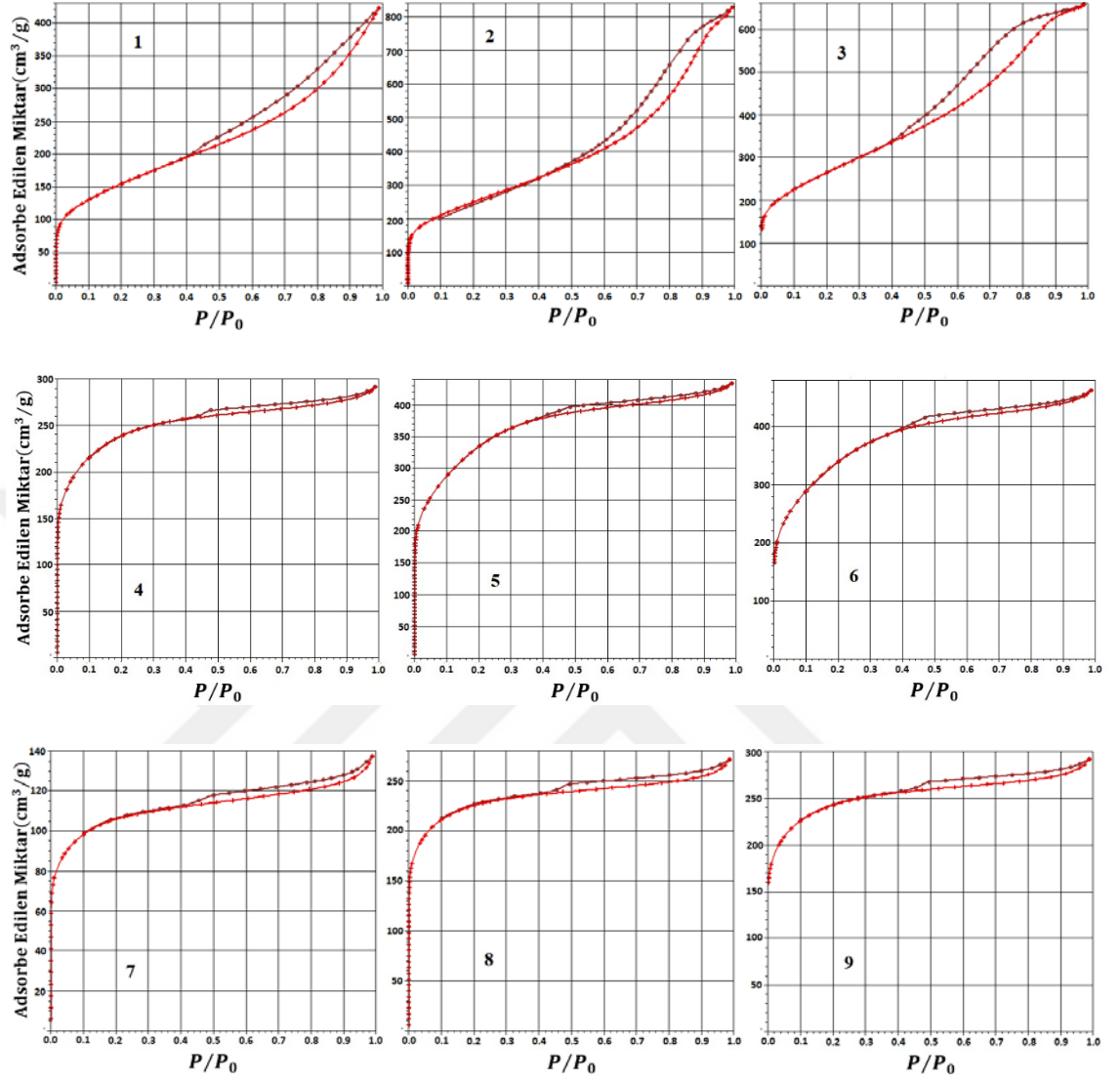
Adsorpsiyon izotermi IUPAC sınıflandırması Şekil 4.2'de gösterilmektedir (ALOTHMAN 2012). Adsorbanların karakteristiğini gösteren altı farklı izoterm tipi (IUPAC sınıflandırması) şöyledir; mikro gözenekli (tip I), gözeneksiz veya makro gözenekli (tip II, III ve VI) veya mezogözenekli (tip IV ve V).



Şekil 4.2. IUPAC adsorbsiyon izotermi

Şekil 4.2 IUPAC sınıflandırmasını gösterir ve IUPAC'a göre, H1 tipi genellikle iyi tanımlanmış silindirik gözenek kanalları veya yaklaşık olarak tek biçimli kürelerin aglomeralarından oluşan gözenekli materyallerle ilişkilidir. Tip H2, gözenek ebadı ve şeklin dağılımının iyi tanımlanmadığı ve sık sık düzensiz olan materyalleri de içerir. H3 histerezisine neden olan malzemeler, yarık şeklinde gözeneklere sahiptir. Diğer taraftan, H4 tipi histerezis de sıklıkla dar yarık gözenekleriyle ilişkilidir.

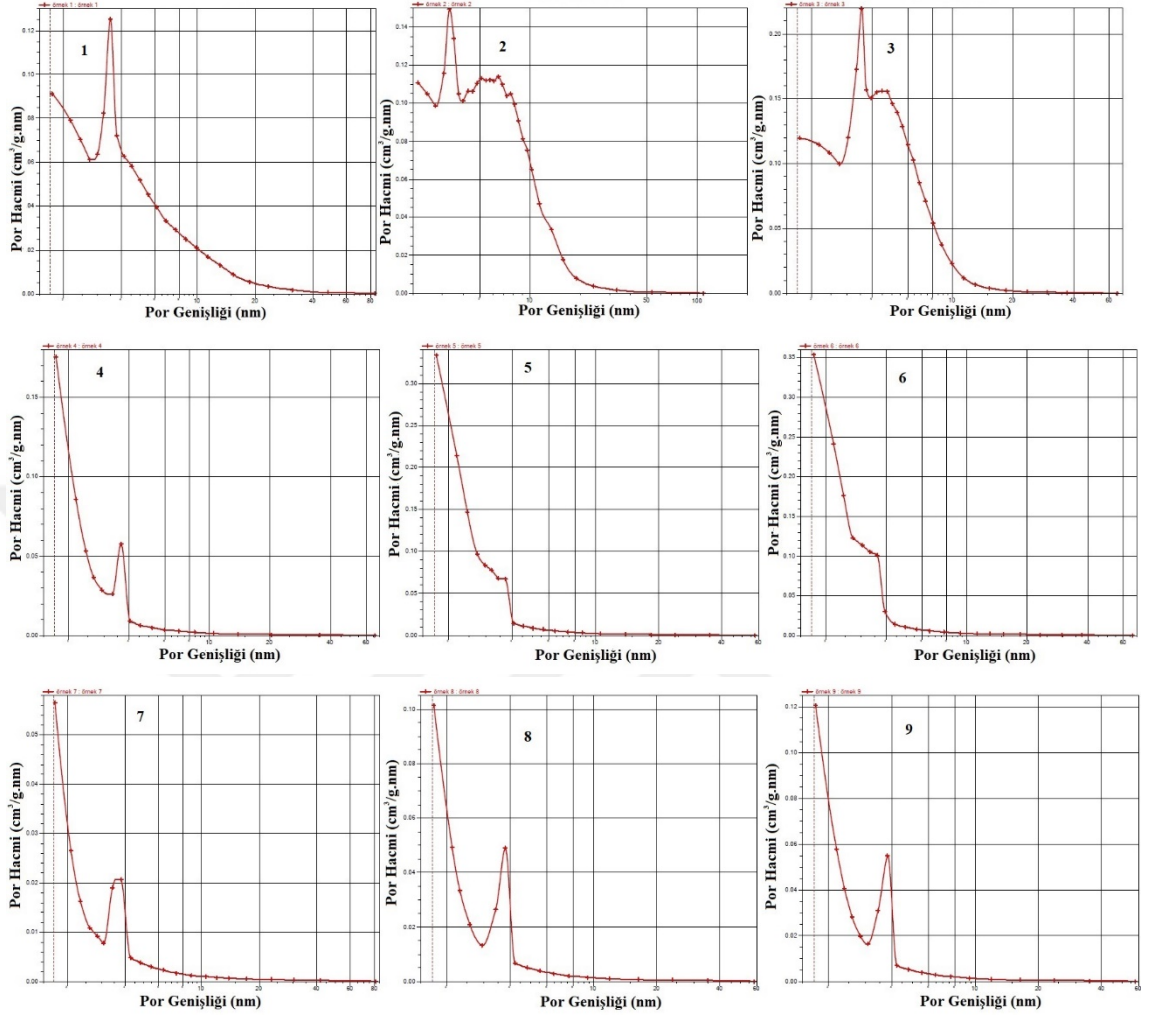
Şekil 4.3 farklı çalışma şartlarında üretilen aktif karbon üzerinde 77 K'daki azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerini göstermektedir. Tüm azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi benzer şekillerdedir. Düşük basınçlarda başlayan keskin artış basınç yükseldikçe plato eğilimi göstermektedir. Şekil 4.2 temel alınarak; mikro gözenekli ve mezogözenekli malzemelerin bir arada bulunma özelliği Tip I ve IV izotermi görülmektedir. H4 histerezisinde görüldüğü üzere H4 tipi histerezis döngüsünün $P/P_0 > 0,4$ olması, iyi gelişmiş mezogözeneklere sahip aktif karbonlarda kılcal yoğunlaşma ile ilişkili yarık benzeri gözeneklerin oluşumunu kanıtlamıştır (Burgess *et al.* 1989).



Şekil 4.3. Üretilen aktif karbonların azot adsorbsiyon izotermi

4.2.2. Aktif karbonların gözenek dağılımı

Gözenekli malzemenin yapısal heterojenliği genel olarak gözenek boyutu dağılımı bakımından karakterize edilir. Misvak'dan üretilen farklı karbonizasyon sıcaklığında ve çeşitli emdirme oranlarında üretilen aktif karbonların gözenek boyutu dağılımı şekil 4.4'de verilmiştir.

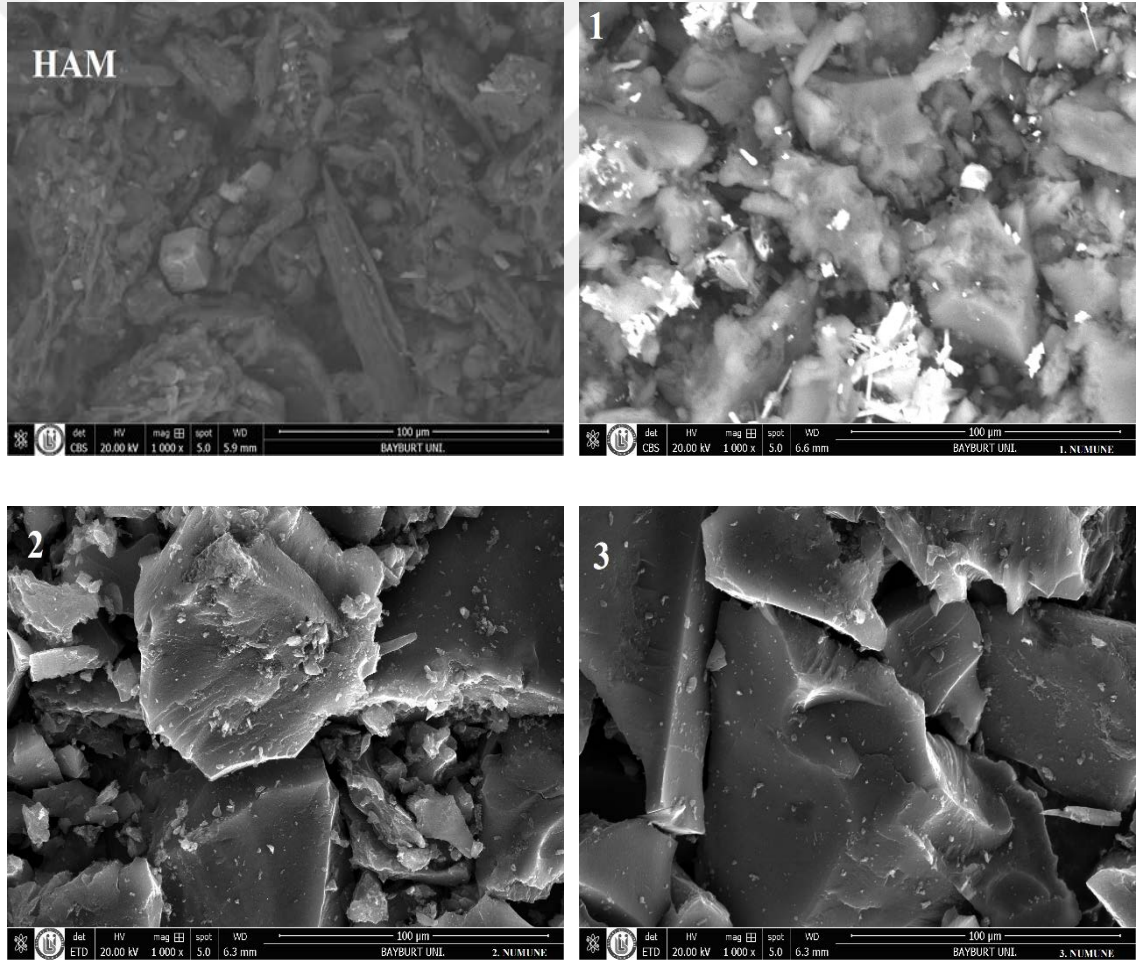


Şekil 4.4. Üretilen aktif karbonların gözenek boyutu dağılımları (BJH)

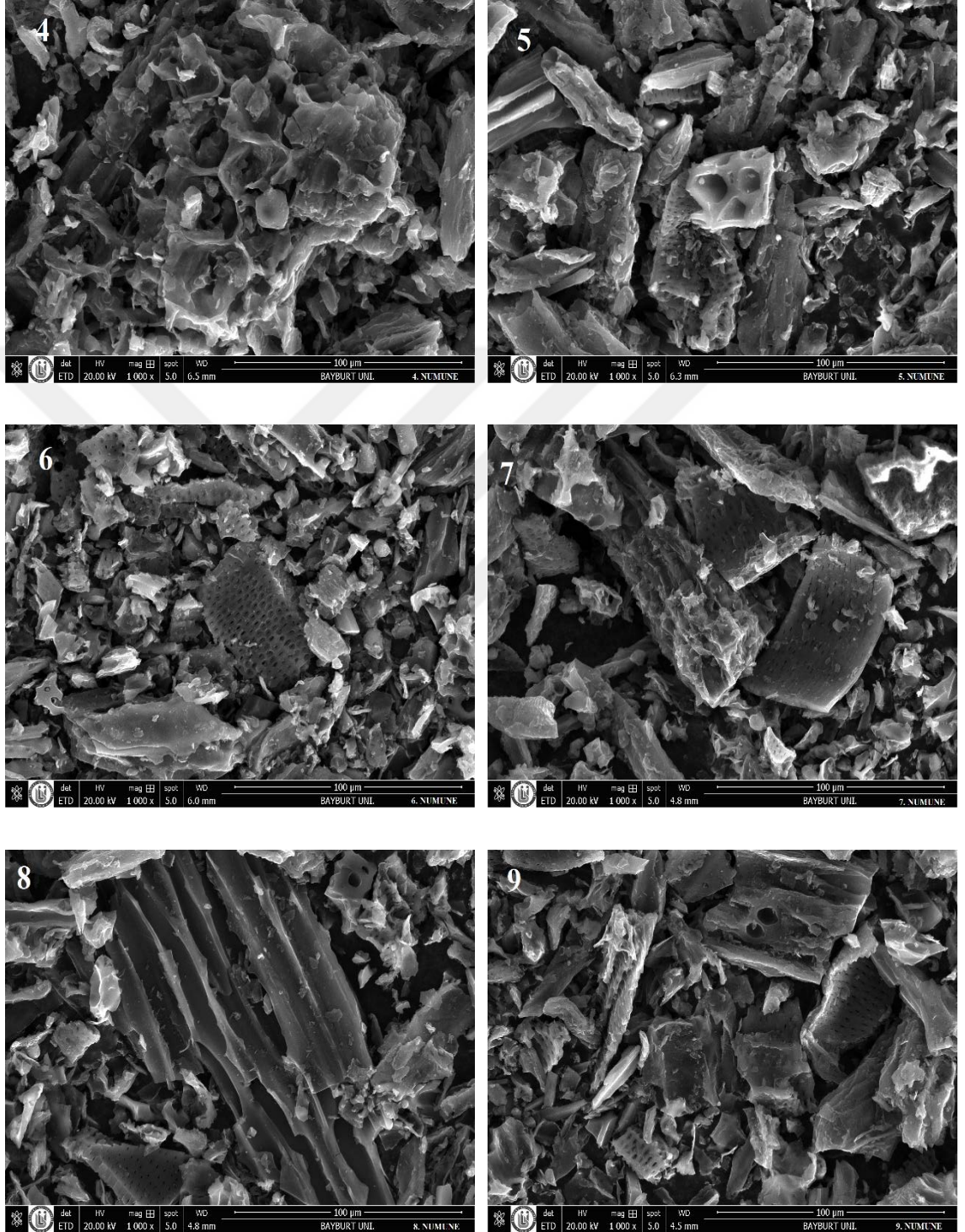
Adsorbanların gözenekleri, mikrogözenekler (gözenek büyüklüğü < 2 nm), mezogözenekler (2-50 nm) ve makrogözenekler (> 50 nm) olmak üzere genel olarak üç gruba ayrılır (Namane *et al.* 2005). 2 ve 3 numaralı aktif karbonlar hem mikro hem de mezogözenekler içermekle birlikte, mikrogözenek hacimleri, mezogözenek hacimlerinden daha büyüktür. 2 ve 3 numaralı aktif karbonların haricindekiler sadece mikrogözenekleri göstermektedir. 5 ve 6 numaralı numuneler diğer aktif karbonlara kıyasla çok daha yüksek BET yüzey alanlarına sahiptir fakat gözenek dağılımında daha az belirgin pikler gözlemlenmiştir.

4.2.3. SEM analizi sonuçları

Farklı çalışma şartlarında hazırlanan aktif karbonların SEM görüntüleri, Şekil 4.5'de gösterilmiştir. Ham misvak tozunun ve üretilen aktif karbonların SEM görüntüleri incelendiğinde; morfolojik yapının değiştiği açık olarak görülmektedir. Üretim koşullarına göre oluşan her aktif karbon farklı yüzey şekilleri kazanmıştır. Ham numunenin yüzey alanını oldukça düşük değerde ($40 \text{ m}^2/\text{g}$) olduğu BET sonucunda belirlenmiştir.



Şekil 4.5. Üretilen aktif karbonların SEM görüntüleri



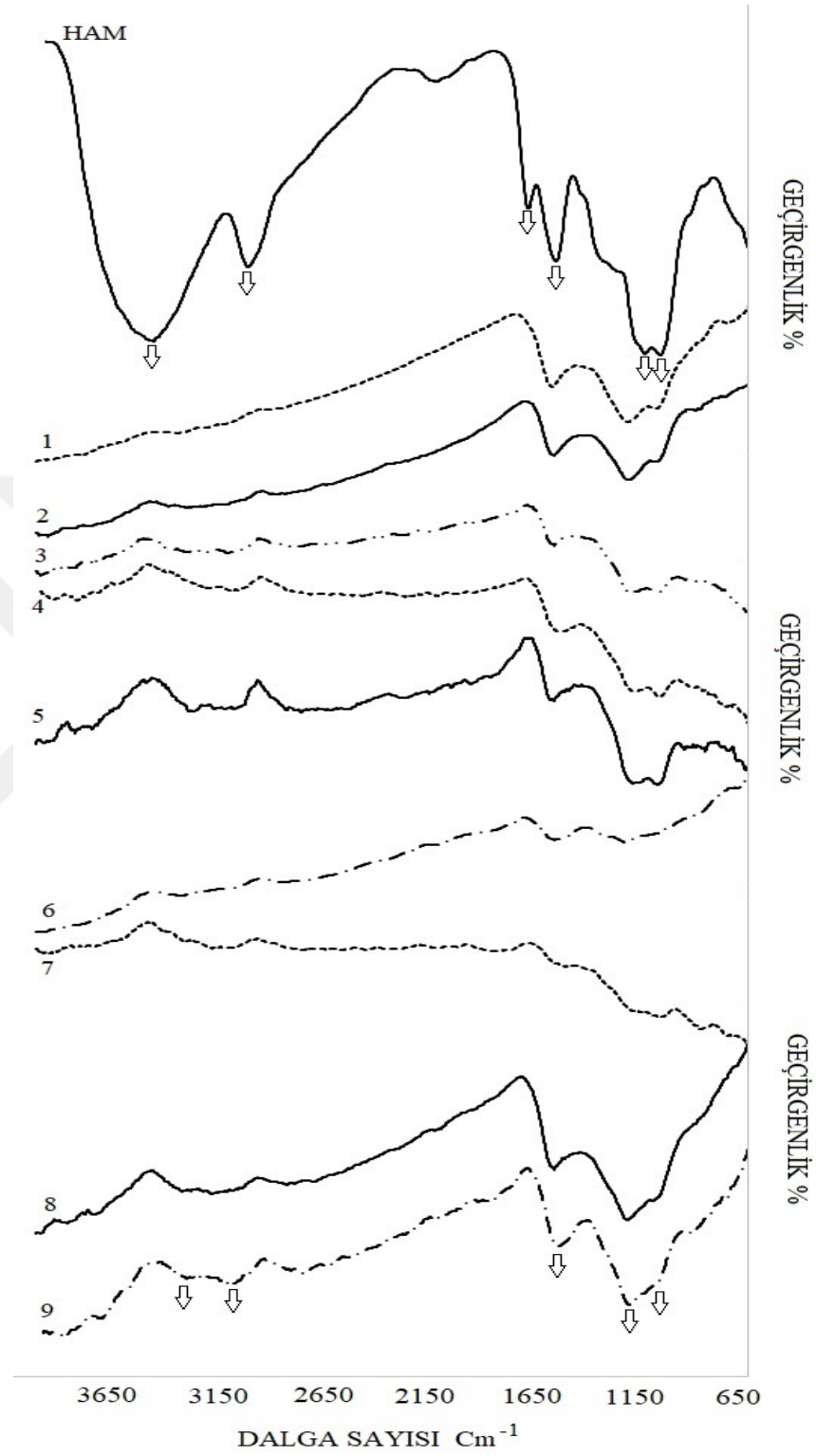
Şekil 4.5. Üretilen aktif karbonların SEM görüntüleri (devam)

Deney parametrelerinde belirlenen şartlarda sentezlenen aktif karbonların SEM fotoğrafları incelendiğinde ise yapılarda meydana gelen farklılaşmalar görülmektedir. Yapılan aktivasyon ve karbonizasyon işlemleri hammaddenin sahip olduğu lifli yapıların bozulmasına neden olmaktadır. Bu bozunma sırasında misvak yapısında bulunan küp şeklindeki benzer yapıların uzaklaştığı görülmüştür. Genel olarak tüm numunelere bakıldığı zaman ham maddenin kendine has boşluklu yapısı SEM görüntülerinde görülmüştür. Aktif karbonların yüzeylerinin gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Ham numunenin sahip olduğu $40 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanının 15 ila 25 kat arttığı sentezlenen aktif karbonların içerdiği bu gözenekler ile açıklanabilir.

4.2.4. FT-IR analiz sonuçları

Aktif karbonların çok çeşitli yüzey fonksiyonel gruplarına sahip olduğu iyi bilinmektedir. Bu fonksiyonel gruplar aktif karbonların yüzey özelliklerini belirlediği için karakterizasyon için önemlidir. Aktif karbonun FT-IR spektroskopisi, özellikle yüzey fonksiyonel gruplarının türlerinin ve yoğunluğunun belirlenmesi için spektrumlar sağlar. Ham misvak tozunun ve sentezlenen aktif karbonların FT-IR spektrumları Şekil 4.6'da gösterilmiştir.

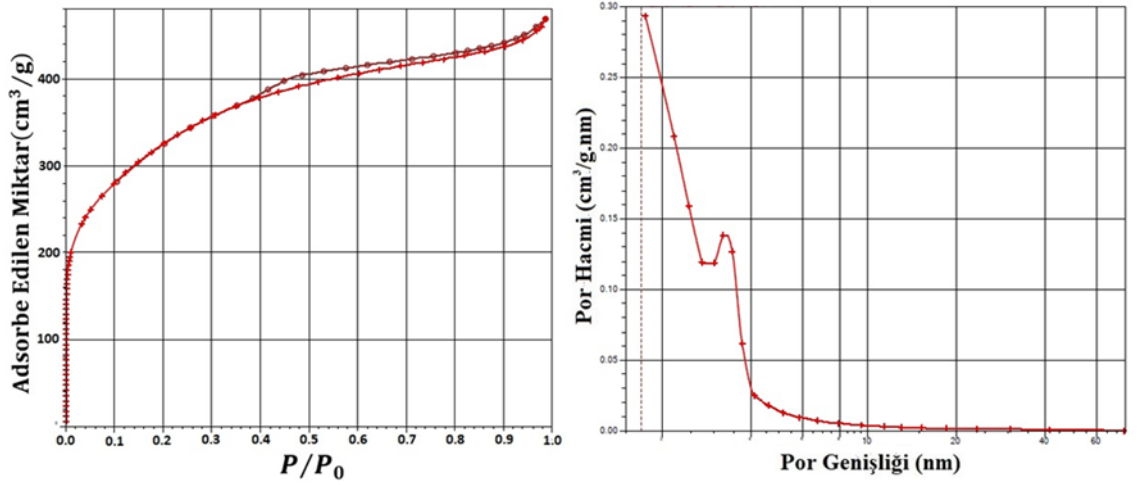
Şekil 4.6 incelendiğinde ilk karakteristik pikin $3300\text{-}3250 \text{ cm}^{-1}$ aralığında olduğu görülmektedir. Bu pik yapıdaki alkinlerden kaynaklı =C-H gerilme bağıını temsil eder. İkinci karakteristik bant 3100 cm^{-1} civarındadır. Bu alken yapısındaki =C-H gerilmelerini gösterir. Üçüncü karakteristik bant 1600 cm^{-1} civarındadır. Bu, aromatik yapıdaki C=C gerilmesinin gösterir. Dördüncü karakteristik bant 1200 cm^{-1} civarındadır ve C-O gerilmesini ifade eder. Beşinci karakteristik bant ise 1100 cm^{-1} dedir. Bu bant eter yapısındaki C-O-C gerilmelerini gösterir.



Şekil 4.6. Ham ve sentezlenen aktif karbonların FT-IR spektrumları

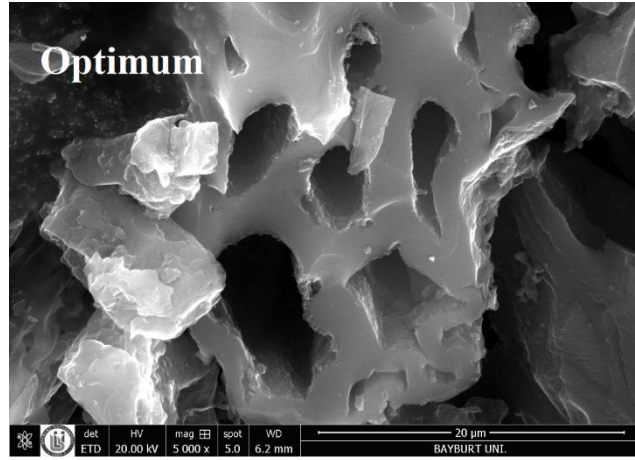
4.3. Optimum Koşullarda Üretilen Aktif Karbonun Karakterizasyonu

Optimum koşullarda üretilen aktif karbonun azot absorpsiyon izotermi ve BJH gözenek boyutu dağılımı Şekil 4.7’de verilmiştir. Ham numunenin yüzey alanını oldukça düşük değerde ($40 \text{ m}^2/\text{g}$) olduğu BET sonucunda belirlenmiştir. Optimum koşullar altında üretilen aktif karbon için ise yüzey alanı $1186 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur. Optimum koşullar altında üretilen aktif karbonun mikrogözenekli yapıda olduğunu, BJH gözenek boyutu dağılımı belirgin bir şekilde göstermektedir



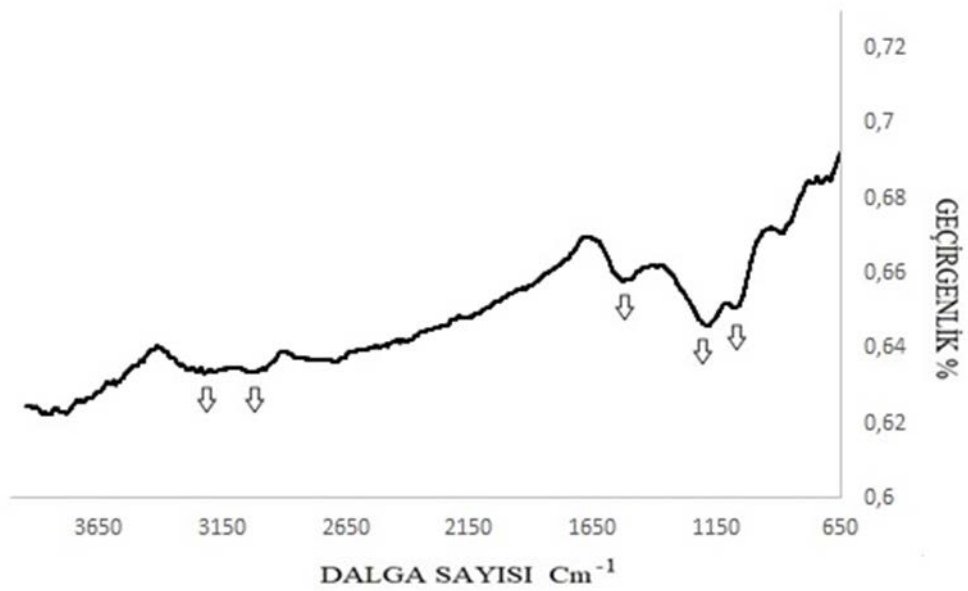
Şekil 4.7. Optimum koşullarda üretilen aktif karbonun azot absorpsiyon izotermi ve BJH gözenek boyutu dağılımı

Optimum koşullarda üretilen aktif karbonun SEM görüntüsü Şekil 4.8’de gösterilmiştir. Ham numuneden alınan SEM görüntüsüne kıyasla, optimum koşullarda üretilen aktif karbonun yüzeyindeki morfolojik değişiklik ve oluşan gözenekli yapı belirgin bir şekilde görülmektedir.



Şekil 4.8. Optimum koşullarda üretilen aktif karbonun SEM görüntüsü

Optimum koşullarda üretilen aktif karbonun FT-IR spektrumu Şekil 4.9’da gösterilmiştir. Optimum koşullarda üretilen aktif karbonun da diğer aktif karbonlarla aynı pikleri verdiği gözlenmiştir.



Şekil 4.9. Optimum koşullarda üretilen aktif karbonun FT-IR spektrumu

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada misvak tozundan aktif karbon üretiminin optimizasyonu Taguchi yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Kimyasal aktivasyon işlemi H_3PO_4 kullanılarak yapılmıştır.

- Aktif karbon üretiminin optimum koşulları; piroliz sıcaklığı: $400^{\circ}C$, emdirme oranı: 4:1, karbonizasyon sıcaklığı: $700^{\circ}C$ ve karbonizasyon süresi 45dk olarak belirlenmiştir. Bu koşullar altında üretilen aktif karbon için yüzey alanı $1186 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur
- Varyans analiz sonucu üretilen aktif karbonun yüzey alanı üzerinde en etkin parametrenin emdirme oranı olduğu görülmüştür.
- Üretilen aktif karbonların boyut dağılımları incelendiğinde genel gözenek yapısının mikrogözeneklerden oluştukları belirlenmiştir.
- SEM görüntüleri, sentezlenen aktif karbonlarda gözenekli yapıların oluştuğunu göstermiştir. Değişik deney koşullarında üretilen aktif karbonların yüzey morfolojilerinde farklılıklar gözlenmiştir.
- Misvak tozlarıyla yapılan bu çalışma sonunda büyük yüzey alanına sahip aktif karbon üretilmiştir. Bu çalışma ile misvak ağacından misvak çubukları üretilirken açığa çıkan misvak tozlarının bu yöntem ile ekonomiye kazandırılmasının mümkün olabileceği düşünülebilir.

KAYNAKLAR

- Abhary, M. and Al-Hazmi, A.-A., 2018. Antibacterial activity of miswak (*salvadora persica* l.) extracts on oral hygiene. *Journal of Taibah University for Science*, 10(4), 513-520.
- Acemioğlu, B., Bilir, M.H. and Alma, M.H., 2018. Adsorption of safranin-o dye by peanut shell-based polyurethane type foam. *International Journal of Chemistry and Technology*, 2(2), 95-104.
- Aggarwal, P. and Dollimore, D., 1997. The production of active carbon from corn cobs by chemical activation. *Journal of thermal analysis*, 50(4), 525-531.
- Agrawal, R.K. and McCluskey, R.J., 1983. The low pressure pyrolysis of newsprint. *Journal of Applied Polymer Science*, 28(1), 367-382.
- Ahmad, H. and Rajagopal, K., 2014. *Salvadora persica* l. (meswak) in dental hygiene. *The Saudi Journal for Dental Research*, 5(2), 130-134.
- Akgün, A.M., 2005. Sorption of cadmium and lead on activated carbons produced from resins and agricultural wastes. MSc. Thesis, Chemical Engineering, Middle East Technical University, Ankara, Turkey.
- al-Otaibi, M., 2004. The miswak (chewing stick) and oral health. *Studies on oral hygiene practices of urban saudi arabians*. *Swed Dent J Suppl*(167), 2-75.
- Allen, S.J., Whitten, L. and McKay, G., 2008. The production and characterisation of activated carbons: A review. *Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing*, 6(5), 231-261.
- ALothman, Z.A., 2012. A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials. *Materials*, 5(12), 2874-2902.
- Amoian, B., Moghadamnia, A.A., Barzi, S., Sheykholeslami, S. and Rangiani, A., 2010. *Salvadora persica* extract chewing gum and gingival health: Improvement of gingival and probe-bleeding index. *Complementary Therapies in Clinical Practice*, 16(3), 121-123.
- Apaydin-Varol, E., Putun, E. and Putun, A.E., 2007. Slow pyrolysis of pistachio shell. *Fuel*, 86(12-13), 1892-1899.
- Argyropoulos, D.S., 2001. *Wood and cellulosic chemistry*. Second edition, revised and expanded edited by david n.-s. Hon (clermson university) and nubuo shiraishi (kyoto university). Marcel dekker: New york and basel. 2001. 914 pp. Isbn 0-8247-0024-4. *Journal of the American Chemical Society*, 123(36), 8880-8881.
- Balcı, S., 1992. Kinetics of activated carbon production from almond shell, hazelnut shell and beech wood and characterization of products. Ph.D. Thesis, Chemical Engineering, Middle East Technical University, Ankara, Turkey.
- Bandosz, T.J., 2006. *Activated carbon surfaces in environmental remediation*. Elsevier.
- Bandosz, T.J., 2006. Carbonaceous materials as desulfurization media. *Combined and Hybrid Adsorbents: Fundamentals and Applications*, 145-164.
- Bansal, R.C. and Goyal, M., 2005. *Activated carbon adsorption*. Taylor & Francis, Boca Raton.
- Bottani, E.J. and Tascón, J.M.D., 2008. *Adsorption by carbons*. Elsevier, Amsterdam ; Boston ; London.
- Burgess, C.G.V., Everett, D.H. and Nuttall, S., 1989. Adsorption hysteresis in porous materials. *Pure and Applied Chemistry*, 61(11), 1845-1852.

- Chang, C.-F., Chang, C.-Y. and Tsai, W.-T., 2000. Effects of burn-off and activation temperature on preparation of activated carbon from corn cob agrowaste by CO₂ and steam. *Journal of Colloid and Interface Science*, 232(1), 45-49.
- Chaurasia, A., Patil, R. and Nagar, A., 2013. Miswak in oral cavity – an update. *Journal of Oral Biology and Craniofacial Research*, 3(2), 98-101.
- Cheenmatchaya, A. and Kungwankunakorn, S., 2014. Preparation of activated carbon derived from rice husk by simple carbonization and chemical activation for using as gasoline adsorbent.
- Crossley, D.A., 2003. Oral biology and disorders of lagomorphs. *Veterinary Clinics of North America: Exotic Animal Practice*, 6(3), 629-659.
- Cundari, L., Sari, K.F. and Anggraini, L., 2018. Characteristic of betel nuts activated carbon and its application to jumputan wastewater treatment. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 345, 012041.
- Dahiya, P., Kamal, R., Luthra, R.P., Mishra, R. and Saini, G., 2012. Miswak: A periodontist's perspective. *Journal of Ayurveda and integrative medicine*, 3(4), 184-187.
- Demiral, H. and Gündüzoğlu, G., 2010. Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse. *Bioresource Technology*, 101(6), 1675-1680.
- Do, D.D., 1998. Adsorption analysis : Equilibria and kinetics. Imperial College Press, London.
- Düzyol, S., 2016. Taguchi deneysel tasarım metodu kullanılarak karadon (zonguldak) kömürünün yağ aglomerasyonu davranışının incelenmesi. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 31(2), 77-84.
- E. Mohamme, A., A. Alshaye, N., M. Elobeid, M. and H.M. Alkha, D., 2016. Characterization of biogenic silver nanoparticles by salvadora persica leaves extract and its application against some mdr pathogens e. Coli and s. Aureus. *Research Journal of Microbiology*, 12(1), 74-81.
- Ellis, W.B., 1999. Books: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, 6th edition. *Journal of Industrial Ecology*, 3(2-3), 192-195.
- Faust, S.D. and Aly, O.M., 1998. Chemistry of water treatment. Ann Arbor Press, Chelsea, MI.
- Foo, K.Y. and Hameed, B.H., 2011. Preparation and characterization of activated carbon from sunflower seed oil residue via microwave assisted K₂CO₃ activation. *Bioresource Technology*, 102(20), 9794-9799.
- Foo, K.Y., Lee, L.K. and Hameed, B.H., 2013. Preparation of tamarind fruit seed activated carbon by microwave heating for the adsorptive treatment of landfill leachate: A laboratory column evaluation. *Bioresour Technol*, 133, 599-605.
- Franklin, R.E., 1951. Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 209(1097), 196-218.
- Garcia-Diego, C. and Cuellar, J., 2005. Synthesis of macroporous poly(styrene-co-divinylbenzene) microparticles usingn-heptane as the porogen: Quantitative effects of the divb concentration and the monomeric fraction on their structural characteristics. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(22), 8237-8247.
- Gratuito, M.K.B., Panyathanmaporn, T., Chumnanklang, R.A., Sirinuntawittaya, N. and Dutta, A., 2008. Production of activated carbon from coconut shell: Optimization

- using response surface methodology. *Bioresource Technology*, 99(11), 4887-4895.
- Haul, R., 1982. S. J. Gregg, k. S. W. Sing: Adsorption, surface area and porosity. 2. Auflage, academic press, london 1982. 303 seiten, preis: Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 86(10), 957-957.
- Högberg, P., Nordgren, A. and Ågren, G.I., 2002. Carbon allocation between tree root growth and root respiration in boreal pine forest. *Oecologia*, 132(4), 579-581.
- Hussein, F.H., Halbus, A.F., Lafta, A.J. and Athab, Z.H., 2015. Preparation and characterization of activated carbon from iraqi khestawy date palm. *Journal of Chemistry*, 2015, 1-8.
- Inglezakis, V.J. and Pouloupoulos, S.G., 2006. Adsorption, ion exchange and catalysis : Design of operations and environmental applications. Elsevier, Amsterdam ; Boston.
- Jagtoyen, M. and Derbyshire, F., 1998. Activated carbons from yellow poplar and white oak by H_3PO_4 activation. *Carbon*, 36(7-8), 1085-1097.
- John, W. and Sons, I., 2000. Kirk-othmer encyclopedia of chemical technology.
- Kang, B.-S., Sul, Y.-T., Oh, S.-J., Lee, H.-J. and Albrektsson, T., 2009. Xps, aes and sem analysis of recent dental implants. *Acta Biomaterialia*, 5(6), 2222-2229.
- Khanna, N. and Davim, J.P., 2015. Design-of-experiments application in machining titanium alloys for aerospace structural components. *Measurement*, 61, 280-290.
- Kim, J.-W., Sohn, M.-H., Kim, D.-S., Sohn, S.-M. and Kwon, Y.-S., 2001. Production of granular activated carbon from waste walnut shell and its adsorption characteristics for Cu^{2+} ion. *Journal of Hazardous Materials*, 85(3), 301-315.
- Koo, J.-K. and Kim, S.-W., 2016. Reaction kinetic model for optimal pyrolysis of plastic waste mixtures. *Waste Management & Research*, 11(6), 515-529.
- Küçükgül, E.Y., 2004. Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi. *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 6, 41-56.
- Lee, J., 1997. Biological conversion of lignocellulosic biomass to ethanol. *Journal of Biotechnology*, 56(1), 1-24.
- Liou, T.-H., Chang, F.-W. and Lo, J.-J., 1997. Pyrolysis kinetics of acid-leached rice husk. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36(3), 568-573.
- Lua, A.C. and Yang, T., 2004. Effect of activation temperature on the textural and chemical properties of potassium hydroxide activated carbon prepared from pistachio-nut shell. *Journal of Colloid and Interface Science*, 274(2), 594-601.
- Marsh, H. and Reinoso, F.R., 2006. Activated carbon. Elsevier.
- McKendry, P., 2002. Energy production from biomass (part 1): Overview of biomass. *Bioresource Technology*, 83(1), 37-46.
- McKetta, J.J. and Cunningham, W.A., 1978. Encyclopedia of chemical processing and design. M. Dekker.
- Moawed, E.A., Abulkibash, A.B. and El-Shahat, M.F., 2018. Synthesis and characterization of iodo polyurethane foam and its application in removing of aniline blue and crystal violet from laundry wastewater. *Journal of Taibah University for Science*, 9(1), 80-88.
- Namane, A., Mekarzia, A., Benrachedi, K., Belhaneche-Bensemra, N. and Hellal, A., 2005. Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with ZnCl_2 and H_3PO_4 . *Journal of Hazardous Materials*, 119(1-3), 189-194.

- Niazi, L., Lashanizadegan, A. and Sharififard, H., 2018. Chestnut oak shells activated carbon: Preparation, characterization and application for Cr (VI) removal from dilute aqueous solutions. *Journal of Cleaner Production*, 185, 554-561.
- Njoku, V.O., Foo, K.Y. and Hameed, B.H., 2013. Microwave-assisted preparation of pumpkin seed hull activated carbon and its application for the adsorptive removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *Chemical Engineering Journal*, 215-216, 383-388.
- Okada, K., Yamamoto, N., Kameshima, Y. and Yasumori, A., 2003. Adsorption properties of activated carbon from waste newspaper prepared by chemical and physical activation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 262(1), 194-199.
- Onywere, G., Gyles, P., Lewin, J., Bando, T., Mundell, K., Bailey, D. and Bazuaye-Alonge, P., 2016. A Jamaican study: In vitro comparison of the effects of commercial mouthwashes on oral microorganisms. *American Journal of Public Health Research*, 4(4), 128-133.
- Orwa, C.M., A.; Kindt, R.; Jamnadass, R.; Anthony, S., 2009. Agroforestry database: A tree reference and selection guide version 4.0. World Agroforestry Centre, Kenya.
- Özmaç, M., 2010. Production of activated carbon from biomass wastes. Ph.D. Thesis, Chemical Engineering, Ankara University, Ankara, Turkey.
- Pontes, F.J., Amorim, G.F., Balestrassi, P.P., Paiva, A.P. and Ferreira, J.R., 2016. Design of experiments and focused grid search for neural network parameter optimization. *Neurocomputing*, 186, 22-34.
- Ramadan, M., 2015. Efficiency of new miswak, titanium dioxide and sand filters in reducing pollutants from wastewater. *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences*, 4(1), 47-51.
- Ross, P.J., 1996. Taguchi techniques for quality engineering : Loss function, orthogonal experiments, parameter and tolerance design. McGraw-Hill, New York.
- Rouquerol, J., Rouquerol, F., Llewellyn, P., Maurin, G. and Sing, K.S.W., 2013. Adsorption by powders and porous solids: Principles, methodology and applications. Elsevier Science.
- Ruthven, D.M., 1984. Principles of adsorption and adsorption processes. Wiley, New York.
- Smíšek, M. and Černý, S., 1970. Active carbon: Manufacture, properties and applications. Elsevier Pub. Co., Amsterdam, New York.
- Suzuki, M., 1993. Fundamentals of adsorption. Elsevier Science.
- Şenoğlu B. ve Acıtaş, Ş., 2010. İstatistiksel deney tasarımı sabit etkili modeller. *Nobel Yayın*, 23, 5-7.
- Şirvancı, M., 1997. Kalite İçin deney tasarımı: Taguchi yaklaşımı. *Literatür Yayınları*, 23, 112.
- Thomas, W.J. and Crittenden, B.D., 1998. Adsorption technology and design. Butterworth-Heinemann, Oxford ; Boston.
- Thrower, P.A., 1984. Chemistry & physics of carbon. Taylor & Francis.
- Walther, H.J., 1983. Carbon adsorption handbook. Edited by P. N. Cheremisinoff and F. Ellerbusch. Second printing. USA, Michigan, Collingwood. Ann Arbor Science Publishers, 1980, 1054 s., 393 abb. ISBN 0-250-40236-X. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 11(1), 22-22.
- Wolff, W.F., 1959. A model of active carbon. *The Journal of Physical Chemistry*, 63(5), 653-659.

- Yang, K., Peng, J., Srinivasakannan, C., Zhang, L., Xia, H. and Duan, X., 2010. Preparation of high surface area activated carbon from coconut shells using microwave heating. *Bioresource Technology*, 101(15), 6163-6169.
- Yang, W.H. and Tarng, Y.S., 1998. Design optimization of cutting parameters for turning operations based on the taguchi method. *Journal of Materials Processing Technology*, 84(1-3), 122-129.
- Zhang, S., Zhang, D. and Liebeskind, L.S., 1997. Ambient temperature, ullmann-like reductive coupling of aryl, heteroaryl, and alkenyl halides. *The Journal of Organic Chemistry*, 62(8), 2312-2313.



ÖZGEÇMİŞ

1988 yılında Erzurum’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini aynı ilde tamamladı. 2008 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünden, 2014 yılında mezun oldu. Aynı yıl, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nın Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalı’nda Yüksek Lisansa başladı.

