



Fındık küspesi ve kahve atığından aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu

Activated carbon production and characterization from hazelnut bagasse and coffee waste

Derya Yıldız^{1,*} 

¹ Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 26040, Eskişehir Türkiye

Öz

Aktif karbon, çok geniş kullanım alanına sahip, gözenekli karbonlu bir malzemedir. Doğal ve tarımsal kaynaklardan elde edilen aktif karbonlar daha düşük maliyetli ve sürdürülebilirdir. Bu nedenle biyokütleden sentezlenen aktif karbonlar üzerine yapılan çalışmalar artmıştır. Bu çalışmada, fındık küspesi ve atık kahve telvesi gibi atık olarak nitelendirilen kaynakların aktif karbon olarak değerlendirilmesi hedeflenmiştir. Fındık küspesi ve kahve atığından, ZnCl₂ kimyasal aktivasyonu ile 2:1, 3:1 emdirme oranlarında ve 400°C, 500°C, 600°C karbonizasyon sıcaklıklarında aktif karbon üretilmiştir. Aktif karbonların yüzey özelliklerini belirlemek üzere BET, SEM-EDS ve FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Fındık küspesinden elde edilen aktif karbonlarda en yüksek yüzey alanı 846 m²/g olarak 3:1 emdirme oranında ve 500°C sıcaklıkta elde edilmiştir. En büyük toplam gözenek hacmi ise 0.645 cm³/g olarak elde edilmiştir. Atık kahveden elde edilen aktif karbonlarda ise en yüksek yüzey alanı 747.5 m²/g olarak 3:1 emdirme oranında ve 500 °C sıcaklıkta elde edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Fındık küspesi, Kahve atığı, Kimyasal aktivasyon, Aktif karbon

1 Giriş

Aktif karbonlar çoğunlukla çevresel atıklardan üretilen yüksek karbon içeriğine, geniş iç gözenek yapısına sahip saflaştırılmış bir çeşit kömürdür [1]. Aktif karbonlar sıvıların ve gazların saflaştırılmasında, toksik maddelerden korunmada, çözücü geri kazanımında, renk gideriminde, katalizör desteği olarak, elektrot olarak süper kapasitörlerde ve gaz depolama gibi endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır [2-6]. Aktif karbonların adsorptif kapasiteleri karbonun yüzey ve gözenek özellikleriyle ilişkilidir. Ek olarak, iç gözenek yapısı, yüzey özellikleri, yüzey reaktivitesi ve yüzeylerindeki fonksiyonel grupların varlığı moleküllerin aktif karbon tarafından adsorplanma mekanizmasında önemli etkenlerdir.

Son yıllarda biyokütleden üretilen yüksek yüzey alanlı aktif karbonların enerji depolama sistemlerinde ve farklı adsorpsiyon uygulamalarında kullanılmasına yönelik yapılan çalışmalar hız kazanmıştır [7,8]. Aktif karbon üretimi için biyokütle kaynağı olarak çeşitli meyvelerin kabuk ve çekirdekleri; ağaçlar; tarımsal fabrika atıkları; fındık, ceviz, fıstık vb. kabukları gibi pek çok seçenek

Abstract

Activated carbon is a porous material with a wide range of applications. Activated carbons derived from natural and agricultural sources are more cost effective and sustainable. Therefore, studies on activated carbons synthesized from biomass have increased. The aim of this study was to utilize waste resources such as hazelnut meal and waste coffee grounds as activated carbon. Activated carbons with impregnation ratios of 2:1, 3:1 and carbonization temperatures of 400°C, 500°C, 600°C were prepared from hazelnut bagasse and coffee waste by chemical activation with ZnCl₂. BET, SEM-EDS and FTIR analyses were performed to determine the surface properties of the activated carbons. The highest surface area of 846 m²/g was obtained in activated carbons obtained from hazelnut bagasse at 3:1 impregnation ratio and 500°C temperature. The largest total pore volume was obtained as 0.645 cm³/g. The highest surface area of 747.5 m²/g was obtained for the coffee waste activated carbons at 3:1 impregnation ratio and 500 °C temperature.

Keywords: Hazelnut bagasse, Waste coffee, Chemical activation, Activated carbon

bulunmaktadır. Literatürde meşe ağacı [9], denizkestanesi [10], okaliptüs ağacı atığı [11], zeytin ağacı [12], ceviz ağacı, kavak ağacı [13], hindistan cevizi ağacı talaşı [14], mango çekirdeği [15], fındık kabuğu [16], mısır sapı [17], pamuk sapı [18], pirinç kabuğu [19], kahve telvesi [20], şeker kamışı kabuğu [21] gibi pek çok doğal kaynaklı biyokütleden elde edilen yüksek yüzey alanı ve gözenekliliğe sahip aktif karbonlar ile yapılmış çeşitli çalışmalar mevcuttur.

Biyokütleden aktif karbon üretimi iki aşamada gerçekleştirilir: aktivasyon ve karbonizasyon. Aktivasyon ile malzemenin, fizikokimyasal özellikleri (yüzey alanı, gözeneklilik, gözenek hacmi ve çapı) geliştirilir. Fiziksel aktivasyon, hammaddenin karbonizasyonu ve karbonize olmuş yapının aktivasyonu olmak üzere iki aşamadan oluşur. Karbonizasyon esnasında oksijen ve hidrojen atomlarının hammaddeden uzaklaştırılmasıyla gözenekli bir yapıya sahip olan karbon iskeleti elde edilir. Aktivasyon işleminde karbonca zenginleştirilmiş hammaddenin oksidan bir ortamda işlem görmesi sonucunda yapıdaki karbonun yanmasıyla ortaya çıkan uçucu bileşenlerin ortamdan uzaklaşması ile gözenek hacmi ve yüzey alanının büyük

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: dozcan@ogu.edu.tr (D. Yıldız)

Geliş / Received: 07.08.2023 Kabul / Accepted: 14.02.2024 Yayınlanma / Published: 15.04.2024

doi: 10.28948/ngumuh.1339138

oranda artması sağlanmaktadır [22]. Kimyasal aktivasyonda hammaddeye öncelikle fosforik asit (H_3PO_4), çinko klorür ($ZnCl_2$), potasyum hidroksit (KOH) gibi aktifleştirici bir madde ile emdirme işlemi uygulanır [23]. Daha sonra numune azot atmosferi altında karbonize edilir. Kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların fiziksel aktivasyona göre oldukça yüksek gözenekliliğe ve daha spesifik uygulama alanına sahip olduğu bilinmektedir [24]. Aktif karbon oluşumu sırasında karbonizasyon sıcaklığının artması ile hammaddeden öncelikle CH_4 , CH_3OH , H_2O , CO_2 gibi küçük moleküller gaz faza geçerek ayrılır. Yapıdan ayrılırken artan basınçları sayesinde mikro kanallar açarlar. Moleküllerin yapıdan ayrıldığı yerde ise mikrogözenekler oluşur [25].

Kömür, petrol yan ürünleri gibi kaynaklardan üretilen ticari aktif karbonlar yerine tarımsal kaynaklardan elde edilen aktif karbonların daha düşük maliyetli ve yenilenebilir olması nedeniyle biyokütleden elde edilen aktif karbonlar üzerine yapılan çalışmalar yoğunlaşmıştır. Thithai vd [26], çalışmalarında hammaddede olarak kahve atığı ve boş meyve salkımları kullanmıştır. KOH, $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 aktivasyonu ile ağırlıkça 1:0, 1:1, 1:3 emdirme oranında ve 600 - 800 °C karbonizasyon sıcaklıklarında aktif karbonlar üretilmiştir. Üretilen aktif karbonların en yüksek verimleri 600 °C' de 1:3 emdirme oranında H_3PO_4 ile kahve atıkları için %45.20 ve boş meyve salkımı için % 48 olarak gözlenmiştir. Ancak maksimum özgül yüzey alanı kahve atığı ve boş meyve salkımı aktif karbonları için 800 °C' de sırasıyla 3068 m²/g ve 2147 m²/g elde edilmiştir. Ürünlerin spesifik özellikleri ile bu yöntemin ve atık biyokütlenin aktif karbon üretimi için uygun olabileceğini düşündürmüştür. Demiral vd., [27] çalışmalarında, $ZnCl_2$ ve KOH ile fındık küspesinden aktif karbon sentezlemişlerdir. Karbonizasyon işlemi, azot akışı altında 2 saat boyunca 500, 600 ve 700 °C' de gerçekleştirilmiştir. Aktif karbonların yüzey özellikleri belirlenmiştir. Aktif karbonların en yüksek yüzey alanları 1642 ve 1489 m²/g ve toplam gözenek hacimleri 0.964 cm³/g ve 0.9329 cm³/g'dır. Saka vd.,[28] çalışmalarında fındık küspesinin kimyasal aktivasyonu ile aktif karbon üretmiş, BET yüzey alanı 548 m²/g, toplam gözenek hacmi ise 0.367 cm³/g bulunmuştur. Elde edilen sonuçlara göre fındık küspesinden ve kahve atığından kimyasal aktivasyonla hazırlanan karbonların yüksek yüzey alanına ve gözenekliliğe sahip olduğu görülmüştür. Fındık küspesinden aktif karbon üretilen çalışma sayısı oldukça sınırlıdır.

Türkiye biyokütle kaynağı açısından zengin bir ülkedir. Fındığın Türkiye'de üretimi fazladır. TÜİK Bitkisel Üretim İstatistikleri' ne göre 2021 yılında Fındık üretimi 684 bin ton olarak gerçekleşmiştir. Yağ endüstrisinde fındık yağı alındıktan sonra kalan fındık küspesi genellikle hayvan yemi olarak değerlendirilir. Bu kaynağın aktif karbon üretiminde değerlendirilmesi ile farklı bir potansiyeli olabileceği düşünülmektedir. Bunun yanında ülkemizde ve dünyada çok fazla tüketilen ve demleme sonrası telvesi atık olarak atılan kahvenin biyokütle potansiyelinin de değerlendirilmesi için kullanımının uygun olduğuna karar verilmiştir. Çalışmamızda fındık küspesi ve atık kahveden $ZnCl_2$ aktivasyonu ile aktif karbonlar üretilmiştir. Kaya [29] atık kahve telvesinden H_3PO_4 , KOH ve $ZnCl_2$ kullanarak aktif

karbon üretmiştir. Farklı emdirme oranı ve sıcaklıklarda ürettiği karbonları $NaBH_4$ metanoliz reaksiyonunda katalizör olarak kullanmıştır. En iyi katalitik aktiviteyi fosforik asit aktivasyonlu karbon göstermiştir. Bu karbonun yüzey alanı 686.124 m²/g bulunmuştur. Kante vd., [30] ise atık kahve telvesinden $ZnCl_2$ aktivasyonu ile ürettiği aktif karbonu hidrojen sülfürün havadan ayrılması için kullanmıştır. Kim vd., [31] çalışmalarında atık kahve telvesinden hidrotermal karbonizasyon ile elde ettikleri karbonun yakıt özelliklerini incelemiştir. Atık kahve ve fındık küspesinden H_3PO_4 aktivasyonu ile aktif karbon üretimi karşılaştırmalı olarak ilk kez bu çalışmada yapılmıştır. Üretilen aktif karbonların karakterizasyonları yapılarak yüzey özellikleri belirlenmiştir.

2 Materyal ve metot

2.1 Hammaddenin hazırlanması

Bu çalışmadaki fındık küspesi (fındık yağı alındıktan sonra kalan kuru küspe) Afyon' da bulunan bir yağ fabrikasından, kahve atığı ise Eskişehir Osmangazi Üniversitesi kampüsü içerisinde bulunan bir kahve dükkânından temin edilmiştir. Fındık küspesi kuru olarak temin edilmiştir. Kahve atıkları ise önce laboratuvar ortamında sonra etüvde 85°C'de 24 saat kurutulmuştur. Temin edilen hammaddeler elek analizi yapılarak 0.224-1,8 mm boyutlara ayrılmış ve 0.4 mm<Dp<0.6 mm tanecik boyutu aralığındaki örnekler aktif karbon sentezi için kullanılmıştır. Biyokütle olarak seçilen fındık küspesi ve atık kahvenin nem, kül, uçucu madde miktar tayini, sabit karbon miktar tayini, ham selüloz miktar tayini, ekstraktif madde miktar tayini, lignin miktar tayini yapılmıştır.

2.2 Aktif karbonun hazırlanması

Fındık küspesi ve atık kahve, $ZnCl_2$ kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktive edilmiştir. Deneylerde kütlece kimyasal madde/biyokütle oranları 2:1, 3:1 olarak belirlenmiştir. 20' şer gram hammaddede, her bir emdirme oranı için belirlenen miktarda $ZnCl_2$ içeren 800 mL sulu çözeltiye konularak ısıtıcı manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Karıştırma süresi 4 saat, sıcaklık 70°C' dir. Emdirme işleminin ardından sulu çözelti süzülerek 85°C sıcaklığındaki etüvde 24 saat kurutulmuştur. Karbonizasyon işleminin gerçekleştirildiği reaktörde bütün deneyler için ısıtma hızı 10 °C/dk ve N_2 akış hızı 0.2 L/dk olarak belirlenmiştir. Karbonizasyon işlemi 1'er saat süre ile her bir emdirme oranı için sırası ile 400, 500 ve 600°C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. 1 saat sonunda reaktör azot gazı akışı altında soğutulmuştur.

2.3 Aktif karbonun karakterizasyonu

Aktif karbonların yüzey özellikleri BET analizi ile 77 K' de N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri alınarak belirlenmiştir. Ayrıntılı karakterizasyon koşulları daha önceki [28] çalışmamızda belirtilmiştir. Numunelerin yüzey morfolojisi Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) cihazı ile belirlenmiştir. Aktif karbonun fonksiyonel gruplarının belirlenmesi için Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FT-IR) analizi yapılmıştır. Aktif

karbonların elementel analizi Enerji Dispersive Spektroskopi (EDS) cihazı ile yapılmıştır.

3 Bulgular ve tartışma

3.1 Hammaddenin karakterizasyonu

Biyokütlelere yapılan kaba analiz sonuçlarına göre; fındık küspesinin %43.2 selüloz (TS 324), %7.6 nem (ASTM-D 4442-92), %5.8 kül (ASTM D-1102-84), %70.22 uçucu madde (ASTM E-872-82), %16.38 sabit karbon içerdiği belirlenmiştir. Atık kahvenin ise %44.5 selüloz, %6.3 nem (ASTM-D 4442-92), %1.5 kül (ASTM D-1102-84), %76.5 uçucu madde (ASTM E-872-82) ve %15.7 sabit karbon içerdiği belirlenmiştir. Nem, kül ve uçucu madde miktarı toplamı 100'den çıkarılarak sabit karbon miktarı kütle denkliliğinden hesaplanmıştır.

3.2 Aktif karbonların karakterizasyonu

Çinko klorür aktivasyonu ile üretilen aktif karbonların BET analizi sonucu elde edilen yüzey özellikleri Tablo 1 ve 2' de verilmiştir.

Tablo 1. Fındık küspesinden üretilen aktif karbonların yüzey özellikleri

Emdirme Oranı	T (°C)	S _{BET} (m ² /g)	V _{mik} (cm ³ /g)	V _{top} (cm ³ /g)	V _{mezo} (cm ³ /g)	D _p (Å)
2/1	400	119	0.034	0.169	0.135	56.59
	500	393	0.149	0.303	0.154	32.2
	600	14.11	0.0014	0.0599	0.058	170
3/1	400	551	0.208	0.464	0.256	26.39
	500	846	0.318	0.645	0.327	30.49
	600	186	0.0543	0.289	0.234	61.97

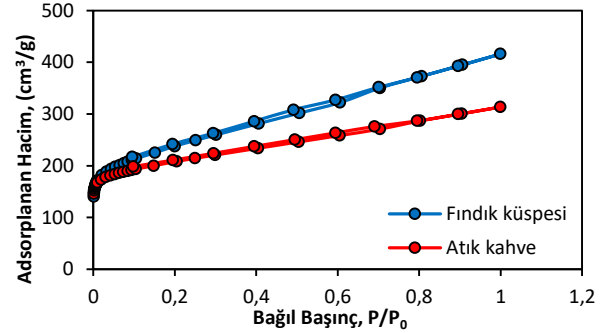
Tablo 1' de yer alan aktif karbonların BET analizlerine göre 3:1 emdirme oranında 500°C' de en yüksek spesifik yüzey alanı 846 m²/g ve en büyük toplam gözenek hacmi 0.645 cm³/g olarak elde edilmiştir. Fındık küspesinden elde edilen aktif karbonlarda maksimum yüzey alanları her iki emdirme oranı için de 500°C' de elde edilmiştir.

Tablo 2. Atık kahveden üretilen aktif karbonların yüzey özellikleri

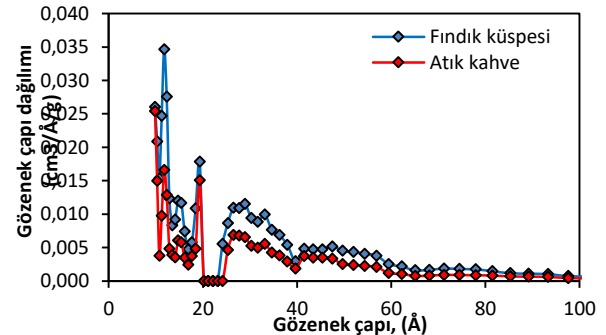
Emdirme Oranı	T (°C)	S _{BET} (m ² /g)	V _{mik} (cm ³ /g)	V _{top} (cm ³ /g)	V _{mezo} (cm ³ /g)	D _p (Å)
2/1	400	370	0.142	0.286	0.144	30.91
	500	538	0.21	0.324	0.114	24.07
	600	248	0.13	0.254	0.124	31.02
3/1	400	628	0.243	0.437	0.194	27.84
	500	747.5	0.291	0.486	0.195	26.02
	600	327	0.125	0.264	0.139	32.36

Tablo 2' de atık kahveden elde edilen aktif karbonların BET analizi sonuçları verilmiştir. Buna göre 3:1 emdirme oranında 500°C' de yüzey alanı 747.5 m²/g' a ulaşmıştır. En büyük toplam gözenek hacmi ise yine 3:1 emdirme oranında 0.486 cm³/g olarak elde edilmiştir. Çinko klorür aktivasyonu ile üretilen aktif karbonlarda, yüksek sıcaklıklarda yüksek miktarda uçucu madde kaybı olmasının, bazı gözeneklerin daralmasının ve karbon yapısının büzülmesinin yüzey alanı ve gözenek yapısının bozulmasına neden olduğu bilinmektedir [32]. Bu çalışmada da her iki biyokütle

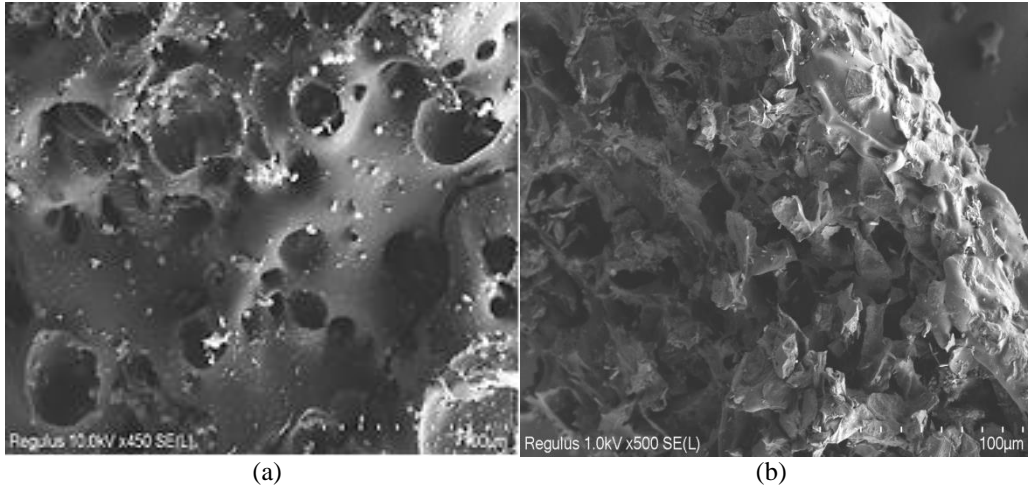
kaynağı için sıcaklığın 600°C' ye yükselmesi ile yüzey alanında ve gözeneklilikte belirgin bir düşüş gözlenmiştir. Aynı şekilde 400°C' de de yüzey alanı ve gözenek hacmi düşüktür. Sıcaklığın düşük olması yapıdan daha az uçucu madde uzaklaşmasına ve gözenek oluşumunun azalmasına neden olmuştur. Emdirme oranının artması ise aktif karbonun yüzey alanının ve gözenek hacminin artmasını sağlamıştır. Fındık küspesinin aktivasyonu için 2:1 emdirme oranı düşüktür ve 600°C sıcaklık ise yüksektir. Düşük emdirme oranında yeterince aktivasyon ajanı bulunmadığından yeni bağların kurulması yeni gözeneklerin oluşması azalmıştır. Bunun yanı sıra sıcaklığında yüksek olması küçük ve dayanıksız olan gözeneklerin çökmesine neden olmuştur. Bunun neticesinde büyük gözenek boyutuna sahip, düşük yüzey alanlı aktif karbon elde edilmiştir. ZnCl₂ aktivasyonu ile üretilen aktif karbonlarda her iki biyokütle kaynağı için de optimum emdirme oranı ağırlıkça 3:1 ve sıcaklık 500°C olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda üretilen karbonların N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri Şekil 1' de verilmiştir. Görüldüğü gibi 3:1 emdirme oranında ve 500°C sıcaklığındaki aktif karbonların izotermeleri daha çok mikro ve mezo gözenekli yapıları temsil eden Tip IV izotermine uygundur. Ma vd. [20] de yaptıkları çalışmada atık kahve telvesinden fosforik asit aktivasyonu ile ürettikleri aktif karbonun yüzey alanını 1110 m²/g bulmuştur. İzoterm modeli ise Tip IV olarak belirlemişlerdir. İzotermelerde histeresis halkalarının olması da yapının mikro ve mezo gözeneklerden oluştuğunu göstermektedir. Fındık küspesinden üretilen aktif karbonun daha gözenekli ve yüzey alanının daha yüksek olması neticesinde adsorplanan gaz hacmi de atık kahveden üretilen karbone göre daha yüksektir. Şekil 2' de ise aktif karbonların gözenek boyut dağılımları sunulmuştur.



Şekil 1. Aktif karbonların N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri



Şekil 2. Aktif karbonların gözenek boyut dağılımı



Şekil 3. Aktif karbonların (a) Fındık küspesi (b) Atık kahve SEM görüntüleri

Aktif karbonlarda, gözenek çapı dağılımının yoğun olarak 10-20 Å aralığında olduğu gözlenmiştir. Her iki hammaddeden üretilen aktif karbonlar mikro ve mezo gözenekli yapı sergilemiştir. Genel olarak elde edilen tüm aktif karbonlarda ağırlıklı olarak mikro gözenekli yapı olmakla birlikte mezo gözenekli yapı da gözlenmiştir. S_{BET} yüzey alanı ve izoterm eğrileri de bu sonucu desteklemiştir. Şekil 3'te optimum koşullarda üretilen aktif karbonların SEM görüntüleri verilmiştir. Aktif karbonların gözenekli bir yapıda olduğu ve gözeneklerin aktif karbon yüzeyinden içeriye doğru devam ettiği ve gözeneklerin birbirine bağlı olmadığı görülmektedir. Kahve atığından elde edilen aktif karbonun yüzeyinin daha girintili olduğu görülmektedir.

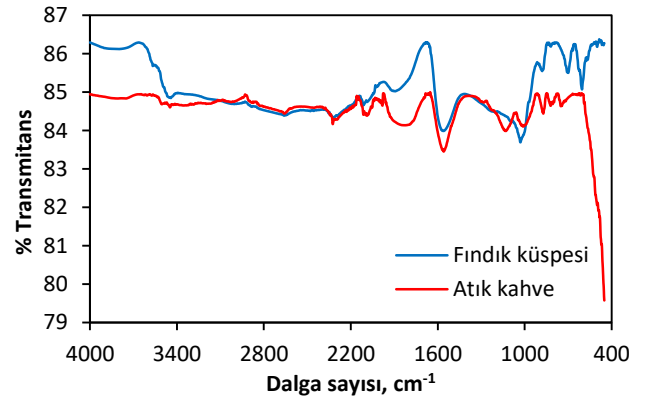
Tablo 3'te karbonların EDS sonuçları verilmiştir. Tablo 3'te verilen EDS sonuçlarına göre en yüksek karbon yüzdesi atık kahveden üretilen karbondaki gözlenmiştir. Her iki karbonunda yüzeyinde aktivasyon ajanına bağlı olarak bulunan Zn ve Cl elementleri gözlenmiştir. Bu da aktivasyon işlemi ile $ZnCl_2$ 'ün karbon yüzeyine bağlandığını göstermiştir. Aktif karbonların Şekil 4'te verilen FTIR spektrumlarında da bu grupların yüzeyde bağlı bulunduğu belirlenmiştir. Şekil 4'te verilen FTIR spektrumları benzer çıkmıştır.

Tablo 3. Aktif karbonların EDS analiz sonuçları

Element	Ağırlıkça Yüzde	
	Fındık küspesi	Atık kahve
C	73.47	86.21
N	5.68	1.94
O	6.68	3.44
Zn	11.28	4.51
Cl	2.89	3.90

Aktif karbonların FT-IR spektrumlarında 3400 cm^{-1} 'de bantlar, O-H bağ titreşimidir, sudaki hidrojen bağının varlığını gösterir [33-35]. $1800-2800\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bantlar ise aktif karbonların yüzeylerindeki aldehitlerin, karbonillerin, karboksilik asitlerin ve esterlerin varlığını gösterir [15]. Görülen bu pikler aldehit, keton, karboksil ve lakton gruplarından kaynaklı C=O gerilme titreşimidir veya

$-N=C=O$ ve $C=C=C$ çift bağlarına atanmıştır [33]. $1580-1550\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki bant aromatik halkalardaki C-C bağlarının gerilimidir [36,37] ve her iki karbondaki mevcuttur. 1000 cm^{-1} civarındaki bantlar fenoller, alkoller ve eterlerde gerilmiş C bağlarından kaynaklanmaktadır [38]. 559 cm^{-1} ve 997 cm^{-1} arasındaki daha zayıf bantlar C-H bağlarına ait titreşimlerdir ve aromatik yapıları temsil ettiği belirtilmiştir [39] veya $600-900\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki piklerin, halojenli bileşiklerde C-Cl suşundan kaynaklanabileceği gösterilmiştir [33].



Şekil 4. Aktif karbonların FTIR spektrumları

4 Sonuçlar

Bu çalışmada biyokütle atıklarından aktif karbon üretimi ile ucuz, etkili ve sürdürülebilir aktif karbon üretimi amaçlanmıştır. Fındık küspesi ve atık kahveden $ZnCl_2$ aktivasyonu ile farklı emdirme oranlarında ve farklı sıcaklıklarda aktif karbonlar üretilerek emdirme oranı ve karbonizasyon sıcaklığının yüzey özelliklerine etkisi incelenmiştir. Üretilen aktif karbonlardan yüzey alanı yüksek olanlar için N_2 adsorpsiyon/desorpsiyonu, FTIR ve SEM-EDS analizleri ile yapılmıştır. N_2 gazı adsorpsiyonu ile yüzey özellikleri belirlenen aktif karbonların en uygun karbonizasyon sıcaklığının 500 °C olduğu ve en iyi emdirme oranının ise kütlece 3:1 aktivasyon ajanı/biyokütle oranı

olduğu belirlenmiştir. Artan emdirme oranı karbonların yüzey alanında ve gözenek hacminde artışa sebep olurken, her emdirme oranı için artan sıcaklık ile gözenek yapısının bozulması nedeniyle aktif karbonların spesifik yüzey alanları ve toplam gözenek hacimleri azalmıştır. $ZnCl_2$ aktivasyonu ile fındık küspesinden üretilen aktif karbonda gözenek hacmi $0.645 \text{ cm}^3/\text{g}$ ' a ulaşırken maksimum spesifik yüzey alanı $846 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur. Atık kahveden üretilen aktif karbonda ise maksimum yüzey alanı $747.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ve gözenek hacmi $0.486 \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak belirlenmiştir. Her iki karbon için de optimum karbonizasyon koşulu maksimum yüzey alanı ve gözenek hacmini veren 3:1 emdirme oranı ve 500°C sıcaklık olarak belirlenmiştir. Aktif karbonların gözenek boyut dağılımlarının 10 ila 20 Å aralığında yoğunlaştığı, karbonların mikro ve mezo gözenekli yapı sergilediği belirlenmiştir. Aktif karbonların N_2 adsorpsiyon izotermi, Tip IV izotermi ile uygun olup, mikro ve mezo gözenekli yapı göstermiştir. SEM görüntüleri alınarak aktif karbon yüzeyinin düzensiz girintili ve gözenekli bir yapıda olduğu görülmüştür. EDS analizi ile fındık küspesinden üretilen karbonun %73.47 ve atık kahveden üretilen karbonun ise %86.21 karbon yüzdesine sahip olduğu belirlenmiştir. Aktif karbonların yüzey fonksiyonel grupları FTIR spektrumları analiz edilerek belirlenmiştir ve birbirleri ile benzerlik göstermiştir. Aktif karbonlar genel olarak alkol, fenol, eter, ester, karbonil ve karboksil grupları, aromatikler, alditler ve $ZnCl_2$ ' den ileri gelen grupları içermektedir. $ZnCl_2$ aktivasyonunun aktif karbonun yapısında gözenekliliğe sebep olduğu, yüzey alanını arttırdığı ve hammaddenin yapısındaki mevcut bağların bozulmasına sebep olarak farklı kimyasal bağların oluşmasına yol açtığı gözlenmiştir. Bu sonuçlar ışığında atık olarak nitelendirilen fındık küspesi ve kahve telvesinden aktif karbon üretilerek daha değerli malzemeler haline getirilebileceği görülmüştür. Fındık küspesi ve atık kahve gibi biyokütleden üretilen aktif karbonların yüzey özelliklerinin geliştirilmesi için KOH gibi farklı aktivasyon ajanları kullanılabilir. Bunun yanı sıra zeolit gibi farklı gözenekli malzemeler ile kompozit yapılarak bileşenlerinin sinerjik etkisinden yararlanılabilir. Çeşitli metaller eklenerek aktif karbonlar katalizör desteği olarak kullanılabilir. Üretilen aktif karbonların yüzey özellikleri sayesinde arıtım teknolojileri, enerji depolama sistemleri gibi birçok kullanım alanında uygulamasının yapılabileceği düşünülmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından FHD-2021-1717 kodu ile desteklenen proje kapsamında yapılmıştır.

Çıkar çatışması

Yazar çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

Benzerlik oranı (iThenticate): %12

Kaynaklar

[1] R. C. Bansal and M. Goyal, Activated Carbon Adsorption. CRC Press, 2005.

- [2] Y. Ji, T. Li, L. Zhu, X. Wang, and Q. Lin, Preparation of activated carbons by microwave heating KOH activation, Applied Surface Science, 254, (2), 506–512, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.06.034>
- [3] J. Bedia, J. M. Rosas, D. Vera, J. Rodríguez-Mirasol, and T. Cordero, Isopropanol decomposition on carbon based acid and basic catalysts, Catalysis Today, 158, (1–2), 89–96, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.04.043>
- [4] T. Vernersson, Arundo donax cane as a precursor for activated carbons preparation by phosphoric acid activation, Bioresource Technology, 83, 2, 95–104, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00205-X](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00205-X)
- [5] Y. Ding et al., A novel approach for preparing in-situ nitrogen doped carbon via pyrolysis of bean pulp for supercapacitors, Energy, 216, 119227, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.119227>
- [6] C. A. Okonkwo, M. C. Menkiti, I. A. Obiora-Okafo, and O. N. Ezenwa, Controlled pyrolysis of sugarcane bagasse enhanced mesoporous carbon for improving capacitance of supercapacitor electrode, Biomass and Bioenergy, 146, 105996, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.105996>
- [7] P. Ozpinar et al., Activated carbons prepared from hazelnut shell waste by phosphoric acid activation for supercapacitor electrode applications and comprehensive electrochemical analysis, Renewable Energy, 189, 535–548, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.02.126>
- [8] S. Kaya et al., Enhanced hydrogen production via methanolysis and energy storage on novel poplar sawdust-based biomass-derived activated carbon catalyst, J Appl Electrochem, 2023. <https://doi.org/10.1007/s10800-023-01873-4>
- [9] S. A. Borghei et al., Synthesis of multi-application activated carbon from oak seeds by KOH activation for methylene blue adsorption and electrochemical supercapacitor electrode, Arabian Journal of Chemistry, 14, (2), 102958, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.102958>
- [10] B. Gezer, Ultrases Yöntemi İle Hazırlanan Deniz Kestanesinden Elde Edilen Aktif Karbon İle Cu (II) Adsorpsiyonu, Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 9, (2), 770-780, 2020. <https://doi.org/10.28948/ngumuh.700773>
- [11] Q. Han, J. Wang, B. A. Goodman, J. Xie, and Z. Liu, High adsorption of methylene blue by activated carbon prepared from phosphoric acid treated eucalyptus residue, Powder Technology, 366, 239–248, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.02.013>
- [12] A. Mamani, N. Ramirez, C. Deiana, M. Gimenez, and F. Sardella, Highly microporous sorbents from lignocellulosic biomass: Different activation routes and their application to dyes adsorption, Journal of Environmental Chemical Engineering, 7, (5), 103148, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103148>
- [13] B. Heibati et al., Kinetics and thermodynamics of enhanced adsorption of the dye AR 18 using activated

- carbons prepared from walnut and poplar woods, *Journal of Molecular Liquids*, 208, (99–105), 2015. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.03.057>
- [14] K. Selvi, Removal of Cr(VI) from aqueous solution by adsorption onto activated carbon, *Bioresource Technology*, 80, (1), 87–89, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00068-2](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00068-2)
- [15] M. K. Rai et al., Removal of hexavalent chromium Cr (VI) using activated carbon prepared from mango kernel activated with H₃PO₄, *Resource-Efficient Technologies*, 2, S63–S70, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.reffit.2016.11.011>
- [16] E. Demirbas, N. Dizge, M. T. Sulak, and M. Kobya, Adsorption kinetics and equilibrium of copper from aqueous solutions using hazelnut shell activated carbon, *Chemical Engineering Journal*, 148, (2–3), 480–487, May 2009, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.09.027>
- [17] J. Zhao, L. Yu, H. Ma, F. Zhou, K. Yang, and G. Wu, Corn stalk-based activated carbon synthesized by a novel activation method for high-performance adsorption of hexavalent chromium in aqueous solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 578, 650–659, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.06.031>
- [18] K. Li, Z. Zheng, and Y. Li, Characterization and lead adsorption properties of activated carbons prepared from cotton stalk by one-step H₃PO₄ activation, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 181, (1–3), 440–447, Sep. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.030>
- [19] I. Rahman, B. Saad, S. Shaidan, and E. Syarizal, Adsorption characteristics of malachite green on activated carbon derived from rice husks produced by chemical–thermal process, *Bioresource Technology*, 96, (14), 1578–1583, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.12.015>
- [20] X. Ma and F. Ouyang, Adsorption properties of biomass-based activated carbon prepared with spent coffee grounds and pomelo skin by phosphoric acid activation, *Applied Surface Science*, 268, 566–570, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.01.009>
- [21] L. Giraldo-Gutiérrez and J. C. Moreno-Piraján, Pb(II) and Cr(VI) adsorption from aqueous solution on activated carbons obtained from sugar cane husk and sawdust, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 81, (2), 278–284, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2007.12.007>
- [22] D. Yıldız, Orman biyokütlesinden (paulownia elongota ağacı) aktif karbon ve katalitik piroliz ile biyoyakıt üretiminin incelenmesi, doctoralThesis, ESOGÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2015. Accessed: Oct. 11, 2023. [Online]. Available: <http://openaccess.ogu.edu.tr:8080/xmlui/handle/11684/502>
- [23] S. Yorgun, N. Vural, and H. Demiral, Preparation of high-surface area activated carbons from Paulownia wood by ZnCl₂ activation, *Microporous and Mesoporous Materials*, 122, (1–3), 189–194, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.02.032>
- [24] A. Ould-Idriss et al., Preparation of activated carbons from olive-tree wood revisited. I. Chemical activation with H₃PO₄, *Fuel Processing Technology*, 92, (2), 261–265, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.05.01>
- [25] R. T. Yang, *Adsorbents: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, 2003.
- [26] V. Thithai, X. Jin, M. Ajaz Ahmed, and J.-W. Choi, Physicochemical Properties of Activated Carbons Produced from Coffee Waste and Empty Fruit Bunch by Chemical Activation Method, *Energies*, 14, (11), 3002, 2021. <https://doi.org/10.3390/en14113002>
- [27] H. Demiral, İ. Demiral, F. Tümsük, and B. Karabacaköglü, Pore structure of activated carbon prepared from hazelnut bagasse by chemical activation, *Surf. Interface Anal.*, 40, (3–4), 616–619, 2008. <https://doi.org/10.1002/sia.2631>
- [28] C. Saka et al., A novel hazelnut bagasse based activated carbon as sodium borohydride methanolysis and electrooxidation catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*, S0360319923013848, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.03.261>
- [29] M. Kaya, Evaluating organic waste sources (spent coffee ground) as metal-free catalyst for hydrogen generation by the methanolysis of sodium borohydride, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, (23), 12743–12754, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.10.180>
- [30] K. Kante, C. Nieto-Delgado, J. R. Rangel-Mendez, and T. J. Badosz, Spent coffee-based activated carbon: Specific surface features and their importance for H₂S separation process, *Journal of Hazardous Materials*, 201–202, 141–147, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.11.053>
- [31] H.-J. Kim and S.-C. Oh, Hydrothermal Carbonization of Spent Coffee Grounds, *Applied Sciences*, 11, (14), 6542, 2021. <https://doi.org/10.3390/app11146542>
- [32] D. Angin, Production and characterization of activated carbon from sour cherry stones by zinc chloride, *Fuel*, 115, 804–811, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.04.060>
- [33] H. S. Karapınar, Adsorption performance of activated carbon synthesis by ZnCl₂, KOH, H₃PO₄ with different activation temperatures from mixed fruit seeds, *Environmental Technology*, 43, (9), 1417–1435, 2022. <https://doi.org/10.1080/09593330.2021.1968507>
- [34] M. Kazemipour, M. Ansari, S. Tajrobehkar, M. Majdzadeh, and H. R. Kermani, Removal of lead, cadmium, zinc, and copper from industrial wastewater by carbon developed from walnut, hazelnut, almond, pistachio shell, and apricot stone, *Journal of Hazardous Materials*, 150, (2), 322–327, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.118>
- [35] A. Şencan, M. Karaboyacı, and M. Kılıç, Determination of lead (II) sorption capacity of hazelnut shell and activated carbon obtained from hazelnut shell activated with ZnCl₂, *Environmental Science and Pollution Research*, 22, (5), 3238–3248, 2015. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2974-9>

- [36] M. S. Shafeeyan, W. M. A. W. Daud, A. Houshmand, and A. Arami-Niya, Ammonia modification of activated carbon to enhance carbon dioxide adsorption: effect of pre-oxidation, *Applied Surface Science*, 257, (9), 3936–3942, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.11.127>
- [37] R. Hoseinzadeh Hesas, A. Arami-Niya, W. M. A. Wan Daud, and J. N. Sahu, Preparation and Characterization of Activated Carbon from Apple Waste by Microwave-Assisted Phosphoric Acid Activation: Application in Methylene Blue Adsorption, *BioResources*, 8, (2), 2950–2966, 2013. doi: 10.15376/biores.8.2.2950-2966.
- [38] H. K. Yağmur and İ. Kaya, Synthesis and characterization of magnetic ZnCl₂-activated carbon produced from coconut shell for the adsorption of methylene blue, *Journal of Molecular Structure*, 1232, 130071, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130071>
- [39] A. Kumar and H. M. Jena, Preparation and characterization of high surface area activated carbon from Fox nut (*Euryale ferox*) shell by chemical activation with H₃PO₄, *Results in Physics*, 6, 651–658, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2016.09.012>

