



Synthesis and characterization of carbon aerogel from biomass using supercritical carbon dioxide drying

Emine Kaya Ekinci^{1*}, Mustafa Serhat Ekinci²

¹Department of Chemical Engineering, Faculty Engineering, Gazi University, 06570, Ankara, Türkiye

²Republic of Türkiye, Ministry of Labour and Social Security, 06520, Ankara, Türkiye

Highlights:

- Carbon aerogels were synthesized using waste tea and tree barks.
- Supercritical carbon dioxide drying method gave successful results in carbon aerogel synthesis.
- Superior materials were synthesized by recovering biowastes.

Keywords:

- Carbon aerogel
- supercritical carbon dioxide
- Biomass
- Biowaste

Article Info:

Research Article

Received: 03.10.2022

Accepted: 14.02.2023

DOI:

10.17341/gazimmfd.1183744

Correspondence:

Author: Emine Kaya Ekinci

e-mail:

eminekaya@gazi.edu.tr

phone: +90 505 377 6377

Graphical/Tabular Abstract

In the study, carbon aerogel synthesis was carried out by using two different biomasses (bark and brewed tea waste). The biomass used during the synthesis went through the stages of pretreatment (washing/grinding), hydrothermal treatment, drying with supercritical carbon dioxide and carbonization, respectively (Figure A). XRD, Nitrogen adsorption – desorption analysis, SEM and FTIR analyzes were used in the characterization of the synthesized materials. Synthesized carbon aerogels are very promising in terms of their use in areas such as energy storage, thermal insulation, environmental cleaning, chemical sensors, with their superior properties.



Figure A. Synthesis steps of carbon aerogel from biowaste

Purpose:

The aim of the study is the synthesis of carbon aerogel with environmentally friendly, chemical-free precursors, which are more economical and sustainable compared to fossilized hydrocarbon precursors.

Theory and Methods:

First, used biomasses were washed to remove all impurities and then hydrothermal treatment of the samples was performed in Teflon autoclave, which was sealed and placed in an oven for 10 h at 180 °C. Drying with supercritical CO₂ was performed at 10 MPa for 0.5 h at 40°C, and finally carbonization step was performed at tubular furnace by heating to 800 °C with a rate of 5 °C /min in Ar atmosphere and kept for 1 h. The synthesized materials were then characterized by XRD, Nitrogen adsorption – desorption analysis, SEM and FTIR techniques.

Results:

XRD analyzes were primarily evaluated in the determination of the structure of carbon aerogels prepared based on biomass. XRD and FTIR analyzes were compatible with each other, and it was observed that the material synthesized from tree bark contained structures such as cellulose and hematite. Carbon aerogel synthesized from tea waste was observed in amorphous structure. According to the results of nitrogen adsorption desorption analysis, mesoporous carbon aerogels were successfully synthesized. SEM images before and after synthesis supported the homogeneous surface distribution. Compared with previous studies, a positive effect of supercritical carbon dioxide drying on the surface area was observed.

Conclusion:

In this study, a new porous, relatively cheap, and environmentally friendly biomass-derived carbon aerogels were successfully prepared using waste tea and tree barks. Characterization tests showed that mesoporous structure of carbon aerogel was achieved. Using the supercritical carbon dioxide drying for the synthesis of carbon aerogel, biomass was converted into aerogel without the need for any chemical pretreatment.



Süperkritik karbondioksit kurutma kullanılarak biyokütleden karbon aerjel sentezi ve karakterizasyonu

Emine Kaya Ekinci^{1*}, Mustafa Serhat Ekinci²

¹Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 06570, Maltepe, Ankara, Türkiye

²Türkiye Cumhuriyeti Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı, 06520, Ankara, Türkiye

ÖNEÇIKANLAR

- Atık çay ve ağaç kabukları kullanılarak karbon aerjeller üretilmiştir
- Karbon aerjel sentezinde süperkritik karbon dioksit kurutma yöntemi başarılı sonuç vermiştir
- Biyoatıklar geri kazanılarak üstün özellikli malzemeler sentezlenmiştir

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 03.10.2022

Kabul: 14.02.2023

DOI:

10.17341/gazimmfd.1183744

Anahtar Kelimeleri:

Karbon aerjel,
süperkritik karbondioksit,
biyokütle,
biyoatık

ÖZ

Karbon aerjellerin gözenekli yapısı, yenilenebilirliği, düşük yoğunluğu, yüksek elektriksel iletkenliği ve kimyasal kararlılığı gibi üstün özellikleri kimyasal proseslerde adsorbent ya da katalizör olarak kullanımını yaygınlaştırmıştır. Karbon aerjel üretiminde hammadde olarak Resorsinol-Formaldehit yerine biyokütlelerin kullanılması, üretim maliyetini düşürmesinin yanı sıra çevre dostu bir uygulamadır. Yapılan çalışmada iki farklı biyokütle (ağaç kabuğu ve demlenmiş çay atığı) kullanılarak karbon aerjel sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentez esnasında kullanılan biyokütle sırasıyla önişlem (yıkama/öğütme), hidrotermal işlem, süperkritik karbondioksit ile kurutma ve karbonizasyon aşamalarından geçmiştir. Sentezlenen malzemelerin karakterizasyonda XRD, Azot adsorpsiyon – desorpsiyon analizi, SEM ve FTIR analizleri kullanılmıştır. Sentezlenen karbon aerjeller üstün özellikleri ile enerji depolama, ısı yalıtımı, çevre temizliği, kimyasal sensörler gibi alanlarda kullanımı açısından oldukça umut vericidir.

Synthesis and characterization of carbon aerogel from biomass using supercritical carbon dioxide drying

HIGHLIGHTS

- Carbon aerogels were synthesized using waste tea and tree barks
- Supercritical carbon dioxide drying method gave successful results in carbon aerogel synthesis
- Superior materials were synthesized by recovering biowastes

Article Info

Research Article

Received: 03.10.2022

Accepted: 14.02.2023

DOI:

10.17341/gazimmfd.1183744

Keywords:

Carbon aerogel,
supercritical carbon dioxide,
biomass, biowaste

ABSTRACT

The superior properties of carbon aerogels such as porous structure, renewability, low density, high electrical conductivity, and chemical stability have made their use as adsorbent or catalyst in chemical processes widespread. The use of biomass instead of Resorcinol-Formaldehyde as a raw material in the production of carbon aerogel is an environmentally friendly practice as well as reducing the production cost. In the study, carbon aerogel synthesis was carried out by using two different biomasses (bark and brewed tea waste). The biomass used during the synthesis went through the stages of pretreatment (washing/grinding), hydrothermal treatment, drying with supercritical carbon dioxide and carbonization, respectively. XRD, Nitrogen adsorption – desorption analysis, SEM and FTIR analyzes were used in the characterization of the synthesized materials. Synthesized carbon aerogels are very promising in terms of their use in areas such as energy storage, thermal insulation, environmental cleaning, chemical sensors, with their superior properties.

*Sorumlu Yazar/Yazarlar / Corresponding Author/Authors : *eminekaya@gazi.edu.tr, mustafaserhatekinci@gmail.com /
Tel: +90 505 377 6377

1. Giriş (Introduction)

Tüketim alışkanlıklarının değişmesi, nüfusun hızla artması sonucu insanların ihtiyaçlarını giderecek, hayatını kolaylaştırmaya yarayacak farklı malzemeler üretilip geliştirilmektedir. Son yıllarda, yenilenebilir kaynaklar, bilim, tıp, eczacılık ve teknoloji için yenilikçi ürünlerin tasarımı ve geliştirilmesinde önem kazanmıştır. Bu durum aynı zamanda disiplinler arası bilimsel araştırmalarda, doğada kolaylıkla bulunabilen ve çevreye zararı olmayan, sürdürülebilir malzemelerin kullanılmasını da arttırmıştır. Karbon aerogeller, düşük yoğunluk, geniş yüzey alanı, yüksek elektriksel iletkenlik, kimyasal kararlılık, çevresel uyumluluk, ayarlanabilir yüzey kimyası ve kontrol edilebilir yapısal özelliklere sahip gözenekli malzemelerdir.

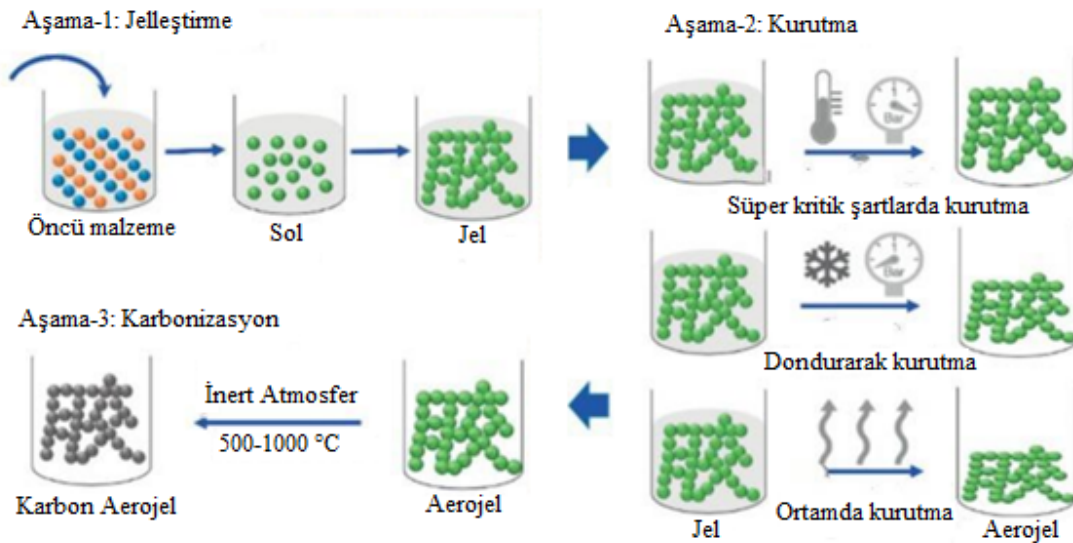
Karbon aerogellerin üretimi üç aşamada gerçekleşir (Şekil1). Jelleşme aşaması olan ilk aşama; öncü malzemelerden sol-jel ile jel oluşumu, güçlendirme ve yaşlandırma süreçlerini kapsar. Kurutma aşaması, jelin ortamda, dondurma veya süperkritik şartlar altında kurutulmasıyla aerogelin elde edilmesi işlemidir. Son aşamada karbonizasyon işlemiyle yüksek sıcaklıkta ve inert ortamda aerogeldeki oksijen ve hidrojen yapıları uzaklaştırılarak nihai karbon aerogel yapısı elde edilir [1, 2]. Kurutma, karbon aerogel hazırlamanın en kritik aşamasıdır. Kurutma işlemi, aerogellerin nihai yapısını ve özelliklerini önemli ölçüde etkiler. Karbon aerogel sentezinde üç farklı kurutma yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır: (1) süperkritik şartlarda kurutma; çözücünün uzaklaştırılması süperkritik koşullar altında gerçekleşir, (2) dondurarak kurutma; çözücü dondurulur ve süblimleşme yoluyla uzaklaştırılır ve (3) çevre ortamında kurutma; çözücü, atmosferik ortam altında basit buharlaştırma ile kurutulur. Dondurarak kurutmada donma hızı, buz kristallerinin şeklini ve boyutunu değiştirerek gözenek yapısını etkileyebilir, hızlı bir donma hızı küçük buz kristalinin oluşumuna yol açar, küçük bir gözenek boyutu ve yüksek spesifik yüzey alanı ile sonuçlanır. Jelin gözenek boyutu çok küçük olduğunda, delikteki suyun donması zordur, bu da aerogellerin büzülmesine ve çökmesine neden olur. Bu nedenle, dondurarak kurutma, küçük gözenek boyutuna sahip karbon aerogellerin hazırlanması için uygun değildir [3]. Atmosferik ortam altında kurutma işleminde, katı sıvı-buhar ara yüzeyindeki kılcal gerilim, hidrojinin yapısal çökmesine ve boyutsal büzülmesine neden olabilir. Karbon aerogel sentezi ile ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde, süperkritik şartlarda kurutmanın, hidrojenleri

kurutmak için en uygun ve en verimli yöntem olduğu görülmüştür. Teorik olarak süperkritik kurutma işlemi sırasında, kabın basıncı ve sıcaklığı çözücünün kritik noktasını geçer ve sıvı veya buhar fazında herhangi bir ayırım yoktur. Bu nedenle katı-sıvı-gaz ara yüzeyindeki yüzey gerilimi ortadan kaldırılır ve gözeneklerin büzülmesi ve çökmesi önlenir [4, 5]. Diğer kurutma yöntemleriyle karşılaştırıldığında, süperkritik karbondioksit ile kurutulmuş elde edilen aerogeller daha yüksek gözeneklilik ve gözenek hacmi gibi daha iyi performansa sahiptir [3, 6].

Belirtildiği gibi üç aşamada gerçekleştirilen karbon aerogel sentezinde kullanılan öncü çiftler; poliüretan-poliüre, resorsinol-formaldehit, fenol-furfural ya da melamin-formaldehit. Bu öncü çiftler arasında resorsinol-formaldehit öncü malzemeleri ile karbon aerogel sentezi bilinen en yaygın ve en basit yöntemdir [7]. Resorsinol pahalı bir kimyasaldır, yanısıra kanserojen olan formaldehit gibi karbon aerogel sentezinde kullanılan diğer öncü kimyasalların çoğu petrol endüstrisinden gelir ve insan sağlığına zararlıdır [8]. Petrol stoklarının hızla tükenmesi ve petrokimya ürünlerinin rafine edilmesinden kaynaklanan çevre kirliliğinin ciddi etkileri, kolay, bol, ucuz, çevre dostu ve kullanımı kolay alternatif öncüllerin belirlenmesini zorunlu kılmıştır. Biyokütle karbon aerogel sentezinde kullanılabilen alternatif bir başlangıç malzemesidir. Biyokütle, canlı veya organizmalardan elde edilen organik maddeleri ifade eder ve yenilenebilir bir enerji kaynağıdır. Biyokütleden elde edilen karbon aerogeller, yenilenebilir ve biyolojik olarak parçalanabilir çevre dostu özelliklerinden dolayı büyük ilgi görmüştür. Ayrıca, biyokütle dünyadaki en bol kaynaklardan biridir ve bu da onu uygun maliyetli bir malzeme haline getirmektedir [9-11]. Biyokütle kaynaklı karbon aerogel üretmek için kullanılan alternatif öncü maddeler selüloz, kitosan, lignin, tanen ve biyokütle atığıdır [9]. Tablo 1'de bu öncü biyokütle kaynakları özetlenmiştir.

Karbon aerogel üretiminde biyoatıkların değerlendirilmesi çevresel ve ekonomik yönden oldukça değerlidir. Literatürde yapılan çalışmalarda muz kabuğu [12], pomelo kabuğu [13], pamuk atığı [14], bambu [15], gibi çeşitli biyoatıklar karbonlu malzeme üretiminde kullanılmıştır [16-18].

Bu çalışmada karbon aerogel sentezinde demlenmiş çay atığı ve ağaç kabukları kullanılarak iki farklı öncüden karbon aerogel sentezi



Şekil 1. Karbon aerogel sentez basamakları [1] (Synthesis steps of carbon aerogel)

yapılmıştır. Çay atığı İnal ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada aktif karbon sentezinde kullanılmıştır [19]. Literatürde atık çaydan ve ağaç kabuğundan sentezlenen karbon aerjel çalışmasına rastlanmamıştır. Yapılan çalışma fosilleşmiş hidrokarbon öncülerine kıyasla daha ekonomik ve sürdürülebilir olan çevreci, kimyasal içermeyen öncülerle sentez yöntemi oluşturulması açısından çok değerlidir. Bunun yanısıra, atıkların daha değerli malzeme üretiminde değerlendirilmesi açısından önem taşımaktadır. Atığın karbon aerjole dönüşerek enerji depolamada süperkapasitans elektrodu olarak ayrıca roket, uydular, yanmaya dayanıklı malzemeler, pencere camı gibi ürünlerin üretiminde yalıtım malzemesi olarak kullanımı ekonomik değer taşımaktadır.

2. Deneysel Metot (Experimental Method)

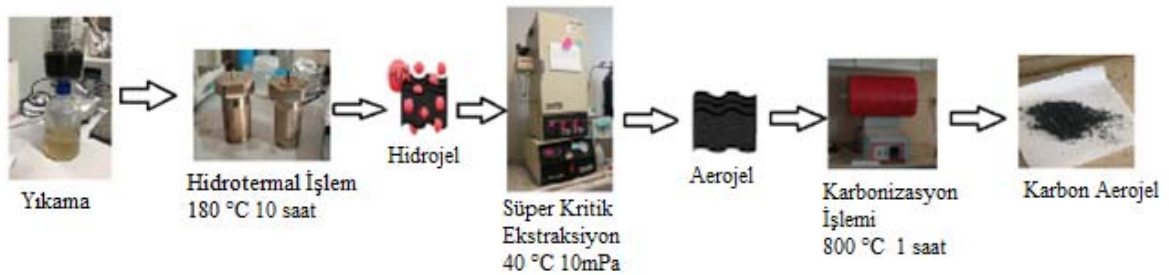
Çalışmada karbon aerjel sentezinde iki farklı biyokütle atığı öncü olarak kullanılmıştır. Çay atığından sentezlenen karbon aerjel KA-Ç olarak atık ağaç kabuğundan sentezlenen karbon aerjel KA-A olarak adlandırılmıştır. Sentezde kullanılan çay atıkları Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi kantininden temin edilmiştir. Atık ağaç kabuğu Bolu- Mengen bölgesinden temin edilmiştir. Sentezde kullanılan atıklar ön işlemden geçirilmiştir. Atıklar iki kere deiyonize su ve bir kere etanolle yıkanıp süzlmüştür. Sonrasında 24 saat 105°C'de etüvde kurularak senteze hazır hale getirilmiştir. İki farklı atıktan yapılan karbon aerjel sentezinde aynı yöntem kullanılmıştır (Şekil 2). Sentez için 5 gram biyokütle atığı alınarak 50 ml deiyonize su ve 2 ml 0,1 M NaOH çözeltisi ile karıştırılarak otoklava konulmuş 10

saat boyunca 180°C'de etüvde hidrojel oluşumu için hidrotermal işlem uygulanmıştır. Sonrasında aerjel oluşumu için kurutma işlemine geçilmiştir. Süperkritik kurutma işlemi için süperkritik ekstraksiyon cihazı kullanılmıştır. Süperkritik CO₂ kurutma işlemi 40°C sıcaklıkta, 10 MPa basınçta 5 L/dk akış hızında 30 dakika uygulanmıştır. Süperkritik kurutma şartları literatürdeki çalışmalar incelenerek belirlenmiştir [7, 20]. Süperkritik kurutma işleminin ardından aerjellerden karbon aerjel oluşumu için karbonizasyon işlemine geçilmiştir. Karbonizasyon işlemi 5°C/dk sıcaklık artış hızında, 800°C'de bir saat boyunca Argon gazı akışı altında tüp fırında gerçekleştirilmiştir. Sentez sonucunda 1,25g KA-A/5 g ağaç kabuğu atığından, 1,75g KA-Ç /5g atık çaydan elde edilmiştir.

Sentezlenen karbon aerjellerin karakterizasyonunda X-ışını kırınım desenleri (XRD), azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, Fourier Transform infrared spektroskopisi (FTIR) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri kullanılmıştır. XRD analizlerinde Rigaku D/MAX 2200 marka difraktometre kullanılmıştır. Malzemelerin yüzey alanı ve gözenek boyutları ile ilgili özelliklerin belirlenmesinde Quanta Chrome Autosorp 6 fiziksel adsorpsiyon cihazı kullanılarak azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri yapılmıştır. Sentezlenen karbon aerjellerin içerdikleri fonksiyonel grupların belirlenmesinde Jasco FTIR 4700 model spektroskopi cihazı kullanılmıştır. Malzemelerin yüzey fotoğrafları Quanta 400 F Field Emission Microscope model yüksek çözünürlüklü SEM cihazı ile elde edilmiştir.

Tablo 1. Karbon aerjel sentezinde kullanılan biyokütle öncüleri [9] (Biomass precursors used in carbon aerogel synthesis)

Biyokütle türü	Kaynağı	Oluşumu	Özellikleri
Selüloz	Bitki lifi(Pamuk yünü, kenevir, ahşap)	En az 500 glikoz molekülünün bir araya gelmesiyle oluşan polisakarittir.	Hidrofilik, biyolojik olarak parçalanabilir, hidroksil grupları açısından oldukça zengin.
Çitosan	Yengeç ve istakoz gibi kabukluların kabuklarında ve ayrıca bazı böcek ve mantarların kitinden elde edilir.	Kitinin alkali bir malzeme ile işlenmesiyle yapılır.	Özellikleri büyük ölçüde asetilasyon derecesine ve moleküler ağırlığa bağlıdır. Genel olarak, kitosan biyolojik olarak parçalanabilir ve toksik değildir. Oldukça reaktif amino ve hidroksil gruplarına sahiptir. Serttir, odunsudur kolayca çürümez.
Liginin	Çok sayıda lignin kaynağı dahildir, kağıt hamuru, pamuk, kenevir.	Liginin yapısı amorfudur ve türlere bağlıdır. Koniferil alkol (yumuşak ağaçta yaygın), siringil alkol (sert ağaçta yaygın) ve kumaril alkol (çimlerde ve ekinlerde yaygın) olmak üzere üç farklı fenil propan monomerinden oluşur.	Suda ve alkolde çözünür, kloroformda ve diğer organik çözücülerde az çözünür.
Tanin	Kökler, kabuklar, yapraklar, meyveler	Tanin molekülleri genellikle en az 12 hidroksil grubuna ve protein bağlayıcıları olarak işlev gören en az 5 fenil grubuna sahiptir.	Bol, düşük maliyetli, biyolojik olarak parçalanabilir.
Biyoatıklar	Gazete atıkları, bitkisel atıklar gibi	-	



Şekil 2. Biyoatıktan karbon aerjel sentez yöntemi (Synthesis method of carbon aerogel from biowaste)

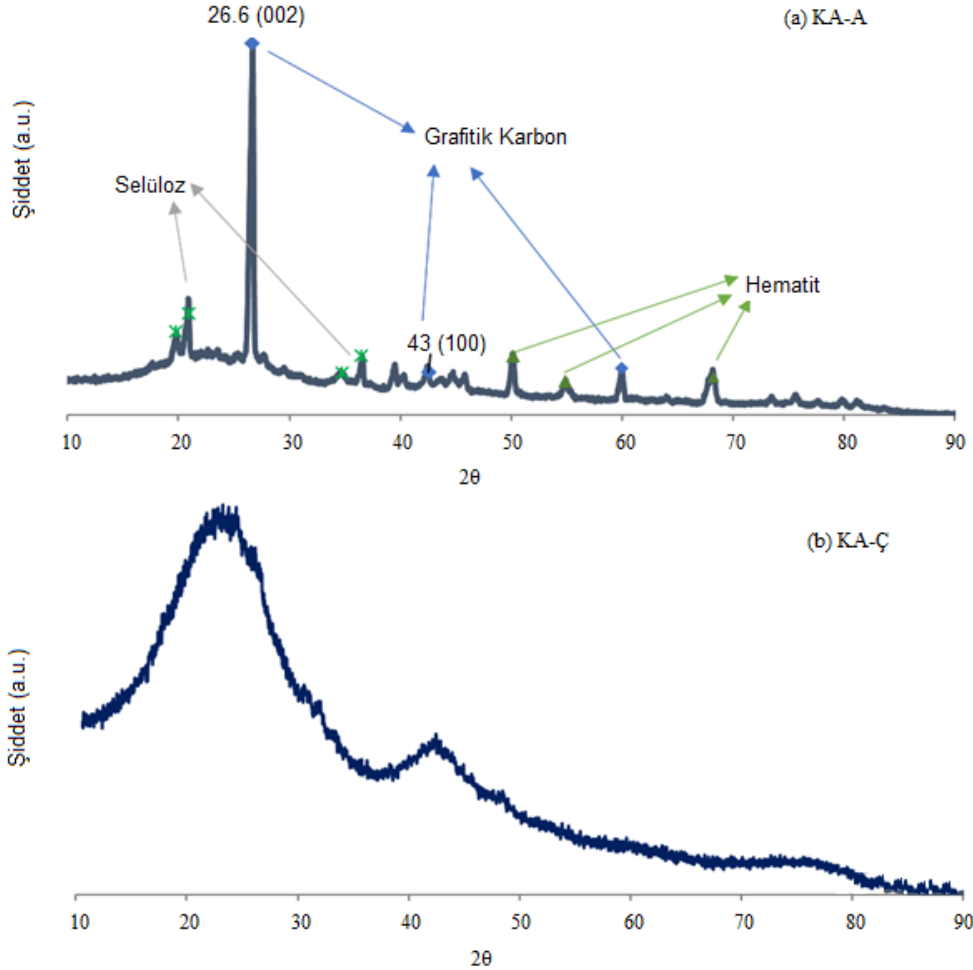
3. Sonuçlar ve Tartışmalar (Results and Discussions)

Biyokütle esaslı hazırlanan karbon aerojellerin yapısının tayininde öncelikle XRD analizleri değerlendirilmiştir. Şekil 3'de bu malzemelere ait XRD desenleri sunulmuştur. Ağaç kabuğundan sentezlenen karbon aerojele ait XRD desenleri incelendiğinde daha kristal yapıda olduğu görülmektedir (Şekil 3a). 2θ ; 26.5° 'de görülen güçlü keskin pik, grafitik karbon (002) yansımasına aittir [21]. Yanısıra 43° 'deki nispeten daha küçük pik, grafitik karbon (100) yansımasına karşılık gelmektedir [22]. 19.52 ve $34-36^\circ$ 'daki küçük pikler, tipik selüloz kristal yapısına aittir [10]. $50-55-68^\circ$ 'deki pikler, kayalarda ve topraklarda yaygın olarak bulunan hematit piklerine atanabilir [23, 24]. XRD'de görülen selüloz pikleri, karbon oluşumunun tam olarak tamamlanmadığını göstermektedir ancak karbon piklerine göre oldukça düşük olması karbon aerjel yapısını etkilemediğini düşündürmektedir. Çay atığından sentezlenen karbon aerojele ait XRD desenleri incelendiğinde amorf bir yapıya sahip olduğu görülmüştür (Şekil 3b). 2θ ; 23° deki ana pik ve 42° 'deki zayıf pik grafitik karbon pikine ait olup karbon aerjel yapının varlığını doğrulamaktadır [22]. Yapıda başka piklerin olmaması ve amorf bir yapı sergilemesi sentezin başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir.

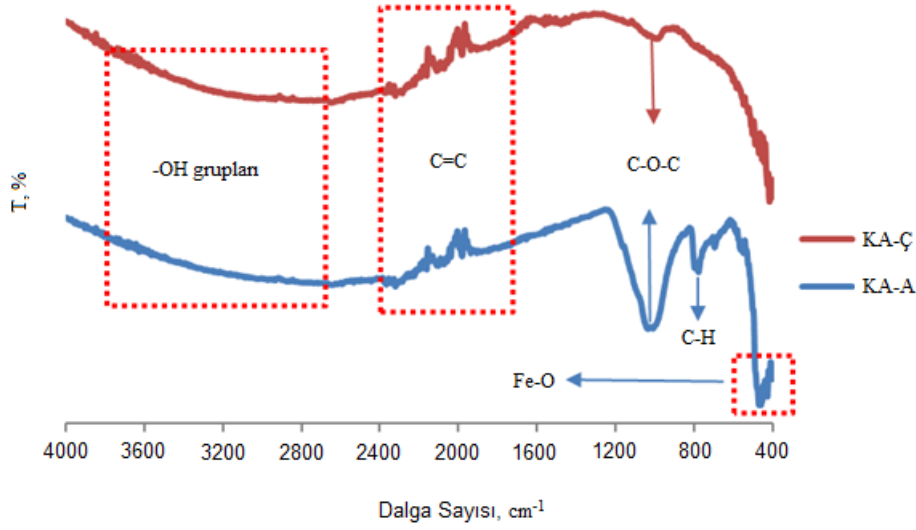
Sentezlenen karbon aerjellerin yapısındaki bağları ve fonksiyonel grupları belirlemek için FTIR analizi yapılmıştır (Şekil 4). İki farklı biyoatıktan sentezlenen karbon aerjellerin FTIR spektrumları

incelendiğinde; $3200-3650\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığı görülen geniş band OH bağlarını temsil etmektedir [25]. $2350-2500\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında gözlenen pikler konjüge C=C bağlarını temsil etmektedir [26]. Ağaç kabuğundan sentezlenen karbon aerjelde daha kesin görülen yaklaşık 1005 cm^{-1} 'de görülen pik C-O-C gerilmesine aittir. $650-910\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığı aromatik C-H bandını temsil etmektedir [27]. Sadece ağaç kabuğundan sentezlenen karbon aerjel malzemesinde aromatik C-H bandı gözlemlenmiştir. Yanısıra ağaç kabuğundan sentezlenen karbon aerjelde görülen 475 cm^{-1} 'deki titreşim bandları hematite gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır [24]. Benzer şekilde ağaç kabuğundan sentezlenen karbon aerojele ait XRD analizinde de hematite ait yansımalar görülmüştür.

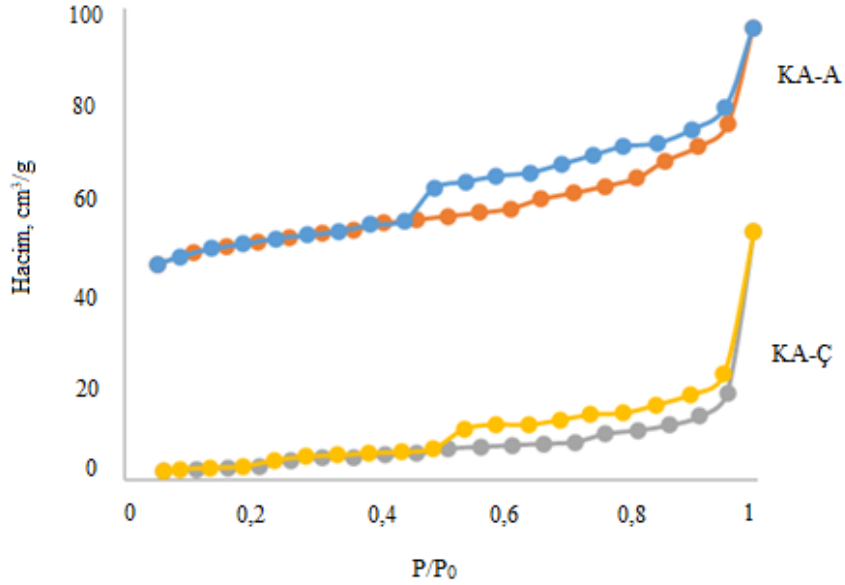
Sentezlenen karbon aerjellerin yüzey alanı, gözenek çap dağılımları gibi özelliklerinin tayininde azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri kullanılmıştır. Bu analizlere ait BET (Brunauer-Emmett-Teller) izotermi Şekil 5a'da verilmiştir. Analiz sonucuna göre çalışmamızda sentezlenen karbon aerjeller IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) sınıflandırmasına göre H3 tipi histerise sahip IV. tip izoterm davranışı göstermiştir. Bu tip izoterm davranışı malzemelerin mezogözenek yapısında olduğunu göstermektedir. Analiz sonucu çay atığından sentezlenen karbon aerjelin çok nokta yüzey alanı $101\text{ m}^2/\text{g}$, ağaç kabuğundan sentezlenen karbon aerjelin çok nokta yüzey alanı $171\text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlenmiştir. Daha kristal yapısına rağmen ağaç kabuğundan



Şekil 3. Sentezlenen karbon aerojellere ait XRD desenleri; (a) Ağaç kabuğundan sentezlenen karbon aerjel, (b) Çay atığından sentezlenen karbon aerjel (XRD patterns of carbon aerogels that synthesized from (a) tree barks, (b) waste tea)



Şekil 4. Sentezlenen karbon aerojellere ait FTIR spektrumları (FTIR spectra of synthesized carbon aerogels)

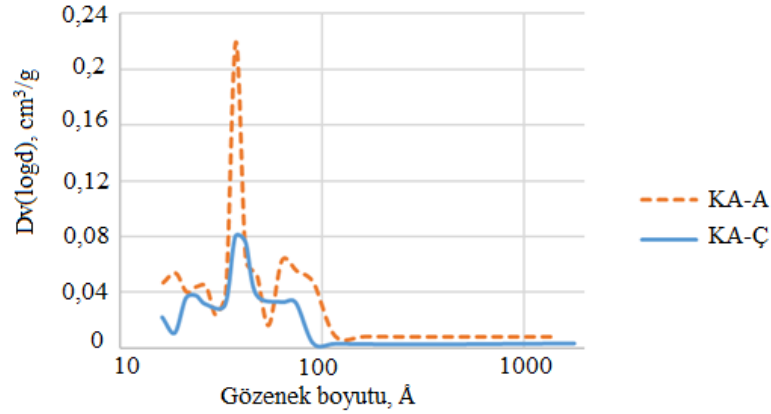


Şekil 5. Sentezlenen karbon aerojellerin BET izotermi (BET isotherms of synthesized carbon aerogels)

sentezlenen karbon aerjel daha yüksek yüzey alanına sahiptir. İçeriğindeki selülozik liflerin buna katkısı olduğu düşünülmektedir.

Biyotaktan sentezlediğimiz karbon aerojellerin gözenek boyut dağılımları Şekil 6'da verilmiştir. Her iki karbon aerjel de mezogözenek bölgesinde homojen dağılım sergilemişlerdir. Azot adsorpsiyon desorpsiyon analizi sonucu elde edilen veriler Tablo 2'de özetlenmiş ve literatürde yapılan çalışmalarda sentezlenen karbon aerojellerin özellikleriyle karşılaştırılmıştır. Sentezinde dondurarak kurutma işlemi kullanılan karbon aerojellerin yüzey alanları nispeten daha düşüktür. Kendi çalışmamızda ve selülozdan yapılan bir diğer çalışmada süperkritik karbondioksit kullanılarak mezogözenekli yüksek yüzey alanlı karbon aerojeller sentezlenmiştir [7]. Biyokütle haricinde resorsinol-formaldehitlen karbon aerjel sentezi üzerine yapılan bir çalışmada süperkritik karbondioksit kullanılarak oldukça yüksek (1112 m²/g) yüzey alanına ulaşılmıştır. Kullanılan kurutma yöntemi doğrudan malzemenin fiziksel özelliklerini etkilediği görülmüştür. Yanısıra biyokütleden sentezlenen karbon aerojellerde gözenekliliğe biyokütle türünün etkisi olduğu görülmüştür [17, 18,

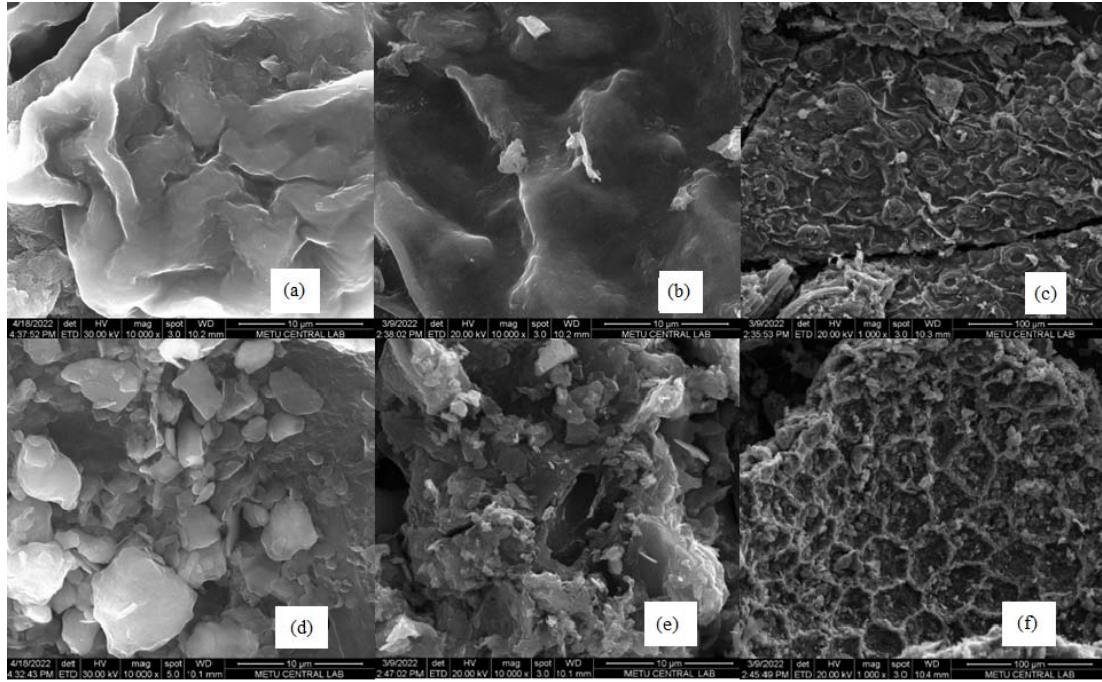
22]. Sentezlenen karbon aerojellerin yüzey morfolojisinin tayininde SEM kullanılmıştır. Sentez öncesi biyokütlelerin ve sentez sonrası karbon aerojellerin görüntüleri alınarak morfolojik değişimi gözlenmiştir. Şekil 7a'da görülen atık çayın sentez öncesi görüntüsü ile Şekil 7b'deki sentez sonrası oluşan karbon aerojelin görüntüsü karşılaştırıldığında gözeneklerindeki açılma fark edilmektedir. Sentez sonrası gözenekli yapı oluşmuş ve homojen kanallardan oluşan bir morfoloji gözlemlenmiştir. Ayrıca malzemenin katmanlı yapısı da biyokütleden sentezlenen karbon aerojellerle uyumludur. Şekil 7c'de sentez sonrası aerojelin yüzeyinden genel bir görüntü verilmiştir (X1000 büyütme). Yüzeyde homojen bir görüntü dikkat çekmektedir. Şekil 7d'de görülen ağaç kabuğunun sentez öncesi görüntüsü ile Şekil 7e'deki sentez sonrası karbon aerojelin görüntüsü karşılaştırıldığında gözenekli bir yapı oluşturduğu görülmüştür. Ayrıca Şekil 7f'deki yüzey fotoğrafı incelendiğinde bu gözeneklerin yüzeyde ağ örüntüsü şeklinde dağıldığı görülmektedir. Bu homojen yüzey dağılımında süperkritik karbondioksit ile kurutma işleminin etkisi vardır. Süperkritik akışkanın kurutulacak malzeme içine homojen bir şekilde difüzyonu sayesinde düzenli gözenek yapısı elde edilmiştir.



Şekil 6. Sentezlenen karbon aerojellerin gözenek boyut dağılımları (Pore size distributions of synthesized carbon aerogels)

Tablo 2. Sentezlenen karbon aerojellerin fiziksel özellikleri (Physical properties of synthesized carbon aerogels)

Karbon aerjel	Başlangıç malzemesi	Kurutma yöntemi	Yüzey Alanı (m ² /g)	Ortalama Gözenek Çapı (nm)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)
KA-Ç	Atık Çay	Süperkritik CO ₂	101	3,5	0,086
KA-A	Ağaç kabuğu	Süperkritik CO ₂	171	4	0,13
KA [17]	Sodyum karboksimetil selüloz	Dondurarak kurutma	108	5,7	0,15
KA [27]	Taze patlıcan	Dondurarak kurutma	43	6,7	0,07
KA [22]	Taze greyfurt	Dondurarak kurutma	36,4	4	0,04
KA [28]	Mikrofiber selüloz	Dondurarak kurutma	145	< 2nm	0,28
KA [7]	Mikrofiber selüloz	Süperkritik CO ₂	892	9	1,8
KA [29]	Resorsinol-Formaldehit	Süperkritik CO ₂	1112	1,1	-



Şekil 7. (a) Atık çayın sentez öncesi 10000 büyütmede SEM görüntüsü. (b) Atık çaydan sentezlenen karbon aerojelin 10000 büyütmede SEM görüntüsü (c) Atık çaydan sentezlenen karbon aerojelin 1000 büyütmede SEM görüntüsü (d) Ağaç kabuğunun sentez öncesi 10000 büyütmede SEM görüntüsü. (e) Ağaç kabuğundan sentezlenen karbon aerojelin 10000 büyütmede SEM görüntüsü (f) Ağaç kabuğundan sentezlenen karbon aerojelin 1000 büyütmede SEM görüntüsü

((a) SEM image of waste tea at 10000 magnification before synthesis. (b) SEM image of carbon aerogel synthesized from waste tea at 10000 magnification (c) SEM image of carbon aerogel synthesized from waste tea at 1000 magnification (d) SEM image of tree barks at 10000 magnification before synthesis. (e) SEM image of carbon aerogel synthesized from tree barks at 10000 magnification (f) SEM image of carbon aerogel synthesized from tree bark at 1000 magnification).

4. Sonuçlar (Conclusions)

Yapılan bu çalışma ile çay atığı ve ağaç kabukları değerlendirilerek yüksek yüzey alanlı mezogözenekli karbon aerogeller sentezlenmiştir. Sentezde süperkritik karbondioksit kurutma işleminin kullanılması ile atık biyokütleler herhangi bir kimyasal ön işlem kullanılmasına gerek kalmadan aerolele dönüştürülmüştür. Kurutma işleminde süperkritik karbondioksit kullanılması sentezlenen karbon aerogellerin homojen gözenek dağılımına ve homojen bir morfolojiye sahip olmasında etkili olduğu düşünülmektedir. Literatürde sentezlenen karbon aerogellere kıyasla daha homojen gözenek dağılımları elde edilmiş ve ayrıca sentez sonrası SEM görüntülerinde de gözeneklerin homojen dağılımı dikkat çekmektedir. Oldukça çevreci ve düşük maliyetli olarak sentezlenen biyokütle esaslı karbon aerogeller bahsedilen üstün fiziksel özelliklerinden dolayı enerji depolamada, katalizör uygulamalarında, su ve hava temizliğinde adsorbent olarak oldukça umut verici malzemelerdir.

Kaynaklar (References)

- Zhang, F., Liu, T. Y., Zhang, J., Cui, H. E., Yue, L., Jiang, R.Y., Hou, G. H., The potassium hydroxide-urea synergy in improving the capacitive energy-storage performance of agar-derived carbon aerogels *Carbon*, 147, 451–459, 2019.
- Sun, S., Yan, Q., Wu, M., Zhao, X., Carbon aerogel based materials for secondary batteries, *Sustainable Materials and Technologies* 30, 342, 2021.
- Gan, G. Li, X. Fan, S. Wang, L. Oin, M. Yin, Z. Chen, G., Carbon Aerogels for Environmental Clean-Up. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 27, 3126-3141, 2019.
- Ekinci, M.S., Gürü, M. "Extraction of phytosterols from melon (*Cucumis melo*) seeds by supercritical CO₂ as a clean technology," *Green Processing And Synthesis*, 8, 677-682, 2019.
- Ekinci, M.S., Supercritical fluid extraction of quercetin from sumac (*Rhus coriaria* L.): effects of supercritical extraction parameters, *Separation Science and Technology*, 57 (2), 256-262, 2022.
- Wang X., Zhang Y., Jiang H., Song Y., Zhou Z., Zhao H., Fabrication and characterization of nanocellulose aerogels via supercritical CO₂ drying technology. *Materials Letters*, 183, 179-182, 2016.
- Zu, G., Shen, J., Zou, L., Wang, F., Wang, X., Zhang, Y., Yao, X., Nanocellulose-derived highly porous carbon aerogels for supercapacitors, *Carbon*, 99, 203–211, 2016.
- IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, World Health Organization International Agency for research on Cancer, Web erişim: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol62/>, 62, 2006.
- Sam, D. K., Sam, E. K., Durairaj, A., Zhou, Z., Liu, J., Synthesis of biomass-based carbon aerogels in energy and sustainability, *Carbohydrate Research*, 491, 107986, 2020.
- Wang, L., Liang, W., Liu, Y., Wang, Y., Mu, W., Wang, C., Sun, H., Zhu, Z., Li, A., Carbonized clay pectin-based aerogel for light-to-heat conversion and energy storage, *Applied Clay Sci.* 224, 106524, 2022.
- Wu, C-W., Li, P-H., Wei, Y-M., Yang, C., Wu, W-J., Review on the preparation and application of lignin-based carbon aerogels, *RSC Advances* 12, 10755-10765, 2022.
- Yue, X., Zhang, T., Yang, D., Qiu, F., Li, Z., Hybrid aerogels derived from banana peel and waste paper for efficient oil absorption and emulsion separation, *J. Clean. Prod.* 199, 411–419, 2018.
- Zhu, L., Jiang, H., Ran, W., You, L., Yao, S., Shen, X., Tu, F., Turning biomass waste to a valuable nitrogen and boron dual-doped carbon aerogel for high performance lithium-sulfur batteries, *Appl. Surf. Sci.* 489, 154–164, 2019.
- Chen, H., Wang, X., Li, J., Wang, X., Cotton derived carbonaceous aerogels for the efficient removal of organic pollutants and heavy metal ions, *J. Mater. Chem. A.*, 3, 6073–6081, 2015.
- Cui, C., Yang, M., Zhai, J., Bai, W., Dai, L., Liu, L., Jiang, S., Wang, W., Ren, E., Cheng, C., Guo, R., Bamboo cellulose-derived activated carbon aerogel with controllable mesoporous structure as an effective adsorbent for tetracycline hydrochloride. *Environ Sci Pollut Res*, 2022.
- Gürten Inal I.I., Gökçe Y., Aktaş Z., Yağmur E., Investigation of supercapacitor performance of the biomass based activated carbon modified with nitric acid, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 35 (3), 1243–1256, 2020.
- Bağ Ö, Tekin K., Production and characterization of hydrothermal carbon from waste lignocellulosic biomass, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 35 (2), 1063-1076, 2020.
- Çetin M.Ş., Demirel A.S., Toprakçı O., Karahan Toprakci H.A, Fabrication and characterization of conductive, flexible polymer composites from carbonized pistachio shell wastes, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 37 (2), 711-722, 2022.
- Gurten Inal, I.I., Holmes, S.M., Banford, A., Aktaş, Z., The performance of supercapacitor electrodes developed from chemically activated carbon produced from waste tea, *Applied Surface Science*, 357, 696–703, 2015.
- Heath, L., Thielemans, W., Cellulose nanowhisker aerogels, *Green Chem.*, 12, 1448-1453, 2010.
- Yu, M., Li, J., Wang, L., KOH-activated carbon aerogels derived from sodium carboxymethyl cellulose for high-performance supercapacitors and dye adsorption, *Chemical Engineering Journal*, 310, 300–306, 2017.
- Imran, M., Islam, A., Farooq, M.U., Ye, J., Zhang, P., Characterization and adsorption capacity of modified 3D porous aerogel from grapefruit peels for removal of oils and organic solvents, *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 43493–43504, 2010.
- Jintana, K., Somyote, K., Utilization of Rubber Tree Bark for Reduction of Mill Scale at 1550 °C: Implication for Sustainable Wastes Recycling in Steelmaking Process, *Metals.*, 11, 1738, 2021.
- Anoop, S., Neena, P., Devendiran, S., Sastikumar, D., Karthikeyan, B., Optical, Vibrational And Fiber Optic Gas-Sensing Properties Of Hematite Microparticle, *Applied Physics A*, 124, 677, 2018.
- Cui, Y. Chang, J. Wang, W., Fabrication of Glass Fiber Reinforced Composites Based on Bio-Oil Phenol Formaldehyde Resin Materials, 9 (11), 886, 2016.
- Mecozzi, M. Pietroletti, M. Michele S., Monitoring of marine mucilage formation in Italian seas investigated by infrared spectroscopy and independent component analysis, *Environmental Monitoring and Assessment*, 184 (10), 6025-6036, 2011.
- Yin, A., Xu, F., Zhang, X., Fabrication of Biomass-Derived Carbon Aerogels with High Adsorption of Oils and Organic Solvents: Effect of Hydrothermal and Post-Pyrolysis Processes, *Materials*, 6 (9), 758, 2016.
- Meng, Y., Wang, X., Wu, Z., Wang, S., Young, T.M., Optimization of cellulose nanofibrils carbon aerogel fabrication using response surface methodology, *Eur. Polym. J.*, 73, 137–148, 2015.
- Balkabak D., Öztürk B., Cabbar H.C., Preparation and characterization of carbon aerogels, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 28 (3), 627-633, 2013.