

**T.C.**  
**BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**  
**BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJESİ SONUÇ RAPORU**

**BİYOKÜTLE PİROLİZİ İÇİN ALUMİNYUM VE DEMİR**  
**ESASLI KATALİZÖRLERİN SENTEZİ VE**  
**KARAKTERİZASYONU**

**PROJE YÜRÜTÜCÜSÜ: Dr. Öğretim Üyesi Rahmiye Zerrin YARBAY ŞAHİN**  
**PROJE NO'SU: 2018-01.BŞEÜ.03-08**

**ARAŞTIRMACI:**  
**Dr. Öğretim Üyesi Adife Şeyda YARGIÇ**

**DANIŞMAN:**  
**Prof. Dr. Nurgül ÖZBAY**

**BAŞLAMA TARİHİ: 02.07.2018**

**BİTİŞ TARİHİ: 02.01.2021**

**BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**  
**BİLECİK, 2020**

# BIYOKÜTLE PİROLİZİ İÇİN ALUMİNYUM VE DEMİR ESASLI KATALİZÖRLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

## ÖZET

Projede Al ve Fe içerikli perovskit tipi katalizörler hazırlanmış ve avokado çekirdeğinin katalitik pirolizinde kullanılmıştır. Çalışmada belirlenen kompozisyonlardaki perovskit tipi katalizörlerin sentezi sol-jel ve birlikte çöktürme yöntemleriyle 700 ve 900°C olmak üzere iki farklı kalsinasyon sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin karakterizasyonunda ise X-Işını kırınımı (XRD), Taramalı elektron mikroskobu (SEM), N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon, amonyak ile sıcaklık programlı desorpsiyon (NH<sub>3</sub>-TPD) ve H<sub>2</sub> sıcaklık programlı indirgeme (H<sub>2</sub>-TPR) analizleri uygulanmıştır. Biyokütlenin karakterizasyonu için elementel analiz, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometre (FT-IR), ve SEM analizi gibi yöntemler kullanılmıştır. Katalizörlerin karakterizasyon sonuçlarına Al içeren ve Fe içeren katalizörler içinde optimum katalizörler sol-jel yöntemiyle hazırlanmış ve 900°C'de kalsine edilmiş katalizörler olarak elde edilmiştir. Optimum katalizörlerin avokado pirolizinde kullanılması sonucu elde edilen sonuçlara göre, biyokütleden elde edilen sıvı ürün katalitik olmayan pirolizde %32,86 gerçekleşirken, optimum LaAlO<sub>3</sub> kullanımı ile %38,64 ve LaFeO<sub>3</sub> kullanımı ile %35,82 olarak gerçekleşmiştir. Bu sonuçlara göre, ticari katalizörlere göre ekonomik üstünlüğe sahip perovskit tipi katalizörlerin sentezlenmesi ve biyokütlenin sıvı ürünlere dönüşümünde kullanılması önerilmektedir.

**Anahtar kelimeler:** LaAlO<sub>3</sub>, LaFeO<sub>3</sub>, avokado çekirdeği, piroliz, biyokütle.

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ALUMINUM AND IRON BASED CATALYSTS FOR BIOMASS PYROLYSIS

### ABSTRACT

In the project, perovskite type catalysts containing Al and Fe were prepared and used in the catalytic pyrolysis of avocado seeds. The synthesis of perovskite type catalysts in the compositions determined in the study was carried out by sol-gel and co-precipitation methods at two different calcination temperatures, 700 and 900°C. In the characterization of catalysts, X-Ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM), N<sub>2</sub> adsorption-desorption, temperature programmed desorption with ammonia (NH<sub>3</sub>-TPD) and H<sub>2</sub> temperature programmed reduction (H<sub>2</sub>-TPR) analyzes were applied. Methods such as elemental analysis, Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), and SEM analysis were used for characterization of biomass. According to the characterization results of the catalysts, optimum catalysts for Al and Fe containing catalysts were prepared by sol-gel method and calcined catalysts at 900 °C were obtained. According to the results obtained by the use of optimum catalysts in avocado pyrolysis, the liquid product obtained from biomass was 32,86% in non-catalytic pyrolysis, while the optimum was 38,64% with LaAlO<sub>3</sub> and 35,82% with LaFeO<sub>3</sub>. According to these results, it is suggested to synthesize perovskite type catalysts which have economical advantage compared to commercial catalysts and to use them in the conversion of biomass to liquid products.

**Keywords:** LaAlO<sub>3</sub>, LaFeO<sub>3</sub>, avocado seed, pyrolysis, biomass.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	ii
ABSTRACT .....	iii
Şekiller Dizini.....	v
Çizelgeler Dizini.....	vi
Kısaltmalar ve Gösterimler .....	vii
1. Giriş .....	1
2. Amaç ve Kapsam.....	6
3. Materyal ve Yöntem .....	7
3.1. Hammaddenin Temini ve Öğütülmesi.....	7
3.2. Katalizör Sentezi ve Karakterizasyonu .....	7
3.3. Biyokütle Pirolizi.....	9
4. Analiz ve Bulgular .....	10
4.1. Hammadde Analiz Sonuçları.....	10
4.2. Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları .....	11
4.3. Piroliz Sonuçları .....	18
5. Sonuçlar ve Öneriler .....	22
KAYNAKLAR.....	24
EKLER.....	27

## Şekiller Dizini

Şekil 4-1 Avokado çekirdeğinin FT-IR spektrumu. ....	11
Şekil 4-2 Avokado çekirdeğinin SEM görüntüsü a) 500x, b) 1000x, c)2000x. ....	12
Şekil 4-3 Sol-jel yöntemiyle hazırlanmış a) 700'de b) 900'de kalsine olmuş ve birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmış a) 700'de b) 900'de kalsine olmuş $\text{LaAlO}_3$ katalizörleri. ....	14
Şekil 4-4 Sol-jel yöntemiyle hazırlanmış a) 700°C'de b) 900°C'de kalsine olmuş ve birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmış a) 700°C'de b) 900°C'de kalsine olmuş $\text{LaFeO}_3$ katalizörleri. ....	15
Şekil 4-5 $\text{LaAlO}_3$ katalizörlerine ait XRD deseni. ....	16
Şekil 4-6 $\text{LaFeO}_3$ katalizörlerine ait XRD deseni. ....	16
Şekil 4-7 Sol-jel yöntemiyle sentezlenmiş ve 900°C'de kalsine edilmiş $\text{LaAlO}_3$ katalizörünün $\text{NH}_3$ -TPD profili. ....	17
Şekil 4-8 Sol-jel yöntemiyle sentezlenmiş ve 900°C'de kalsine edilmiş $\text{LaAlO}_3$ katalizörünün $\text{H}_2$ -TPR profili. ....	18
Şekil 4-9 a)Katalizör kullanılmadan yapılan piroliz sıvı ürününün, b) $\text{LaAlO}_3$ : Sol-jel, 900°C katalizörü kullanılarak yapılan piroliz sıvı ürününün, c) $\text{LaFeO}_3$ : Sol-jel, 900°C katalizörü kullanılarak yapılan piroliz sıvı ürününün FT-IR spektrumları. ....	21

**Çizelgeler Dizini**

Çizelge 4-1 Avokado çekirdeğinin elementel analiz sonuçları. ....	10
Çizelge 4-2 Katalizörlerin yüzey alanları, gözenek çapları ve toplam gözenek hacimleri. .....	13
Çizelge 4-3 Avokado çekirdeklerinin termal ve katalitik piroliz ürün verimleri. ....	19

**Kısaltmalar ve Gösterimler**

FT-IR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometre
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
BET	Brunauer – Emmett – Teller teorisi
TPR	Sıcaklık programlı indirgeme
TPD	Sıcaklık programlı desorpsiyon
XRD	X-Işını kırınımı

## 1. Giriş

Katalizör tasarımı, kimyasal proses verimliliğinin iyileştirilmesinin anahtarıdır [1]. Katalizör seçimi ele alınan prosesler için reaktör seçimi kadar önemlidir [2].

Biyokütle, biyoenerji ve biyomalzemelerin üretimi için oldukça ümit verici bir yenilenebilir kaynağı temsil etmektedir. Ormanlardan ve tarımsal atıklardan elde edilen biyokütle de dahil olmak üzere yeşil enerji kaynaklarının kullanımı, geleneksel elektriğin çevresel etkilerini ve fosil yakıtlardan ısı oluşumunu azaltmaktadır. Gelişmiş ülkelerde biyokütlenin toplam enerji arzının % 9-14'ünü sağladığı tahmin edilmektedir. Gelişmekte olan ülkelerde bu katkı beşte biri ile üçte biri arasında olacak şekilde daha da yüksektir. Bu nedenle, biyokütle bu gelişmekte olan ülkelerin birçoğu için önemli bir enerji kaynağıdır ve bu kaynaktan enerji eldesi henüz ticarileşmemiştir [3].

Biyokütlenin birincil avantajlarından biri, herhangi bir kimyasal işlem yapmadan elektrik üretmek için doğrudan atık dönüştürme tesislerinde yanabilmesidir [4]. Biyokütle, kazanlarda endüstriyel tesislerde ve evlerde ısı üretmek için de yakılabilir [5]. Bir kazandan kaynaklanan ana sera gazı emisyonları kaynağı, yanmadan kaynaklanan karbondioksit (CO<sub>2</sub>)'dir. Bununla birlikte, biyoyakıt için bitki kullanımı sabit CO<sub>2</sub> seviyesini korumaya yardımcı olur. Böylelikle, biyokütlenin termal kullanımı, sera gazı etkisini sınırlandırmak için bir çözüm olarak kabul edilebilir [6].

Biyokütle için bir pazarın geliştirilmesi, binalarda ve sanayilerde ısıtma sistemlerinde kullanılacak çok çeşitli katı biyoyakıtları ön plana çıkarmıştır. Bunlar arasında, odun yongaları birinci ve ikinci odun dönüşümü ve orman işleme endüstrilerinde üretilir. Odunun artan maliyetiyle, küçük kazanlarda yanma için potansiyel olarak kurutulmuş meyvelerden kabukları, mısır kabukları veya zeytin çukurları gibi daha az pahalı olan biyokütle kaynakları düşünülmektedir.

Günümüzde, küçük ölçekli sistemlerde kullanılan birincil biyoyakıtlar odundan elde edilmektedir. Küçük ölçekli yanma sistemleri için biyokütlenin kullanılabilirliğini eşzamanlı olarak artırır ve CO<sub>2</sub> emisyonlarını azaltırken, sadece odundan elde edilen kaynaklara .ağlı kalmama adına EN 14961-1 Avrupa standardı tarafından ilan edilen biyokütle sınıflandırmalarında belirtildiği gibi alternatif biyoyakıtların kullanımını artırmak gerekir.

Avokado, dünyanın en çok satılan dördüncü tropikal meyvesidir. 2014 yılında gerçekleştirilen 4.717.102 tonluk üretimin, son 20 yılda %139 arttığı tahmin edilmektedir. Avokado, özellikle Kuzey ve Orta Amerika'da %70,3'lük üretim yüzdesine sahipken, %15,2 ile Afrika ve %10,9 Asya gelmektedir. Dünyada avokado üreten ilk beş ülke, 1,467,787 ton ile Meksika, 387,546 ton ile Dominik Cumhuriyeti, 303,340 ton ile Kolombiya, 288,387 ton ile Peru ve 276,311 ton ile Endonezya şeklindedir [7-9]. Avrupa Birliği ülkeleri ve Kuzey Amerika ise dünyanın en büyük ithalatçılarıdır.

Avokado meyvesi (*Persea americana* Mill.), E vitamini, askorbik asit, karotenoidler ve çözünür fenolikler dahil olmak üzere yüksek düzeyde biyoaktif bileşikler içermektedir [10]. Doymamış yağ asitleri, diyet lifi, vitaminler, karotenoidler ve fenoller gibi bol miktarda biyoaktif fitokimyasallarından dolayı besin açısından en zengin meyvelerden biri olarak bilinir.

Avokadolar sıklıkla taze olarak tüketilir ancak bu ürünün üretim ve işleme endüstrisi gün geçtikçe artmaktadır. Avokadoların elde edilen ürünler, en çok pazarlanan ürünler guacamole denen avokado ile yapılan bir Orta Amerika mezesi ile içecekler ve dondurmalarıdır. Zeytinyağına benzer kalitede olan avokado yağı üretimine de önem verilmektedir. Avokado işlenirken, özellikle derisi ve çekirdek olmak üzere büyük miktarda atık üretilir. Çekirdek, meyve ağırlığının %15,0-16,0'sını temsil eder [11, 12]. Önde gelen üretici ülke Meksika'da, 2008'de üretilen meyvelerin %5'i, çoğunlukla guacamol için 20000 ton atık üretecek şekilde işlenmiştir [13]. Bazı farmakolojik özellikler, yağ asitlerinin, polifenollerin ve steroidlerin varlığı nedeniyle avokado çekirdeğinde zengindir. Çekirdek, Columbus öncesi zamanlardan beri kas ağrısı, parazitler ve mikoz gibi hastalıklara karşı kullanılmıştır [14]. Bu alt ürünler bugüne kadar sadece kompost olarak kullanılmak üzere değerlendirilmişlerdir [15]. Günümüzde ise, avokado çekirdeği gıda endüstrisinde, kozmetik veya ilaç sektöründe ucuz bir fenolik bileşik kaynağı potansiyeli teşkil etmektedir [12].

Literatürde katalizör sentezi ile ilgili yer alan çalışmalar aşağıda ayrıntılı olarak verilmiştir.

Yapılan bir çalışmada  $\text{BiFeO}_3$  Perovskit ve  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 'ün değişik kompozisyonlu spinel ferritleri sol-gel yöntemiyle hazırlanmış olup yapısal, manyetik ve ferroelektrik özellikleri hakkında detaylı araştırmalar yapılmıştır. X-Işını Kırınımı ile,  $\text{BiFeO}_3$ 'ün perovskite ve  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 'ün ise spinel fazlarının varlığı

doğrulanmıştır. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) görüntüleri partikül büyüklüğünü ve temel faz oluşumu fikrini ortaya koymuştur. TEM kullanılarak hesaplanan parçacık boyutları  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  için sırasıyla 10–20 nm, 20-30 nm, 15-25 nm'dir ve XRD sonuçları ile uyumludur. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri, tüm numunelerin kompozitlerde çok düzgün bir perovskite ve spinel faz dağılımı gösterdiğini ortaya koymuştur [16].

Perovskit tipi kompozit oksit, yüksek enerji yoğunluklu Ni-MH piller için yaygın kullanılan bir malzemedir. Perovskit tipi oksidin özel bir kristal yapıya sahip olması ve çok çeşitli fizikokimyasal özellikleri sergilemesi nedeniyle,  $\text{Mg}^{2+}$  ekleme miktarı, kalsinasyon sıcaklığı ve kalsinasyon süresinin  $\text{LaFeO}_3$ 'ün mikroyapısı, numune bileşimi ve manyetik özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. XRD analizi ile tüm örneklerin ortogonal perovskit yapısında olduğu görülmüştür. Kalsinasyon sıcaklığı  $400^\circ\text{C}$  ile  $600^\circ\text{C}$  arasında değiştiğinde, numuneler tek fazlı olup, başka hiçbir safsızlık oluşmamıştır.  $800^\circ\text{C}$  ile  $1000^\circ\text{C}$  arasında iken,  $30^\circ$  ile  $40^\circ$  arasında ikinci faz olarak  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  tespit edilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı yükseldiğinde, tane şekli daha belirgin olup tane boyutu daha büyüktür. Manyetik çalışmalar, kalsinasyon sıcaklığı  $600^\circ\text{C}$  olduğunda, numunenin manyetik parametrelerinin en iyisi olduğunu göstermiştir [17].

Nanokristalin  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$  perovskit hazırlanması için Pechini sol-gel yöntemi seçilmiştir. Sentez çalışmaları kalsinasyon sıcaklığı etkisi üzerinde yapılmıştır. Elde edilen analiz sonuçlarına göre,  $600^\circ\text{C}$ 'de başlayan perovskite fazının oluşumunu doğrulanmış olup yüksek sıcaklıklarda aglomeratlardan oluşan bir yapıya sahip olan kristal boyutunda artış gösterdiği tespit edilmiştir. Öncü maddelerin yanması ile oluşan gözeneklerin varlığı,  $600$  ve  $850^\circ\text{C}$ 'de elde edilen perovskitlerde kayda değer olup sinterleme  $1000^\circ\text{C}$ 'de gözlenmiştir [18].

Metanın oksidatif eşleşmesi (OCM), birlikte çökeltme yöntemiyle hazırlanan  $\text{LaAlO}_3$  katalizörleri üzerinde farklı birlikte çökeltme pH değerleri ( $X=6-10$ ) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Amaç, bu reaksiyonda pH değerlerinin  $\text{LaAlO}_3$  katalizörlerinin katalitik aktivitesi üzerindeki etkisini araştırmaktır. Sonuçlar, birlikte çökeltme pH değerinin, birlikte çökeltme aşamasında kimyasal çöktürme öncüleri türlerinin oluşumundan büyük ölçüde etkilenerek elde edilen  $\text{LaAlO}_3$  katalizörlerinde farklı fazlara yol açtığını göstermiştir. çökeltme pH değeri 8'de gerçekleştiğinde,  $\text{La}_2\text{O}_3$  ve  $\text{La}(\text{OH})_3$  gibi lantanla ilgili fazlar yan ürünler olarak oluşmuştur. Bununla birlikte, 9 veya daha

yüksek bir pH değerlerinde, çökelti öncülerindeki lantan içeriği büyük ölçüde arttırılmıştır.  $\text{LaAlO}_3$  perovskit olarak değil, lanthan ile ilişkili fazlar, ana faz olarak geliştirilmiştir ve bu reaksiyonda katalitik aktiviteyi azaltmıştır.  $\text{pH} = 8$ 'de hazırlanan katalizör,  $\text{LaAlO}_3$  katalizörleri arasında, iyi gelişmiş oksijen boşlukları ve elektrofilik kafes oksijeni nedeniyle en yüksek  $\text{C}_2$  verimini göstermiştir. Buna göre metanın oksidatif eşleşmesi için çeşitli perovskite katalizörleri hazırlamak için pH kontrolü oldukça önemlidir [19].

Nanoyapılı La-bazlı perovskit oksitler -  $\text{LaMO}_3$  ( $\text{M} = \text{Al, Co, Fe}$ ), başlangıç malzemeleri olarak metal nitrat ve karbonat tuzları kullanılarak yeni bir birlikte çökeltme prosedürü ile sentezlenmiştir. X ışını kırınımı ve enerji dağıtıcı X ışını spektroskopik sonuçları, yüksek saflıkta tek fazlı nanokristalli perovskit oksitlerin oluşumunu doğrulamıştır. Taramalı elektron mikroskopisi ve azot adsorpsiyonu ile yapılan karakterizasyonlar,  $\text{LaAlO}_3$ 'ün, yoğun şekilde toplanmış  $\text{LaCoO}_3$  partikülleri ve daha geniş bir yüzey alanı ve gözeneklilik sergileyen ve gözenekli olarak kümelenmiş  $\text{LaFeO}_3$  nanoparçacıkları ile karşılaştırıldığında gözenekli nanorodlar şeklinde üretildiğini ortaya koymuştur. Katalizörler,  $200\text{-}350^\circ\text{C}$ 'de etanole karşı gaz algılama amacıyla kullanılmıştır. Gaz algılama sonuçlarından,  $\text{LaAlO}_3$  sensörü, sırasıyla p tipi  $\text{LaFeO}_3$  ve  $\text{LaCoO}_3$  sensörlerinden oldukça yüksek etanol tepkisi olan n tipi gaz algılama davranışları sergilemiştir. Özellikle,  $\text{LaAlO}_3$  sensörü,  $16.45\text{-}1000$  ppm etanol ve  $350^\circ\text{C}$ 'de  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}$  ve  $\text{H}_2$ 'ye karşı mükemmel etanol seçiciliği ile yüksek bir tepki göstermiştir. Üstün gaz algılama performansları, birlikte çökeltme metodu ile hazırlanan  $\text{LaAlO}_3$  nanorod yapılarının etkin reseptör fonksiyonu, dönüştürücü fonksiyonu ve kullanım faktörü ile ilişkilendirilebilir [20].

Yapılan bir çalışmada, saf faz bizmut ferrit ( $\text{BiFeO}_3$ ) parçacıkları kompozit çökticilerle birlikte kimyasal birlikte çökeltme yolu ile sentezlenmiştir. TG-DSC analizi ile kalsinasyon sıcaklığı olarak  $600^\circ\text{C}$  seçilmesini uygun görülmüştür. X ışını kırınım analizi, BFO'nun perovskit yapısını doğrulamış olup taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü, BFO partikül boyutunun  $100$  ila  $150$  nm arasında olduğunu göstermiştir. UV-Vis spektrumları, BFO örneklerinin bant aralığı enerjisinin  $2.2$  eV'den düşük olduğunu gösterir. Ayrıca, sentezlenmiş BFO parçacıkları ile metil turuncunun görünür ışık ışıması altında bozunmasını değerlendirmek için yapay bir suyu kirliliği meydana getirildi. Fotokataliz sonuçları, görünür ışık ışıması altında  $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{HCO}_3$

ile hazırlanan BFO parçacıkları ile % 97.06 metil turuncu bozunum verimliliğinin elde edilebileceğini ortaya koymaktadır [21].

Homojen küresel mikro-yapıya sahip baryum kalsiyum zirkonyum titanat  $[(Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O_3]$  tozları birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenmiştir.  $(Ba + Ca)/(Zr + Ti)$  mol oranı ve sentez işleminde kullanılan tepkenlerin ve NaOH konsantrasyonları, saf baryum kalsiyum zirkonyum titanat fazı elde etmek üzere çalışılmıştır. Termogravimetrik analiz, X-ışını difraksiyonu, kızılötesi ve Raman spektroskopileri ve geçirimli elektron mikroskopisi, oda sıcaklığında  $(Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O_3$  oluşumunun faz oluşum sıcaklığını, kristal yapısını ve reaksiyon mekanizmasını analiz etmek için kullanılmıştır. Sonuçlar, saf perovskite faz oluşum sıcaklığının yaklaşık 900-950°C olduğunu, bu da geleneksel katı hal reaksiyonu (1250°C) kullanılarak sentezlenen BCZT tozlarınınkinden önemli ölçüde düşük olduğunu ortaya koymuştur. Yapılan çalışma, sentez sıcaklığını düşürmek ve perovskitlerin elektriksel özelliklerini geliştirmek ve olası bir oluşum mekanizmasını ortaya çıkarmak için yeni bir strateji sunmuştur [22].

## 2. Amaç ve Kapsam

Projenin amaçları aşağıdaki şekildedir:

1. Katalitik pirolitik reaksiyonlarında değerlendirilmek üzere yapısında farklı B metali içeren perovskit tipi katalizörlerin sentezlenmesi.
2. Sentez sırasında farklı yöntemler ve kalsinasyon sıcaklıkları uygulanarak katalizörün yapısal özellikleri üzerindeki etkisi incelenmesi.
3. Sentezlenen katalizörlerin çeşitli spektroskopik yöntemleriyle karakterize edilmesi.
4. Katalizörün uygulama alanı olarak biyokütlenin termokimyasal dönüşüm yöntemlerinden pirolizde kullanılması.

Proje hedefleri arasında projenin başarıyla sonuçlanması durumunda, daha kapsamlı bir projeye ve/veya ulusal/uluslararası iş birliklerine temel olmasının sağlanması, proje yürütücüsünün kariyer gelişimine katkı sağlaması, üniversitemiz ve ülkemiz için bilimsel değeri yüksek olan çıktılara ulaşması da yer almaktadır.

Proje kapsamında literatür araştırmasına göre belirlenen kompozisyonlarda farklı perovskit tipi katalizörler hazırlanmıştır. Proje için belirlenen katalizörler biyokütle pirolizinde daha önce kullanılmamış olup projeye özgünlük kazandırmaktadır. Katalitik aktiviteden sorumlu B metalinin, kalsinasyon sıcaklığının ve sentez yönteminin katalizör karakterizasyonunun detaylı bir şekilde ele alınması ve biyokütlenin pirolizinde kullanımı proje kapsamında planlanmış ve deneysel çalışmalar bu doğrultuda gerçekleştirilmiştir.

### 3. Materyal ve Yöntem

#### 3.1. Hammaddenin Temini ve Öğütülmesi

Projede, Alanya’da yetiştirilen avokadoların çekirdeklerinin ayrılarak kurutulup “Armfield FT-7A” değirmende öğütülmesi ile hem ön analizlere hem de pirolizde kullanılmaya hazırlanmıştır.

##### 3.1.1. Hammaddenin elementel analizi

Hammaddenin ağırlıkça içerdiği karbon, hidrojen, oksijen azot ve kükürt miktarlarını belirlemek amacıyla uygulanan elementel analiz, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı’nda bulunan Leco CHN628, S628 cihazında gerçekleştirilmiştir. Karbon, hidrojen, oksijen ve kükürt içerikleri belirlenen maddelerin üst ısıl değerleri Dulong eşitliği ile hesaplanmıştır.

$$\text{Üst Isıl Değer (kJ/kg)} = 338,2 C + 1442,8 (H-O/8) + 94,2 S \quad (3.1)$$

Eşitlikte C, H, O ve S kuru külsüz bazda karbon, hidrojen, oksijen ve kükürdün ağırlıkça yüzdeleridir.

##### 3.1.2. Hammadde Analizleri

Pirolizde hammaadenin parçacık boyutu ile nem, kül ve uçucu madde içerikleri önemlidir. Piroliz öncesi, pirolizde kullanılacak biyokütle olan avokado çekirdeği ortalama parçacık boyutu elde etmek üzere elenmiştir. Uçucu madde ve kül analizleri ASTM E 897-82 ve ASTM D 1102-84 standartlarına göre yapılmıştır. Nem içeriği ise Kimya Mühendisliği Bölümü’nde yer alan Sartorius MA 150 cihazı ile belirlenmiştir.

Hammaddenin içerdiği fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla FT-IR spektrumu, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Araştırma Laboratuvarları’nda bulunan Agilent Cary 630 model Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometre cihazından alınmıştır.

Hammaddenin yüzey morfolojik analizi Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı’nda bulunan taramalı elektron mikroskobu (Zeiss Supra VP 40) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

#### 3.2. Katalizör Sentezi ve Karakterizasyonu

##### 3.2.1. Sol-jel yöntemi

Katalizörler literatürde incelenen çalışmalar sonucu belirlenen bir reçeteye göre yapılmıştır [23].

Katalizör hazırlama işlemi aşağıdaki basamaklar takip edilerek gerçekleştirilmiştir:

- Katalizördeki metale göre, hesaplanan miktarlarda başlangıç nitratları alınıp suda çözülerek homojen çözeltiler elde edilmiştir.
- Başlangıç nitratlarından ve sitrik asit çözeltisinden eşit hacimde alınmış ve manyetik ısıtıcıda 5 karıştırılmıştır.
- Manyetik ısıtıcı 65°C'ye getirilmiş ve 1 gece boyunca bu sıcaklıkta numunenin karıştırılarak kuruması sağlanmıştır.
- Elde edilen numune öğütülüp 80°C'de 70 mbar'da çalışan vakum etüve konmuştur. Bir gece boyunca bu sıcaklıkta beklenmesi sağlanmıştır.
- Birer gün boyunca 100 ve 150°C'de 70 mbar'da çalışan vakum etüvünde kurutulmuştur.
- Gözenek açılması amacıyla katı toz halindeki numune liyafilizatörde yaklaşık -38°C'de bir gün ve gece boyunca tutulmuştur.
- Elde edilen numune 10°C/dak ısıtma hızıyla farklı kalsinasyon sıcaklıklarında 5 saat boyunca kalsine edilmiştir.

### 3.2.2. Birlikte çöktürme yöntemi

Katalizörler literatürde incelenen çalışmalar sonucu belirlenen pH'ta (pH=10) çöktürülmüştür [20]. Hazırlanan katalizörlerin hazırlama basamakları aşağıda belirtilmektedir.

- Hesaplanan miktarlarda  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  veya  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  çözeltileri hazırlanarak behere alınır ve manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılmıştır.
- 1M  $\text{K}_2\text{CO}_3$  nitrat çözeltilerine pH 10 olana dek eklenmiş ve karıştırılmıştır.
- $\text{K}^+$  iyonlarını uzaklaştırmak için süzgeç kağıdı, nuçe erleni ve pompa kullanılarak yıkama&filtrasyon döngüsü uygulanmıştır.
- İyonlarından arındırılmış numunedeki su ve etanol değiştirilmiştir.
- Numune etüvde bir gece (~16 saat) boyunca 100°C'de kurutulmuştur.
- Gözenek açılması amacıyla katı toz halindeki numune liyafilizatörde yaklaşık -38°C'de bir gün ve gece boyunca tutulmuştur.
- Elde edilen numune 10 °C/dak ısıtma hızıyla farklı kalsinasyon sıcaklıklarında 5 saat boyunca kalsine edilmiştir.

### 3.2.3. *Katalizörlerin Karakterizasyonu*

Katalizörlerin yüzey alanının ve gözenek yapısının incelenmesi amacı ile Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Micromeritics Asap 2020 cihazı kullanılmıştır.

Katalizörlerin yüzey morfolojik analizi Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan taramalı elektron mikroskobu (Zeiss Supra VP 40) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Katalizörlerin kristalografik yapısının incelenmesi amacı ile Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan PANalytical X'Pert Pro Materials Research Diffractometer cihazı kullanılmıştır.

Katalizörlerin NH<sub>3</sub>-TPD analizleri Autochem II-2920 Micromeritics cihazında amonyak kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

H<sub>2</sub>-TPR analizleri de yine AutoChem II 2920 Micromeritics cihazında H<sub>2</sub> kullanılarak yapılmıştır.

### 3.3. **Biyokütle Pirolyzi**

Hammaddenin pirolizinde numune tartılıp Heinze tipi reaktöre koyulmuş ve daha sonra reaktörün diğer birimleri ile bağlantıları yapılmıştır. Daha sonra kontrol panelinden istenilen sıcaklık (500°C), ısıtma hızı (10 °C/dak) ve deney süresi (20 dak) ayarlanmıştır. Pirolyz sıcaklığı istenen değer olan 500°C'ye geldikten sonra, yirmi dakika daha bu sıcaklıkta beklenilmiştir. Sonuçlar iki deneyin ortalaması olarak verilmiştir.

Pirolyz deneyleri katalizör olmadan ve katalizör kullanılarak yapılmış, katalizör kullanılan deneylerde ağırlıkça %5 oranında katalizör kullanılmış ve katı ürün veriminde tartılan üründen katalizör miktarı çıkarılarak hesaplama yapılmıştır.

Pirolyz sıvı ürünlerinin FTIR analizleri Agilent Cary 630 kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

## 4. Analiz ve Bulgular

### 4.1. Hammadde Analiz Sonuçları

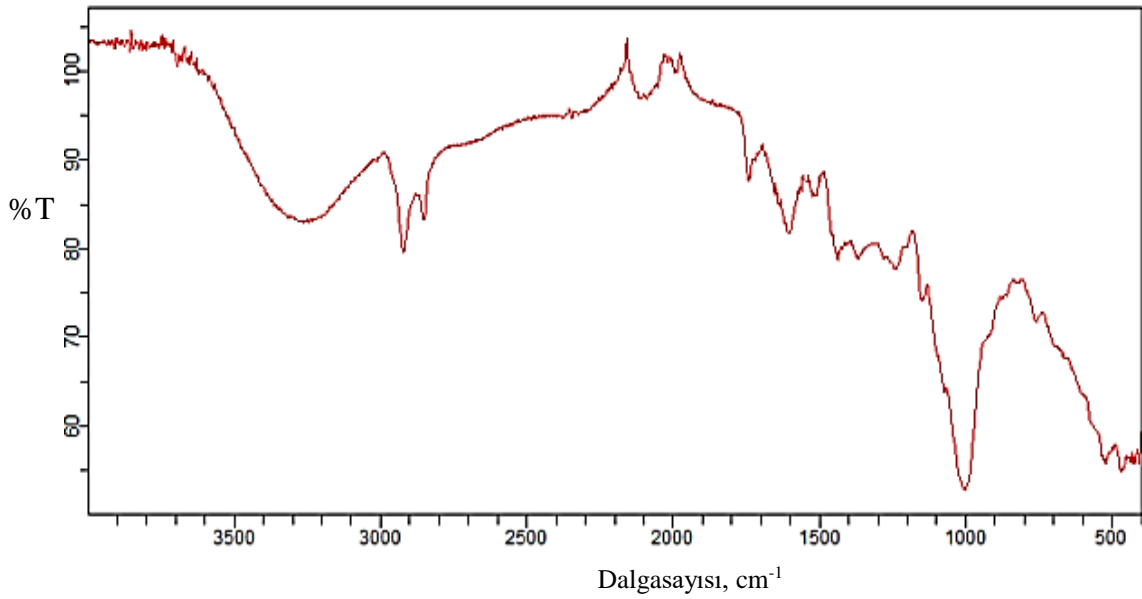
Avokado çekirdeği havada kurutulmuş, öğütülmüş, elenmiş ve elementel analiz uygulanmıştır. Çizelge 4.1’de elementel analiz sonuçları verilmiştir. Oksijen içeriği yüksek olmasına rağmen düşük azot ve kükürt içeriği ile oldukça ümit verici bir biyokütle kaynağı olarak görülebilir.

Çizelge 4-1 Avokado çekirdeğinin elementel analiz sonuçları.

Elementel analiz (%)	
Karbon	39,89
Hidrojen	5,43
Azot	0,43
Oksijen (farktan)	45,2
Kükürt	0,55
H/C	1,62
O/C	0,85
Üst ısıl değer (MJ/kg)	13,70

Avokado çekirdeklerinin ortalama nem ve kül içerikleri sırasıyla ağırlıkça %6,54 ve ağırlıkça %2,42 olarak bulunmuştur.

Avokado çekirdeğine ait FT-IR spektrumu Şekil 4.1’de verilmiştir. Hammaddenin FT-IR spektrumu incelendiğinde, 3250  $\text{cm}^{-1}$ ’de geniş ve yaygın –OH piki gözlenmiştir. Bu pik alkol, fenol veya karboksilik asitlerin varlığını; 2910-2850  $\text{cm}^{-1}$ ’de ve 1500-1380  $\text{cm}^{-1}$  arasında görülen pikler ise asimetric ve simetric C-H titreşimleri alifatik yapıların varlığını göstermektedir. 2100-2000  $\text{cm}^{-1}$ ’deki bantlar  $\text{C}\equiv\text{N}$  gerilme titreşimlerini işaret eder ve 1240  $\text{cm}^{-1}$  C-N’nin karakteristik adsorpsiyonlarına aittir [24]. 1900  $\text{cm}^{-1}$ ’de görülen pik  $\text{C}=\text{C}=\text{C}$  gerilme pikidir. 1750-1600  $\text{cm}^{-1}$  civarında görülen şiddetli pikler aromatik yapılarda bulunan olefinik  $\text{C}=\text{C}$  titreşimlerinden ve  $\text{C}=\text{O}$  titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1000  $\text{cm}^{-1}$  ve 600  $\text{cm}^{-1}$  aralığında aromatik C-H yapısını gösteren pikler gözlenmiştir.

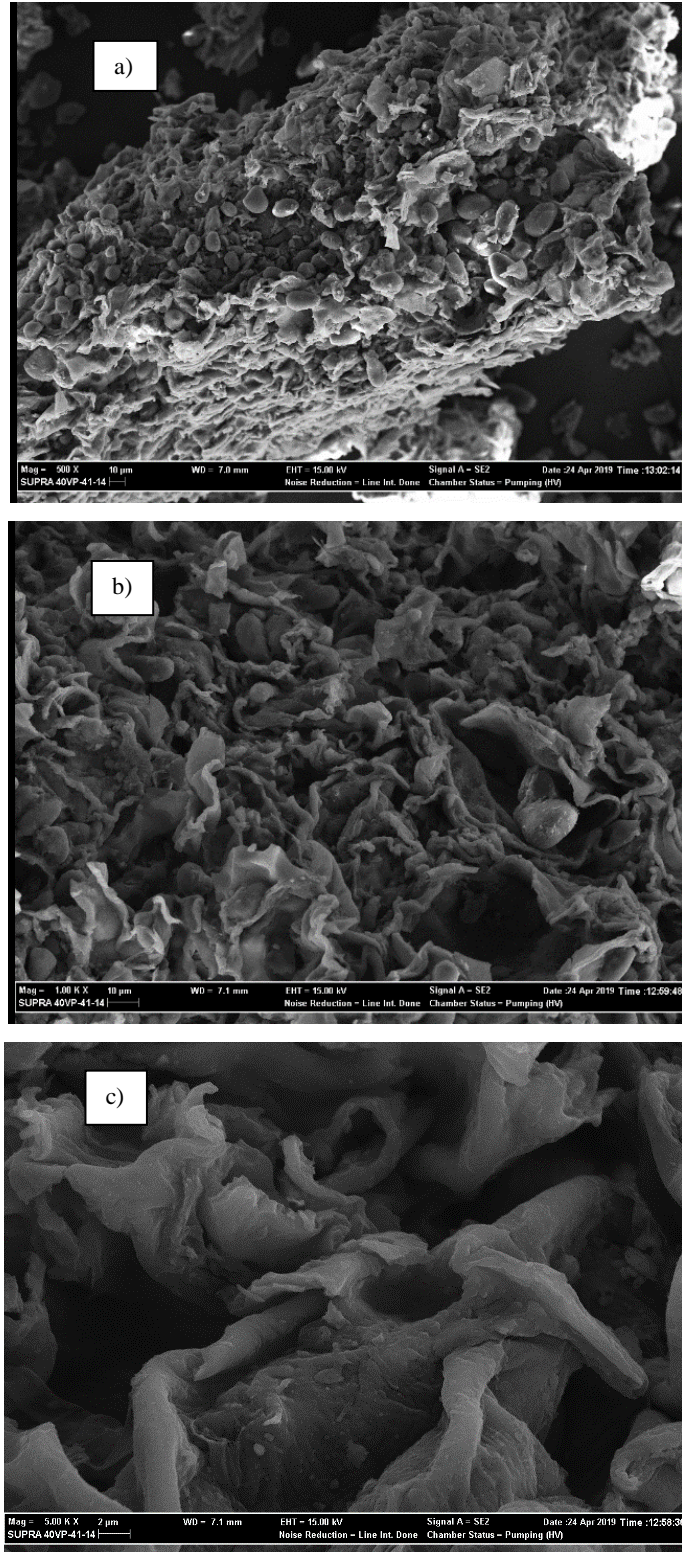


Şekil 4-1 Avokado çekirdeğinin FT-IR spektrumu.

Avokado çekirdeğinin fiziksel morfolojisi ve yüzey özelliklerinin incelenmesinde SEM tekniği kullanılmıştır. Şekil 4.2’de, 500x, 1000x ve 2000x büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde, hammaddede girintili çıkıntılı parçacıklar mevcutken katmanlı benzeri, gözeneksiz ve yoğun yapılar tespit edilmiştir.

#### 4.2. Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları

Sol-jel ve birlikte çöktürme yöntemleriyle hazırlanmış ve 700 ve 900 °C olmak üzere iki farklı kalsinasyon sıcaklığında kalsine edilmiş  $\text{LaAlO}_3$  ve  $\text{LaFeO}_3$  katalizörlerinin yüzey alanlarının belirlenmesinde BET eşitliğinden yararlanılmıştır. Çizelge 4.2’de katalizörlerin yüzey alanları, gözenek çapı ve toplam gözenek hacmi belirlenmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı 700 °C’den 900 °C’ye çıkarıldığında iki sentez yönteminde de yüzey alanında azalma gözlenmiştir. Bu durum, katalizörlerin yüksek sıcaklıkta sinterleşmelerinin bir sonucu olarak görülebilir. Sol-jel ile sentezlenen 900°C’de kalsine edilen  $\text{LaFeO}_3$  hariç bütün  $\text{LaFeO}_3$  katalizörlerin yüzey alanları Alüminyum içeren perovskitlerden düşük olarak tespit edilmiştir. Birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen



Şekil 4-2 Avokado çekirdeğinin SEM görüntüsü a) 500x, b) 1000x, c)2000x.

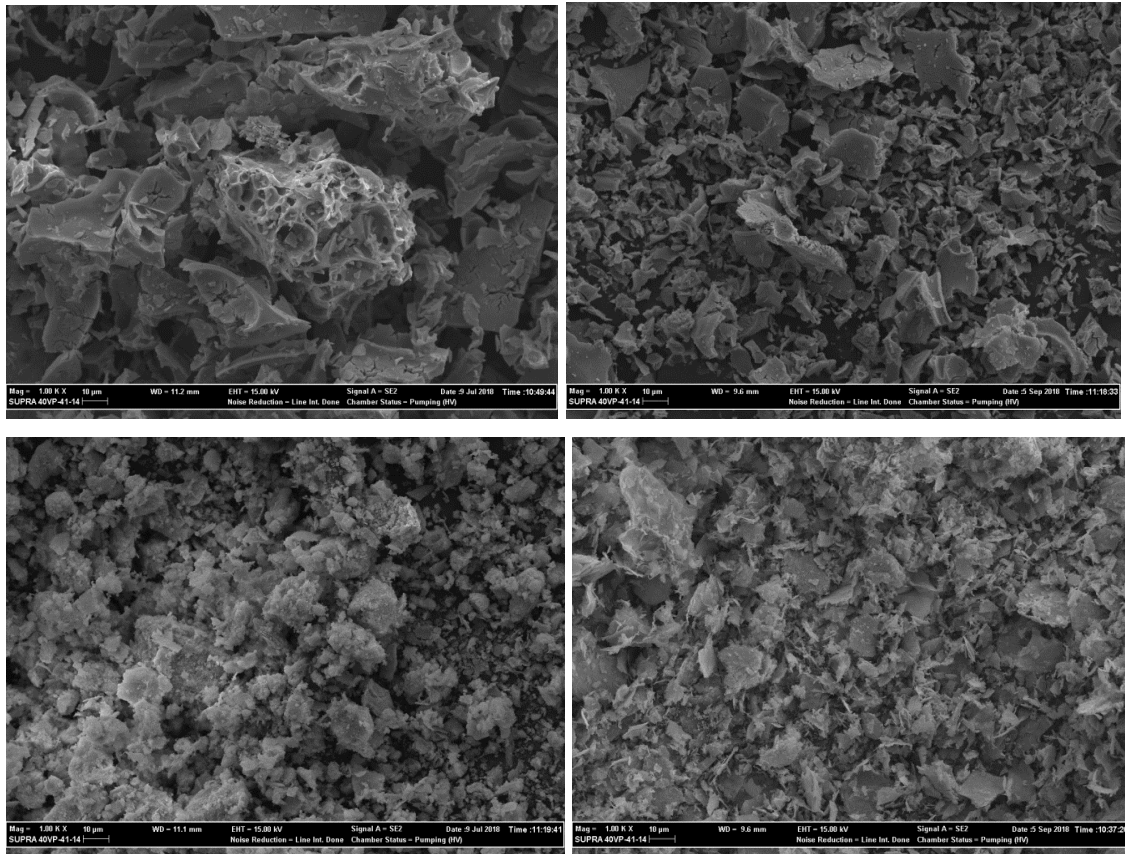
katalizörlerin yüzey alanları sol-jel yönteminden daha yüksek olmuştur. Birlikte çöktürme yöntemiyle daha büyük gözenek hacmine sahip katalizörler elde edilirken, sol-

jelde daha küçük toplam gözenek hacmi elde edilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla sinterlendiği öngörülen katalizörlerin bu durumu gözenek çaplarının ve toplam gözenek hacminin azalmasıyla da desteklenmiştir.

Çizelge 4-2 Katalizörlerin yüzey alanları, gözenek çapları ve toplam gözenek hacimleri.

<b>Katalizör</b>	<b>Yöntem</b>	<b>Kalsinasyon sıcaklığı (°C)</b>	<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Gözenek Çapı (nm)</b>	<b>Toplam Gözenek Hacmi (cm<sup>3</sup>/g)</b>
LaAlO <sub>3</sub>	Sol-jel	700	10,39	18,266	0,052
LaAlO <sub>3</sub>	Sol-jel	900	2,751	19,339	0,018
LaAlO <sub>3</sub>	Birlikte çöktürme	700	54,69	24,536	0,353
LaAlO <sub>3</sub>	Birlikte çöktürme	900	23,04	12,082	0,074
LaFeO <sub>3</sub>	Sol-jel	700	4,814	22,816	0,038
LaFeO <sub>3</sub>	Sol-jel	900	7,476	13,571	0,026
LaFeO <sub>3</sub>	Birlikte çöktürme	700	27,34	20,743	0,150
LaFeO <sub>3</sub>	Birlikte çöktürme	900	6,312	13,714	0,026

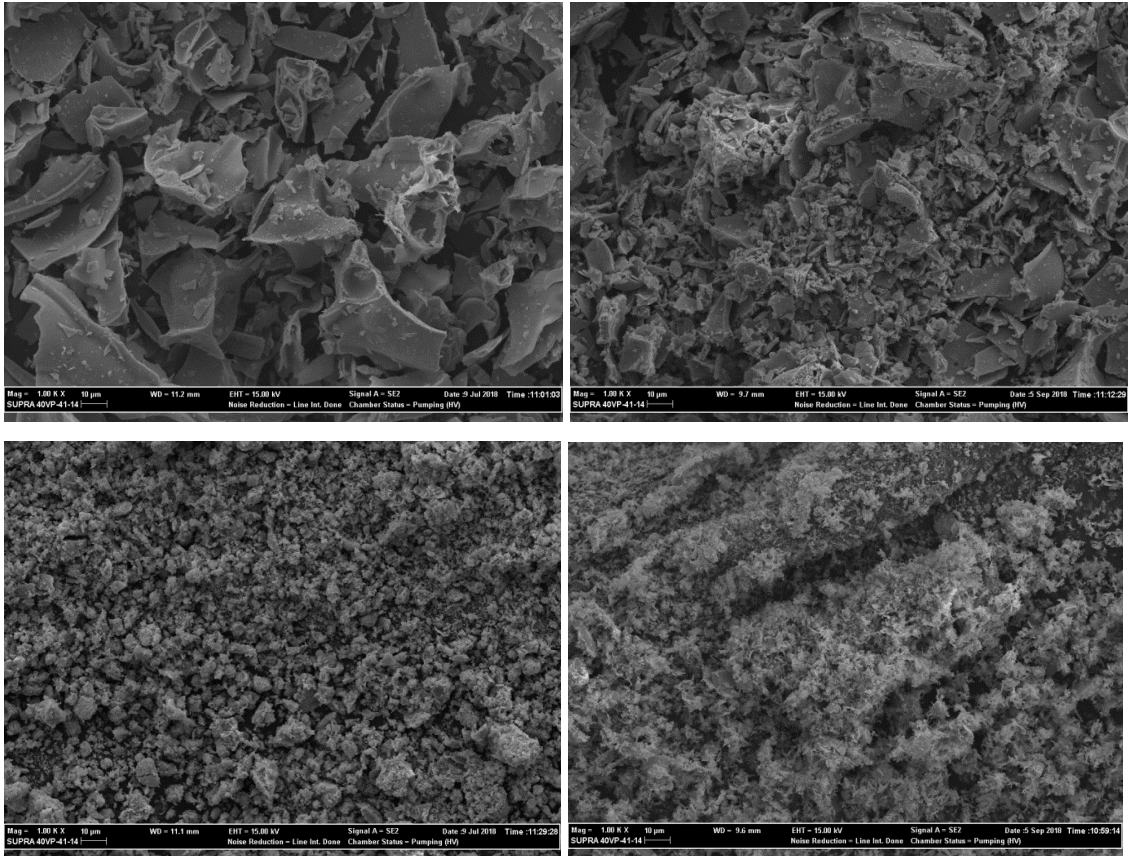
Sentezlenen katalizörlerin SEM görüntüleri Şekil 4.3 ve 4.4’de verilmiştir. Ham LaAlO<sub>3</sub> hem de LaFeO<sub>3</sub> için birlikte çöktürme yönteminde daha küçük tanecikli homojen yapılar görülmüştür. 1000x Büyütme oranında alınan görüntülerde özellikle birlikte çöktürme yönteminde kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla taneciklerin birbirlerine yaklaşarak daha az gözenekli yapılar meydana getirdiği görülmüştür. Bu durum BET analiz sonuçlarıyla uyumludur. Ayrıca iki sentez yöntemi karşılaştırıldığında, birlikte çöktürme yönteminde daha gözenekli yapı küresel ve homojen yapılar meydana gelirken, sol-jel yöntemiyle homojen boyutta olmayan ve daha az gözenekli yapılar elde edilmiştir.



Şekil 4-3 Sol-jel yöntemiyle hazırlanmış a) 700'de b) 900'de kalsine olmuş ve birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmış a) 700'de b) 900'de kalsine olmuş  $\text{LaAlO}_3$  katalizörleri.

Sentezlenen katalizörlere ait XRD spektrumları Şekil 4.5 ve 4.6'da verilmiştir. Alüminyum içeren perovskit katalizörlerin spektrumları incelendiğinde sol-jel metodunun 700°C'de tamamen amorf bir yapı sergilerken aynı yöntem ile 900°C'de kalsinasyon ile hegzagonal  $\text{LaAlO}_3$  elde edilebileceği görülmüştür. Birlikte çöktürme yöntemi ile sentzlendiğinde, 700°C'de gerçekleştirilen katalizör hegzagonal  $\text{LaAlO}_3$  ile birlikte hegzagonal  $\text{H}_3\text{LaO}_3$  safsızlığı da tespit edilmiştir. Aynı yöntem için kalsinasyon sıcaklığının 900°C olması durumunda hegzagonal  $\text{LaAlO}_3$  fazına ile birlikte tespit edilen safsızlıklar hegzagonal  $\text{H}_3\text{LaO}_3$  ve hegzagonal  $\text{La}_2\text{O}_3$  şeklinde gözlenmiştir.

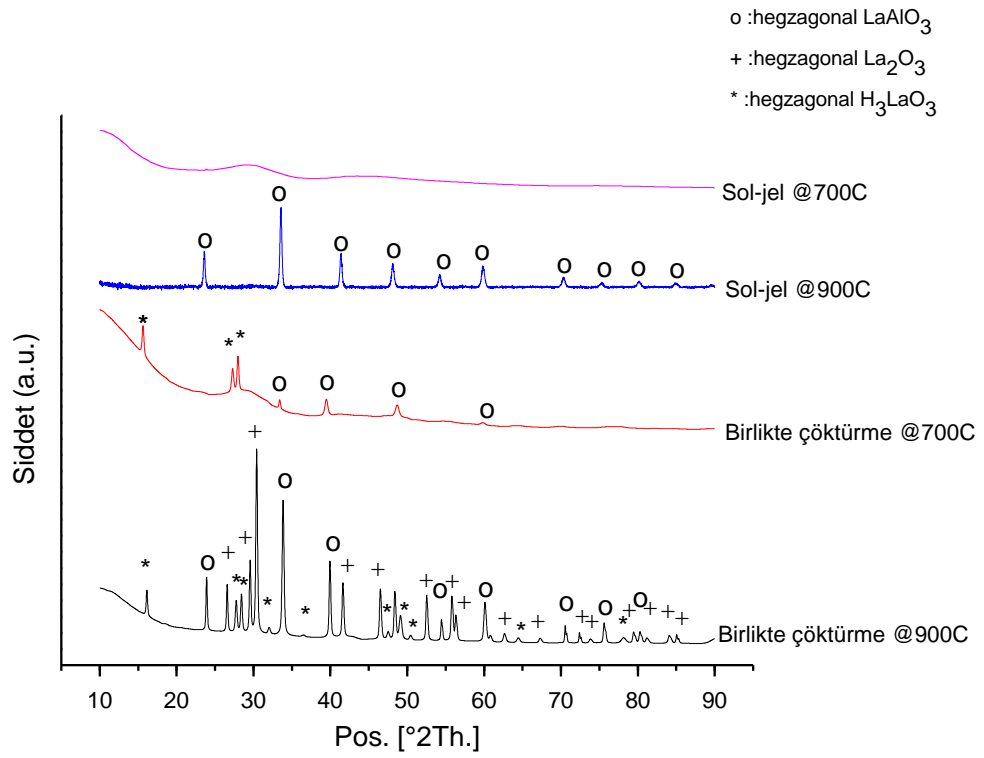
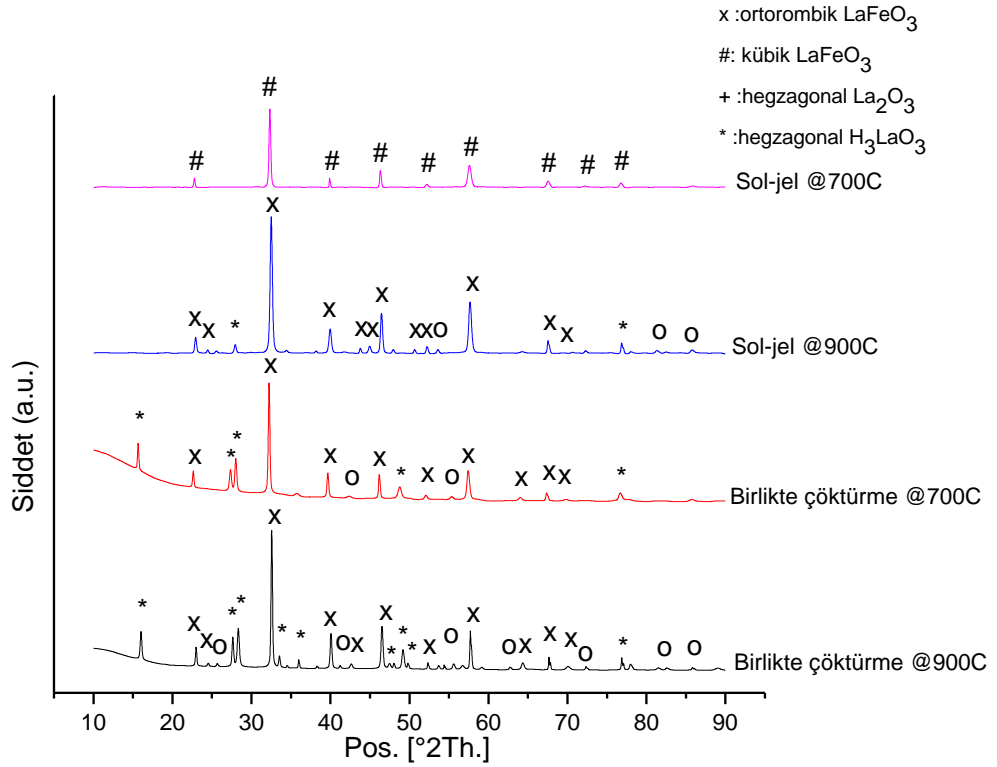
Katalizör olarak Fe içeren katalizörlerin sentzlenmesi durumunda sol-jel yöntemiyle sentzlenip 700°C'de kalsine edilen katalizörün mükemmel kübik  $\text{LaFeO}_3$  fazı gösterdiği tespit edilmiştir. Aynı yöntemde kalsinasyon sıcaklığı 900°C'ye çıkarıldığında ortorombik  $\text{LaFeO}_3$  fazı ve az miktarda hegzagonal  $\text{H}_3\text{LaO}_3$  ve hegzagonal  $\text{La}_2\text{O}_3$  gözlenmiştir. Birlikte çöktürme yönteminde her iki sıcaklıkta da ortorombik  $\text{LaFeO}_3$ , hegzagonal  $\text{H}_3\text{LaO}_3$  ve hegzagonal  $\text{La}_2\text{O}_3$  elde edilmiştir.



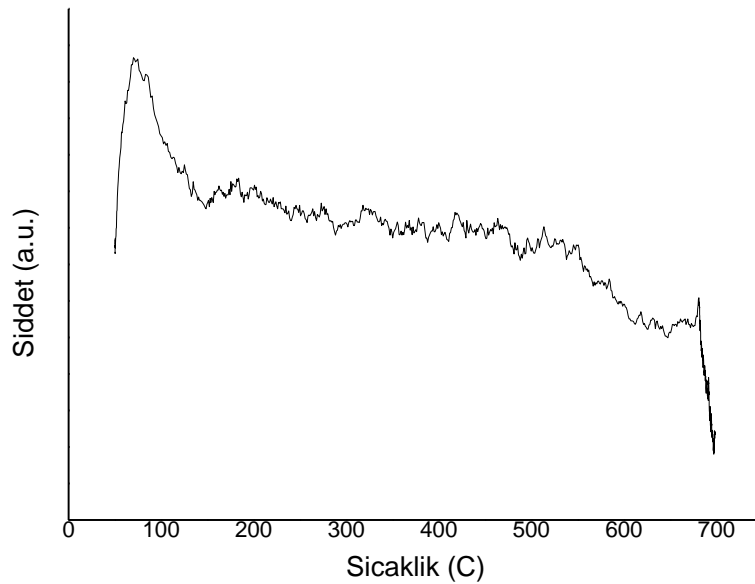
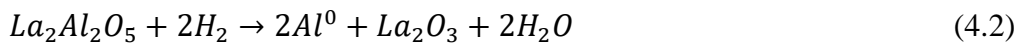
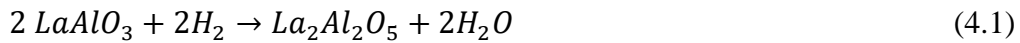
Şekil 4-4 Sol-jel yöntemiyle hazırlanmış a) 700°C’de b) 900°C’de kalsine olmuş ve birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmış a) 700°C’de b) 900°C’de kalsine olmuş LaFeO<sub>3</sub> katalizörleri.

NH<sub>3</sub>-TPD ve H<sub>2</sub>-TPR analizleri belirlenen bir optimum katalizör için uygulanmıştır. Sentezlenen tüm perovskit tipi katalizörlerin BET yüzey alanı değerleri, SEM görüntüleri ve XRD desenleri karşılaştırıldığında, optimum katalizör olarak sol-jel yöntemiyle sentezlenmiş ve 900°C’de kalsine edilmiş LaAlO<sub>3</sub> katalizörü belirlenmiştir.

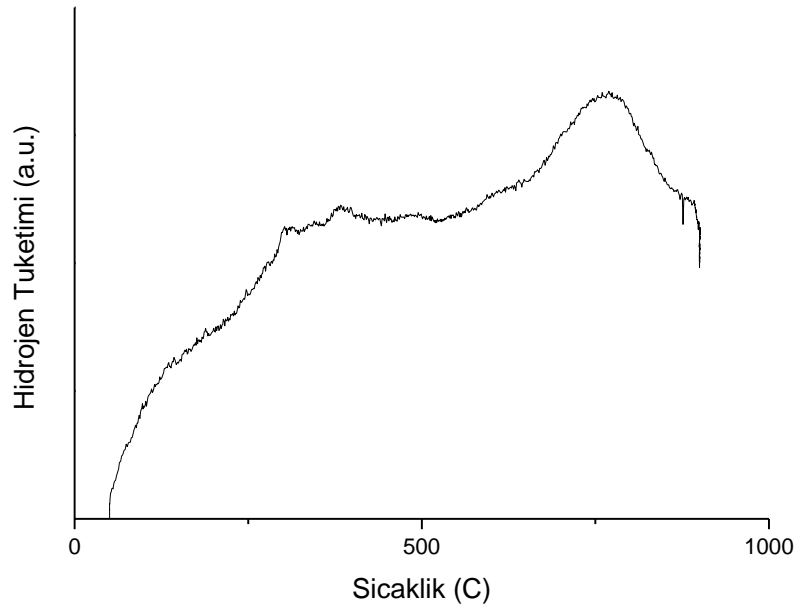
Şekil 4.7’de sol-jel yöntemiyle sentezlenmiş ve 900°C’de kalsine edilmiş LaAlO<sub>3</sub> katalizörünün NH<sub>3</sub>-TPD analiz sonucu verilmiştir. NH<sub>3</sub>-TPD analizinde sadece düşük sıcaklıkta NH<sub>3</sub> desorplandığı görülmüştür; bu durum NH<sub>3</sub>’in yüzeyde sadece fiziksel olarak adsorplandığını işaret eder. Yüzeyde, Lewis ya da Brönsted asit merkezleri bulunmamaktadır.

Şekil 4-5  $\text{LaAlO}_3$  katalizörlerine ait XRD deseni.Şekil 4-6  $\text{LaFeO}_3$  katalizörlerine ait XRD deseni.

H<sub>2</sub>-TPR, katalizörün yüzey ve yığın oksijen indirgenabilirliğini karakterize etmek için kullanılır. Bu analiz katalizörün kimyasal yapısının ve reaksiyon ortamının parmak izlerini verir. LaAlO<sub>3</sub>'ün H<sub>2</sub>-TPR profili Şekil 4.8'de verilmiştir. Şekilden, LaAlO<sub>3</sub>'ün 300°C'ye kadar indirgemeye neredeyse kararlı olduğu görülmektedir. La<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>5</sub>'e karşılık gelen Al<sup>+3</sup>'ün Al<sup>+2</sup>'ye (Denklem 4.1) kısmi indirgenmesi 607°C'de ve Al<sup>+2</sup>'nin Al<sup>0</sup>'a tamamen indirgenmesi 762°C'de (Denklem 4.2) tespit edilmiştir [25].



Şekil 4-7 Sol-jel yöntemiyle sentezlenmiş ve 900°C'de kalsine edilmiş LaAlO<sub>3</sub> katalizörünün NH<sub>3</sub>-TPD profili.



Şekil 4-8 Sol-jel yöntemiyle sentezlenmiş ve 900°C’de kalsine edilmiş LaAlO<sub>3</sub> katalizörünün H<sub>2</sub>-TPR profili.

### 4.3. Piroliz Sonuçları

Proje önerisinde sentezlenen katalizörlerin uygulama alanı olarak Py-GC/MS analizinin yapılması ve bu analizlerin de üniversitemiz Merkezi Araştırma Laboratuvarı’nda yapılması sunulmuştu. Ancak cihazda meydana gelen sorunlar nedeniyle kullanılamayacak olması analizin gerçekleştirileceği başka bir kurum arayışına yöneltmiştir. Cihazın kullanılamaz durumda olduğuna dair Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı’ndan alınan belge ikinci dönem raporunda ek olarak sunulmuştu. Projenin tamamlanabilmesi için üniversitemiz Kimya Mühendisliği Bölümü’nde yer alan Heinze tipi reaktör kullanılmıştır.

Piroliz deneyleri katalizör olmadan ve katalizör kullanılarak yapılmış, katalizör kullanılan deneylerde ağırlıkça %5 oranında katalizör kullanılmış ve katı ürün veriminde tartılan üründen katalizör miktarı çıkarılarak hesaplama yapılmıştır. Piroliz deneylerinde sentezlenen alüminyum içeren ve demir içeren perovskit tipi katalizörler arasında optimum olarak seçilen sol-jel yöntemiyle sentezlenmiş ve 900°C’de kalsine edilmiş LaAlO<sub>3</sub> katalizörü ve sol-jel yöntemiyle sentezlenmiş ve 900°C’de kalsine edilmiş LaFeO<sub>3</sub> katalizörü kullanılmıştır.

Çizelge 4.3'de avokado çekirdeklerinin termal ve katalitik piroliz ürün verimleri verilmektedir, Katalizör kullanılmayan (termal) piroliz deneyinde %32,86 sıvı ürün, %33,63 katı ürün ve % 33,50 gaz ürün elde edilmiştir. Katalizörler kullanımı ile sıvı ürün veriminde artış gözlenirken, gaz ve katı ürün verimlerinde azalma tespit edilmiştir.

Çizelge 4-3 Avokado çekirdeklerinin termal ve katalitik piroliz ürün verimleri.

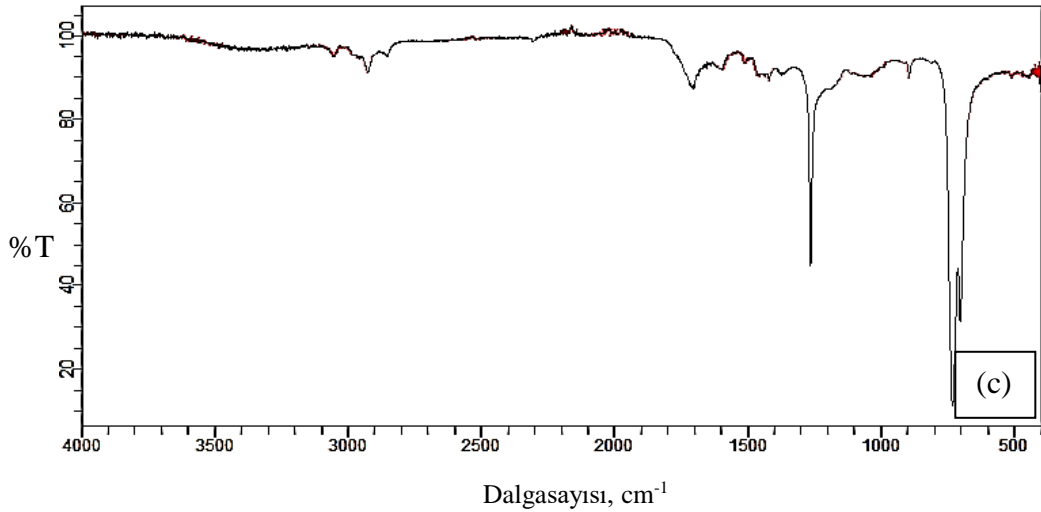
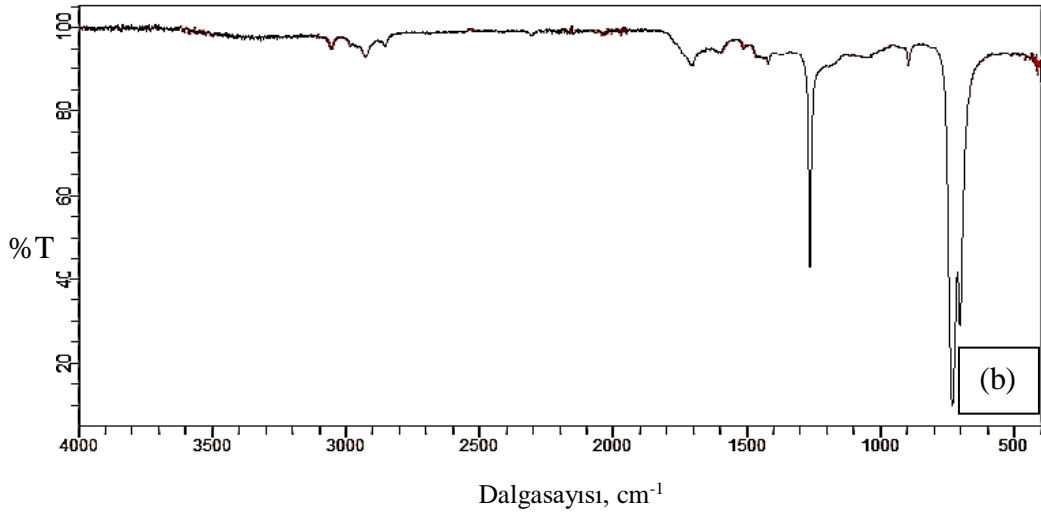
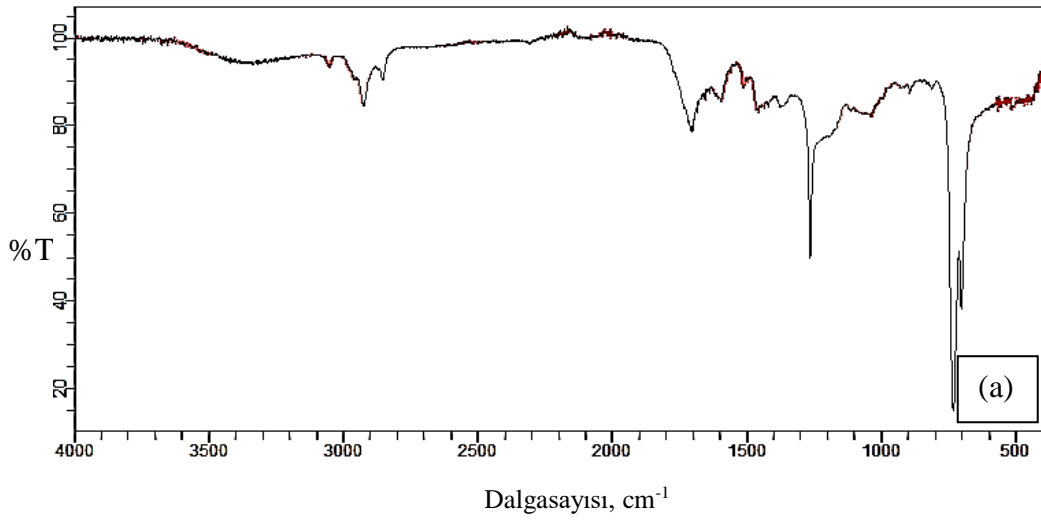
<b>Katalizör</b>	<b>Sıvı ürün (%)</b>	<b>Gaz ürün (%)</b>	<b>Katı ürün (%)</b>
-	32,86	33,63	33,50
LaAlO <sub>3</sub> : Sol-jel, 900°C	38,64	29,77	31,59
LaFeO <sub>3</sub> : Sol-jel, 900°C	35,82	29,82	34,36

Mevcut çalışmaya paralel sonuçlar avokado çekirdeği pirolizi ile ilgili önceki çalışmalarda kaydedilmiştir. Durak ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, avokado çekirdeğinin termal ve katalitik pirolizi, sabit yataklı borusal bir reaktörde 400 ile 600°C arasında değişen sıcaklıklarda, 50°C/dak sabit ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Avokado çekirdeği dönüşümünü etkileyen ana faktörlerin hem sıcaklık hem de katalizör olduğu belirlenmiştir. En yüksek sıvı verimi %37,5 olarak 600°C'de %10 KOH katalizörü kullanılarak kaydedilmiştir [26].

Başka bir çalışmada araştırmacılar, 150 ile 900°C arasındaki sıcaklık aralığında özellikle avokado çekirdeğinin pirolizi ve karbonizasyonu ile ilgilenmişlerdir. Avokado çekirdeğinin 500 °C'de ürünlere dönüşümü katı için % 25,1, sıvı için % 55,9 ve gaz ürün için %19 olarak tespit edilmiştir. Çalışma sonunda, avokado çekirdeğinin bir biyokütle olarak uçucu fraksiyonunu azaltarak geliştirilmiş bir katı biyo-yakıt eldesinde ve daha fazla enerji eldesinde kullanımı için değerli bir sıvı eldesinde değerlendirilebileceğinin altı çizilmiştir [27].

Katalitik olmayan ve katalitik piroliz sıvı ürünlerinin fonksiyonel gruplarının belirlenmesi için FT-IR analizleri yapıp sonuçları Şekil 4.9'da verilmiştir. Avokado çekirdeğinin katalitik pirolizinden elde edilen bütün sıvı ürün spektrumları birbirine oldukça benzerlik göstermiştir. Sentez yönteminin spektrum üzerinde etkisi sadece pik şiddetleri üzerinde olmuştur. Hurma çekirdeği katalitik pirolizinde kullanılan bütün katalizörler, alkol, fenol veya karboksilik asitlerin varlığını simgeleyen ve 3400 cm<sup>-1</sup>'de görülen geniş ve yaygın -OH piklerini önemli ölçüde azaltmıştır. Spektrumlarda 3050-

2950–2850  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen pik ise asimetric ve simetric C-H titreşimleri alifatik yapıların varlığını göstermektedir. Bu pikin şiddeti katalitik sıvı ürünler için azalmıştır. 1700  $\text{cm}^{-1}$  civarında görülen pikler karbonil gruplarını temsil ederken, 1600  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik yapılarda bulunan olefinik C=C titreşimleri işaret etmektedir. Katalitik olan ürünlerde bu piklerin şiddetlerinde azalma tespit edilmiştir. 1370  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen C-H bükülme bandı pikinin katalitik piroliz sıvılarında şiddeti artmış olup alifatik yapıları ifade etmektedir. 900  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen pikler ise aromatik C-H yapısından kaynaklanmaktadır ve katalitik ürünlerde şiddeti artmıştır.



Şekil 4-9 a)Katalizör kullanılmadan yapılan piroliz sıvı ürününün, b)  $\text{LaAlO}_3$ : Sol-jel,  $900^\circ\text{C}$  katalizörü kullanılarak yapılan piroliz sıvı ürününün, c)  $\text{LaFeO}_3$ : Sol-jel,  $900^\circ\text{C}$  katalizörü kullanılarak yapılan piroliz sıvı ürününün FT-IR spektrumları.

## 5. Sonuçlar ve Öneriler

Katalizör hazırlama yöntemi ve kalsinasyon yönteminin katalizörün fizikokimyasal özelliklerini etkilediği iyi bilinmektedir. Bu anlamda, proje kapsamında en iyi bilinen iki katalizör yöntemi olan sol-jel ve birlikte çöktürme yöntemleri üzerinde durulmuş ve 700°C ve 900°C olmak üzere iki farklı kalsinasyon sıcaklığı çalışılmıştır. Bu etkenlerin perovskit tipi katalizörün katalitik aktiviteden sorumlu metal kısmının değiştirilmesi ile nasıl değişeceği araştırılmış ve bu doğrultuda sentezlenen katalizörler biyokütle pirolizinde kullanılmıştır.

Sürdürülebilir kalkınma ve yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelik uzun vadeli bir plan en verimli ve etkili çözümlerden biri olan biyokütle, dünya çapında mevcut olması ve birçok atığın değerlendirilmesinin faydalı olmasından dolayı en çok çalışılan alanlardan biridir. Tarımsal atıklar bu anlamda özellikle ilgi çekicidir. Avokado çekirdeği de bu kapsamda proje için düşünölmüş ve katalizörün uygulama alanı olarak pirolizi yapılmak üzere değerlendirilmiştir.

Yapılan deneysel çalışmalar neticesinde elde edilen sonuçlar aşağıda maddelenerek özetlenmiştir:

- LaAlO<sub>3</sub> ve LaFeO<sub>3</sub> katalizörlerinin BET ve XRD analiz sonuçlarına göre 700°C'de kalsine edilen ve birlikte çöktürme yönteminin daha iyi yüzey yapıları ve daha yüksek yüzey alanları elde edilmiştir.
- Katalizörlere ait XRD spektrumları karşılaştırıldığında, yöntem ve kalsinasyon sıcaklığının yapıları oldukça etkilediği görölmüştür. LaAlO<sub>3</sub> katalizörlerinin XRD sonuçlarına göre, sol-jel yöntemi ile hazırlanan perovskitlerin gerçekleştirilen sentezlerin 900°C'de kalsine edilmesi ile mükemmel hegzagonal LaAlO<sub>3</sub> elde edilebileceği görölmüştür. Birlikte çöktürme yönteminde ise her iki kalsinasyon sıcaklığında da safsızlıklara rastlanmış olur bu safsızlıkların 900°C'de daha da arttığı tespit edilmiştir.
- LaFeO<sub>3</sub> katalizörlerinin XRD sonuçları ele alındığında ise, sol-jel yöntemi ile sentezlenen katalizörün kübik perovskit fazı için 700°C yeterli olmuş, sıcaklığın 900°C'ye çıkarılması durumunda fazın kübikten ortorombik yapıya kaydığı görölmüştür. Birlikte çöktürme yönteminde sol-jel yöntemine göre daha fazla safsızlıklar elde edilmiş olup 700°C'nin birlikte çöktürme için de daha uygun bir sıcaklık olacağı kanısına varılmıştır.

- $\text{NH}_3$ -TPD ve  $\text{H}_2$ -TPR analizleri tüm katalizörlere uygulanmamış olup optimum katalizör olarak BET yüzey alanı değerleri, SEM görüntüleri ve XRD desenlerine göre belirlenen sol-jel yöntemiyle sentezlenmiş ve  $900^\circ\text{C}$ 'de kalsine edilmiş  $\text{LaAlO}_3$  katalizörü için bu analizler uygulanmıştır.
- Sol-jel yöntemiyle sentezlenmiş ve  $900^\circ\text{C}$ 'de kalsine edilmiş  $\text{LaAlO}_3$  katalizörünün  $\text{NH}_3$ -TPD analiz sonucuna göre katalizör sadece düşük sıcaklıkta  $\text{NH}_3$  desorplamıştır. Buna göre,  $\text{NH}_3$ 'in yüzeyde sadece fiziksel olarak adsorplanmıştır ve yüzeyde, Lewis ya da Brönsted asit merkezleri bulunmamaktadır.
- Optimum katalizörün  $\text{H}_2$ -TPR profiline göre  $\text{LaAlO}_3$ 'ün  $300^\circ\text{C}$ 'ye kadar indirgemeye neredeyse kararlı olduğu görülmektedir.  $607^\circ\text{C}$ 'de  $\text{Al}^{+3}$ 'ün  $\text{Al}^{+2}$ 'ye kısmi indirgenmesi ve  $762^\circ\text{C}$ 'de  $\text{Al}^{+2}$ 'nin  $\text{Al}^0$ 'a tamamen indirgenmesi tespit edilmiştir.

Avokado çekirdeklerinin elementel analizi gerçekleştirilen yüksek oksijen içeriğine rağmen düşük azot ve kükürt içerdiği tespit edilmiştir.

- Avokado çekirdeğinin SEM görüntüleri incelendiğinde, gözeneksiz ve yoğun olmasına rağmen girintili çıkıntılı parçacıklara sahip çeşitli yapılar tespit edilmiştir.
- Avokado çekirdeğine ait FT-IR spektrumunda geniş ve yaygın  $-\text{OH}$  piki, asimetric ve simetric C-H titreşim piki,  $\text{C}\equiv\text{N}$  gerilme titreşim piki, C-N piki,  $\text{C}=\text{C}=\text{C}$  gerilme piki, olefinik  $\text{C}=\text{C}$  titreşim piki,  $\text{C}=\text{O}$  titreşim piki ve aromatik C-H piki gözlenmiştir.
- Katalizör kullanılmayan (termal) piroliz deneyinde %32 sıvı ürün, %34 katı ürün ve %34 gaz ürün elde edilmiştir. Katalizörler kullanımı ile sıvı ürün veriminde artış gözlenirken, gaz ve katı ürün verimlerinde azalma tespit edilmiştir. Sonuçlar literatüre paralel olarak elde edilmiştir.

Projede düşük azot ve kükürt içeriği ile yakıt olarak değerlendirilebilen biyokütlenin sıvı ürünü açısından avokado çekirdeğinin avantajlı olduğu sonucuna varılmıştır. Katalizörlerin kullanımı ile sıvı ürün miktarının artması ile her iki perovskitin de biyokütle pirolizi için ümit verici adaylar oldukları görülmüştür.

## KAYNAKLAR

- 1) Boucheikhchoukh, A., Thibault, J., & Fauteux-Lefebvre, C. (2020). Catalyst design using artificial intelligence: SO<sub>2</sub> to SO<sub>3</sub> case study. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*.
- 2) Rönsch, S., Schneider, J., Matthischke, S., Schlüter, M., Götz, M., Lefebvre, J., & Bajohr, S. (2016). Review on methanation—From fundamentals to current projects. *Fuel*, 166, 276-296.
- 3) Abbasi, T., & Abbasi, S. A. (2010). Biomass energy and the environmental impacts associated with its production and utilization. *Renewable and sustainable energy reviews*, 14(3), 919-937.
- 4) Manzano, A. (2007). Gasification of greenhouse residues for obtaining electrical energy in the south of Spain: localization by GIS. *Interciencia*, 32(2), 131-136.
- 5) Saidur, R., Abdelaziz, E. A., Demirbas, A., Hossain, M. S., & Mekhilef, S. (2011). A review on biomass as a fuel for boilers. *Renewable and sustainable energy reviews*, 15(5), 2262-2289.
- 6) Khan, A. A., De Jong, W., Jansens, P. J., & Spliethoff, H. (2009). Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. *Fuel processing technology*, 90(1), 21-50.
- 7) Perea-Moreno, A. J., Aguilera-Ureña, M. J., & Manzano-Agugliaro, F. (2016). Fuel properties of avocado stone. *Fuel*, 186, 358-364.
- 8) Lemus, G., Ferreyra, R., Gil, P., Maldonado, P., Toledo, C., Barrera, C., & DE, J. C. (2005). El cultivo del palto. *Boletín INIA*, 129.
- 9) Saavedra, J., Córdova, A., Navarro, R., Díaz-Calderón, P., Fuentealba, C., Astudillo-Castro, C., ... & Galvez, L. (2017). Industrial avocado waste: Functional compounds preservation by convective drying process. *Journal of Food Engineering*, 198, 81-90.
- 10) Afahakan, M. E. (2012). Effects of Petroleum Ether and Methanolic Fractions of Avocado Pear (*Persea Americana* Mill) Seeds on Wistar Rats Fed a High Fat-High Cholesterol Diet (Doctoral dissertation).
- 11) Rodríguez-Sánchez, D. G., Pacheco, A., García-Cruz, M. I., Gutiérrez-Urbe, J. A., Benavides-Lozano, J. A., & Hernández-Brenes, C. (2013). Isolation and

- structure elucidation of avocado seed (*Persea americana*) lipid derivatives that inhibit *Clostridium sporogenes* endospore germination. *Journal of agricultural and food chemistry*, *61*(30), 7403-7411.
- 12) Figueroa, J. G., Borrás-Linares, I., Lozano-Sánchez, J., & Segura-Carretero, A. (2018). Comprehensive characterization of phenolic and other polar compounds in the seed and seed coat of avocado by HPLC-DAD-ESI-QTOF-MS. *Food Research International*, *105*, 752-763.
- 13) Dorantes-Alvarez, L., Ortiz-Moreno, A., & García-Ochoa, F. (2012). Avocado. *Tropical and Subtropical Fruits: Postharvest Physiology, Processing and Packaging*, 435-454.
- 14) Villamar, A., & Arturo, C. Atlas De Las Plantas De La Medicina Tradicional Mexicana/Coord. Argueta Villamar, Arturo (No. 615.882 A842P.).
- 15) González-Fernández, J. J., Galea, Z., Álvarez, J. M., Hormaza, J. I., & López, R. (2015). Evaluation of composition and performance of composts derived from guacamole production residues. *Journal of environmental management*, *147*, 132-139.
- 16) Bangruwa, J. S., Vashisth, B. K., Singh, N., Singh, N., & Verma, V. (2018). A systematic study of structural, magnetic and electric properties of perovskite-spinel composites prepared by sol-gel technique. *Journal of Alloys and Compounds*, *739*, 319-326.
- 17) Lin, Q., Yang, X., Lin, J., Guo, Z., & He, Y. (2018). The structure and magnetic properties of magnesium-substituted LaFeO<sub>3</sub> perovskite negative electrode material by citrate sol-gel. *International Journal of Hydrogen Energy*.
- 18) Del Toro, R., Hernández, P., Díaz, Y., & Brito, J. L. (2013). Synthesis of La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>FeO<sub>3</sub> perovskites nanocrystals by Pechini sol-gel method. *Materials Letters*, *107*, 231-234.
- 19) Sim, Y., Yoo, J., Ha, J. M., & Jung, J. C. (2019). Oxidative coupling of methane over LaAlO<sub>3</sub> perovskite catalysts prepared by a co-precipitation method: Effect of co-precipitation pH value. *Journal of Energy Chemistry*, *35*, 1-8.
- 20) Haron, W., Wisitsoraat, A., & Wongnawa, S. (2017). Nanostructured perovskite oxides-LaMO<sub>3</sub> (M= Al, Co, Fe) prepared by co-precipitation method and their ethanol-sensing characteristics. *Ceramics International*, *43*(6), 5032-5040.

- 21) Wang, X., Yang, C., Zhou, D., Wang, Z., & Jin, M. (2018). Chemical co-precipitation synthesis and properties of pure-phase BiFeO<sub>3</sub>. *Chemical Physics Letters*, 713, 185-188.
- 22) Chen, X., Chao, X., & Yang, Z. (2019). Submicron barium calcium zirconium titanate ceramic for energy storage synthesised via the co-precipitation method. *Materials Research Bulletin*, 111, 259-266.
- 23) Ghiasi, M., & Malekzadeh, A. (2014). Solar photocatalytic degradation of methyl orange over La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> nano-perovskite. *Separation and Purification Technology*, 134, 12-19.
- 24) Lei, Y., Su, H., & Tian, F. (2018). A novel nitrogen enriched hydrochar adsorbents derived from salix biomass for Cr(VI) adsorption. *Scientific reports*, 8(1), 1-9.
- 25) Moothedan, M., & Sherly, K. B. (2020), Synthesis and characterization of nanomesoporous lanthanum aluminate (LaAlO<sub>3</sub>) for catalytic wet air oxidation of phenol, *Emergent Materials* 3:267–277
- 26) Durak, H., & Aysu, T. (2015). Effect of pyrolysis temperature and catalyst on production of bio-oil and bio-char from avocado seeds. *Research on Chemical Intermediates*, 41(11), 8067-8097.
- 27) Juma, I. (2020). Production, local trade and diversity of avocado (*Persea americana* Mill.) in the southern highlands of Tanzania (Doctoral dissertation).

## EKLER

### *I. Mali etkinlikler*

Projenin toplam bütçesi 17,567.84 TL olup, makine teçhizat için 7,168.50 TL, Laboratuvar MALzemesi İle Kimyevi ve Temrinlik Malzeme Alımları için 5,357.47 TL ve Hizmet Alımları için 4,959.00 TL harcanmıştır. Proje kapsamında *Yağsız Tip Diyafram Vakum pompası* makine teçhizat olarak alınmıştır. Proje bütçesinin geri kalanının bir kısmı proje önerisinde alınması planana kimyasallar ve sarf malzemelerin temini, diğer kısmı ise katalizör ve hammadde karakterizasyonu için Hizmet Alımı olarak analizler için kullanılmıştır. Proje sonunda kalan bütçe 82.40 TL'dir.

### *II. Bilimsel etkinlikler*

2. ara rapor döneminde, “Synthesis Method and Calcination Temperature Effects on LaAlO<sub>3</sub> Perovskite Type Catalyst” isimli bildiri hazırlanarak Barselona/İspanya’da 5-7 Kasım 2019 tarihleri arasında gerçekleştirilen Bilge Kağan 2. Uluslararası Bilim Kongresi’nde sözlü sunum olarak sunulmuştur (Ek-1).

3. ara rapor döneminde, “Pyrolysis of Avocado Seed as an Approach for Bio-waste Utilising” isimli bildiri hazırlanarak Edirne’de 1-3 Eylül 2020 tarihleri arasında online olarak gerçekleştirilen II. International Agricultural, Biological & Life Science Conference’da sözlü sunum ve özet bildiri olarak sunulmuştur (Ek-2). Kongrenin anlaşma yaptığı diğer indexlerde taranan dergilerinde yayınlanmak üzere seçilen söz konusu çalışma “*Experimental Study of Thermal Pyrolysis of Avocado Seed for Liquid Fuel Production*” başlığıyla International Journal of Innovative Approaches in Agricultural Research dergisinin Aralık 2020 sayısında basılmış ve projeye teşekkür edilmiştir (Ek-3).



**BILGE KAGAN**  
International Science Congress

# Bilge Kağan ISC - 2019

Bilge Kağan 2nd Interantional Science Congress

05-07 November 2019  
Barcelona / SPAIN

**SCIENTIFIC RESEARCH  
ARTICLES BOOK**

## Contents

	sayfa no
İÇ-DİŞ GRUP KARŞILAŞTIRMALARININ KOLLEKTİF BENLİK SAYGISINA ETKİSİ Dr. Öğretim Üyesi Timuçin AKTAN , Dr. Öğretim Üyesi Atanur AKAR	1
THE ROLE OF A MODERN UNIVERSITY IN THE INTEGRATION OF EDUCATION, SCIENCE AND BUSINESS Prof. Dr. Nurmukhanova GULNARA	14
YENİ DÖNEM TÜRK SINEMASI YÖNETMENLERİNDEN YAVUZ TURGUL'UN FILMLERİNDE ANA KARAKTER BETİMLEMESİ: ŞENER ŞEN ÖRNEĞİ Araş. Görev. Yunus Emre ÖKMEN	19
AZERBAIJAN - TÜRKİYE İŞLETME YÖNETİCİLERİNİN LİDERLİK DAVRANIŞLARININ KARŞILAŞTIRILMASI Prof. Dr. Muhsin HALİS, Ramzi GULİYEV	41
YENİ MEDYA DÜŞÜNÜRLERİNDEN HENRY JENKINS İLE CHRISTIAN FUCHS'UN GÖRÜŞLERİNİN, YENİ MEDYANIN BİREYSEL KULLANIMI VE EKLAN KÜLTÜRÜ AÇISINDAN İNCELENMESİ Arş. Gör. Yunus Emre ÖKMEN	54
ASSESSMENT OF ENTREPRENEURIAL POTENTIAL OF TURAN UNIVERSITY Dr. Saltanat Tamenova, Akmaral Ualzhanova, Aigerim Nurgissayeva	68
KAMU SPOTLARININ 2-6 YAŞ GRUBU ÇOCUKLAR İÇİN GÖRELİK BAKIMINDAN DEĞERLENDİRİLMESİ Cemile ÇULCUOĞLU, Pınar ÇINAR	74
INTEGRATION OF KAZAKHSTAN'S AGRICULTURAL MARKET IN THE EAEU PhD, Professor Dina RAZAKOVA	81
21. YÜZYILDA YENİ TEKNOLOJİLERİN ETKİSİNDE GELİŞEN MODA ENDÜSTRİSİ Öğr. Gör. Pınar ÇINAR	88
SYNTHESIS METHOD AND CALCINATION TEMPERATURE EFFECTS ON LAALO3 PEROVSKITE TYPE CATALYST Dr. Rahmiye Zerrin YARBAY ŞAHİN, Asst. Prof. Adife Şeyda YARGIÇ, Prof. Nurgül ÖZBAY	96
PROBLEMATIC ISSUES OF APPLICATION OF INTERNATIONAL LEGAL NORMS ON PROTECTION OF ATMOSPHERIC AIR IN THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN PhD student Zh.B. Umbetbayeva , Prof. S.Zh. Suleimenova,	102

## SYNTHESIS METHOD AND CALCINATION TEMPERATURE EFFECTS ON LAAL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PEROVSKITE TYPE CATALYST

Dr. Rahmiye Zerrin YARBAY ŞAHİN

*Chemical Engineering Department Faculty of Engineering Bilecik Seyh Edebali University  
Biotechnology Application and Research Centre, Bilecik Şeyh Edebali University  
[zerrin.yarbay@bilecik.edu.tr](mailto:zerrin.yarbay@bilecik.edu.tr)*

Asst. Prof. Adife Şeyda YARGIÇ

*Chemical Engineering Department Faculty of Engineering Bilecik Seyh Edebali University  
Biotechnology Application and Research Centre, Bilecik Şeyh Edebali University*

Prof. Nurgül ÖZBAY

*Chemical Engineering Department Faculty of Engineering Bilecik Seyh Edebali University  
Biotechnology Application and Research Centre, Bilecik Şeyh Edebali University*

### Abstract

Perovskite type oxides are accepted as crucial because of their usage in fields such as solid oxide fuel cell, photocatalysis, electronic and heterogeneous catalysis. These materials are widely used as catalysts due to their high thermal strength and low cost compared to precious metals and are generally prepared by sol-gel, microemulsion, co-precipitation, freeze drying, flame hydrolysis and citrate complexation methods. The textural structure and phase purity of the synthesized perovskites varies according to the method of preparation and calcination temperature and the low surface area of these materials limits their use. A possible way to overcome this problem is to develop synthesis methods and work on calcination temperatures. In this study, LaAlO<sub>3</sub> catalysts were synthesized by sol-gel and co-precipitation methods and studied at two different calcination temperatures of 700 and 900°C. According to BET, SEM and XRD analysis results of catalysts, better surface structures and higher surface areas of the co-precipitation method calcined at 700°C were obtained.

**Keywords:** Perovskite, LaAlO<sub>3</sub>, sol-gel, co-precipitation.

### 1. Introduction

LaAlO<sub>3</sub> has gained interest in the last decades due to its encouraging microwave dielectric properties, excellent lattice matching and a good matching for thermal expansion (Tian, Yu & Wang, 2007). LaAlO<sub>3</sub> powder has also been widely studied as a catalytic material for the oxidative coupling of methane because of its high activity and high selectivity for C<sub>2</sub> hydrocarbon formation (Li, Zhuo & Shi, 2004). Lanthanum aluminate (LaAlO<sub>3</sub>) with different kinds of dopants either on the A- or on the B-site is known to be a mixed ionic and p-type electronic conductor at high oxygen partial pressures and ionic conductor at low partial pressures (Lybye, Poulsen & Mogensen, 2000). LaAlO<sub>3</sub> has been utilised as an excellent substrate for superconducting devices because it provides a high-quality factor, excellent lattice matching, and a good matching for thermal expansion. Besides, it provides a negative temperature coefficient of resonant frequency which makes it possible to combined with another dielectrics with positive resonant frequency such as CaTiO<sub>3</sub> to give temperature stable microwave dielectric ceramics (Zhou, Huang, Chen, Xu & Gong, 2004).

In general,  $\text{LaAlO}_3$  has been synthesized by conventional solid-state reaction of aluminium oxide ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) and lanthanum oxide ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) in the temperature range 1500–1700°C. On the other hand, this method was very well established with the drawbacks like ensuring complete oxide reaction and the introduction of impurities during the subsequent milling procedures and practices. As a sequence, a number of wet chemical methods have been considered to obtain  $\text{LaAlO}_3$  at low temperature. In order to eliminate these disadvantages, low temperature wet chemical synthesis techniques have been developed. One of these is co-precipitation of lanthanum- and aluminium-bearing precursors followed by calcining the precipitates. Depending on the test conditions, synthesis temperatures for totally converting the co-precipitates to  $\text{LaAlO}_3$  varied over a large range (from 700 to 1350°C). Another preparation method is sol-gel synthesis. Sahu et al. synthesized nanosized  $\text{LaAlO}_3$  at as low as 600 °C using a sol-gel by utilizing aluminium and lanthanum chlorides as precursors (Li, Zhang & Lee, 2007).

In this work, sol-gel and co-precipitation methods have been used to synthesise  $\text{LaAlO}_3$  powder at different calcination temperatures. The synthesised  $\text{LaAlO}_3$  powders have been characterised using powder X-ray diffraction analysis (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), and Barrett–Emmett–Teller (BET) method.

## 2. Materials and Methods

$\text{LaAlO}_3$  perovskites were prepared by the citrate and co-precipitation methods.  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ABCR),  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich), citric acid monohydrate (ADR) and ammonium carbonate (VWR) were used as reagents. An aqueous solution of citric acid was prepared. The aqueous solutions of metal nitrates were added to that of citric acid, and they were agitated for 1 h. Then ammonium carbonate was added until the pH was 6. The resulting solution was concentrated by slowly evaporating water under vacuum in a rotary evaporator at 75°C until a gel was obtained. This gel was dried in an oven, slowly increasing the temperature to 120°C and maintaining this temperature overnight, to produce a solid amorphous citrate precursor. The resulting precursor was milled, kept at 200°C and then calcined in air at 800°C for 5 h (Yarbay, Figen, & Baykara, 2012).

Solutions of metal nitrate in stoichiometric ratio were prepared.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ – $\text{NaOH}$  solution at 1:1 mole ratio was added to the metal nitrate solution until pH was 10. 400 ml distilled water was added and stirred for 90 min to obtain a hydrogel. Filtration, washing, and filtration cycle was applied for hydrogel for six times. The solvent was exchanged by ethanol in order to replace water in the gel and alcogel was obtained. The alcogel was dried and calcinated in air at 800°C for 5 h (Yarbay & Baykara, 2011).

XRD patterns were recorded with an PANalytical X'Pert Pro Materials Research Diffractometer using  $\text{CuK}\alpha$  radiation ( $\lambda=0.15406$  nm). The X-ray tube was operated at 45 kV and 40 mA and the X-ray pattern was scanned with a step size of 2°/min from 10 to 90° (2 $\theta$ ).

The nitrogen adsorption/desorption isotherms at 77 K were measured using a Micromeritics ASAP 2020 analyzer. The surface areas were determined using the Barrett–Emmett–Teller (BET) method. The pore volumes and pore size distribution were determined by the Barrett–Joyner–Halenda (BJH) method from the adsorption branch of the isotherms.

The perovskite catalysts were characterized for morphologies using scanning electronic microscopy (SEM) (Zeiss Supra VP 40). Perovskites were positioned on carbon bands and coated with a platinum thin layer in Ar atmosphere with Quorum Q150RESDC Sputter Coater.

### 3. Results and Discussion

The XRD measurements of the catalysts are illustrated in Figure 1. Sol-gel prepared catalyst calcined at 700°C showed that the structure was amorphous. On the other hand, Sol-gel prepared catalyst calcined at 900°C was consisted of hexagonal  $\text{LaAlO}_3$ . Hexagonal  $\text{H}_3\text{LaO}_3$  phase was detected besides hexagonal  $\text{LaAlO}_3$  for co-precipitation method used catalyst calcined at 700°C. However, when the calcination temperature increased from 700 to 900°C for co-precipitation method,  $\text{H}_3\text{LaO}_3$  phase decomposed into  $\text{La}_2\text{O}_3$  phase.

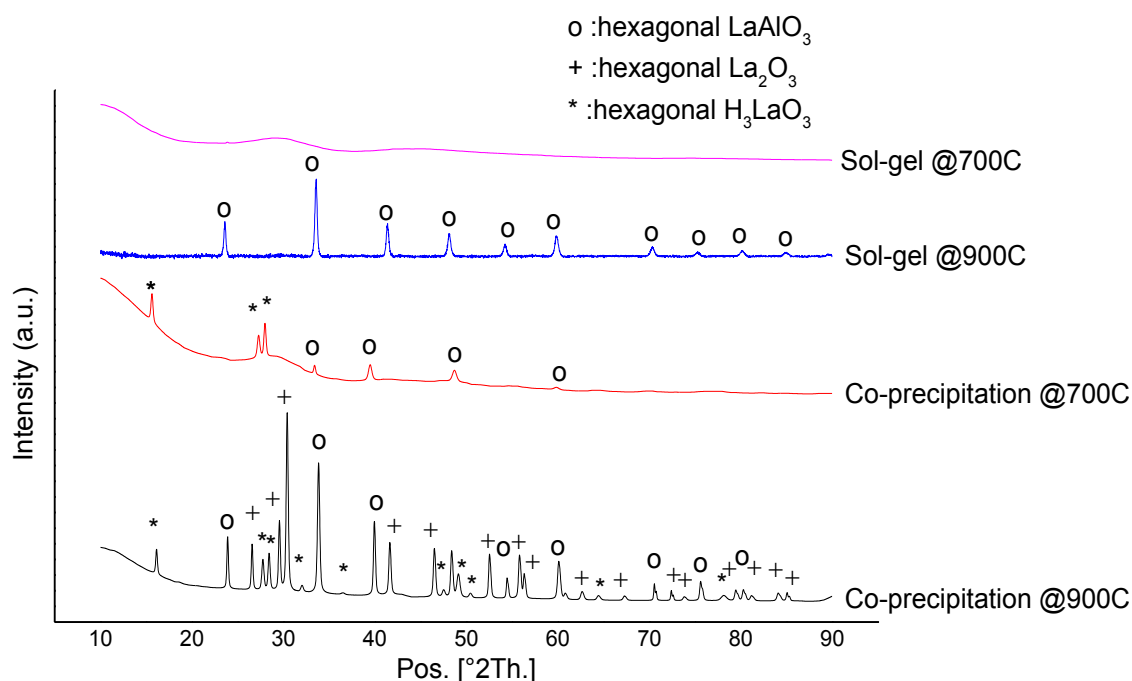


Figure 1. XRD spectrum of the samples.

BET equation was used to determine the surface area of  $\text{LaAlO}_3$  catalysts. The surface area of catalysts, pore diameter and total pore volume was given in Table 1. When the calcination temperature was increased from 700°C to 900°C, the surface area decreased in both synthesis methods. This can be seen as a result of the high temperature sintering of the catalysts. The surface areas of the catalysts synthesized by co-precipitation were higher than the sol-gel method. Co-precipitation gave catalysts having a larger pore volume, while a smaller total pore volume was obtained in the sol-gel. This is also supported by the reduction of pore diameters and total pore volume of the catalysts which are supposed to be sintered by increasing calcination temperature.

Table 1. Textural properties of the samples.

Method	Temperature (°C)	$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)	Total pore volume (cm <sup>3</sup> /g)
Sol-gel	700	10.390	0.052
Sol-gel	900	2.751	0.018
Co-precipitation	700	54.686	0.353
Co-precipitation	900	23.044	0.074

According to the IUPAC Classification, adsorption-desorption isotherms (given in Fig. 2.) corresponded type V with an H3 hysteresis loop. In H3, it indicates aggregates (loose

assemblages) of platelike particles forming slit-like pores. According to type V, mesoporous solids proceeds via multilayer adsorption followed by capillary condensation.

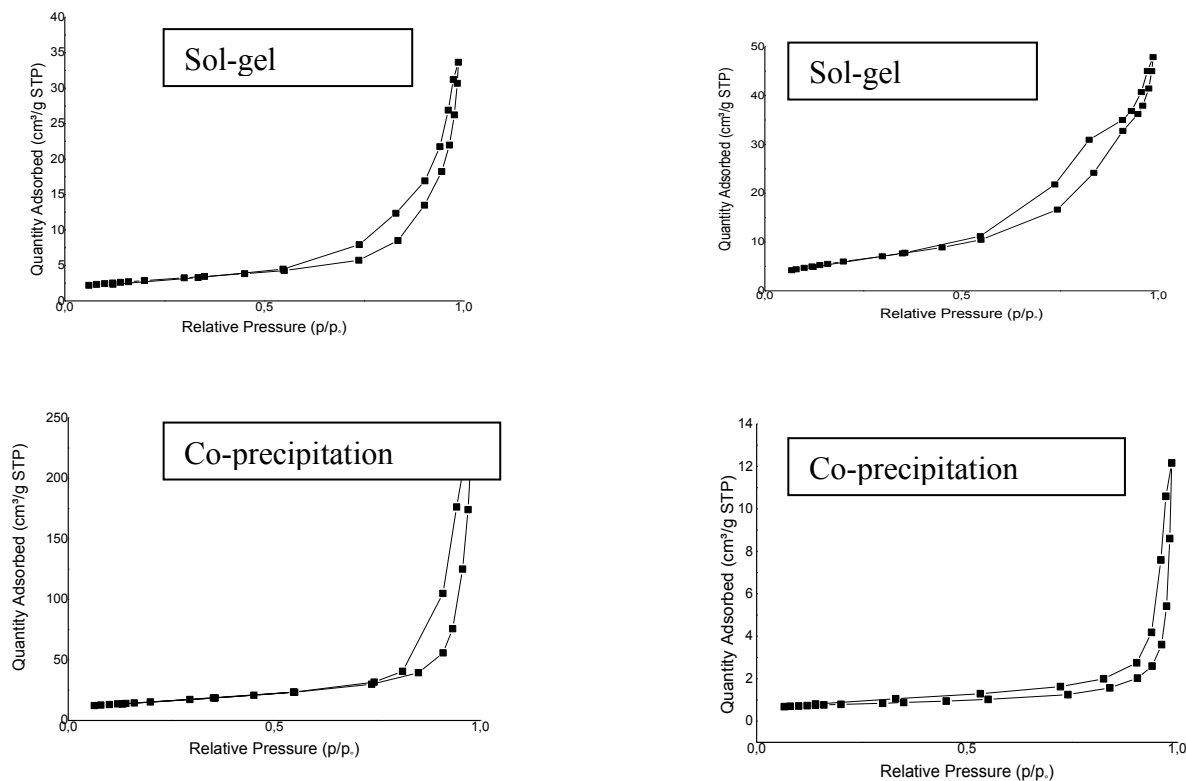


Figure 2 N<sub>2</sub> adsorption/desorption isotherms.

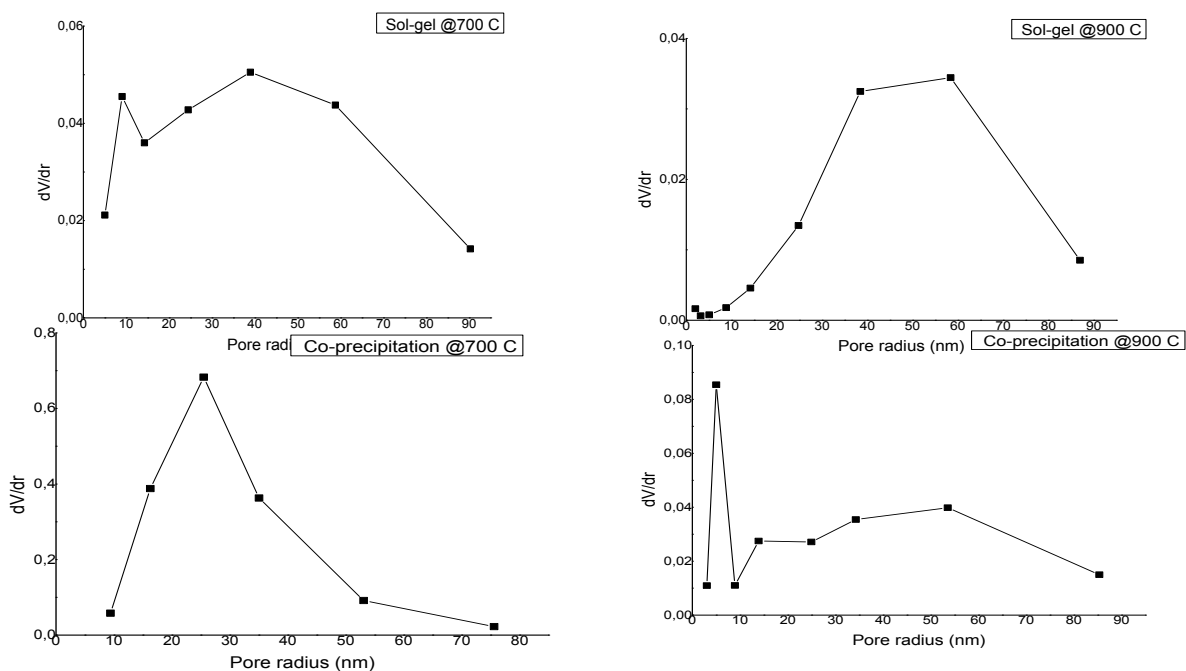


Figure 3. Pore size distributions of the samples.

The pore size distributions of the catalysts in terms of Harkins and Jura plot with FAAS correction were given in Fig. 3. The pores in structures of perovskites were uniformly distributed. Wide pore size distributions were as observed, ranging from 5-90 nm.

SEM images of the catalysts were given in Figure 4. Catalysts prepared with co-precipitation method showed smaller homogeneous structures. In the images taken at 1000 magnification ratio, it was seen that the particles formed less porous structures with the increase of calcination temperature especially in co-precipitation method. This is consistent with the BET analysis results. In addition, when two synthesis methods were compared, spherical and homogeneous structures were formed in the co-precipitation method, whereas non-homogenous and less porous structures were obtained by sol-gel method.

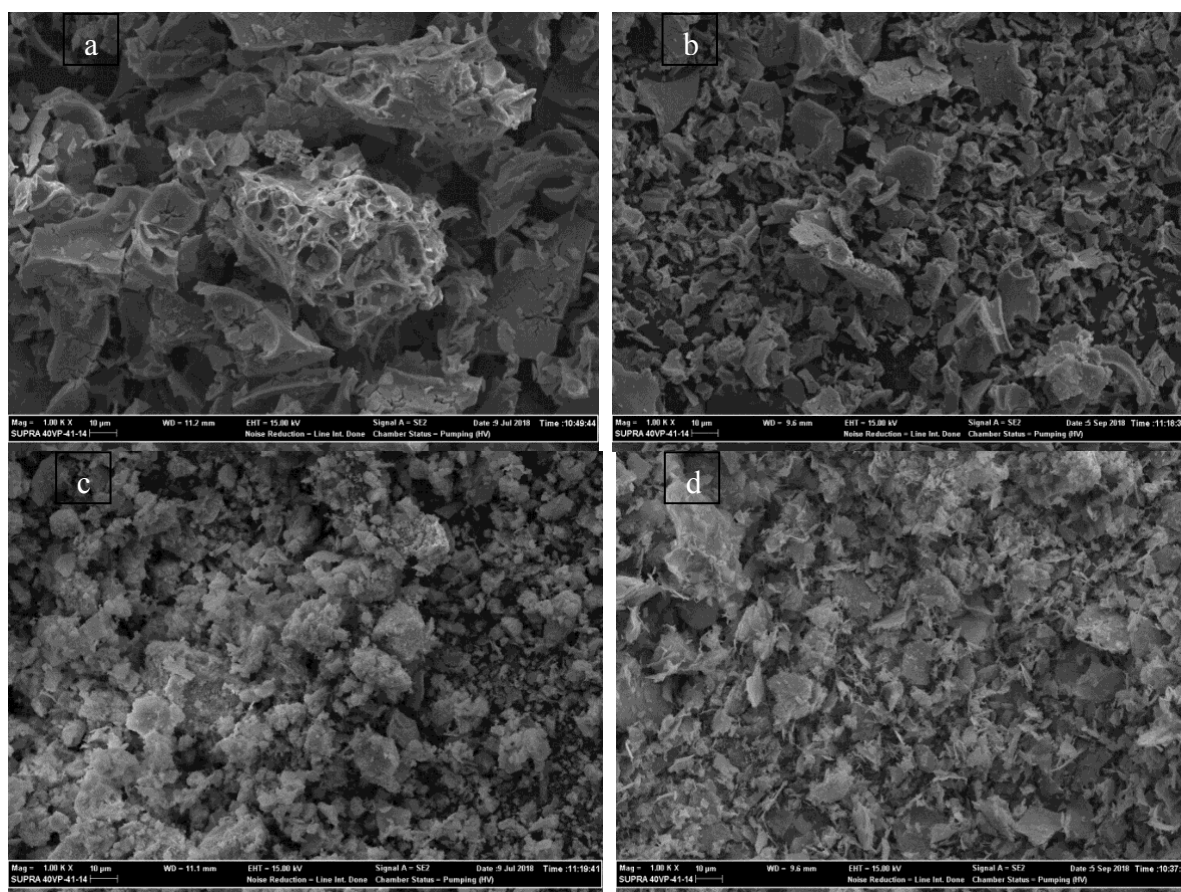


Figure 4. SEM images of the catalysts: sol-gel method calcined a) @700°C and b) @900°C, co-precipitation method calcined a) @700°C and b) @900°C.

#### 4. Conclusion

In this work, sol-gel and co-precipitation methods have been used to synthesise  $\text{LaAlO}_3$  powder at different calcination temperatures. According to results, single  $\text{LaAlO}_3$  perovskite phase can be obtained at 900°C with sol-gel method. The specific surface area of the catalysts

was decreased according to calcination temperature increment. The highest surface area can be achieved via co-precipitation method in case of calcination 700°C. In terms of SEM figures, quite similar but common structures that can be found in the literature was observed.

### Acknowledgements

The authors are grateful for the financial support provided by the Scientific Research Projects Commissions of Bilecik Şeyh Edebali University (Project No. 2018-01.BŞEÜ.03-08).

### References

- Li, W., Zhuo, M. W., & Shi, J. L. (2004). Synthesizing nano LaAlO<sub>3</sub> powders via co-precipitation method. *Materials Letters*, 58(3-4), 365-368.
- Li, Z., Zhang, S., & Lee, W. E. (2007). Molten salt synthesis of LaAlO<sub>3</sub> powder at low temperatures. *Journal of the European Ceramic Society*, 27(10), 3201-3205.
- Lybye, D., Poulsen, F. W., & Mogensen, M. (2000). Conductivity of A- and B-site doped LaAlO<sub>3</sub>, LaGaO<sub>3</sub>, LaScO<sub>3</sub> and LaInO<sub>3</sub> perovskites. *Solid State Ionics*, 128(1-4), 91-103.
- Tian, Z. Q., Yu, H. T., & Wang, Z. L. (2007). Combustion synthesis and characterization of nanocrystalline LaAlO<sub>3</sub> powders. *Materials Chemistry and Physics*, 106(1), 126-129.
- Yarbay R. Z., Baykara Z. S., Partial Substitution of Lanthanum with Silver and Strontium in the LaNiO<sub>3</sub> Perovskite: Effect of the Preparation Method, *Energy Challenges for Advanced Materials and Processes (ECAMP 2011)* May 25-29, 2011, Cappadocia, Turkey., Niğde, Türkiye, 25 Mayıs 2011, ss.1-10
- Yarbay, R. Z., Figen, H. E., & Baykara, S. Z. (2012). Effects of Cobalt and Nickel Substitution on Physical Properties of Perovskite Type Oxides Prepared by the Sol-Gel Citrate Method. *Acta Physica Polonica-Series A General Physics*, 121(1), 44.
- Zhou, D., Huang, G., Chen, X., Xu, J., & Gong, S. (2004). Synthesis of LaAlO<sub>3</sub> via ethylenediaminetetraacetic acid precursor. *Materials chemistry and physics*, 84(1), 33-36



**PROCEEDINGS OF  
II. INTERNATIONAL  
AGRICULTURAL, BIOLOGICAL  
& LIFE SCIENCE CONFERENCE  
E-AGBIOL 2020**

**1 – 3 SEPTEMBER, 2020,  
EDİRNE, TURKEY**

**Organized by  
Trakya University**

**ISBN #: 978-975-374-278-8  
Trakya University Publisher #: 238**



## PYROLYSIS OF AVOCADO SEED AS AN APPROACH FOR BIO-WASTE UTILISING

Rahmiye Zerrin Yarbay Şahin <sup>1,2\*</sup>, Ozan ÖRENAY<sup>1</sup>, Yunus DOLAŞ<sup>1</sup>, Adife Şeyda YARGIÇ<sup>1</sup>,  
Nurgül ÖZBAY<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Bilecik Şeyh Edebali University Chemical Engineering Department, Bilecik, Turkey

<sup>2</sup> Bilecik Şeyh Edebali University Energy Technologies Application and Research Centre  
Bilecik, Turkey

\*Corresponding and Presenting Author: zerrin.yarbay@bilecik.edu.tr

### ABSTRACT

Bio-waste which is available in large quantities worldwide is rich in biodegradable organic matter. By utilizing from bio-waste as feedstocks to attain valuable bio-based products, resource and waste problems will be solved as being “double green”. The bio-waste utilization aids decrease pollution while providing renewable energy and bio-based chemicals for the upcoming utilizations. Consequently, bio-waste resource utilization has involved growing attention in scientific and industrial societies.




The characteristic of avocado seed as a bio-waste was analysed using elemental analysis resulted as 39.89% C, 5.43% H, 0.43% N, 45.2% O content. Higher heating value was calculated using Dulong Formula as 13.70 MJ/kg. The raw milled bio-waste was characterized by FT-IR containing the wavenumbers in the range of 4000-400 cm<sup>-1</sup>. The spectra bands for bio-waste demonstrated characteristic peaks of cellulose, hemicellulose and lignin. The mean moisture and ash contents of the “as received” avocado seeds employed in this study were 6.54 wt% and 2.42 wt.%, respectively. Pyrolysis of avocado seed was carried out in a Heinze reactor at 500°C with a heating rate of 10°C/min and retention time of 20 min. The pyrolysis experiment yielded liquid product (32%), solid product “char” (34%) and non-condensable gas (34%) with biomass conversion of 67%. Based on the results, it was confirmed that avocado seed can be utilized as a potential bio-waste according to pyrolysis results but liquid properties as a bio-fuel oil and solid product char properties as an activated carbon should be evaluated in detail.

**Keywords:** Avocado seed, biomass, bio-waste, pyrolysis, waste management.



Original article

## Experimental Study of Thermal Pyrolysis of Avocado Seed for Liquid Fuel Production

Rahmiye Zerrin Yarbay Şahin <sup>a, b, \*</sup>, Ozan Örenay <sup>a</sup>, Yunus Dolaş <sup>a</sup>,

Adife Şeyda Yargıç <sup>a</sup> & Nurgul Özbay <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Bilecik Şeyh Edebali University Chemical Engineering Department, Bilecik, Turkey

<sup>b</sup>Bilecik Şeyh Edebali University Energy Technologies Application and Research Centre Bilecik, Turkey

### Abstract

Bio-waste which is available in large quantities worldwide is rich in biodegradable organic matter. By utilizing from bio-waste as feedstocks to attain valuable bio-based products, resource and waste problems will be solved as being “double green”. The bio-waste utilization aids decrease pollution while providing renewable energy and bio-based chemicals for the upcoming utilizations. Consequently, bio-waste resource utilization has involved growing attention in scientific and industrial societies.

The characteristic of avocado seed as a bio-waste was analysed using elemental analysis resulted as 39.89% C, 5.43% H, 0.43% N, 45.2% O content. The higher heating value was calculated using Dulong Formula as 13.70 MJ/kg. The raw milled bio-waste was characterized by FT-IR containing the wavenumbers in the range of 4000-400 cm<sup>-1</sup>. The spectra bands for bio-waste demonstrated characteristic peaks of cellulose, hemicellulose and lignin. The mean moisture and ash contents of the “as-received” avocado seeds employed in this study were 6.54 wt% and 2.42 wt.%, respectively. Pyrolysis of avocado seed was carried out in a Heinze reactor at 500°C with a heating rate of 10°C/min and retention time of 20 min. The pyrolysis experiment yielded the liquid product (32%), solid product “char” (34%) and non-condensable gas (34%) with biomass conversion of 67%. Based on the results, it was confirmed that avocado seed can be utilized as a potential bio-waste according to pyrolysis results but liquid properties as a bio-fuel oil and solid product char properties as an activated carbon should be evaluated in detail.

**Keywords:** Avocado seed, biomass, bio-waste, pyrolysis, waste management

**Received:** 21 August 2020 \* **Accepted:** 13 December 2020 \* **DOI:** <https://doi.org/10.29329/ijjaar.2020.320.6>

### \* Corresponding author:

Yarbay Şahin Rahmiye Zerrin is an assistant professor in the Department of Chemical Engineering at Bilecik Seyh Edebali University in Bilecik, Turkey. Her research interests include the renewable energy, material development, perovskite type catalyst, material characterization, reaction engineering, catalytic pyrolysis.  
Email: [zerrin.yarbay@bilecik.edu.tr](mailto:zerrin.yarbay@bilecik.edu.tr)

## INTRODUCTION

Bio-wastes are accepted as one of the main pollution issues due to landfills and the emission of greenhouse gases since domestic waste. As a result, the requirement to utilize these wastes in many application areas are not only a necessity but also a vital obligation (Gaur et.al., 2020). While some researchers were able to develop an environment-friendly aspect in order to achieve high-value chemicals, some of them were used to attain bio-oils to utilize as fuels and activated carbons to utilize for adsorption. Some of the materials utilized as bio-waste in the literature are tomato paste waste (Özbay et al., 2018), banana peel (Özbay et al, 2019), sugar beet pulp (Yarbay-Şahin et al, 2014), sunflower waste (Yargıç et al. 2013).

The avocado (*Persea Americana*) is an extremely nutritious and commonly disbursed subtropical fruit high in unsaturated fats and vitamins (Sánchez et al., 2017). While worldwide avocado production was  $2.71 \times 10^6$  metric tonnes in 2001, the number was increased by 42.8% to about  $3.87 \times 10^6$  metric tonnes in 2010 and  $6.41 \times 10^6$  metric tonnes in 2018. Among the producers, Mexico was noticed as the leading avocado producer country according to the records as 34% ( $2.18 \times 10^6$  metric tonnes) of the global avocados in 2018/2019. Mexico was followed by Indonesia ( $410.09 \times 10^3$  metric tonnes), Colombia ( $403.18 \times 10^3$  metric tonnes) and Peru ( $338 \times 10^3$  metric tonnes) (Juma, 2020). The avocado market is increasing rapidly in Europe as well, mostly in countries of the Mediterranean basin such as Spain, France, Italy and Greece (Sánchez et al., 2017).

Its rich nutritional content and health benefits favours the avocado fruit as an important trade commodity globally. Avocado fruits are commonly utilised as food, especially used as plain fruit, in salads or as juice (Juma 2020). After utilizing the fruit, its organic waste involving mainly of seeds and husks mixed with a small proportion of pulp. Hereafter, this waste is in most cases simply disarmed by landfilling and composted in order to use in a fertilizer and soil conditioner (Sánchez et al., 2017).

To the best of authors knowledge, only a few studies have been conducted in order to deal with the energy valorisation of avocado seeds into biofuels such as biodiesel and bioethanol. The potential of avocado seeds for pyrolysis is also very rare (Sánchez et al., 2017, Durak and Aysu, 2015).

The aim of this paper is to assess the fuel potential of avocado seeds and to examine the pyrolysis as one of the thermochemical approaches using a Heinze reactor. Before using in pyrolysis, the bio-waste was characterized in terms of elemental and FT-IR analysis. Product yields calculated from pyrolysis using formulas has been discussed. The present investigation demonstrates the relationship between the chemical character of avocado seed on its pyrolysis yields.

## MATERIALS and METHODS

### Bio-waste Feedstock

The seeds of avocado grown in Alanya (Antalya/Turkey) were separated and dried and ground in the "Armfield FT-7A" mill, ready for both elemental analysis and pyrolysis.

Bio-waste was sieved to attain average particle size before pyrolysis experiments. ASTM E 897-82 and ASTM D 1102-84 standard test methods were used to for volatile matter and ash determination, respectively. The weight fraction of moisture content was obtained in Sartorius MA 150 moisture analyser.

### The Pyrolysis Experiments

Air-dried biomass in amount of 15 g was put into the reactor which was heated by an electric furnace and the temperature was increased to a final temperature of 500°C with a heating rate of 10 °C/min and holding time of 20 min. The liquid product involving both aqueous and oil phases were separated by using a separating funnel and then weighed. After removing the solid char from the reactor, the gas yield was able to calculate by the difference (Özbay et al., 2018). The equations used to calculate the conversion, liquid, solid and gas yields can be found elsewhere (Durak and Aysu, 2015). Pyrolysis experiments were performed at least in duplicate and the values reported signify the average of these determinations.

### Characterization Methods

The elemental analysis applied to determine the amount of carbon, hydrogen, oxygen nitrogen and sulphur contained in the bio-waste was carried out on Leco CHN628, S628 device. The carbon, hydrogen, oxygen and sulphur contents of the biomass determined were calculated using the higher heat value (HHV) of the Dulong's formula as reported by Harker and Backhurst gave in Equation 1 (Harker and Backhurst, 1981).

$$\text{Higher Heating Value (kJ/kg)} = 338,2C + 1442,8\left(H - \frac{O}{8}\right) + 94,2S \quad (\text{Eqn. 1})$$

FT-IR analysis was done to specify the functional group of bio-waste using Agilent Cary 630 spectrometer Instrument.

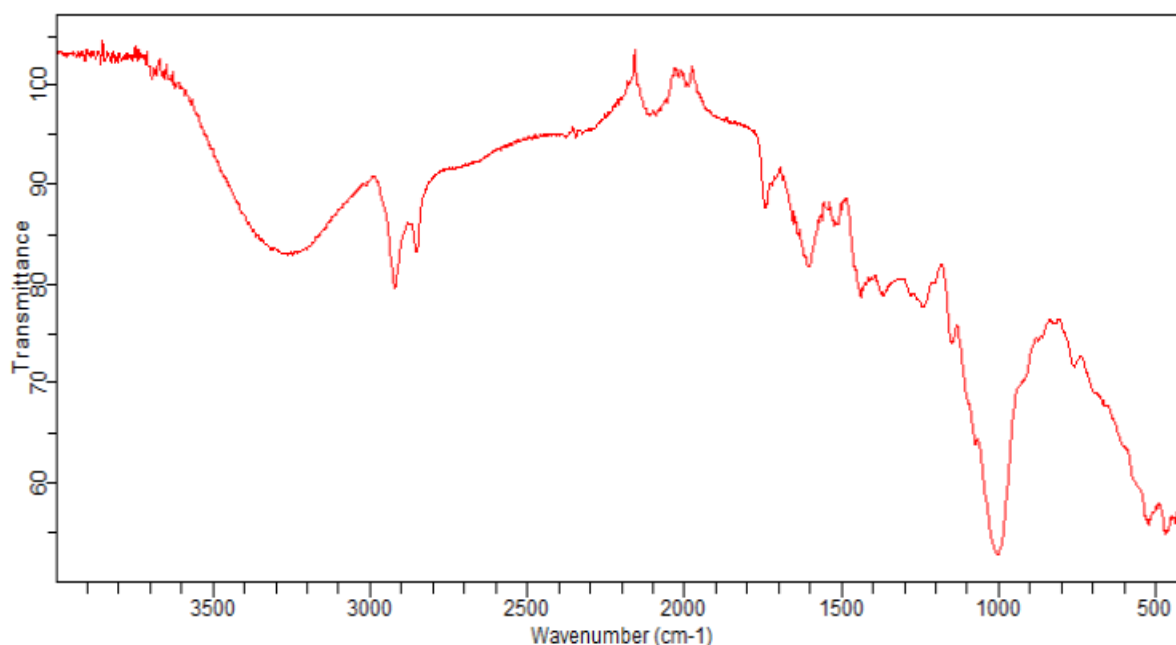
## RESULTS and DISCUSSION

Elemental analysis results of air-dried, ground, sieved avocado seeds are given in Table 1. Despite its high oxygen content, it can be seen as a very promising biomass source with its low nitrogen and sulphur content. The mean moisture and ash contents of the avocado seeds employed in this study were 6.54 wt % and 2.42 wt %, respectively.

**Table 1.** Ultimate analysis (wt.%) of the avocado seed.

Ultimate analysis	
Carbon (wt.%)	39.89
Hydrogen (wt.%)	5.43
Nitrogen (wt.%)	0.43
Oxygen (wt.%) (from difference)	45.2
Sulphur	0.55
H/C	1.62
O/C	0.85
Higher heating value (MJ/kg)	13.70

The FT-IR spectrum of the avocado seed is given in Figure 1. When the FT-IR spectrum was examined, a wide and widespread –OH peak was observed at 3250  $\text{cm}^{-1}$ . This peak highlights the presence of alcohol, phenol or carboxylic acids. The peaks are seen in 2910-2850  $\text{cm}^{-1}$  and 1500-1380  $\text{cm}^{-1}$  indicate the presence of aliphatic structures with asymmetrical and symmetrical C-H vibrations. The bands at 2100-2000  $\text{cm}^{-1}$  indicate the C $\equiv$ N stress vibrations and belong to the characteristic adsorption of 1240  $\text{cm}^{-1}$  C-N. The peak seen at 1900  $\text{cm}^{-1}$  is C = C = C stretching peak. Severe peaks seen around 1750-1600  $\text{cm}^{-1}$  are caused by olefinic C = C vibrations and C = O vibrations in aromatic structures. Peaks showing the aromatic C-H structure in the range of 1000  $\text{cm}^{-1}$  and 600  $\text{cm}^{-1}$  were also recorded.



**Figure 1.** FT-IR spectrum of avocado seed.

Table 2 displays the product yields of avocado seed pyrolysis at fixed conditions. From Table 2, it can be stated that the solid fraction represents 33.50 wt % of the original mass, the condensable “liquid” product 32.86 wt% and the gaseous fraction 33.63 wt %. The conversion of the avocado seed into gaseous and liquid products was calculated as 67.08 wt %.

**Table 2.** Pyrolysis and conversion yields of the avocado seed.

Conversion (%)	Liquid product (%)	Gaseous product (%)	Solid product (%)
67.08	32.86	33.63	33.50

Results which are parallel to the current study were recorded in the previous studies on the avocado seed pyrolysis. In a study conducted by Durak et al. (2005), thermal and catalytic pyrolysis of avocado seeds was carried in a fixed-bed tubular reactor at temperatures varying 400 to 600 °C, with heating rates of 50 °C/min. It was found that both temperature and catalysts were determined to be the main factors affecting the conversion of avocado seeds. The highest liquid yield (37.5 wt %) including water was attained using 10 % KOH catalyst at 600 °C (Durak and Aysu, 2015).

In another study, investigators dealt with especially torrefaction and carbonization of avocado seeds in order to layout the chemical, physical and fuel properties of the solids and liquids obtained in the temperature range between 150 and 900 °C. The transformation of the avocado seeds into different fractions was evaluated as 25.1 wt % solid, 55.9 wt % liquid and 19 wt % gas product at 500 °C. As a result, the study underlines that thermal processing can be evaluated in order to reduce the volatile fraction of this biomass, obtaining an improved solid bio-fuel and a valuable liquid with for further energy uses (Juma, 2020).

### Conclusion

The aim of this paper was to evaluate the characterization of avocado seeds and to examine the pyrolysis of this bio-waste using a Heinze reactor. Pyrolysis of avocado seed implemented at 500°C with a heating rate of 10 °C/min and retention time of 20 min resulted liquid product (32%), solid product “char” (34 %) and gaseous product (34 %) with biomass conversion of 67 %. The results indicated that pyrolysis of avocado seed can be evaluated as a hopeful process for achieving activated carbon, bio-fuel and valuable chemicals production. After evaluating its characteristic in detail, bio-oil obtained from avocado seed pyrolysis liquid product can be used in many application areas.

### Acknowledgement

The authors are grateful for the financial support provided by the Scientific Research Projects Commissions of Bilecik Şeyh Edebali University (Project No. 2018-01.BŞEÜ.03-08). The authors thank to Dr. Cenk Karakurt for his support during the grinding process.

## REFERENCES

- Durak, H., & Aysu, T. (2015). Effect of pyrolysis temperature and catalyst on production of bio-oil and bio-char from avocado seeds. *Research on Chemical Intermediates*, 41(11), 8067-8097.
- Gaur, A., Tiwari, S., Kumar, C., & Maiti, P. (2020). Bio-waste orange peel and polymer hybrid for efficient energy harvesting. *Energy Reports*, 6, 490-496.
- Harker JH, Backhurst JR. *Fuel and energy*. London: Academic Press Limited; 1981.
- Juma, I. (2020). Production, local trade and diversity of avocado (*Persea americana* Mill.) in the southern highlands of Tanzania (Doctoral dissertation).
- Ozbay, N., Yargic, A. S., & Sahin, R. Z. Y. (2018). Tailoring Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the catalytic pyrolysis of tomato waste. *Journal of the Energy Institute*, 91(3), 424-433.
- Özbay, N., Yargıç, A. Ş., Şahin, R. Z. Y., & Yaman, E. (2018). Research on the Pyrolysis Characteristics of Tomato Waste with Fe–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst. In *Exergetic, Energetic and Environmental Dimensions* (pp. 815-828). Academic Press.
- Ozbay, N., Yargic, A. S., Sahin, R. Z. Y., & Yaman, E. (2019). Valorization of banana peel waste via in-situ catalytic pyrolysis using Al-Modified SBA-15. *Renewable Energy*, 140, 633-646.
- Sánchez, F., Araus, K., Domínguez, M. P., & San Miguel, G. (2017). Thermochemical transformation of residual avocado seeds: torrefaction and carbonization. *Waste and Biomass Valorization*, 8(7), 2495-2510.
- Yarbay Şahin, R. Z., Yargıç, A. S., Özbay, N., & Önal, E. (2014). Removal of Phenol from Aqueous Solution Using Sugar Beet Pulp Activated Carbon. *Chemical Engineering Transactions*, 42, 169-174.
- Yargic, A. S., Sahin, R. Z. Y., Ozbay, N., & Onal, E. (2013). The effect of different operating conditions on removal of reactive dye by green carbon adsorption. *Journal of Selcuk University Natural and Applied Science*, 498-510.