

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

PROJE ADI:

Hidrotermal Yöntem Kullanılarak Karbon Nano-Parçacıkların Sentezi ve
Karakterizasyonu

PROJE YÜRÜTÜCÜSÜ: Dr. Öğr. Üyesi Elif YAMAN

PROJE NOSU: 2021-02.BŞEÜ.28-01

DANIŞMAN: Prof. Dr. Nurgül ÖZBAY

ARAŞTIRMACILAR:

- 1- Doç. Dr. Sinan TEMEL
- 2- Dr. Öğr. Üyesi Fatma Özge GÖKMEN
- 3- Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Fatih GÖZÜKIZIL

Proje Sözleşmesi BAŞLAMA TARİHİ: 24-01-2022

Proje Sözleşmesi BİTİŞ TARİHİ: 23-01-2023

BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLECİK, 2022

Özet

Yapılan bu projede, yenilenebilir bir kaynak olan atık biyokütleden karbonizasyon ve hidrotermal karbonizasyon hibrit yöntemi kullanılarak karbon nano-parçacıkların sentezlenmesi hedeflenmiştir. Literatürde karbon nano-parçacık üretiminde hammadde olarak mali değeri yüksek olan kimyasal girdi, yöntem olarak ise sonifikasyon ya da yüksek sıcaklık ve yüksek basınç gerektiren reaktörler kullanılmıştır. Proje kapsamında tercih edilen yöntem ise, geleneksel yöntemlerden daha ekonomik, kolay ve güvenli olması sebebiyle tercih edilmiştir. Ayrıca, hammadde olarak mobilya sektörü atığı olan çam ağacı talaşı ve meşe ağacı talaşı kullanılarak atık yönetimine de katkıda bulunulmuştur. Temin edilen hammaddeler öncelikle karbonizasyon işlemine tabi tutulmuş ve biyo-char elde edilmiştir. Ardından öğütme ile boyutu küçültülen biyo-char örnekleri oda şartlarında asit ortamında hidrotermal yöntem ile bozundurulmuştur. Literatürde kullanılan hidrotermal yöntemlerde yüksek basınç ve sıcaklık kullanıldığından, güvenlik ve yüksek maliyet açısından dezavantajlıdır. Projede kullanılacak bu yöntem oda koşullarında kendiliğinden kontrollü olarak gerçekleştirildiği için bu dezavantajların ortadan kalkması da hedeflenmektedir. Hibrit yöntem kullanılarak elde edilmesi amaçlanan karbon nano-parçacıkların boyutları Zetasizer ile ölçülmüştür. Optimum koşulları M-550 ve HNO₃:H₂SO₄ oranı 40:20 olarak belirlenen karbon nano-parçacık üretimi ile elde edilen katı ürün FT-IR ve SEM analizleri ile karakterize edilmiştir. Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar rapor kapsamında detaylı bir şekilde tartışılmıştır. Sentezlenen karbon nano-parçacıkların uygulama alanları, su ve toprak temizliğinde birincil malzeme olarak çok işlevli adsorban, biyolojik uygulamalarda taşıyıcı ve görüntüleyici ajan olarak sıralanabilir. Bu uygulama alanları gelecekteki projelere fikir verebilir ve yeni araştırma konusu olarak araştırmacıların tercih edeceği bir konu olabilir.

Anahtar Kelimeler: biyokütle, karbonizasyon, hidrotermal metot, karbon nano-parçacık.

Abstract

In this project, it is aimed to synthesize carbon nano-particles from waste biomass, which is a renewable resource, using the hybrid method of carbonization and hydrothermal carbonization. In the literature, chemical reactive with over costing value has been used as raw material in the production of carbon nano-particles, and sonification method or reactors that require high temperature and high pressure have been used. The used method within the scope of the project was chosen because it is more economical, easier and safer than traditional methods. In addition, pine wood sawdust and oak wood sawdust, which are furniture industry waste, were used as raw materials to contribute to waste management. The raw materials were first subjected to carbonization process and bio-char was obtained. Then, the bio-char samples, which were reduced in size by grinding, were decomposed by hydrothermal method in acid environment at room conditions. Hydrothermal methods used in the literature have disadvantageous in terms of safety and high cost. Since this method to be used in the project is carried out in room conditions in a self-controlled manner, it is also aimed to eliminate these disadvantages. The particle size of the carbon nanoparticles was measured with Zetasizer. The solid product obtained by carbon nano-particle production, whose optimum conditions were determined as M-550 ve $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$ v/v 40:20, was characterized by FT-IR and SEM analysis. The results obtained from the experimental studies are discussed in detail within the scope of the report. Application areas of synthesized carbon nanoparticles can be listed as a primary material in water and soil cleaning, as a multifunctional adsorbent, as a carrier and imaging agent in biological applications. These application areas can give an idea to future projects and may be a preferred topic by researchers as a new research topic.

Keywords: biomass, carbonization, hydrothermal method, carbon nano-particle.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No.</u>
ÖZET	1
ABSTRACT	2
İÇİNDEKİLER	3
ŞEKİLLER LİSTESİ	4
ÇİZELGELER LİSTESİ	5
1. GİRİŞ	6
2. KONU KAPSAM VE LİTERATÜR ÖZETİ	8
4. DENEYSEL YÖNTEM	11
4.1. Biyokütle Örneklerinden Karbonizasyon Yöntemi ile Biyo-char Üretimi	11
4.2. Biyo-char'dan Karbon Nano-parçacık Üretimi	11
4.3. Biyo-char'dan Üretilen Karbon Nano-parçacığın Karakterizasyonu	13
5. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR	14
5.1. Karbon Nano-parçacık Örneklerinin Fizikokimyasal Özellikleri	14
6. BİLİMSEL ETKİNLİKLER	22
7. MALİ ETKİNLİKLER	23
8. SONUÇ	24
9. KAYNAKLAR	25

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No.</u>
Şekil 1. (a) Hidrotermal reaktör (b) Hidrotermal reaktörün iç haznesi	12
Şekil 2. K-400-24, K-400-33 ve K-400-42 örneklerinin fiziki görüntüsü	14
Şekil 3. K-550-24, K-550-33 ve K-550-42 örneklerinin fiziki görüntüsü	14
Şekil 4. K-700-24, K-700-33 ve K-700-42 örneklerinin fiziki görüntüsü	15
Şekil 5. M-400-24, M-400-33 ve M-400-42 örneklerinin fiziki görüntüsü	15
Şekil 6. M-550-24, M-550-33 ve M-550-42 örneklerinin fiziki görüntüsü	16
Şekil 7. M-700-24, M-700-33 ve M-700-42 örneklerinin fiziki görüntüsü	16
Şekil 8. M örneğinin SEM görüntüleri (a) 100 x (b) 1 kx	18
Şekil 9. M-550 örneğinin SEM görüntüleri (a) 250 x (b) 1 kx	18
Şekil 10. Öğütülmüş M-550 örneğinin SEM görüntüleri (a) 1 kx (b) 5 kx	19
Şekil 11. M-550-42 örneğinin SEM görüntüleri (a) 250 x (b) 1 kx	20
Şekil 12. M, M-550 ve M-550-42 örneklerine ait FT-IR spektrumları	21

ÇİZELGELER LİSTESİ

	<u>Sayfa No.</u>
Tablo 1. Biyo-char örneklerinin üretim şartları	11
Tablo 2. Karbon nano-parçacık üretiminde deneysel prosedür	12
Tablo 3. Karbon nano-parçacıkların Zetasizer analiz sonuçları	17

1. GİRİŞ

İklim değişikliğinin azaltılabilmesi ve doğanın daha fazla korunabilmesi için sürdürülebilirlik oldukça önemlidir. Biyoteknolojiye ve döngüsel ekonomiye olan ilgi de bu amaca paralel olarak artmaktadır. Biyoteknoloji ve biyoekonominin gelişimi ile ilgili en önemli konu, dünya çapında yıllık 140 Gt olduğu tahmin edilen ormancılık ve tarımdan kaynaklanan geniş hacimli biyokütle atığıdır (Tripathi vd., 2019). Atık biyokütlenin verimli kullanılabilmesi ve biyoekonomiye tam katkı sağlayabilmesi için yalnızca enerji kaynağı olarak kullanılması yeterli değildir (Franca vd., 2009). Bu tarımsal atıklar çeşitli uygulamalar için önemli bir potansiyele sahiptir, ancak esas olarak yasal kısıtlamalar ve toplama/ileri işleme maliyetleri nedeniyle şu anda yalnızca küçük bir yüzdesi endüstriyel uygulamalar için bir hammadde veya yakıt olarak kullanılabilir. Bu yeterince verimli kullanılmayan biyokütle atığı, yalnızca kullanılmayan potansiyeli temsil etmekle kalmaz, aynı zamanda depolama veya yakmanın olumsuz çevresel etkilerinin olabileceğini de gösterir. Örneğin, yanma durumunda büyük miktarlarda uçucu organik bileşiklerin emisyonuna ve depolama durumunda ise yeraltı suyunun kirlenmesine sebep olabilir (Franca vd., 2009). Tarımsal atıkların yaygın bulunabilirliği ve ekonomik potansiyeli göz önünde tutularak, enerji üretiminde değerlendirilmeleri için çok fazla akademik çalışma yapıldığı görülmektedir (Martinez vd., 2019; Silva vd., 2020; Nadaleti, 2019; Araújo vd., 2019). Bu tarımsal atıkların, içerdiği yüksek karbon miktarı sayesinde karbonlu malzeme üretiminde de kullanılması oldukça önemlidir. Biyokütleden elde edilen en önemli karbonlu malzemelerden biri biyo-chardır. Biyo-char, oksijenin sınırlı olduğu bir ortamda biyokütlenin termokimyasal dönüşümünden elde edilen katı bir malzemedir (IBI Standards, 2015). Karbon nanomalzemeler; karbon nanotüpler, grafen, karbon noktaları ve fulleren gibi formlarda geniş bir uygulama alanına sahiptir. Karbonlu malzemenin nano boyutta kullanımı üstün özelliklerinin yanında, benzersiz genişlikte yüzey alanı sağlar. Bu da seçilecek uygulama alanına göre karbonlu nanomalzemeyi öncelikli tercih sebebi kılar. Nanoboyutta malzeme üretiminde iki temel yöntem vardır: aşağıdan yukarıya (bottom-up) ve yukarıdan aşağıya (top-down). Yukarıdan aşağıya çalışılan sentez yöntemlerinde mekanik öğütme ya da aşındırma gibi yöntemler kullanılır. Aşağıdan yukarıya yaklaşımı ile yapılan sentez yöntemlerinde ise kimyasal buhar depolama, sol-gel, sprey piroliz ve kimyasal buhar yoğunlaştırma en bilinen yöntemlerdir. Aşağıdan yukarıya yaklaşımı ile elde edilen nano boyuttaki karbon malzemelerin ilk yatırım ve üretim maliyetleri oldukça yüksektir (Allhoff vd., 2017). Literatürde ise yüksek verim değerleri sebebiyle, daha çok bu gruba ait çalışmalar bulunmaktadır.

Yapılan bu projede, yukarıdan aşağıya yaklaşımı ile karbonizasyon ve hidrotermal karbonizasyon hibrit yöntemi kullanılarak nano-boyutta karbon malzeme elde edilmiştir. Projenin ilk 6 aylık bölümünde, biyokütleler temin edilmiş, karbonizasyon yöntemi ile biyo-char üretimi gerçekleştirilmiştir. Sonraki 6 aylık süreçte ise gerçekleştirilecek olan hidrotermal karbonizasyon deneyleri tamamlanmış ve elde edilen karbon nano-parçacıkların parçacık boyutları zetasizer ile ölçülmüştür. Ardından optimum koşullarda elde edilen örnekler FT-IR ve SEM analizleri ile karakterize edilmiştir.

2. KONU KAPSAM VE LİTERATÜR ÖZETİ

Yapılan projede, sürdürülebilir bir kaynak olan tarımsal atıklardan, karbonizasyon ve hidrotermal yöntemler birlikte kullanılarak karbon nano-parçacıkların sentezlenmesi amaçlanmıştır. Projenin başarı ile tamamlanmasıyla, literatürde pahalı hammaddeler, pahalı çözücüler ve pahalı yöntemler ile sentezlenen karbon nano-parçacıkların ucuz maliyetli bir yöntem ile sentezlenebilmesi sağlanmıştır. Ayrıca, bu yöntemin gerçekleştirileceği reaksiyon koşullarında, geleneksel yöntemlerle oluşabilecek güvenlik (yüksek sıcaklık ve yüksek basınç kaynaklı) problemleri de ortadan kaldırılmıştır.

Karbon nano-parçacıklar sahip olduğu mükemmel floresan özellikler, yüksek kimyasal kararlılık ve düşük toksisite gibi özellikleri sayesinde biyo-bilim ve biyo-teknolojide büyük potansiyel göstermektedir. Ayrıca biyokütleyle yalnızca hidrotermal muamele uygulanarak elde edilen hidrokömürün enerji kaynağı olarak kullanıldığı çalışmalar da mevcuttur. Literatür taraması kapsamında farklı yöntemlerle sentezlenen ve farklı uygulama alanlarına sahip olan karbonlu malzemeleri içeren çalışmalar özetlenmiştir.

Wang vd. (2018), farklı konsantrasyonlarda karbon-dot (CD) eklemiş toprakta maş fasulyesi filizlerini yetiştirmiş ve CD katkısının bitki büyümesi ve fotosentez üzerine etkilerini incelemiştir. CD sentezi için hidrotermal yöntem kullanılmıştır. CD'lerin, kök uzaması, gövde uzaması ve katı biyokütle dahil olmak üzere, maş fasulyesi filizlerinin büyümesi üzerinde bir doz-tepki etkisi gösterdiğini belirlemişlerdir. Optimum konsantrasyon değerinde, CD katkısı bitki büyümesi ve gelişiminin desteklenmesine yol açmış olabilecek, tohumların kök canlılığını ve nem seviyesini de desteklemiştir. Ayrıca, CD'lerle muamele edilen maş fasulyesi filizleri, kontrole kıyasla %21,9 daha fazla karbonhidrat içeriğine sahiptir. Çalışma kapsamında bu karbonhidrat artışının, CD'lerin fotosentezdeki rolü ile ilgili olabileceğini çıkarımında bulunmuşlardır. Elde edilen sonuçlar topraktaki CD katkısının biyolojik araştırmalarda ve tarımsal üretimde önemli bir umut vaat ettiğini göstermektedir.

Sztancs vd. (2021), yaptıkları çalışmada sera gazı emisyonunu azaltmak için kömürle birlikte yakılan yenilenebilir hidrokömürün (HC) sentezini geliştirmeyi amaçlamışlardır. *Chlorella vulgaris* mikroalg biyokütlesinin asetik asit varlığında hidrotermal karbonizasyonu (cHTC), farklı reaksiyon sıcaklıklarında ($T=180-220$ °C) gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar homojen katalizör uygulamasının yakıtı iyileştirdiğini, enerji verimliliğini %0,38 ve %36,3'e varan değerlerde iyileştirdiğini göstermektedir. Katalitik ve otokatalitik hidrokömür karışımlarının enerji kaynağı olarak kullanılmasının, katı yakıt ateşlemesinin genel çevresel etkilerini ve sera

gazı ayak izini iyileştirerek düşük karbon emisyonlu enerji üretimine geçişi kolaylaştırdığını göstermiştir.

Paul ve Kurian (2021), Tayland bölgesinde yetişen jack meyvesi ve demirhindi kabuğu biyokütle örneklerini kullanarak yüzeyi pasifleştirilmiş, azot katkılı karbon noktalarının (N-CD'ler) kolay ve tek basamakta hidrotermal sentezini gerçekleştirmişlerdir. Hidrotermal süreç diklorometan (DCM) varlığında, 180°C'de 12 saatte tamamlanmıştır. Sentezlenen N-CD'lerin, mavi bölgede güçlü uyarma bağımlı floresan yaydığı belirlenmiştir. N-CD'lerin grafitleştirilmesi, X-ışını kırınımı yöntemi ile belirlenmiştir. Yüzey işlevselleştirmesi FT-IR çalışmalarıyla doğrulanırken, nitrojen katkılama X-ışını fotoelektron spektroskopisi ile gösterilmiştir. Sentezlenen N-CD'lerin ortalama boyutu TEM görüntüleri ile jackfruit kabuğu ve demirhindi kabuğu öncülleri için sırasıyla 6.4 nm ve 5.3 nm olarak belirlenmiştir. Çalışma, biyoatıktan yüksek kuantum verimine sahip mavi ışıldayan karbon noktaları elde etmek için yenilikçi bir tasarım önererek, geleneksel karbon kaynaklarına yeşil ve sürdürülebilir bir alternatif sunmaktadır.

Martinez vd. (2021), lignoselülozik biyokütlelerin hidrotermal karbonizasyonunun (HTC) daha iyi anlaşılabilmesi için dört hammadde: bambu, kahve ağacı, okaliptüs ve kahve atığı üzerinde çalışmışlardır. Çalışma koşullarının reaksiyon verimi, ürün bileşimi ve elde edilen ürünün enerji yoğunluğu üzerine etkileri incelenmiştir. Her hammadde, 180, 200, 220 ve 240 °C sıcaklıklarda 3 saat süreyle HTC işlemine tabi tutulmuştur. Sonuçlar, farklı endüstriyel ölçekli HTC simülasyon durumlarını modellemek ve değerlendirmek için kullanılmıştır. Genel verimlilik, incelenen tüm biyokütlelerde benzerdir. Biyo-yakıtlı bir enerji santrali ile entegrasyon, sürecin basitleştirilmesine olanak sağlarken aynı zamanda verimlilik kazanımları da sağlayacaktır. İncelenen tüm biyokütleler, HTC yöntemiyle enerji ve katma değerli ürün üretimi için uygun görünmektedir.

Li vd. (2020), yaptıkları çalışmada biyokütleden hidrotermal süreç ile elde ettikleri sorbenti metilen mavisi gideriminde kullanmışlardır. Reaksiyon şartları 200 °C ve 7 saat olarak belirlenmiştir. Hidrotermal muamele ile elde edilen katı ürünün parçacık boyutu ve yüzey alanının düşük olmasından sebep, reaksiyon ortamına ZnCl₂ eklemişlerdir. Ortama eklenen ZnCl₂, elde edilen hidro-kömürün yüzey alanını 16 ve gözenek hacmini ise 25 kat artırmıştır. Gözenek yapısının ve adsorpsiyon özelliklerinin iyileştirilmesi için ayrıca asit ile yıkama işlemi de uygulanmıştır. HCl ile yıkanan örneklerin, metilen mavisini adsorplama kapasitesi kullanılan parametrelere göre değişmekle birlikte %90-257 oranlarında artmıştır.

Singh vd. (2019), zehirli ve toksik kimyasal kullanımını sınırlayan bir yöntem olarak tek basamaklı hidrotermal yöntemi kullanarak azot- ve azot-fosfor- katkılı karbon-dot üretimini gerçekleştirmişlerdir. Sentez sırasında doğaya zararı olmayan yeşil kaynak olarak mikroalg *Dunaliella salina* kullanmışlardır. Elde edilen ürün (A-NPCD), TEM, FT-IR, P-XRD, DLS ve XPS yöntemleri ile karakterize edilmiştir. A-NPCD'ler, iyi seçicilik ve hassasiyetiyle Hg (II) ve Cr (VI) gibi toksik metal iyonları için sensör olarak görev yapabilmışlardır. Bu nedenle yapılan bu çalışmada, yeşil sentezlenmiş A-NPCD'lerin, karmaşık bir biyolojik ortamın hücre içi Hg (II) ve Cr (VI) tespitinde kimyasal olarak türetilmiş karbon-dotlar için iyi bir alternatif olabileceği önerilmiştir.

4. DENEYSEL YÖNTEM

Proje kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmalar bu başlık altında detaylı bir şekilde verilmiştir.

4.1. Biyokütle Örneklerinden Karbonizasyon Yöntemi ile Biyo-char Üretimi

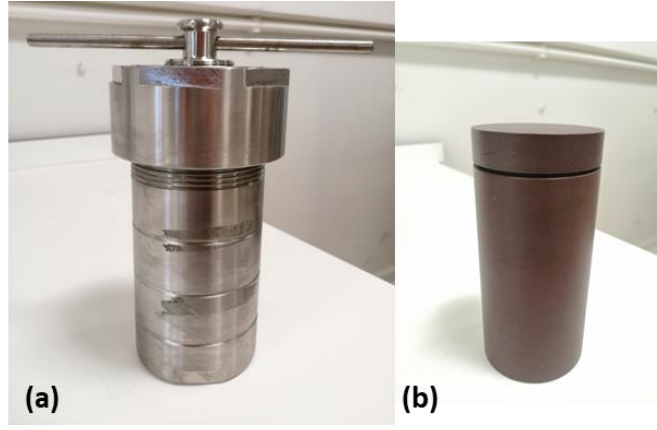
Hammadde örnekleri $\pm 0,001$ g duyarlılıkta tartımları alınarak ağzı sıkıca kapatılan toprak kaplara konulmuş ve kül fırına yerleştirilmiştir. $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ile 400 , 550 ve $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye çıkarılan örnekler bu sıcaklıkta 10 dakika fırında bekletilmiştir. Daha sonra $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ soğutma hızı ile oda sıcaklığına soğutulan örnekler öğütme işlemine hazır halde desikatörde bekletilmiştir. Elde edilen biyo-char örneklerine verilen kodlar Tablo 1'de özetlenmiştir. Üretilen biyo-char örnekleri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan Fritsch marka Pulverisette model halkalı öğütücüde 1200 rpm hızda, 3 dk boyunca öğütülmüştür.

Tablo 1. Biyo-char örneklerinin üretim şartları

Hammadde	Üretim Şartı	Kodu
Karaçam Ağacı Talaşı	$20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{dk}$, $400\text{ }^{\circ}\text{C}$	K-400
Karaçam Ağacı Talaşı	$20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{dk}$, $550\text{ }^{\circ}\text{C}$	K-550
Karaçam Ağacı Talaşı	$20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{dk}$, $700\text{ }^{\circ}\text{C}$	K-700
Meşe Ağacı Talaşı	$20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{dk}$, $400\text{ }^{\circ}\text{C}$	M-400
Meşe Ağacı Talaşı	$20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{dk}$, $550\text{ }^{\circ}\text{C}$	M-550
Meşe Ağacı Talaşı	$20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{dk}$, $700\text{ }^{\circ}\text{C}$	M-700

4.2. Biyo-char'dan Karbon Nano-parçacık Üretimi

Elde edilen biyo-char örnekleri (K-400, K-550, K-700, M-400, M-550 ve M-700), öğütüldükten sonra elenerek 60 mesh boyutunun altında kalan örnekler ayrılmıştır. Her bir örnek için 3 farklı asit oranı kullanılmıştır. Farklı oranlarda toplamda 60 mL asit eklenen 1 g biyo-char örneği Şekil 1'de gösterilen hidrotermal reaktöre alınarak, ağzı sıkıca kapatılmıştır. 2 sa oda koşullarında bekletilen reaktör açıldıktan sonra, 1 L saf suya eklenen asit-biyo-char karışımı 10 dk boyunca cam baget ile karıştırılmıştır. Önce kaba süzgeç kağıdı ile süzülen süzüntü, ardından $0,22\text{ }\mu\text{m}$ naylon membran kullanılarak vakum filtrasyona tabi tutulmuştur. Membran $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 48 sa boyunca kurutulmuştur. Kullanılan asit oranları ve deneysel prosedürün özeti Tablo 2'de verilmiştir.



Şekil 1. (a) Hidrotermal reaktör (b) Hidrotermal reaktörün iç haznesi

Tablo 2. Karbon nano-parçacık üretiminde deneysel prosedür

Biyo-char Örneği	Asit Oranı (HNO ₃ :H ₂ SO ₄ v/v)	Kodu
K-400	20:40	K-400-24
K-400	30:30	K-400-33
K-400	40:20	K-400-42
K-550	20:40	K-550-24
K-550	30:30	K-550-33
K-550	40:20	K-550-42
K-700	20:40	K-700-24
K-700	30:30	K-700-33
K-700	40:20	K-700-42
M-400	20:40	M-400-24
M-400	30:30	M-400-33
M-400	40:20	M-400-42
M-550	20:40	M-550-24
M-550	30:30	M-550-33
M-550	40:20	M-550-42
M-700	20:40	M-700-24
M-700	30:30	M-700-33
M-700	40:20	M-700-42

4.3. Biyo-char'dan Üretilen Karbon Nano-parçacığın Karakterizasyonu

Elde edilen karbon nano-parçacık örneklerinin karakterizasyonu için öncelikle Zetasizer nanoparçacık boyut ölçüm cihazı kullanılmıştır. Üniversitemiz Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezinden bulunan Zeta-Potansiyel ve Mobilite Ölçüm Cihazı (Malvern/Nanosizer-ZS) kullanılarak gerçekleştirilen analizde ortalama parçacık boyutu ve polidispersite indeksi (PDI) Dinamik Işık Saçılımı (DLS) metodu ile belirlenmiştir.

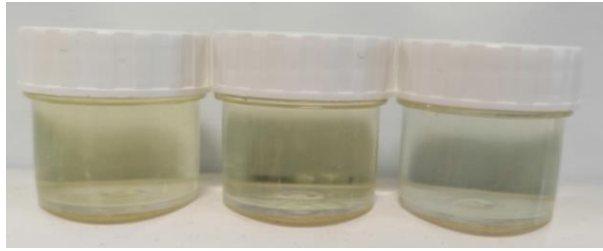
En düşük parçacık çapına sahip olan karbon nano-parçacık örneği DLS ile belirlendikten sonra, bu örneğin içerdiği fonksiyonel grupların tanımlanması için Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FT-IR, Perkin Elmer, Spectrum 100), yüzey morfolojik özelliklerinin belirlenmesi için alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM, Zeiss Supra 40VP) kullanılmıştır. Bu analizler de Üniversitemiz Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezinden bulunan cihazlarla hizmet alımı kapsamında yapılmıştır. FT-IR analizinde $4000-380\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında, 4 cm^{-1} çözünürlükte çalışılmıştır. Analizler gerçekleştirilirken zayıf toplam frekans (ATR) modülü kullanılmıştır. FESEM görüntüleri elde edilirken ise ikincil elektron (SE) dedektör kullanılarak, 10 kV elektron yükü ve $\sim 10\text{ mm}$ çalışma mesafesi şartlarında çalışılmıştır. SEM analizinden önce iletkenliğin sağlanması için örnekler Au/Pd ile kaplanmıştır (DC Sputter-Quorum Q300).

5. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Proje kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar bu başlık altında detaylı bir şekilde verilmiştir.

5.1. Karbon Nano-parçacık Örneklerinin Fizikokimyasal Özellikleri

K-400 örneğinden sırası ile $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$ oranları 20:40; 30:30 ve 40:20 olan asit ortamında üretilen örneklerin fiziki görüntüleri Şekil 2’de verilmiştir. Reaktör ortamına eklenen H_2SO_4 oranı azaldıkça, elde edilen süzüntünün daha açık renkte elde edildiği belirlenmiştir.



Şekil 2. K-400-24, K-400-33 ve K-400-42 örneklerinin fiziki görüntüsü

$\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$ oranları 20:40; 30:30 ve 40:20 olan asit ortamında hidrotermal olarak bozundurulmuş K-550 ve K-700 örneklerinin fiziksel görüntüleri sırası ile Şekil 3 ve Şekil 4’te verilmiştir. Verilen görüntüler ve Şekil 2 ile birlikte kıyaslandığında, daha yüksek sıcaklıklarda üretilen biyo-chardan elde edilen karbon nano-parçacık süzüntülerinin daha açık renkte olduğu görülmektedir. Hem biyokütleden biyo-char üretilirken hem de hidrotermal yöntemle karbon nano-parçacık üretilirken büyük moleküllerin parçalanması prensibine göre sentez yapıldığı için, bu farkın karbonizasyon sıcaklığı arttıkça, parçalanma reaksiyonlarının daha yüksek verimle gerçekleşmesine bağlı olması olarak açıklanabilir (Yaman vd., 2022).

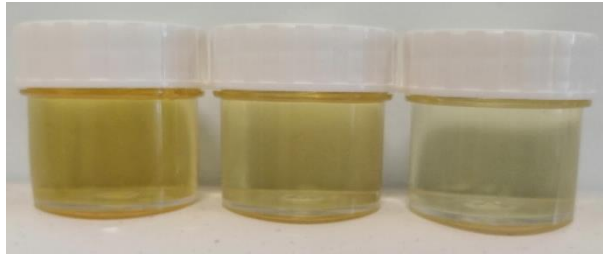


Şekil 3. K-550-24, K-550-33 ve K-550-42 örneklerinin fiziki görüntüsü



Şekil 4. K-700-24, K-700-33 ve K-700-42 örneklerinin fiziki görüntüsü

M-400, M-550 ve M-700 örneklerinin farklı asit oranlarında ($\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$ oranları 20:40; 30:30 ve 40:20) hidrotermal yöntemle tabii tutulması ile elde edilen karbon nano-parçacık içeren süzüntülerin fiziki görüntüleri sırasıyla Şekil 5, Şekil 6 ve Şekil 7’de verilmiştir. Yaman vd. (2021), üretilen biyo-charın fiziksel ve morfolojik özelliklerinin biyokütle hammaddesine ve reaktör sıcaklığı, tutulma süresi, ısıtma hızı gibi reaksiyon parametrelerine bağlı olduğunu belirtmiştir. Proje kapsamında elde edilen örneklerin fiziki görüntüleri kıyaslandığında K ve M örneklerinden elde edilen nano-parçacık içeren solüsyonların renklerinin farklı olduğu belirlenmiştir. K örneğinden farklı sıcaklıklarda üretilen biyo-char örneklerinden elde edilen ürün renklerinin farklı olduğu gibi M örneğinden de elde edilen solüsyonların renkleri farklı biyo-char üretim sıcaklığına göre değişmektedir. Buna ek olarak, H_2SO_4 ve HNO_3 ’ün de biyo-char bozunma reaksiyonlarına etkisi farklı olduğu için farklı asit oranları kullanılarak elde edilen -24, -33, -44 örneklerinin Şekil 5, Şekil 6 ve Şekil 7’de kendi içinde kıyaslandığında her biri birbirinden farklı fiziksel görünüme sahiptir.



Şekil 5. M-400-24, M-400-33 ve M-400-42 örneklerinin fiziki görüntüsü



Şekil 6. M-550-24, M-550-33 ve M-550-42 örneklerinin fiziki görüntüsü



Şekil 7. M-700-24, M-700-33 ve M-700-42 örneklerinin fiziki görüntüsü

Farklı biyokütle örneklerinden (K ve M), farklı sıcaklıklarda (400 °C, 550 °C ve 700 °C) üretilen, boyutu küçültülmüş ($D_p < 60$ mesh) biyo-char örneklerinden farklı asit oranları ($HNO_3:H_2SO_4$ oranları 20:40; 30:30 ve 40:20) kullanılarak hidrotermal yöntem ile elde edilen karbon nano-parçacık örnekleri süzöldükten sonra süzöntüden DLS ile parçacık boyut analizi gerçekleştirilmiştir. DLS, çözeltideki makromoleküllerin veya nanomalzemelerin Brown hareketini ölçen ve hidrodinamik çapı bir polidispersite indeksi (PDI) ile ölçerek parçacık boyutu dağılımını sağlayan yarı elastik ışık saçılma tekniği olarak da bilinir (Nimesh, 2013) ve nanometre aralığında parçacık boyutu analizi için kullanılan en yaygın tekniktir (Darji vd., 2022). DLS, kolloidal dispersiyonlar tarafından saçılan ışık dalgalanmalarını ölçer. Bu ölçüm yöntemi, agregasyon, yüzey değişiklikleri ve partiküller arasındaki etkileşim gibi değişen çevresel koşullarda malzemelerin kolloidal stabilitesinin elde edilmesine yardımcı olduğu için oldukça önemli bir özelliktir (Boyd vd., 2011). Analizden elde edilen sonuçlar Tablo 3'te verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre PDI değerleri 0,357 ile 1,0 arasında değişmektedir. Çoğu değer ise 0,5'den büyük olduğu belirlenmiştir. PDI boyutsuz bir parametredir ve 0,5'ten büyük olması nanoyapıların polidispers çözeltilisine sahip geniş boyut dağılımını göstermektedir (Darji vd., 2022).

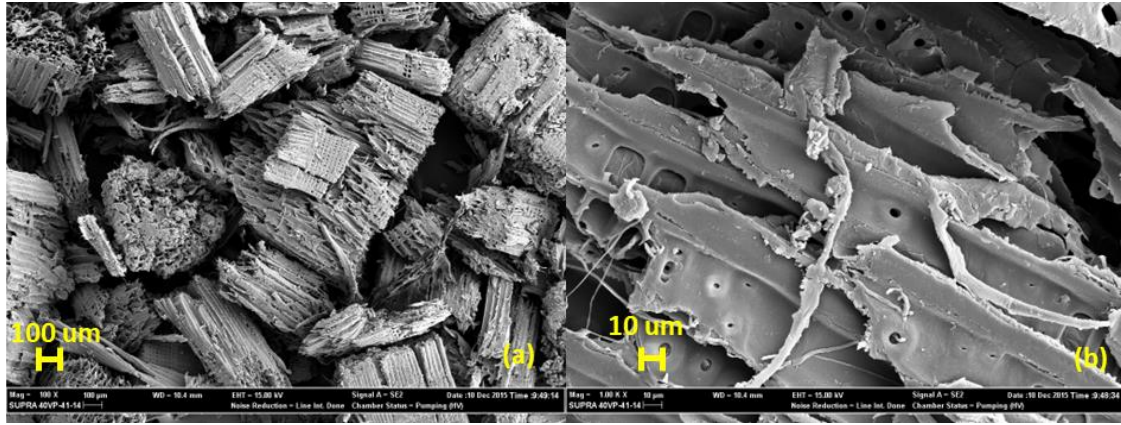
Tablo 3. Karbon nano-parçacıkların Zetasizer analiz sonuçları

Örnek	Ortalama Parçacık Boyutu (nm)	PDI
K-400-24	1138	0,771
K-400-33	1620	0,619
K-400-42	1141	0,812
K-550-24	8672	0,550
K-550-33	2417	1,000
K-550-42	2275	0,357
K-700-24	962	0,715
K-700-33	1915	1,000
K-700-42	939	0,808
M-400-24	1469	0,880
M-400-33	3149	1,000
M-400-42	2165	1,000
M-550-24	878	0,783
M-550-33	1013	0,597
M-550-42	519	0,534
M-700-24	3846	1,000
M-700-33	3019	1,000
M-700-42	1812	1,000

Elde edilen örneklerin ortalama parçacık boyutu ise 519-2417 nm aralığında değişmektedir. Biyokütleden elde edilen biyo-charın özellikleri hammadde tipine bağlıdır ve elde edilen karbon örneklerinin de parçacık çapı her iki hammaddede (K ve M) aynı hidrotermal reaksiyon koşullarında farklı olarak elde edilmiştir. Ayrıca hidrotermal reaksiyonda en önemli parametre olan asit oranına göre de elde edilen örneklerin parçacık çapı farklılık göstermektedir. Denenen parametrelere göre, parçacık çapı en düşük olan örnek M hammaddesinden, 550 °C’de üretilen biyo-charın kullanıldığı ve HNO₃:H₂SO₄ oranının 4:2 olduğu reaksiyon koşullarında 519 nm olarak elde edilmiştir.

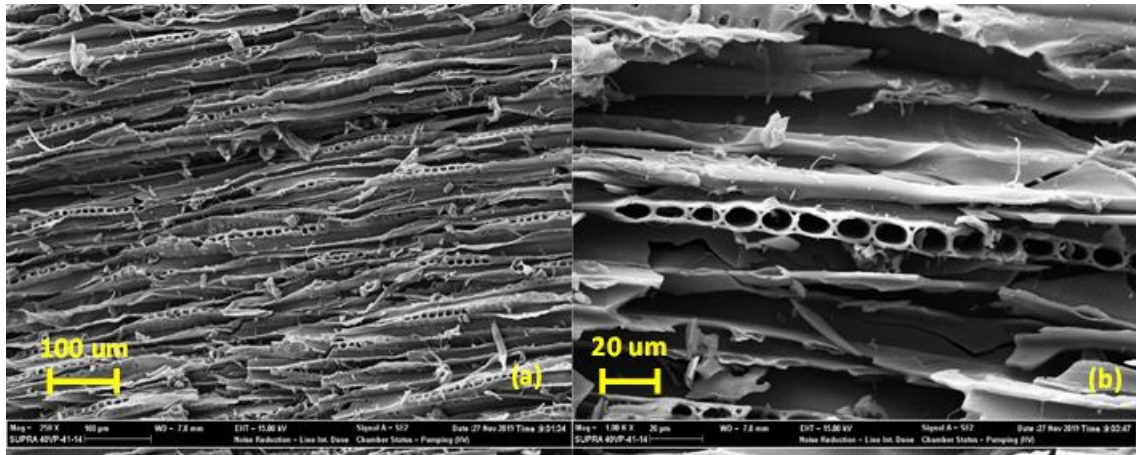
Buna göre, en düşük nano-parçacık boyutu elde edilen örneğin hammaddesi olan M, bu hammaddeden 550 °C’de üretilen M-550 ve HNO₃:H₂SO₄ oranının 4:2 olduğu hidrotermal reaktör katı ürününün SEM ve FT-IR analizleri karşılaştırmalı olarak gerçekleştirilmiştir.

M örneğinin 100 x ve 1 kx büyütmelemlerde alınan FESEM görüntüleri Şekil 8’de verilmiştir. Elde edilen görüntülerden, lignoselülozik biyokütle örneğinin kafesli ve çok gözenekli olmayan bir yapıya sahip olduğu belirlenmiştir.



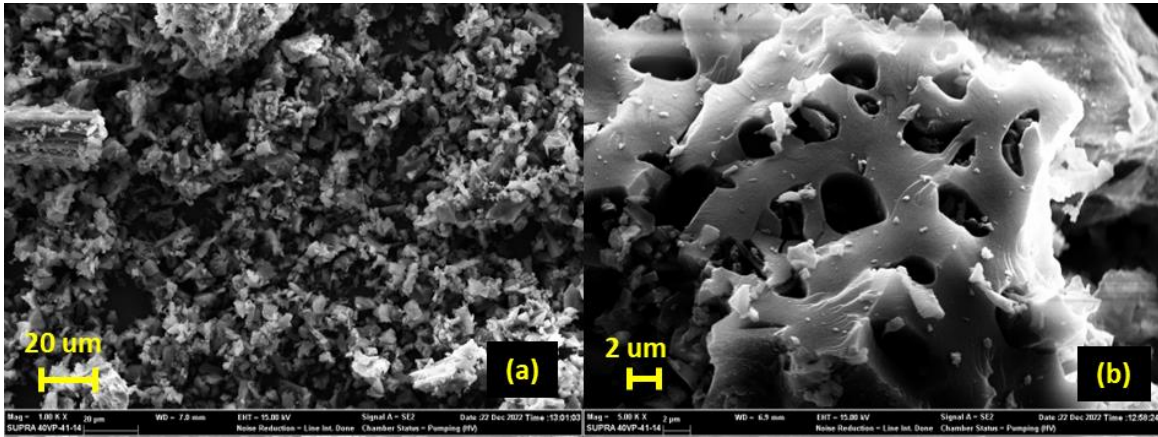
Şekil 8. M örneğinin FESEM görüntüleri (a) 100 x (b) 1 kx

M-550 örneğine ait 250 x ve 1 kx büyütmelemlerde alınan FESEM görüntüleri Şekil 9’da verilmiştir. M ve M-550 örneklerinin görüntüleri kıyaslandığında, karbonizasyon işlemi boyunca uçucu bileşenlerin yapıdan uzaklaşması ile gözenekli bir yapı elde edildiği görülmektedir.



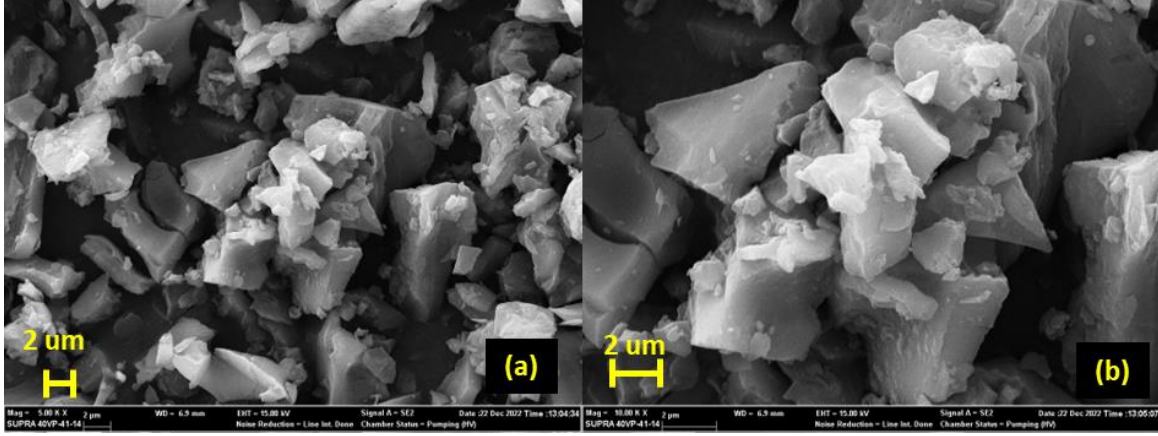
Şekil 9. M-550 örneğinin FESEM görüntüleri (a) 250 x (b) 1 kx

M-550 örneği, karbonizasyon ve hidrotermal karbonizasyon hibrit yöntemi ile karbon nano-parçacık üretilmeden önce öğütülmüştür. Şekil 10'da öğütülmüş M-550 örneğine ait 1 kx ve 5 kx büyütmelerde alınan FESEM görüntüleri verilmiştir. Öğütme sonucunda parçacık boyutu küçülerek biyo-charın yüzey alanı artmıştır. Yüzey alanının artışı, M-550 örneğinin hibrit yöntem ile karbon nano-parçacık dönüşümünde verimi artırmak için istenen bir özelliktir. Örneğe daha fazla yaklaşılarak alınan görüntüde ise (Şekil 10.b) biyo-charın gözeneklilik özelliklerinin korunduğu görülmüştür.



Şekil 10. Öğütülmüş M-550 örneğinin FESEM görüntüleri (a) 1 kx (b) 5 kx

Öğütülmüş M-550 örneğine $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$ oranının 4:2 olduğu koşullarda karbonizasyon ve hidrotermal karbonizasyon hibrit yöntemi uygulanarak elde edilen katı numunenin (süzgeç kağıdının üzerinde kalan kısım) farklı büyütmelerde alınan FESEM görüntüleri Şekil 11.a (5 kx) ve Şekil 11.b (10 kx)'de verilmiştir. Elde edilen bu görüntüler incelendiğinde, öğütüldüğü zaman mekanik olarak küçültülen örneğin parçacık boyutu, hibrit yöntem uygulanması ile $5 \mu\text{m}$ 'nin altına kadar azaltılmıştır. Örneğin fiziksel görüntüsü incelendiğinde, biyo-chara ait rijit yapının korunduğu görülmektedir. FESEM görüntüleri süzgeç kağıdı üzerinde kalan numuneden alınmış olup, proje kapsamında elde edilen daha küçük boyutlu karbon nano-parçacıklar süzüntüde sıvı içerisinde. Daha küçük parçacık boyutuna sahip olan bu örneklerin parçacık boyut analizi Zetasizer kullanılarak yapılmış olup, sonuçlar Tablo 3'te verilmiştir.

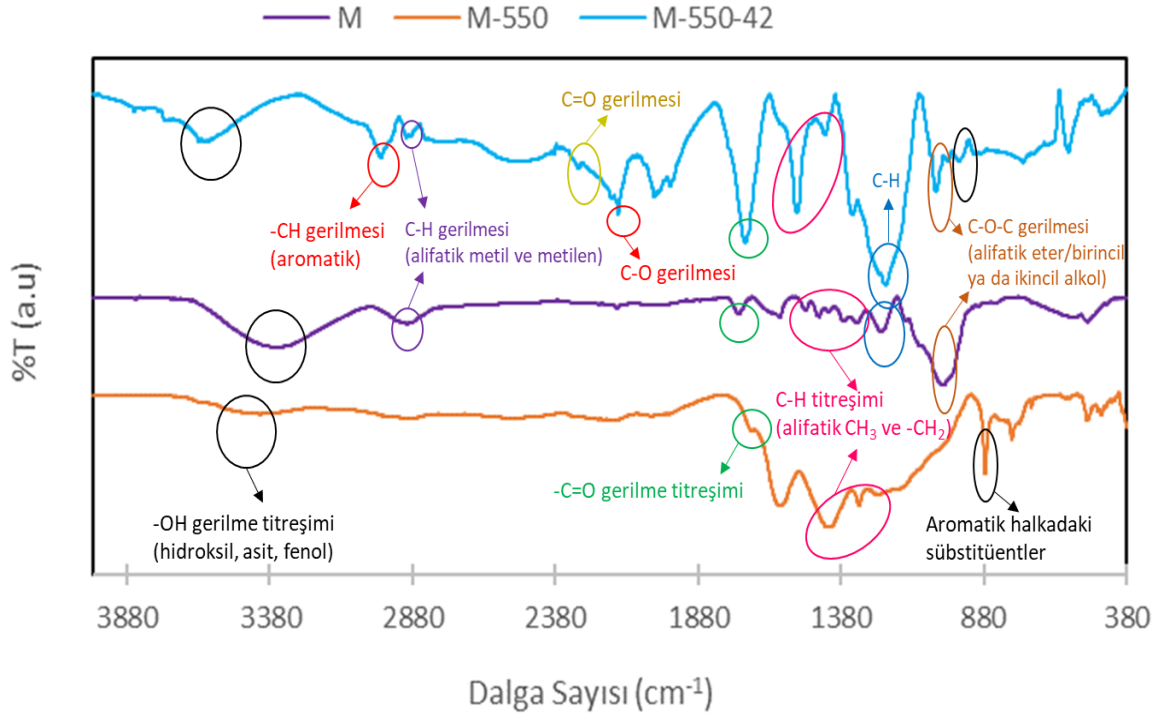


Şekil 11. M-550-42 örneğinin FESEM görüntüleri (a) 250 x (b) 1 kx

M, M-550 ve M-550-42 örneklerine ait FT-IR spektrumları karşılaştırmalı olarak Şekil 12’de verilmiştir. M örneğinde, 3321 cm^{-1} ’de görünen geniş pik alkol ve yüzeyde adsorplanmış su moleküllerine ait hidroksil gruplarını (Khan, vd., 2018), 2887 cm^{-1} ’de görünen pik ise alifatik -CH gruplarını göstermektedir (Wang vd., 2015). 1725 cm^{-1} , 1588 cm^{-1} ve 1508 cm^{-1} gözlenen pikler M yapısındaki C=O titreşimlerini belirtmektedir. 1254 cm^{-1} ’de gözlenen pik ise -CH gerilmesini (Devi ve Saroha, 2015), 1019 cm^{-1} ’de gözlenen yüksek şiddetli pik ise C-O ve C-O-C bağlarının varlığını kanıtlamaktadır (Ulusal, 2016).

M-550 örneğinde ise, O-H grubuna ait pik 3403 cm^{-1} bölgesinde, metil ve metilen gruplarını gösteren -CH grubuna ait pik 2874 cm^{-1} bölgesinde, keton, aldehit, karboksilik asit ve ester gruplarını gösteren C=O gruplarına ait pik 1590 cm^{-1} bölgesinde belirlenmiştir. 1594 cm^{-1} ’de gözlenen C=O gerilme titreşimini göstermektedir. Karbonizasyon işlemi ile birlikte 1405 cm^{-1} bölgesinde gözlenen -CH grubuna ait pikin şiddetinde artış görülmüştür. 873 cm^{-1} bölgesinde görülen pik ise, -CH grubuna aittir.

M-550-42 örneğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde, 2990 cm^{-1} bölgesinde aromatik halkaya ait -CH gerilmesini gösteren pik belirlenmiştir. M ve M-550 örneklerinde yer almayan, 2299 cm^{-1} bölgesinde C=O ve 2159 cm^{-1} bölgesinde C-O gerilmesini gösteren pikler görülmüştür. Buna ek olarak, M ve M-550 örneklerinde düşük şiddete sahip olan ve 1716 cm^{-1} bölgesinde belirlenen C=O grubuna ait gerilme titreşiminin pik şiddetinde artış olmuştur.



Şekil 12. M, M-550 ve M-550-42 örneklerine ait FT-IR spektrumları

6. BİLİMSEL ETKİNLİKLER

Proje önerisi verilirken belirtilen tüm deneysel sonuçlara başarı ile ulaşılmıştır. Projeden elde edilen veriler ve sonuçlar ile etki faktörü yüksek uluslararası dergilerde yayın yapılması planlanmaktadır. Bu yayının yazım aşamasına devam edilmektedir. Proje çıktıları ayrıca ulusal/uluslararası kongrelerde özet/tam metin ve sözlü/poster bildiri olacak şekilde değerlendirilecektir.

7. MALİ ETKİNLİKLER

Proje kapsamında karbon nanoparçacık üretebilmek için ihtiyaç duyulan hidrotermal reaktör ve üretilen karbon nanoparçacığın diğer karbon ürünlerinden ayrılabilmesi için gerekli olan süzme setinin alımı gerçekleştirilmiştir. Bu iki sarf kalemi, toplamda 13.999,40 TL'dir. Sentez sırasında üretilen ara ürün olan biyo-char ve son ürün olan karbon nano-parçacıkların karakterizasyonu çalışmaları ise partikül boyut ölçümü, FESEM ve FTIR ile gerçekleştirilmiştir. Bu analizlerin yapılabilmesi için üniversitemiz Merkezi Araştırma Laboratuvarından hizmet alımı gerçekleştirilmiştir. Bu kalem toplamda 6.480 TL'dir. Proje kapsamında üretilen karbon nano-parçacıkların karakterizasyonunun tamamlanması için Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde TEM (1.038,40 TL), Hacettepe Üniversitesi İleri Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde TG analizi (1.146,96 TL) için hizmet alımı gerçekleştirilmiştir.

8. SONUÇ

Proje kapsamında sürdürülebilir bir kaynak olan biyokütleden karbonizasyon ve hidrotermal karbonizasyon hibrit yöntemi kullanılarak karbon nano-parçacıklar sentezlenmiştir. Biyokütle örneği seçilirken gıda değeri olmayan, mobilya endüstrisi atığı olan meşe ağacı talaşı ve karaçam ağacı talaşı seçilmiştir. Farklı sıcaklıklarda karbonizasyon tekniği ile üretilen biyo-char örnekleri, farklı asit oranlarında hidrotermal karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen karakterizasyon sonuçlarına göre, daha yüksek sıcaklıklarda üretilen biyo-chardan elde edilen karbon nano-parçacık süzüntülerinin daha açık renkte olduğu görülmektedir. Hem biyokütleden biyo-char üretilirken hem de hidrotermal yöntemle karbon nano-parçacık üretilirken büyük moleküllerin parçalanması prensibine göre sentez yapıldığı için, bu farkın karbonizasyon sıcaklığı arttıkça, parçalanma reaksiyonlarının daha yüksek verimle gerçekleşmesine bağlı olması şeklinde açıklanmaktadır. Ayrıca H_2SO_4 ve HNO_3 'ün de biyo-char bozunma reaksiyonlarına etkisi farklı olduğu için reaktör ortamına eklenen H_2SO_4 oranı azaldıkça, elde edilen süzüntünün daha açık renkte elde edildiği belirlenmiştir. Buna ek olarak, biyo-charın fiziksel ve morfolojik özellikleri biyokütle hammaddesine bağlı olduğu için K ve M örneklerinden elde edilen nano-parçacık içeren solüsyonların da renklerinin farklı olduğu görülmüştür. Zetasizer analiz sonuçlarına göre, karbon nano-parçacık örneklerinin PDI değerleri 0,357 ile 1,0 arasında değişmektedir. Çoğu değer ise 0,5'den büyük olduğu belirlenmiştir. PDI değerinin 0,5'ten büyük olması nanoyapıların polidispers çözeltilisine sahip geniş boyut dağılımını göstermektedir. Elde edilen örneklerin ortalama parçacık boyutu ise 519-2417 nm aralığında değişmektedir. Genel sonuçlara göre, biyokütleden elde edilen biyo-charın özellikleri hammadde tipine bağlı olduğundan elde edilen karbon örneklerinin de parçacık çapı her iki hammaddede aynı hidrotermal reaksiyon koşullarında farklı olarak elde edilmiştir. Ayrıca hidrotermal reaksiyonda en önemli parametre olan asit oranına göre de elde edilen örneklerin parçacık çapı farklılık göstermektedir. Denenen parametrelere göre, parçacık çapı en düşük olan örnek M hammaddesinden, 550 °C'de üretilen biyo-charın kullanıldığı ve $HNO_3:H_2SO_4$ oranının 4:2 olduğu reaksiyon koşullarında (M-550-42 örneğinde) 519 nm olarak elde edilmiştir. Buna göre, yenilenebilir bir kaynak olan atık biyokütleden karbonlu malzeme üretimi gelecek vadede bir çalışma olarak öngörülmektedir. Elde edilen bu malzemenin fizikokimyasal özellikleri hammaddeye bağlı olmakla beraber, hammadde seçimi sonraki uygulama alanlarına göre oldukça önemlidir. Bu hammaddenin atık kaynaklardan seçilmesi de hem üretim maliyetini azaltmakta hem de atık bertarafına katkı sağlamaktadır. İleriki çalışmalar ise daha küçük boyutta nano-parçacık elde edilmesine yönelik olmalıdır.

8. KAYNAKLAR

- Allhoff, F., Lin, P., Moore, D. (2017) Nanoteknoloji nedir ve neden önemlidir? Bilimden etiğe, Çev: Özge Özgür, TÜBİTAK Popüler Bilim Kitapları.
- Araújo, D. J. C., Machado, A. V., & Vilarinho, M. C. L. G. (2019). Availability and suitability of agroindustrial residues as feedstock for cellulose-based materials: Brazil case study. *Waste and Biomass Valorization*, 10(10), 2863-2878.
- Boyd, R. D., Pichaimuthu, S. K., & Cuenat, A. (2011). New approach to inter-technique comparisons for nanoparticle size measurements; using atomic force microscopy, nanoparticle tracking analysis and dynamic light scattering. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 387(1-3), 35-42.
- Darji, V. J., Desai, P. H., Deshpande, M. P., Chaki, S. H., Sathe, V. G., Bhatt, B. S., & Dabhi, R. A. (2022). Nickel doped bismuth sulfide nanomaterials: Synthesis, characterization, and enhancement of anti-microbial activity. *Materials Chemistry and Physics*, 127049.
- Devi, P., & Saroha, A. K. (2015). Effect of pyrolysis temperature on polycyclic aromatic hydrocarbons toxicity and sorption behaviour of biochars prepared by pyrolysis of paper mill effluent treatment plant sludge. *Bioresource technology*, 192, 316.
- Franca, A. S., & Oliveira, L. S. (2009). Coffee processing solid wastes: current uses and future perspectives. *Agricultural wastes*, 9, 155-189.
- International Biochar Initiative, Product Definition and Specification Standards, Standardized product definition and product testing guidelines for biochar that is used in soil, International Biochar Initiative (2015).
- Khan, A. S., Man, Z., Bustam, M. A., Nasrullah, A., Ullah, Z., Sarwono, A., ... & Muhammad, N. (2018). Efficient conversion of lignocellulosic biomass to levulinic acid using acidic ionic liquids. *Carbohydrate polymers*, 181, 211.
- Li, F., Zimmerman, A. R., Hu, X., Yu, Z., Huang, J., & Gao, B. (2020). One-pot synthesis and characterization of engineered hydrochar by hydrothermal carbonization of biomass with ZnCl₂. *Chemosphere*, 254, 126866.
- Martinez, C. L. M., Sermyagina, E., Carneiro, A. D. C. O., Vakkilainen, E., & Cardoso, M. (2019). Production and characterization of coffee-pine wood residue briquettes as an alternative fuel for local firing systems in Brazil. *Biomass and Bioenergy*, 123, 70-77.

- Martinez, C. L. M., Sermyagina, E., Saari, J., de Jesus, M. S., Cardoso, M., de Almeida, G. M., & Vakkilainen, E. (2021). Hydrothermal carbonization of lignocellulosic agro-forest based biomass residues. *Biomass and Bioenergy*, 147, 106004.
- Nadaleti, W. C. (2019). Utilization of residues from rice parboiling industries in southern Brazil for biogas and hydrogen-syngas generation: heat, electricity and energy planning. *Renewable Energy*, 131, 55-72.
- Nimesh, S. (2013). 3-tools and techniques for physico-chemical characterization of nanoparticles. *Gene Ther*, 43-63.
- Paul, A., & Kurian, M. (2021). Facile synthesis of nitrogen doped carbon dots from waste biomass: Potential optical and biomedical applications. *Cleaner Engineering and Technology*, 3, 100103.
- Silva, S. B., Arantes, M. D. C., de Andrade, J. K. B., Andrade, C. R., Carneiro, A. D. C. O., & de Paula Protásio, T. (2020). Influence of physical and chemical compositions on the properties and energy use of lignocellulosic biomass pellets in Brazil. *Renewable Energy*, 147, 1870-1879.
- Singh, A. K., Singh, V. K., Singh, M., Singh, P., Khadim, S. R., Singh, U., ... & Asthana, R. K. (2019). One pot hydrothermal synthesis of fluorescent NP-carbon dots derived from *Dunaliella salina* biomass and its application in on-off sensing of Hg (II), Cr (VI) and live cell imaging. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 376, 63-72.
- Sztancs, G., Kovacs, A., Toth, A. J., Mizsey, P., Billen, P., & Fozzer, D. (2021). Catalytic hydrothermal carbonization of microalgae biomass for low-carbon emission power generation: the environmental impacts of hydrochar co-firing. *Fuel*, 300, 120927.
- Tripathi, N., Hills, C. D., Singh, R. S., & Atkinson, C. J. (2019). Biomass waste utilisation in low-carbon products: harnessing a major potential resource. *NPJ climate and atmospheric science*, 2(1), 1-10.
- Ulusal, A. (2016). Biyokütleden piroliz yöntemi ile üretilen biyocharin çevresel etkilerinin incelenmesi (Master's thesis, Anadolu Üniversitesi).
- Wang, N., Tahmasebi, A., Yu, J., Xu, J., Huang, F., & Mamaeva, A. (2015). A comparative study of microwave-induced pyrolysis of lignocellulosic and algal biomass. *Bioresource technology*, 190, 90.

- Wang, H., Zhang, M., Song, Y., Li, H., Huang, H., Shao, M., ... & Kang, Z. (2018). Carbon dots promote the growth and photosynthesis of mung bean sprouts. *Carbon*, 136, 94-102.
- Yaashikaa, P. R., & Kumar, P. S. (2022). Fabrication and characterization of magnetic nanomaterials for the removal of toxic pollutants from water environment: A review. *Chemosphere*, 135067.
- Yaman, E., Ulu, T. C., & Özbay, N. (2021). Characterization of different biochars and their impacts on infectivity of entomopathogenic nematode *Heterorhabditis bacteriophora*. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-14.
- Yaman, E., Gökmen, F. Ö., Temel, S., & Özbay, N. (2022). Evaluation of bio-char as porous catalyst support in the pyrolysis of *Brassica napus* subsp. *napus* cake. *Journal of Porous Materials*, 29(3), 771-781.

GENEL BİLGİLER	
PROJE NUMARASI	2021-02.BŞEÜ.28-01
PROJE ADI	Hidrotermal Yöntem Kullanılarak Karbon Nano-Parçacıkların Sentezi ve Karakterizasyonu
PROJENİN YÜRÜTÜLDÜĞÜ BİRİM VE BÖLÜM	Rektörlük/Merkezi Araştırma Laboratuvarı
PROJE YÜRÜTÜCÜSÜ	Dr. Öğr. Üyesi Elif YAMAN
ARAŞTIRMACILAR	Prof. Dr. Nurgül ÖZBAY (Danışman), Doç. Dr. Sinan TEMEL, Dr. Öğr. Üyesi Fatma Özge GÖKMEN, Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Fatih GÖZÜKIZIL
PROJE BAŞLANGIÇ-BİTİŞ TARİHLERİ	24.01.2022 - 23.01.2023
PROJE SÜRESİ (AY)	12 ay
ONAYLANAN EK SÜRE (AY)	-
EK SÜRE DÂHİL PROJENİN BİTİŞ TARİHİ	-

PROJENİN GENEL BÜTÇE DURUMU					
Fasıllar	Sözleşmedeki Ödenek	Onaylanan Ek Ödenek	Toplam Ödenek	Toplam Gerçekleşen Harcama (*)	Kalan Ödenek
Personel Giderleri Burslar ve Harçlıklar (05.04.01.01)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Personel Giderleri (Bursiyer SGK Ödemeleri) (02.04)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Sarf Malzemesi (03.02)	13.999,41	0.00	13.999,41	13.999,40	0.00,01
Seyahat (Yurtiçi) (03.03.01.01)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Seyahat (Yurtdışı) (03.03.03.01)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Hizmet Alımı (03.05)	8.999,40	0.00	8.665,36	8.665,36	334,04
Makine/Teçhizat (03.07.01.02)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Makine/Teçhizat (Yazılım Alımları) (03.07.02.01)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TOPLAM	22.998,81	0.00	22.998,81	22.664,76	334,05

(*) Projenin başlama tarihi ve bitiş tarihi arasında Proje birimi'nden alınan bütçe raporunda yer alan harcamalar ile uyumlu olmalıdır.

9

PROJE KAPSAMINDA GERÇEKLEŞEN HARCAMALARA İLİŞKİN AÇIKLAMALAR

(Proje bütçesinden yapılan alımlar ve mevcut durumu özetlenmelidir)

Proje kapsamında karbon nanoparçacık üretebilmek için ihtiyaç duyulan hidrotermal reaktör (elektrik bağlantısı olmayan otoklav tip reaktör) ve üretilen karbon nanoparçacığın diğer karbon ürünlerinden ayrılabilmesi için gerekli olan süzme setinin (Buhner hunisi, Filtreli Huni (Nuche), erlen ve filtrasyon kaskacı) alımı gerçekleştirilmiştir. Bu iki kalem toplamda 13.999,40 TL'dir. Elde edilen karbon nanoparçacıkların karakterizasyonu için Zetasizer parçacık boyutu ölçümü, SEM ve FT-IR analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu analizlerin gerçekleştirilebilmesi için üniversitemiz Merkezi Araştırma Laboratuvarından hizmet alımı yapılmıştır. Bu kalem toplamda 6.480 TL'dir. Optimize edilen parametreler ile elde edilen en iyi ürün Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde TEM (1038,40 TL), Hacettepe Üniversitesi İleri Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde TG (1146,96 TL) analizleri için gönderilmiştir. Bu iki analizden elde edilen sonuçlar proje çıktısı olarak hazırlanan makalede sunulacaktır.

(Her madde için gerektiği kadar alan ve ek sayfa kullanabilirsiniz)

1. Proje Kapsamında Yapılan Seyahat Harcamalarının Ayrıntılı Bilgisi

(Yurtiçi ve yurtdışı seyahat harcamalarının ayrıntılı bilgisi, güzergâh, tarih, süre, kişi sayısı ve toplam harcama miktarı verilmelidir.)

a) Saha Çalışmaları (03.03.01.01 Yolluk Giderleri)

Güzergâh	Tarih	Süre (gün)	Katılımcı sayısı	Toplam Harcama (TL)
	../201. - ../201.			
	../201. - ../201.			
	../201. - ../201.			

b) Yurtiçi Konferans Katılım Giderleri (03.03.01.01 Yurtiçi)

Toplantının Adı	Yeri	Tarih	Süre (gün)	Katılımcının adı soyadı	Toplam Harcama (TL)
		../201. - ../201.			
		../201. - ../201.			

c) Yurtdışı Konferans ve/veya Çalışma Ziyareti Katılım Giderleri (03.03.03.01 Yurtdışı)

Toplantının Adı veya Çalışma Ziyareti Konusu	Yeri	Tarih	Süre (gün)	Katılımcının adı soyadı	Toplam Harcama (TL)
		../201. - ../201.			
		../201. - ../201.			

9

2. Proje Kapsamında yapılan fasıl aktarmaları ve verilen ek ödenek bilgileri (Varsa)

Eksilen Fasıl (Ekonomik kod)	Artan Fasıl (Ekonomik Kod)	Aktarılan Tutar (TL)

Ek Ödenek Verilen Fasıl (Ekonomik Kod)	Ek Ödenek Gerekçesi (Kısa Açıklama)	Verilen Ek Ödenek (TL)

3. Proje sözleşmesinde yer alan bütçe kalemlerinin niteliğinde veya niceliğinde Komisyon onayı ile yapılan değişiklikler

(Onaylanmış olan bütçe kalemlerinde yapılan nitelik / nicelik değişikliklerinde mutlaka Komisyon onayı alındıktan sonra harcama gerçekleştirilmelidir. Aksi takdirde onay alınmadan yapılan bu tür harcamaların iadesi istenir.)

-

4. Destek Sağlayan Diğer Kuruluşların Gerçekleşen Harcamalarının Miktarı ve Ayrıntıları

(Proje kapsamında destek sağlayan diğer kuruluş varsa bu kuruluşlarca yapılan harcamalarının miktarı ve ayrıntıları açıklanmalıdır.)

-

5. Harcama Akışında Karşılaşılan Zorluklar ve Nedenleri

(Proje kapsamında yapılan harcamalarda varsa karşılaşılan zorluklar ve nedenleri belirtilerek, bu zorlukların proje amacına ulaşmaya herhangi bir etkisinin olup olmadığı belirtilmelidir.)

Proje önerisi ve proforma faturalar temin edilirken (Ekim 2021), Euro kuru 10,17 TL iken, alımların gerçekleştirildiği tarihlerde (Nisan 2022) Euro kuru 16,24 TL'dir. Bu sebeple satın alma maliyetleri de artmış ve mevcut bütçe ile alınması planlanan laboratuvar malzemeleri, kimyasallar ve elek seti satın alınmamıştır. Ayrıca hizmet alımı ile gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmaları için proforma alınan tarihten sonra ilgili Araştırma Merkezleri hem analiz ücretlerine zam yapmış hem de üniversite personeline uyguladığı indirimini kaldırmıştır. Bu sebeple de karakterizasyon çalışmalarında elde edilen her örneğe analiz uygulanamayarak, yalnızca optimize edilen koşullarda elde edilen karbon nano-parçacık örneğinde gerekli karakterizasyon testleri (SEM ve FT-IR) gerçekleştirilmiştir.

9

KAPANIŞ RAPORU EK SAYFASI

1. Proje hedef – sonuç ilişkisi

Proje kapsamında, yenilenebilir/sürdürülebilir bir kaynak olan atık biyokütleden karbonizasyon ve hidrotermal karbonizasyon hibrit yöntemi kullanılarak karbon nano-parçacıkların sentezlenmesi hedeflenmiştir. Literatürde karbon nano-parçacık üretiminde hammadde olarak mali değeri yüksek olan kimyasal girdi, yöntem olarak ise sonifikasyon ya da yüksek sıcaklık ve yüksek basınç gerektiren reaktörler kullanılmıştır. Proje kapsamında tercih edilen yöntem ise, geleneksel yöntemlerden daha ekonomik, kolay ve güvenli olması sebebiyle tercih edilmiştir. Ayrıca, hammadde olarak mobilya sektörü atığı olan çam ağacı talaşı ve meşe ağacı talaşı kullanılarak atık yönetimine de katkıda bulunulmuştur. Proje sonucunda elde edilen DLS (dinamik ışık saçılımı) verilerine göre, karbon nano-parçacık örneklerinin PDI değerleri 0,357 ile 1,0 arasında değişmektedir. Çoğu değer ise 0,5'den büyük olduğu belirlenmiştir. PDI değerinin 0,5'ten büyük olması nanoyapıların polidispers çözeltisine sahip geniş boyut dağılımını göstermektedir. Elde edilen örneklerin ortalama parçacık boyutu ise 519-2417 nm aralığında değişmektedir. Denenen parametrelere göre, parçacık çapı en düşük olan örnek meşe ağacı talaşı hammaddesinden, 550 °C'de üretilen biyo-charın kullanıldığı ve HNO₃:H₂SO₄ oranının 4:2 olduğu reaksiyon koşullarında 519 nm olarak elde edilmiştir. Buna göre, yenilenebilir bir kaynak olan atık biyokütleden karbonlu malzeme üretimi gelecek vadede bir çalışma olarak öngörülmektedir. Elde edilen bu malzemenin fizikokimyasal özellikleri hammaddeye bağlı olmakla beraber; hammadde seçimi, sonraki uygulama alanlarına göre oldukça önemlidir. Bu hammaddenin atık kaynaklardan seçilmesi de hem üretim maliyetini azaltmakta hem de atık bertarafına katkı sağlamaktadır.

2. Proje kapsamında elde edilen sonuçların bilimsel, ekonomik ve toplumsal faydaya katkıları

Projenin başarıyla tamamlanması ile projeden elde edilen sonuçların, etki faktörü yüksek uluslararası bir dergide değerlendirilmek üzere yayın haline getirilmesi çalışmaları devam etmektedir. Projenin özgün değerini, karbonizasyon-hidrotermal karbonizasyon hibrit yöntemi kullanılarak nano-boyutta karbonlu malzeme üretimi oluşturmaktadır. Literatür incelendiğinde, bu iki yöntemin birlikte kullanıldığı araştırma çalışması bulunmamaktadır. Proje deneylerinde kullanılan hidrotermal yöntem, literatürde yüksek sıcaklık ve basınç süreci olarak tanımlanmaktadır. Fakat projede gerçekleştirilen deneylerde hidrotermal yöntem oda koşullarında oto-kontrollü reaksiyon olarak gerçekleştirilerek, yüksek basınç ve sıcaklığa çıkılması için harcanacak olan enerji en az düzeyde tutulmuştur. Proje başarı ile tamamlanarak literatüre ucuz, güvenli ve enerji verimli bir yöntem kazandırılmıştır. Buna ek olarak, proje konusu hakkında literatür taraması yapıldığında, karbon nano-parçacık üretiminde hammadde olarak ekonomik değeri yüksek olan kimyasal girdilerin kullanıldığı görülmüştür. Proje kapsamında ise hammadde olarak ekonomik değeri olmayan endüstriyel atıklardan çam ağacı talaşı ve meşe ağacı talaşı kullanılmıştır. Sürdürülebilir kaynaklardan elde edilen malzemelerin kullanımının günümüzde her alanda önem kazanıyor olması ve uygulama alanlarının da artması oldukça dikkat çekicidir. Hem çevre dostu olması hem de insan sağlığına zarar vermemesi açısından da önemli olan biyokütle, önemli bir hammaddedir. Planlanan deneylerin başarı ile tamamlanması sonucunda, literatüre enerji verimli, sürdürülebilir ve atıkların değerlendirildiği bir çalışma ile katkıda bulunulmuştur ve sonuçlar yayın haline getirildiğinde gelecekteki diğer bilimsel çalışmalara yol gösterici olacaktır. Hammaddenin atık biyokütle olarak seçilmiş olması ve yöntem olarak da düşük sıcaklık ve basınçta çalışılması, elde edilen malzemenin düşük maliyet ile üretilmesini sağlamaktadır. Laboratuvar

koşullarında farklı çalışma parametreleri denenerek tamamlanan bu çalışma, ticarileştirilmesi mümkün ve ucuz malzeme üretimini de desteklemektedir. Bu malzemeyi hazırlama yöntemi ve sürecin optimize edilmesi, uygulamaya aktarma ve endüstriyel ölçekte üretim için zamandan ve sarf malzemelerden tasarruf sağlamaktadır.

3. Proje kapsamında elde edilen makine/teçhizat/donanım ve bunların mevcut durumları

Proje kapsamında makine/teçhizat/donanım alımı yapılmamıştır. Sarf malzeme olarak satın alınan ve cam malzemelerden oluşan süzme seti ve çelik otoklav reaktör ise halen araştırmacıların kullanımındadır.

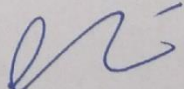
4. Proje kapsamında ileriye dönük araştırma önerileri

Proje kapsamında 1 danışman, 1 yürütücü ve 3 araştırmacı görev almıştır. Projenin başarı ile sürdürülmesi ve sonuçlanması ile proje çalışanı olan 5 kişilik çalışma grubu, TÜBİTAK destekli, yüksek bütçeli proje önerisi hazırlamayı planlamaktadır. Proje sonucunda oluşan görüş; ileriki çalışmaların nano-parçacık boyutunun küçültülmesine yönelik olması gerekliliğidir.

5. Proje kapsamında yapılan veya hazırlanan bilimsel yayınlar

Proje önerisi verilirken öngörülen tüm deneysel sonuçlara başarı ile ulaşılmıştır. Projeden elde edilen veriler ve sonuçlar ile etki faktörü yüksek uluslararası dergilerde yayın yapılması planlanmıştır. Bu yayının yazım aşamasına devam edilmektedir.

(Her madde için gerektiği kadar alan ve ek sayfa kullanabilirsiniz)

PROJE YÜRÜTÜCÜSÜNÜN ADI SOYADI	İMZASI
Dr. Öğr. Üyesi Elif YAMAN	

NOT: Raporun tüm sayfaları proje yürütücüsü tarafından paraflanacak, sadece son sayfa imzalanacaktır.