

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI



**PİRİNÇ KABUĞUNDAN HİDROTERMAL KARBONİZASYON
YÖNTEMİ İLE KARBON KÜRE ÜRETİLMESİ VE ENERJİ VE İLAÇ
SALIMI ALANINDA KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

BERNA KOÇER KIZILDUMAN

DOKTORA TEZİ

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Yasemin TURHAN** **(Tez Danışmanı)**
 Prof. Dr. Mehmet DOĞAN
 Prof. Dr. Tamer KARAYILDIRIM
 Doç. Dr. Pınar TURAN BEYLİ
 Dr. Öğr. Üyesi Aydın TÜRKİYILMAZ

BALIKESİR, ARALIK - 2020

ETİK BEYAN

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak tarafımda hazırlanan “PİRİNÇ KABUĞUNDAN HİDROTERMAL KARBONİZASYON YÖNTEMİ İLE KARBON KÜRE ÜRETİLMESİ VE ENERJİ VE İLAÇ SALIMI ALANINDA KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI” başlıklı tezde;

- Tüm bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Kullanılan veriler ve sonuçlarda herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Tüm bilgi ve sonuçları bilimsel araştırma ve etik ilkelere uygun şekilde sunduğumu,
- Yararlandığım eserlere atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,

beyan eder, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ederim.


Berna KOÇER KIZILDUMAN

Bu tez çalışması Balıkesir Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2017/081 no'lu proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

PIRİNÇ KABUĞUNDAN HİDROTERMAL KARBONİZASYON YÖNTEMİ İLE KARBON KÜRE ÜRETİLMESİ VE ENERJİ VE İLAÇ SALIMI ALANINDA KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

DOKTORA TEZİ

BERNA KOÇER KIZILDUMAN

BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. YASEMİN TURHAN)

BALIKESİR, ARALIK - 2020

Pirinç üretimi sonucu, atık malzeme olarak aşırı miktarda pirinç kabuğu ortaya çıkmakta ve üretimin fazla olduğu bölgelerde çevredeki büyük alanları kaplayan pirinç kabuğunun yakılarak bertaraf edilmesi çevre kirliliğine neden olmaktadır. Bu çalışmada, Türkiye’de ve özellikle Balıkesir ili ve çevresinde yetiştirilen pirincin hasadı sonrasında ortaya çıkan atık niteliğindeki pirinç kabuğunun değerlendirilmesi ve bu atıkların enerji ve ilaç depolama alanında kullanılabilir bir materyal haline getirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, atık değeri taşıyan pirinç kabuğundan alışılagelmiş yöntemlere alternatif olarak, hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile karbon mikro/nano küre eldesi gerçekleştirilmiştir. Öğütülüp elenerek farklı tane boyutlarına ayrılan pirinç kabuğunun hidrotermal karbonizasyonu ile karbon küre elde edilmesinde, en ideal küre oluşumunun optimizasyonu için farklı tane boyutu (100-500 μm ve nano), farklı reaksiyon ortamı (distile su, HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, NaOH), farklı sıcaklık (200 °C, 240 °C, 280 °C) ve farklı reaksiyon süresi (1 saat, 3 saat, 6 saat) gibi parametreler değiştirilerek bir seri deney gerçekleştirilmiştir. Elde edilen örneklerin yüzey alanları ve gözenek boyutu dağılımları BET yüzey alanı tayin cihazı; karbon mikro/nano küre yapısı ve morfolojisi ile % elementel içerikleri SEM-EDX cihazı; yapısal karakterizasyonu FTIR-ATR ve XRD cihazları; termal kararlılığı ise TGA cihazı ile karakterize edilmiştir. Karakterizasyon sonuçlarına göre sıcaklığa ve reaksiyon süresine bağlı olarak karbon küre oluşumunu açıklayan bir seri örnek seçilerek hidrojen depolama materyali olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. HCl ilavesi ile oluşturulan reaksiyon ortamında 280 °C sıcaklıkta ve 6 saat süresince gerçekleştirilen hidrotermal karbonizasyon ile elde edilen karbon mikro küre örneğinin hidrojen depolama kapasitesi kriyojenik sıcaklıkta ve 30 bar basınçta ağırlıkça % 1,1 olarak ölçülmüştür. İlaç salımı deneyleri için, en ideal küre yapısı gösteren mikro ve nano boyutta karbon küre örneği seçilerek gentamisin salım kapasiteleri belirlenmiştir. Karbon mikro/nano küre örneklerine öncelikle gentamisinin adsorpsiyonu farklı pH ve sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir ve sonrasında 37 °C’de ve pH=7.4’te salım potansiyeli incelenmiştir. Gerçekleştirilen tüm bu çalışmalar sonucunda, lignoselülozik bir biyokütle olan pirinç kabuğundan hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile elde edilen karbon mikro/nano kürelerin hem hidrojen depolama materyali olarak enerji alanında, hem de ilaç adsorbent materyali olarak ilaç salım çalışmalarında kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

ANAHTAR KELİMELELER: Biyokütle, pirinç kabuğu, hidrotermal karbonizasyon, karbon küre, hidrojen depolama, ilaç salımı.

ABSTRACT

PRODUCTION OF CARBON SPHERE FROM RICE HUSK BY HYDROTHERMAL CARBONIZATION METHOD AND INVESTIGATION OF USABILITY IN THE FIELD OF ENERGY AND DRUG RELEASE

PH.D THESIS

**BERNA KOÇER KIZILDUMAN
BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
CHEMISTRY**

(SUPERVISOR: PROF. DR. YASEMİN TURHAN)

BALIKESİR, DECEMBER - 2020

As a result of rice production, an excessive amount of rice husk arises as waste material and causes pollution of the environment by covering large areas around in regions where production is high. In this study, it is aimed to evaluate the rice husk, which is a waste after the harvest of rice grown around Turkey and especially around Balıkesir, and to make these wastes a material that can be used in the area of energy storage and drug delivery system. For this purpose, as an alternative to conventional methods, carbon micro/nanosphere was obtained from rice husk, which has a waste value, by hydrothermal carbonization method. In obtaining carbon sphere by hydrothermal carbonization of rice husk which is grinded and sieved into different grain sizes, a series of experiments were carried out by changing variables such as different particle size (100-500 μm and nano), different reaction environment (distilled water, HCl, H_2SO_4 , H_3PO_4 , NaOH), different temperature (200 $^{\circ}\text{C}$, 240 $^{\circ}\text{C}$, 280 $^{\circ}\text{C}$) and different reaction time (1 hour, 3 hours, 6 hours) to optimize the ideal sphere formation. The surface areas and pore size distributions of the samples obtained were determined with the BET surface area analyzer, the carbon micro/nanosphere structure, morphology and % elemental contents were observed with the SEM-EDX device, the structural characterization was performed with FTIR-ATR and XRD devices, and its thermal stability was characterized with the TGA device. According to the characterization results, a series of samples describing the formation of carbon sphere depending on the temperature and reaction time were selected and its usability as a hydrogen storage material was investigated. The hydrogen storage capacity of the carbon microsphere sample obtained by hydrothermal carbonization performed for 6 hours at 280 $^{\circ}\text{C}$ in the reaction medium formed by the addition of HCl was measured as 1.1% by weight at cryogenic temperature and 30 bar pressure. For drug release experiments, gentamicin release capacities were determined by selecting a micro and nano-sized carbon sphere sample, which shows the most ideal sphere structure. First, the adsorption of gentamicin on carbon micro/nanosphere samples was carried out at different pH and temperatures, and then the release potential was investigated at 37 $^{\circ}\text{C}$ and pH=7.4. As a result of all these studies, it was concluded that carbon micro/nanospheres obtained by hydrothermal carbonization method from rice husk, which is a lignocellulosic biomass, can be used both in the energy field as hydrogen storage material and in drug release studies as drug adsorbent material.

KEYWORDS: Biomass, rice husk, hydrothermal carbonization, carbon sphere, hydrogen storage, drug delivery.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİL LİSTESİ	vii
TABLO LİSTESİ.....	xii
SEMBOL LİSTESİ	xiii
KISALTMA LİSTESİ.....	xv
ÖNSÖZ	xvi
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Biyokütle.....	1
1.1.1 Biyokütle Kaynakları	2
1.1.2 Lignoselülozik Biyokütlenin Yapısı	2
1.1.2.1 Selüloz.....	3
1.1.2.2 Hemiselüloz.....	4
1.1.2.3 Lignin	5
1.1.2.4 Ekstraktif Madde	6
1.1.2.5 Kül.....	6
1.1.3 Biyokütlenin Karbon Türevi Malzemelere Dönüşümü.....	7
1.2 Aktif Karbon	7
1.2.1 Aktif Karbonun Özellikleri	7
1.2.2 Aktif Karbonun Elde Edilme Yöntemleri	8
1.2.2.1 Karbonizasyon Yöntemi.....	9
1.2.2.2 Aktivasyon Yöntemi.....	9
1.2.2.3 Mikrodalga Yöntemi	11
1.2.3 Aktif Karbonun Uygulama Alanları.....	12
1.3 Karbon Küre.....	12
1.3.1 Karbon Kürenin Özellikleri.....	13
1.3.2 Karbon Kürenin Elde Edilme Yöntemleri.....	13
1.3.3 Karbon Kürenin Uygulama Alanları	14
1.4 Hidrotermal Karbonizasyon.....	15
1.4.1 Hidrotermal Karbonizasyonun Tarihçesi	16
1.4.2 Hidrotermal Karbonizasyonun Avantajları	16
1.4.3 Hidrotermal Karbonizasyon Yöntemi ile Elde Edilen Karbon Kürelerin Oluşum Özelliklerini Etkileyen Parametreler.....	17
1.4.3.1 Sıcaklık.....	17
1.4.3.2 Reaksiyon Süresi	17
1.4.3.3 Başlangıç Maddesinin Konsantrasyonu	18
1.4.3.4 pH.....	19
1.4.3.5 Katalizör	19
1.4.3.6 Basınç	19
1.5 Yenilenebilir Enerji.....	20
1.5.1 Enerji Taşıyıcısı Olarak Hidrojen	20
1.5.2 Hidrojen Depolama	21

1.5.3 Hidrojen Depolama Yöntemleri	22
1.5.3.1 Yüksek Basınçlı Tanklarda Depolama	22
1.5.3.2 Kriyo-Sıkıştırılmış Depolama	22
1.5.3.3 Sıvılaştırarak Depolama	23
1.5.3.4 Hidrürler Halinde Depolama	23
1.5.3.5 Hidrokarbonlarda Depolama	24
1.5.3.6 Cam Kürelerde Depolama	24
1.5.3.7 Mağaralarda Depolama	24
1.5.3.8 Metal Organik Kafes Yapılarda Depolanma	24
1.5.3.9 Karbon Türevi Malzemelerde Depolama	25
1.6 İlaç Salımı	26
1.6.1 İlaç Salımında Kullanılan Partiküler Sistemler	26
1.6.1.1 Mikro Partiküller	27
1.6.1.2 Nano Partiküller	28
1.6.2 Kontrollü İlaç Salım Sistemlerinde Kullanılan Kinetik Modeller	28
1.6.2.1 Sıfırıncı Derece Salım Kinetiği	28
1.6.2.2 Birinci Derece Salım Kinetiği	28
1.6.2.3 Higuchi Salım Kinetiği	29
1.6.2.4 Hixson-Crowell Salım Kinetiği	29
1.6.2.5 Korsmeyer-Peppas Salım Kinetiği	30
1.6.3 Karbon Türevi Malzemelerde İlaç Salımı	30
1.7 Karbon Küre Karakterizasyonu	31
1.7.1 Yüzey Alanı Tayini	31
1.7.2 Taramalı Elektron Mikroskobu	31
1.7.3 Enerji Dağıtıcı X-Işınları Spektroskopisi	32
1.7.4 Geçirimli Elektron Mikroskobu	32
1.7.5 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi	32
1.7.6 X-Işını Difraktometresi	33
1.7.7 Termal Gravimetrik Analiz	33
1.8 Karbon Kürelerin Hidrojen Depolama Kapasitelerinin Belirlenmesi	33
1.9 Çalışmanın Amacı	34
2. MATERYAL VE METOT	35
2.1 Materyal	35
2.2 Metot	35
2.2.1 Pirinç Kabuğunun Tane Boyutlarına Ayrılması	36
2.2.2 Karbon Küre Hazırlanması	36
2.3 Karakterizasyon	40
2.3.1 BET Yüzey Alanı Tayin Cihazı	40
2.3.2 SEM-EDX Analizleri	40
2.3.3 FTIR-ATR Analizleri	41
2.3.4 XRD Analizleri	41
2.3.5 TG Analizleri	41
2.3.6 Tane Boyutu Ölçümleri	41
2.3.7 Pirinç Kabuğunun Lignoselülozik İçeriğinin Tayini	41
2.3.7.1 Kül Tayini	41
2.3.7.2 Ekstrakt Tayini	42
2.3.7.3 Hemiselüloz Tayini	42
2.3.7.4 Lignin Tayini	42

2.3.7.5 Selüloz Tayini.....	43
2.3.8 Zeta Potansiyelinin Ölçülmesi	43
2.3.9 UV-Vis Spektrofotometre Analizleri	43
2.3.10 Sitotoksosite Testi.....	44
2.3.11 Hemouyumluluk Testi	45
2.4 Hidrojen Depolama Kapasitesinin Belirlenmesi.....	46
2.5 İlaç Salım Kapasitesinin Belirlenmesi	46
2.5.1 Gentamisin Kalibrasyon Eğrisi	46
2.5.2 İlaç Yükleme Çalışmaları.....	47
2.5.2.1 İlaç Konsantrasyonunun Etkisi.....	47
2.5.2.2 pH Etkisi.....	47
2.5.2.3 Sıcaklık Etkisi.....	48
2.5.3 <i>İn-vitro</i> İlaç Salımı Çalışmaları.....	48
3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	49
3.1 Pirinç Kabuğu	49
3.1.1 BET Yüzey Alanı Tayini	49
3.1.2 SEM-EDX Analizleri	50
3.1.3 FTIR-ATR Analizleri.....	52
3.1.4 XRD Analizleri	53
3.1.5 TG Analizleri	54
3.1.6 Partikül Boyutu Analizi	55
3.1.7 Pirinç Kabuğunun Lignoselülozik İçeriğinin Belirlenmesi.....	56
3.2 Karbon Küre Örneklerinin Karakterizasyonu	58
3.2.1 BET Yüzey Alanı Tayini ve Gözenek Boyutu Dağılımı Analizleri	58
3.2.2 SEM Analizleri.....	64
3.2.3 EDX Analizleri.....	79
3.2.4 FTIR-ATR Analizleri.....	84
3.2.5 XRD Analizleri	98
3.2.6 TG Analizleri	109
3.3 Karbon Küre Örneklerinin Hidrojen Depolama Kapasitesinin Belirlenmesi	123
3.3.1 100-500 µm Pirinç Kabuğundan Elde Edilen Karbon Kürelerin Hidrojen Depolama Kapasitesinin Belirlenmesi	123
3.3.2 Nano Pirinç Kabuğundan Elde Edilen Karbon Kürelerin Hidrojen Depolama Kapasitesinin Belirlenmesi	125
3.3.3 Karbon Kürelerin Hidrojen Depolama Kapasitelerinin Değerlendirilmesi	127
3.3.4 Karbon Küre Örneklerinin Hidrojen Adsorpsiyonu İçin İzoterm Analizleri	131
3.4 Karbon Küre Örneklerinin İlaç Salım Kapasitelerinin İncelenmesi	138
3.4.1 Karbon Küre Örneklerinin Biyouyumluluklarının İncelenmesi	138
3.4.1.1 Hemouyumluluk Testi.....	138
3.4.1.2 Sitotoksosite Testi	139
3.4.2 Karbon Küre Örneklerinin Zeta Potansiyeli Ölçümleri	141
3.4.3 Gentamisin Kalibrasyon Eğrisi	143
3.4.4 Karbon Kürelerin İlaç Yükleme Kapasitelerinin Belirlenmesi	144
3.4.4.1 Karbon Kürelerin İlaç Yükleme Kapasitelerine Gentamisin Konsantrasyonunun Etkisi	144
3.4.4.2 Karbon Kürelerin İlaç Yükleme Kapasitelerine pH Etkisi.....	146
3.4.4.3 Karbon Kürelerin İlaç Yükleme Kapasitelerine Sıcaklık Etkisi	148

3.4.5 Karbon Kürelerin İlaç Salım Kapasitelerinin Belirlenmesi	151
3.4.5.1 Karbon Küre Örneklerinin Salım Profillerinin İncelenmesi	152
4. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	155
5. KAYNAKLAR	161
ÖZGEÇMİŞ	180



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Biyokütle kaynakları.....	2
Şekil 1.2: Lignoselülozik biyokütlenin bileşen yapısı.	3
Şekil 1.3: Selülozun yapısı.....	4
Şekil 1.4: Hemiselülozun yapısı.....	5
Şekil 1.5: Ligninin yapısı.	6
Şekil 1.6: Hidrojen depolama yöntemleri (Moradi ve Groth, 2019).....	23
Şekil 2.1: Gentamisin sülfatın molekül yapısı.	35
Şekil 2.2: Hidrotermal karbonizasyon yönteminde kullanılan otoklav sistemi.	36
Şekil 3.1: a) 100-500 µm ve b) Nano tane boyutuna sahip pirinç kabuğuna ait SEM görüntüleri.....	50
Şekil 3.2: Pirinç kabuğuna ait FTIR spektrumları.	52
Şekil 3.3: Pirinç kabuğuna ait XRD desenleri.	53
Şekil 3.4: Pirinç kabuğuna ait TG ve d[TG] termogramları.	54
Şekil 3.5: Nano pirinç kabuğunun partikül boyutu dağılım eğrisi.	55
Şekil 3.6: 100-500 µm sahip pirinç kabuğundan 240 °C’de 3 saat süresince ve farklı reaksiyon ortamlarında elde edilen örneklerle ait SEM görüntüleri.....	65
Şekil 3.7: 100-500 µm pirinç kabuğundan sulu reaksiyon ortamında a) 200 °C b) 240 °C c) 280 °C’de ve 6 saat süresince elde edilen örneklerle ait SEM görüntüleri....	66
Şekil 3.8: 100-500 µm pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında 200 °C’de ve a) 1 saat b) 3 saat c) 6 saat reaksiyon süresinde elde edilen örneklerle ait SEM görüntüleri.	70
Şekil 3.9: 100-500 µm pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında 240 °C’de ve a) 1 saat b) 3 saat c) 6 saat reaksiyon süresinde elde edilen örneklerle ait SEM görüntüleri.	71
Şekil 3.10: 100-500 µm pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında 280 °C’de ve a) 1 saat b) 3 saat c) 6 saat reaksiyon süresinde elde edilen örneklerle ait SEM görüntüleri.	72
Şekil 3.11: 100-500 µm pirinç kabuğundan kütlece 2/1 HCl içeren reaksiyon ortamında a) 200 °C b) 240 °C c) 280 °C’de ve 6 saat reaksiyon süresince elde edilen örneklerle ait SEM görüntüleri.	73
Şekil 3.12: 100-500 µm pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında a) 200 °C b) 240 °C c) 280 °C’de ve 6 saat reaksiyon süresince elde edilen örneklerin 750 °C’de 2 saat süresince karbonize edilmesiyle hazırlanan karbon türevi malzemelere ait SEM görüntüleri.	74
Şekil 3.13: Nano pirinç kabuğundan sulu reaksiyon ortamında a) 200 °C b) 240 °C c) 280 °C’de ve 6 saat süresince elde edilen örneklerle ait SEM görüntüleri....	75
Şekil 3.14: Nano pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında 200 °C’de ve a) 1 saat b) 3 saat c) 6 saat reaksiyon süresinde elde edilen örneklerle ait SEM görüntüleri.	76
Şekil 3.15: Nano pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında 240 °C’de ve a) 1 saat b) 3 saat c) 6 saat reaksiyon süresinde elde edilen örneklerle ait SEM görüntüleri.	77
Şekil 3.16: Nano pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında 280 °C’de ve a) 1 saat b) 3 saat c) 6 saat reaksiyon süresinde elde edilen örneklerle ait SEM görüntüleri.	77

Şekil 3.17: Nano pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında a) 200 °C b) 240 °C c) 280 °C’de ve 6 saat reaksiyon süresince elde edilen örneklerin 750 °C’de 2 saat süresince karbonize edilmesiyle hazırlanan karbon türevi malzemelere ait SEM görüntüleri.	78
Şekil 3.18: 100-500 µm pirinç kabuğundan 240 °C’de 3 saat süresince ve farklı reaksiyon ortamlarında elde edilen örnekler için FTIR-ATR spektrumları.....	85
Şekil 3.19: 100-500 µm pirinç kabuğundan sulu reaksiyon ortamında farklı reaksiyon sıcaklıklarında ve 6 saat süresince elde edilen örnekler için FTIR-ATR spektrumları.	86
Şekil 3.20: 100-500 µm pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında 200 °C’de ve farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen örnekler için FTIR-ATR spektrumları.	87
Şekil 3.21: 100-500 µm pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında 240 °C’de ve farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen örnekler için FTIR-ATR spektrumları.	88
Şekil 3.22: 100-500 µm pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında 280 °C’de ve farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen örnekler için FTIR-ATR spektrumları.	89
Şekil 3.23: 100-500 µm pirinç kabuğundan kütlece 2/1 HCl içeren reaksiyon ortamında farklı sıcaklıklarda ve 6 saat reaksiyon süresince elde edilen örnekler için FTIR-ATR spektrumları.	90
Şekil 3.24: 100-500 µm pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında farklı sıcaklıklarda ve 6 saat reaksiyon süresince elde edilen örneklerin 750 °C’de 2 saat süresince karbonize edilmesiyle hazırlanan karbon türevi malzemelere ait FTIR-ATR spektrumları.....	91
Şekil 3.25: Nano pirinç kabuğundan sulu reaksiyon ortamında farklı reaksiyon sıcaklıklarında ve 6 saat süresince elde edilen örnekler için FTIR-ATR spektrumları.	92
Şekil 3.26: Nano pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında 200 °C’de ve farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen örnekler için FTIR-ATR spektrumları.	94
Şekil 3.27: Nano pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında 240 °C’de ve farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen örnekler için FTIR-ATR spektrumları.	95
Şekil 3.28: Nano pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında 280 °C’de ve farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen örnekler için FTIR-ATR spektrumları.	96
Şekil 3.29: Nano pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında farklı sıcaklıklarda ve 6 saat reaksiyon süresince elde edilen örneklerin 750 °C’de 2 saat süresince karbonize edilmesiyle hazırlanan karbon türevi malzemelere ait FTIR-ATR spektrumları.....	97
Şekil 3.30: 100-500 µm pirinç kabuğundan 240 °C’de 3 saat süresince ve farklı reaksiyon ortamlarında elde edilen örnekler için XRD desenleri.	98
Şekil 3.31: 100-500 µm pirinç kabuğundan sulu reaksiyon ortamında farklı reaksiyon sıcaklıklarında ve 6 saat süresince elde edilen örnekler için XRD desenleri. .	99
Şekil 3.32: 100-500 µm pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında 200 °C’de ve farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen örnekler için XRD desenleri.	100

Şekil 3.33: 100-500 µm pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında 240 °C’de ve farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen örneklerle ait XRD desenleri.	101
Şekil 3.34: 100-500 µm pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında 280 °C’de ve farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen örneklerle ait XRD desenleri.	102
Şekil 3.35: 100-500 µm pirinç kabuğundan kütlece 2/1 HCl içeren reaksiyon ortamında farklı sıcaklıklarda ve 6 saat reaksiyon süresince elde edilen örneklerle ait XRD desenleri.	103
Şekil 3.36: 100-500 µm pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren asidik reaksiyon ortamında farklı reaksiyon sıcaklıklarında ve 6 saat süresince elde edilen örneklerin 750 °C’de 2 saat süresince karbonize edilmesiyle hazırlanan karbon türevi malzemelere ait XRD desenleri.....	104
Şekil 3.37: Nano pirinç kabuğundan sulu reaksiyon ortamında farklı reaksiyon sıcaklıklarında ve 6 saat süresince elde edilen örneklerle ait XRD desenleri.	105
Şekil 3.38: Nano pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında 200 °C’de ve farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen örneklerle ait XRD desenleri.	106
Şekil 3.39: Nano pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında 240 °C’de ve farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen örneklerle ait XRD desenleri.	107
Şekil 3.40: Nano pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında 280 °C’de ve farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen örneklerle ait XRD desenleri.	107
Şekil 3.41: Nano pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren asidik reaksiyon ortamında farklı reaksiyon sıcaklıklarında ve 6 saat süresince elde edilen örneklerin 750 °C’de 2 saat süresince karbonize edilmesiyle hazırlanan karbon türevi malzemelere ait XRD desenleri.....	108
Şekil 3.42: 100-500 µm pirinç kabuğundan 240 °C’de 3 saat süresince ve farklı reaksiyon ortamlarında elde edilen örneklerle ait TG termogramları.....	110
Şekil 3.43: 100-500 µm pirinç kabuğundan sulu reaksiyon ortamında farklı reaksiyon sıcaklıklarında ve 6 saat süresince elde edilen örneklerle ait TG termogramları.	111
Şekil 3.44: 100-500 µm pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında 200 °C’de ve farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen örneklerle ait TG termogramları.	113
Şekil 3.45: 100-500 µm pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında 240 °C’de ve farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen örneklerle ait TG termogramları.	114
Şekil 3.46: 100-500 µm pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında 280 °C’de ve farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen örneklerle ait TG termogramları.	114
Şekil 3.47: 100-500 µm pirinç kabuğundan kütlece 2/1 HCl içeren reaksiyon ortamında farklı sıcaklıklarda ve 6 saat reaksiyon süresince elde edilen örneklerle ait TG termogramları.	115
Şekil 3.48: 100-500 µm pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında farklı sıcaklıklarda ve 6 saat reaksiyon süresince elde edilen örneklerin 750 °C’de 2 saat süresince karbonize edilmesiyle hazırlanan karbon türevi malzemelere ait TG termogramları.....	116

Şekil 3.49: Nano tane boyutuna sahip pirinç kabuğundan sulu reaksiyon ortamında farklı reaksiyon sıcaklıklarında ve 6 saat süresince elde edilen örneklerle ait TG termogramları.	118
Şekil 3.50: Nano pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında 200 °C’de ve farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen örneklerle ait TG termogramları.	119
Şekil 3.51: Nano pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında 240 °C’de ve farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen örneklerle ait TG termogramları.	120
Şekil 3.52: Nano pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında 280 °C’de ve farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen örneklerle ait TG termogramları.	120
Şekil 3.53: Nano pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında farklı sıcaklıklarda ve 6 saat reaksiyon süresince elde edilen örneklerin 750 °C’de 2 saat süresince karbonize edilmesiyle hazırlanan karbon türevi malzemelere ait TG termogramları.	121
Şekil 3.54: 100-500 µm pirinç kabuğundan 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında farklı sıcaklıklarda ve 3 saat süresinde elde edilen karbon küre örneklerinin basınç-H ₂ depolama kapasitesi grafiği.	124
Şekil 3.55: 100-500 µm pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında 280 °C’de ve farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen karbon küre örneklerinin basınç-H ₂ depolama kapasitesi grafiği.	124
Şekil 3.56: Nano pirinç kabuğundan 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında farklı sıcaklıklarda ve 3 saat süresinde elde edilen karbon küre örneklerinin basınç-H ₂ depolama kapasitesi grafiği.	126
Şekil 3.57: Nano pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında 280 °C’de ve farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen karbon küre örneklerinin basınç-H ₂ depolama kapasitesi grafiği.	126
Şekil 3.58: 77 K sıcaklıkta ve 30 bar basınçta karbon mikro/nano kürelerin hidrojen depolama kapasitesi ile a) BET yüzey alanı b) Toplam gözenek hacmi c) Mikro gözenek hacmi d) Mezo gözenek ilişkisi.	128
Şekil 3.59: PK-1/1 HCl-280 °C-6 s örneğine ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.	130
Şekil 3.60: a) PK-1/1 HCl-200 °C-3 s b) PK-1/1 HCl-240 °C-3 s c) PK-1/1 HCl-280 °C-3 s d) PK-1/1 HCl-280 °C-1 s e) PK-1/1 HCl-280 °C-6 s örneklerinin adsorpsiyon izotermi.	134
Şekil 3.61: a) NPK-1/1 HCl-200 °C-3 s b) NPK-1/1 HCl-240 °C-3 s c) NPK-1/1 HCl-280 °C-3 s d) NPK-1/1 HCl-280 °C-1 s e) NPK-1/1 HCl-280 °C-6 s örneklerinin adsorpsiyon izotermi.	135
Şekil 3.62: a) 100-500 µm ve b) Nano pirinç kabuğundan elde edilen karbon kürelerin 24 saat ve 48 saatlik inkübasyonu sonucunda elde edilen absorbans verileri.	140
Şekil 3.63: Gentamisin kalibrasyon grafiği.	143
Şekil 3.64: 100-500 µm pirinç kabuğundan elde edilen karbon kürelerin ilaç yükleme kapasitelerine gentamisin konsantrasyonunun etkisi.	145
Şekil 3.65: Nano pirinç kabuğundan elde edilen karbon kürelerin ilaç yükleme kapasitelerine gentamisin konsantrasyonunun etkisi.	145
Şekil 3.66: 100-500 µm pirinç kabuğundan elde edilen karbon kürelerin ilaç yükleme kapasitelerine pH etkisi.	146
Şekil 3.67: Nano pirinç kabuğundan elde edilen karbon kürelerin ilaç yükleme kapasitelerine pH etkisi.	147

Şekil 3.68: 100-500 µm pirinç kabuğundan elde edilen karbon kürelerin ilaç yükleme kapasitelerine sıcaklık etkisi.	149
Şekil 3.69: Nano pirinç kabuğundan elde edilen karbon kürelerin ilaç yükleme kapasitelerine sıcaklık etkisi.	149
Şekil 3.70: İlaç yüklü karbon mikro/nano kürelerden gentamisin % kümülatif salımı.	151
Şekil 3.71: Karbon mikro/nano küre örneklerinin farklı kinetik modellere göre gentamisin salım profilleri.	153



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1: Pirinç kabuğundan hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile karbon küre eldesine ait reaksiyon koşulları ve karbon küre örneklerinin kısaltılmış adlandırmaları.	38
Tablo 3.1: Pirinç kabuğunun BET yüzey alanı değerleri.	49
Tablo 3.2: Pirinç kabuğuna ait % elementel içerik değerleri.	51
Tablo 3.3: Literatürde verilen pirinç kabuğuna ait elementel analiz sonuçları.	51
Tablo 3.4: Pirinç kabuğuna ait termal kararlılık parametreleri.	54
Tablo 3.5: Pirinç kabuğunun % lignoselülozik bileşenlerinin içeriği.	56
Tablo 3.6: Literatürde verilen pirinç kabuğunun lignoselülozik bileşenlerinin içeriği.	57
Tablo 3.7: 100-500 µm pirinç kabuğundan elde edilen karbon küre örneklerinin BET yüzey alanı değerleri ve gözenek boyutu dağılımları.	62
Tablo 3.8: Nano pirinç kabuğundan elde edilen karbon küre örneklerinin BET yüzey alanı değerleri ve gözenek boyutu dağılımları.	63
Tablo 3.9: 100-500 µm pirinç kabuğundan elde edilen karbon küre örneklerine ait % elementel içerik değerleri.	82
Tablo 3.10: Nano pirinç kabuğundan elde edilen karbon küre örneklerine ait % elementel içerik değerleri.	83
Tablo 3.11: 100-500 µm pirinç kabuğundan elde edilen karbon küre örnekleri ve karbon türevi malzemelere ait termal kararlılık parametreleri.	117
Tablo 3.12: Nano pirinç kabuğundan elde edilen karbon küre örnekleri ve karbon türevi malzemelere ait termal kararlılık parametreleri.	122
Tablo 3.13: Farklı başlangıç maddeleri ve farklı yöntemler ile elde edilen karbon kürelerin ağırlıkça % hidrojen depolama kapasitelerinin karşılaştırılması.	131
Tablo 3.14: Langmuir ve Freundlich izotermelerinden hesaplanan parametreler.	137
Tablo 3.15: Karbon mikro/nano kürelerin hesaplanan % hemoliz değerleri.	138
Tablo 3.16: 100-500 µm pirinç kabuğundan elde edilen karbon küre örnekleri ve karbon türevi malzemelerin tabi pH'da ölçülen zeta potansiyeli değerleri. ...	142
Tablo 3.17: Nano pirinç kabuğundan elde edilen karbon küre örnekleri ve karbon türevi malzemelerin tabi pH'da ölçülen zeta potansiyeli değerleri.	143
Tablo 3.18: 100-500 µm pirinç kabuğundan elde edilen karbon küreye gentamisin yükleme kapasitesine gentamisin konsantrasyonu ile değişimine ait veriler.	145
Tablo 3.19: Nano pirinç kabuğundan elde edilen karbon nano küreye gentamisin yükleme kapasitesine gentamisin konsantrasyonu ile değişimine ait veriler.	146
Tablo 3.20: Gentamisinin karbon mikro küre örneğine adsorpsiyonunun pH ile değişimine ait veriler.	147
Tablo 3.21: Gentamisinin karbon nano küre örneğine adsorpsiyonunun pH ile değişimine ait veriler.	147
Tablo 3.22: Gentamisinin karbon mikro küre örneğine adsorpsiyonunun sıcaklık ile değişimine ait veriler.	149
Tablo 3.23: Gentamisinin karbon nano küre örneğine adsorpsiyonunun sıcaklık ile değişimine ait veriler.	150
Tablo 3.24: Karbon türevi malzemelerin ilaç adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması.	151
Tablo 3.25: Karbon küre örneklerinin ilaç salım kinetiğine ait regrasyon katsayısı değerleri.	152

SEMBOL LİSTESİ

°C	: Derece santigrat
K	: Kelvin
%	: Yüzde
°	: Derece
θ	: Teta
rpm	: Dakikadaki devir sayısı
mm	: Milimetre
µm	: Mikrometre
nm	: Nanometre
Å	: Angström
L	: Litre
mL	: Mililitre
g	: Gram
mg	: Miligram
g/L	: Gram/Litre
g/mL	: Gram/Mililitre
mg/L	: Miligram/Litre
mol/g	: Mol/Gram
mol/L	: Mol/Litre
cc/g	: Santimetre küp/Gram
m²/g	: Metrekare/Gram
s	: Saat
dk	: Dakika
atm	: Atmosfer Basıncı
MPa	: Megapascal
Pa	: Pascal
rpm	: Dakikada devir sayısı
r	: Yarıçap
mA	: Miliamper
T_{max}	: Maksimum kütle kaybının meydana geldiği sıcaklık
Delta Y	: T sıcaklığında bozunan maddenin % cinsinden kütlesi
w/w	: Kütle/Kütle
C	: Konsantrasyon
V	: Çözeltilinin hacmi
V_i	: Örnek hacmi (mL)
W	: Karbon küre miktarı (g)
m	: Karbon küre miktarı (mg)
t	: Zaman
C₀	: Adsorbat çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu
C_e	: Adsorbatın denge konsantrasyonu
q_e	: Adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan adsorbatın miktarı
q_m	: Adsorbentin tek tabaka kapasitesi
n	: Freundlich sabiti
K_F	: Freundlich sabiti
K	: Adsorpsiyon denge sabiti
R_L	: Ayrılma faktörü
P	: Basınç
b	: Langmuir izoterminin adsorpsiyon katsayısı

n	: mmol olarak adsorbe edilen miktar
n₀	: Doymuş adsorpsiyon kapasitesinde adsorbe edilen miktar
C_i	: Başlangıçtaki ilaç derişimi
C_n	: Belirlenen zaman aralığındaki ilaç derişimi
k	: Salım sabiti
M₀	: Başlangıçtaki ilaç salım miktarı
M_t	: t anındaki ilaç salım miktarı
K₀	: Sıfırncı derece kinetik sabiti
K₁	: Birinci derece kinetik sabiti
K_H	: Higuchi kinetik sabiti
K_t	: Hixson-Crowel kinetik sabiti
K_K	: Korsmeyer-Peppas kinetik sabiti



KISALTMA LİSTESİ

HTC	: Hidrotermal karbonizasyon
PK	: Pirinç kabuğu
NPK	: Nano pirinç kabuğu
ASTM	: American Society for Testing and Materials
BET	: Brunauner-Emmett-Teller Metodu
DFT	: Density Functional Theory Metodu
DR	: Dubinin-Radushkevich (DR) Metodu
BJH	: Barrett-Joyner-Halenda Metodu
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
EDX	: Enerji Dağılımlı X-Işını Analizi
FTIR	: Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi
XRD	: X-Işını Difraktometresi
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
UV	: Ultraviyole Spektroskopisi
C	: Karbon
O	: Oksijen
N	: Azot
K	: Potasyum
Si	: Silisyum
HCl	: Hidroklorik asit
H₂SO₄	: Sülfürik asit
H₃PO₄	: Fosforik asit
NaOH	: Sodyum hidroksit
C₂H₅OH	: Etil alkol
CO	: Karbonmonoksit
CO₂	: Karbondioksit
NaCl	: Sodyum klorür
BaCl₂	: Baryum klorür
B₄C	: Bor karbür
C₈H₅KO₄	: Potasyum hidrojen ftalat
H₂KO₄P	: Potasyum dihidrojen fosfat
Au-Pd	: Altın-Paladyum
HMF	: Hidroksimetilfurfural

ÖNSÖZ

Akademik hayatımın ilk gününden bu gününe kadar hayran olduğum bilgi, birikim ve tecrübeleriyle beni yetiştiren; karşılaştığım her zorlukta yanımda olup beni sakinleştirerek bir çözüm üreten; tez çalışmam esnasında değerli fikir ve görüşleriyle beni aydınlatan ve yol gösteren; genç yaştaki başarısını takdir ettiğim; her koşulda bana destek olup hep yanımda olduğunu hissettiren, sınırsız sevgisi ile beni kucaklayan anne yarım çok kıymetli Hocam Prof. Dr. Yasemin TURHAN’a,

Yüksek lisans öğrenimime başladığım ilk günden itibaren çalışma azmini ve disiplini örnek aldığım; tez çalışmam esnasında her zaman yanımda olan ve değerli bilgi ve görüşleri ile akademik hayatta yol almamı sağlayan; kurduğu laboratuvar alt yapısıyla elinden gelen her imkanı öğrencisi ile paylaşan; çalışmayı seven ve çok sevdiren çok değerli Hocam Prof. Dr. Mehmet DOĞAN’a;

Tez çalışmam süresince katıldığı Tez İzleme Komitesi toplantılarımızda değerli bilgi ve görüşlerini benimle paylaşarak tezime katkı sağlayan ve beni hep motive eden değerli Hocam Prof. Dr. Tamer KARAYILDIRIM’a,

Tez çalışmam esnasında organik kimya alanındaki tecrübelerinden faydalandığım, değerli bilgi ve görüşleri ile beni aydınlatan ve tezime katkı sağlayan; güler yüzü ile hep destek olan değerli Hocam Prof. Dr. Onur TURHAN’a,

XRD analizlerimin gerçekleştirilmesi hususunda bana hiç kuşkusuz destek olan değerli Hocam Dr. Öğr. Üy. Aydın TÜRKYILMAZ’a,

İlaç salımı çalışmalarım esnasında bilgi ve tecrübelerinden çokça faydalandığım, hiçbir zaman desteğini benden esirgemeyen Araş. Gör. Dr. Emel TAMAHKAR IRMAK’a,

“Laboratuvarda çalışmak bir ekip işidir” düşüncesi ile bu uzun yolculukta yollarımın kesiştiği; bana her türlü konuda katkı sağlayan ve çalışma ortamımızı keyifli kılan sevgili arkadaşlarım Öğr. Gör. Zeynep BİCİL, Öğr. Gör. Dr. Mehmet Emin DİKEN, Araş. Gör. Dr. Begümhan YILMAZ, Merve BOYLUCA, Fatih PEHLİVAN ve birbirimize çok şey kattığımızı inandığım, laboratuvarımızdan yolları geçen tüm yüksek lisans öğrencilerimize ve arkadaşlarıma,

Tez çalışmam esnasında maddi destek sağlayan Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi’ne,

Ve son olarak, bugüne kadar hep arkamda olan, her koşulda beni destekleyen, haklarını hiçbir zaman ödeyemeyeceğim kıymetli annem Beyhan KOÇER ve babam Cevat KOÇER ile canım eşim Mehmet KIZILDUMAN’a

Tüm kalbimle teşekkürlerimi sunuyorum.
Benim çekirdek ailem ve akademik ailem, iyi ki varsınız...

Balıkesir, 2020

Berna KOÇER KIZILDUMAN

1. GİRİŞ

1.1 Biyokütle

Biyokütle, bitkisel ve hayvansal kaynaklardan üretilen ve yeşil yapraklı bitkiler tarafından oksijenle reaksiyona girerek fotosentez ile güneş ışığı, su ve havadaki karbondioksitin, karbohidratlar gibi organik maddelere dönüştürülmesi ile elde edilmektedir. Biyokütle olarak adlandırılan karbon temelli bu maddeler, kimyasal bağlarında güneş ışığını depolamakta ve birbirine komşu karbon, hidrojen ve oksijenler arasındaki bağların yanma, bozunma ve çürümeden dolayı parçalanmasıyla, depolanmış olan kimyasal enerjiyi açığa çıkarmaktadır (Mc Kendry, 2002). Biyokütle, büyüme esnasında karbondioksiti fotosentez yoluyla absorplar ve karbon, hidrojen ve oksijen molekülleri arasındaki kimyasal bağlar ile bir enerji taşıyıcısı olarak kabul edilebilir (Pang, 2019). Yeryüzünde güneş var olduğu sürece biyokütle de var olacağından, biyokütle tükenmez bir enerji kaynağıdır.

Biyokütle, işlenmemiş nitelikli bir karbon kaynağıdır ve bu nedenle üstün özellikli karbon malzemelerin elde edilmesinde sıklıkla kullanılmaktadır. Gelişen teknoloji ve artan dünya nüfusu ile beraber çevre kirliliğinin artması sorunu, çevre dostu, tükenmez ve yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ihtiyacı gün yüzüne çıkarmaktadır. Bu nedenle biyokütle, çevreye zararının olmaması, ekonomik olması ve atıkların bertaraf edilmesine katkı sağlaması amacıyla birçok alanda hammadde olarak tercih edilmektedir. Son zamanlarda, karbon türevi malzemelerin eldesi için hammadde olarak hem doğrudan biyokütle hem de atık biyokütle kullanılmaktadır. Atık biyokütlenin bertarafı için doğrudan yakma yönteminin kullanılması yerine bu atıkların hammadde olarak kullanılması hem atıkların bertarafı, hem de bu atıklardan verimli bir şekilde enerji üretilmesine katkı sağlamaktadır. Biyokütleden elde edilen karbon türevi malzemeler, adsorpsiyon kapasitelerinin iyi olması ile birlikte yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilmeleri gibi önemli bir avantaja da sahiptir.

Ülkemizde tarımsal atıkların verimli bir şekilde değerlendirilmesi konusunda ciddi eksiklikler mevcuttur. Tarımsal atıkların bir bölümü kırsal kesimlerde ısınma amacıyla kullanılmasına rağmen büyük bir bölümü de anız olarak yakılmakta ya da çöp olarak bertaraf edilmektedir. Bu atıkların yakılması esnasında çevre kirliliği meydana gelmektedir. Biyokütle atıklarının değerlendirilmesi ile hem çevre kirliliğinin önüne geçilecek hem de atık biyokütleden ülke ekonomisine katkı sağlayacak ürünler elde edilerek farklı alanlarda farklı kullanım amaçlarıyla değerlendirilecektir.

1.1.1 Biyokütle Kaynakları

Günümüzde pek çok alanda kullanılan karbon türevi malzemeler, karbon içeriğine sahip karbonca zengin organik malzemeler olan kömür, linyit, odun ve tarımsal atıklar gibi birçok malzemeden üretilmektedir. Karbon türevi malzemelerin elde edilmesinde kullanılan biyokütle kaynakları temel olarak doğal biyokütle ve atık biyokütle olmak üzere kendi içerisinde farklı türlerde bulunmaktadır. Şekil 1.1’de görüleceği gibi biyokütle kaynakları i) yapraklı, çiçekli veya açık tohumlu ve yumuşak veya sert gövdeli ağaçlar, ağaç kabukları, çalılıklar, talaş ve kereste gibi odun ve odunsu kaynaklardan, ii) şeker kamışı, bambu ve yonca gibi otsu bitkiler; arpa, yulaf, çavdar, buğday, pirinç, fasulye, mısır, pamuk, ayçiçeği gibi ekin ve bitki sapları; hindistan cevizi, fındık, fıstık, ceviz, badem, pirinç kabukları; kayısı, kiraz, zeytin çekirdekleri ve meyve posaları gibi tarımsal kaynaklardan, iii) yosun ve deniz veya tatlı su kaynaklarından, iv) hayvansal atıklar, gübre, kemik gibi hayvansal kaynaklarından, v) evsel, kentsel ve endüstriyel atık kaynaklarından elde edilen malzemeler olmak üzere sınıflandırılmaktadır (Prahas, 2008; Vassilev, 2012).

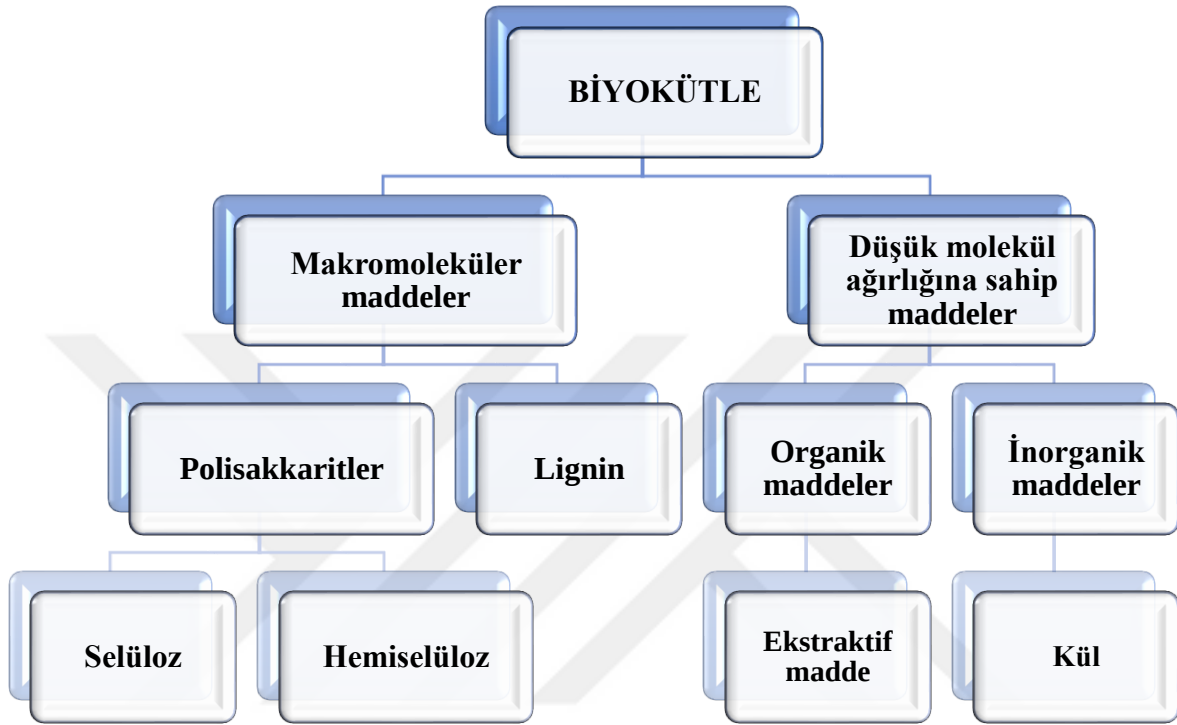


Şekil 1.1: Biyokütle kaynakları.

1.1.2 Lignoselülozik Biyokütlenin Yapısı

Biyokütle, bitkilerden elde edilen organik maddelerin tümünü kapsamaktadır ve biyokütlenin yapısı temel olarak karbon, oksijen, hidrojen ve azot ile eser miktarda potasyum, kalsiyum, magnezyum, fosfor ve kükürt atomlarının bir araya gelmesi ile oluşmaktadır (Epstein ve Bloom, 2005). Lignoselülozik biyokütle, dünya üzerinde en çok bulunan yenilenebilir enerji kaynağını temsil etmektedir. Lignoselülozik biyokütlenin yapısı son derece karmaşıktır ve en genel haliyle bu organik maddenin yapısının % 85-90’ı selüloz, hemiselüloz ve lignin olmak üzere üç ana bileşenden oluşmaktadır (Şekil 1.2) (Pasangulapati, 2012). Biyokütle içerisinde selüloz, hemiselüloz ve lignin bileşenleri kütlece sırasıyla % 40-60, % 20-40 ve % 10-25 olasılıkla bulunmaktadır (Yang, 2007). Biyokütle

yapısının geri kalanını ise genellikle ekstraktif madde olarak adlandırılan düşük moleköl ağırlığına sahip organik maddeler ile kül gibi inorganik maddeler oluşturmaktadır. Biyokütlenin kimyasal yapısı ve bileşimleri, büyük ölçüde biyokütlenin türüne ve kökenine bağılı olarak değışiklik göstermektedir (Vassilev, 2010).



Şekil 1.2: Lignoselülozik biyokütlenin bileşen yapısı.

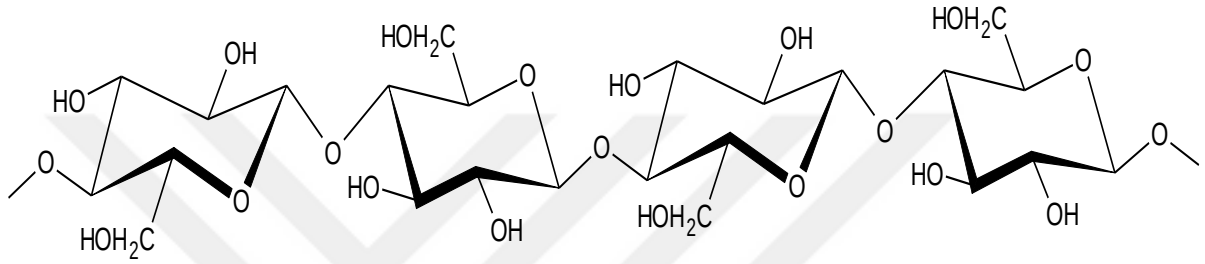
Bir lignoselülozik yapılı biyokütle için iki kriter oldukça önemlidir ve bu kriterler biyokütlenin hidrotermal karbonizasyon yöntemindeki davranışı ile ilgili öngörüde bulunulmasına katkı sağlamaktadır. Bu kriterler;

- ✓ Kristalin selüloz fibrillerine ulaşılabilirliğin düşük olması,
- ✓ Lignin ve hemiselülozun selüloz yüzeyindeki varlığıdır (Zhang, 2007).

1.1.2.1 Selüloz

Molekül formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ ile belirtilen selüloz, birbirine β -1,4 glikozit bağlarıyla bağlanmış yüzlerce ya da binlerce anhidroglikoz birimlerinden oluşan büyük lineer yapılı bir polimerdir (Şekil 1.3). Selüloz molekülünün uzunluğu yani polimerizasyon derecesi içerisindeki glukon birimlerinin sayısı ile belirlenmektedir. Selülozun polimerizasyon derecesi bitkinin türüne bağılıdır ve 2.000-27.000 glukon birimi arasında değışiklik gösterir.

Ayrıca 1 ve 4 konumlarındaki glikozit bağı vasıtasıyla birbirlerine bağlanan ve tekrar eden anhidroglikoz birimlerinin sayısı, selülozun çözünürlüğünü belirler. Selüloz zincirlerinin birbirine bağlanması hidrojen bağları ve Van der Waals etkileşimleriyle gerçekleşmektedir ve bu bağlanmaların sonucunda selülozun kristalin yapısı meydana gelmektedir. Selülozun moleküler bağlarını, yüksek derecede kararlı ve kimyasal ajanlara karşı dirençli lineer zincirler oluşturur (Zhang, 2007). Yoğun moleküller arası hidrojen bağı bulunduran makromoleküller kimyasal ve biyolojik dönüşümlere karşı yüksek direnç gösterirler ve yaygın çözücülerin çoğunda çözünmezler.



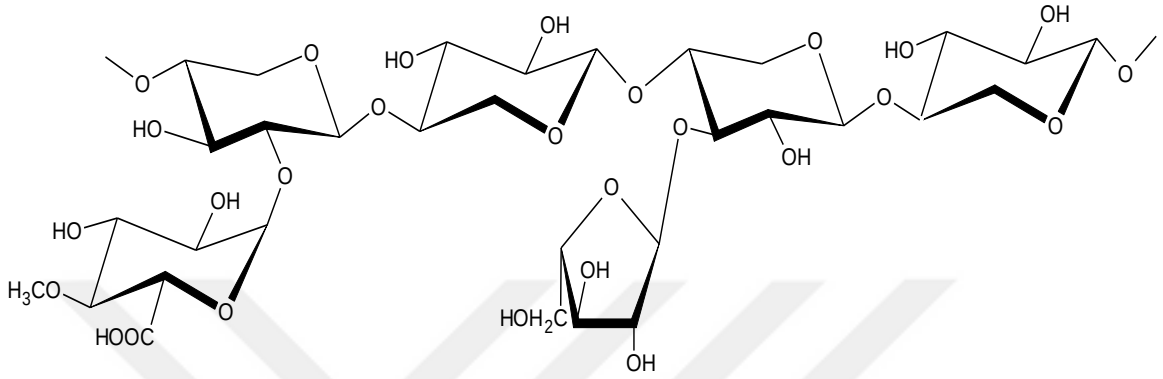
Şekil 1.3: Selülozun yapısı.

Bitkiler tarafından sentezlenen ve temel bir karbohidrat olan selüloz, bitki hücre duvarının temel bileşenidir ve oranı bitkiye bağlı olarak değişmektedir. Gerilmeye karşı yüksek dayanıklılığı ile selüloz, bitki hücrelerinin ozmotik basınca karşı dayanabilmelerini sağlar ve bitkilerin mekanik baskılara karşı direncinden sorumludur. Selüloz, yeryüzünde en fazla bulunan doğal polimerdir ve algler, yosun, eğrelti otu gibi ilkel bitkilerde, odun gibi yüksek organizasyonlu bitkilerde ve bazı bakterilerde yaygın bir biçimde bulunmaktadır. Ayrıca selüloz bitkilerdeki karbonun yaklaşık % 40'ını oluşturmaktadır (Fengel ve Wegener, 1984; Sjostrom, 1993; Helm, 2001). Selüloz, doğada en fazla pamuk bitkisinin yapısında yaklaşık % 95 oranında yer almaktadır. Odunsu bitkiler ve tarım atıklarında ise lignin, hemiselüloz ve ekstraktif maddeler gibi kimyasal bileşenler ile birlikte yaklaşık % 30-70 oranında bulunarak lignoselülozik yapıyı oluşturur.

1.1.2.2 Hemiselüloz

Molekül formülü $(C_5H_8O_4)_n$ ile belirtilen hemiselüloz; basit şekerlerin kimyasal olarak bağlanması ile pentoz (ksiloz, arabinoz), heksoz (mannoz, glikoz, galaktoz) ve şeker asitlerinden oluşan heterojen bir polimerdir (Şekil 1.4). Hemiselülozun yapısını kısa, yüksek derecede dallanmış farklı monomerik şeker zincirleri oluşturmaktadır. Polimerik yapısının rastgele bir yapıya sahip amorf ve düzensiz olmasından dolayı hemiselüloz, düz zincirler

şeklinde düzenlenmiş selüloza göre reaksiyonlara daha duyarlıdır ve kolay hidrolize olabilmektedir. Hemiselüloz, odunsu ve otsu bitkilerde miktar ve tür olarak farklı oranlarda bulunmaktadır. Hemiselüloz asitlerle kolayca hidrolize olabilir ve farklı konsantrasyondaki asidik ve alkali çözeltilerde daha kolay reaksiyon vererek çözünebilir (Morohoshi, 1991; Demirbaş, 2009).

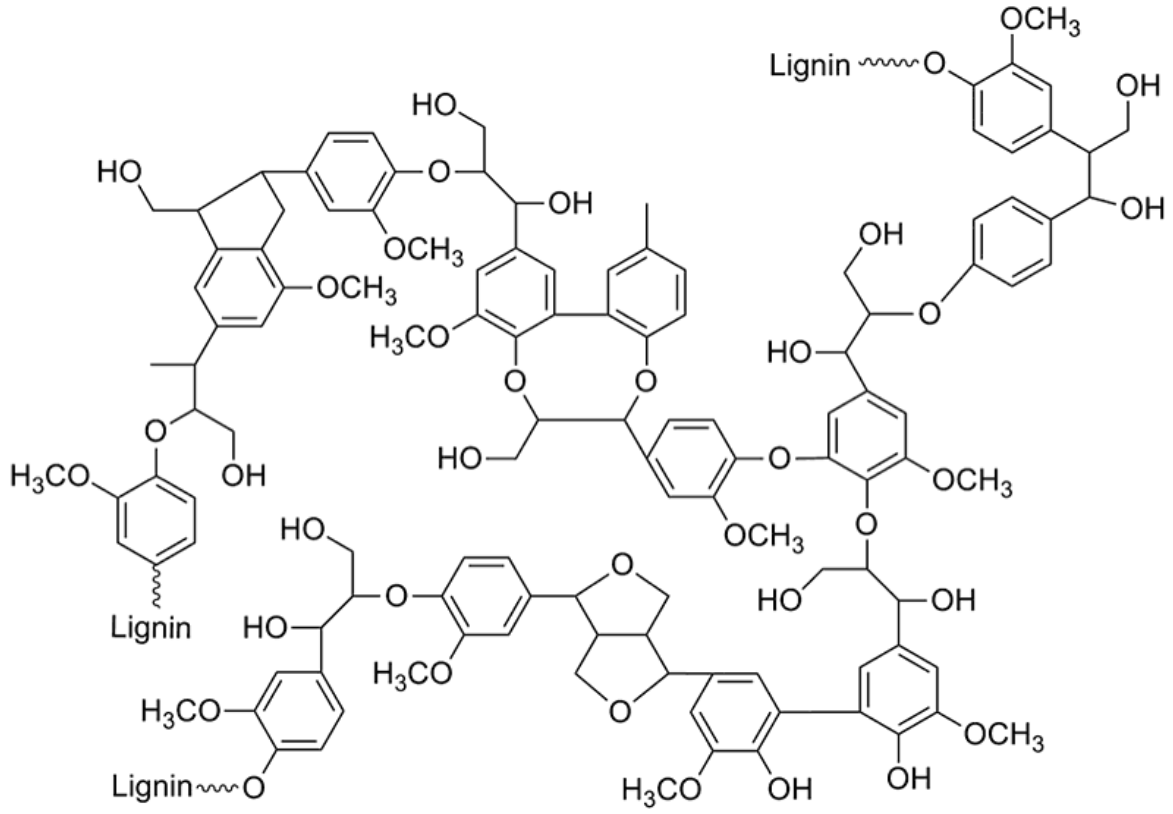


Şekil 1.4: Hemiselülozun yapısı.

1.1.2.3 Lignin

Molekül formülü $[C_9H_{10}(OCH_3)_{0,9-1,7}]_n$ ile belirtilen lignin, selülozdan sonra bitkinin yapısında en fazla bulunan diğer doğal bir polimerdir (Şekil 1.5). Ligninin polimerik yapısının büyük kısmını sinapil, p-kumaril ve koniferil alkoller oluşturmaktadır. Bu yapı taşlarındaki reaktif gruplar, alifatik veya aromatik hidroksil gruplarının reaksiyonu ile oldukça karmaşık üç boyutlu kompleks bir fenil propan polimeri şeklinde çeşitli karbon-karbon (C-C) ve eter (C-O-C) bağlarıyla bağlanarak lignin makromolekülünü oluşturmaktadır (Resende, 2009). Lignin bol miktarda hidrofobik özellik gösteren çapraz bağa sahiptir ve kimyasal parçalanmaya karşı oldukça dirençlidir. Ligninin yapısında bulunan aromatik halkalar ve hidroksil grupları; kovalent olmayan dipol aromatik etkileşimlerini sağlamaktadır ve lignin ile selüloz ve hemiselüloz arasında hidrojen bağlarını oluşturmaktadır. Ayrıca, yapısında bulunan dallanmalardan kaynaklı olarak yapının bükülmesi engellenmektedir (Ek, 2009).

Ligninin bitki hücresindeki yapısal görevleri; i) hücre duvarına sertlik vermesi, ii) odun dokusu içerisindeki farklı hücrelerin birbirine yapışmasını sağlaması, iii) hücre duvarını hidrofobik yapması ve iv) odunu mikrobiyal parçalanmadan koruması şeklinde sıralanabilmektedir.



Şekil 1.5: Ligninin yapısı.

1.1.2.4 Ekstraktif Madde

Lignoselüloz yapı içerisinde bulunan ve lignoselülozik maddenin çok küçük bir parçasını oluşturan; organik çözeltiler ya da suda çözünebilen diğer maddelere ekstraktif madde denir. Lignoselülozik biyokütlenin yapısında diğer bileşenlere göre oldukça az oranda bulunmasına rağmen hücre çeperinde bitkinin renk, koku, tat ve dayanıklılık özelliklerinin belirlenmesi gibi önemli işlevleri olan ekstraktif maddeler, tür ve çeşit olarak oldukça heterojen yapı göstermektedir. Bu yapılar proteinler, yağlar, yağ asitleri, fenolik bileşikler, terpenoidler, uçucu yağlar, steroidler, reçineler ve mumlar gibi organik bileşenler olmak üzere sınıflandırılabilir. Bu maddeler hem lipofilik hem de hidrofilik bileşenlerdir. Odunsu bitkilere kıyasla otsu bitkiler daha yüksek oranda ekstraktif madde içerirler (Tekin, 2014).

1.1.2.5 Kül

Lignoselülozik biyokütlenin yapısında bulunan kül, inorganik maddeler olan suda çözünen tuzlar, mineraller ve/veya organik olarak bağlı formlarda sodyum, potasyum, kalsiyum, silikon, fosfor ve magnezyum tarafından oluşturulmaktadır (Blasi, 2008; Collard ve Blin, 2014).

1.1.3 Biyokütlenin Karbon Türevi Malzemelere Dönüşümü

Geçmişten günümüze doğada en fazla bulunan ve insanlığın en çok kullandığı Latince “kömür” anlamına gelen karbon, doğada elmaştan grafit ve amorf karbona kadar farklı allotrop formlarında bulunmaktadır. Modern teknolojinin gelişmesi ve üstün özellikli malzemelere duyulan ihtiyaçla birlikte, farklı fiziksel ve kimyasal yöntemler ile fulleren, grafen, kömür (char), aktif karbon, karbon nanotüp ve karbon küre gibi çok sayıda yeni karbon materyali sentezlenmiştir (Titirici, 2012). Biyokütlenin, adsorpsiyon kapasitesi yüksek ve farklı kimyasal bileşime, şekile ve boyuta sahip amorf, gözenekli ya da kristal yapıda aktif karbon ya da karbon küre gibi karbon türevi malzemelere dönüşümü karbonizasyon, fiziksel veya kimyasal aktivasyon, mikrodalga ve hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile gerçekleştirilebilmektedir (Boyluca, 2019).

1.2 Aktif Karbon

Aktif karbon, herhangi bir yapısal formülü bulunmayan, düşük inorganik bileşenli, yüksek karbon içeriğine sahip, fiziksel ya da kimyasal aktivasyon ile yüzey alanı ve gözenek hacmi geliştirilebilen amorf ve çok gözenekli adsorbent malzemelerdir. Aktif karbon, yapısı % 85 ve üzeri karbon içerirken, yaklaşık % 15’inde farklı oranlarda hidrojen, oksijen, kükürt, azot gibi farklı elementler de bulundurabilir (Akyıldız, 2007).

1.2.1 Aktif Karbonun Özellikleri

Aktif karbonun yapısı grafit benzemesine rağmen tam olarak aydınlatılamamıştır ancak grafit göre daha düzensiz olduğu bilinmektedir. Grafit kristalleri, birbirlerine 3.354 Å uzaklıkta bulunan altıgen tabakaların zayıf Van der Waals kuvvetleri ile birbirine bağlanmasıyla oluşmaktadır ve karbon-karbon bağları arasındaki uzaklık 1.415 Å’dır. Aktif karbondaki ise altıgen olarak bağlanmış karbon atomları mikro kristalin yapıyı oluşturur ve bu yapılar arasındaki uzaklık 20-50 Å’dır (Cheremisinoff, 1978).

Aktif karbonun kimyasal bileşimi, yüzey alanı, gözenek yapısı ve kül içeriği en temel fizikokimyasal özellikleridir. Aktif karbonun bu fizikokimyasal özellikleri birçok etkene göre değişiklik gösterebilmektedir (Haykiri-Acma, 2006). Aktif karbonun X-ışını kırınım deseni, grafit yapıya çok küçük kristallerden oluştuğunu göstermektedir. Bu kristalin düzensiz yapıda bulunan boşluklarda da amorf yapıya karbonlar bulunmaktadır. Aktif karbonun bu yapısı çatlak ve yarıklarla parçalanarak gözenek oluşumunu sağlamaktadır. Aktif karbonun gözenekli ve heterojen yapısını oluşturan çeşitli büyüklük ve şekillerdeki

gözenekler mikro gözenek, makro gözenek ve mezo gözenek olarak sınıflandırılmaktadır (Sudaryanto, 2006). Makro gözeneklerin boyutları 50 nm'den büyük, yüzey alanları ortalama 0,5 m²/g ve hacimleri 0,2-0,5 mL/g aralığındadır. Bu gözenekler düşük yüzey alanı ve adsorpsiyon kapasitesine sahiplerdir. Mezo gözenekler, boyutları 2-50 nm aralığında, yüzey alanları ortalama 10-100 m²/g ve hacimleri 0,1-0,4 mL/g aralığında olan gözeneklerdir. Mikro gözenekler ise, boyutları 2 nm'den küçük, yüzey alanları oldukça yüksek ve adsorpsiyon kapasiteleri maksimum olan ve adsorpsiyon özelliklerinin temelini oluşturan gözeneklerdir (Uzun, 2008). Ayrıca partikül büyüklüklerine göre aktif karbon; toz aktif karbon, granül aktif karbon ve küresel aktif karbon şeklinde de sınıflandırılmaktadır.

Aktif karbonun yüzey özellikleri aktif karbonun elde edildiği başlangıç maddesi, elde edilme yöntemi, aktivasyon ve karbonizasyon parametrelerine göre farklılık göstermektedir. Aktif karbonun yüzeyinde oksijen içeren fonksiyonel gruplar bulunmaktadır. Çünkü aktif karbon genellikle oksijence zengin başlangıç maddesi kullanılarak elde edilir ya da oksijen, elde edilme yöntemine bağlı olarak ortama sonradan girebilir (Do, 1998; Marsh ve Reinoso, 2006). Ayrıca aktif karbonun yüzeyinde bulunan hidroksil, karbonil ve karboksil grupları gibi fonksiyonel gruplar aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesini belirlemektedir. Aktif karbonun özelliklerini dolaylı olarak etkileyen bir diğer faktör, aktif karbon elde etmeden önce başlangıç maddesinin bazı ön işlemlere tabi tutulmasıdır. Örneğin, başlangıç maddesinin tane boyutu elde edilecek aktif karbonun özelliklerini etkileyebileceğinden başlangıç maddesinin parçalanması, öğütülmesi ve elenmesi gerekmektedir (Paraskeva 2008). Literatüre göre, öğütülen başlangıç maddesinin tane boyutu ne kadar küçük ise elde edilen aktif karbonun yüzey alanı o kadar fazla olmaktadır (Şentorun–Shalaby, 2006). Ayrıca kullanılan başlangıç maddesinin tane boyutu düşürüldükçe, elde edilen aktif karbonun mikro gözenek yoğunluğu da artmaktadır (Lua ve Guo, 2001).

1.2.2 Aktif Karbonun Elde Edilme Yöntemleri

Aktif karbonun eldesi için yaygın olarak kullanılan karbonizasyon ve aktivasyon olmak üzere iki temel adım bulunmaktadır. Genellikle atık biyokütleden aktif karbonun eldesi ilk olarak oksijen yokluğunda ve yüksek sıcaklıklarda lignoselülozik biyokütlenin karbonizasyonu ile başlar. Daha sonra yüzey alanı ve aktif karbonun gözenek hacminin gelişmesi için aktivasyon işlemi uygulanır (Nor, 2013). Son zamanlarda aktivasyon işleminin konvansiyonel yöntemle alternatif olarak mikrodalga yöntemi ile tek adımlı ve etkin bir şekilde gerçekleştirilmesi de söz konusudur.

1.2.2.1 Karbonizasyon Yöntemi

Karbonizasyon, başlangıç maddesi içerisindeki nemin ve uçucu maddelerin inert bir atmosferde uzaklaştırılmasıyla temel gözenek yapısının oluşturulmasıdır. İdeal bir karbonizasyon işlemi için ısıtma hızı, son sıcaklık, son sıcaklıkta kalma süresi, başlangıç maddesinin (ham madde) organik veya inorganik yapısı ve fiziksel durumu oldukça önemlidir (Hucknall, 1985; Mc Kendry, 2002). Karbonizasyon esnasında, karbon temelli başlangıç maddesinin yüksek sıcaklıklarda termal olarak ayrışmasıyla hidrojen, azot, oksijen ve kükürt gibi karbon dışı elementler yapıdan uzaklaşmaktadır. Karbonizasyon işleminde ilk olarak düşük moleküler ağırlıklı uçucu maddeler başlangıç maddesinin yapısından ayrılırlar. Bunu takiben, yapıdan hafif aromatik maddeler ve en sonunda da hidrojen gazı salınır (Hucknall, 1985). Karbonizasyon sonunda elde edilen ürün, karışık karbonlu kömür benzeri bir üründür ve serbest karbon atomları, saf grafit kristalleri olarak bilinen kristalografik atom şekilleri haline gelir. Bu kristallerin dizilişleri düzenli değildir ve bu yüzden kristaller arasında boşluklar kalır. Bu boşluklar karbon türevi malzemeleri mükemmel bir adsorbent yapan gözenekli yapının oluşumuna olanak sağlamaktadır. Ancak ayrışma sonunda oluşan katranlı maddelerin kristaller arasındaki boşlukları doldurması istenmeyen bir durumdur. Bu nedenle karbonizasyon sonucunda elde edilen karbonlu malzemelerin adsorplama yeteneği fiziksel ya da kimyasal aktivasyon ile geliştirilmektedir.

1.2.2.2 Aktivasyon Yöntemi

Aktif karbonun en önemli özelliği olan gözenekliliğinin oluşumu, genellikle karbonizasyon işlemini takip eden aktivasyon işlemleriyle sağlanmaktadır (Gergova ve Eser, 1996; Bandosz, 1999). Aktivasyon işleminde, karbonizasyon sürecinde oluşmuş olan gözeneklerin hacmi ve yarıçapı artarak yeni gözenekler oluşur. Gözeneklerin yapısını ve gözeneklerin boyut dağılımını, başlangıç maddesinin yapısı, gerçekleştirilen karbonizasyon işleminin koşulları, aktivasyon yöntemi, aktivasyon amacı ile kullanılan aktive edici ajan, aktivasyon sıcaklığı ve aktivasyon süresi belirler ve tüm bu koşullara bağlı olarak mikro, mezo ve makro gözenekler oluşmaktadır. Aktivasyon işleminin mekanizması tam olarak anlaşılamamakla birlikte aktivasyon işleminin süresi genellikle 15 dakika ile birkaç saat arasında değişmektedir.

Yüksek yüzey alanı ve gözenekli yapıya sahip karbon türevi malzemeler elde edebilmek amacıyla gerçekleştirilen aktivasyon yöntemi fiziksel aktivasyon ve kimyasal aktivasyon olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleştirilebilmektedir.

1.2.2.2.1 Fiziksel Aktivasyon

“Termal aktivasyon” olarak da bilinen fiziksel aktivasyon, başlangıç maddesinin karbonizasyonu ve karbonize yapının aktivasyonu olmak üzere birbirini takip eden iki kademedir oluşmaktadır. Karbonizasyon esnasında oksijen ve hidrojenin hammaddeden uzaklaştırılmasıyla gözenekli bir yapıya sahip karbon iskeleti üretilmiş olur. Daha sonra 800-1000 °C sıcaklık aralığında aktive edici gazların kullanılması ile fiziksel aktivasyon işlemi gerçekleştirilir. Fiziksel aktivasyonda kullanılan aktive edici maddeler genellikle buhar, karbon dioksit ya da yanma gazı ürünleri olmakla beraber klor, kükürt buharları, kükürt dioksit, amonyak ve diğer bazı gazlardır. Örneğin, su buharı kullanıldığında, başlangıçta karbonizasyon ile oluşturulan ara ürün, su-gaz reaksiyonu ile gaz fazına dönüştürülerek mevcut gözenekler genişletilir ve sayıları artırılır (Chandra, 2009; Yang, 2010).

1.2.2.2.2 Kimyasal Aktivasyon

Kimyasal aktivasyon işlemi, genel olarak, aktive edici kimyasal bir ajan madde ile başlangıç maddesinin belirli bir sıcaklıkta bozundurulması esasına dayanmaktadır. Kimyasal aktivasyon yönteminin fiziksel aktivasyona göre bazı üstünlükleri bulunmaktadır. Bu yöntemin avantajları arasında; fiziksel aktivasyona oranla daha basit bir yöntem olup daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmesi, aktive edici kimyasal ajanlar ile daha geniş gözenek yapılı karbon malzemelerin elde edilebilmesi, ürün veriminin yüksek ve aktivasyon işlemindeki kütle kaybının daha düşük olması, aktivasyonda kullanılan kimyasal ajanın geri kazanılabilmesi ve aktivasyon işleminin daha az ısı harcanarak genellikle daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmesi sayılabilmektedir (Kinoshita, 1988; Nevskiaia, 2000; Yang, 2010).

Kimyasal aktivasyon yönteminde çinko klorür, borik asit, potasyum sülfat, potasyum tiyosiyonat, potasyum karbonat, potasyum hidroksit, fosforik asit, nitrik asit, sülfürik asit, magnezyum klorür, kalsiyum klorür, kalsiyum hidroksit, demir (III) klorür, mangan (II) klorür, sodyum klorür, sodyum sülfat gibi kimyasal maddeler en yaygın olarak kullanılan aktive edici ajanlardır (Gerhartz, 1986; Wigmans, 1989). Bu maddeler, aromatik yapıdaki karbon iskeletini parçalayarak gözenekli yapının oluşmasını sağlamaktadır. Kimyasal aktivasyon genellikle 400-900 °C arasındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir. Örnek olarak; çinko klorür ile aktivasyon için gerekli optimum aktivasyon sıcaklığının 600-700 °C ve fosforik asitle aktivasyon için ise 375-500 °C olduğu belirtilmektedir (Mc Dougall, 1991).

Bitkisel materyallerden aktif karbon elde etmek amacıyla gerçekleştirilen kimyasal aktivasyon yönteminde, başlangıç maddesinin tane boyutu, aktivasyon süresi, aktivasyon sıcaklığı, kimyasal ajanın türü, ajan oranı ve başlangıç maddesi ile ajanın karıştırılma yöntemi elde edilen ürünlerin yüksek yüzey alanı, gözenek yapısı ve gözenek boyut dağılımını etkileyen faktörler olarak açıklanabilmektedir (Ahmadpour ve Do, 1996).

Kimyasal aktivasyon yönteminin son aşaması yıkama işlemidir. Çoğu ajanının kaynama noktası aktivasyon sıcaklığından daha yüksek olduğundan, kimyasallar geliştirilen gözenekleri doldurma eğilimindedir. Bu nedenle, aktif karbonun gözeneklerini boşaltmak için kimyasal kalıntıların yıkamak oldukça önemlidir. Bu aşamada aktif karbon, temel olarak hazırlama işleminde kullanılan kimyasal ajanın türüne bağlı olarak asit veya alkali ile ve ardından distile suyla defalarca yıkanır. Bu nedenle yıkama aşaması, aktif karbonun gözenek yapısının geliştirilmesi için kimyasal aktivasyondaki en önemli adımlardan biridir.

1.2.2.3 Mikrodalga Yöntemi

Mikrodalga enerjisi ile aktif karbon elde etme yönteminde; ısı, alışlagelmiş sistemlerin tam tersine maddenin içerisine difüzlenerek maddeyi içeriden dışarıya doğru hızlı, kontrollü ve etkin bir biçimde ısıtmaktadır ve elektromanyetik radyasyon doğrudan madde içerisinde ısıya dönüşmektedir. Karbonizasyon olarak belirtilen geleneksel ısıtma işleminde malzeme dıştan içe ısıtılmaktadır. Mikrodalga enerjisinin malzemeler üzerine etkisi; metaller tarafından yansıtılmakta, cam, porselen gibi maddelerden geçirilmekte ve polar maddeler tarafından adsorplanmakta şeklinde ifade edilmektedir (Jones, 2002; Ania, 2005). Mikrodalga aktivasyonu, hızlı, seçici, tek tip, hacimsel ve kontrollü ısıtma sağladığından ve ısıtma kaynağı ile başlangıç maddesinin doğrudan temas etmemesi gibi benzersiz özelliklerinden dolayı aktif karbonların elde edilmesinde son zamanlarda geleneksel yöntemlere alternatif olarak sıklıkla tercih edilmektedir (Ahmed, 2016). Aktif karbon eldesinde mikrodalga yöntemi karbon verimini artırır, aktif karbon kalitesini yükseltir, yüksek enerji verimliliği sağlar, tehlikeli maddelerin oluşumlarını ve emisyonlarını minimuma indirir; bu özellikleri ile çevre dostu bir yöntemdir (Xie, 2014; Yu, 2014; Wang, 2015). Karbon türevi malzemelerin eldesinde mikrodalga enerjisinin kullanılması kimyasal aktivasyon yöntemi ile kıyaslandığında, karbon türevi malzemelerin gözenek yapısının korunması ve yüzey kimyasının hızlı ve etkili bir şekilde değişmesi ile avantajlı sayılabilir. Mikrodalga yönteminde, materyalin yüzeyindeki asidik grupların (OH, karbonil, fenolik ve laktonik) uzaklaştırılması veya indirgenmesi ile fonksiyonel gruplar da değişmektedir.

1.2.3 Aktif Karbonun Uygulama Alanları

Aktif karbon, yüksek yüzey alanı, gözenekli yapısı, inert atmosferlerde ve yüksek sıcaklıklarda iyi ısıl dayanıklılığı, düşük asit-baz reaktivitesi ve belirgin yüzey kimyası özellikleri ile evrensel adsorbent materyal olarak kabul edilmektedir. Aktif karbon sulu faz veya gaz fazından çeşitli organik ve inorganik kirleticiler ile polar ve polar olmayan bileşikler uzaklaştırmak için etkili bir adsorbent materyaldir ve endüstride çok yaygın olarak kullanılmaktadır (Chingombe, 2005; Kazmierczak, 2013). Aktif karbon özellikle atık sulardan ağır metal giderimi başta olmak üzere boyar madde, deterjan, herbisitler, böcek ilacı ve poliaromatik hidrokarbonların giderimi için de sıklıkla kullanılmaktadır. Ayrıca süper kapasitörler için elektrot malzemesi, katotlar için aktif maddeleri barındıran gözenekli matris, hava temizleme filtresi, gaz depolama materyali, enerji depolama cihazları için dolgu malzemesi ve gıdalarda koku giderim materyali olarak kullanımı endüstride yer almaktadır (Ioannidou ve Zabaniotou, 2007; Yahya, 2015; Ao, 2018).

1.3 Karbon Küre

1980'lerin ortalarında fullerenlerin keşfi, farklı yapılar ve şekillere sahip karbon türevi malzemelere olan ilginin artmasına neden olmuştur. Geçtiğimiz çeyrek yüzyılda birçok farklı şekilli karbon materyali sentezlenmiş, karakterize edilmiş ve farklı alanlarda kullanılabilirlik özellikleri incelenmiştir. Küresel karbon malzemelere karbon küre, karbon siyahı, karbon soğanı, karbon topları, karbon nanosferleri, karbon mikro boncukları ve gözenekli mikro boncuklar olmak üzere birçok isim verilmektedir (Deshmukh, 2010). Karbon küreler, farklı yöntemlerle elde edilebilen ve elde edilme yöntemine bağlı olarak boyutları, kimyasal özellikleri ve gözenek yapısı kontrol edilebilen, yüzeyinde fonksiyonel hidroksil grupları bulunan, yüksek elektrik iletkenliğine ve mükemmel kimyasal stabiliteye sahip, potansiyel adsorpsiyon uygulamalarında kullanılabilen, monodispers yapılı karbon türevi malzemelerdir. Karbon küreler, çekirdekten çıkan kırılmış eş merkezli karbon katmanlarından meydana gelmektedir. Karbon küreler Van der Waals kuvvetleri tarafından birbirlerine çekilirler ve bu durum karbon kürelerin bir arada bulunma eğilimlerine yol açar. Karbon küreler elde edilme yöntemine ve eldesinde kullanılan başlangıç maddesinin türüne bağlı olarak farklı boyutlarda olabilirler. Karbon küreler 1000 nm'den daha küçük çaplara sahip olduklarında, aglomerasyon eğilimindedirler, yani karbon nano küreler kolye veya boncuk benzeri yapılar oluşturmak üzere birbirine bağlanırlar. Bu nedenle, karbon küreler genellikle ayrı gibi düşünülse bile, sıklıkla birbirine bağlı katı ve genişletilmiş zincirler oluştururlar (Inagaki, 1997).

1.3.1 Karbon Kürenin Özellikleri

Küresel, fonksiyonel karbonlu malzemeler; benzersiz morfolojik, kimyasal, elektromanyetik, termodinamik ve mekanik özellikleri nedeniyle ilgi çekmektedir. Karbon kürelerin boyutları, birkaç nano metreden birkaç mikrona kadar değişmektedir ve sentez yöntemlerine bağlı olarak farklı boyutlarda elde edilebilmektedir. Karbon küreler boyutlarına ve özellikle çaplarına göre; i) çapları 2-20 nm aralığında olan iyi grafitleştirilmiş küreler, ii) çapları 50-1000 nm aralığında olan daha az grafitleştirilmiş küreler ve iii) çapları 1000 nm'den büyük olan karbon boncuklar olarak sınıflandırılmaktadır (Serp, 2001).

Ayrıca karbon kürelerin yüzey alanları, başlangıç maddesinin özellikleri ve elde edilme yöntemine bağlı olarak 2-1200 m²/g aralığında değişmektedir. Hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile karbon küre eldesinde, karbonizasyon işleminin gerçekleştirildiği sıcaklık, karbonizasyon süresi ve karbonizasyon işleminde kullanılan inert gazın varlığı yüksek yüzey alanı değerlerini etkilemektedir (Deshmukh, 2010).

1.3.2 Karbon Kürenin Elde Edilme Yöntemleri

Karbon kürelerin elde edilmesinde kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi, ark deşarj yöntemi, lazer ile aşındırma yöntemi ve hidrotermal karbonizasyon yöntemi kullanılmaktadır. Küresel karbon malzemelerin elde edilmesinde kullanılan yöntemler ile özellikleri birbirinden farklı ürünler üretilebilmektedir. Karbon kürelerin elde edilme yöntemlerinde ilk prosedür kimyasal buhar biriktirme, ark deşarj ve lazer ile aşındırma yöntemlerinde olduğu gibi karbon içeren malzemelerin inert atmosferde ve yüksek sıcaklıkta ayrışmasına dayanmaktadır. İkinci prosedür ise, düşük sıcaklıkta karbonizasyon ve genellikle otoklav sistemlerde, organik bileşiklerin, polimerlerin veya diğer malzemelerin ısıl işlemlerle katalitik ayrışmasından oluşmaktadır.

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi, bir uçucu karbon kaynağının katı ve uçucu olmayan bir karbon ürüne dönüştürülme işlemidir. Kimyasal buhar biriktirme süreci çok yönlü bir işlemdir ve karbon küreleri elde etmek için bu yöntemin birçok çeşidi kullanılmaktadır. Bu yöntem ile bir karbon kaynağının doğrudan karbonizasyonu, genellikle elektronik olarak kontrol edilen bir fırına yerleştirilmiş kuvars bir tüp içinde var olan kataliz yardımıyla ve atmosfer basıncında genellikle inert azot veya argon gazı varlığında 550 °C-1100 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilir. Bu yöntem, sıklıkla karbon nanotüplerin eldesinde de kullanılmaktadır (Serp, 2002; Monthieux, 2004; Nxumalo, 2008; Nyamori, 2008).

Ark deşarj yöntemi, katot üzerinde veya reaktörde toplanmış ve soğutulmuş olarak yeniden düzenlenmiş karbonu yapılandırırken negatif karbon elektrodunun yüksek sıcaklıklarda süblimine olmasına neden olmaktadır. Bu yöntem ile farklı morfolojiye sahip karbon türevi malzemeler ve özellikle karbon nanotüpler elde edilmektedir (Ebbesen ve Ajayan, 1992).

Lazer ile aşındırma yöntemi, bir metal katalizör varlığında karbonlu başlangıç maddesini buharlaştıran termal bir plazmanın kullanılması prensibine dayanmaktadır. Bu yöntemde, darbeli bir lazer yüksek sıcaklıkta bir reaktördeki grafit hedefini buharlaştırırken ortama inert bir gaz akar ve buharlaşmış karbon yoğunlaştıkça, reaktörün daha soğuk yüzeylerinde karbon nano parçacıklar gelişir. Lazer ile aşındırma yöntemi ile karbon küreler ve karbon nanotüpler elde edilebilmektedir (Deshmukh, 2010).

Düşük sıcaklıklarda, karbon türevi malzemelerin eldesi oldukça zor gerçekleşmektedir. Düşük sıcaklıklarda karbon türevi malzemelerin sentezi için basınca gereksinim duyulduğundan reaksiyonlar metal otoklav sistem içerisinde gerçekleştirilir. Reaksiyon sırasında kendiliğinden basınç oluşumu (otojen basınç) söz konusudur ve bu basınç reaksiyon ürününün morfolojisini etkiler. Hidrotermal karbonizasyon yöntemi, yüksek basınç ve sıcaklıkta katalizörlü veya katalizörsüz reaksiyon ortamında karbon küre eldesi için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem, diğer yöntemlere kıyasla farklı kullanım alanlarına sahip üstün ve umut verici özelliklerde karbon kürelerin elde edilmesini sağlar (Orikasa, 2007). Ayrıca reaksiyon kapalı bir sistemde ve düşük sıcaklıklarda ilerlediğinden bu yöntem diğer yöntemlere kıyasla daha çevre dostudur (Sevilla ve Fuertes, 2009a).

1.3.3 Karbon Kürenin Uygulama Alanları

Hidrotermal karbonizasyon, çeşitli karbon türevi mikro ve nano malzemelerin üretimine izin veren kolay, çevreci ve ölçeklendirilebilir bir yöntemdir. Bu yöntem ile elde edilen karbon küreler, farklı yüzey alanları, değiştirilebilir yüzey özellikleri, kontrol edilebilir boyutları, termal kararlılıkları, benzersiz elektronik özellikleri, düşük yoğunlukları ve en önemlisi özel morfolojik yapıları ile lityum pillerde, atık sulardan kirleticilerin arıtılmasında, toprak arıtımında, CO₂ adsorpsiyonunda, enzim ve proteinin korumasında, hidrojen depolamada, metan depolamada, yakıt hücrelerinde, ilaç salımında, heterojen katalizörlerde ve katalizör destek materyali olarak birçok alanda kullanılmaktadır (Donnet, 1993; Alcantara, 2000; Liu, 2002a; Liu, 2002b; Yang, 2006).

1.4 Hidrotermal Karbonizasyon

Hidrotermal karbonizasyon (HTC), nispeten düşük sıcaklıklarda (180-250 °C) ve otojen basınç altında başlangıç maddesinin hem oksijen hem de hidrojen içeriğini (O/C ve H/C oranı) esas olarak dehidrasyon ve dekarboksilasyon ile azaltan ekzotermal bir işlemdir. Termokimyasal bir dönüşüm tekniği olan hidrotermal karbonizasyon glikoz, selüloz ve lignin gibi model maddelerin yanı sıra odun, reçine, bataklık kömürü, biyokütle veya atık biyokütleden, düşük ya da yüksek sıcaklıklarda üstün özellikli karbon türevi malzemelerin sentezlenmesi yöntemidir (Wang, 2018). Bu sentez işlemi, basıncı ve sıcaklığı kontrol edilebilir kapalı bir kap içerisinde gerçekleştirilir ve seçilen sıcaklığa göre elde edilen ürünler farklılık gösterebilmektedir. Ayrıca bu yöntemde, sıcaklığa bağlı olarak basınç kendiliğinden oluşabilir ya da dışarıdan bir etkiyle sistemde bir basınç oluşturulabilir.

Otoklav sistemi içerisinde gerçekleştirilen hidrotermal karbonizasyon işleminde çözücü olarak genellikle su kullanılmaktadır. Suyun kritik noktadaki değerleri 374 °C ve 22,1 MPa basınçtır. Farklı sıcaklıklarda suyun özellikleri önemli ölçüde değiştiği için su, hidrotermal karbonizasyon yönteminde uygun bir reaksiyon ortamı oluşturur. Yüksek sıcaklıklarda, yüksek iyonlaşma sabitine sahip olan suyun reaksiyon ortamında görevi, lignoselülozik biyokütlenin hidrolizini kolaylaştırmaktır. Ayrıca, hidrotermal karbonizasyon esnasında biyokütlenin hidrolizi ile birlikte açığa çıkan asetik asit, levunilik asit, formik asit ve laktik asit gibi organik asitlerin oluşumuna bağlı olarak reaksiyon ortamının pH'sında bir azalma gözlenmektedir ve bu organik asitlerin varlığı monomer ve oligomerlerin daha küçük parçalara ayrışmasını kolaylaştırmaktadır.

Hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile başlangıç maddesinin karbon türevi malzemelere dönüşümü birçok kimyasal reaksiyon tarafından kontrol edilmektedir ve bu reaksiyonların ekzotermal olduğu bilinmektedir. Karbon küre eldesi için bu reaksiyonlar başlangıç maddesinin türüne göre değişiklik göstermektedir. Bu kimyasal reaksiyonlar hidroliz, dehidrasyon, dekarboksilasyon, polimerizasyon ve aromatisasyon olarak sınıflandırılabilir. Glikozun hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile karbon küreye dönüşümünün mekanizması tam olarak bilinmesine rağmen başlangıç maddesi lignoselülozik biyokütle gibi kompleks bir yapı olduğunda küre oluşum mekanizması tam olarak aydınlatılamamıştır. Bu nedenle, selüloz, hemiselüloz, lignin ve lignoselülozik biyokütlenin karbon küreye dönüşümü ayrı ayrı değerlendirilmelidir (Funke ve Ziegler, 2010; Wang, 2018).

1.4.1 Hidrotermal Karbonizasyonun Tarihçesi

Karbon oluşumu için hidrotermal karbonizasyon uygulaması ilk kez, Nobel Ödülü'nü alan Alman kimyager Friedrich Bergius tarafından 1913 yılında, selülozu kömür benzeri maddelere dönüştüren doğal kömür oluşum sürecini taklit ettiği bir çalışma ile keşfedilmiştir. Hidrotermal karbonizasyon yöntemi uzun bir süre boyunca, esas olarak fenol, furan türevleri ve organik asitler veya bunların yakıt potansiyeli uygulamalarında kullanılmak üzere sulu maddeler gibi sıvı formda ürünlerin eldesi üzerine odaklanmıştır. Bu nedenle, istenmeyen ürünler olarak kabul edilen kömür benzeri katı ürünlerin oluşturmalarını engellemek için aromatisasyonun veya polimerleşmenin önüne geçerek reaksiyon süresini kısaltmışlardır. Başlangıç maddesi olarak karbohidrat kullanılarak düşük sıcaklıkta hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile karbon küre sentezi 2001 yılından sonra yavaş yavaş dikkat çekmeye başlamıştır. Özellikle 2006 yılından itibaren birçok araştırmacı bu yöntem üzerine odaklanmıştır (Li ve Shahbazi, 2015).

1.4.2 Hidrotermal Karbonizasyonun Avantajları

Değerli karbon türevi malzemeler elde etmek üzere birçok farklı teknik kullanılmaktadır. Ancak hidrotermal karbonizasyon yönteminin diğer yöntemlere kıyasla üstünlükleri ve avantajları bulunmaktadır. Bu yönteminin avantajları aşağıda özetlenmektedir:

- Hidrotermal karbonizasyon yönteminde karbonizasyon sıcaklıkları, 180-250 °C aralığındaki düşük sıcaklıklardır.
- Hidrotermal karbonizasyon yönteminde karbonizasyon kendiliğinden oluşan basınç altında ve sulu süspansiyon içinde gerçekleşir, böylece başlangıç maddesine işlem öncesinde kurutma gibi bir ön işlem yapılmasına gerek yoktur (Titirici, 2008).
- Hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile genellikle üstün özellikli ve monodispers nano ya da mikro boyutlu küresel parçacıklar elde edilir (Titirici, 2008).
- Hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile elde edilen ürünlerin yüzeyi, yüzey modifikasyonları için birçok polar oksijenli gruplara sahiptir (Kubo, 2010).
- Hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile elde edilen karbon türevi malzemelerin morfolojisi ve gözenekli yapısı etkilenmeden kalırken, yüzey kimyası ve elektronik özellikleri ek ısı işlemlerle kolayca kontrol edilebilir.
- Hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile elde edilen karbon türevi malzemeler, özel fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip kompozitler oluşturmak için inorganik nano parçacıklar gibi diğer bileşenlerle birleştirilebilir (Demir-Cakan, 2008).

1.4.3 Hidrotermal Karbonizasyon Yöntemi ile Elde Edilen Karbon Kürelerin Oluşum Özelliklerini Etkileyen Parametreler

Hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile elde edilen karbon kürelerin boyutu, boyut dağılımı, yüzey alanı, yüzey özellikleri ve karbon, hidrojen ve oksijen içeriği yöntem sıcaklığı, reaksiyon süresi, başlangıç maddesinin konsantrasyonu, ortam pH'sı, katalizör etkisi ve ortam basıncı gibi parametrelerden etkilenmektedir.

1.4.3.1 Sıcaklık

Hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile karbon küre eldesinde sıcaklık, başlangıç maddesinin bozunma reaksiyonlarını önemli ölçüde etkileyen kritik bir faktördür. Başlangıç maddesinin türüne bağlı olarak gerçekleşen iyonik veya radikalik reaksiyonların hızları sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Genellikle düşük sıcaklıklarda kritik altı bölgede iyonik reaksiyonların homolitik bağ kırılması meydana gelirken, yüksek sıcaklıklarda ise süper kritik bölgede radikalik bağ kırılması gerçekleşmektedir (Yaman, 2004; Williams ve Onwudili, 2005, Marsman, 2007; Möller, 2011). Hidrotermal karbonizasyonda, reaksiyon ortamında çözücü olarak genellikle su kullanılmaktadır ve sıcaklığa bağlı olarak su farklı davranışlar sergilemektedir. Sıcaklık artışı ile suyun viskozitesi değişir ve gözeneklere daha kolay nüfuz ederek biyokütleyi bozundurabilir (Funke ve Ziegler, 2010). Bazı sıcaklıklar, biyokütlenin hidrolizi üzerinde belirleyici bir etkiye sahiptir ve yüksek sıcaklıklarda aynı anda dehidrasyon, dekarboksilasyon ve yoğunlaşma reaksiyonlarına yol açabilir.

Geniş sıcaklık aralıkları düşünüldüğünde hidrotermal karbonizasyon işlemi esnasında katı, sıvı ve gaz formunda ürünler oluşmaktadır. Hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile sıcaklık 100-300 °C aralığında olduğunda katı ürün, 300-400 °C aralığında olduğunda sıvı ürün (hidrotermal sıvılaştırma) ve 400 °C'den fazla olduğunda ise gaz ürün (hidrotermal gazlaştırma) elde edilmektedir. Örneğin 220 °C'ye varan sıcaklık ve 20 bar basınçta yaklaşık % 1-5 oranında gaz ürün üretilir ve biyokütlenin çoğu organik katı maddelere dönüşmektedir. Yüksek sıcaklıklara çıkıldığında reaksiyon hızında artış gözlenirken, düşük sıcaklıklarda gerçekleşen reaksiyonlar daha yavaştır ve katı ürün verimi düşük sıcaklıklarda daha yüksektir.

1.4.3.2 Reaksiyon Süresi

Hidrotermal karbonizasyon yönteminde reaksiyon süresi, başlangıç maddesinden karbon küre ve farklı türlerin oluşumunu ve karbon küre kalitesini etkileyen bir diğer önemli

faktördür. Karbon küre oluşumu başlangıç maddesinin türüne bağlıdır ve glikoz türevi başlangıç maddeleri daha kısa sürelerde karbon küreye dönüşürken, lignoselülozik içerikli biyokütlenin başlangıç maddesi olması durumunda karbon küre oluşumu için daha fazla reaksiyon süresinin gerektiği söylenebilir. Özellikle lignoselülozik içerikli biyokütlenin lignin içeriği yüksek ise uygun sıcaklık ile birlikte lignin ve bileşenlerini bozundurmak için yeterli reaksiyon süresine ihtiyaç duyulmaktadır (Wang, 2018). Bazı durumlarda uzun reaksiyon süresi, aşırı polimerizasyon nedeniyle yoğunlaşmış ürünlere yol açar ve karbon kürelerin oksijen içeren fonksiyonel gruplarında azalmaya sebep olur. Bazı çalışmalarda ise bu durumun aksine, uzun reaksiyon süresi ikincil kömürün oluşumu nedeniyle oksijen içeren fonksiyonel grupları da arttırabilmektedir (Jain, 2016). Reaksiyon süresinin etkisinin elde edilen karbon küre için avantaj ya da dezavantaja sahip olması başlangıç maddesinin türü ile ilişkilidir. Ayrıca reaksiyon süresi, hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile elde edilen karbon kürelerin boyutunu da etkilemektedir. Bu yöntem ile mikro veya nano karbon küre elde edilmesinde başlangıç maddesi ile birlikte hidrotermal karbonizasyonun reaksiyon süresi de oldukça önemli bir parametredir (Sevilla ve Fuertes, 2009b; Falco, 2011).

1.4.3.3 Başlangıç Maddesinin Konsantrasyonu

Hidrotermal karbonizasyonda başlangıç maddesinin düşük ya da yüksek konsantrasyona sahip olması elde edilen katı ürünün verimliliğini etkilemektedir. Ancak bu parametrenin elde edilen ürünün özelliklerini tek başına etkilediği söylenemez. Literatür incelendiğinde, değişen başlangıç maddesi konsantrasyonu ile elde edilen ürünlerin veriminin de değiştiği görülmektedir. Ancak başlangıç maddesinin konsantrasyonu başlangıç maddesinin özelliklerine, hidrotermal karbonizasyonda gerçekleşen reaksiyon koşullarına ve polimerizasyon için olması gereken yeterli reaksiyon süresine bağlıdır (Wang, 2018). Ucuz, kolay temin edilebilir ve homojen ürünler oluşturan kimyasal yapıya sahip olmasından dolayı hidrotermal karbonizasyon yöntemiyle karbon küre üretiminde başlangıç maddesi olarak karbohidratlar, selüloz, lignin ve lignoselülozik biyokütleler yaygın olarak kullanılan ideal malzemelerdir. Kullanılan başlangıç maddeleri glikoz birimlerine hidrolize olarak küresel yapı oluştururlar ve elde edilen karbon kürelerin özellikleri birbirinden farklı olabilir. Bu durum, reaksiyona giren başlangıç maddesinin farklı olması ve karbohidrat türevlerinin basit şekerlere hidrolize olmasıyla değişen konsantrasyonu ile açıklanabilir (Li ve Shahbazi, 2015). Çünkü glikoz başlangıç maddesi olduğunda yüksek konsantrasyon ve düşük reaksiyon süresi ile elde edilen sıvı ürün verimi yüksek olur iken, düşük konsantrasyonda ise elde edilen karbon küre verimi fazladır (Jain, 2016).

1.4.3.4 pH

Hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile karbon küre elde edilmesinde küre morfolojisini etkileyen bir diğer faktör de pH'dır. Lignoselülozik biyokütleden yola çıkarak sulu ortamda gerçekleştirilen hidrotermal karbonizasyonda formik asit, asetik asit, laktik asit ve levulinik asit gibi organik asitlerin oluşmasından dolayı reaksiyon ortamının pH'sında bir düşüş meydana gelir (Titirici, 2012; Jain, 2016). Reaksiyon esnasında oluşan bu organik asitler, biyomakromoleküllerin ayrışmasını sağlayarak ürün oluşumunu katalize eden kritik bir katalizör görevi görürler (Wang, 2018). Ayrıca reaksiyon ortamına, asit veya alkali ilavesi, hidrotermal karbonizasyon işleminde katalizör olarak kullanılabilir. Reaksiyon ortamına sodyum hidroksit, potasyum hidroksit veya kalsiyum hidroksitin eklenmesi hidrojen zengin gaz ürün eldesini kolaylaştırırken, hidroklorik asit ilavesi katı selülozun çözünmesini hızlandırarak glikozun oluşumunu hızlandırmış ve karbon küre eldesini kolaylaştırmıştır (Muangrat, 2010; Liang, 2011; Wang, 2017).

1.4.3.5 Katalizör

Hidrotermal karbonizasyon yönteminde istenilen ürünleri elde etmek ya da reaksiyon hızını arttırmak için reaksiyon ortamına katalizör ilavesi gerçekleştirilebilir. Reaksiyon ortamına katalizör olarak organik asitler, mineral asitler, bazlar veya metal destekli katalizörler ilave edilebilmektedir (Jain, 2016). Reaksiyon ortamına katalizör ilavesi, proton veya hidroksit iyon konsantrasyonunda artışa yol açar, bu da iyonik kuvvetin artmasına, reaksiyon hızının hızlanmasına veya reaksiyon yolunun istenen ürüne ulaşmak için uyarlanmasına neden olmaktadır (Funke ve Ziegler, 2010; Möller, 2011; Jain, 2016). Ayrıca katalizör olarak reaksiyon ortamına asit veya alkali ilavesi hidrotermal karbonizasyon yönteminde farklı ürünler elde etmek amacıyla için kullanılmaktadır.

1.4.3.6 Basınç

Hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile başlangıç maddesinin karbon küreye dönüşümü esnasında basınç kendiliğinden oluşur ve sıcaklığa bağlı olarak artar. Reaksiyon istenilen sıcaklığa ulaştığında sıcaklık sabit kalmaya devam etse bile gaz oluşumu basıncı bir miktar daha arttırmaktadır. Reaksiyon ve basınç arasındaki bu ilişki Le Chatelier ilkesine dayanarak açıklanabilir. Yani artan basınç değerlerinde hidrotermal karbonizasyon yönteminde gerçekleşen reaksiyonların zayıfladığı düşünülmektedir (Hashaikh, 2007; Funke ve Ziegler, 2010). Bu nedenle oluşan ürünler üzerinde basınç sıcaklığa kıyasla önemli bir etkiye sahip değildir.

1.5 Yenilenebilir Enerji

Enerji; bir cismin ya da sistemin iş yapabilme yeteneği olarak tanımlanabilir. Yenilenebilir enerji ise, doğada var olan ve sürekli kendini yenileyen enerji kaynağı demektir. Yenilenebilir enerji kaynakları, yeryüzünde ve doğada çoğunlukla herhangi bir üretim sürecine ihtiyaç duymadan temin edilebilen, fosil kaynaklı (kömür, petrol, doğalgaz) olmayan, elektrik enerjisi üretilirken karbondioksit emisyonu az bir seviyede gerçekleşen, çevreye zararı ve etkisi geleneksel enerji kaynaklarına göre çok daha düşük olan, sürekli bir devinimle yenilenen ve kullanılmaya hazır olarak doğada var olan hidrolik, rüzgâr, güneş, jeotermal, biyokütle, biyogaz, dalga, akıntı ve hidrojen enerjisi gibi enerji kaynaklarını ifade etmektedir. Yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olan biyokütle, doğada bol miktarda bulunması, her yerde yetiştirilebilmesi, çevrenin korunmasına katkı sağlaması ve atık halinin bile değerlendirilebilir olması sebebiyle oldukça önemlidir (Parikka, 2004).

1.5.1 Enerji Taşıyıcısı Olarak Hidrojen

Günümüzde en yaygın kullanılan enerji kaynakları fosil yakıtlar olarak adlandırılan kömür, petrol ve doğalgazdır. Fosil yakıtlar dünya üzerindeki enerji talebinin % 88'ini karşılamaktadır. Dünya genelinde artan nüfus ve şehirleşmenin etkisiyle fosil yakıtlar hızla tükenmekte; neden oldukları kirlilik doğal dengeyi bozmakta ve dünyada yaşayan canlıların sağlığını tehdit etmektedir. Ayrıca, fosil yakıtların 40-50 sene gibi çok kısa bir sürede tükeneceği gerçeği göz önüne alındığında alternatif enerji kaynaklarına yönelim gerekmektedir (Mormillan ve Veziroğlu, 2002; Barbir, 2003). Geri kalan % 12 enerji talebi ise nükleer ve yenilenebilir enerji kaynaklarından karşılanmaktadır. Dünyanın artan enerji ihtiyacına karşı azalan enerji kaynakları nedeniyle, gelecekteki enerji ihtiyacını karşılayabilecek ve çevre kirliliğini önleyebilecek yeni alternatif enerji kaynakları üzerine yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Alternatif ideal bir yakıtta bulunması gereken başlıca özellikler; çevreye zarar vermeyen, yenilenebilir, hafif, yüksek ısı değerli, güvenli ve temiz şekilde üretilip, depolanıp kullanılabilen, ekonomik bir yakıt olmasıdır (Tabakoğlu, 2004). Bu nedenle, yapılan araştırmalar, hidrojenin sahip olduğu bu üstün özelliklerinden dolayı alternatif bir yakıt olarak fosil yakıtların yerini alacağını ve geleceğin enerjisi olduğunu göstermektedir.

Son yıllarda artan enerji talebi, alternatif yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılmasına yönelik ihtiyacı doğurmuştur. Hidrojen enerjisi, gelecek yüzyılın en önemli enerji kaynaklarından biri olarak kabul edilmektedir. Yenilenebilir enerji kaynakları kullanılarak

üretileen hidrojenin alternatif bir yakıt olma potansiyeline sahip olması, fosil yakıtlara olan bağımlılığı azaltabilecektir. Hidrojen, sera gazı emisyonu olmayan temiz bir yakıttır ve hidrojenin oksijenle yanması sonucunda sadece su buharı ve ısı üretilmektedir:



Hidrojen, sudan elde edilebilir ve çevreye olumsuz hiçbir etkisi olmadan yüksek verimlilikle faydalı bir enerjiye dönüştürülebilir. Dünyanın enerji problemini çözmek için kullanılabilecek olan hidrojen enerjisi, milyarlarca yıl boyunca sürekli olarak üretilabilecektir. Hidrojen gazının bir enerji olarak en önemli avantajlarından biri, toksik olmaması ve korozyona sebep olmamasıdır. Bu nedenle, gerekli önlemler alındığında hidrojen enerjisinin kullanımı güvenli ve çok basittir. Ayrıca hidrojen gazının doğal olması ve atık olarak sadece su buharı çıkardığı için çevreye zarar vermemesi hidrojen enerjisini diğer enerji türlerinden farklı kılmaktadır.

Hidrojen enerjisi, otomotiv sektöründen hava taşımacılığına kadar tüm sanayi sektörünün enerji ihtiyacını karşılayabilecek potansiyele sahiptir ve ısınmadan elektrik üretimine kadar her alanda kullanılabilecektir. Bu nedenle günümüzde hidrojenin üretimi, depolanması, taşınması ve kullanılmasına ilişkin çeşitli teknolojiler geliştirilmektedir.

1.5.2 Hidrojen Depolama

Hidrojenin iyileştirilmeye çalışılan en önemli özelliği depolanabilmesidir. Hidrojen oldukça reaktif ve yanıcı bir gazdır. Hidrojen gazının düşük yoğunluğu nedeniyle, depolanması oldukça zordur ve depolanması ile ilgili güvenli ve uygun bir yöntem geliştirmeye ihtiyaç vardır. Hidrojen, amonyak sentezinde, petrol rafinerisinde ve petrokimya sektöründe anahtar bileşen olduğundan yakıt olarak kullanılabilen önemli bir endüstriyel üründür. Ticari ölçekte kullanımındaki en büyük engellerden biri, uygun maliyetli, kompakt ve güvenli bir depolama yönteminin olmamasıdır. Hidrojenin küçük hacimde ve yüksek miktarda depolanması, hidrojen enerjisi kullanımının yaygınlaşması için önemlidir. Kullanım alanlarına göre hidrojen, gaz veya sıvı olarak saf halde tanklarda depolanabileceği gibi, fiziksel olarak bazı maddelere tutunarak yüzey etkileşimli veya kimyasal olarak hidrürler şeklinde de depolanabilmektedir (Schlapbach ve Züttel, 2001).

Herhangi bir yöntemle hidrojen depolayan bir malzemenin hidrojen depolama kapasitesi genel olarak birim ağırlık (kütlesel kapasite) veya birim hacim (hacimsel kapasite) başına düşen hidrojen miktarı olarak tanımlanabilir. Ayrıca bir malzemenin kütlesel ve hacimsel hidrojen depolama kapasitesi, depolanan hidrojenin kimyasal enerjisi açısından ifade edilebilir. Hidrojen depolama kapasitesinin belirlenmesine ilişkin literatürde en yaygın olarak kullanılan metotlar hacimsel (veya manometrik) ve gravimetrik metotlardır, ancak sıcaklık programlı desorpsiyon (TPD) veya termal desorpsiyon spektroskopisi (TDS) yöntemi de kullanılabilir (Broom, 2007; Broom, 2011). Hidrojenin depolama yöntemine bağlı olarak, bir malzemenin hidrojen depolama kapasitesinin hesaplanması ve hidrojen depolama koşullarının belirlenmesi hidrojen enerjisinin kullanılabilirliğinin yaygınlaşması açısından oldukça önemlidir.

1.5.3 Hidrojen Depolama Yöntemleri

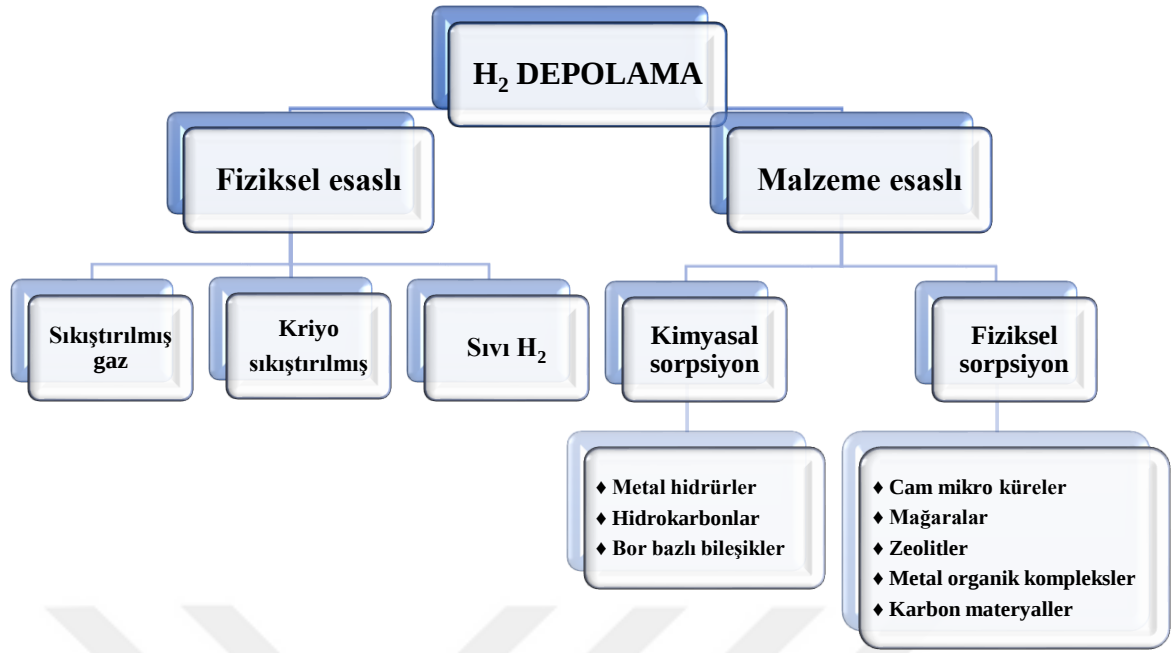
Hidrojen enerjisinin yaygın bir biçimde kullanılabilmesi için hidrojenin küçük hacimde ve yüksek miktarda güvenli bir biçimde depolanabilmesi gerekmektedir. Hidrojen depolama yöntemi olarak kullanılan birçok yöntem vardır ve bu yöntemlerin birbirine kıyasla avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır (Şekil 1.6).

1.5.3.1 Yüksek Basıncılı Tanklarda Depolama

Yüksek basınçlı tanklarda depolama en yaygın kullanılan hidrojen depolama yöntemidir. Bu yöntemde ağırlıkça % 1-7 oranında sıkıştırılmış hidrojen gazı oda sıcaklığında ve çok büyük hacimlerde depolanmaktadır. Günümüzde en çok kullanılan hidrojen tanklarının hacimlerinin 50 litre ve basıncının 200-300 bar olması bu yöntemin en büyük dezavantajıdır. Ayrıca doldurma istasyonunda hidrojen gazının sıkıştırılması için yakıtın enerjisinin % 20'si kadarı harcanmaktadır (Aydemir, 1998; Dinçer, 2002; Tezcan Ün, 2003).

1.5.3.2 Kriyo-Sıkıştırılmış Depolama

Kriyo sıkıştırılmış hidrojen, süper kritik bir kriyojenik gazdır. Sıvılaştırma gerçekleşmez ve hidrojen gaz halinde yaklaşık 233 °C'de sıkıştırılır. Kriyo sıkıştırılmış depolama, yüksek depolama yoğunluğu (80 g/L, kriyojenik depolamadan yaklaşık 10 g/L daha fazla), hızlı ve verimli yakıt ikmali ve bir vakum muhafazasının varlığı nedeniyle yüksek güvenlik seviyesi sağlar. Yaygın olarak kullanılma potansiyeline sahip bir teknoloji olarak, araştırma ve geliştirme çalışmalarında kullanılabilmesine rağmen altyapısının olmaması ve maliyeti bu sistemin başlıca dezavantajlarıdır (Moradi ve Groth, 2019).



Şekil 1.6: Hidrojen depolama yöntemleri (Moradi ve Groth, 2019).

1.5.3.3 Sıvılaştırarak Depolama

Bu yöntemde, hidrojen 20 K sıcaklıkta (-253 °C) ve atmosfer basıncında izole edilmiş tanklarda depolanmaktadır. Hidrojenin kritik sıcaklığı oldukça düşüktür, sıvı olarak saklanabilmesi için düşük sıcaklık gereklidir. Bu yöntem ile ağırlıkça % 16 hidrojen depolanabilir. Ancak yöntemin en büyük problemi hidrojenin sıvılaştırılma işlemidir ve sıvı hidrojenin depoladığı enerjinin % 30'u, depolama sürecinde kullanılmaktadır. Ayrıca hidrojeni bu sıcaklıkta tutmak oldukça zordur. İzolasyon için kullanılan malzemelerin tankın ağırlığını ve yöntem maliyetini artırması da diğer bir dezavantajdır (Tezcan Ün, 2003). Bu yöntem, yüksek basınçlı tanklarda depolamaya göre çok daha düşük basınçlarda çalışıldığı için daha güvenli olmasına rağmen çok kullanılabilir değildir.

1.5.3.4 Hidrürler Halinde Depolama

Küçük hacimde ve yüksek miktarda hidrojen depolayabilen en güvenli ve en ucuz depolama yöntemi olarak, hidrojenin katı maddeler içerisinde depolanması ve taşınması, yangın, kaza gibi tehlikeli durumlarda hidrojenin patlama tehlikesini de ortadan kaldırmaktadır. Malzeme esaslı depolama yönteminde kimyasal sorpsiyon temeli ile hidrojenin hidrürlerde depolanması en bilinen yöntemdir. Hidrojenin hidrürlerde depolanması, bir tank içinde hidrojen gazının hidrürleri oluşturan metal veya alaşımlarla bileşik oluşturması ile

gerçekleşmektedir. Hidrür sistemlere ısı verildiğinde adsorbe olmuş hidrojen serbest kalarak kullanılmaktadır. Hidrojen kimyasal olarak hidrürler halinde metallerde, alaşımlarda ve ara metallerde depolanabilmektedir. Yüksek miktarda hidrojen depolayabilen metal hidrürler, hidrojen depolamak için çok uygun bir yöntem olmasına rağmen en önemli dezavantajı, depolanan hidrojene kıyasla metal hidrürün fazla ağır bir malzeme olmasıdır (Ströbel, 2006).

1.5.3.5 Hidrokarbonlarda Depolama

Hidrokarbonlu yakıtlar (metanol, etanol gibi), saf sıvı hidrojenden daha fazla hidrojen içerirler. Yüksek sıcaklıklarda su buharı kullanılarak, hidrokarbonlardan % 70-75 oranında hidrojen ile birlikte karbondioksit, karbonmonoksit ve su ayrıştırılabilmektedir. Bu nedenle hidrokarbonlarda bulunan hidrojenin kullanılabilirliği bir hidrojen depolama yöntemi olarak sayılabilir (Tomoya, 2005; Nguyen, 2008).

1.5.3.6 Cam Kürelerde Depolama

Hidrojen, çapları 25–500 µm ve kalınlıkları 1 µm olan cam küreler içerisinde yüksek basınç ve sıcaklık altında depolanabilmektedir. Yüksek sıcaklık ile birlikte geçirgen hale gelen camın içerisine hidrojen atomları girer ve soğuma işlemi ile hapsedilir. Depolanan hidrojen, camların ısıtılması veya kırılmasıyla geri kazanılabilir (Kohli, 2008).

1.5.3.7 Mağaralarda Depolama

Hidrojen, tükenmiş petrol veya doğalgaz rezervlerinin yer altı kuyularında ve maden ocaklarındaki mağaralarda depolanabilmektedir. Ancak hidrojenin mağaralarda depolanması esnasında yılda % 1-3'ü sızıntı sebebiyle kaybolmaktadır (Lindblom, 1985). Ayrıca bu yöntem ile hidrojen depolanabilse bile kullanım kolaylığı açısından rahat çözümler sunmamaktadır.

1.5.3.8 Metal Organik Kafes Yapılarda Depolanma

Yüzey etkileşimli depolama; hidrojenin karbon nanotüp, zeolit ve metal-organik kafes yapılar gibi katı maddeler içerisinde güvenli ve ucuz bir biçimde depolanması ve taşınmasına yönelik farklı bir alternatif yöntemdir. Yüzey etkileşimli depolama yönteminde hidrojenin depolanması zayıf Van der Waals etkileşimi ile düşük sıcaklarda fiziksel olarak gerçekleşir ve depolama kapasitesi yüzey etkileşimli depolamanın gerçekleşeceği katı maddelerin yüzey alanı ile doğru orantılıdır (Schimmel, 2004). Metal organik kafes yapılar, 2900 m²/g'dan 5500 m²/g'a kadar yüksek yüzey alanına ve poroziteye sahip metal iyonları içeren yüksek

organik koordinasyon yapılarıdır (Yaghi ve Li, 1995; Yaghi ve Li, 2007). Metal organik kafes yapılarda hidrojenin yerleşebileceği kafes boşlukları vardır ve hidrojen bu boşluklarda depolanır (Rowse ve Yaghi, 2005).

1.5.3.9 Karbon Türevi Malzemelerde Depolama

Karbon türevi malzemeler, düşük yoğunluklu, yüksek yüzey alanı ve geniş gözenekli yapıya sahip, kimyasal stabilitesi yüksek ve farklı hazırlama yöntemleri ile elde edilebilen materyallerdir. Bu özellikleri ile karbon nanotüp, karbon fiber, aktif karbon ve karbon küre gibi karbon türevi malzemelerin hidrojen depolama materyali olarak kullanılması oldukça anlamlıdır. Özellikle son birkaç yıldır karbon nanotüplerin H₂ depolama materyali olarak kullanılmasına yönelik çalışmalar sürdürülmektedir. Karbon nanotüpler, sadece karbon atomu içeren grafit tabakalarının silindirik şekle yuvarlanmış tek veya çok duvarlı allotropudur. Karbon nanotüplerde hidrojen, tüp yapısı içine H-H bağıyla veya tüp dışında bulunan gözeneklere C-H bağıyla bağlanarak fiziksel olarak depolanmaktadır. Yapılan çalışmalarda karbon nanotüplerin ağırlıkça % 14 oranında hidrojen depoladığı görülmüştür (Lee, 2005; Bao-Hui, 2005). Ancak karbon nanotüplerin en büyük dezavantajı, üretim maliyetlerinin çok yüksek olmasıdır. Bu nedenle üretim maliyeti düşük, güvenli ve depolama kapasitesi yüksek karbon türevi malzemelere artan ilgi ile beraber karbon nanofiber, aktif karbon ve karbon kürelerde hidrojen depolanabilirliğinin araştırılması önem kazanmıştır. Literatürde hidrojen depolama çalışmalarına yönelik birçok farklı çalışma bildirilmiştir (Broom, 2007). Karbon nanofiberler, paralel ve dikey olmak üzere fiber eksenine göre çeşitli yönlerde bir araya getirilmiş grafit katmanlarından oluşmaktadır. Aktif karbonlar, hem kimyasal hem de fiziksel aktivasyon yöntemleriyle sentezlenebilen gözenekli bir karbon şeklidir. Aktif karbonların gözenek yapısı, seçilen aktivasyon yöntemine ve sentez için kullanılan hammaddeye bağlı olarak farklılık gösterebilir. Aktif karbonlar genel olarak makro, mezo veya mikro gözenekli bir yapıya sahip olabilir, ancak genellikle mikro gözenekli yapıları hidrojeni depolayabilmektedir. Aktif karbonlar tarafından hidrojen adsorpsiyonu konusunda literatürde birçok çalışma yapılmıştır. Yürüm ve arkadaşları, gravimetrik depolama kapasitelerinin 77 K'da ağırlıkça % 5,5'e ulaşabileceğini belirtmişlerdir (Yürüm, 2009). Karbon küreler, sakkaroz türevleri, karbonhidrot türevleri veya lignoselülozik bileşenlerden hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile elde edilen küresel şekilli malzemelerdir. Aktif karbonlara kıyasla daha basit bir yöntemle elde edilebilen karbon kürelerde hidrojen, malzeme esaslı ve fiziksel olarak zayıf Van der Waals etkileşimi ile düşük sıcaklarda depolanabilmektedir.

1.6 İlaç Salımı

Kontrollü ilaç salımı sistemleri, ilaç dozunu minimuma indirerek ve dozlama aralığını uzatarak, hastanın ilacın zararlı ve yan etkilerinden etkilenmemesini sağlayan ve daha verimli bir tedaviye cevap veren sistemlerdir. Kontrollü ilaç salınım sistemlerinde, ilaç etken maddesinin miktarı, salım süresi ve salım hızının kontrol edilebilir olması amaçlanmaktadır. Kontrollü ilaç salımı, tablet ve kapsüllerin ağız yolu ile alınması ve enjeksiyon gibi klasik salım yöntemleri ile kıyaslandığında; kontrollü salımda kandaki ilaç düzeyinin zamanla değişiminin başlangıçta bir süre arttığı sonra sabit kalarak zamanla azaldığı görülmüştür. Klasik salımda ise ilacın kan plazmasındaki derişimi, hızla artar veya azalır hatta bazı durumlarda etkin düzeyin altına düşebilmekte ya da toksik bölgeye çıkabilmektedir. Etkin düzeyin altındaki ve toksik düzeydeki bölgeler boşa harcanmış ilaç miktarlarını ifade etmektedir (İmren, 2001; Paolino, 2006; Jain, 2008; Özkut, 2012).

Kontrollü ilaç salım sistemlerinde ilaç, uygun bir biyomalzemenin içine difüzlenir ya da yüzeyine adsorbe edilir. Herhangi bir yöntemle biyomalzemeye hapsedilen ilaç etken maddesi farklı mekanizmalar ile salım gerçekleştirmektedir. Bu salım mekanizmaları genel olarak difüzyon kontrollü sistemler, kimyasal kontrollü (biyobozunur) sistemler, şişme (su-geçiş) kontrollü sistemler ve ayarlanabilen sistemler olarak sınıflandırılabilir (Özkut, 2012). Salım mekanizmaları temelinde, ilaç ile biyomalzemenin yüzeyi arasındaki bağın desorpsiyonu, biyomalzemenin içine tutuklanan ilacın difüze olması veya kullanılan biyomalzemenin erozyona uğrayarak ilacın salınması prensibine dayanmaktadır (Wong ve Choi, 2015).

1.6.1 İlaç Salımında Kullanılan Partiküler Sistemler

İlaç etken maddesinin vücutta hedeflenen organ veya dokuya taşınarak salımı, salım hızı ve salım mekanizmasını kontrol eden sistemlere ilaç taşıyıcı sistemler denir. Kontrollü ilaç salımında kullanılan ilaç taşıyıcı sistemler, kan derişiminde ilaç etken maddesinin öngörülen sürede salımının gerçekleşmesinden sorumlu olan yapılardır. Partiküler sistemler, yüksek yüzey alanları ve adsorpsiyon kapasiteleri ile yüksek ilaç yükleme kapasitesine sahip, modifikasyon ile yüzey özellikleri geliştirilebilir, biyoyumlu ve bağışıklık sisteminden etkilenmeyen, spesifik organ ve dokulara hedeflenebilen üstün özellikleri ile dikkat çekmektedir (Tamakhar, 2016). Kontrollü ilaç salımında ilaç taşıyıcı partiküler sistemler olarak mikro kapsüller, mikro süngerler, mikro küreler ve nano partiküller kullanılmaktadır.

1.6.1.1 Mikro Partiküller

Mikro partiküller; boyutları 1 µm ile 1000 µm arasında değişen mikro pelletler, mikro kapsüller, mikro süngerler ve mikro küreler gibi kontrollü ilaç salımı yapabilen ilaç taşıyıcı sistemlerdir. Mikro partiküller; biyobozunur olmaları sebebiyle vücut içerisinde tamamen bozunarak zararsız hale gelmeleri ve sahip oldukları mikro boyut sayesinde bilinmeyen herhangi bir toksik etki yaratmamaları sebebiyle ilaç taşıyıcı sistemler için önemli bir potansiyel oluşturmaktadırlar. Bu sistemlerin elde edilme biçimlerinin diğer sistemlere göre kolay olması, kullanılma amacına yönelik olarak istenilen boyutta üretilibilmeleri, tablet formunda dizayn edilebilmeleri, az miktarda ilaç etken maddesini adsorplayabilmeleri ve ilaç etken maddesini kontrollü olarak salıvermeleri gibi özellikleri sayesinde kontrollü salım sistemlerinde sıklıkla tercih edilirler (Shaikh, 1991; Anselmo ve Mitragotri, 2014).

Mikro kapsüller, vücuda verilmesi gereken ilaç dozajının genellikle polimerik film gibi bir çeperle kaplanması sonucu oluşan ilk taşıyıcı partiküler sistemlerdir. Mikro kapsüller, genellikle vücuda şırınga edilebilecek kadar küçük yaklaşık 50 µm çapına sahiptirler. Örneğin antibiyotikler, analjezikler, vitaminler, kardiyovasküler ilaçlar, proteinler, enzimler, hormonlar, antikorlar, polielektrolitler ile mikro kapsüller yapılabilmektedir (Kocaman ve Koç, 2002).

Mikro süngerler, büyüklükleri 5-300 µm arasında değişen, gözenekli, kapsülleme kapasitesi yaklaşık % 50-60 olan ve süspansiyon polimerizasyonu ile elde edilen polimer esaslı mikro partiküler taşıyıcılardır. Mikro süngerler; antifungal ilaçlar, kepeğe ve akneye karşı ilaçlar, yumuşatıcılar, yağlar ve akne tedavisinde kullanılan salisilik asitlerin salımında kullanılırlar. Mikro süngerler, kontrollü salımı sağlayarak ilacın etkinliğini uzatır, ilacın toksik etkisini ve yan etkilerini azaltırlar (Gürsoy, 2002).

Mikro küreler, biyolojik olarak parçalanabilen veya parçalanmayan sentetik polimerler ve lipitler, polisakkaritler, proteinler, karbohidratlar gibi doğal polimerler ile hazırlanan ve çapları birkaç µm'den birkaç yüz µm'ye kadar değişebilen ilaç taşıyıcı partiküllerdir. Örneğin kanserli hastaların kemoterapi tedavisinde manyetik olarak seçici hedeflendirilebilen mikro küreler kullanılmaktadır. Mikro kürelerin etken maddeyi hücre veya dokuya taşıması, etken maddeyi kontrollü bir şekilde salması, hedefe ulaşana kadar etken maddeyi sızdırmaması, biyolojik olarak parçalanabilmesi ve parçalanma ürünlerinin toksik olmaması gerekmektedir.

1.6.1.2 Nano Partiküller

Nano partiküller, çözünmüş, hapsedilmiş veya adsorbe olan etken maddeyi kontrollü olarak salan ve partikül boyutu 10-1000 nm arasında değişen katı kolloidal partiküler taşıyıcılardır (Yokoyama, 1990). Nano partiküller, nano küre ve nano kapsül olabilirler. Nano kürelerde etken madde matriks sistem içinde homojen olarak dağılırken nano kapsüllerde etken madde bir polimer membranla çevrilidir. Nano partiküllerden istenen özellikler, ilacı kontrollü olarak salması, taşıyıcının fizyolojik ortamda parçalanması ve parçalanma ürünlerinin toksik olmaması olarak sıralanabilir. Nano partiküller, doğal ve sentetik polimerlerden hazırlanabilirler. Nano partikül hazırlanmasında doğal polimer olarak proteinler (albümin, jelatin) ve polisakkaritler (aljinat, kitozan, dekstrin) kullanılmaktadır (Kocaman ve Koç, 2002).

1.6.2 Kontrollü İlaç Salım Sistemlerinde Kullanılan Kinetik Modeller

Kontrollü ilaç salım sistemlerinin salım mekanizmasını incelemek için sıfırıncı derece, birinci derece, Higuchi, Hixson-Crowell ve Korsmeyer-Peppas kinetik modelleri kullanılmaktadır (Dash, 2010).

1.6.2.1 Sıfırıncı Derece Salım Kinetiği

Sıfırıncı derece salım kinetiğinde, bir ilaç molekülünün çözünmesi sadece zamanın bir fonksiyonudur. Salım sürecince kandaki ilaç derişimi sabit olduğundan ve salım hızı ilaç derişiminden etkilenmediğinden sıfırıncı derece salım kinetiği, Eşitlik 1.2 ile verilebilir:

$$M_t = M_0 - k_0 t \quad (1.2)$$

Burada M_t , t anındaki ilaç salım miktarı; M_0 , başlangıçtaki ilaç miktarı; ve k_0 , salım sabitidir. Osmatik sistemler, transdermal sistemler, matriks tabletler ve kaplamalı şekiller bu kinetiğe örnek verilebilmektedir. Bu modele göre ilaç salım miktarı zamana karşı grafik edildiğinde bir doğru verir. Bu modelde, zaman geçtikçe birim zamanda salınan ilaç miktarı sabit kalır ve bu, ideal bir durumdur (Costa ve Lobo, 2001; Szepes, 2008).

1.6.2.2 Birinci Derece Salım Kinetiği

Birinci derece salım kinetiği ilk olarak 1967 yılında Gibaldi ve Feldman, daha sonra 1969 yılında Wagner tarafından kullanılmıştır (Chime, 2013). Birinci dereceden salım kinetiği, Eşitlik 1.3 ile ifade edilmektedir:

$$M_t = M_0 \cdot e^{-k_1 t} \quad (1.3)$$

Burada M_t , t anındaki ilaç salım miktarı; M_0 , başlangıçtaki ilaç miktarı; ve k_1 , salım sabitidir. Eşitlik 1.3'ün her iki tarafının logaritması alındığında Eşitlik 1.4 elde edilir.

$$\ln[M_t] = \ln[M_0] - k t \quad (1.4)$$

Eşitlik 1.4'e göre $\ln[M_t]$ 'nin t'ye karşı grafiği eğimi $-k$ 'ya eşit olan bir doğru verir. Yani bu modele uyan sistemlerde, ilaç salım hızı ilaç derişimine bağlıdır ve zaman geçtikçe hem salınan toplam ilaç miktarı hem de birim zamanda salınan ilaç miktarı zamanla azalır (Costa ve Lobo, 2001; Szepes, 2008).

1.6.2.3 Higuchi Salım Kinetiği

Higuchi salım kinetiği, yarı katı ve katı matrikslerde bulunan suda çözünür veya düşük çözünürlüğe sahip ilaçların salımını incelemek için 1961 yılında Higuchi tarafından kullanılmıştır. Bu model bazı hipotezlere dayanmaktadır (Dash, 2010; Kalam, 2007). Higuchi salım kinetiği, Eşitlik 1.5 ile ifade edilmektedir:

$$M_t = K_H \cdot t^{1/2} \quad (1.5)$$

Burada, M_t , t anındaki ilaç salım miktarı; t , zaman ve K_H , Higuchi salım sabitidir. Salınan ilaç derişimi ile zamanın karekökü arasında çizilen grafik, doğru verir. Higuchi modeli, ilaç salımını zamanın kareköküne bağlı Fick's yasasına dayanan bir difüzyon süreci olarak tanımlar.

1.6.2.4 Hixson-Crowell Salım Kinetiği

Hixson-Crowell salım kinetiği, taşıyıcı sistemin yüzey alanında ve çapında bir değişim olduğu durumlara sahip sistemler için kullanılır. İlaç çözünme veya dağılma yolu ile salınır. Yüzey alanında değişiklik olan partiküllerin çapı değişir, salım difüzyon ile olmaz. Hixson-Crowell salım kinetiği, Eşitlik 1.6 ile ifade edilmektedir:

$$M_0^{1/3} - M_t^{1/3} = k_t \cdot t \quad (1.6)$$

Burada, M_t , t anındaki ilaç salım miktarı; M_0 , başlangıçtaki ilaç miktarı; t , zaman ve k_t , Hixson-Crowell salım sabitidir. Kalan ilacın miktarının küp kökü ile zaman arasındaki grafik, bir doğru verir.

1.6.2.5 Korsmeyer-Peppas Salım Kinetiği

Korsmeyer-Peppas salım kinetiği, 1983 yılında Korsmeyer ve arkadaşları tarafından polimerik sistemlerden ilaç salımını açıklamak üzere bulunmuştur. Korsmeyer-Peppas salım kinetiği, Eşitlik 1.7 ile ifade edilmektedir:

$$\left(\frac{M_t}{M_0}\right) = k_K \cdot t^n \quad (1.7)$$

Burada, M_t , t anındaki ilaç salım miktarı; M_0 , başlangıçtaki ilaç miktarı; t , zaman ve k_K , Korsmeyer-Peppas salım sabitidir. Zamanın logaritması ile salınan ilaç yüzdesinin logaritması arasında çizilen grafik, bir doğru verir. Korsmeyer-Peppas eşitliği hidrofilik matriksten ilacın salım davranışını incelemektedir (Dash, 2010).

1.6.3 Karbon Türevi Malzemelerde İlaç Salımı

Her geçen gün üzerinde yeni çalışmalar yapılan ilaç sanayi, yeni bir etken madde üretmek yerine var olan etken maddelerin vücuda salım mekanizmalarını geliştirmeye çalışmaktadır. Bu durumun temel sebebi yeni bir etken madde üretiminin yüksek maliyetlere yol açması ve çok uzun zaman almasıdır. İlaç salım araştırmalarında etken madde vücuda genellikle sentetik polimerler aracılığıyla salınır. Ancak çoğu polimerlerin biyoyumlu veya biyobozunur olmayışı, sentetik polimerin yerini alabilecek biyoyumlu ya da biyobozunur yeni malzemelerin arayışına sebep olmuştur. Kontrollü ilaç salımında kullanılacak alternatif materyallerin biyolojik çevreyle uyumlu olması, doku ile temas ettiğinde iltihaba yol açmaması, kanserojen veya teratojen etki göstermemesi oldukça önemlidir.

Kontrollü salım sistemlerinde genellikle doğal veya yapay biyopolimerlerle kaplanmış adsorbentler kullanılmaktadır ve biyopolimerlere alternatif yeni adsorbent materyallerin ilaç salımında kullanılması araştırılmaktadır. Özellikle son yıllarda aktif karbon, karbon nanotüp ve karbon küre gibi karbon türevi malzemeler; fiziksel, kimyasal ve yüksek yüzey etkileşim özellikleri ve biyoyumlulukları nedeniyle ilaç taşıyıcı olarak oldukça dikkat çekmektedir. Karbon türevi malzemelerin yüksek yüzey alanı ve gözenekli yapısı, yüzeyde bulunan

fonksiyonel grupları, yüksek adsorpsiyon özellikleri ve yüksek doku uyumluluğu nedeniyle kontrollü ilaç salımında kullanılması uygundur. Farklı morfolojik özelliklere sahip ve farklı sentez yöntemleri ile elde edilen bu karbon türevi malzemeler, ilaç etken maddesinin adsorplanma özelliği arttırılarak kontrollü ilaç salımı için ideal hale getirilebilir.

1.7 Karbon Küre Karakterizasyonu

Karbon kürelerin morfolojisi ve yapısal özelliklerini incelemek için birçok teknik mevcuttur. Yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımı, taramalı elektron mikroskobu, geçirimli elektron mikroskobu, elementel analiz, kızılötesi spektroskopisi, X-ışını kırınımı ve termal gravimetrik analiz kürelerin karakterizasyonunda yaygın olarak kullanılan tekniklerdir.

1.7.1 Yüzey Alanı Tayini

Yüzey alanının hesaplanmasında, Brunauner, Emmett ve Teller tarafından geliştirilen BET teorisi, gözenekli katıların yüzey alanını belirlemek için kullanılan en yaygın yöntemdir. Yöntem, katı materyalin düşük yüzey enerjisi sebebi ile gaz moleküllerini adsorplama prensibine dayanır. Metotta, katı materyalin yüzeyini tek bir moleküler tabaka halinde kaplamak için gerekli gaz miktarı tayin edilir. BET yöntemine göre spesifik yüzey alanı (S_{BET}), 0,05 ile 0,30 göreceli basınç aralığında hesaplanır. Bu yöntem ile toplam yüzey alanı ve toplam, mikro, mezo gözenek hacimleri belirlenebilmektedir (González-García, 2018). Bu yöntem ile karbon kürelerin BET yüzey alanı, mikro gözenek alanı, mikro gözenek hacmi ve toplam gözenek hacmi belirlenerek adsorpsiyon kapasiteleri bulunabilmektedir.

1.7.2 Taramalı Elektron Mikroskobu

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması prensibiyle çalışır. Taramalı elektron mikroskobu, katı numune yüzeyine yüksek enerjili elektron demetleri göndererek elektronların örnek yüzeyindeki atomlar ile yaptığı fiziksel etkileşimler sonucu ortaya çıkan sinyallerin görüntüye dönüştürülmesi temeline dayanır. Yöntem, numune yüzeyinden yansıyan elektronlar aracılığı ile katı yüzeyler hakkında morfolojik ve yüzeysel bilgi sağlamaktadır. Bu teknik, yaygın olarak karbon kürelerin morfolojik çalışmaları için başlangıç maddesinin karbon türevi malzemelere dönüştürülmesi sürecinde, termal veya kimyasal işlemlerin bir sonucu olarak malzemelerin morfolojisindeki değişiklikleri göstermek için kullanılmaktadır. Aynı zamanda bu teknik, karbon kürelerin homojenliği, morfolojisi, çapı ve kimyasal bileşimi hakkında bilgi verir (Deshmukh, 2010).

1.7.3 Enerji Dağıtıcı X-Işınlari Spektroskopisi

Enerji dağıtımli X-ışınları spektroskopisi (EDX), bir numunenin içerisinde bulunan karbon, azot, oksijen, kükürt ve halojenler gibi heteroatomların elementel içeriğini belirleyen bir tekniktir. EDX analizi, numunenin % elementel bileşimini tahmin etmek ve numune safsızlığını belirlemek için kullanılan en hızlı yöntemdir (Yadav, 2015). Bu teknik, karbon kürelerin yapısı ve safsızlığının belirlenmesine yardımcı olurken lignoselülozik biyokütleyle kıyasla elde edilen karbon kürelerin karbon veriminin belirlenmesini de sağlamaktadır.

1.7.4 Geçirimli Elektron Mikroskobu

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM), bir görüntü oluşturmak için elektron ışınının numuneden geçirildiği bir mikroskop tekniğidir. Işın numuneden geçerken elektronlar numune ile etkileşerek bir görüntü oluşturur. Oluşan sinyaller dedektörler aracılığı ile anlamlandırılarak görüntüye dönüştürülür. Geçirimli elektron mikroskobu, nano metre boyutunda numunelerin rahatlıkla görüntülenmesini sağlayan bir tekniktir. Bu teknik, nano malzemelerin; karbon kürelerin ve özellikle karbon nano kürelerin değerlendirilmesinde kullanılan başlıca tekniklerden biridir. Geçirimli elektron mikroskopisi, karbon kürelerin yapısı, kalitesi, boyutu, kürelerin çapı, kabuk kalınlığı ve amorf malzemelerin karışımındaki varlığı hakkında bilgi verir. Bu tekniğin en büyük avantajı, yüksek büyötmeli görüntülerin üretilmesi ve bir örneğin boyutu hakkında bilgi sağlama yeteneğidir (Deshmukh, 2010).

1.7.5 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), bir tür titreşim spektroskopisidir. Bu yöntem ile, moleküler bağ karakterizasyonu yapılarak katı, sıvı, gaz veya çözelti halindeki organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar, bağların durumu, bağlanma yerleri, yapının aromatik ya da alifatik olup olmadığı ve iki bileşiğin aynı olup olmadığı belirlenebilir. Bu teknik karbon kürelerin kimyasal bileşimini incelemek ve lignoselülozik yapının karbon küreye dönüşümünü karakterize edebilmek için kullanılmaktadır. Karbon küreler FTIR spektrumunda sırasıyla 3300-3600 cm^{-1} ve 2850-2920 cm^{-1} dalga sayısı aralığında -OH ve -CH gruplarının gerilme titreşimlerine atfedilen iki belirgin bant gösterir; bu bantlarda meydana gelen azalma ile yaklaşık 1630 cm^{-1} 'de aromatik C=C bağlarını işaret eden bantın yoğunluğunun artması karbon küre oluşumu hakkında bilgi verir. Ayrıca karbon kürelerinin işlevselleştirilmesinden sonra oluşan hidroksilik ve karboksilik fonksiyonel gruplar IR spektroskopisi ile tespit edilebilir (Deshmukh, 2010).

1.7.6 X-Işını Difraktometresi

X-ışını difraktometresi (XRD), kristalin bir numune ile monokromatik X-ışınlarının yapıcı girişimine dayanan hızlı bir analitik tekniktir. X-ışınları, bir katot ışını tüpü tarafından üretilir, tek renkli ışınım üretmek için filtrelendirilir, yoğunlaştırılır ve numuneye doğru yönlendirilir. Numune ile yüzeye çarpan ve yansıyan ışınların etkileşimi, Bragg's Yasası ($n\lambda=2d\sin\theta$) sağlandığında yapıcı girişim oluşturur. Bu yasa, elektromanyetik radyasyonun dalga boyunu kırınım açısı ve kristalin bir numunedeki kafes boşluğu ile ilişkilendirir. XRD deseni yorumlandığında karakteristik parmak izi pikleri, standart referans desenler ve ölçümlerle karşılaştırılarak malzemenin kristalin şeklinin tanımlanmasına izin verir. Bu teknik, karbon kürelerin yapısını ve varsa safsızlıklarını belirlemek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Karbon kürelerin XRD deseninde, herhangi bir karakteristik pik beklenmez ve özellikle gözlenen amorf yapı karbon küre oluşumunu destekler (Deshmukh, 2010).

1.7.7 Termal Gravimetrik Analiz

Termal gravimetrik analiz (TGA), kontrollü bir atmosfer altında bir numunenin kütlesinde meydana gelen değişimi sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak ölçen bir termal analiz yöntemidir. Termal gravimetrik analiz ile bir malzemenin termal kararlılığı, nem ve solvent içeriği belirlenebilir. Bir bileşikteki bileşenlerin yüzde bileşimi bulunabilir. Ayrıca malzemenin safsızlığı hakkında bilgi edinilebilir (Guar ve Reed, 1998). Bu teknik, karbon kürelerinin karakterizasyonunda yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. TGA, karbon kürelerin termal kararlılığı, bozunma mekanizması ve lignoselülozik biyokütlenin karbon küreye dönüşüp dönüşmediği ile ilgili bilgi verir.

1.8 Karbon Kürelerin Hidrojen Depolama Kapasitelerinin Belirlenmesi

Hidrojen depolama cihazı, giriş seviyesi manometrik analizörlerden, entegre kütle spektrometrisi ile geliştirilmiş çoklu dinamik akış sistemlerine, malzemelerin fizisorpsiyon, kemisorpsiyon ve gaz adsorpsiyonunun incelenmesi için çok işlevli bir olanak sunar. Bu multifonksiyonlu cihaz, yüzey alanı tayininde, gaz depolama ve desorpsiyon analizlerinde ve kataliz gibi çok çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Hidrojen depolama cihazının bileşenleri analizör, reaktör, kontrol valfleri, akış kontrol cihazları ile basınç, sıcaklık ve güvenlik sensörlerinden oluşmaktadır. Numune, kapalı reaktör içerisine yüklenerek analiz gerçekleştirilir. Hidrojen depolama sistemi, gözenekli ve nano gözenekli ortamlar için arttırılmış basınçlı manometrik sorpsiyon analiz sistemidir.

1.9 Çalışmanın Amacı

Biyokütle, bitkilerden veya hayvanlardan elde edilen fosilleşmemiş tüm biyolojik materyalleri ifade etmektedir. Bu materyallerin kullanılmayan veya kullanımından sonra kalan kısımları ise atık biyokütledir. Atık biyokütlenin sürdürülebilir bir kaynak olarak kullanılması, sera gazı emisyonlarındaki potansiyel azalmalar nedeniyle toplum tarafından kabul edilmiştir. Gelecekte bitki biyokütle üretimini ve kullanımını dengeleyerek sıfıra yakın sera gazı emisyonlarının elde edilmesi mümkündür. Hidrotermal karbonizasyon yöntemi, başlangıç maddesi olarak lignoselülozik biyokütle kullanılarak hidrofobik ve aromatik bir çekirdek ile oksijenli fonksiyonel gruplar içeren hidrofilik bir kabuğa sahip olan mikro ve nano karbon kürelerin sentezlenmesi için yeşil ve sürdürülebilir bir teknolojidir. Tez çalışmasının amacı atık değeri taşıyan lignoselülozik biyokütleden hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile karbon küre elde etmek ve elde edilen bu karbon kürelerin enerji alanında kullanılabilirliğinin sağlanması için hidrojen depolama kapasitelerini belirlemek ve ilaç salımı alanında kullanılabilirliğinin sağlanması için de gentamisin salım kapasitelerini incelemektir.

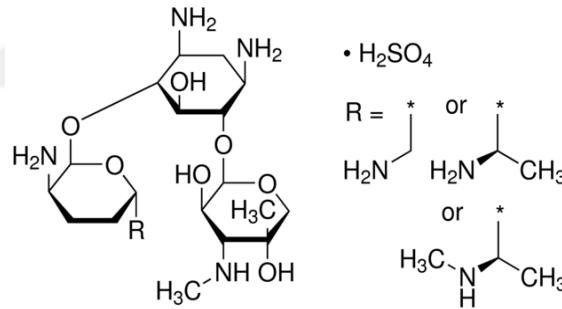
Atık biyokütleden elde edilen karbon kürelerin hidrojen depolama materyali olarak kullanılması oldukça önemlidir. Gelişen teknoloji ile birlikte tüm dünyada hidrojen enerjisinin kullanılabilirliği söz konusudur. Ancak hidrojenin küçük hacimde güvenli bir şekilde depolanıp taşınabileceği üretim maliyeti düşük materyaller bulunmamaktadır. Bu nedenle elde edilen karbon küreler ve karbon türevi malzemeler literatüre alternatif bir hidrojen depolama materyali olarak katkı sağlayacaktır.

İlaç sanayisinde yeni bir ilaç etken maddesinin geliştirilmesi ve patentinin alınması için on yılı aşkın bir süre gerektirmektedir. Bu çalışmaların uzun zaman alması, ekonomik yükü ve her zaman beklenen sonucu vermemesi; gelişmekte olan ilaç sanayisini yeni bir etken madde üretmek yerine, etken maddenin vücuda salım yollarını incelemeye sevk etmiştir. Yapılan çalışmaların sonucunda, çoğunluğunu sentetik polimerlerin oluşturduğu kontrollü ilaç salım sistemleri geliştirilmiştir. Ancak çoğu polimerin biyoyumlu ya da biyobozunur olmayışı ilaç sanayisini bu polimerlerin yerini alabilecek biyoyumlu malzemelerin arayışına yönlendirmiştir. Bu aşamada elde edilen karbon kürelerin ilaç salım kapasitelerinin ve kinetiğinin incelenmesi ve biyoyumlu ve ucuz bir materyal olarak karbon kürelerin ilaç salımı alanında polimerlere alternatif bir materyal olarak kullanılması oldukça anlamlıdır.

2. MATERYAL VE METOT

2.1 Materyal

Deneyisel çalışmalarda kullanılan atık pirinç kabuğu, Balıkesir ilinin Gönen ilçesinde bulunan tarımsal alanlardan temin edilmiştir. Hidrotermal karbonizasyon yönteminde kimyasal aktivasyon için kullanılan hidroklorik asit (HCl), fosforik asit (H₃PO₄), sodyum hidroksit (NaOH) Sigma-Aldrich firmasından; sülfürik asit (H₂SO₄) Merck firmasından; ve yıkama işlemleri için kullanılan etil alkol (C₂H₅OH) Sigma-Aldrich firmasından satın alınmıştır. Ayrıca ilaç salımı deneylerinde kullanılan ve açık yapısı Şekil 2.1’de verilen gentamisin sülfat (M_A=516,6 g/mol, λ_{max}=284 nm), ilaç salımı deneylerinde pH etkisini incelemek için oluşturulan tampon çözeltileri hazırlamak amacıyla kullanılan potasyum hidrojen ftalat (C₈H₅KO₄), potasyum dihidrojen fosfat (KH₂PO₄) ve sitotoksisite testi ile hemouyumluluk testi deneylerinde kullanılan RPMI 1640 besiyeri, Fetal Bovin serum, Penisilin/Streptomisin, Phytohemaglutinin, Ficoll-Paque plus, sodyum klorür (NaCl) Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Deneyisel çalışmalarda kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta satın alınarak kullanılmıştır.



Şekil 2.1: Gentamisin sülfatın molekül yapısı.

2.2 Metot

Tez çalışmasının deneyisel metodu genel olarak 4 basamaktan oluşmaktadır. Birinci basamakta başlangıç maddesi olarak seçilen pirinç kabuğu öğütülerek farklı tane boyutlarına ayrılmıştır. İkinci basamakta farklı tane boyutlarına ayrılan pirinç kabuğundan yola çıkarak hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile karbon küre eldesi gerçekleştirilmiştir. Üçüncü basamakta elde edilen karbon kürelerin enerji alanında kullanılabilirliğinin incelenmesi amacıyla hidrojen depolama kapasiteleri belirlenmiştir. Dördüncü basamakta ise elde edilen karbon kürelerin ilaç salımı alanında kullanılabilirliğinin araştırılması amacıyla gentamisin sülfat etken maddesi kullanılarak ilaç salımı kapasiteleri incelenmiştir.

2.2.1 Pirinç Kabuğunun Tane Boyutlarına Ayrılması

Pirinç kabuğu kirliliklerinden uzaklaştırılmak için yıkanarak 105 °C etüvde 48 saat süresince kurutulmuştur. Kurutulan pirinç kabuğu öncelikle sıvı azot içerisinde bekletilerek laboratuvar tipi çelik blender ile öğütülmüştür ve Retsch AS 200 marka eleme cihazında 25 µm, 100 µm ve 500 µm'lik elekler kullanılarak elenmiştir. Ayrıca 25 µm'nin altında tane boyutuna sahip pirinç kabuğunu nano boyuta indirmek amacıyla, Fritsch Premium-Line Pulverisette 7 marka bilyeli öğütme sistemi kullanılarak pirinç kabuğu 750 rpm öğütme hızında 15 dakika süresince öğütülmüştür. Öğütme ve eleme işlemleri sonrası; nano ve 100-500 µm olmak üzere 2 farklı tane boyutuna sahip pirinç kabuğu örnekleri elde edilmiştir.

2.2.2 Karbon Küre Hazırlanması

Tane boyutu belirlenen pirinç kabuğundan Berghof marka otoklav sistemi kullanılarak hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile karbon küre sentezi gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.2). Kullanılan otoklav reaktörü, yüksek basınca ve sıcaklığa dayanıklı bir alaşımdan alt ve üst parça olmak üzere iki bölümlü yapılmıştır. Üst parça üzerinde, sıcaklığı kontrol etmek için bir sıcaklık probu, basıncı kontrol etmek için bir manometre ve inert ortamı sağlayan gaz giriş-çıkış vanaları; alt kısımda ise yaklaşık 75 mL iç hacme sahip teflon örnek kabı ve 100 mL iç hacme sahip paslanmaz çelik örnek kabı bulunmaktadır. Bu reaktör, bir ısıtıcı magnetik karıştırıcı üzerine yerleştirilip kullanılmaktadır. Bu sistem için üretici firma tarafından belirtilen en yüksek çalışma sıcaklığı 320 °C, en yüksek çalışma basıncı ise 200 bardır.



Şekil 2.2: Hidrotermal karbonizasyon yönteminde kullanılan otoklav sistemi.

100-500 µm ve nano olmak üzere 2 farklı tane boyutuna ayrılan pirinç kabuğundan yola çıkarak hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile karbon küre sentezi gerçekleştirilmiştir. Otoklav sistemi içerisine 50 mL distile su ve/veya reaksiyon çözeltisi ve 2,5 g pirinç kabuğu koyulmuştur ve kapalı sistem magnetik bar yardımıyla 500 rpm karıştırma hızında karıştırılarak deneyler gerçekleştirilmiştir (Tablo 2.1). Karbon küre örnekleri farklı reaksiyon ortamlarında (distile su, HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, NaOH), farklı sıcaklıklarda (200 °C, 240 °C, 280 °C), farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat, 6 saat) ve kendiliğinden oluşan basınçlar altında elde edilmiştir. Reaksiyon ortamına distile su ilave edilerek gerçekleştirilen deneyler ile karbon küre elde edilemediğinden, lignoselülozik bir biyokütle olan pirinç kabuğundan morfolojik olarak tam küre formu ve daha verimli küreler elde etmek amacıyla reaksiyon ortamına çözücü olarak kütlece (w/w) 1/1 oranında çeşitli asit ve baz ajanlar ilave edilerek 240 °C’de 3 saat süresinde hidrotermal karbonizasyon gerçekleştirilmiştir. Daha sonra karbon küre oluşumu için hidroklorik asit (HCl) ilavesi ile elde edilen ortam seçilerek 200 °C, 240 °C, 280 °C sıcaklıklarda ve 1 saat, 3 saat, 6 saat reaksiyon süresince, küre oluşumuna reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresinin etkisini açıklamak amacıyla, bir seri deney gerçekleştirilmiştir. Küre oluşumu üzerine asit miktarının etkisini incelemek amacıyla reaksiyon ortamına kütlece 2/1 oranında hidroklorik asit ilave edilerek 200 °C, 240 °C, 280 °C sıcaklıklarda ve 6 saat reaksiyon süresince denemeler gerçekleştirilmiştir. Ayrıca karbon küre eldesinde yüzey alanını arttırabilmek ve gözenek oluşumunu geliştirmek amacıyla kütlece 1/1 oranında hidroklorik asit ilave edilerek 200 °C, 240 °C ve 280 °C sıcaklıkta ve 6 saat reaksiyon süresi ile elde edilen karbon küre örnekleri karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Karbonizasyon işlemi 750 °C’de ve 2 saat süresince N₂ gazı atmosferi ile sağlanan inert bir ortamda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen tüm örnekler vakum motoru yardımıyla bol distile su ile defalarca yıkanmıştır ve ardından etil alkolden geçirilerek 80 °C sıcaklıkta 6 saat süresince kurutulmuştur (Zheng, 2010). Karbon küre elde etmek amacıyla gerçekleştirilen tüm deneylere ait reaksiyon koşulları ve örneklerin kısaltılmış adlandırmaları Tablo 2.1’de özetlenmiştir. Örneklerin kısaltılmış adlandırmalarında PK=100-500 µm pirinç kabuğu ve NPK=nano pirinç kabuğunu belirtmektedir. Ardından hidrotermal karbonizasyonda kullanılan ajan oranı ve ajan türü verilmektedir. Sonraki üç rakam reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklığı ve son rakam ile harf ise reaksiyon süresini ifade etmektedir. Ayrıca inert ortamda 750 °C’de ve 2 saat süresince karbonize edilen örneklerin kısaltılmış adlandırmalarının sonuna “+K” ifadesi eklenerek belirtilmiştir.

Tablo 2.1: Pirinç kabuğundan hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile karbon küre eldesine ait reaksiyon koşulları ve karbon küre örneklerinin kısaltılmış adlandırmaları.

Başlangıç maddesi	Sıcaklık	Reaksiyon süresi	Reaksiyon ortamı	Basınç (Kendiliğinden oluşan)	Adlandırma
100-500 µm pirinç kabuğu	240 °C	3 saat	H ₂ O	15 bar	PK-H ₂ O-240 °C-3 s
100-500 µm pirinç kabuğu	240 °C	3 saat	1/1 HCl ilavesi	35 bar	PK-1/1 HCl-240 °C-3 s
100-500 µm pirinç kabuğu	240 °C	3 saat	1/1 H ₂ SO ₄ ilavesi	30 bar	PK-1/1 H ₂ SO ₄ -240 °C-3 s
100-500 µm pirinç kabuğu	240 °C	3 saat	1/1 H ₃ PO ₄ ilavesi	30 bar	PK-1/1 H ₃ PO ₄ -240 °C-3 s
100-500 µm pirinç kabuğu	240 °C	3 saat	1/1 NaOH ilavesi	20 bar	PK-1/1 NaOH-240 °C-3 s
100-500 µm pirinç kabuğu	200 °C	6 saat	H ₂ O	10 bar	PK-H ₂ O-200 °C-6 s
100-500 µm pirinç kabuğu	240 °C	6 saat	H ₂ O	15 bar	PK-H ₂ O-240 °C-6 s
100-500 µm pirinç kabuğu	280 °C	6 saat	H ₂ O	20 bar	PK-H ₂ O-280 °C-6 s
100-500 µm pirinç kabuğu	200 °C	1 saat	1/1 HCl ilavesi	15 bar	PK-1/1 HCl-200 °C-1 s
100-500 µm pirinç kabuğu	200 °C	3 saat	1/1 HCl ilavesi	15 bar	PK-1/1 HCl-200 °C-3 s
100-500 µm pirinç kabuğu	200 °C	6 saat	1/1 HCl ilavesi	15 bar	PK-1/1 HCl-200 °C-6 s
100-500 µm pirinç kabuğu	240 °C	1 saat	1/1 HCl ilavesi	35 bar	PK-1/1 HCl-240 °C-1 s
100-500 µm pirinç kabuğu	240 °C	3 saat	1/1 HCl ilavesi	35 bar	PK-1/1 HCl-240 °C-3 s
100-500 µm pirinç kabuğu	240 °C	6 saat	1/1 HCl ilavesi	35 bar	PK-1/1 HCl-240 °C-6 s
100-500 µm pirinç kabuğu	280 °C	1 saat	1/1 HCl ilavesi	55 bar	PK-1/1 HCl-280 °C-1 s
100-500 µm pirinç kabuğu	280 °C	3 saat	1/1 HCl ilavesi	55 bar	PK-1/1 HCl-280 °C-3 s
100-500 µm pirinç kabuğu	280 °C	6 saat	1/1 HCl ilavesi	55 bar	PK-1/1 HCl-280 °C-6 s
100-500 µm pirinç kabuğu	200 °C	6 saat	2/1 HCl ilavesi	55 bar	PK-2/1 HCl-200 °C-6 s
100-500 µm pirinç kabuğu	240 °C	6 saat	2/1 HCl ilavesi	55 bar	PK-2/1 HCl-240 °C-6 s
100-500 µm pirinç kabuğu	280 °C	6 saat	2/1 HCl ilavesi	55 bar	PK-2/1 HCl-280 °C-6 s
100-500 µm pirinç kabuğu	200 °C	6 saat	1/1 HCl ilavesi+750 °C karbonizasyon	15 bar	PK-1/1 HCl-200 °C-6 s+K
100-500 µm pirinç kabuğu	240 °C	6 saat	1/1 HCl ilavesi+750 °C karbonizasyon	35 bar	PK-1/1 HCl-240 °C-6 s+K
100-500 µm pirinç kabuğu	280 °C	6 saat	1/1 HCl ilavesi+750 °C karbonizasyon	55 bar	PK-1/1 HCl-280 °C-6 s+K

Tablo 2.1 devamı: Pirinç kabuğundan hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile karbon küre eldesine ait reaksiyon koşulları ve karbon küre örneklerinin kısaltılmış adlandırmaları.

Başlangıç maddesi	Sıcaklık	Reaksiyon süresi	Reaksiyon ortamı	Basınç (Kendiliğinden oluşan)	Adlandırma
Nano pirinç kabuğu	200 °C	6 saat	H ₂ O	10 bar	NPK-H ₂ O-200 °C-6 s
Nano pirinç kabuğu	240 °C	6 saat	H ₂ O	15 bar	NPK-H ₂ O-240 °C-6 s
Nano pirinç kabuğu	280 °C	6 saat	H ₂ O	20 bar	NPK-H ₂ O-280 °C-6 s
Nano pirinç kabuğu	200 °C	1 saat	1/1 HCl ilavesi	15 bar	NPK-1/1 HCl-200 °C-1 s
Nano pirinç kabuğu	200 °C	3 saat	1/1 HCl ilavesi	15 bar	NPK-1/1 HCl-200 °C-3 s
Nano pirinç kabuğu	200 °C	6 saat	1/1 HCl ilavesi	15 bar	NPK-1/1 HCl-200 °C-6 s
Nano pirinç kabuğu	240 °C	1 saat	1/1 HCl ilavesi	35 bar	NPK-1/1 HCl-240 °C-1 s
Nano pirinç kabuğu	240 °C	3 saat	1/1 HCl ilavesi	35 bar	NPK-1/1 HCl-240 °C-3 s
Nano pirinç kabuğu	240 °C	6 saat	1/1 HCl ilavesi	35 bar	NPK-1/1 HCl-240 °C-6 s
Nano pirinç kabuğu	280 °C	1 saat	1/1 HCl ilavesi	55 bar	NPK-1/1 HCl-280 °C-1 s
Nano pirinç kabuğu	280 °C	3 saat	1/1 HCl ilavesi	55 bar	NPK-1/1 HCl-280 °C-3 s
Nano pirinç kabuğu	280 °C	6 saat	1/1 HCl ilavesi	55 bar	NPK-1/1 HCl-280 °C-6 s
Nano pirinç kabuğu	200 °C	6 saat	1/1 HCl ilavesi+750 °C karbonizasyon	15 bar	NPK-1/1 HCl-200 °C-6 s+K
Nano pirinç kabuğu	240 °C	6 saat	1/1 HCl ilavesi+750 °C karbonizasyon	35 bar	NPK-1/1 HCl-240 °C-6 s+K
Nano pirinç kabuğu	280 °C	6 saat	1/1 HCl ilavesi+750 °C karbonizasyon	55 bar	NPK-1/1 HCl-280 °C-6 s+K

2.3 Karakterizasyon

Karbon kürelerin eldesinde başlangıç maddesi olarak kullanılan 100-500 µm ve nano tane boyutuna sahip pirinç kabuğunun ve pirinç kabuğundan yola çıkarak hidrotermal karbonizasyon yöntemiyle elde edilen karbon küre örnekleri ve karbon türevi malzemelerin karakterizasyonu BET yüzey alanı tayini, taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağılımlı X-ışını analizi (SEM-EDX), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR-ATR), X-ışını difraktometresi (XRD) ve termal gravimetrik analiz (TGA) cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen nano pirinç kabuğunun tane boyutu Nano Zetasizer cihazı ile ölçülerek belirlenmiştir. Ayrıca lignoselülozik bir biyokütle olan pirinç kabuğunun selüloz, hemiselüloz ve lignin içeriği literatürde belirtilen bir deneysel yöntem ile belirlenmiştir. Bu karakterizasyonların sonuçlarına göre seçilen bir seri karbon küre örneklerinin hidrojen depolama kapasitesi hidrojen depolama cihazı ile analiz edilmiştir. İlaç salımı kapasitesi incelenen karbon küre örneklerinin gentamisin salım çalışmaları öncesinde zeta potansiyeli değerleri nano zetasizer cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Ayrıca bu örneklerin sitotoksikite ve hemouyumluluk deneyleri de gerçekleştirilmiştir.

2.3.1 BET Yüzey Alanı Tayin Cihazı

100-500 µm ve nano tane boyutuna sahip pirinç kabuğu örnekleri ile farklı koşullar altında elde edilen karbon küre örnekleri ve karbon türevi malzemelerin BET yüzey alanı ölçümleri ve gözenek boyutu dağılımları Quantachrome Nova 2200e serisi BET yüzey alanı tayin cihazı kullanılarak sıvı azot ortamında (77 K) ve N₂ gazı ile gerçekleştirilmiştir. BET yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılım analizleri gerçekleştirilmeden önce pirinç kabuğu örnekleri 110 °C’de ve karbon küre örnekleri ve karbon türevi malzemeler ise 200 °C’de 24 saat süresince degaz edilmiştir.

2.3.2 SEM-EDX Analizleri

100-500 µm ve nano tane boyutuna sahip pirinç kabuğu örnekleri ile farklı koşullar altında elde edilen karbon küre örnekleri ve karbon türevi malzemelerin SEM görüntüsü alınmadan önce tüm örneklerin yüzeyi 20 mA akım altında ve 60 saniye süresince Au-Pd ile kaplanmıştır. Örneklerin morfolojisi ZEISS EVO LS 10 taramalı elektron mikroskobu ile farklı büyütme oranlarında görüntülenmiştir. Ayrıca karbon küre örnekleri ve karbon türevi malzemelerinin yapılarında bulunan % elementel içeriği tayini enerji yayımlı X-ışını dedektörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2.3.3 FTIR-ATR Analizleri

100-500 μm ve nano tane boyutuna sahip pirinç kabuğu örnekleri ile farklı koşullar altında elde edilen karbon küre örnekleri ve karbon türevi malzemelerin FTIR-ATR analizleri PerkinElmer Spektrum 100 spektrofotometresi ile 4000-650 cm^{-1} dalga sayısı aralığında geçirgenlik modunda gerçekleştirilmiştir.

2.3.4 XRD Analizleri

100-500 μm ve nano tane boyutuna sahip pirinç kabuğu örnekleri ile farklı koşullar altında elde edilen karbon küre ve karbon türevi malzemelerin XRD analizleri Bruker D8 Advance X-ray diffraktometre cihazı ile oda sıcaklığında, 2°/dk tarama hızıyla 30 mA ve 40 kV'de 5-80° arasında gerçekleştirilmiştir.

2.3.5 TG Analizleri

100-500 μm ve nano tane boyutuna sahip pirinç kabuğu örnekleri ile farklı koşullar altında elde edilen karbon küre örnekleri ve karbon türevi malzemelerin termogravimetrik analizleri PerkinElmer Diamond simultane DT/TGA cihazı kullanılarak 20 °C'lik sıcaklık artışları ile 30-1200 °C aralığında ve azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

2.3.6 Tane Boyutu Ölçümleri

Nano pirinç kabuğunun tane boyut dağılımlarını belirlemek için Malvern Zetasizer Nano Series Nano-S cihazı kullanılmıştır. Tane boyutu ölçümünden önce örnek uygun bir çözücü içerisinde Sonics marka VCX-750 Vibra Cell model ultra homojenizatör kullanılarak disperse edilerek tane boyutu belirlenmiştir.

2.3.7 Pirinç Kabuğunun Lignoselülozik İçeriğinin Tayini

Kirliliklerinden uzaklaştırılmak için yıkanıp kurutulan ve öğütme işlemi ile 100-500 μm ve nano olmak üzere 2 farklı tane boyutuna ayrılan pirinç kabuğunun lignoselülozik içeriğinin belirlenmesi amacıyla kül tayini, ekstrakt madde tayini, hemiselüloz tayini, lignin tayini ve selüloz tayini aşağıda belirtilen şekilde yapılmıştır (Li, 2004).

2.3.7.1 Kül Tayini

Krozeler, pirinç kabuğunun yakma sıcaklığında kül fırını içerisinde kurutulmuştur ve desikatörde soğutularak sabit tartıma getirilerek tartılmıştır (m_1). Kroze içerisine yaklaşık 3-4 g pirinç kabuğu koyularak net kütlesi ölçülmüştür (m_2). Kül fırını içerisine kapağı açık

olarak yerleştirilen krozeler, tüm karbon giderilinceye ve beyaz kül oluncaya kadar yakma sıcaklığında pirinç kabuğunun alev almaması için yavaş yavaş ısıtılarak 2 saat süresince yakılmıştır. Rezidü, desikatör içerisinde soğutulmuştur ve sabit bir tartıma gelene kadar tartılmıştır (m_3). Pirinç kabuğunun içerisinde bulunan kül miktarı Eşitlik 2.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$W_{kül} = [(m_3 - m_1)/(m_2 - m_1)] \times 100 \quad (2.1)$$

2.3.7.2 Ekstrakt Tayini

Başlangıçta kurutulan pirinç kabuğu tartılmıştır (G_0). Tartılan pirinç kabuğu 2:1 hacminde benzen/etil alkol karışımı ile sabit sıcaklıkta 3 saat süresince karıştırılmıştır ve ardından süzölmüştür. Rezidü, sabit bir tartıma gelene kadar 105-110 °C’de kurutulmuştur. Etüvden çıkartılıp desikatör içerisinde soğutularak tartılmıştır (G_1). Pirinç kabuğunun içerisinde bulunan ekstrakt miktarı Eşitlik 2.2 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$W_{ekstrakt} = [(G_0 - G_1)/G_0] \times 100 \quad (2.2)$$

2.3.7.3 Hemiselüloz Tayini

Ekstrakt tayini sonunda tartılan rezidü (G_1) bir balon içerisine alınmıştır ve içerisine 20 g/L’lik 150 mL NaOH çözeltisi eklenerek 3,5 saat süresince kaynatılmıştır. Belirtilen süre sonunda pirinç kabuğu süzölmüştür ve Na^+ iyonlarının fazlası distile su ile defalarca yıkanarak sabit bir tartıma gelene kadar 105-110 °C’de kurutulmuştur. Rezidü, etüvden çıkartılıp desikatör içerisinde soğutularak tartılmıştır (G_2). Pirinç kabuğunun içerisinde bulunan hemiselüloz miktarı Eşitlik 2.3 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$W_{hemiselüloz} = [(G_1 - G_2)/G_0] \times 100 \quad (2.3)$$

2.3.7.4 Lignin Tayini

Ekstrakt tayini sonucunda elde edilen rezidüden 1 g alınarak sabit bir ağırlığa gelene kadar kurutulmuştur. Rezidü, desikatör içerisinde soğutulmuştur ve sabit tartıma geldiğinde tartılmıştır (G_3). 30 mL % 72’lik H_2SO_4 örneğin içerisine yavaşça dökölmüştür ve karışım 8-15 °C sıcaklıkta 24 saat süresince bekletilmiştir. 24 saat sonunda, karışım 300 mL distile su ile 1 saat süresince kaynatılmıştır. Süzölen rezidü, sülfat iyonlarının fazlasını gidermek amacıyla saf su ile defalarca yıkanmıştır. Yıkama işlemi, sülfat iyonlarının giderilmesi %

10'luk BaCl₂ çözeltisi ile kontrol edilerek sonlandırılmıştır. Rezidü, sabit bir tartıma gelene kadar 105-110 °C'de kurutulmuştur. Etüvden çıkartılıp desikatör içerisinde soğutularak tartılmıştır (G₄). Pirinç kabuğunun içerisinde bulunan lignin miktarı Eşitlik 2.4 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$W_{lignin} = [G_4 \times (1 - W_1)/G_3] \times 100 \quad (2.4)$$

2.3.7.5 Selüloz Tayini

Bitkisel biyokütle olarak da adlandırılan lignoselülozik materyallerin moleküler bileşenleri ekstrakt madde, selüloz, hemiselüloz, lignin ve külden oluşmaktadır. Bu nedenle yukarıda gerçekleştirilen deneysel prosedürlerle yüzdesel olarak hesaplanan değerler yardımıyla bitkisel materyalin selüloz miktarı Eşitlik 2.5 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$W_{selülöz} = 100 - [W_{kül} + W_{ekstrakt} + W_{hemiselüloz} + W_{lignin}] \quad (2.5)$$

2.3.8 Zeta Potansiyelinin Ölçülmesi

İlaç salımı kapasitesi incelenen karbon küre örneklerinin, gentamisin salım çalışmaları öncesinde karbon küre ile ilaç arasında gerçekleşen etkileşimin aydınlatılabilmesi için, zeta potansiyeli ölçümleri Malvern Zetasizer Nano Series Nano-S cihazı ile gerçekleştirilmiştir. 5 mL distile su içerisine 0,01 g tartılan karbon küre örneklerini içeren süspansiyon tabi pH'da 1 saat karıştırılarak şartlandırılmıştır ve zeta potansiyel değerleri 3 tekrarlı olarak ölçümleri alınmıştır.

2.3.9 UV-Vis Spektrofotometre Analizleri

İlaç salımı kapasitesi incelenen karbon küre örneklerinin gentamisin yükleme ve salım çalışmalarında karbon küre örneklerine adsorplanmış gentamisin miktarı ve ilaç yüklü karbon küre örneklerinden salınan gentamisin miktarını hesaplamak için, her seri deney için çözelti fazından alınan örneklerin absorbans değerleri gentamisinin maksimum absorbans gösterdiği 284 nm dalga boyunda PerkinElmer Lambda 25 UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak belirlenmiştir (Sirousazar, 2013; Zhu ve Shi, 2007; Perni, 2018). İlaç salımı deneylerinde etken madde olarak kullanılan gentamisinin kalibrasyon grafiği de referans çözeltiler kullanılarak UV-Vis spektrofotometresi cihazı ile oluşturulmuştur.

2.3.10 Sitotoksisite Testi

Sitotoksisite testi, *in vitro* çalışmalarda moleküler boyuttaki olayların makromoleküllerin sentezlenmesinin bloke etmesine bağlı olarak hücre yapısı veya fonksiyonlarında herhangi bir hasar olup olmadığını incelemektedir (Yılmaz, 2015). MTS testi, MTS [3-(4,5 dimetiltiyazol-2-il)-5-(3-karboksimetoksifenil)-2-(4-sülfenil)2H-tetrazolyum] bileşiğinin hücre kültürü ortamında var olan renkli farmazon bileşiğine canlı hücreler tarafından indirgenmesini esas alan kolorimetrik bir yöntemdir. Bu indirgenme reaksiyonu, metabolik açıdan aktif halde olan hücrelerdeki mitokondriyal bir enzim olan dehidrogenaz enzimleri tarafından sentezlenen NADPH veya NADH sayesinde oluşmaktadır. Bu testin çalışma prensibi, tetrazolium halkasının canlı hücrelerde parçalanması nedeniyle sarı bir renk olan MTS'nin mavi-mor renge dönüşmesiyle 490 nm dalga boyunda alınan ölçüm sonuçlarının tetrazolyum oranı ile hücre oranı kıyaslanmasına dayanmaktadır (Kümbüloğlu ve Oral, 2013).

Sitotoksisite testi için deneysel çalışmalara başlamadan önce deneyde kullanılan tüm malzemeler 121 °C'de ve 1.02 atm basınçta 20 dakika boyunca otoklav ve hücre kültürü laboratuvarı UV lamba ile steril edilmiştir. Sitotoksisite testi için kullanılan besiyer; 392,5 mL RPMI 1640 ortamının içerisine lenfosit büyümesini sağlamak için 100 mL FBS, bakteriyel kontaminasyonları engellemek için 2,5 mL Penisilin/Streptomisin ve hücre bölünmesini teşvik etmek için 5 mL fitohemaglutinin ilave edilerek hazırlanmıştır ve elde edilen besiyer +4 °C'de saklanmıştır. Ardından bu test için kullanılan lenfosit hücrelerinin eldesi, sağlıklı ve gönüllü bireylerden EDTA'lı tüplere alınan kanın birbirine karışmasını önlemek için şekilde 7 mL'lik Ficoll-Paque üzerine aktararak 1500 rpm'de 30 dakika boyunca oda sıcaklığında santrifüj edilmesiyle hazırlanmıştır. Santrifüj sonrası, 4 katman olarak ayrılan kan örneklerinin en üst katmanı atılarak hemen alt katmanda bulunan lenfosit hücreleri temiz tüplere aktararak ayrılmıştır. Ayrılan lenfosit hücreleri tekrar 1500 rpm'de 10 dakika boyunca oda sıcaklığında santrifüj edilmiştir ve santrifüj sonunda süpernatant kısmı atılarak kalan pelet kısmının üzerine 0,5 mL besiyer eklenerek çözülmüştür. Daha sonra her bir örnek için hazırlanan 5 mL'lik besiyeri üzerine 100 µL lenfosit hücre ortamı eklenerek 37 °C'de 24 saat süresince hücrelerin belirli bir sayıya ulaşmaları için inkübasyon gerçekleştirilmiştir.

Mikro ve nano boyuta sahip pirinç kabuğundan hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile elde edilen karbon küre örnekleri MTS testi öncesinde 24 saat boyunca UV lamba altında sterilize

edilmiştir. Sterilize edilmiş 0,01 g karbon küre örnekleri, hazırlanmış besiyeri içerisinde 37 °C’de 24 saat ve 48 saat inkübasyona bırakılmıştır ve bunlar ekstrakt besiyeri olarak adlandırılmıştır. Lenfosit kültürlerinin inkübasyonunun 24. ve 48. saatlerinde hücreler santrifüjlenmiştir ve hücrelerin besiyeri hazırlamış olduğumuz ekstrakt besiyeri ile değiştirilmiştir. Negatif kontrol olarak kullanılan lenfosit çözeltisi için herhangi bir karbon küre ilavesi gerçekleştirilmemiştir. 24 saat ve 48 saat sonrasında lenfosit hücrelerinden 96-Well Plate içerisindeki her bir kuyucuğa 100 µL alınmıştır ve üzerine 20 µL MTS reaktifi ilave edilerek 4 saat süresince inkübasyon yapılmıştır. İnkübasyon süresinin sonunda 100-500 µm ve nano boyuta sahip pirinç kabuğundan hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile elde edilen karbon küre örnekleri için, mikro plaka okuyuculu spektrofotometre ile 490 nm’de ölçüm alınmıştır.

2.3.11 Hemouyumluluk Testi

Hemouyumluluk testi, hemolitik maddelerin kan ile teması halinde eritrositlerde meydana gelen hasar veya kayıpların serbest plazmadaki hemoglobin seviyesini arttırması ile ifade edilir. Hemouyumluluk testinde hemoglobin seviyeleri, spektrofotometrik olarak karşılaştırılmaktadır (Karagül, 2008). Bu test ile kan hücrelerinin karbon küre örnekleri ile etkileşime uğradıklarında hemoliz olayının olması durumu tayin edilmektedir (Motlagh, 2007; Yılmaz, 2015).

Hemouyumluluk testinde mikro ve nano boyuta sahip pirinç kabuğundan hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile elde edilen karbon küre örnekleri kan ile UV lamba altında sterilize edilmiştir. 20 mL % 0,9’luk NaCl çözeltisinin içerisine sağlıklı ve gönüllü bireylerden alınan 400 µL antikogülanlı kan ilave edilerek seyreltilmiştir. Sonrasında 2 mL’lik eppendorf tüplerin içerisinde bulunan steril 0,01 g karbon küre örnekleri üzerine 1 mL seyreltilmiş kandan eklenmiştir. Ayrıca negatif kontrol, NaCl çözeltisi içerisine 1 mL seyreltilmiş kan ilave edilerek ve pozitif kontrol ise 10 mL sterilize edilmiş ultra saf su içerisinde 200 µL antikogülanlı kan seyreltildikten sonra 1 mL’sı alınarak hazırlanmıştır. Hazırlanan negatif kontrol, pozitif kontrol ve karbon küre örnekleri 37 °C’de 2 saat boyunca inkübe edilmiştir. İnkübasyon süresinin sonunda, süpernatant kısmından 96-Well Plate içerisindeki her bir kuyucuğa 200 µL alınarak mikro plaka okuyuculu spektrofotometre ile 545 nm’de ölçüm alınmıştır. 100-500 µm ve nano boyuta sahip pirinç kabuğundan hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile elde edilen karbon küre örnekleri için % Hemoliz oranı Eşitlik 2.6 ile hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Hemoliz} = \left[\frac{\text{Absorbans}_{\text{karbon küre}} - \text{Absorbans}_{\text{negatif kontrol}}}{\text{Absorbans}_{\text{pozitif kontrol}}} \right] \times 100 \quad (2.6)$$

2.4 Hidrojen Depolama Kapasitesinin Belirlenmesi

Karbon küre örneklerinin hidrojen depolama kapasitesi Hiden marka IMI PSI hidrojen depolama cihazı ile ölçülmüştür. Bu ölçüm esnasında, bilinen sabit hacimli bir sistemdeki basınç düşüşü, bir molar denge ifadesi yoluyla fazla adsorpsiyonu hesaplamak için kullanılmaktadır. Bu, hidrojenin kalibre edilmiş bir hacimden numune hücresine dozlandığı dolaylı bir ölçümdür. Adsorpsiyon nedeniyle oluşan basınç düşüşü ölçülmektedir ve kalibre edilmiş hacmin daha fazla basınçlandırılmasının ardından örnek hücreye başka bir doz verilmektedir. Bu işlem tam bir izoterm belirlenene kadar tekrar edilmektedir. İşlemin tersine çevrilmesi, bir desorpsiyon izotermine ölçülmesine izin vermektedir. Herhangi bir hacim için basıncın ölçülmesi, daha sonra adsorbe edilen hidrojen miktarının hesaplanmasını sağlamaktadır. Hidrojen gazı adsorpsiyon ölçümlerinde kullanılan yüksek basınçlı adsorpsiyon analizörü; belirli hacime sahip bir silindirik numune hücresi, degaz işlemlerinde kullanılan yüksek sıcaklık fırını, kriyojenik sıcaklık oluşturmak için dewar kabı ve gaz adsorpsiyonu için 200 bar basınçlı yüksek saflıkta hidrojen gazı tüpünden oluşmaktadır.

Sıcaklığa ve reaksiyon süresine bağlı olarak farklı koşullarda elde edilen örneklerden küre oluşumunu açıklayan bir seri örnek seçilerek hidrojen depolama kapasiteleri kriyojenik sıcaklıkta (-196 °C) ve 0-30 bar basınç aralığında belirlenmiştir. Hidrojen depolama kapasitesi belirlenmeden önce örnekler 200 °C'de 24 saat süresince degaz edilmiştir.

2.5 İlaç Salım Kapasitesinin Belirlenmesi

100-500 µm ve nano tane boyutlarına sahip pirinç kabuğundan farklı koşullarda elde edilen örneklerden ideal küre özelliği gösteren karbon küre örneği BET yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımı analizi ve SEM görüntülerinin sonuçlarına göre seçilerek ilaç salımı kapasitesi incelenmiştir. Seçilen karbon küre örneklerine öncelikle ilaç yükleme için adsorpsiyon parametreleri belirlenerek gentamisin adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Daha sonra ilaç yüklü karbon küre örneklerinin *in vitro* gentamisin salımı kapasitesi incelenmiştir.

2.5.1 Gentamisinin Kalibrasyon Eğrisi

Gentamisin sülfat, gram-negatif bakterilerin neden olduğu enfeksiyonlarda yaygın olarak kullanılan bir aminoglikoz antibiyotiktir (Szanişzló, 2011). Karbon küre örneklerine ilaç

adsorpsiyonu ve ilaç salımı deneylerinde gentamisin kalibrasyon grafiği, hazırlanan 0,5-10 mg/mL aralığında 8 farklı derişime sahip kalibrasyon çözeltisi için UV-Vis spektrofotometresi ile 284 nm’de okunan absorbans değerlerine karşılık oluşturulmuştur.

2.5.2 İlaç Yükleme Çalışmaları

Karbon küre örneklerine gentamisin yükleme çalışmalarında, gentamisin konsantrasyonu, pH ve sıcaklık parametrelerinin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi incelenmiştir. 284 nm dalga boyunda absorbans değerleri ölçülerek karbon kürenin gramı miktarı başına adsorplanmış gentamisin miktarı, adsorpsiyondan önce ve sonra çözeltideki gentamisin konsantrasyonundan Eşitlik 2.7 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{W} \quad (2.7)$$

Burada q_e , dengede karbon küre yüzeyinde adsorplanmış gentamisin miktarı (mg/g); C_0 ve C_e sırasıyla adsorpsiyondan önce ve sonra çözeltideki gentamisin miktarı (mg/mL); V çözeltinin hacmi (mL) ve W karbon küre miktarıdır (g).

2.5.2.1 İlaç Konsantrasyonunun Etkisi

İlaç adsorpsiyonu amacıyla gerçekleştirilen deneylerde kullanılan adsorbent miktarı 0,1 g olarak belirlendikten sonra, ilaç etken maddesinin karbon küre yüzeyine adsorpsiyonu farklı başlangıç gentamisin konsantrasyonları için incelenmiştir. Her seri deney için 0,1 g karbon küre 1 mg/mL, 2 mg/mL, 3 mg/mL, 4 mg/mL, 5 mg/mL, 7,5 mg/mL ve 10 mg/mL, gentamisin çözeltisi içerisine eklenerek tabi pH ve oda sıcaklığında 100 rpm’de karıştırılarak 24 saat süresince etkileştirilmiştir. Karbon küre örneği 5000 rpm’de 20 dk santrifüj edilmiştir ve çözelti fazından alınarak 284 nm’de absorbans değerleri ölçülmüştür.

2.5.2.2 pH Etkisi

Karbon küre üzerine ilaç yükleme için gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde 0,1 g karbon küre için optimum gentamisin konsantrasyonu 4 mg/mL olarak belirlendikten sonra pH etkisi incelenmiştir. Her seri deney için 0,05 g karbon küre 4 mg/mL gentamisin çözeltisinin içerisine eklenerek pH=2,2, 5,5 ve 7,4’de ve oda sıcaklığında 100 rpm’de karıştırılarak 24 saat süresince etkileştirilmiştir. pH ayarlaması, potasyum hidrojen ftalat, potasyum dihidrojen fosfat ve sodyum hidroksit ile hazırlanan tampon çözeltileri

kullanılarak Orion 920A pH-metresi ile yapılmıştır. Karbon küre örneği 5000 rpm’de 20 dk santrifüj edilmiştir ve çözelti fazından alınarak 284 nm’de absorbans değerleri ölçülmüştür.

2.5.2.3 Sıcaklık Etkisi

Karbon küre üzerine ilaç yüklemesi için gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde 0,05 g karbon küre için optimum gentamisin konsantrasyonu ve pH’sı belirlendikten sonra sıcaklık etkisi incelenmiştir. Her seri deney için 0,05 g karbon küre 4 mg/mL gentamisin çözeltisinin içerisine eklenerek pH=7.4’de ve 30 °C, 40 °C, 50 °C ve 60 °C sıcaklık değerlerinde 100 rpm’de karıştırılarak 24 saat süresince etkileştirilmiştir. Karbon küre örneği 5000 rpm’de 5 dk santrifüj edilmiştir ve çözelti fazından alınarak 284 nm’de absorbans değerleri ölçülmüştür.

2.5.3 *In-vitro* İlaç Salımı Çalışmaları

Gentamisin yüklü karbon küre örneğinin *in vitro* gentamisin salım çalışmaları pH=7.4’de ve 37 °C’de 100 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Her seri deney için 4 mg/mL gentamisin yüklü karbon küre örneği 10 mL pH=7.4 tampon çözeltisi içerisinde karıştırılmıştır. 1 dakika ve 8 saat aralığındaki farklı zaman aralıklarında 1 mL salım ortamı toplanmıştır ve her defasında yerine taze 1 mL tampon ilave edilmiştir. Toplanan salım ortamı 5000 rpm’de 20 dk süresince santrifüj edilmiştir ve çözelti fazından alınarak 284 nm’de absorbans değerleri ölçülmüştür. Ölçülen absorbans değerlerine karşılık kalibrasyon grafiğinden faydalanılarak salım sonuçları belirlenmiştir ve gentamisin salım sonuçları Eşitlik 2.8 kullanılarak kümülatif salım olarak ifade edilmiştir.

$$\text{Kümülatif Salım (\%)} = \frac{C_n \cdot V + \sum_{i=1}^{n-1} C_i \cdot V_i}{m} \times 100 \quad (2.8)$$

Burada C_i ve C_n , sırasıyla başlangıçtaki ve salım ortamında belirlenen zaman aralıklarındaki ilaç derişimi (mg/g); V_i ve V , sırasıyla örnek hacmi (mL); ilaç çözeltisinin hacmi (mL) ve m karbon küre miktarıdır (mg).

Ayrıca karbon küre örneğinden gentamisin salım sonuçları sıfırcı derece, birinci derece, Higuchi ve Korsmeyer-Peppas olmak üzere dört farklı salım kinetik modeline uygulanmıştır ve regresyon katsayıları göz önüne alınarak salım davranışlarının uygun olduğu kinetik model belirlenmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde başlangıç maddesi olarak kullanılan pirinç kabuğu ve pirinç kabuğundan yola çıkarak hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile elde edilen karbon küre örnekleri ve karbon türevi malzemelerin karakterizasyonuna ait deneysel bulgular ve bu bulguların tartışılmasına ait değerlendirmeler yer almaktadır.

3.1 Pirinç Kabuğu

Karbon küre eldesinde başlangıç maddesi olarak kullanılan 100-500 μm ve nano tane boyutuna sahip pirinç kabuğu örneklerinin yüzey alanları BET yüzey alanı tayin cihazı ile belirlenmiştir. Örneklerin morfolojisi SEM-EDX, yapı karakterizasyonu FTIR-ATR ve XRD, termal özellikleri ise TGA cihazları kullanılarak karakterize edilmiştir. Ayrıca nano pirinç kabuğu örneklerinin tane boyutu Nano Zetasizer cihazı ile belirlenmiştir. Pirinç kabuğu örneklerinin karbon küreye dönüşümünü açıklamak amacıyla lignoselülozik içeriği tayin edilmiştir. Aşağıda bu karakterizasyonlara ait bulgular verilmekte ve sonuçlar tartışılmaktadır.

3.1.1 BET Yüzey Alanı Tayini

100-500 μm ve nano tane boyutuna sahip saf pirinç kabuğunun yüzey alanının belirlenmesi amacıyla BET yüzey alanı tayini gerçekleştirilmiştir. Bu analiz sonuçlarına ait veriler Tablo 3.1’de verilmektedir.

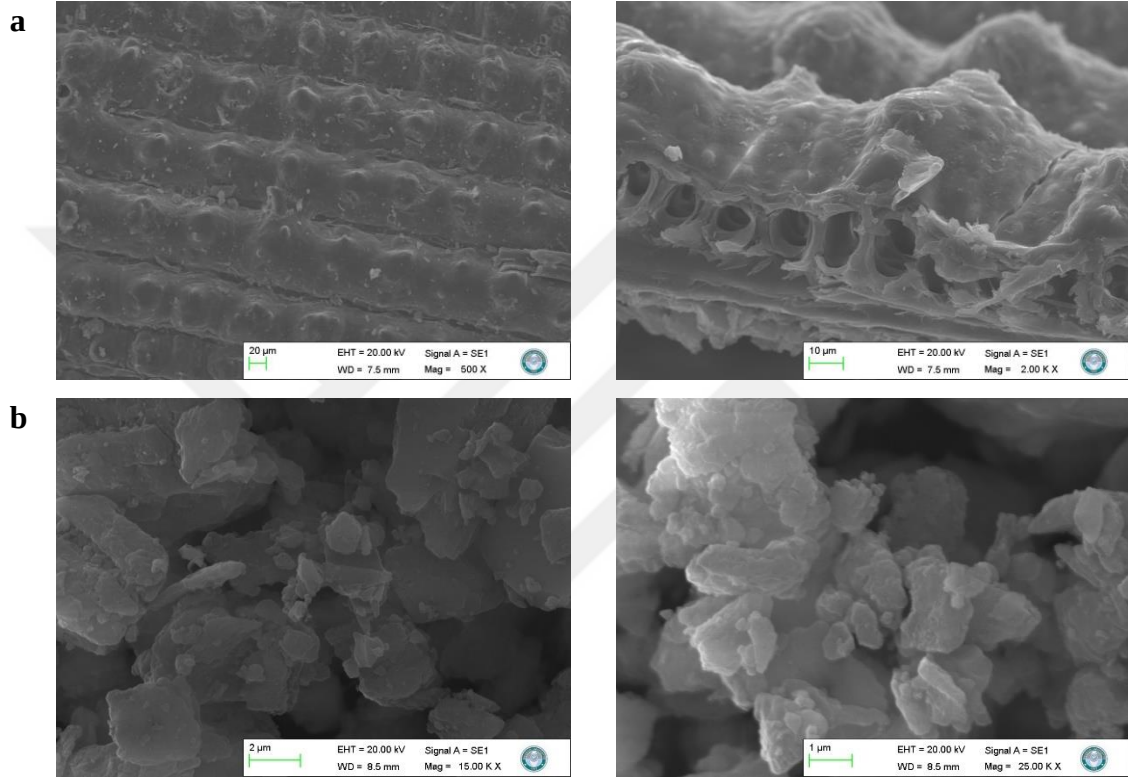
Tablo 3.1: Pirinç kabuğunun BET yüzey alanı değerleri.

Örnek	BET Yüzey Alanı (m^2/g)	R^2
100-500 μm pirinç kabuğu	14	0,999
Nano pirinç kabuğu	42	0,999

İşlem görmemiş 100-500 μm ve nano tane boyutuna sahip pirinç kabuğu örneklerinin BET yüzey alanı değerleri sırasıyla 14 ve 42 m^2/g olarak bulunmuştur. 100-500 μm tane boyutuna sahip pirinç kabuğu mekanik öğütme ile 750 rpm öğütme hızı ile 15 dakika süresince öğütülerek tane boyutu nano boyuta düşürülmüştür. Bu durum literatürde yapılan çalışmalar ile uyumludur. Nguyen ve He başlangıç boyutu 44 μm ve yüzey alanı 1,165 m^2/g olan TiO_2 tozlarının mekanik öğütme ile 100-500 nm boyutunda elde etmişlerdir. Elde edilen nano taneciklerin yüzey alanını ise 34,700 m^2/g olarak belirtmişlerdir (Nguyen ve He, 2016). Bu durum malzemenin tane boyutu küçüldükçe yüzey alanının arttığını doğrulamaktadır.

3.1.2 SEM-EDX Analizleri

100-500 μm ve nano tane boyutuna sahip saf pirinç kabuğu örneklerine ait SEM görüntüleri Şekil 3.1’de verilmektedir. Ayrıca SEM görüntüleri ile birlikte, 100-500 μm ve nano tane boyutuna sahip saf pirinç kabuğunun kimyasal bileşimini tanımlamak için enerji dağıtıcı X-Ray spektroskopisi (EDX) analizi yapılan bu örnekler için EDX desenlerinden elde edilen yaklaşık % elementel içeriği değerleri ise Tablo 3.2’de belirtilmiştir.



Şekil 3.1: a) 100-500 μm ve b) Nano tane boyutuna sahip pirinç kabuğuna ait SEM görüntüleri.

Pirinç kabuğunun SEM fotoğrafları incelendiğinde, pirinç kabuğu örneklerinin partikül boyutu ister mikro boyutta isterse nano boyutta olsun yüzeyin genel olarak gözenekli olmayan bir yapıya sahip olduğunu görülmektedir. Lifli bir malzeme olan pirinç kabuğu iç ve dış epidermisten oluşur. Dış epidermis yoğun ve kalın duvarlıdır. Gözeneksiz bu yapı literatürde, pirinç kabuğunun dış yüzeyinin Si-O iskeleti ile sıkıca sarılması ve kabukta bulunan silisyum atomlarının dış ve iç epidermiste çıkıntı ve tüylerde (trikomlar) yoğunlaşması ile açıklanabilmektedir. (Genieva, 2008; Zou ve Yang, 2019, Jittin, 2020). 100-500 μm tane boyutuna sahip pirinç kabuğunun SEM görüntüleri, pirinç kabuğunun iç ve dış yüzeyleri arasında petek şeklinde delikli bir ara katman ve tabakalar bulunmasına rağmen dış yüzeyinin gözeneksiz olduğunu açıkça göstermektedir (Jiang, 2010). Ayrıca iki

farklı tane boyutuna sahip örneklerin fotoğrafları kıyaslandığında, öğütme etkisi ile bitkisel materyalin tane boyutunun belirgin derecede küçüldüğü açıkça görülmektedir. Şekil 3.1'deki nano pirinç kabuğuna ait SEM görüntülerinden, 100-500 µm pirinç kabuğunun partikül boyutu öğütme ile nano boyuta düşürüldüğünde, hücresel yapısının değiştiği ve çok daha küçük parçacıklara dönüştüğü anlaşılmaktadır.

100-500 µm ve nano pirinç kabuğunun EDX dedektörü ile belirlenen % elementel içeriği değerleri Tablo 3.2'de verilmektedir. 100-500 µm pirinç kabuğunun EDX deseninden elde edilen % elementel içeriği değerleri, yaklaşık % 29 C, % 55 O, % 13 Si ve toplam % 3 N ve K olarak belirlenmiştir. Nano pirinç kabuğuna ait EDX deseninde ise % elementel içeriği değerleri yaklaşık % 28 C, % 52 O, % 16 Si ve yaklaşık toplam % 4 N ve K olarak tayin edilmiştir.

Tablo 3.2: Pirinç kabuğuna ait % elementel içerik değerleri.

Örnek	C	O	Si	N	K
100-500 µm pirinç kabuğu	29,2	55,0	12,8	2,3	0,7
Nano pirinç kabuğu	28,1	52,4	15,5	2,7	1,3

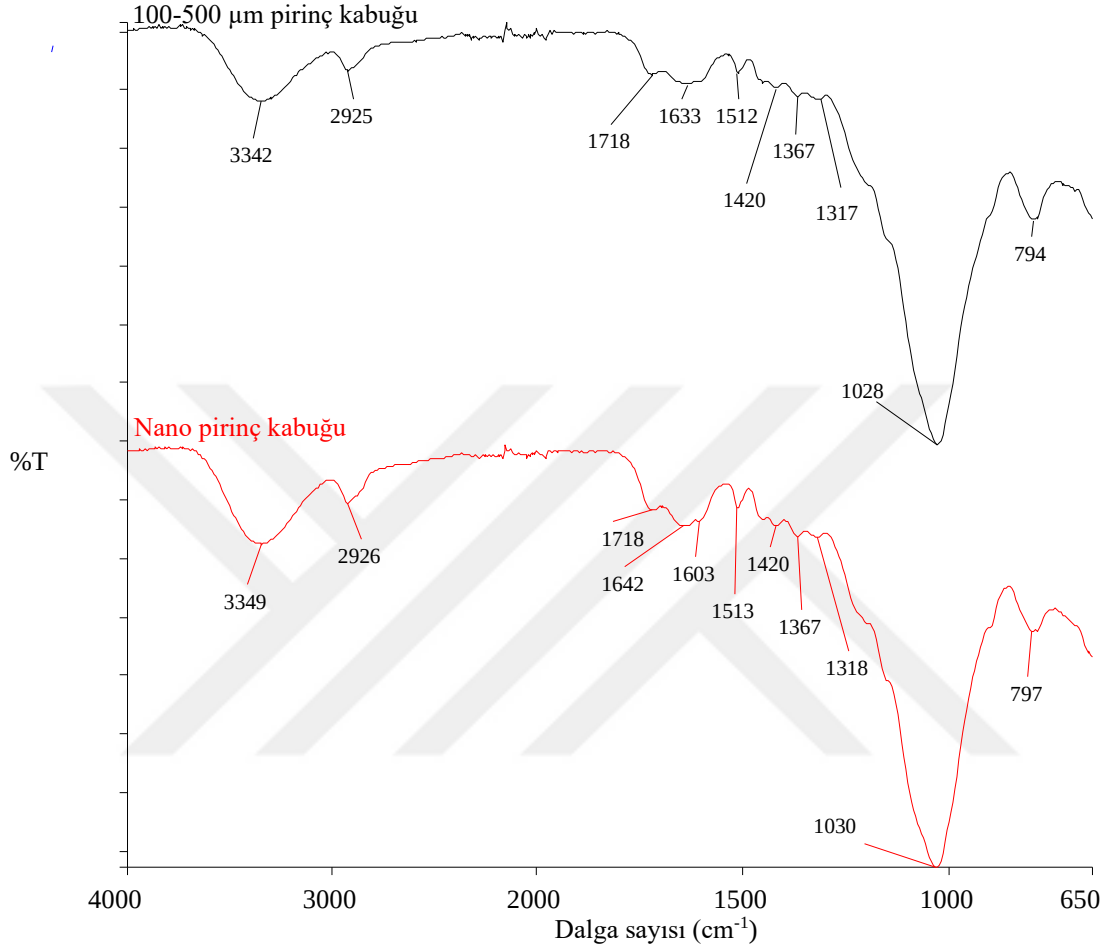
Tablo 3.3: Literatürde verilen pirinç kabuğuna ait elementel analiz sonuçları.

	C	H	O	N
Blasi, 1999	40,30	5,70		0,30
Channiwala ve Parikh, 2002	38,50	5,20	34,61	
Liou, 2004	38,01	5,28	36,10	1,94
Liou ve Wu, 2009	42,43	5,82	40,63	0,58
Liu, 2016	37,65	5,13	36,20	1,63
Marrugo, 2016	33,80	4,90	40,20	1,40
Olupot, 2016	29,98	4,46	42,31	0,42

Pirinç kabuğunun elementel analizine ait literatür çalışmaları Tablo 3.3'te özetlenmiştir. Tablo 3.2 ve Tablo 3.3 kıyaslandığında; C, O ve N için elde edilen % element içeriği değerlerinin literatür ile benzerlik gösterdiği görülmektedir. Ayrıca literatürde verilen pirinç kabuğu örneklerinin elementel analiz sonuçlarının elementel analiz cihazı ile, bu tez çalışmasında ise nano ve mikro pirinç kabuğu örneklerinin % element içeriğinin SEM ile koordine çalışan EDX dedektörü ile belirlendiğine dikkat edilmelidir. Bu nedenle Tablo 3.2'de her iki boyuttaki pirinç kabuğu örneklerinin % H element içeriği görülmemektedir.

3.1.3 FTIR-ATR Analizleri

100-500 μm ve nano tane boyutuna sahip pirinç kabuğuna ait karakteristik bantların gösterildiği FTIR-ATR spektrumları Şekil 3.2’de verilmektedir.



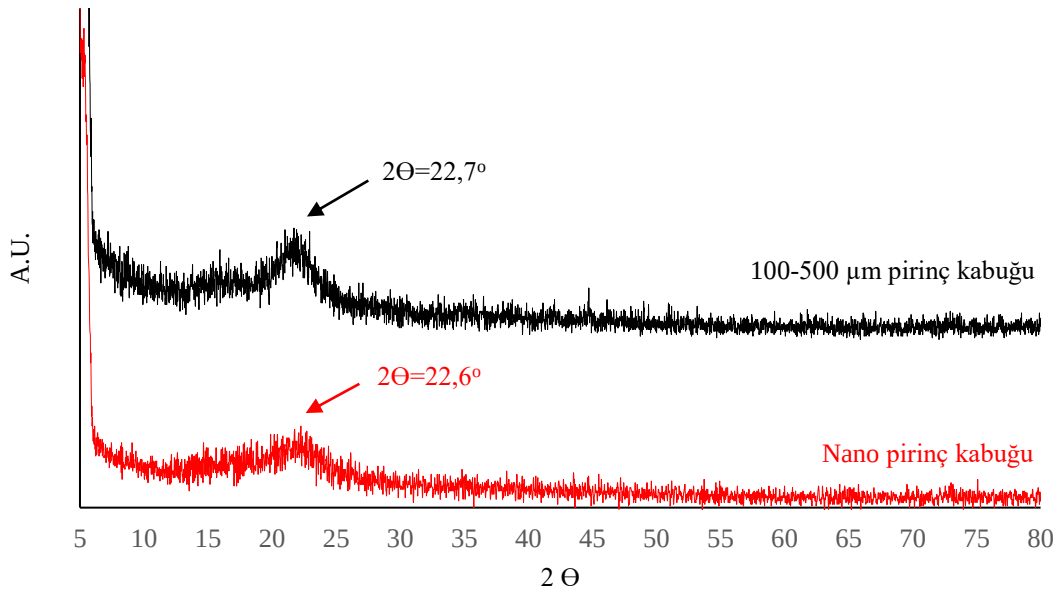
Şekil 3.2: Pirinç kabuğuna ait FTIR spektrumları.

Farklı tane boyutlarına ayrılan pirinç kabuklarının 4000-650 cm^{-1} aralığındaki FTIR spektrumları incelendiğinde, tane boyutunun tanımlanan fonksiyonel gruplar üzerinde herhangi bir etkisinin olmadığı bantlardaki çok küçük değişimlerden görülmektedir. Her bir tane boyutuna ait spektrum, yaklaşık 3345 ve 1028 cm^{-1} civarında iki belirgin bant göstermektedir. 3300 cm^{-1} civarındaki geniş bant, başlangıç maddesinin yapısında bulunan selüloz, hemiselüloz ve ligninin ihtiva ettiği çok miktarda hidrojen bağı içeren hidroksil gruplarına ait -OH gerilme titreşimlerine atfedilebilir (Stuart, 1996). Ayrıca ~ 2925 cm^{-1} ’de bulunan bant alifatik karbonun C-H gerilmesine aittir. ~ 1640 cm^{-1} ’deki bant selüloz, hemiselüloz ve ligninin karbonil gruplarına ait C=O gerilme frekanslarına bağlıdır. 1515-1455 cm^{-1} bant aralığındaki çoklu pikler aromatik C=C titreşimlerine atfedilebilir. ~ 1030

cm^{-1} civarındaki kuvvetli bant eter, fenol ve alkoldeki C-O bağlarının gerilme titreşimlerine ve CH-OH gruplarına karşılık gelir. $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ civarındaki bant ise aromatik halkadaki C-H gruplarının titreşimlerine atfedilmektedir (Simon ve Clerc, 1966; Burneau ve Carteret, 2000; Sharma ve Uma, 2010).

3.1.4 XRD Analizleri

100-500 μm ve nano tane boyutuna sahip pirinç kabuğuna ait XRD desenleri Şekil 3.3'te verilmektedir.

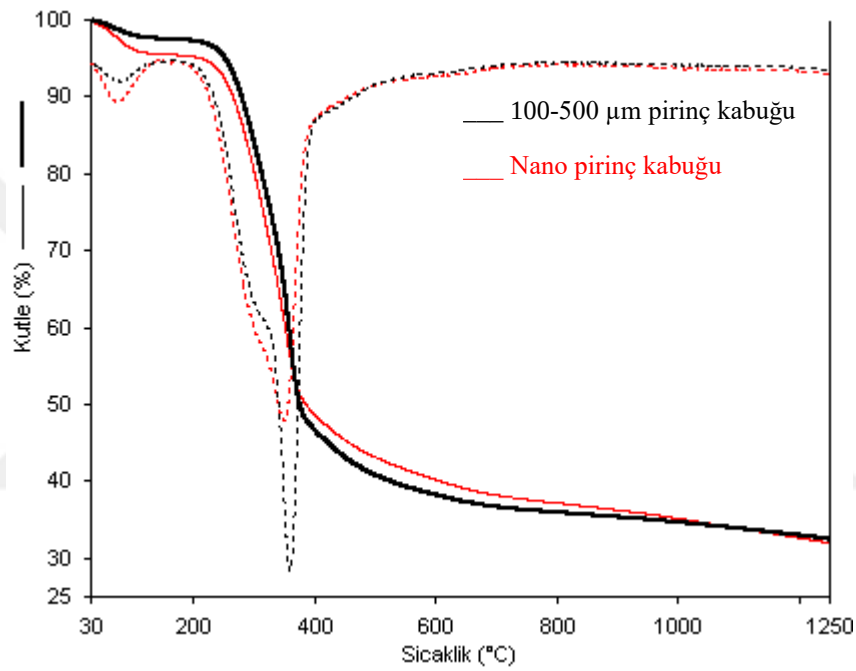


Şekil 3.3: Pirinç kabuğuna ait XRD desenleri.

Pirinç bitkisinin üretiminden sonra işlenmesi sırasında yaklaşık % 30 oranında pirinç kabuğu açığa çıkar. Açığa çıkan pirinç kabuğunun yaklaşık % 10'u pirincin etrafını saran ince zar yapılı kepek; yaklaşık % 20'si ise pirinç tanesinin en dışında bulunan kepeğe göre daha sert yapılı kavuzdur, diğer bir adıyla kapçık da denilebilir. Kavuzun yapısında silisyum ve karbon bulunur ve kabuğun iskeletini silisyum oluşturur (Mazlum, 1989). Şekil 3.3'teki her iki tane boyutuna sahip pirinç kabuğu örneklerine ait XRD desenleri incelendiğinde, 100-500 μm pirinç kabuğuna ait $2\theta = 22.7^\circ$ ve nano pirinç kabuğuna ait $2\theta = 22.6^\circ$ 'da geniş bir pik görülmektedir. Literatürde bu durum, $2\theta = 25.8^\circ$ civarında silikanın karakteristik geniş pikine atfedilmiştir. Ayrıca XRD deseninden, pirinç kabuğunun gövdesini oluşturan karbon iskeletinin amorf yapıda olduğu anlaşılmaktadır (Chen, 2012).

3.1.5 TG Analizleri

100-500 μm ve nano tane boyutuna sahip pirinç kabuğu örneklerinin termal özellikleri ile bozunma sıcaklıklarının belirlenmesi amacıyla termal gravimetrik analizleri yapılmıştır. Bu analizler sonucunda 100-500 μm ve nano tane boyutuna sahip pirinç kabuğuna ait TG/d[TG] termogramları Şekil 3.4'te gösterilmektedir. Bu eğrilerden elde edilen bulgular, Tablo 3.4'te verilmektedir. Tabloda verilen T_{max} değerleri maksimum kütle kaybının olduğu sıcaklık değerlerini ve % rezidü miktarı ise analiz sonunda 1200 $^{\circ}\text{C}$ 'de kalan madde miktarını ifade etmektedir.



Şekil 3.4: Pirinç kabuğuna ait TG ve d[TG] termogramları.

Tablo 3.4: Pirinç kabuğuna ait termal kararlılık parametreleri.

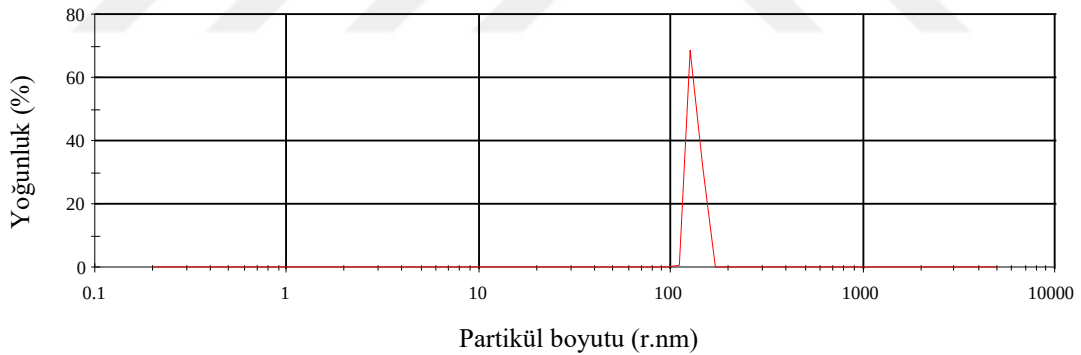
Örnek	T_{max1} ($^{\circ}\text{C}$)	Delta Y_1 (%)	T_{max2} ($^{\circ}\text{C}$)	Delta Y_2 (%)	Rezidü (%)
100-500 μm pirinç kabuğu	83	2,5	360	64,8	32,7
Nano pirinç kabuğu	82	4,6	350	63,0	32,4

Sıcaklığa bağlı olarak gerçekleştirilen farklı tane boyutlarına sahip bitkisel başlangıç maddesinin termal analizleri, bozunma mekanizmaları hakkında bilgi vermektedir. Biyokütlelerin termal davranışları; kimyasal bileşimine, kimyasal bağ yapısına ve içerdiği kül/inorganik maddelerin katalitik etkisine bağlı olarak açıklanabilmektedir. Azot atmosferinde gerçekleştirilen analiz sonucunda her iki tane boyutuna sahip pirinç kabuğu

örneğin termal bozunmasının 2 basamakta gerçekleştiği ve kütle kayıplarının ~ 80 °C ve ~ 350 °C civarında olduğu gözlemlenmektedir. Birinci basamakta, su veya nem yapıdan uzaklaşmaktadır ve yaklaşık her bir tane boyutu için % 2-5 aralığında kütle kaybı meydana gelmektedir. İkinci bozunma basamağı mikro boyuttaki pirinç kabuğu için 360 °C’de, nano boyuttaki örnek için 350 °C’de gerçekleşmektedir. Maksimum bozunmanın gerçekleştiği bu sıcaklıklarda, başlangıç maddesinin kütlelerinde sırasıyla % 64,8 ve % 63 oranında azalma olduğu görülmektedir. Bitkisel materyallerin kütlelerinde meydana gelen bu azalma, pirinç kabuğunun yapısında bulunan selüloz, hemiselüloz ve ligninin bu sıcaklık aralıklarında bozunmaya uğraması ve böylece bozunma esnasında yapıdan uçucu bileşenlerin ve gaz ürünlerinin uzaklaşmasına atfedilmektedir (Ghetti, 1996; Strezov, 2003).

3.1.6 Partikül Boyutu Analizi

Nano pirinç kabuğu ultrasonik banyoda etanol ile belirli bir süre disperse edilmiştir ve partikül boyut analizi 3 defa tekrarlanarak gerçekleştirilmiştir. Nano pirinç kabuğunun partikül boyutu analizinden elde edilen 3 tekrarlı ölçümden birine ait örnek grafik Şekil 3.5’de verilmektedir.



Şekil 3.5: Nano pirinç kabuğunun partikül boyutu dağılım eğrisi.

“American Society for Testing and Materials (ASTM)”ın standart tanımlamasına göre iki ya da üç boyutlu olarak partikül boyutu 1-100 nm aralığında olan parçacıklar nanopartikül olarak adlandırılmaktadır (ASTM, 2006). Nano zatesizer analizi ile gerçekleştirilen 3 ölçüm sonucunun ortalamasında nano pirinç kabuğu örneğinin partikül boyutu 105 ± 5 nm olarak belirlenmiştir. Etanol içerisinde yapılan ölçümler, öğütme işleminin pirinç kabuğunun başarılı bir şekilde nano boyuta indirebildiğini göstermiştir. Literatürde farklı maddeler de mekanik öğütme yöntemi ile nano boyutta elde edilebilmiştir. Zakeri ve arkadaşları, 80 saat öğütme süresinde 10 nm tane boyutuna sahip ZrO_2 nano seramik parçacıklarını elde

etmişlerdir (Zakeri, 2014). Jung ve arkadaşları, bor tozlarını kuru ve yaş ortamda öğütterek sırasıyla 220 nm ve 58 nm boyutuna sahip B₄C nano parçacıklarını elde etmişlerdir (Jung, 2015). Nguyen ve He 44 µm olan TiO tozlarını 72 rpm öğütme hızı ile 72 saat sürede 100-500 nm tane boyutunda elde etmişlerdir (Nguyen ve He, 2016).

3.1.7 Pirinç Kabuğunun Lignoselülozik İçeriğinin Belirlenmesi

Tarımsal atık değeri taşıyan bir biyokütlenin lignoselülozik yapısı temel olarak kül, ekstraktif madde, selüloz, hemiselüloz ve lignin bileşenlerinden oluşmaktadır. Hidrotermal karbonizasyon yöntemine göre biyokütleden karbon küre elde edilmesinde biyokütlenin yapısındaki lignoselülozik bileşenlerin yüzde miktarı önem taşımaktadır. Bu nedenle, pirinç kabuğunun lignoselülozik içeriğinin belirlenmesi amacıyla yapılan deneyler sonucunda elde edilen bulgular Tablo 3.5'te verilmektedir.

Tablo 3.5: Pirinç kabuğunun % lignoselülozik bileşenlerinin içeriği.

Örnek	Ekstrakt	Hemiselüloz	Lignin	Selüloz	Kül
100-500 µm pirinç kabuğu	4	34	22	31	9
Nano pirinç kabuğu	9	32	18	29	12

Atık değeri taşıyan biyokütleden karbon küre eldesi için biyokütlenin lignoselülozik yapısı incelenmelidir. Lignoselülozik biyokütlelerin ana içeriği selüloz, hemiselüloz ve lignindir. Pirinç kabuğu esas olarak selülozik şekerlerden ve yaklaşık % 20 oranında ligninden oluşmaktadır (Abbas ve Ansumali, 2010). Küre oluşumu için, biyokütlerde lignin yerine yüksek selüloz ve hemiselüloz içeriği, karbohidratların kolayca glikoz ve ksiloz gibi fermente edilebilen şekerlere hidrolizi için gereklidir. Lignin lignoselülozik atıkların fermente edilemeyen içeriğidir (Thomsen, 2008; Cheng, 2010; Klimiuk, 2010; Ho, 2012). Ayrıca lignoselülozik doğal kaynakların temel bileşenleri selülozlardır. Doğada selüloz; çeşitli nişasta, pektin ve hemiselüloz gibi polisakkaritlere bağlı olarak bulunur. Lignoselülozik maddelerin selülozdan sonraki en önemli bileşenleri hemiselülozlardır. Hemiselülozlar; galaktoz, mannoz, ksiloz, arabinoz ve diğer şekerlerle; üronik asitlerin polimerleri ve heteropolimerlerini içerirler. Selüloz dışında çok sayıda polisakkarit bitkilerin hücre duvarında yer alır. Bunların pek çoğu selülozla bileşik durumda olmalarına rağmen bazı özellikleri açısından farklılaşmaktadır ve selüloz gibi kristalik yapıya sahip değildir (Mutlu, 1990). Bu bilgiler ışığında biyokütlenin yapısında ne kadar selüloz var ise ya da lignoselülozik bileşenleri ne kadar kolay basit şekere dönüşüyor ise karbon küre eldesi o kadar verimli olur. Hatta küre eldesinde biyokütlenin selüloz miktarındaki artışın küre

verimi ile orantılı olması; selülozun, selobiyozun C₁ ve C₄ pozisyonlardaki glikozidik bağları (C=C) ile bağlı olan iki glikoz şeker biriminden oluşan doğrusal bir polimer olması ve hidroliz sırasında glikozidik bağların kırılması ile glikoz moleküllerinin elde edilmesi ile açıklanabilmektedir (Pinkert, 2009).

Pirinç kabuğu yapısında selüloz, hemiselüloz ve lignin ihtiva eden lignoselülozik bir tarımsal atıktır. Nişasta içermeyen kabuğun protein ve lipid içeriği de azdır (Marshall, 1994). Pirinç kabuğunun fizikokimyasal ve biyokimyasal özellikleri ile lignoselülozik içeriği pirincin türü, yetiştirildiği coğrafi konum, iklimsel çeşitliliği, yetiştirildiği toprak kimyası, ekim yöntemleri ve büyümesinde kullanılan gübre türü gibi çeşitli faktörlere bağlı olarak değişmektedir. Tablo 3.5'te görüldüğü gibi 100-500 µm tane boyutuna sahip pirinç kabuğunun lignoselülozik bileşenleri % 4 ekstraktif madde, % 34 hemiselüloz, % 22 lignin, % 31 selüloz ve % 9 kül olarak ve nano pirinç kabuğunun lignoselülozik bileşenleri ise % 9 ekstraktif madde, % 32 hemiselüloz, % 18 lignin, % 29 selüloz ve % 12 kül olarak belirlenmiştir. Lignoselülozik bileşenler tane boyutuna bağlı olarak bir miktar değişirken bu değişimin lignoselülozik biyokütlenin polimerik yapısını oluşturan zincirlerin, öğütmenin etkisiyle kırılmasına bağlı olduğu düşünülmektedir. Pirinç kabuğunun lignoselülozik bileşenlerinin içeriğine ait literatür çalışmaları Tablo 3.6'da özetlenmiştir. Selüloz, hemiselüloz, lignin, ekstraktif madde ve kül için 100-500 µm ve nano pirinç kabuğunun deneysel olarak belirlenen % lignoselülozik bileşen içeriği değerleri Tablo 3.6'da belirtilen literatür çalışmaları ile oldukça uyumludur.

Tablo 3.6: Literatürde verilen pirinç kabuğunun lignoselülozik bileşenlerinin içeriği.

Örnek	Selüloz	Hemiselüloz	Lignin	Ekstrakt	Kül
Blasi, 1999	24	24	14	8	15
Bakırcıoğlu, 2004	38	18	22		
Liou, 2004	36	22	27	6	11
Srivastava, 2006	32	21	21		
Guo ve Rockstraw, 2007	28-36		9-20		
Liou ve Wu, 2009	35	22	27		11
Ahmaruzzaman ve Gupta, 2011	29-34	20-29	19-31	2	15-17
Toniazzo, 2013	35	21	20		19
Danish, 2015	38	11	40		15
Naqvi, 2015	42	21	26		12
Marrugo, 2016	40	25	36		22
Prakash ve Sheeba, 2016	35	27	20		18

3.2 Karbon Küre Örneklerinin Karakterizasyonu

100-500 µm ve nano tane boyutuna sahip pirinç kabuğu örneklerinden hidrotermal karbonizasyon yöntemiyle elde edilen karbon küre örnekleri ve karbon türevi malzemelerin yüzey alanları ve gözenek boyutu dağılımları BET yüzey alanı tayini, morfolojisi ve % elementel içeriği SEM-EDX, yapısal karakterizasyonları FTIR-ATR ve XRD, termal özellikleri TGA cihazları kullanılarak karakterize edilmiştir. Karakterizasyonlara ait bulgular ve bu bulgulara ait sonuçlar aşağıda sırasıyla tartışılmaktadır.

3.2.1 BET Yüzey Alanı Tayini ve Gözenek Boyutu Dağılımı Analizleri

100-500 µm ve nano tane boyutuna sahip pirinç kabuğundan hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile elde edilen karbon küre örneklerinin BET yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılım değerleri sırasıyla Tablo 3.7 ve Tablo 3.8’de verilmektedir. Yüzey alanları karbon küre örneklerinin 77 K’deki N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermelerinden BET denklemi ile, gözenek boyutu dağılımları Density Functional Theory (DFT) yöntemi ile, mikro gözenek hacimleri Dubinin-Radushkevich (DR) yöntemi ve mezo gözenek hacimleri ($V_{DFT}-V_{micro}$) denklemi ile hesaplanmıştır. Tabloda belirtilen, d_{DR} ; Dubinin-Radushkevich (DR) yöntemi ile hesaplanan mikro gözenek çapını ve d_{BJH} ; Barrett-Joyner-Halenda (BJH) yöntemi kullanılarak hesaplanan mezo gözenek çapını ifade etmektedir.

Karbon küre elde etmek için gerçekleştirilen deneylerde, 100-500 µm tane boyuna sahip pirinç kabuğundan farklı reaksiyon ortamında, farklı sıcaklıklarda ve farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen örneklerin yüzey alanı sonuçlarının 11-74 m²/g aralığında değiştiği ve örneklerin yüzey alanlarının, 100-500 µm tane boyutuna sahip başlangıç maddesine göre maksimum birkaç kat artış gösterdiği görülmektedir. Bu durum literatürde, biyokütlenin hidrotermal karbonizasyonu ile elde edilen örneklerin gözenekliliğinin düşük olmasına bağlı olarak yüzey alanlarının da düşük olmasıyla açıklanmaktadır (Fuentes, 2010). Lignoselülozik biyokütleden elde edilen bu örneklerin BET yüzey alanları ve gözenek dağılımı verileri genel olarak literatür ile benzerlik göstermektedir (Titirici, 2007a; Aydınçak, 2012; Roman, 2013; Tran, 2017).

Reaksiyon ortamının küre oluşumuna etkisini incelemek amacıyla gerçekleştirilen deneylerde aşağıda maddeler halinde verilen ortamlar kullanılmıştır:

- Sulu ortam,
- Fosforik asit içeren asidik ortam,

- Sülfürik asit içeren asidik ortam,
- Hidroklorik asit içeren asidik ortam,
- Sodyum hidroksit içeren bazik ortam.

Gerçekleştirilen bu deneyler sonucunda elde edilen örneklerin BET yüzey alanları ve gözenek boyutu dağılım verileri Tablo 3.7’de verilmektedir. En yüksek yüzey alanına 74 m²/g ile sodyum hidroksit içeren bazik ortamda hazırlanan karbon türevi malzeme, en düşük yüzey alanına ise 18 m²/g ile sulu ortamda elde edilen karbon türevi malzeme sahiptir. Bu tablo incelendiğinde yüzey alanlarının yukarıda belirtilen ortam sırasıyla arttığı açıktır. 240 °C’de ve 3 saat sürecince HCl içeren asidik ortamda elde edilen örneğin yüzey alanı 47 m²/g olmasına rağmen bu örneğin toplam gözenek hacmi ve mezo gözenek hacmi diğer ortamlarda elde edilen örneklerle kıyasla en yüksektir. Bu nedenle, karbon küre oluşumu için en ideal reaksiyon ortamı HCl içeren asidik ortam olarak seçilmiştir.

Sulu ortamda farklı sıcaklıklarda (200 °C, 240 °C, 280 °C) ve 6 saat süresince gerçekleşen reaksiyonlarla elde edilen örneklerin yüzey alanları sırasıyla 11 m²/g, 26 m²/g ve 28 m²/g ve toplam gözenek hacimleri ise sırasıyla 0,06 cc/g, 0,08 cc/g ve 0,09 cc/g olarak bulunmuştur. Bu değerler, Kalderis ve arkadaşlarının pirinç kabuğu kullanarak sulu ortamda 200 °C ve 300 °C’de gerçekleştirdikleri hidrotermal karbonizasyon ile elde edilen örneklerin yüzey alanları ve gözenek hacimleri ile benzerlik göstermektedir (Kalderis, 2014).

Tablo 3.7 incelendiğinde, HCl içeren asidik reaksiyon ortamında farklı reaksiyon sıcaklığı ve farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen örneklerle ait yüzey alanı değerlerinin birbirine oldukça yakın olduğu görülmektedir. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında (200 °C, 240 °C, 280 °C) elde edilen örnekler kendi aralarında kıyaslandığında, artan reaksiyon sıcaklığı ile örneklerin BET yüzey alanı değerlerinin işlem görmemiş pirinç kabuğuna oranla arttığı sonucuna varılmıştır. 280 °C’de 1 saat, 3 saat ve 6 saat sürecince gerçekleştirilen hidrotermal karbonizasyon ile elde edilen örneklerin BET yüzey alanı değerlerinin artan reaksiyon süresi ile 46 m²/g’den 92 m²/g’a yükseldiği görülmektedir. Artan reaksiyon süresi ile bu örneklerin toplam gözenek hacimleri 0,13 cc/g’den 0,18 cc/g’a, mezo gözenek hacimleri 0,10 cc/g’den 0,16 cc/g’a yükselirken; DR yöntemi ile belirlenen mikro gözenek hacimlerinde herhangi bir artış görülmemiştir. Reaksiyon süresi arttıkça yüzey alanlarında meydana gelen bu hafif artış eğilimi, lignoselülozik biyokütlenin yapısında bulunan selüloz, hemiselüloz ve ligninin dönüşümüne bağlı olarak meydana gelen yüzey pürüzlülüğüne bağlanabilir çünkü mikro gözenek hacmi temel olarak aynı kalmaktadır (Unur, 2013). Ancak sıcaklık artışı ile

örneklerin yüzey alanları ve gözenek hacimlerinde anlamlı bir artış görülmemektedir. Bu artışın anlamlı olmamasının nedeni, hidrotermal karbonizasyon işlemi sırasında her sıcaklıkta hidrokarbon yüzeyine göç eden sıvı fazdan, sıvı faza veya organik bileşiklere taşınan uçucu maddelerin varlığı olabilir (Roman, 2013). Genel olarak farklı reaksiyon sıcaklığı ve farklı reaksiyon sürelerinde beklenen küre oluşumuna ait mikro gözenek hacimlerinde anlamlı bir artış gözlenmemiştir. Bu durumun nedeni, düşük sıcaklık nedeniyle lignoselülozik biyokütlenin yapısında bulunan selüloz, hemiselüloz ve ligninin basit karbohidrat türevlerine eksik dönüşümünden kaynaklı yüzey pürüzlülüğüne bağlanabilir (Sevilla ve Fuertes, 2009a).

Buraya kadar tartışılan bulguların tamamının kütlece 1/1 oranında HCl ilave edilerek elde edilen örneklerle ait olduğu açıklamalarda ve Tablo 3.7’ de belirtilmiştir. 280 °C’ de asit miktarının karbon küre oluşumuna etkisini belirlemek amacıyla reaksiyon ortamına kütlece 2/1 oranında HCl ilavesi de yapılmıştır. Gerçekleştirilen deneylerde elde edilen örneklerin sonuçları incelendiğinde, artan asit miktarı ile BET yüzey alanı ve gözenek hacimleri değerlerinde herhangi bir artışa neden olmadığı gözlemlenmiştir.

Karbon küre oluşumuna biyokütlenin tane boyutunun etkisinin incelenmesi amacıyla mikro ve nano boyutta pirinç kabuğu örnekleri seçilmiştir. Mikro boyutta pirinç kabuğu ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda, en ideal küre oluşum ortamının HCl katalizli deneylerle oluşturulduğu ve artan asit oranının küre oluşumuna herhangi bir etkisi olmadığı için bazı deneyler nano boyuta sahip pirinç kabuğu için tekrarlanmamıştır. Nano boyut için gerçekleştirilen deneylere ait bulgular Tablo 3.8’de verilmektedir. Bu örnekler arasında en düşük yüzey alanı 36 m²/g, en yüksek yüzey alanı ise 85 m²/g olarak bulunmuştur. En yüksek yüzey alanı NPK-1/1 HCl-280 °C-6 s örneğine aittir. Mikro boyutta ve nano boyutta elde edilen karbon küre örneklerinin yüzey alanları birbirine oldukça yakındır. Bu nedenle karbon kürelerin yüzey alanları ve gözenek oluşumları üzerinde tanecik boyutunun herhangi bir etkisi gözlemlenmemiştir.

Her iki tane boyutu için 200 °C, 240 °C ve 280 °C farklı sıcaklıklarda pirinç kabuğundan yola çıkarak hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile 6 saat süresince gerçekleştirilen deneylerde elde edilen örnekler, karbon küre morfolojisinde meydana gelebilecek değişimleri incelemek amacıyla 750 °C sıcaklıkta ve 2 saat süresince inert ortamda karbonize edilmiştir. Tablo 3.7 ve Tablo 3.8’den, 750 °C’de yapılan karbonizasyon işlemi sonrasında

her iki tane boyutu için elde edilen örneklerin spesifik yüzey alanı ve gözenek hacim değerlerinin artan sıcaklık ile değiştiği görülmektedir. 100-500 µm pirinç kabuğundan elde edilen örneklerin karbonizasyon işlemi sonrasında BET yüzey alanı değerleri PK-1/1 HCl-200 °C-6 s örneği için 81 m²/g'dan 318 m²/g'a; PK-1/1 HCl-240 °C-6 s örneği için 57 m²/g'dan 368 m²/g'a ve PK-1/1 HCl-280 °C-6 s örneği için 92 m²/g'dan 414 m²/g'a artmıştır. Nano pirinç kabuğundan elde edilen örneklerin BET yüzey alanı değerleri ise NPK-1/1 HCl-200 °C-6 s örneği için 61 m²/g'dan 242 m²/g'a; NPK-1/1 HCl-240 °C-6 s örneği için 62 m²/g'dan 345 m²/g'a ve NPK-1/1 HCl-280 °C-6 s örneği için 85 m²/g'dan 385 m²/g'a yükselmiştir. Pirinç kabuğu mikro boyuttan nano boyuta düşürüldüğünde yüzey alanının birkaç kat artmasına rağmen, nano boyuttaki örnekler karbonize edildiğinde yüzey alanları aynı oranla artış göstermemiştir. Literatürden, karbon türevi malzemelerin yapılarında mikro, mezo ve makro gözenek içerdiği bilinmektedir. Mikro gözeneklerin boyutu 2 nm'nin altında, mezo gözeneklerin boyutu 2-50 nm aralığında ve makro gözeneklerin boyutu 50 nm'nin üzerindedir. Tablo 3.7 ve Tablo 3.8'de, yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen karbonizasyon işlemi ile karbonize karbon kürelerin mezo gözenek hacimlerinin azaldığı; toplam gözenek hacmi ve mikro gözenek hacimlerinin karbonize olmayan örneklere kıyasla önemli ölçüde arttığı görülmektedir. Ayrıca, bu örneklerin gözenek hacim değerleri birbirine oldukça benzemektedir. Örneğin, 280 °C'de ve 6 saat süresince elde edilen karbon mikro kürelerin mikro gözenek hacimleri karbonizasyon işleminin etkisiyle 0,02 cc/g'dan 0,16 cc/g'a; karbon nano kürelerin mikro gözenek hacimleri ise 0,02 cc/g'dan 0,15 cc/g'a yükselmiştir. Bu durum literatür ile de benzerlik göstermektedir (Yu, 2012; Tran, 2017). Mikro gözeneklerde meydana gelen bu artışın sebebi, yüksek sıcaklıkta HMF'nin yapıdan düşük derecede polimerizasyon ile ayrışmasıdır. Ayrıca, karbonizasyonun etkisiyle 100-500 µm pirinç kabuğundan elde edilen karbon küre örneklerinin BET spesifik yüzey alanı maksimum 414 m²/g'ye ve nano pirinç kabuğundan elde edilen karbon küre örneklerinin BET spesifik yüzey alanı ise maksimum 385 m²/g'ye ulaşmıştır. Bu durum, karbonizasyon işleminin mikro gözenek oluşumunu fazlalaştırması ve artan mikro gözeneklerin BET yüzey alanı değerlerini arttırması ile açıklanabilir (Inada, 2017). Bu çalışmaya benzer şekilde Inada ve arkadaşları, hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile glikozdan elde ettikleri karbon kürelere ısı işlem uygulayarak, kürelerin yapısı ve kapasitif özelliklerini incelemişlerdir. N₂ adsorpsiyon analizleri, 200-1100 °C arasında farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen karbonizasyonun, karbon kürelerde nano gözenek oluşumu için etkili olduğunu göstermiştir. Ayrıca karbonizasyon etkisi ile karbon kürelerin yüzey alanlarının da arttığını belirtmişlerdir.

Tablo 3.7: 100-500 µm pirinç kabuğundan elde edilen karbon küre örneklerinin BET yüzey alanı değerleri ve gözenek boyutu dağılımları.

Örnek	BET yüzey alanı (m ² /g)	Toplam gözenek hacmi (cc/g)	DFT gözenek hacmi (cc/g)	DR Mikro gözenek hacmi (cc/g)	Mezo gözenek hacmi (cc/g)	BJH gözenek yarıçapı (Å)	DR gözenek yarıçapı (Å)
Ortam etkisi	PK-H ₂ O-240 °C-3 s	18	0,09	0,08	0,005	0,075	25
	PK-1/1 HCl-240 °C-3 s	47	0,14	0,13	0,02	0,11	15
	PK-1/1 H ₂ SO ₄ -240 °C-3 s	42	0,13	0,12	0,02	0,10	15
	PK-1/1 H ₃ PO ₄ -240 °C-3 s	25	0,12	0,11	0,01	0,10	16
	PK-1/1 NaOH-240 °C-3 s	74	0,10	0,10	0,06	0,04	11
Sulu ortam	PK-H ₂ O-200 °C-6 s	11	0,06	0,05	0,004	0,046	29
	PK-H ₂ O-240 °C-6 s	26	0,08	0,08	0,006	0,074	18
	PK-H ₂ O-280 °C-6 s	28	0,09	0,09	0,009	0,081	15
Asidik ortam 200 °C süre etkisi	PK-1/1 HCl-200 °C-1 s	42	0,14	0,12	0,02	0,10	20
	PK-1/1 HCl-200 °C-3 s	45	0,15	0,12	0,02	0,10	23
	PK-1/1 HCl-200 °C-6 s	81	0,21	0,17	0,03	0,14	15
Asidik ortam 240 °C süre etkisi	PK-1/1 HCl-240 °C-1 s	38	0,11	0,09	0,02	0,07	15
	PK-1/1 HCl-240 °C-3 s	47	0,14	0,11	0,02	0,09	15
	PK-1/1 HCl-240 °C-6 s	57	0,17	0,14	0,02	0,12	19
Asidik ortam 280 °C süre etkisi	PK-1/1 HCl-280 °C-1 s	46	0,13	0,12	0,02	0,10	16
	PK-1/1 HCl-280 °C-3 s	79	0,14	0,14	0,02	0,12	16
	PK-1/1 HCl-280 °C-6 s	92	0,18	0,18	0,02	0,16	15
Asit miktarı etkisi	PK-2/1 HCl-200 °C-6 s	28	0,09	0,09	0,01	0,08	16
	PK-2/1 HCl-240 °C-6 s	63	0,18	0,17	0,02	0,15	18
	PK-2/1 HCl-280 °C-6 s	83	0,18	0,17	0,02	0,15	19
Karbonizasyon etkisi	PK-1/1 HCl-200 °C-6 s+K	318	0,24	0,21	0,13	0,08	15
	PK-1/1 HCl-240 °C-6 s+K	368	0,27	0,24	0,15	0,09	17
	PK-1/1 HCl-280 °C-6 s+K	414	0,31	0,25	0,16	0,09	21

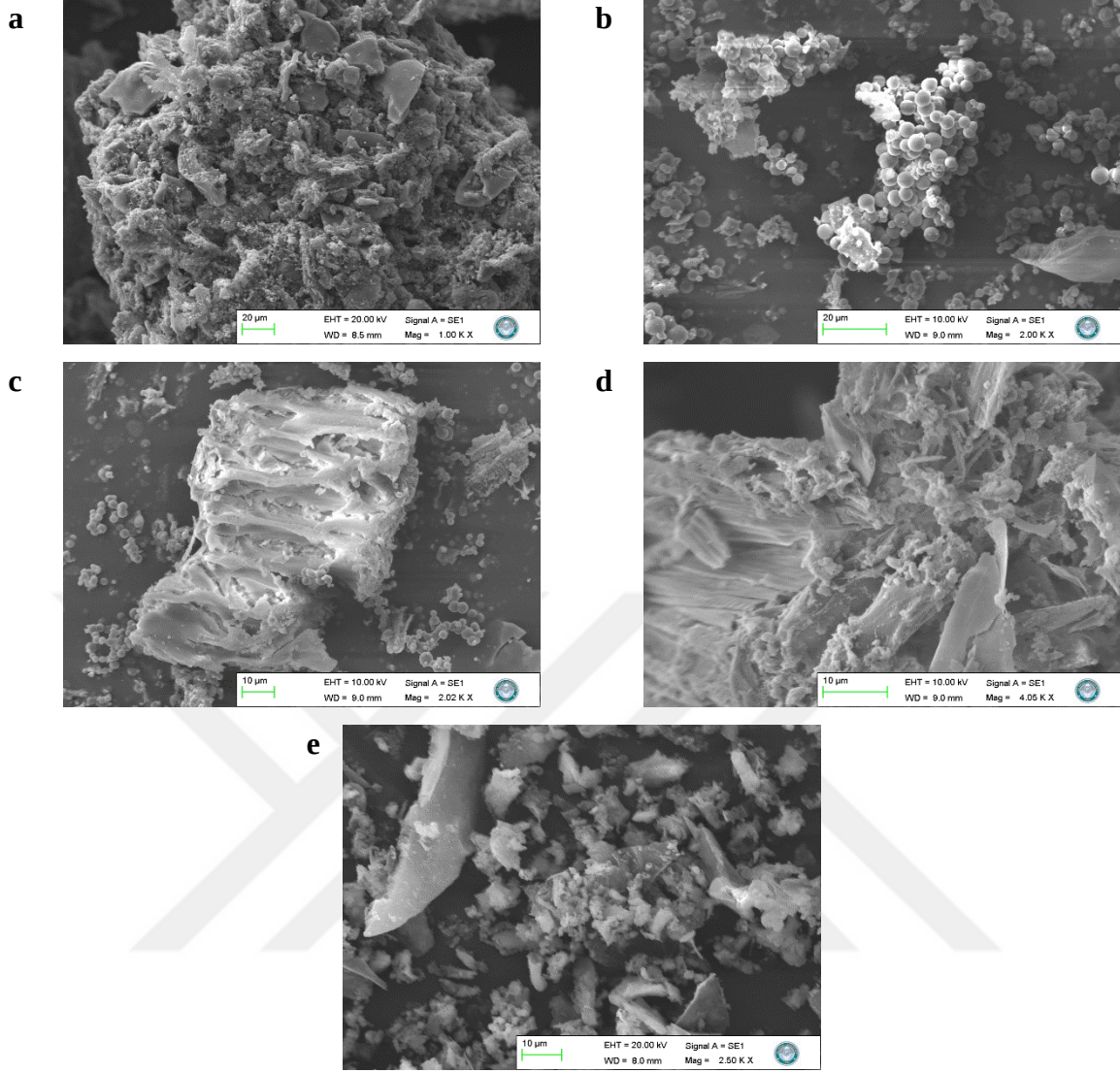
Tablo 3.8: Nano pirinç kabuğundan elde edilen karbon küre örneklerinin BET yüzey alanı değerleri ve gözenek boyutu dağılımları.

	Örnek	BET yüzey alanı (m ² /g)	Toplam gözenek hacmi (cc/g)	DFT gözenek hacmi (cc/g)	DR Mikro gözenek hacmi (cc/g)	Mezo gözenek hacmi (cc/g)	BJH gözenek yarıçapı (Å)	DR gözenek yarıçapı (Å)
Sulu ortam	NPK-H ₂ O-200 °C-6 s	55	0,22	0,17	0,02	0,15	16	11
	NPK-H ₂ O-240 °C-6 s	73	0,22	0,19	0,02	0,17	15	12
	NPK-H ₂ O-280 °C-6 s	85	0,24	0,20	0,02	0,18	15	12
Asidik ortam 200 °C süre etkisi	NPK-1/1 HCl-200 °C-1 s	36	0,04	0,03	0,01	0,02	15	13
	NPK-1/1 HCl-200 °C-3 s	51	0,13	0,12	0,02	0,10	21	10
	NPK-1/1 HCl-200 °C-6 s	61	0,19	0,16	0,02	0,14	18	12
Asidik ortam 240 °C süre etkisi	NPK-1/1 HCl-240 °C-1 s	41	0,11	0,10	0,02	0,08	20	10
	NPK-1/1 HCl-240 °C-3 s	57	0,18	0,15	0,02	0,13	17	11
	NPK-1/1 HCl-240 °C-6 s	62	0,24	0,18	0,02	0,16	16	11
Asidik ortam 280 °C süre etkisi	NPK-1/1 HCl-280 °C-1 s	41	0,14	0,13	0,02	0,11	26	10
	NPK-1/1 HCl-280 °C-3 s	73	0,22	0,17	0,02	0,15	15	12
	NPK-1/1 HCl-280 °C-6 s	85	0,23	0,20	0,02	0,18	15	13
Karbonizasyon etkisi	NPK-1/1 HCl-200 °C-6 s+K	242	0,20	0,16	0,10	0,06	15	7
	NPK-1/1 HCl-240 °C-6 s+K	345	0,23	0,20	0,14	0,06	16	7
	NPK-1/1 HCl-280 °C-6 s+K	385	0,28	0,26	0,15	0,09	18	12

3.2.2 SEM Analizleri

Farklı hidrotermal karbonizasyon koşulları altında elde edilen örneklerin fiziksel özellikleri ve yüzey morfolojisi SEM mikrografları ile incelenebilmektedir (Wang, 2018). Literatürde glikoz, ksiloz, maltoz, sukroz, amilopektin, nişasta (Titirici, 2008), selüloz (Sevilla ve Fuertes, 2009a), metil selüloz (Wang, 2005), Cannabis sativa L. bitkisinde bulunan hemiselüloz (Wang, 2015), çavdar samanı (Falco, 2011) ve mısır sapından (Xiao, 2012) hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile karbon küre eldesi gerçekleştirilmiştir ve bu yöntem ile karbohidrat türevi malzemelerden farklı boyutlarda karbon küre üretilebileceği gösterilmiştir. Yapısında selüloz, hemiselüloz ve lignin bulunan lignoselülozik biyokütle, dünyada en bol bulunan yenilenebilir enerji kaynağıdır ve hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile karbon küre eldesinde başlangıç materyali olarak kullanılması önemlidir.

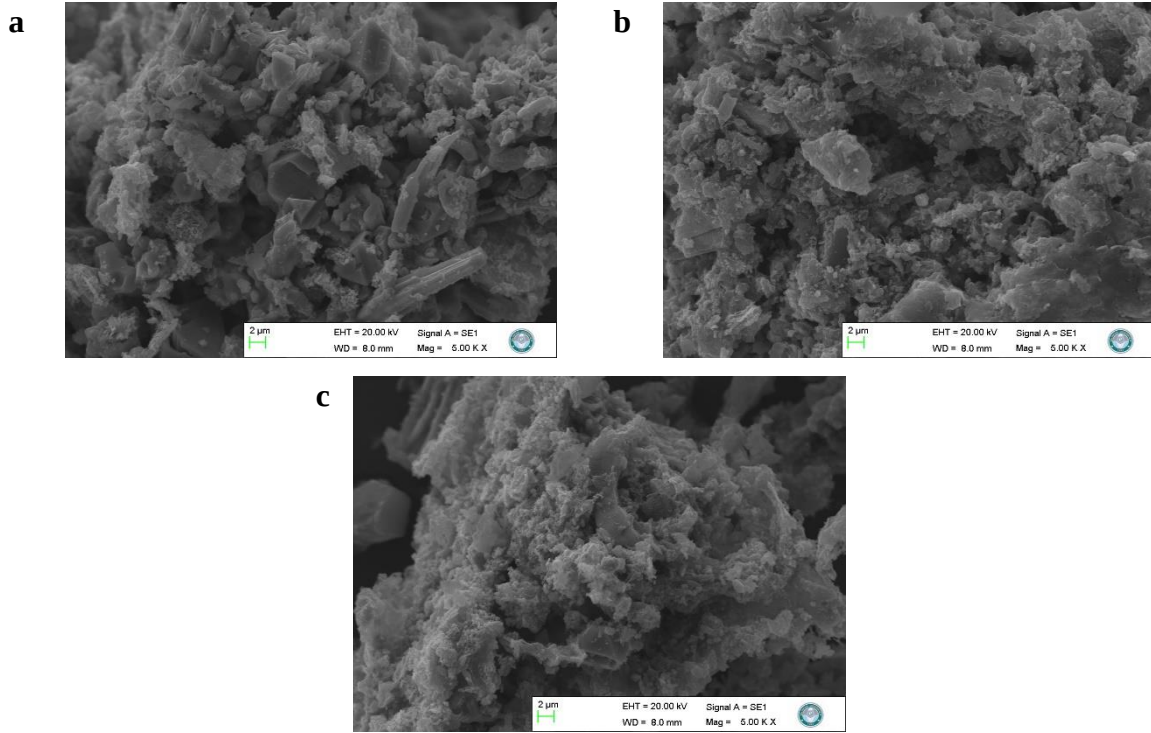
100-500 µm tane boyutuna sahip pirinç kabuğundan yola çıkarak hidrotermal karbonizasyon yöntemiyle farklı reaksiyon ortamında (distile su, HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, NaOH), farklı sıcaklıklarda (200 °C, 240 °C, 280 °C) ve farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat, 6 saat) deneyler gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 240 °C’de sabit tutularak farklı reaksiyon ortamlarında 3 saat süresince hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile elde edilen örneklerin SEM görüntüleri Şekil 3.6’da verilmiştir. Şekil 3.6-a’da verilen, sulu ortamda elde edilen örneğin yüzey morfolojisi incelendiğinde herhangi bir küre oluşumu gözlenmediği ve yüzey morfolojisinin saf pirinç kabuğuna kıyasla değişmediği anlaşılmaktadır. 240 °C reaksiyon sıcaklığı ve 3 saat reaksiyon süresinin sulu ortamda lignoselülozik bir biyokütle olan pirinç kabuğundan karbon küre oluşturmada yetersiz kaldığı söylenebilir. Su için alt-kritik bölgede reaksiyon sıcaklığı ve basıncı 372 °C ve 22,1 MPa’dır (Krammer ve Vogel, 2000). Hidrotermal karbonizasyonda çözücü olarak kullanılan su bu değerlere ulaştığında biyokütlenin yapısında bulunan selülozu güçlü asitler eklenmeden hidrolize edebilmektedir (Jin ve Enomoto, 2009). Ancak bu şartlar sağlandığında oluşan karbon küre verimi düşük olmakla birlikte kullanılan çoğu reaktör bu sıcaklığa çıkamamaktadır. Belirtilen nedenlerden dolayı bu çalışmadaki deneyler 200 °C-280 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirildiğinden, lignoselülozik biyokütlenin yapısında bulunan selüloz, hemiselüloz ve ligninin kendini oluşturan basit monomerlere ayrışmasını sağlamak ve lignoselülozik bir biyokütleden karbon küre eldesini kolaylaştırmak için reaksiyon ortamına HCl, H₂SO₄, H₃PO₄ ve NaOH eklenerek karbon küre oluşumu üzerine reaksiyon ortamının etkisi araştırılmıştır. Çünkü hidrotermal karbonizasyonda elde edilen ürünlerin fiziksel özelliklerini, ortam pH’sının etkilediği bilinmektedir (Liang, 2011).



Şekil 3.6: 100-500 µm sahip pirinç kabuğundan 240 °C’de 3 saat süresince ve farklı reaksiyon ortamlarında elde edilen örneklerle ait SEM görüntüleri.

Şekil 3.6-b, c, d ve e’de sırasıyla reaksiyon ortamına kütlece 1/1 HCl, 1/1 H₂SO₄, 1/1 H₃PO₄ ve 1/1 NaOH ilave edilerek elde edilen örneklerin SEM görüntüleri verilmektedir. Asidik ve bazik reaksiyon ortamında elde edilen SEM görüntüleri incelendiğinde, küre oluşumunun HCl içeren asidik ortamda etkin bir şekilde gerçekleşmeye başladığı görülmektedir. Hidrotermal karbonizasyonda ortam pH’sı ne kadar düşük ise karbohidrat türevi başlangıç maddesinin hidrolizi o kadar hızlı olur ve mikro küre oluşumu kolaylaşır (Liang, 2011). H₂SO₄ ve H₃PO₄ katalizli deneylerden elde edilen örneklerde herhangi bir küre oluşumu gözlenmezken, yapının saf pirinç kabuğuna kıyasla farklılaştığı anlaşılmaktadır. NaOH içeren reaksiyon ortamında elde edilen örneğin SEM görüntüsü incelendiğinde, yapının küçük parçalara şişerek ayrıştığı ancak karbon küreye dönüşümünün yetersiz kaldığı görülmektedir.

Literatürde hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile karbon küre eldesinde reaksiyon ortamında çözücü olarak genellikle distile su kullanılmaktadır. Bu nedenle sulu ortamda reaksiyon süresi arttırılarak 6 saat süresince 200 °C, 240 °C ve 280 °C’de bir seri deney gerçekleştirilmiş olup, artan reaksiyon süresi ile birlikte sulu ortamda lignoselülozik pirinç kabuğunun monomerlerine dönüşümü ile karbon küre elde edilip edilemediği araştırılmıştır. Bu örneklerle ait SEM görüntüleri Şekil 3.7’de verilmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde, pirinç kabuğunun morfolojisinin değiştiği ancak sulu ortamda herhangi bir sıcaklıkta karbon küre elde edilemediği görülmektedir. Artan sıcaklık ve 6 saat reaksiyon süresinin etkisi ile birlikte pirinç kabuğunun yüzeyinin bir miktar farklılaştığı fakat bu değişimin anlamlı olmadığı söylenebilir. Sulu ortamda gerçekleşen reaksiyonlarda örneklerin yüzeyinde artan reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen pürüzlülük, selüloza kıyasla daha kolay parçalanabilen hemiselülozun pürüzlü ve hatta gözenekli bir yüzeye yol açan parçalara daha kolay ayrışmasına atfedilebilir (Wang, 2018). Başlangıç maddesinin türüne bağlı olarak elde edilen ürünün karbon küreye dönüşmediği durumlarda, literatürde “hidrochar” adı verilen kömür benzeri ürünler elde edilmektedir. Karbon türevi malzemelerin SEM görüntüleri, gözeneksiz ve nispeten pürüzsüz ham biyokütle olan pirinç kabuğu ile kıyaslandığında daha kaba ve pürüzlü bir yüzey özelliği sergilemektedir.



Şekil 3.7: 100-500 µm pirinç kabuğundan sulu reaksiyon ortamında a) 200 °C b) 240 °C c) 280 °C’de ve 6 saat süresince elde edilen örneklerle ait SEM görüntüleri.

Literatürde hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile karbon küre eldesinde, başlangıç maddesi olarak selüloz, hemiselüloz, lignin, lignoselülozik biyokütle ve azot içeriği zengin biyokütle kullanılmasına bağlı olarak küre oluşumunun birbirinden farklı mekanizmalar izleyebileceği belirtilmiştir (Wang, 2018). Kullanılan başlangıç maddesinin türüne bağlı olarak karbon kürenin oluşum mekanizması hidroliz, dehidrasyon, dekarboksilasyon, polimerizasyon ve aromatisasyon basamakları üzerinden yürümektedir (Funke ve Ziegler, 2010). Glikozdan yola çıkarak elde edilen karbon küreler, glikozun dehidrasyonu ile furfural ve hidroksi metil furfural (5-HMF) oluşumu ve polimerizasyonu ile homojen bir çözeltiden çekirdeklenme adımı ile oluşmaktadır. Sulu çözelti içerisinde aromatik kümeler bir çekirdeklenme patlaması sonucu süper doygunluğa ulaşır. Bu şekilde oluşturulan çekirdekler difüzyonla büyür ve oksijene sahip fonksiyonel grupları içeren çözeltide bulunan diğer ayrışma ürünleri, çekirdeğin yüzeyinde bulunan oksijen içeren fonksiyonel gruplar aracılığıyla çekirdeklere bağlanır. Bu bağlantı, kararlı oksijen grupları (eter veya kinon) ile sonuçlanır. Bu nedenle, büyüme süreci durduğunda küre partiküllerinin dış yüzeyi yüksek konsantrasyonda reaktif oksijen gruplarından oluşurken; çekirdek eter, kinon ve piron gibi stabil oksijen gruplarını içermektedir (Sevilla ve Fuertes, 2009a; Sevilla ve Fuertes, 2009b). Glikozdan elde edilen karbon kürelerin başlangıç çapları 100–200 nm aralığındadır ve hidrotermal karbonizasyon süresi arttıkça sıcaklığa bağlı olarak büyümeye devam ederler.

Karbohidratlardan yola çıkarak gerçekleştirilen hidrotermal karbonizasyon ile karbon küre elde etmek için sulu ortamda oluşan hidronyum iyonları karbohidratların hidrolizine yol açarak sukroz ve nişasta gibi karbohidrat bileşiklerini glikoz, fruktoz ve maltoz gibi şekerlere parçalamaktadır (Funke ve Ziegler, 2010). Ardından, karbon küre eldesine yönelik oluşum mekanizması, glikozdan karbon küre oluşumuna ait mekanizma ile benzer şekilde gerçekleşmektedir.

Selülozdan yola çıkarak gerçekleştirilen hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile karbon küre elde etmek için reaksiyon 200 °C'nin üzerinde gerçekleştirilir. Bu sıcaklıklarda sulu ortamda, suda çözünmeyen selüloz liflerinin zayıf hidrojen bağları ile birbirine bağlanmasıyla oluşan selüloz, bozunmaya başlar ve yapısı hidroliz ile parçalanarak küçük moleküler ağırlıklı suda çözünür bileşiklere ve daha sonra kısmen fruktoza izomerize olan glikoza ayrılır. Dehidrasyon, halka açılması ve C-C bağ kırılması ile furfural ve 5-HMF oluşumundan sonra karbon küre oluşumu başlangıç maddesi olarak glikoz kullanıldığı durum ile aynı şekilde devam eder (Sasaki, 2000; Sevilla ve Fuertes, 2009a; Flora, 2013).

İlk aşamada oluşan ara maddeler ortamın pH'sını düşüren asetik asit, laktik asit, propenoik asit, levunilik asit ve formik asit içeren organik asitleri üretirler. Bu sayede oluşan asidik koşullar, ara maddelerin daha kolay bozunmasını sağlar (Falco, 2011; Hoekman, 2011). Oluşan bu polimerik bileşiklerin karbon küreye dönüşümü esnasında, molekül içi dehidrasyon ve keto-ento-enol tautomerizminin aromatisasyonu ile desteklenen çift bağların artan oluşumuna bağlı olarak ortaya çıktığı düşünülmektedir. Bu nedenle, aromatisasyon reaksiyonları, bu koşullar altında kritik süper doyma noktasına ulaşan sulu çözeltideki aromatik kümelerin konsantrasyonunu artırır bu da çekirdeklenme patlamasına yol açar (Sevilla ve Fuentes, 2009a).

Hemiselülozdan yola çıkarak gerçekleştirilen hidrotermal karbonizasyon ile karbon küre elde etmek için reaksiyonun genellikle 180 °C'nin üzerinde gerçekleştirilmesi yeterlidir (Bobleter, 1994). Çünkü hemiselüloz, selüloza oranla daha düşük bir polimerizasyon derecesine sahiptir ve kendini oluşturan basit şekerlere daha kolay hidrolize olabilir. Oluşan basit şekerler dehidrasyon ile furfural bileşiklerine ve ardından polimerizasyon ile karbon küreye dönüşebilmektedir (Wang, 2018).

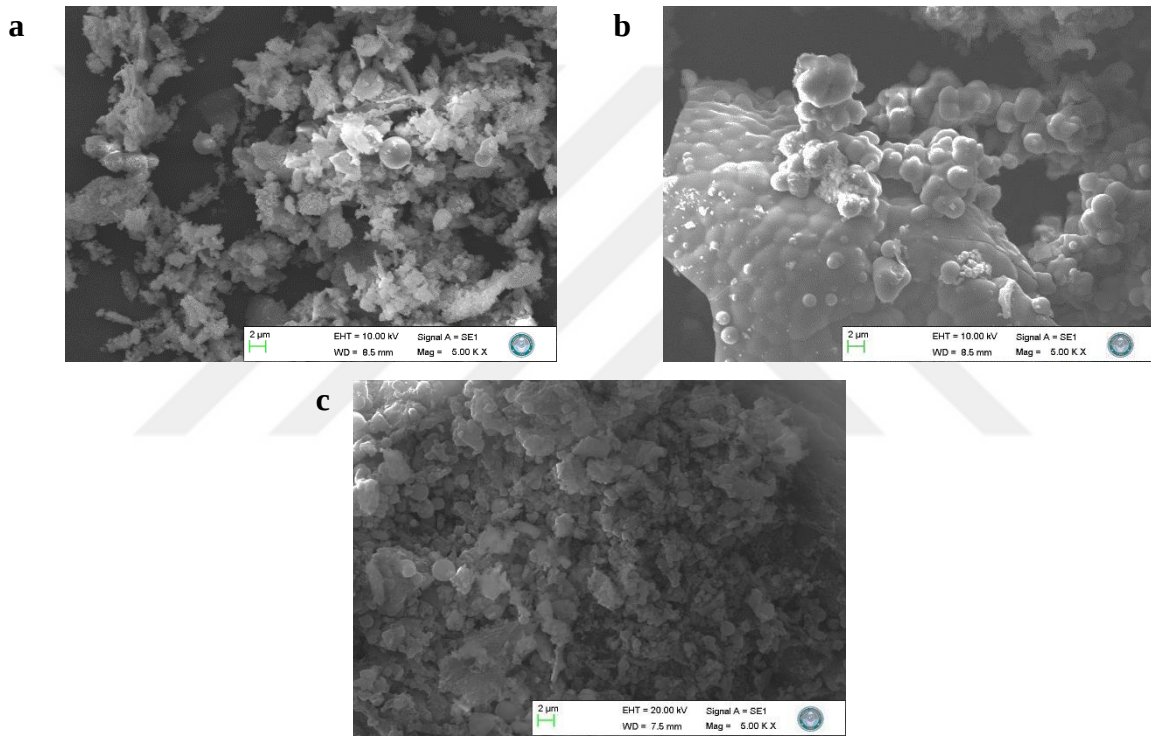
Lignin bitkilerin hücre duvarında bulunan amorf yapıli bir heteropolimerdir. Ligninden yola çıkarak gerçekleştirilen hidrotermal karbonizasyondan karbon küre elde etmek için selüloz ve hemiselüloza kıyasla, 260 °C üstü nispeten daha yüksek sıcaklık gerekmektedir. Ancak ligninin hidrotermal karbonizasyonda dönüşüm mekanizması daha karmaşıktır. Hidrotermal karbonizasyonda ligninin bozunması bir yandan pirolize benzerken, diğer yandan da çözücünün sıcaklığına bağlı olarak karbon küre oluşumunda monomerlerin yeniden polimerizasyonunu kolaylaştırabilen su yoğunluğunda bir artışa neden olmaktadır (Saisu, 2003).

Lignoselülozik biyokütlenin yapısında selüloz, hemiselüloz, lignin, ekstraktif madde ve kül bulunmaktadır. Hidrotermal karbonizasyon yönteminde bu ana bileşenlerin karbon küreye dönüşümü farklı sıcaklıklar ve dönüşüm mekanizmaları üzerinden gerçekleşmektedir. Lignoselülozik biyokütlenin karbon küreye dönüşümünde, yapının bozunması kovalent bağlar ve hidrojen bağları gibi bileşenler arasındaki güçlü bağlar nedeniyle saf selüloz, hemiselüloz gibi tek bileşenlerin ayrışmasına kıyasla daha komplekstir. Genel olarak, lignoselülozik biyokütlenin yapısında bulunan bileşenlerin bozunma kolaylığı, aynı hidrotermal koşullar altında hemiselüloz, selüloz, lignin sırasını izlemektedir.

Lignoselülozik biyokütlenin yapısında bulunan bu bileşenler uygun reaksiyon ortamı ve reaksiyon sıcaklığında kendini oluşturan monomerlere parçalanabilirse karbon küreye dönüşebilmektedirler. Aksi takdirde lignoselülozik biyokütlenin hidrotermal karbonizasyonu ile piroliz benzeri bir oluşumla kömür benzeri ürünler (hidrochar) elde edilmektedir (Wang, 2018). Lignoselülozik biyokütlenin hidrotermal karbonizasyonunda, yapıda lignin içeriği düşük ise meydana gelen morfolojik dönüşümlerin selüloza çok benzer olduğu düşünülmektedir. Literatürde lignoselülozik bir biyokütle olan çavdar samanının 180 °C’de sulu ortamda gerçekleştirilen hidrotermal karbonizasyonunda herhangi bir yapısal bozunmaya uğramadığı ve lifli yapısını bozulmadan korunduğu görülmüştür. Sıcaklık 240 °C’ye yükseltildiğinde ise lifli yapının bozulduğu ve selüloza benzer küresel parçacıkların oluşmaya başladığı belirtilmiştir. Ancak bu küresel parçacıkların çavdar samanı liflerinin yüzeyinde meydana geldiği ve lifli yapının genel olarak hala orijinal yapısal iskeletini koruduğu düşünülmektedir (Falco, 2011). Bu nedenle, lignoselülozik bir biyokütle olan pirinç kabuğunun hidrotermal karbonizasyonu ile karbon küre oluşmasında sulu ortamın yetersiz kaldığı ve reaksiyon ortamına lignoselülozik biyokütleyi karbon küreye dönüştürebilecek ajanların ilave edilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır.

Lignoselülozik bir biyokütle olan pirinç kabuğunu monomerlerine ayrıştırabilmek amacıyla, reaksiyon ortamına HCl eklenerek farklı sıcaklıklarda ve artan reaksiyon süreleri ile karbon küre eldesi için bir seri deney yapılmıştır. Kütlece 1/1 HCl ilavesi ile oluşturulan asidik reaksiyon ortamında 200 °C’de ve farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen örneklerin SEM görüntüleri Şekil 3.8’de; 240 °C’de ve farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen örneklerin SEM görüntüleri Şekil 3.9’da ve 280 °C’de ve farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen örneklerin SEM görüntüleri Şekil 3.10’da verilmektedir. Sıcaklığın pirinç kabuğunun hidrotermal karbonizasyonunun üzerindeki etkisini araştırmak için, 200 °C, 240 °C ve 280 °C olmak üzere 3 farklı reaksiyon sıcaklığı seçilmiştir. Çünkü lignoselülozik bir biyokütle olan pirinç kabuğunun yapısında bulunan hemiselüloz yaklaşık 180-200 °C’de bozunmaktadır, selüloz 200-230 °C’nin üzerinde reaksiyona girmeye başlar ve lignin kısmen 260 °C’nin üzerinde ayrıştırılabilmektedir. (Funke ve Ziegler, 2010; Reza, 2014; Wang, 2018). Kütlece 1/1 HCl ilavesi ile asidik reaksiyon ortamında gerçekleşen hidrotermal karbonizasyon işleminde karbon küre oluşumunun 200 °C’de meydana gelen reaksiyonlarla başladığı düşünülmektedir.

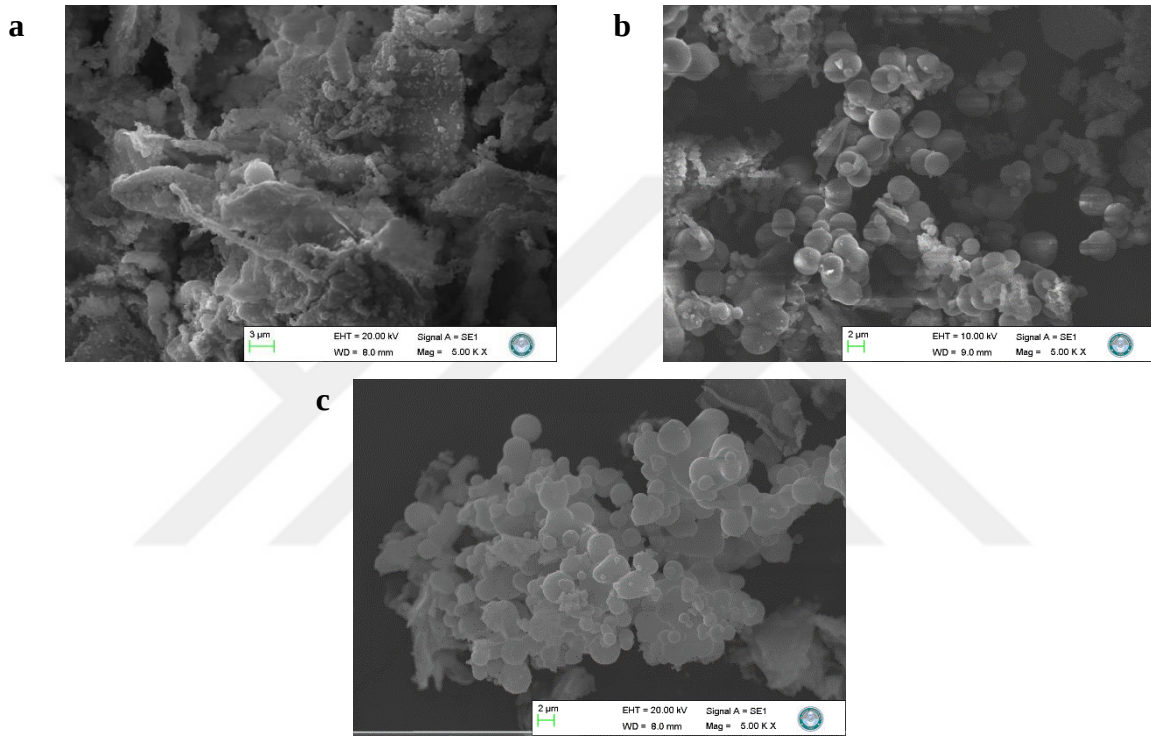
Şekil 3.8 incelendiğinde, 1/1 HCl ilavesi ile 200 °C’de gerçekleşen reaksiyonlarda reaksiyon süresi arttıkça küre morfolojisine benzer yapılar elde edildiği görülmektedir. Literatürde bu yapıların hemiselülozun çözünmesi ve bitki duvarında bulunan selülozun kısmen parçalanması ile oluştuğu düşünülmektedir (Xiao, 2012). 200 °C’de gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda, reaksiyon ortamının asidik olması sebebiyle pirinç kabuğunun sadece yüzeyinde, selülozdan oluşan karbon kürelere benzer, artan reaksiyon süresi ile orantılı olarak artan ve homojen olmayan küresel yapılar gözlenmiştir. Bu durum pirinç kabuğunun lignoselülozik biyokütlesini selüloza, hemiselüloza ve lignine ayrıştırmak için sıcaklığın yetersiz kalması ile açıklanabilmektedir (Funke ve Ziegler, 2010).



Şekil 3.8: 100-500 µm pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında 200 °C’de ve a) 1 saat b) 3 saat c) 6 saat reaksiyon süresinde elde edilen örneklere ait SEM görüntüleri.

Şekil 3.9’da verilen SEM görüntülerinde, 1/1 HCl ilavesi ile 240 °C’de 3 saat ve 6 saat sürecince gerçekleşen reaksiyonlarda artan reaksiyon süresi ile orantılı olarak küresel yapılar elde edilmiştir. 240 °C’de 1 saat sürecince gerçekleşen reaksiyonda elde edilen küreler henüz tam oluşmayan ve aglomere bir yapı göstermesine rağmen reaksiyon süresi arttıkça özellikle 6 saat süresince elde edilen örneğin gözlenen karbon küre oluşumu dikkat çekmektedir. Literatürde Falco ve arkadaşları çavdar samanını sulu ortamda ve 240 °C sıcaklıkta hidrotermal karbonizasyon işlemine tabi tutmuşlardır. Bu sıcaklıkta lignoselülozik bir

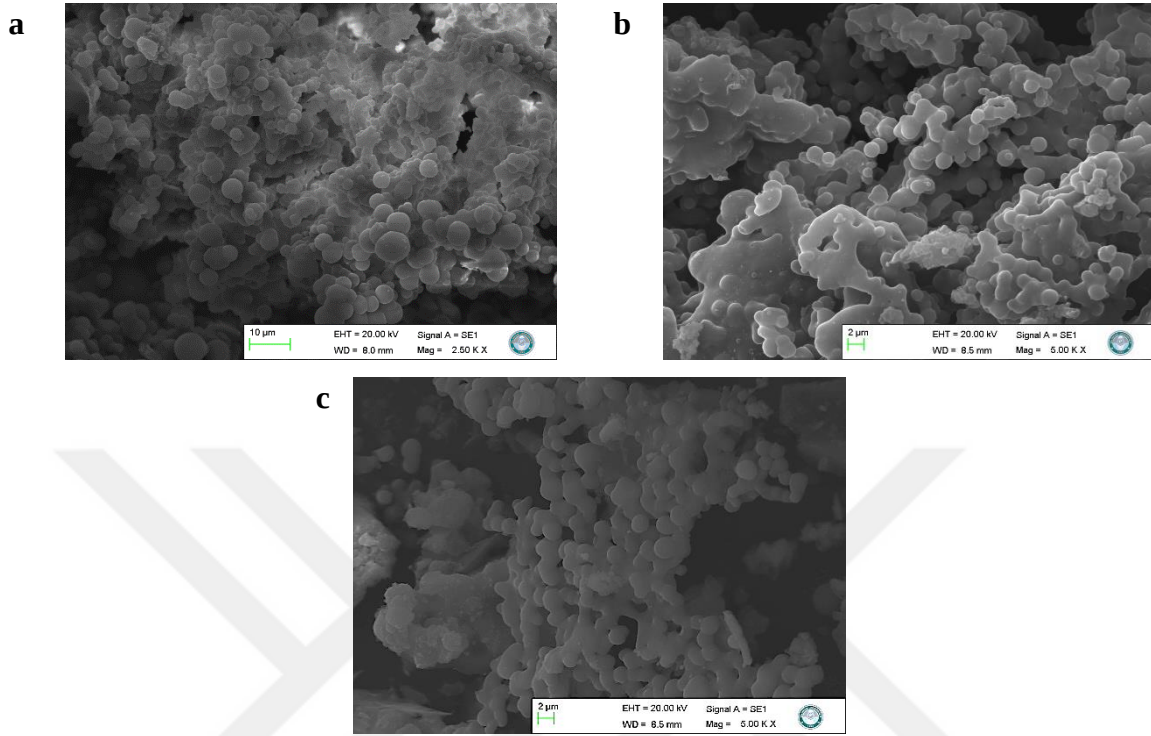
biyokütle olan çavdar samanının yüzeyinde yoğun karbon küre oluşumu SEM görüntüleri ile gözlenmiştir ancak yapının karbon küreye dönüşümü yetersizdir (Falco, 2011). Bu çalışmada aynı sıcaklık değeri için elde edilen görüntüler literatür ile kıyaslandığında, karbon küre oluşumunun daha etkili bir şekilde gerçekleştiği söylenebilir. Bu durum, reaksiyon ortamına katalizör olarak HCl ilavesi ile lignoselülozik biyokütlenin yapısının daha kolay oligomer ve monomerlerine ayrışarak karbon küreye dönüştüğünü düşündürmektedir.



Şekil 3.9: 100-500 µm pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında 240 °C’de ve a) 1 saat b) 3 saat c) 6 saat reaksiyon süresinde elde edilen örneklere ait SEM görüntüleri.

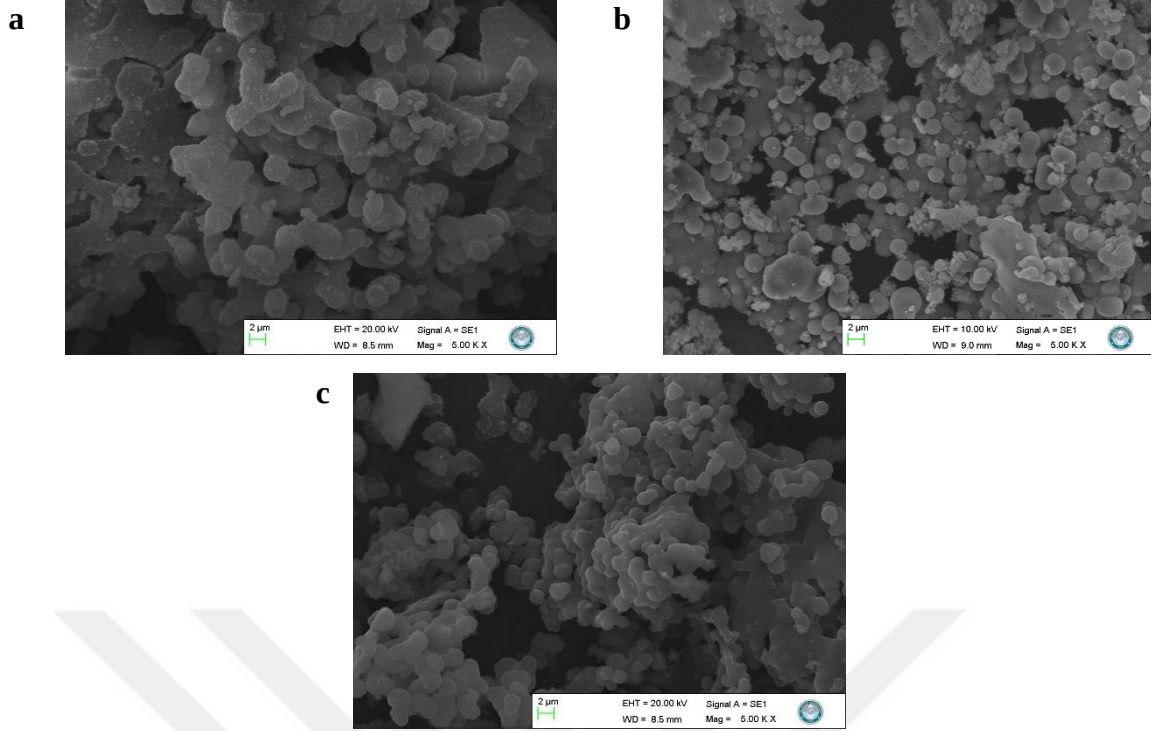
Reaksiyon ortamına kütlece 1/1 HCl ilavesi ile 280 °C’de gerçekleştirilen hidrotermal karbonizasyon işleminden elde edilen örneklerin SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 3.10), yine reaksiyon süresi arttıkça karbon küre oluşumunun arttığı görülmektedir. Özellikle 6 saat boyunca elde edilen kürelerin homojen ve pürüzsüz olan mükemmel küresel morfolojiye sahip olduğu açıktır. Elde edilen homojen karbon kürelerin ortalama küre çapı yaklaşık 1-4 µm aralığında belirlenmiştir. SEM fotoğrafları değerlendirildiğinde, artan reaksiyon sıcaklığı ve artan reaksiyon süresi ile beraber en ideal ve homojen küre morfolojisi gösteren örneğin PK-1/1 HCl-280 °C-6 s olduğu açıkça görülmektedir. Elde edilen örneklerin SEM görüntüleri incelendiğinde, sıcaklık artışının küre verimi ile doğru orantılı

olduğu ve zaman arttıkça daha verimli ve daha homojen karbon kürelerin elde edildiği anlaşılmaktadır.



Şekil 3.10: 100-500 µm pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında 280 °C’de ve a) 1 saat b) 3 saat c) 6 saat reaksiyon süresinde elde edilen örneklerle ait SEM görüntüleri.

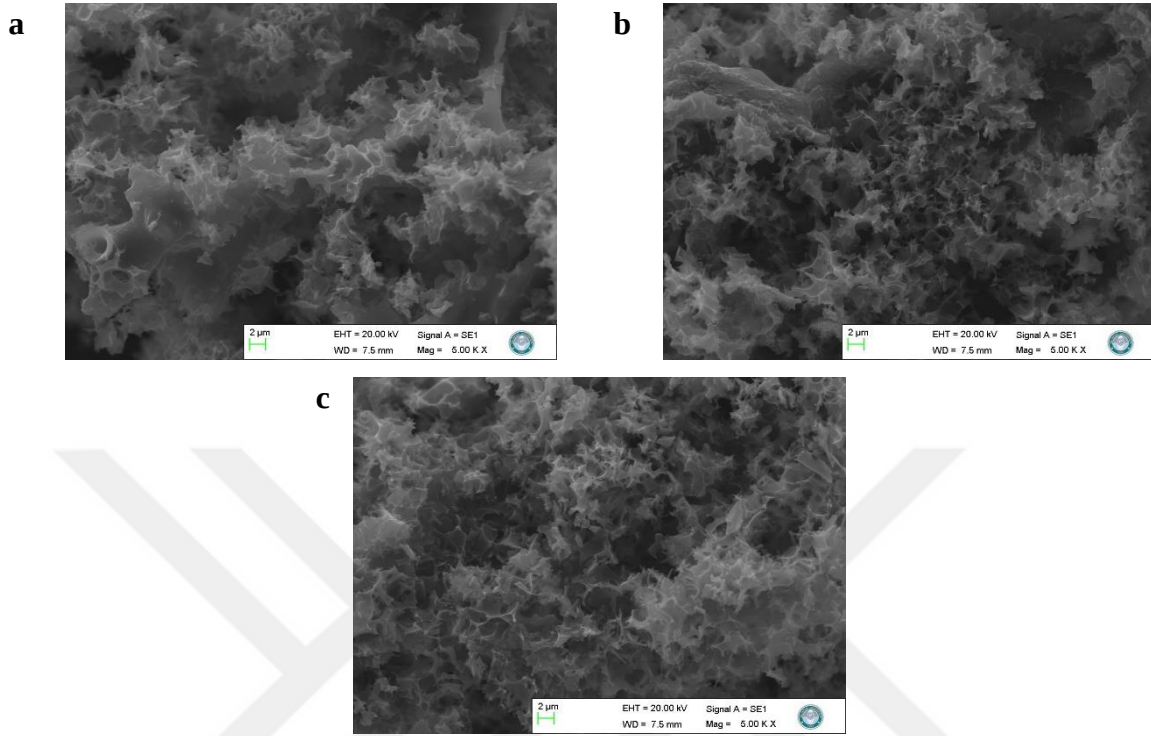
Asit miktarının karbon küre oluşumuna etkisini belirlemek amacıyla reaksiyon ortamına kütlece 2/1 oranında HCl ilavesi ile gerçekleştirilen deneylerde elde edilen örneklerin SEM görüntüleri Şekil 3.11’de verilmektedir. Kütlece 2/1 oranında HCl ilavesi ile 200 °C, 240 °C ve 280 °C’de 6 saat süresince elde edilen örneklerin SEM görüntüleri incelendiğinde, artan asit miktarının küre oluşumunun üzerine olumlu ya da olumsuz herhangi bir etkisi gözlemlenmemiştir. Örneklerle ait elde edilen SEM fotoğrafları, aynı sıcaklık ve reaksiyon süresinde kütlece 1/1 HCl ilavesi ile elde edilen örneklerle oldukça benzerlik göstermektedir. Artan asit miktarı ile karbon küre elde edilme süresi 1/1 HCl ilavesi ile gerçekleştirilen deneylerle aynı kalmıştır. Bu durumda karbon küre eldesi için artan asit miktarına gerek olmadığı sonucuna varılmıştır. Bu nedenle nano boyuta sahip pirinç kabuğundan karbon küre eldesi için gerçekleştirilen deneylerde artan asit miktarının etkisi incelenmemiştir. Lignoselülozik bir biyokütle olan pirinç kabuğunun lignoselülozik bileşenlerine bozunması 1/1 oranında HCl ilavesi ile gerçekleştirilebildiğinden kütlece 2/1 HCl ilavesi anlamsızdır.



Şekil 3.11: 100-500 µm pirinç kabuğundan kütlece 2/1 HCl içeren reaksiyon ortamında a) 200 °C b) 240 °C c) 280 °C’de ve 6 saat reaksiyon süresince elde edilen örneklerle ait SEM görüntüleri.

Pirinç kabuğundan yola çıkarak hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile 200 °C, 240 °C ve 280 °C sıcaklıklarda ve 6 saat süresince gerçekleştirilen deneylerden elde edilen örnekler, karbon küre örneklerinin yüzey alanlarını ve adsorpsiyon kapasitelerini arttırmak amacıyla 750 °C sıcaklıkta ve 2 saat süresince N₂ atmosferinde karbonize edilmiştir. Karbonizasyon işleminin amacı yüzey alanı düşük karbon küre örneklerinin ve karbon türevi malzemelerin spesifik yüzey alanları ve gözenek hacimlerini arttırmaktır. Karbonizasyon işlemi sonrasında elde edilen örneklerin SEM görüntüleri Şekil 3.12’de verilmektedir. Örneklerle ait SEM görüntüleri incelendiğinde, 200 °C’de elde edilen örneğin başta küre olmayan yüzey morfolojisinin değiştiği ve gözenek oluşumunun başladığı; artan sıcaklık etkisiyle 240 °C’de elde edilen örneğin gözenekli bir yapıya sahip olduğu ve başlangıçta ideal küre morfolojisine sahip 280 °C’de elde edilen örneğin karbonizasyonun etkisiyle küre yapısını koruyamadığı ve gözenekli bir yapıya dönüştüğü görülmektedir. 100-500 µm tane boyutuna sahip pirinç kabuğundan asidik reaksiyon ortamında, farklı sıcaklıklarda ve 6 saat reaksiyon süresince elde edilen bir seri örneğin karbonize edilmesiyle gözenekliliğinin arttığı anlaşılmaktadır. SEM fotoğraflarında açıkça görülen bu gözenekli yapı, bu örneklerle ait Tablo 3.7’de verilen artan mikro gözenek hacmini de doğrulamaktadır. Literatürde, karbon kürelerin yüksek sıcaklıkta karbonize edilmesiyle ilgili olarak oluşan bu gözenekli yapı, mikro gözenek

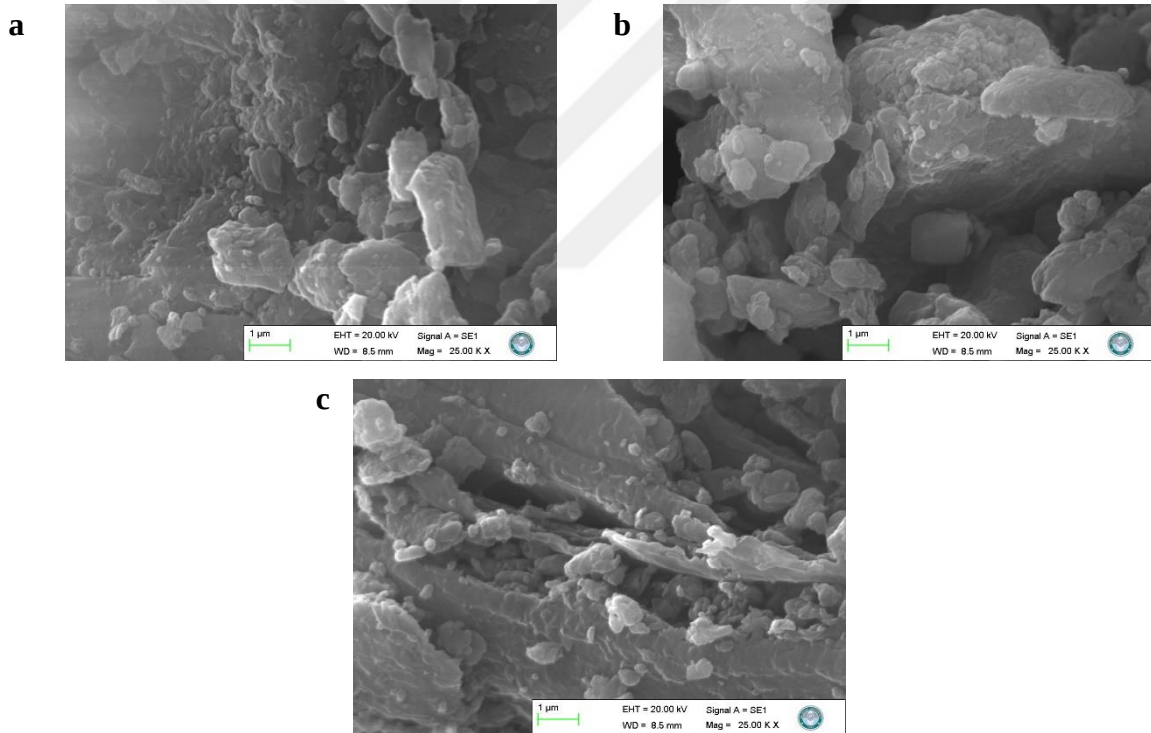
oluşumuna yol açan kısa ve oldukça kavisli aromatik alanların varlığına atfedilmiştir (Yu, 2012).



Şekil 3.12: 100-500 µm pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında a) 200 °C b) 240 °C c) 280 °C’de ve 6 saat reaksiyon süresince elde edilen örneklerin 750 °C’de 2 saat süresince karbonize edilmesiyle hazırlanan karbon türevi malzemelere ait SEM görüntüleri.

Nano boyuta sahip pirinç kabuğundan yola çıkarak hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile sulu süspansiyon ortamında 240 °C’de ve 6 saat reaksiyon süresince elde edilen örneklerin SEM görüntüleri Şekil 3.13’te, kütlece 1/1 HCl ilavesi ile oluşturulan asidik reaksiyon ortamında 200 °C’de ve farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat, 6 saat) elde edilen örneklerin SEM görüntüleri Şekil 3.14’te, 240 °C’de ve farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat, 6 saat) elde edilen örneklerin SEM görüntüleri Şekil 3.15’te ve 280 °C’de ve farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat, 6 saat) elde edilen örneklerin SEM görüntüleri Şekil 3.16’da verilmektedir. Ayrıca nano pirinç kabuğundan yola çıkarak hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile 200 °C, 240 °C ve 280 °C sıcaklıklarda ve 6 saat süresince gerçekleştirilen deneylerden elde edilen örnekler, 750 °C sıcaklıkta ve 2 saat süresince N₂ atmosferinde karbonize edilmiştir. Karbonizasyon işlemi sonrasında elde edilen karbon türevi malzemelerin SEM görüntüleri Şekil 3.17’de verilmektedir.

Şekil 3.13'te sulu ortamda elde edilen örneklerin SEM görüntüleri incelendiğinde, nano pirinç kabuğunun yapısının değiştiği anlaşılrken, herhangi bir küre oluşumu gözlemlenmemiştir. Aynı koşullar altında gerçekleşen bu durum 100-500 μm tane boyuna sahip pirinç kabuğundan elde edilen örnekler için de söz konusudur. Bu nedenle reaksiyon ortamına, nano pirinç kabuğunun lignoselülozik biyokütlesini selüloz, hemiselüloz ve lignine ayrıştırarak karbon nano küreye dönüşümünü kolaylaştıracak bir katalizör ilave edilmesi gerekmektedir. Nano boyuta sahip pirinç kabuğundan karbon küre eldesi için reaksiyon ortamına ilave edilecek katalizör seçilirken, mikro boyutta gerçekleştirilen deneyler göz önünde bulundurularak reaksiyon ortamı olarak sadece lignoselülozik parçalanmanın gerçekleştiği düşünülen HCl içeren asidik ortam seçilmiştir. Yani reaksiyon ortamına HCl haricinde herhangi bir katalizör eklenerek nano boyuta sahip pirinç kabuğundan karbon küre elde edilmesi üzerine reaksiyon ortamının etkisi incelenmemiştir.

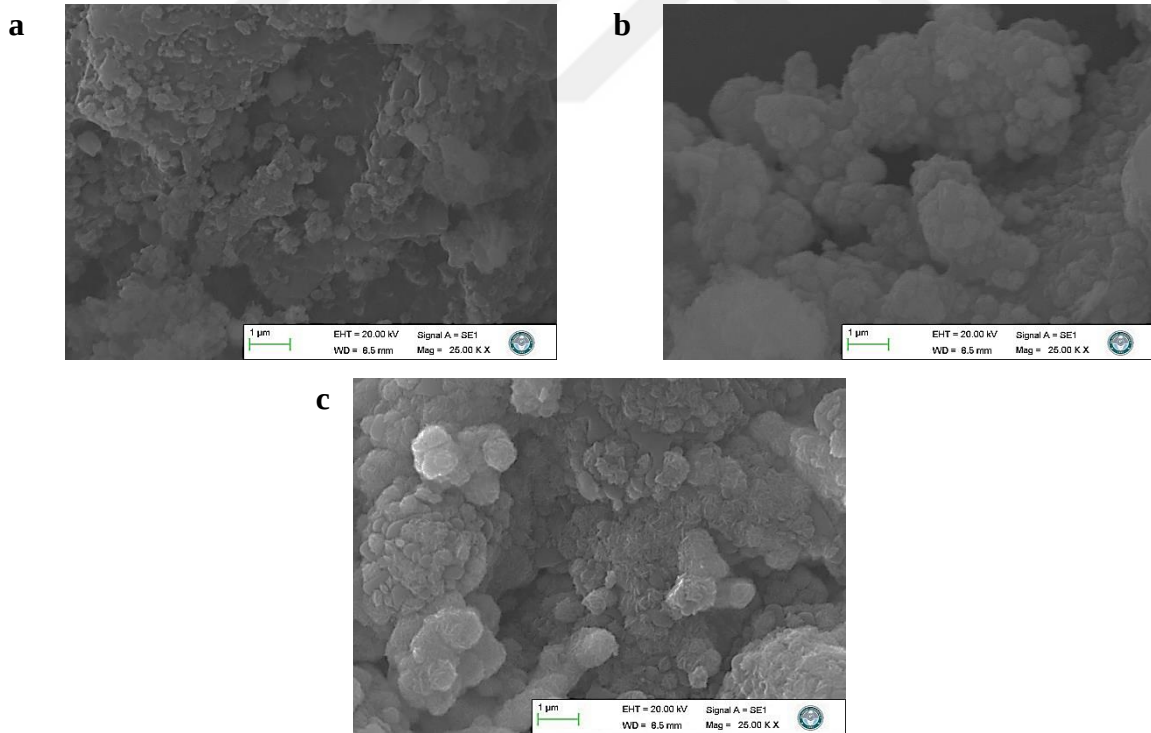


Şekil 3.13: Nano pirinç kabuğundan sulu reaksiyon ortamında a) 200 °C b) 240 °C c) 280 °C’de ve 6 saat süresince elde edilen örneklerle ait SEM görüntüleri.

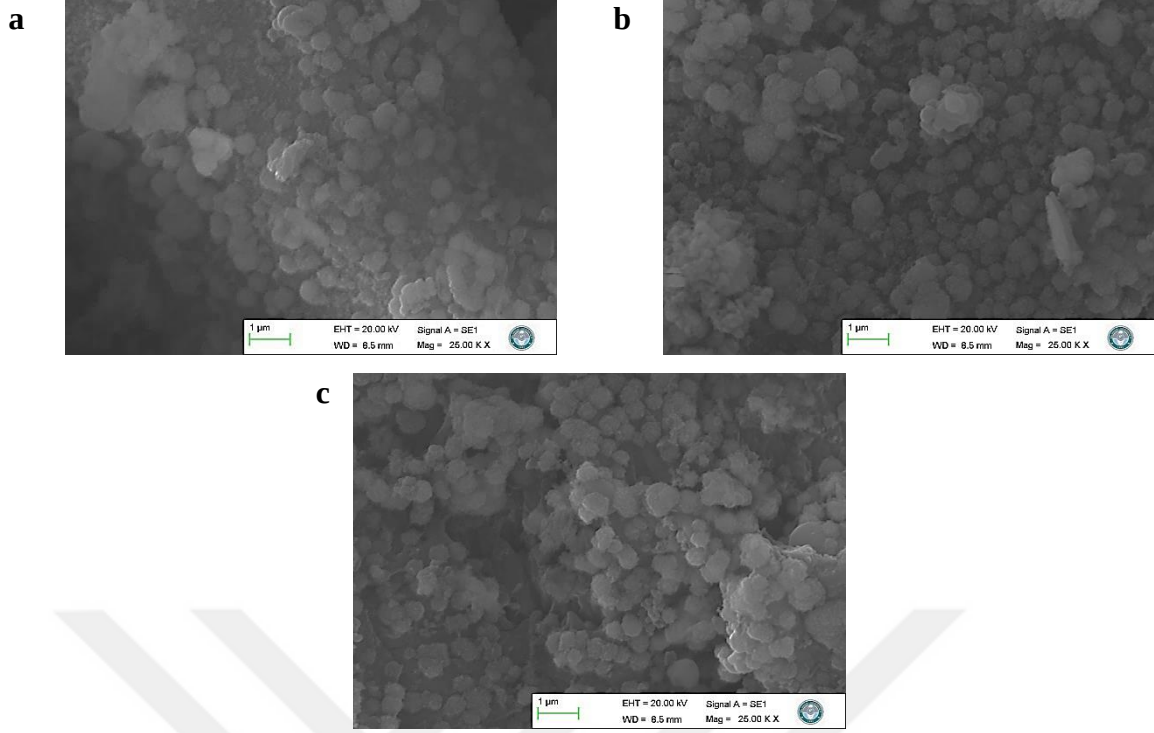
Nano pirinç kabuğundan yola çıkarak gerçekleştirilen hidrotermal karbonizasyonda reaksiyon ortamına kütlece 1/1 HCl ilave edildiğinde elde edilen örneklerde karbon nano küre oluşumu mevcuttur. Şekil 3.14, Şekil 3.15 ve Şekil 3.16’da verilen SEM görüntüleri birlikte değerlendirildiğinde, artan reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi ile başarılı bir şekilde karbon nano küre elde edildiği anlaşılmaktadır. Küre oluşumu 240 °C ve 280 °C’de

elde edilen örneklerde reaksiyon süresi arttıkça açıkça görülmektedir. En ideal ve homojen dağılımlı karbon küre morfolojisini NPK-1/1 HCl-280 °C-6 s örneği göstermektedir. Bu durum ideal karbon nano küre eldesi için gerekli sıcaklığın 280 °C ve gerekli reaksiyon süresinin 6 saat olduğunu bildirmektedir.

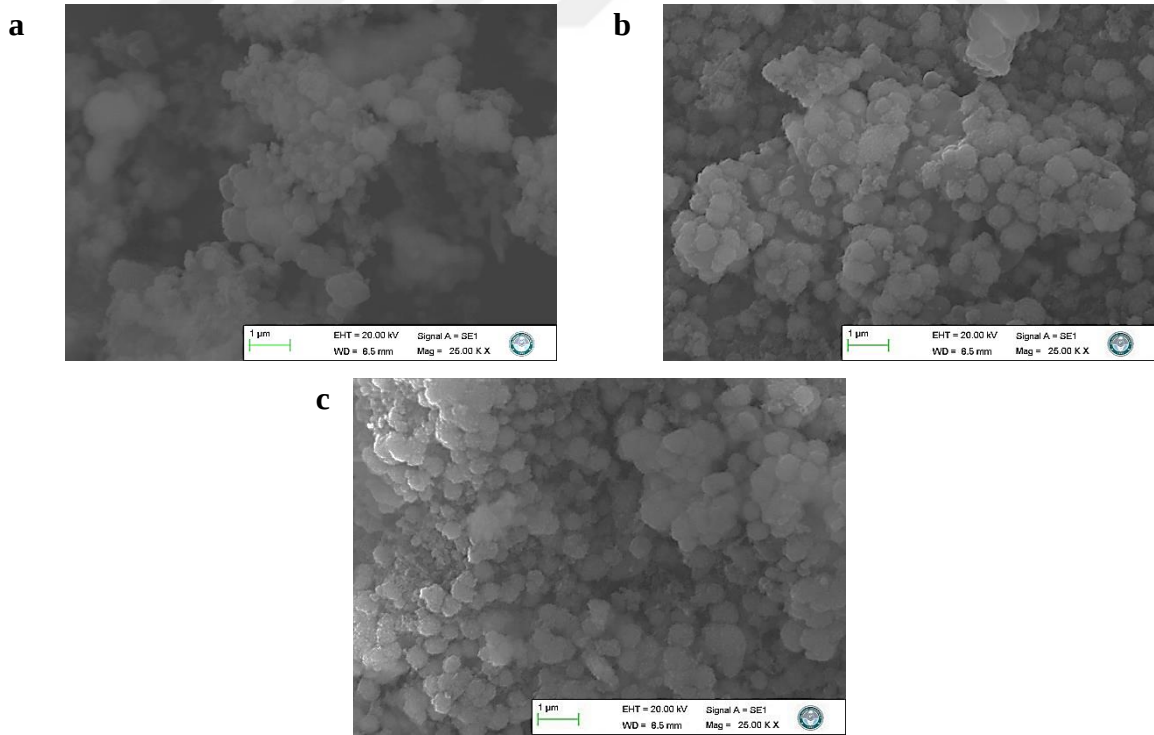
Reaksiyon ortamının, reaksiyon sıcaklığının ve reaksiyon süresinin aynı parametre olduğu, başlangıç biyokütle boyutu olarak mikro ya da nano seçimli deneylerde, biyokütle boyutunun karbon küre oluşumunu anlamlı bir şekilde etkilemediği, karbon küre oluşumunu reaksiyon süresini kısaltarak kolaylaştırmadığı ve karbon küre oluşum mekanizmasını değiştirmedeği ancak elde edilen karbon kürelerin SEM fotoğraflarında gözlenen çaplarının başlangıç maddesinin tane boyutuna bağlı olarak farklı olduğu sonucuna varılmıştır. Genellikle başlangıç maddesi olarak nano pirinç kabuğu kullanıldığında elde edilen karbon kürelerin nano boyutta olduğu görülmektedir. Ayrıca, bu tez çalışması başlangıç maddesi olarak nano boyutta pirinç kabuğunun kullanılması ve lignoselülozik biyokütleden karbon nano küre eldesine yönelik literatürdeki ilk çalışmadır.



Şekil 3.14: Nano pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında 200 °C’de ve a) 1 saat b) 3 saat c) 6 saat reaksiyon süresinde elde edilen örneklerle ait SEM görüntüleri.

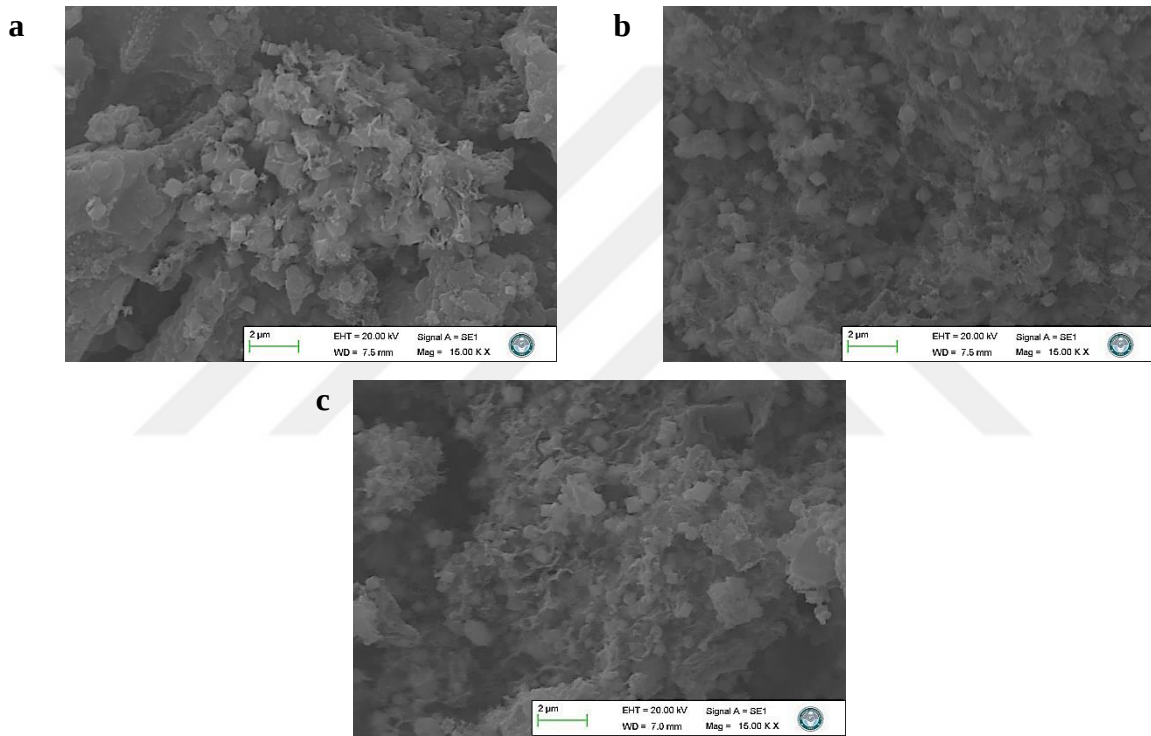


Şekil 3.15: Nano pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında 240 °C’de ve a) 1 saat b) 3 saat c) 6 saat reaksiyon süresinde elde edilen örneklerle ait SEM görüntüleri.



Şekil 3.16: Nano pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında 280 °C’de ve a) 1 saat b) 3 saat c) 6 saat reaksiyon süresinde elde edilen örneklerle ait SEM görüntüleri.

200 °C, 240 °C ve 280 °C sıcaklıklarda ve 6 saat süresince gerçekleştirilen deneylerden elde edilen karbon nano kürelerin 750 °C sıcaklıkta ve 2 saat süresince N₂ atmosferinde karbonize edilmesiyle hazırlanan karbonize örneklerin SEM görüntüleri incelendiğinde, karbon mikro gözenek oluşumunun baskın geldiği görülmektedir. Yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen bu karbonizasyon işlemi ile karbon nano kürelerin toplam gözenek hacimleri ve mikro gözenek hacimlerinin arttığı; mezo gözenek hacimlerinin de azaldığı Tablo 3.8’de verilen gözenek boyutu dağılım değerleri ile de anlaşılmaktadır. Bu değerler, karbonize karbon nano küre örneklerinin SEM görüntülerini doğrulanmaktadır.



Şekil 3.17: Nano pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında a) 200 °C b) 240 °C c) 280 °C’de ve 6 saat reaksiyon süresince elde edilen örneklerin 750 °C’de 2 saat süresince karbonize edilmesiyle hazırlanan karbon türevi malzemelere ait SEM görüntüleri.

Genel olarak her iki tane boyutuna sahip biyokütleden elde edilen karbon küre örneklerinin yüzey morfolojisini incelemek için gerçekleştirilen SEM görüntülerinin analiz sonuçlarını özetlemek gerekirse, lignoselülozik bir biyokütleden homojen ve ideal küre morfolojisine sahip karbon küre elde etmek için tane boyutu önemli olmaksızın gerekli reaksiyon ortamının 1/1 HCl içeren asidik ortam, gerekli sıcaklığın 280 °C ve gerekli reaksiyon süresinin 6 saat olduğu söylenebilmektedir.

3.2.3 EDX Analizleri

100-500 µm ve nano pirinç kabuğundan hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile elde edilen karbon küre örnekleri ve karbon türevi malzemelerin SEM görüntüleri yukarıda verilmiştir. Elde edilen her bir örneğin SEM analizi esnasında, X-ışınlarının dağılım enerjilerine göre EDX analizi gerçekleştirilerek % elementel içeriği değerleri tayin edilmiştir. 100-500 µm ve nano tane boyutuna sahip pirinç kabuğundan elde edilen karbon küre örnekleri ve karbon türevi malzemelerin EDX desenlerine ait yaklaşık % elementel içeriği değerleri sırasıyla Tablo 3.9 ve Tablo 3.10'da verilmektedir. Bu örneklerin EDX analizi ile C ve O içerikleri belirlenerek hidrotermal karbonizasyon yöntemine karşı davranışları incelenmiştir.

Tablo 3.9 incelendiğinde, mikro boyuta sahip pirinç kabuğundan hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile elde edilen tüm örneklerin % karbon içerikleri başlangıç maddesi olarak kullanılan pirinç kabuğuna kıyasla artış gösterirken, aynı zamanda % oksijen miktarlarında ise azalma gözlemlenmiştir. Saf 100-500 µm tane boyutuna sahip pirinç kabuğunun % C içeriği EDX analizi ile % 29 olarak belirlenmiştir. Farklı koşullarda elde edilen karbon küre örneklerinin ve karbon türevi malzemelerin karbon içerikleri % 29'dan % 49,2-92,3'e yükselmiştir. Lignoselülozik biyokütleden elde edilen ürünlerin karbon içeriğinin artması hidrotermal karbonizasyon işlemi sonucu olarak beklenen bir durumdur.

Reaksiyon ortamının küre oluşumuna etkisini incelemek için 240 °C reaksiyon sıcaklığı ve 3 saat reaksiyon süresi sabit tutularak, H₂O, HCl, H₂SO₄, H₃PO₄ ve NaOH ilave edilerek oluşturulan sulu, asidik ve bazik ortamlarda elde edilen örneklerin % C içeriği değerleri sırasıyla % 52,3, % 62,8, % 60,8, % 60,1 ve % 58,9; % O içeriği değerleri ise % 41,2, % 30,9, % 31,1, % 32,6 ve % 34,0 olarak bulunmuştur. Farklı reaksiyon ortamlarında elde edilen örnekler arasında C içeriği en yüksek olan, HCl içeren reaksiyon ortamında elde edilen PK-1/1 HCl-240 °C-3 s örneğidir. Bu sonuçlar ile, hidrotermal karbonizasyon ile karbon küre eldesi için en verimli ortamın HCl içeren asidik ortam olduğu doğrulanmıştır.

Sulu ortamda gerçekleşen reaksiyonlarda, 200 °C, 240 °C, 280 °C sıcaklıklarda ve 6 saat süresince elde edilen örneklerin % C içeriği değerleri artan reaksiyon sıcaklığı ile birlikte % 49,2, % 53,6 ve % 56,0 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar, sulu ortamda elde edilen karbon türevi malzemelerin artan reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak % C içeriğinin kendi aralarında kıyaslanan sonuçlarında küçük bir miktarda artış gösterdiğini ancak maksimum % 56 C içeriği ile karbon küreye dönüşümünün tamamlanmadığını düşündürmektedir. EDX verileri,

SEM fotoğraflarına paralel olarak, lignoselülozik biyokütlenin sulu ortamda ayrışarak değerli karbon ürünlere tam olarak dönüşmediğini doğrulamaktadır.

Kütlece 1/1 HCl ilavesi ile oluşturulan asidik reaksiyon ortamında, pirinç kabuğunun farklı reaksiyon sıcaklığı (200 °C, 240 °C, 280 °C) ve farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat, 6 saat) hidrotermal karbonizasyonu ile elde edilen örneklerin % elementel içeriği değerleri karşılaştırıldığında, sıcaklık ve reaksiyon süresi artışıyla birlikte katı örneklerin saf pirinç kabuğuna oranla karbon içeriği artarken, aynı oranda oksijen içeriğinin azaldığı görülmüştür. 200 °C’de 1 saat, 3 saat ve 6 saat reaksiyon sürelerinde elde edilen örneklerin C içeriği değerleri sırasıyla % 58,4, % 60,1 ve % 62,3; O içeriği değerleri ise % 35,9, % 33,6 ve % 31,9 olarak bulunmuştur. 240 °C’de 1 saat, 3 saat ve 6 saat reaksiyon sürelerinde elde edilen örneklerin C içeriği değerleri sırasıyla % 63,4, % 64,9 ve % 68,6; O içeriği değerleri ise % 32,9, % 29,8 ve % 26,7 olarak belirlenmiştir. 280 °C’de 1 saat, 3 saat ve 6 saat reaksiyon sürelerinde elde edilen örneklerin C içeriği değerleri sırasıyla % 70,4, % 72,9 ve % 74,8; O içeriği değerleri ise % 23,4, % 21,1 ve % 19,2 olarak tayin edilmiştir. Tüm bu sonuçlar, lignoselülozik biyokütlenin hidrotermal karbonizasyonunda sıcaklığın, süreden çok daha etkili bir değişken olduğunu göstermektedir ve karbon içeriği en yüksek olan örneğin PK-1/1 HCl-280 °C-6 s olduğu açıkça görülmektedir. Literatürde Falco ve arkadaşları hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile glikoz, selüloz ve çavdar samanından elde edilen ürünlerin % karbon içeriklerini belirlemişlerdir. 140 °C-180 °C gibi düşük sıcaklık aralığında selülozdan elde edilen ürünün % C içeriği % 37 olarak görülmüştür ve bu sıcaklıklarda elde edilen ürünün saf selüloza göre sadece küçük değişikliklere uğradığı gözlemlenmiştir. 180 °C-200 °C aralığında ise % C içeriği keskin bir artış ile ~% 60 olarak belirlenmiştir. Bu sıcaklıklarda glikoz ve çavdar samanının karbon içeriği ise ~% 60-65’tir. Sıcaklığa bağlı olan bu artışın sebebi, selülozun yapısının bu sıcaklık aralığında bozunması ile açıklanmaktadır. Literatürde 200 °C sıcaklık, selüloz türevi malzemeler için kritik sıcaklık olarak belirtilmiştir. Bu noktaya kadar elde edilen ürünlerin karbon içerikleri düşük iken, bu sıcaklığa ulaştıktan sonra, karbon içeriği değerlerinde yüksek bir artış görülmüştür. 280 °C’ye kadar olan sıcaklıklarda ise, yalnızca küçük değişiklikler meydana gelmiştir ve bu sıcaklık aralığında glikoz, selüloz ve çavdar samanının karbon içerikleri % 65-75 aralığında belirlenmiştir (Falco, 2011). Selüloz ve lignoselülozik biyokütleden elde edilen ürünlerin düşük sıcaklıklardaki % C verimi kıyaslandığında, lignoselülozik biyokütleden elde edilen ürünlerin karbon içeriğinin selülozdan elde edilen ürünlere kıyasla daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum, lignoselülozik biyokütlenin yapısında bulunan hemiselülozun

varlığına atfedilebilir. Çünkü hemiselüloz, selüloza oranla daha az kararlıdır ve daha düşük sıcaklıklarda monomerlerine ayrışabilmektedir (Mok, 1992; Titirici, 2012). Sevilla ve Fuertes yaptıkları bir çalışmada glikoz, sukroz ve nişastayı 170 °C-240 °C'deki farklı sıcaklıklarda ve 0,5-15 saat aralığında değişen farklı reaksiyon sürelerinde hidrotermal karbonizasyona tabi tutmuşlardır. Farklı koşullarda elde edilen örneklerin karbon içerikleri % 64,16-66,29 ve oksijen içerikleri ise % 29,59-31,74 aralığında bulunmuştur (Sevilla ve Fuertes, 2009b). Son olarak literatürde yapılan başka bir çalışmada, selülozun 225 °C'de hidrotermal karbonizasyonu ile elde edilen örneğin % C içeriği 75,15 ve % O içeriği 24,85 olarak bulunmuştur (Gülbay, 2009). Literatürde elde edilen örneklerin % elementel içeriği sonuçları, bu çalışmada asidik ortamda elde edilen karbon küre örneklerinin % C ve % O içerikleri ile benzerlik göstermektedir.

Kütlece 2/1 HCl ilavesi ile oluşturulan asidik reaksiyon ortamında, pirinç kabuğunun farklı reaksiyon sıcaklığı (200 °C, 240 °C, 280 °C) ve 6 saat süresince hidrotermal karbonizasyonu ile elde edilen örneklerin C içeriği değerleri sıcaklığa bağlı olarak sırasıyla % 71,1, % 72,4 ve % 73,9; O içeriği değerleri ise % 23,8, % 21,7 ve % 20,0 olarak bulunmuştur. Bu örneklerin % elementel içeriği değerleri, aynı sıcaklık ve reaksiyon süresinde kütlece 1/1 oranında HCl ilavesi ile elde edilen örneklerin % C ve % O içerikleri ile oldukça benzerlik göstermektedir. Çünkü asit oranına bağlı olmaksızın, HCl içeren reaksiyon ortamında pirinç kabuğunun hidrotermal karbonizasyonu ile karbon küre oluşumu sağlanmıştır.

Tablo 3.9 incelendiğinde, elde edilen ürünler arasında en yüksek karbon içeriği; asidik ortamda sırasıyla 200 °C, 240 °C ve 280 °C sıcaklıklarda ve 6 saat süresince gerçekleştirilen deneylerden elde edilen karbon kürelerin 750 °C sıcaklıkta ve 2 saat süresince N₂ atmosferinde karbonize edilmesiyle hazırlanan karbon türevi malzemelere ait olduğu görülmüştür. Tablo 3.9'da karbonizasyon işlemi sonrasında elde edilen örneklerin C içeriği değerleri % 90,4, % 91,7 ve % 92,3; O içeriği değerleri ise % 5,6, % 5,3 ve % 4,5 olarak verilmiştir. Karbonize edilen örnekler, karbonize edilmeyen örnekler ile kıyaslandığında, karbonizasyon esnasında karbon küre örneklerinin yüksek sıcaklıklarda termal ayrışmasıyla hidrojen, azot, oksijen ve kükürt gibi karbon dışı elementlerin yapıdan uzaklaştığı anlaşılmaktadır. Ayrıca, örneklerin C içeriği ile ters orantılı olarak % O içerikleri azalmıştır. Oksijen içeriğinde meydana gelen bu azalma, karbon küre örneklerinin yüzeyinde bulunan oksijen içeren fonksiyonel grubun artan karbonizasyon sıcaklığıyla CO, CO₂ ve CO+CO₂'ye dönüşümü ile açıklanabilir (Tran, 2017).

Tablo 3.9: 100-500 µm pirinç kabuğundan elde edilen karbon küre örneklerine ait % elementel içerik değerleri.

Örnek	C (%)	O (%)
PK-H ₂ O-240 °C-3 s	52,3	41,2
PK-1/1 HCl-240 °C-3 s	62,8	30,9
PK-1/1 H ₂ SO ₄ -240 °C-3 s	60,8	31,1
PK-1/1 H ₃ PO ₄ -240 °C-3 s	60,1	32,6
PK-1/1 NaOH-240 °C-3 s	58,9	34,0
PK-H ₂ O-200 °C-6 s	49,2	43,5
PK-H ₂ O-240 °C-6 s	53,6	39,8
PK-H ₂ O-280 °C-6 s	56,0	36,4
PK-1/1 HCl-200 °C-1 s	58,4	35,9
PK-1/1 HCl-200 °C-3 s	60,1	33,6
PK-1/1 HCl-200 °C-6 s	62,3	31,9
PK-1/1 HCl-240 °C-1 s	63,4	32,9
PK-1/1 HCl-240 °C-3 s	64,9	29,8
PK-1/1 HCl-240 °C-6 s	68,6	26,7
PK-1/1 HCl-280 °C-1 s	70,4	23,4
PK-1/1 HCl-280 °C-3 s	72,9	21,1
PK-1/1 HCl-280 °C-6 s	74,8	19,2
PK-2/1 HCl-200 °C-6 s	71,1	23,8
PK-2/1 HCl-240 °C-6 s	72,4	21,7
PK-2/1 HCl-280 °C-6 s	73,9	20,0
PK-1/1 HCl-200 °C-6 s+K	90,4	5,6
PK-1/1 HCl-240 °C-6 s+K	91,7	5,3
PK-1/1 HCl-280 °C-6 s+K	92,3	4,5

Tablo 3.10’da, nano pirinç kabuğundan hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile elde edilen örneklerin karbon ve oksijen içerikleri incelenmiştir. Sulu ortamda 6 saat süresince gerçekleştirilen reaksiyonlarda 200 °C’de elde edilen örneğin C içeriği % 50,9 ve O içeriği % 42,4; 240 °C’de elde edilen örneğin C içeriği % 52,7 ve O içeriği % 40,5 ve 280 °C’de elde edilen örneğin C içeriği % 55,9 ve O içeriği % 36,3 olarak bulunmuştur. Elde edilen bu örneklerin karbon içeriklerinin yüksek olmamasının sebebi, sulu ortamda gerçekleşen reaksiyonlarda lignoselülozik biyokütlenin sıcaklık artmasına rağmen monomerlerine ayırışamaması sebebiyle, karbon küreye dönüşümünün tam olarak gerçekleşmemesidir. Bu durum SEM fotoğrafları ile de doğrulanmaktadır.

Nano pirinç kabuğunun hidrotermal karbonizasyon ile elde edilen örneklerin % C içerikleri incelendiğinde, asit katalizli karbonizasyondan elde edilen örneklerinin içerdikleri % karbon miktarlarının sulu ortamda elde edilen örneklerden daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Kütlece 1/1 HCl ilavesi ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda farklı reaksiyon sıcaklığı ve farklı

reaksiyon sürelerinde elde edilen örneklerin yapısı, SEM fotoğraflarından da görüldüğü gibi, asidin varlığı ile artan sıcaklık ve artan reaksiyon süresinin etkisiyle karbon küreye dönüşmektedir. Bu dönüşüm sonucunda, 200 °C, 240 °C ve 280 °C sıcaklıklarda artan reaksiyon süresinin etkisiyle elde edilen karbon kürelerin en yüksek C içerikleri sırasıyla % 63,4, % 67,5 ve % 72,8 iken yine aynı koşullarda en düşük O içerikleri % 32,6, % 24,2 ve % 21,6 olarak belirlenmiştir. Elde edilen veriler, lignoselülozik biyokütlenin yapısında bulunan selüloz, hemiselüloz ve ligninin artan sıcaklıklarda bozunarak monomerlerine ayrışmasıyla oluşan karbon küre miktarına bağlı olarak karbon veriminin arttığını doğrulamaktadır. Yani 280 °C sıcaklıkta ve 6 saat süresince elde edilen örneğin karbon küreye dönüşümünü, yüksek C içeriği ile elementel analiz sonuçları da doğrulamaktadır.

Karbonize karbon nano kürelerin elementel analiz sonuçları incelendiğinde, C içeriği değerlerinin % 90,8, % 92,1 ve % 92,8; O içeriği değerlerinin ise % 6,1, % 4,5 ve % 4,2 olarak belirlendiği görülmektedir. Bu örnekler karbonize edilmeyen karbon nano küreler ile kıyaslandığında, karbon miktarlarındaki artışa paralel olarak oksijen miktarlarında meydana gelen azalma, mikro boyuttaki karbonize karbon kürelerde olduğu gibi yapıdan uçucu bileşenlerin uzaklaşması ve yapıda bulunan oksijen içeren fonksiyonel grupların dönüşümüne atfedilebilmektedir.

Tablo 3.10: Nano pirinç kabuğundan elde edilen karbon küre örneklerine ait % elementel içerik değerleri.

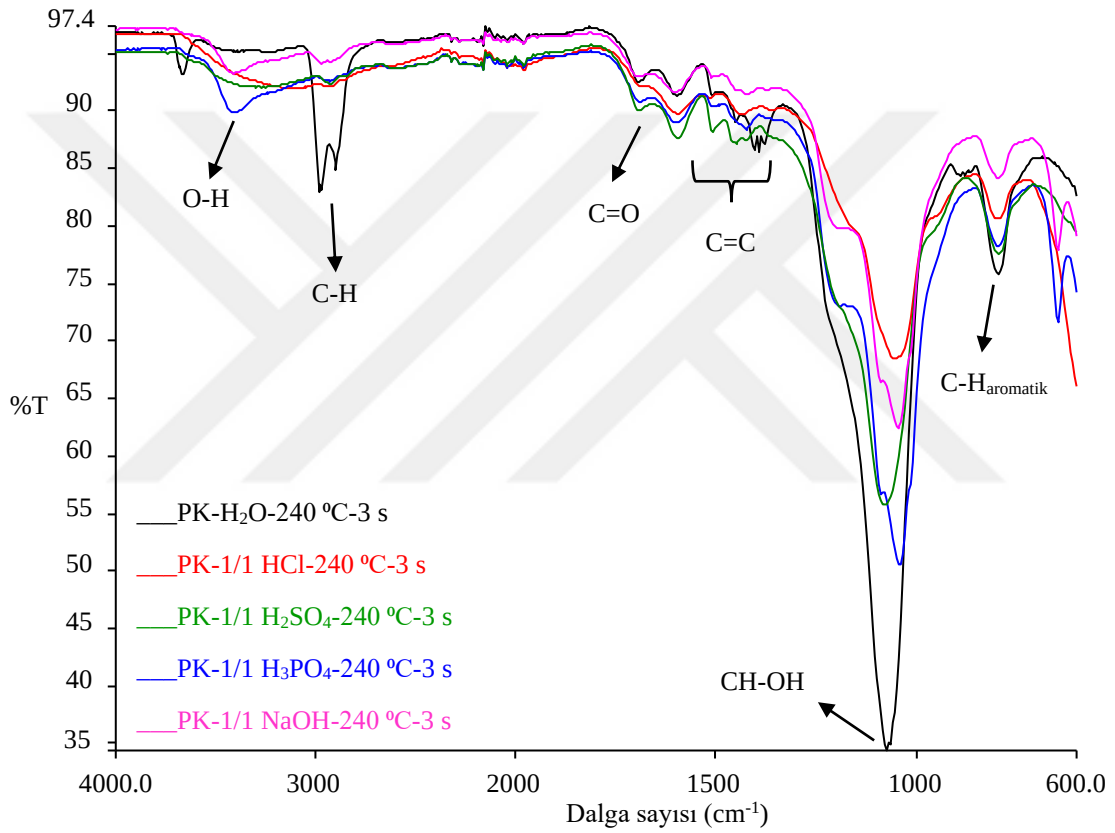
Örnek	C (%)	O (%)
NPK-H ₂ O-200 °C-6 s	50,9	42,4
NPK-H ₂ O-240 °C-6 s	52,7	40,5
NPK-H ₂ O-280 °C-6 s	55,9	36,3
NPK-1/1 HCl-200 °C-1 s	60,1	35,2
NPK-1/1 HCl-200 °C-3 s	60,9	34,9
NPK-1/1 HCl-200 °C-6 s	63,4	32,6
NPK-1/1 HCl-240 °C-1 s	63,9	33,4
NPK-1/1 HCl-240 °C-3 s	65,5	29,1
NPK-1/1 HCl-240 °C-6 s	67,5	24,2
NPK-1/1 HCl-280 °C-1 s	69,4	24,9
NPK-1/1 HCl-280 °C-3 s	71,5	23,2
NPK-1/1 HCl-280 °C-6 s	72,8	21,6
NPK-1/1 HCl-200 °C-6 s+K	90,8	6,1
NPK-1/1 HCl-240 °C-6 s+K	92,1	4,5
NPK-1/1 HCl-280 °C-6 s+K	92,8	4,2

3.2.4 FTIR-ATR Analizleri

100-500 μm tane boyutuna sahip pirinç kabuğundan hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile elde edilen karbon küre örneklerinin ve karbon türevi malzemelerin yapısında bulunan fonksiyonel gruplar FTIR ile karakterize edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi sabit tutularak 240 °C ve 3 saat süresince farklı reaksiyon ortamlarında elde edilen örneklerin FTIR-ATR spektrumları Şekil 3.18’de verilmiştir. Şekil 3.18 incelendiğinde genel olarak, 3600-3000 cm^{-1} civarında bulunan geniş bant lignoselülozik biyokütlenin yapısında bulunan selüloz, hemiselüloz ve lignine ait hidroksil gruplarının O-H gerilme titreşimlerine atfedilebilir (Stuart, 1996). ~2900 cm^{-1} civarında bulunan bant yapıda bulunan alifatik karbonun =C-H gerilme titreşimlerine bağlı olabilir. ~1700 cm^{-1} civarlarında gözlenen bant, selüloz, hemiselüloz ve ligninin karbonil gruplarına ait C=O gerilme titreşimlerinden kaynaklanır. 1600-1450 cm^{-1} bandındaki çoklu bant aromatik yapıda bulunan -C=C titreşimlerine atfedilebilir. ~1030 cm^{-1} civarındaki kuvvetli bant eter, fenol ve alkol grubundaki bağların C-O gerilme titreşimlerine karşılık gelir. Son olarak, ~800 cm^{-1} civarındaki bant aromatik yapının C-H titreşimlerine atfedilmektedir (Simon ve Clerc, 1966; Burneau ve Carteret, 2000; Sharma ve Uma, 2010). Sulu ortamda gerçekleşen reaksiyona ait örneğin siyah renk ile belirtilen FTIR spektrumu, saf pirinç kabuğuna oldukça benzemektedir. Sulu ortamda 3 saat süresince gerçekleşen hidrotermal karbonizasyonda pirinç kabuğunun karbon küreye dönüşümünün yetersiz olduğu FTIR spektrumu ile birlikte SEM görüntülerinden de doğrulanmaktadır.

Lignoselülozik bir biyokütle olan pirinç kabuğundan karbon küre elde edildiğinde, karbon kürenin yapısında 3 belirgin değişim beklenmektedir. Birincisi, 3600-3000 cm^{-1} ’e karşılık gelen karboksil veya hidroksil grupları ile ~1030 cm^{-1} ’de gözlenen >CH-OH gerilme titreşimlerine ait bant yoğunluklarının küre oluşumu esnasında gerçekleşen dehidrasyon reaksiyonlarının etkisiyle zayıflamasıdır (Sevilla ve Fuertes, 2009b). İkincisi 1600-1450 cm^{-1} dalga sayısı aralığında gözlenen C=C çoklu bantların, yapının karbon küreye dönüşmesiyle oluşan aromatik yapıyı doğrulamasıdır. Üçüncüsü ise 875-750 cm^{-1} ’e karşılık gelen bantların aromatik C-H düzlem dışı bükülme titreşimlerine atfedilmesidir (Lua, 2004). Bu duruma istinaden, HCl içeren asidik reaksiyon ortamında elde edilen örneğin kırmızı renk ile belirtilen FTIR spektrumunda, O-H gerilme titreşimleri, alifatik C-H gerilme titreşimleri ve C-O gerilme titreşimlerinin yoğunluğunun azalması oluşan küre yapısını göstermektedir. Ayrıca H₂SO₄, H₃PO₄ ve NaOH içeren farklı reaksiyon ortamlarında elde edilen örneklerle ait FTIR spektrumları incelendiğinde, her bir örnek için yapının saf pirinç kabuğuna kıyasla

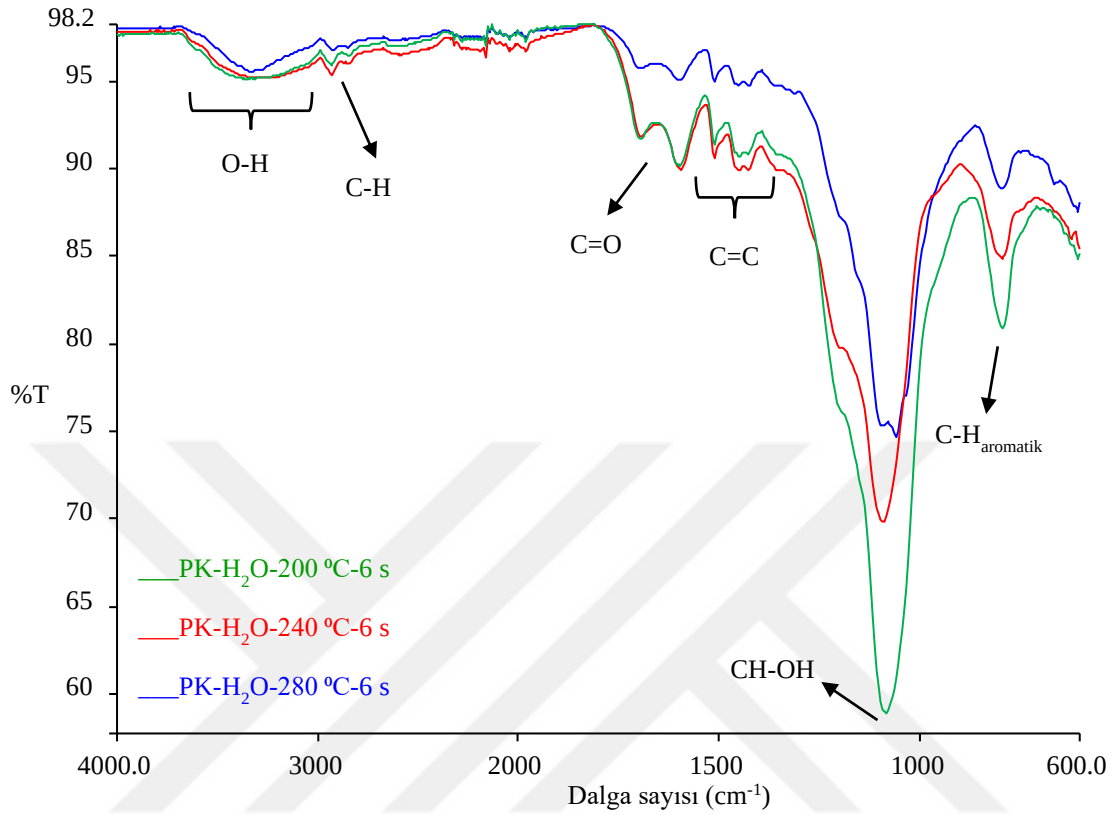
değiştii gör÷lmektedir. Hidrotermal karbonizasyon herhangi bir ajan varlığında gerçekleştiğinde, aromatik halkanın gerilme titreşimlerine atfedilen bölgede yani 1520-1450 cm^{-1} 'de bulunan iki zayıf bant bazı farklılıklar göstermektedir (Titirici, 2007a). Bu durum, pirinç kabuğunun yapısında bulunan lignoselülozik bileşenlerin ajanların etkisiyle çözünmesi ve alt birimlerine ayrışarak karbon küre oluşumunun başlaması ile açıklanabilir. Ancak bu değişimin karbon küreye dönüşümünü sadece FTIR analizi ile açıklamak anlamlı değildir. SEM fotoğraflarından da bilindiğı gibi pirinç kabuğı sadece HCl içeren reaksiyon ortamında tamamen karbon küreye dönüşebilmiştir.



Şekil 3.18: 100-500 μm pirinç kabuğundan 240 °C'de 3 saat süresince ve farklı reaksiyon ortamlarında elde edilen örneklere ait FTIR-ATR spektrumları.

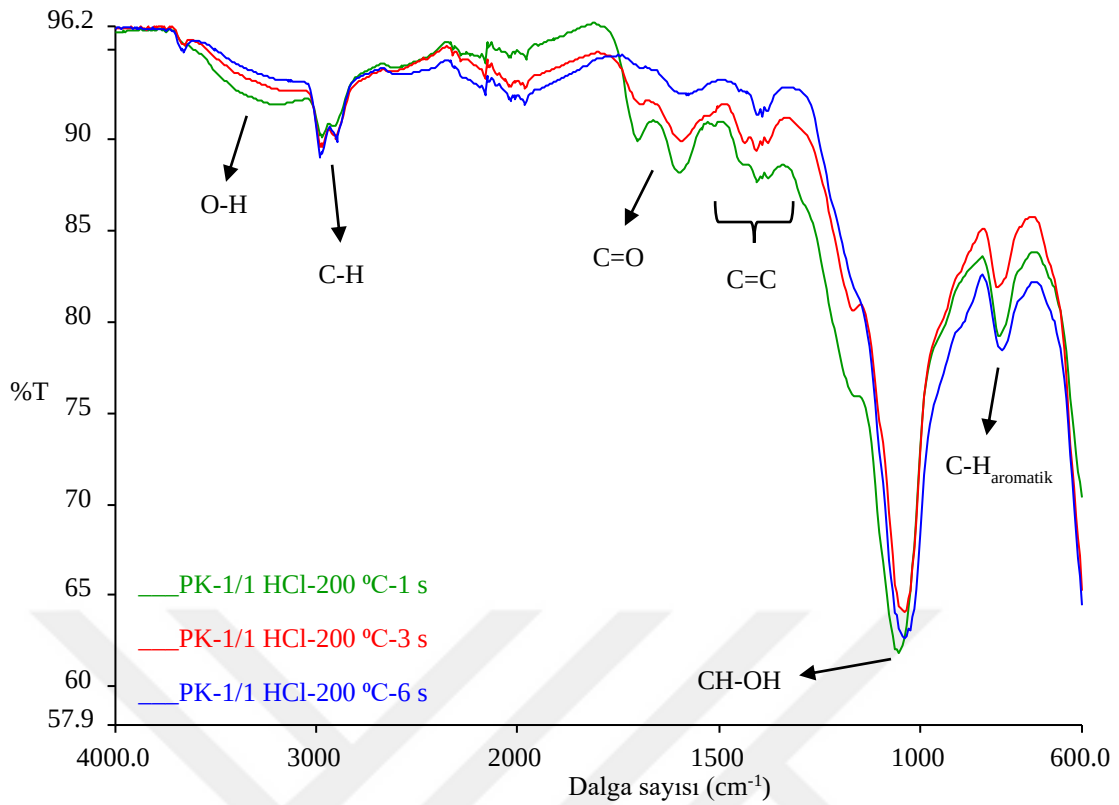
Sulu ortamda gerçekleşen reaksiyonlarda, 200 °C, 240 °C, 280 °C sıcaklıklarda ve 6 saat süresince elde edilen karbon türevi malzemelerin FTIR-ATR spektrumları Şekil 3.19'da verilmiştir. Sulu ortamda artan reaksiyon sıcaklıkları ile gerçekleşen reaksiyonlarda lignoselülozik biyokütlenin yapısında bulunan hemiselüloz, selüloz ve ligninin bir miktar bozunmaya başladığı ancak karbon küre oluşumunun yetersiz olduğu bu örneklere ait SEM fotoğraflarından bilinmektedir. ~2930-2840 cm^{-1} 'de gözlenen ikili bant alifatik C-H gerilme

titreşimlerinden kaynaklanmaktadır ve polimerik maddelerin parçalanmasıyla ortaya çıkan alifatik yapıların varlığını doğrulamaktadır (Wang, 2018).



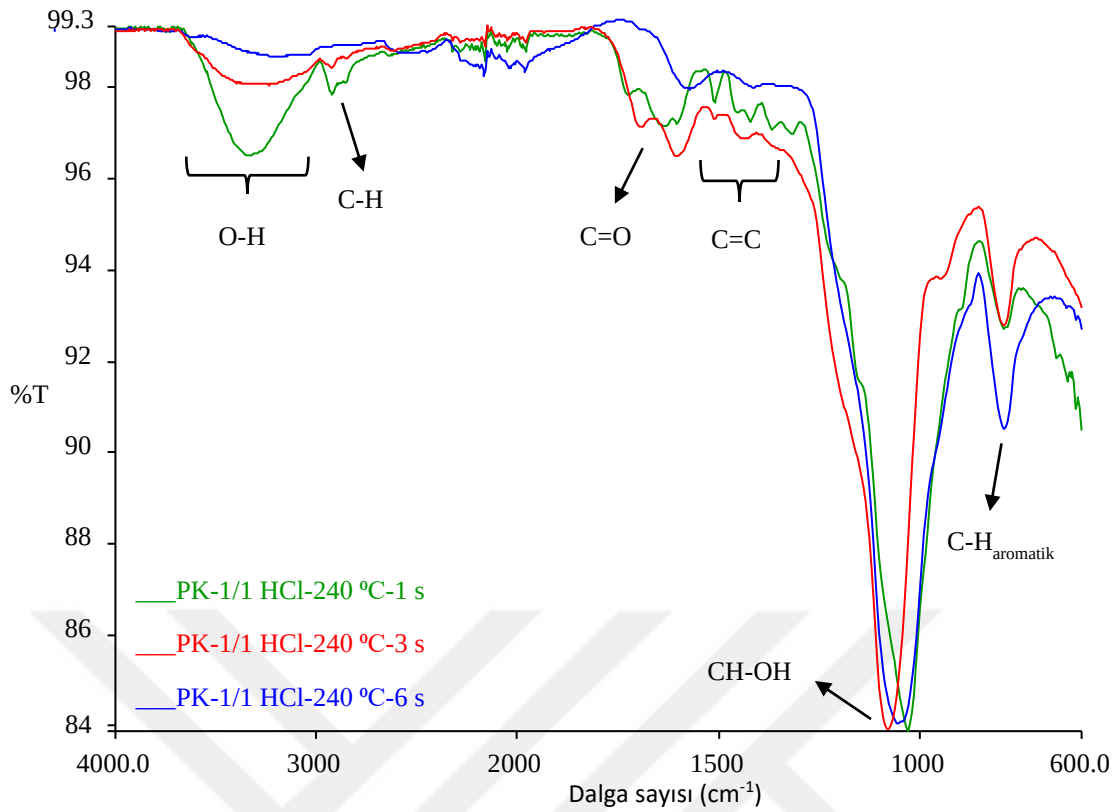
Şekil 3.19: 100-500 µm pirinç kabuğundan sulu reaksiyon ortamında farklı reaksiyon sıcaklıklarında ve 6 saat süresince elde edilen örneklere ait FTIR-ATR spektrumları.

Kütlece 1/1 HCl ilavesi ile oluşturulan asidik reaksiyon ortamında 200 °C’de ve farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat, 6 saat) elde edilen örneklerin FTIR-ATR spektrumları Şekil 3.20’de verilmiştir. 200 °C’de farklı reaksiyon sürelerinde gerçekleşen reaksiyonlara ait ~2980 ve 2910 cm⁻¹’de gözlenen bantlar alifatik C-H gerilmesine bağlıdır. Sulu ortamda elde edilen karbon türevi malzemelerin FTIR spektrumunda bahsedildiği gibi, bu bantlar polimerik maddelerin parçalanmasıyla ortaya çıkan alifatik yapıların varlığından kaynaklanmaktadır. Yani bu durum, asit ilavesi ile lignoselülozik biyokütlenin bileşenlerinin bozunduğunu ancak oluşan alifatik yapıların aromotizasyona maruz kalması için sıcaklığın yetersiz olduğunu düşündürmektedir. Literatürde lignoselülozik bir biyokütle olan pirinç kabuğunun yapısında bulunan hemiselülozun yaklaşık 180-200 °C, selülozun 200-230 °C’nin üzerinde ve ligninin kısmen 260 °C’nin üzerinde bozunduğu belirtilmiştir (Funke ve Ziegler, 2010; Reza, 2014; Wang, 2018).



Şekil 3.20: 100-500 µm pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında 200 °C’de ve farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen örneklerle ait FTIR-ATR spektrumları.

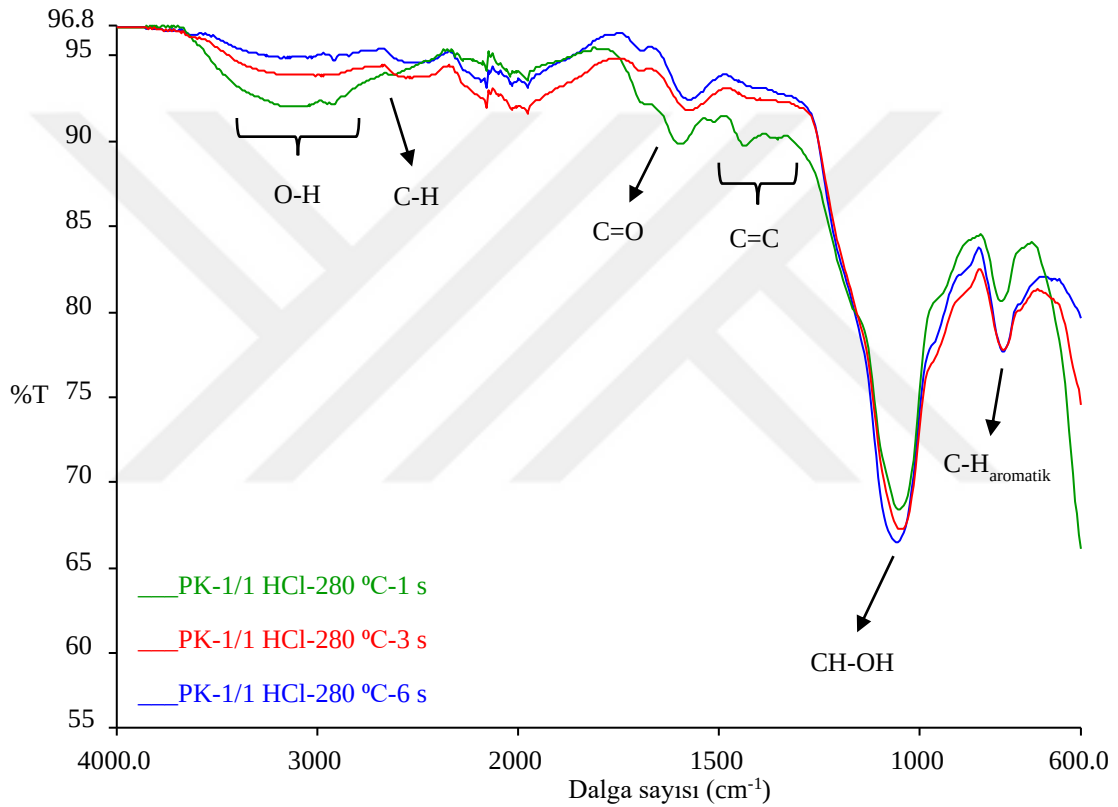
Kütlece 1/1 HCl ilavesi ile oluşturulan asidik reaksiyon ortamında 240 °C’de ve farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat, 6 saat) elde edilen örneklerin FTIR-ATR spektrumları Şekil 3.21’de verilmiştir. FTIR spektrumları incelendiğinde; 3600-3000 cm^{-1} ’de hidroksil veya karboksil gruplarına karşılık gelen bantların yoğunlukları yapıda bulunan oksijenin uzaklaşmasına bağlı olarak reaksiyon süresi arttıkça ortaya çıkan dehidrasyon reaksiyonlarından dolayı azalmıştır. Dehidrasyon reaksiyonları lignoselülozik biyokütlenin karbon küreye dönüşümü esnasında gerçekleşmektedir. ~2920 ve 2840 cm^{-1} ’de alifatik C-H gerilmesine atfedilen bantların yoğunluğunun sıcaklık arttıkça azalması da 240 °C sıcaklık ve 6 saat süresince gerçekleşen hidrotermal karbonizasyon ile aromatik yapıli ürünlerin elde edildiği anlaşılmaktadır. ~1720 cm^{-1} ’de C=O grupları ile ~1630 cm^{-1} ve 1512 cm^{-1} ’de C=C gruplarına karşılık gelen bantlar örneklerin aromatisasyonunu ortaya çıkarmaktadır. Aynı zamanda, 790 cm^{-1} civarında bulunan aromatik C-H bandının yoğunluğunun belirginleşmesi, örneklerin aromatisasyonunda bir artış olduğunu ortaya koymaktadır (Ibarra, 1996; Sevilla ve Fuertes, 2009b).



Şekil 3.21: 100-500 µm pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında 240 °C’de ve farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen örneklerle ait FTIR-ATR spektrumları.

Kütlece 1/1 HCl ilavesi ile oluşturulan asidik reaksiyon ortamında 280 °C’de ve farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat, 6 saat) elde edilen örneklerin FTIR-ATR spektrumları Şekil 3.22’de verilmiştir. 3600-3000 cm^{-1} ’de gözlenen geniş bant genel olarak karboksilik asitler, fenoller, alkoller ya da adsorbe su molekülerinin O-H gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Bu bantın yoğunluğunun azalması, dehidrasyon reaksiyonları ile gerçekleşen karbon küre oluşumunu desteklemektedir. Aynı reaksiyon ortamında hidrotermal karbonizasyon ile 200 °C ve 240 °C’de elde edilen örneklerin FTIR spektrumlarına kıyasla, yaklaşık 2920 ve 2850 cm^{-1} ’de beklenen alifatik C-H gerilme titreşimlerinin yoğunluğu oldukça düşüktür. Asit ilavesi ile monomerlerine ayrılan selüloz, hemiselüloz ve ligninin 280 °C sıcaklıkta alifatik yapısının tamamen aromatisasyon ile karbon küreye dönüştüğünü düşündürmektedir. SEM görüntüleri de bu sıcaklıkta gerçekleşen homojen küresel yapıyı doğrulamaktadır. ~1700 cm^{-1} civarında karboksilik ve laktonik gruplarına ait C=O bantı gözlenmektedir. Benzer bir şekilde, ~1630 cm^{-1} ve 1520 cm^{-1} civarında gözlenen bant aromatik ve furanik halkaların C=C çift bağlarına atfedilmektedir. Son olarak, 800-790 cm^{-1} civarında bulunan bant aromatik gruptaki C-H düzlem dışı bükülme titreşimlerini ifade

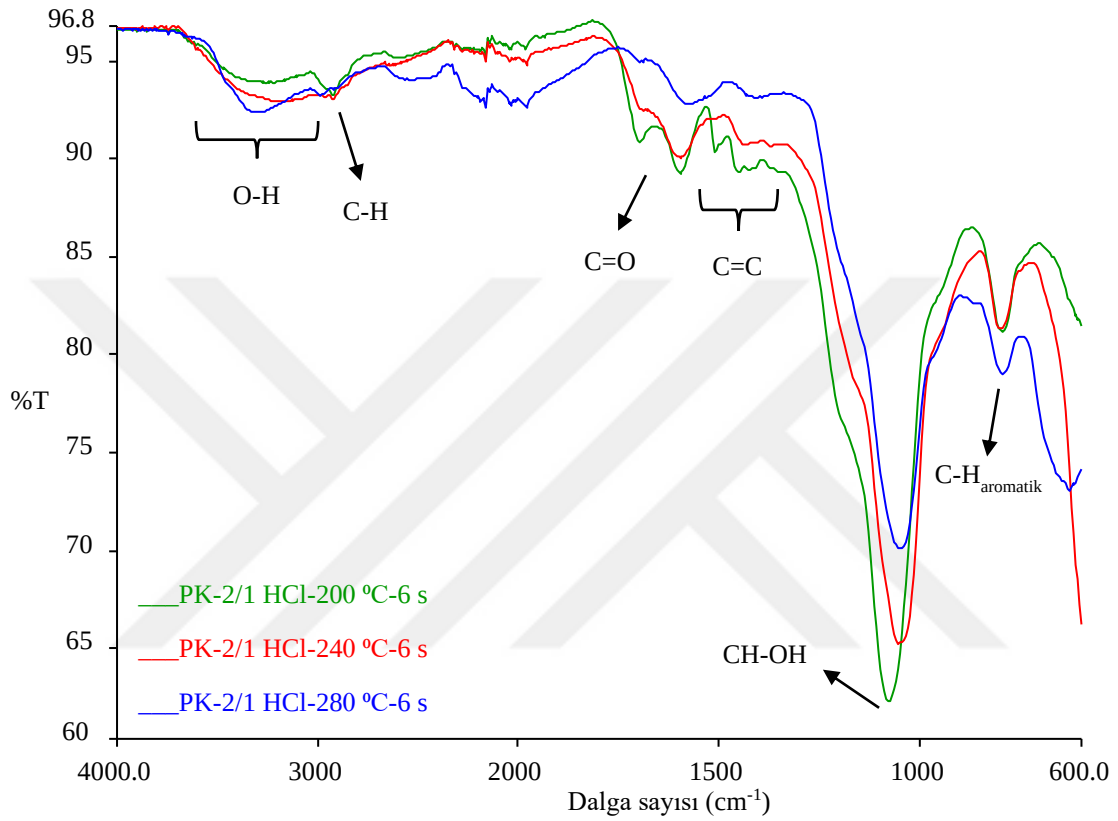
etmektedir. 280 °C sıcaklıkta reaksiyon süresi arttıkça bu bandın yoğunluğunun artması, oluşan aromatik yapının varlığını kanıtlamaktadır (Sevilla ve Fuertes, 2009a; Sevilla ve Fuertes, 2009b; Jain, 2016; Tran, 2017). Çünkü pirinç kabuğundan hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile artan reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresinde daha verimli karbon küre elde edildiği SEM görüntüleri ile ispatlanmıştır. Bu sıcaklıkta elde edilen karbon kürelerin FTIR spektrumları, literatürde glikoz ve selülozdan elde edilen karbon kürelerin spektrumları ile benzerlik göstermektedir (Sevilla ve Fuertes, 2009a; Sevilla ve Fuertes, 2009b).



Şekil 3.22: 100-500 µm pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında 280 °C’de ve farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen örneklerle ait FTIR-ATR spektrumları.

Kütlece 2/1 HCl ilavesi ile oluşturulan asidik reaksiyon ortamında, pirinç kabuğunun farklı reaksiyon sıcaklığı (200 °C, 240 °C, 280 °C) ve 6 saat süresince hidrotermal karbonizasyonu ile elde edilen örneklerin FTIR-ATR spektrumları Şekil 3.23’te verilmiştir. HCl ilavesi ile gerçekleştirilen deneylerde asit oranı, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresinden bağımsız olarak, elde edilen örneklerin spektrumları aynı IR bantlarını içermektedir ve bu da benzer bir kimyasal yapıya sahip olduklarını göstermektedir. Kütlece 2/1 HCl ilavesi ile elde edilen

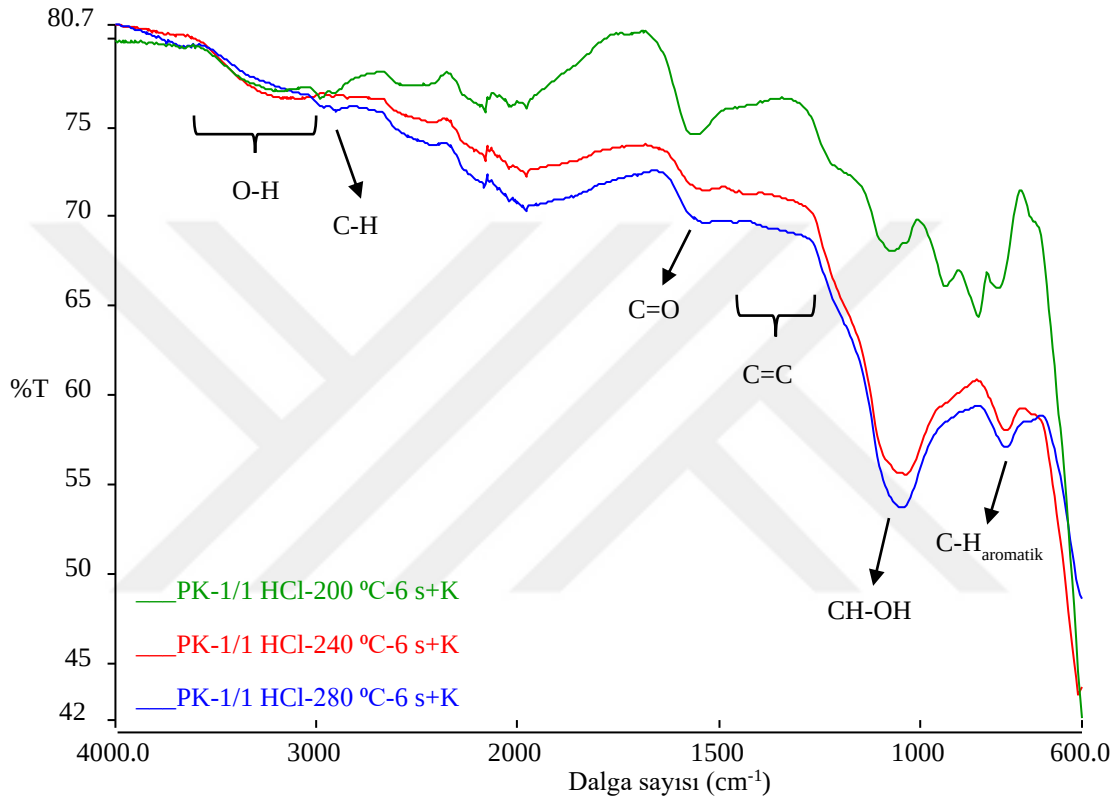
örneklerin FTIR spektrumlarında da, karbon küre oluşumunun reaksiyon sıcaklığı arttıkça ve daha uzun reaksiyon süresinde (6 saat) daha verimli elde edildiğini doğrulamıştır. Karbon küre oluşumunu, net bir şekilde ~ 2920 ve 2840 cm^{-1} 'de gözlenen alifatik C-H gerilmesine bağlı bantlarının yoğunluğunun azalması ve 790 cm^{-1} civarında gözlenen aromatik C-H bandının şiddetinin artması göstermektedir.



Şekil 3.23: 100-500 µm pirinç kabuğundan kütlece 2/1 HCl içeren reaksiyon ortamında farklı sıcaklıklarda ve 6 saat reaksiyon süresince elde edilen örnekler için FTIR-ATR spektrumları.

Kütlece 1/1 HCl ilavesi ile oluşturulan asidik reaksiyon ortamında 200 °C, 240 °C ve 280 °C sıcaklıklarda ve 6 saat süresince gerçekleştirilen deneylerden elde edilen örneklerin 750 °C'de 2 saat süresince karbonize edilmesiyle hazırlanan karbon türevi malzemelerin FTIR-ATR spektrumları Şekil 3.24'te verilmektedir ve Şekil 3.24 karbonize örneklerin ısıtma işlem sonrasında yapısında meydana gelen yapısal ve fonksiyonel değişiklikleri göstermektedir. Karbon küre örnekleri 750 °C'de 2 saat boyunca karbonize edildiğinde, belirgin yüzey fonksiyonel gruplarının çoğu yok olmuştur. Örneklerin yüksek sıcaklıkta karbonize edilmesi, yapıdaki fonksiyonel grupların, uçucu CO ve CO₂'ye dönüşerek yapıdan ayrılmasına neden olmaktadır (Türkyılmaz, 2011). 1700-1500 cm⁻¹ civarında bulunan C=O

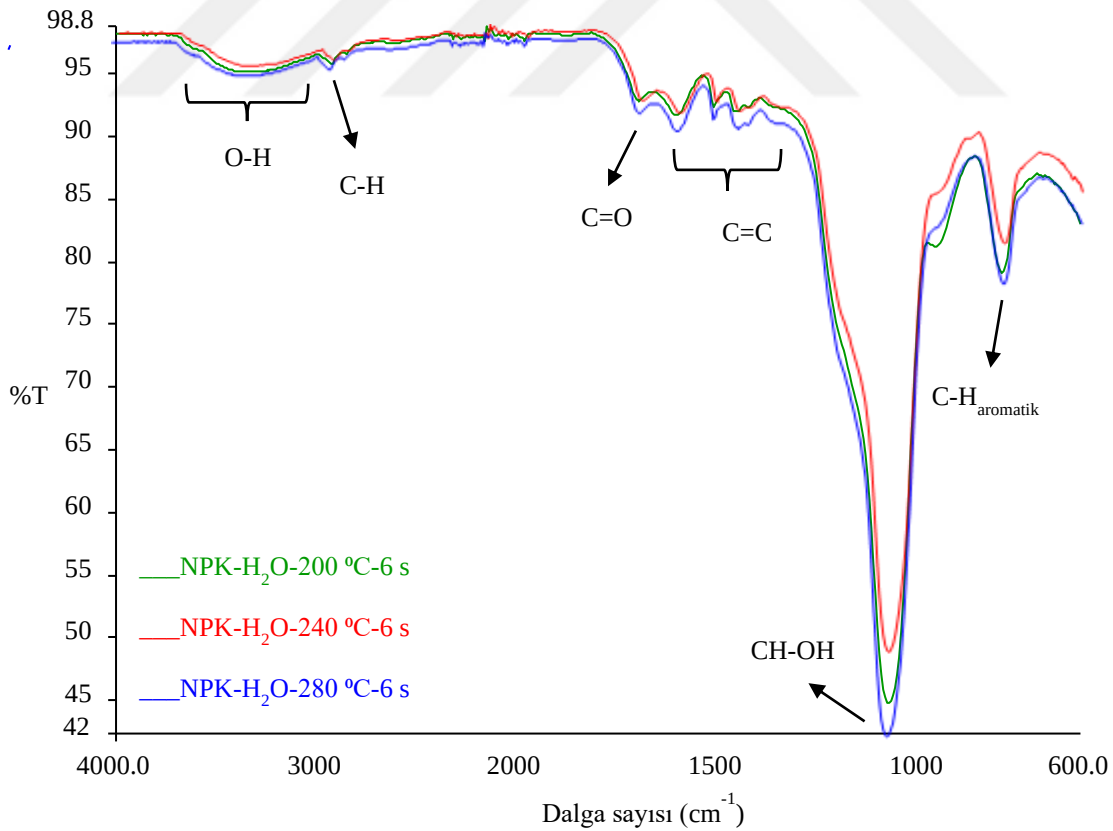
ve C=C gruplarının yoğunluğu, 750 °C’de gerçekleştirilen karbonizasyon işlemi ile belirgin bir şekilde azalmıştır. Bu durum, karbon küre örneklerinin yüzeyinde bulunan oksijen içeren fonksiyonel grupların yüksek sıcaklıklarda karbonizasyon ile yok edilebileceğini düşündürmüştür (Tran, 2017). Ayrıca, 750 °C’de karbonize edilen örneklerde, karbonize edilmeyen örneklerle kıyasla 1033 cm⁻¹ civarında alifatik >CH-OH gruplarına karşılık gelen kuvvetli bantta önemli bir azalma gözlemlenmiştir.



Şekil 3.24: 100-500 µm pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında farklı sıcaklıklarda ve 6 saat reaksiyon süresince elde edilen örneklerin 750 °C’de 2 saat süresince karbonize edilmesiyle hazırlanan karbon türevi malzemelere ait FTIR-ATR spektrumları.

Nano tane boyutuna sahip pirinç kabuğundan yola çıkarak hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile reaksiyon ortamı olarak sulu ortam ve kütlece 1/1 HCl ilave edilen asidik ortam seçilerek reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresinin etkisini incelemek amacıyla deneyler gerçekleştirilmiştir. Sulu süspansiyon ortamında 240 °C’de 6 saat boyunca elde edilen örneklerin FTIR-ATR spektrumları Şekil 3.25’te, kütlece 1/1 HCl ilavesi ile oluşturulan asidik reaksiyon ortamında 200 °C’de ve farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat, 6 saat) elde edilen örneklerin FTIR-ATR spektrumları Şekil 3.26’da, kütlece 1/1 HCl ilavesi ile oluşturulan asidik reaksiyon ortamında 240 °C’de ve farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3

saat, 6 saat) elde edilen örneklerin FTIR-ATR spektrumları Şekil 3.27’de, kütlece 1/1 HCl ilavesi ile oluşturulan asidik reaksiyon ortamında 280 °C’de ve farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat, 6 saat) elde edilen örneklerin FTIR-ATR spektrumları Şekil 3.28’de ve kütlece 1/1 HCl ilavesi ile oluşturulan asidik reaksiyon ortamında 200 °C, 240 °C ve 280 °C sıcaklıklarda ve 6 saat süresince elde edilen örneklerin 750 °C’de 2 saat süresince karbonize edilmesiyle hazırlanan karbon türevi malzemelerin FTIR-ATR spektrumları Şekil 3.29’da verilmektedir. Şekil 3.25 incelendiğinde, sulu ortamda elde edilen örneklerin bantlarının saf nano pirinç kabuğuna göre farklılık gösterdiği anlaşılmaktadır. Mikro boyuttaki pirinç kabuğunun sulu ortamda gerçekleştirilen hidrotermal karbonizasyon ile elde edilen örneklerine ait spektrumlar pirinç kabuğuna oldukça benzemektedir. Bu durum tane boyutu küçüldüğünde sulu ortamda hidrotermal karbonizasyonun daha kolay gerçekleşebileceğini düşündürmektedir. Nano pirinç kabuğundan elde edilen örneklerde 3350 cm^{-1} civarındaki gözlenen bant -OH gerilme titreşimlerine atfedilmektedir. Lignoselülozik yapının kısmen parçalanmasıyla ortaya çıkan bileşenlerden dolayı ~2930-2850 cm^{-1} ’de gözlenen ikili bant alifatik C-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.25: Nano pirinç kabuğundan sulu reaksiyon ortamında farklı reaksiyon sıcaklıklarında ve 6 saat süresince elde edilen örneklere ait FTIR-ATR spektrumları.

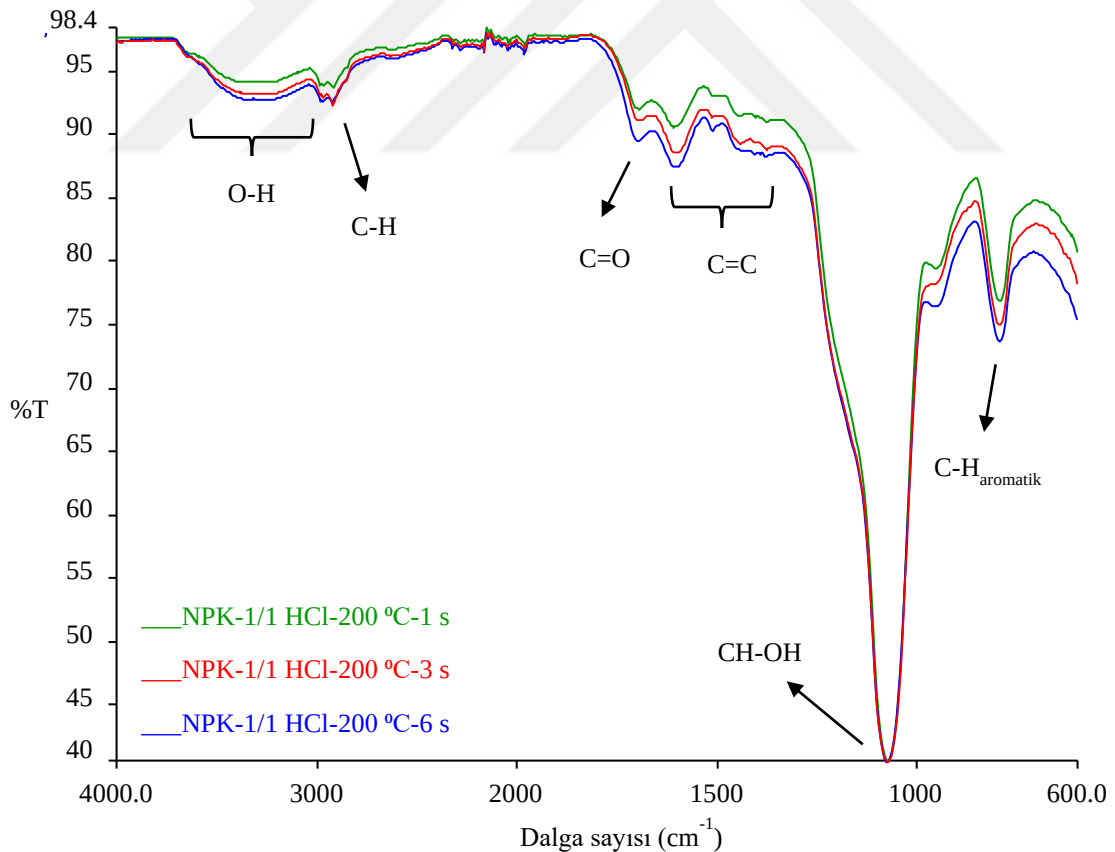
Ayrıca Şekil 3.2’de, saf pirinç kabuğuna ait spektrumda 1030 cm^{-1} ’deki aromatik C-H düzlem dışı bükülme titreşimlerine karşılık gelen keskin bant, Şekil 3.25’te $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ reaksiyon sıcaklıklarında nano pirinç kabuğundan sulu ortamda elde edilen örnekler için sırasıyla 1074 cm^{-1} , 1085 cm^{-1} ve 1085 cm^{-1} dalga sayısında daha yüksek bant değerlerine kaymıştır.

Kütlece 1/1 oranında HCl ilavesi ile farklı sıcaklıklarda ($200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $240\text{ }^{\circ}\text{C}$, $280\text{ }^{\circ}\text{C}$) ve farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat, 6 saat) gerçekleştirilen hidrotermal karbonizasyon sonucunda elde edilen karbon kürelerin FTIR spektrumları birlikte değerlendirildiğinde, 3400 cm^{-1} ’de bulunan geniş bant karbon bileşikleri üzerinde bulunan fenolik türlere atfedilmektedir (Brun, 2013). Diğer oksijen içeren fonksiyonel gruplarının varlığı, karbonil, kinon, ester veya karboksil parçalarının yaklaşık 1700 cm^{-1} ’de gözlenen C=O titreşimleriyle doğrulanabilir (Sevilla ve Fuertes, 2009a). Karbon nano kürelerin SEM görüntülerinden elde edilen sonuçlardan beklendiği gibi; aromatik yapıların varlığı, aromatik ve furanik halkaların C=C esneme titreşimlerine karşılık gelen 1605 cm^{-1} civarında bulunan bantla doğrulanmaktadır. Bu aromatik yapı, aromatik halkaların C=C gerilme titreşimlerine atfedilen 1440 cm^{-1} civarındaki bantın varlığı ile teyit edilmiştir (Brun, 2013). Ayrıca 900 ve 700 cm^{-1} arasındaki bölgede karşılaşılan aromatik C-H düzlem dışı eğilme titreşimleri, örneklerin aromatik karakterini desteklemektedir (Sevilla ve Fuertes, 2009a). Karbon kürelerin HCl ilavesi hazırlanan reaksiyon ortamında karbon nano küreleri oluşturduğu ve artan reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresinin bu oluşumu olumlu etkilediği SEM görüntülerinden bilinmektedir. Bu durumda elde edilen örnekler arasında karbon küre yoğunluğu açısından farklılıklar gözlenmektedir. En fazla karbon nano küre NPK-1/1 HCl- $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ -6 s örneğinde elde edilmiştir. C=O ve aromatik C=C gerilme titreşimlerine ait bantlar arasındaki nispi yoğunluk, artan reaksiyon sıcaklığı ile açıkça azalır, bu da oksijen kaybının eşlik ettiği karbonlu bileşikler oluşturulan yapı blokları arasında daha yüksek bir yoğunlaşma olduğunu düşündürmektedir (Anderson, 2014). Ayrıca düşük sıcaklıklarda ve daha kısa reaksiyon sürelerinde elde edilen örnekler, alifatik C-H bağlarına ait gerilme titreşimlerinden kaynaklanan yaklaşık 2980 cm^{-1} ve 2920 cm^{-1} arasındaki bölgedeki bantların gösterdiği gibi alifatik yapılara da sahiptir.

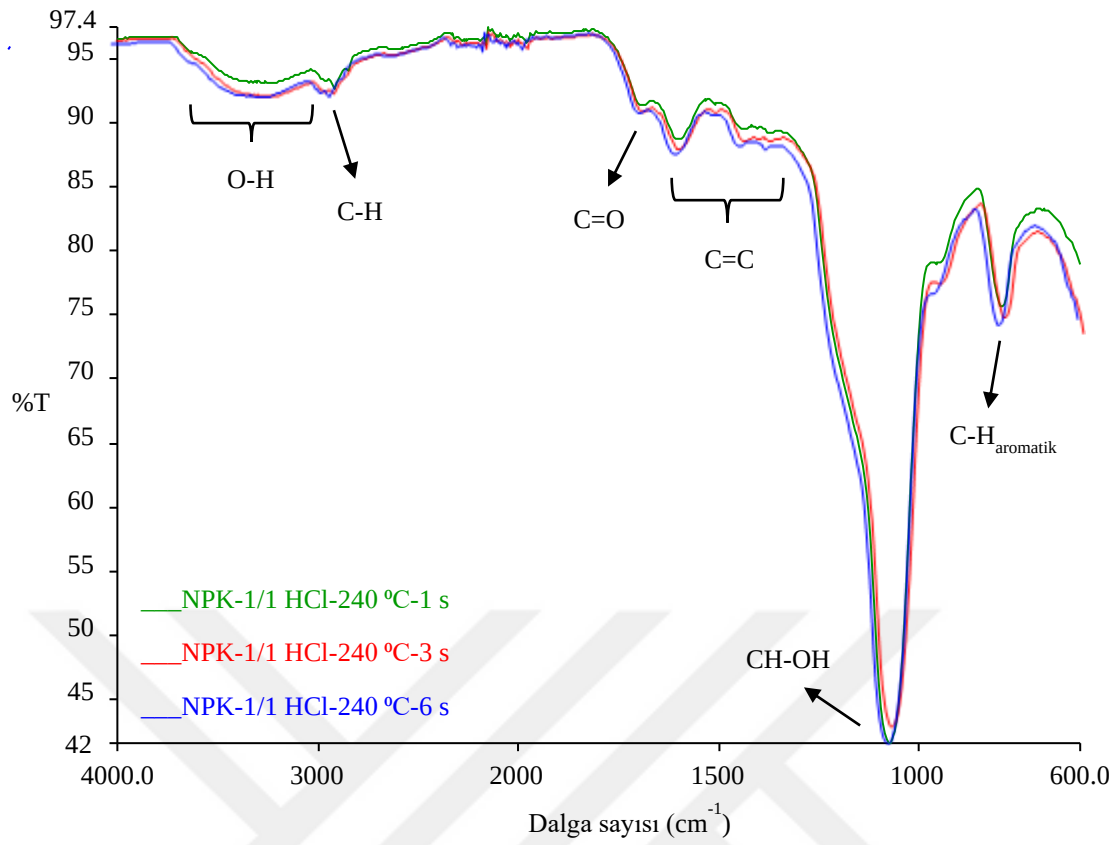
$280\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’de ve özellikle 6 saat süresince gerçekleşen reaksiyon ile elde edilen örneğe ait FTIR spektrumunda, alifatik C-H bağlarına ait gerilme titreşimlerinin yoğunluğunun çok azaldığı görülmektedir. Bu durum selüloz, hemiselüloz ve ligninin uygun sıcaklıklarda bozunarak

aktif hale gelmesi ile açıklanabilir. Lignoselülozik biyokütlenin yapısında en düşük sıcaklıkta (~ 180 °C) hemiselüloz bozunarak aktif hale gelir. Ardından 240 °C’de selüloz tamamen ayrışmaktadır ve 260 °C sıcaklıkta asit katalizinin etkisiyle lignin bozunmaktadır (Aydıncak, 2012). Kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında 280 °C’de ve farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen örnekler için FTIR-ATR spektrumlarında, 1 saat, 3 saat ve 6 saat süresince elde edilen örnekler için sırasıyla 807 cm^{-1} , 811 cm^{-1} ve 811 cm^{-1} ’de gözlenen bant, aromatik C-H düzlem dışı bükülme titreşimlerine atfedilmektedir. Reaksiyon süresi arttıkça bu bantların yoğunluğunun artması 6 saat reaksiyon süresinde artan aromatik yapının varlığını işaret etmektedir (Lua, 2004).

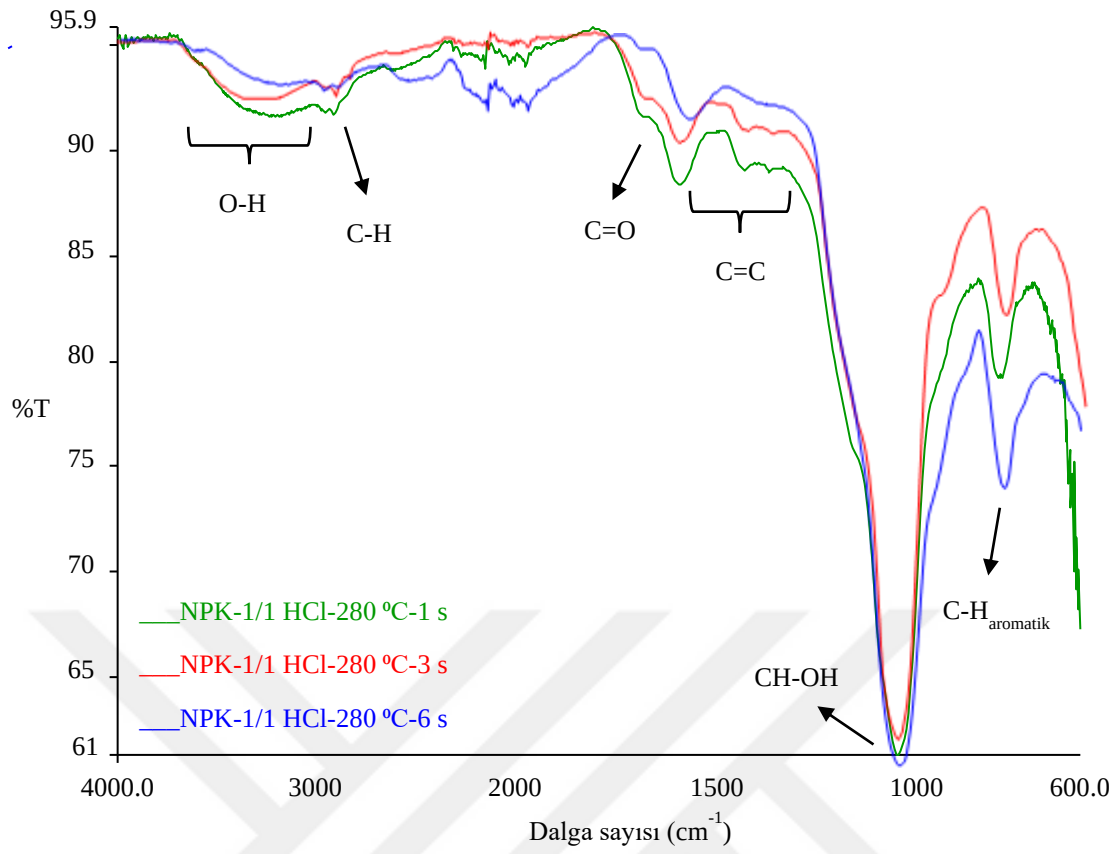
FTIR spektrumlarında bahsedilen tüm bantlar, farklı sıcaklık ve farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen karbon küre örneklerinin yüzeyinde fenolik bileşikler, hidroksil ve karboksil grupları ile alifatik çift bağların bulunduğu bir kanıttır ve örneklerin oldukça polar yüzey yapısına sahip olduğunu göstermektedir (Titirici, 2007b).



Şekil 3.26: Nano pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında 200 °C’de ve farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen örnekler için FTIR-ATR spektrumları.

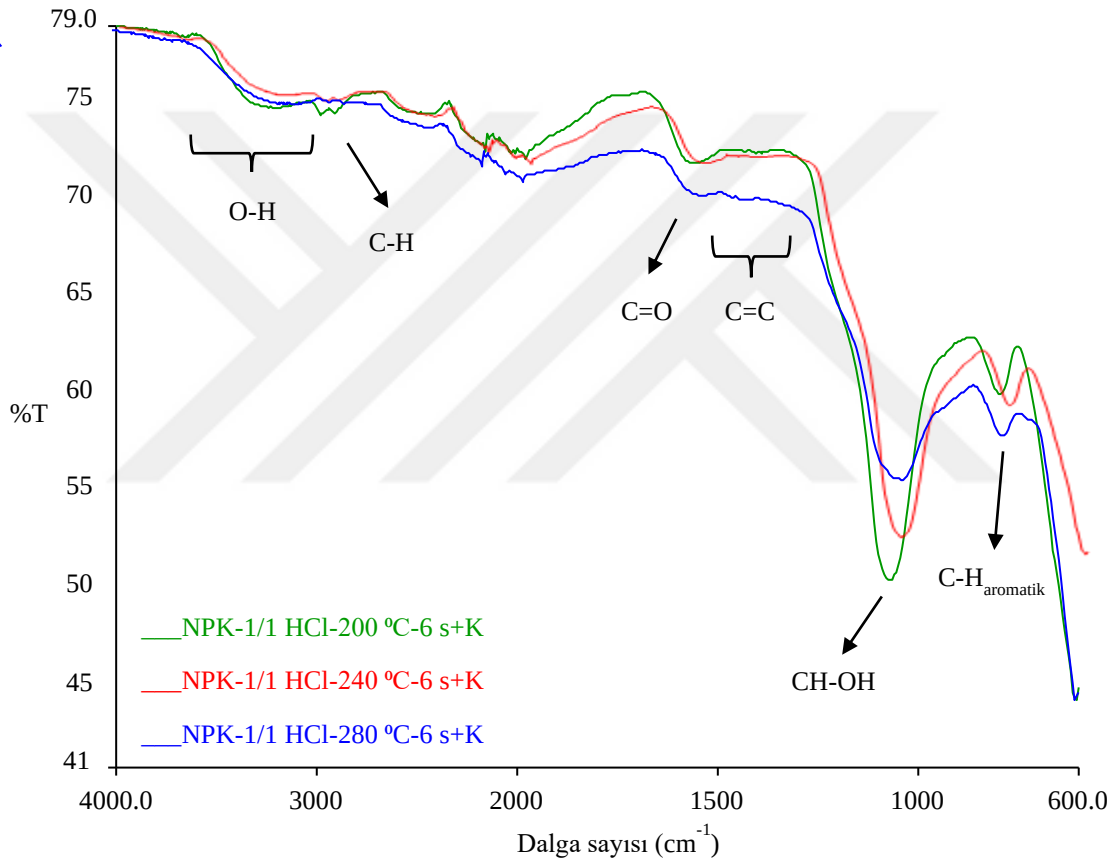


Şekil 3.27: Nano pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında 240 °C’de ve farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen örneklerle ait FTIR-ATR spektrumları.



Şekil 3.28: Nano pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında 280 °C’de ve farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen örneklerle ait FTIR-ATR spektrumları.

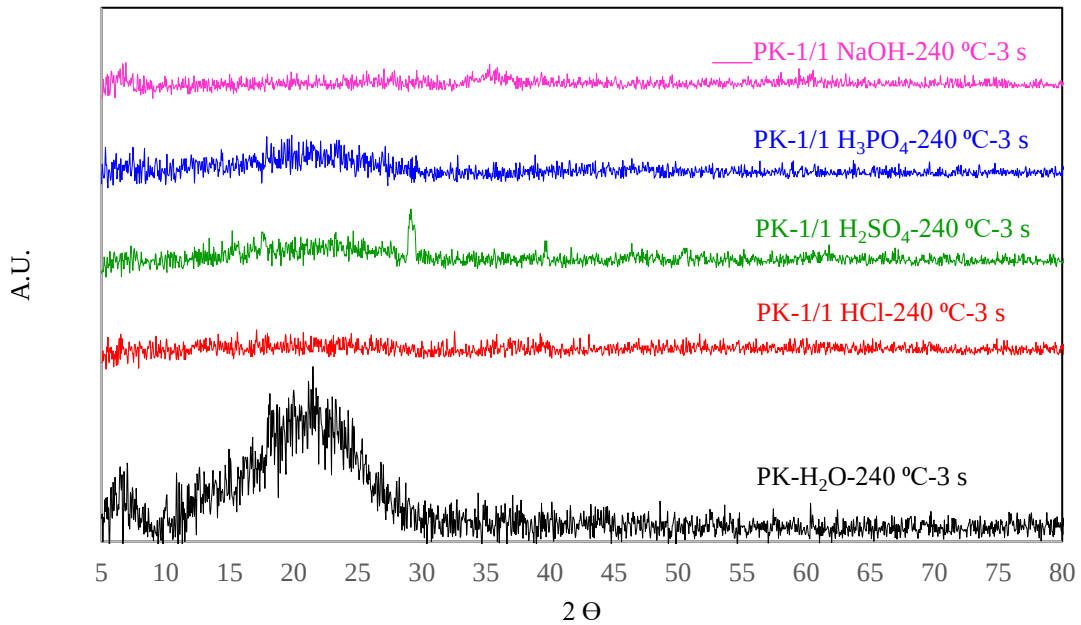
Şekil 3.29 incelendiğinde, pirinç kabuğu biyokütlesinde bulunan belirgin fonksiyonel grupların, azot atmosferinde ve 750 °C sıcaklıkta 2 saat karbonize edilmesiyle kaybolduğu görülmektedir. Bu durum literatürde farklı biyokütlelerden yüksek sıcaklıkta karbonizasyon ile elde edilen karbon katılarının spektrumları ile de benzerlik göstermektedir (Türkyılmaz, 2011; Döşemen, 2009). FTIR spektrumlarına göre; biyokütledeki aromatik grupların uygulanan hidrotermal karbonizasyon ısıl işlemleri sonucunda bozunduğu görülmektedir. Bu sebeple, karbonize karbon nano küre örnekleri karbonize edilmeyen nano kürelere oranla daha az sayıda aromatik yapı içermektedir.



Şekil 3.29: Nano pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında farklı sıcaklıklarda ve 6 saat reaksiyon süresince elde edilen örneklerin 750 °C’de 2 saat süresince karbonize edilmesiyle hazırlanan karbon türevi malzemelere ait FTIR-ATR spektrumları.

3.2.5 XRD Analizleri

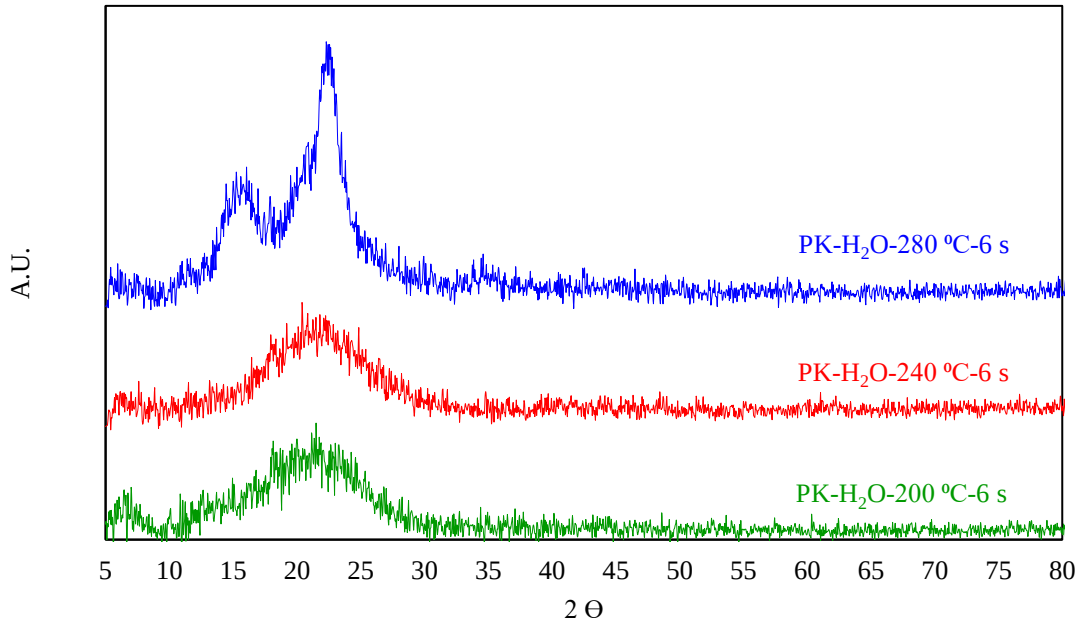
XRD analizi, karbon temelli malzemelerin yapısal karakterizasyonunda karbonizasyonun etkisiyle biyokütlenin moleküler ve kristalin yapılarında meydana gelen değişimleri incelemek amacıyla yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir (Khan, 2011). Pirinç kabuğundan hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile elde edilen karbon küre örnekleri ve karbon türevi malzemelerin kristalin ve amorf yapıları hakkında bilgi edinmek amacıyla XRD ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümler sonucunda, 100-500 µm pirinç kabuğundan hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile 240 °C ve 3 saat süresince farklı reaksiyon ortamlarında elde edilen örneklerin XRD desenleri Şekil 3.30’da verilmektedir. Şekil 3.30 incelendiğinde, genel olarak sulu ortamda elde edilen örnek, saf pirinç kabuğuna benzer şekilde $2\Theta=23^\circ$ civarında geniş bir zirve göstermektedir. Reaksiyon ortamına asidik ya da bazik bir katalizör ilavesi ile elde edilen örneklerin XRD desenlerinde ise belirgin bir pik görülmemektedir. Bu durum, lignoselülozik bir biyokütle olan pirinç kabuğunun yapısında bulunan selüloz ve hemiselülozun ajan etkisi ile bozunmaya başladığını doğrulamaktadır.



Şekil 3.30: 100-500 µm pirinç kabuğundan 240 °C’de 3 saat süresince ve farklı reaksiyon ortamlarında elde edilen örnekler için XRD desenleri.

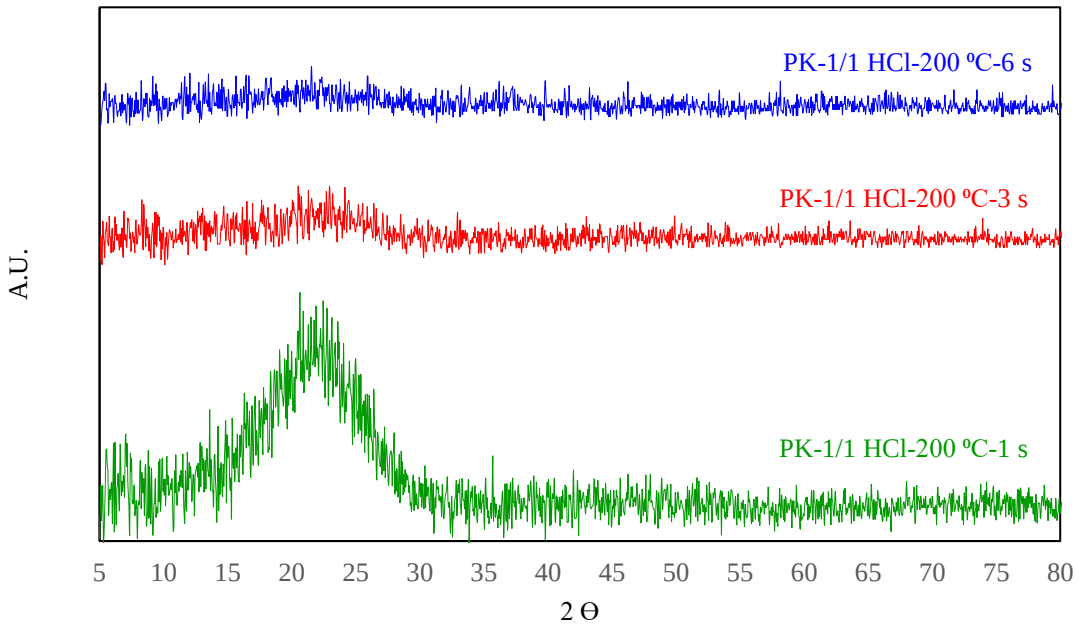
Sulu ortamda gerçekleşen reaksiyonlarda, 200 °C, 240 °C, 280 °C sıcaklıklarda ve 6 saat süresince elde edilen karbon türevi malzemelerin XRD desenleri Şekil 3.31’de gösterilmektedir. Sulu ortamda elde edilen karbon türevi malzemelerin XRD desenleri incelendiğinde, 200 °C ve 240 °C’de elde edilen örnekler için XRD desenleri saf pirinç

kabuğuna oldukça benzemektedir. Bu durum, sulu ortamda lignoselülozik biyokütlenin bileşenlerinin ayrışabilmesi için sıcaklığın yetersiz kaldığını doğrulamaktadır. 280 °C’de elde edilen örneğin XRD deseni ise saf pirinç kabuğuna göre farklılık göstererek saf selülozun XRD sonuçlarına oldukça benzemiştir. Literatürde saf selüloz (101), (002) ve (040) düzlemlerine karşılık gelen sırasıyla $2\Theta=15,7^\circ$, $2\Theta=22,6^\circ$ ve $2\Theta=35,19^\circ$ ’de üç belirgin pik göstermektedir (Trilokesh ve Uppuluri, 2019). Sulu ortamda 280 °C’de ve 6 saat boyunca gerçekleştirilen hidrotermal karbonizasyon ile pirinç kabuğunun lignoselülozik bileşenlerine ayrıldığı yapıdaki selülozun varlığı ile gösterilmektedir. Artan sıcaklık pirinç kabuğunun yapısında bulunan selülozu çözünmeye zorlamış ancak karbon küre oluşumu için monomerlerine ayrıştırılması hususunda yetersiz kalmıştır. Bu veriler, reaksiyon ortamına bir katalizör ilave edilmesi gerektiğinin de bir kanıtıdır. Sıcaklık arttıkça elde edilen örneklerin XRD desenleri saf pirinç kabuğundan farklılaşmıştır, ancak karbon küre yapısında beklenen amorf yapıya sahip olamamıştır. Sevilla ve Fuertes, selülozun 210 °C ve 220 °C’de hidrotermal karbonizasyonunu gerçekleştirerek elde edilen örneklerin XRD desenlerinde sıcaklığın etkisini açıklamışlardır (Sevilla ve Fuertes, 2009a). Sulu ortamda elde edilen örneklerin XRD desenleri literatürdeki bu çalışma ile de benzerlik göstermektedir.



Şekil 3.31: 100-500 µm pirinç kabuğundan sulu reaksiyon ortamında farklı reaksiyon sıcaklıklarında ve 6 saat süresince elde edilen örneklere ait XRD desenleri.

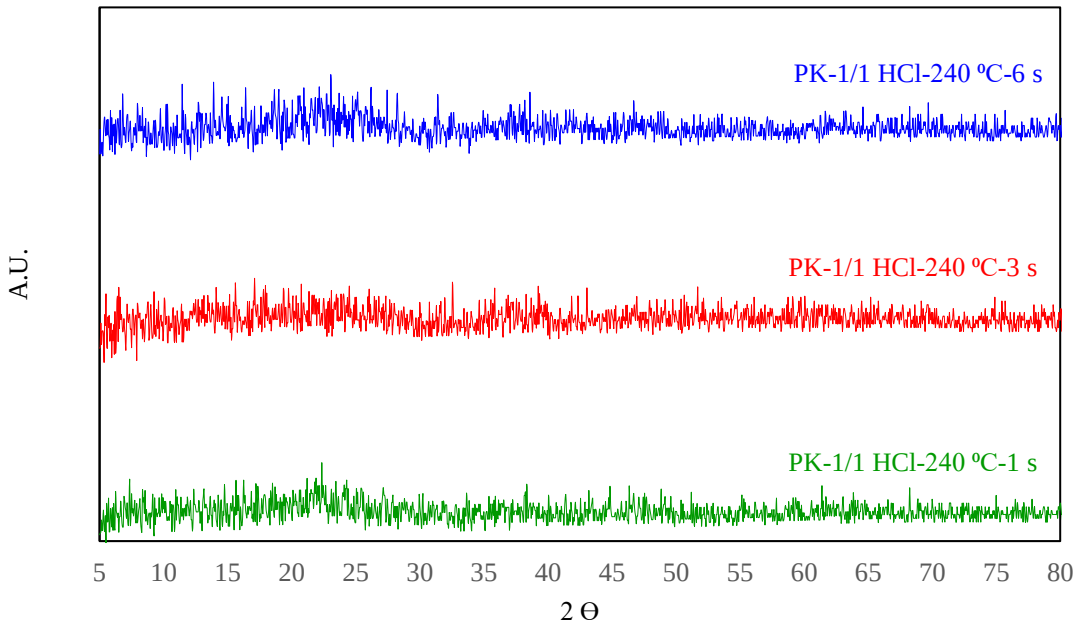
Reaksiyon ortamına katalizör olarak kütlece 1/1 HCl ilave edilmesiyle gerçekleştirilen hidrotermal karbonizasyon reaksiyonlarında; 200 °C’de ve farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat, 6 saat) elde edilen örneklerin XRD desenleri Şekil 3.32’de, 240 °C’de ve farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat, 6 saat) elde edilen örneklerin XRD desenleri Şekil 3.33’te, 280 °C’de ve farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat, 6 saat) elde edilen örneklerin XRD desenleri ise Şekil 3.34’de verilmektedir. Şekil 3.32 incelendiğinde, 200 °C’de 1 saat süresince elde edilen örneğe ait XRD deseninde $2\Theta=22,8^\circ$ ’de belirgin bir pik görülmektedir. 200 °C’de 1 saat süresince gerçekleştirilen hidrotermal karbonizasyondan sonra, pirinç kabuğuna oldukça benzer bir XRD modeli elde edilmiştir. Bu da, elde edilen örnekte lignoselülozik yapısının korunduğunu göstermektedir. Aynı sıcaklıkta reaksiyon süresi arttıkça, 3 saat ve 6 saat boyunca elde edilen örneklerin mikrokristalin yapısı yok olmuştur.



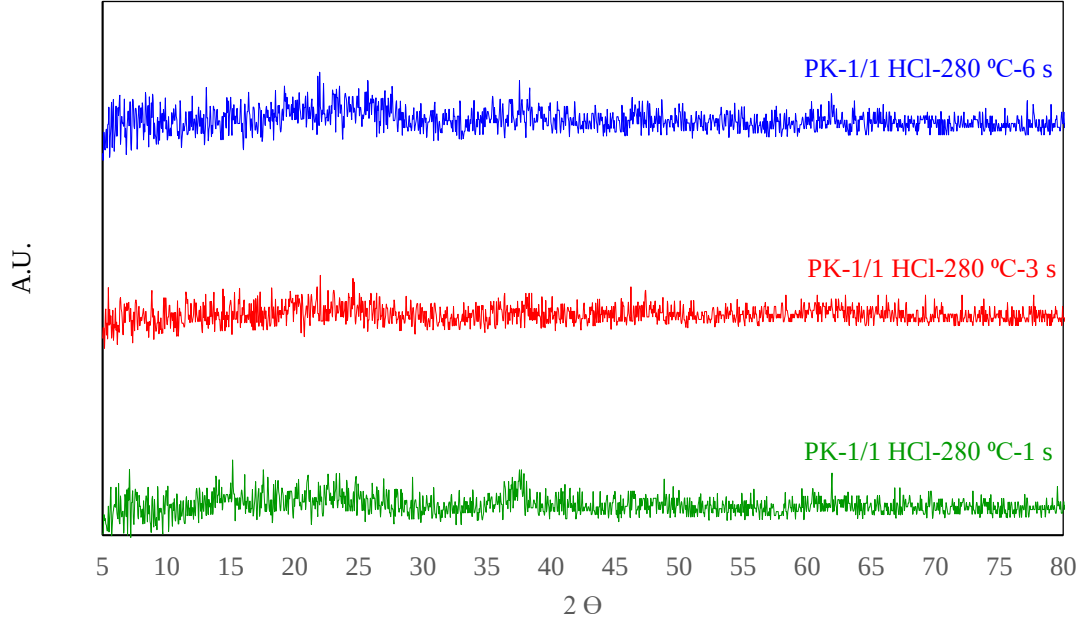
Şekil 3.32: 100-500 µm pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında 200 °C’de ve farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen örneklere ait XRD desenleri.

Kütlece 1/1 oranında HCl ilavesi ile 240 °C ve 280 °C’de 1 saat, 3 saat ve 6 saat reaksiyon süresi ile gerçekleştirilen hidrotermal karbonizasyon sonucunda elde edilen karbon kürelerin Şekil 3.33 ve Şekil 3.34’te verilen XRD desenleri birlikte değerlendirildiğinde, örneklerin tümünde lignoselülozik bir biyokütle olan pirinç kabuğunun kristalin yapısına ait herhangi bir karakteristik pik gözlemlenmemiştir. Bu sonuç, hidrotermal karbonizasyonun selülozun mikrokristalin yapısı üzerindeki etkisi ile doğrulanmaktadır. Sıcaklığın 240 °C ve 280 °C’ye

yükseltilmesi, mikrokristalin yapının yok olmasına neden olmuştur. Bu gözlemler, mikrokristalin yapının ayrışması için 240 °C sıcaklığın gerekli olduğunu göstermektedir. Çünkü selüloz için hidrotermal reaksiyonların başlangıcının 220 °C civarında gerçekleştiği literatürden bilinmektedir. Sevilla ve Fuertes, selülozun hidrotermal olarak 210 °C’de işlenmesiyle elde edilen örneğin, selülozun mikrokristalin yapısının korunduğunu gösteren saf selüloza benzer bir XRD modeli sergilediğini gözlemlemişlerdir. Bunun tersine, 220 °C sıcaklıklarda elde edilen örneğin XRD modelinde ise kristalin yapıya ait herhangi bir yansıma bulunmamaktadır. Bu sonuçlar, hidrotermal karbonizasyonun başlangıcının 220 °C civarında gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca XRD sonuçlarına göre selülozun hidrotermal karbonizasyonunun başlangıcı için gerekli sıcaklığın, glikoz, sukroz veya nişastadan (160-170 °C) oldukça yüksek olduğunu belirtmişlerdir (Sevilla ve Fuertes, 2009a). Kang ve arkadaşları, sulu ortamda selüloz, lignin, ksiloz ve odun tozu örneklerini 225 °C, 245 °C ve 265 °C’de 20 saat süresince hidrotermal karbonizasyona maruz bırakmışlardır. 245 °C’de elde edilen örneklerin XRD desenleri incelendiğinde; selülozdan elde edilen ürünlerin bu sıcaklık değerinde tamamen amorf bir yapı sergilediği görülürken, lignin, ksiloz ve odun tozundan elde edilen örnekler için $2\theta=10-30^\circ$ aralığında geniş bir tepe noktası görülmektedir (Kang, 2012).

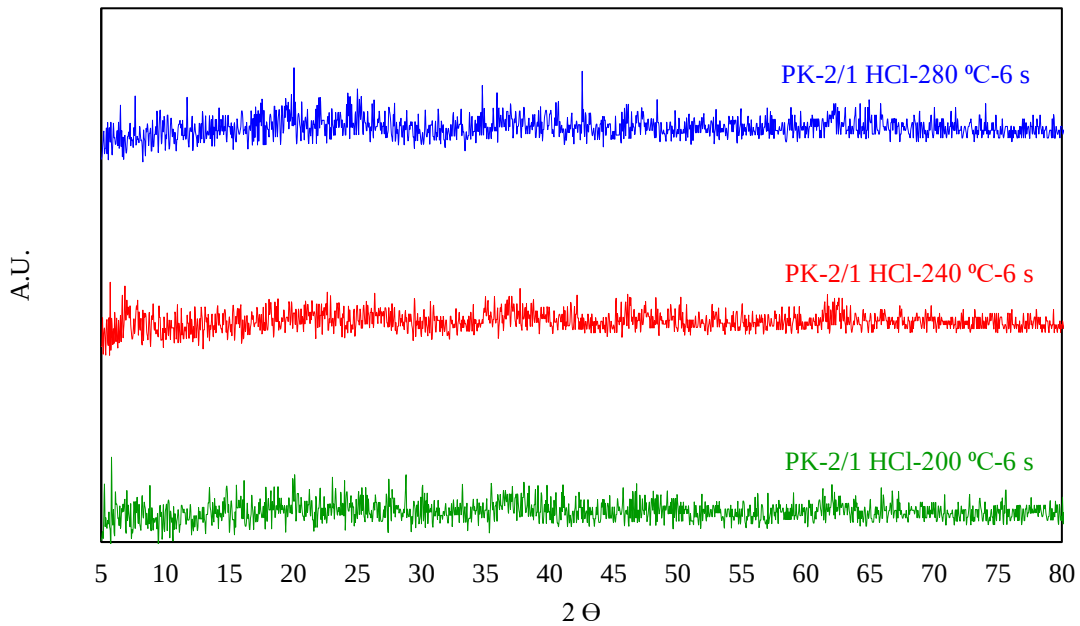


Şekil 3.33: 100-500 µm pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında 240 °C’de ve farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen örneklere ait XRD desenleri.



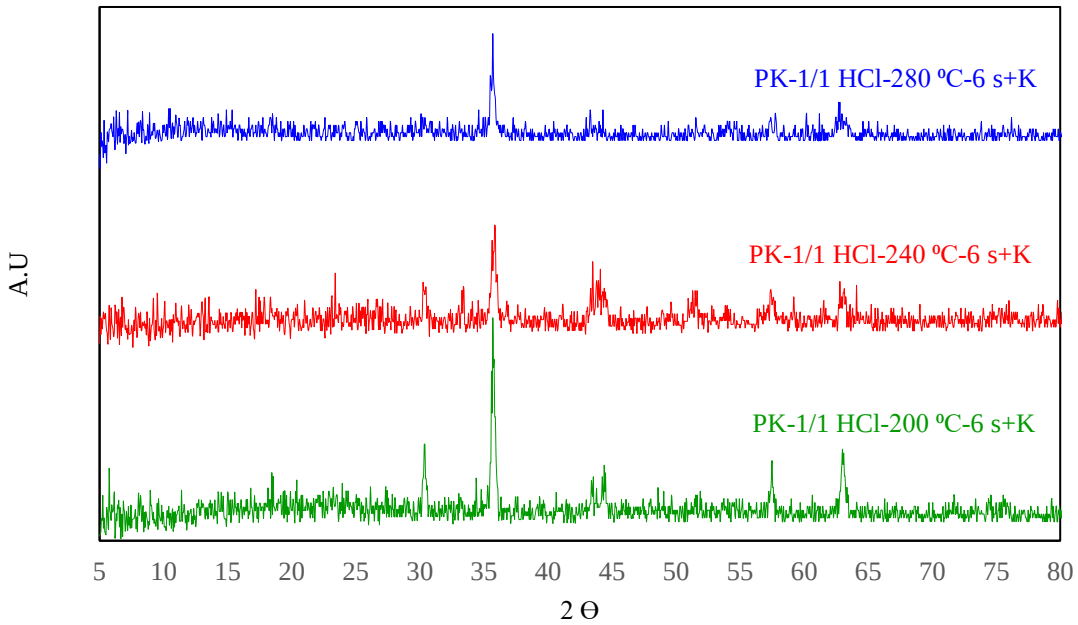
Şekil 3.34: 100-500 μm pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında 280 °C'de ve farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen örneklerle ait XRD desenleri.

Karbon küre oluşumuna asit miktarının etkisini incelemek amacıyla kütlece 2/1 HCl ilavesi ile oluşturulan asidik reaksiyon ortamında 280 °C’de ve farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat, 6 saat) elde edilen örneklerin XRD desenleri Şekil 3.35’te gösterilmiştir. Kütlece 2/1 HCl ilavesi ile gerçekleştirilen hidrotermal karbonizasyon ile elde edilen karbon kürelerin XRD desenleri, aynı koşullarda 1/1 oranında HCl ilavesi ile elde edilen örneklerle ait XRD verileri ile aynıdır. Asit ilavesi ile pirinç kabuğunun lignoselülozik yapısında bulunan bileşenlerin monomerlerine ayrılarak karbon küreye dönüştüğü gerçekleştirilen karakterizasyonlarda doğrulanmıştır. Buna paralel olarak, özellikle artan sıcaklıklarda 6 saat reaksiyon süresince elde edilen örneklerin XRD desenlerinde de, ne pirinç kabuğunun ne de selülozun kristalin yapısına ait herhangi bir karakteristik pike rastlanmamıştır. Reaksiyon ortamına ilave edilen asit miktarı önemsiz olmaksızın, reaksiyon ortamında hidroklorik asit varlığı ile amorf yapıya sahip karbon küre örnekleri elde edilmiştir. Literatürde, mısır koçanı kalıntısı sulu ortamda ve farklı sıcaklık değerlerinde hidrotermal karbonizasyona maruz bırakılmıştır. Karbonizasyon sonrasında elde edilen ürünlerin XRD desenleri, 230 °C’de hazırlanan örneğin saf mısır koçanına benzediğini ve selülozik yapısının korunduğunu ancak 330 °C’de mikrokristalin yapısının yok olduğunu göstermektedir (Zhang, 2015). Artan asit oranı farketmeksizin, farklı sıcaklıklarda pirinç kabuğundan elde edilen karbon küre örneklerine ait XRD desenlerinin literatür ile uyumlu olduğu söylenebilir.



Şekil 3.35: 100-500 µm pirinç kabuğundan kütlece 2/1 HCl içeren reaksiyon ortamında farklı sıcaklıklarda ve 6 saat reaksiyon süresince elde edilen örneklerle ait XRD desenleri.

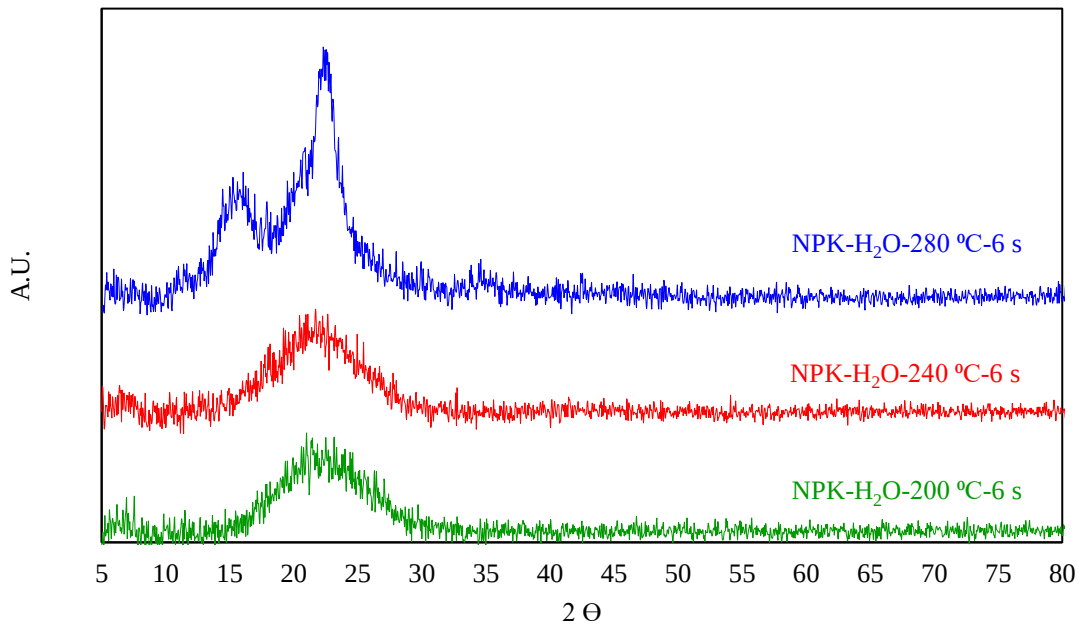
Kütlece 1/1 HCl ilavesi ile oluşturulan asidik reaksiyon ortamında 200 °C, 240 °C ve 280 °C sıcaklıklarda ve 6 saat süresince gerçekleştirilen deneylerden elde edilen örneklerin XRD desenleri incelendiğinde, pirinç kabuğunun kristalin yapısının bozulduğu ve örneklerin genel olarak amorf bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Bu örneklerin devamı niteliğinde gerçekleştirilen ve farklı sıcaklıklarda elde edilen örneklerin inert bir atmosfer sağlanan kül fırını içerisinde 750 °C’de 2 saat süresince karbonize edilmesiyle hazırlanan karbon türevi malzemelerin Şekil 3.36’da verilen XRD desenlerinde ise (100) düzlemine karşılık gelen yaklaşık $2\theta=44^\circ$ ’de bir tepe gözlenir. Literatürde bu pik, lokalize grafitleşmeye atfedilmektedir (Wang, 2010). Dolayısıyla elde edilen karbonize karbon kürelerin amorf yapısının yerini grafitleşmeye bıraktığı söylenebilir. Çünkü literatürde, düşük sıcaklıklarda hidrotermal karbonizasyon ile örnekleri grafitize etmenin mümkün olmadığı, bu nedenlerle düşük sıcaklıklarda elde edilen ürünlerin amorf bir yapıya sahip olduğu ancak yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen karbonizasyon işleminin grafitleşme derecesini iyileştirebileceğini açıkça belirtilmiştir (Wang, 2015). Karbonize örneklere ait elde edilen bulgular literatür ile oldukça uyumludur.



Şekil 3.36: 100-500 µm pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren asidik reaksiyon ortamında farklı reaksiyon sıcaklıklarında ve 6 saat süresince elde edilen örneklerin 750 °C’de 2 saat süresince karbonize edilmesiyle hazırlanan karbon türevi malzemelere ait XRD desenleri.

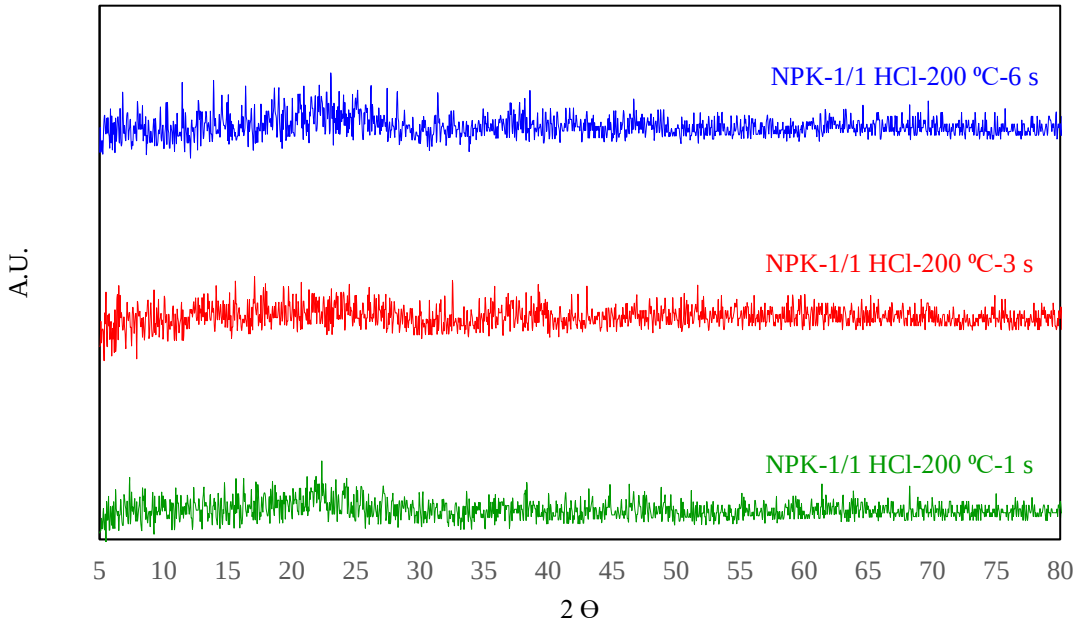
Nano pirinç kabuğundan yola çıkarak hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile sulu süspansiyon ortamında 240 °C’de 6 saat boyunca elde edilen örneklerin XRD desenleri Şekil 3.37’de gösterilmektedir. 1/1 HCl ilavesi ile oluşturulan asidik reaksiyon ortamında; 200 °C’de ve farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat, 6 saat) elde edilen örneklerin XRD desenleri Şekil 3.38’de, 240 °C’de ve farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat, 6 saat) elde edilen örneklerin XRD desenleri Şekil 3.39’da, 280 °C’de ve farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat, 6 saat) elde edilen örneklerin XRD desenleri ise Şekil 3.40’ta verilmiştir.

Sulu ortamda farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlardan elde edilen örneklerin kristalin bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Sulu ortamda 200 °C ve 240 °C’de elde edilen örneklerin sırasıyla $2\theta=22,7^\circ$ ve $2\theta=22,25^\circ$ ’de geniş bir tepe göstermesi saf pirinç kabuğunun karakteristik pikine atfedilmektedir. 280 °C’de gerçekleştirilen reaksiyonda artan sıcaklık ile birlikte mikro boyuttaki pirinç kabuğundan elde edilen örneğe benzer, selülozun kristalin yapısına atfedilen 2 farklı tepe noktasına ait karakteristik pikler elde edilmiştir. Her iki tane boyutu için, sulu ortamda gerçekleşen reaksiyonlarda amorf yapıya sahip karbon küre elde edilemediği var olan kristalin piklerle anlaşılmıştır. Bu örneklerle ait SEM görüntüleri de, ortamda herhangi bir katalizör olmaksızın pirinç kabuğunun hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile karbon küreye dönüşmediğini doğrulamaktadır.

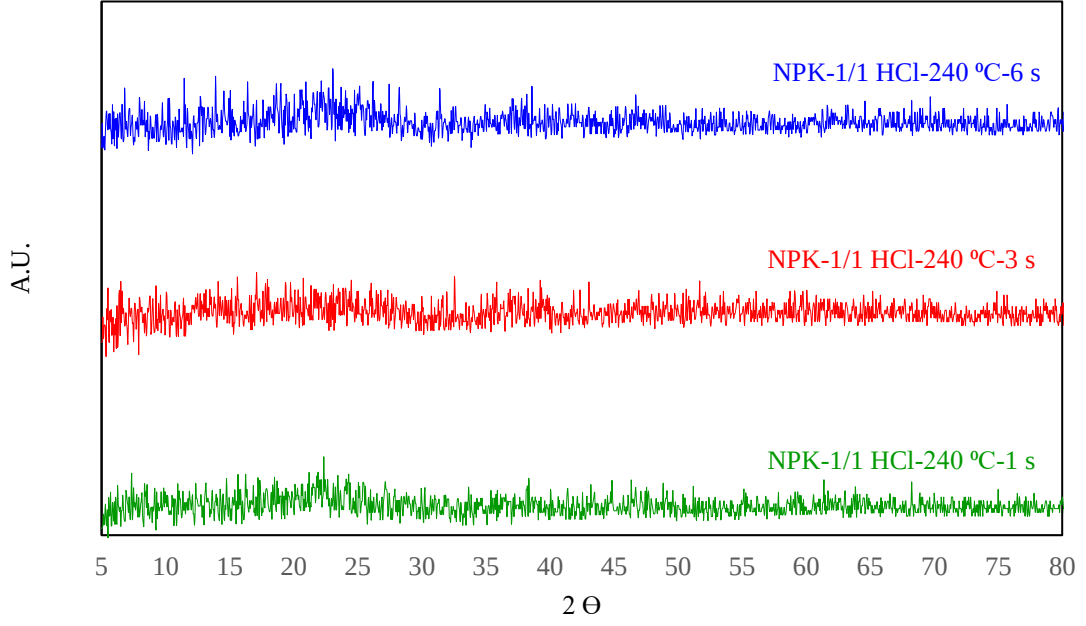


Şekil 3.37: Nano pirinç kabuğundan sulu reaksiyon ortamında farklı reaksiyon sıcaklıklarında ve 6 saat süresince elde edilen örneklerle ait XRD desenleri.

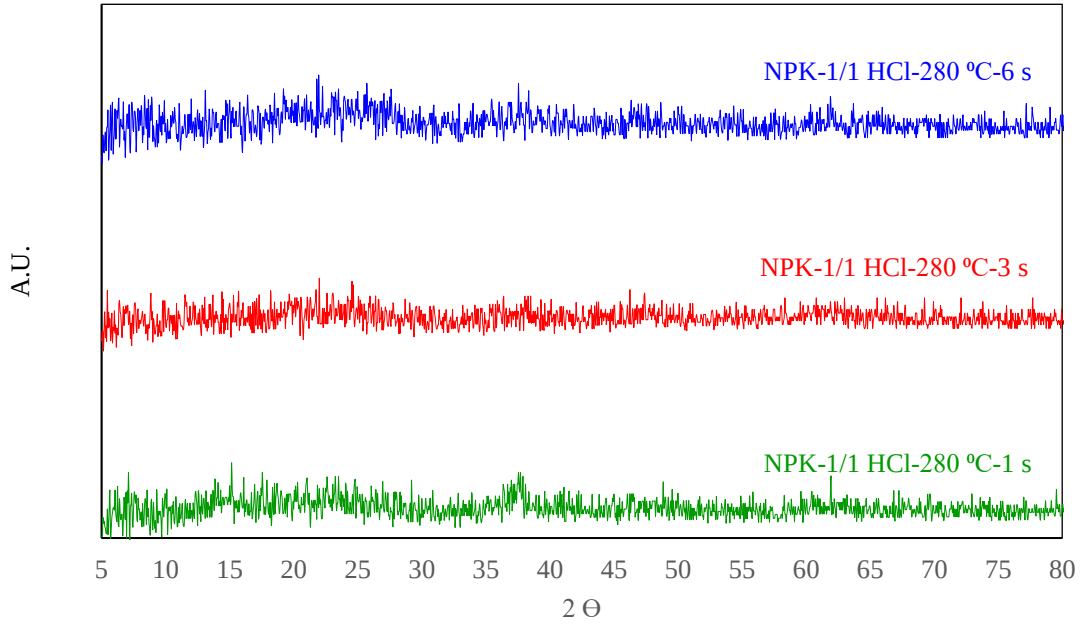
Nano pirinç kabuğunun hidrotermal karbonizasyonu ile kütlece 1/1 HCl ilavesi ile farklı sıcaklıklar (200 °C, 240 °C, 280 °C) ve farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat, 6 saat) elde edilen karbon nano küre örneklerine ait XRD desenleri birlikte değerlendirildiğinde, herhangi bir kristalin yapı gözlenmemiştir ve elde edilen karbon nano kürelerin amorf yapıya sahip olduğu söylenebilir. Bu durum, HCl ilavesi ile lignoselülozik biyokütlenin yapısında bulunan selüloz, hemiselüloz ve ligninin parçalanarak ara ürünlerinin bir dizi reaksiyonu ile karbon nano küreye dönüştüğünün bir kanıtıdır. Amorf yapıya sahip karbon nano kürelerin varlığı XRD desenleri ile birlikte küre morfolojisinin gözlemlendiği SEM ve yapısal tayinin gerçekleştirildiği FTIR karakterizasyonları ile de doğrulanmaktadır.



Şekil 3.38: Nano pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında 200 °C’de ve farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen örneklerle ait XRD desenleri.

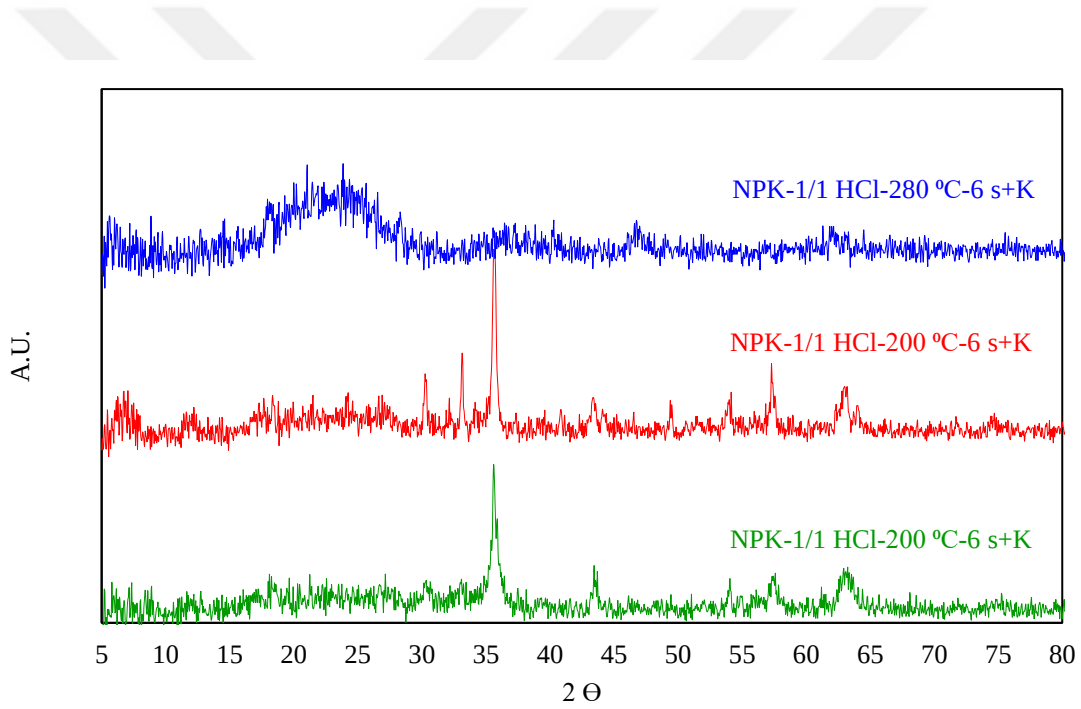


Şekil 3.39: Nano pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında 240 °C’de ve farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen örneklerle ait XRD desenleri.



Şekil 3.40: Nano pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında 280 °C’de ve farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen örneklerle ait XRD desenleri.

Kütlece 1/1 HCl ilavesi ile oluşturulan reaksiyon ortamında farklı sıcaklıklarda ve 6 saat reaksiyon süresince elde edilen örneklerin 750 °C’de 2 saat süresince karbonize edilmesiyle hazırlanan karbon türevi malzemelerin XRD desenleri Şekil 3.41’de verilmektedir. Karbonize karbon nano kürelere ait XRD deseni incelendiğinde, $2\theta=35^\circ$ civarında grafitleşmeye atfedilen keskin bir pik gözlenmiştir. Literatürde, Inada ve arkadaşları da 600 °C’yi aşan sıcaklıklarda işlem gören örnekler için (100) grafit düzleminin yansıması olarak yaklaşık 43° ’de bir zirve görüldüğünü ve bu pikin yoğunluğunun artan işlem sıcaklığı ile arttığını belirtmişlerdir (Inada, 2017). Hidrotermal karbonizasyon sonrası karbon nano kürelerin 750 °C’de karbonize edilmesiyle elde edilen örneklerin XRD sonuçları, hem karbon mikro kürelerin karbonize edilmesiyle elde edilen karbon türevi malzemeler hem de literatür ile benzerlik göstermektedir.

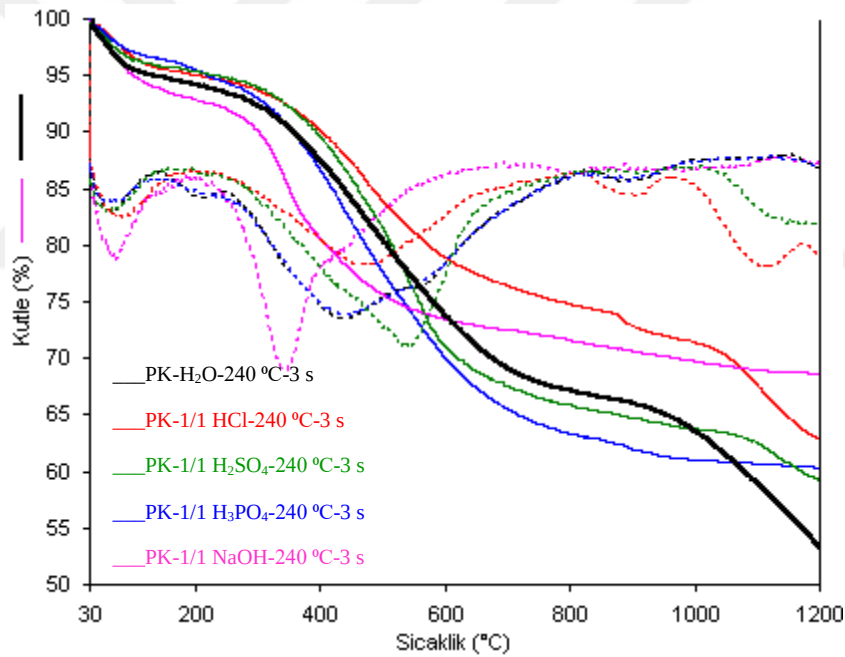


Şekil 3.41: Nano pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren asidik reaksiyon ortamında farklı reaksiyon sıcaklıklarında ve 6 saat süresince elde edilen örneklerin 750 °C’de 2 saat süresince karbonize edilmesiyle hazırlanan karbon türevi malzemelere ait XRD desenleri.

3.2.6 TG Analizleri

Hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile elde edilen karbon küre örnekleri ve karbon türevi malzemelerin sıcaklığa karşı yapısal davranışlarını incelemek amacıyla termal gravimetrik analizleri gerçekleştirilmiştir. 100-500 µm pirinç kabuğunun hidrotermal karbonizasyonu ile sentezlenen karbon küre örnekleri ve karbon türevi malzemelere ait TG termogramlarından elde edilen bulgular, Tablo 3.11’de özetlenmektedir. Tabloda verilen T_{max} değerleri maksimum kütle kaybının olduğu sıcaklık değerlerini ve % rezidü miktarı ise analiz sonunda 1200 °C’de kalan madde miktarını ifade etmektedir. 100-500 µm tane boyutuna sahip pirinç kabuğundan hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresini sabit tutarak, farklı reaksiyon ortamlarında gerçekleşen reaksiyonlarla elde edilen örneklerin TG termogramları Şekil 3.42’de verilmiştir. Şekil 3.42 incelendiğinde, farklı reaksiyon ortamında gerçekleşen hidrotermal karbonizasyon ile elde edilen örneklerin bozunma eğrileri görülmektedir. Bu eğrilerden sulu ortamda, H_2SO_4 ve H_3PO_4 ilave edilerek oluşturulan asidik ortamda ve NaOH ilave edilerek oluşturulan bazik ortamda elde edilen örneklerin 3 basamakta bozunduğu; HCl ilave edilerek oluşturulan asidik ortamda hazırlanan karbon küre örneğinin ise 4 basamakta bozunduğu görülmektedir. Bu durum açıkça, elde edilen örneklerinin yapısının Şekil 3.4’te TG termogramı verilen 100-500 µm tane boyutuna sahip pirinç kabuğuna kıyasla farklılaştığını göstermektedir. Çünkü pirinç kabuğu 2 basamakta bozunurken, farklı reaksiyon ortamında ve 240 °C’de hidrotermal karbonizasyona tabi tutulan biyokütleden elde edilen örneklerin kütle kaybı 3 veya 4 basamakta meydana gelmektedir. Elde edilen örneklerin, 64 °C-83 °C sıcaklık aralığında gerçekleşen birinci bozunma basamağında yapıda bulunan su veya nemin uzaklaştığı düşünülmektedir ve bu basamakta yaklaşık % 3,6-7,1 kütle kaybı gerçekleşmiştir. İkinci basamakta ise elde edilen her bir örnek için maksimum kütle kaybının meydana geldiği görülmektedir. Farklı reaksiyon ortamında elde edilen örneklerin ikinci bozunma basamağına ait bozunma sıcaklıkları ve bu basamakta meydana gelen kütle kayıpları birbirinden oldukça farklılaşmaktadır. 240 °C’de ve 3 saat süresince sulu ortam, HCl, H_2SO_4 , H_3PO_4 ilave edilerek elde edilen asidik ortam ve NaOH ilave edilerek oluşturulan bazik ortamda elde edilen örneklerin maksimum kütle kayıplarının meydana geldiği sıcaklıklar sırasıyla 447 °C, 476 °C, 540 °C, 431 °C ve 340 °C ve bu sıcaklıklarda meydana gelen kütle kayıpları sırasıyla % 27,5, % 20,9, % 31,7, % 33,3 ve % 20,6 olduğu Tablo 3.11’den görülmektedir. PK-1/1 HCl-240 °C-3 s örneği için % 2,6’lık kütle kaybının meydana geldiği 3. bozunma basamağı 879 °C’de gerçekleşmiştir. 4. bozunma basamağı ise 1097 °C’de gerçekleşmiştir ve bu basamakta % 8,8 kütle kaybı meydana gelmiştir. Bu durum, HCl içeren

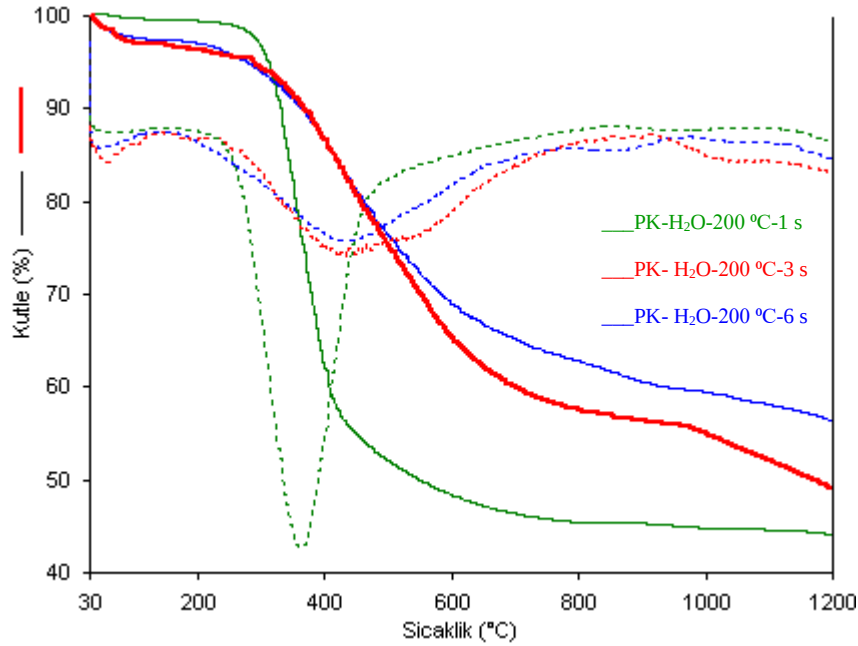
reaksiyon ortamında elde edilen örneğin diğerlerinden farklı bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca karbon küre eldesi için reaksiyon ortamının önemini de ortaya koymaktadır. Farklı reaksiyon ortamında elde edilen örneklerin 1200 °C'deki kalan madde miktarları incelendiğinde, % 68,6 rezidü miktarına sahip NaOH içeren bazik ortamda elde edilen örneğin termal olarak en kararlı olduğu görülmektedir. HCl, H₂SO₄, H₃PO₄ ilave edilerek oluşturulan asidik ortamda elde edilen örneklerin rezidü miktarlarının sırasıyla % 62,9, % 59,2, % 60,3 olduğu bulunmuştur. Sulu ortamda elde edilen örnek; SEM görüntülerinden de anlaşıldığı gibi karbon küreye dönüşmemiştir ve kalan madde miktarı % 53,3'tür. 1200 °C'de kalan madde miktarları karşılaştırılan örneklerin termal kararlılık davranışları EDX sonuçlarında belirlenen % C içeriği değerleri ile de örtüşmektedir. Bu durum, karbon içeriği yüksek örneklerin termal olarak daha kararlı bir davranış sergilediklerini göstermektedir.



Şekil 3.42: 100-500 µm pirinç kabuğundan 240 °C'de 3 saat süresince ve farklı reaksiyon ortamlarında elde edilen örneklerle ait TG termogramları.

Sulu süspansiyon ortamında 240 °C'de 6 saat boyunca elde edilen örneklerin TG termogramları Şekil 3.43'te özetlenmiştir. Biyokütleden karbon küre oluşumunu incelemek amacıyla sulu ortamda 200 °C, 240 °C ve 280 °C'de ve 6 saat süresince elde edilen örneklerin TG termogramları değerlendirildiğinde, 200 °C sıcaklıkta elde edilen örneğin 2 basamakta, 240 °C ve 280 °C sıcaklıklarda elde edilen örneklerin 3 basamakta bozunduğu sonucuna varılmaktadır. 54 °C-69 °C aralığında meydana gelen düşük kütle kayıpları tüm örnekler için

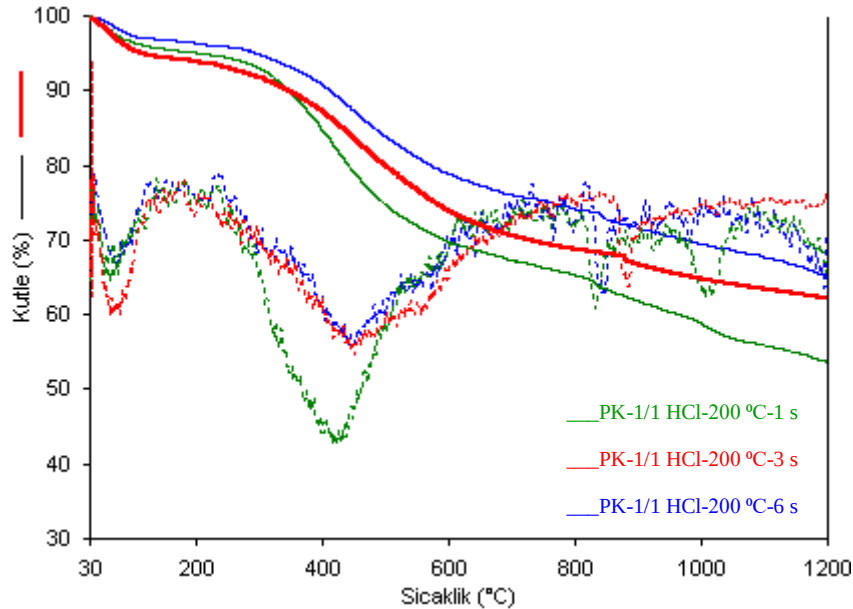
yapıda bulunan su veya nemin salınmasına karşılık gelir. 200 °C’de sulu ortamda elde edilen örneğin yapısının, işlem görmemiş pirinç kabuğuna göre farklılaşmadığı 362 °C’de meydana gelen ve % 55,2 maksimum kütle kaybının gerçekleştiği basamaktan anlaşılmaktadır. Literatürde yaklaşık 310 °C civarında pirinç kabuğunun lignoselülozik yapısında bulunan selülozun yapıdan ayrışması beklenmektedir. Hidrotermal karbonizasyon ile lignoselülozik biyokütleden elde edilen ürünlerde bu bozunma basamağının şiddetinin azalması veya bu basamağın daha yüksek sıcaklık değerlerine kayması beklenmektedir. Çünkü yapıda bulunan selülozun hidrotermal karbonizasyon işleminde alt birimlerine parçalandığı düşünülmektedir (Kalderis, 2014). SEM görüntüleri de, sulu ortamda 200 °C sıcaklıkta ve 6 saat reaksiyon süresi ile elde edilen örneğin lignoselülozik yapısının bu sıcaklıkta bozunmadığını doğrulanmaktadır. TG eğrilerinden, 240 °C ve 280 °C sıcaklıklarda elde edilen örneklerin maksimum kütle kayıplarının gerçekleştiği sıcaklıkların sırasıyla 432 °C ve 448 °C’ye kaydığını söylemek mümkündür. Bu basamakta meydana gelen maksimum kütle kayıpları sırasıyla % 39,2 ve % 34,4 olduğu için yapıda bulunan selülozun hidrotermal karbonizasyon işlemi esnasında kısmen bozunmaya başladığı düşünülmektedir. Ayrıca 1200 °C’de kalan madde miktarları, 200 °C, 240 °C ve 280 °C elde edilen örnekler için sırasıyla % 44,1, % 49,1 ve % 56,4 olarak belirlenmiştir ve bu sonuçlar literatürde sulu ortamda pirinç kabuğundan elde edilen örnekler ile benzerlik göstermektedir (Kalderis, 2014).



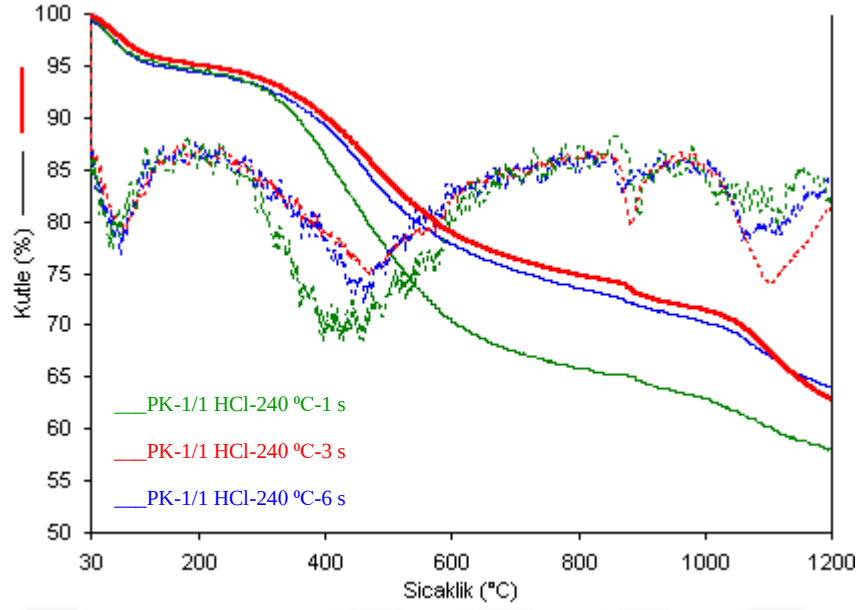
Şekil 3.43: 100-500 µm pirinç kabuğundan sulu reaksiyon ortamında farklı reaksiyon sıcaklıklarında ve 6 saat süresince elde edilen örneklere ait TG termogramları.

Kütlece 1/1 HCl ilavesi ile oluşturulan asidik reaksiyon ortamlarında, 200 °C’de ve farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat, 6 saat) elde edilen örneklerin TG termogramları Şekil 3.44’te; 240 °C’de ve farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat, 6 saat) elde edilen örneklerin TG termogramları Şekil 3.45’te; 280 °C’de ve farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat, 6 saat) elde edilen örneklerin TG termogramları Şekil 3.46’da verilmiştir. Biyokütleden karbon küre oluşumunu incelemek amacıyla, 1/1 HCl ilavesi ile oluşturulan reaksiyon ortamlarında karbon küre elde edilebildiği SEM görüntülerinden bilinmektedir. 200 °C, 240 °C ve 280 °C sıcaklıklarda ve 1, 3, 6 saat süresince gerçekleştirilen reaksiyonlarla elde edilen karbon küre örneklerinin TG termogramlarına ait Tablo 3.11 verilen bulgular hep birlikte değerlendirildiğinde, farklı sıcaklıklarda ve farklı reaksiyon süresi ile elde edilen karbon küre örneklerinin 4 basamakta bozunduğu anlaşılmaktadır. Birinci bozunma basamağında 45-90 °C aralığında yapıda kütlece % 3-5 oranında bulunan nem ve suyun uzaklaştığı düşünülmektedir. Maksimum kütle kaybının gerçekleştiği ikinci basamak ise lignoselülozik bir biyokütle olan pirinç kabuğundan elde edilen karbon kürelerin oluşum mekanizması hakkında bilgi vermektedir. Literatürden pirinç kabuğunun N₂ atmosferinde gerçekleştirilen termal bozunma mekanizması incelendiğinde, ortam sıcaklığı ile 100 °C aralığında pirinç kabuğuna fiziksel olarak bağlı suyun ve yüzeysel veya harici suların yapıdan uzaklaşması ile başlangıçta hafif bir ağırlık kaybı meydana geldiği görülmektedir. 360-380 °C aralığında maksimum kütle kaybının meydana geldiği sıcaklıklarda yapıdan selüloz ve hemiselüloz ayrılmaktadır ve bu bölge aktif piroliz bölgesi olarak adlandırılmaktadır. Pasif piroliz bölgesi olarak adlandırılan yaklaşık 470-500 °C aralığında ise yapıda meydana gelen ağırlık kaybı lignin dönüşümüne atfedilmektedir (Mansaray ve Ghalay, 1998). Karbon küre oluşumu irdelenirken lignoselülozik bileşenlerin dönüşümüne yönelik termal bozunma davranışları oldukça önemlidir. Sulu ortamda 200 °C’de elde edilen örnek için reaksiyon süresi 6 saat olmasına rağmen herhangi bir dönüşüm gözlemlenmemiştir. Maksimum kütle kaybı selüloza atfedilen sıcaklıklarda gerçekleşmiştir ve durum yapıda selüloz varlığını doğrulamaktadır. Ancak ortama asit ilave edilmesiyle gerçekleştirilen hidrotermal karbonizasyon sonucu elde edilen örneklerin termal bozunma mekanizması incelendiğinde, selülozun bozunma sıcaklığına atfedilebilecek bir bozunma beklenmemektedir. 200 °C, 240 °C ve 280 °C sıcaklıklarda ve 1, 3, 6 saat süresince gerçekleştirilen deneylerle elde edilen karbon küre örneklerinin ikinci bozunma basamakları incelendiğinde, bozunmanın yaklaşık 400-530 °C aralığında gerçekleştiği görülmektedir. Bu basamakta meydana gelen maksimum kütle kayıpları ise yaklaşık % 18-30 aralığında değişmektedir. Özellikle 280 °C sıcaklıkta ve 1, 3, 6 saat süresince gerçekleştirilen

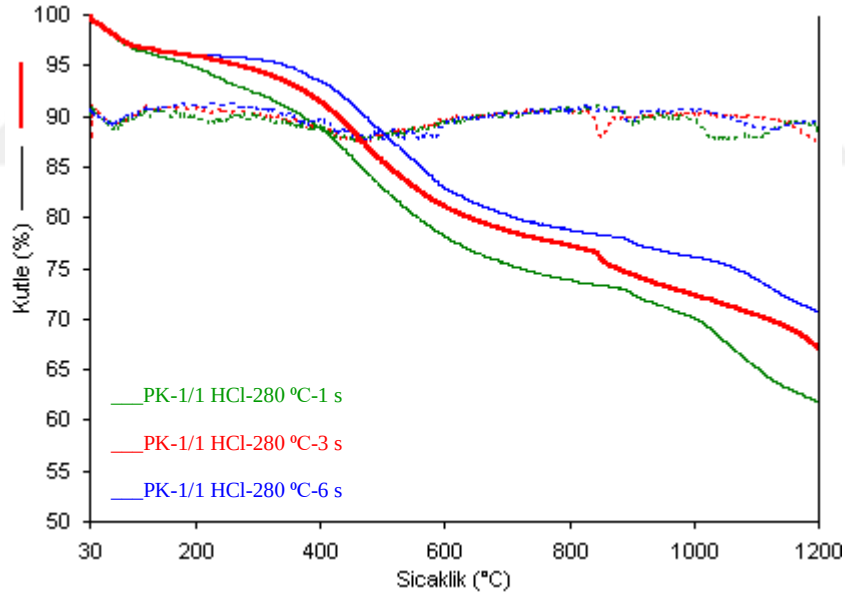
hidrotermal karbonizasyon ile elde edilen karbon kürelerin bozunma sıcaklıkları sırasıyla 450 °C, 473 °C ve 528 °C olarak belirlenmiştir. Bu sıcaklık değerleri, lignoselülozik bir biyokütle olan pirinç kabuğunun ihtiva ettiği selüloz, hemiseloloz ve lignin bileşenlerinin karbon küre oluşturmak üzere monomerlerine dönüştüğünü doğrulamaktadır. Bu sıcaklıklarda meydana gelen maksimum kütle kaybı ise düşük bir polimerizasyon derecesine sahip HMF oligomerinin yapıdan ayrışmasına ithaf edilmektedir (Sevilla ve Fuertes, 2009b). Ayrıca, 1200 °C’de kalan madde miktarları karşılaştırıldığında, artan reaksiyon sıcaklığı ve artan reaksiyon süresi ile karbon kürelerin termal olarak daha kararlı bir yapıya sahip olduğu söylenebilir. 200 °C’de 1, 3, 6 saat süresince elde edilen karbon kürelerin rezidü miktarları sırasıyla % 53,5, % 62,4, % 64,8; 240 °C’de 1, 3, 6 saat süresince elde edilen karbon kürelerin rezidü miktarları sırasıyla % 59,0, % 63,2, % 64,7 ve 280 °C’de 1, 3, 6 saat süresince elde edilen karbon kürelerin rezidü miktarları sırasıyla % 62,9, % 68,2, % 70,7 olarak bulunmuştur. Literatürde, daha düşük uçucu madde içeriği ile daha yüksek sabit karbon içeriği termal kararlılığı etkileyen olası faktörler olarak belirtilmiştir ve kalan madde miktarının artan reaksiyon sıcaklığı ile birlikte artacağı söylenmiştir (Kang, 2012). Karbon kürelerin 1200 °C’deki rezidü miktarları incelendiğinde, PK-1/1 HCl-240 °C-3 s örneğinin termal olarak en kararlı karbon küre olduğu görülmektedir. Bu durum, literatür ile birebir uyumludur.



Şekil 3.44: 100-500 µm pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında 200 °C’de ve farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen örneklerle ait TG termogramları.



Şekil 3.45: 100-500 µm pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında 240 °C’de ve farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen örneklerle ait TG termogramları.

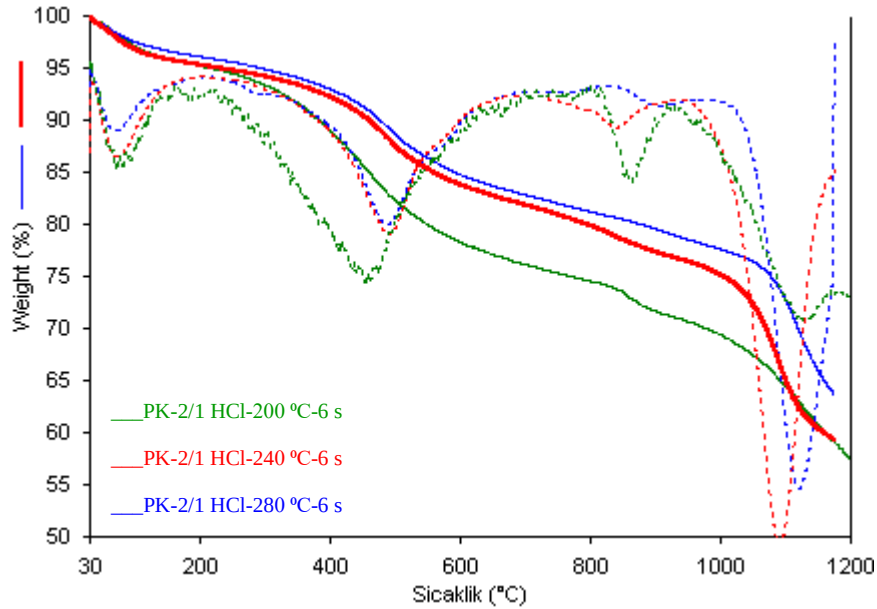


Şekil 3.46: 100-500 µm pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında 280 °C’de ve farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen örneklerle ait TG termogramları.

Kütlece 2/1 HCl ilavesi ile oluşturulan asidik reaksiyon ortamında 200 °C, 240 °C, 280 °C sıcaklıklarda ve 6 saat süre ile gerçekleştirilen hidrotermal karbonizasyon sonucu elde edilen örneklerle ait TG termogramı Şekil 3.47’de verilmektedir. Artan asit miktarı ile elde edilen karbon küre örneklerinin TG termogramları incelendiğinde, aynı koşullarda 1/1 HCl ilavesi ile elde edilen karbon küre örneklerinde olduğu gibi bu örneklerin de 4 basamakta

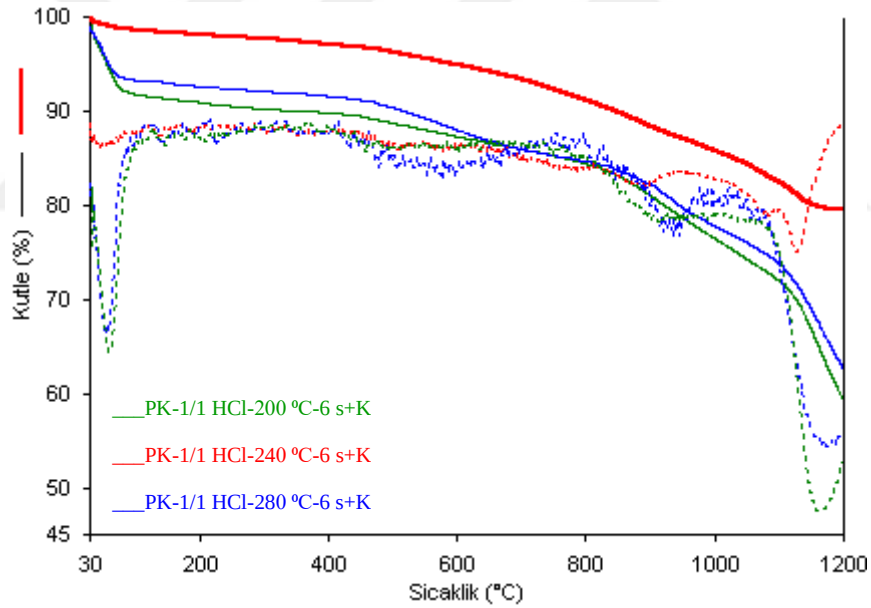
bozunduğu görölmüştür. Karbon küre oluşumunun değeriendirildiği ikinci bozunma basamağı 200 °C, 240 °C, 280 °C’de elde edilen karbon küre örnekleri için sırasıyla 447 °C, 496 °C ve 583 °C olarak belirlenmiştir ve bu sıcaklıklarda meydana gelen maksimum kütle kayıpları sırasıyla % 20,5, % 13,5 ve % 15,3’tür. Bu sıcaklıklarda meydana gelen kütle kayıplarının, 1/1 HCl ilavesi ile elde edilen karbon kürelerde olduğu gibi, HMF oligomerinin yapıdan ayrışması ile gerçekleştiği düşünölmektedir. Örneklerin Tablo 3.11’de verilen 1200 °C’deki kalan madde miktarları incelendiğinde, sıcaklık artışı ile karbonizasyonun daha verimli gerçekleştiği ve yüksek sıcaklıklarda elde edilen karbon kürelerin termal stabilitesinin daha iyi olduğu anlaşılmaktadır.

Asit oranı farketmeksizin, HCl ilavesi ile elde edilen karbon küre örneklerinin rezidü miktarları karşılaştırıldığında, artan reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi ile 1200 °C’de kalan madde miktarlarının arttığı görölmektedir. Bu durum, karbon içeriği yüksek ve termal açıdan daha kararlı karbon küreler elde edildiğini göstermektedir ve tüm sonuçlar EDX analizleri ile belirlenen % C içerikleri ile de doğrulanmaktadır. EDX ile belirlenen yüksek karbon ve düşük oksijen içeriği termal olarak daha kararlı karbon küreleri işaret etmektedir. Çünkü, yapıda bulunan oksijen içeren bileşiklerin, TG analizi esnasında yüksek sıcaklıklara çıkkıldığında yapıdan ayrıldığı düşünölmektedir.



Şekil 3.47: 100-500 µm pirinç kabuğundan kütlece 2/1 HCl içeren reaksiyon ortamında farklı sıcaklıklarda ve 6 saat reaksiyon süresince elde edilen örneklere ait TG termogramları.

Kütlece 1/1 HCl ilavesi ile oluşturulan asidik reaksiyon ortamında 200 °C, 240 °C ve 280 °C sıcaklıklarda ve 6 saat süresince gerçekleştirilen deneylerden elde edilen örneklerin 750 °C’de 2 saat süresince karbonize edilmesiyle hazırlanan karbon türevi malzemelerin TG termogramları Şekil 3.48’de verilmiştir. Örneklerin karbonize edileceği sıcaklık, saf pirinç kabuğunun termal analizi sonuçlarına göre seçilmiştir. Çünkü 750 °C’de pirinç kabuğunun yapısında bozunmadan kalan herhangi bir bileşen bulunmamaktadır. Gerçekleştirilen karbonizasyon sonucu elde edilen karbon türevi malzemelerin TG termogramları incelendiğinde, maksimum kütle kaybının ana ayrışmanın meydana geldiği 200-600 °C sıcaklık aralığında gerçekleştiği görülmektedir. İnert ortamda 750 °C’de karbonize edilen örnekler ile karbonize edilmeyen örnekler kıyaslandığında, karbonize örneklerin termal kararlılıklarının daha yüksek olduğu TG eğrilerden anlaşılmaktadır. Yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen karbonizasyonun etkisiyle, 1200 °C’de kalan madde miktarı en yüksek olan örneğin % 79,9 rezidü ile PK-1/1 HCl-280 °C-6 s+K olduğu açıkça görülmektedir.

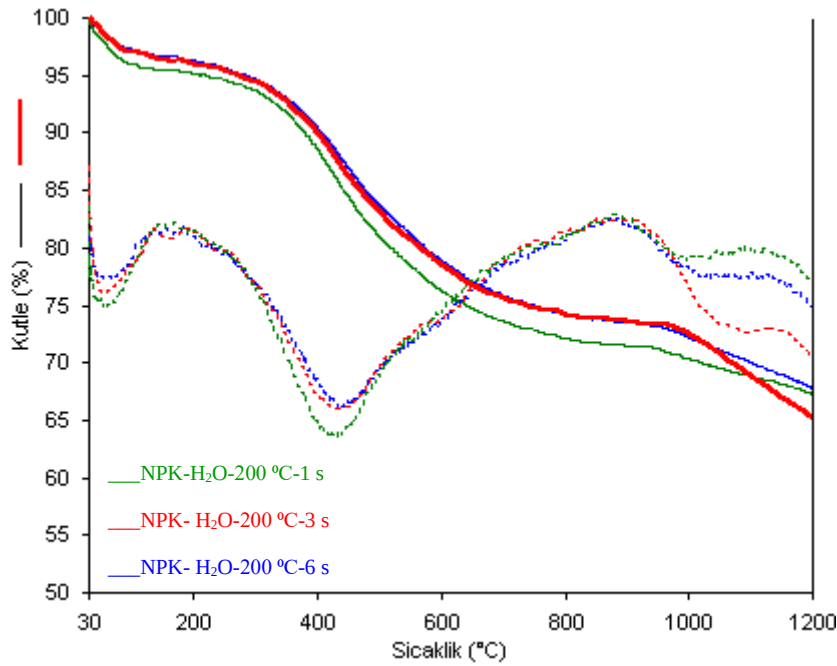


Şekil 3.48: 100-500 µm pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında farklı sıcaklıklarda ve 6 saat reaksiyon süresince elde edilen örneklerin 750 °C’de 2 saat süresince karbonize edilmesiyle hazırlanan karbon türevi malzemelere ait TG termogramları.

Tablo 3.11: 100-500 µm pirinç kabuğundan elde edilen karbon küre örnekleri ve karbon türevi malzemelere ait termal kararlılık parametreleri.

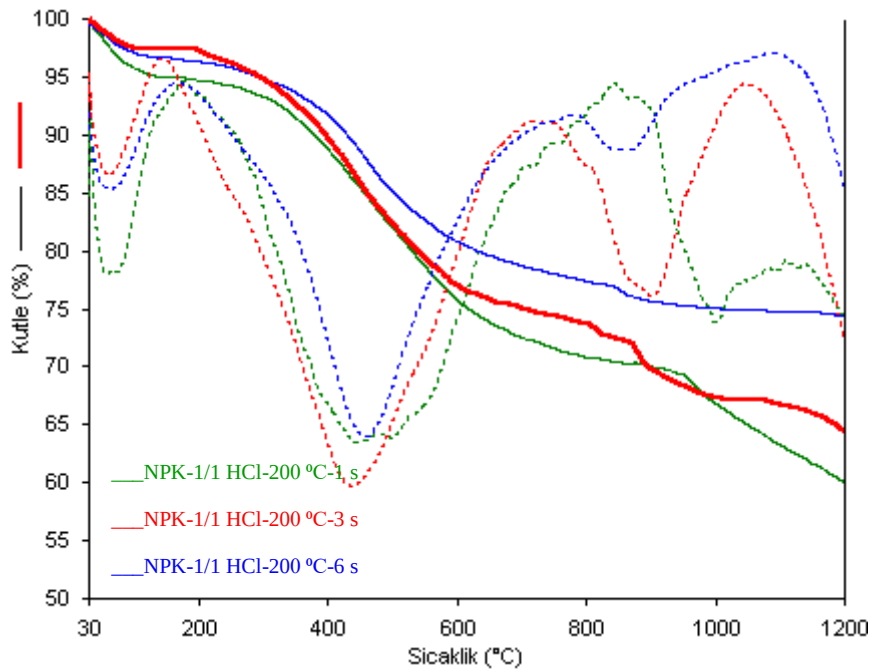
Örnek	T _{max1} (°C)	Delta Y ₁ (%)	T _{max2} (°C)	Delta Y ₂ (%)	T _{max3} (°C)	Delta Y ₃ (%)	T _{max4} (°C)	Delta Y ₄ (%)	Rezidü (%)
PK-H ₂ O-240 °C-3 s	65	5,7	447	27,5	1188	12,9			53,9
PK-1/1 HCl-240 °C-3 s	81	4,5	476	20,9	879	2,6	1097	8,8	63,2
PK-1/1 H ₂ SO ₄ -240 °C-3 s	65	4,5	540	31,7	1099	4,7			59,1
PK-1/1 H ₃ PO ₄ -240 °C-3 s	83	3,6	431	33,3	885	2,8			60,3
PK-1/1 NaOH-240 °C-3 s	64	7,1	340	20,6	1182	3,8			68,5
PK-H ₂ O-200 °C-6 s	58	0,9	362	55,2					43,9
PK-H ₂ O-240 °C-6 s	69	4,0	432	39,2	1016	7,5			49,3
PK-H ₂ O-280 °C-6 s	54	2,0	448	34,4	1198	6,5			57,1
PK-1/1 HCl-200 °C-1 s	59	4,8	415	30,1	830	4,7	1027	6,9	53,5
PK-1/1 HCl-200 °C-3 s	80	5,6	442	25,5	878	3,0	1015	3,5	62,4
PK-1/1 HCl-200 °C-6 s	89	3,4	443	22,7	841	2,6	920	6,5	64,8
PK-1/1 HCl-240 °C-1 s	46	5,1	400	28,9	890	2,0	1079	5,0	59,0
PK-1/1 HCl-240 °C-3 s	81	4,5	476	20,9	879	2,6	1097	8,8	63,2
PK-1/1 HCl-240 °C-6 s	73	5,3	370	20,8	874	3,2	1069	6,0	64,7
PK-1/1 HCl-280 °C-1 s	60	3,6	450	22,0	931	2,4	1054	9,1	62,9
PK-1/1 HCl-280 °C-3 s	89	2,8	473	19,3	850	4,3	1196	5,4	68,2
PK-1/1 HCl-280 °C-6 s	60	3,6	528	17,9	895	2,2	1125	5,6	70,7
PK-2/1 HCl-200 °C-6 s	95	4,8	447	20,5	851	3,3	1140	13,7	57,7
PK-2/1 HCl-240 °C-6 s	74	4,9	496	13,5	833	5,0	1092	17,3	59,3
PK-2/1 HCl-280 °C-6 s	102	4,2	583	15,3	918	2,8	1115	14,2	63,5
PK-1/1 HCl-200 °C-6 s+K	54	6,4	140	6,2	893	11,3	1160	14,2	61,9
PK-1/1 HCl-240 °C-6 s+K	59	6,5	569	7,9	927	7,7	1176	14,2	63,7
PK-1/1 HCl-280 °C-6 s+K	42	1,9	557	7,3	889	4,4	1130	6,5	79,9

Nano pirinç kabuğundan hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile sulu süspansiyon ortamında 240 °C’de 6 saat boyunca elde edilen örneklerin TG termogramları Şekil 3.49’da; kütlece 1/1 HCl ilave edilen asidik ortamda reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresinin etkisini incelemek amacıyla gerçekleştirilen deneyler sonucunda; 200 °C’de ve farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat, 6 saat) elde edilen örneklerin TG termogramları Şekil 3.50’de, 240 °C’de ve farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat, 6 saat) elde edilen örneklerin TG termogramları Şekil 3.51’de, 280 °C’de ve farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat, 6 saat) elde edilen örneklerin TG termogramları Şekil 3.52’de verilmektedir. Kütlece 1/1 HCl ilavesi ile oluşturulan reaksiyon ortamında farklı sıcaklıklarda ve 6 saat reaksiyon süresince elde edilen örneklerin 750 °C’de 2 saat süresince karbonize edilmesiyle hazırlanan karbon türevi malzemelerin TG termogramları ise Şekil 3.53’te gösterilmektedir. Ayrıca karbon nano küre ve karbon türevi malzemelere ait TG termogramlarından elde edilen bulgular, Tablo 3.12’de özetlenmektedir. Tabloda verilen T_{max} değerleri maksimum kütle kaybının olduğu sıcaklık değerlerini ve % rezidü miktarı ise analiz sonunda 1200 °C’de kalan madde miktarını ifade etmektedir. 6 saat boyunca sulu süspansiyon ortamında ve farklı sıcaklıklarda elde edilen karbon türevi malzemelerinin TG termogramları incelendiğinde, örneklerin 3 basamakta bozunduğu açıkça görülmektedir. Herbir örnek için yaklaşık % 23’lük maksimum kütle kaybı sırasıyla 424 °C, 435 °C, ve 437 °C sıcaklıklarda gerçekleşmiştir.

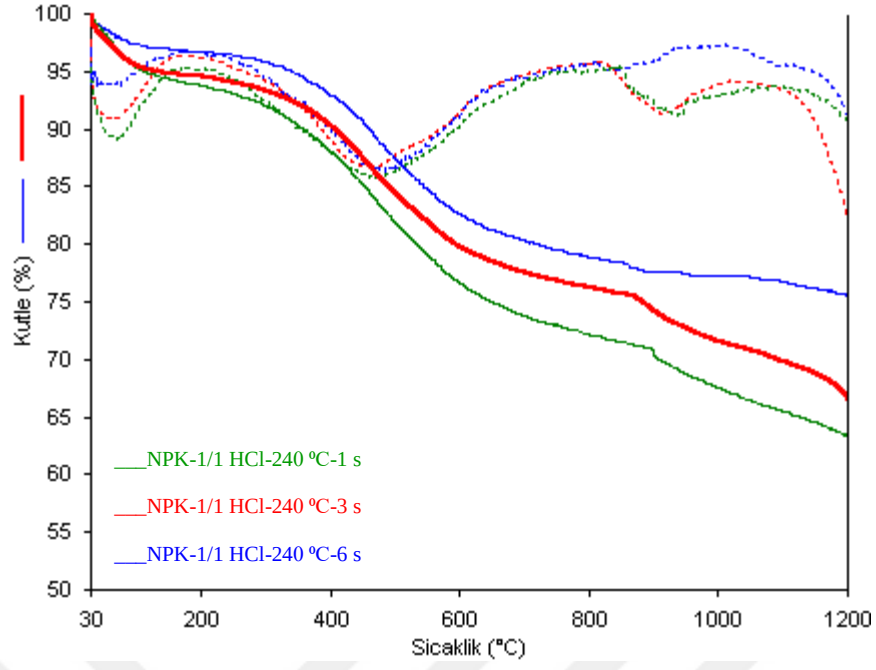


Şekil 3.49: Nano tane boyutuna sahip pirinç kabuğundan sulu reaksiyon ortamında farklı reaksiyon sıcaklıklarında ve 6 saat süresince elde edilen örneklere ait TG termogramları.

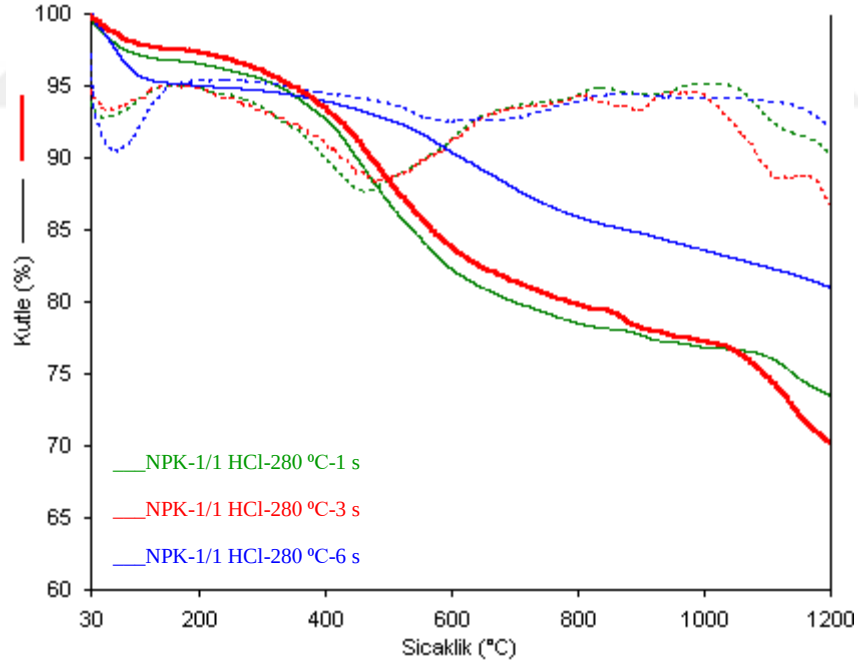
Nano pirinç kabuğunun kendiliğinden oluşan basınçlar altında asidik ortamda gerçekleşen reaksiyonları ile oluşan karbon nano kürelerin termal özelliklerinde saf nano pirinç kabuğuna kıyasla önemli değişiklikler meydana gelmiştir. Nano pirinç kabuğunun hidrotermal karbonizasyonu ile 200 °C, 240 °C ve 280 °C sıcaklıklarda ve 1, 3, 6 saat süresince gerçekleştirilen deneylerle elde edilen karbon küre örneklerinin TG termogramları incelendiğinde, aynı koşullarda elde edilen karbon mikro kürelerde olduğu gibi, 55-100 °C sıcaklık aralığında meydana gelen bozunma yapıdan su ve nemin uzaklaşmasına atfedilmektedir. Maksimum kütle kaybının meydana geldiği ve yaklaşık 450-500 °C sıcaklık aralığında gerçekleşen ikinci bozunma basamağında ise karbon kürelerin yapısında bulunan düşük bir polimerizasyon derecesine sahip HMF oligomeri yapıdan uzaklaşmaktadır (Sevilla ve Fuertes, 2009b). 1/1 HCl ilavesi ile elde edilen karbon nano kürelerin bozunma mekanizmaları incelendiğinde lignoselülozik biyokütlenin bileşenlerine atfedilebilecek herhangi bir bozunma basamağı gözlenmemektedir. Bu durum da, nano pirinç kabuğunun karbon nano küreye dönüştüğünü SEM görüntüleri ile birlikte desteklemektedir. Asidik reaksiyon ortamında gerçekleştirilen hidrotermal karbonizasyonda, artan sıcaklıkla birlikte karbon nano kürelerin 1200 °C'deki rezidü miktarlarında da artış gözlenmiştir. Bu da elde edilen karbon kürelerin termal kararlılığı hakkında bilgi vermektedir.



Şekil 3.50: Nano pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında 200 °C'de ve farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen örneklere ait TG termogramları.

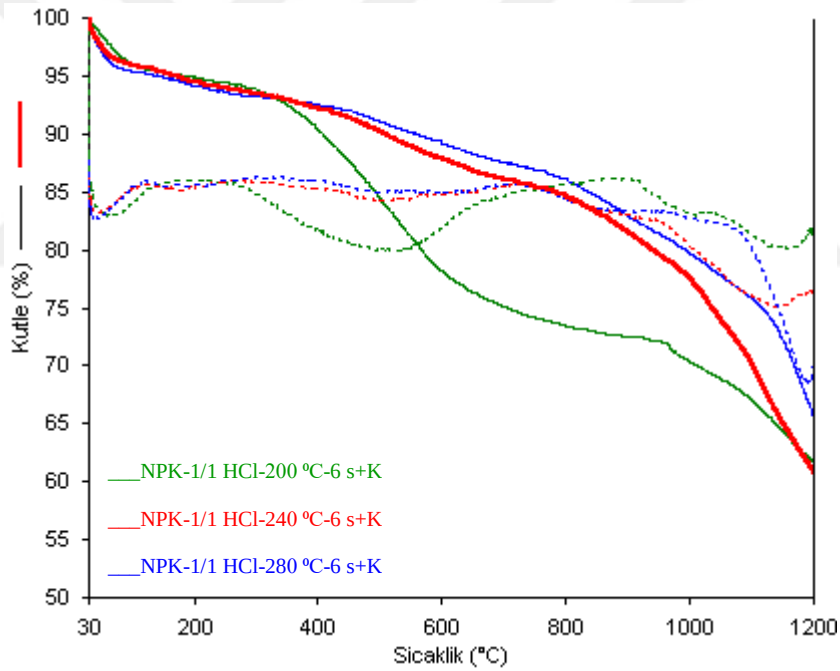


Şekil 3.51: Nano pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında 240 °C'de ve farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen örnekler için TG termogramları.



Şekil 3.52: Nano pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında 280 °C'de ve farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen örnekler için TG termogramları.

Karbonize karbon nano kürelerin TG termogramları incelendiğinde, bozunmanın 4 basamakta gerçekleştiği görülmektedir. Yaklaşık 50 °C civarında gerçekleşen birinci bozunma basamağı, yapıdan % 4,5-6,7 oranında su veya nemin uzaklaşmasına atfedilmektedir. Yaklaşık 450 °C-500 °C civarlarında maksimum kütle kaybının meydana geldiği sıcaklıkta PK-1/1 HCl-240 °C-6 s+K ve PK-1/1 HCl-280 °C-6 s+K örnekleri sırasıyla % 6,1 ve % 4,5 kütle kaybı yaşarken; PK-1/1 HCl-200 °C-6 s+K örneği diğer iki örneğe kıyasla % 22 kütle kaybetmektedir. Bu durum, bu örnek için 750 °C’de gerçekleştirilen karbonizasyonun etkin olmadığını düşündürmektedir. Ayrıca 1200 °C’deki kalan madde miktarları da aynı koşullarda hazırlanan karbonize karbon mikro kürelere kıyasla daha düşüktür. Tablo 3.12’de, 1200 °C’deki rezidü miktarları NPK-1/1 HCl-200 °C-6 s+K için % 62,4, NPK-1/1 HCl-240 °C-6 s+K için % 61,5 ve NPK-1/1 HCl-280 °C-6 s+K için % 66 olarak verilmiştir.



Şekil 3.53: Nano pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında farklı sıcaklıklarda ve 6 saat reaksiyon süresince elde edilen örneklerin 750 °C’de 2 saat süresince karbonize edilmesiyle hazırlanan karbon türevi malzemelere ait TG termogramları.

Tablo 3.12: Nano pirinç kabuğundan elde edilen karbon küre örnekleri ve karbon türevi malzemelere ait termal kararlılık parametreleri.

Örnek	T _{max1} (°C)	Delta Y ₁ (%)	T _{max2} (°C)	Delta Y ₂ (%)	T _{max3} (°C)	Delta Y ₃ (%)	T _{max4} (°C)	Delta Y ₄ (%)	Rezidü (%)
PK-H ₂ O-200 °C-6 s	60	4,5	424	24,0	1142	3,9			67,6
PK-H ₂ O-240 °C-6 s	51	3,8	435	22,7	1198	8,2			65,3
PK-H ₂ O-280 °C-6 s	45	3,6	437	22,8	1185	5,8			67,8
PK-1/1 HCl-200 °C-1 s	68	4,7	464	24,2	966	7,5	1155	2,8	60,8
PK-1/1 HCl-200 °C-3 s	71	2,1	439	22,6	887	7,4	1194	2,5	65,4
PK-1/1 HCl-200 °C-6 s	67	3,3	474	18,6	853	2,1	1130	1,2	74,8
PK-1/1 HCl-240 °C-1 s	53	5,5	416	22,3	901	5,6	1188	2,6	64,0
PK-1/1 HCl-240 °C-3 s	60	5,3	459	18,3	902	5,2	1040	4,3	66,9
PK-1/1 HCl-240 °C-6 s	67	3,4	497	17,6	863	2,0	1199	1,9	75,1
PK-1/1 HCl-280 °C-1 s	59	2,9	445	18,6	907	1,4	1146	3,2	73,9
PK-1/1 HCl-280 °C-3 s	75	2,5	506	17,8	867	2,2	1074	6,9	70,6
PK-1/1 HCl-280 °C-6 s	101	4,6	632	10,0	882	0,2	1197	4,3	80,9
PK-1/1 HCl-200 °C-6 s+K	55	5,2	520	22,0	967	3,4	1133	7,0	62,4
PK-1/1 HCl-240 °C-6 s+K	54	4,5	474	9,3	933	6,1	1119	18,6	61,5
PK-1/1 HCl-280 °C-6 s+K	49,5	6,7	455	6,1	870	6,0	1182	15,2	66,0

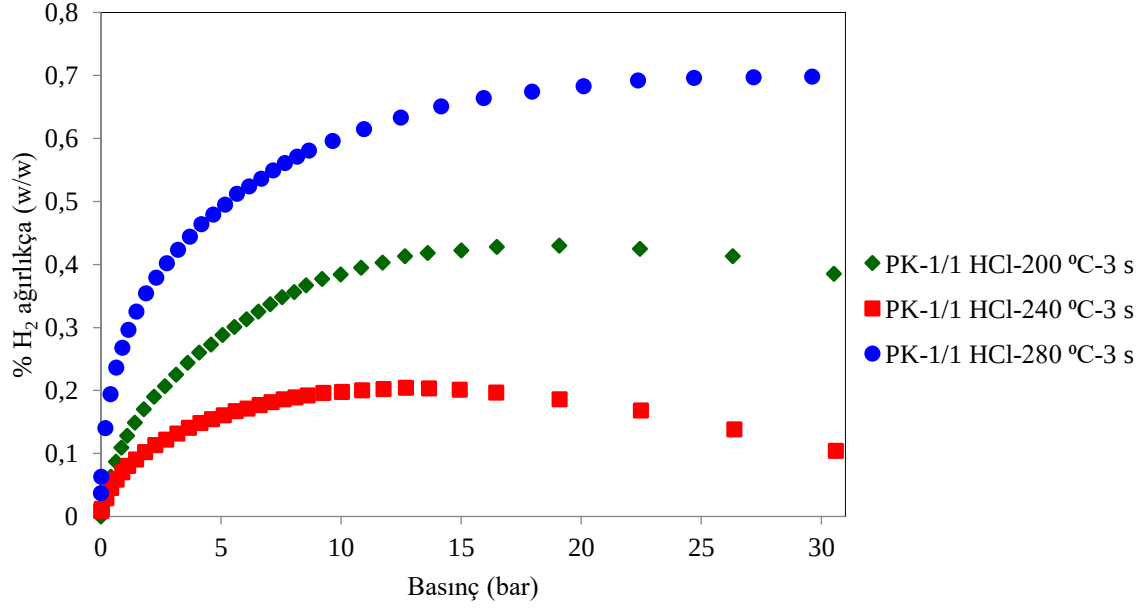
3.3 Karbon Küre Örneklerinin Hidrojen Depolama Kapasitesinin Belirlenmesi

100-500 μm ve nano tane boyutuna sahip pirinç kabuğundan hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile elde edilen karbon kürelerin BET yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılım sonuçları ile SEM görüntülerinden, sıcaklığa ve reaksiyon süresine bağlı olarak karbon küre oluşumunu açıklayan bir seri örnek seçilerek hidrojen depolama kapasiteleri kriyojenik sıcaklıkta ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) ve 0-30 bar basınç aralığında belirlenmiştir.

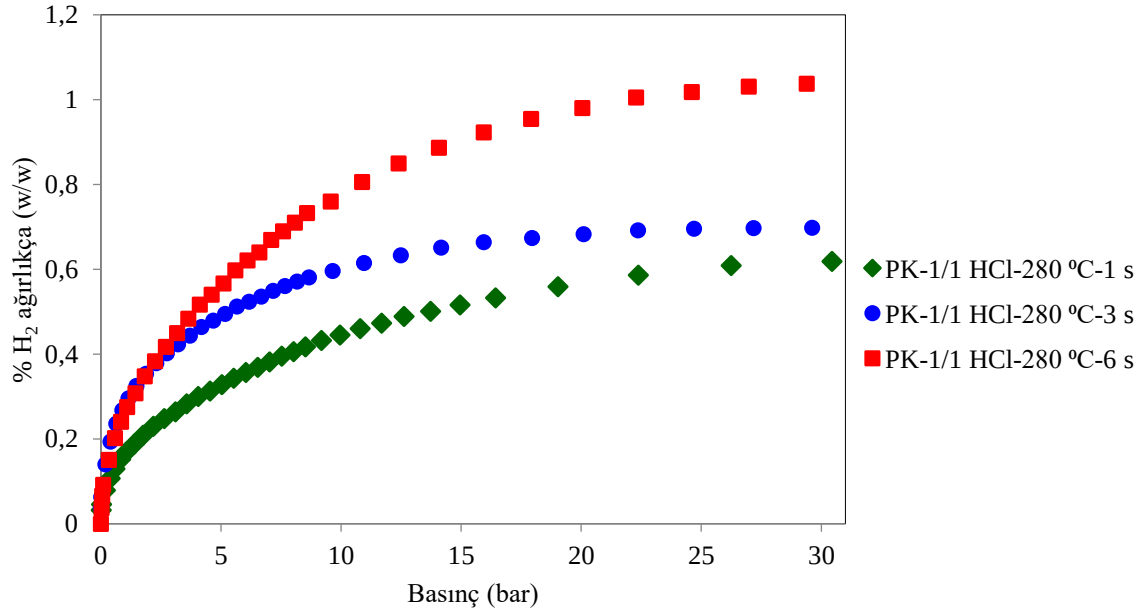
3.3.1 100-500 μm Pirinç Kabuğundan Elde Edilen Karbon Kürelerin Hidrojen

Depolama Kapasitesinin Belirlenmesi

Hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile 100-500 μm tane boyutuna sahip pirinç kabuğunun hidroklorik asit içeren reaksiyon ortamında karbon küreye dönüştüğü yukarıda tartışılan karakterizasyonların sonuçlarından bilinmektedir. 1/1 HCl ilavesi ile oluşturulan asidik reaksiyon ortamında farklı sıcaklıklarda ve farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen karbon kürelerin enerji alanında kullanılabilirliğinin araştırılması amacıyla, farklı koşullarda elde edilen bir seri örnek seçilerek hidrojen depolama kapasiteleri belirlenmiştir. Hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile farklı sıcaklıklarda ($200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $240\text{ }^{\circ}\text{C}$, $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve 3 saat süresince elde edilen karbon küre örneklerinin H_2 adsorpsiyon izotermi Şekil 3.54'te ve $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ reaksiyon sıcaklığında ve farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat, 6 saat) elde edilen karbon küre örneklerinin H_2 adsorpsiyon izotermi Şekil 3.55'te verilmektedir. Bu izotermilerden elde edilen sonuçlar, karbon kürelerin ağırlıkça % hidrojen depolama kapasitelerini belirtmektedir. Şekil 3.54 incelendiğinde, reaksiyon süresi sabit tutularak farklı sıcaklıklarda elde edilen karbon küre örneklerinin 30 bar basınçta hidrojen depolama kapasitelerinin, PK-1/1 HCl- $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ -3 s örneği için ağırlıkça % 0,39; PK-1/1 HCl- $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ -3 s örneği için ağırlıkça % 0,10 ve PK-1/1 HCl- $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ -3 s örneği için ağırlıkça % 0,70 olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar ile, farklı sıcaklıklarda elde edilen karbon küre örneklerinin hidrojen depolama kapasitelerinde düzenli bir artış görülmemiştir. Şekil 3.55 incelendiğinde ise, $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta ve farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen karbon küre örneklerinin 30 bar basınçta hidrojen depolama kapasiteleri, PK-1/1 HCl- $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ -1 s örneği için ağırlıkça % 0,62; PK-1/1 HCl- $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ -3 s örneği için ağırlıkça % 0,70 ve PK-1/1 HCl- $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ -6 s örneği için ağırlıkça % 1,1 olduğu sonucuna varılmıştır. İdeal ve homojen küre morfolojisi SEM görüntüleri ile doğrulanan PK-1/1 HCl- $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ -6 s örneği en yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahiptir. Bu sonuç, artan reaksiyon süresi ile lignoselülozik biyokütleden karbon küre yapısının oluşumu ve hidrojen depolama kapasiteleri arasında anlamlı bir ilişki olduğunu göstermektedir.



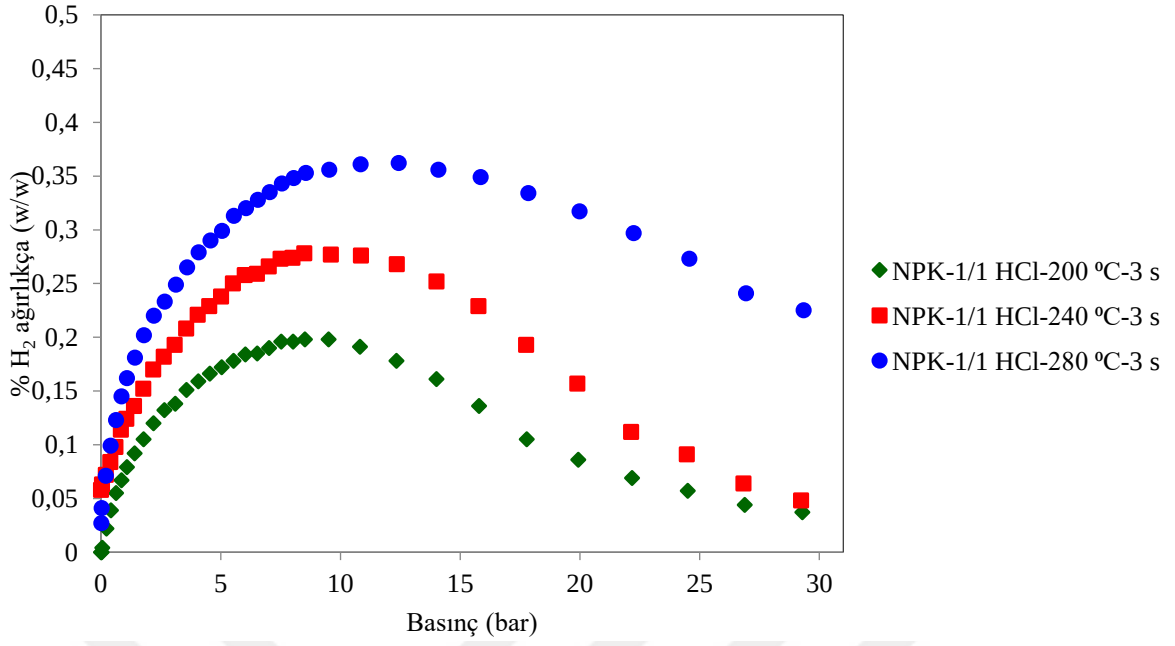
Şekil 3.54: 100-500 µm pirinç kabuğundan 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında farklı sıcaklıklarda ve 3 saat süresinde elde edilen karbon küre örneklerinin basınç-H₂ depolama kapasitesi grafiği.



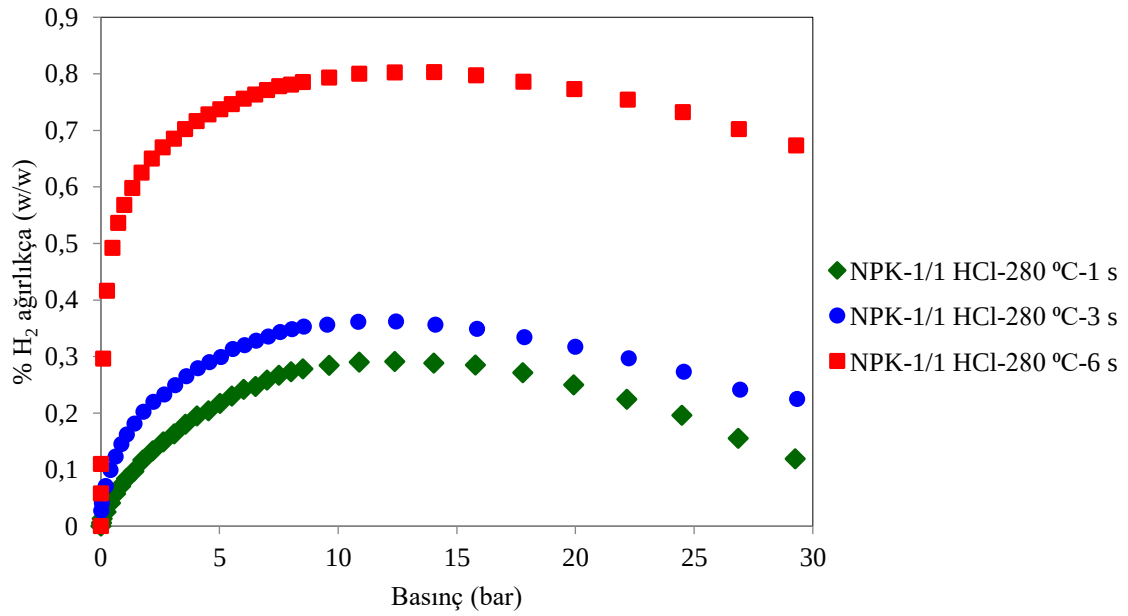
Şekil 3.55: 100-500 µm pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında 280 °C’de ve farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen karbon küre örneklerinin basınç-H₂ depolama kapasitesi grafiği.

3.3.2 Nano Pirinç Kabuğundan Elde Edilen Karbon Kürelerin Hidrojen Depolama Kapasitesinin Belirlenmesi

Şekil 3.56, nano pirinç kabuğundan 1/1 HCl ilavesi ile farklı sıcaklıklarda (200 °C, 240 °C, 280 °C,) ve 3 saat süresince hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile elde edilen karbon küre örneklerinin ve Şekil 3.57, 1/1 HCl ilavesi ile 280 °C reaksiyon sıcaklığında ve farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat, 6 saat) hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile elde edilen karbon küre örneklerinin H₂ adsorpsiyon izotermelerini ve 0-30 bar aralığında ölçülen ağırlıkça % hidrojen depolama kapasitelerini göstermektedir. Şekil 3.56 incelendiğinde, nano pirinç kabuğunun hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile reaksiyon süresi sabit tutularak farklı sıcaklıklarda elde edilen karbon küre örneklerine ait 30 bar basınçta hidrojen depolama kapasitelerinin, NPK-1/1 HCl-200 °C-3 s örneği için ağırlıkça % 0,04; NPK-1/1 HCl-240 °C-3 s örneği için ağırlıkça % 0,05 ve NPK-1/1 HCl-280 °C-3 s örneği için ağırlıkça % 0,23 olduğu görülmüştür. Karbon nano küre örneklerinin 0-30 bar aralığında ölçülen hidrojen depolama kapasitelerinde en yüksek değer NPK-1/1 HCl-200 °C-3 s örneği için 9,5 bar basınçta ağırlıkça % 0,20; NPK-1/1 HCl-240 °C-3 s örneği için 9,6 bar basınçta ağırlıkça % 0,28 ve NPK-1/1 HCl-280 °C-3 s örneği için 29,6 bar basınçta ağırlıkça % 0,70 olarak belirlenmiştir. Reaksiyon süresi 3 saat için sabit tutularak, farklı sıcaklıklarda elde edilen karbon nano kürelerin ağırlıkça % hidrojen depolama kapasitelerinin sıcaklık ile doğru orantılı arttığı sonucuna varılmıştır. Çünkü artan sıcaklıklarda gerçekleştirilen hidrotermal karbonizasyon ile daha homojen karbon küreler elde edildiği bilinmektedir. Ancak, 200 °C ve 240 °C sıcaklıkta elde edilen karbon kürelerin hidrojen depolama çalışmalarında basınç arttıkça hidrojen depolama kapasitelerinin düşmesi, oluşan küre yapısının maksimum depolama kapasitesine ulaştıktan sonra artan basıncın etkisi ile çökmeye başladığını düşündürmektedir. SEM-EDX ve TG analizleri ile de 280 °C’de diğer sıcaklıklara kıyasla daha homojen, karbon içeriği daha yüksek ve termal açıdan daha kararlı karbon küreler elde edildiği doğrulanmıştır. Şekil 3.57’de, reaksiyon süresi sabit tutularak 280 °C sıcaklıkta ve farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen karbon nano küre örneklerinin 30 bar basınçta hidrojen depolama kapasiteleri, NPK-1/1 HCl-280 °C-1 s örneği için ağırlıkça % 0,12; NPK-1/1 HCl-280 °C-3 s örneği için ağırlıkça % 0,23 ve NPK-1/1 HCl-280 °C-6 s örneği için ağırlıkça % 0,67 olarak bulunmuştur. Mikro boyutta elde edilen karbon küre örneklerinde olduğu gibi, nano pirinç kabuğundan da hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile en homojen küre yapısı 280 °C ve 6 saat boyunca gerçekleşen reaksiyonlar ile elde edilmiştir ve bu kürenin -196 °C’de ve 30 bar basınçta ağırlıkça hidrojen depolama kapasitesi en yüksektir.



Şekil 3.56: Nano pirinç kabuğundan 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında farklı sıcaklıklarda ve 3 saat süresinde elde edilen karbon küre örneklerinin basınç-H₂ depolama kapasitesi grafiği.



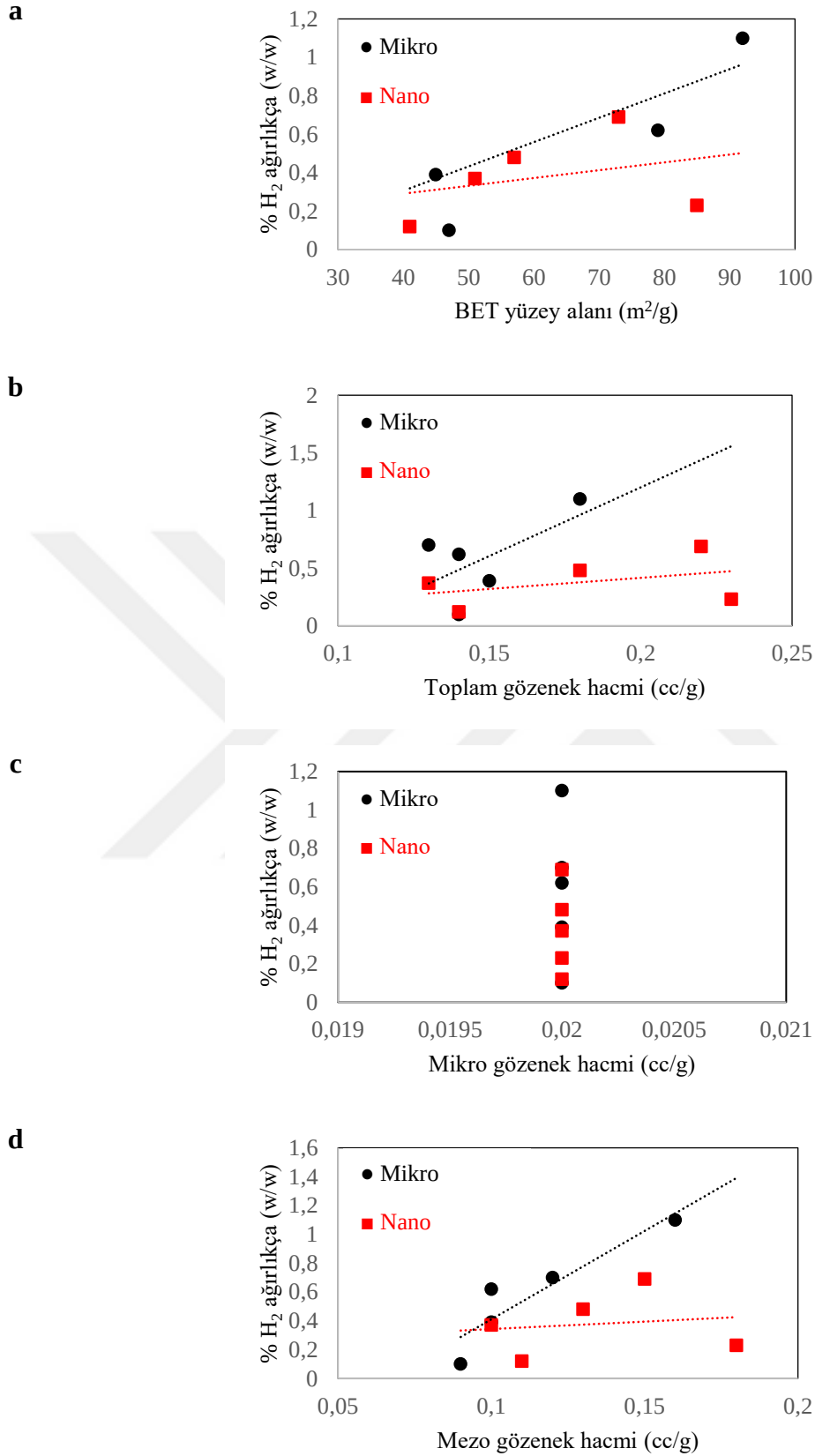
Şekil 3.57: Nano pirinç kabuğundan kütlece 1/1 HCl içeren reaksiyon ortamında 280 °C'de ve farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen karbon küre örneklerinin basınç-H₂ depolama kapasitesi grafiği.

3.3.3 Karbon Kürelerin Hidrojen Depolama Kapasitelerinin Değerlendirilmesi

Bir malzemenin hidrojen depolama kapasitesi volumetrik, gravimetrik ve sıcaklıkla programlanmış teknikler ile ölçülebilmektedir. Volumetrik yani hacimsel kapasite, birim hacim malzeme başına depolanan hidrojen miktarıdır ve kg.m^{-3} ve mol.m^{-3} cinsinden ifade edilir. Gravimetrik kapasite ise malzemenin hidrojeni kütlesine göre depolayabilme yeteneğidir ve bu ağırlık yüzdesi (% ağırlık), $\text{kgH}_2.\text{kg}^{-1}$ veya mol.kg^{-1} olarak ifade edilebilir (Broom, 2011). Pirinç kabuğundan hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile elde edilen karbon mikro/nano kürelerin $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ve 0-30 bar aralığında ölçülen hidrojen depolama kapasiteleri ağırlık yüzdesi cinsinden ifade edilmiştir.

Literatürde, hidrojenin aktif karbon, karbon nanotüp, karbon nano fiber gibi karbon yapıları malzemelerde katı halde depolanmasına yönelik birçok çalışma bulunmaktadır (Mohan, 2019). Hidrojen, bu malzemelerde fizisorpsiyon ve/veya kemisorpsiyon yoluyla depolanabilmektedir. Hidrojenin karbon türevi malzemelerde adsorpsiyonu, yüzey alanı veya gözenek boyutuna (mikro gözenek ($<2\text{ nm}$), mezo gözenek ($2-50\text{ nm}$), makro gözenek ($> 50\text{ nm}$)) bağlı olarak gerçekleşmektedir. Literatürde karbon nanotüp, fulleren ve aktif karbon gibi karbon türevi malzemelerin hidrojen depolama kapasiteleri genellikle artan BET yüzey alanı ve özellikle mikro gözenek hacimleri ile ilişkilendirilmektedir (Sakintuna, 2007) ve bu malzemelerin hidrojen depolama kapasitelerinin Chahine kuralına uyumlu olması beklenmektedir. Chahine kuralı, bir malzemenin 77 K 'de depolayacağı maksimum hidrojen miktarının BET yüzey alanıyla ilişkili olduğunu ve her $500\text{ m}^2/\text{g}$ BET yüzey alanı için hidrojen depolama kapasitesinin ağırlıkça % 1 olduğunu varsayar (Poirier, 2001; Bénard ve Chahine, 2007). Bu kural, başta grafen olmak üzere birçok gözenekli malzeme ile uyumludur ancak literatürde bazı durumlarda da sapma göstermiştir.

100-500 μm ve nano pirinç kabuğundan hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile elde edilen karbon mikro/nano küre örneklerinin artan BET yüzey alanı değerleri ile hidrojen depolama kapasiteleri birbirine paralel olarak değişmektedir. Ancak elde edilen karbon kürelerin BET yüzey alanı değerleri çok yüksek olmadığından, yüzde hidrojen depolama kapasitelerini yüzey alanı değerleri ile ilişkilendirerek açıklamak anlamlı değildir. Bu nedenle elde edilen örneklerin Tablo 3.7 ve 3.8'de verilen BET yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılım sonuçları ile 30 bar basınçta elde edilen ağırlıkça hidrojen depolama kapasiteleri grafik edilerek, hidrojen adsorpsiyonunun nasıl gerçekleştiği açıklanmaya çalışılmıştır (Şekil 3.58).

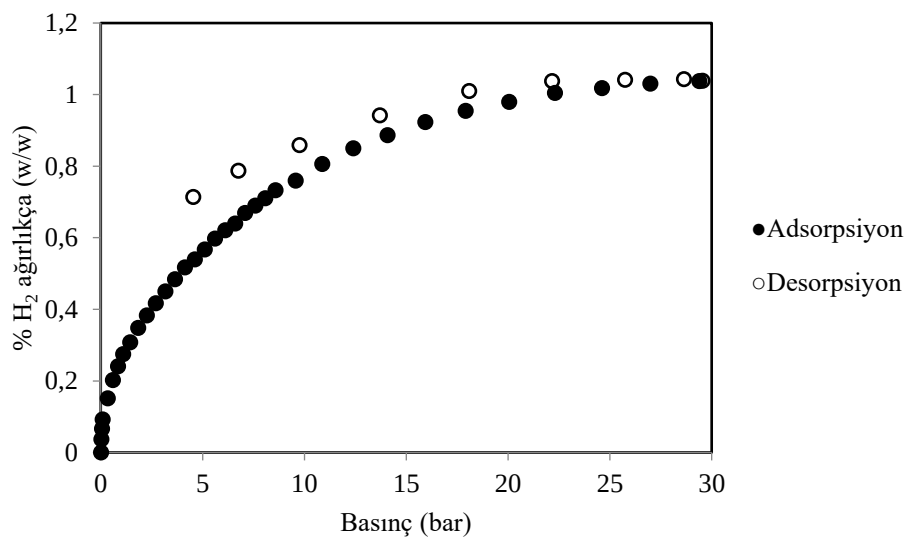


Şekil 3.58: 77 K sıcaklıkta ve 30 bar basınçta karbon mikro/nano kürelerin hidrojen depolama kapasitesi ile a) BET yüzey alanı b) Toplam gözenek hacmi c) Mikro gözenek hacmi d) Mezo gözenek ilişkisi.

Literatürde karbon türevi malzemelerde hidrojenin nasıl depolandığını tanımlayan birçok farklı çalışma bulunmaktadır. Agarwal ve arkadaşları, karbon türevi malzemelerin yüzey modifikasyonları ile spesifik yüzey alanlarının artmamasına rağmen malzemelerin hidrojen depolama kapasitelerinin arttığı sonucuna ulaşmışlardır (Agarwal, 1987). Noh ve arkadaşları, oksijen muamelesiyle yapılan yüzey modifikasyonunun aktif karbonların spesifik yüzey alanlarını etkilemediğini ancak artan yüzey asitliğinin hidrojen depolama kapasitesini arttırdığını ortaya koymuşlardır (Noh, 1987). Nijkamp ve arkadaşları, zeolit ve aktif karbon gibi farklı malzemelerin hidrojen depolama kapasitelerini incelemişlerdir ve hidrojenin mikro gözenekli yapılarda fizisorpsiyon yoluyla depolanabileceğini bildirmişlerdir (Nijkamp, 2001). Poirier ve arkadaşları, tek duvarlı nanotüplerin (SWNT) hidrojen depolama kapasitesinin geniş yüzey alanına sahip aktif karbonların maksimum depolama kapasitesini aştığını ve hidrojen adsorpsiyonunun karbon türevi malzemelerin yüzey alanlarıyla doğrusal olduğunu belirtmişlerdir (Poirier, 2004). Panella ve arkadaşları, hidrojen adsorpsiyonunun, çalışma sıcaklığı ve karbon malzeme türünden bağımsız olarak, spesifik yüzey alanı ile doğrusal artış gösterdiğini bildirmişlerdir (Panella, 2005). Su ve arkadaşları, biyokütleden elde edilen aktif karbonların yüzey modifikasyonu sonucu hidrojen depolama kapasitelerinde meydana gelen değişimleri incelemişlerdir ve hidrojen depolama kapasitelerindeki meydana gelen bu değişimleri aktif karbonların spesifik yüzey alanı, gözenek boyutu dağılımı ve yüzey kimyasındaki değişikliklerle açıklamışlardır. Ayrıca aktif karbonların spesifik yüzey alanlarının, ne tür bir işlem yapılmış olursa olsun, hidrojen adsorpsiyonu için baskın bir faktör olduğunu belirtmişlerdir (Su, 2007). Literatür genel olarak incelendiğinde, karbon türevi malzemelerde hidrojen depolama kapasitesinin spesifik yüzey alanı ve mikro gözenek hacmi ile ilişkilendirildiği görülmektedir. Ancak literatürde, hidrojenin biyokütleden elde edilen karbon kürelerde depolanmasına yönelik bir çalışma bulunmamaktadır. Bu nedenle pirinç kabuğundan elde edilen karbon kürelerin hidrojen depolama kapasitelerinin belirlenmesi ve hidrojenin küre yapısında gerçekleşen depolanma karakterinin incelenmesi oldukça önemlidir. Bu nedenle, günümüzde hidrojenin katı materyallerde güvenli bir şekilde depolanmasına yönelik karbon türevi malzemelerin eldesi, hidrojen depolama kapasitesinin belirlenmesi ve hidrojen adsorpsiyonunun mekanizmasına yönelik araştırmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir. Li ve arkadaşları, karbon türevi malzemelerde hidrojenin adsorpsiyonunun iki farklı mekanizma ile gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Birinci mekanizmaya göre, hidrojen moleküllerinin karbon türevi malzemelerin yüzeyine adsorbe edildiğini; ikinci mekanizmaya göre ise, hidrojen

moleküllerinin karbon türevi malzemelerin ara katman boşluğuna nüfuz ettiğini öne sürmüşlerdir (Li, 2006).

77 K ve 30 bar basınçta karbon mikro/nano kürelerin hidrojen depolama kapasiteleri karşılaştırıldığında, 100-500 μm pirinç kabuğundan 280 °C’de ve 6 saat reaksiyon süresinde elde edilen karbon küre örneğinin en yüksek ağırlıkça % 1,1 hidrojen depolama kapasitesine sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Şekil 3.58, özellikle 100-500 μm pirinç kabuğundan hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile elde edilen karbon kürelerin hidrojen depolama kapasitelerinin literatürde belirtilen BET yüzey alanı değerleri ve mikro gözenek hacimleri ile ilişkili olmasından daha çok mezo gözenek hacimleri ile orantılı olduğunu göstermektedir. Hidrojen depolama materyali olarak kullanılan malzeme mikro gözenekten daha çok mezo gözenek ihtiva ediyorsa, mezo gözeneklerde de hidrojenin depolanabileceği literatürde de belirtilmiştir (Xia, 2007; Saygılı, 2016). Ayrıca Şekil 3.59’da verilen PK-1/1 HCl-280 °C-6 s örneğine ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi incelendiğinde, karbon küre yüzeyi ve mezo gözeneklerde adsorpsiyonu ile depolanan hidrojenin, desorpsiyon esnasında histerezise neden olduğu görülmektedir. Bu durum, aktivasyon enerjisi daha yüksek olduğu için adsorpsiyon sürecinden daha yavaş desorpsiyon ile açıklanabilir (Marsh ve Rodriguez-Reinoso, 2006). Bu örneğin desorpsiyon izotermi, yüksek nispi basınçlarda adsorpsiyonun karbon kürelerin dış yüzeyleri ile birlikte karbon kürelerin iç kısımlarında da gerçekleşebileceğini düşündürmektedir.



Şekil 3.59: PK-1/1 HCl-280 °C-6 s örneğine ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.

Pirinç kabuğundan hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile elde edilen karbon mikro/nano kürelere ait hidrojen depolama kapasitelerinin bulguları birlikte değerlendirildiğinde, metal hidritlerde kemisorpsiyon işlemi ile adsorbe olan hidrojenin karbon kürelerin mezo gözeneklerinde, iç yüzeylerinde ve dış yüzeylerinde bulunan hidroksil grupları aracılığıyla fiziksel olarak depolandığını söylemek mümkündür. (Sakintuna, 2007). Literatürde farklı başlangıç maddeleri kullanılarak ve farklı yöntemler elde edilen karbon kürelerin hidrojen depolama kapasitelerinin belirlenmesine yönelik birkaç çalışma bulunmaktadır (Tablo 3.13). Ancak, lignoselülozik biyokütleden elde edilen karbon kürelerin hidrojen depolama kapasitesi literatürde ilk defa bu tez çalışması ile belirlendiğinden, örneklerin ağırlıkça hidrojen depolama kapasitesi yüksek olmasa bile karbon kürelerin bu alanda kullanılabileceğine yönelik olumlu sonuçlar elde edilmiştir.

Tablo 3.13: Farklı başlangıç maddeleri ve farklı yöntemler ile elde edilen karbon kürelerin ağırlıkça % hidrojen depolama kapasitelerinin karşılaştırılması.

Referans	Karbon küre eldesi için kullanılan başlangıç maddesi	Ağırlıkça hidrojen depolama kapasitesi (%)	Depolama koşulları
Jiang, 2010	Karbon nitrür	2,21	298 K/8 MPa
Wanelska, 2013	SiO ₂	0,36	298 K/24 bar
Krishnamurthy, 2014	Sükroz	0,9	elektrokimyasal
Krishnamurthy, 2014	Nişasta	1	elektrokimyasal
Zielinska, 2016	SiO ₂	0,51	40 °C/35 bar
Baca, 2017	SiO ₂	0,59	40 °C/30 bar
Bu tez çalışması	Pirinç kabuğu	1,1	77 K/30 bar

3.3.4 Karbon Küre Örneklerinin Hidrojen Adsorpsiyonu İçin İzoterm Analizleri

Gaz adsorpsiyonu, gaz içerisinde bulunan bileşen veya bileşenlerin katı yüzeyinde tutulması işlemidir ve gaz/katı ara yüzeyinde gerçekleşmektedir. Sabit sıcaklıkta gerçekleşen bir adsorpsiyon olayında adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı ile derişim veya denge basıncı arasında adsorpsiyon izotermi çizilerek katı adsorbentin bir maddeyi ne kadar adsorplayabileceği anlaşılmaya çalışılmaktadır. Bu nedenle katı yüzeyde gaz adsorpsiyonu çalışmalarında elde edilen deneysel verilerin hangi adsorpsiyon izotermine uyduğu oldukça önemlidir (Vasanth ve Sivanesan, 2006). Adsorpsiyon izotermi için birbirinden farklı matematiksel modeller olmasına rağmen, adsorpsiyon olaylarını tanımlamak için adsorpsiyon dengesi ile ilgili Langmuir ve Freundlich izotermi sıklıkla kullanılmaktadır.

Langmuir izotermi, adsorpsiyonun adsorbent üzerinde tek bir tabaka halinde adsorplandığını, katı adsorbent yüzeyin tamamen aynı olduğunu ve adsorbent yüzeyi üzerindeki enerji dağılımının da homojen olduğunu varsaymaktadır (Adamson ve Gast, 1997). Langmuir izoterm denklemleri şu şekilde belirtilmektedir:

$$\frac{P}{n} = \frac{1}{n_0 b} + \frac{P}{n_0} \quad (3.1)$$

Bu denklemde P, basınç; n, P basıncındaki adsorpsiyon kapasitesi (mmol); n₀ doymuş adsorpsiyon kapasitesinde adsorbe edilen miktardır ve b, Langmuir izoterminin adsorpsiyon katsayısına karşılık gelir (Be'nard ve Chahine, 2001; Zhao, 2005; Guo ve Gao, 2010).

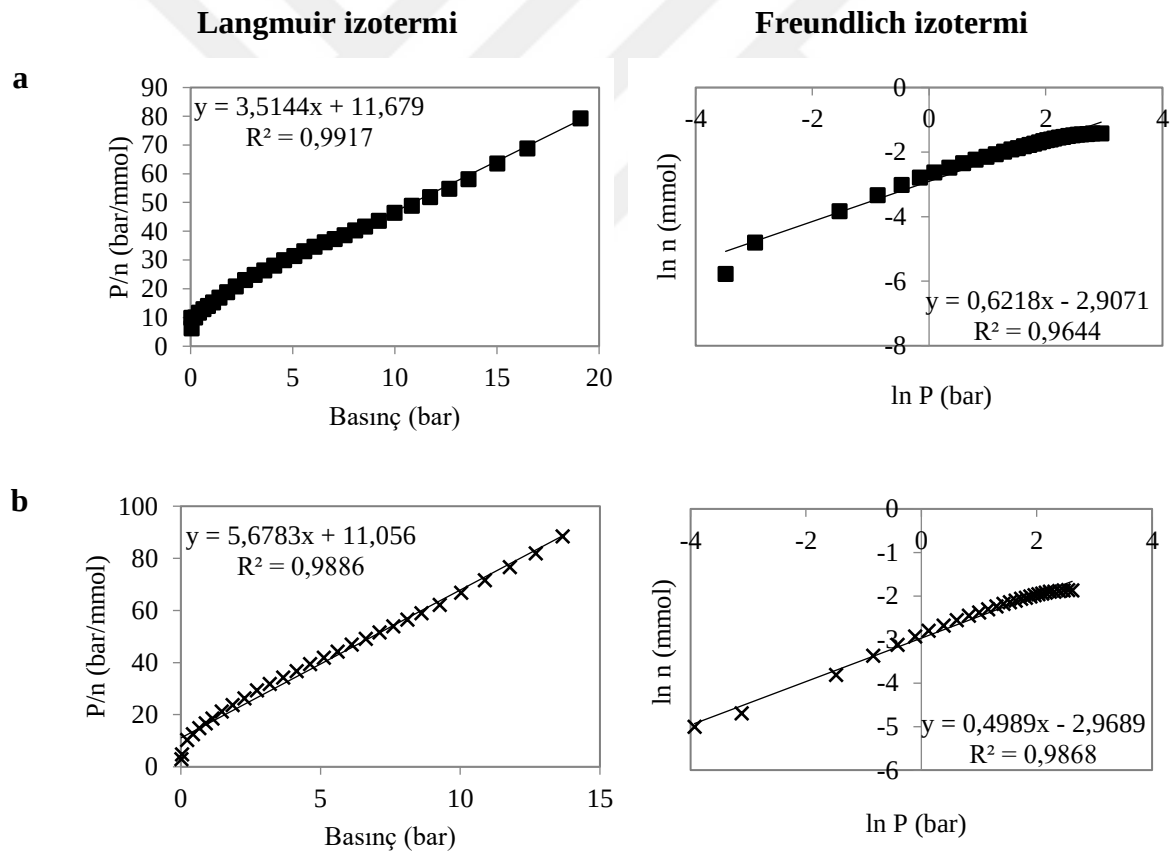
Freundlich izotermi, çok tabakalı ve geri dönüşümlü heterojen adsorpsiyonu tarif etmektedir ve adsorpsiyon ısı ve afinitesinin heterojen yüzeylerde eşdeğer olmadığını belirtmektedir (Dabrowski, 2001). Freundlich izoterm denklemleri aşağıdaki gibi gösterilmektedir:

$$\ln n = \ln K_F + \frac{1}{n_F} \ln P \quad (3.2)$$

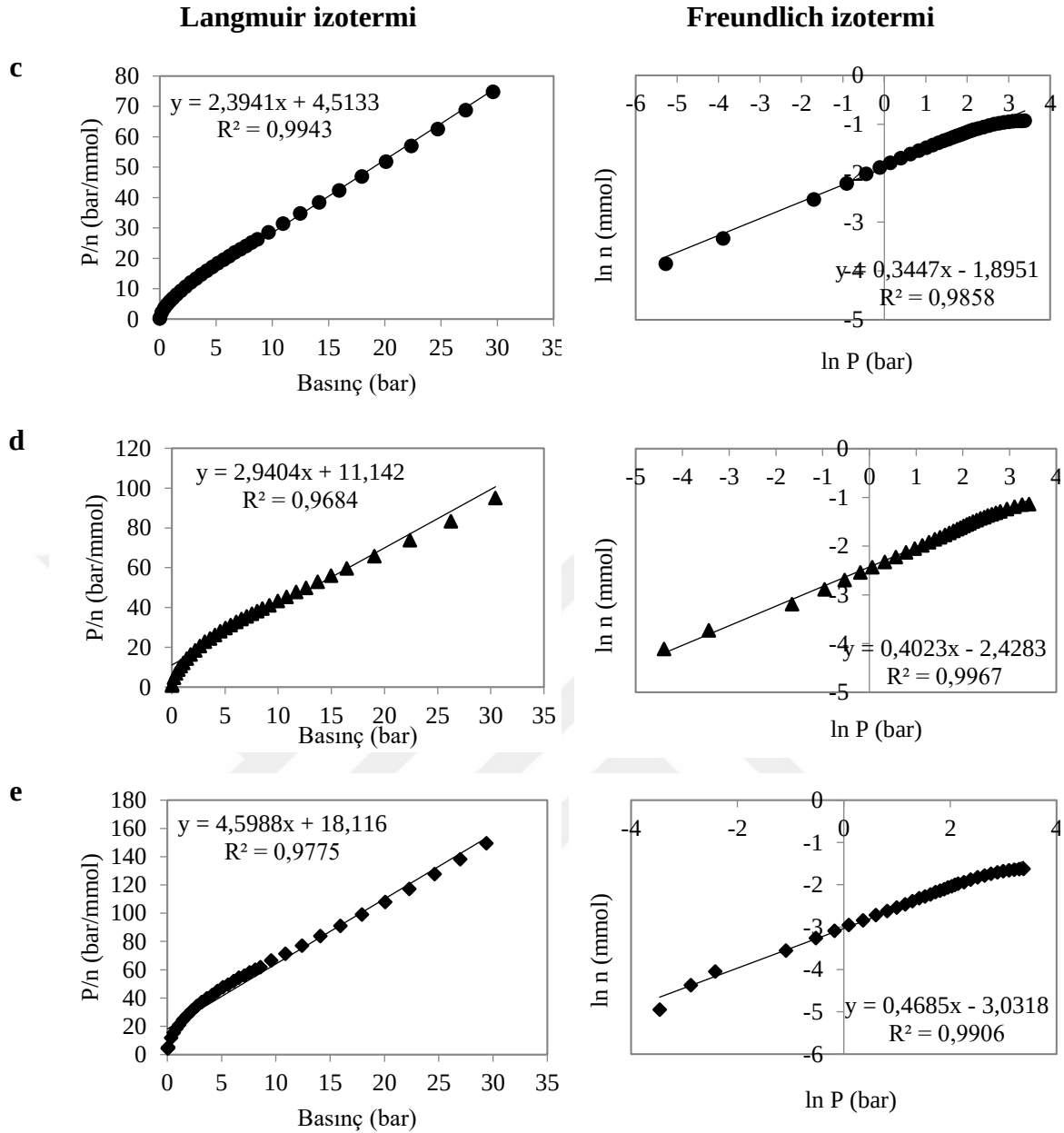
Bu denklemde P basınç, n mmol cinsinden adsorbe edilen miktar; K_F Freundlich sabitidir ve n_F ise adsorpsiyon yoğunluğudur.

Langmuir izotermi katı yüzey üzerinde gaz adsorpsiyonunu incelemek üzere düzenlendiğinde, P'ye karşı P/n grafiği çizilir ve n₀ olarak ifade edilen doymuş H₂ adsorpsiyonu bu grafikten hesaplanabilir. Benzer şekilde, Freundlich izotermi için Eşitlik 3.2'de verilen denklem düzenlendiğinde, K_F Freundlich sabiti ve n_F ln P'ye karşı ln n grafik edilerek hesaplanabilir. Pirinç kabuğundan yola çıkarak hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile elde edilen karbon küre örneklerinin hidrojen depolama potansiyellerini açıklamak için elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılarak analiz edilmiştir. İzotermi elde edilen veriler, 100-500 µm pirinç kabuğundan elde edilen karbon küreler için Şekil 3.60'ta ve nano pirinç kabuğundan elde edilen karbon küreler için Şekil 3.61'de grafik edilmektedir. Ayrıca karbon mikro/nano küreler için Langmuir ve Freundlich izotermi elde edilen değerler Tablo 3.13'te özetlenmektedir.

Karbon mikro ve nano küre örnekleri için Langmuir ve Freundlich izotermi, maksimum hidrojen adsorpsiyonunun gerçekleştiği basınç değerlerine kadar oluşturulmuştur ve ilgili değerler bu basınç aralığı için hesaplanmıştır. 100-500 µm pirinç kabuğundan reaksiyon süresi sabit tutularak farklı sıcaklıklarda elde edilen karbon küre örneklerinden; PK-1/1 HCl-200 °C-3 s örneği için maksimum hidrojen depolama kapasitesi 19,1 bar basınçta ağırlıkça % 0,43, PK-1/1 HCl-240 °C-3 s örneği için maksimum hidrojen depolama kapasitesi 13,7 bar basınçta ağırlıkça % 0,20 ve PK-1/1 HCl-280 °C-3 s örneği için maksimum hidrojen depolama kapasitesi 29,6 bar basınçta ağırlıkça % 0,70 olarak belirlenmiştir. 280 °C sıcaklıkta ve farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen karbon mikro küre örneklerinden; PK-1/1 HCl-280 °C-1 s örneği için maksimum hidrojen depolama kapasitesi 30,4 bar basınçta ağırlıkça % 0,62 ve PK-1/1 HCl-280 °C-6 s örneği için maksimum hidrojen depolama kapasitesi 29,4 bar basınçta ağırlıkça % 1,1 olarak ölçülmüştür.



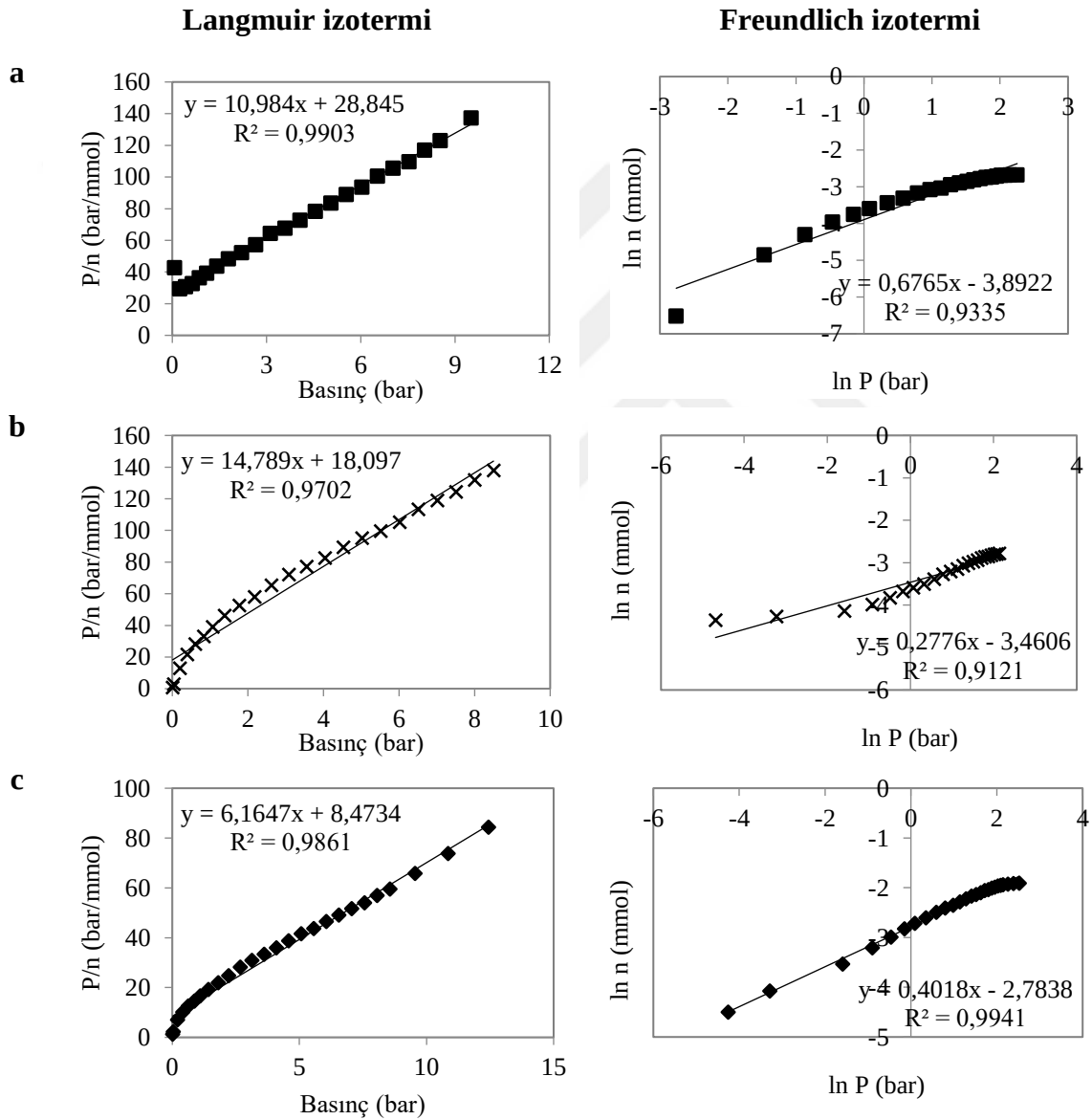
Şekil 3.60: a) PK-1/1 HCl-200 °C-3 s b) PK-1/1 HCl-240 °C-3 s c) PK-1/1 HCl-280 °C-3 s d) PK-1/1 HCl-280 °C-1 s e) PK-1/1 HCl-280 °C-6 s örneklerinin adsorpsiyon izotermi.



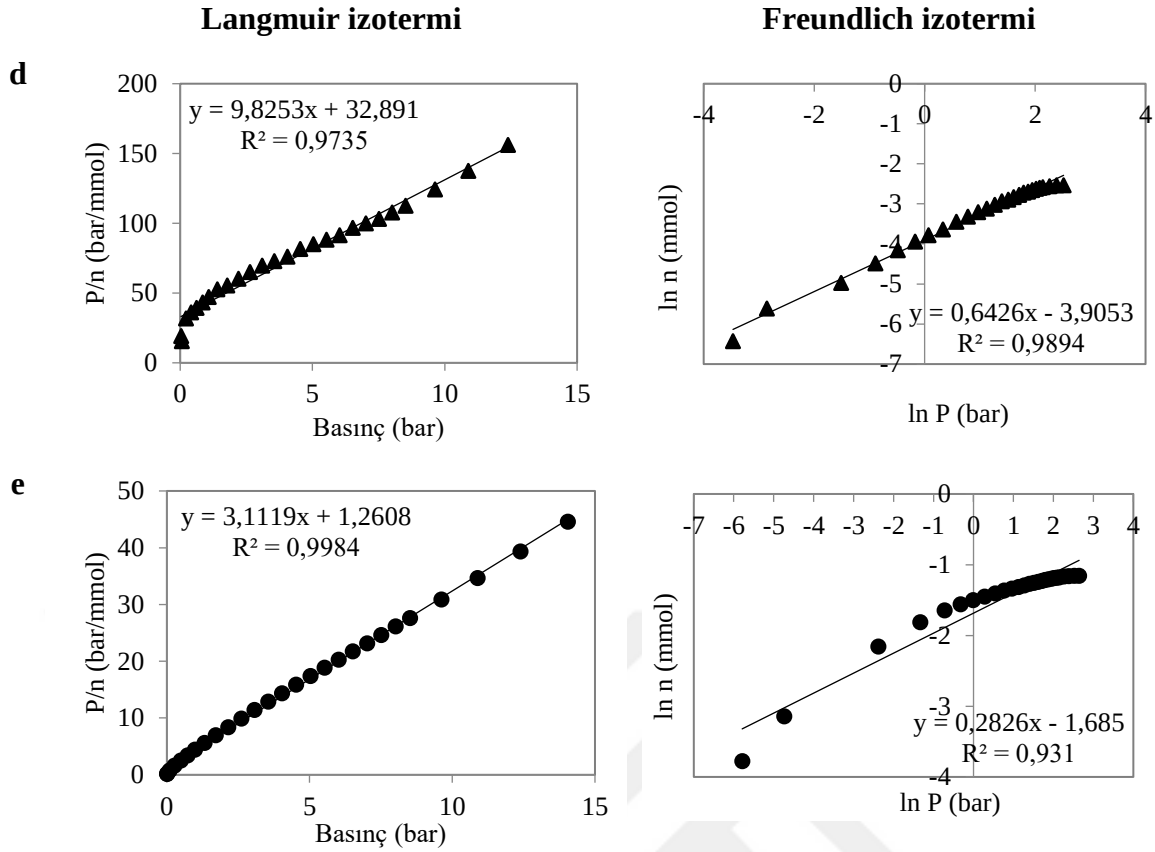
Şekil 3.60 devamı: a) PK-1/1 HCl-200 °C-3 s b) PK-1/1 HCl-240 °C-3 s c) PK-1/1 HCl-280 °C-3 s d) PK-1/1 HCl-280 °C-1 s e) PK-1/1 HCl-280 °C-6 s örneklerinin adsorpsiyon izotermi.

Karbon nano küre örnekleri için, 0-30bar basınç aralığında artan basıncın etkisi ile küre yapısının çökmeye başlaması ve homojen olmayan adsorbent yüzeyinin oluşması sebebiyle hidrojen depolama kapasiteleri maksimum depolama kapasitesine ulaştıktan sonra azalma eğilimi göstermektedir. Bu nedenler maksimum basınca kadar hesaplanan izotermelerde; nano pirinç kabuğundan elde edilen karbon küre örneklerinin maksimum hidrojen adsorpsiyonunun gerçekleştiği basınç değerleri, reaksiyon süresi sabit tutularak farklı sıcaklıklarda elde edilen karbon küre örneklerinden; NPK-1/1 HCl-200 °C-3 s örneği için maksimum hidrojen depolama kapasitesi 9,5 bar basınçta ağırlıkça % 0,20, NPK-1/1 HCl-

240 °C-3 s örneği için maksimum hidrojen depolama kapasitesi 8,5 bar basınçta ağırlıkça % 0,28 ve NPK-1/1 HCl-280 °C-3 s örneği için maksimum hidrojen depolama kapasitesi 12,4 bar basınçta ağırlıkça % 0,36 olarak belirlenmiştir. 280 °C sıcaklıkta ve farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen karbon mikro küre örneklerinden; NPK-1/1 HCl-280 °C-1 s örneği için maksimum hidrojen depolama kapasitesi 12,4 bar basınçta ağırlıkça % 0,29 ve NPK-1/1 HCl-280 °C-6 s örneği için maksimum hidrojen depolama kapasitesi 14 bar basınçta ağırlıkça % 0,80 olarak ölçülmüştür.



Şekil 3.61: a) NPK-1/1 HCl-200 °C-3 s b) NPK-1/1 HCl-240 °C-3 s c) NPK-1/1 HCl-280 °C-3 s d) NPK-1/1 HCl-280 °C-1 s e) NPK-1/1 HCl-280 °C-6 s örneklerinin adsorpsiyon izotermi.



Şekil 3.61 devamı: a) NPK-1/1 HCl-200 °C-3 s b) NPK-1/1 HCl-240 °C-3 s c) NPK-1/1 HCl-280 °C-3 s d) NPK-1/1 HCl-280 °C-1 s e) NPK-1/1 HCl-280 °C-6 s örneklerinin adsorpsiyon izotermi.

100-500 µm pirinç kabuğundan elde edilen örneklere ait Langmuir ve Freundlich izotermi Şekil 3.60'ta ve nano pirinç kabuğundan elde edilen örneklere ait Langmuir ve Freundlich izotermi Şekil 3.61'de verilmektedir. Tüm örneklere ait Langmuir ve Freundlich izotermi hesaplanan maksimum hidrojen adsorpsiyonu kapasitesi, izoterm sabitleri ve regresyon katsayıları değerleri Tablo 3.14'te özetlenmiştir. Langmuir ve Freundlich izotermi regresyon katsayılarının (R^2) 1'e yakın olması adsorbent yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyonun hangi izoterm modeli ile daha uyumlu olduğunu göstermektedir (Sawant, 2019). Farklı reaksiyon sıcaklığı ve farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen karbon mikro/nano küre örnekleri ve karbon türevi malzemelerin izoterm modelleri incelendiğinde, sadece regresyon katsayıları dikkate alınarak kriyojenik koşullar altında örnek türüne göre değişiklik gösteren adsorpsiyon prosesinin bazı örnekler için Langmuir izotermi; bazı örnekleri için ise Freundlich izotermi ile uyumlu olduğu söylemek mümkündür ve tüm örneklerin R^2 değerlerinin iki izoterm modeli için hem birbirine hem de 1'e oldukça yakın olduğu görülmektedir. Ancak, Langmuir ve Freundlich denklemlerinden hesaplanan maksimum hidrojen adsorpsiyon kapasitesini ifade eden n_0 ve n_F değerleri, deneysel olarak

depolanan maksimum hidrojen kapasiteleri (n_0 (exp)) ile karşılaştırıldığında hem karbon mikro küre hem de karbon nano küre örnekleri için adsorpsiyon prosesinin Langmuir izotermi ile uyumlu olduğunu söylemek mümkündür. Örneğin, PK-1/1 HCl-280 °C-6 s karbon mikro küre örneği için Tablo 3.13'te deneysel olarak belirlenen hidrojen depolama kapasitesi 0,197 mmol iken; Langmuir izoterminden hesaplanan değer 0,217 mmol ve Freundlich izoterminden hesaplanan değer ise 1,478 mmol'dür. Buna göre, hidrojen adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uyduğu açıktır. Ayrıca Şekil 3.59'da adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi verilen aynı karbon mikro küre örneği için desorpsiyon eğrisindeki yükselmenin nedeni, depolanan hidrojenin aynı oranda geri alınamamasına bağlı olarak meydana gelen histerizis ile açıklanabilir. Karbon küre örneklerinde hidrojen depolama mekanizmasının Langmuir izotermine uyması bu durumu desteklemektedir. Hidrojenin kritik sıcaklığı 32,98 K'dir (Bénard, 2001) ve literatürden, kritik sıcaklıkta hidrojen moleküllerinin katı adsorbent yüzeyine genellikle fiziksel olarak adsorbe edildiği bilinmektedir. Bu çalışmada 77 K sıcaklıkta gerçekleştirilen karbon mikro/nano küre örneklerinin hidrojen adsorpsiyonuna ait deneysel verilerin Langmuir modeliyle uyumlu olması, karbon kürelerde hidrojen adsorpsiyonuna yönelik aktif bölgelerin homojen olarak dağıldığını ve adsorpsiyonun bir tek tabaka ile sınırlı olduğunu ifade etmektedir.

Tablo 3.14: Langmuir ve Freundlich izoterminden hesaplanan parametreler.

Örnek	Langmuir				Freundlich		
	$n_0(\text{exp})$ (mmol)	$n_0(\text{cal})$ (mmol)	b	R^2	n_F	K_F	R^2
PK-1/1 HCl-200 °C-3 s	0,241	0,285	3,514	0,992	1,608	0,055	0,964
PK-1/1 HCl-240 °C-3 s	0,155	0,176	5,678	0,989	2,004	0,051	0,989
PK-1/1 HCl-280 °C-3 s	0,396	0,418	2,394	0,989	2,901	0,150	0,989
PK-1/1 HCl-280 °C-1 s	0,320	0,340	2,940	0,997	2,486	0,088	0,997
PK-1/1 HCl-280 °C-6 s	0,197	0,217	4,599	0,978	2,134	0,048	0,991
NPK-1/1 HCl-200 °C-3 s	0,069	0,091	10,984	0,990	1,478	0,020	0,934
NPK-1/1 HCl-240 °C-3 s	0,062	0,068	14,789	0,970	3,602	0,031	0,912
NPK-1/1 HCl-280 °C-3 s	0,148	0,162	6,165	0,986	2,489	0,062	0,994
NPK-1/1 HCl-280 °C-1 s	0,079	0,102	9,825	0,974	1,556	0,020	0,989
NPK-1/1 HCl-280 °C-6 s	0,315	0,321	3,112	0,998	3,539	0,185	0,931

3.4 Karbon Küre Örneklerinin İlaç Salım Kapasitelerinin İncelenmesi

100-500 μm ve nano tane boyutuna sahip pirinç kabuğundan yola çıkarak hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile elde edilen karbon küre örneklerinin temel olarak BET yüzey alanı değerleri, gözenek boyutu dağılımları ve SEM görüntüleri ile birlikte gerçekleştirilen tüm karakterizasyonlarının sonucunda en ideal küre yapısını gösteren sırasıyla PK-1/1 HCl-280 °C-6 s ve NPK-1/1 HCl-280 °C-6 s örnekleri seçilerek hem karbon mikro küre hem de karbon nano küre örneklerinin ilaç salım kapasiteleri incelenmiştir.

3.4.1 Karbon Küre Örneklerinin Biyouyumluluklarının İncelenmesi

Bir biyomateryali diğer herhangi bir materyalden ayıran en önemli özelliği, insan vücuduna kabul edilemez derecede zarar vermeden, vücudunun dokularıyla temas halinde var olma yeteneğidir (Williams, 2008). Özellikle *in vivo* uygulamalarda kontrollü ilaç salımı yapabilmesi amacıyla kullanılan partiküller sistemlerin biyouyumlu olması ve vücuda herhangi bir zararı olmadan işlevini tamamlaması gerekmektedir. Bu nedenle, karbon mikro/nano kürelerin ilaç salım çalışmalarında kullanılabilirliğinin araştırılmasında, karbon kürelerin biyouyumlu olması oldukça önemlidir. Bu tez çalışmasında, karbon kürelerin biyouyumluluğunun belirlenmesi amacıyla sitotoksikite ve hemouyumluluk testleri gerçekleştirilmiştir.

3.4.1.1 Hemouyumluluk Testi

Hemoliz, kırmızı kan hücrelerinin parçalanarak içerdikleri hemoglobin ve diğer maddelerin plazmaya salınmasıdır (Sowemimo-Coker, 2002). Hemouyumluluk testinin amacı, bir biyomateryalin kanla teması sonucunda kanda hemoliz oluşup oluşmayacağını belirlemektir. Bu test ile, kan ve malzeme etkileşimleri nedeniyle plazmaya salınan hemoglobin spektrofotometrik olarak ölçülmektedir. Tablo 3.15'te, karbon mikro/nano kürelerin 545 nm dalga boyunda ölçülen absorpsiyon değerlerinden hesaplanan % hemoliz değerleri verilmektedir.

Tablo 3.15: Karbon mikro/nano kürelerin hesaplanan % hemoliz değerleri.

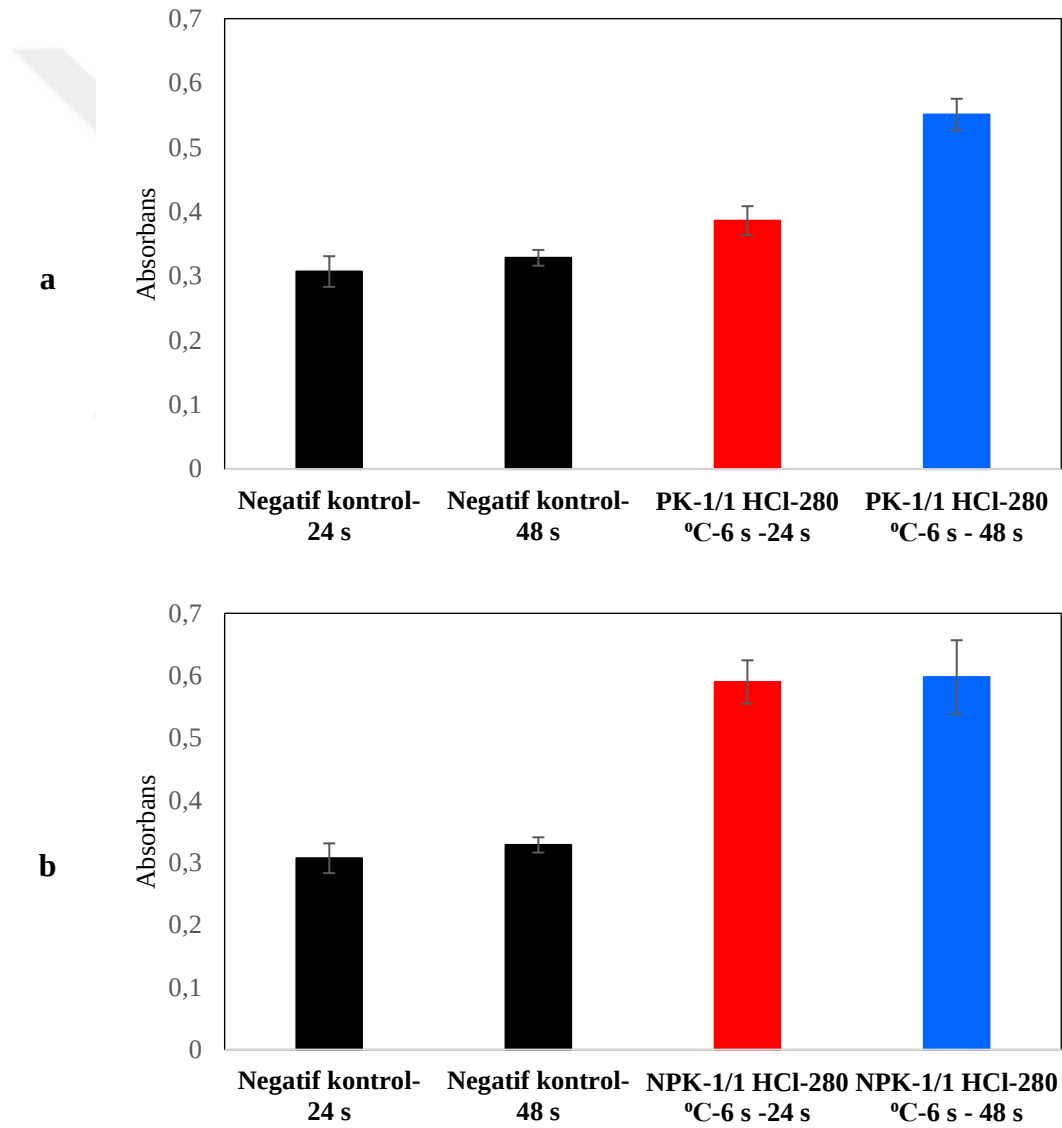
Örnek	% Hemoliz
PK-1/1 HCl-280 °C-6 s	2,81 $\pm$ 0,51
NPK-1/1 HCl-280 °C-6 s	1,94 $\pm$ 0,06

Shantini ve arkadaşları, malzemeleri ASTM standartlarına göre materyallerin neden oldukları hemoliz yüzdesi % 5'ten az ise yüksek hemouyumlu, % 10 hemoliz dahilindeyse hemouyumlu ve % 20'den fazla hemolize sebep oluyorsa hemouyumlu olmayan olarak sınıflandırmışlardır (Shantini, 2015). Tablo 3.14'te, karbon mikro küre için hemoliz değeri $2,81 \pm 0,51$; karbon nano küre için ise $1,94 \pm 0,06$ olarak bulunmuştur. Literatürde karbon türevi malzemelerin biyoyuymumluluğu ile ilgili birçok çalışma bulunmaktadır. Karbon türevi malzemeler ilaç salımı için adsorbent materyali olmakla birlikte, özellikle *in vivo* çalışmalarda da son 10 yıldır kullanılmaya başlanmıştır (Cui ve Li, 2000; Grill, 2003; Smart, 2006). Karbon mikro/nano kürelerin hemoliz yüzdesi yaklaşık maksimum % 3'tür. Bu durum, kanla temas eden biyomateryaller için izin verilen % 5 hemoliz sınırının oldukça altındadır (Singhal ve Ray, 2002). Bu nedenle, bu çalışmada lignoselülozik bir biyokütle olan pirinç kabuğunun hidrotermal karbonizasyonu ile elde edilen karbon mikro/nano kürelerin hemouyumlu olduğunu söylemek mümkündür.

3.4.1.2 Sitotoksisite Testi

Sitotoksisite, canlı dokular üzerinde meydana gelen toksik etki oranını ifade etmektedir. Çünkü, biyolojik, kimyasal veya fiziksel faktörler, canlı dokularda bulunan hücreleri farklı şekillerde etkileyerek sitotoksisiteye neden olabilirler. Sitotoksisite testi, toksik olup olmadığı araştırılan malzemenin hücre kültürü ortamında belirlenen inkübasyon süreleri sonunda yaşayan hücre sayısının belirlenmesi ile gerçekleştirilmektedir (Riss, 2011). Sitotoksisite diğer bir deyişle hücre canlılığı deneyleri, genellikle olası ilaç adaylarını ve ilaç taşıyıcı sistemleri değerlendirmek veya bazı bileşiklerin sitotoksik profillerini araştırmak için kullanılan hücre kültürüne dayalı ölçüm yöntemleridir. Karbon mikro/nano kürelerin *in vivo* uygulamalarda ilaç taşıyıcı sistem olarak kullanılabilmesi için herhangi bir toksik etkiye sahip olmaması gerekmektedir. Hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile elde edilen karbon mikro/nano kürelerin hücre içerisinde herhangi bir toksik etkisinin olup olmadığını MTS testi ile belirlenmiştir. Karbon mikro/nano küreleri ile inkübe edilmiş lenfosit hücrelerinin 24 saat ve 48 saat inkübasyon süreleri sonucunda gerçekleştirilen MTS testi ile 490 nm'de verdikleri absorbans verileri ölçülerek sitotoksisitesi araştırılmıştır. Karbon mikro/nano kürelerin MTS testine ait absorbans verileri Şekil 3.62'de verilmiştir. Şekil 3.62, karbon mikro küre ve karbon nano kürelere maruz kaldıktan sonra lenfosit hücrelerinin 24 saat ve 48 saat sonrasında hayatta kalma oranlarını göstermektedir. Asidik ortamda 280 °C'de ve 6 saat süresince devam eden hidrotermal karbonizasyon ile elde edilen karbon mikro/nano küreler ile etkileşime sokulmuş lenfosit hücrelerinde 24 saat ve 48 saatlik inkübasyon

sürelerinin sonunda yaşamlılığın da arttığı görülmüştür. 3 hafta boyunca tekrarlı bir şekilde gerçekleştirilen deneyler sonucunda, lignoselülozik bir biyokütle olan pirinç kabuğundan hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile elde edilen karbon mikro/nano kürelerin herhangi bir sitotoksik etkisinin olmadığı anlaşılmaktadır ve sitotoksikite sonuçları, karbon kürelerin ilaç salımı alanında kullanılabileceğini doğrulamaktadır. Literatürde karbon nanotüplerin toksik etkisi bildirilmesine rağmen (Jia, 2005), karbon küreler hücre canlılığı üzerine herhangi bir olumsuz etki göstermemiştir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, farklı bir yöntem ve farklı bir başlangıç maddesinden elde edilen mezo gözenekli karbon küreler ile benzerlik göstermektedir (Zhao, 2012).



Şekil 3.62: a) 100-500 µm ve b) Nano pirinç kabuğundan elde edilen karbon kürelerin 24 saat ve 48 saatlik inkübasyonu sonucunda elde edilen absorbans verileri.

3.4.2 Karbon Küre Örneklerinin Zeta Potansiyeli Ölçümleri

100-500 µm ve nano tane boyutuna sahip pirinç kabuğundan farklı reaksiyon ortamlarında (distile su, HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, NaOH), farklı sıcaklıklarda (200 °C, 240 °C, 280 °C), farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat, 6 saat) ve kendiliğinden oluşan basınçlar altında elde edilen karbon küre örnekleri ve karbon türevi malzemelerin tabi pH'larında ve oda sıcaklığında zeta potansiyel değerleri 3 tekrarlı olacak şekilde ölçülmüştür. Ölçüm sonucunda belirlenen zeta potansiyel değerleri ve örneklerin belirlenen tabi pH'ları karbon mikro küreler için Tablo 3.16 ve karbon nano küreler için Tablo 3.17'de verilmiştir. Pozitif bir zeta potansiyeli, yüzeyinde pozitif bir yüzey yükünü işaret ederken; negatif zeta potansiyeli de negatif bir yüzey yükünü göstermektedir.

Tablo 3.16 incelendiğinde, farklı reaksiyon ortamlarında, farklı sıcaklıklarda ve farklı reaksiyon sürelerinde elde edilmelerine rağmen, örneklerin zeta potansiyeli değerlerinin negatif olduğu görülmektedir ve zeta potansiyellerinin ölçüldüğü tabi pH değerleri pH=6.0'ın altındadır. Literatürde de, farklı hammadde ve aynı hazırlama yöntemi ile hazırlanan karbon küreler, karbon türevi malzemeler ve aktif karbonlar için benzer negatif potansiyele sahip yüzey yükleri ölçülmüştür (Huang, 2014; Pang, 2019).

Farklı sıcaklıklarda 6 saat süresince hidrotermal karbonizasyon ile elde edilen örneklerin inert bir atmosferde 750 °C'de ve 2 saat boyunca karbonize edilmesiyle hazırlanan karbon türevi malzemelerin yüzey yükü pozitifdir. Aynı pozitif yük varlığı, Tablo 3.17'de verilen nano pirinç kabuğundan yola çıkarak farklı sıcaklıklarda 6 saat süresince hidrotermal karbonizasyon ile elde edilen örneklerin sonrasında inert bir atmosferde 750 °C'de ve 2 saat boyunca karbonize edilmesiyle hazırlanan karbon türevi malzemeleri için de geçerlidir. Hatta nano pirinç kabuğunun karbonizasyonu ile elde edilen örnekler daha asidik tabi pH'ları ile yüzeyde daha pozitif yüklere sahiptir. Bu durum, yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen karbonizasyon işlemiyle, yüzeyde bulunan oksijen içeren fonksiyonel grupların CO, CO₂ ve CO+CO₂'ye dönüşerek yapıdan uzaklaşması ile açıklanabilir (Tran, 2017). Bu örneklerin yüzeyinde bulunan oksijen içeren fonksiyonel grupların uzaklaşması EDX ve FTIR analizleri ile de doğrulanmıştır. Ayrıca, reaksiyon ortamına katalizör olarak NaOH ilave edildiği durumda elde edilen karbon türevi malzemenin pH'sı eklenen katalizörün bazik olması sebebiyle 10 olarak ölçülmüştür ve bu örneğin yüzeyi en fazla negatif yüke sahiptir.

Tablo 3.16: 100-500 µm pirinç kabuğundan elde edilen karbon küre örnekleri ve karbon türevi malzemelerin tabi pH’da ölçülen zeta potansiyeli değerleri.

Örnek	Zeta Potansiyeli (mV)	pH
PK-H ₂ O-240 °C-3 s	-29,20 ± 0,63	4.46
PK-1/1 HCl-240 °C-3 s	-25,07 ± 0,12	4.61
PK-1/1 H ₂ SO ₄ -240 °C-3 s	-25,10 ± 0,75	4.44
PK-1/1 H ₃ PO ₄ -240 °C-3 s	-25,93 ± 0,21	4.43
PK-1/1 NaOH-240 °C-3 s	-42,4 ± 0,36	10.05
PK-H ₂ O-200 °C-6 s	-32,07 ± 2,42	5.95
PK-H ₂ O-240 °C-6 s	-30,43 ± 0,58	4.96
PK-H ₂ O-280 °C-6 s	-29,27 ± 1,03	4.97
PK-1/1 HCl-200 °C-1 s	-34,45 ± 0,92	4.42
PK-1/1 HCl-200 °C-3 s	-35,20 ± 1,41	4.69
PK-1/1 HCl-200 °C-6 s	-29,80 ± 1,59	4.30
PK-1/1 HCl-240 °C-1 s	-18,83 ± 0,64	4.54
PK-1/1 HCl-240 °C-3 s	-22,6 ± 1,59	4.53
PK-1/1 HCl-240 °C-6 s	-24,87 ± 0,91	4.58
PK-1/1 HCl-280 °C-1 s	-25,94 ± 0,97	4.33
PK-1/1 HCl-280 °C-3 s	-26,47 ± 0,74	4.59
PK-1/1 HCl-280 °C-6 s	-25,13 ± 0,68	5.02
PK-2/1 HCl-200 °C-6 s	-13,17 ± 0,15	4.43
PK-2/1 HCl-240 °C-6 s	-14,37 ± 0,23	4.37
PK-2/1 HCl-280 °C-6 s	-20,63 ± 0,75	4.52
PK-1/1 HCl-200 °C-6 s+K	11,73 ± 0,38	5.56
PK-1/1 HCl-240 °C-6 s+K	18,23 ± 1,25	5.81
PK-1/1 HCl-280 °C-6 s+K	15,62 ± 0,94	5.91

Tablo 3.17, asidik reaksiyon ortamında elde edilen karbon nano kürelerin 4.08-5.20 pH aralığında -19,73 ile -32,47 mV arasında değişen negatif zeta potansiyellerine sahip olduğunu göstermektedir. Suda disperse edilen örnekler yüksek oranda negatif yüklüdür, bu da yüzeydeki oksijen türlerinin varlığına ithaf edilebilir. Örneklerin negatif potansiyellerinden yüzeylerinde sahip oldukları oksijen içeren fonksiyonel grupların iyonizasyonu sorumludur (Yang ve Gunasekaran, 2013).

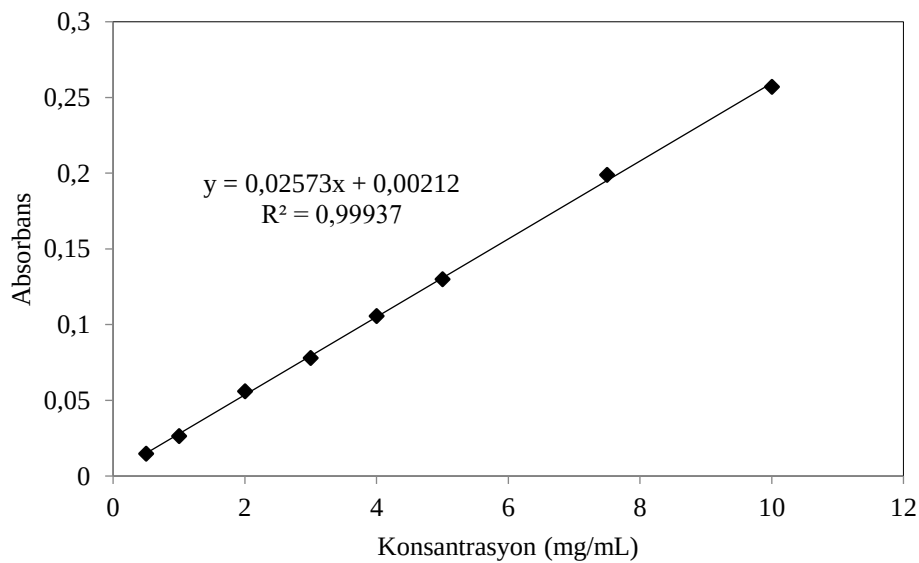
Tablo 3.16 ve 3.17 birlikte değerlendirildiğinde, ilaç salımı kapasitesini incelemek amacıyla kullanılan karbon mikro/nano kürelerin zeta potansiyelleri -25,13 mV ve -22,63 mV olarak ölçülmüştür. Bu değerler, karbon kürelerin yüzeyinde bulunan negatif yükler vasıtasıyla katyonik yapılı ilaç etken maddelerini katyon değişimi ile yüzeylerine adsorbe edebileceğini ve daha kontrollü bir şekilde salım ortamında bırakılabileceği düşündürmüştür. Bu nedenle, karbon kürelerin ilaç salımı alanında kullanılabilirliği incelenirken ilaç etken maddesi olarak gentamisin sülfat seçilmiştir.

Tablo 3.17: Nano pirinç kabuğundan elde edilen karbon küre örnekleri ve karbon türevi malzemelerin tabi pH’da ölçülen zeta potansiyeli değerleri.

Örnek	Zeta Potansiyeli (mV)	pH
NPK-H ₂ O-200 °C-6 s	-30,93 ± 0,44	5.59
NPK-H ₂ O-240 °C-6 s	-38,43 ± 0,50	6.41
NPK-H ₂ O-280 °C-6 s	-38,00 ± 0,44	6.59
NPK-1/1 HCl-200 °C-1 s	-30,57 ± 1,86	4.94
NPK-1/1 HCl-200 °C-3 s	-29,53 ± 1,1	4.66
NPK-1/1 HCl-200 °C-6 s	-32,47 ± 0,49	5.20
NPK-1/1 HCl-240 °C-1 s	-18,07 ± 0,75	4.45
NPK-1/1 HCl-240 °C-3 s	-25,67 ± 0,12	4.54
NPK-1/1 HCl-240 °C-6 s	-22,87 ± 0,12	5.12
NPK-1/1 HCl-280 °C-1 s	-22,43 ± 0,06	4.76
NPK-1/1 HCl-280 °C-3 s	-19,73 ± 1,45	4.08
NPK-1/1 HCl-280 °C-6 s	-22,63 ± 0,21	4.65
NPK-1/1 HCl-200 °C-6 s+K	41,40 ± 2,08	3.85
NPK-1/1 HCl-240 °C-6 s+K	38,43 ± 1,31	4.04
NPK-1/1 HCl-280 °C-6 s+K	37,26 ± 1,24	4.09

3.4.3 Gentamisin Kalibrasyon Eğrisi

İlaç etken maddesi olarak kullanılan gentamisinin kalibrasyon grafiği, 0,5-10 mg/mL aralığında 8 farklı derişime sahip kalibrasyon çözeltilerinin 284 nm’de dalga boyunda UV-Vis spektrofotometresi ile okunan absorbens değerlerine karşılık oluşturulmuştur. Kalibrasyon çözeltilerinin konsantrasyonlarına karşılık gelen absorbens değerlerine karşı oluşturan kalibrasyon grafiği Şekil 3.63’te verilmiştir.



Şekil 3.63: Gentamisin kalibrasyon grafiği.

Grafikten elde edilen ve absorbans değerleri ile konsantrasyon ilişkisini gösteren denklem aşağıda verilmiştir.

$$A_{284\text{ nm}} = 0,02573 \times C_{\text{gentamisin}} + 0,00212 \quad (R^2=0,99937) \quad (3.3)$$

Denklemdede $A_{284\text{nm}}$, 284 nm’de llen absorbans değerlerini ve $C_{\text{gentamisin}}$ gentamisin konsantrasyonlarını ifade etmektedir.

3.4.4 Karbon Kürelerin İlaç Yükleme Kapasitelerinin Belirlenmesi

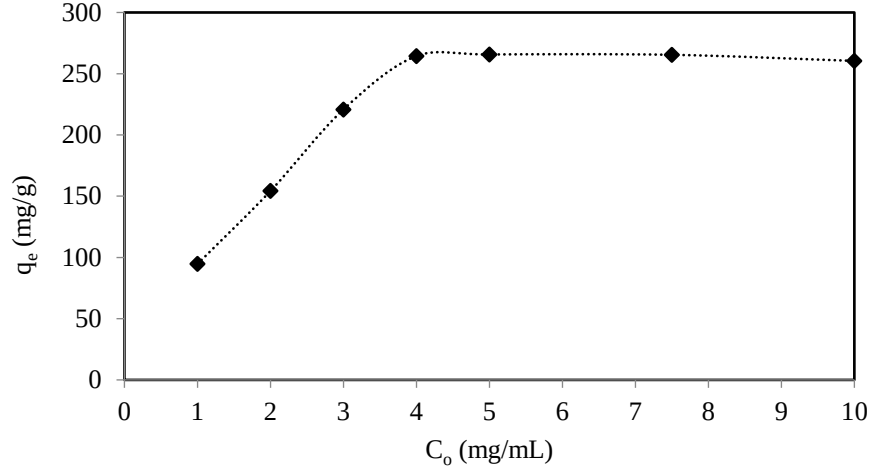
Antibiyotik, analjezik, anti inflamatuvar, ağrı kesici ve hormon gibi ilaçlar; insan ve hayvan hastalıklarının tedavisinde kullanılan tıbbi bileşiklerdir. Bu kimyasalların atık sulardaki ilaç konsantrasyonu düşük olmasına rağmen, su sistemine sürekli salınması ile ortaya çıkan evre kirliliği giderilmesi gereken bir problemdir (Ahmed, 2017). Karbon türevi malzemeler, atık sulardan ilaç kalıntılarının giderilmesi amacıyla kullanılan üstün özellikli adsorbent malzemelerdir. Bu adsorbent özellikleri ile ilaç ykylenebilen karbon türevi malzemelerin ilaç salımı alanında biyopolimerlere alternatif olarak kullanılabilmesi de oldukça önemlidir.

İlaç salım çalışmalarında, ilaç etken maddesi olarak kullanılan gentamisinin karbon küre örneklerine yüklenmesine yönelik adsorpsiyon parametrelerinin belirlenmesi sistemin uygulanabilirliği açısından gereklidir. Karbon mikro/nano küre örneklerine ilaç adsorpsiyonunda gentamisin konsantrasyonu, pH ve sıcaklığın yükleme kapasiteleri üzerine etkileri incelenmiştir.

3.4.4.1 Karbon Kürelerin İlaç Yükleme Kapasitelerine Gentamisin

Konsantrasyonunun Etkisi

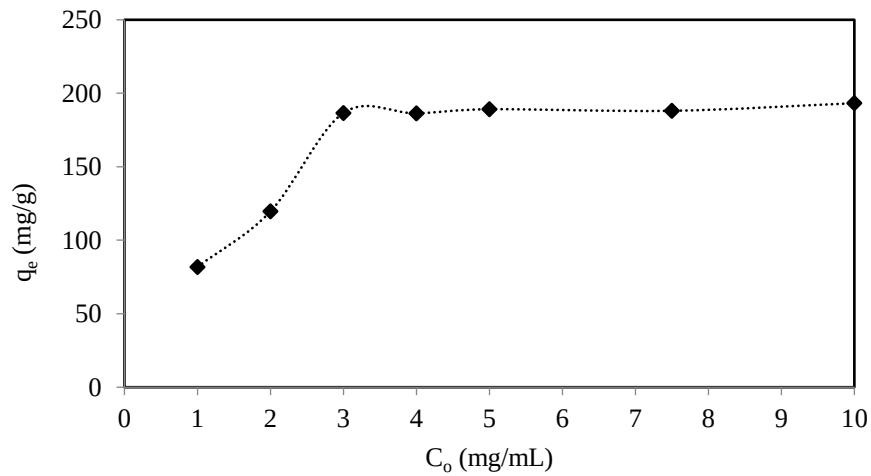
Gentamisin ilaç etken maddesinin karbon mikro/nano küre örneklerine yüklenmesi esnasında, karbon kürenin gramı başına adsorplayabileceği ilaç miktarının belirlenmesi oldukça önemlidir. Bu nedenle denge konsantrasyonunun belirlenmesi amacıyla, hem karbon mikro küre hem de karbon nano küre örnekleri için farklı konsantrasyonlarda hazırlanan gentamisin zltileri ile karbon küre örnekleri tabi pH ve 30 C sıcaklıkta çalkalama hızı 200 rpm’de sabit tutularak 24 saat boyunca etkileştirilmiştir. Etkileşim sonucunda her bir gentamisin konsantrasyonu için absorbans değerleri llerek deneylere ait veriler, mikro küreler ve nano küreler için sırasıyla Tablo 3.18 ve 3.19’da belirtilmiş olup; tablodaki verilere ait grafikler şekil 3.64 ve 3.65’te verilmiştir.



Şekil 3.64: 100-500 µm pirinç kabuğundan elde edilen karbon kürelerin ilaç yükleme kapasitelerine gentamisin konsantrasyonunun etkisi.

Tablo 3.18: 100-500 µm pirinç kabuğundan elde edilen karbon küreye gentamisin yükleme kapasitesine gentamisin konsantrasyonu ile değişimine ait veriler.

C_0 (mg/mL)	pH	t (°C)	C_e (mg/mL)	q_e (mg/g)	C_e/q_e (g/mL)
1	Tabi	30	0,0536	94,6366	0,0006
2			0,4578	154,2169	0,0030
3			0,7921	220,7928	0,0036
4			1,3556	264,4384	0,0051
5			2,3428	265,7209	0,0088
7,5			4,8457	265,4295	0,0183
10			7,3953	260,4742	0,0284



Şekil 3.65: Nano pirinç kabuğundan elde edilen karbon kürelerin ilaç yükleme kapasitelerine gentamisin konsantrasyonunun etkisi.

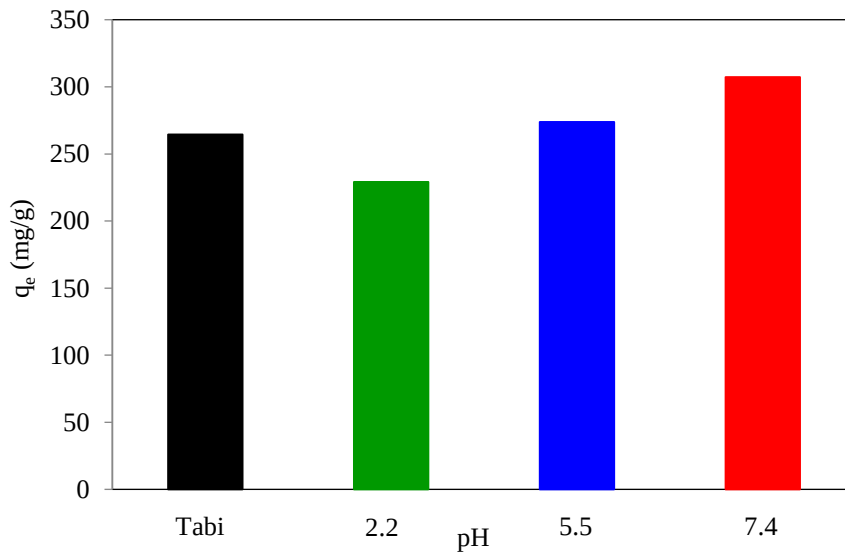
Tablo 3.19: Nano pirinç kabuğundan elde edilen karbon nano küreye gentamisin yükleme kapasitesine gentamisin konsantrasyonu ile değişimine ait veriler.

C_0 (mg/mL)	pH	t (°C)	C_e (mg/mL)	q_e (mg/g)	C_e/q_e (g/mL)
1	Tabi	30	0,1819	81,8111	0,0022
2			0,8037	119,6269	0,0067
3			1,1341	186,5915	0,0061
4			2,1368	186,3195	0,0114
5			3,1084	189,1566	0,0164
7,5			5,6191	188,0878	0,0299
10			8,0676	193,2375	0,0417

Şekil 3.64 ve Şekil 3.65 incelendiğinde, karbon mikro/nano küre örneklerine gentamisin yüklemesi çalışmalarında denge konsantrasyonu, karbon mikro küreler için 4 mg/mL ve karbon nano küreler için ise 3 mg/mL olarak belirlenmiştir.

3.4.4.2 Karbon Kürelerin İlaç Yükleme Kapasitelerine pH Etkisi

Gentamisinin, 100-500 µm pirinç kabuğundan hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile elde edilen karbon küre örneğine adsorpsiyonuna pH etkisi incelenmiştir. Deneyler, başlangıç denge konsantrasyonu 4 mg/mL’de sabit tutularak 30 °C ve farklı pH’larda (pH=2.2, 5.5, 7.4) 200 rpm’de karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen deneysel veriler Tablo 3.20’de ve bu verilere ait grafik Şekil 3.66’da verilmiştir.

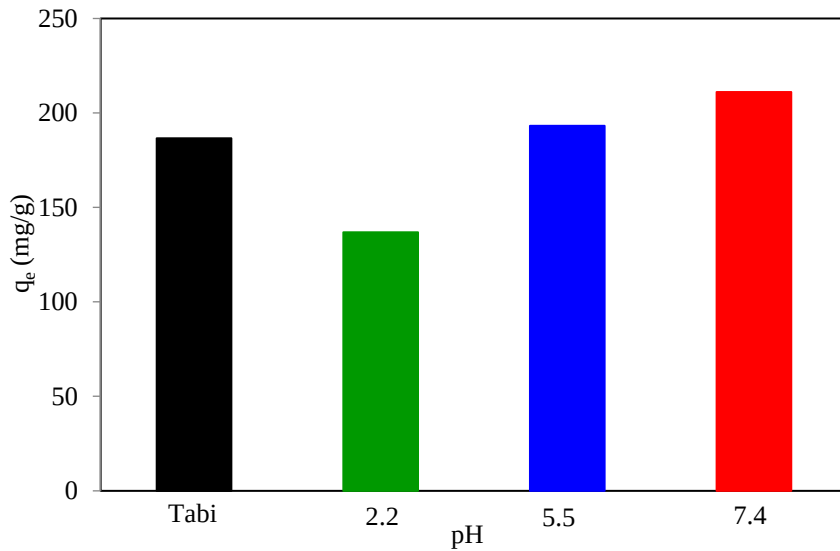


Şekil 3.66: 100-500 µm pirinç kabuğundan elde edilen karbon kürelerin ilaç yükleme kapasitelerine pH etkisi.

Tablo 3.20: Gentamisinin karbon mikro küre örneğine adsorpsiyonunun pH ile değişimine ait veriler.

pH	C _o (mg/mL)	t (°C)	C _e (mg/mL)	q _e (mg/g)
Tabi	4	30	1,3556	264,4384
2.2			1,7093	229,0711
5.5			1,2623	273,7660
7.4			0,9281	307,1901

Nano pirinç kabuğundan elde edilen karbon nano küre örneği için ise başlangıç denge konsantrasyonu 3 mg/mL’de sabit tutularak 30 °C ve farklı pH’larda (pH=2.2, 5.5, 7.4) 200 rpm’de karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Nano küre örneğine gentamisin adsorpsiyonunda pH etkisinin incelenmesine ait deneysel veriler Tablo 3.21’de ve bu verilere ait grafik Şekil 3.67’de verilmiştir.



Şekil 3.67: Nano pirinç kabuğundan elde edilen karbon kürelerin ilaç yükleme kapasitelerine pH etkisi.

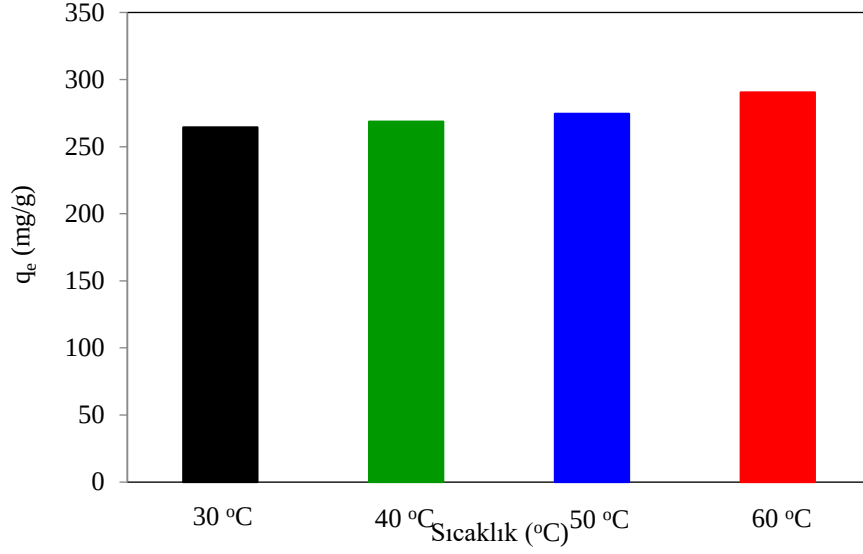
Tablo 3.21: Gentamisinin karbon nano küre örneğine adsorpsiyonunun pH ile değişimine ait veriler.

pH	C _o (mg/mL)	t (°C)	C _e (mg/mL)	q _e (mg/g)
Tabi	3	30	1,1341	186,5915
2.2			1,6316	136,8441
5.5			1,0680	193,1986
7.4			0,8892	211,0765

Şekil 3.66 ve Şekil 3.67 incelendiğinde, karbon mikro/nano küre örnekleri için, artan pH ile birlikte adsorplanan gentamisin miktarının arttığı ve maksimum adsorplama kapasitesinin pH 7.4'te gözlemlendiği görülmektedir. pH, hem yüzey gruplarının kimyasını hem de gentamisin yükünü etkileyerek karbon mikro/nano küre örneklerinin adsorpsiyon kapasitesini kontrol eden en önemli faktörlerden biridir. Gentamisin sülfat, beyazdan kirli beyaza kadar kristal toz olarak görünen lipofilik bir aminoglikozit türevidir ve suda serbestçe çözünür. Katyonik bir ilaç etken maddesi olan gentamisin sülfatın pKa değerinin 10.18 olduğu bilinmektedir (Khalil ve Abed El-aziz, 2016). Literatürde, pH=2-10 ve pH=3-11 aralığında ölçülen zeta potansiyeli sonuçlarına göre karbon küre örneklerinin yüzeylerinin negatif yüklü olduğu belirtilmiştir (Fang, 2015; Pang, 2016). Karbon küre örneklerine gentamisin adsorpsiyonu için farklı pH'larda gerçekleştirilen deneylerde, artan pH değerleri ile daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi gözlemlenmiştir. Karbon mikro küre örneğine gentamisin adsorpsiyonu pH 7.4'te ($q_e=307,19$ mg/g) pH=2.2'den ($q_e=229,07$ mg/g) daha yüksek bulunmuştur. Benzer şekilde karbon nano küre örneği için gentamisin adsorpsiyonu pH 7.4'te ($q_e=211,08$ mg/g) pH=2.2'den ($q_e=136,84$ mg/g) daha yüksek hesaplanmıştır. Bu durum, artan pH değerlerinde yüzeyde bulunan negatif yüklü fonksiyonel gruplar aracılığıyla, katyonik ilaç etken maddesinin karbon küre yüzeyine daha fazla çekilmesi ve yüzey ile etken madde arasında elverişli elektrostatik etkileşimlerin gerçekleşmesi ile açıklanabilmektedir (Guedidi, 2013). Literatürde, karbon nanotüp ve gentamisinin etkileşimi, nitrik asit ve sülfürik asit ile ön işlemden geçirildikten sonra karbon nanotüpün sahip olduğu karboksilik gruplar ile gentamisin sülfatın amino grupları arasında gerçekleştiği belirtilmiştir (Li, 2011). Buna göre, pirinç kabuğundan hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile elde edilen karbon kürelerin yüzeyinde bulunan hidroksil grupları ile gentamisin ilaç etken maddesinin amino grupları arasında da bir etkileşim olduğu düşünülmektedir.

3.4.4.3 Karbon Kürelerin İlaç Yükleme Kapasitelerine Sıcaklık Etkisi

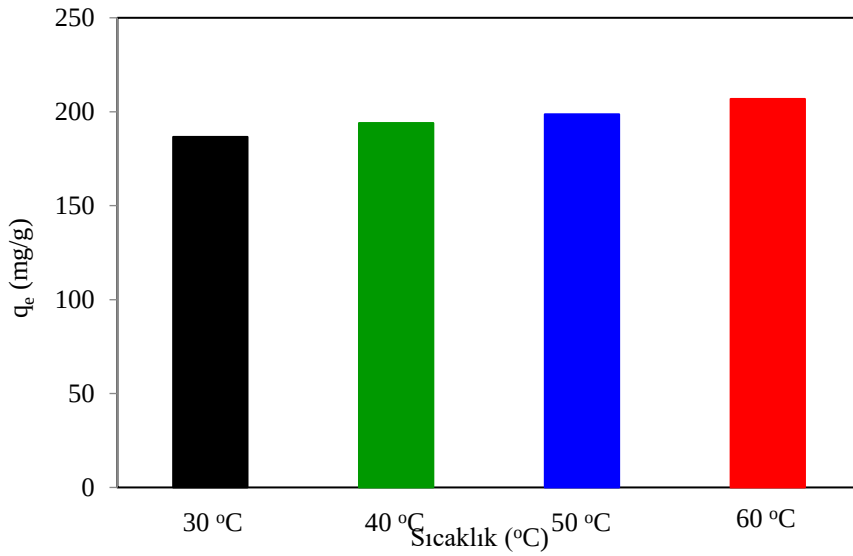
Karbon mikro/nano kürelerin ilaç yükleme potansiyellerine pH ile birlikte sıcaklığın etkisi de incelenmiştir. Deneyler, başlangıç denge konsantrasyonu karbon mikro küre örneği için 4 mg/mL ve karbon nano küre örneği için 3 mg/mL'de sabit tutularak tabi pH ve farklı sıcaklıklarda (30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C) 200 rpm'de karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda her bir sıcaklık değeri için absorbans değerleri ölçülerek deneylere ait veriler karbon mikro küreler ve karbon nano küreler için sırasıyla Tablo 3.22 ve 3.23'te belirtilmiş olup; tablodaki verilere ait grafikler Şekil 3.68 ve 3.69'da verilmiştir.



Şekil 3.68: 100-500 µm pirinç kabuğundan elde edilen karbon kürelerin ilaç yükleme kapasitelerine sıcaklık etkisi.

Tablo 3.22: Gentamisinin karbon mikro küre örneğine adsorpsiyonunun sıcaklık ile değişimine ait veriler.

t (°C)	C _o (mg/mL)	pH	C _e (mg/mL)	q _e (mg/g)
30 °C	4	Tabi	1,3556	264,4384
40 °C			1,3129	268,7136
50 °C			1,2546	274,5433
60 °C			1,0952	290,4780



Şekil 3.69: Nano pirinç kabuğundan elde edilen karbon kürelerin ilaç yükleme kapasitelerine sıcaklık etkisi.

Tablo 3.23: Gentamisinin karbon nano küre örneğine adsorpsiyonunun sıcaklık ile değişimine ait veriler.

t (°C)	C ₀ (mg/mL)	pH	C _e (mg/mL)	q _e (mg/g)
30 °C	3	Tabi	1,1341	186,5915
40 °C			1,0602	193,9759
50 °C			1,0136	198,6397
60 °C			0,9320	206,8014

Pirinç kabuğundan hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile elde edilen karbon kürelerin ilaç yükleme kapasiteleri sıcaklığın bir fonksiyonu olarak da incelenmiştir. 30 °C, 40 °C, 50 °C ve 60 °C’de gerçekleştirilen deneylerde gentamisin adsorpsiyonu her iki boyutta elde edilen küre örnekleri için maksimum 60 °C’de gerçekleşmiştir. Karbon mikro/nano küre örneklerine ait q_e, adsorpsiyon kapasitelerinin, sıcaklık arttıkça arttığı görülmüştür. Karbon küre örneklerine gentamisin adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerde; karbon mikro küre örneği için gentamisin adsorpsiyonu 60 °C’de (q_e=290,48 mg/g) 30 °C’den (q_e=264,44 mg/g) daha yüksek bulunmuştur. Benzer şekilde karbon nano küre örnekleri için gentamisin adsorpsiyonu 60 °C’de (q_e=206,80 mg/g) 30 °C’den (q_e=186,59 mg/g) daha yüksek hesaplanmıştır. Bu durum karbon küre örneklerinde gentamisin adsorpsiyonunun endotermik bir adsorpsiyon olduğunu gösterir (Guedidi, 2013). Bu sonuçlar, literatürde karbon türevi malzemeler kullanılarak antibiyotiklerin uzaklaştırılması için gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları ile de uyumludur (Ncibi ve Sillanpää, 2017).

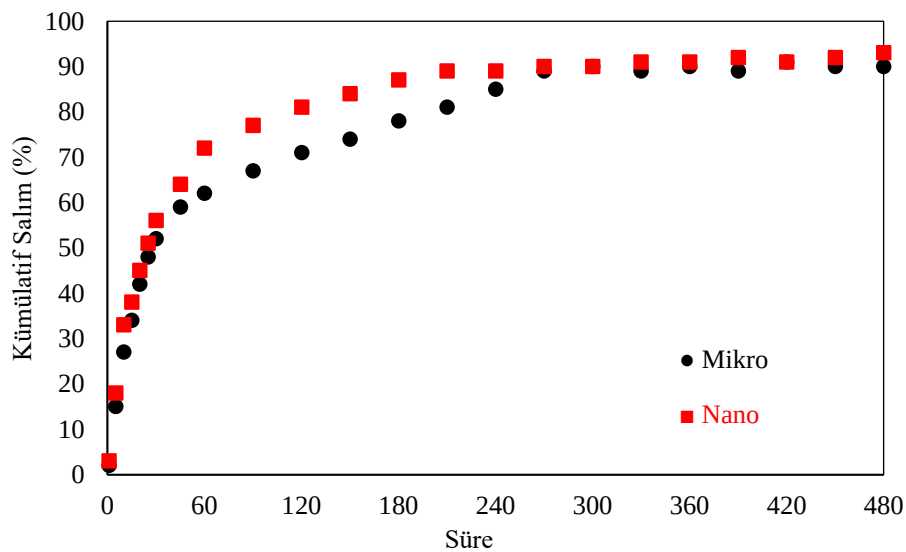
Literatürde karbon türevi malzemeler ile farklı ilaç etken maddelerinin adsorpsiyonuna yönelik birçok çalışma bulunmaktadır ve bu çalışmalar Tablo 3.24’te özetlenmiştir. Bu tez çalışmasında elde edilen karbon kürelerin mg/g cinsinden belirlenen gentamisin adsorpsiyon kapasitesi literatür ile uyumludur ve ilaç adsorpsiyon kapasitesi yüksek olan karbon kürelerin ilaç salımı alanında kullanılabileceğinin yanı sıra atık sulardan ilaç giderimine yönelik olumlu sonuçlar da elde edilmiştir. Pirinç kabuğundan hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile elde edilen karbon kürelerin hem ilaç adsorpsiyonu için iyi bir adsorbent olması hem de gentamisin salımı için biyopolimerlere alternatif bir malzeme olarak kullanılabilecek olması bu tez çalışmasının bu alanda çok yönlü bir sonucu olarak literatüre yenilik kazandırmıştır.

Tablo 3.24: Karbon türevi malzemelerin ilaç adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması.

Referans	Adsorbent	İlaç etken maddesi	İlaç adsorpsiyon kapatesi (mg/g)
Mestre, 2007	Aktif karbon	İbuprofen	416,7
Mestre, 2009	Aktif karbon	İbuprofen	378,1
Mansouri, 2015	Aktif karbon	İbuprofen	160,9
Mansouri, 2015	Aktif karbon	İbuprofen	282,6
Jung, 2015	Aktif karbon	İbuprofen	311
Torellas, 2015	Aktif karbon	DCF	200
Jung, 2015	Aktif karbon	DCF	372
Jung, 2015	Aktif karbon	NPX	390
Li,2018	Tek duvarlı karbon nanotüp	Ciprofloxacın	147,1
Bu tez çalışması	Karbon mikro küre	Gentamisin	307,2
Bu tez çalışması	Karbon nano küre	Gentamisin	211,1

3.4.5 Karbon Kürelerin İlaç Salım Kapasitelerinin Belirlenmesi

Antibiyotiklerin ani salınması ile oluşan yüksek ilaç konsantrasyonunu azaltılarak oluşan yan etkilerinden kaçınmak için, antibiyotiklerin kontrollü salım sistemleriyle kullanılması oldukça önemlidir (Teller, 2007). Kontrollü salım sistemlerine alternatif olabilecek gentamisin yüklü karbon mikro/nano küre örneklerinin gentamisin salım çalışmaları pH=7.4’de ve 37 °C’de 100 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Belirlenen zaman aralıklarda alınan örneklerin absorbans değerleri ölçülerek % kümülatif salım kapasiteleri belirlenmiştir. 100-500 µm ve nano pirinç kabuğundan elde edilen karbon küre örnekleri için zamana karşı % kümülatif salım kapasitelerini belirten grafik Şekil 3.70’te verilmiştir.



Şekil 3.70: İlaç yüklü karbon mikro/nano kürelerden gentamisin % kümülatif salımı.

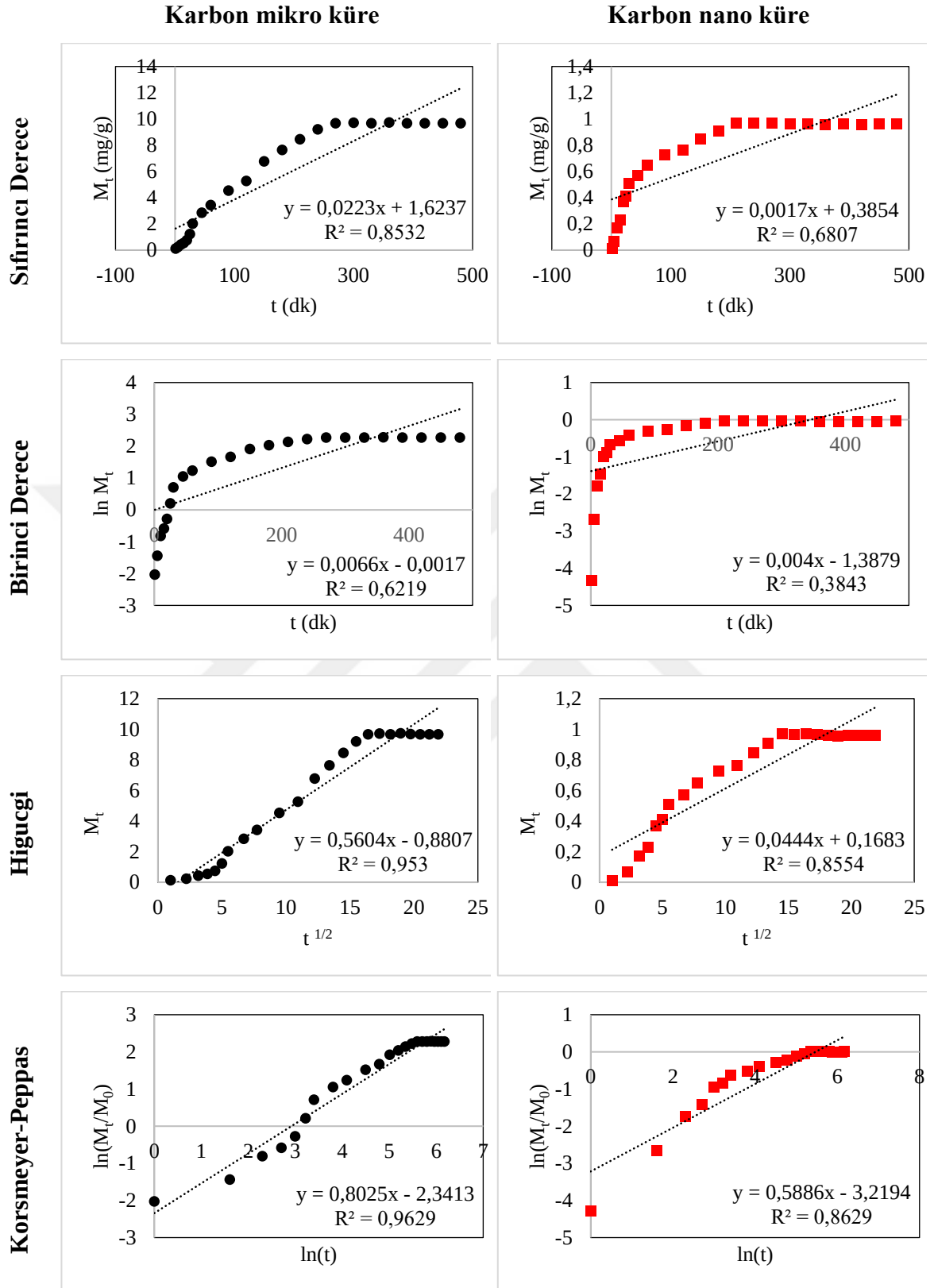
Şekil 3.70'ten görüldüğü gibi, pH 7.4 salım ortamında ortamında ilk 1 saatin sonunda ilaç yüklenmiş karbon mikro kürelerin gentamisin % 62'sini, karbon nano kürelerin ise % 72'sini hızlı bir şekilde saldıgı gözlemlenmiştir. İlk bir saatte gerçekleşen bu hızlı salım, karbon kürelerin yüzeyinde bulunan ilacın çözünmesine ve salınmasına atfedilebilir. Karbon mikro küre için gentamisin salımı yaklaşık 270 dakika sürede ve karbon nano küre için yaklaşık 210 dakikada tamamlanmıştır. Bu durum; karbon nano küre örneğinin, karbon mikro küre örneğinden daha hızlı bir salım profiline sahip olduğunu göstermiştir. Biyopolimerlere alternatif olarak kullanılması düşünülen karbon küre örneklerinin elde edilen gentamisin salım sonuçları, literatürde belirtilen mezogözenekli silika örneklerinin gentamisin salım profilleri ile de oldukça benzerlik göstermektedir (Doadrio, 2004). Bu bilgiler, 100-500 µm ve nano tane boyutuna sahip lignoselülozik bir biyokütle olan pirinç kabuğundan 1/1 HCl ilavesi ile 280 °C sıcaklıkta ve 6 saat süresince gerçekleştirilen hidrotermal karbonizasyon ile elde edilen karbon mikro/nano kürelerin gentamisin salımında çözünmenin anlık olduğu krem, enjeksiyon, merhem veya süspansiyon gibi geleneksel uygulama yöntemlerine kıyasla başarılı bir şekilde kullanılabileceğini göstermiştir.

3.4.5.1 Karbon Küre Örneklerinin Salım Profillerinin İncelenmesi

100-500 µm ve nano pirinç kabuğundan hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile elde edilen karbon mikro/nano küre örneklerinin gentamisin salım kinetiğini açıklamak için sıfırıncı derece, birinci derece, Higuchi ve Korsmeyer-Peppas olmak üzere dört farklı salım kinetik modeline uygunluğu incelenmiştir. Şekil 3.71, karbon mikro/nano küre örneklerinin gentamisin salımına ait kinetik modellerinin grafiklerini göstermektedir. Bu grafiklerden elde edilen matematiksel modellere uygun oluşturulan regrasyon katsayısı (R^2) değerleri ise Tablo 3.25'te özetlenmiştir.

Tablo 3.25: Karbon küre örneklerinin ilaç salım kinetiğine ait regrasyon katsayısı değerleri.

Örnek	Model	R^2
Karbon mikro küre	Sıfırıncı-Derece	0,85
	Birinci-Derece	0,62
	Higuchi	0,95
	Korsmeyer-Peppas	0,96
Karbon nano küre	Sıfırıncı-Derece	0,68
	Birinci-Derece	0,38
	Higuchi	0,86
	Korsmeyer-Peppas	0,86



Şekil 3.71: Karbon mikro/nano küre örneklerinin farklı kinetik modellere göre gentamisin salım profilleri.

Karbon mikro ve nano küre örneklerinin kinetik modellerinin denklemlerine ait Tablo 3.25'te verilen regrasyon (R^2) katsayıları incelendiğinde, karbon küre örnekleri için en yüksek regresyon değerinin Korsmeyer-Peppas kinetik modelinde elde edildiği görülmektedir. Korsmeyer-Peppas modeli, ilaçlar için matris gözenekliliğini ve ilaç difüzyon oranlarını tanımlayan basit güç yasası modeli olarak tanımlar. n , Korsmeyer-Peppas kinetik modelinin salım mekanizmasını tanımlayan bir üsdür. $n < 0,5$ ise ilaç salım mekanizması sözde Fickian difüzyon mekanizmasına karşılık gelir; $n = 0,5$ ise ilaç salım mekanizması Fickian difüzyon mekanizmasını izler; $0,5 < n < 0,89$ ise ilaç salım mekanizması anormal bir difüzyon modelini takip eder; $n = 1$ ise ilaç salım mekanizması Fickian olmayan difüzyon mekanizmasını işaret eder (Pisani, 2019). Eşitlik 1.7'de verilen Korsmeyer-Peppas eşitliğinden n hesaplandığında; karbon mikro küre örneği için n değeri 0,80 ve karbon nano küre örneği için n değeri 0,86 olarak hesaplanmıştır. Bu durum karbon mikro/nano küre örneklerinden gentamisin salımının difüzyon kontrollü olmadığını göstermektedir.

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, atık niteliğindeki lignoselülozik bir biyokütle olan pirinç kabuğundan hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile karbon mikro/nano küre eldesi ve karbon türevi malzemelerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca pirinç kabuğundan elde edilen karbon mikro/nano kürelerin enerji alanında kullanılabilirliği ağırlıkça % hidrojen depolama kapasitesi ölçülerek ve ilaç salımı alanında kullanılabilirliği ise gentamisin sülfat ilaç etken maddesinin karbon mikro/nano kürelere farklı pH ve sıcaklıklarda adsorpsiyonu ile pH=7.4'te gösterdiği salım kapasitesi belirlenerek incelenmiştir.

- Karbon mikro/nano küre eldesi için pirinç kabuğu 100-500 µm ve nano olmak üzere 2 farklı tane boyutuna ayrılmıştır. Pirinç boyutunun nano boyuta getirilmesi tungsten karbür havanlı-bilyeli öğütme sistemi ile mekanik olarak 750 rpm devirde ve 15 dakika süresince gerçekleştirilmiştir. Elde edilen nano pirinç kabuğunun partikül boyutu nano zetasizer cihazı ile 105 ± 5 nm olarak belirlenmiştir.
- Lignoselülozik biyokütleden karbon küre eldesinde pirinç kabuğunun lignoselülozik içeriğinin tayin edilmesi oldukça önem taşımaktadır. Çünkü yapısında bulunan selüloz, hemiselüloz ve ligninin monomerlerine parçalanarak hidroliz, dehidrasyon, dekarboksilasyon, polimerizasyon ve aromatisasyon gibi bir seri kimyasal reaksiyon ile karbon küreye dönüştüğü bilinmektedir. Bu nedenle, gerçekleştirilen lignoselülozik bileşenlerin tayini sonucunda, 100-500 µm ve nano tane boyutuna sahip pirinç kabuğu için yapılarında % 29-31 selüloz, % 32-34 hemiselüloz ve %18-22 lignin olarak bulunmuştur.
- Karbon kürelerin ve karbon türevi malzemelerin BET yüzey alanı sonuçları ve gözenek boyutu dağılımları incelendiğinde, farklı reaksiyon ortamlarında elde edilen örneklerin BET yüzey alanı sonuçlarının saf pirinç kabuğuna kıyasla birkaç kat artış gösterdiği gözlemlenmiştir. Gözenek boyutu dağılım analizlerinden, örneklerin hem mikro hem de mezo gözenek içerdiği görülmüştür. Özellikle reaksiyon ortamına HCl ilavesi ile, farklı sıcaklık ve farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen örneklerin yüzey alanı değerleri sıcaklık ile doğrusal olarak artış gösterse bile asıl anlamlı farkın karbon küre örneklerinin mezo gözenek yapısında olduğu söylenebilir. Artan reaksiyon sıcaklığı ve süresine rağmen örneklerin Dubinin-Radushkevich (DR)

yöntemi ile belirlenen mikro gözenek hacimleri değişmezken, mezo gözenek hacimlerinde artış gözlemlenmiştir.

- Her iki tane boyutuna sahip biyokütleden elde edilen karbon küre örneklerinin yüzey morfolojisini incelemek için gerçekleştirilen SEM görüntülerinde, sulu ortamda elde edilen örneklerin reaksiyon sıcaklığı arttırılmasına rağmen 6 saat boyunca devam eden hidrotermal karbonizasyon ile karbon küre oluşmadığı ve pirinç kabuğunun hidrochar adı verilen karbon türevi malzemelere dönüştüğü görülmüştür. Lignoselülozik biyokütlenin hidrotermal koşullar altında karbon küreye dönüşümünü sağlamak için reaksiyon ortamına asit veya baz katalizörler eklenerek, lignoselülozik yapının monomerlerine ayrışması sağlanmıştır. Bu nedenle reaksiyon ortamına HCl, H₂SO₄, H₃PO₄ ve NaOH ilave edilerek karbon küre oluşumuna reaksiyon ortamının etkileri araştırılmıştır. SEM görüntülerinde, H₂SO₄, H₃PO₄ ve NaOH ilavesi ile karbon küre oluşumu gözlenmemiştir. Ancak HCl içeren reaksiyon ortamında gerçekleştirilen hidrotermal karbonizasyon ile karbon mikro/nano küre örnekleri başarılı bir şekilde elde edilmiştir. HCl içeren asidik reaksiyon ortamında farklı sıcaklıklarda ve farklı reaksiyon sürelerinde deneyler gerçekleştirilerek karbon küre oluşumuna sıcaklık ve reaksiyon süresinin etkisi incelenmiştir. Çünkü lignoselülozik biyokütlenin bileşenlerine ayrılabilmesi için sıcaklığın önemli bir parametre olduğu bilinmektedir. 200 °C’de elde edilen SEM görüntülerinde pirinç kabuğunun sadece dış yüzeylerinde, hemiselülozun parçalanmasıyla oluştuğu düşünülen ve homojen olmayan küre yapısı gözlemlenmiştir. 240 °C gerçekleşen reaksiyonlarda ise küre oluşumu belirginleşmeye başlamıştır. Bu durum selülozun parçalanma sıcaklığına atfedilmektedir. Ancak lignoselülozik bir biyokütleden homojen ve ideal küre morfolojisine sahip karbon küreleri elde etmek için tane boyutu önemli olmaksızın, gerekli sıcaklığın 280 °C ve gerekli reaksiyon süresinin 6 saat olduğu söylenebilir. Çünkü en ideal ve homojen küre morfolojisinin, asidik ortamda gerçekleştirilen hidrotermal karbonizasyonda bu parametreler sağlandığında elde edildiği SEM görüntülerinden açıkça görülmektedir. Ayrıca, karbon küre eldesinde sıcaklığın yanı sıra basıncın da küre oluşumunu az da olsa etkilediği düşünülmektedir. Hidrotermal karbonizasyonun gerçekleştiği reaktörde 200 °C, 240 °C ve 280 °C’de kendiliğinden oluşan basınçlar sırasıyla 15, 35 ve 55 bar olarak kaydedilmiştir. Yani basıncın arttığı durumlarda asit katalizli denemelerde daha homojen küreler elde edilmektedir. Bu sonuç literatür ile de uyumludur (Sasaki,

1998; Sasaki, 2000; Ogihara, 2005). Çünkü lignoselülozik biyokütlenin yapısında bulunan ve küre oluşumunda etkin bir rol oynayan selüloz, basınca maruz kaldığında kimyasal dönüşümleri daha etkili olmaktadır. Selüloz, hemiselüloz ve ligninin suda çözünürlülüğünün az olması sebebiyle, lignoselülozik biyokütleden hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile karbon küre eldesi zor bir süreç olmasına rağmen yüksek sıcaklık ve bu sıcaklıklarda kendiliğinden oluşan basınçlarda mümkündür. Ayrıca SEM görüntülerinden, karbon küre örneklerinin yüzey alanları ve gözenek yapılarının geliştirilmesi amacıyla 2 saat süresince 750 °C’de kül fırınında oluşturulan inert bir atmosferde karbonize edilmesiyle oluşan örneklerde küre yapısının korunamadığı ve küre morfolojisinin gözenekli bir yapıya dönüştüğü görülmüştür.

- Karbon küre örneklerinin ve karbon türevi malzemelerin X-ışınlarının dağılım enerjilerine göre gerçekleştirilen EDX analizleri ile, % elementel içerikleri tayin edilmiştir. EDX desenlerinden belirlenen % C ve % O içerikleri karbon küre oluşumunun 1/1 HCl ilavesi ile oluşturulan reaksiyon ortamında oluştuğunu doğrulamaktadır. Çünkü her iki tane boyutu için de, sulu ortamda gerçekleştirilen hidrotermal karbonizasyon ile elde edilen örneklerin % C içeriği asidik ortamda elde edilenlere göre daha düşüktür. 1/1 HCl ilavesi ile farklı sıcaklıklarda (200 °C, 240 °C, 280 °C) ve farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat, 6 saat) elde edilen karbon kürelerinin % C içeriğinin anlamlı bir şekilde arttığı ve % O içeriğinin ise doğrusal olarak azaldığı sonucuna varılmıştır. Bu sonuçlar, lignoselülozik bir biyokütle olan pirinç kabuğunun asidik ortamda gerçekleştirilen hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile karbon küreye dönüşümünü doğrulamaktadır. Ayrıca, kül fırınında gerçekleştirilen karbonizasyonun bir sonucu olarak karbonize mikro/nano küre örneklerinin % C içeriğinin en yüksek olması karbon küre örneklerinin yüzeyinde bulunan oksijen içeren fonksiyonel grupların artan karbonizasyon sıcaklığıyla CO, CO₂ ve CO+CO₂’ye dönüşümü ile ilişkilendirilmiştir. Nano pirinç kabuğunun 1/1 HCl ilavesi ile oluşturulan reaksiyon ortamında, farklı reaksiyon sıcaklığı ve farklı reaksiyon sürelerinde hidrotermal karbonizasyon ile elde edilen örneklerin % C içerikleri, 100-500 µm pirinç kabuğundan elde edilen örnekler ile paralel sonuçlar sergilemiştir.

- Hem mikro hem de nano boyutta elde edilen örneklerin FTIR spektrumları ile; farklı reaksiyon ortamlarında (distile su, HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, NaOH), farklı sıcaklıklarda (200 °C, 240 °C, 280 °C), farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat, 6 saat) ve kendiliğinden oluşan basınçlar altında gerçekleştirilen hidrotermal karbonizasyon ile lignoselülozik bir biyokütle olan pirinç kabuğunun karbon küreye dönüşüp dönüşmediği doğrulanmaktadır. FTIR spektrumlarında, 3300-3600 cm⁻¹ ve 2850-2920 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında -OH ve -CH gruplarının gerilme titreşimlerine atfedilen iki belirgin bantın şiddetinin azalması, yaklaşık 1630 cm⁻¹'de aromatik C=C bağlarını işaret eden bantın ve 800-790 cm⁻¹ civarında bulunan aromatik gruptaki C-H düzlem dışı bükülme titreşimlerine atfedilen bantların yoğunluğunun artması karbon küre oluşumu hakkında bilgi vermektedir. Bu bilgiler ışığında, hidrotermal koşullar altında lignoselülozik biyokütlenin pirinç kabuğunun yapısında meydana gelen dehidrasyon, dekarboksilasyon, polimerizasyon ve aromatisasyon reaksiyonları ile bantlarda meydana gelen değişimler 1/1 HCl ilavesi ile karbon küre oluşumunu desteklemektedir. Karbon kürelerin yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımlarını geliştirmek için, farklı sıcaklıklarda ve 6 saat süresince 1/1 HCl ilavesi ile elde edilen örneklerin kül fırınında 750 °C'de 2 saat boyunca karbonize edilmesiyle oluşan ürünlerin FTIR spektrumlarında belirgin yüzey fonksiyonel gruplarının çoğunun yok olması karbonizasyon işleminin tamamlandığını doğrulamaktadır.
- Gerçekleştirilen XRD analizleri ile sulu ortamda elde edilen örneklerin yapısında yaklaşık 2 θ =22,6° civarında görülen ve saf selüloza atfedilen piklerin varlığı, pirinç kabuğunun lignoselülozik bileşenlerinin monomerlerine ayrılarak karbon küreye dönüşemediğini göstermektedir. 1/1 HCl ilavesi ile farklı reaksiyon sıcaklığı ve farklı reaksiyon süresinde elde edilen örneklerin XRD desenlerinde, pirinç kabuğuna veya selüloza atfedilen karakteristik piklerin kaybolduğu, kristalin yapının bozulduğu ve amorf yapının oluştuğu görülmektedir. Gözlenen bu amorf yapı, karbon küre oluşumunu doğrulamaktadır.
- Karbon kürelerin ve karbon türevi malzemelerin sıcaklığa bağlı bozunma mekanizmasını ve termal kararlılığını belirlemek amacıyla gerçekleştirilen TG analizlerinde, elde edilen örneklerin pirinç kabuğu biyokütlesinden termal olarak daha kararlı olduğu T_{max2} olarak verilen 2. bozunma basamağında meydana gelen

sıcaklık artışları ile anlaşılmaktadır. Ayrıca 1/1 HCl ilavesi ile elde edilen karbon kürelerin artan reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi ile 1200 °C'deki kalan madde miktarlarında da artış gözlemlenmiştir. Mikro ve nano boyuttaki örnekler için bu sıcaklıktaki rezidü miktarları, örneklerin termal olarak kararlılığını ifade etmektedir ve EDX analizleri ile belirlenen % C miktarları ile de orantılıdır.

- Farklı reaksiyon koşullarında elde edilen karbon küre örneklerinin enerji alanında kullanılabilirliğini belirlemek amacıyla bir seri örnek seçilerek hidrojen depolama kapasiteleri ölçülmüştür. Kriyojenik sıcaklıkta (77 K) ve 0-30 bar basınç aralığında gravimetrik olarak ölçülen H₂ depolama kapasiteleri karbon mikro küre örnekleri için maksimum ağırlıkça % 1,1 ve karbon nano küre örnekleri için maksimum ağırlıkça % 0,67 olarak belirlenmiştir. Örneklerin hidrojen depolama kapasiteleri, BET yüzey alanı değerleri ve gözenek boyutu dağılımları ile birlikte değerlendirildiğinde, karbon mikro/nano küre örneklerinde hidrojen depolama kapasitesinin mezo gözenek hacimleri ile doğru orantılı olduğunu göstermektedir. Ayrıca bu örneklerde gerçekleşen H₂ adsorpsiyonunu daha iyi tanımlayabilmek için adsorpsiyon dengesi ile ilgili Langmuir ve Freundlich izotermi incelenmiştir. Elde edilen izotermilerin regresyon katsayıları dikkate alınarak, karbon mikro küre örneklerinin bazılarının Langmuir, bazılarının ise Freundlich izotermi ile; karbon nano küre örneklerinin ise genellikle Langmuir izoterm modeli ile daha uyumlu olduğunu belirlenmiştir.
- 100-500 µm ve nano pirinç kabuğundan karbon küre eldesi için gerçekleştirilen bir seri deney ve bu deneyler için karakterizasyonlar sonucunda, ideal ve homojen küre morfolojisinin 1/1 HCl ilavesi ile 280 °C ve 6 saat süresince gerçekleştirilen hidrotermal karbonizasyon ile elde edildiği belirlenmiştir. Bu nedenle karbon küre örneklerinin ilaç salım kapasiteleri, bu koşullarda elde edilen karbon mikro/nano küreleri için çalışılmıştır. Örneklerin ilaç salım kapasiteleri belirlenmeden önce, karbon mikro/nano küre örneklerine gentamisin yükleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Karbon küre örneklerine gentamisin adsorpsiyonuna gentamisin konsantrasyonu, pH ve sıcaklığın etkileri incelenmiştir. Her iki tane boyutu için de pH=7.4'te ve sıcaklık 60 °C'de gentamisin adsorpsiyonu maksimum düzeyde gerçekleşmiştir. Ayrıca karbon mikro/nano örnekleri birbiri ile kıyaslandığında, karbon mikro kürelerin gentamisin adsorpsiyon kapasitelerinin daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır. Aynı örnek için hidrojen depolama kapasitesi de en yüksektir.

- Pirinç kabuğundan hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile elde edilen karbon kürelerin ilaç salımı alanında kullanılabilirliği pH 7.4'te 0-480 dakika zaman aralığında gentamisin salım kapasitesi ölçülerek belirlenmiştir. Gerçekleştirilen ölçümler sonucunda, karbon mikro ve nano küre örnekleri için gentamisin salımının sırasıyla yaklaşık 270 dakika ve 210 dakikada tamamlandığı sonucuna varılmıştır.
- Karbon kürelerin ilaç salımı alanında kullanılabilirliğinin araştırılması hususunda biyoyumlu olması beklenmektedir. Bu nedenle karbon kürelerin biyoyumlulukları hemouyumluluk ve sitotoksikite testi ile belirlenmiştir. Hemouyumluluk sonuçlarına göre, her iki tane boyutundaki karbon küre örnekleri için de hemoliz yüzdesi yaklaşık maksimum % 3'tür. Bu sonuçlar, kanla temas eden biyomateriyaller için izin verilen % 5 hemoliz sınırının oldukça altında olduğundan, karbon mikro/nano küre örneklerinin hemouyumlu olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca karbon mikro/nano kürelerin lenfosit hücreleri üzerindeki sitotoksik etkileri MTS testi ile belirlenmiştir. Karbon mikro/nano küreleri ile inkübe edilmiş lenfosit hücrelerinin 24 saat ve 48 saat inkübasyon süreleri sonucunda gerçekleştirilen MTS testi sonuçlarına göre yaşamlılığın arttığı görülmüştür. Bu sonuçlar, karbon mikro/nano küre örneklerinin herhangi bir sitotoksik etkisinin olmadığını göstermektedir. Hemouyumluluk ve sitotoksikite testlerinin sonuçlarına göre, karbon küre örneklerinin ilaç salımı alanında biyoyumlu olmaları sebebiyle kullanılabilirliği mümkündür.

5. KAYNAKLAR

- Abbas, A. and Ansumali, S. (2010). Global Potential of Rice Husk as a Renewable Feedstock for Ethanol Biofuel Production. *BioEnergy Research*, 3, 328-334.
- Adamson, A. W. and Gast, A. P. (1997). *Physical Chemistry of Surfaces*, 6th, Wiley-Interscience, New York.
- Agarwal, R. K., Noh, J.S., Schwarz, J. A., & Davini, P. (1987). Effect of surface acidity of activated carbon on hydrogen storage. *Carbon*, 25(2), 219-226.
- Ahmadpour, A. and Do, D. D. (1996). The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation. *Carbon*, 34(4), 471-479.
- Ahmaruzzaman, M. and Gupta, V. K. (2011). Rice husk and its ash as low-cost adsorbents in water and wastewater treatment. *Industrial&Engineering Chemistry Research*, 50(24), 13589-13613.
- Ahmed, M. J. (2016). Application of agricultural based activated carbons by microwave and conventional activations for basic dye adsorption: Review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 89-99.
- Ahmed, M. J. (2017). Adsorption of non-steroidal anti-inflammatory drugs from aqueous solution using activated carbons: Review. *Journal of Environmental Management*, 190, 274-282.
- Akyıldız, H. (2007). *H₃PO₄ aktivasyonu ile zeytin çekirdeğinden aktif karbon üretimi* (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- Alca'ntara, R., Madrigal, F. J. F., Lavela, P., Tirado, J. L., Mateos, J. M. J., Go'mez de, C., ve ark. (2000). Characterisation of mesocarbon microbeads (MCMB) as active electrode material in lithium and sodium cells. *Carbon*, 38(7), 1031-1041.
- Anderson, J. M., Johnson, R. L., Schmidt-Rohr, K. and Shanks, B. H. (2014). Solid state NMR study of chemical structure and hydrothermal deactivation of moderate-temperature carbon materials with acidic SO₃H sites. *Carbon*, 74, 333-345.
- Ania, C. O., Para, J. B., Menendez, J. A. and Pis, J. J. (2005). Effect of microwave and conventional regeneration on the microporous and mesoporous network and on the adsorptive capacity of activated carbons. *Microporous and Mesoporous Materials*, 85(1-2), 7-15.
- Anselmo, A. C. and Mitragotri, S. (2014). An overview of clinical and commercial impact of drug delivery systems. *Journal of Controlled Release*, 190, 15-28.
- Ao, W., Fu, J., Mao, X., Kang, Q., Ran, C., Liu, Y., ve ark. (2018). Microwave assisted preparation of activated carbon from biomass: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 92, 958-979.
- Aydemir, S. (1998). *Enerji kaynağı olarak hidrojen üretim yöntemlerinin incelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne, Türkiye.

- Aydıncak, K. (2012). Hidrotermal karbonizasyon yöntemiyle gerçek ve model biyokütlelerden karbon nanoküre sentezi ve karakterizasyonu (Yüksek Lisans Tezi). Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, Türkiye.
- Baca, M., Cendrowski, K., Banach, P., Michalkiewicz, B., Mijowska, E., Kalenczuk, R.J., ve ark. (2017). Effect of Pd loading on hydrogen storage properties of disordered mesoporous hollow carbon spheres. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 30461-30469,
- Bakırcıoğlu, D. (2004). *Pirinç kabuğu ve külü üzerinde bazı eser elementlerin adsorbsiyonunun ve desorbsiyonunun incelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne, Türkiye.
- Bandosz, T. J. (1999). Effect of pore structure and surface chemistry of virgin activated carbons on removal of hydrogen sulfide. *Carbon*, 37, 483-491.
- Bao-Hui Y., Ming-Liang T. and Xiao-Ming C. (2005). Metal organic molecular architectures with 2,2'-bipyridyl-like and carboxylate ligands. *Coordination Chemistry Reviews*, 249(5-6), 545-565.
- Barbir, F. (2003). Safety issues of hydrogen in vehicles, International Association for Hydrogen Energy, Technical Papers. Available at <http://www.iahe.org/hydrogensafetyissues.html>.
- Bénard P. and Chahine, R. (2001). Determination of the Adsorption Isotherms of Hydrogen on Activated Carbons above the Critical Temperature of the Adsorbate over Wide Temperature and Pressure Ranges. *Langmuir*, 17(6), 1950-1955.
- Bénard P. and Chahine, R. (2007). Storage of hydrogen by physisorption on carbon and nanostructured materials. *Scripta Materialia*, 56, 803-808.
- Blasi, C. D. (2008). Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis, *Progress in Energy and Combustion Science*, 34, 47-90.
- Blasi, C. D., Signorelli, G., Russo, C. D. and Rea, G. (1999). Product distribution from pyrolysis of wood and agricultural residues. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38(6), 2216-2224.
- Bobleter, O. (1994). Hydrothermal degradation of polymers derived from plants. *Progress in Polymer Science*, 19(5), 797-841.
- Boyluca, M. (2019). *Yer fıstığı kabuğundan hazırlanan karbon türevi malzemelerin hidrojen depolama kapasitelerinin belirlenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir, Türkiye.
- Broom, D. P. (2007). The accuracy of hydrogen sorption measurements on potential storage materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(18), 4871-4888.
- Broom, D. P. (2011). *Hydrogen storage materials: The characterisation of their storage properties*. London, UK: Springer.

- Brun, N., García-González, C. A., Smirnova, I., & Titirici, M. (2013). Hydrothermal synthesis of highly porous carbon monoliths from carbohydrates and phloroglucinol. *RSC Advances*, 3(38), 17088-17096.
- Burneau, C. and Carteret, C. (2000). Near infrared and ab initio study of the vibrational modes of isolated silanol on silica. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2, 3217-3226.
- Chandra, T. C., Mirna, M. M., Sunarso, J., Sudaryanto, Y. and Ismadji, S. (2009). Activated carbon from durian shell: Preparation and characterization. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 40(4), 457-462.
- Channiwala, S. and Parikh, P. (2002). A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. *Fuel*, 81, 1051-1063.
- Chen, H., Wang, H., Yang, L., Xiao, Y., Zheng, M., Liu, Y., ve ark. (2012). High specific surface area rice hull based porous carbon prepared for EDLCs. *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 4889-4897.
- Cheng, J., Xie, B., Zhou, J., Song, W. and Cen, K. (2010). Cogeneration of H₂ and CH₄ from water hyacinth by two-step anaerobic fermentation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(7), 3029-3035.
- Cheremisinoff P. N. and Ellerbusch F. (1978). *Carbon adsorption handbook*. Ann Arbor Science Publishers, New York.
- Chime, S. A., Godswill, C. O., and Ikechukwu, V. O. (2013). Kinetics and mechanisms of drug release from swellable and non swellable matrices: A review. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, 4, 97-103.
- Chingombe, P., Saha, B. and Wakeman, R. J. (2005). Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon. *Carbon*, 43(15), 3132-3143.
- Collard, F. X. and Blin, J. (2014). A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38, 594-608.
- Costa, P., and Lobo, J. M. S. (2001). Modeling and comparison of dissolution profiles. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 13, 123-133.
- Cui, F. Z., and Li, D. J. (2000). A review of investigations on biocompatibility of diamond-like carbon and carbon nitride films. *Surface and Coatings Technology*, 131(1-3), 481-487.
- Dabrowski, A. (2001). Adsorption-from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93, 135-224.
- Danish, M., Naqvi, M., Farooq, U. and Naqvi, S. (2015). Characterization of South Asian agricultural residues for potential utilization in future “energy mix”. *Energy Procedia*, 75, 2974-2980,

- Dash, S., Murthy, P. N., Nath, L. and Chowdhury, P. (2010). Kinetic modelling on drug release from controlled drug delivery systems, *Acta Poloniae Pharmaceutica-Drug Research*, 67, 217-223.
- Demirbaş, A. (2009). *Biofuels, securing the planet's future energy needs*. Springer Verlag London Limited, ISBN 978-1-84882-010-4.
- Demir-Cakan, R., Hu, Y. S., Antonietti, M., Maier, J. and Titirici, M. M. (2008). Facile one-pot synthesis of mesoporous SnO₂ microspheres via nanoparticles assembly and lithium storage properties. *Chemistry of Materials*, 20(4), 1227-1229.
- Deshmukh, A. A., Mhlanga, S. D. and Coville, N. J. (2010) Carbon spheres. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 70(1-2), 1-28.
- Dinçer, I. (2002). Technical, environmental and exergetic aspects of hydrogen energy systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27(3), 265-285.
- Do, D. D. (1998). *Adsorption analysis: Equilibria and kinetics*. 2nd Press. London: Imperial College Press.
- Doadrio, A. L., Sousa, E. M. B., Doadrio, J. C., Pe´rez Pariente, J., Izquierdo-Barba, I., Vallet-Regi, M. (2004). Mesoporous SBA-15 HPLC evaluation for controlled gentamicin drug delivery. *Journal of Controlled Release*, 97, 125-132.
- Donnet, J. B., Bansai, R. C. and Wang, M. J. (1993). *Carbon black: Science and technology*. 2nd edition., Marcel Decker, New York Hongkong.
- Döşemen, Y. (2009). *Kestane kabuğundan aktif karbon üretimi*. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.
- Ebbesen, T. W. and Ajayan, P. M. (1992). Large-scale synthesis of carbon nanotubes. *Nature*, 358, 220-222.
- Ek, M., Gellerstedt, G. and Henriksson, G. (2009). *Wood chemistry and wood biotechnology*. Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, ISBN: 978-3-11-021339-3.
- Epstein, E. and Bloom, A. (2005). *Mineral nutrition of plants: Principles and perspectives*. 2nd edition. Sunderland, Mass: Sinauer Associates, USA.
- Falco, C., Baccile, N. and Titirici, M. M. (2011). Morphological and structural differences between glucose, cellulose and lignocellulosic biomass derived hydrothermal carbons. *Green Chemistry*, 11(13), 3273-3281.
- Fang, J., Gao, B., Chen, J. and Zimmerman, A.R. (2015). Hydrochars derived from plant biomass under various conditions: Characterization and potential applications and impacts, *Chemical Engineering Journal*, 267, 253-259.
- Fengel, D. and Wegener, G. (1984). *Wood: Chemistry, ultrastructure, reactions*. Berlin: Walter De Gruyter Verlag.
- Flora, J. F. R., Lu, X., Li, L., Flora, J. R. V. and Berge, N. D. (2013). The effects of alkalinity and acidity of process water and hydrochar washing on the adsorption of atrazine on hydrothermally produced hydrochar. *Chemosphere*, 93, 1989-96.

- Funke, A. and Ziegler, F. (2010). Hydrothermal carbonization of biomass: a summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels, Bioproducts & Biorefining*, 4(2), 160-177.
- Genieva, S. D., Turmanova, S. C., Dimitrova, A. S. and Vlaev, L. T. (2008). Characterization of rice husks and the productions of its thermal degradation in air or nitrogen atmosphere. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 93, 387-396.
- Gergova, K. and Eser, S. (1996). Effects of activation method the pore structure of activated carbons from apricot stone. *Carbon*, 34, 879-888.
- Gerhartz, W. (1986). *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. VCH, Almany, A5, 124-140.
- Ghetti, P., Ricca, L. and Angelini, L. (1996). Thermal analysis of biomass and corresponding pyrolysis products. *Fuel*, 75(5), 565-573.
- González-García, P. (2018). Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82(1), 1393-1414.
- Grill, A. (2003). Diamond-like carbon coatings as biocompatible materials-an overview. *Diamond and Related Materials*, 12(2), 166-170.
- Guar, S. and Reed, T. (1998). *Thermal data for natural and synthetic fuels*. New York, NY, USA: Marcel Dekker.
- Guedidi, H., Reinert, L., Leveque, J.M., Soneda, Y., Bellekhal, N. and Duclaux, L. (2013). The effects of the surface oxidation of activated carbon, the solution pH and the temperature on adsorption of ibuprofen, *Carbon*, 54, 432-443.
- Guo, H. and Gao, Q. (2010). Cryogenic hydrogen uptake of high surface area porous carbon materials activated by potassium hydroxide, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 7547-7554.
- Guo, Y. and Rockstraw, D., A. (2007). Activated carbons prepared from rice hull by one-step phosphoric acid activation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 100(1-3), 12-19.
- Gülbay, S. (2009). *Selülozun suyun kritik altı ve kritik üstü şartlarında hidrotermal dönüşümü*. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye.
- Gürsoy, A. (2002). *Kontrollü Salım Sistemleri*. Kontrollü Salım Sistemleri Derneği, İstanbul, Türkiye.
- Hashaikeh, R., Fang, Z., Butler, I. S., Hawari, J. and Kozinski, J. A. (2007). Hydrothermal dissolution of willow in hot compressed water as a model for biomass conversion. *Fuel*, 86(10-11), 1614-1622.
- Haykiri-Acma, H., Yaman, S. and Kucukbayrak, S. (2006). Gasification of biomass chars in steam–nitrogen mixture. *Energy Conversion and Management*, 47(7–8), 1004-1013.

- Helm, R. (2001). *Wood chemistry, products and processes*. Virginia Polytechnic and State University: 3434 Lecture notes (Unpublished).
- Ho, K. L., Lee, D. J., Su, A. and Chang, J. S. (2012). Biohydrogen from lignocellulosic feedstock via one-step process. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(20), 15569-15574.
- Hoekman, S.K., Broch, A. and Robbins, C. (2011). Hydrothermal carbonization (HTC) of lignocellulosic biomass. *Energy Fuels*, 25, 1802-1810.
- Huang, F.C., Lee, C. K., Han, Y. L., Chao, W. C. and Chao, H. P. (2014). Preparation of activated carbon using micro-nano carbon spheres through chemical activation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45, 2805-2812.
- Hucknall, D.J. (1985). *Chemistry of Hydrocarbon Combustion*. London, New York: Chapman and Hall.
- Ibarra, J. V., Muñoz, E. and Moliner, R. (1996). FTIR study of the evolution of coal structure during the coalification process. *Organic Geochemistry*, 24, 725-735.
- Inada, M., Enomoto, N., Hojo, J. and Hayashi, K. (2017). Structural analysis and capacitive properties of carbon spheres prepared by hydrothermal carbonization. *Advanced Powder Technology*, 28, 884-889.
- Inagaki, M. (1997). Discussion of the formation of nanometric texture in spherical carbon bodies. *Carbon*, 35, 711-713.
- Ioannidou, O. and Zabaniotou, A. (2007). Agricultural residues as precursors for activated carbon production-A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(9), 1966-2005.
- İmren D. and Gümüşderelioğlu M. (2001). Kontrollü İlaç Salımı. *Bilim Teknik Dergisi*, Tübitak Yayınları, Ankara, 403.
- Jain, A., Balasubramanian, R. and Srinivasan, M. P. (2016). Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review. *Chemical Engineering Journal*, 283, 789-805.
- Jain, K. K. (2008). *Drug delivery systems*. Totowa, Humana Press: NJ., 1-50.
- Jia, G., Wang, H., Yan, L., Wang, X., Pei, R., Yan, T., ve ark. (2005). Cytotoxicity of carbon nanomaterials: Single-wall nanotube, multi-wall nanotube, and fullerene. *Environmental Science&Technology*, 39, 1378-1383.
- Jiang, X.H. (2010). The research on application of the rice husk ash. master dissertation. *Harbin Institute of Technology*, People's Republic of China.
- Jin, F. and Enomoto, H. (2009). Hydrothermal conversion of biomass into value- added products: technology that mimics nature. *BioResources*, 4(2), 704-713.
- Jittin, V., Bahurudeen, A. and Ajinkya, S. D. Utilisation of rice husk ash for cleaner production of different construction products. *Journal of Cleaner Production*, 263, 121578.

- Jones, D. A., Lelyveld, T. P., Mavrofidis, S. D., Kingman, S. W. and Miles, N. J. (2002). Microwave heating applications in enviromental engineering-A review. *Resources, Conservation and Recycling*, 34(2), 75-90.
- Jung, C., Chen, X., Cai, J., Lei, H., Yun, I. and Kim, J. (2015). Boundary-preserving stereo matching with certain region detection and adaptive disparity adjustment. *Journal of Visual Communication and Image Representation*, 33, 1-9.
- Jung, H. J., Sohn, Y., Sung, H. G., Hyun, H. S. and Shin, W.G. (2015). Physicochemical properties of ball milled boron particles: dry vs. wet ball milling process. *Powder Technology*, 269, 548-553.
- Kalam, M. A., Humayun, M., Parvez, N., Yadav, S., Garg, A., Amin, S., ve ark. (2007). Release kinetics of modified pharmaceutical dosage forms: A review. *Continental Journal of Pharmaceutical Sciences*, 1, 30-35.
- Kalderis, D., Kottil, M. S., Méndez, A. and Gascó, G. Characterization of hydrochars produced by hydrothermal carbonization of rice husk. *Solid Earth*, 5, 477-483.
- Kang, S., Li, X., Fan, J. and Chang, J. (2012). Characterization of hydrochars produced by hydrothermal carbonization of lignin, cellulose, d-xylose, and wood meal. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51, 9023-9031.
- Karagül, A. (2008). *Dental restoratif malzemelerin sitotoksitesine ışık kaynağının ve hidroksiapatit ilavesinin etkilerinin incelenmesi*. Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- Kaźmierczak, J., Nowicki, P. and Pietrzak, R. (2013). Sorption properties of activated carbons obtained from corn cobs by chemical and physical activation. *Adsorption*, 19(2-4), 273-281.
- Khalil, M.M. and Abed El-aziz, G.M. (2016). Multiwall carbon nanotubes chemicallymodified carbon paste electrodes for determination of gentamicin sulfate in pharmaceutical preparations and biological fluids, *Materials Science and Engineering C*, 59, 838-846.
- Khan, M. M. R., Ray, M. and Guha, A.K., (2011). Mechanistic studies on the binding of Acid Yellow 99 on coir pith. *Bioresource Technology*, 102, 2394-2399.
- Kinoshita, K. (1988). Carbon electrochemical and physicochemical properties. *Journal of the American Chemical Society*, 110(18).
- Klimiuk, E., Pokoj, T., Budzynski, W. and Dubis, B. (2010). Theoretical and observed biogas production from plant biomass of different fibre contents. *Bioresource Technology*, 101(24), 9527-9535.
- Kocaman S. and Koç F. (2002). *Kontrollü salım sistemleri ve bu sistemlerde kullanılan polimerler*. Lisans Bitirme Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye.
- Kohli, D. K., Khardekar, R. K., Singh, R. and Gupta, P. K. (2008). Glassmicro-Container based hydrogen storage scheme. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 417-422.

- Krammer, P. and Vogel, H. (2000). Hydrolysis of esters in subcritical and supercritical water. *The Journal of Supercritical Fluids*, 16(3), 189-206.
- Krishnamurthy, G., Namitha, R. and Agarwal, S. (2014). Synthesis of Carbon Nanotubes and Carbon Spheres and Study of Their Hydrogen Storage Property by Electrochemical method. *Procedia Materials Science*, 5, 1056-1065.
- Kubo, S., Tan, I., White, R. J., Antonietti, M. and Titirici, M. M. (2010). Template synthesis of carbonaceous tubular nanostructures with tunable surface properties. *Chemistry of Materials*, 22, 6590-6597.
- Kümbüloğlu, Ö. and Oral, O. (2013). Biyomateryaller. *Ege Üniversitesi, Dişhekimliği Fakültesi Dergisi*, 34(1), 27-33.
- Lee, Y. E., Jang, S. Y. and Suh, M. P. (2005). Multifunctionality and crystal dynamics of a highly stable, porous metal-organic framework [Zn₄O(NTB)₂]. *Journal of the American Chemical Society*, 127(17), 6374-6381.
- Li, H., He, J., Zhao, Y., Wang, G. and Wei, Q. (2011). The Effect of Carbon Nanotubes added into Bullfrog Collagen Hydrogel on Gentamicin Sulphate Release: In Vitro, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, 21, 890-892.
- Li, H., Wu, W., Hao, X., Wang, S., You, M., Han, X., ve ark. (2018). Removal of ciprofloxacin from aqueous solutions by ionic surfactant-modified carbon nanotubes. *Environmental Pollution*, 243(A), 206-217.
- Li, R. and Shahbazi, A. (2015). A Review of hydrothermal carbonization of carbohydrates for carbon spheres preparation. *Trends in Renewable Energy*, 1(1), 43-56.
- Li, S., Xu, S., Liu, S., Yang, C. and Lu, Q. (2004). Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas. *Fuel Processing Technology*, 85, 1201-1211.
- Li, Y., Zhao, D., Wang, Y., Xue, R., Shen, Z. and Li, X. (2006). The mechanism of hydrogen storage in carbon materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(13), 2513-2517.
- Liang, J., Liu, Y. and Zhang, J. (2011). Effect of solution pH on the carbon microsphere synthesized by hydrothermal carbonization. *Procedia Environmental Sciences*, 11, 1322-1327.
- Lindblom, U. E. (1985). A conceptual design for compressed hydrogen storage in mined caverns. *International Journal of Hydrogen Energy*, 10(10), 667-675.
- Liou, T. H. (2004). Preparation and characterization of nano-structured silica from rice husk, *Materials Science and Engineering A*, 364, 313-323.
- Liou, T. H. and Wu, S. J. (2009). Characteristics of microporous/mesoporous carbons prepared from rice husk under base- and acid-treated conditions. *Journal of Hazardous Materials*, 171 (1–3), 693-703,
- Liu, B., Gu, J. and Zhou, J. (2016). High surface area rice husk-based activated carbon prepared by chemical activation with ZnCl₂-CuCl₂ composite activator. *Environmental Progress&Sustainable Energy*, 35(1), 133-140.

- Liu, Y. C., Qiu, X. P., Huang, Y. Q. and Zhu, W. T. (2002a). Mesocarbon microbeads supported Pt-Ru catalysts for electrochemical oxidation of methanol. *Journal of Power Sources*, 111(1), 160-164.
- Liu, Y. C., Qiu, X. P., Huang, Y. Q. and Zhu, W. T. (2002b). Methanol electro-oxidation on mesocarbon microbead supported Pt catalysts. *Carbon*, 40(13), 2375-2380.
- Lua, A. C. and Guo, J. (2001). Preparation and characterization of activated carbons from oil palm stones for gas-phase adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 179(2-3), 151-162.
- Lua, A. C. and Yang, T. (2004). Effect of activation temperature on the textural and chemical properties of potassium hydroxide activated carbon prepared from pistachio-nut shell. *Journal of Colloid and Interface Science*, 274(2), 594-601.
- Malzum F. (1989). *Pirinç kabuğu külünün puzolanik özellikleri ve külün çimento harcının dayanımına etkisi* (Doktora Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- Mansouri, H., Carmona, R., Gomis-Berenguer, A., Souissi-Najar, S., Ouederni, A. and Ania, C. O. (2015). Competitive adsorption of ibuprofen and amoxicillin mixtures from aqueous solution on activated carbons. *Journal of Colloid and Interface Science*, 449, 252-260.
- Marrugo, G., Valdés, C. F. and Chejne, F. (2016). Characterization of Colombian agroindustrial biomass residues as energy resources. *Energy Fuels*, 30(10), 8386-8398.
- Marsh, H. and Rodriguez-Reinoso, F. (2006). *Activated Carbon*. Elsevier Science&Technology Books.
- Marshall, W. E. and Wadsworth, J. I. (1994). *Rice science and technology*. In Marshall, W.E., and Wadsworth, J.I. (Eds.). New York, Marcel Dekker.
- Marsman, J. H., Wildschut, J., Mahfud, F. and Heeres, H. J. (2007). Identification of components in fast pyrolysis oil and upgraded products by comprehensive two dimensional gas chromatography and flame ionisation detection. *Journal of Chromatography A*, 1150(1-2), 21-27.
- Mc Dougall, G. J. (1991). The physical nature and manufacture of activated carbon, *Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*, 91(4), 109-120.
- Mc Kendry, P. (2002). Energy production from biomass (Part 1): Overview of biomass. *Bioresource Technology*, 83(1), 37-46.
- Mestre, A. S., Pires, J., Nogueira, J. M. F. and Carvalho, A. P. (2007). Activated carbons for the adsorption of ibuprofen. *Carbon*, 45(10), 1979-1988.
- Mestre, A. S., Pires, J., Nogueira, J. M. F., Parra, J. B., Carvalho, A. P. and Ania, C. O. (2009). Waste-derived activated carbons for removal of ibuprofen from solution: Role of surface chemistry and pore structure. *Bioresource Technology*, 100(5), 1720-1726.

- Mohan, M., Sharma, V. K., Anil Kumar, E. and Gayathri, V. (2019). Hydrogen storage in carbon materials-A review. *Energy Storage*, 1(2), 1-26.
- Mok, W. S. L. and Antal, M. J. (1992). Uncatalyzed Solvolysis of Whole Biomass Hemicellulose by Hot Compressed Liquid Water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 31, 1157-1161.
- Monthioux, M., Serp, P., Flahaut, E., Laurent, C., Peigney, A., Razafinimanana, M., ve ark. (2004). *Springer handbook of nanotechnology*. 3rd revised and extended edition, Springer Heidelberg Dordrecht London New York.
- Moradi, R. and Groth, K. M. (2019). Hydrogen storage and delivery: Review of the state of the art technologies and risk and reliability analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(23), 12254-12269.
- Mormillan, M. and Veziroglu, T. N. (2002). Current status of hydrogen energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6(1-2), 141-179.
- Morohoshi, N. (1991). Chemical characterization of wood and its components. *Wood and Cellulosic Chemistry*, 331-392.
- Motlagh, D., Allen, J., Hoshi, R., Yang, J., Lui, K. and Ameer, G. (2007). Hemocompatibility evaluation of poly(diols citrate) in vitro for vascular tissue engineering. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 82A(4), 907-916.
- Möller, M., Nilges, P., Harnisch, F. and Schröder, U. (2011). Subcritical water as reaction environment: fundamentals of hydrothermal biomass transformation. *ChemSusChem*, 4(5), 566-579.
- Muangrat, R., Onwudili, J. A. and Williams, P. T. (2010). Influence of alkali catalysts on the production of hydrogen-rich gas from the hydrothermal gasification of food processing waste. *Applied Catalysis B: Environmental*, 100(3-4), 440-449.
- Mutlu, S. F. (1990). *Ayçiçeği bitkisinin sap ve tohum kabuklarının enzimatik yöntemlerle şekerle dönüşümü* (Doktora Tezi). Ankara Üniversitesi, Kimya Bölümü, Ankara, Türkiye.
- Naqvi, S. R., Uemura, Y., Osman, N. and Yusup, S. (2015). Production and evaluation of physicochemical characteristics of paddy husk bio-char for its C sequestration applications. *BioEnergy Research*, 8(4), 1800-1809.
- Ncibi, M. C. and Sillinpaa, M. (2017). Optimizing the removal of pharmaceutical drugs Carbamazepine and Dorzolamide from aqueous solutions using mesoporous activated carbons and multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Molecular Liquids*, 238, 379-388.
- Nevskaia, D. M., Lopez-Peinado, A., Lopez-Gonzales, J.de D. and Jerez. A. (2000). Preparation of activated carbon from sisal by chemical activation. *1st Carbon Confence on Carbon*, II, Berlin, Germany.
- Nguyen, M. C., Lee, H. and Ihm, J. (2008). Hydrogen storage using functionalized saturated hydrocarbons. *Solid State Communications*, 147(9-10), 419-422.

- Nguyen, N. T. T. and He, J. L. (2016). Preparation of titanium monoxide nanopowder by low-energy wet ball-milling. *Advanced Powder Technology*, 27(4), 1868-1873.
- Nijkamp, M.G., Raaymakers, J. E. M. J., van Dillen, A. J. and de Jong, K. P. (2001). Hydrogen storage using physisorption-materials demands. *Applied Physics A*, 72, 619-623.
- Noh, J.S., Agarwal, R. K. and Schwarz, J. A. Hydrogen storage systems using activated carbon. *International Journal of Hydrogen Energy*, 12(10), 693-700.
- Nor, N. M., Chung, L. L., Teong, L. K. and Mohamed, A. R. (2013). Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control-A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1, 658-666.
- Nxumalo, E. N., Nyamori, V. O. and Coville, N. J. (2008). CVD synthesis of nitrogen doped carbon nanotubes using ferrocene/aniline mixtures. *Journal of Organometallic Chemistry*, 693(17), 2942-2948.
- Nyamori, V. O., Mhlanga, S. D. and Coville, N. J. (2008). The use of organometallic transition metal complexes in the synthesis of shaped carbon nanomaterials. *Journal of Organometallic Chemistry*, 693(13), 2205-2222.
- Olupot, P. W., Candia, A., Menya, E. and Walozi, R. (2016). Characterization of rice husk varieties in Uganda for biofuels and their techno-economic feasibility in gasification. *Chemical Engineering Research and Design*, 107, 63-72.
- Orikasa, H., Karoji, J., Matsui, K. and Kyotani, T. (2007). Crystal formation and growth during the hydrothermal synthesis of β -Ni(OH)₂ in one-dimensional nano space. *Dalton Transactions*, 34, 3757-3762.
- Özkut, H. M. (2012). *İlaç taşıyıcısı olarak gözenekli hidroksiapatit (HAP) kullanımının incelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, Türkiye.
- Panella, B., Hirscher, M. and Roth, S. (2005). Hydrogen adsorption in different carbon nanostructures. *Carbon*, 43(10), 2209-2214.
- Pang, L., Zou, B., Zou, Y., Han, X., Cao, L., Wang, W. and Guo, Y. (2016). A new route for the fabrication of corn starch-based porous carbon aselectrochemical supercapacitor electrode material, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 504, 26-33.
- Pang, S. (2019). Advances in thermochemical conversion of woody biomass to energy, fuels and chemicals. *Biotechnology Advances*, 37(4), 589-597.
- Paolino, D., Sinha, P., Fresta, M. and Ferrari, M. (2006). Drug delivery systems, *Encyclopedia of Medical Devices and Instrumentation*, 437-495.
- Paraskeva, P., Kalderis, D. and Diamadopoulos, E. (2008). Production of activated carbon from agricultural by-products. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 83(5), 581-592.
- Parikka, M. (2004). Global biomass fuel resources. *Biomass and Bioenergy*, 27(6), 613-620.

- Pasangulapati, V., Ramachandriya, K. D., Kumar, A., Wilkins, M. R., Jones, C. L. and Huhnke R. L. (2012). Effects of cellulose, hemicellulose and lignin on thermochemical conversion characteristics of the selected biomass. *Bioresource Technology*, 114, 663-669.
- Perni, S., Martini-Gilching, K. and Prokopovich, P. (2018). Controlling release kinetics of gentamicin from silica nano-carriers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 541, 212-221.
- Pinkert, A., Marsh, K. N., Pang, S. and Staiger, M. P. (2009). Ionic liquid and their interaction with cellulose. *Chemical Reviews*, 109(12), 6712-6728.
- Pisani, S., Dorati, R., Chiesa, E., Genta, I., Modena, T., Bruni, G. ve ark. (2019). Release Profile of Gentamicin Sulfate from Polylactide-co-Polycaprolactone Electrospun Nanofiber Matrices. *Pharmaceutics*, 11(4), 161-175.
- Poirier, E., Chahine, R. and Bose, T. K. (2001). Hydrogen adsorption in carbon nanostructures. *International Journal of Hydrogen Energy*, 26, 831-835.
- Poirier, E., Chahine, R., Bénard, P., Cossement, D., Lafi, L., Mélançon, E., ve ark. (2004). Storage of hydrogen on single-walled carbon nanotubes and other carbon structures. *Applied Physics A*, 78, 961-967.
- Prahas, D., Kartika, Y., Indraswati, N. and Ismadji, S. (2008). Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization. *Chemical Engineering Journal*, 140(1-3), 32-42.
- Prakash, P., and Sheeba, K.N. (2016). Prediction of pyrolysis and gasification characteristics of different biomass from their physico-chemical properties. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 38 (11), 1530-1536.
- Resende, F. L. P. (2009). *Supercritical water gasification of biomass*. PhD Thesis, Michigan University, Michigan, A.B.D.
- Reza, M. T., Wirth, B., Lüder, U. and Werner, M. (2014). Behavior of selected hydrolyzed and dehydrated products during hydrothermal carbonization of biomass, *Bioresource Technology*, 169, 352-361.
- Riss, T. L., Moravec, R. A. and Niles, A. L. (2011). Cytotoxicity testing: Measuring viable cells, dead cells, and detecting mechanism of cell death. *Methods in molecular biology*, 740, 103-114.
- Román, S., Valente Nabais, J. M., Ledesma, B., González, J. F., Laginhas, C. and Titirici, M. M. (2013). Production of low-cost adsorbents with tunable surface chemistry by conjunction of hydrothermal carbonization and activation processes. *Microporous and Mesoporous Material*, 165, 127-133.
- Rowsell, L. C. and Yaghi, O. M. (2005). Strategies for hydrogen storage in metal–organic frameworks. *Angewandte Chemie International Edition*, 44, 4670-4679.
- Saisu, M., Sato, T., Watanabe, M., Adschiri, T., and Arai, K. (2003). Conversion of lignin with supercritical water-phenol mixtures. *Energy Fuels*, 17(4), 922-928.

- Sakintuna, B., Lamari-Darkrim, F., and Hirscher, M. (2007). Metal hydride materials for solid hydrogen storage: a review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 1121-1140.
- Sasaki, M., Zhen, F., Yoshiko, F., Tadafumi, A. and Kunio, A. (2000). Dissolution and hydrolysis of cellulose in subcritical and supercritical water. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 9(8), 2883-2890.
- Sawant, S. V., Banerjee, S., Patwardhan, A., Josh, J. B. and Dasgupta, K. (2019). Effect of n-s tu boron dop ng on hydrogen adsorpt on propert es of carbon nanotubes. *International Journal of Hydrogen Energy*,.44, 18193-18204.
- Saygılı, H. (2016). Yeni bir hammaddeden üretilmiş karbonlu malzemenin yapısal, morfolojik ve gözenek özellikleri üzerine çalışmalar. *Mühendislik Dergisi Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi*, 8(1), 245-252.
- Schimmel H. G., Nijkamp G., Kearley G. J., Riveraa A., de Jong K. P. and Mulder, F. M. (2004). Hydrogen adsorption in carbon nanostructures compared. *Materials: Science and Engineering, B*, 108, 124–129.
- Schlapbach, L. and Züttel, A. (2001). Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature*, 414, 353-358.
- Serp, P., Feurer, R., Kalck, P., Kihn, Y., Faria, J. L. and Figueiredo, J. L. (2001). A chemical vapour deposition process for the production of carbon nanospheres. *Carbon*, 39(4), 621-626.
- Serp, P., Kalck, P. and Feurer, R. (2002). Chemical vapor deposition methods for the controlled preparation of supported catalytic materials. *Chemical Reviews*, 102(9), 3085-3128.
- Sevilla, M. and Fuertes, A. B. (2009a). The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. *Carbon*, 47(9), 2281-2289.
- Sevilla, M. and Fuertes, A.B. (2009b). Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of saccharides. *Chemistry-A European Journal*, 15, 4195-4203.
- Shaikh, N. H., Yanes, S. E., Shukla, A. J., Block, L. H., Collins, C. C. and Price, J. C. (1991). Effect of different binders on release characteristics of theophylline from compressed microspheres. *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 17, 793-804.
- Shanthini, G.M., Ann, C., Sakthivel, N., Chandra, S., Elayaraja, K., Lakshmi, B.S., ve ark. (2015). Physical and biological properties of the ion beam irradiated PMMA-based composite films. *Applied Surface Science*, 329, 116-126.
- Sharma, Y. C. and Uma. Optimization of parameters for adsorption of methylene blue on a low-cost activated carbon. *Journal of Chemical Engineering Data*, 55(1), 435-439.
- Simon, W. and Clerc, T. (1966). Structural analysis of organic compounds by spectroscopic methods. *American Elsevier Publishing Company*, New York, 3.

- Singhal, J. P. and Ray, A.R. (2002). Synthesis of blood compatible polyamide block copolymers. *Biomaterials*, 23(4) 1139-1145.
- Sirousazar, M. (2013). Mechanism of gentamicin sulphate release in nanocomposite hydrogel drug delivery systems, *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 23(6), 619-621.
- Sjostrom, E. (1993). *Wood chemistry*. Academic pres. New York.
- Smart, S. K., Cassady, A. I., Lu, G. Q. and Martin, D. J. (2006). The biocompatibility of carbon nanotubes. *Carbon*, 44, 1034-1047.
- Sowemimo-Coker, S. O. (2002). Red blood cell hemolysis during processing. *Transfusion Medicine Reviews*, 16(1), 46–60.
- Srivastava, V. C., Deo, M. I. and Mani, M. I. (2006). Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA. *Journal of Hazardous Materials*, 134(1-3), 257-267.
- Strezov, V., Moghtaderi, B. and Lucas, J. A. (2003). Thermal study of decomposition of selected biomass samples. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 72, 1041-1048.
- Ströbel, R., Garche, J., Moseley, P. T., Jörisse, L. and Wolf, G. (2006). Hydrogen storage by carbon materials. *Journal of Power Sources*, 159(2), 781-801.
- Stuart, B. (1996). *Modern Infrared Spectroscopy*. Wiley, Chichester, UK.
- Su, W., Zhou, Y. P., Wei, L. F., Sun, Y. and Zhou, L. (2007). Effect of microstructure and surface modification on the hydrogen adsorption capacity of active carbons. *New Carbon Materials*, 22(2), 135-140.
- Sudaryanto, Y., Hartono, S. B., Irawaty, W., Hindarso, H. and Ismadji, S. (2006). High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation, *Bioresource Technology*, 97(5), 734-739.
- Szaniszló, B., Iuga, C. A. and Bojiță, M. (2011). Indirect determination of gentamicin by derivative spectrophotometry. *Acta Medica Marisiensis*, 57, 516-518.
- Szepes, A., Makai, Z., Blümer, C., Mader, K., Kasa Jr., P. and Szabo-Revesz, P. (2008). Characterization and drug delivery behaviour of starch-based hydrogels prepared via isostatic ultrahigh pressure. *Carbohydrate Polymers*, 72(4), 571-578.
- Şentorun-Shalaby, Ç., Uçak-Astarlıoğlu, M. G., Artok, L. and Sarıcı, Ç. (2006). Preparation and characterization of activated carbons by one-step steam pyrolysis/activation from apricot Stones. *Microporous and Mesoporous Materials*, 88(1-3), 126-134.
- Tabakoglu, F.Ö., Kurtulus, G. and Türe, E. (2004). Hidrojen enerjisi ve Türkiye için sodyum borhidrürün önemi. *Türkiye 10. Enerji Kongresi*, 468-474.
- Tamahkar, E. (2016). *Poli(bütülenadipat-ko-tereftalat) (PBAT) mikro ve nanopartiküller: Sentez, karakterizasyon ve kurkumin salım kinetiğinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, Türkiye.

- Tekin, K., Karagöz, S. and Bektaş, S. (2014). A review of hydrothermal biomass processing. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 40, 673-687.
- Teller, M., Gopp, U., Neunmann, H. G. and Kühn, K. D. (2007). Release of gentamicin from bone regenerative materials: An in vitro study. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 81B(1), 23-29.
- Tezcan Ün, Ü. (2003). Hidrojen enerjisi: Depolanması, güvenliği, çevresel etkisi ve Dünya'daki durumu. *Mühendis ve Makina*, 44(525).
- Thomsen, M. H., Thygesen, A. and Thomsen, A. B. (2008). Hydrothermal treatment of wheat straw at pilot plant scale using a three-step reactor system aiming at high hemicellulose recovery, high cellulose digestibility and low lignin hydrolysis. *Bioresource Technology*, 99(10), 4221-4228.
- Titirici, M. M. (2012). *Hydrothermal carbonisation: A sustainable alternative to versatile carbon materials*. PhD Thesis, Faculty of Mathematics and Natural Sciences of the University of Potsdam, Bucharest, Romania.
- Titirici, M. M., Antonietti, M. and Baccile, N. (2008). Hydrothermal carbon from biomass: a comparison of the local structure from poly- to monosaccharides and pentoses/hexoses. *Green Chemistry*, 11(10), 1204-1212.
- Titirici, M. M., Thomas, A. and Antonietti, M. (2007a). Aminated hydrophilic ordered mesoporous carbons. *Journal of Materials Chemistry*, 17, 3412-3418.
- Titirici, M. M., Thomas, A., Yu, S. H., Müller, O. and Antonietti, M. (2007b). A direct synthesis of mesoporous carbons with bicontinuous pore morphology from crude plant material by hydrothermal carbonization. *Chemistry of Materials*, 19(17), 4205-4212.
- Titirici, M.M., White, R.J., Falco, C. and Sevilla, M. (2012). Black perspectives for a green future: hydrothermal carbons for environment protection and energy storage. *Energy & Environmental Science*, 5, 6796-6822.
- Tomoya, T., Yoshigo, S., Toshihiko, H. and Naotsugu, I. (2005). Hydrogen solubility in a chemical hydrogen storage medium, aromatic hydrocarbon, cyclic hydrocarbon, and their mixture for fuel cell systems. *Fluid Phase Equilibria*, 228-229, 499-503.
- Toniazzi, L., Fierro, V., Braghiroli, F., Amaral, G. and Celzard, A. (2013). Biosorption of model pollutants in liquid phase on raw and modified rice husks. *Journal of Physics Conference Series*, 416, 12026.
- Torrellas, S. A., Lovera, R. G., Escalona, N., Sepulveda, C., Sotelo, J. L. and Garcia, J. (2015). Chemical-activated carbons from peach stones for the adsorption of emerging contaminants in aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 279(1), 788-798.
- Tran, K. Q., Klemsdal, A. J., Zhang, W., Sandquist, J., Wang, L. and Skreiberg, Q. (2017). Fast hydrothermal liquefaction of native and torrefied wood. *Energy Procedia*, 105, 218-223.

- Trilokesh, C. and Uppuluri, K. B. (2019). Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from jackfruit peel. *Nature Scientific Reports*, 9, 16709.
- Türkyılmaz, A. (2011). *Bazı bitkisel atıklardan aktif karbon eldesi ve yüzey özellikleri* (Doktora Tezi). Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, Türkiye.
- Unur, E., Brutti, S., Panero, S. and Scrosati, B. (2013). Nanoporous carbons from hydrothermally treated biomass as anode materials for lithium ion batteries. *Microporous and Mesoporous Materials*, 174, 25-33.
- Uzun, I. (2008). *Kavak ağacı artıklarından aktif karbon üretimi* (Yüksek Lisans Tezi). Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye.
- Vasanth, K. K. and Sivanesan, S. (2006). Isotherm parameters for basic dyes onto activated carbon: Comparison of linear and non-linear method, *Journal of Hazardous Materials*, B129, 147-150.
- Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K. and Vassileva, C. G. (2010). An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, 89, 913-933.
- Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K., Vassileva, C. G. and Morgan, T. J. (2012). An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. *Fuel*, 94, 1-33.
- Wang, L., Guo, Y., Zhu, Y., Li, Y., Qu, Y., Rong, C., ve ark. (2010). A new route for preparation of hydrochars from rice husk. *Bioresource Technology*, 101, 9807-9810.
- Wang, Q., Cao, F., Chen, Q. and Chen, C. (2005). Preparation of carbon micro-spheres by hydrothermal treatment of methylcellulose sol. *Materials Letters*, 59(28), 3738-3741.
- Wang, T., Zhai, Y., Zhu, Y., Li, C. and Zeng, G. (2018). A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 90, 223-247.
- Wang, T., Zhai, Y., Zhu, Y., Peng, C., Xu, B., Wang, T., ve ark. (2017). Acetic acid and sodium hydroxide-aided hydrothermal carbonization of woody biomass for enhanced pelletization and fuel properties. *Energy&Fuels*, 31(11), 12200-12208.
- Wang, Y., Xiao, Q., Liu, J., Yan, H. and Wei, Y. (2015). Pilot-scale study of sludge pretreatment by microwave and sludge reduction based on lysis-cryptic growth. *Bioresource Technology*, 190, 140-147.
- Wenelska, K., Michalkiewicz, B., Gong, J., Tang, T., Kalenczuk, R., Chen, X., ve ark. (2013). In situ deposition of Pd nanoparticles with controllable diameters in hollow carbon spheres for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(36), 16179-16184.
- Wigmans, T. (1989). Industrial aspects of the production and use of activated carbons, *Carbon*, 27, 13-22.

- Williams, D. F. (2008). On the mechanisms of biocompatibility. *Biomaterials*, 29, 2941-2953.
- Williams, P. T. and Onwudili, J. (2005). Composition of products from the supercritical water gasification of glucose: A model biomass compound. *Industrial&Engineering Chemistry Research*, 44(23), 8739-8749.
- Wong, P.T. and Choi, S.K. (2015). Mechanisms of drug release in nanotherapeutic delivery systems, *Chemical Reviews*, 115, 3388-3432.
- Xia, K., Gao, Q., Wu, C., Song, S. and Ruan, M. (2007). Activation, characterization and hydrogen storage properties of the mesoporous carbon CMK-3. *Carbon*, 45(10), 4989-1996.
- Xiao, L. P., Shi, Z. J., Xu, F. and Sun, R. C. (2012). Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 118, 619-623.
- Xie, Q., Peng, P., Liu, S., Min, M., Cheng, Y., Wan, Y., ve ark. (2014). Fast microwave-assisted catalytic pyrolysis of sewage sludge for bio-oil production, *Bioresource Technology*, 172, 162-168.
- Yadav, M., Sinha, R. R., Sarkar, T.K., Bahadur, I. and Ebenso, E. E. (2015). Application of new isonicotinamides as a corrosion inhibitor on mild steel in acidic medium: Electrochemical, SEM, EDX, AFM and DFT investigations. *Journal of Molecular Liquids*, 212, 686-698.
- Yaghi, O. M. and Li, Q. (2007). Reticular chemistry and metal-organic frameworks for clean energy. *MRS Bulletin*, 34, 682-690.
- Yaghi, O. M., and Li H. (1995). Hydrothermal synthesis of a metal-organic framework containing large rectangular channels. *Journal of the American Chemical Society*, 117(41), 10401–10402.
- Yahya, M. A., Al-Qodahb, Z. and Zanariah, N. C. W. (2015) Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 46, 218-235.
- Yaman, S. (2004). Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Conversion and Management*, 45, 651-671.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H. and Zheng, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86(12-13), 1781-1788.
- Yang, J. and Gunasekaran, S. (2013). Electrochemically reduced graphene oxide sheets for use in high performance supercapacitors. *Carbon*, 51, 36-44.
- Yang, K., Peng, J., Srinivasakannan, C., Zhang, L., Xia, H. and Duan, X. (2010). Preparation of high surface area activated carbon from coconut shells using microwave heating. *Bioresource Technology*, 101(15), 6163-6169.
- Yang, S., Song, H. and Chen, X. (2006). Expansion of mesocarbon microbeads. *Carbon*, 44(4), 730-733.

- Yılmaz, B. (2015). *PMMA/Nanohidroksiapatit nanokompozitlerinin sitotoksik etkilerinin ve hemouyumluluğunun araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı, Balıkesir, Türkiye.
- Yokoyama, M., Miyauchi, M., Yamada, N., Okano, T., Sakurai, Y., Kataoka, K., ve ark. (1990). Characterization and anticancer activity of the micelle-forming polymeric anticancer drug adriamycin-conjugated poly (ethylene glycol)-poly (aspartic acid) block copolymer. *Cancer Research*, 50, 1693-1700.
- Yu, L., Falco, C., Weber, J., White, R. J., Howe, J. Y. and Titirici M. M. (2012). Carbohydrate derived hydrothermal carbons: A thorough characterization study. *Langmuir*, 28, 12373-12383.
- Yu, Y., Yu, J., Sun, B. and Yan, Z. (2014). Influence of catalyst types on the microwave-induced pyrolysis of sewage sludge. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 106, 86-91.
- Yürüm, Y., Taralp, A. and Veziroglu, T N. (2009). Storage of hydrogen in nanostructured carbon materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 3784-3798.
- Zakeri, M., Razavi, M., Rahimipour, M. R. and Abbasi, B. J. (2014). Effect of ball to powder ratio on the ZrO₂ phase transformations during milling. *Physica B: Condensed Matter*, 444, 49-53.
- Zhang, L., Wang, Q., Wang, B., Yang, G., Lucia, L. A. and Chen, J. (2015). Hydrothermal carbonization of corncob residues for hydrochar production. *Energy&Fuels*, 29, 872-876.
- Zhang, Y. H. P., Ding, S. Y., Mielenz, J. R., Elander, R., Laser, M., Himmel, M., ve ark. (2007). Fractionating recalcitrant lignocellulose at modest reaction conditions. *Biotechnology and Bioengineering*, 97, 214-223.
- Zhao, X. B., Xiao, B., Fletcher, A. J. and Thomas, K. M. (2005). Hydrogen Adsorption on Functionalized Nanoporous Activated Carbons. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(18), 8880-8888.
- Zhao, P., Wang, L., Sun, C., Jiang, T., Zhang, J., Zhang, Q., ve ark. (2012). Uniform mesoporous carbon as a carrier for poorly water soluble drug and its cytotoxicity study. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 80(3), 535-543.
- Zheng, M., Liu, Y., Jiang, K., Xiao, Y. and Yuan, D. (2010). Alcohol-assisted hydrothermal carbonization to fabricate spheroidal carbons with a tunable shape and aspect ratio. *Carbon*, 48(4), 1224-1233.
- Zhu, Y. And Shi, J. (2007). A mesoporous core-shell structure for pH-controlled storage and release of water-soluble drug. *Microporous and Mesoporous Materials*, 103(1-3), 243-249.
- Zielinska, B., Michalkiewicz, B., Chen, X., Mijowska, E. and Kalenczuk, R.J. (2016). Pd supported ordered mesoporous hollow carbon spheres (OMHCS) for hydrogen storage. *Chemical Physics Letters*, 647, 14-19.

Zou, Y. and Yang, T. (2019). Rice Husk, Rice Husk Ash and Their Applications. *Rice Bran and Rice Bran Oil Chemistry, Processing and Utilization*, 207-246.



Yayın Listesi

Uluslararası dergilerde yayınlanmış araştırma makaleleri

Doğan, M., Sabaz, P., Bicil, Z., Kızılduman, B. K., & Turhan, Y. (2020). Activated carbon synthesis from tangerine peel and its use in hydrogen storage. *Journal of the Energy Institute*, 93(6), 2176-2185.

Doğan, Z. S., Özmetin, A. K., Ider, E., & Kızılduman, B. K., (2020). Removal of methylene blue on micro- and nano-sized egg shells from aqueous solutions. *Fresenius Environmental Bulletin*, 29(7A), 6046-6055.

Diken, M. E., Kızılduman, B. K., Yılmaz, B., Doğan, E. E., Doğan, M., Doğan, S., & Turhan, Y. (2020). Synthesis, characterization, and their some chemical and biological properties of PVA/PAA/nPS hydrogel nanocomposites: Hydrogel and wound dressing. *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, 35(3) 203–215.

Doğan, E. E., Tokcan, P., Diken, M. E., Yılmaz, B., Kızılduman, B. K., & Sabaz, P. (2019). Synthesis, characterization and some biological properties of PVA/PVP/PN hydrogel nanocomposites: antibacterial and biocompatibility. *Advances in Materials Science*, 19(3), 32-45.

Doğan, E. E., Tokcan, P., & Kızılduman, B. K. (2018). Storage of hydrogen in activated carbons and carbon nanotubes. *Advances in Materials Science*, 18(4), 5-16.

Pehlivan, F., Kızılduman, B. K., Bicil, Z., Doğan, M., & Turhan, Y. (2018). Synthesis, characterization and environmental application of polymethyl methacrylate/glass fiber composite. *Fresenius Environmental Bulletin*, 27(11), 7643-7651.

Kızılduman, B. K., Alkan, M., Doğan, M., & Turhan, Y. (2017). Al-pillared montmorillonite (ALPMt)/poly(methyl methacrylate) (PMMA) nanocomposites: The effects of solvent types and synthesis methods. *Advances in Materials Science*, 17(3), 5-23.

Ayanoğlu, Z. G., Türkyılmaz, A., Koçer Kızılduman, B., Doğan, S., Alkan, M., Doğan, M., & Turhan, Y. (2017). The adsorption of methyl violet on activated carbon from aqueous solutions. *Fresenius Environmental Bulletin*, 26(5), 3668-3675.

Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında (Proceedings) basılan bildiriler

Kızılduman, B.K., Turhan, Y., & Doğan, M. (March, 19-20 2020). Pirinç kabuğundan elde edilen karbon kürelerin hidrojen depolama kapasitelerinin belirlenmesi. *3rd International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences*. Ankara, Türkiye. (Sözlü sunum). **[Tezden türetilmiştir]**

Kızılduman, B.K., Turhan, Y., & Doğan, M. (March, 19-20 2020). KOH aktivasyonu ile çörek otu küspesinden aktif karbon eldesi ve karakterizasyonu. *3rd International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences*. Ankara, Türkiye. (Sözlü sunum).

Kızılduman, B.K., Doğan, M., & Turhan, Y. (September 17-20 2018). Carbon spheres as an alternative adsorbent material. *First International Balkan Chemistry Congress*. Edirne, Türkiye. (Sözlü sunum). **[Tezden türetilmiştir]**

Boyluca, M., Kızılduman, B.K., Doğan, M., & Turhan, Y. (September 17-20 2018). Usability of carbon micro spheres produced from peanut shell as adsorbent. *First International Balkan Chemistry Congress*. Edirne, Türkiye.

Diken, M:E., Yılmaz, B., Doğan, S., Kızılduman, B.K., & Doğan, M. (April 25-27 2018). Cytotoxicity of PVA/PAA/Nanopomegranate seed nanocomposites. *7th International Molecular Biology and Biotechnology Congress*. Konya, Türkiye.

Kızılduman, B.K., Doğan, M., & Turhan, Y. (May 22-24 2018). Organo-modifiye yüzeyinde boyar madde adsorpsiyonu. *Uluslararası Su ve Çevre Kongresi*, Bursa, Türkiye.

Kızılduman, B.K., Turhan, Y., & Doğan, M. (August 23-25 2017). Determination of hydrogen storage capacity of active carbon obtained from rice husk. *IV. International Multidisciplinary Congress of Eurosia*, Roma-Italy.

Yüksel, H., Doğan, M., Turhan, Y., Kızılduman, B.K., Doğan, S. (August 23-25 2017). Synthesis and characterization of chitosan/perlite nanocomposites. *IV. International Multidisciplinary Congress of Eurosia*, Roma-Italy.

Kızılduman, B.K., Turhan, Y., Doğan, M., Alkan, M. (August, 03 2016). Synthesis and characterization of modified kaolinite polyvinylchloride nanocomposites via solvent blending method, *41st FEBS Congress*. Ephesus/Kuşadası-TURKEY, DOI.10.1111/febs.13808.

Karaağaç, A., Koçer, B., Turhan, Y., Doğan, M., & Alkan, M. (December 18-19 2014). Sythesis and characterization of calcinated sepiolite/poly(methyl methacrylate) nanocomposites. *International Symposium on Molecular Chemistry*, İstanbul, Türkiye.

Koçer, B., Alkan, M., Turhan, Y., & Doğan, M. (December 18-19 2014). Sythesis and characterization of al-pillared montmorillonite/poly(methyl methacrylate) nanocomposites. *International Symposium on Molecular Chemistry*, İstanbul, Türkiye.

