

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PORTAKAL (*Citrus sinensis* L.) POSASINDAN KİMYASAL
AKTİVASYON İLE AKTİF KARBON ÜRETİMİNDE PROSES
PARAMETRELERİNİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS

Gülden DEMİR ÖZYILMAZ

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

OCAK 2023

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PORTAKAL (*Citrus sinensis* L.) POSASINDAN KİMYASAL
AKTİVASYON İLE AKTİF KARBON ÜRETİMİNDE PROSES
PARAMETRELERİNİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS

Gülden DEMİR ÖZYILMAZ

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Dilek ANGIN

OCAK 2023

Gülden DEMİR ÖZYILMAZ tarafından hazırlanan “PORTAKAL (*Citrus sinensis* L.) POSASINDAN KİMYASAL AKTİVASYON İLE AKTİF KARBON ÜRETİMİNDE PROSES PARAMETRELERİNİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ” adlı tez çalışması/.../... tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı : **Prof. Dr. Dilek ANGIN (Danışman)**
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Unvan Adı SOYADI**
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Unvan Adı SOYADI**
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Unvan Adı SOYADI**
(Gerekliyse) Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Unvan Adı SOYADI**
(Gerekliyse) Üniversitesi

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “Portakal (*Citrus sinensis* L) posasından kimyasal aktivasyon ile aktif karbon üretiminde proses parametrelerinin etkisinin incelenmesi” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

26/01/2023

(imza)

Güliden DEMİR ÖZYILMAZ

Canım Ođlum Kerem ÖZYILMAZ'a,

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimin süresince değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgilenmemi ve kendimi geliőtirmemi sağlayan, her zaman sevgilerini ve desteklerini hissettiğim, insani ve ahlaki değerleri ile kendime örnek aldığım, öğrencisi olmaktan gurur duyduğum üzerimde büyük emeği bulunan, tezimin tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Dilek ANGIN'a teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman ve her koşulda yanımda olduklarını bildiğim, güç aldığım, maddi ve manevi destekleri ile beni onurlandıran annem Sadiye DEMİR'e, babam Yüksel DEMİR'e, kardeşlerim Edanur DEMİR ve Ahmet Furkan DEMİR'e,

Hayatta hiçbir koşulda hedeflerimden vazgeçmememi ve daha güçlü olmamı sağlayan minik oğlum Kerem ÖZYILMAZ'a ve hayat arkadaşım Emre ÖZYILMAZ'a,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Güldeu DEMİR ÖZYILMAZ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR	xiii
SİMGELER	xv
TABLO LİSTESİ	xvii
ŞEKİL LİSTESİ	xix
ÖZET	xxi
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Aktif Karbon	3
2.1.1. Aktif karbon ve tarihçesi	3
2.1.2. Aktif karbonun genel özellikleri	4
2.1.2.1. Aktif karbonun fiziksel özellikleri	4
2.1.2.2. Aktif karbonun kimyasal özellikleri	8
2.1.3. Aktif karbon çeşitleri	9
2.1.4. Aktif karbonun üretimi	11
2.1.4.1. Fiziksel aktivasyon	11
2.1.4.2. Kimyasal aktivasyon	12
2.1.5. Aktif karbonun kullanım alanları	14
2.2. Meyve Suyu Katı Atığı Portakal Posası ve Değerlendirilmesi	16
2.2.1. Portakal posası atığını değerlendirme yöntemleri	21
2.2.1.1. Hayvan yemi	21
2.2.1.2. Biyo yağ ve biyo kömür üretimi	21
2.2.1.3. Esansiyel yağ ve diyet lifi elde edilmesi	22
2.2.1.4. Pektin üretimi	22
2.2.1.5. Adsorbent olarak katı atık	23
2.2.1.6. Etanol, biyogaz ve limonen üretimi	23
2.3. Çinko Klorür Aktivasyonu İle Üretilen Aktif Karbonlara Ait Deneysel Çalışmalar	24
3. MATERYAL VE YÖNTEM	34
3.1. Materyal	35
3.1.1. Portakal posasının temini	35
3.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar	35
3.3. Yöntem	35
3.3.1. Portakal posasının hazırlanması	35
3.3.2. Portakal posasından aktif karbon üretimi	37
3.3.3. Portakal posası ve aktif karbonun karakterizasyonu	42
3.3.3.1. Nem tayini	42
3.3.3.2. Kül tayini	42

3.3.3.3. Uçucu madde tayini.....	42
3.3.3.4. Sabit karbon tayini	43
3.3.3.5. Aktif karbon veriminin hesaplanması	43
3.3.3.6. Elementel analiz	43
3.3.3.7. Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı analizi	44
3.3.3.8. FTIR analizi.....	44
3.3.3.9. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü	44
3.3.3.10. TG ve DTG analizi	44
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	45
4.1. Portakal Posasının Karakterizasyonu	45
4.2. Elde Edilen Aktif Karbonların Verimi	49
4.3. Elde Edilen Aktif Karbonların Karakterizasyonu	51
4.4. Portakal Küşesi ve Aktif Karbonun Karakterizasyon Özellikleri	54
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	67
KAYNAKLAR.....	69
ÖZGEÇMİŞ.....	77

KISALTMALAR

ASTM	: American Society For Testing And Materials
BET	: Brunauer-Emmet-Teller
EDX	: X ışını Spektrometresi
FAO	: Food and Agriculture Organization (Gıda ve Tarım Örgütü)
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spectra
GAC	: Granüler Aktif Karbon
ICTA	: International Confederation for Thermal Analysis (Termal Analiz Uluslar Arası Konfederasyonu)
IUPAC	: International Union of Pure and Applied Chemistry (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği)
OP	: Orange Peel (Portakal Posası)
PAC	: Toz Aktif Karbon
PAH	: Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar
SEM	: Scanning Electron Microscopy
ve ark.	: ve arkadaşları
vb.	: ve benzeri

SİMGELER

Å	: Angström
°C	: Santigrat derece
C	: Karbon elementi
CO₂	: Karbon dioksit
cm⁻¹	: Dalga boyu
cm³	: Santimetreküp
dk	: Dakika
Fe	: Demir
g	: Gram
H	: Hidrojen
H₂O	: Su
H₃PO₄	: Fosforik asit
ha	: Hektar
He	: Helyum gazı
KOH	: Potasyum hidroksit
K₂CO₃	: Potasyum karbonat
L	: Litre
m	: Metre
m²	: Metrekare
mg	: Miligram
mm	: Milimetre
NaOH	: Sodyum klorür
N₂	: Azot gazı
nm	: Nanometre
O₂	: Oksijen gazı
Pb	: Kurşun
r	: Yarıçap
s	: Saniye
ZnCl₂	: Çinko klorür

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1. Kimyasal aktivasyonda kullanılan kimyasal maddeler [24, 25].	13
Tablo 2.2. Dünya turunçgil üretimi, 2020 [35].	17
Tablo 2.3. Dünyada turunçgil üretimi yapan başlıca ülkeler, 2020 [35].	17
Tablo 2.4. Türkiye turunçgil üretimi (ton), 2021 [36, 38].	18
Tablo 2.5. Türkiye’de üretilen başlıca meyveler [38].	19
Tablo 2.6. Pektinin endüstride kullanım alanları.	23
Tablo 3.1. Farklı emdirme oranlarında çinko klorür ve ham madde miktarları.	37
Tablo 4.1. Portakal posasına ait genel analiz sonuçları.	45
Tablo 4.2. Portakal posasına ait elemental analiz sonuçları.	46
Tablo 4.3. Farklı sıcaklık ve emdirme oranlarında elde edilen aktif karbon verimleri.	50
Tablo 4.4. Farklı aktivasyon sıcaklıklarında 1:1 ZnCl ₂ : Portakal Posası emdirme oranı genel analiz sonuçları.	51
Tablo 4.5. Farklı aktivasyon sıcaklıklarında 2:1 ZnCl ₂ : Portakal Posası emdirme oranı genel analiz sonuçları.	52
Tablo 4.6. Farklı aktivasyon sıcaklıklarında 3:1 ZnCl ₂ : Portakal Posası emdirme oranı genel analiz sonuçları.	52
Tablo 4.7. Farklı aktivasyon sıcaklıklarında 4:1 ZnCl ₂ : Portakal Posası emdirme oranı genel analiz sonuçları.	52
Tablo 4.8. Portakal posası ve aktif karbonun karakterizasyon sonuçları.	55
Tablo 4.9. Farklı aktivasyon sıcaklıklarında 1:1 ZnCl ₂ : Portakal Posası emdirme oranı elemental analiz sonuçları.	58
Tablo 4.10. Farklı aktivasyon sıcaklıklarında 2:1 ZnCl ₂ :Portakal Posası emdirme oranı elemental analiz sonuçları.	59
Tablo 4.11. Farklı aktivasyon sıcaklıklarında 3:1 ZnCl ₂ : Portakal Posası emdirme oranı elemental analiz sonuçları.	59
Tablo 4.12. Farklı aktivasyon sıcaklıklarında 4:1 ZnCl ₂ : Portakal Posası emdirme oranı elemental analiz sonuçları.	59
Tablo 4.13. Farklı aktivasyon sıcaklıklarında 1:1 ZnCl ₂ : Portakal Posası emdirme oranı yüzey özellikleri analiz sonuçları.	62
Tablo 4.14. Farklı aktivasyon sıcaklıklarında 2:1 ZnCl ₂ : Portakal Posası emdirme oranı yüzey özellikleri analiz sonuçları.	62
Tablo 4.15. Farklı aktivasyon sıcaklıklarında 3:1 ZnCl ₂ : Portakal Posası emdirme oranı yüzey özellikleri analiz sonuçları.	63
Tablo 4.16. Farklı aktivasyon sıcaklıklarında 4:1 ZnCl ₂ : Portakal Posası emdirme oranı yüzey özellikleri analiz sonuçları.	64

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Aktif karbonun gözenek yapısı [15].	6
Şekil 2.2. Aktif karbonun mikro gözenek ve makro gözenek yapısı [13].	6
Şekil 2.3. Aktif karbonda bulunan temel fonksiyonel gruplar [15].	9
Şekil 2.4. Toz (PAC) Aktif Karbon [20].	10
Şekil 2.5. Granül (GAC) Aktif Karbon [20].	10
Şekil 2.6. Pellet Aktif Karbon [20].	10
Şekil 2.7. Fiziksel aktivasyon ile aktif karbon üretim akış şeması [11, 13].	12
Şekil 2.8. Kimyasal aktivasyon ile aktif karbon üretim akış şeması [11,13].	14
Şekil 2.9. Türkiye turunçgil üretimi (ton), 2021 [37, 39].	18
Şekil 2.10. Portakal meyvesinin kesiti [46].	20
Şekil 2.11. Portakal suyu üretimi akış şeması [35].	21
Şekil 2.12. Limonenin kimyasal yapısı [51].	24
Şekil 3.1. Açık havada kurutulan portakal posası.	35
Şekil 3.2. Etüvde kurutulan portakal posası.	36
Şekil 3.3. Öğütme işleminde kullanılan blender.	36
Şekil 3.4. Kurutulmuş portakal posası.	36
Şekil 3.5. Portakal posasının ZnCl ₂ ile emdirme işlemi.	37
Şekil 3.6. Vakum pompasında süzme işlemi düzeneği.	38
Şekil 3.7. Vakum pompasında süzme işlemi sonrası süzüntü.	38
Şekil 3.8. Etüvde kurutulan numuneler.	39
Şekil 3.9. Aktif karbon karbonizasyon fırını.	40
Şekil 3.10. Kurutma işleminde kullanılan etüv.	40
Şekil 3.11. Etüvde kurutulan elek üstü aktif karbonlar.	40
Şekil 3.12. Etüvde kurutulan elek altı aktif karbonlar.	41
Şekil 3.13. Karbonizasyon fırınından çıkan numune örnekleri.	41
Şekil 3.14. Yıkama ve kurutma sonrası aktif karbon.	41
Şekil 4.1. Portakal posasına ait FTIR spektrumları.	47
Şekil 4.2. Portakal posasının x500 taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.	47
Şekil 4.3. TG/DTG Termogramları.	48
Şekil 4.4. Farklı sıcaklık ve emdirme oranlarındaki aktif karbon verimlerinin çizgi grafiği olarak gösterimi.	51
Şekil 4.5. Farklı emdirme oranlarında aktivasyon sıcaklığının nem içeriği üzerine etkisi	53
Şekil 4.6. Farklı emdirme oranlarında aktivasyon sıcaklığının uçucu madde miktarı üzerine etkisi	53
Şekil 4.7. Farklı emdirme oranlarında aktivasyon sıcaklığının kül içeriği üzerine etkisi	54
Şekil 4.8. Farklı emdirme oranlarında aktivasyon sıcaklığının sabit karbon içeriği üzerine etkisi	54
Şekil 4.9. Portakal posasından üretilen aktif karbonun x500 ve x1000 taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.	56

Şekil 4.10. Portakal posasından farklı emdirme oranlarında üretilen aktif karbonların FTIR spektrumları.	56
Şekil 4.11. Portakal posasından ve portakal posasından üretilen aktif karbonların farklı aktivasyon sıcaklıklarında elde edilen FTIR spektrumları.	58
Şekil 4.12. Farklı emdirme oranlarında aktivasyon sıcaklığının karbon içeriği	60
Şekil 4.13. Farklı emdirme oranlarında aktivasyon sıcaklığının oksijen içeriği üzerine etkisi.	60
Şekil 4.14. Farklı emdirme oranlarında aktivasyon sıcaklığının hidrojen içeriği üzerine etkisi.	61
Şekil 4.15. Farklı emdirme oranlarında aktivasyon sıcaklığının azot içeriği üzerine etkisi.	61
Şekil 4.16. Farklı emdirme oranlarında aktivasyon sıcaklığının kükürt içeriği üzerine etkisi.	61
Şekil 4.17. Farklı emdirme oranlarında aktivasyon sıcaklığının toplam gözenek hacmi üzerine etkisi	65
Şekil 4.18. Farklı emdirme oranlarında aktivasyon sıcaklığının BET yüzey alanı hacmi üzerine etkisi	65

PORTAKAL (*Citrus sinensis* L.) POSASINDAN KİMYASAL AKTİVASYON İLE AKTİF KARBON ÜRETİMİNDE PROSES PARAMETRELERİNİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Aktif karbon, karbon içerikli ham maddelerden üretilen gözenekli yapıya sahip bir materyaldir. Geniş yüzey alanı, büyük gözeneklilik, iyi gelişmiş gözenek yapısı, mikro ve mezo gözenekliliği yanı sıra yüzey fonksiyonel özellikleri farklı birçok alanda kullanılabilir olmasını sağlamaktadır.

Aktif karbon çeşitli endüstriyel uygulamalarda tercih edilen bir adsorban maddedir. Geniş yüzey alanı ve yüksek gözenek hacmi nedeniyle boyar madde giderimi, çeşitli maddelerin saflaştırılmasında (altın, hava, su vb.), çözücülerin geri kazanımı, çevresel kirleticilerin uzaklaştırılması, endüstriyel atık sulardan farmasötik atıkların uzaklaştırılması, ağır metallerin ve organik bileşiklerin sulu çözeltilerden giderilmesi işlemlerinde kullanılır.

Son yıllarda gıda atıklarının oluşumu sosyal, ekonomik ve çevresel problem olarak nitelendirilmektedir. Tarım ve hayvancılık, hasat sonrası ambalajlama, depolama, işleme, dağıtım ve tüketim aktiviteleri gıda tedarik zinciri boyunca atık oluşumuna neden olmaktadır. Endüstriyel gıda atıklarının etkin kullanımını amaçlayan tekniklerin uygulamaları, ekonomik değeri düşük bu materyallere değer katabilme potansiyeline sahiptir. Bu nedenle gıda atıklarının değerlendirilmesi son zamanlarda önem kazanmıştır. Ticari olarak üretilen aktif karbonların fiyatının giderek artması, düşük maliyetli aktif karbon elde edilmesi çalışmalarını hızlandırmıştır. Son zamanlarda araştırmacılar tarafından endüstriyel organik tarımsal atıklardan aktif karbon üretimi çalışmalarına olan ilgi artmıştır.

Yapılan çalışma kapsamında ham madde olarak meyve suyu endüstrisi atığı olan portakal posasından (*Citrus sinensis* L.) kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktivasyon ajanı çinko klorür ($ZnCl_2$) kullanılarak aktif karbon üretilmiştir. Üretilen aktif karbonların proses parametreleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Farklı emdirme oranları (1:1, 2:1, 3:1 ve 4:1) ($ZnCl_2$ / Portakal posası) ve farklı aktivasyon sıcaklıklarında (500-900°C) çalışılarak aktivasyon sıcaklığının BET yüzey alanı, gözenek hacmi, gözenek yapısı gibi özelliklere olan etkisi incelenmiştir. Çinko klorür aktivasyon ajanı ile emdirilen ham madde 500-900°C aralığında, 5°C/dk ısıtma hızında, 200-300 cm³/dk azot gazı (N₂) akışı altında gerçekleştirilmiş ve son sıcaklıkta 2 saat tutulmuştur. Proses parametrelerinin aktif karbon ve ham madde üzerindeki etkileri aktif karbon verimi, BET yüzey alanı, mikro ve mezo gözenek alanı, gözenek hacimleri, FTIR, TG/DTG, SEM gibi elementel analizler ile belirlenmiştir.

En geniş yüzey alanının 1779.48 m²/g olarak 500°C sıcaklıkta, 3:1 oranında karıştırılarak üretilen aktif karbondan elde edildiği belirlenmiştir. Aynı zamanda bu parametrede elde edilen aktif karbonun mikro gözenek alanı (1383.20 m²/g) ve mikro gözenek hacimlerinin (1.100 m³/g) de diğer aktif karbonlara göre yüksek olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre aktivasyon sıcaklığının artması ile yüzey

alanının azaldığı tespit edilmiştir. Aktivasyon işlemi sonrası karbon içeriği artar iken, hidrojen ve oksijen içeriğinin genel olarak azaldığı belirlenmiştir.

Farklı emdirme oranı ve aktivasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların nem ve kül içeriği, uçucu madde miktarı ile sabit karbon değerlerindeki değişimler incelendiğinde ise aktivasyon sıcaklığının artmasıyla birlikte nem içeriğinin azaldığı sabit karbon miktarının arttığı görülmüştür.

Aktif karbon verim hesaplamalarına göre aynı emdirme oranındaki aktif karbonlarda aktivasyon sıcaklığının artması ile verimin azaldığı tespit edilmiştir. En yüksek verimin 1:1 oranında 500°C’de üretilen aktif karbondan %21.26 olarak elde edildiği görülmüştür.

FTIR analizi portakal posası ile farklı sıcaklık ve emdirme oranlarındaki aktif karbonlarda uygulanmıştır. Portakal posasındaki bazı pikler aktif karbonda oluşmamıştır. Aktif karbonun FTIR spektrumu ham maddenin FTIR spektrumu ile karşılaştırıldığında fonksiyonel gruplarında değişimler olduğu görülmüştür. Bu durum karbonil ve aromatik grupların ısı işleminden etkilendiğini göstermiştir.

TG/DTG analizi ile sıcaklık/kütle kaybı ilişkisi araştırılmıştır. TG/DTG eğrisi ile termal bozunma üç aşamada gerçekleşmiş olup kütle kayıpları olduğu görülmüştür.

Aktif karbon üretiminde uygun ham madde seçiminin proses parametreleri üzerinde olumlu etkileri olduğu belirlenmiştir. Endüstriyel gıda atığı olan portakal posasının düşük maliyetli aktif karbon üretiminde tercih edilebileceği görülmüştür. Aktif karbonların geniş yüzey alanı sayesinde iyi birer adsorbent olmaları nedeniyle de safsızlık giderme işlemlerinde sıklıkla kullanılabilen sonucuna varılmıştır.

**INVESTIGATION BY THE EFFECTS OF PROCESS PARAMETERS ON
THE PRODUCTION OF ACTIVATED CARBON BY CHEMICAL
ACTIVATION FROM ORANGE PULP (*Citrus sinensis L.*)**

SUMMARY

Activated carbon is a material with a porous structure produced from carbon-containing raw materials. Its large surface area, large porosity, well-developed pore structure, micro and meso porosity as well as surface functional properties make it usable in many different areas.

Activated carbon is a preferred adsorbent material in various industrial applications. Because of its large surface area and high pore volume, it is used for dye removal, purification of various substances (gold, air, water, etc.), recovery of solvents, removal of environmental pollutants, removal of pharmaceutical wastes from industrial wastewater, removal of heavy metals and organic compounds from aqueous solutions.

In ancient times, carbon was used for many different purposes apart from its use as a fuel. Its adventure began with the change and development of needs over time, the use of activated carbon and the development of production technologies. It is known that firstly the Egyptians and Sumerians were the civilizations that used activated carbon. In the study of Hippocrates and Piliny in the field of medicine, they recommended that the water be filtered before use in order to eliminate bad taste, odor, and prevent diseases such as epilepsy, chlorosis and anthrax. The first industrial use of activated carbon was in the United Kingdom for color removal in sugar production. This study set an example for many research topics for color removal.

In recent years, the formation of food waste has been described as a social, economic and environmental problem. Agriculture and livestock, post-harvest packaging, storage, processing, distribution and consumption activities waste throughout the food supply chain causes its formation. Applications of techniques aimed at the effective use of industrial food wastes have the potential to add value to these materials with low economic value. For this reason, the evaluation of food waste has gained importance in recent years. The increasing price of commercially produced activated carbons has accelerated the efforts to obtain low-cost activated carbon. Recently, there has been an increased interest in the production of activated carbon from industrial organic agricultural wastes by researchers.

Orange, the most popular type of fruit in the citrus class, is a juicy and sweet fruit known as *Citrus sinensis L.* in Latin. Orange waste is a rich raw material for significant biotechnological transformations.

Orange, one of the most grown and consumed citrus family in Turkey and in the world, is one of the most popular and useful plants in the world. Orange is widely used in the production of many products, especially orange juice. As with other citrus fruits, a large amount of peel is exposed when processing oranges into many different products. Since the peel of the orange is not consumed at home, the remaining peels from the pulp and juice are thrown into the environment as waste.

Some parameters are very important when choosing the raw material to be used in the production of activated carbon. Features such as availability and easy access potential of raw materials, carbon content of raw material, amount to be supplied determine the position of the raw material in the market.

Activated carbons are produced in two different ways by physical and chemical activation methods.

Within the scope of the study, activated carbon was produced by using activation agent zinc chloride ($ZnCl_2$) by chemical activation method from orange pulp (*Citrus sinensis* L.), which is a waste of fruit juice industry. The effects of the produced activated carbons on the process parameters were investigated. By working at different impregnation ratios (1:1, 2:1, 3:1 and 4:1) ($ZnCl_2$ / Orange pulp) and different activation temperatures (500-900°C), the activation temperature which effects on properties such as BET surface area, pore volume and pore structure effect has been studied. The raw material impregnated with zinc chloride activation agent was carried out in the range of 500-900°C, at a heating rate of 5°C/min, under nitrogen gas (N_2) flow of 200-300 cm^3/min and kept at the final temperature for 2 hours. The effects of process parameters on activated carbon and raw material were determined by elemental analyzes such as activated carbon yield, BET surface area, micro and mesopore area, pore volumes, FTIR, TG/DTG, SEM.

It was determined that the largest surface area was 1779.48 m^2/g , obtained from activated carbon produced by mixing at 500°C at a ratio of 3:1. At the same time, it was observed that the micropore area (1383.20 m^2/g) and micropore volumes (1.100 m^3/g) of the activated carbon obtained in this parameter were higher than the other activated carbons. According to the results obtained, it was determined that the surface area decreased with the increase of the activation temperature. It was determined that while the carbon content increased after the activation process, the hydrogen and oxygen content decreased in general.

When the changes in the moisture and ash content, volatile matter content and fixed carbon values of the activated carbons produced at different impregnation rates and activation temperatures were examined, it was observed that the moisture content decreased and the fixed carbon amount went up with the increase in the activation temperature.

According to the activated carbon yield calculations, it was determined that the yield decreased with the increase of the activation temperature in activated carbons with the same impregnation ratio. It was observed that the highest yield was obtained as 21.26% from the activated carbon produced at 500°C at a ratio of 1:1.

FTIR analysis was applied to orange pulp and activated carbons at different temperatures and impregnation rates. Some peaks in the orange pulp did not occur in the activated carbon. When the FTIR spectrum of the activated carbon was compared with the FTIR spectrum of the raw material, it was observed that there were changes in the functional groups. This showed that the carbonyl and aromatic groups were affected by the heat treatment.

Temperature/mass loss relationship was investigated with TG/DTG analysis. With the TG/DTG curve, thermal decomposition took place in three stages and mass losses were observed.

Finally, it has been determined that the selection of suitable raw materials in activated carbon production has positive effects on the process parameters. It has been observed

that orange pulp, which is an industrial food waste, can be preferred in low-cost activated carbon production. It has been concluded that activated carbons can be used frequently impurity removal processes because they are good adsorbents thanks to their large surface area.

The results of the experiment showed that the chemical activation method of the raw material used in the production of activated carbon was suitable for the purpose of the study.

It has been observed that activated carbon with higher carbon content is obtained after the activation process with the selection of carbon containing raw materials. While the carbon content in the raw material was 45.05%, it changed between 90-93% after the activation processes at different temperatures. It was determined that this ratio increased up to 56.57% in activated carbon with the largest surface area. The efficiency of the obtained activated carbons decreased as the activation temperature increased. This is due to the weight loss that occurs as a result of the removal of volatile components with increasing temperature. The highest yield was obtained at 500°C at 1:1 impregnation ratio.

While increasing impregnation rates cause an increase in surface area, it is observed that there is a decrease in the ratio of 4:1. It was observed that the micro and mesopore areas and total pore volumes decreased with increasing temperature at each impregnation rate. As the pore structure deteriorated as a result of the increase in temperature, changes were observed in these parameters. Activated carbon with the highest surface area (1779.48 m²/g) and pore volume (1,343 m³/g) was obtained at 500°C at a 3:1 impregnation ratio. When the pore size distributions were examined, it was seen that the carbons exhibited micro and mesoporous structure.

The increased pore structure as a result of chemical activation was examined by taking SEM images. It was observed that the pore structure of activated carbon with a high BET surface area also expanded.

Surface functional groups of activated carbons were determined by FTIR analysis. The FTIR spectra of the activated carbons differed according to the raw material due to the acid activation causing a change in the structure. It was observed that the FTIR spectra of activated carbons at different impregnation rates were similar.

Experimental data of the produced activated carbon support the properties such as BET surface area and pore structure that activated carbon can be used as an adsorbent in various applications.

1. GİRİŞ

Gıda sanayisinde üretimden başlamak üzere tüketim aşamasına kadar fazla miktarda katı atık meydana gelir. Pek çok gıda işletmesinin kurulması ile birlikte atık miktarında görülen artışlar önemli çevre sorunlarını ortaya çıkarmıştır [1]. Çevre sorunları ile birlikte işletmelerde maliyeti artıran problemler görülmeye başlanmıştır. Bu sebeple atıklardan kaynaklı ortaya çıkan çevre problemleri üzerine sürdürülebilir atık yönetimi geliştirilmesini gerekli kılmıştır [2]. Gıda endüstrisinde gıda işleme sırasında ortaya çıkan yan ürünlerin atık yönetimi bazı sorunları beraberinde getirmektedir. Atık maddelerin bazıları ürüne özgü olup organik bileşen içerdiğinden yararlı olarak kabul edilir. Bu nedenle atık maddelerin yeniden kazandırılması önemlidir [3].

Aktif karbonlar, yüksek gözenekliliğe sahip iyi bir adsorban olması nedeni ile endüstride ve günlük hayatımızda, ağartma, koku giderme, kirlilik derecesini kontrol etme gibi çeşitli amaçlarla kullanılırlar. Yüzey alanlarının genellikle 400-1600 m²/g arasında, gözenek hacminin 30 m³/100 g'dan fazla, gözenek genişliğinin ise 0,3 nm-1000 nm arasında olması beklenir [4]. Karbon içeriğine sahip maddelerin bir çoğu ile aktif karbon üretimi yapılır. Ham madde olarak kömür, kemik, petrol artıkları ve hindistan cevizi kabukları ticari aktif karbon üretiminde kullanılır [5, 6]. Aktif karbonların ekonomik nitelikte olması kullanılacak ham maddenin ucuz, bol ve kolay temin edilebilmesine bağlıdır. Tarımsal atıkların düşük maliyetli, kolay ulaşılabilir, yenilenebilir, yüksek kazanç sağlamaları, aktif karbon üretiminde ham madde olarak tercih edilebilirliğini artırmıştır [7]. Son zamanlarda yapılan çalışmalar aktif karbonun gıda endüstrisindeki atıkların, ham madde olarak farklı amaçlarda kullanılabilirliğini göstermiştir. Aktif karbonların gıda endüstrisindeki yeni kullanım alanları arasında; Ambalajlama alanında modifiye atmosfer paketlenme uygulamaları, mikrobiyoloji alanında antimikrobiyal ajan üretimi, gıda kimyası ve gıda katkı maddeleri alanlarında ise uçucu organik bileşenlerin uzaklaştırılması, saflaştırma, aroma geri kazanımı yer alır. Nanobilim, elektrokimya gibi farklı alanlarda yapılan çalışmalara göre elektrokimyasal özellikte gıda sensörü ve elektromanyetik aktif karbonlar üretilmektedir [8].

Bu çalışmada, meyve suyu endüstrisi katı atığı olan portakal posasından çinko klorür ($ZnCl_2$) kimyasal aktivasyon işlemi ile aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. 1:1, 2:1, 3:1 ve 4:1 olmak üzere 4 farklı emdirme oranı, 500-600-700-800-900°C olmak üzere 5 farklı aktivasyon sıcaklığında çalışılmıştır. Bu çalışma ile farklı aktivasyon sıcaklıkları ve emdirme oranlarının aktif karbonun karakterizasyonu üzerine etkileri araştırılmıştır. Endüstriyel katı meyve suyu atığı olarak temin edilen portakal posası ilk olarak açık havada sonrasında 105±3°C’de etüvde kurutulmuştur. Portakal posası kurutma sonrası 1-2 mm olacak şekilde öğütülmüştür. Kimyasal aktivasyon ajanı olarak $ZnCl_2$ ile 1:1, 2:1, 3:1 ve 4:1 oranlarında emdirme işlemi yapılmıştır. Emdirme işleminin tamamlanması ile vakum pompası yardımıyla süzme işlemi gerçekleştirilmiş süzülen numune 105±3°C’de etüvde 24 saat kurutulmuştur. Kurutma sonrası öğütme işlemi ile küçük parçalar haline getirilen posa, porselen krozelere yerleştirilerek inert bir ortamda 500-600-700-800-900°C’de karbonizasyon fırınında aktifleştirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Karbonizasyon sonucu öğütülen numuneler, 1 N HCl asit çözeltisiyle yıkanmıştır. Yıkama ve kurutma işlemi sonrası elekten geçirilen aktif karbonlar elek üstü ve elek altı olmak üzere karakterizasyon işlemleri için muhafaza edilmiştir. Karakterizasyon işlemlerinde portakal posası ve aktif karbonlar için nem , kül tayini uçucu madde tayini ve sabit karbon tayini yanı sıra aktif karbon verim hesabı, elemental analizler ve BET yüzey alanı, SEM, TG/DTG analizleri gerçekleştirilmiştir. En geniş yüzey alanı 3:1 emdirme oranında 500°C aktivasyon sıcaklığında elde edilen aktif karbonda 1779.48 m²/g olduğu belirlenmiştir. Farklı sıcaklık ve emdirme oranlarının aktif karbon proses parametreleri ile aktif karbon özellikleri üzerindeki etkilerinin araştırılması amaçlanmıştır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Aktif Karbon

2.1.1. Aktif karbon ve tarihçesi

Karbon elementi, canlı bünyesinde fazla miktarda bulunurken doğada daha az orandadır. Doğada bulunan karbon üç izotop (^{11}C , ^{12}C , ^{13}C) şeklindedir [7].

Aktif karbonlar, yüksek karbon içeriğine, geniş yüzey alanına ve iç gözenek yapısına sahip, safsızlıkları giderme amacıyla çeşitli adsorpsiyon uygulamalarında tercih edilen endüstriyel açıdan son derece önemli ve kullanışlı olan adsorban maddelerdir [9].

Aktif karbon kullanımının ilk kez ne zaman olduğu tam olarak bilinmemekle birlikte en eski kullanımının Mısırlılar ve Sümerlilere kadar dayandığı bilinmektedir. Bronz üretim sürecinde bakır, kalay ve çinkonun indirgenmesinde odun kömürü kullanılıp bunun yanında odun kömüründen dumansız yakıt olarak faydalanılmıştır. Odun kömürünün tıp alanındaki uygulamalarına Mısır papürüslerinde rastlanılmıştır. Çürüyen bölgelerde oluşan kötü kokuların adsorplanarak uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Yine tıp alanında Hipokrat ve Piliny yaptıkları çalışmada kötü tadın, kokunun giderilmesi, epilepsi, chlorosis ve anthrax gibi hastalıkların önlenmesi amacıyla suyun kullanım öncesi filtre edilmesini önermişlerdir. Scheele yaptığı bir çalışmada özel adsorplama özelliği olan karbon tozlarını araştırmıştır. Farklı kaynaklardan elde edilen karbonlar ile adsorbe edilen çeşitli gazların hacimlerini ölçmüştür. Lowitz, odun kömürünün tıbbi durumlardan kaynaklanan kokuları ve çeşitli organik kimyasal buharları adsorbe edebilme özelliğini tekrar ele alarak sulu çözeltilerden renk gideriminde odun kömürünün etkisini incelemiştir. Odun kömürünün ticari uygulamalarını tartarik asidin üretim sürecinde uygulamıştır. Bu çalışma ile odun kömürünün adsorplama etkisinin sıvı fazda ilk kullanımı sistematik olarak gerçekleşmiştir.

Aktif karbonun endüstriyel anlamda ilk kullanımı İngiltere’de şeker üretiminde renk giderimi konusunda olmuştur. Bu çalışma renk giderimi için yapılacak birçok araştırma konusuna örnek teşkil etmiştir. Delessert odun kömürünü şeker pancarı şurubunun ağartılması için kullanmıştır.

Schatten çalışmasında, kemikten elde edilen karbonun rejenerasyonunda hidroklorik asit ile yıkanabileceğini göstermiştir. Bu işlem etkili bir şekilde mineral tuzları ortamdaki uzaklaştırmıştır. Daha sonra Almanya’da karbonun kemikten elde edilmesi ve rejenerasyonu için sürekli sistem geliştirilmiştir. Stenhouse, atık sularda gaz ve buharlarının uzaklaştırılmasında karbon filtre kullanımını vantilatör sistemi ile gerçekleştirmiştir. Lipscombe, içilebilir nitelikteki suların saflaştırılması amacıyla aktif karbon üretmiştir. Kimya sanayisinde civa buharının solunmasından korunmak için karbon filtreli gaz maskeleri kullanılmıştır.

Adsorpsiyon tanımı ilk defa Kayser tarafından gazların çar ile tutunmasını açıklamak amacıyla kullanılmıştır. Von Ostrejko, metal klorürlerin ham maddeye emdirilerek yüksek sıcaklıkta karbondioksit veya su buharı atmosferinde karbonize edilmesi çalışması ile ticari aktif karbonun temellerini kurmuştur. Wijnberg ve Sauer ilk kez aktif karbonu beyaz şeker endüstrisinde uygulamışlardır. Üretilen bu aktif karbona ticari olarak eponit adı verilmiştir.

1. Dünya Savaşı’nda zehirli gazların kullanımı nedeniyle, adsorban olarak aktif karbonların gaz maskelerinde kullanılması için çeşitli metotların geliştirilmesine ihtiyaç duyulmuştur. Chaney tarafından Amerika’da hindistan cevizinden zehirli gazların uzaklaştırılması amaçlı basınç kaybını engelleyen granüler aktif karbon üretimleri gerçekleştirilmiştir.

Savaşın bitmesi ile birlikte farklı ham maddelerden aktif karbon üretimi hız kazanmıştır. Hindistan cevizi ve badem kabuğunun $ZnCl_2$ ile kimyasal aktivasyonu gerçekleştirilerek yüksek gaz ve buhar adsorpsiyon kapasiteli, mekanik dirençli aktif karbonlar üretilmiştir. Günümüzde çeşitli endüstriyel atıklardan elde edilmiş aktif karbonlar su kaynaklarının korunması, temiz gaz uygulamaları, değerli kimyasalların geri kazanımında kullanılmaktadır [10].

2.1.2. Aktif karbonun genel özellikleri

2.1.2.1. Aktif karbonun fiziksel özellikleri

Farklı ham maddeler ile üretilen aktif karbonlar, proses ve ham madde özelliklerine bağlı olarak fiziksel özellikleri açısından değişiklik gösterirler [11].

Aktif karbonların yaygın olarak kullanımını belirleyen özellikler tanecikler arası yüzey alanı, gözeneklilik ve gözenek boyutunun dağılımıdır. Karbona adsorplama özelliği

kazandıran ve aktif karbon kalitesini belirleyen fiziksel özelliklerden biri mikro ve mezo gözenek yapısıdır [12].

Aktif karbonun karakterizasyonunda en önemli paya sahip fiziksel özelliği yüzey alanıdır.

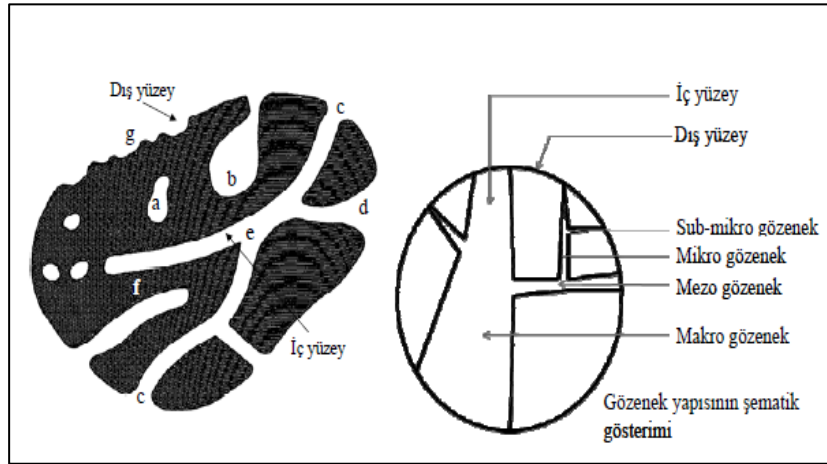
Aktif karbon yüzey alanı, BET (Brunauer-Emmet-Teller) yöntemi kullanılarak belirlenir. Yüzey alanı azot gazı (N₂) ile ölçülür. Bunun yanında bazı metilen sorpsiyon testleri ve sıvı faz fenol yöntemi ile BET yüzey alanı belirlenebilir [13].

Genel olarak aktif karbonların aktif yüzey alanları 300-2000 m²/g arasında değişiklik gösterir. Oluşabilecek kirlilik veya kalıntıların gideriminde aktif karbonların yüzeyinde tutunacağı için yüzey alanı ne kadar büyükse madde gideriminin o kadar fazla olacağı tahmin edilir [11].

Aktif karbonlarda gözenek yapısı da incelenen önemli parametrelerden biridir. Bir başka deyişle aktif karbondaki porozite olarak da adlandırılan bu özellik aşağıda belirtilen işlem basamaklarına göre oluşmaktadır:

- Karbonizasyon sıcaklığının artması ile H₂O, CO₂ gibi küçük yapıli moleküllerin ortamdan uzaklaşması sonucu mikro gözenekler meydana gelir.
- Gaz fazında uzaklaşan maddeler artan basıncın da etkisi ile mikro kanalları açar.
- Sıcaklığın artması ile altıgen düzendeki karbon atomlarının oluşturduğu yapı ortaya çıkar. Böylece karbon olmayan atomların ortamdan uzaklaştırılması ile beraber selülozik yapı grafitik bir hale dönüşür.
- Parçalanan selülozik yapının karbon yapısı olarak yeniden ayarlanmasında reaksiyon farklılıkları görüleceğinden aktif karbon yapısında tam bir modelleme henüz yapılamamıştır [14].

Aktif karbon gözenek yapısı Şekil 2.1’de şematik olarak gösterilmiştir. [15].



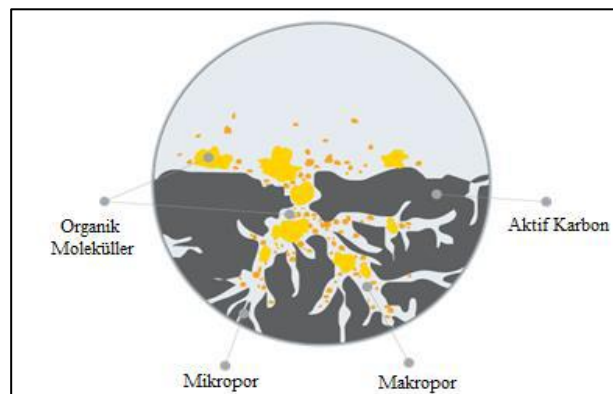
Şekil 2.1. Aktif karbonun gözenek yapısı [15].

(a) ile gösterilen katının iç yüzey kısmında kalan ve kendisine yakın başka hiçbir gözenekle bağlantısı olmayan kapalı bir gözenektir. Kapalı gözenekler adsorpsiyon işlemi sırasında inaktif olurlar. (b), (c), (d), (e), (f) gibi katının dış yüzeyi ile her zaman bağlantısı olanlar ise açık gözenek olarak adlandırılır.

Aktif karbonda gözenek boyutu dağılımı özelliği farklı şekillerdeki molekülleri adsorplama kapasitesini etkiler. Gözenek boyutları International Union of Pure And Applied Chemistry (IUPAC) (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği) tarafından yarıçaplarına göre üç grupta incelenmektedir [16].

- Makro gözenekler ($r > 50$ nm)
- Mezo gözenekler ($2 < r < 50$ nm)
- Mikro gözenekler ($r < 2$ nm)

Şekil 2.2’de mikro ve makro gözenek yapıları belirtilmiştir.



Şekil 2.2. Aktif karbonun mikro gözenek ve makro gözenek yapısı [13].

Gözenek büyüklükleri uzaklaştırılmak istenen kirliliklerin tanecik çapına uygun olmalıdır. Karbon ve adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvveti, büyüklüğü gözeneklere yakın moleküller arasında daha fazladır. Makro gözenekler sayesinde molekül aktif karbon içine girerken, mezo gözenekler molekülü daha iç kısımlara taşır. Mikro gözenekler ise adsorpsiyon işlemi için kullanılmaktadır [13].

Aktif karbonların gözenek boyut dağılımları tespiti için farklı yöntemler uygulanır. Makro gözenekler civa porozimetresi ile belirlenir. Civa porozimetresi belli sıcaklıklarda basınç değişimleri ile katıların içine nüfuz eden civanın hacminin belirlenmesi ilkesine dayalı çalışır. Mezo gözenekler genellikle civa porozimetresi ve elektron mikroskopisi aracılığıyla belirlenir. Mikro gözenekler helyum gibi inert bir gaz veya buhar adsorpsiyonu ile karakterize edilir [13, 15].

Taramalı Elektron Mikroskopu denilen SEM ile gözeneklerin geometrik özellikleri belirlenir. SEM, karbon içeren malzemelerin dış görünüşündeki değişiklikleri belirgin bir şekilde gösteren yararlı bir metottur. SEM ile çeşitli büyütme dereceleri sayesinde farklı görüntüler ile aktif karbonun yapısı hakkında bilgi edinilmesi sağlanır. Bunun yanında EDX (EDS-EDAX) analizi (X ışını spektrometresi) ile numune içerisindeki elementlerin yüzdesi bulunur [7].

FTIR (Fourier Kızılötesi Dönüşüm Spektroskopisi), organik bileşiklerin katı, sıvı, gaz formlarında, yapılarında bulunan fonksiyonel grupların, bileşiklerin benzerliği, yapının alifatik veya aromatik olup olmadığının, kızılötesi (infrared) spektrumlar ile belirlendiği bir yöntemdir. Molekül yapısındaki titreşim ve dönme seviyelerindeki değişimler IR spektroskopisi tarafından spektrum olarak kaydedilir. Aktif karbona ait yüzey yapısı ve fonksiyonel grupların incelenmesinde de FTIR analizi kullanılır. Aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesini belirlemede önemli rol üstlenen fonksiyonel grupların tespit edilmesi sağlanır. Dalga boyları da dikkate alınarak FTIR spektrumundaki pikler aracılığıyla aktif karbondaki fonksiyonel gruplar belirlenir. [17].

Son zamanlarda sıklıkla kullanılan termal analiz yöntemlerinden biri de TG ve DTG analizleridir. Termogravimetrik analiz, bir örneğin kütlelerinde sıcaklık artışı sonucu meydana gelen ağırlık değişimlerinin hesaplanmasını sağlayan bir tekniktir. Kütlelerin zamana karşı grafiği termogram veya termal bozunma eğrisi olarak ifade edilir.

Diferansiyel Termogravimetrik (DTG) analiz ile incelenen numune sabit hızda ısıtılarak numunedeki sıcaklık değişimine bağlı olarak ağırlık kaybının hesaplanması sağlanır. TG eğrisi, numunenin ağırlık kaybına uğrayıp uğramadığını ve bu kaybın miktarını gösterir. DTG eğrisi ise ağırlık kaybının en fazla hangi sıcaklıkta görüldüğünü anlamaya yardımcı olur [18].

Aktif karbonun diğer önemli fiziksel özellikleri ise yoğunluk, nem miktarı, kül miktarı, asitte ve suda çözünen madde miktarları, sertlik yapısı, su tutma kapasitesi ile şişme kapasitesidir [13].

2.1.2.2. Aktif karbonun kimyasal özellikleri

Aktif karbonun niteliğini arttıran adsorplama kapasitesini sadece gözenek yapısı ve yüzey alanı değil kimyasal yapısı da etkiler. Karbondaki kristal yüzey kimyasal reaktivite açısından oldukça önemlidir [9]. Kristal yapıdaki yüzey grupları organik kısmı oluşturur. Yüzey gruplarına bağlı hidrojen ve oksijen atomları aktif karbonun yapısını etkiler. Hava ile temas sırasında kimyasal adsorpsiyon ile birlikte karbon ve oksijen bağ yapar.

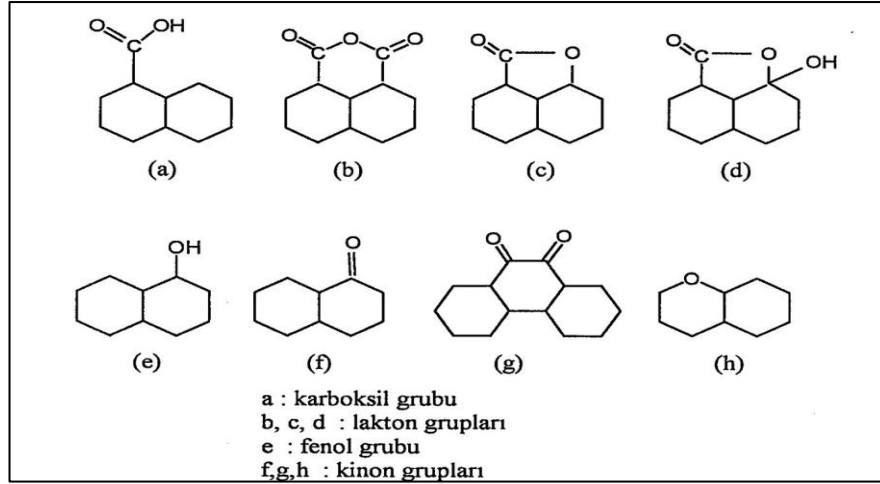
Ham maddede mevcut olan hidrojen ve oksijen kristal yapının boyut ve düzenini belirlemede önemlidir. Başlangıç maddesinde bulunan oksijen ve hidrojen, basit kristal yapının boyutunda ve düzeninde önemli yer tutmaktadır. Ham madde yapısı dikkate alınmadığında, sıcaklık ve aktivasyon süresi mikro yapıyı etkiler. Karbonizasyon ve aktivasyon boyunca, yüksek sıcaklıkla beraber yüksek C/H oranı sağlanmaktadır. Karbon yapıları maddelerde hidrojen, oksijen ve diğer heteroatomlar, karbonlar ile bağ oluştururlar. Bu atomlar, karbon atomlarını çevreleyen kuvvetli valansları tam olarak dolduramayacağından, kristal yapının uçlarına ve köşelerine bağlanırlar. Kristal kafesteki karbon atomlarının yanlış dizilimi sonucu potansiyel enerjiyi azaltmak için hidrojen, oksijen ve diğer atomlarla reaksiyona girerler. Enerji açısından zengin karbon atomları, kendi valanslarını komşu basit yapıdaki bir kristale bağlanarak veya karbonizasyon işlemi süresince termal bozunma ürünlerine bağlanarak doldururlar [6].

Oluşan kompleks yapıları oksijenli bileşikler, 4 farklı yüzey oksitleri şeklinde incelenmektedir. Bunlar;

- Güçlü karboksilik gruplar,
- Zayıf karboksilik gruplar,

- Fenol grupları,
- Karbonil gruplarıdır.

Yapıdan asidik oksitlerin uzaklaştırılması alkali çözeltiler varlığında nötralizasyon işlemi ile mümkündür. İnert gaz atmosferi ile vakum altında ısıl işlem uygulanmasıyla da bu gruplar karbondan uzaklaştırılabilmektedir [13]. Aktif karbonda bulunan temel fonksiyonel gruplar Şekil 2.3'te gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Aktif karbonda bulunan temel fonksiyonel gruplar [15].

Aktif karbonda mineral madde içeriği; silikat, alüminat, eser (iz) miktardaki kalsiyum, magnezyum, demir, potasyum, sodyum, çinko, kurşun, bakır ve vanadyum gibi anorganik yapıllı maddelerden oluşmaktadır.

Aktif karbonda mineral madde içeriği %1–12 arasında değişiklik gösterir. Gazlardan ve çözeltilerden elektrolitlerin ve nonelektrolitlerin adsorpsiyonunda, aktif karbondaki mineral madde içeriği etkilidir. Demir, kalsiyum ve alkali bileşikler buharla aktivasyon işleminde katalizör etkisi yapmaktadır. Sodyum ve potasyumun hidroksitleri ve karbonatları gibi bazik yapıllı bileşiklerin dar ve uzun şekilli mikro gözeneklerin oluşumunu artırdıkları; toprak alkali bileşiklerin ise mezo gözenek oluşumunu artırdıkları görülmüştür [6].

2.1.3. Aktif karbon çeşitleri

Aktif karbonlar genel olarak toz, granül, pellet ve fibröz şeklinde üretilmektedir.

- Toz Aktif Karbon (PAC): Genellikle 0.18 mm'den küçük boyutlarda bulunan öğütülmüş karbonlardır. Bu tip aktif karbonun geniş yüzey alanı vardır. Geniş yüzey alanı ile çözelti fazı adsorpsiyonunda kullanılmaktadır.

Kullanımı kolay olup tıbbi uygulamalar, renk giderme ve atık suları arıtma işlemlerinde en çok tercih edilen aktif karbon türleridir [19]. Toz aktif karbona ait görsel Şekil 2.4'te verilmiştir.



Şekil 2.4. Toz (PAC) Aktif Karbon [20].

- Tanecikli (Granüler) Aktif Karbon (GAC): Tanecik boyutu 0.2–5 mm arasında değişen şekilleri düzensiz olan aktif karbonlardır. Toz aktif karbona göre daha büyük tanecik yapısına sahiptir. Sıvı ve gaz adsorpsiyonunda tercih edilmektedir [19, 21]. Granül aktif karbona ait görsel Şekil 2.5'te verilmiştir.



Şekil 2.5. Granül (GAC) Aktif Karbon [20].

- Pellet Aktif Karbon (PAC): Basınçla sıkıştırılmış ve 0.8–5 mm çapında silindirik yapıdaki aktif karbonlardır. Düşük basınç sağlama özelliği, yüksek mekanik dayanıklılığından ve düşük toz içeriğinden dolayı gaz fazı uygulamalarında kullanılmaktadır [5]. Pellet aktif karbon Şekil 2.6'da gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Pellet Aktif Karbon [20].

- Fibröz Aktif Karbon: Aktif karbon lifleri; fenolik ve poliakrilik reçineler, viskoz rayon gibi sentetik liflerin inert atmosfer altında yüksek sıcaklıkta karbonizasyonu sonrası kontrollü olarak aktivasyonu sonucu oluşan aktif karbonlardır. Dayanıklılığı ve elastik yapısıyla kağıt ve giysi sanayileri gibi alanlarda kullanılabilir [13].

2.1.4. Aktif karbonun üretimi

Aktif karbon üretimi iki yöntemle gerçekleşir. Bu yöntemler fiziksel ve kimyasal aktivasyon olarak tanımlanır.

Genel olarak aktif karbonun üretimi üç basamaktan oluşmaktadır.

- Dehidrasyon: Ham madde bünyesindeki suyun uzaklaştırılması,
- Karbonizasyon: Organik maddelerin elemental karbona dönüşmesi ve karbon olmayan partiküllerin uzaklaştırılması,
- Aktivasyon: Katranın yanarak gözeneklerin genişlemesidir [22].

2.1.4.1. Fiziksel aktivasyon

Yapısında karbon barındıran maddelerden aktif karbon eldesi için karbon içermeyen kısımlarının uzaklaştırılması gerekir. Fiziksel aktivasyonda gözenek oluşumu, ilk basamak olan karbonizasyon işleminde başlamaktadır [15, 23].

Fiziksel aktivasyon işlemi de kendi arasında iki aşamada gerçekleşir. Bunlar, karbonizasyon (piroliz) ve aktivasyon işlemleridir. Ham maddenin yüksek sıcaklıkta karbonize edilerek karbondioksit (CO_2), oksijen (O_2) ve su buharı gibi gazlarla veya karbondioksit (CO_2) ve su buharı karışımı ile aktive edilmesi sağlanır [24].

Karbonizasyon işlemi sırasında hidrojen ve oksijen ortamdan uzaklaştırılarak gözenekli karbon yapısı elde edilir.

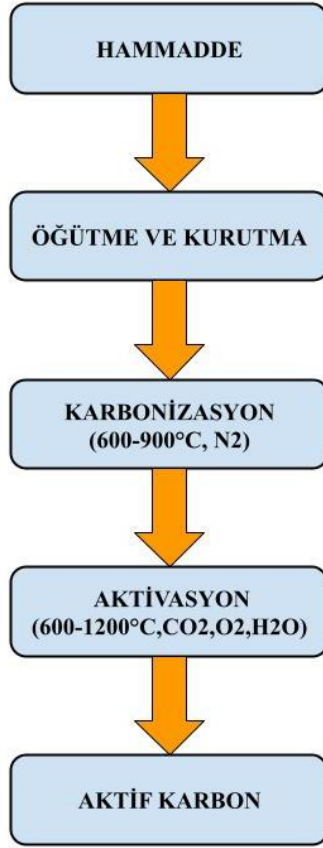
Karbonizasyon işlemi sürekli bir inert (He , N_2 , Ar vb.) gaz akışında genellikle $800^\circ C$ altındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir.

Karbonizasyon işlemi gözenekliliği de etkilediğinden seçilen ham maddenin yapısı önem taşımaktadır [25]. Aktivasyon esnasında ise kömürleşen madde oksidan bir ortamda muamele edilmesiyle karbon yanmakta ve açığa çıkan uçucu maddeler oksijenle birleşmektedir. Bu işlem sonrasında uçucu maddeler de ortamı terk etmesi ile istenilen gözenek hacmi ve yüzey alanının büyük ölçüde artması sağlanmaktadır [13].

Genel olarak endotermik olarak gerçekleşen fiziksel aktivasyon işlemindeki sıcaklık aralığı kimyasal aktivasyondaki sıcaklık aralığından daha yüksektir [26].

Fiziksel aktivasyon uygulamalarında genellikle direkt ısıtmalı döner fırınlar tercih edilmektedir. Son dönemlerde, akışkan yatak sistemleri de kullanılmaktadır [11].

Fiziksel aktivasyon ile aktif karbon üretimi akış şeması Şekil 2.7’de verilmiştir.



Şekil 2.7. Fiziksel aktivasyon ile aktif karbon üretim akış şeması [11, 13].

2.1.4.2. Kimyasal aktivasyon

Geniş yüzey alanı ile büyük gözenek hacmine sahip aktif karbon üretmenin diğer bir yolu kimyasal aktivasyon işlemidir [25]. Kimyasal aktivasyon, ham madde ile kimyasal bir maddenin 500–900°C arasında bir sıcaklıkta reaksiyona girmesiyle gerçekleşmektedir. Kimyasal aktivasyon prosesi tek bir adımda gerçekleşmektedir.

Kimyasal aktivasyonun, fiziksel aktivasyona göre avantajları arasında [13, 15];

- Aktivasyonun genellikle tek basamaklı olarak gerçekleştirilmesi,
- Fiziksel aktivasyona göre daha düşük aktivasyon sıcaklığı gerektirmesi,
- Fiziksel aktivasyona göre daha düşük aktivasyon süresi gerektirmesi,
- Yüksek katı ürün verimi alınması,
- Gelişmiş mikro gözenek hacmi sağlanması,

- Kullanılan kimyasalın çoğunun geri kazanılması,
- Geniş yüzey alanı oluşturması sayılabilir.

Kimyasal aktivasyon işleminde kullanılan kimyasal maddeler Tablo 2.1’de gösterilmiştir [24, 25].

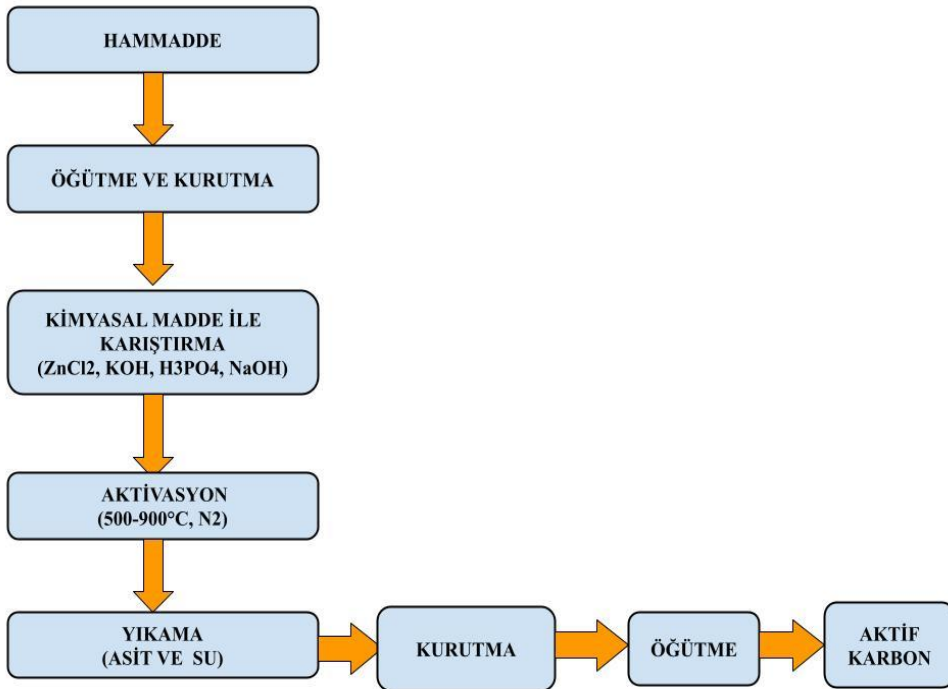
Tablo 2.1. Kimyasal aktivasyonda kullanılan kimyasal maddeler [24, 25].

Kalsiyum hidroksit	Sodyum klorür
Kalsiyum klorür	Sodyum sülfat
Kalsiyum fosfat	Sodyum sülfür
Potasyum hidroksit	Çinko klorür
Potasyum permanganat	Fosforik asit
Potasyum karbonat	Sülfirik asit
Potasyum tiyosiyaniür	Kükürt
Mangan klorür	Kükürt dioksit
Mangan dioksit	Nitrik asit
Mangan sülfat	Siyanitler
Dolomitler	Klor

$ZnCl_2$, KOH, H_3PO_4 , NaOH ve K_2CO_3 gibi kimyasallar genellikle ham maddenin dehidrasyonuna sebep olduklarından kimyasal aktivasyonda en çok kullanılan bileşiklerdir. Kimyasal aktivasyonda önce ham maddenin aktivasyon kimyasalı ile karıştırılması gerekir. Kimyasal aktivasyon inert ortamda farklı sıcaklık derecelerinde ısıtılma işleminden önce ‘emdirme’ aşamasının uygulandığı tek kademeli bir işlemi kapsamaktadır. Emdirme işlemi sırasında belli oranlarda (0.5:1, 1:2, 1.5:2) ham madde ile ilave edilen aktifleştirici ajan uçucu maddelerin salınımını azaltarak ham maddenin aktif karbona dönüşüm sürecini olumlu yönde etkilemektedir [27]. Ham maddenin aktifleştirilmesinde kullanılan kimyasalların uzaklaştırılması amacı ile yıkama işlemi yapılmaktadır [15].

Yıkama işlemi sonrasında, aktivasyon kimyasalı uzaklaştırılarak gözenek yapısında biriken is giderilmiş olur. Asit ile yıkama işleminde karbondaki tüm alkali ve toprak alkali metallerin uzaklaşması sağlanırken, su ile yıkama işleminde asitle yıkama işleminden sonra kalan asidin ve suda çözünen bileşenlerin giderilmesi sağlanmaktadır [28].

Kimyasal aktivasyon ile aktif karbon üretimi akış şeması Şekil 2.6'da verilmiştir.



Şekil 2.8. Kimyasal aktivasyon ile aktif karbon üretim akış şeması [11,13].

2.1.5. Aktif karbonun kullanım alanları

Aktif karbon yüksek adsorpsiyon kapasitesinden dolayı çoğu adsorpsiyon prosesinde sıklıkla kullanılan bir materyaldir [25]. Aktif karbon günümüzde geniş çapta çeşitli şeker çözeltilerinde, hayvansal ve bitkisel yağlarda, alkollü içkilerde ve içme sularında oluşabilecek safsızlıkların giderilmesi işlemlerinde kullanılmaktadır [29].

Kullanım alanları, sıvı ve gaz fazı uygulamaları olarak iki grupta incelenmektedir. Sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonlar toz veya granül şeklindedir [10]. Sıvı fazda kullanılan aktif karbonların kullanım amaçları arasında;

- Kötü tat ve koku veren, kristalleşmeyi önleyen ve köpük oluşturan maddelerin uzaklaştırılması,
- Çözeltilerin konsantre edilmesi ve çözeltilerdeki katı partiküllerin adsorpsiyonu yer almaktadır [29].

Sıvı faz uygulamalarındaki aktif karbonlar ile gaz fazı uygulamalarındaki aktif karbonlar birbirilerinden farklılık göstermektedir. Sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonların makro gözenek hacmi daha fazladır [22].

Gaz fazı uygulamalarında kullanılan aktif karbonların yapısı granül veya farklı kullanımlar için özel şekildedir. Buhar ve gazlar için seçicilik ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağlaması açısından küçük gözenek yapısına sahip aktif karbonlar tercih edilmektedir. Gaz karışımları veya atmosferden çözücü buharlarının uzaklaştırılarak geri kazanılması, aktif karbonun gaz fazı uygulamalarındaki en yaygın kullanım alanıdır [14]. Kimya endüstrisinde saf gazların üretimi, zehirli gazları ortadan kaldırma, kompresör yağların giderilmesi ve kirli havanın saflaştırılması işlemlerinde aktif karbondan sıkça yararlanılır. Ayrıca motorlu araçlardan çıkan gazların çevreyi kirletmesini önlemek amacıyla yine aktif karbon içeren filtreler tercih edilmektedir [22].

Gıdalarda arzu edilmeyen tat ve kokuların gideriminde gıdanın yapısına uygun olan aktif karbonun kullanımı ile istenmeyen maddelerin uzaklaştırılması çalışmaları son zamanlarda önem kazanmıştır. Aktif karbonların yüksek renk adsorplama özelliğinden faydalanılarak gıda endüstrisinde istenmeyen koyu renklerin uzaklaştırılması olan ağartma işlemi yapılmaktadır. Hurma şurubu, pancar kökü pekmezi, şeker pancarı küspesi gibi ürünlerde renk maddelerinin giderimi başarıyla sağlanmıştır. Bunun yanında içme suyu arıtımı, içme suyunda oluşabilecek metabolitlerin, mikroorganizmaların, klor vb. yan ürünlerin, organik kimyasal maddelerin (fenol, metilen klorür, klorobenzenler, karbon tetraklorür, salisilik asit) ve bazı uçucu organik kimyasalların uzaklaştırılması, şarap, sirke ve alkollü içeceklerde kötü tat ve kokunun giderilmesi aktif karbon kullanımı ile mümkündür. [8].

Günümüzde aktif karbonların gıda endüstrisindeki kullanım alanları giderek yaygınlaşmaktadır. Yapılan bir çalışmada petek, granül ve toz aktif karbonların aşılama ile kompleks yapıdaki gıda atıklarının sürekli laktik asit fermantasyonuna olan etkisi araştırılmıştır. Gıda atıklarından laktik asit fermantasyonunu hızlandırmak ve stabilize etmek amaçlı sürekli fermantasyon yönteminde üç tip aktif karbon kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, karbohidratın laktik asit fermantasyonunda birincil substrat madde olduğu görülmüştür. Aktif karbonun gıda atığının metan içindeki anaerobik sindirimini teşvik edebilecek etkili bir katkı maddesi olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca bazı ağır metal, fenol gibi inhibitör maddeleri de adsorplayıcı özelliği bulunduğundan bu çalışmadaki fermantasyon işleminde de yararlı olacağı düşünülerek tercih edilmiştir. Sonuç olarak petek aktif karbon kullanımının gıda atıkları fermantasyonunda laktik asidi stabilize edeceğinden istenen sonuçları vereceği

belirtilmiştir [30]. Başka bir çalışmada aktif karbon-kil kompoziti kullanılarak ağartma sorbentinden elde edilen pirina yağının proses optimizasyonu incelenmiş metilen mavisi ve asit mavisi-29 boyar maddelerinin adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Potasyum karbonat aktivasyon ajanı ile kullanılarak Box-Behnken tasarımı ile optimizasyonu sağlanmıştır. Optimum koşullar 1:1 emdirme oranı, 800°C aktivasyon sıcaklığı ve 120 dk aktivasyon süresi olarak belirlenmiştir. Elde edilen aktif karbon kil kompozitinden %83.81 asit mavisi-29 ve %96.20 metilen mavisi adsorpsiyonu sağlanmıştır [31].

Yapılan bir diğer çalışmada, peynir altı suyundaki protein kalitesini artırmak amacıyla geleneksel yöntemle ağartma işlemi ile çedar peynir altı suyundaki rengin giderilmesi amaçlanmıştır. İki çeşit aktif karbon kullanılarak çedar peynir altı suyundaki Annatto (Norbixin) maddesi uzaklaştırılmıştır. Çalışma sonucunda kullanılan aktif karbonların rejenerasyonundan sonra bile %50'den fazla norbixini peynir altı suyundan uzaklaştırdığı, bununla birlikte peynir altı suyunun rengini açmada önemli bir potansiyel taşıdığı sonucuna varılmıştır [32]. Pirinç kepeği yağının ağartılmasında renk pigmentlerinden karotenoid ve klorofilin adsorpsiyon kinetiği ve termodinamiği üzerine yapılan bir çalışmada ticari aktif karbon kullanılarak işlem gerçekleştirilmiştir [33].

Aktif karbonlar gıda sanayiinde ayrıca yenilebilir yağ rafinasyonunda istenmeyen tat ve koku oluşumunu engellemektedir. Yağlarda koku oluşumuna Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH) neden olmaktadır. Ağır PAH oluştuğunda aktif karbon adsorban madde olarak tercih edilmektedir [13].

2.2. Meyve Suyu Katı Atığı Portakal Posası ve Değerlendirilmesi

Portakal, sıcak ılıman ve tropikal iklim bölgelerinde yetişen ülkemizde de önemli bir ekonomik değere sahip olan meyve suyu veya meyve şeklinde tüketilebilen turunçgil familyasına ait bir meyvedir [34]. Dünya çapında oldukça fazla tüketimi olan portakal vitamin A, B, C, potasyum, fosfor, kalsiyum vb. mineralleri, pektin, folik asit içermesi, diyet lifi olarak kullanımı ve birçok fitokimyasal madde (flavonoidler, amino asitler, triterpenler, fenolik asitler, karotenoidler) içermesi sebebiyle sağlık açısından önemli bir besin içeriğine sahiptir [35]. FAO (Gıda ve Tarım Örgütü) verilerine göre 2020 yılında yaklaşık olarak 13 milyon hektarlık alanda 62 milyon turunçgil üretilmiş, elde edilen ürünlerin %27'sini portakal, %18'ini mandarin, %23'ünü limon, %21'ini de

greyfurt oluşturmuştur. Tablo 2.2’de dünyadaki turunçgil üretiminin ton cinsinden miktarları verilmiştir.

Tablo 2.2. Dünya turunçgil üretimi, 2020 [35].

Ürünler	Alan (ha)	Üretim (ton)
Portakal	4.278.184	17.285.417
Mandarin	5.105.977	10.580.272
Limon	1.330.891	13.516.050
Greyfurt	351.459	13.387.305
Diğer	1.585.281	6.970.701
TOPLAM	12.651.792	61.639.745

Turunçgil üretiminde dünyada Çin, Suriye ve İran ilk üç sırada yer alırken, Türkiye 251 hektar alanda yaklaşık 104 bin ton üretimi ile 15. sırada yer almaktadır.

Turunçgil üretimi yapan başlıca dünya ülkeleri Tablo 2.3’te verilmiştir. [35].

Tablo 2.3. Dünyada turunçgil üretimi yapan başlıca ülkeler, 2020 [35].

Ülkeler	Alan (ha)	Üretim (ton)
Çin	366.422	810.025
Suriye	7502	284.703
İran	25.270	246.187
Yunanistan	1000	222.800
Kırgızistan	5	220.000
Amerika Birleşik Devletleri	1185	208.329
Birleşik Arap Emirlikleri	289	202.526
Fransız Polinezyası	29	202.069
Japonya	2777	182.622
Peru	3520	182.119
İtalya	1580	178.924
Arnavutluk	1	160.000
Kazakistan	53	157.547
Mısır	390	140.564
Türkiye	251	103.944
Yeni Zelanda	936	91.197
Afganistan	449	84.076
Ürdün	82	82.805
Küba	444	55.483
Azerbaycan	900	46.700

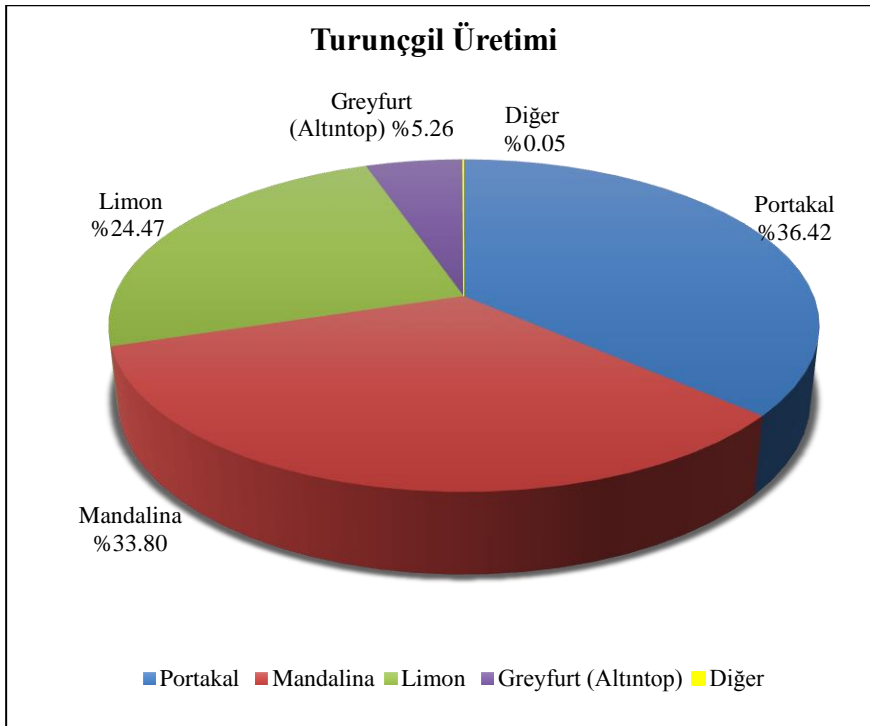
Türkiye’de turunçgil üretiminde 2021 yılı itibari ile en fazla mandalina (%34) üretilmiş olup, bu üretimi sırasıyla portakal (%32.5), limon (%29), ve greyfurt (%4.6) izlemektedir. Son 5 yılda elde edilen üretim miktarları esas alındığında portakal üretimi ülkemizde 2017 yılından 2020 yılına kadar azalarak devam etmiş, 2021 yılında 1.7 milyon ton olarak artış göstermiştir. Tablo 2.4’e bakıldığında, 2020 ve 2021 yıllarına ait üretim miktarları karşılaştırıldığında ise turunçgil meyvelerinden

mandalina üretiminin %14.7, portakal üretiminin %30.6 limon üretiminin ise %30 oranında arttığı görülmüştür [37].

Tablo 2.4. Türkiye turunçgil üretimi (ton), 2021 [36, 38].

Ürünler	2017	2018	2019	2020	2021
Portakal	1.950.000	1.900.000	1.700.000	1.333.975	1.742.000
Mandalina	1.550.469	1.650.000	1.400.000	1.585.629	1.819.000
Limon	1.007.133	1.100.000	950.000	1.188.517	1.550.000
Greyfurt	260.000	250.000	249.185	238.012	249.000
Diğer	2.124	2.052	2.230	2.609	2.615
TOPLAM	4.769.726	4.902.052	4.301.415	4.348.742	5.362.615

2017–2021 yılları arasında Türkiye’deki turunçgil üretimi yaklaşık 24 milyon ton civarında olmuştur. Şekil 2.9’daki grafiğe göre ülkemizde son beş yılda turunçgil üretiminde portakalın (%36.42) en fazla paya sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 2.9. Türkiye turunçgil üretimi (ton), 2021 [37, 39].

Şekil 2.9’da belirtildiğine göre portakal üretimini sırası ile mandalina (%33.80), limon (%24.47), greyfurt (%5.26) ve diğer turunçgiller (%0.05) izlemektedir.

Türkiye’de meyve üretimi incelendiğinde elma üretimi 4.3 milyon ton (%19.5) olup ilk sırada yer almaktadır. Elma üretimini sırası ile üzüm (%19), mandalina (%2.7), portakal (%5.9) izlemektedir. Ülkemizde 1.3 milyon ton olarak elde edilen portakal ürünler içerisinde dördüncü sırada yer almaktadır (Tablo 2.5) [38].

Aşağıda ülkemizde üretilen başlıca meyvelerin ton olarak üretim miktarları Tablo 2.5'te verilmiştir.

Tablo 2.5. Türkiye’de üretilen başlıca meyveler [38].

Ürünler	Üretim Miktarları (ton)
Elma	4.300.486
Üzüm	4.208.908
Mandalina	1.585.629
Portakal	1.333.975
Zeytin	1.316.626
Limon	1.188.517
Şeftali	892.048
Kayısı	833.398
Kiraz	724.944
Greyfurt	238.012
Vişne	189.184
Diğer	5.041.357
TOPLAM	21.853.084

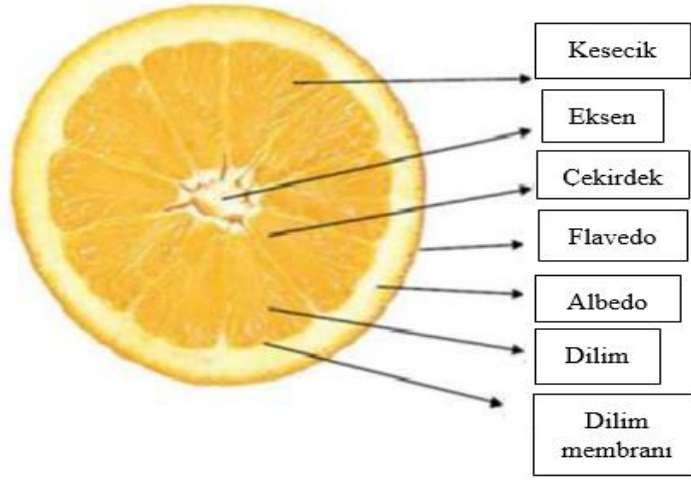
Turunçgil meyvelerinin işlenmesi sırasında meyve ağırlığının yaklaşık yarısı meyve suyuna dönüşürken, geriye kalan %50’lik kısım kabuk, küspe, çekirdek, portakal yaprağı vb. şeklinde atık olarak kalmaktadır [40]. Meyve suları içerik olarak elde edildikleri meyvenin bileşimine benzerlik gösterir. Meyvede bulunan asit, şeker ve mineral maddelerin pek çoğu meyve suyuna geçerken, suda çözünen ve çözünmeyen polisakkarit, karotenoid ve lipitlerin büyük bir kısmı posada kalmaktadır [41].

Gıda endüstrisinde yapılan çalışmalar portakal meyvesinin yan ürünlerini etkili bir biçimde kullanmayı amaçlamaktadır. Portakal atığı kısımları arasında küspe, tohum, albedo ve kabuk yer alır. Portakal suyu üretiminde tonlarca yan ürün oluşur. İstenen yan ürünün niteliğine göre portakal kabukları kurutulmaktadır.

Gıda sanayiinde portakal kabuklarının değerlendirilmesinin en büyük nedenleri arasında portakal kabuğu atıklarındaki biyolojik aktivite, pektinin gıda alanında kullanımının kolaylığı ve biyobozunur ambalaj materyali olarak kullanılmasıdır [42].

Pektin metille esterleşmiş galakturonik asit zincirinden oluşan kompleks yapılı bir polisakkarittir [43]. Gıda endüstrisinde jelleşme ajanı, kıvam arttırıcı, stabilizatör ve emülgatör olma özelliğinden dolayı reçel, jöle, marmelat yapımında, meyve ve sebze sularında, şekerlemeler, fırıncılık ve süt ürünlerinde E440 koduyla gıda katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Suda iyi çözünme özelliğinden dolayı ürün içerisinde homojen şekilde dağılarak pürüzsüz jel oluşumuna katkı sağlar. Ayrıca ürünün doğal rengi ve tadının bozulmasına engel olur [44]. Pektin ilaç endüstrisinde de ilaçların

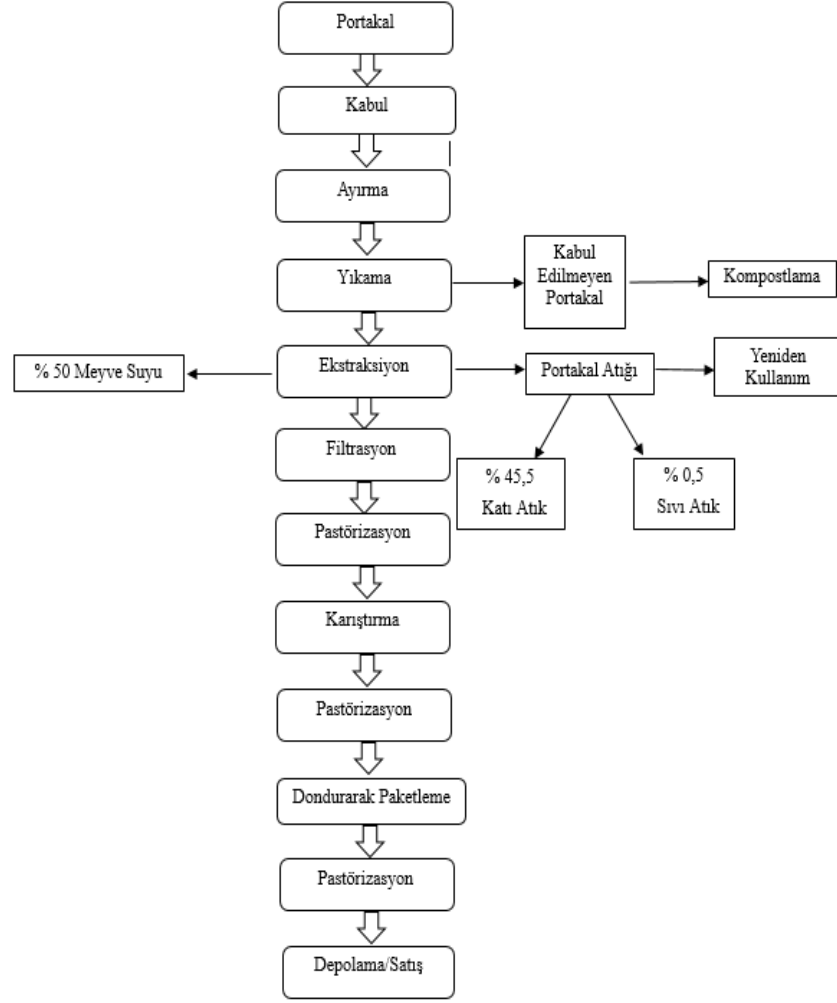
bileşiminde kullanılan bir maddedir. Polisakkarit yapılı olması, su tutma kapasitesinin yüksek olması gibi nedenlerle ishal vb. durumları iyileştirmek için üretilen bazı ilaçların bileşiminde yer alır. Beslenme açısından da diyet lifi görevi üstlendiğinden kandaki kolesterol seviyesini düşürücü etkisi olduğuna dair çalışmalar bulunmaktadır [45]. Pek çok alanda değerlendirilebilen portakal kabukları iki kısımdan oluşur. Flavedo (epikarp) adı verilen dış katman meyvenin %30'unu oluştururken, albedo (mezokarp) adı verilen iç katman ise meyvenin %70'lik kısmını oluşturur. Şekil 2.10'da portakal meyvesinin kesiti verilmiştir [46].



Şekil 2.10. Portakal meyvesinin kesiti [46].

Araştırmalar sonucunda portakal kabuğunda portakalın kendisi ve suyuna göre daha fazla doğal antioksidan, fenolik asit ve flavonoid içerdiği görülmüştür. Ayrıca C vitamini, pektin, folik asit, potasyum gibi sağlığa yararlı bileşenlerin mevcut olduğu saptanmıştır [42].

Portakal suyuna uygulanan ekstraksiyon işlemi sonrası kabuk, pulp ve tohumlar hayvan yemi olarak kullanılmak üzere genellikle pelet halinde kepeğe dönüştürülür. Dökülen sıvı atıklar arasında 'sarı su' olarak bilinen atık madde yüksek organik madde içerdiğinden çevre kirliliği açısından tehlike oluşturabilmektedir. [35]. Şekil 2.11'de portakal suyu üretimi akış şeması verilmiştir.



Şekil 2.11. Portakal suyu üretimi akış şeması [35].

2.2.1. Portakal posası atığını değerlendirme yöntemleri

2.2.1.1. Hayvan yemi

Portakal suyu üretimi sırasında açığa çıkan atık genellikle yüksek lif, şeker içeriğine sahip katı maddeler sayesinde (taze ya da kuru atık) hayvan yemi olarak kullanılmaktadır. Gıda işletmelerinin hemen hepsi atık maddeleri hayvan yemi olarak kullanmaktadır. Presleme ve kurutma işlemleri ile %65-75 nem içerikli, %90 kuru madde içerikli kurutulmuş küspe elde edilir [35].

2.2.1.2. Biyo yağ ve biyo kömür üretimi

Biyokütle maddeler, genellikle dünyanın her yerinde doğal olarak yetişir ve bulunurlar. Biyokütle ucuz, yenilenebilir, çok amaçlı ve biçimlendirilebilen enerji kaynaklarıdır. Biyokütle atmosferdeki CO₂ miktarını fotosentez olayı ile sabitlediğinden CO₂ kaynaklı problem oluşturmamaktadır [24].

Biyokütlenin oksijensiz ortamda organik moleküllerinin parçalanarak gaz elde edilmesini sağlayan piroliz işlemi sonucu değerli bir ürün olan biyo yağ üretimi ile ilgili yapılan çalışmalar giderek hız kazanmıştır. Biyo yağ, tarım ve orman atıklarının işlenmesinden elde edilen yenilenebilir bir organik yakıttır. Biyo yağ piroliz ve termal (ısı) bozunma işlemleri ile elde edilir. Enerji kaynağı olarak kullanılan biyo yağ selüloz, hemiselüloz ve lignin gibi üç temel ana maddeden oluşan bir karışımdır.

Biyo yağ üretiminde hızlı piroliz yöntemleri yaygın olarak kullanılır. Termokimyasal olarak biyokütle partiküllerinin biyo yağa dönüşmesini sağlayan bir proses aracılığı ile işlem gerçekleşir. Aynı zamanda bu yöntem ile biyo kömür üretimi de gerçekleşir. Elde edilen biyo kömür gübre olarak kullanılır.

Toprak ve su kaynaklarının toksik yapıları maddelerden etkilenerek çevre kirliliği ve dekontaminasyona yol açmasını önler. Bu işlemde biyokütle parçacıkları taşıyıcı bir gaz yardımı ile 700°C'de ve 400 m/s'ye ulaşan hızda sisteme gönderilir [35].

2.2.1.3. Esansiyel yağ ve diyet lifi elde edilmesi

Bitkilerdeki yağ sabit ve uçucu yağlar olmak üzere ikiye ayrılırlar. Uçucu yağ, bitkilerin yaprak, meyve, kabuk ve kök kısımlarından elde edilen, oda sıcaklığında sıvı halde bulunan, kolayca kristal hale geçen, genel olarak renksiz veya açık sarı renkli, keskin kokulu, doğal bir üründür. Sabit yağ ise çoğunlukla trigliserit yapısında olup bitkilerdeki depo yağ olarak bilinir [47]. Turunçgillerde bulunan uçucu veya esansiyel yağlar distilasyon veya presleme yoluyla bitkilerin bazı kısımlarından elde edilen kompleks yapıları karışımlardır. Uçucu yağlar, gıda bozulma ve zehirlenmelerine neden olan bakteri, maya ve küf üzerinde etkilidir [48].

Diyet lifi tüketimi sağlık açısından oldukça önemlidir. Kabızlık, hemoroid, hiperkolesterolemi (yüksek kolestrol), kolon kanseri gibi hastalıkların önlenmesinde etkili bir rol oynar. Turunçgillerden elde edilen diyet lifinde, tahıllara oranla daha çözünür nitelikte diyet lifi içerdiği saptanmıştır. Ayrıca turunçgil meyveleri yüksek antioksidan özellikleri sayesinde diğer diyet lifi kaynaklarına göre daha önemli bir yere sahiptir [43].

2.2.1.4. Pektin üretimi

Pektin farklı oranda metil ester (-OCH₃) grupları içeren birçok meyvenin hücre duvarının yapısında yer alan galakturonik asitlerin bağlanarak uzun zincirler oluşturduğu polisakaritlerdir. Ticari olarak pektin üretiminde genellikle elma posaları

ve turunçgil kabukları kullanılmaktadır. Elma posası %10–15 oranında pektin içerirken, turunçgil kabukları %20–30 oranında pektin içermektedir.

Pektin kullanımının endüstrideki yerinin artması bilim insanlarını farklı kaynaklardan pektin eldesini araştırmaya yönlendirmektedir. Yapılan çalışmalar portakal kabuğu ve elma posasından yüksek verim ve kalitede pektin üretildiğini göstermiştir [44].

Aşağıdaki Tablo 2.6’da pektinin endüstrideki kullanım alanları verilmiştir [44].

Tablo 2.6. Pektinin endüstride kullanım alanları.

Endüstri Alanı	Kullanım Amacı
Gıda	Reçel, marmelat ve jöle yapımı Diyabetik ürün üretimi Stabilize edici, emülsifiye edici Süt ürünlerde topaklaşmayı önleme Kıvam artırıcı, Jel oluşturma
İlaç	Kolesterol düşürücü Diyet lifine katkı İlaç kapsül maddesi Heparin yerine kullanım
Kağıt ve Tekstil	Biyobozunur filmlerde yapıştırıcılarda bağlayıcı Emülsiyon tutucu özelliği Karboksimetil selüloz içeren alginat elyafı üretimi

2.2.1.5. Adsorbent olarak katı atık

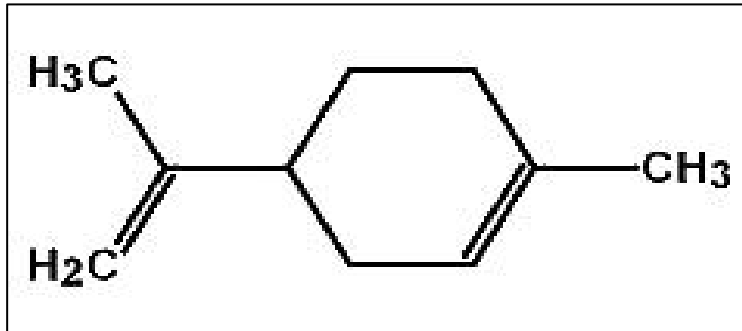
Adsorpsiyon kimya ve tekstil sanayinde oluşan atık sulardan ağır metal ve istenmeyen kimyasal bileşimlerin etkili bir biçimde uzaklaştırılmasında yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Adsorpsiyon işleminde yüksek seçicilik özelliğine, yüksek kapasite ve uzun ömre sahip, düşük maliyette fazla miktarda adsorbent seçimi oldukça önemlidir. Yapılan çalışmalar portakal kabuğunun aktif karbona benzer nitelikte adsorplayıcı özelliği olduğunu göstermiştir. Kimyasal bileşiklerin uzaklaştırılmasında kullanılan bir diğer yöntem ise zirkonyum yüklü portakal atığı jeli üzerine adsorpsiyondur. Hazırlanan jelin fosfat gideriminde yüksek kapasiteye sahip bir adsorbent olduğu görülmüştür [13].

2.2.1.6. Etanol, biyogaz ve limonen üretimi

Etanol buğday, şeker kamışı, mısır, sorgum vb. tahıllar ile lignoselülozik yapılı ham maddeden fermantasyon yoluyla üretilen tek başına veya benzinle karıştırılarak kullanılabilen bir biyoyakıttır. Biyoetanol kimya sektöründe, küçük ev aletlerinde, yakıtın oksijen seviyesini arttırarak daha verimli yanmasını sağlamaktadır [49].

Biyogaz organik atıkların oksijensiz ortamda fermantasyonu sonucu ortaya çıkan kokusuz ve renksiz, havadan hafif parlak mavi bir alevle yanan bir gaz karışımı olarak bilinir. Bileşiminde yaklaşık olarak %40–70 metan (CH₄), %30–60 karbondioksit (CO₂), %0–3 hidrojen sülfür (H₂S) ile az miktarda azot (N₂) ve hidrojen (H₂) bulunur [49]. Biyogaz üretimi için organik madde, anaerobik ortam, ısı ve bakteriye ihtiyaç vardır. Bakterinin metan üretebilmesi besin kaynağı olan organik madde bulunmasına bağlıdır. Biyogaz üretiminde organik madde kaynağı olarak başlıca hayvan çiftlikleri, tarımsal alanlar, çöp gibi artıklar ve arıtma tesisi çamuru gibi atıklardan yararlanılır. Günümüzde biyogaz organik atık maddelerden hem enerji elde edilmesine hem de atıkların toprağa geri kazanımına olanak sağlamaktadır [50].

Portakalın ana aroma bileşeni olan limonen turunçgillerin ve pek çok bitkinin esansiyel yağlarında mevcuttur. Limonen molekülü (C₁₀H₁₆) D-limonen ve L-limonen şeklinde birbirinin simetriği olarak iki formda bulunur. L-limonen, çam ve turpentin kokusuna sahipken, D-limonen ise hoş bir portakal kokusundadır. Şekil 2.12’de limonenin kimyasal yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.12. Limonenin kimyasal yapısı [51].

2.3. Çinko Klorür Aktivasyonu İle Üretilen Aktif Karbonlara Ait Deneysel Çalışmalar

Çinko klorür aktivasyonu ile üretilen aktif karbonlara dair literatürde yer alan çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Susanti ve ark. [52], kakao kabuğu atıklarından ZnCl₂ kullanarak kimyasal aktivasyon ile aktif karbon üretmişlerdir. Karbonizasyon sıcaklığının üretilen aktif karbonlar üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada hidrochar 1:4 (ZnCl₂/hidrochar) emdirme oranında magnetik karıştırıcıda 15 dk karıştırılarak bu karışım 24 saat boyunca bekletilmiştir. Karbonizasyon sıcaklığının (200, 225°C) aktif karbonun morfoloji, yüzey alanı ve kristallik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Artan sıcaklıkla

birlikte aktif karbon veriminin %29.69'dan %23.69'a düştüğü görülmüştür. En geniş yüzey alanı 1694.91 m²/g ve ortalama gözenek çapı 2.88 nm olarak belirlenmiştir. Karbonizasyon sıcaklığının aktif karbonun BET yüzey alanı, mikro gözenek hacmi gibi karakteristik özelliklerini etkilediği saptanmıştır. 225°C'de üretilen aktif karbonların geniş yüzey alanı ve mezo gözenek yapısında olduğu görülmüştür.

Azevedo ve ark. [53], yaptıkları çalışmada hindistan cevizi kabuklarını kullanarak ZnCl₂ aktivasyonu ile aktif karbon üretmişlerdir. 1:1 ve 1:4 oranlarında emdirme işlemi yapılmıştır. 1:1 oranındaki emdirme işleminde karışım 80°C'de 14 saat bekletilmiştir. Numuneler aktivasyon fırınında 500°C'de 3 saat boyunca aktifleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre 1:1 emdirme oranındaki aktif karbonun BET yüzey alanı 1091 m²/g, 1:4 oranındaki aktif karbonun ise 1266 m²/g olarak hesaplanmıştır. 1:4 emdirme oranında üretilen aktif karbonların diğer aktif karbonlara göre toplam gözenek hacminin (0.731 cm³/g), mikro gözenek hacminin (0.676 cm³/g), ortalama gözenek genişliği (1.15 nm), ve mikro gözenekliliğinin ise %92.4 olduğu belirtilmiştir. Emdirme oranının da kimyasal aktivasyon yoluyla üretilen aktif karbonların karakterizasyonunda etkili olduğu görülmüştür.

Üner ve ark. [54], yaptıkları çalışmada kimyasal aktivasyon yoluyla karpuz kabuklarından ZnCl₂ aktivasyonu ile 0.5:1, 1:1, 2:1, 3:1 ve 4:1 (ZnCl₂/ham madde) emdirme oranlarında çalışılarak aktif karbon üretmişlerdir. Emdirme oranı, emdirme süresi, aktivasyon sıcaklığı ve süresinin aktif karbon üretimi parametreleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Karbonizasyon sıcaklığı 400°C'den 700°C'ye çıkarıldığında yüzey alanının arttığı görülürken, 700°C'den 800°C'ye çıkıldığında yüzey alanının azaldığı saptanmıştır. 0.5:1, 1:1 ve 2:1 emdirme oranlarından elde edilen aktif karbonlarda emdirme oranı arttıkça yüzey alanının da arttığı belirlenmiştir. Buna karşılık 3:1 ve 4:1 emdirme oranlarında ise yüzey alanının azaldığı görülmüştür. En geniş yüzey alanı 700°C sıcaklıkta 2:1 emdirme oranındaki aktif karbondaki 1156 m²/g olarak hesaplanmıştır. 2:1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonların elemente I analizlerine göre aktivasyon sıcaklığı arttıkça C ve S içeriğinin arttığı H, O ve N içeriğinin azaldığı görülmüştür. 3:1 oranında 600°C'de üretilen aktif karbonların 1.41 cm³/g ile en yüksek mezo gözenek hacmine sahip olduğu belirlenmiştir.

Spagnoli ve ark. [55], kaju fıstığı kabuklarından ZnCl₂ aktivasyon maddesini kullanarak kimyasal aktivasyon yoluyla aktif karbon üretmişlerdir. İlk olarak fıstık kabuklarından yağ ekstraksiyonu gerçekleştirilerek 0.5:1, 1:1, 1.5:1 ve 2:1

(ZnCl₂/kabuk) emdirme oranlarında 400°C'de 2 saat aktivasyon işlemi uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre en geniş yüzey alanı 1478 m²/g olarak 1.5:1 emdirme oranında belirlenmiştir. Aynı emdirme oranından elde edilen aktif karbonların verimi (%75), toplam gözenek hacmi (0.973 cm³/g), mikro (0.356 cm³/g) ve mezo gözenek hacmi (0.617 cm³/g) değerleri de yüksek olduğu görülmüştür. Aktif karbonların geniş yüzey alanına sahip olması ve SEM görüntülerinde gözeneklerdeki tüneller aracılığı ile boyar madde adsorpsiyonunda etkili bir şekilde kullanıldığı belirtilmiştir.

Angin [56], tarafından yapılan çalışmada vişne çekirdeklerinden (*Prunus cerasus*) elde edilen aktif karbonun Yellow 18 tekstil boyar maddesinin giderilmesinde farklı temas süreleri, pH değerleri, çözelti sıcaklıklarının etkisi araştırılmıştır. 1:1, 2:1, 3:1 ve 4:1 (ZnCl₂:vişne çekirdeği) olmak üzere dört farklı emdirme oranında çalışılmış 500–900°C aktivasyon sıcaklığında 2 saat tutularak aktif karbon elde edilmiştir. En geniş yüzey alanı 3:1 oranındaki aktif karbondan 1704 m²/g olarak belirlenmiştir. Toplam gözenek hacmi 1.566 cm³/g, mezo gözenek hacmi (0.582 cm³/g) ve mikro gözenek hacimlerinin (0.984 cm³/g) de diğer değerlere göre yüksek olduğu görülmüştür. Deneysel veriler sonucunda aktivasyon sıcaklığı ve emdirme oranının aktif karbonların gözenek yapısı, yüzey alanı ve gözenek hacmi üzerinde oldukça etkili olduğu belirtilmiştir.

Pirajan ve ark. [57], manyok kabuğu atıklarının pirolizi sonucu ZnCl₂ ile muamele edilerek aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. %40, 70, 110, 160 emdirme oranlarında 550°C'de 4 saat aktivasyon fırınında tutulmuştur. Elde edilen verilere göre en geniş yüzey alanı %160 emdirme oranında 1567 m²/g olarak bulunmuştur. Sonuç olarak düşük emdirme oranı ile elde edilen aktif karbonların mikro gözenek yapısında olduğu, emdirme oranı arttıkça mezo gözenek yapısının görüldüğü, yüzey alanı ve gözenek hacminin de arttığı belirtilmiştir.

Boudrahem ve ark. [58], kahve telvesinden ZnCl₂ kullanarak kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların sulu çözeltilerden kurşun (Pb[II]) giderimi üzerine çalışmışlardır. Optimum koşullarda aktif karbon üretimi için emdirme oranının etkileri araştırılmıştır. 1:4, 1:2, 3:4 ve 1:1 (ZnCl₂/kahve telvesi) olmak üzere farklı emdirme oranlarında 600°C'de 1 saat aktivasyon işlemi sonucu aktif karbonlar elde edilmiştir. Geniş yüzey alanı ve yüksek gözenek hacmi için optimum koşul 1:1 emdirme oranındaki aktif karbonlardan sağlanmıştır. En geniş yüzey alanı 890 m²/g ve toplam gözenek hacmi 0.772 cm³/g olarak tespit edilmiştir. Bu çalışma ile kimyasal

aktivasyon işleminde aktivasyon ajanı olarak $ZnCl_2$ kullanımının kahve telvesi ham maddesinden geniş yüzey alanına sahip aktif karbonlar elde edilebileceği görülmüştür. Aktif karbonun kalitesinin özellikle hazırlama koşullarına bağlı olduğu belirtilmiştir.

Özdemir ve ark. [59], üzüm sapından $ZnCl_2$ ile kimyasal aktivasyon yoluyla aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu üzerine çalışmışlardır. 1:2, 1:1, 3:2 ve 2:1 emdirme oranlarında $700^\circ C$ aktivasyon sıcaklığında 2 saat boyunca aktifleştirilmiştir. En geniş yüzey alanı optimum koşullarda $1411.75 \text{ m}^2/\text{g}$, toplam gözenek hacmi $0,723 \text{ cm}^3/\text{g}$, iyot sayısı 1760 mg/g ve pH değeri 2.84 olarak 2:1 oranında emdirilen aktif karbondan elde edilmiştir. Aktif karbonların yüksek karbon içeriğine (%92.41), yüksek gözenek hacmine ve asidik fonksiyonel yüzey gruplarına sahip olduğu belirlenmiştir.

Karaçetin ve ark. [60], fındık kabuğunun $ZnCl_2$ ile kimyasal aktivasyon yoluyla aktifleştirilmesi sonucu FTIR spektroskopisi, BET yüzey alanı, Boehm titrasyonu, SEM ve elementel analizler ile karakterizasyon özellikleri incelenmiştir. Metilen mavisi gideriminde aktif karbonların kullanımı araştırılmıştır. 1:1 emdirme oranında ($ZnCl_2$ /fındık kabuğu), $700^\circ C$ sıcaklıkta 4 saat aktivasyon işlemi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre BET yüzey alanı $1369 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlenmiş olup aktif karbonun metilen mavisinin adsorpsiyon çalışmalarında kullanımı gerçekleştirilmiştir.

Saygılı ve ark. [61], tarafından yapılan çalışmada endüstriyel domates atıklarından $ZnCl_2$ kimyasalı kullanılarak elde edilen aktif karbonların metilen mavisi ile metanil sarısı boyar maddelerinin adsorpsiyon çalışmalarında kullanımı amaçlanmıştır. 1:1, 2:1, 4:1, 6:1 ve 8:1 emdirme oranlarında $400-800^\circ C$ aktivasyon sıcaklığında 0.5, 1, 2, 4 saat aktivasyon sürelerinde aktifleştirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon çalışmaları verilerine göre en geniş yüzey alanının $1093 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak 6:1 emdirme oranı $600^\circ C$ aktivasyon sıcaklığında elde edildiği görülmüştür. Bununla birlikte toplam gözenek hacminin $1569 \text{ cm}^3/\text{g}$, mezo gözenek hacminin $1440 \text{ cm}^3/\text{g}$ olduğu belirtilmiştir. Karbon içeriği %79.38, pH değeri ise 6.17 şeklinde hesaplanmıştır. Deneysel sonuçlar domates atıklarından üretilen aktif karbonların ticari olarak kullanılabilirliğini göstermiştir. Geniş mezo gözenek hacminden dolayı adsorpsiyon vb. çalışmalarda kullanılabilirliği uygun bulunmuştur.

Kumar ve Jena [62], yaptıkları çalışmada tilki fıstığı (*Euryale ferox*), (makhana) kabuklarından $ZnCl_2$ kimyasalı kullanılarak aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu işlemlerini tamamlamışlardır. 1:1, 3:2, 2:1, 5:2 olmak üzere dört farklı emdirme

oranında 500–700°C aktivasyon sıcaklıklarında 1 saat tutularak aktif karbon elde edilmiştir. Deneysel sonuçlara göre en geniş BET yüzey alanı 2869 m²/g, optimum şartlarda 2:1 emdirme oranında 600°C aktivasyon sıcaklığında elde edilmiştir. Toplam gözenek hacmi 1.96 cm³/g, ortalama gözenek çapı 2.83 nm, mikro gözenek hacmi 1.68 cm³/g, mezo gözenek hacmi 0.28 cm³/g olarak belirlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlar, aktif karbon üretiminde geniş yüzey alanı ve yüksek gözenek hacminin aktivasyon sıcaklığı ile kullanılan kimyasal aktivasyon ajanının konsantrasyonuna bağlı olduğunu göstermiştir. Kimyasal emdirme oranının, yüzey alanı, toplam gözenek ve mikro gözenek hacimleri üzerinde aktivasyon sıcaklığına göre daha etkili olduğu belirtilmiştir. Endüstriyel atık gazlar, atık sular vb. gibi çeşitli çevresel uygulamalarda etkili bir adsorban madde olarak kullanılabilmesi vurgulanmıştır.

Liu ve ark. [63], tarafından yapılan çalışmada soya fasulyesi atıklarından ZnCl₂ kimyasalı kullanılarak piroliz işlemi sonucu elde edilen aktif karbonların katkıli elektrokatalizör madde üretiminde kullanımı gerçekleştirilmiştir. 900°C piroliz sıcaklığında 2:1, 4:3, 1:1, 3:4, 1:2 (ZnCl₂/soya fasulyesi atığı) gibi beş farklı emdirme oranında çalışılmıştır. Elde edilen verilere göre optimum koşullar 1:2 emdirme oranında, 900°C olarak bulunmuş olup en geniş BET yüzey alanı 949 m²/g şeklinde hesaplanmıştır. ZnCl₂ kullanımı ile geniş yüzey alanı elde edildiğinden üretilen aktif karbonların katalizör performansını önemli ölçüde etkilediği ve daha detaylı çalışmalarda kullanılabilmesi belirtilmiştir.

Moralı ve ark. [64], yaptıkları çalışmada ayçiçeği tohumu küspesinden ZnCl₂ ve H₃PO₄ kimyasalı kullanılarak aktif karbonun optimizasyonunu araştırmışlardır. 2:1, 3:1, 4:1 emdirme oranlarında 400–600°C aralığında 1 saat boyunca aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. ZnCl₂ kimyasalı kullanılarak üretilen aktif karbonlardan geniş yüzey alanı optimum koşullarda (3:1 emdirme oranı, 600°C aktivasyon sıcaklığı) 1534.93 m²/g olarak tespit edilmiştir. Aynı koşullarda H₃PO₄ kimyasalı kullanılarak elde edilen aktif karbonlarda ise en geniş yüzey alanı 904.40 m²/g olarak hesaplanmıştır. Optimum koşullarda elde edilen aktif karbonların toplam gözenek hacminin (0.9401 cm³/g), mikro gözenek hacminin (0.5450 cm³/g), mezo gözenek hacminin de (0.3951 cm³/g) yüksek olduğu görülmüştür. Elde edilen verilere göre aktivasyon sıcaklığının artması ile ZnCl₂ ve karbon arasındaki etkileşimin uçucu bileşen oluşumu sağladığı sonucuna varılmıştır. Uçucu bileşenlerin varlığı ile farklı gözenek yapılarına ulaşılabilir bir ortam hazırlanmıştır. Sonuç olarak, daha yüksek bir

BET yüzey alanı ve daha iyi gözenek yapısına sahip aktif karbonlar elde etmek için en önemli faktörün aktivasyon sıcaklığı olduğu belirtilmiştir.

Timur ve ark. [65], yaptıkları çalışmada meşe palamudu küspesi lignoselülozik atık materyalinden $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 ile kimyasal aktivasyon yoluyla aktif karbon üreterek farklı boyar maddelerin adsorpsiyon çalışmalarında kullanmışlardır. Her iki kimyasaldan 0.4:1, 0.6:1, 0.8:1 ve 1:1 emdirme oranlarında çalışılmış olup, $600^\circ C$ aktivasyon sıcaklığında 2 saat bekletilmiştir. En yüksek BET yüzey alanı $1152 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak $ZnCl_2$ aktivasyonundan elde edilmiştir. Deneysel veriler mikro gözenek hacminin ($0.2158 \text{ cm}^3/\text{g}$) $ZnCl_2$ ile hazırlanan aktif karbonda daha yüksek olduğunu göstermiştir. Ayrıca ekonomik ve çevresel faktörler açısından kullanılan aktive edici kimyasalların %75–80 oranında geri kazanılarak tekrar emdirme işleminde kullanılabilir olacağı yönünde çalışılmıştır. Adsorpsiyon prosesinde ise gözenek hacmi ve BET yüzey alanının yüksek olmasının çalışma verimini artıracığı sonucuna varılmıştır.

Açıkyıldız ve ark. [66], tarafından yapılan çalışmada bazı bitki atıklarından (çam talaşı, gül tohumu ve kızılıçık çekirdeği) aktif karbon üretiminin karakterizasyonunu inceleyerek metilen mavisinin adsorpsiyonu üzerine etkisi araştırılmıştır. $300\text{--}800^\circ C$ aktivasyon sıcaklığında 1.5, 0.5, 0.75, 1 ve 2 ($ZnCl_2$ /ham madde) emdirme oranlarında çalışılarak aktif karbon elde edilmiştir. Çalışma sonuçlarına göre en geniş BET yüzey alanı kızılıçık çekirdeği ham maddesinden $500^\circ C$ aktivasyon sıcaklığında elde edilen aktif karbonda $1355 \text{ m}^2/\text{g}$, gül tohumundan elde edilen aktif karbonda $1265 \text{ m}^2/\text{g}$, çam talaşından elde edilen aktif karbonda ise $1825 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak hesaplanmıştır. En fazla metilen mavisi giderimi ise çam talaşından elde edilen aktif karbonda saptanmıştır. Sonuçlara göre üretilen aktif karbonların yüzey özelliklerinden dolayı adsorpsiyon çalışmalarında kullanıma öncü olduğu düşünülmektedir.

Angın ve ark. [67], yaptıkları bir çalışmada aspir tohumu küspesinin pirolizi ile biochar'dan $ZnCl_2$ kullanarak kimyasal aktivasyon ile aktif karbon üretmişlerdir. Aktivasyon sıcaklığı ve emdirme oranı gibi parametrelerin aktif karbonun tekstürel ve kimyasal yüzey özelliklerine etkilerini incelemişlerdir. Aktif karbonların metilen mavisi kullanılarak adsorpsiyon özellikleri araştırılmıştır. $500^\circ C$ 'de piroliz işlemi ile biochar elde edilmiştir. Biocharın 1:1, 2:1, 3:1 ve 4:1 ($ZnCl_2$:biochar) oranlarında $ZnCl_2$ ile emdirme işlemi sonucu $600\text{--}900^\circ C$ aralığında aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Deneysel verilere göre optimum şartlarda ($900^\circ C$, 4:1 emdirme

oranı) en geniş BET yüzey alanı $801.5 \text{ m}^2/\text{g}$, toplam gözenek hacmi $0.393 \text{ cm}^3/\text{g}$, mikrogözenek hacmi $0.284 \text{ cm}^3/\text{g}$, mezo gözenek hacmi, $0.109 \text{ cm}^3/\text{g}$ ve gözenek çapı 1.96 nm olarak hesaplanmıştır. Yapılan bu çalışma aspir tohumu küspesinin biochar haline getirilip aktif karbon eldesi için etkili bir ham madde olduğunu göstermiştir. Aktivasyon sıcaklığı ve emdirme oranlarının gözenek yapısı, yüzey alanı ve adsorpsiyon kapasitesi üzerinde daha etkili olduğu belirtilmiştir.

Ahmed ve ark. [68] tarafından yapılan çalışmada hurma çekirdeğinden ZnCl_2 ve FeCl_3 (Demir [III] Klorür) kimyasalları kullanılarak aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Aktif karbonlardan metilen mavisi ve fenol adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen aktif karbonların karakteristik özellikleri incelendiğinde en geniş BET yüzey alanının ZnCl_2 'den elde edilende $1045.61 \text{ m}^2/\text{g}$, FeCl_3 kullanılarak elde edilende ise $780.06 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğu görülmüştür. İyot sayısı sırasıyla 1008.86 mg/g ve 761.40 şeklinde belirlenmiştir. Deneysel veriler incelendiğinde, küçük gözenek yapısının fenol adsorpsiyonunda etkili olduğu, geniş gözenek yapısının ise metilen mavisi adsorpsiyonunu desteklediği sonucuna varılmıştır.

Gündoğdu ve ark. [69], yaptıkları çalışmada çay endüstrisi atıklarından ZnCl_2 kullanarak kimyasal aktivasyon ile aktif karbon üretmişlerdir. 0.5:1, 1:1 ve 2:1 emdirme oranlarında 700°C aktivasyon sıcaklığında 4 saat bekletilmiştir. En geniş yüzey alanı optimum şartlarda (3:1 emdirme oranı, 700°C aktivasyon sıcaklığı) $1141 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak hesaplanmıştır. Emdirme oranının artması ile toplam gözenek ve mezo gözenek hacimlerinin ve ortalama gözenek çapının arttığı, mikro gözenek hacminin ise azaldığı görülmüştür. Bu çalışma ile lignoselülozik içeriği yüksek olan tarımsal atıkların yüksek performanslı aktif karbon üretiminde kullanımının etkili olduğu belirtilmiştir. Ekonomik değeri olmayan tarımsal atıkların aktif karbon üretiminde kullanılarak ekonomiye geri kazandırılmış olmasının arıtma vb. işlemlerde adsorban olarak kullanımının pek çok çevre sorununun önlenmesine yardımcı olabileceği bildirilmiştir.

Uysal ve ark. [70], tarafından yapılan bir çalışmada şeftali çekirdeği ve kabuğu karışımından ZnCl_2 kimyasalı ile iki aşamalı süreçle aktif karbon ve mantar öldürücü yağ elde etmişlerdir. Çalışmanın ilk adımı doğrudan mantar öldürücü yağ olarak kullanılabilen biyolojik yağın geri kazanılması için tasarlanmıştır. Sürecin ikinci adımında ise, charın aktivasyonu sonucu aktif karbon eldesi sağlanmıştır. Ayrıca geleneksel yöntemle kimyasal aktivasyon işlemi de sonuçların kıyaslanması açısından

ele alınmıştır. Ön karbonizasyon (prekarbonizasyon) işlemi 300 ve 400°C olarak gerçekleştirilmiş olup biyo yağ ve char üretilmiştir. Elde edilen char optimum proses koşullarını belirlemek amacıyla 500–700°C aralığındaki sıcaklıklarda aktifleştirilmiştir. Deneysel sonuçlara bakıldığında $ZnCl_2$ 'den geleneksel yolla elde edilen aktif karbonların en geniş BET yüzey alanına sahip olduğu (1776 m²/g) görülmüştür. Biyochardan üretilen aktif karbonlarda en geniş BET yüzey alanı ise 1178 m²/g olarak belirlenmiştir. Bu çalışma ile üretilen aktif karbonların su arıtma proseslerinde iyi bir adsorban olabileceği belirtilmiştir.

Agarwal ve ark. [71], yaptıkları çalışmada *Ephedra strobilacea* ağacı talaşından $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 kullanılarak üretilen aktif karbonun metilen mavisi adsorpsiyonu üzerine kullanımını incelemiştir. İlk olarak 450°C aktivasyon sıcaklığında 5 saat boyunca char eldesi sağlanmıştır. Elde edilen charın kimyasallar ile 1:1 oranında emdirilmesi sonucu aynı aktivasyon süresi ve sıcaklığında aktifleştirme işlemi yapılmıştır. Elde edilen deneysel sonuçlara göre $ZnCl_2$ kimyasalı kullanılarak elde edilen aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin char ve H_3PO_4 kimyasalından elde edilene göre yüksek olduğu görülmüştür. Ham madde olarak *Ephedra strobilacea* ağacı talaşının aktif karbon üretiminde ve sonrasında metilen mavisi adsorpsiyonunda kullanılabileceği belirtilmiştir.

Nassar ve ark. [72] zeytin katı atığından $ZnCl_2$, $NaHCO_3$ (Sodyum bikarbonat), H_3PO_4 kimyasalları kullanılarak sulu nitrat iyonu adsorpsiyonu ve desorpsiyonu üzerine çalışmada bulunmuşlardır. Deneysel verilere göre en geniş BET yüzey alanının 1480 m²/g $ZnCl_2$ kullanılarak üretilen aktif karbondan elde edildiği görülmüştür. $ZnCl_2$ ile aktifleştirilen karbonun nitrat adsorpsiyonu ve suda istenmeyen safsızlıkların gideriminde kullanılabilir olduğu belirtilmiştir.

Yang ve ark. [73] tarafından yapılan çalışmada ceviz kabuklarından vakum kullanılarak $ZnCl_2$ kimyasal aktivasyonu ile metilen mavisi giderimi gerçekleştirilmiştir. 0.5–2 emdirme oranlarında 450°C'de 2:1 oranındaki aktif karbondan optimum şartlarda en geniş BET yüzey alanı 1800 m²/g ve toplam gözenek hacmi 1.176 cm³/g olarak hesaplanmıştır. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri de aktif karbonların iyi bir gözenek yapısına sahip adsorpsiyon işlemlerinde kullanılabilir nitelikte olduğunu göstermiştir. Yüzey alanının geniş olması sebebi ile metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi üzerinde oldukça etkili olduğu görülmüştür.

Yağmur ve ark. [74], hindistan cevizi kabuğundan $ZnCl_2$ aktivasyon ajanı kullanılarak aktif karbon ve magnetik (Fe_3O_4) aktif karbon üretimi gerçekleştirmiştir. 1:2 emdirme oranında $500^\circ C$ aktivasyon sıcaklığında 1 saat bekletilerek karbonun aktifleşmesi sağlanmıştır. Elde edilen sonuçlar en geniş BET yüzey alanının $ZnCl_2$ kullanılarak elde edilen aktif karbondan $935.46 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak hesaplanmıştır. Buna karşın toplam gözenek ($0.4169 \text{ cm}^3/\text{g}$) ve mezo gözenek ($0.2417 \text{ cm}^3/\text{g}$) hacimlerinin magnetik aktif karbonda daha fazla olduğu görülmüştür. Son olarak sulu çözeltilerden metilen mavisi gideriminde kullanılan magnetik aktif karbonun daha etkili ve düşük maliyette olduğu bildirilmiştir.

Köseoğlu ve ark. [75], yaptıkları çalışmada meyve suyu endüstrisi atığı olan portakal kabuğundan $ZnCl_2$ ve K_2CO_3 (potasyum karbonat) kimyasallarını kullanarak kimyasal aktivasyon yoluyla aktif karbon üretmişlerdir. Aktivasyon sıcaklığı $400\text{--}1000^\circ C$ arasında değişiklik göstermiş olup 1:1 ($ZnCl_2$ /portakal kabuğu) emdirme oranında her iki kimyasal için çalışılmıştır. Deneysel verilere göre $ZnCl_2$ için en geniş BET yüzey alanı $1215 \text{ m}^2/\text{g}$, K_2CO_3 için ise $1352 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak hesaplanmıştır. Aktivasyon sıcaklığındaki artış her iki kimyasaldan elde edilen aktif karbonlardaki verimin düşmesine neden olmuştur. Verim yüzdesine bakıldığında $ZnCl_2$ 'den daha yüksek verimde aktif karbon eldesi sağlanmıştır. Toplam gözenek hacmi, mezo ve mikro gözenek hacimleri de K_2CO_3 aktivasyonundan elde edilen aktif karbonlarda daha yüksek oranda belirlenmiştir. Farklı kimyasal madde kullanımı ile aktivasyon sıcaklıklarının özellikle aktif karbonun karakteristik özelliklerini etkilediği belirtilmiştir.

Nasrullah ve ark. [76], mangostan meyvesi kabuğundan $ZnCl_2$ kimyasal maddesi kullanılarak kimyasal aktivasyon ile 1:1–1:6 emdirme oranlarında $500\text{--}800^\circ C$ sıcaklık aralığında aktivasyon işlemi yapılmıştır. Optimum koşullarda 1:4 emdirme oranında $600^\circ C$ aktivasyon sıcaklığında üretilen aktif karbonlarda en geniş yüzey alanı $1621.8 \text{ m}^2/\text{g}$, ortalama gözenek çapı 4.4 nm , ve toplam gözenek hacmi $1.805 \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar doğrultusunda aktif karbonun metilen mavisi adsorpsiyonunda kullanımı gerçekleşmiştir.

Uçar ve ark. [77] yaptıkları bir çalışmada meyve suyu endüstrisi atığı olan nar çekirdeğinden $ZnCl_2$ kimyasal maddesi ile kimyasal aktivasyon yoluyla aktif karbon üretmişlerdir. 0.5, 1, 1.5 ve 2 emdirme oranlarında $600^\circ C$ ve $800^\circ C$ aktivasyon sıcaklıklarında aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen deneysel verilere

göre optimum şartlarda en geniş BET yüzey alanı 978.8 m²/g olarak belirlenmiştir. ZnCl₂ konsantrasyonunun aktif karbonun nihai verimi üzerinde önemli bir etkisi olduğu belirlenmiştir. Deneysel sonuçlara göre emdirme oranı ile aktivasyon sıcaklıklarının aktif karbonlarda farklı gözenek boyutları oluşturduğu belirtilmiştir. Farklı uygulamalarda adsorban madde olarak kullanılabilir olduğu görülmüştür.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada ham madde olarak portakal posasından kimyasal aktivasyon yoluyla aktif karbon üretilmiştir. Yapılan bu çalışma ile emdirme oranı ve aktivasyon sıcaklığının aktif karbonun proses parametreleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

Portakal posası çinko klorür kimyasalı ile 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 (ZnCl₂:Portakal Posası) (kütlece) olmak üzere 4 farklı emdirme oranında muamele edilerek 500-900°C sıcaklık aralığında aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Her aktivasyon sıcaklığında 4 farklı emdirme oranı olmak üzere toplam 20 örnek ile analizler tamamlanmıştır. Aktivasyon işlemi 5 farklı sıcaklık için, 200–300 cm³/dk N₂ gazı akış hızı ve 5°C/dk ısıtma hızında 2 saat tutularak aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Karbonizasyon işlemi sonrası 100 ml 1 N HCl çözeltisi ile yıkama işlemi gerçekleştirilerek aktivasyon ajanı olarak kullanılan ZnCl₂'nin süzülerek aktif karbon yapısından uzaklaştırılması sağlanmıştır.

Yapılan karakterizasyon çalışmalarında ham madde ve üretilen aktif karbonların analiz sonuçları karşılaştırılmıştır. Sırasıyla nem tayini, kül tayini, uçucu madde tayini sabit karbon tayini, elemental analiz (C, H, O içeriği), BET yüzey alanı analizi, FTIR analizi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri incelenmiştir. Aktivasyon işlemi sonrası farklı sıcaklık ve emdirme oranlarında üretilen aktif karbonların yüzde verim değerleri hesaplanmıştır.

Portakal posası ve aktif karbonların karbon, nitrojen, hidrojen ve oksijen içeriklerini belirlemek amacıyla elementel analizler gerçekleştirilmiştir. Ham madde ve üretilen aktif karbonların yüzey fonksiyonel özelliklerini belirlemek amacıyla FTIR analizi, yüzey alanını belirlemek amacıyla BET analizi, ham madde ve optimum koşullarda (500°C, 3:1 emdirme oranı) elde edilen aktif karbonların yüzey morfolojisini görüntülemek amacıyla SEM görüntüleri incelenmiştir. Analiz sonuçları emdirme oranı ve aktivasyon sıcaklığının aktif karbon karakterizasyonunda önemli ölçüde etkili olduğunu göstermiştir.

3.1. Materyal

3.1.1. Portakal posasının temini

Meyve suyu endüstrisi katı atığı olan portakal (*Citrus sinensis* L.) posası, Adana LİMKON Gıda San. ve Tic. A.Ş.'den temin edilmiştir.

3.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

Portakal posasının kimyasal aktivasyon işlemi için MERCK marka çinko klorür ($ZnCl_2$), karbonizasyon sonrası numuneyi yıkamak için 1 N hidroklorik asit çözeltisi (HCl) kullanılmıştır.

Çalışma içeriğine bağlı olarak, ham madde ve üretilen aktif karbonu kurutmak için ELEKTROMAG-M420 marka etüv, tartımlar için AND-GR-300 marka hassas terazi, karıştırma ve ısıtma işlemleri için WISE STIR-MSH 20A marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcı, süzme işlemleri için vakum pompası ve kaba filtre kağıtları, portakal posasının karbonizasyonu için PROTHERM PTF-12 marka borusal karbonizasyon fırını, öğütme işlemlerinde kullanmak üzere WARING marka blender kullanılmıştır.

3.3. Yöntem

3.3.1. Portakal posasının hazırlanması

Ham madde olarak temin edilen portakal posası öncelikle açık havada daha sonra $105\pm 3^\circ C$ 'de etüvde kurutulmuştur. Kurutma işlemi sonrası ham madde blenderda öğütülüp 1–2 mm boyutunda küçültülerek karbonizasyon işleminde kullanılmak üzere kapalı kaplarda muhafaza edilmiştir. Şekil 3.1 ve 3.2'de portakal posasına ait görseller ile Şekil 3.3'te öğütmede kullanılan blender verilmiştir. Şekil 3.4'te kurutulup öğütülen portakal posası verilmiştir.



Şekil 3.1. Açık havada kurutulmuş portakal posası.



Şekil 3.2. Etüvde kurutulan portakal posası.



Şekil 3.3. Öğütme işleminde kullanılan blender.



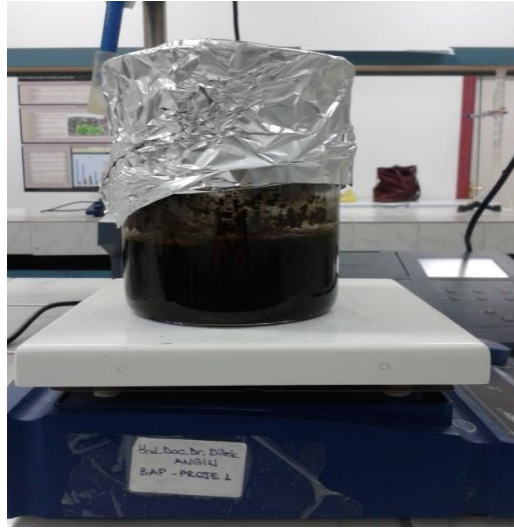
Şekil 3.4. Kurutulmuş portakal posası.

3.3.2. Portakal posasından aktif karbon üretimi

1–2 mm boyutunda öğütülen ham maddenin kimyasal aktivasyon ajanı olarak belirlenen çinko klorür ile aktivasyonu için 4 farklı emdirme oranında çalışılmış 1:1 oranındaki emdirme işlemi için 20 g $ZnCl_2$ cam beher içerisinde yaklaşık 250 ml saf su ile çözündürülmüş ve üzerine 20 g ham maddeden eklenmiştir. Olabilecek buharlaşmayı önlemek amacıyla beherin üzeri alüminyum folyo ile kapatılmıştır. Karışım manyetik karıştırıcıda $80^{\circ}C$ 'de 24 saat boyunca bekletilip karıştırılarak kimyasal emdirme işlemi tamamlanmıştır. Tablo 3.1'de farklı emdirme oranlarında tartılan $ZnCl_2$ miktarları verilmiştir.

Tablo 3.1. Farklı emdirme oranlarında çinko klorür ve ham madde miktarları.

Emdirme Oranı	Tartılan $ZnCl_2$ (g)	Tartılan ham madde (g)
1:1	20	20
2:1	40	20
3:1	60	20
4:1	80	20



Şekil 3.5. Portakal posasının $ZnCl_2$ ile emdirme işlemi.

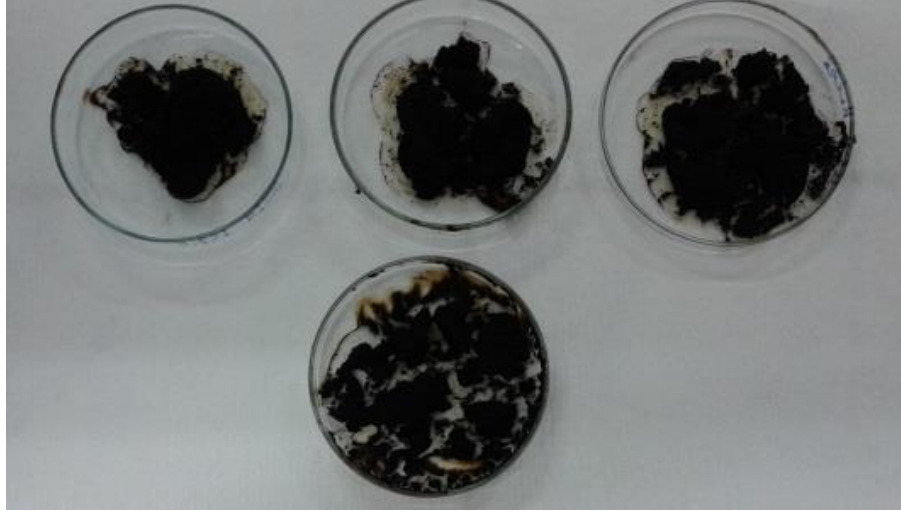
Kimyasal emdirme işlemi sonrası vakumlu pompa yardımıyla filtre kağıtlarından süzülerek süzülen numune petri kaplarına alınıp $105\pm 3^{\circ}C$ 'de etüvde 24 saat kurutulmuştur. Şekil 3.5'te emdirme işlemi, 3.6'da ise süzme işlemi düzeneği gösterilmiştir. Şekil 3.7'de süzme işlemi sonucu elde edilen süzüntü ve Şekil 3.8'de petri kabında etüvde kurutulan katı kısım belirtilmiştir.



Şekil 3.6. Vakum pompasında süzme işlemi düzeneği.



Şekil 3.7. Vakum pompasında süzme işlemi sonrası süzüntü.



Şekil 3.8. Etüvde kurutulan numuneler.

Numuneler kurutma işlemi sonrası öğütücü yardımıyla küçük parçalar haline getirilmiştir. Ardından numuneler küçük porselen krozelere tartılarak (10 ± 2 g) karbonizasyon işleminin uygulanacağı borusal fırına yerleştirilmiştir. İnert bir ortam ve sürükleyici bir etki sağlamasından dolayı taşıyıcı gaz olarak azot gazı (N_2) kullanılmıştır. Numuneler, azot gazının sisteme $200\text{--}300\text{ cm}^3/\text{dk}$ akış hızında verilmesiyle 500 , 600 , 700 , 800 ve 900°C 'lerde karbonize edilmiştir.

Karbonizasyon fırınında ısıtma hızı $5^\circ\text{C}/\text{dk}$, istenen sıcaklıkta bekleme süresi ise 2 saat olarak ayarlanmıştır. Hedeflenen sıcaklık ve bekleme süresi sonrası fırın soğumaya bırakılmıştır. Fırının yeteri kadar soğuması beklendikten sonra numuneler fırından çıkarılmıştır. Isıtma ve soğutma işlemleri süresince sistemde azot gazı akışı devam etmiştir.

Karbonizasyon sonucu tekrar öğütülen numuneler, 1 N HCl asit çözeltisiyle yıkanmıştır. Numuneler cam bir beher içine konularak üzerine 1 N HCl çözeltisinden bir miktar eklenmiş ve manyetik karıştırıcıda 90°C 'de 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Süre sonunda erlenmayer içerisine yerleştirilmiş hunilere süzgeç kağıdı yardımıyla beher içerisindeki numune paylaşırılarak süzme işlemi yapılmıştır. Numuneler ilk olarak saf su son olarak da soğuk saf su ile yıkanmıştır.

HCl ile yıkama işlemi ile organik ve mineral yapıları maddelerin ortamdaki uzaklaşmasını sağlamıştır. Yıkama işlemine yıkama suyunun pH'ı $6\text{--}7$ oluncaya kadar devam edilmiştir. Yıkama işlemi sonucu karbon etüvde $105 \pm 3^\circ\text{C}$ 'de 24 saat süreyle kurutulmuştur. Kurutma işlemi sonrası elekten geçirilen aktif karbonlar elek üstü ve elek altı olmak üzere karakterizasyon işlemleri için uygun koşullarda muhafaza

edilmiştir. Şekil 3.9’da aktifleştirme işlemlerinin gerçekleştiği karbonizasyon fırını, Şekil 3.10’da kurutma işlemlerinde kullanılan etüv ile Şekil 3.11 yıkanıp kurutulan aktif karbonların elekte öğütülüp muhafaza şekilleri gösterilmiştir.



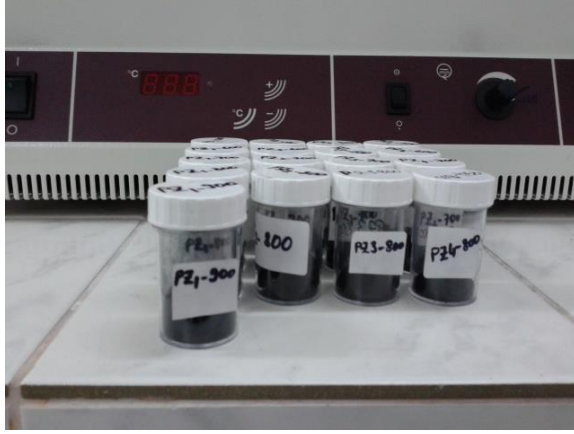
Şekil 3.9. Aktif karbon karbonizasyon fırını.



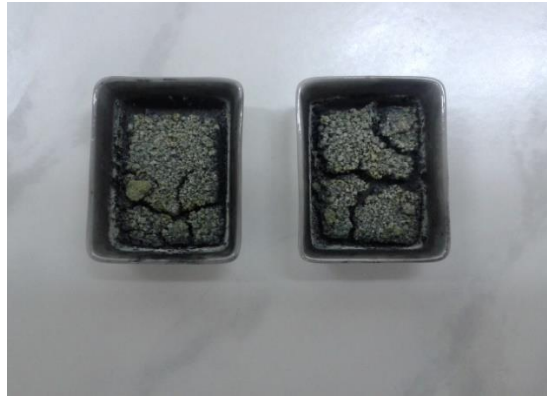
Şekil 3.10. Kurutma işleminde kullanılan etüv.



Şekil 3.11. Etüvde kurutulmuş elek üstü aktif karbonlar.



Şekil 3.12. Etüvde kurutulan elek altı aktif karbonlar.



Şekil 3.13. Karbonizasyon fırınından çıkan numune örnekleri.



Şekil 3.14. Yıkama ve kurutma sonrası aktif karbon.

Yukarıda verilen Şekil 3.12’de elek üstü ve elek altı aktif karbonlar, Şekil 3.13’te karbonizasyon fırınından çıkan örnekler, Şekil 3.14’te ise yıkama ve kurutma sonrası aktif karbon verilmiştir.

3.3.3. Portakal posası ve aktif karbonun karakterizasyonu

3.3.3.1. Nem tayini

Portakal posası ve posadan elde edilen aktif karbonun nem miktarı tayini sırasıyla ASTM D 2016-74 ve ASTM D 2867-09 standartlarına göre Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

Önceden sabit tartıma getirilmiş olan krozelere %0.2 duyarlılıkta bir miktar numune alınarak $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'ye getirilmiş etüvde 2 saat bekletilmiştir. Numuneler etüvden çıktıktan sonra desikatörde soğutulup tartılmıştır. İki tartım arasındaki fark 0.0001 oluncaya kadar işlem tekrarlanmıştır. Nem miktarı aşağıdaki eşitlik yardımı ile örneğin ağırlık yüzdesi olarak hesaplanmıştır.

$$(\%) \text{ Nem} = \frac{g_1 - g_2}{g_1} \quad (3.1)$$

g_1 = Örneğin ilk ağırlığı (g),

g_2 = Örneğin etüvde kurutulduktan sonraki ağırlığı (g).

3.3.3.2. Kül tayini

Portakal posası ve elde edilen aktif karbonun kül miktarı tayinleri sırasıyla ASTM D 1102-84 ve ASTM D 2866-11 standartlarına uygun olarak Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

900°C 'de sabit tartıma getirilen porselen krozelere yaklaşık 2 g numune alınarak kül fırınında 900°C 'de sabit tartıma gelinceye kadar ısıtılma tabii tutulmuştur.

Örnekteki kül miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır:

$$(\%) \text{ Kül} = \left(\frac{g_1}{g_2} \right) \times 100 \quad (3.2)$$

g_1 =Kül miktarı (g),

g_2 = Örneğin başlangıçtaki miktarı (g).

3.3.3.3. Uçucu madde tayini

Portakal posası ve posadan elde edilen aktif karbonun uçucu madde içerikleri ASTM E 897-82 ve ASTM D 5832-98 standartlarına uygun olarak Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

Buna göre, sabit tartıma getirilmiş kroze içine, havada kurutulmuş her bir örnekten ayrı ayrı 0.1 mg duyarlılıkta yaklaşık 1 gram tartılmıştır. Kroze kapağı kapatılıp örnek yanmayacak bir şekilde 950±20°C'deki fırında 7 dakika bekletilmiştir. Süre sonunda fırından çıkarılan örnek desikatörde soğutulularak tartılmıştır.

Örneklerdeki uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır:

$$(\%) \text{ Uçucu Madde Miktarı} = \left[\left(\frac{g_1 - g_2}{g_2} \right) \right] \times 100 - M \quad (3.3)$$

g_1 = Numunenin ilk miktarı (g),

g_2 = Numunenin fırında kurutulmasından sonraki miktarı (g),

M = Kullanılan numunenin nem yüzdesi.

3.3.3.4. Sabit karbon tayini

Uçucu madde, kül ve sabit karbon madde miktarı toplamını 100 kabul ederek, sabit karbon miktarı aşağıdaki gibi belirlenmiştir.

$$(\%) \text{ Sabit Karbon} = 100 - (\% \text{ Kül} + \% \text{ Uçucu Madde}) \quad (3.4)$$

3.3.3.5. Aktif karbon veriminin hesaplanması

Karbonizasyon işleminden sonra dört farklı emdirme oranında beş ayrı sıcaklıkta toplam 20 örneğin HCl ile yıkama, kurutma aşamaları sonrasında hassas terazide tartımı yapılarak % verim hesabı yapılmıştır. Verim hesabı aşağıda verilen formüle göre yapılmıştır.

$$(\%) \text{ Verim} = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad (3.5)$$

m_1 = Kuru temelde kullanılan ham maddenin kütlesi (g),

m_2 = Kuru temelde elde edilen aktif karbon kütlesi (g).

3.3.3.6. Elementel analiz

Portakal posası ve aktif karbonun içerdiği azot, karbon, hidrojen ve oksijen miktarlarını belirlemek amacıyla uygulanan elementel analiz, İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknoloji Araştırma Laboratuvarı'nda yaptırılmıştır.

3.3.3.7. Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı analizi

Portakal posası ve aktif karbonun yüzey alanını ve gözenek boyutunu belirlemek amacıyla yapılan BET Yüzey Alanı Analizi, Bursa Teknik Üniversitesi, Doğa Bilimleri, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'nde Micromeritics-TriStar II - Surface Area and Porosity cihazında yaptırılmıştır.

3.3.3.8. FTIR analizi

Yüzey fonksiyonel grupları belirlemek için FTIR (Fourier Transform Infrared Spectra) analizi, Sakarya Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü'nde SHIMADZU IR Prestige 21 cihazında yaptırılmıştır.

3.3.3.9. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü

Yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. SEM görüntüleri Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı'nda JEOL-JSM-6060 LV Taramalı Elektron Mikroskobu cihazında yaptırılmıştır.

3.3.3.10. TG ve DTG analizi

Termogravimetrik analizler olarak adlandırılan TG ve DTG analizi ile sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak meydana gelen ağırlık kaybı araştırılmıştır. TG ve DTG eğrileri Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı'nda TA Instruments SDT Q600 Termal Analiz cihazında yaptırılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Portakal Posasının Karakterizasyonu

Ham madde olarak seçilen portakal posasına ait nem, uçucu madde, kül içeriği ve sabit karbon miktarı aşağıdaki Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1. Portakal posasına ait genel analiz sonuçları.

Genel Analiz	Kütlece %
Nem	3.70
Uçucu Madde	82.70
Kül	2.80
Sabit karbon (farktan, kuru temel)	14.50

Ham madde olarak %10 nem içeriğinden daha az neme sahip biyokütlelerin aktif karbon üretiminde en iyi sonuca ulaştırdığı kabul edilmektedir. Bu çalışmadaki nem içeriği %3.7 olarak hesaplanmış olması ham madde olarak portakal posasının uygun olabileceğini göstermiştir.

Uçucu madde oranının yapılan çalışmalara göre %48-87 oranında olduğu belirlenmiş, bu çalışmada da %82.7 olduğu hesaplanmıştır. Karbonizasyon işlemi için önemli bir parametre olan uçucu madde miktarı sıcaklık artışı ile ortamdan uzaklaşmakta ve geriye aktif karbonun temeli olan sabit karbon kalmaktadır. Portakal posasındaki sabit karbon değeri %14.50 olarak farktan hesaplanmıştır.

Ham maddenin kül analizi ile içeriği inorganik madde oranı hesaplanır. Yapılan çalışmalarda kül içeriğinin %0.1-38 arasında olduğu görülürken bu çalışmada %2.8 olarak hesaplanmıştır. Düşük kül içeriğine sahip ham maddeden yüksek adsorbent niteliğinde aktif karbon üretilebileceği düşünülmektedir [17].

Portakal posasının BET yüzey alanı 0.704 m²/g olarak hesaplanmıştır. Ham maddedeki bu oranın aktifleşme sonrası arttığı ilerleyen çalışmalarda görülmüştür. Portakal posasına ait element içeriği Tablo 4.2’de verilmiştir.

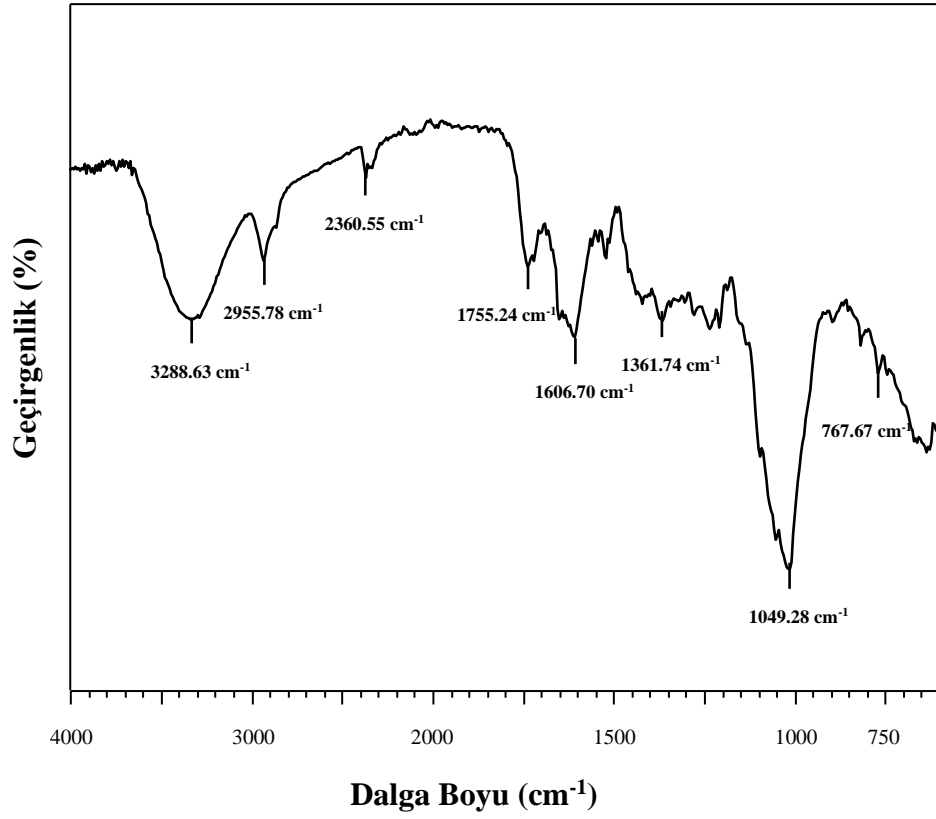
Tablo 4.2. Portakal posasına ait elemental analiz sonuçları.

Elemental Analiz	Kütlece %
C	45.05
H	6.29
N	1.66
S	0.03
O (farktan)	46.97

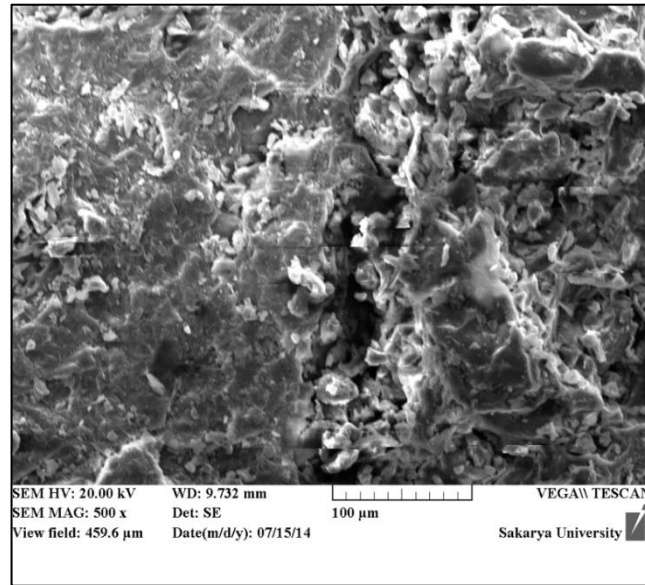
Portakal posasına ait element içeriğine bakıldığında yüksek C içerikli materyallerin aktif karbon üretimi için daha uygun olabileceği görülmüştür.

Portakal posası BET yüzey alanı $0.704 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak hesaplanmıştır. Farklı sıcaklık ve emdirme sürelerine bağlı olarak üretilen aktif karbonların yüzey alanında artış olmuştur.

Portakal posasına ait FTIR analizi sonuçları Şekil 4.1'de verilmiştir. 3288.63 cm^{-1} dalga boyunda beliren pik ham maddedeki fenol, karboksil veya alkol gibi hidroksil (-OH) gruplarının varlığını göstermiştir. Ancak bu band üretilen aktif karbonlarda gözlemlenmemiştir. 2955.78 cm^{-1} ve 1606.70 cm^{-1} dalga boyundaki pikler ise -CH, -CH₂, -CH₃, gibi simetrik veya asimetrik olmayan alifatik bandın var olduğunu belirtmiştir. Bu bandlar portakal posasında daha iyi görülmüştür. 1361.74 cm^{-1} ve 1049.28 cm^{-1} dalga boyundaki pikler C-O gerilmesi ve O-H deformasyon titreşimlerine neden olan primer, sekonder ve tersiyer alkoller ile fenoller, eterler ve esterlerin varlığı sonucu oluşmuştur 767.67 cm^{-1} dalga boyundaki pik aromatik C-H gerilme titreşimleri bitişik aromatik hidrojen yapılarının bağlı olduğunu göstermiştir [78].



Şekil 4.1. Portakal posasına ait FTIR spektrumları.



Şekil 4.2. Portakal posasının x500 taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.

Şekil 4.2’de verilen portakal posasına ait SEM görüntüsünde boşluklu yapının henüz oluşmadığı ve gözeneklerin net olarak belirlenemediği görülmüştür.

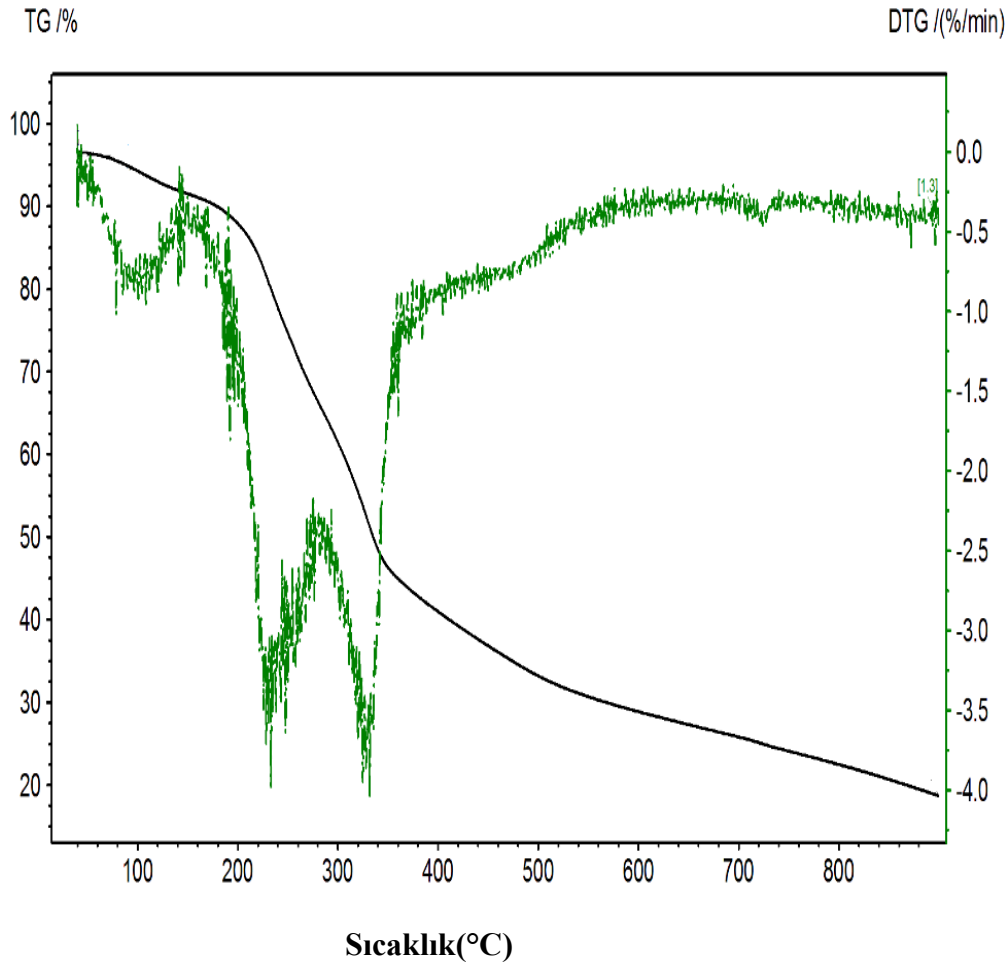
Termal Analiz Uluslar Arası Konfederasyonu olan ICTA’ya göre (International Confederation for Thermal Analysis) termal analiz yöntemleri, bir maddeye kontrollü

biçimde sıcaklık programı uygulanırken, o maddenin bir fiziksel özelliğinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçülmesini içeren tekniklerin tümü olarak tanımlanır. [79].

Termal analiz yöntemleri genel olarak numunenin fiziksel özelliklerinde meydana gelen bazı değişimlerin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü tekniklerdir. Termal analiz yöntemleri, maddelerin yapılarını belirlemede, safsızlık kontrolünde yaygın olarak kullanılır.

TG (Termogravimetrik) analizlerinde numune belirli sıcaklıklarda ısıtılmakta ve numunenin ağırlığındaki değişim sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydedilirken DTG (Diferansiyel Termogravimetrik) analizlerinde ağırlık kaybı hızı, sıcaklığın veya sürenin fonksiyonu olarak kaydedilebilir [80].

Portakal posasına ait TG ve DTG termogramlarına ait pikler Şekil 4.3'te gösterilmiştir.



Şekil 4.3. TG/DTG Termogramları.

TG/DTG analizi ile portakal posasının sıcaklık-kütle kaybı ilişkisi araştırılmıştır.

TG eğrilerinde analiz edilen materyalin hangi sıcaklıklarda ağırlık kaybı olduğu belirlenir. DTG eğrisinde ise, en fazla ağırlık kaybının hangi sıcaklık veya sıcaklık aralığında olduğu gösterilir.

TG grafiğinden portakal posasının termal bozunmasının üç basamakta gerçekleştiği görülmektedir. İlk belirlenen ağırlık kaybı prosesin başlangıcında, 20-220°C sıcaklık aralığında serbest nem içeriğinin buharlaşması sonucu oluşmuştur. I. Basamakta ağırlık kaybı %6, II. basamakta ise ağırlık kaybı yaklaşık %40 olarak hesaplanmıştır. III. basamakta ise ağırlık kaybının yaklaşık %27.5 olduğu belirlenmiştir. Sıcaklık artışı ile birlikte posadaki bağlı su ortamdan uzaklaşmıştır.

TG eğrisine göre, en fazla kütle kaybının ikinci bozunma aşamasında gerçekleştiği görülmüştür. 220-340°C arasındaki belirgin düşüşün uçucu madde salınımından kaynaklandığı görülmüştür. 340°C sonrası bazı yapılarda termal bozunma olduğunu ifade ederken, posa miktarının tamamının bitmediğini göstermiştir.

TG eğrisine göre, toplam kütle kaybının %73.5'a yakın olduğu böylelikle ham maddenin emdirme işlemi yapılmadan piroliz edilmesinin aktif karbon verimini olumlu olarak etkilemeyeceğini düşündürmüştür.

Termogravimetrik analiz sonuçları beş farklı aktivasyon sıcaklığında 500-600-700-800-900°C aktif karbon üretiminde ham madde olarak portakal posası kullanımının uygun olduğunu doğrular niteliktedir [89-92]. En iyi aktif karbon veriminin ve en yüksek sabit karbon içeriğinin hangi sıcaklıkta sağlanabileceği yönünde yorum yapılabilir.

DTG eğrisine göre ise en yüksek termal bozunmanın görüldüğü sıcaklık aralığı 225-325 °C arasında olduğu görülmüştür. [94, 95].

4.2. Elde Edilen Aktif Karbonların Verimi

Tablo 4.3'te portakal posasından üretilen aktif karbonların 1:1, 2:1, 3:1 ve 4:1 emdirme oranları ve 500-900°C aralığındaki verim hesaplama sonuçları verilmiştir.

Tablo 4.3. Farklı sıcaklık ve emdirme oranlarında elde edilen aktif karbon verimleri.

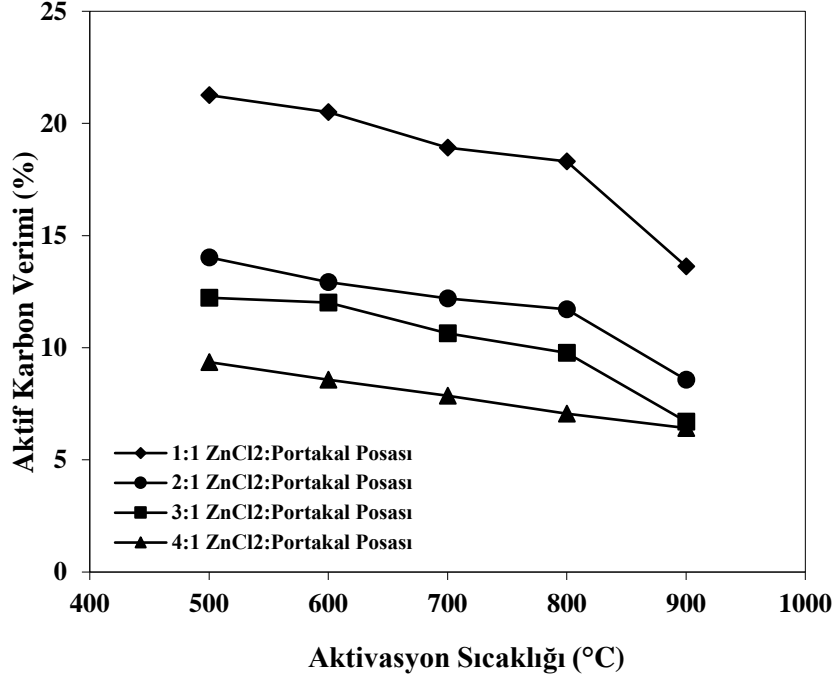
Sıcaklık (°C)	Emdirme Oranları			
	1:1	2:1	3:1	4:1
500	21.26	14.03	12.23	9.36
600	20.51	12.93	12.01	8.27
700	18.92	12.20	10.65	7.86
800	18.30	11.72	9.77	7.06
900	13.63	8.57	6.71	6.42

Yukarıda verilen tabloda aktivasyon sıcaklığının artması ile tüm emdirme oranlarında elde edilen aktif karbon verimlerinde düşüş olduğu görülmüştür.

Emdirme oranının artması sonucu daha fazla kimyasal ajan ile muamele eden ham maddenin veriminin azaldığı belirtilmiştir. Aktivasyon sıcaklığının artması ile termal bozunma oranı daha yoğun ve hızlı bir şekilde gerçekleştiği görülmüştür.

Emdirme oranı ve aktivasyon sıcaklığının aktif karbon verimini etkileyen önemli parametreler olduğu belirlenmiştir. Artan emdirme oranları ile daha fazla $ZnCl_2$ kullanımının yapıda fazla kırılmalara sebep olarak mezo gözenek yapısının artmasına neden olmuştur. Aynı zamanda aktivasyon sırasında hem dehidrasyona hem de yapının aromatikleşmesine olanak sağlamıştır [17].

Aktif karbon verimlerinin farklı sıcaklık ve emdirme oranlarındaki değişim aşağıdaki Şekil 4.4'te verilmiştir. Aktivasyon sıcaklığının artması ile aktif karbon verimindeki düşüş daha belirgin hale gelmiştir.



Şekil 4.4. Farklı sıcaklık ve emdirme oranlarındaki aktif karbon verimlerinin çizgi grafiği olarak gösterimi.

4.3. Elde Edilen Aktif Karbonların Karakterizasyonu

Aktif karbon üretiminde 1:1 emdirme oranındaki aktif karbonun aktivasyon sıcaklığına göre nem ve kül içerikleri ile uçucu madde, sabit karbon oranları verilmiştir. Aktivasyon sıcaklığının artması sonucu nem ve uçucu madde içeriğinde azalış görülürken, kül içeriği ve sabit karbon oranında artış meydana gelmiştir. Farklı aktivasyon sıcaklıklarındaki değişimler Tablo 4.4, Tablo 4.5, Tablo 4.6 ve Tablo 4.7’de verilmiştir.

Tablo 4.4. Farklı aktivasyon sıcaklıklarında 1:1 ZnCl₂:Portakal Posası emdirme oranı genel analiz sonuçları.

Özellikler (Kütlece%)	Aktivasyon Sıcaklığı				
	500°C	600°C	700°C	800°C	900°C
Nem içeriği	7.3	7.58	7.25	7.23	4.91
Uçucu madde	19.28	17.69	16.10	12.61	7.29
Kül içeriği	0.33	1.08	1.26	3.71	5.83
Sabit karbon *	80.39	81.23	82.64	83.68	86.88

*Farktan

2:1 emdirme oranındaki aktif karbonun aktivasyon sıcaklığına göre nem ve kül içerikleri ile uçucu madde, sabit karbon oranları Tablo 4.4’de verilmiştir.

Buna göre uçucu madde oranında azalış görülürken kül içeriği ile sabit karbon oranında artış olmuştur.

Tablo 4.5. Farklı aktivasyon sıcaklıklarında 2:1 ZnCl₂:Portakal Posası emdirme oranı genel analiz sonuçları

Özellikler (Kütlece %)	Aktivasyon Sıcaklığı				
	500°C	600°C	700°C	800°C	900°C
Nem içeriği	5.67	6.98	6.52	3.33	5.21
Uçucu madde	12.18	9.52	8.04	4.83	4.01
Kül içeriği	4.16	6.68	7.01	9.53	10.43
Sabit karbon*	83.66	83.80	84.95	85.54	85.56

*Farktan

3:1 emdirme oranındaki aktif karbonun aktivasyon sıcaklığına göre nem ve kül içerikleri ile uçucu madde, sabit karbon oranları Tablo 4.5'te verilmiştir. Buna göre uçucu madde oranında azalış görülürken sabit karbon oranında artış olmuştur.

Tablo 4.6. Farklı aktivasyon sıcaklıklarında 3:1 ZnCl₂:Portakal Posası emdirme oranı genel analiz sonuçları

Özellikler (Kütlece %)	Aktivasyon Sıcaklığı				
	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C
Nem içeriği	8.37	5.50	7.18	2.80	2.94
Uçucu madde	9.18	9.17	8.54	7.95	6.58
Kül içeriği	0.57	0.54	0.57	0.59	0.23
Sabit karbon*	90.25	90.29	90.89	91.46	93.19

*Farktan

Tablo 4.7. Farklı aktivasyon sıcaklıklarında 4:1 ZnCl₂:Portakal Posası emdirme oranı genel analiz sonuçları

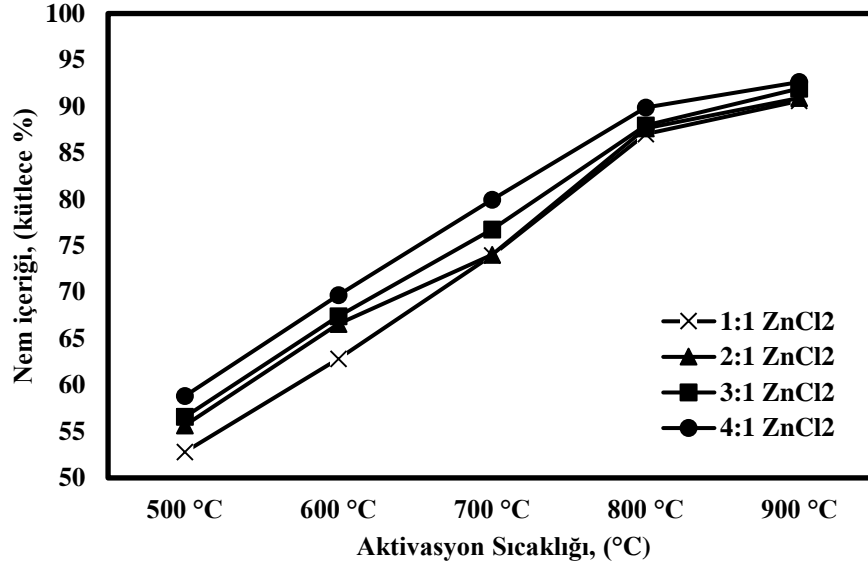
Özellikler (Kütlece %)	Aktivasyon Sıcaklığı				
	500°C	600°C	700°C	800°C	900°C
Nem içeriği	8.52	6.99	3.52	3.26	8.84
Uçucu madde	19.34	18.24	13.41	11.99	11.46
Kül içeriği	0.26	0.99	0.57	0.77	0.8
Sabit karbon*	80.4	80.77	86.02	87.24	87.74

*Farktan

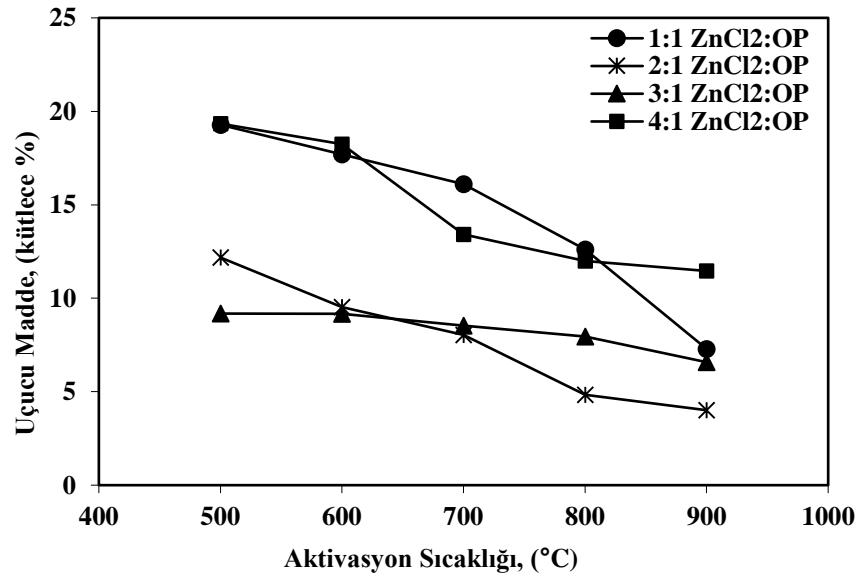
Analiz sonuçları aktivasyon prosesinin sabit karbon içeriğinde farklı sıcaklık ve emdirme oranlarında artışa neden olduğunu göstermiştir [85].

Uçucu madde ve kül içeriklerinin genel olarak ham maddeye göre azaldığı belirtilmiştir [85]. Karbonizasyon işlemi ile birlikte ham maddedeki uçucu madde ve nemin uzaklaşması sağlanmıştır. Farklı emdirme oranlarında değişen

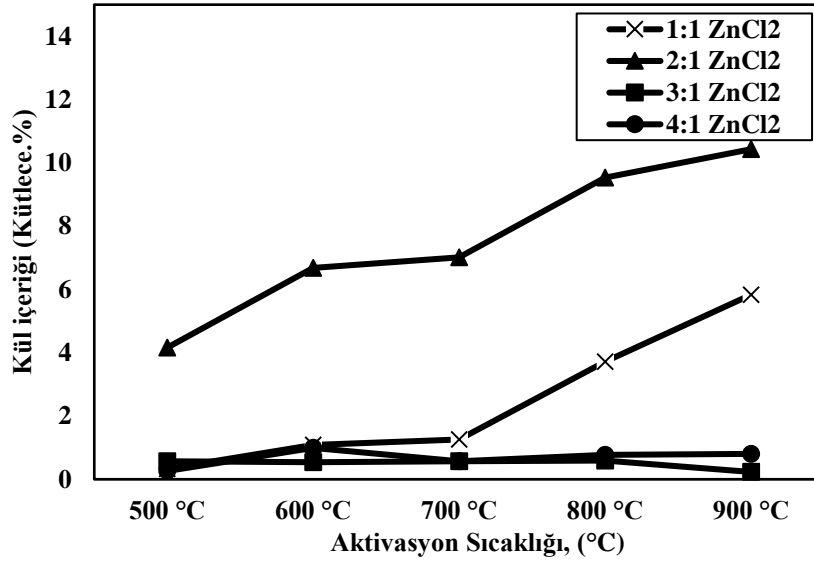
aktivasyon sıcaklığının nem içeriği, uçucu madde miktarı, kül içeriği ve sabit karbon miktarındaki değişimleri gösteren grafikler Şekil 4.5, 4.6, 4.7 ve 4.8'de verilmiştir.



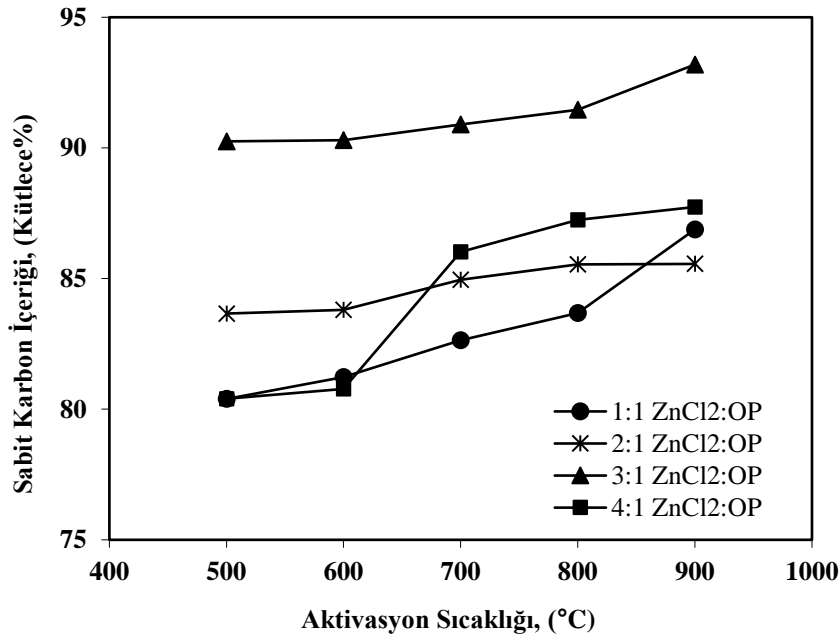
Şekil 4.5. Farklı emdirme oranlarında aktivasyon sıcaklığının nem içeriği üzerine etkisi.



Şekil 4.6. Farklı emdirme oranlarında aktivasyon sıcaklığının uçucu madde miktarı üzerine etkisi.



Şekil 4.7. Farklı emdirme oranlarında aktivasyon sıcaklığının kül içeriği üzerine etkisi.



Şekil 4.8. Farklı emdirme oranlarında aktivasyon sıcaklığının sabit karbon içeriği üzerine etkisi.

4.4. Portakal Küspesi ve Aktif Karbonun Karakterizasyon Özellikleri

Portakal posası ve aktif karbonun karakterizasyonu amacıyla yapılan ham madde ve en geniş BET yüzey alanı elde edilen optimum şartlardaki aktif karbonun (3:1, 500°C) nem, kül, uçucu madde, sabit karbon ve elementel analiz sonuçlarının özeti Tablo 4.8'de verilmiştir.

Tablo 4.8. Portakal posası ve aktif karbonun karakterizasyon sonuçları.

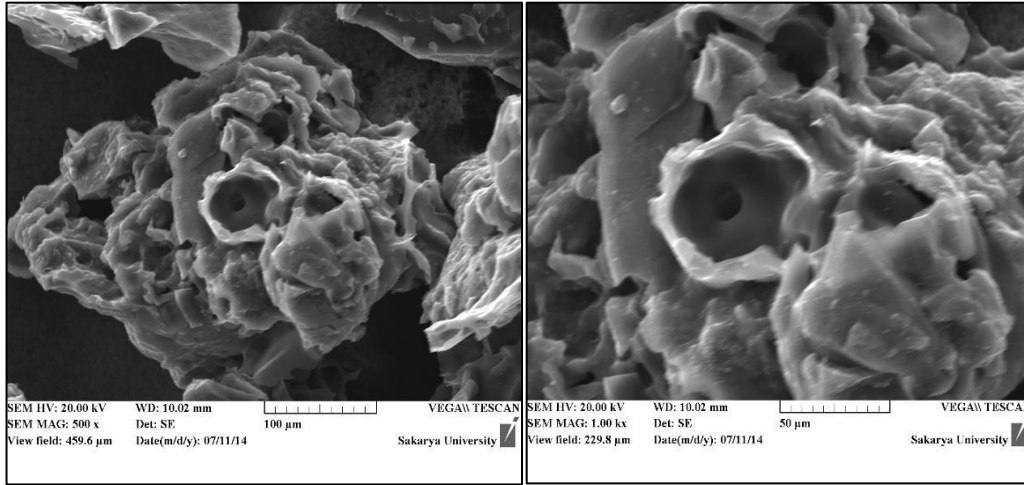
Özellikler	Portakal Posası (kütlece %)	Aktif Karbon (kütlece %)
Analizler		
Nem içeriği	3.70	8.37
Uçucu madde	82.70	9.18
Sabit karbon	14.50	90.25
Kül	2.80	0.57
Elementel analiz		
Karbon	45.05	56.57
Hidrojen	6.29	2.68
Nitrojen	1.66	2.77
Sülfür	0.03	0.08
Oksijen	46.97	37.90
Yüzey özellikleri		
BET yüzey alanı (m ² /g)	0.704	1779.48
Mikrogözenek alanı (m ² /g)	-	1383.20
Mezogözenek alanı (m ² /g)	-	396.28
Toplam gözenek hacmi (cm ³ /g)	-	1.343
Mikrogözenek hacmi (cm ³ /g)	-	1.100
Ortalama gözenek çapı (nm)	-	1.98

Analiz sonuçlarına bakıldığında, portakal posasındaki uçucu yağ bileşenlerinin (D-limonen vb.) yüksek aktivasyon sıcaklıklarında daha kolay uzaklaştığı için ısıtma işlemi birlikte azaldığı görülmüştür [14, 86]. Aktivasyon işlemi ile uçucu madde miktarı azalmış, sabit karbon oranı ise artmıştır. Sabit karbon içeriğinin portakal posasında %14.50 oranında iken aktif karbondaki %90.25'e kadar çıktığı görülmüştür.

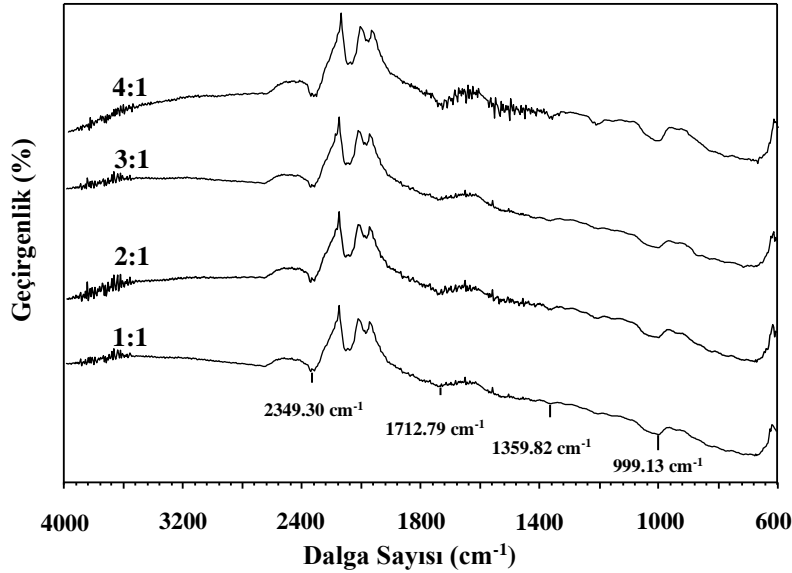
Elementel analiz sonuçlarında karbon miktarı portakal posasında %45.05 olarak tespit edilirken aktif karbondaki bu oranın %56.57 olduğu görülmüştür. Karbon içeriğinin artmasına karşın oksijen ve hidrojen içeriği azalmıştır. Sülfür içeriğinin portakal posası ve aktif karbon için (%0.1'den az) yakın değerler olduğu saptanmıştır. Aktivasyon işleminin sülfür içeriğini önemli ölçüde etkilemediği belirlenmiştir.

Aktif karbon ve aktif karbon uygulamalarında en önemli parametrelerden biri olan yüzey alanı 0.704 m²/g'dan 1779.48 m²/g'a yükselmiştir. Aktivasyon ajanı olarak ZnCl₂'nin kullanılmasıyla geniş mikro gözenek ve daha düşük mezo gözenek yapısında aktif karbon üretilmesi sağlanmıştır. Portakal posasının ZnCl₂ ile emdirilmesi ile ham maddenin selülozik yapısı bozulmuş ve dehidrasyona sebep olduğu görülmüştür. Ayrıca gözenekli yapının oluşarak düzenlenmesi sağlanmıştır. [87]. Analiz sonuçları aktif karbonun çeşitli alanlarda adsorban madde olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır [52].

SEM görüntüleri 3:1 oranında 500°C sıcaklıkta üretilen aktif karbonların 500 ve 1000 büyütme hali ile Şekil 4.9’da gösterilmiştir. Portakal kütüğü ve aktif karbon arasında yüzey morfolojisi bakımından önemli farklılıklar olduğu görülmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde aktif karbonun dış yüzeyinin tamamı boşluklardan oluşmaktadır. Karbonizasyon işlemi başlangıcında $ZnCl_2$ ’nin boşlukları doldurması ve işlem sonunda buharlaşması nedeniyle aktif karbon yüzey morfolojisinin boşluklu yapıda olmasına neden olmuştur [56].



Şekil 4.9. Portakal kütüğünden üretilen aktif karbonun x500 ve x1000 taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.



Şekil 4.10. Portakal posasından farklı emdirme oranlarında üretilen aktif karbonların FTIR spektrumları.

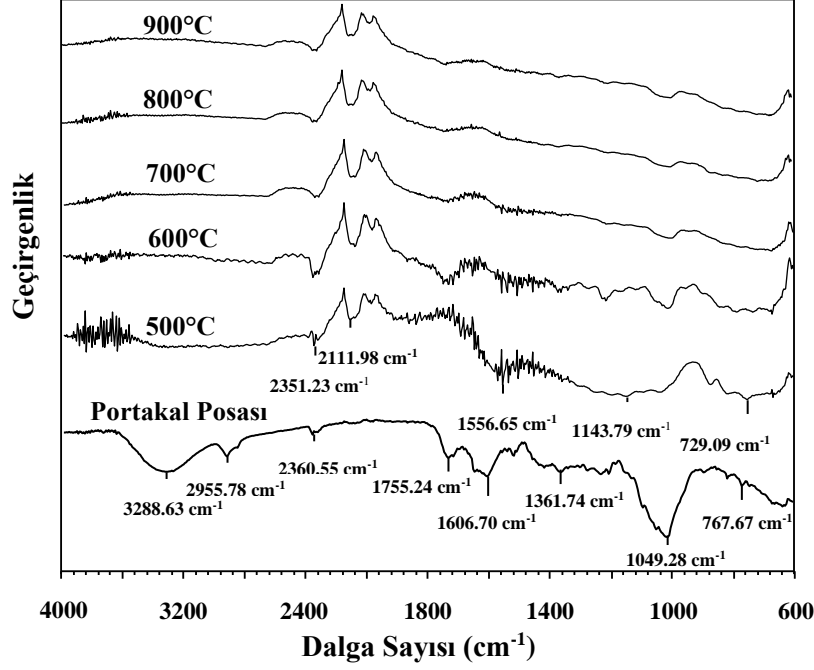
Şekil 4.10 ve 4.11’de farklı sıcaklık ve emdirme oranlarındaki aktif karbonların ve portakal posası ile beraber kıyaslamalı FTIR spektrumları verilmiştir.

Portakal posasındaki yaklaşık 3289 dalga sayısında tespit edilen band –OH gruplarındaki gerilme şiddetine bağlı olarak pik vermiştir. Bu bandın farklı emdirme oranlarından üretilen aktif karbonlarda gözlemlenmediği görülmüştür.

Aktivasyon işlemi ile beraber bu bandın yok olduğu saptanmıştır. Spektrumda görülen –OH pikleri fenolik ve karboksilik asitlerin varlığını 2955–1606 cm^{-1} ’de görülen ise asimetrik ve simetrik C–H titreşimleri alifatik yapıların (CH, –CH₂ veya –CH₃) varlığını göstermektedir [56, 67, 79].

1040 ve 1362 cm^{-1} arasındaki pikler, C–O gerilmesi ve O–H deformasyon titreşimleri gösteren fenolik bileşikler, eterler, esterler ile primer, sekonder ve tersiyer alkoller, varlığında meydana gelmiştir. 750 ve 950 cm^{-1} arasındaki pik değerleri, mono- ve polisiklik ikame edilmiş aromatik grupların varlığını ifade etmektedir.

Aktif karbonun FTIR spektrumu ham maddenin FTIR spektrumu ile karşılaştırıldığında fonksiyonel gruplarında değişimler olduğu görülmektedir. Aktif karbon üretiminde fonksiyonel gruplar ham madde ile karşılaştırıldığında azalış gösterdiği görülmüştür. Bu durum karbonil ve aromatik grupların ısıtılardan etkilendiğini göstermektedir [88].



Şekil 4.11. Portakal posasından ve portakal posasından üretilen aktif karbonların farklı aktivasyon sıcaklıklarında elde edilen FTIR spektrumları.

Termal analiz yöntemleri genel olarak numunenin fiziksel özelliklerinde meydana gelen bazı değişimlerin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü tekniklerdir. Termal analiz yöntemleri, maddelerin yapılarını belirlemede, safsızlık kontrolünde yaygın olarak kullanılır. TG (Termogravimetrik) analizlerinde numune belirli sıcaklıklarda ısıtılmakta ve numunenin ağırlığındaki değişim sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydedilirken DTG (Diferansiyel Termogravimetrik) analizlerinde ağırlık kaybı hızı, sıcaklığın veya sürenin fonksiyonu olarak kaydedilebilir [80].

Farklı sıcaklık ve emdirme oranlarında üretilen aktif karbon elementel analiz (C, H, S, N, O) sonuçları ise Tablo 4.9, 4.10, 4.11 ve 4.12’de verildiği gibidir.

Tablo 4.9. Farklı aktivasyon sıcaklıklarında 1:1 ZnCl₂:Portakal Posası emdirme oranı elemental analiz sonuçları.

Nihai Analiz (Kütlece %)	Aktivasyon Sıcaklığı				
	500°C	600°C	700°C	800°C	900°C
C	52.79	62.82	73.95	87.03	90.59
H	2.33	2.29	2.23	2.15	2.14
N	0.76	0.71	0.82	0.78	0.88
S	0.09	0.06	0.06	0.05	0.05
O*	44.03	34.12	22.94	9.99	6.34

*Farktan

Tablo 4.10. Farklı aktivasyon sıcaklıklarında 2:1 ZnCl₂:Portakal Posası emdirme oranı elemental analiz sonuçları.

Nihai Analiz (Kütlece %)	Aktivasyon Sıcaklığı				
	500°C	600°C	700°C	800°C	900°C
C	55.65	66.57	74.03	87.65	90.90
H	2.69	2.55	2.44	2.32	2.15
N	0.81	0.52	0.74	0.81	1.06
S	0.09	0.08	0.11	0.09	0.14
O*	40.76	30.28	22.68	9.13	5.75

*Farktan

Tablo 4.11. Farklı aktivasyon sıcaklıklarında 3:1 ZnCl₂:Portakal Posası emdirme oranı elemental analiz sonuçları.

Nihai Analiz (Kütlece %)	Aktivasyon Sıcaklığı				
	500°C	600 °C	700°C	800°C	900°C
C	56.57	67.41	76.75	87.96	91.92
H	2.68	2.84	2.57	2.49	2.25
N	2.77	0.94	1.12	0.79	0.47
S	0.08	0.12	0.10	0.11	0.16
O*	37.90	28.69	19.46	8.65	5.2

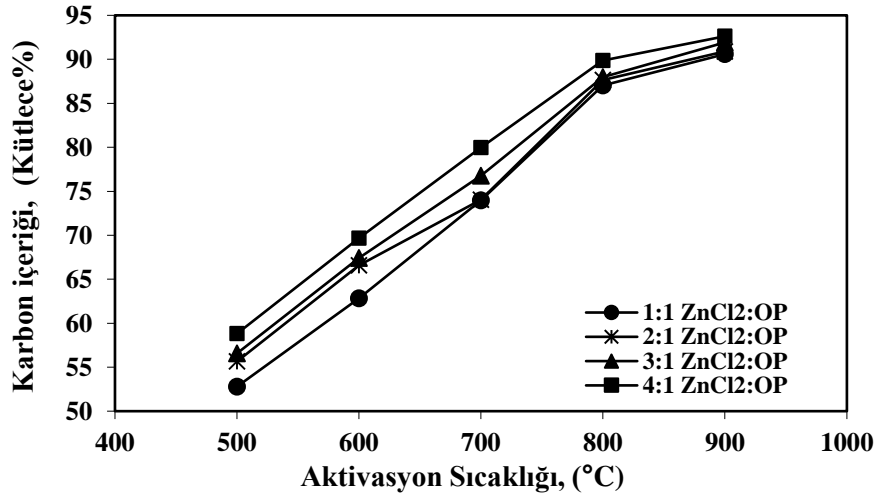
*Farktan

Tablo 4.12. Farklı aktivasyon sıcaklıklarında 4:1 ZnCl₂:Portakal Posası emdirme oranı elemental analiz sonuçları.

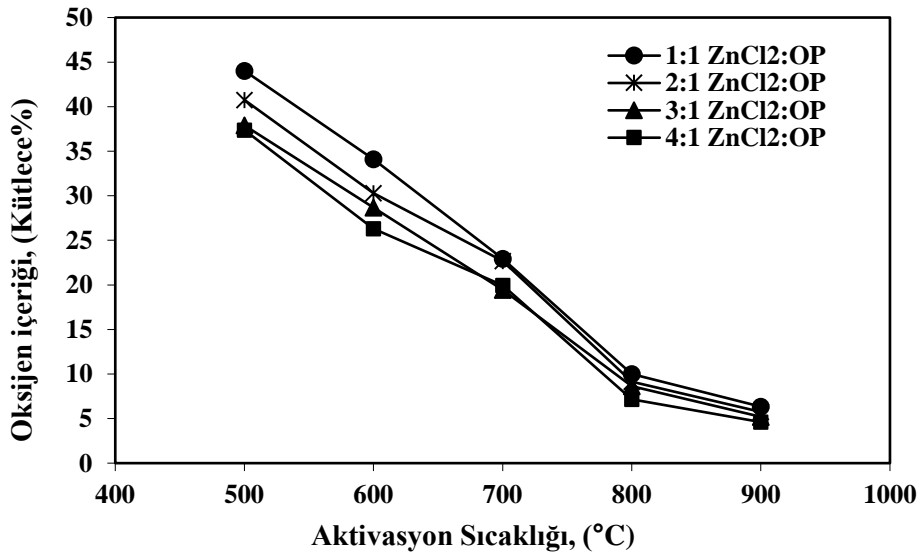
Nihai Analiz (Kütlece %)	Aktivasyon Sıcaklığı				
	500°C	600°C	700°C	800°C	900°C
C	58.81	69.68	79.96	89.88	92.62
H	2.98	2.86	2.61	2.06	2.01
N	0.75	1.07	0.96	0.82	0.61
S	0.08	0.08	0.08	0.12	0.15
O*	37.38	26.31	19.94	7.15	4.61

*Farktan

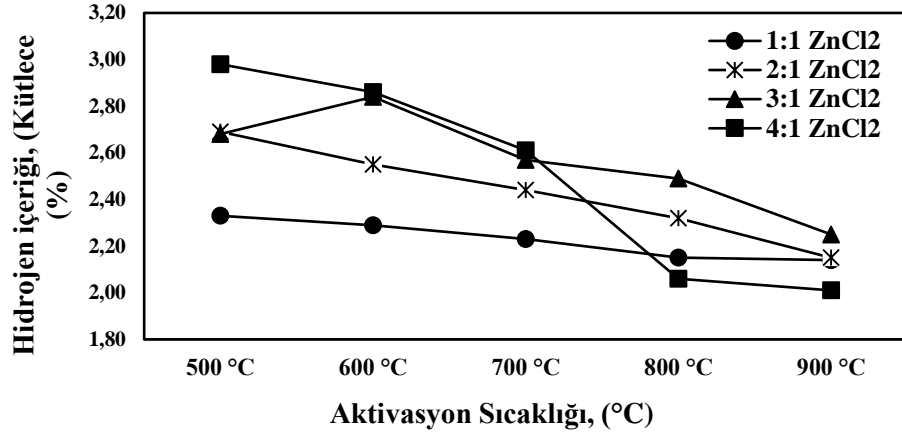
Elemental analiz sonuçlarındaki değişimler daha belirgin olarak Şekil 4.12, 4.13, 4.14, 4.15 ve 4.16’da verilmiştir.



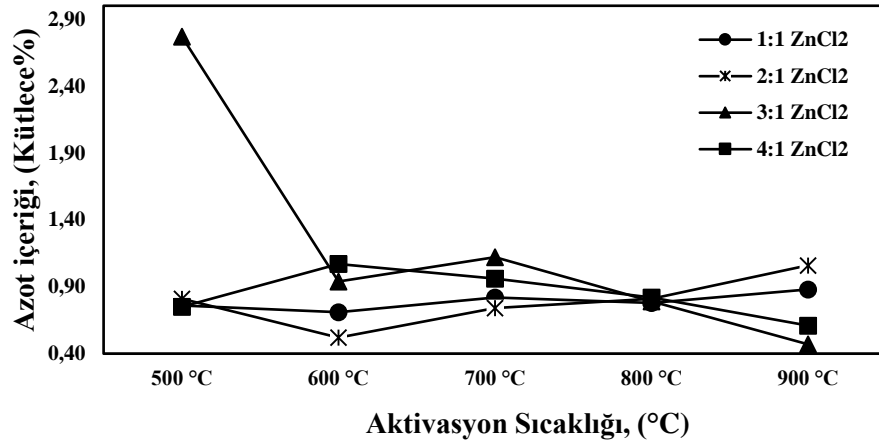
Şekil 4.12. Farklı emdirme oranlarında aktivasyon sıcaklığının karbon içeriğine etkisi.



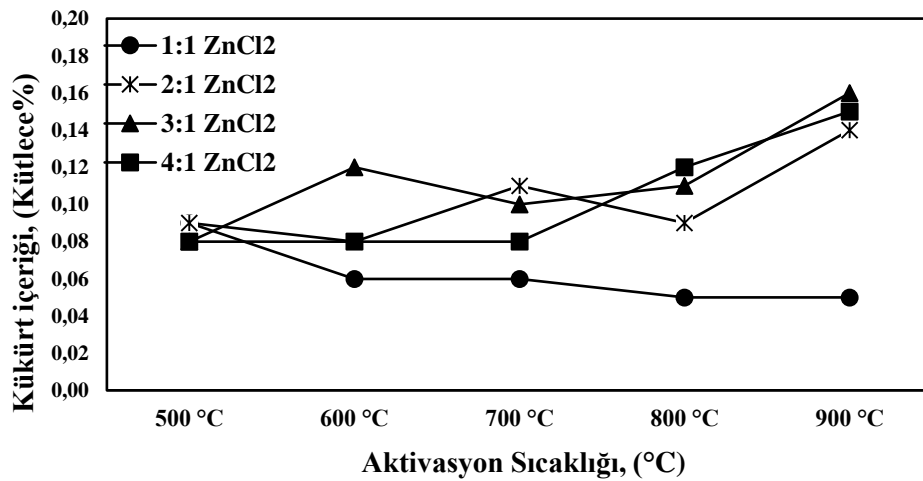
Şekil 4.13. Farklı emdirme oranlarında aktivasyon sıcaklığının oksijen içeriği üzerine etkisi.



Şekil 4.14. Farklı emdirme oranlarında aktivasyon sıcaklığının hidrojen içeriği üzerine etkisi.



Şekil 4.15. Farklı emdirme oranlarında aktivasyon sıcaklığının azot içeriği üzerine etkisi.



Şekil 4.16. Farklı emdirme oranlarında aktivasyon sıcaklığının kükürt içeriği üzerine etkisi.

Üretilen aktif karbonların BET yüzey alanı, mikro ve mezo gözenek alanları, toplam gözenek hacmi, mikro gözenek hacmi ve gözenek çapı değerleri aşağıdaki Tablo 4.13, 4.14, 4.15 ve 4.16’da verilmiştir.

Tablo 4.13. Farklı aktivasyon sıcaklıklarında 1:1 ZnCl₂:Portakal Posası emdirme oranı yüzey özellikleri analiz sonuçları.

Yüzey Özellikleri	Aktivasyon Sıcaklığı				
	500°C	600°C	700°C	800°C	900°C
BET Yüzey Alanı (m ² /g)	1510.74	1482.00	1437.84	1095.65	1017.84
Mikro Gözenek Alanı (m ² /g)	1125.50	1117.45	1079.74	821.25	795.75
Mezo Gözenek Alanı (m ² /g)	385.24	364.55	358.10	274.40	222.09
Toplam Gözenek Hacmi (m ³ /g)	1.0810	0.9178	0.8959	0.8153	0.8071
Mikro Gözenek Hacmi (m ³ /g)	0.8540	0.8152	0.7436	0.7389	0.7362
Gözenek Çapı (nm)	1.65	1.68	1.63	1.50	1.52

1:1 emdirme oranında farklı aktivasyon sıcaklıklarından elde edilen aktif karbonların analiz sonuçlarına göre en geniş yüzey alanı 500°C aktivasyon sıcaklığında elde edilen aktif karbonda 1510.74 m²/g olarak belirlenmiştir. Aktivasyon sıcaklığının artması ile birlikte BET yüzey alanının azaldığı görülmüştür. Mikro ve mezo gözenek alanlarının, toplam gözenek ve mikro gözenek hacimlerinin de aktivasyon sıcaklığı artışına bağlı olarak kademeli olarak düştüğü saptanmıştır. Gözenek çapı değerlerinin ise değişken olduğu belirlenmiş, en yüksek değer 600°C sıcaklıkta 1.68 nm olduğu görülmüştür.

Tablo 4.14. Farklı aktivasyon sıcaklıklarında 2:1 ZnCl₂:Portakal Posası emdirme oranı yüzey özellikleri analiz sonuçları

Yüzey Özellikleri	Aktivasyon Sıcaklığı				
	500°C	600°C	700°C	800°C	900°C
BET Yüzey Alanı (m ² /g)	1651.63	1540.00	1471.89	1334.69	1318.68
Mikro Gözenek Alanı (m ² /g)	1252.50	1155.68	1104.32	1021.00	1015.30
Mezo Gözenek Alanı (m ² /g)	399.13	384.32	367.57	313.69	303.38
Toplam Gözenek Hacmi (m ³ /g)	1.1280	1.096	0.9153	0.8452	0.8361
Mikro Gözenek Hacmi (m ³ /g)	0.8811	0.8678	0.7655	0.7190	0.7175
Gözenek Çapı (nm)	1.77	1.75	1.74	1.74	1.72

2:1 emdirme oranında farklı aktivasyon sıcaklıklarından elde edilen aktif karbonların analiz sonuçlarına göre en geniş yüzey alanı 500°C aktivasyon sıcaklığında elde edilen aktif karbonda 1651.63 m²/g olarak belirlenmiştir. Aktivasyon sıcaklığının artması ile birlikte BET yüzey alanının azaldığı görülmüştür. Mikro ve mezo gözenek alanlarının,

toplam gözenek ve mikro gözenek hacimlerinin de aktivasyon sıcaklığı artışına bağlı olarak kademeli olarak düştüğü saptanmıştır. Gözenek çapı değerlerinin ise değişken olduğu belirlenmiş, en yüksek değer 500°C sıcaklıkta olduğu belirlenmiştir. Aktivasyon sıcaklığı 700°C ve 800°C iken elde edilen sonuçların aynı olduğu görülmüştür.

Tablo 4.15. Farklı aktivasyon sıcaklıklarında 3:1 ZnCl₂:Portakal Posası emdirme oranı yüzey özellikleri analiz sonuçları

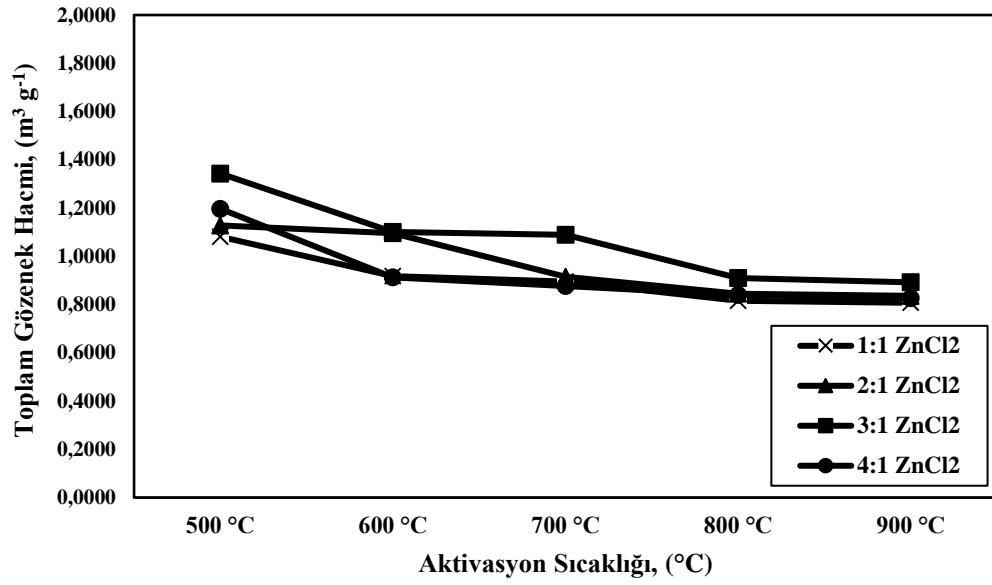
Yüzey Özellikleri	Aktivasyon Sıcaklığı				
	500°C	600°C	700°C	800°C	900°C
BET Yüzey Alanı (m ² /g)	1779.48	1572.76	1531.46	1444.66	1396.78
Mikro Gözenek Alanı (m ² /g)	1383.20	1179.57	1144.18	1083.10	1067.59
Mezo Gözenek Alanı (m ² /g)	396.28	393.19	387.28	361.56	329.19
Toplam Gözenek Hacmi (m ³ /g)	1.343	1.101	1.089	0.9096	0.8921
Mikro Gözenek Hacmi (m ³ /g)	1.100	0.9028	0.8821	0.7550	0.7415
Gözenek Çapı (nm)	1.98	1.82	1.72	1.72	1.70

3:1 emdirme oranında farklı aktivasyon sıcaklıklarından elde edilen aktif karbonların analiz sonuçlarına göre en geniş yüzey alanı 500°C aktivasyon sıcaklığında elde edilen aktif karbonda 1779.48 m²/g olarak belirlenmiştir. Tüm BET yüzey alanı sonuçlarına göre aktif karbonların en geniş yüzey alanına sahip olanı bu sıcaklıkta ve emdirme oranında tespit edilmiştir. Aktivasyon sıcaklığının artması ile birlikte BET yüzey alanının azaldığı görülmüştür. Mikro ve mezo gözenek alanlarının, toplam gözenek ve mikro gözenek hacimlerinin de aktivasyon sıcaklığı artışına bağlı olarak kademeli olarak düştüğü saptanmıştır. Gözenek çapı değerlerinin ise değişken olduğu belirlenmiş, en yüksek değer 500°C sıcaklıkta olduğu görülmüştür. Aktivasyon sıcaklığı 700°C ve 800°C iken elde edilen sonuçların aynı olduğu görülmüştür.

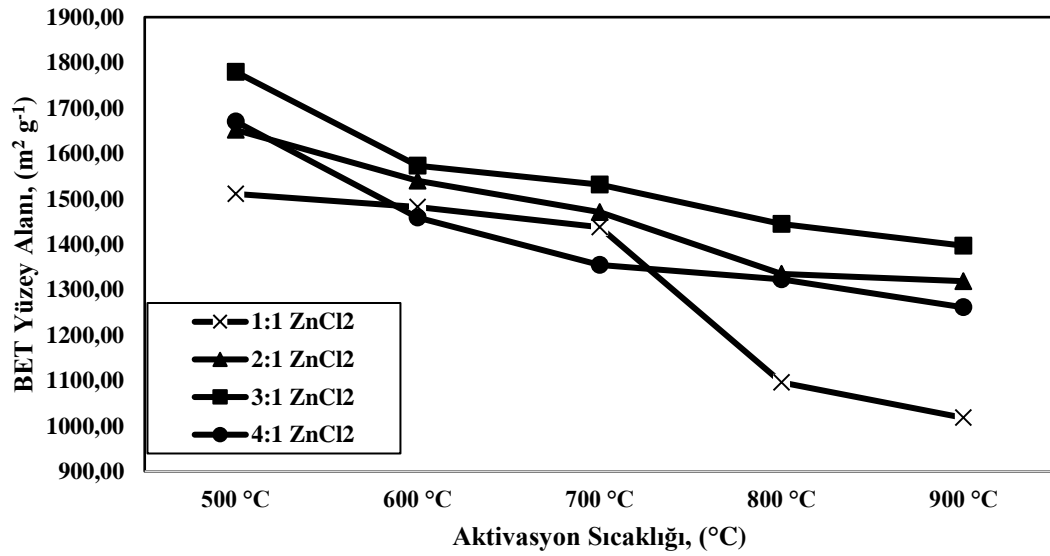
Tablo 4.16. Farklı aktivasyon sıcaklıklarında 4:1 ZnCl₂:Portakal Posası emdirme oranı yüzey özellikleri analiz sonuçları

Yüzey Özellikleri	Aktivasyon Sıcaklığı				
	500°C	600°C	700°C	800°C	900°C
BET Yüzey Alanı (m ² /g)	1670.18	1458.79	1354.60	1322.63	1261.07
Mikro Gözenek Alanı (m ² /g)	1271.27	1095.71	1034.37	1016.74	982.11
Mezo Gözenek Alanı (m ² /g)	398.91	363.08	320.23	305.89	278.96
Toplam Gözenek Hacmi (m ³ /g)	1.197	0.9123	0.8767	0.8389	0.8263
Mikro Gözenek Hacmi (m ³ /g)	0.9337	0.7398	0.7277	0.7062	0.7021
Gözenek Çapı (nm)	2.00	1.78	1.80	1.82	1.82

4:1 emdirme oranında farklı aktivasyon sıcaklıklarından elde edilen aktif karbonların analiz sonuçlarına göre en geniş yüzey alanı 500°C aktivasyon sıcaklığında elde edilen aktif karbonda 1670.18 m²/g olarak belirlenmiştir. Aktivasyon sıcaklığının artması ile birlikte BET yüzey alanının azaldığı görülmüştür. Mikro ve mezo gözenek alanlarının, toplam gözenek ve mikro gözenek hacimlerinin de aktivasyon sıcaklığı artışına bağlı olarak kademeli olarak düştüğü saptanmıştır. Gözenek çapı değerlerinin ise değişken olduğu belirlenmiş, en yüksek değer 500°C sıcaklıkta olduğu görülmüştür. Aktivasyon sıcaklığı 800°C ve 900°C iken elde edilen sonuçların aynı olduğu görülmüştür. Farklı emdirme oranlarında aktivasyon sıcaklığının toplam gözenek hacmi ve BET yüzey alanı üzerine etkisi Şekil 4.17 ve 4.18’de gösterilmiştir.



Şekil 4.17. Farklı emdirme oranlarında aktivasyon sıcaklığının toplam gözenek hacmi üzerine etkisi.



Şekil 4.18. Farklı emdirme oranlarında aktivasyon sıcaklığının BET yüzey alanı hacmi üzerine etkisi.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Endüstriyel gıda atıkları çevresel ve ekonomik sürdürülebilirliği doğrudan etkilemesi nedeniyle dünya genelinde son yıllarda araştırmacılar ve şirketler tarafından dikkat çeken küresel bir sorun olmuştur. Oluşan atıkların gideriminde kullanılan yöntemlerin pahalı olması araştırmacıların ucuz giderim yöntemlerini inceleme ilgisini artırmıştır.

Aktif karbon, karbon içerikli ham maddelerden fiziksel ve kimyasal aktivasyon yoluyla üretilen katı nitelikte bir adsorbenttir. Kimyasal aktivasyon işlemi, verimin yüksek olmasını sağlaması, gelişmiş gözenek yapısı eldesi gibi avantajlarından dolayı aktif karbon üretiminde oldukça tercih edilen bir yöntemdir. Ham madde olarak endüstriyel tarımsal atıkların seçilmesi maliyeti düşürmek adına ucuz ve kolay elde edilebilir adsorbent üretilmesine imkân sağlamaktadır. Aktif karbonlar gazların saflaştırılması, sulardan kirliliklerin giderilmesi, ilaç sanayinde safsızlıkların giderilmesi, boyar madde giderimi vb. gibi pek çok alanda kullanılmaktadır.

Yapılan bu çalışmadaki amaç; meyve suyu endüstrisi atığı olan portakal posasından kimyasal aktivasyon ile üretilen aktif karbonun proses parametreleri üzerine etkilerini belirlemektir. Bu amaçla farklı aktivasyon sıcaklıklarında çalışılarak üretilen aktif karbonların BET yüzey alanı, gözenek hacimleri, gözenek yapısı gibi analizler gerçekleştirilmiştir.

Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıda özetlendiği gibidir.

- Karbon içerikli ham madde seçimi ile birlikte aktivasyon işlemi sonrasında daha yüksek C içerikli aktif karbon elde edildiği görülmüştür. Ham maddedeki C içeriği %45.05 iken farklı sıcaklıklardaki aktivasyon işlemleri sonrası %90-93 arasında değişiklik göstermiştir. Yüzey alanı en geniş olan aktif karbondaki ise bu oranın %56.57'e kadar yükseldiği belirlenmiştir.
- Aktivasyon sıcaklığı arttıkça elde edilen aktif karbonların veriminde azalma olduğu görülmüştür. Bu durum artan sıcaklıkla birlikte uçucu bileşenlerin uzaklaşması sonucu meydana gelen ağırlık kaybından kaynaklanmaktadır. En yüksek verim 1:1 emdirme oranında 500°C'de elde edilmiştir.

- Artan emdirme oranları yüzey alanında artışa sebep olurken 4:1 oranında azalış olduğu görülmüştür. Her emdirme oranında artan sıcaklıkla birlikte mikro ve mezo gözenek alanları ile toplam gözenek hacimlerinin azaldığı görülmüştür. Sıcaklığın artması sonucu gözenek yapısı bozulduğundan bu parametrelerde değişiklik gözlemlenmiştir. En yüksek yüzey alanına (1779.48 m²/g) ve gözenek hacmine (1.343 m³/g) sahip aktif karbon 3:1 emdirme oranında 500°C sıcaklıkta elde edilmiştir. Gözenek boyut dağılımlarına bakıldığında ise karbonların mikro ve mezo gözenekli yapı sergilediği görülmüştür.
- Kimyasal aktivasyon sonucu artan gözenek yapısı SEM görüntüleri alınarak incelenmiştir. BET yüzey alanı yüksek olan aktif karbonun gözenek yapısının da genişlediği görülmüştür.
- Aktif karbonların yüzey fonksiyonel grupları FTIR analizi ile belirlenmiştir. Aktif karbonların FTIR spektrumları asit aktivasyonunun yapıda değişikliğe yol açmasından dolayı ham maddeye göre farklılıklar göstermiştir. Farklı emdirme oranlarındaki aktif karbonların FTIR spektrumlarının benzerlik gösterdiği görülmüştür.
- Üretilen aktif karbon deneysel verileri BET yüzey alanı ve gözenek yapısı gibi özellikleri aktif karbonun adsorbent olarak çeşitli uygulamalarda kullanılabilir olduğunu desteklemektedir.

Sonuç olarak, bu çalışmada ZnCl₂ aktivasyonunun aktif karbon yapısında gözenekliliğe sebep olduğu ve yüzey alanının artmasına neden olduğu görülmüştür. Yüksek yüzey alanlı ve gözenek hacimli aktif karbon üretiminde portakal posasının uygun bir ham madde olduğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar portakal posasından ZnCl₂ aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip iyi bir adsorban madde olabileceği yönünde fikir vermiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Şener, A. ve Ünal, M.Ü. (2008-21-23 Mayıs). Gıda Sanayii Atıklarının Biyoteknolojik Yöntemlerle Değerlendirilmesi <https://www.gidadernegi.org/TR/Genel/2409349386e19.pdf?DIL=1&BELGE ANAH=1612&DOSYASIM=240934938.pdf> adresinden 4 Nisan 2021 tarihinde alınmıştır.
- [2] Yaman, K. (2012). Bitkisel Atıkların Değerlendirilmesi ve Ekonomik Önemi. <https://dergipark.org.tr/tr/pub/kastorman/issue/17233/180035> adresinden 4 Nisan 2021 tarihinde alınmıştır.
- [3] Russ, W. ve Schnappinger, M. (2007). Waste Related to the Food Industry: A Challenge in Material Loops. https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-0-387-35766-9_1 adresinden 6 Nisan 2021 tarihinde alınmıştır.
- [4] Zeyrek, A. (2019). *Elma (Van) kabuğundan elde edilen aktif karbon ile boyar maddelerin giderilmesi* [Yüksek lisans tezi] Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi.
- [5] Küçükgül, E.Y. (2004). Ticari Aktif Karbon Üretimi ve Özelliklerinin Belirlenmesi, <http://hdl.handle.net/20.500.12397/2563> adresinden 6 Nisan 2021 tarihinde alınmıştır.
- [6] Çiçek, İ. (1998). *Tarımsal kaynaklı atıklardan aktif karbon üretimi* [Yüksek lisans tezi] İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [7] Arslanoğlu Işık, H. (2012). *Çeşitli yöntemlerle tarımsal atıklardan üretilen aktif karbonların karakterizasyonu ve kesikli sistemde boyar madde giderimine uygulanması* [Doktora tezi] Fırat Üniversitesi.
- [8] Ülkeryıldız Balçık, E., Torun, M., Şahin Nadeem, H. (2020). Gıda atıklarından aktif karbon üretimi ve aktif karbonun gıda endüstrisinde uygulamaları. *Gıda*. 45 (2): 217-229, doi: 10.15237/gida.GD19127.
- [9] Qin, C., Chen, Y., Gao, J.M., (2014). Manufacture and characterization of activated carbon from marigold straw (*Tagetes erecta L*) by H₃PO₄ chemical activation. *Materials Letters*, 135, 123–126. <http://dx.doi.org/10.1016%2Fj.matlet.2014.07.151>.
- [10] Aydın Şamdan, C. (2013). *Kabak çekirdeği kabuğundan kimyasal aktivasyonla aktif karbon üretimi. Boya ve ağır metal gideriminde değerlendirilmesi* [Yüksek lisans tezi] Eskişehir Osmangazi Üniversitesi.
- [11] Bolgaz, M. T.(2008). *Pamuk sapından iyi nitelikli aktif karbon üretim şartlarının belirlenmesi* [Yüksek lisans tezi] Harran Üniversitesi.
- [12] Bozbeyoğlu, P. (2020). *Karadeniz bölgesinde yetişen mısırların (Zea mays l.) koçanından aktif karbon üretimi, karakterizasyonu ve atık suların çeşitli kirleticilerin uzaklaştırılmasında kullanımının incelenmesi* [Doktora tezi] Gümüşhane Üniversitesi.

- [13] Güneş, S. (2016). *Portakal (Citrus sinensis L.) küspesinden üretilen aktif karbonun sulu çözeltilerden reaktif boyar madde adsorpsiyonunda kullanımı* [Yüksek lisans tezi] Sakarya Üniversitesi.
- [14] Gündüzoğlu, G. (2008). *Şeker pancarı küspesinden aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu*. [Yüksek lisans tezi] Eskişehir Osmangazi Üniversitesi.
- [15] İlçi, A. (2017). *Sulu çözeltilerden pestisit adsorpsiyonunda zeytinyağı fabrikası katı atığından (Pirina) elde edilen aktif karbonun kullanılabilirliğinin araştırılması*. [Yüksek lisans tezi] Sakarya Üniversitesi.
- [16] Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Reinoso, F.R., Rouquerol, J., Sing, K.S.W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Applied Chemistry*, 87(9-10): 1051–1069.
- [17] Sarıcı, B. (2022). *Fındık kabuğundan aktif karbon üretimi ile nanopartiküler gümüş eklenerek aktif karbonun patojen mikroorganizmalara etkisinin araştırılması* [Doktora tezi] İstanbul Aydın Üniversitesi.
- [18] Ünlü, F. (2007). Geçiş metali-fosfin komplekslerinin termal özelliklerinin incelenmesi [Yüksek lisans tezi] Çukurova Üniversitesi.
- [19] Uzun, I. (2008). *Kavak ağacı artıklarında aktif karbon üretimi*. [Yüksek lisans tezi] Eskişehir Osmangazi Üniversitesi.
- [20] SoleChem (2022, 20 Aralık). Aktif Karbon. <https://www.solechem.com/u/aktif-karbon/>.
- [21] Türkyılmaz, A (2011). *Bazı bitkisel atıklardan aktif karbon eldesi ve yüzey özellikleri* [Doktora Tezi] Balıkesir Üniversitesi.
- [22] Aygün, A. (2002). *Yerli doğal hammaddelerden aktif karbon üretimi ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi*. [Yüksek lisans tezi] İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [23] Ahmadpour, A. Do, D. D., (1996). The Preparation of Active Carbons from Coal by Chemical and Physical Activation. *Carbon*, 34, 471–479. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00204-9](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00204-9).
- [24] Utku, T. (2021). *Biyokütle karışımlarının farklı sıcaklık ve ısıtma hızlarında karbonizasyonu ile karbonize ürünlerden KOH kullanılarak aktif karbon eldesi ve karakterizasyonu* [Doktora Tezi] İnönü Üniversitesi.
- [25] Özdemir, I. (2013). *Şarap endüstrisi artığı üzüm saplarından aktif karbon eldesi ve karakterizasyonu* [Yüksek lisans tezi] Fırat Üniversitesi.
- [26] El-Raie, A.E.S., Abdelbary, K.M., Ismail, N. K., & Amer, M.A., (2016). Production of activated carbon from agricultural residues, *International Journal Of ChemTech Research*. 9(8) 62-69. <http://doi.org/10.20902/CT>.
- [27] Özpınar, P. (2021). *Fındık kabuğundan üretilen aktif karbonların süperkapasitör elektrotlarında kullanımı* [Yüksek lisans tezi] Eskişehir Osmangazi Üniversitesi.
- [28] Vural, N. (2007). *Paulownia Ağacı Odumundan ZnCl₂ Aktivasyonu Aktifleştirilmiş Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu* [Yüksek lisans tezi] Eskişehir Osmangazi Üniversitesi.

- [29] Ekici, H.S., (2007). *Kayırsı Çekirdeğinden Elde Edilen Aktif Karbon Sulardan Fosfat ve Bakır (II) Giderimi* [Yüksek lisans tezi] Fırat Üniversitesi.
- [30] Wang, Q., Li, H., Feng, K., (2021). Effect of honeycomb, granular, and powder activated carbon additives on continuous lactic acid fermentation of complex food waste with mixed inoculation. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 6, 655-662. <https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2021.02.009>.
- [31] Marrakchi, F., Bouaziz, M., Hameed, B.H., (2017). Activated carbon-clay composite as an effective adsorbent from the spent bleaching sorbent of olive pomace oil: process optimization and adsorption acid blue 29 and methylene blue, *Chemical engineering research and design*, 128, 221-230. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.10.015>.
- [32] Zhang, Y., Campbell, R., Drake, M., Zhong, Q., (2015). Decolorization of cheddar cheese whey by activated carbon, *Journal of Dairy Science*, 98 (5), 2982-2991. <https://doi.org/10.3168/jds.2014-9159>.
- [33] Pohndorf, R. S., Cadaval Jr, T.R.S., Pinto, L.A.A., (2016). Kinetics and thermodynamics adsorption of carotenoids and chlorophylls in rice bran oil bleaching, *Journal of Food Engineering*, 185, 9-16. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2016.03.028>.
- [34] Eker, İ., Kaya, A., Çelik, A., Eker, N., (2022, 5 Mayıs). İbuflora (Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi Kampüs Florası). <http://ibuflora.ibu.edu.tr/familya/rutaceae> adresinden 5 Mayıs 2022 tarihinde alınmıştır.
- [35] Rezzadori, K., Benedetti, S., Amante, E.R, (2012). Proposals for the residues recovery: Orange waste as raw material for new products. *Food and Bioproducts Processing*, 90, 606-614. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2012.06.002>.
- [36] Food and Agriculture Organization (2022, 22 Mayıs). <https://www.fao.org/faostat/>.
- [37] Türkiye İstatistik Kurumu (2022, 22 Mayıs). <https://data.tuik.gov.tr/>.
- [38] Tarım ve Orman Bakanlığı (2022, 22 Mayıs). <https://www.tarimorman.gov.tr/>.
- [39] Tarımsal Ekonomi ve Politika Geliştirme Enstitüsü (2022, 23 Mayıs). <https://arastirma.tarimorman.gov.tr/tepge/>.
- [40] Siddiqui, S.A., Pahmayer, M.J., Assadpour, E., Jafari, S.M., (2022). Extraction and Purification of d-limonene from orange peel wastes: Recent advances, *Industrial Crops & Products*, 177, 114484. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.114484>.
- [41] Mertoğlu, Ş.T. (2015). *Portakal suyunun bileşimi ve hmf oluşum kinetiği üzerine ısıtma işlemi ve depolamanın etkileri* [Yüksek lisans tezi] Çukurova Üniversitesi.
- [42] Okyay, H., (2022). *Ohmik ısıtma işlemi kullanılarak portakal kabuğu tozundan fenolik madde ekstraksiyonunun incelenmesi* [Yüksek lisans tezi] Munzur Üniversitesi.

- [43] Dülger, D. Şahan, Y. (2011). Diyet lifin özellikleri ve sağlık üzerindeki etkileri, *Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, Cilt 25, Sayı 2, 147-157. <http://hdl.handle.net/11452/4765>.
- [44] Akçay Türken, T. (2021). *Limon ve portakal kabuklarından mikrodalga ekstraksiyon yöntemi ile pektin üretiminin optimizasyonu ve üretilen pektinin karakterizasyonu* [Doktora tezi] Abant İzzet Baysal Üniversitesi.
- [45] Lefsih, K., Giacomazza, D., Dahmoune, F., Mangione, M.R., Bulone, D., Biagio, P.L.S., Passantino, R., Costa, M.A., Guarrasi, V., Madani, K. (2017). Pectin from Opuntia Ficus Indica: Optimization of Microwave-Assisted Extraction and Preliminary Characterization. *Food Chemistry*. 221: 91-99. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.10.073>.
- [46] Ergüt, M. (2015). *Portakal ve limon posasındaki fenolik maddelerin süperkritik akışkan ekstraksiyonu* [Yüksek lisans tezi] Mersin Üniversitesi.
- [47] Cellat, K. (2011). *Bazı endemik bitkilerin uçucu yağ bileşenlerinin ekstrakte edilmesi ve içeriklerinin araştırılması* [Yüksek lisans tezi] Çukurova Üniversitesi.
- [48] Evren, M., Tekgüler, B. (2011). Uçucu yağların antimikrobiyel özellikleri. *Elektronik Mikrobiyoloji Dergisi*, 09, 3, 28-40. www.mikrobiyoloji.org/pdf/702110304.pdf.
- [49] Meral, R. Saydan Kanberoğlu, G. (2012). Tahıllardan etanol üretimi. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 2(3), 61-68. <https://dergipark.org.tr/tr/pub/jist/issue/7931/104329>.
- [50] İlkılıç, C., Deviren, H., Aydın, S. (2017). *Biyogaz üretiminde kullanılabilen materyaller ve biyogazın kullanım alanları*. Batman Üniversitesi Yaşam Bilimleri Dergisi, 7, 2/2, 79-89. <https://hdl.handle.net/20.500.12402/1770>.
- [51] Uçan, F. (2008). *DL-limonenin mayalar üzerine antifungal etkisi*. [Yüksek lisans tezi] Çukurova Üniversitesi.
- [52] Susanti, R.F., Wiratmadja, R.G.C., Kristianto, H., Arie, A.A., Nugroho, A. (2022). Synthesis of high surface area activated carbon derived from cocoa pods husk by hydrothermal carbonization and chemical activation using zinc chloride as activating agent, *Materials Today: Proceedings*, 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.01.042>.
- [53] Azevedo, D.C.S., Araujo J.C.S., Neto, B.S., Torres, A.E.B., Jaguaribe E.F., Cavalcante, C.L. (2007). Microporous activated carbon prepared from coconut shell using chemical activation with zinc chloride, *Microporous and Mesoporous Materials*, 100, 361-36. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.11.024>.
- [54] Üner, O., Geçgel, Ü., Bayrak, Y. (2019). Preparation and characterization of mesoporous activated carbons from waste watermelon rind by using the chemical activation method with zinc chloride, *Arabian Journal of Chemistry*, 12, 3621-3627. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.12.004>.
- [55] Spagnoli, A.A., Giannakoudakis, D.A., Bashkova, S. (2017). Adsorption of methylene blue on cashew nut shell based carbons activated with zinc chloride: The role of surface and structural parameters, *Journal of Molecular Liquids*, 229, 465-471. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.12.106>.

- [56] Angın, D. (2014). Production and characterization of activated carbon from sour cherry stones by zinc chloride, *Fuel*, 115, 804–811. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.04.060>.
- [57] Pirajan, J.C.M., Giraldo, L. (2010) Study of activated carbons by pyrolysis of cassava peel in the presence of chloride zinc, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 87, 288–290. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.12.003>.
- [58] Boudrahem, F., Benissad, F.A., Amar, H.A. (2009). Batch sorption dynamics and equilibrium for the removal of lead ions from aqueous phase using activated carbon Developed from coffee residue activated with zinc chloride, *Journal of Environmental Management*, 90, 3031–3039. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.04.005>.
- [59] Özdemir, I., Şahin, M., Orhan, R., Erdem, M. (2014). Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation, *Fuel Processing Technology*, 125, 200–206. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.04.002>.
- [60] Karaçetin. G., Sivrikaya, S., İmamoğlu, M. (2014). Adsorption of methylene blue from aqueous solutions by activated carbon prepared from hazelnut husk using zinc chloride, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 110, 270–276. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.09.006>.
- [61] Saygılı, H., Güzel, F. (2016). High surface area mesoporous activated carbon from tomato processing solid waste by zinc chloride activation: process optimization, characterization and dyes adsorption, *Journal of Cleaner Production*, 113, 995-1004. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.12.055>.
- [62] Kumar, A., Jena, H.M. (2015). High surface area microporous activated carbons prepared from Foxnut (*Euryale ferox*) shell by zinc chloride activation, *Applied Surface Science*, 356, 753–761. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.074>.
- [63] Liu, F., Peng, H., Qiao, X., Fu, Z., Huang, P., Liao, S. (2014). High-performance doped carbon electrocatalyst derived from soybean biomass and promoted by zinc chloride, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 10128-10134. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.04.176>.
- [64] Moralı, U., Demiral, H., Şensöz, S. (2018). Optimization of activated carbon production from sunflower seed extracted meal: Taguchi design of experiment approach and analysis of variance, *Journal of Cleaner Production*, 189, 602-611. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.04.084>.
- [65] Timur, S., Kantarlı, İ.C., Önenç, Ş., (2010). Yanık, J. Characterization and application of activated carbon produced from oak cups pulp, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 89, 129–136. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.07.002>.
- [66] Açıkyıldız, M., Gürses, A., Karaca, S. (2014). Preparation and characterization of activated carbon from plant waste with chemical activation, *Microporous and Mesoporous Materials*, 198, 45–49, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.07.018>.

- [67] Angın, D., Altıntığ, E., Köse, T.E. (2013). Influence of process parameters on the surface and chemical properties of activated carbon obtained from biochar by chemical activation, *Bioresource Technology*, 148, 542–549. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.08.164>.
- [68] Ahmed, M.J., Theydan, S.K. (2012). Physical and chemical characteristics of activated carbon prepared by pyrolysis of chemically treated date stones and its ability to adsorb organics, *Powder Technology*, 229, 237–245. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.06.043>.
- [69] Gündoğdu, A., Duran, C., Şentürk, H.B., Soylak, M., İmamoğlu, M., Önal, Y. (2013). Physicochemical characteristics of a novel activated carbon produced from tea industry waste, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104, 249–259. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.07.008>.
- [70] Uysal, T., Duman, G., Önal, Y., Yaşa, İ., Yanık, J. (2014). Production of activated carbon and fungicidal oil from peach stone by two-stage process, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 108, 47–55.
- [71] Agarwal, S., Tyagi, I., Gupta, V.K., Ghasemi, N., Shahivand, M., Ghasemi, M. (2016). Kinetics, equilibrium studies and thermodynamics of methylene blue adsorption on Ephedra strobilacea saw dust and modified using phosphoric acid and zinc chloride, *Journal of Molecular Liquids*, 218, 208–218. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.02.073>.
- [72] Nassar, H., Zyoud, A., Hamouz, A.E., Tanbour, R., Halayqa, N., Hilal, H.S. (2020). Aqueous nitrate ion adsorption/desorption by olive solid waste-based carbon activated using ZnCl₂, *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 18, 10033. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2020.100335>.
- [73] Yang, J., Oui, K. (2010). Preparation of activated carbons from walnut shells via vacuum chemical activation and their application for methylene blue removal, *Chemical Engineering Journal*, 165, 209–217. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.09.019>.
- [74] Yağmur, K., H., Kaya, İ. (2021). Synthesis and characterization of magnetic ZnCl₂-activated carbon produced from coconut shell for the adsorption of methylene blue, *Journal of Molecular Structure*, 1232, 130071. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130071>.
- [75] Köseoğlu, E., Başar., A., C. (2015). Preparation, structural evaluation and adsorptive properties of activated carbon from agricultural waste biomass, *Advanced Powder Technology*, 26, 811–818. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2015.02.006>.
- [76] Nasrullah, A., Saad, B., Bhat, A., H., Khan, A., S., Danish, M., Isa, M., H., Naem, A. (2019). Mangosteen peel waste as a sustainable precursor for high surface area mesoporous activated carbon: Characterization and application for methylene blue removal, *Journal of Cleaner Production*, 211, 1190–1200. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.094>.
- [77] Uçar, S., Erdem, M., Tay, T., Karagöz, S. (2009). Preparation, and characterization of activated carbon produced from pomegranate seeds by ZnCl₂ activation, *Applied Surface Science*, 255, 8890–8896. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.06.080>.

- [78] Bektaş, T., E. Angın, D. Güneş, S. (2018). Production and characterization of activated carbon prepared from orange pulp and utilization for the removal of phosphate ions, *Fresenius Environmental Bulletin*, Volume 27 – No. 12/2018 pages 7973-7982. <https://hdl.handle.net/20.500.12619/67445>.
- [79] Prof.Dr. Hüseyin Oğuz Termal Analizler (TA), Ders Notları, (2022, 1 Aralık) tarihinde http://huseyinoguz.net/mysite/TERMALANALIZLERv3_17-02-07.pdf adresinden alınmıştır.
- [80] Termal Analiz Notları, (2022, 1 Aralık) tarihinde <https://kimya.aku.edu.tr/wpcontent/uploads/sites/125/2017/02/termal-analiz.ppt> adresinden alınmıştır.
- [81] Angın, D. Sarıkülçe, Ş. (2017). The effect of activation temperature on properties of activated carbon prepared from wine industry pressing waste. *Desalination and Water Treatment*, 73, 373–379. doi:10.5004/dwt.2017.20833.
- [82] Xu, J. Chen, L. Qu, H. Jiao, Y. Xie, J. Xing, G. (2014). Preparation and characterization of activated carbon from reedy grass leaves by chemical activation with H₃PO₄, *Applied Surface Science*, 320, 674–680. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.08.178>.
- [83] Sütçü, H., Demiral., H. (2009). Production of granular activated carbons from loquat stones by chemical activation, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 84, (1), 47-52. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.10.008>.
- [84] Karataş, B.A. (2022). Çay çekirdeği kabuklarından üretilen aktif karbon ile sulu ortamdan antibiyotik adsorpsiyonunun modellenmesi ve kinetiği. [Yüksek lisans tezi]. Atatürk Üniversitesi.
- [85] Bektaş, T., E. Angın, D. Güneş, S. (2018). Production and characterization of activated carbon prepared from orange pulp and utilization for the removal of phosphate ions, *Fresenius Environmental Bulletin*, Volume 27 – No. 12/2018 pages 7973-7982. <https://hdl.handle.net/20.500.12619/67445>.
- [86] Aydın, A., Korkunç, M., Şentürk Demirel, D., Gül, S. (2018). Portakal Kabuğu (*Citrus sinensis* L.) Uçucu Yağının Kanatlı Beslemedeki Önemi. *International Journal of Eastern Mediterranean Agricultural Research*, 1 (2), 13-19, <https://dergipark.org.tr/tr/pub/ijemar/issue/41522/378202> adresinden 10 Ekim 2022 tarihinde alınmıştır.
- [87] Olivares-Marín, M., Fernández-González, C., Macías-García, A., & Gómez-Serrano, V. (2007). Porous structure of activated carbon prepared from cherry stones by chemical activation with phosphoric acid. *Energy & Fuels*, 21(5), 2942-2949.
- [88] Şensöz, S., Angın, D. (2008). Pyrolysis of safflower (*Charthamus tinctorius* L.) seed press cake in a fixed-bed reactor: Part 2. Structural characterization of pyrolysis bio-oils. *Bioresource Technology*, 99, 5498–5504. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.11.004>.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Gülden DEMİR ÖZYILMAZ

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2012, Atatürk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü
- **Yüksek lisans** : 2023, Sakarya Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2013-2014 yılları arasında Acıbadem APLUS Hastanecilik ve Otelcilik Hizmetleri'de Uzman Yardımcısı olarak çalıştı.
- 2015 yılından beri Milli Eğitim Bakanlığı'nda Gıda Teknolojisi Bölümü Alan Öğretmeni olarak görev yapmaktadır.
- MEB tarafından belirtilen yıllarda başarı belgesi aldı (2019-2022).

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER:

- Demir, G., Angın, D., (2014, 12-15, Haziran), Effect of activation temperature on properties of activated carbon from orange peel by zinc chloride. *International Conference on Thermophysical and Mechanical Properties of Advanced Materials (THERMAM)*, İzmir, Turkey.
- Angın, D., Demir, G., Güneş, S., Ilci, Ayşe. (2015, 20-23, Mayıs) Effect Adsorption of Orange 13 from Aqueous Solutions Using Activated Carbon Prepared from Orange Citrus Sinensis L Pulp. *International Conference on Civil and Environmental Engineering (ICOCEE)*.
- Angın, D., Demir, G., (2016, 21-22, Nisan), Influence of impregnation ratio on properties of activated carbon prepared from orange Citrus sinensis L pulp. 1st *International Conference on Engineering Technology and Applied Sciences*.

DİĞER ESERLER:

- Demir Gülden, Acar Cansu, Işık Hatice, Eminoğlu Bilge, Abasıkeleş Şükriye Çiçek, Sarı Arda, Yakut Yaşar, İşleyen Enes, Sezer Dede Volkan, Angın Dilek (2014, 2-5, Eylül),Yayın Yeri:11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi. Sözlü Bildiri.

- Demir Özyılmaz, G. Eydemir Sarı G. Şener Tunçer D. (2022). Milli Eğitim Bakanlığı, Mesleki ve Teknik Eğitim Genel Müdürlüğü, Gıda Teknolojisi Alanı, Gıda Ambalajları ve Kontrolü Ders Kitabı.