



**T.C.  
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**LİGNOSELÜLOZİK BİYOKÜTLEDEN DEĞERLİ KİMYASAL ELDESİNDE  
KULLANILABİLECEK KATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ**

**DOKTORA TEZİ**

Ayşe Gül TÜRE

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

**OCAK 2023**

T.C.  
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

LİGNOSELÜLOZİK BİYOKÜTLEDEN DEĞERLİ KİMYASAL ELDESİNDE  
KULLANILABİLECEK KATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ

DOKTORA TEZİ

Ayşe Gül TÜRE  
(151080601)

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Halit Levent HOŞGÜN

OCAK 2023



BTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 151080601 numaralı Doktora Öğrencisi Ayşe Gül TÜRE, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “LİGNOSELÜLOZİK BİYOKÜTLEDEN DEĞERLİ KİMYASAL ELDESİNDE KULLANILABİLECEK KATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.





20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, Bursa Teknik Üniversitesi’nin aboneliği olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, Bursa Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğünün 182D24 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

## İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı: Ayşe Gül TÜRE

İmzası:

X X X X X



*Aileme,*

## ÖNSÖZ

Doktora eğitimim ve tez çalışmalarım süresince engin bilgi birikimini benimle paylaşan, maddi ve manevi konularda her türlü desteği sağlayarak bana yol gösteren saygıdeğer danışman hocam Doç. Dr. Halit Levet HOŞGÜN'e,

Değerli zamanlarını ayırarak tezimi inceleyen ve verdikleri tavsiyelerle yoluma ışık tutan değerli jüri üyeleri Doç. Dr. Ömür ARAS, Dr. Öğr. Üyesi Burçak KAYA ÖZSEL'e,

Bilimsel desteklerinin yanı sıra; laboratuvar imkanlarını benimle paylaşan ve karakterizasyon çalışmalarına büyük katkı sağlayan sayın Prof. Dr. Berrin BOZAN ve Dr. Öğr. Üyesi Emir Zafer HOŞGÜN'e,

Hayatımın her aşamasında olduğu gibi çalışmalarım da desteklerini esirgemeyen, her koşulda yanımda olarak motivasyonumu yüksek tutmama katkı sağlayan çok değerli arkadaşlarım İpek ŞAHİN, Özgün ÖZDEMİR GÜR, Gözde GEÇİM ve Mehtap ÖZEKMEKÇİ'ye,

Tez çalışmam sürecince gerekli alt yapı imkanını sağlayan Bursa Teknik Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü yöneticilerine; bu süreç içerisinde göstermiş oldukları anlayış için değerli hocalarıma ve çalışma arkadaşlarıma,

182D24 nolu proje ile çalışmamı destekleyen Bursa Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinatörlüğü'ne,

Beni bu günlere büyük emeklerle getiren, her konuda cesaretlendiren, koşulsuz şartsız destekleyen sevgili annem Fatma TÜRE ve varlığını her an yanımda hissettiğim babam Hasan TÜRE'ye en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ocak 2023

Ayşe Gül TÜRE

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER .....	viii
KISALTMALAR .....	x
SEMBOLLER .....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xvi
SUMMARY .....	xvii
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>18</b>
1.1 Biyokütle .....	19
1.1.1 Lignoselülozik biyokütle yapısı .....	20
1.1.1.1 Selüloz.....	21
1.1.1.2 Hemiselüloz.....	22
1.1.1.3 Lignin .....	23
1.2 Biyokütleyle Uygulanan Ön İşlemler .....	24
1.2.1 Fiziksel ön işlem .....	24
1.2.1.1 Mekanik öğütme.....	24
1.2.2 Fizikokimyasal ön işlemler .....	25
1.2.2.1 Buhar patlatma .....	25
1.2.2.2 Amonyak lif patlatması (AFEX).....	25
1.2.2.3 Karbondioksit (CO <sub>2</sub> ) Patlatması.....	26
1.2.3 Kimyasal ön işlem.....	26
1.2.3.1 Ozonlama .....	26
1.2.3.2 Asidik ön işlem .....	26
1.2.3.3 Alkali ön işlem .....	27
1.2.3.4 Organik çözücüler ile ön işlem .....	27
1.2.4 Biyolojik ön işlem.....	27
1.3 Biyokütle Dönüşümlerinde Fotokatalitik Yaklaşımlar.....	28
1.3.1 Fotokataliz mekanizması.....	28
1.3.2 Fotokataliz etkinliğini arttıracak katalizör yaklaşımları .....	31
1.4 Biyokütle Dönüşümleri .....	33
<b>2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI .....</b>	<b>34</b>
<b>3. MATERYAL VE METOT .....</b>	<b>36</b>
3.1 Materyal .....	36
3.1.1 Kullanılan kimyasallar .....	36
3.1.2 Kullanılan araç ve gereçler .....	37
3.2 Yöntem .....	38
3.2.1 Biyokütlelerin hazırlanması .....	38
3.2.2 Biyokütlelere uygulanan analitik yöntemler .....	38
3.2.2.1 Nem miktarının belirlenmesi.....	39

3.2.2.2 Kül miktarının belirlenmesi .....	39
3.2.2.3 Ekstraktif madde miktarının belirlenmesi .....	39
3.2.2.4 Lignin, selüloz ve hemiselüloz içeriklerinin belirlenmesi .....	40
3.2.3 Biyokütleyle seyreltik NaOH ile ön işlem uygulaması .....	42
3.2.4 ZnO/TiO <sub>2</sub> ikili metal oksit katalizörlerin sentezi .....	44
3.2.4.1 Reçete-I (Sol-jel/Hidrotermal) .....	44
3.2.4.2 Reçete-II (Çöktürme/Hidrotermal).....	45
3.2.4.3 Reçete-III (MCM-41 Modifikasyonu) .....	46
3.2.4.4 Reçete-IV (SBA-15 Modifikasyonu) .....	47
3.2.5 ZnO/TiO <sub>2</sub> metal oksit katalizörlerin karakterizasyonu .....	49
3.2.6 Fotokatalitik reaktör ve ışık kaynağı.....	51
3.2.7 Fotokatalitik deneyler .....	52
3.2.8 Fotokatalitik reaksiyondan elde edilen süzütünün HPLC ile analizi .....	53
3.2.9 Katalizörün tekrar kullanılabilirlik testi .....	53
<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>55</b>
4.1 Biyokütle İçeriğinin Belirlenmesi .....	55
4.2 Biyokütleyle Uygulanan Ön İşlem Sonucunda İzole Edilen Hemiselüloz ve Ligninin FTIR Analizi Sonuçları .....	56
4.3 Ön İşlem Sonrası Elde Edilen Biyokütellerin Yüzey Karakterizasyonu Sonuçları.....	58
4.4 ZnO/TiO <sub>2</sub> Katalizörlerin Karakterizasyonu.....	59
4.4.1 Reçete-I'e göre sentezlenen ZT-I Katalizörlerinin Karakterizasyonu .....	59
4.4.2 Reçete-II'ye göre sentezlenen ZT-II Katalizörlerinin Karakterizasyonu..	66
4.4.3 Reçete-III'e göre sentezlenen ZT-III Katalizörlerinin Karakterizasyonu.	71
4.4.4 Reçete-IV'e göre sentezlenen ZT-IV Katalizörlerinin Karakterizasyonu	77
4.5 Fotokatalitik Deney Sonuçları.....	82
4.5.1 Ham biyokütle kullanılarak gerçekleştirilen fotokatalitik deneyler.....	82
4.5.1.1 Ham fındık kabuğu kullanılarak gerçekleştirilen fotokatalitik deneyler .....	82
4.5.1.2 Ham kahve kabuğu kullanılarak gerçekleştirilen fotokatalitik deneyler .....	85
4.5.2 Alkali ön işlem görmüş biyokütle kullanılarak gerçekleştirilen fotokatalitik deneyler .....	88
4.5.2.1 Seyreltik NaOH ile ön işlem görmüş fındık kabuğu kullanılarak gerçekleştirilen fotokatalitik deneyler.....	88
4.5.2.2 Seyreltik NaOH ile ön işlem görmüş kahve kabuğu kullanılarak gerçekleştirilen fotokatalitik deneyler.....	91
4.6 Parametrik Deneyler.....	94
4.6.1 Biyokütle miktarı etkisi.....	94
4.6.2 Sürenin etkisi.....	95
4.6.3 pH etkisi .....	96
4.6.4 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> etkisi.....	97
4.7 Katalizörün Tekrar Kullanılabilirliğinin İncelenmesi .....	98
<b>5. SONUÇLAR .....</b>	<b>101</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>104</b>
<b>EKLER.....</b>	<b>112</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>117</b>

## KISALTMALAR

<b>BET</b>	: Brunauer, Emmett ve Teller
<b>BJH</b>	: Barrett, Joyner ve Halenda
<b>CTAB</b>	: Hekzadesiltrimetilamonyum bromür
<b>DRS</b>	: Dağınık Reflektans Spektrometresi
<b>FK</b>	: Fındık kabuğu
<b>FK-NaOH</b>	: Alkali ön işlem görmüş fındık kabuğu
<b>FTIR</b>	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
<b>HPLC</b>	: Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi
<b>ICP-OES</b>	: İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi
<b>İB</b>	: İletkenlik bandı
<b>JCPDS</b>	: Uluslararası Toz Standartları Komitesi Birliği
<b>KK</b>	: Kahve kabuğu
<b>KK-NaOH</b>	: Alkali ön işlem görmüş kahve kabuğu
<b>LB</b>	: Lignoselülozik biyokütle
<b>NREL</b>	: Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı
<b>ppm</b>	: Milyonda bir birim
<b>rpm</b>	: Dakikadaki devir/dönüş sayısı
<b>SEM</b>	: Taramalı Elektron Mikroskobu
<b>UIPAC</b>	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
<b>UV-vis</b>	: Mor ötesi görünür bölge
<b>VB</b>	: Valans bandı
<b>XRD</b>	: X-ışını Difraktometresi

## SEMBOLLER

<b>%</b>	: Yüzde
<b>(w/w)</b>	: Kütlece oran
<b>C<sub>5</sub></b>	: Beş karbonlu
<b>C<sub>6</sub></b>	: Altı karbonlu
<b>cm</b>	: Santimetre
<b>cm<sup>3</sup></b>	: Santimetreküp
<b>e<sup>-</sup></b>	: Elektron
<b>E<sub>g</sub></b>	: Yasak bant aralığı
<b>eV</b>	: Elektrovolt
<b>g</b>	: Gram
<b>h<sup>+</sup></b>	: Bant boşluğu
<b>L</b>	: Litre
<b>m<sup>2</sup></b>	: Metrekare
<b>mg</b>	: Miligram
<b>ml</b>	: Mililitre
<b>nm</b>	: Nanometre
<b>°C</b>	: Santigrat derece
<b>p-</b>	: para-
<b>pH</b>	: Asitlik derecesi
<b>t</b>	: Zaman
<b>β</b>	: Beta
<b>θ</b>	: Kırınım açısı
<b>λ</b>	: Dalga boyu

## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

<b>Çizelge 1.1:</b> Çeşitli lignoselülozik biyokütleler ve kimyasal içeriği [7,14]. .....	21
<b>Çizelge 3.1:</b> HPLC analizi ile elde edilen standart şeker bileşiklerine ait kalibrasyon doğrularının denklemleri. ....	42
<b>Çizelge 3.2:</b> Fotokatalitik deneylerde kullanılan deney parametreleri .....	52
<b>Çizelge 3.3:</b> HPLC analizi sonucu standart şeker bileşikleri ve parçalanma ürünlerine ait kalibrasyon doğrularının denklemleri.....	53
<b>Çizelge 4.1:</b> Biyokütlelerin içerdiği selüloz, hemiselüloz ve lignin miktarları. ....	55
<b>Çizelge 4.2:</b> Reçete-I'e göre sentezlenen katalizörlerin BET yüzey alanı sonuçları. 62	
<b>Çizelge 4.3:</b> Reçete-I'ye göre sentezlenen katalizörlerin kimyasal analizi ve toplam yüzey asitliği değerleri.....	63
<b>Çizelge 4.4:</b> ZT-I katalizörlerinin reflektans özelliği ve Eg değerleri.....	64
<b>Çizelge 4.5:</b> Reçete-II'ye göre sentezlenen katalizörlerin BET yüzey alanı sonuçları.....	68
<b>Çizelge 4.6:</b> Reçete-II'ye göre sentezlenen katalizörlerin kimyasal analizi ve toplam yüzey asitliği değerleri.....	69
<b>Çizelge 4.7:</b> ZnO/TiO <sub>2</sub> karışım oranının ZT-II katalizörlerinin reflektans özelliğine ve yasak enerji aralığına etkisi. ....	70
<b>Çizelge 4.8:</b> Reçete-III'e göre sentezlenen katalizörlerin BET yüzey alanı sonuçları.....	73
<b>Çizelge 4.9:</b> Reçete-III'e göre sentezlenen katalizörlerin kimyasal analizi ve toplam yüzey asitliği değerleri.....	74
<b>Çizelge 4.10:</b> ZnO/TiO <sub>2</sub> karışım oranının ZT-III katalizörlerinin reflektans özelliğine ve yasak enerji aralığına etkisi.....	75
<b>Çizelge 4.11:</b> Reçete-IV'e göre sentezlenen katalizörlerin BET yüzey alanı sonuçları.....	79
<b>Çizelge 4.12:</b> Reçete-IV'e göre sentezlenen katalizörlerin kimyasal analizi ve toplam yüzey asitliği değerleri.....	79
<b>Çizelge 4.13:</b> ZnO/TiO <sub>2</sub> karışım oranının ZT-IV katalizörlerinin reflektans özelliğine ve yasak enerji aralığına etkisi.....	80
<b>Çizelge C.1:</b> Biyokütle dönüşüm oranları. ....	116
<b>Çizelge D.1:</b> 525ZT-III ve alkali ön işlem görmüş kahve kabuğunun dönüşüm oranları.....	117

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 1.1: Dünya birincil enerji tüketimi kaynaklar bazında .....	18
Şekil 1.2: Lignoselülozik biyokütle yapısı .....	20
Şekil 1.3: Selülozun moleküler yapısı .....	21
Şekil 1.4: Hemiselülozun kimyasal yapısı.....	22
Şekil 1.5: Fotokataliz mekanizmasının şematik gösterimi. ....	29
Şekil 1.6: Bazı yarıiletkenler bant boşluk enerjisi. ....	30
Şekil 1.7: Metal katkılamanın fotokataliz mekanizmasındaki etkisiHata! Yer işareti tanımlanmamış.	
Şekil 1.8: İkili metal oksit katalizörlerin fotokataliz mekanizması.....	32
Şekil 1.9: Biyokütleden elde edilen önemli bileşikler .....	33
Şekil 3.1: Standart şeker bileşiklerinin HPLC ile ayrılması.....	41
Şekil 3.2: HPLC analizi ile edilen standart şeker bileşiklerinin kalibrasyon doğruları.....	41
Şekil 3.3: Biyokütle yapısındaki temel bileşenlerin seyreltik NaOH ön işlem ile ayrılmasına ilişkin işlem adımları.....	43
Şekil 3.4: Reçete-I'e göre sentezlenen ikili metal oksit katalizörlerin hazırlanma prosedürü. ....	45
Şekil 3.5: Reçete-II'ye göre sentezlenen ikili metal oksit katalizörlerin hazırlanma prosedürü. ....	46
Şekil 3.6: Reçete-III'e göre sentezlenen ikili metal oksit katalizörlerin hazırlanma prosedürü. ....	47
Şekil 3.7: Reçete-IV'e göre sentezlenen ikili metal oksit katalizörlerin hazırlanma prosedürü. ....	48
Şekil 3.8: Çalışmada kullanılan fotokatalitik reaktör sisteminin şematik gösterimi. ....	51
Şekil 3.9: Zamana bağlı ışık şiddeti ölçümü.....	52
Şekil 4.1: Seyreltik alkali ön işlem ile izole edilen hemiselüloza ait FTIR spektrumları a) fındık kabuğundan izole edilen hemiselüloz, b) kahve kabuğundan izole edilen hemiselüloz. ....	57
Şekil 4.2: Seyreltik alkali ön işlem ile izole edilen lignine ait FTIR spektrumları a) fındık kabuğundan izole edilen lignin, b) kahve kabuğundan izole edilen lignin. ....	58
Şekil 4.3: Ham ve alkali ön işlem uygulanmış biyokütlelere ait SEM görüntüleri a) ham fındık kabuğu, b) alkali ön işlem görmüş fındık kabuğu, c) ham kahve kabuğu, d) alkali ön işlem görmüş kahve kabuğu. ....	59
Şekil 4.4: Reçete-I'e göre sentezlenen ZT-I katalizörlerinin XRD spektrumları.....	60
Şekil 4.5: Reçete-I'e göre sentezlenen ZT-I katalizörlerinin N <sub>2</sub> adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrileri ve ve gözenek boyutu dağılımı grafiği. ....	61
Şekil 4.6: Reçete-I'e göre hazırlanan ZT-I katalizörlerinin reflektans özellikleri.....	63
Şekil 4.7: ZT-I katalizörlerinin SEM görüntüsü ve EDS analizi a)2575ZT-I, b)5050ZT-I, c)7525ZT-I.....	65

<b>Şekil 4.8:</b> Reçete-II'ye göre sentezlenen ZT- II katalizörlerinin XRD spektrumları.	<b>66</b>
<b>Şekil 4.9:</b> Reçete-II'ye göre sentezlenen Z-II katalizörünün N <sub>2</sub> adsorpsiyon /desorpsiyon eğrileri ve gözenek boyutu dağılımı grafiği. ....	<b>67</b>
<b>Şekil 4.10:</b> Reçete-II'ye göre hazırlanan ZT-II katalizörlerinin reflektans özellikleri. ....	<b>69</b>
<b>Şekil 4.11:</b> ZT-II katalizörlerinin SEM görüntüsü ve EDS analizi a)2575ZT-II, b)5050ZT-II. ....	<b>70</b>
<b>Şekil 4.12:</b> 7525ZT-II katalizörlerinin SEM görüntüsü ve EDS analizi. ....	<b>71</b>
<b>Şekil 4.13:</b> Reçete-III'e göre sentezlenen ZT-III katalizörlerinin XRD spektrumları. ....	<b>72</b>
<b>Şekil 4.14:</b> Reçete-III'e göre sentezlenen Z-III katalizörünün N <sub>2</sub> adsorpsiyon /desorpsiyon eğrileri ve gözenek boyutu dağılımı grafiği. ....	<b>72</b>
<b>Şekil 4.15:</b> Reçete-III'e göre hazırlanan ZT-III katalizörlerinin reflektans özellikleri. ....	<b>74</b>
<b>Şekil 4.16:</b> ZT-III katalizörlerinin SEM görüntüsü ve EDS analizi. a)2575ZT-III, b)5050ZT-III, c)7525ZT-III. ....	<b>76</b>
<b>Şekil 4.17:</b> Reçete-IV'e göre sentezlenen ZT-IV katalizörlerinin XRD spektrumları. ....	<b>77</b>
<b>Şekil 4.18:</b> Reçete-IV'e göre sentezlenen Z-IV katalizörünün N <sub>2</sub> adsorpsiyon /desorpsiyon eğrileri ve gözenek boyutu dağılımı grafiği. ....	<b>78</b>
<b>Şekil 4.19:</b> Reçete-IV'e göre hazırlanan ZT-IV katalizörlerinin reflektans özellikleri. ....	<b>80</b>
<b>Şekil 4.20:</b> ZT-IV katalizörlerinin SEM görüntüsü ve EDS analizi. a)2575ZT-IV, b)5050ZT-IV, c) 7525ZT-IV. ....	<b>81</b>
<b>Şekil 4.21:</b> Fındık kabuğu ve ZT-I katalizörlerin bozunma ürünleri ve değerli kimyasal eldesi üzerindeki etkisi. ....	<b>83</b>
<b>Şekil 4.22:</b> Fındık kabuğu ve ZT-II katalizörlerin bozunma ürünleri ve değerli kimyasal eldesi üzerindeki etkisi. ....	<b>83</b>
<b>Şekil 4.23:</b> Fındık kabuğu ve ZT-III katalizörlerin bozunma ürünleri ve değerli kimyasal eldesi üzerindeki etkisi. ....	<b>84</b>
<b>Şekil 4.24:</b> Fındık kabuğu ve ZT-IV katalizörlerin bozunma ürünleri ve değerli kimyasal eldesi üzerindeki etkisi. ....	<b>84</b>
<b>Şekil 4.25:</b> Kahve kabuğu ve ZT-I katalizörlerin bozunma ürünleri ve değerli kimyasal eldesi üzerindeki etkisi. ....	<b>86</b>
<b>Şekil 4.26:</b> Kahve kabuğu ve ZT-II katalizörlerin bozunma ürünleri ve değerli kimyasal eldesi üzerindeki etkisi. ....	<b>86</b>
<b>Şekil 4.27:</b> Kahve kabuğu ve ZT-III katalizörlerin bozunma ürünleri ve değerli kimyasal eldesi üzerindeki etkisi. ....	<b>87</b>
<b>Şekil 4.28:</b> Kahve kabuğu ve ZT-IV katalizörlerin bozunma ürünleri ve değerli kimyasal eldesi üzerindeki etkisi. ....	<b>87</b>
<b>Şekil 4.29:</b> Ön işlem uygulanmış fındık kabuğu ve ZT-I katalizörlerin bozunma ürünleri ve değerli kimyasal eldesi üzerindeki etkisi. ....	<b>89</b>
<b>Şekil 4.30:</b> Ön işlem uygulanmış fındık kabuğu ve ZT-II katalizörlerin bozunma ürünleri ve değerli kimyasal eldesi üzerindeki etkisi. ....	<b>89</b>
<b>Şekil 4.31:</b> Ön işlem uygulanmış fındık kabuğu ve ZT-III katalizörlerin bozunma ürünleri ve değerli kimyasal eldesi üzerindeki etkisi. ....	<b>90</b>
<b>Şekil 4.32:</b> Ön işlem uygulanmış fındık kabuğu ve ZT-IV katalizörlerin bozunma ürünleri ve değerli kimyasal eldesi üzerindeki etkisi. ....	<b>90</b>
<b>Şekil 4.33:</b> Ön işlem uygulanmış kahve kabuğu ve ZT-I katalizörlerin bozunma ürünleri ve değerli kimyasal eldesi üzerindeki etkisi. ....	<b>92</b>

<b>Şekil 4.34:</b> Ön işlem uygulanmış kahve kabuğu ve ZT-II katalizörlerin bozunma ürünleri ve değerli kimyasal eldesi üzerindeki etkisi. ....	<b>92</b>
<b>Şekil 4.35:</b> Ön işlem uygulanmış kahve kabuğu ve ZT-III katalizörlerin bozunma ürünleri ve değerli kimyasal eldesi üzerindeki etkisi. ....	<b>93</b>
<b>Şekil 4.36:</b> Ön işlem uygulanmış kahve kabuğu ve ZT-IV katalizörlerin bozunma ürünleri ve değerli kimyasal eldesi üzerindeki etkisi. ....	<b>93</b>
<b>Şekil 4.37:</b> Biyokütle miktarının bozunma ürünleri ve değerli kimyasal eldesi üzerindeki etkisi.....	<b>94</b>
<b>Şekil 4.38:</b> Sürenin bozunma ürünleri ve değerli kimyasal eldesi üzerindeki etkisi. ....	<b>95</b>
<b>Şekil 4.39:</b> pH'nın bozunma ürünleri ve değerli kimyasal eldesi üzerindeki etkisi ..	<b>96</b>
<b>Şekil 4.40:</b> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> konsantrasyonunun ürün oluşumu üzerinde etkisi.....	<b>98</b>
<b>Şekil 4.41:</b> 7525ZT-III katalizörü varlığında gerçekleştirilen fotokatalitik işlemlerde katalizörün tekrar kullanımının toplam katı dönüşümü üzerindeki etkisi. ....	<b>99</b>
<b>Şekil 4.42:</b> 7525ZT-III katalizörü varlığında gerçekleştirilen fotokatalitik işlemlerde katalizörün tekrar kullanımının ürün dağılımı ve miktarı üzerindeki etkisi. ....	<b>99</b>
<b>Şekil 4.43:</b> 7525ZT-III katalizörünün tekrarlanabilirlik çalışmaları sırasında elde edilen SEM görüntüleri (5,0 KX) a) önce, b) sonra. ....	<b>100</b>
<b>Şekil A.1:</b> Ham ve seyreltik NaOH ile ön işlem uygulanmış biyokütlelerin FTIR spektrumu. ....	<b>113</b>
<b>Şekil B.1:</b> Reçete-I'e göre hazırlanan ZT-I katalizörlerinin $(F(R)hv)^2 \sim hv$ değişim grafiği.....	<b>114</b>
<b>Şekil B.2:</b> Reçete-II'ye göre hazırlanan ZT-II katalizörlerinin $(F(R)hv)^2 \sim hv$ değişim grafiği.....	<b>114</b>
<b>Şekil B.3:</b> Reçete-III'e göre hazırlanan ZT-III katalizörlerinin $(F(R)hv)^2 \sim hv$ değişim grafiği.....	<b>115</b>
<b>Şekil B.4:</b> Reçete-IV'e göre hazırlanan ZT-IV katalizörlerinin $(F(R)hv)^2 \sim hv$ değişim grafiği.....	<b>115</b>

# LİGNOSELÜLOZİK BİYOKÜTLEDEN DEĞERLİ KİMYASALLARIN ELDESİNDE KULLANILABİLECEK KATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ

## ÖZET

Lignoselülozik biyokütle, sanayileşme ve nüfus artış hızına paralel olarak artan enerji ve kimyasal hammadde ihtiyacının karşılandığı fosil kaynaklara alternatif olarak karşımıza çıkmaktadır. Bitkisel ve tarım atıklarını, hayvansal atıkları ve kentsel atıkları da bünyesinde bulunduran lignoselülozik biyokütle fosil kaynakların aksine sürdürülebilir ve yenilebilir kaynaklar arasında önemli yere sahiptir. Lignoselülozik biyokütleden enerji, yakıt ve değerli kimyasalların elde edilmesinde geleneksel olarak kullanılan yöntemler enerji yoğun olan pahalı yöntemlerdir. Bu yöntemlerin yerine oda sıcaklığı ve atmosferik basınç altında gerçekleşen fotokatalitik tepkimelerin kullanılması ekonomik açıdan da sürdürülebilirliği sağlayacaktır.

Bu çalışmada, lignoselülozik biyokütleden fotokatalitik tepkimeyle 5 ve 6 karbonlu şekerler ve bu şekerlerden değerli kimyasal eldesini sağlayacak katalizörlerin sentezi ve tepkime koşullarının belirlenmesi incelenmiştir. Temelde hidrotermal yöntemi esas alarak 4 farklı reçetede ve farklı ağırlık oranların ZnO/TiO<sub>2</sub> ikili metal oksit katalizörler sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörler XRD, SEM, FTIR, DRS, fiziksel ve kimyasal sorpsiyon yöntemleri ile karakterize edilmiştir. İkili metal oksit katalizörlerin sentez yöntemleri ve karışım oranlarının fotokatalitik aktivite üzerindeki etkileri incelenerek biyokütle dönüşüm oranı ve ürün verimi açısından en uygun fotokatalizör tespit edilmiştir. Biyokütle kaynağı olarak ham ve seyreltik NaOH ile muamele edilmiş fındık kabuğu ve kahve kabuğu kullanılmıştır. Biyokütlenin fotokatalitik bozunması özel olarak tasarlanmış kesikli fotoreaktörde gerçekleştirilmiştir. Fotokatalitik bozunma sonucunda elde edilen ürünlerin kimyasal analizi HPLC ile yapılmıştır. Fotoreaktörde gerçekleştirilen fotokatalitik denemelerde biyokütle miktarı, zaman, pH ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarı parametrelerinin biyokütle dönüşümü ve ürün verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Elde edilen veriler ışığında ZnO/TiO<sub>2</sub> ikili metal oksitlerin sahip olduğu sinerjik etkinin biyokütleden değerli kimyasal eldesindeki önemli role sahip olduğu görülmüştür. 7525ZT-III katalizörünün ürün verimi ve biyokütle dönüşüm konusunda en etkili katalizör olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Biyokütle çeşitleri değerlendirildiğinde NaOH ile yapılan ön işlemin kahve kabuğunun üzerinde daha etkili olduğu görülmüştür. Ön işlem sonucunda yapıdaki lignin bariyerinin aşılacak selüloz ve hemiselüloz yapısının serbest kaldığı ve biyokütle yüzey alanının arttığı sonucuna varılmıştır. Parametrik çalışmalar sonucunda da parametrelerin ürün seçiciliği bakımından önem sırası H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarı>biyokütle miktarı>zaman>pH olarak bulunmuştur.

**Anahtar kelimeler:** lignoselülozik biyokütle, fotokatalitik reaksiyon, ikili metal oksit, alkali ön işlem.

# DEVELOPING OF CATALYSTS USED IN HIGH VALUE-ADDED CHEMICALS FROM LIGNOCELLULOSIC BIOMASS

## SUMMARY

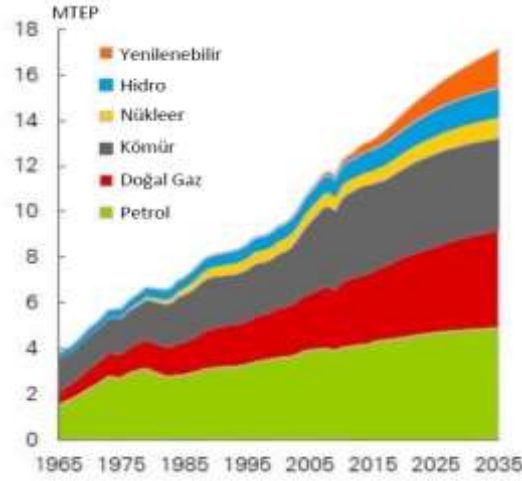
Lignocellulosic biomass emerges as an alternative to fossil resources, which meet the increasing need for energy and chemical raw materials in parallel with the industrialization and population growth rate. Contrary to fossil resources, lignocellulosic biomass, which includes plant and agricultural wastes, animal wastes and urban wastes, has an important place among sustainable and renewable resources. Traditionally used methods of obtaining energy, fuel and valuable chemicals from lignocellulosic biomass are energy-intensive and expensive methods. The use of photocatalytic reactions at room temperature and atmospheric pressure instead of these methods will also provide economic sustainability.

In this study, the synthesis of 5 and 6 carbon sugars from lignocellulosic biomass by photocatalytic reaction and the determination of the reaction conditions of catalysts that will provide valuable chemicals from these sugars were investigated. Basically, based on the hydrothermal method, ZnO/TiO<sub>2</sub> binary metal oxide catalysts with 4 different recipes and different weight ratios were synthesized. The synthesized catalysts were characterized by XRD, SEM, FTIR, DRS, physical and chemical sorption methods. By examining the effects of synthesis methods and mixing ratios of binary metal oxide catalysts on photocatalytic activity, the most suitable photocatalyst was determined in terms of biomass conversion rate and product yield. Hazelnut shell and coffee shell treated with crude and dilute NaOH were used as biomass source. Photocatalytic degradation of biomass was carried out in a specially designed batch photoreactor. Chemical analysis of the products obtained as a result of photocatalytic degradation was done by HPLC. In the photocatalytic experiments carried out in the photoreactor, the effects of biomass amount, time, pH and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> amount parameters on biomass conversion and product yield were investigated. In the light of the data obtained, it has been seen that the synergistic effect of ZnO/TiO<sub>2</sub> binary metal oxides has an important role in obtaining valuable chemicals from biomass. It has been concluded that the 7525ZT-III catalyst is the most effective catalyst for product yield and biomass conversion. When the biomass varieties were evaluated, it was seen that the pretreatment with NaOH was more effective on the coffee husk. As a result of the pretreatment, it was concluded that the lignin barrier in the structure was overcome and the cellulose and hemicellulose structure were released and the biomass surface area increased. As a result of parametric studies, the order of importance of the parameters in terms of product selectivity was found to be H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> amount > biomass amount > time > pH.

**Keywords:** lignocellulosic biomass, photocatalytic reaction, binary metal oxide, alkali pretreatment.

## 1. GİRİŞ

Bilimsel ve teknolojik gelişmelerle hızlanan sanayileşme ile bireyin ve içinde bulunduğu toplumun refahı artmakta, ancak bu durum beraberinde yeni sorunları da getirmektedir. Gelişen teknoloji ve nüfus artışıyla birlikte enerji tüketiminin de hızla artması enerji ihtiyacını önemli bir problem olarak karşımıza çıkarmaktadır. Şekil 1.1’de görüldüğü üzere günümüzde enerji ihtiyacı halen küresel olarak kömür, petrol ve doğal gazdan yani fosil kaynaklardan karşılanmaktadır.



Şekil 1.1: Kaynaklar bazında Dünya birincil enerji tüketimi [1].

Dünyamızda enerji ihtiyacı son 100 yılda 17 kat artmıştır. Artan enerji ihtiyacını karşılamak için kullanılan fosil kaynakların rezervleri ise çok daha dramatik bir hızla azalış göstermektedir. Bu konuda yapılan en olumlu tahminler bile, önümüzdeki yüzyılda petrol kaynaklarının büyük bölümünün tükeneceğini ve enerji ihtiyacını karşılama konusunda yetersiz kalacağını işaret etmektedir. Doğal gaz ve kömür rezervlerinin durumu için de benzer bir yaklaşımdan bahsetmek mümkündür. Enerji ihtiyacının karşılanmasında geleneksel olarak fosil yakıtların kullanılmasıyla atmosfere önemli miktarlarda  $SO_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  ve  $NO$  gibi gazların salınımı gerçekleşmektedir. Açığa çıkan bu gazlardan  $SO_2$  asit yağmurlarına sebep olurken;  $CO_2$  ve sera etkisi yaratan diğer gazlar ise atmosfer sıcaklığının yükselmesine neden olarak iklim değişikliğine sebebiyet yaratmaktadır. Kömür, petrol ve doğal gaz enerji

gibi geleneksel enerji kaynakları ise yenilenebilir olmalarının yanı sıra kullanımları sonucunda yarattıkları olumsuz çevresel etkiler nedeniyle geleceğin enerji kaynakları arasında değerlendirilmemektedir. Bunun sonucunda da alternatif enerji kaynaklarına yönelik araştırmalar son yıllarda daha da önem kazanmıştır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının ekonomik, çevre dostu ve sürdürülebilir oluşu enerji üretiminde kullanılabilmesi için gerekli potansiyele sahip olduğunun en büyük göstergesidir. Yenilenebilir enerji kaynakları ele alındığında ilk sıralarda bulunan biyokütle ise geleneksel enerji kaynaklarına bağımlılığımızı azaltacak alternatif bir kaynak olması sebebiyle de büyük ilgi görmektedir. Hammadde kaynağı olarak lignoselülozik biyokütlenin kullanıldığı süreçlerden elde edilen ürünler hem alternatif enerji kaynağı hem de kimyasal yapı taşı olarak kullanılabilir. Bu nedenle lignoselülozik biyokütle sadece petrole değil aynı zamanda petrol rafineri ürünlerine de alternatif olmaktadır. Alternatif kaynak olarak, lignoselülozik biyokütlenin ucuz, sürdürülebilir olması ve dünya çapında yaygın kullanılabilirliği nedeniyle petrole göre avantajları bulunmaktadır [2]. Ayrıca fosil yakıtlar yerine biyokütle kullanımı CO<sub>2</sub> ve SO<sub>2</sub> salınımlarını büyük ölçüde azaltacaktır. Bu bağlamda atılacak her adım, küresel ısınmanın sonucunda meydana gelebilecek olası felaketleri engelleyerek ekolojik dengenin korunmasına yardımcı olacaktır.

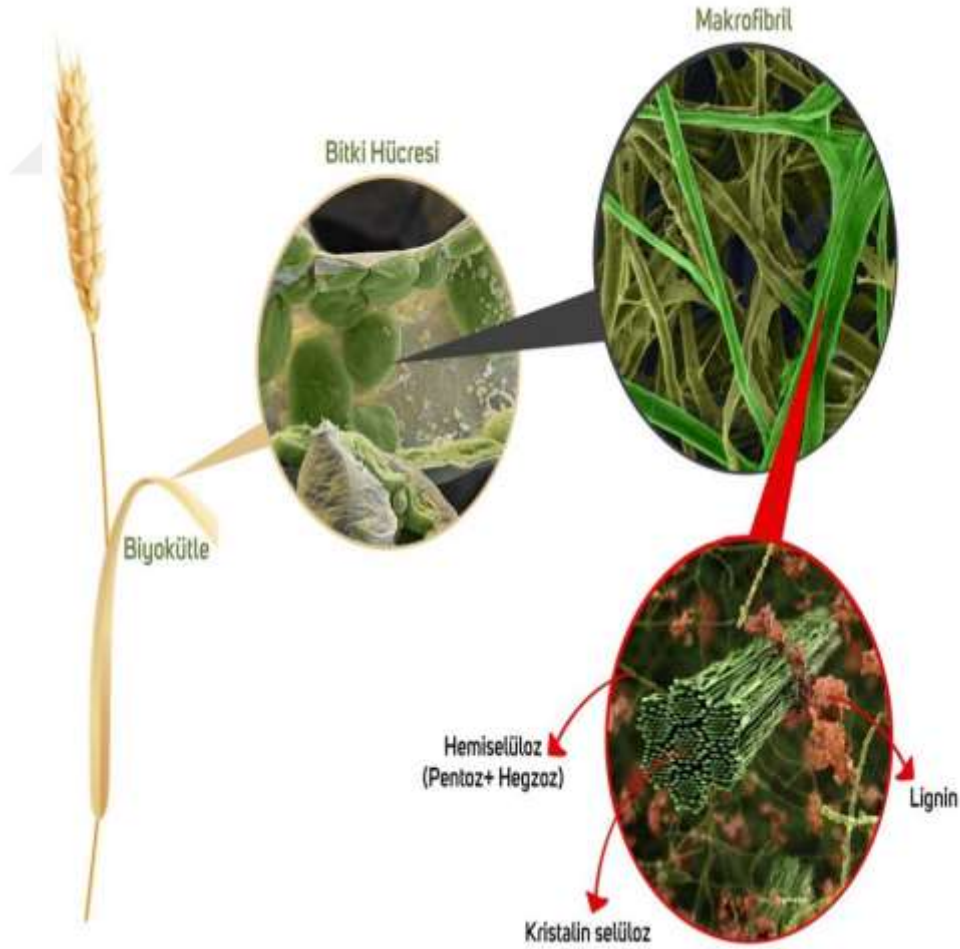
## **1.1 Biyokütle**

Biyokütle en temel haliyle biyolojik kökenli fosil olmayan organik maddeler topluluğu olarak ifade edilmektedir. Yapısında temel olarak karbon (C) içermekte olup hidrojen (H), oksijen (O), azot (N) ve eser miktarda alkali, toprak ve ağır metaller de bulunmaktadır. Bir başka deyişle biyokütle terimi yüz yıldan daha kısa sürede kendini yenileyebilen, karada ve suda yetişen veya yetiştirilebilen bitkileri, hayvansal atıkları, endüstriyel yan ürünleri ile evsel ve kentsel atıkları ifade etmektedir [3]. Karbonhidrat bileşiklerinin ana bileşenini oluşturduğu bitkisel veya hayvansal temelli doğal maddelerin tamamı biyokütle kaynağı; bahsi geçen doğal maddelerden elde edilen enerji de biyokütle enerjisi olarak tanımlanmaktadır. Isıtma ihtiyaçları, enerji ve elektrik üretiminin yanı sıra ikinci nesil yakıt üretimi gibi alanlarda da kullanılan biyokütle yenilenebilir enerji kaynakları içinde gösterilmektedir. Enerji eldesinde kullanılan biyokütle kaynakları yağlı tohum bitkileri (kolza, ayçiçek, soya, aspir vb.), şeker ve nişasta bitkileri (patates, mısır, şeker kamışı, tatlı sorgum vb.), elyaf bitkileri

(keten, pamuk, kenevir, miskantus vb.), bitkisel ve tarım artıkları (dal, sap, saman, kök, kabuk vb.), odun ve orman artıkları (orman bitkileri, çimenler, enerji ormanları, çeşitli ağaçlar vb.), hayvansal atıklar (dışkı, mezbaha atıkları vb.) ile kentsel ve endüstriyel atıklar şeklinde gruplandırmak mümkündür. Biyokütle kaynaklarına fiziksel, biyolojik, kimyasal ve termokimyasal prosesler uygulanarak enerjiye ve kimyasala dönüştürülmektedir [4].

### 1.1.1 Lignoselülozik biyokütle yapısı

Lignoselülozik biyokütle temel olarak selüloz, hemiselüloz ve lignin olmak üzere az miktarda da ekstrakte edilebilen organik ve inorganik minerallerden oluşmaktadır (Şekil 1.2). Selüloz kristal yapıda bulunurken; hemiselüloz ve lignin amorf özellik göstermektedir. Lignoselülozik biyokütlenin sağlamlılığı ve dirençli yapısı; selülözün kristallik derecesinden, ligninin hidrofobik oluşundan ve en önemlisi de selülözün lignin-hemiselüloz matrisi tarafından çevrelenmesinden kaynaklanmaktadır [5].



Şekil 1.2: Lignoselülozik biyokütle yapısı [6].

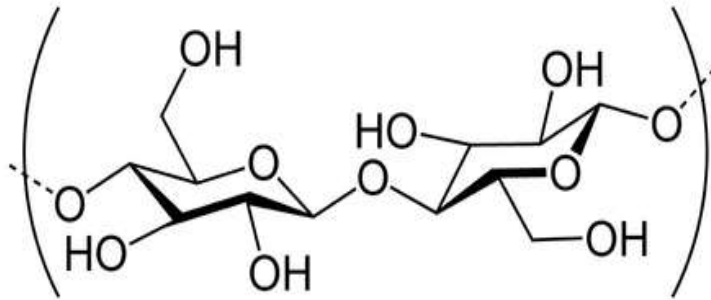
Lignoselülozik biyokütlenin makromökler yapısında yer alan temel bileşenler biyokütle türüne, yaşına, yetiştirildiği iklim özelliklerine ve bulunduğu rakıma bağlı olarak değişkenlik göstermektedir (Çizelge 1.1).

**Çizelge 1.1:** Çeşitli lignoselülozik biyokütller ve kimyasal içeriği [7,14].

Lignoselülozik Biyokütle		Selüloz (%)	Hemiselüloz (%)	Lignin (%)
Sert Odunsu bitkiler	Kavak	23,0	49,0	27,0
	Meşe	41,4	26,7	19,7
Yumuşak Odunsu Bitkiler	Okaliptus	41,8	18,7	30,1
	Çam	29,0	36,0	35,0
Tarımsal Atıklar	Ladin	24,7	10,2	35,0
	Kök nar	55,6	24,7	19,7
Diğer	Fındık kabuğu	18,9	21,6	48,7
	Pirinç samanı	39,6	18,5	22,7
	Mısır koçanı	36,7	37,4	34,4
	Mısır sapı	48,8	36,9	14,3
	Toz	42,0	22,5	34,4
	Çim	25,1	15,0	23,7
	Mango yaprakları	34,6	10,4	33,3
Su sümbülü	18,3	23,3	17,7	

### 1.1.1.1 Selüloz

Lignoselülozik biyokütlenin ana bileşeni olan selüloz, 3000 veya daha fazla glikoz monomerlerinin  $\beta$ -1,4 glikozidik bağlarla bir araya gelmesi sonucunda oluşmaktadır (Şekil 1.3). Düz zincirli ve yüksek molekül ağırlıklı bir polimer olan selülozun kristal yapısı, selüloz halkaları arasındaki güçlü hidrojen bağları sonucunda oluşur. Lineer selüloz molekülleri; yapısında bulunan hidroksil gruplarının farklı konumlarda ( $C_2$ ,  $C_3$  ve  $C_6$ ) ve polaritelerde olmasından dolayı molekül içi ve moleküller arasında hidrojen bağları yaparak yapıyı stabilize ederler.

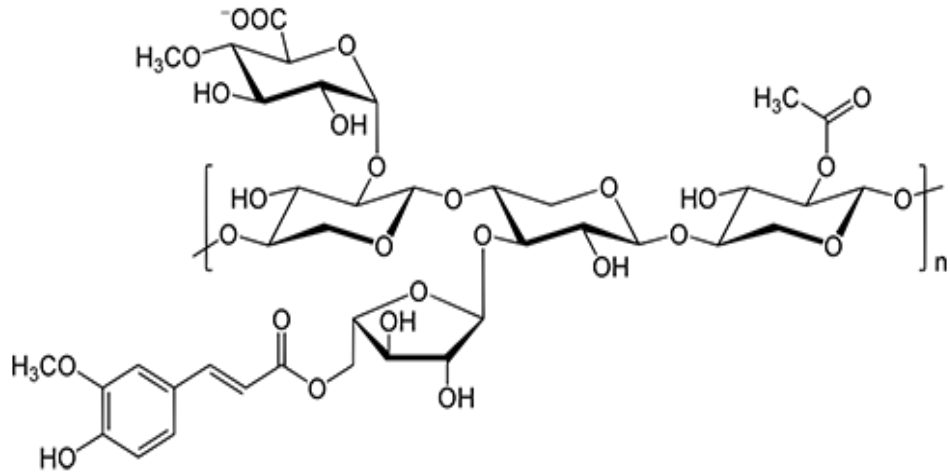


**Şekil 1.3:** Selülozun moleküler yapısı [15].

Bu sayede hidrofobik dış yüzeyde çapları 3-5 nm arasında değişen mikrolifler oluşur. Oluşan mikrolifler ise üst üste gelerek çoklu katmanları yani selüloz yapısını oluşturmaktadırlar [14]. Glikoz ve kısa oligomerler suda çözünürken; selüloz suda çözünmez. Ancak süperkritik su koşullarında kısmi olarak çözünebilmektedir [16]. Biyosferde bulunan organik karbonun yaklaşık olarak yarısının selüloz formunda bulunması sebebiyle; selüloz yeşil dönüşüm için en önemli yenilenebilir kaynakların başında gelmektedir. Bunun sonucunda da selülozun biyoyakıtlara ve değerli kimyasallara dönüştürülmesi büyük önem taşımaktadır.

### 1.1.1.2 Hemiselüloz

Lignoselülozik yapının ikincil bileşeni olan hemiselüloz;  $\beta$ -1,4 glikozidik bağlarla birbirine bağlanmış pentozlar (ksiloz, arabinoz), heksozlar (mannoz, glikoz, galaktoz) ve şeker asitlerinden (üronik asit, glukuronik) oluşmuş heterojen polisakaritlerdir (Şekil 1.4). Yaklaşık 50-200 şeker monomerinin bir araya gelmesiyle oluşan hemiselüloz;  $\beta$ -1,2,  $\beta$ -1,3 ve  $\beta$ -1,6 noktalarından fazlaca sayıda dallanma göstermesi sebebiyle düzensiz bir yapıya sahiptir. Hemiselüloz yapısı biyokütle kaynağına göre değişiklik göstermektedir. Sert odunsu bitkilerde bulunan hemiselüloz ağırlıklı olarak ksiloz içerirken; yumuşak odunsu bitkilerde bulunan hemiselüloz ise glikoz ve mannoz içermektedir.



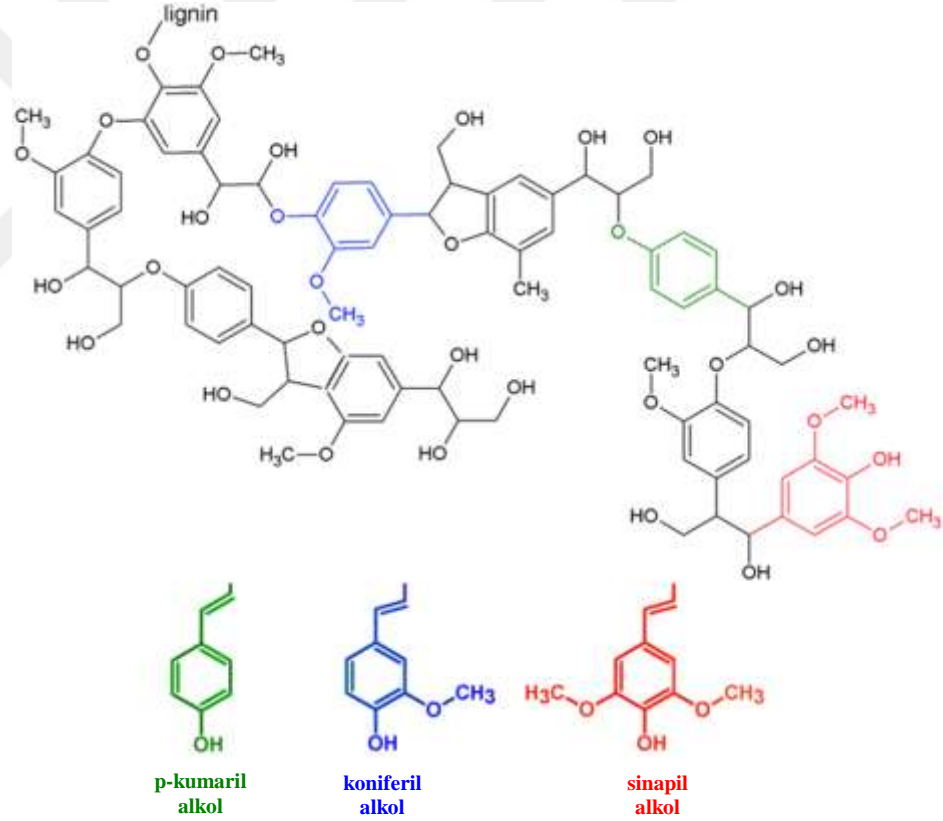
**Şekil 1.4:** Hemiselülozun kimyasal yapısı [15].

Sahip olduğu amorf yapı sayesinde selüloza kıyasla su ve çözücülere karşı daha duyarlıdır. Hemiselüloz alkali ortamda kolaylıkla çözünürken; asidik ortamda daha düşük oranda hidrolize olmaktadır. Bitki hücre duvarının %25'ni oluşturan

hemiselüloz; hem selüloz liflerini birbirine bağlayarak mikroliflere destek olmakta hem de lignin ile çapraz bağ yaparak selüloz ile lignin arasında bağlayıcı madde olarak hücre çeperi görevi yapmaktadır [17,18].

### 1.1.1.3 Lignin

Lignin; temelde p-kumaril alkol, koniferil alkol ve sinapil alkol olmak üzere fenilpropan monomerinin C-C ve C-O-C bağları ile birbirine bağlanarak oluşturduğu 3 boyutlu aromatik amorf bir polimerdir (Şekil 1.5). Polimerik yapıyı oluşturan fenilpropan monomerleri farklı şekillerde birbirine bağlanarak asimetrik ve kompleks yapılar meydana getirmektedir. Lignin selüloz mikroliflerinin arasında kalan boşluğu doldurarak hücre duvarına güç ve direnç sağlar. Bunun yanında hidrofobik özelliği sayesinde bitkiyi mikroorganizmalara karşı korur [19].



Şekil 1.5: Ligninin kimyasal yapısı [20].

Lignin içeriği biyokütle türüne bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Otsu bitkiler düşük lignin içeriğine sahipken, yumuşak odunsu bitkiler ise daha yüksek oranda lignin içermektedirler. Ligninin yapısındaki serbest fenolik gruplar ligninin alkali ve asidik ortamlarda bozunmasına destek olmaktadır. Lignin karmaşık yapısı ve sahip

olduğu bağ çeşitliliği sebebiyle mikrobiyal bozulmalara karşı polisakkaritlere kıyasla daha fazla direnç göstermektedir. Buna karşılık olarak depolimerize edildiğinde yakıt ve değerli kimyasalların eldesinde kullanılabilir önemli bir yenilebilir kaynak olarak karşımıza çıkmaktadır [21].

## **1.2 Biyokütle Uygulanan Ön İşlemler**

Lignoselülozik biyokütlenin kimyasal yapısı sahip olduğu potansiyelin açığa çıkmasında en büyük engeli oluşturmaktadır. Biyokütle dönüşüm süreçlerinin ilk adımında; 5 ve 6 karbonlu şekerlerin yakıt ve katma değeri yüksek kimyasallara dönüştürülmesi için selüloz-hemiselüloz-lignin matrisine ait supramoleküler yapının değiştirilmesi amaçlanmaktadır. Bu amaç doğrultusunda da lignoselülozik biyokütle bazı fiziksel, kimyasal ve biyolojik süreçlerin yanı sıra bunların çeşitli kombinasyonlarından oluşan yöntemler uygulanarak ön işlem gerçekleştirilmektedir.

Lignoselülozik biyokütle uygulanan ön işlemin işlevselliği ise bir takım gereklilikleri sağlayabilme yeteneğine bağlıdır. Bu gereklilikler;

- Ligninin doğal yapısında çok fazla tahribat yaratmadan lignin bariyerini ortadan kaldırmak,
- Selülozun kristallik indeksini azaltarak hidrolize katkı sağlamak,
- Hemiselülozdan ayrılmış şekerlerin kayıplarını engellemek ve bozunmalarını önlemek,
- Biyokütlenin yüzey alanını arttırarak enzimatik hidrolizi arttırmaya yardımcı olmak,
- Enzim inhibitörlerinin oluşumundan kaçınmak,
- Katı oluşumunu azaltmak ve ligninin geri kazanımını sağlamak,
- Az miktarda ve çevre dostu kimyasal kullanımı,
- Düşük enerji tüketimi,
- Uygun maliyetli proses ve proses ekipmanları kullanmak şeklindedir [22].

### **1.2.1 Fiziksel ön işlem**

#### **1.2.1.1 Mekanik öğütme**

Kırma, ufalama, pres, kuru ve ıslak öğütme biyokütle uygulanan mekanik öğütme işlemleri arasında yer almaktadır. Bu işlemler tek tek ya da kombinasyonları şeklinde

uygulandığında lignoselülozik biyokütlenin polimerizasyon derecesini ve selüloz kristalliğini azaltmanın yanı sıra yüzey alanının artmasına da yardımcı olurlar. Bunun sonucunda da biyokütlenin hidroliz verimi artmaktadır. Öğütme; biyokütlenin parçacık boyutunu ve selülozun kristallik derecesini azaltmada kırma ve ufalama yöntemlerine göre daha etkilidir. Kırma ve ufalama işlemleri ile biyokütle boyutları 10,0-30,0 mm boyutlarına kadar indirilebilirken; öğütme sonrasında parçacık boyutu 0,2-2,0 mm'ye kadar azaltılabilmektedir. Öğütme işlemleri için yaygın olarak çeneli, darbeli ve bilyalı öğütücüler tercih edilmektedir. Mekanik öğütme işlemi oldukça basit ve düşük maliyetli olup, etkinliği biyokütle türüne, öğütme türü ve süresine bağlıdır [23,24].

## **1.2.2 Fizikokimyasal ön işlemler**

### **1.2.2.1 Buhar patlatma**

Buhar patlatma yöntemi lignoselülozik biyokütlenin 200-260 °C ve 0,69-4,85 MPa basınç altında doymuş buhar ile kısa süreli muamele edilmesine dayanan hidrotermal bir yöntemdir. Hidrotermal koşullar altında biyokütle ile buharın teması saniyeler sürmektedir. Uygulanan ön işlem sonunda biyokütle hızlıca ortamdan alınır ve atmosferik koşullar altında soğumaya bırakılır. Buhar patlatma yönteminde uygulanan yüksek sıcaklık ve basınç hemiselülozun parçalanmasına ve ligninin polimerizasyonuna neden olmaktadır. Bunun sonucunda da yapıda bulunan selülozun hidrolizi artar. Lignoselülozik biyokütleyle uygulanan ön işlemlerin başında gelen buhar patlama yönteminin etkinliği; biyokütle türüne, işlem sıcaklığına, işlem süresine, biyokütlenin parçacık boyutuna ve bünyesindeki nem miktarına bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Sert odunsu bitkilerin yumuşak odunsu bitkilere kıyasla daha fazla asetil grubu içermeleri nedeniyle hidrotermal koşullar altında çözünürlüğü artmaktadır. Bu sebeple de buhar patlatma yöntemi sert odunsu bitkiler üzerinde daha büyük bir etkiye sahiptir [25,26].

### **1.2.2.2 Amonyak lif patlatması (AFEX)**

Amonyak lif patlatması yöntemi buhar patlatma yöntemi ile alkali ön işlem yöntemlerinin kombinasyonunu ifade etmektedir. Bu yöntem lignoselülozik biyokütlenin 25-90 °C ve 10-20 atm basınç altında susuz amonyak ile ortalama 30 dakika süre ile muamele edilmesine dayanan hidrotermal bir yöntemdir. İşlem sonunda

basınç serbest bırakılır ve amonyak hızlıca uzaklaştırılır. AFEX yönteminde asidik ön işleme kıyasla daha az hemiselüloz çözünmektedir. Yine bu yöntem enzimatik hidroliz ve fermentasyon verimini arttırmada oldukça etkili bir ön işlemdir. Biyokütlenin nem içeriği, amonyak miktarı, ön işlem sıcaklığı ve süresi gibi tüm parametreler AFEX yönteminin etkinliğini belirlemektedir.

### **1.2.2.3 Karbondioksit (CO<sub>2</sub>) Patlatması**

Bu yöntem uygulama açısından buhar patlatma ve AFEX yöntemleriyle benzerlik göstermektedir. Lignoselülozik biyokütle düşük sıcaklık ve basınç altında karbondioksit ile muamele edilmektedir. Hidrotermal koşullar altında gerçekleştirilen işlemde karbondioksit molekülleri biyokütlenin gözenekli yapısına nüfuz ederek karbonik asit oluşturur. Oluşan karbonik asit ise hemiselüloz ve selülozun hidrolize olmasını sağlar. Düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi nedeniyle oluşan monosakkaritlerin bozunması engellenir. Ancak hidroliz verimleri buhar patlatma ve AFEX yöntemine kıyasla oldukça düşük seviyelerdedir [27].

### **1.2.3 Kimyasal ön işlem**

#### **1.2.3.1 Ozonlama**

Ozon oksitleyici özelliğe sahip olması nedeniyle lignoselülozik biyokütlenin yapısında bulunan lignin ve hemiselülozun uzaklaştırılmasında tercih edilen bir kimyasaldır. Oda koşullarında ve atmosferik basınç altında gerçekleştirilen ön işlem için özel bir ekipman gereksinimi bulunmamaktadır. Ozon ile yapılan muamelede lignin büyük ölçüde uzaklaştırılırken; hemiselülozun uzaklaştırılması daha sınırlı kalmaktadır. Selüloz ise ozon ile etkileşimde bulunmaz. Ozonlama işlemi ligninin etkili bir şekilde yapıdan ayrılmasını sağlamanın yanı sıra ön işlem sonunda atık oluşturmaması ve ön işlemin oda koşullarında gerçekleştirilmesi açısından büyük avantajlar sağlamaktadır. Ancak büyük miktarlarda ozon kullanılması ön işlem maliyetlerini büyük ölçüde arttırdığı için tercih edilmemektedir [28].

#### **1.2.3.2 Asidik ön işlem**

Lignoselülozik biyokütleyle uygulanan asidik ön işlemlerde genellikle sülfürik asit ve hidroklorik asit yaygın olarak kullanılmaktadır. Biyokütle sıcaklık etkisi altında asit ile muamele edildiğinde yapısında bulunan lignin parçalanır; hemiselüloz ise hidrolize

uğrar. Bu etki sayesinde monomerik şekerler yapıdan ayrılarak serbest hale geçerler. Bunun sonucunda biyokütlenin hemiselüloz ve lignin oranı azalırken; selüloz oranı artmaktadır. Ön işlem sıcaklığındaki artışla beraber hemiselüloz hidroliz hızı da artar. Ancak yüksek sıcaklıklarda çalışmak ekipmanlarda oluşabilecek korozyonu da arttırmaktadır. Bu yöntemde kullanılan derişik asitlerin hidrolizden sonra geri kazanımının zorluğu ve korozyona dayanıklı ekipman kullanma zorunluluğu gibi dezavantajlar ön işlem maliyetlerini de yükseltmektedir [25].

### **1.2.3.3 Alkali ön işlem**

Sodyum hidroksit, potasyum hidroksit, kalsiyum hidroksit ve amonyak gibi bazların tercih edildiği alkali ön işlem; ligninin alkali ortamdaki çözünürlüğu esasına dayanır. Alkali ön işlem mekanizmasında selüloz indirgenirken; hemiselüloz yapısında bulunan ksilan ile lignin arasındaki çapraz bağlar uzaklaştırılmaktadır. Çapraz bağların giderilmesiyle hidroliz verimi artar ve lignoselülozik biyokütlenin yüzey alanı da artar. Alkali ön işlemin etkinliği lignoselülozik biyokütlenin lignin içeriğine doğrudan bağlıdır ve lignin içeriği arttıkça hidroliz verimi de düşer. Bu yöntem otsu ve yumuşak odunsu bitkiler için sert odunsu bitkilere kıyasla daha uygundur [29].

### **1.2.3.4 Organik çözücüler ile ön işlem**

Organik çözücülerle yapılan ön işlemde; lignoselülozik biyokütle 150-200 °C'de organik çözücüler ile muamele edilmektedir. Bu yöntemde yaygın olarak etanol, metanol, etilen glikol ve tetrahidrofurfuril alkol gibi organik çözücüler tercih edilirken; okzalik asit ve salisilik asit, kireç ve sodyum hidroksit ise katalizör olarak kullanılabilir [30]. Bu yöntem lignin ve hemiselüloz arasında bağların kırılmasında etkin rol oynamaktadır. Ortama ilave edilen katalizör ise hemiselülozun çözünürlüğünü arttırmaya yardımcı olur. Yüksek uçuculuğu sağip olmaları ise ön işlem prosesi için basınca dayanıklı ekipman zorunluluğunu beraberinde getirir. Organik çözücülerin pahalı olması ve ön işlemden sonra ortamdaki ayrılmaları için ekstradan bir ayırma işlemi gerektirmeleri üretim maliyetlerini arttıran etkenlerdir.

### **1.2.4 Biyolojik ön işlem**

Biyolojik ön işlem ile lignoselülozik yapıda bulunan lignin ve hemiselülozun bozundurulması için mikroorganizmalar ve mantar kullanılmaktadır. Genellikle kahverengi ve beyaz mantarların kullanıldığı biyolojik ön işlemler uzun zaman

gereksinimi duymaktadır. Buna karşılık kimyasal ihtiyacının olmaması, düşük maliyet ve enerji gereksimleri nedeniyle ön plana çıkmaktadır [31].

Literatürde çeşitli ön işlem yöntemleri ile yapılmış çok sayıda araştırma ve derleme makalesi bulunmaktadır [33,39]. Birçok yöntem 100 °C' nin üzerinde kullanılabilmekte olup 100 °C'nin altındaki işlemlerde ise selülozun bozunmaması, seçici olmayan bozunma ve biyorafineriye uygun olmama gibi olumsuzluklar mevcuttur. Mevcut ön işlem yöntemleri enerji yoğun ve pahalı yöntemlerdir. Lignoselülozik biyokütleden enerji ve kimyasal üretiminin petrol rafinerilerinin yerini alabilmesi için ekonomik açıdan sürdürülebilir olması gerekmektedir. Bu nedenle, ekonomik yönden etkili ve yüksek verimli yeni teknolojilere doğru bakmak gerekir. Ultrasonik, mikrodalga ve fotokatalitik uygulamalar lignoselülozik biyokütlenin ön işlemlerinde kullanılmaktadır [40-44].

### **1.3 Biyokütle Dönüşümlerinde Fotokatalitik Yaklaşımlar**

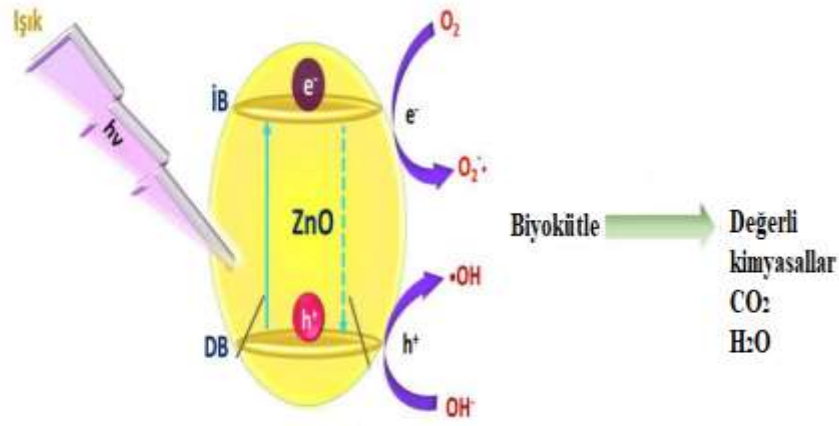
#### **1.3.1 Fotokataliz mekanizması**

Fotokataliz terimi; ışık ve ışığa maruz kaldığında reaksiyon hızını değiştiren maddelerin yani fotokatalizörlerin bir kombinasyonu olarak karşımıza çıkmaktadır. Fotokatalizör ise ışık etkisi altında kimyasal reaksiyon hızını arttıran yarı iletkenler olarak tanımlanmaktadır. Katalitik uygulamalarda kimyasal reaksiyonun başlatılması veya yürütülmesi için gerekli enerji gereksinimi ısıdan sağlanırken; fotokataliz mekanizmalarında ışık enerjisinden faydalanılmaktadır. Fotokatalizörlerin güneş veya herhangi bir ışık kaynağı tarafından uyarılmaları durumunda kolayca aktive olmaktadır. Bu sebeple de fotokataliz mekanizması oda sıcaklığı ve atmosfer basıncı altında gerçekleşmekte ve bu özelliği sayesinde birçok alanda katalitik uygulamaların bir adım önünde yer almaktadır [47].

Fotokataliz mekanizması temelde fotosentez olayı ile birebir örtüşmektedir. Fotosentez olayında güneş ışığını adsorplayan klorofil pigmentleri, bitkinin bünyesinde bulunan su moleküllerini CO<sub>2</sub> ile birleştirerek O<sub>2</sub> ve glikoza dönüştürürler. Fotokataliz mekanizmasında ise fotokatalizörlerin ışığı adsorplaması neticesinde yüzeyinde kuvvetli oksidan özelliğe sahip serbest radikaller meydana gelir ve bu radikaller organik maddeleri mineralize ederek CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O gibi zararsız maddelerin oluşumunu sağlarlar.

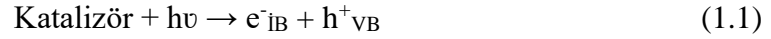
Fotokatalitik uygulamaların temelleri Fujishima ve Honda'nın 1972'de suyu fotoelektrokimyasal olarak parçalayarak hidrojen elde etmeleri ile atılmıştır. Günümüze kadar geçen süreçte de çevreci, kolay uygulanabilir ve ucuz olması nedeniyle birçok araştırmacının dikkatini çekerek yapılan çalışmalar doğrultusunda büyük ilerlemeler kaydedilmiştir. Fotokataliz mekanizmasını esas alan çalışmaların tamamı yeşil kimya prensipleriyle de birebir örtüşmektedir [48].

Fotokataliz mekanizmasında; bir yarıiletken yasak bant enerjisine yakın veya daha büyük enerjiye sahip bir foton ile uyarılması sonucunda valans bandında bulunan elektronlar iletkenlik bandına geçerler. Bu durum neticesinde de valans bandında pozitif elektron boşluğu ( $h^+_{VB}$ ), iletkenlik bandında da elektron yoğunluğu ( $e^-_{iB}$ ) oluşur. Elektron boşlukları ve uyarılan elektronlar ( $e^-_{iB}/ h^+_{VB}$ ) elektron/boşluk çifti olarak tanımlanmaktadır. Yarı iletkenin valans bandındaki elektron boşlukları organik molekülleri oksitleyebileceği gibi su molekülleri ile reaksiyona girerek hidroksil radikallerini de oluşturabilmektedirler. İletkenlik bandına yerleşen elektronlar ise suda çözülmüş oksijen ile reaksiyona girerek süperoksit iyonlarını oluşturmaktadır.  $e^-_{iB}/ h^+_{VB}$  çiftleri sahip oldukları redoks potansiyeli sayesinde yarı iletkenlerin fotokatalitik aktiviteleri üzerinde önemli ölçüde katkı sağlamaktadırlar. Şekil 1.5'te lignoselülozik biyokütlenin fotokatalizör etkisi altında bozularak değerli kimyasallara dönüşümü şematize edilmiştir.

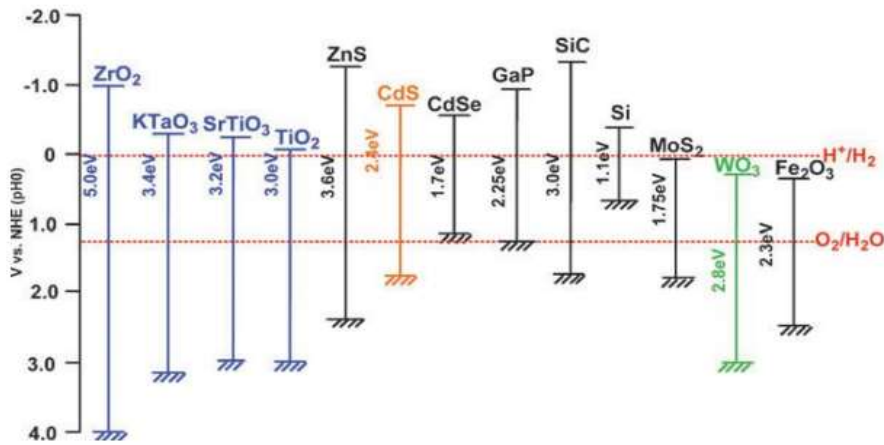


**Şekil 1.5:** Fotokataliz mekanizmasının şematik gösterimi.

Bir fotokatalitik reaksiyon ile lignoselülozik biyokütlenin (LB) parçalanarak biyoyakıtlara veya değerli kimyasallara dönüşümü aşağıdaki tepkimelere göre gerçekleşir:



Bir yarı iletkenin valans bandı ile iletkenlik bandı arasında kalan boşluk yasak bant aralığı olarak tanımlanmaktadır. Yasak bant enerjisi ise foton etkisiyle uyarılan elektronların valans bandından koparak iletkenlik bandına geçebilmeleri için gereksinim duyduğu enerji değeridir. Daha basit ifadeyle tanımlanacak olursa; iletkenliğin sağlanması için gereken minimum enerji miktarıdır. Yasak bant enerjisi yarı iletkene özgü ve sabit bir değer olup; yarı iletken türüne bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Şekil 1.6' da bazı yarıiletkenlere ait yasak bant enerjileri yer almaktadır.



**Şekil 1.6:** Bazı yarıiletkenler bant boşluk enerjisi.

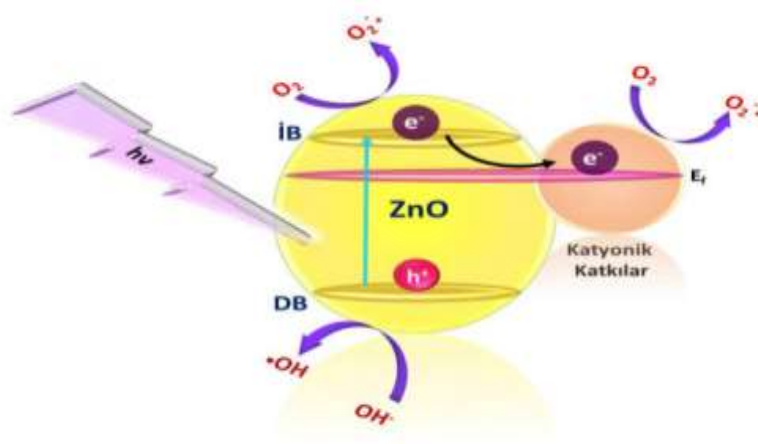
Fotokatalitik süreçlerde fotokatalizör olarak metal oksitler (CeO, SrTiO<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>) ve sülfidler (ZnS, CdS vb.) yaygın olarak kullanılmaktadır. Kimyasal kararlılıkları ve güçlü oksitleme kabiliyetleri nedeniyle ZnO ve TiO<sub>2</sub> fotokatalitik uygulamalarda en çok tercih edilen metal oksitlerdir [50].

Fotokataliz mekanizması sağladığı bir çok avantajla beraber bazı zorlukları da beraberinde getirmektedir. Fotokatalizörün foton ile uyarılmasıyla oluşan  $e^-_{IB}/h^+_{VB}$  çiftinin kararlılığı genellikle nanosaniyeler sürmekte olup uyarılmış elektron yeniden valans bandına dönmektedir. Bu sebeple  $e^-_{IB}/h^+_{VB}$  çiftlerinin yeniden birleşmesi fotokatalitik süreçlerin dezavantajı olarak karşımıza çıkmaktadır.  $e^-_{IB}/h^+_{VB}$  çiftlerinin kararlılığını bozularak yeniden birleşmeleri kuantum verimini düşürerek enerji kaybına sebebiyet yaratmaktadır.

### 1.3.2 Fotokataliz etkinliğini arttıracak katalizör yaklaşımları

Fotokataliz mekanizmasının etkinliğini arttırmak amacıyla  $e^-_{IB}/h^+_{VB}$  çiftinin birleşmesinin ertelenmesi ya da engellenmesi gerekmektedir. Bu amaç doğrultusunda yarı iletkenlere katkı yapmak ya da metal oksit çiftlerini birlikte kullanmak gibi yöntemler tercih edilmektedir.

Yarı iletkenlere katkı yapılması durumunda iletkenlik bandında bulunan elektron ile valans bandındaki boşluk arasında yük ayrımı arttırılmaktadır. Bunun sonucunda uyarılmış haldeki elektron ya da elektronların valans bandına geri dönmesi engellenmiş olur. Katkılamanın sağladığı diğer avantaj ise fotokatalizör yüzeyine yerleşen katkı maddesine ait atomların elektron yakalayabilme potansiyeline de sahip olmasıdır. Bu sayede de  $\bullet OH^-$  ve  $\bullet O_2^-$  oluşumu da artmaktadır (Şekil 1.7).



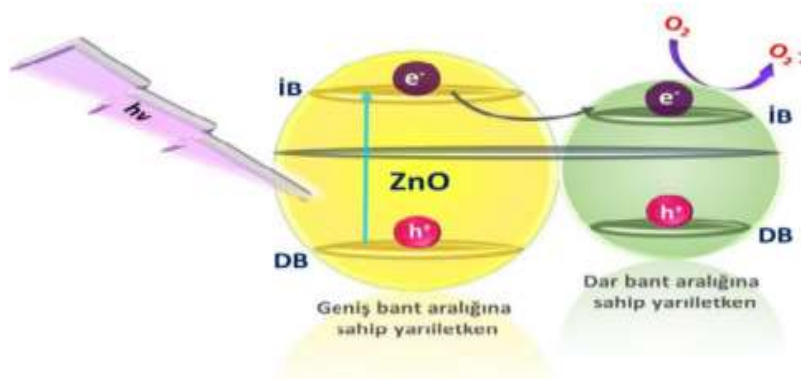
**Şekil 1.7:** Katkılamanın fotokataliz mekanizmasındaki etkisi [50].

Katkılı fotokatalizörlerin hazırlanma yöntemi, kullanılan katkı maddesinin iyon yükü, ve yapılan katkı oranı yarı iletkenlerin fotokataliz mekanizması üzerinde etkili olmaktadır [50]. Katkılanma sonucunda metal oksit katalizörlerin yasak enerji aralıkları düşer. Işık etkisiyle uyarılmaları sonucunda da katkısız metal oksitlere

kıyasla valans bandından daha fazla sayıda elektron koparılır ve yüzey reaksiyonlarından elde edilen  $\bullet\text{O}_2^-$  miktarı artar.

Katkılama işlemi fotokatalizörlerin yüzey özelliklerinin iyileşmesine de sebebiyet yaratmaktadır. Fotokatalizörlerin yüzey alanlarındaki artışın yanı sıra katalizör yüzeylerinin adsorpsiyon özelliklerini de iyileştirerek fotokataliz mekanizmasının etkinliğinin artmasına yardımcı olmaktadır. Çoklu katkı yapılarak da elektron-boşluk çiftlerinin birleşmesine engel olunabilmektedir. Işık etkisi ile uyarılarak iletkenlik bandına yerleşen elektronlar aynı anda çoklu katkı maddeleri tarafından tutulabilmektedir. Bu durumda elektronların valans bandına geri dönmesi büyük ölçüde engellenmektedir. Bunun sonucunda da  $e^-_{IB}/h^+_{VB}$  çiftinin yeniden birleşme oranı düşer.

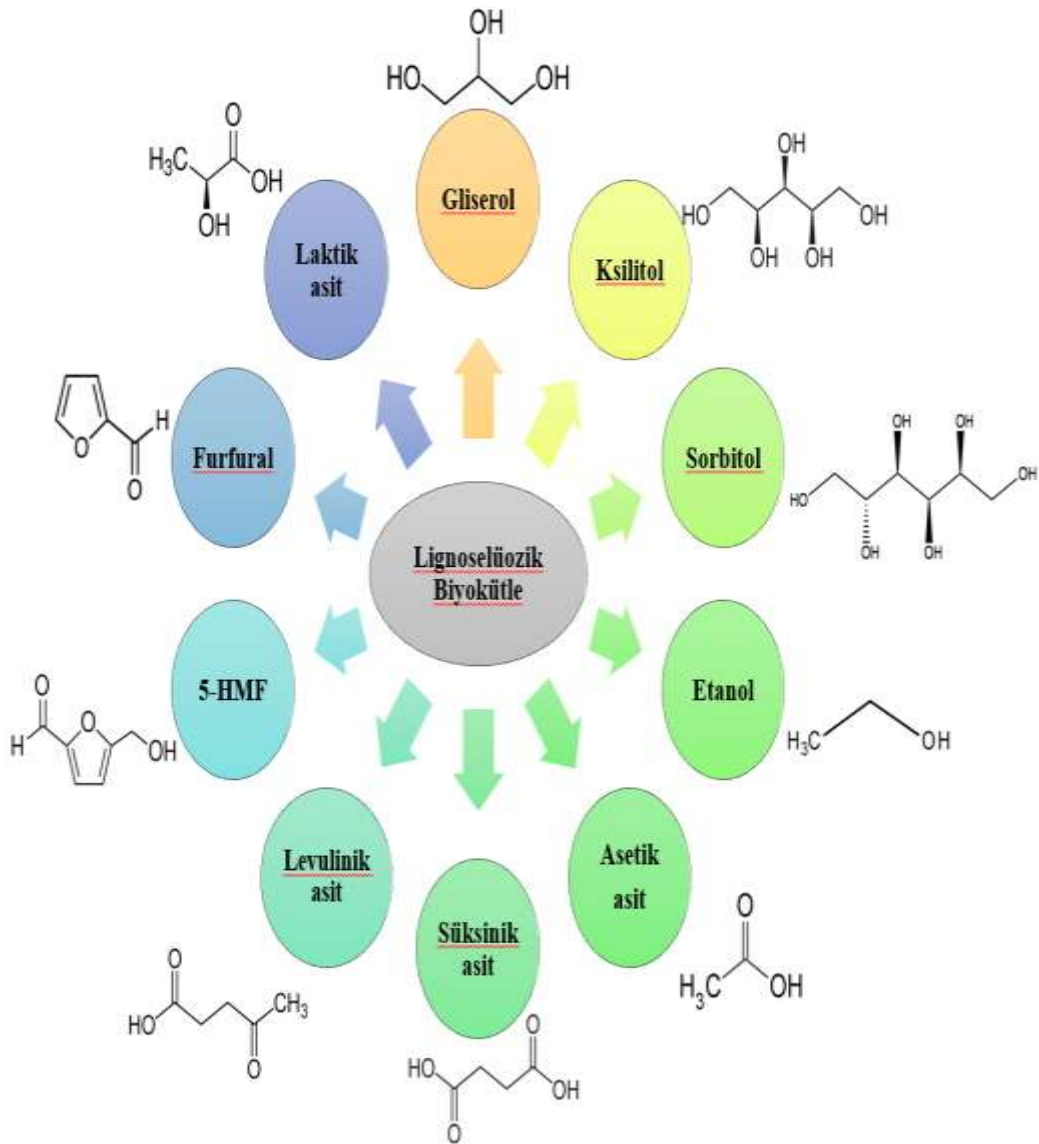
Metal oksit çiftlerinin birlikte kullanılmasıyla  $e^-_{IB}/h^+_{VB}$  çiftinin yük ayrımının güçlenmekte buna bağlı olarak elektron boşluk çiftinin yeniden birleşme oranı azalmaktadır. Şekil 1.8'de geniş ve dar yasak enerji aralığına sahip iki metal oksitin bir araya gelmesiyle oluşan bir ikili metal oksit fotokatalizörün bant yapısı şematize edilmiştir. Işık etkisiyle valans bandından koparak iletkenlik bandına yerleşen elektronlar iki yarı iletken arasında etkin bir şekilde iletilmektedirler. Serbest haldeki elektronlar daha yüksek iletkenlik bandına sahip yarı iletkenin minimum enerji seviyesinden ayrılarak diğer metal oksitin minimum enerji seviyesine doğru hareket ederler. Bu hareketlilik sayesinde  $e^-_{IB}/h^+_{VB}$  çiftlerinin yeniden birleşme ihtimalleri azalmakta ve buna bağlı olarak fotokataliz mekanizmasının etkinliği artmaktadır. Bunun sonucunda da  $e^-_{IB}/h^+_{VB}$  çiftlerinin üretimi sürekli hale gelerek lignoselülozik biyokütlenin bozunma oranlarını arttırmak için gerekli olan aktif  $\bullet\text{O}_2^-$  ve  $\bullet\text{OH}$  üretilmektedir.



**Şekil 1.8:** İkili metal oksit katalizörlerin fotokataliz mekanizması [50].

## 1.4 Biyokütle Dönüşümleri

Biyokütlenin fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemlerden geçirilerek yakıt ve değerli kimyasallara dönüşümü petrol rafinasyonuna benzer yaklaşımla ele alınmakta ve izlenen süreç ise biyorafineri olarak tanımlanmaktadır. Lignoselülozik biyokütle temelli biyorafinerilerde; lignin, selüloz ve hemiselüloz yapıları bozularak çok sayıda değerli kimyasal tanımlaması altında bulunan ürünlere dönüşmektedir [52]. Şekil 1.9 lignoselülozik biyokütlenin farklı proseslerle çeşitli kimyasallara dönüşümünü ifade etmektedir.



Şekil 1.9: Biyokütleden elde edilen önemli bileşikler [53].

## 2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

Fujishima ve Honda'nın suyun fotoelektrokimyasal yolla ayrışmasını gösteren ilk çalışmaları kağıt sektörü atık suyundaki ligninin fotokatalitik olarak giderimi ile ilgilidir [38]. Tanaka ve arkadaşları, lignini TiO<sub>2</sub> katalizörü ile fotokatalitik olarak bozundurmuş ve bozunma sürecinde ligninin depolimerize olduğunu ve aromatik halkanın açılarak aldehitlerin oluştuğunu gözlemlemişlerdir [54].

Ksibi ve ekibi, NaOH çözeltisi ile ticari Degussa P-25 katalizörü varlığında fotokatalitik tepkimeyle lignini bozundurmuş ve ürünler GC-MS ile analiz etmişlerdir. Tepkime sonrası lignin bozunma ürünleri olarak GC-MS ile yapılan tanımlamalarda vanilin, coniferilik alkol ve siringaldehit, vanilik asit ve p-kumarik asit gibi yüksek okside fenoller tespit edilmiştir [55].

Portjanskaja ve Preis, lignin sulu çözeltisinin fotokatalitik oksidasyonuna demir ve azot iyonlarının etkisini araştırmışlar ve asidik ortamda demirin yaklaşık % 25 verim artışı sağladığını, azot katkılı fotokatalizörün etkinliğinin ihmal edilebilir olduğunu rapor etmişlerdir [56].

Ma yürüttüğü çalışmasında platin yüklemesinin fotokatalitik lignin bozunmasını arttırdığını gözlemlemiştir. Kansal ise ligninin fotokatalitik degradasyonunda çinko oksit (ZnO) fotokatalizörünün TiO<sub>2</sub>'den daha verimli çalıştığını belirlemişlerdir. Yukarıda söz edilen bu çalışmalardan lignoselülozik biyokütlenin bileşenlerinden ligninin fotokatalitik olarak bozunduğu, mineralize olmadan önce aromatik halkanın açılarak çeşitli kimyasallara dönüştüğü anlaşılmaktadır [57].

Literatürde, fotokatalitik tepkime ile lignoselülozik biyokütleden değerli kimyasal eldesine yönelik olarak yapılan çalışma sayısı çok azdır. Niu ve arkadaşları, lignoselülozik biyokütleyi NaOH çözeltisi ile TiO<sub>2</sub> katalizörü varlığında bozundurmuşlardır. TiO<sub>2</sub> miktarını 2 g/L ve tepkime süresini 1 saat olarak optimize ettikleri çalışmada; ön işlem etkisiyle selüloz içeriğinin %37,5'den %71,5 değerine ulaştığını, lignin içeriğinin ise %18,5'dan %9'a düştüğünü bulmuşlardır. Fotokatalitik

ön işlem varlığında enzimatik hidroliz hızının 2,56 kat daha artarak %73,96 değerine ulaştığını rapor etmişlerdir [58].

Fan ve çalışma ekibi ise model selüloz kullanarak yaptıkları çalışmalarında TiO<sub>2</sub> katalizör ile 2 saat tepkime süresinde 100 mL ZnCl<sub>2</sub> çözeltisi (%66) içinde çözülmüş 10 g selüloz ile 3,87 g/L 5-hidroksimetil furfural verimine ulaşmışlardır [59].

Colmenares ve arkadaşları, sol-jel yöntemi ile sentezlenmiş toz TiO<sub>2</sub> fotokatalizörlerin varlığında glikozun; glukarik asit, glukonik asit ve arabitle yaklaşık %70 toplam seçicilik ile dönüşümünü 30 °C sıcaklık, atmosfer basıncı koşullarında çok kısa reaksiyon süresinde (5 dk) gerçekleştirmişlerdir [60].

Chong ve ekibi ise, oda koşullarında su içinde glikozun fotokatalitik yolla katma değeri yüksek kimyasallara (arabinoz ve eritroz) dönüşümünü incelemişlerdir. Rutil fazdaki TiO<sub>2</sub> fotokatalizörü ile %91 arabinoz ve eritroz toplam seçiciliğine %65 dönüşüm ile ulaşmışlardır. Ürün seçiciliğinin reaktif oksijen türüne bağlı olduğu tespit edilmiştir. Buna göre hidroksil radikallerinin düşük seçiciliğe, peroksinin yüksek seçiciliğe yol açtığı bulunmuştur [61].

Bellardita ve arkadaşları, TiO<sub>2</sub>/Keggin heteropoliasit (HPA) kompoziti varlığında glikozun glukonik asit, arabinoz, eritroz ve formik asidin oksidasyon ürünlerine dönüşümünü gözlemlemişlerdir. Ayrıca glikoz izomerizasyonu sonucu fruktoz oluşumunun yanı sıra eser miktarda glukarik asit ile gliseraldehit varlığına rastlamışlardır [62].

### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3.1 Materyal

Bu çalışmada lignoselülozik biyokütle olarak fındık kabuğu ve kahve kabuğu gibi endüstriyel tarım atıkları kullanılmıştır. Fındık kabukları Sakarya’da bulunan yerel satış noktalarından; kahve kabukları ise İstanbul’da faaliyet gösteren bir işletmeden temin edilmiştir.

##### 3.1.1 Kullanılan kimyasallar

İkili metal oksit katalizörlerin hazırlanması, biyokütleyle uygulanan ön işlemler ve elde edilen ürünlerin analizlerinde kullanılan kimyasal maddeler ise aşağıda sıralanmıştır.

- Çinko nitrat hegzahidrat ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , %98): Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.
- Titanyum(IV) izopropoksit ( $C_{12}H_{28}O_4Ti$ , %97): Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.
- Pluronic P123 (PEG-PPG-PEG): ortalama molekül ağırlığı ~5,800 olup, Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.
- Hekzadesiltrimetilamonyum bromür (CTAB) ( $C_{19}H_{42}BrN$ , %98): Alfa Aesar firmasından temin edilmiştir.
- 2-propanol ( $C_3H_8O$ , %99,5): Merck’ten temin edilmiştir.
- Hidroklorik asit (HCl, %37): Merck firmasından temin edilmiştir.
- Sülfürik asit ( $H_2SO_4$ , %97): Merck firmasından temin edilmiştir.
- Nitrik asit ( $HNO_3$ , %65): Merck firmasından temin edilmiştir.
- Amonyum hidroksit çözeltisi ( $NH_4OH$ , %30): Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.
- Sodyum Hidroksit (NaOH, %98): Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.
- Piridin ( $C_5H_5N$ , %99,5): Riedel-de Haen firmasından temin edilmiştir.
- Kalsiyum karbonat ( $CaCO_3$ , %98): Tekkim firmasından temin edilmiştir.

- D-Glukoz ( $C_6H_{12}O_6$ , %99,5): Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.
- D-Sellobiyoz ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ , %98): Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.
- L-Arabinoz ( $C_5H_{10}O_5$ , %99): Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.
- D-Galaktoz ( $C_6H_{12}O_6$ , %99): Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.
- D-Ksiloz ( $C_5H_{10}O_5$ , %99): Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.
- Süksinik Asit ( $C_4H_6O_4$ , %98): Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.
- Asetik Asit ( $C_2H_3O_2$ , %99,5): Merck firmasından temin edilmiştir.
- Gliserol ( $C_3H_8O_3$ , %99,5): Merck firmasından temin edilmiştir.

Belirtilen kimyasalların tamamı analitik saflıkta olup, herhangi bir ön işlem uygulanmadan doğrudan kullanılmıştır.

### 3.1.2 Kullanılan araç ve gereçler

- Toption / HTR150 hidrotermal reaktör (150 mL)
- UV Reaktör
- Işık Şiddeti Ölçer (Delta Ohm HD2102.1)
- Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi (Agilent-1100, kolon:Aminex HPX 87P)
- Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (Perkin Elmer-Spectrum Two)
- X-Işını Difraktometresi (Rigaku Ultima III)
- Taramalı Elektron Mikroskobu (Zeiss, Supra 40VP)
- İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi (Perkin Elmer-Optima 8000)
- Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutu Ölçüm Sistemi (Micromeritics-Tristar II)
- UV Spektrofotometresi (Shimadzu-UV3600i)
- Mikrodalga Numune Hazırlama Sistemi (Milestone, Ethos/Easy)
- Tüp Fırın (Protherm, ASP 11/70/500)
- Kül Fırın (Protherm, PLF 130/45)
- Etüv (Miprolap, MFL55)
- Vakumlu Etüv (Mettler VO200)
- Nem Tayini Cihazı (Ohaus-MB45)
- Isıtıcıli Manyetik Karıştırıcı (Heidolph, MR Hei-TEC)
- Çalkalamalı Su Banyosu (Termal- H11960)

- Öğütücü (Arçelik, K3104)
- Hassas Terazi (Mettler Toledo ML204)
- pH Metre (Az Instrument/86505)
- Vakum Pompası (Vacuubrand/MZ 2C NT)
- Soxhlet Ekstraksiyon Seti
- Desikatör
- Çeşitli cam malzemeler

## 3.2 Yöntem

### 3.2.1 Biyokütlelerin hazırlanması

Temin edilen fındık ve kahve kabuğu çalışmalarda kullanılmadan önce fiziksel işlemlere (kurutma, öğütme ve elek analizi) tabi tutulmuştur. Biyokütleler öncelikli olarak 60 °C’de etüvde bekletilerek sabit tartıma getirilmiş, ardından da bıçaklı bir parçalayıcıda öğütülerek boyut küçültme işlemi gerçekleştirilmiştir. Öğütme işleminden sonra ASTM standartlarına uygun eleklerden geçirilerek fraksiyonlarına ayrılmıştır. -212+154 µm elek aralığında kalan örnekler numune kaplarına alınarak saklanmıştır. Fındık kabuğu ve kahve kabuğunun ortalama tanecik boyutu Eşitlik 3.1 kullanılarak hesaplanmış olup sırasıyla 192 ve 178 µm olarak bulunmuştur.

$$D_w = \sum_{i=1}^n X_i D_{pi} \quad (3.1)$$

Eşitlik 3.1’de;  $D_w$  kütleli ortalama tanecik boyutunu,  $n$  elek sayısını,  $x_i$  elek aralığında kalan katının ağırlıkça yüzdesini,  $D_{pi}$  ise elek aralığındaki en büyük ve en küçük tanecik boyutlarının aritmetik ortalamasını ifade etmektedir [49].

### 3.2.2 Biyokütlelere uygulanan analitik yöntemler

Bu bölümde çalışmada kullanılan biyokütlelerin nem, kül, ekstraktif madde içeriği ile kimyasal kompozisyonlarının belirlenmesi adına kullanılan analitik yöntemler hakkında bilgi verilmiştir. Karakterizasyon çalışmalarının tamamı Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı (NREL) standartlarına göre yapılmış olup; 3 paralel numune ile çalışılmıştır.

### 3.2.2.1 Nem miktarının belirlenmesi

Lignoselülozik biyokütlerin nem içeriklerinin belirlenmesinde OHAUS-MB45 marka nem tayin cihazı kullanılmıştır. Yaklaşık 1 g numune nem tayin cihazının alüminyum kefesine konulduktan sonra cihaz 105°C kurutma sıcaklığına programlanmıştır. Kurutma işlemi tamamlandığında cihazın dijital göstergesinden nem miktarları yüzde olarak okunmuş ve kaydedilmiştir.

### 3.2.2.2 Kül miktarının belirlenmesi

Kül içeriğinin belirlenmesi için 2 gram numune tartılmış ve sabit tartıma getirilmiş porselen krozelere konulmuştur. Ardından krozeler Protherm PLF 130/6 kül fırınına yerleştirilerek 600 °C'de açık gri renkli kül elde edilene kadar yakılmıştır. Yanma işleminin ardından krozeler desikatöre alınarak soğutulmuştur. Oda sıcaklığına ulaştıklarında da tartılarak biyokütlerin kül miktarları Eşitlik 3.2 kullanılarak hesaplanmıştır [50].

$$Kül\ miktarı\ (\%) = \frac{m_2}{m_1} \times 100 \quad (3.2)$$

Eşitlik 3.2'de;  $m_1$  numune miktarını (g) ve  $m_2$  biyokütlenin kül içeriğini (g) ifade etmektedir.

### 3.2.2.3 Ekstraktif madde miktarının belirlenmesi

Biyokütlerin içerdiği ekstraktif madde miktarının tespit edilmesi için 2 gram numuneye katı/sıvı oranı 1:10 olacak şekilde etanol-su karışımı eklenmiş ve 8 saat süresince Soxhlet ekstraksiyonu uygulanmıştır. İşlem sonunda elde edilen ekstrakte 105 °C etüvde kurutulmuştur. Kurutma işlemi sonrasında elde edilen miktar tartılarak kaydedilmiş ve ekstraktif madde yüzdesi Eşitlik 3.3'e göre hesaplanmıştır [51].

$$Ekstraktif\ madde\ miktarı\ (\%) = \frac{m_2}{m_1} \times 100 \quad (3.3)$$

Eşitlik 3.3'te;  $m_1$  numune miktarını (g) ve  $m_2$  işlem sonucunda elde edilen ekstrakte miktarını (g) ifade etmektedir.

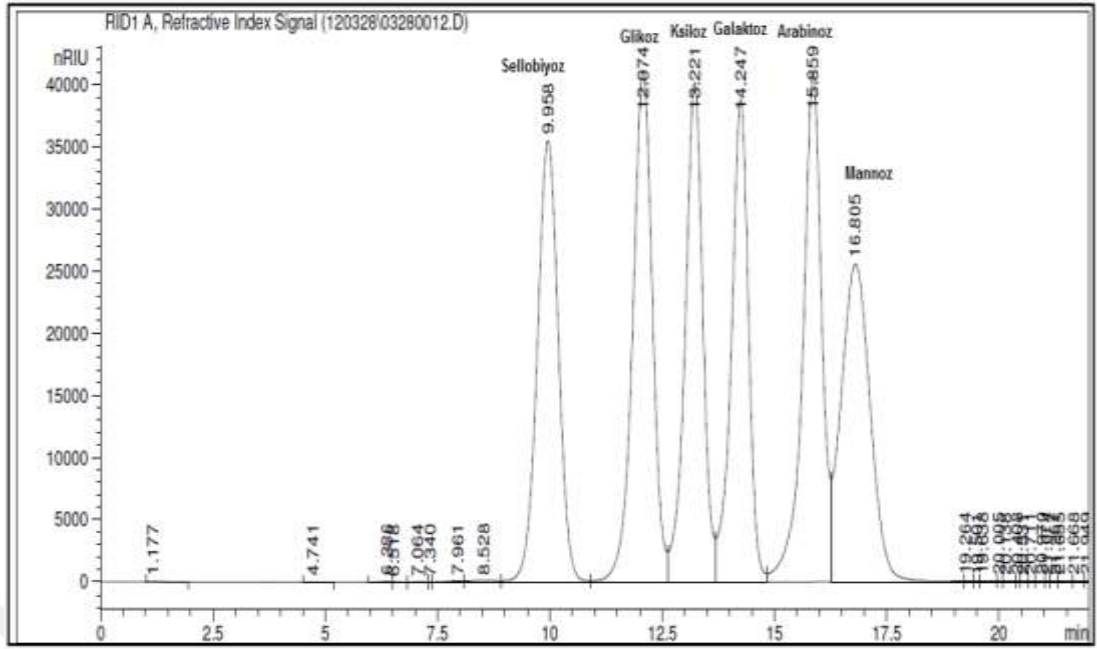
### 3.2.2.4 Lignin, selüloz ve hemiselüloz içeriklerinin belirlenmesi

Lignin içeriğinin belirlenmesi amacıyla 300 mg numune erlene konulmuş ve üzerine 3 mL %72'lik sülfürik asit çözeltisi ilave edildikten sonra 1 dakika süresince karıştırılmıştır. Asitlendirilmiş örnek çalkalamalı su banyosuna alınarak 30 °C'de 60 dakika bekletilmiştir. Ardından otoklava alınarak H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi %4 (w/w) olacak şekilde distile su ile seyreltilmiş ve 121°C'de 60 dakika boyunca hidroliz işlemine devam edilmiştir. Otoklav oda sıcaklığına kadar soğutulmuş ve numune vakum altında filtre edilmiştir. Elde edilen katı distile su ile yıkanarak nötrleştirildikten sonra 105°C'de kurutulmuş ve tekrardan tartılmıştır. Ardından kül fırına alınarak 600°C'de 24 saat boyunca yakılmıştır. Bu işlem sonucunda elde edilen kül miktarı tartılarak kaydedilmiş ve lignin içeriği Eşitlik 3.4 kullanılarak belirlenmiştir [52].

$$\text{Lignin miktarı (\%)} = \frac{m_2 - m_3}{m_1} \times 100 \quad (3.4)$$

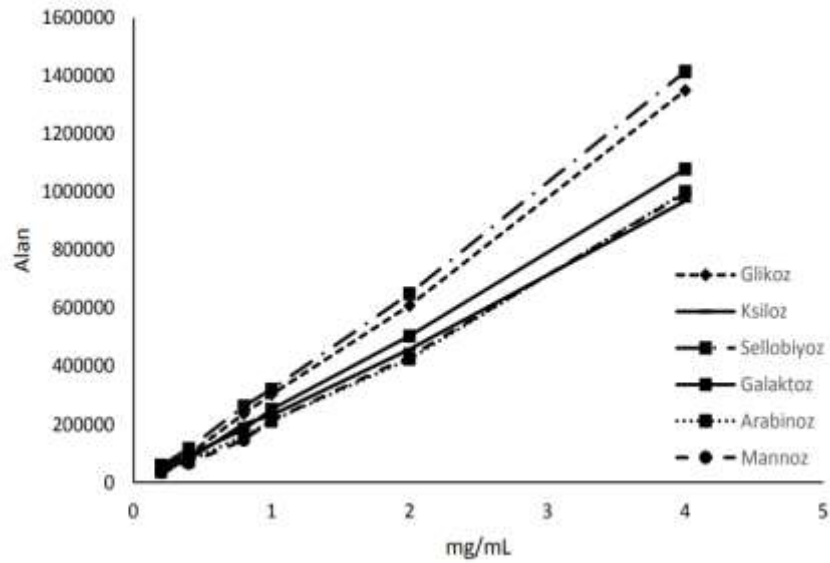
Eşitlik 3.4'te;  $m_1$  numune miktarını (g),  $m_2$  hidroliz işlemi sonucunda kalan biyokütle miktarını (g) ve  $m_3$  ise elde edilen kül miktarını (g) ifade etmektedir.

Vakumla ayrılan süzöntü ise selüloz ve hemiselülozun sülfürik asit ile hidrolizi sonucunda oluşan monomerik şekerleri ihtiva etmektedir. Sıvı faz bünyesinde bulunan monomerik şekerlerin tayini ise refraktif indeks dedektör, otomatik enjeksiyon ünitesi ve kolon fırınından oluşan Agilent 1100 serisi HPLC ile 60 °C'de Aminex HPX 87P kolon (Biorad, Hercules/USA) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 0,6 mL/dk akış hızında 0,005 M sülfürik asit hareketli faz olarak kullanılmıştır. Sıvı numuneler Nylon membran (0,40 µm) filtrelerden geçirildikten sonra analiz edilmiştir. Numunenin kromatogramında yer alan piklerin ait hangi bileşiğe ait olduğu ise standart şekerler bileşiklerinin (glikoz, sellobiyoz, ksiloz, mannoz, arabinoz, galaktoz) alıkonma süreleri ( $t_R$ ) ile karşılaştırılarak tespit edilmiştir. Standart şeker bileşiklerine ait pikleri ve alıkonma sürelerini göstereden örnek kromatogram Şekil 3.1'de yer almaktadır.



**Şekil 3.1:** Standart şeker bileşiklerinin HPLC ile ayrılması.

0,1-4 mg/ml konsantrasyon aralığında hazırlanan standart şeker (glikoz, sellobiyoz, ksiloz, mannoz, arabinoz, galaktoz) çözeltileri, belirlenen HPLC koşullarında analiz edilmiş ve mg/ml çözelti-alan kalibrasyon doğruları elde edilmiştir. Her numune 2 kez enjeksiyon edilmiş ve elde edilen sonuçların ortalaması alınarak miktar tayinleri gerçekleştirilmiştir. Standart şekerlere ait kalibrasyon doğruları ve kalibrasyon doğrularının denklemleri sırasıyla Şekil 3.2 ve Çizelge 3.1’de yer almaktadır.



**Şekil 3.2:** HPLC analizi ile edilen standart şeker bileşiklerine ait kalibrasyon doğruları.

**Çizelge 3.1:** HPLC analizi ile elde edilen standart şeker bileşiklerine ait kalibrasyon doğrularının denklemleri.

Standart Şekerler	Denklem	R <sup>2</sup>
Glikoz	y=33858x-27611	0,9974
Ksiloz	y=242509x-8058,1	0,9988
Sellobiyoz	y=327735x-5896,6	0,9983
Galaktoz	y=272071-20228	0,9986
Arabinoz	y=254014x-37543	0,9950
Mannoz	y=254606x-41721	0,9963

Biyokütlelerin selüloz içeriği HPLC ile belirlenen glikoz ve sellobiyoz miktarlarından yola çıkılarak (Eşitlik 3.5); hemiselüloz içeriği ise belirlenen ksiloz, arabinoz, mannoz ve galaktozun miktarlarının toplamı üzerinden (Eşitlik 3.6) hesaplanmıştır.

$$\text{Sellüloz miktarı (\%)} = \frac{(\text{glikoz} + \text{sellobiyoz})(g)}{0,3 g} \times 0,90 \times 100 \quad (3.5)$$

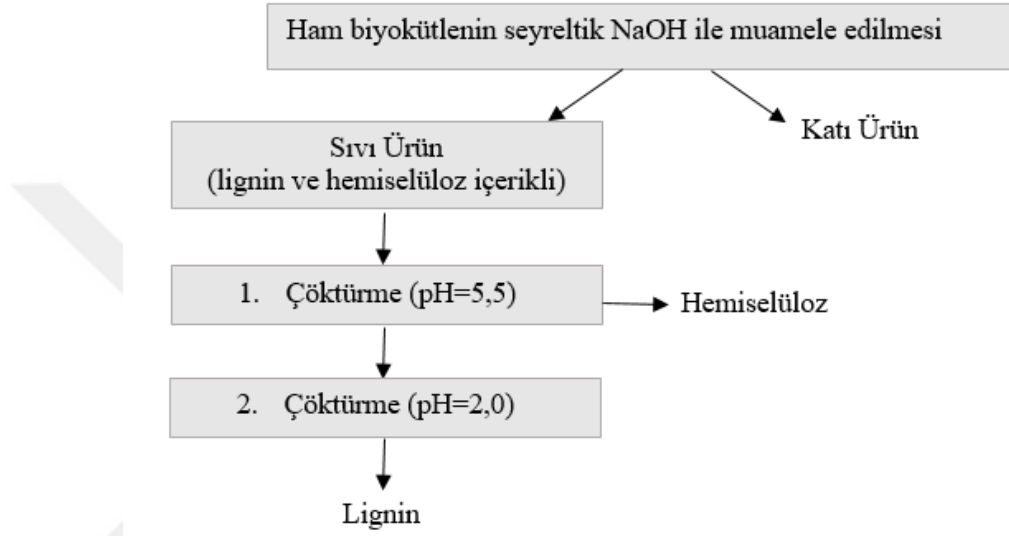
$$\text{Hemiselüloz (\%)} = \frac{(\text{ksiloz} + \text{arabinoz} + \text{mannoz} + \text{galaktoz})(g)}{0,3 g} \times 88 \quad (3.6)$$

### 3.2.3 Biyokütleyle seyreltik NaOH ile ön işlem uygulaması

Biyokütlenin sahip olduğu lignoselülozik yapının açılması ve selülozca zenginleştirilmesi amacıyla fındık kabuğu ve kahve kabukları alkali ön işleme tabi tutulmuştur. Lignoselülozik biyokütle yapısının bozundurulması fotokatalik reaksiyonlara hazırlanması öncelikli olarak ligninin alkali ortamdaki deformasyonuna bağlıdır. Seyreltik NaOH ile yapılan ön işlem; selülozun yüzey alanını arttırmanın yanı sıra polimerizasyon ve kristallik derecesini düşürerek lignin bariyerinin ortadan kalkmasını sağlamaktadır.

Bu amaçla literatürde farklı biyokütlelerin temel bileşenlerine ayrıştırılmasında tercih edilen seyreltik alkali ön işlem yöntemi kullanılmış olup, işlem adımları Şekil 3.3'te özetlenmiştir. Bu amaçla ham fındık kabuğu ve ham kahve kabuğu 1:8 (w/v) oranında 1 M'lık NaOH çözeltisi ile karıştırıldıktan sonra geri soğutucu altında 90 °C'de 180 dk boyunca karıştırılmıştır. Uygulanan ön işlem sonucunda elde edilen katı reaksiyon ortamından filtre edilerek alınmış ve nötrleşene kadar distile su ile yıkanmıştır. Ardından da 105 °C'de kurutularak fotokatalik deneylerde kullanılmak üzere saklanmıştır. Süzme işlemi sonrası elde kalan süzüntünün pH değeri 4 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilavesi

ile 5,5 değerine getirilerek içeriğindeki hemiselülozun çökmesi sağlanmıştır. Elde edilen hemiselüloz santrifüjlenerek süzüntüden alınmış ve etanol ile yıkandıktan sonra 80 °C’de vakumlu etüvde kurutulmuştur. Hemiselüloz ayrıldıktan sonra kalan süzüntüye damla damla 4 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi ilave edilerek edilerek pH’sı 2’ye ayarlanmıştır. Bu işlem sonunda çöken lignin santrifüj ile nihai süzüntüden ayrılarak bir petri kabına alınmış ve 80 °C’de vakumlu etüvde kurutulmuştur. Biyokütleye seyreltik NaOH ile uygulanan ön işlem Şekil 3.3’te özetlenmiştir.



**Şekil 3.3:** Biyokütle yapısındaki temel bileşenlerin seyreltik NaOH ön işlem ile ayrılmasına ilişkin işlem adımları.

Seyreltik NaOH ile yapılan ön işlem sonrasında elde edilen katının selüloz, hemiselüloz ve lignin içeriği tayin edilerek selüloz kazanımı, lignin ve hemiselüloz giderimi Eşitlik 3.7, 3.8, 3.9 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Selüloz kazanımı (\%)} = \frac{\text{katıda kalan selüloz (g)}}{\text{başlangıçtaki katıda bulunan selüloz (g)}} \times 100 \quad (3.7)$$

$$\text{Hemiselüloz giderimi (\%)} = \frac{\text{başlangıçtaki hemiselüloz (g)} - \text{kalan hemiselüloz (g)}}{\text{başlangıçtaki hemiselüloz (g)}} \times 100 \quad (3.8)$$

$$\text{Lignin giderimi (\%)} = \frac{\text{başlangıçtaki katıda bulunan lignin (g)} - \text{katıda kalan lignin (g)}}{\text{başlangıçtaki katıda bulunan lignin (g)}} \times 100 \quad (3.9)$$

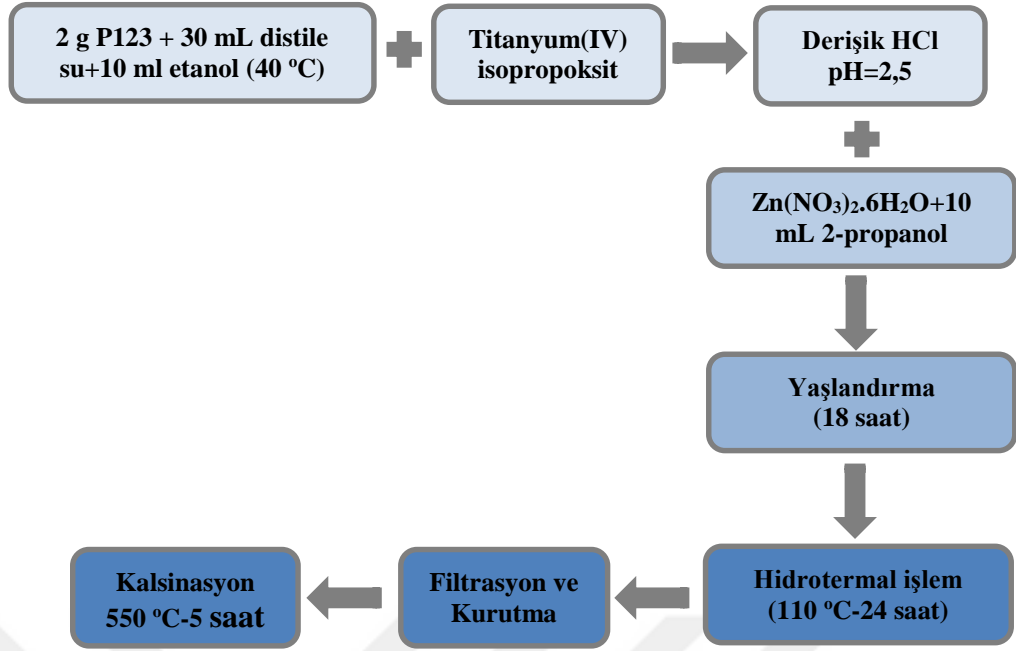
Ham biyokütleden izole edilen hemiselüloz ve ligninin kimyasal yapısı FTIR analizi ile incelenmiş olup; ölçümler  $400-4000\text{ cm}^{-1}$  aralığında 5 tarama yapılarak gerçekleştirilmiştir. Seyreltik NaOH ile ön işleme tabi tutulmuş biyokütle örneklerinin yüzey morfolojisinde meydana gelen değişimi gözlemleyebilmek amacıyla Zeiss, Supra 40VP marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yüzey görüntüleri alınmıştır.

### 3.2.4 ZnO/TiO<sub>2</sub> ikili metal oksit katalizörlerin sentezi

ZnO/TiO<sub>2</sub> ikili metal oksit katalizörler sol-gel/hidrotermal, birlikte çöktürme/hidrotermal, MCM-41 modifikasyonu ve SBA-15 modifikasyonu olmak üzere 4 farklı reçeteye göre hazırlanmışlardır. Çinko kaynağı olarak Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O kullanılırken; titanyum kaynağı olarak titanyum(IV) izopropoksit tercih edilmiştir. Her bir metal oksitin fotokatalitik aktivite üzerinde yarattığı sinerjik etkiyi sağlamak amacıyla ağırlıkça farklı oranlarda (x: 0, 25, 50, 75 ve 100) ZnO ve TiO<sub>2</sub> içeren (x)ZnO/(100-x)TiO<sub>2</sub> ikili metal oksit katalizörler sentezlenmiştir.

#### 3.2.4.1 Reçete-I (Sol-jel/Hidrotermal)

Reçete-I kapsamında hazırlanan ZnO/TiO<sub>2</sub> ikili metal oksit katalizörler; hidrotermal destekli sol-jel yöntemini esas alınarak sentezlenmiştir. Bu bağlamda 2 g P123, 30 mL su karışımına ilave edilerek 40°C'de çözünmesi sağlanmıştır. Farklı karışım oranları için gerekli olan titanyum(IV) izopropoksit karışıma damla damla ilave edilmiş ve 45 dk boyunca 1000 rpm'de karıştırılmıştır. Üzerine derişik HCl çözeltisinden ilave edilerek pH'sı 2,50'ye ayarlanmıştır. Ardından gerekli olan Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O miktarı 10 mL 2-proponalde çözdürüldükten sonra karışıma eklenmiş ve 18 saat boyunca karıştırılmaya devam edilmiştir. Yaşlandırma işleminin ardından otoklavlara alınarak 110 °C'de 24 saat süresince hidrotermal işleme tabi tutulmuştur. Elde edilen ürün vakumla süzülerek sıvı ortamından ayrılmış ve distile su ile yıkanarak asitliği giderilmiştir. Nötrleştirildikten sonra 70 °C'de vakum altında kurutulmuş ve 550°C'de 5 saat süre ile kalsine edilmiştir (Şekil 3.4).

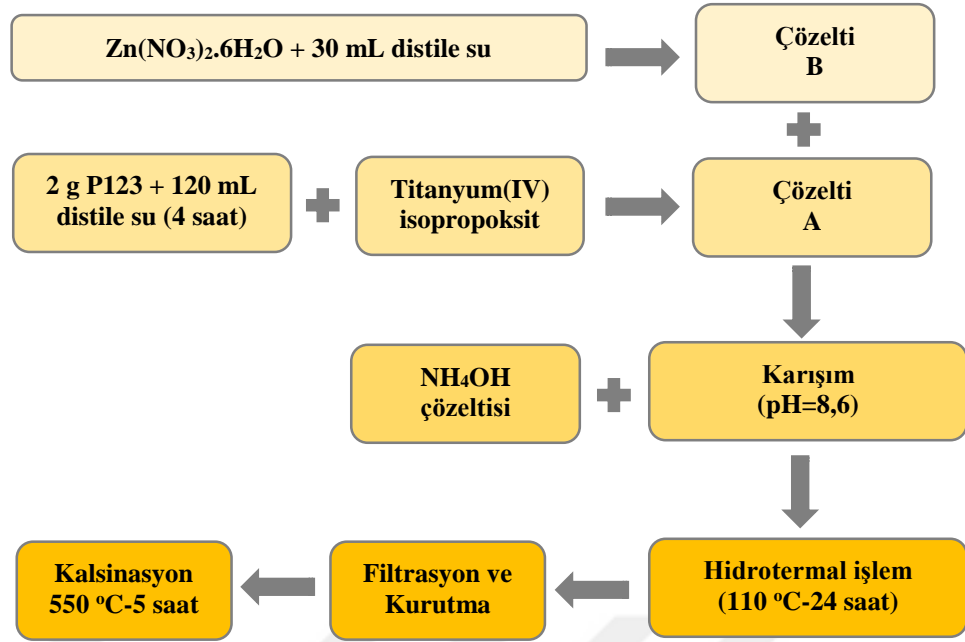


**Şekil 3.4:** Reçete-I'e göre sentezlenen ikili metal oksit katalizörlerin hazırlanma prosedürü.

Elde edilen ikili metal oksit katalizörler  $(x)(100-x)ZT-I$  olarak adlandırılmıştır. Adlandırmada kullanılan  $x$  terimi ağırlıkça karışım oranını;  $Z$  ve  $T$  terimleri sırasıyla  $ZnO$  ve  $TiO_2$ 'yi,  $I$  terimi ise hidrotermal destekli sol-jel yöntemini ifade etmektedir.

### 3.2.4.2 Reçete-II (Çöktürme/Hidrotermal)

Ağırlıkça farklı oranlarda  $ZnO$  ve  $TiO_2$  içeren ikili metal oksit katalizörler hidrotermal destekli birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanmıştır. 2 g P123 ve 60 mL distile su 40 °C'de 4 saat süreyle karıştırılarak polimerik yüzey aktif maddenin tamamen çözünmesi sağlanmıştır. Ardından farklı karışım oranları için gerekli miktarlarda titanyum(IV) izopropoksit damla damla ilave edilerek Çözelti-A elde edilmiştir. Öte yandan farklı karışım oranları için gerekli olan  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  30 mL distile suda çözülürerek Çözelti-B elde edilmiştir. Çözelti-B damla damla Çözelti-A'ya ilave edilerek homojen hale gelinceye kadar karıştırılmıştır. Ardından amonyum hidroksit çözeltisi ilave edilerek nihai karışımın pH değeri 8,6 olarak ayarlanmıştır. Karışım ortamı bazik hale getirildiği anda  $Zn(OH)_2/Ti(OH)_4$  oluşumu ve buna bağlı olarak çökme gözlemlenmiştir. Elde edilen karışım otoklava alınarak 110°C'de 24 saat süresince hidrotermal işleme tabi tutulmuştur. Bu işlem sonrasında elde edilen beyaz katı vakumla sıvı ortamından alınmış ve distile su ile yıkanarak nötrleştirilmiştir. Son olarak 70 °C'de vakum altında kurutulmuş ve 550 °C'de 5 saat süre ile kalsine edilmiştir (Şekil 3.5).



**Şekil 3.5:** Reçete-II'ye göre sentezlenen ikili metal oksit katalizörlerin hazırlanma prosedürü.

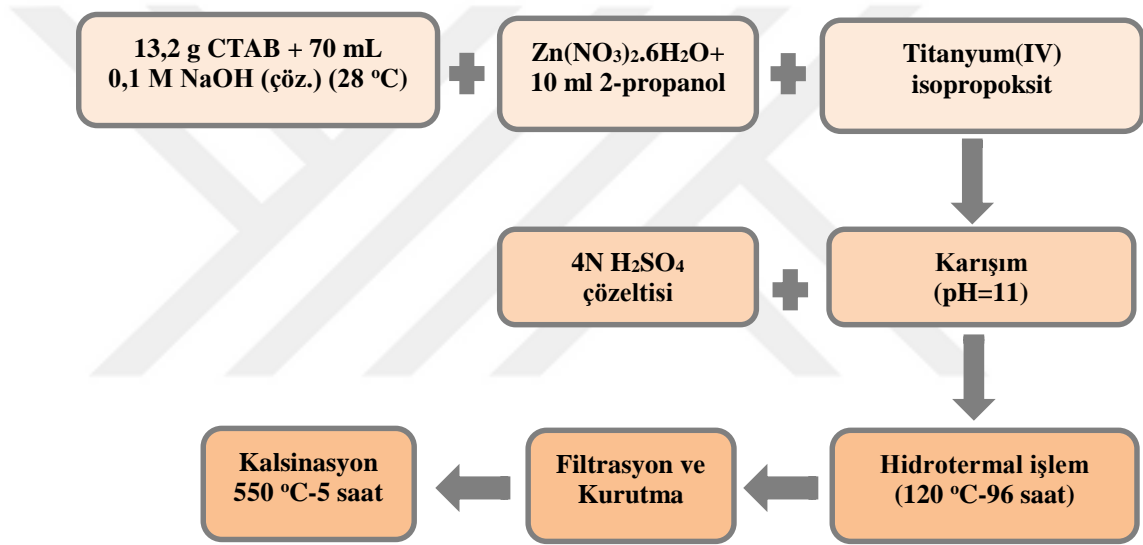
Bu yöntemle hazırlanan metal oksit katalizörler  $(x)(100-x)ZT-II$  olarak adlandırılmıştır. Adlandırmada kullanılan x terimi ağırlıkça karışım oranını; Z ve T terimleri sırasıyla ZnO ve TiO<sub>2</sub>'yi, II terimi ise hidrotermal destekli birlikte çöktürme yöntemini ifade etmektedir.

### 3.2.4.3 Reçete-III (MCM-41 Modifikasyonu)

Reçete-III kapsamında da MCM-41'in sentez reçetesine bağlı kalınarak aynı düzenli yapının ZnO/TiO<sub>2</sub> ikili metal oksit karışımlarının sentezinde elde edilmesi hedeflenmiştir. Orijinal MCM-41 sentez reçetesinde yüzey aktif madde miktarı kritik misel derişimine ulaştığı anda miseller bir araya gelerek çubuk şeklinde düzenli yapılar oluştururlar ve oluşan düzenli yapılar hegzagonal olarak dizilmeye başlarlar. Ortama silika kaynağı ilave edildiğinde ise hegzagonal yüzey aktif misel çubukların çevresinde silika katmanlarını oluşturarak MCM-41 yapısını meydana getirmektedirler.

MCM-41 modifikasyonu olarak tanımlanan Reçete-III'te ise hegzagonal yapıya sahip misel oluşumunu sağladıktan sonra ortama silika yerine çinko ve titanyum kaynağı ilave ederek hegzagonal formda sıralanmış miseller etrafında ZnO/TiO<sub>2</sub> ağ yapısının oluşumu amaçlanmıştır. Bu bağlamda da 13,2 g CTAB, 70 mL 0,1 M'lık NaOH çözeltisine ilave edilerek 28 °C'de çözünmesi sağlanmıştır. Diğer yandan karışım

oranları için gerekli olan çinko nitrat heksahidrat 10 mL 2-propanolde çözdürülmüştür. Elde edilen çinko nitrat heksahidrat çözeltisi yüzey aktif madde çözeltisi üzerine damla damla ilave edilmiştir. Ardından farklı karışım oranları için gerekli olan titanyum(IV) izopropoksit karışıma eklenerek elde edilen nihai karışım jel haline gelinceye kadar karıştırılmıştır. Bu aşamada elde edilen jelin pH'sı 4N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi ile 11,0'e ayarlanmıştır. Oluşan jel otoklava alınarak 120 °C sıcaklıkta 96 saat boyunca bekletilmiştir. Hidrotermal işlem sonrası elde edilen karışım içerisindeki katıyı ayırmak için vakumlu filtrasyon düzeneği kullanılmıştır. Bu işlem sonrasında elde edilen katı ürün nötralleşene kadar distile su ile yıkandıktan sonra oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Ardından 550 °C'de 5 saat süre ile kalsine edilmiştir (Şekil 3.6).



**Şekil 3.6:** Reçete-III'e göre sentezlenen ikili metal oksit katalizörlerin hazırlanma prosedürü.

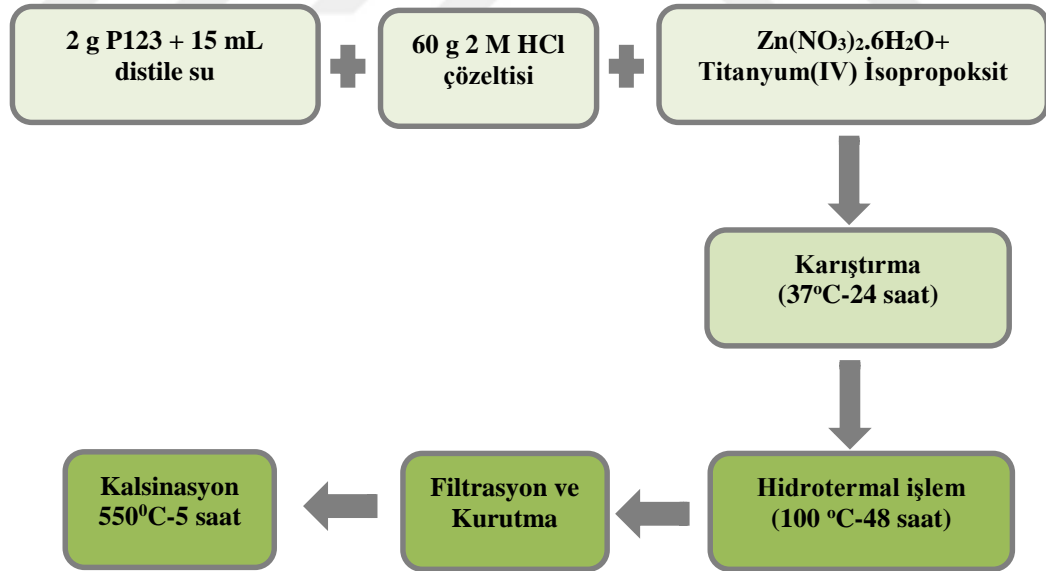
Reçete-III'e göre sentezlenen metal oksit katalizörler (x)(100-x)ZT-III olarak adlandırılmıştır. Adlandırmada kullanılan x terimi ağırlıkça karışım oranını; Z ve T terimleri sırasıyla ZnO ve TiO<sub>2</sub>'yi, III ifadesi ise MCM-41 modifikasyonuna ithafen kullanılmıştır.

#### 3.2.4.4 Reçete-IV (SBA-15 Modifikasyonu)

Mezogözenekli yapılar arasında yer alan SBA-15 heksagonal formda sıralanmış mezo-kanalları birbirine bağlayan düzensiz mikro-kanallardan oluşmaktadır. Mezoskopik olarak sıralı gözeneklere sahip malzemelerin sentezinde kullanılan yüzey aktif maddelerin kimyasal yapısı, elde edilen mezogözenekli malzemenin gözenek

boyutunu ve dizilimini doğrudan etkilemektedir. P123'ün yapısında bulunan polipropilen oksit blokları SBA-15'in mezogözenek yapısını oluştururken; yapıda bulunan polietilen oksit blokları ise mikrogözenek yapısının oluşumunu sağlamaktadır.

Reçete-III kapsamında da SBA-15'in sahip olduğu gözenekli yapının ZnO/TiO<sub>2</sub> metal oksit karışımlarında elde edilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla SBA-15'e özgü iki boyutlu misel oluşumu sağlandıktan sonra ortama çinko ve titanyum kaynağı eklenerek ZnO/TiO<sub>2</sub> ağ yapısının oluşumu amaçlanmıştır. 2 g P123 ve 15 mL distile sudan oluşan karışım oda sıcaklığında karıştırılarak yüzey aktif maddenin tamamen çözünmesi sağlanmıştır. Elde edilen homojen çözeltiliye 2 M'lık HCl çözeltisinden 60 g ilave edilerek karıştırılma işlemine devam edilmiştir. Ardından farklı karışım oranları için gerekli olan titanyum(IV) izopropoksit/çinko nitrat karışıma damla damla ilave edilmiş ve 37 °C'de 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Elde edilen nihai çözelti otoklava alınarak 100 °C'de 48 saat süresince etüvde bekletilmiştir. Hidrotermal işlem sonrasında otoklavdan alınan karışım filtre edildikten sonra, distile su ile nötrleşene kadar yıkanmış ve oda sıcaklığında kurutulmaya bırakılmıştır. Bu işlem sonucunda elde edilen katalizörler 550 °C'de 5 saat süre ile kalsine edilmiştir (Şekil 3.7).



**Şekil 3.7:** Reçete-IV'e göre sentezlenen ikili metal oksit katalizörlerin hazırlanma prosedürü.

Belirtilen yöntemle hazırlanan ikili metal oksit katalizörler (x)(100-x)ZT-IV şeklinde isimlendirilmiştir. İsimlendirilmede kullanılan x terimi ağırlıkça karışım oranını; Z ve

T terimleri sırasıyla ZnO ve TiO<sub>2</sub>'yi, IV ifadesi ise SBA-15 modifikasyonuna ithafen kullanılmıştır.

### 3.2.5 ZnO/TiO<sub>2</sub> metal oksit katalizörlerin karakterizasyonu

ZnO/TiO<sub>2</sub> metal oksit katalizörlerinin yapısal, morfolojik, yüzey ve optik özelliklerini belirlemek amacıyla X-ışını kırınımı (XRD), kimyasal analiz (ICP-OES), taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS), Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı ölçüm analizi, difüz reflektans ölçümü (DRS) ve Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi teknikleri kullanılmıştır.

Sentezlenen katalizörlerinin X-ışınları kırınım desenleri CuK $\alpha$  ışın kaynaklı Rigaku Ultima III marka difraktometre cihazı ile edilmiştir. Analizler 2 $\theta$  (yansıma açısı) 5-80° aralığında 4 °C/dak tarama hızı ile 40 kV 15 mA'de yapılmıştır.

ZnO/TiO<sub>2</sub> kütle oranlarının belirlenmesi için Perkin Elmer Optima 8000 model ICP-OES cihazı kullanılmıştır. Analiz öncesinde numunelerin mikrodalgada çözündürme işlemleri gerçekleştirilerek Ti ve Zn metalleri sıvı faza alınması sağlanmıştır. Sıvı fazdan alınan numune belirli oranlarda %1'lik nitrik asit çözeltisiyle seyreltilerek Zn ve Ti metallerin miktar tayini yapılmıştır.

Yüzey alanı ve gözenek özellikleri Micromeritics TriStar II Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutu Analizi cihazı ile belirlenmiştir. Analiz öncesinde numuneler 300 °C'de 24 saat vakum altında bekletilerek gazsızlaştırıldıktan sonra 77 K ve 10<sup>-7</sup><P/P<sub>0</sub><0,99 kısmi basınç aralığında analize tabi tutulmuştur. Katalizörlerin yüzey alanları 0,05<P/P<sub>0</sub><0,35 aralığında adsorplanan N<sub>2</sub> hacim değerleri kullanılarak çok noktalı Barrett-Emmett-Teller (BET) teoremi (Eşitlik 3.11) ile hesaplanmıştır.

$$\frac{p}{n_{\infty}(p_0 - p)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{(C - 1)}{n_m C} \cdot \frac{p}{np_0} \quad (3.11)$$

Eşitlik 3.12'de; p<sub>0</sub> analiz sıcaklığındaki doymuş buhar basıncını, p adsorpsiyonun ölçüldüğü andaki buhar basıncını, n<sub>m</sub> tek tabaka kapasitesini, C ise adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısını aşan miktarının ölçüsü olan bir sabitti ifade etmektedir.

Katalizörlerin gözenek boyut dağılımları ise 0,05<P/P<sub>0</sub><0,35 aralığında N<sub>2</sub> desorpsiyon verileri kullanılarak Barrett, Joyner ve Halenda (BJH) teorimi ile

hesaplanmıştır. BJH teoremi iki temel varsayım üzerine kurulmuştur [63]. Bunlardan ilki gözeneklerin silindirik olduğu yönündedir. İkinci varsayım ise adsorbe edilen N<sub>2</sub>, gözenek duvarlarında gerçekleşen fiziksel adsorpsiyon ve mezogözeneklerde oluşan kılcal yoğuşma sonucunda oluşmaktadır. Bu nedenle BJH teoremi; gözenek yarıçapını Kelvin Eşitliği (Eşitlik 3.12)'nden elde edilen çok katmanlı kalınlık (t) ve menisküs yarıçapının toplamı olarak kabul etmektedir.

$$\frac{p}{n_{\infty}(p_0 - p)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{(C - 1)}{n_m C} \cdot \frac{p}{np_0} \quad (3.12)$$

Eşitlik 3.12' de; p/p<sub>0</sub> menisküs ile denge halindeki bağıl basıncı, γ adsorbantın sıvı haldeki yüzey gerilimini, V<sub>m</sub> sıvının molar hacmini, R gaz sabitini, r mezoporda oluşan menisküsün yarıçapını, T ise sıcaklığı ifade etmektedir.

Katalizörlerin yüzey morfolojisi Zeiss / Gemini 300 model Taramalı Elektron Mikroskobu ile incelenmiştir. Tüm numuneler analiz öncesi altın ile kaplanmış ve yüzey görüntüleri 5 kV'da 7 mm çalışma uzaklığında elde edilmiştir. Katalizör yüzeyini en iyi ifade eden alanda EDS analizi yapılarak katalizör bünyesindeki bileşenler tespit edilmiştir.

Katalizörlerin optik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla Shimadzu-UV3600i Spektrofotometre ile 200-800 nm dalga boyu aralığında 1 nm çözünürlükle dağınık yansıma spektrumları (DRS) kaydedilmiştir. Elde edilen yansıma değerleri Kubelka-Munk fonksiyonu (Eşitli 3.13) kullanılarak absorpsiyon değerlerine dönüştürülür. Sonrasında da numunelerin yasak bant enerjilerinin belirlenmesinde Eşitlik 3.14 kullanılmıştır. E<sub>g</sub> yi belirlemek için (F(R)hv)<sup>2</sup>-hv grafiği çizilir. Elde edilen eğri ekstrapole edilerek lineer bölgesinin x eksenini kestiği noktadan E<sub>g</sub> değeri hesaplanmıştır.

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{R} \quad (3.13)$$

Eşitlik 3.13'te R yansıma değerini temsil etmektedir.

$$(F(R)hv)^2 = A(hv - E_g) \quad (3.14)$$

Eşitlik 3.14'te A bağımsız bir sabit olup, hv foton enerjisini karşılık gelirken  $E_g$  ise bant boşluk enerjisine ifade etmektedir.

$E_g$  yi belirlemek için  $(F(R)hv)^2-hv$  grafiği çizilir. Elde edilen eğri ekstrapole edilerek lineer bölgesinin x eksenini kestiği noktadan  $E_g$  değeri hesaplanmıştır.

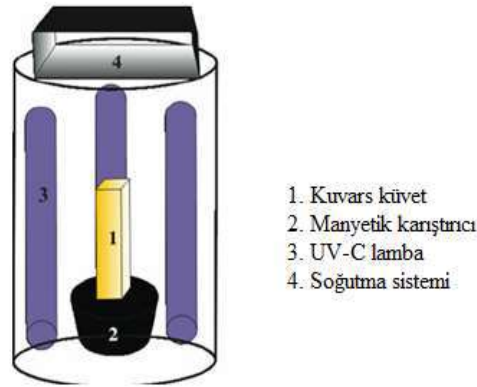
Sentezlenen katalizörlerin yüzey asitliği, gravimetrik piridin adsorpsiyonu yöntemi ile belirlenmiştir. 0,1 g numune piridin buharı doyurulmuş bir desikatöre alınarak 24 saat boyunca vakum altında bekletilmiştir. 24 saatinde sonunda piridin adsorbe edilmiş numune desikatörden alınarak tartılmış ve değeri kaydedilmiştir. Numunedeki toplam asitlik Eşitlik 3.15 ile hesaplanmıştır.

$$\text{Toplam asitlik (mmol/g)} = \frac{m_3 - m_2}{(m_2 - m_1) \times 79,10} \times 100 \quad (3.15)$$

Eşitlik 3.15'te;  $m_1$  kroze ağırlığını,  $m_2$  numune+kroze ağırlığını ve  $m_3$  ise piridin adsorbe edilmiş numune ve krozenin toplam ağırlığını ifade etmektedir.

### 3.2.6 Fotokatalitik reaktör ve ışık kaynağı

Lignoselülozik biyokütlenin bozunma deneyleri kendi tasarımı olan fotokatalitik kesikli reaktörde oda koşullarında gerçekleştirilmiştir. Fotokatalitik kesikli reaktör; ışık kaynağı, karıştırıcı, soğutucu sistem ve kontrol ünitesinden oluşmaktadır (Şekil 3.8). Silindir şeklinde tasarlanan reaktör; 25 cm çapında olup, 40 cm yüksekliğe sahiptir.

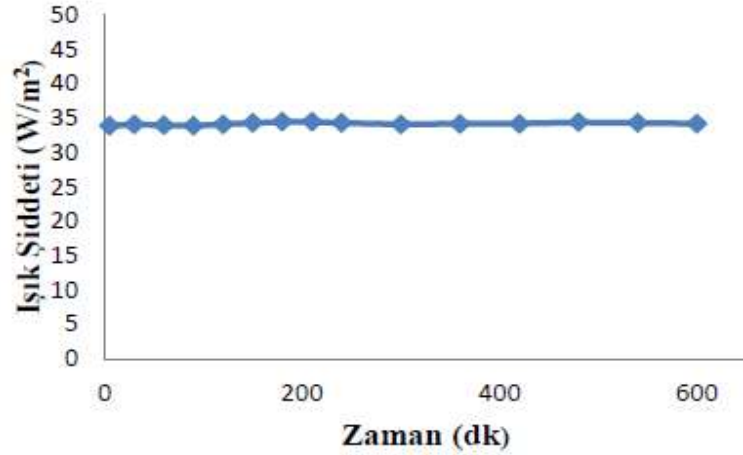


**Şekil 3.8:** Çalışmada kullanılan fotokatalitik reaktör sisteminin şematik gösterimi.

Silindirin iç yüzeyine eşit mesafelerde ve ayrı ayrı kontrol edilebilen 4 adet ışık kaynağı yerleştirilmiştir. Işık kaynağı olarak uzunlukları 23,0 cm olan 11W'lık Osram

Hns Pls UV-C lambalar kullanılmıştır. Reaktörün iç çeperi UV ışınlarını yansıtma özelliğine sahip alüminyum ile kaplanmıştır.

Lambaların tamamı açık haldeyken birim alana etki eden ışık enerjisi Delta Ohm HD2102.1 Lightmeter fotometre ile  $36,4 \text{ W/m}^2$  olarak ölçülmüştür. Belirli zaman aralıklarında tekrarlanan ölçümlerde ışık şiddetinin sabit kaldığı görülmüş ve elde edilen ölçüm değerleri Şekil 3.9’da verilmiştir.



Şekil 3.9: Zamana bağlı ışık şiddeti ölçümü.

Ölçüm sonucunda elde edilen ışık şiddeti değeri literatürde yer alan home-made fotoreaktör çalışmalarıyla karşılaştırılmış ve benzer ışık şiddeti değerinde çalışıldığı görülmüştür [66,67].

### 3.2.7 Fotokatalitik deneyler

Lignoselülozik biyokütleden değerli kimyasalların fotokatalitik olarak eldesi için yapılan deneyler 100 mL aktif çalışma hacmine sahip kuvars beherde gerçekleştirilmiştir. Ham ve ön işlem görmüş fındık ve kahve kabuğunun kullanıldığı deneylerde 4 farklı reçeteye göre sentezlenen fotokatalizörlerin bozunma ürünleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Fotokatalitik deney parametreleri Çizelge 3.2’de verilmiştir. Tüm deneyler karanlık ve UV-C ışık altında katalizörsüz de yapılmıştır.

Çizelge 3.2: Fotokatalitik deneylerde kullanılan deney parametreleri

Parametre	Seviye
Biyokütle miktarı (g)	0,4
Katalizör miktarı (g)	0,2
Karıştırma hızı (rpm)	500
Zaman (saat)	8

Fotokatalitik işlem sonucunda reaksiyon karışımı vakumla filtre edilerek katı ve süzütünün ayrılması sağlanmıştır. Elde edilen katı madde; 105 °C’de kurutulduktan sonra tartılmış ve biyokütle dönüşüm yüzdesi Eşitlik 3.16 ile hesaplanmıştır.

$$\text{Biyokütle dönüşümü (\%)} = \frac{(m_3 - m_2 - m_1)}{(m_1)} \times 100 \quad (3.16)$$

Eşitlik 3.8’de;  $m_1$  başlangıçtaki biyokütle miktarı (g),  $m_2$  katalizör miktarını (g) ve  $m_3$  ise fotokatalitik reaksiyon sonrası kalan katı miktarına (g) karşılık gelmektedir.

### 3.2.8 Fotokatalitik reaksiyondan elde edilen süzütünün HPLC ile analizi

Fotokatalitik reaksiyon sonucunda elde edilen süzüntüdeki glikoz, ksiloz, sellobiyoz, suksinik asit, asetik asit ve gliserol derişimi HPLC analizi ile belirlenmiştir. Analizler Aminex HPX 87H kolonda (60 °C), 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mobil fazında, 0,6 ml/dk akış hızı ile Agilent 1100 serisi HPLC kullanılarak gerçekleştirilmiş ve parçalanma ürünlerinin verim hesaplamaları Eşitlik 3.17 ile belirlenmiştir.

$$\text{Ürün verimi} = \frac{\text{süzüntüdeki spesifik ürün miktarı (mg)}}{\text{biyokütle miktarı (g)}} \times 100 \quad (3.17)$$

Glikoz, ksiloz, sellobiyoz, suksinik asit, asetik asit ve gliserole ait kalibrasyon doğrularına ait denklemler Çizelge 3.3’te verilmiştir.

**Çizelge 3.3:** HPLC analizi sonucu standart şeker bileşikleri ve parçalanma ürünlerine ait kalibrasyon doğrularının denklemleri.

C5, C6 şekerleri ve değerli kimyasallar	tr	Denklem	R <sup>2</sup>
Sellobiyoz	6,9	y=267280x+298,04	0,9998
Glikoz	8,4	y=251112,58x-12928,2	0,9999
Ksiloz	9,3	y=229300,01x-3288,60	0,9999
Süksinik asit	11,2	y=185072x	0,9998
Asetik asit	14,5	y=110221x-10948	0,9998

### 3.2.9 Katalizörün tekrar kullanılabilirlik testi

Fotokatalitik reaksiyon sonucunda elde edilen katı sırasıyla etanol ve su ile yıkanarak oda koşullarında kurutulmuştur. Ardından katı sabit tartıma getirilmiş porselen krozelere alınarak Protherm PLF 130/6 marka kül fırında 400 °C’de yakılmıştır.

Yakma işlemine krozeler sabit tartıma gelinceye denk devam edilmiştir. İşlem sonunda krozeler desikatöre alınarak soğutulmuş ve elde edilen katalizörler bir sonraki fotokatalik reaksiyonda kullanılmak üzere numune kabına koyulmuştur.



## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde kullanılan lignoselülozik biyokütleler ve sentezlenen katalizörlerin karakterizasyonuna ve fotokatalitik çalışmalardan elde edilen sonuçlara yer verilmiştir.

### 4.1 Biyokütle İçeriğinin Belirlenmesi

Deneysel çalışmalarda kullanılan fındık ve kahve kabuklarının nem içeriği sırasıyla %6,56 ve %8,34; kül miktarı %3,78 ve %4,72; ekstraktif madde miktarları ise %5,92 ve %9,83 olarak belirlenmiştir. Biyokütlelerin kimyasal yapısında bulunan selüloz, hemiselüloz ve lignin miktarları ise Çizelge 4.1’de verilmiştir.

**Çizelge 4.1:** Biyokütlelerin içerdiği selüloz, hemiselüloz ve lignin miktarları.

Biyokütle	Selüloz (%)	Hemiselüloz (%)	Lignin (%)
Fındık kabuğu	15,84±1,02	12,57±0,64	53,65±1,08
Kahve kabuğu	28,40±0,84	25,81±0,41	19,62±0,74

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde fındık ve kahve kabuklarının kimyasal içeriği bakımından lignoselülozik biyokütle sınıfında yer aldığı görülmektedir [68]. Biyokütlelerin içerdikleri selüloz, hemiselüloz ve lignin miktarları ele alındığında ise fındık kabuğunun ana bileşeninin %53,65’lik oranla lignin; kahve kabuğunun da %28,40 oranla selüloz olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Licursi ve ark. yürüttükleri çalışmada kullandıkları fındık kabuğunun %22,9 selüloz; %23,5 hemiselüloz; %37,6 lignin; %1,4 kül ve %1,4 ekstraktif madde içerdiğini rapor etmişlerdir [69]. Hoşgün ve ark., biyokütleyle uyguladıkları ön işlemlerin enzimatik hidroliz üzerindeki etkilerini incelediği çalışmada kullandıkları fındık kabuğunun ağırlıkça %16,67 selüloz, %13,30 hemiselüloz; %51,30 lignin; %2,09 kül ve %5,10 ekstraktif madde içeriğe sahip olduğunu belirlemişlerdir [70]. Uzuner ve ekibi; biyokütlenin fermente edilebilir şekerler dönüşümünü inceledikleri çalışmada %24,2 selüloz; %28,2 hemiselüloz ve %47,2 lignin içeren fındık kabuğu kullandıklarını bildirmişlerdir [71].

Oliveria ve ark., yürüttükleri çalışmada kullandıkları kahve kabuğunun %26,5 selüloz; %25,5 hemiselüloz; %33,5 lignin; %0,2 kül ve %6,7 ekstraktif madde içeriğine sahip olduğunu ifade etmişlerdir [72]. Baêta ve ekibinin çalışmalarında kullanmayı tercih ettikleri kahve kabuğunun kimyasal kompozisyonu %29,17 selüloz; %28,96 hemiselüloz; %22,35 lignin; %4,6 kül ve %17,67 oranında ekstraktif madde içermektedir [73]. Sagobal ve arkadaşları ise biyokütleyle uygulanan ön işlem etkisinin şeker oluşumu üzerindeki etkisini inceledikleri çalışmada %44,81 selüloz; %23,65 hemiselüloz; %25,84 lignin ve %1,8 kül içeriğine sahip kahve kabuğu kullanmışlardır [74].

Lignoselülozik biyokütlelerin kimyasal bileşimi ürün çeşidi, yetiştirme koşulları (iklim, ortalama sıcaklık, toprak türü, rakım vb.) ve işleme yöntemi gibi faktörlere bağlı olarak değişkenlik göstermesi nedeniyle bu çalışmadan elde edilen selüloz, hemiselüloz ve lignin değerlerinin literatürde belirtilen lignoselülozik içeriklerle farklılığını açıklamaktadır [75].

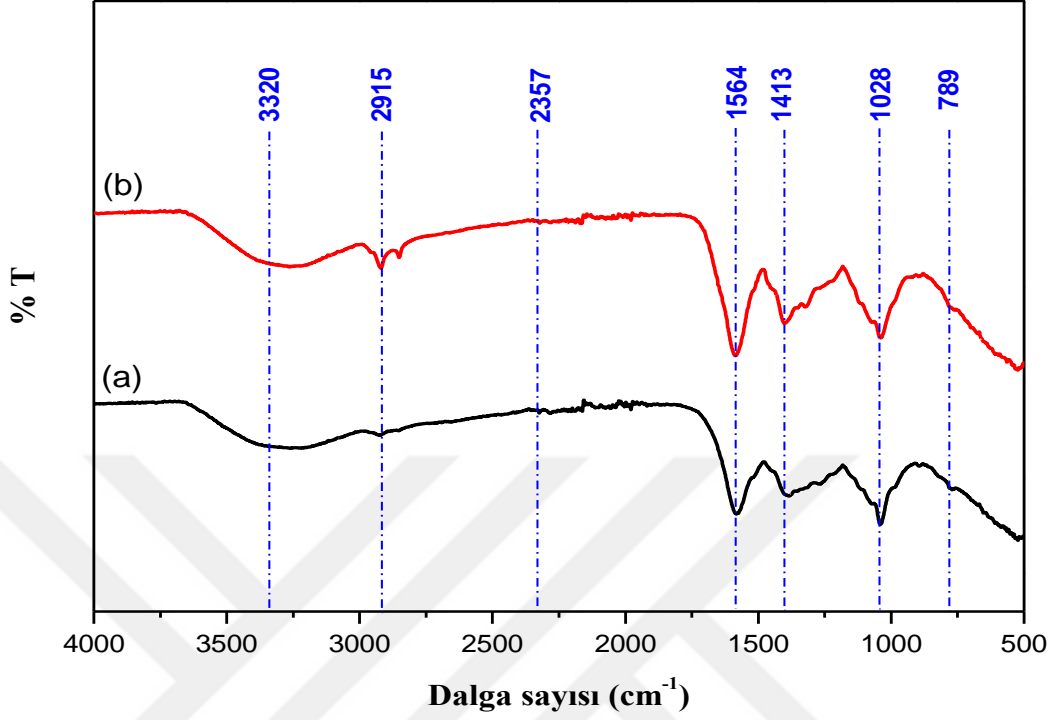
#### **4.2 Biyokütleyle Uygulanan Ön İşlem Sonucunda İzole Edilen Hemiselüloz ve Ligninin FTIR Analizi Sonuçları**

Bu çalışmada kullanılan ham findık kabuğu ve kahve kabuğunun 1M'lık NaOH ile hidrolizi sonucunda elde edilen biyokütle dönüşümleri sırasıyla; % 31,07 ve % 42,74 oranında olurken lignin sırasıyla %76,5 ve %83,4 oranında suda çözünerek yapıdan ayrıldığı görülmüştür.

İzole edilen hemiselüloz ve lignin kimyasal yapısının incelenmek amacıyla FTIR analizleri yapılmıştır Şekil 4.1'de biyokütlelerden izole edilen hemiselülozun Şekil 4.2'de ise izole edilen ligninin FT-IR spektumları yer almaktadır..

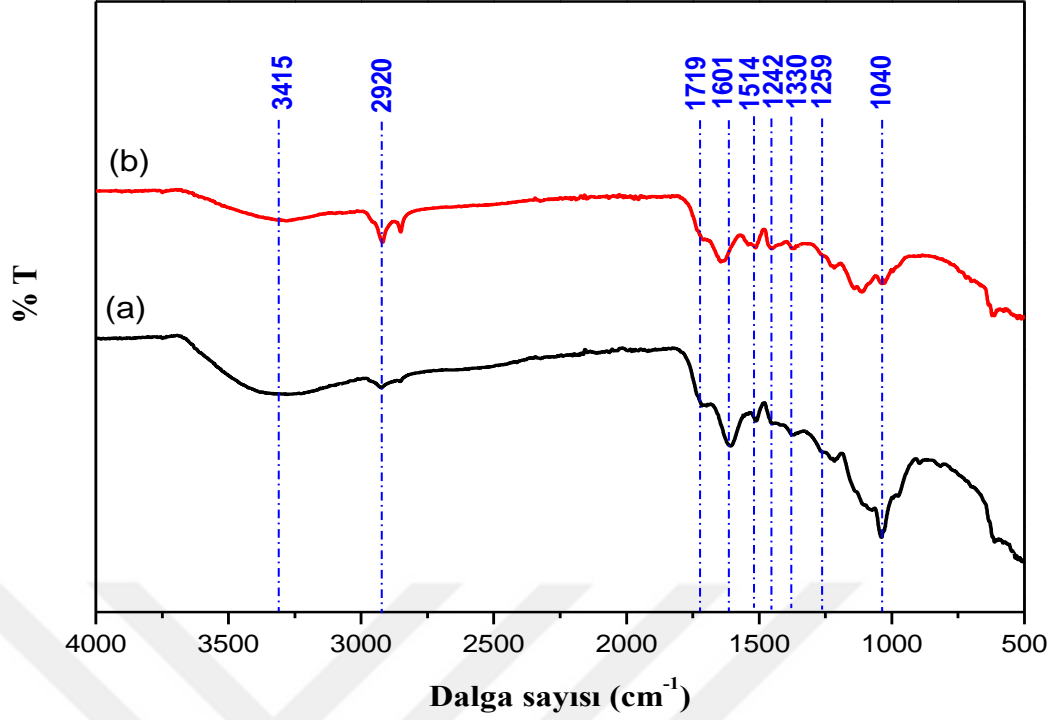
Şekil 4.1 incelendiğinde; 3700-3000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlenen pik polisakkaritlerdeki -OH grubunun gerilme titreşimine ait olduğu belirlenmiştir. 2962-2849  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki pik karakteristik hemiselüloz piki olup yapıdaki metil ve metilen gruplarında yer alan C-H gerilmesinden kaynaklanmaktadır. 2357  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik ksilan yapısını işaret etmektedir. 1564  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde bulunan pik ligninin aromatik iskeletini temsil etmektedir. 1413  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik hemiselüloza bağlı üronik asit veya asetil gruplarındaki C-H ve C-O bağlarına ait bükülme veya gerilme titreşimleridir.

1028  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik yapıdaki arabinosil yan zincirlerinin varlığını göstermektedir. 789  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik ksiloz üniteleri arasındaki bağları temsil etmektedir [76-78].



**Şekil 4.1:** Seyreltik alkali ön işlem ile izole edilen hemiselüoza ait FTIR spektrumları a) fındık kabuğundan izole edilen hemiselüloz, b) kahve kabuğundan izole edilen hemiselüloz.

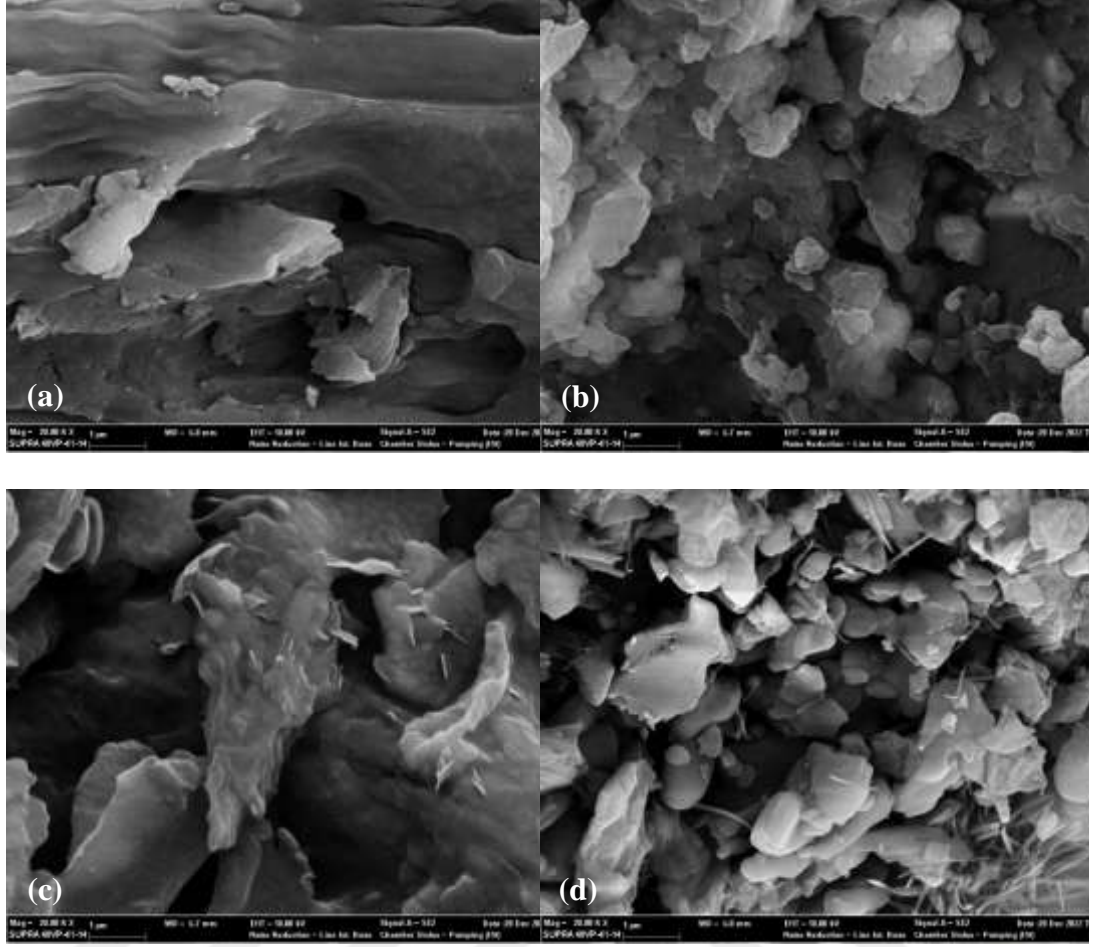
Şekil 4.2’de görüldüğü gibi 3400–3450  $\text{cm}^{-1}$ ’de gözlenen geniş pik lignin yapısında bulunan fenolik ve alifatik bileşiklerdeki hidroksil gruplarının titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 2840-2930  $\text{cm}^{-1}$ ’deki titreşimler yan zincirlerdeki aromatik metoksil ve metilen gruplarındaki C-H; 1700  $\text{cm}^{-1}$ ’deki titreşim ise ligninin yapısında bulunan konjuge olmayan karbonil/karboksil gerilmesine karşılık gelmektedir. Biyokütlelerde bulunan fenil-propan iskeleti nedeniyle her iki numunedeki 1600, 1514 ve 1424  $\text{cm}^{-1}$ ’de farklı tepe yoğunluğuna sahip pikler görülmektedir. Ek olarak, 1330 ve 1125  $\text{cm}^{-1}$ ’deki absorpsiyon sinyali, siringil birimini temsil ederken, 1259  $\text{cm}^{-1}$ ’deki bağ gayasil birimine karşılık gelmektedir. 1300 ile 1000  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki pikler de ligninin yapısında farklı miktarlarda bulunan C-C, C=O ve C-O gruplarını temsil etmektedir. Elde edilen pik değerleri literatürde bulunan çalışmalar ile karşılaştırıldığında piklerin birbiriyle uyum içerisinde olduğu ve ligninin yüksek saflıkta elde edildiği anlaşılmıştır [79-81].



**Şekil 4.2:** Seyreltik alkali ön işlem ile izole edilen lignine ait FTIR spektrumları a) fındık kabuğundan izole edilen lignin, b) kahve kabuğundan izole edilen lignin.

### 4.3 Ön İşlem Sonrası Elde Edilen Biyokütlerin Yüzey Karakterizasyonu Sonuçları

Ön işlem etkisiyle biyokütlerin morfolojik yapısındaki meydana gelen değişimler Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile tespit edilmiştir. Elde edilen yüzey görüntülerinde ham biyokütlerin yüzeyi pürüzsüz, rijit ve düzenli yapı sergilerken; alkali ön işlem etkisiyle biyokütlerin yapısında deformasyonlar meydana geldiği görülmektedir (Şekil 4.3). Ön işlem sonrasında yüzeyde gevşek ve kırıklı yapılar oluşmakta ve buna bağlı olarak biyokütlerin yüzey alanı artmaktadır. Görüntülerde yer alan kırıklı yapı; lignoselülozik yapının en dışında bulunan ligninin parçalandığını ve iç kısımda yer alan hemiselüloz ile selüloz liflerinin ortaya çıktığını göstermektedir. Özetle alkali ön işlem; lignin ve hemiselüloz arasındaki bağı kırarak; selüloza erişilebilirliğini kolaylaştırmakla beraber yüzey pürüzlülüğünün ve gözenekliliğinin artmasına da katkıda bulunmaktadır [82-85].



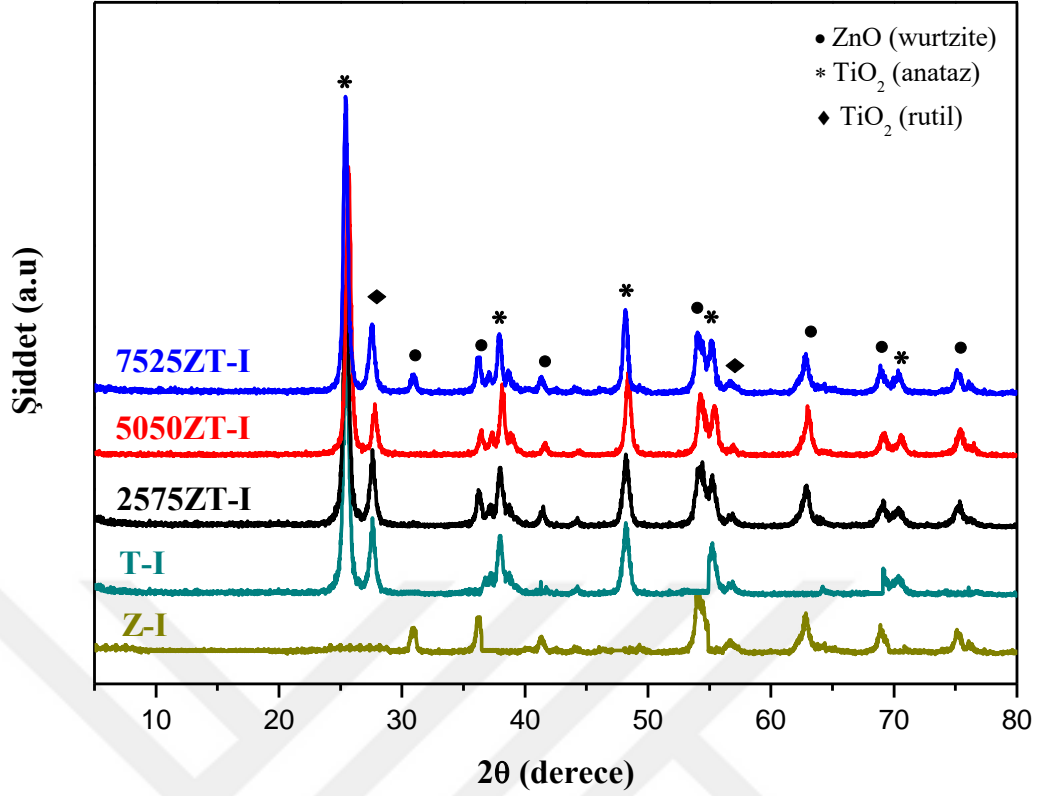
**Şekil 4.3:** Ham ve alkali ön işlem uygulanmış biyokütlelere ait SEM görüntüleri a) ham fındık kabuğu, b) alkali ön işlem görmüş fındık kabuğu, c) ham kahve kabuğu ve d) alkali ön işlem görmüş kahve kabuğu.

Şekil 4.3 incelendiğinde alkali ön işlemin kahve kabuğu yüzeyinde yarattığı tahribatın fındık kabuğuna kıyasla daha büyük oranda olduğu görülmektedir. Kahve kabuklarının lignin içeriğinin fındık kabuklarına nazaran daha düşük oranda olması alkali ön işlem etkisini de arttırmıştır.

#### 4.4 ZnO/TiO<sub>2</sub> Katalizörlerin Karakterizasyonu

##### 4.4.1 Reçete-I'e göre sentezlenen ZT-I Katalizörlerinin Karakterizasyonu

Hidrotermal destekli sol jel yöntemiyle farklı karışım oranlarında hazırlanan ZT-I katalizörlerinin kristal yapıları XRD yöntemiyle tayin edilmiş olup elde edilen kırınım desenleri Şekil 4.4'te verilmiştir.



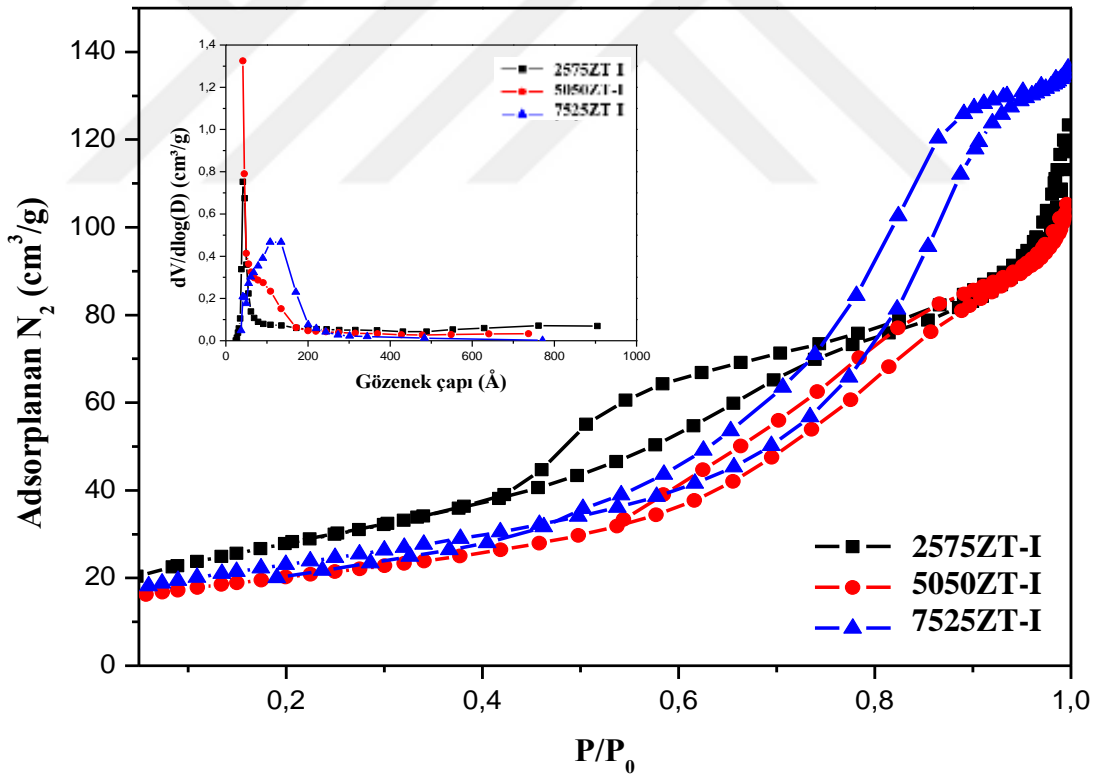
**Şekil 4.4:** Reçete-I'e göre sentezlenen ZT-I katalizörlerinin XRD spektrumları.

Şekil 4.4'te görülen kırınım piklerinde  $2\theta=31,7^\circ$ ,  $36,1^\circ$ ,  $56,1^\circ$ ,  $63,4^\circ$ ,  $68,7^\circ$  ve  $74,9^\circ$  sırasıyla (100), (002), (110), (103), (201), (200) ve (202) hegzagonal yapıya sahip wurtzite ZnO'ye ait yansıma düzlemleridir (JCPDS 36-1451).  $2\theta=25,3^\circ$ ,  $37,9^\circ$ ,  $47,8^\circ$ ,  $54,5^\circ$  ve  $68,8^\circ$  sırasıyla (101), (004), (200), (211) ve (116) anataz fazında bulunan TiO<sub>2</sub>'e (JCPDS 21-1276);  $2\theta=27,5^\circ$ ,  $41,30^\circ$  ve  $56,4^\circ$  ise sırasıyla (110), (111) ve (220) rutil fazındaki TiO<sub>2</sub>'e (JCPDS 21-1272) ait yansıma düzlemleridir. Kırınım desenleri incelendiğinde farklı karışım oranlarında hazırlanmış olan 2575ZT-I, 5050ZT-I ve 7525ZT-I katalizörlerinin tamamında wurtzite, anataz ve rutil fazlarının varlığı gözlemlenmiştir. ZT-I katalizörlerin yapısındaki ZnO ve TiO<sub>2</sub>'nin miktarındaki değişime paralel olarak karakteristik piklerin şiddet değerlerinde de artış ya da azalış meydana gelirken; tepe noktalarına ait konumların sabit kaldığı görülmüştür. Bu durum hidrotermal destekli sol gel yöntemiyle sentezlenen katalizörlerin tamamında kristal yapının değişmediğini ifade etmektedir.

Düşük sıcaklıklarda kararlı halde bulunan anataz  $650^\circ\text{C}$  ve üzerindeki sıcaklıklarda rutil fazına dönüşmektedir. Ancak literatürde farklı başlangıç maddelerinin ve yöntemlerin kullanılması durumunda faz geçiş sıcaklığının  $400-1200^\circ\text{C}$  arasında

değişim gösterdiği rapor edilmiştir. Özellikle hidrotermal sentez yöntemlerinin tercih edildiği çalışmalarda basınç etkisi altında düşük sıcaklıklarda çalışılması durumunda anataz fazın rutil faza kolaylıkla dönüşebileceği belirtilmiştir. Literatürdeki bu bilgiler hidrotermal destekli sol gel yöntemine göre sentezlenen ZT-I katalizörlerinin yapısında bulunan rutil fazın varlığını desteklemektedir. ZT-I katalizörlerinde ZnO miktarına bağlı olarak  $2\theta=27,5^\circ$  de görülen rutile ait karakteristik pikin şiddetinin azaldığı görülmektedir. Karışım oranındaki ZnO miktarının artışıyla beraber çinkonun anatazın kristal yapısındaki boşlukları işgal ederek anatazı stabilize ettiği düşünülmektedir. Bunu durumun anataz kafes yapısını bozduğu ve rutil faza dönüşmesi sırasında kafes yapısının küçülmesini kısıtladığı tahmin edilmektedir [86,87].

Reçete-I'e göre sentezlenen 2575ZT- I, 5050ZT- I ve 7525ZT- I katalizörlerinin N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon eğrileri ve gözenek boyutu dağılımları ise Şekil 4.5'te verilmiştir.



**Şekil 4.5:** Reçete-I'e göre sentezlenen ZT-I katalizörlerinin N<sub>2</sub> adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrileri ve gözenek boyutu dağılımı grafiği.

Tüm katalizörlerin N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri, mezogözenekli malzemeler için tipik olan Tip IV izotermi ile örtüşmektedir. ZT- I katalizörlerinin tamamı belirgin histerizislere sahip olup H3 ile benzer özellik göstermektedir. Şekil 4.5'ten de

görülebileceği gibi tüm karışım oranlarında gözenek boyut dağılımının uniform olduğu görülmüştür. Bunun sonucunda da yüksek sıcaklık ve basınç etkisi altında oluşan ikili metal oksit katalizörlerin yüzey özellikleri açısından birbirine oldukça benzer olduklarını görülmektedir.

Çizelge 4.2 incelendiğinde metal oksit karışımlarının sahip olduğu yüzey alanı sonuçlarının temel bileşenleri olan TiO<sub>2</sub> ve ZnO'ye kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum düşük yüzey alanına sahip ZnO ve TiO<sub>2</sub>'in belirli oranlarda bir araya getirilmesi sonucunda ortaya çıkan sinerjik etkinin katalizör yüzey alanını iyileştirdiğini göstermektedir. Elde edilen en yüksek yüzey alanı 73,0226 m<sup>2</sup>/g değeri ile 7525ZT-I'ya ait olup bu değere ağırlıkça %75 ZnO ve %25 TiO<sub>2</sub> karışım oranında ulaşılmıştır. Karışımdaki ZnO oranındaki artışa bağlı olarak gözenek hacmi ve gözenek boyutunda arttığı görülmektedir. ZT-I katalizörlerinin gözenek hacmi ve gözenek boyutu sırasıyla 0,1623-0,2648 cm<sup>3</sup>/g ve 153,403-192,648 Å arasında değişkenlik göstermektedir.

**Çizelge 4.2:** Reçete-I'e göre sentezlenen katalizörlerin BET yüzey alanı sonuçları

Katalizör	BET Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)	Gözenek Hacmi (cm <sup>3</sup> /g)	Gözenek Boyutu (Å)
Z-I	20,5301	0,1854	160,105
2575ZT-I	43,6700	0,1623	153,403
5050ZT-I	51,6258	0,1942	155,266
7525ZT-I	73,0226	0,2373	192,648
T-I	42,2279	0,2648	165,258

Farklı karışım oranlarında hazırlanan ZT-I katalizörlerinin metal oksit içeriklerinin belirlenmesine yönelik yapılan ICP-OES analizinden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3'te verilmiştir. Elde edilen sonuçlara bakıldığında teorik ve deneysel ZnO/TiO<sub>2</sub> karışım oranlarının birbirine oldukça yakın olduğunu görülmektedir. Bu durum hidrotermal destekli sol-jel yönteminin istenilen karışım oranlarında ZnO/TiO<sub>2</sub> ikili metal oksit katalizörler hazırlamak için uygun ve yeşil bir yöntem olduğunu göstermektedir.

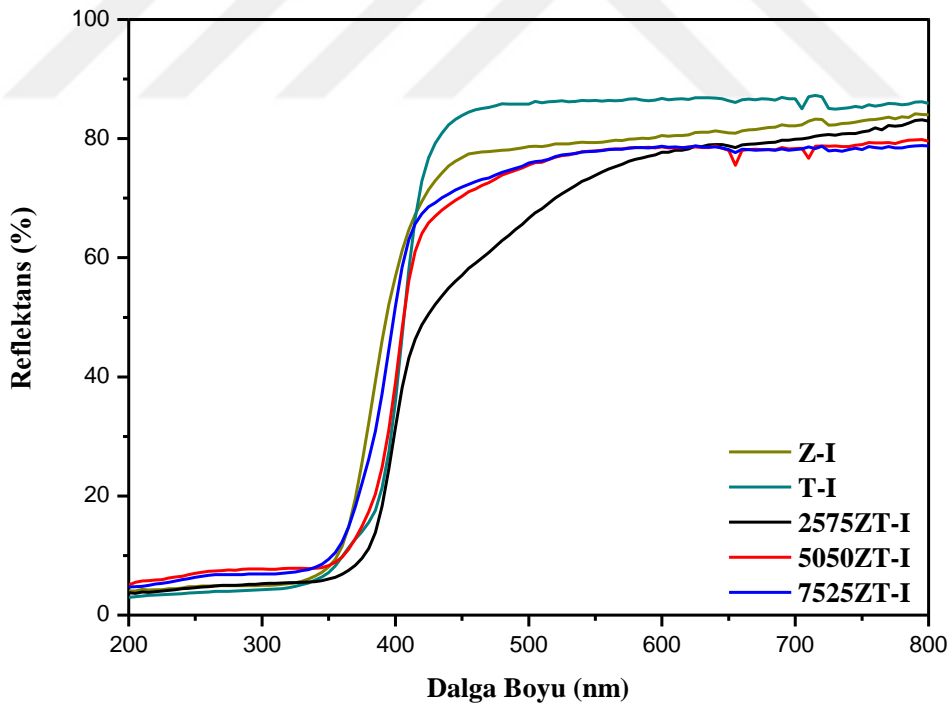
Yüzey asitliği, çeşitli katalitik uygulamalar için önemli bir özelliktir. Fotokatalizörlerin aktivitesi asidik bölgelerin yüzey konsantrasyonuna doğrudan bağlı olmakla beraber; asidin özelliklerine ve gücüne göre de değişkenlik göstermektedir. ZT-I katalizörlerinin yüzey asitliği gravimetrik piridin adsorpsiyonu yöntemi ile belirlenmiştir. Çizelge 4.3'te sunulan analiz sonuçları incelendiğinde Z-I katalizörünün

yüzey asitliği 0,43 ve T-I katalizörünün ise 0,31 mmol piridin/g katalizör olarak belirlenmiştir.

**Çizelge 4.3:** Reçete-I'ye göre sentezlenen katalizörlerin kimyasal analizi ve toplam yüzey asitliği değerleri.

Katalizör	Teorik ZnO/TiO <sub>2</sub> oranı (w/w)	Deneyisel ZnO/TiO <sub>2</sub> oranı (w/w)	Toplam Yüzey Asitliği (mmol piridin/g katalizör)
Z-I	-	-	0,43
2575ZT-I	0,33	0,35	0,56
5050ZT-I	1,00	1,07	1,02
7525ZT-I	3,00	2,98	1,15
T-I	-	-	0,31

ZnO ve TiO<sub>2</sub>'nin farklı oranlarda bir araya getirilmesiyle hazırlanan ZT-I katalizörlerinin tamamında ikili metal oksit karışımının yarattığı sinerjik etki görülmektedir. İkili metal oksit katalizörlerin yüzey asitliği değerleri yalnızca ZnO ve TiO<sub>2</sub>'ye kıyasla daha yüksektir. Karışım oranındaki ZnO miktarındaki artışa bağlı olarak artan toplam yüzey asitliği 7525ZT-I katalizör varlığında 1,15 mmol piridin/g katalizör değerine ulaşmıştır.



**Şekil 4.6:** Reçete-I'e göre hazırlanan ZT-I katalizörlerinin reflektans özellikleri.

Reçete-I (sol-gel/hidrotermal)'e göre sentezlenen ZT-I katalizörlerinin yansıma özellikleri ve yasak bant aralığı değerleri Şekil 4.6'da verilmiştir. Elde edilen spektrumlardan tüm ZT-I katalizörlerinin ~410 nm civarında bant eşiği oluşturduğu ve

bu dalga boyunda görünür ışığı %76-84 oranında yansıttığı görülmektedir. Bu durum tüm katalizörlerin 410 nm'den daha düşük dalga boylarındaki ışınları absorplayacağını ifade etmektedir. Yarı iletkenlerin yasak enerji aralıklarının belirlenmesi amacıyla kullanılan optik metot aynı zamanda yarı iletkenlerin optik geçişleri hakkında da bilgi sunmaktadır. Bu sebeple ZT-I katalizörlerinin 200-800 nm dalga boyu aralığında sergilemiş olduğu reflektans davranışı Kubelka-Munk fonksiyonu ile dönüştürülerek yasak enerji aralığı (E<sub>g</sub>) değerleri hesaplanmış ve Çizelge 4.4'te verilmiştir.

**Çizelge 4.4:** ZT-I katalizörlerinin reflektans özelliği ve E<sub>g</sub> değerleri

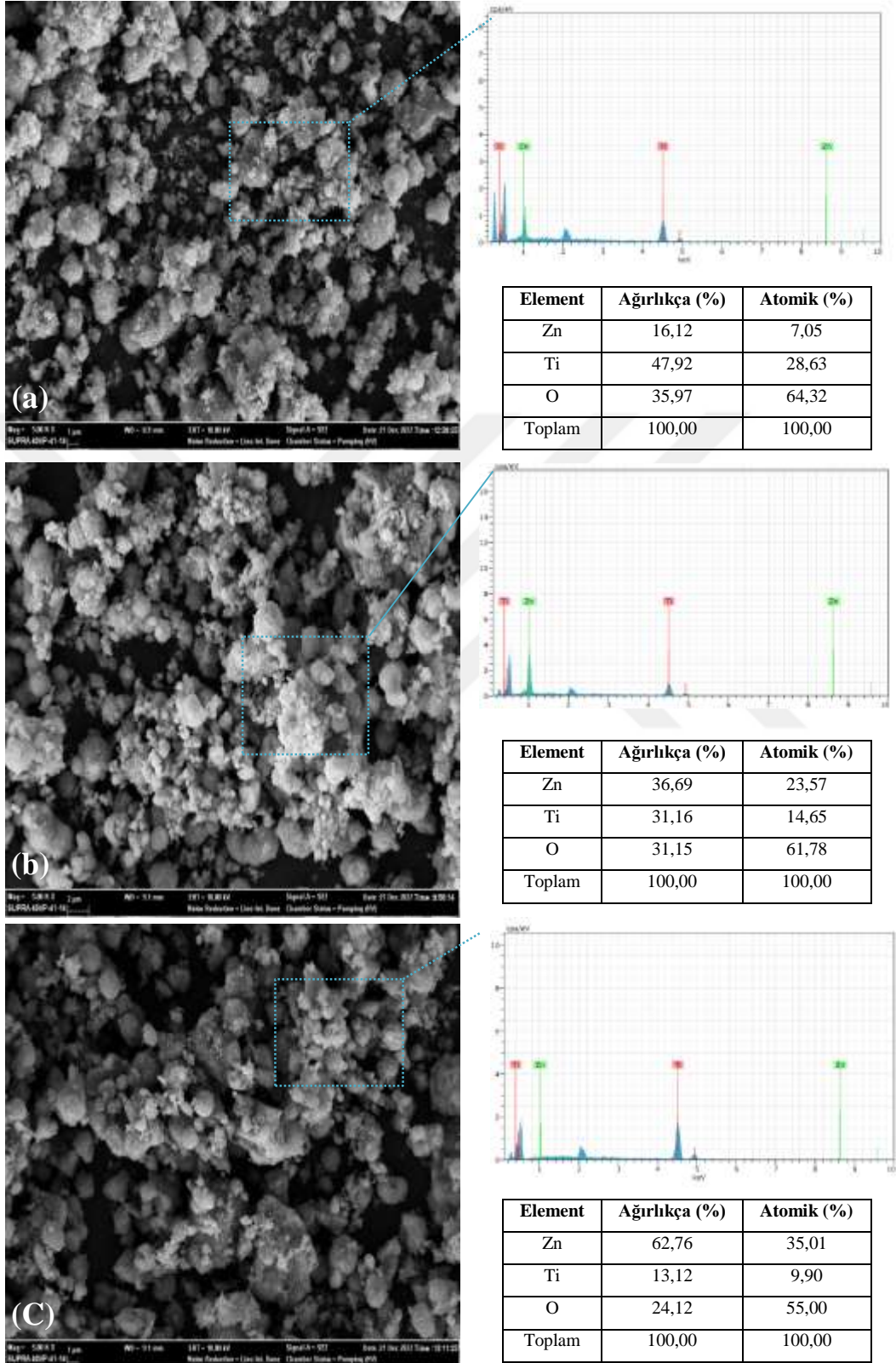
Katalizör	Reflektans (%)	Yasak enerji aralığı (eV)
Z-I	80,00	3,38
2575ZT-I	84,00	3,36
5050ZT-I	78,00	3,34
7525ZT-I	76,00	3,22
T-I	76,00	3,30

ZT-I katalizörlerinin yasak enerji aralığının 3,22-3,38 eV aralığında değişmekte olduğu görülmüştür. Karışım içinde ZnO miktarındaki artışa bağlı olarak yasak bant enerjisinde azalma gözlenmiş ve E<sub>g</sub> değerleri sırasıyla 7525ZT-I<5050ZT-I<2575ZT-I şeklinde tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar yarı iletken çiftlerinin birlikte kullanımının yasak enerji aralığının azaltılması yönündeki olumlu etkisini kanıtlamaktadır.

Şekil 4.7'deki SEM görüntüleri incelendiğinde ZT-I katalizörlerinin tamamının hafif ölçüde aglomerasyona sahip düzenli yapılardan oluştuğunu söylemek mümkündür. 2575ZT-I, 5050ZT-I ve 7525ZT-I katalizörlerinin yapısında bulunan hegzagonal yapıdaki wurtzite'in altıgen şeklinde yapılar sergilemesi beklenirken; elde edilen yüzey görüntülerinin tamamında küresel yakın formda tanecik oluşumu görülmektedir. Hidrotermal sentez sıcaklığının ve süresinin tanecik boyutu ve kontrolü üzerinde etkili olduğu bilgisi literatürde birçok çalışma tarafından vurgulanmaktadır [90-93]. ZT-I katalizörlerinin hazırlanma yöntemi ve işlem parametrelerinin wurtzite fazındaki ZnO'un kristalin en boy oranını düşürerek altıgen yapının bozulmasına neden olduğu tahmin edilmektedir.

Katalizör yüzeyini en iyi şekilde temsil ettiği düşünülen bölgeye SEM-EDS analizi yapılmış ve yapı içerisinde yalnızca Zn ve Ti elementlerine rastlanılmıştır (Şekil 4.7). 2575ZT-I, 5050ZT-I ve 7525ZT-I tamamında karışım oranına bağlı olarak Zn, Ti ve

O elementlerinin yüzdeleri değişmekte olup bu elementler dışında herhangi bir safsızlık izine rastlanılmamıştır.

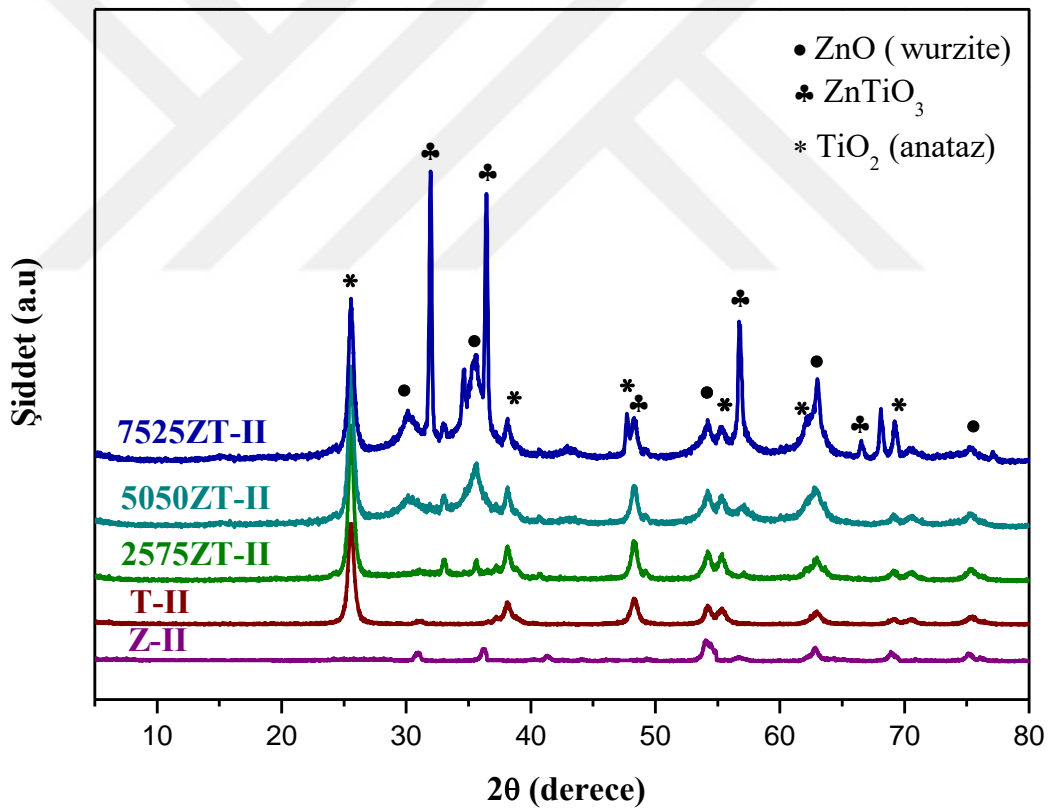


Şekil 4.7: ZT-I katalizörlerinin SEM görüntüsü ve EDS analizi a)2575ZT-I, b)5050ZT-I, c)7525ZT-I.

#### 4.4.2 Reçete-II'ye göre sentezlenen ZT-II Katalizörlerinin Karakterizasyonu

Hidrotermal destekli birlikte çöktürme yöntemiyle farklı karışım oranlarında hazırlanan ZT-II katalizörlerinin kristal yapıları XRD yöntemiyle analiz edilerek elde edilen kırınım desenleri Şekil 4.8'de verilmiştir.

Şekil 4.8'de görülen ZT-II kırınım piklerinde  $2\theta=32,8^\circ$ ,  $38,5^\circ$ ,  $48,9^\circ$  ve  $68,7^\circ$  sırasıyla (104), (302), (024) ve (208) hegzagonal yapıda bulunan  $ZnTiO_3$ 'e ait yansıma düzlemleridir (JCPDS 26-1500).  $2\theta=31,7^\circ$ ,  $36,1^\circ$ ,  $56,1^\circ$ ,  $63,4^\circ$  ve  $74,9^\circ$  pikleri ise sırasıyla (100), (002), (110), (103), (201), (200) ve (202) hegzagonal yapıya sahip wurtzite ZnO ile indislenmektedir (JCPDS 36-1451).  $2\theta=25,3^\circ$ ,  $37,9^\circ$ ,  $47,8^\circ$ ,  $54,5^\circ$  ve  $68,8^\circ$  te görülen diğer pikler ise sırasıyla (101), (004), (200), (211) ve (116) anataz fazında bulunan  $TiO_2$ 'yi işaret etmektedir (JCPDS 21-1276).



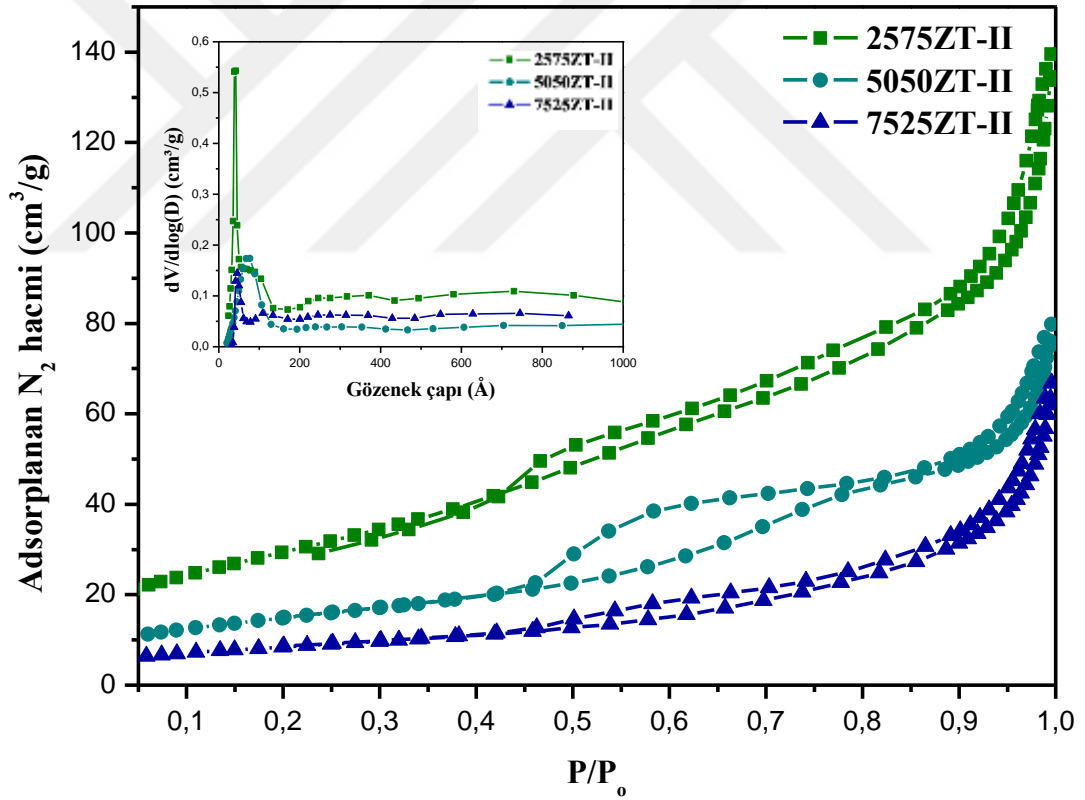
Şekil 4.8: Reçete-II'ye göre sentezlenen ZT- II katalizörlerinin XRD spektrumları.

ZT-II katalizörlerinin kırınım desenleri incelendiğinde tespit edilen tüm pikler ZnO'nin hegzagonal wurtzite ve hegzagonal  $ZnTiO_3$  yapısını yanı sıra  $TiO_2$ 'nin ise anataz kristal yapısı ile indislenmektedir. ZT-II katalizörlerinin tamamında belirlenen kristal yapılar dışında herhangi bir safsızlığa rastlanılmamıştır. ZnO/ $TiO_2$  karışım

oranındaki değişimle beraber karakteristik piklerin şiddetlerinde de artış veya azalış eğilimleri görülmektedir. Karışım oranındaki değişimle ZT-II katalizörlerinin tümünün kristal yapılarında herhangi değişim tespit edilmemiştir.

Literatürde ZnO/TiO<sub>2</sub> ikili metal oksit karışımlarının sentezi ve karakterizasyonunu esas alan çalışmalar incelendiğinde ZnO'nun ikili metal oksit karışımı içerisinde ZnTiO<sub>3</sub> (hekzagonal), Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> (kübik, tetragonal) ve Zn<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (kübik) formlarında yer aldığı görülmüştür. Bu durum ZT-B katalizörlerinin yapısındaki ZnTiO<sub>3</sub> varlığını açıklamaktadır. ZnO/TiO<sub>2</sub> oranının 0,33'ten 3,00'a yükselmesiyle ZnTiO<sub>3</sub>'e ait karakteristik piklerin şiddetlerinde belirgin artışlar görülmüştür.

Reçete-II'ye göre sentezlenen 2575ZT-II, 5050ZT-II ve 7525ZT-II katalizörlerinin N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon ve gözenek boyutu dağılımı eğrileri ise Şekil 4.9'da verilmiştir.



**Şekil 4.9:** Reçete-II'ye göre sentezlenen Z-II katalizörünün N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon eğrileri ve gözenek boyutu dağılımı grafiği.

Reçete-II'ye göre sentezlenen ZT-II katalizörlerinin N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon eğrilerinin tamamı adsorplama gücü düşük olan mezogözenekli katılar için tipik olan Tip IV izotermi ile benzerlik göstermektedir. Tip IV izotermi, birinci tabakanın adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın

çok olduğu adsorpsiyon olarak tanımlanmaktadır. Reçete-II'ye göre sentezlenen katalizörlerin ise gözenek boyut dağılımları incelendiğinde ZT-II katalizörlerinin tamamının birden fazla tepe noktasına sahip olduğu açıkça görülmektedir. Karışım oranlarındaki değişime bağlı olarak gözenek boyutunda da değişimler meydana gelmiştir. Bu reçetede ikili metal oksit katalizörler başlangıç maddelerinin pH=8,6'de çökmesiyle elde edilmektedir. Bileşenlerden birinin daha hızlı çökmesi veya çökme işlemi devam ederken oluşan taneciklerin birbirine yapışması sebebiyle tanecik ve gözenek boyutunda değişimler meydana geldiği düşünülmektedir.

Çizelge 4.5'te sunulan yüzey özelliklerine bakıldığında farklı karışım oranlarına göre sentezlenen ZT-II katalizörlerinde karışım içerisindeki ZnO oranının artışıyla beraber katalizör yüzey alanının azaldığı görülmüştür. ZnO miktarına bağlı olarak değişen yüzey alanının sergilediği trend gözenek hacmi için de geçerli olurken; gözenek boyutundaki değişim tam tersi yönde etkilenmektedir. Elde edilen en yüksek yüzey alanı 108,1120 m<sup>2</sup>/g değeri ile 2575ZT-II'ye ait olurken; en düşük yüzey alanına sahip katalizörün ağırlıkça %75 oranında ZnO ve %25 oranında TiO<sub>2</sub> içeren 2575ZT-II olduğu tespit edilmiştir.

**Çizelge 4.5:** Reçete-II'ye göre sentezlenen katalizörlerin BET yüzey alanı sonuçları.

Katalizör	BET Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)	Gözenek Hacmi (cm <sup>3</sup> /g)	Gözenek Boyutu (Å)
Z-II	15,4853	0,0635	202,5970
2575ZT-II	108,1120	0,2204	69,9730
5050ZT-II	53,7188	0,1240	68,3680
7525ZT-II	30,3168	0,0987	133,8800
T-II	70,5256	0,0935	104,2390

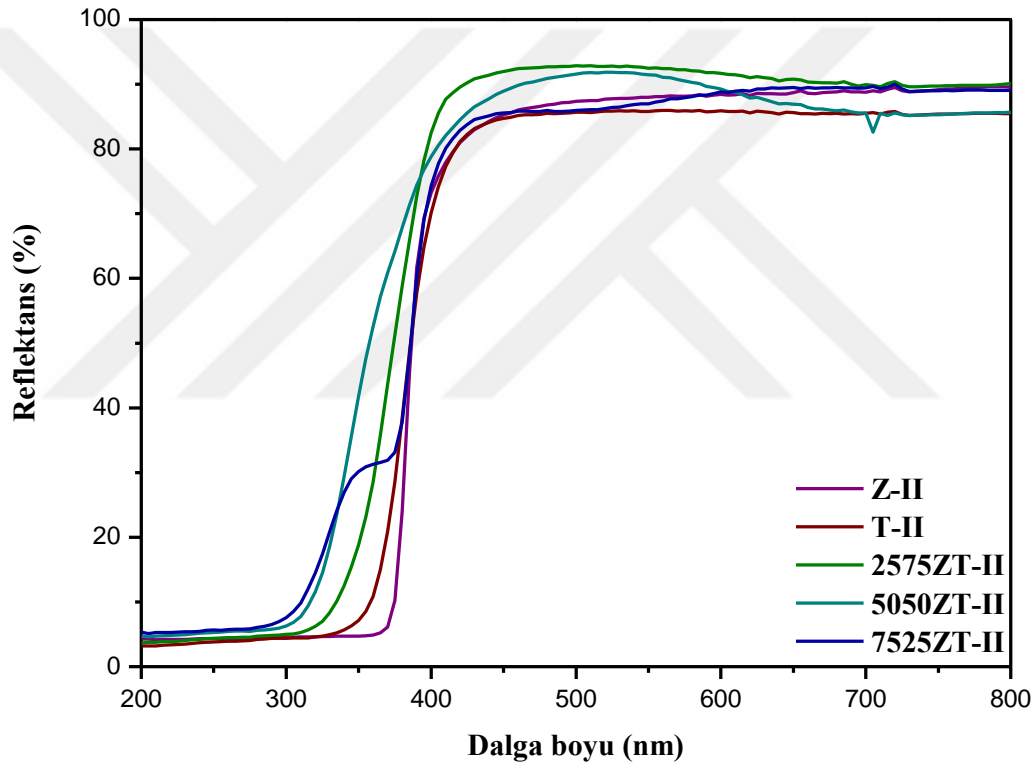
Farklı karışım oranlarında hazırlanan ZT-II katalizörlerinin metal oksit içeriklerini belirlemeye yönelik yapılan ICP-OES analiz sonuçları Çizelge 4.6'da verilmiştir. Elde edilen sonuçlara bakıldığında teorik ve deneysel ZnO/TiO<sub>2</sub> karışım oranlarının birebir örtüşmediği görülmektedir. Teorik ve deneysel oranlar arasındaki fark ZT-II katalizörlerinin yapısında ZnTiO<sub>3</sub> varlığını kanıtlamaktadır.

ZT-II katalizörlerinin toplam yüzey asitliği ele alındığında en yüksek yüzey asitliğine 0,91 mmol pridin/g katalizör değeri ile 7525ZT-II varlığında ulaşılmıştır. ZnO-II katalizörün toplam yüzey asitliğinin düşük olması rağmen aynı sentez koşullarında TiO<sub>2</sub> ile beraber yarattığı sinerjik etki; ikili metal oksit katalizörlerin toplam yüzey

asitliği değeri saf TiO<sub>2</sub>-II katalizörünün de 1,17 kat daha fazla olmasına neden olmuştur (Çizelge 4.6).

**Çizelge 4.6:** Reçete-II'ye göre sentezlenen katalizörlerin kimyasal analizi ve toplam yüzey asitliği değerleri.

Katalizör	Teorik ZnO/TiO <sub>2</sub> oranı (w/w)	DeneySEL ZnO/TiO <sub>2</sub> oranı (w/w)	Toplam Yüzey Asitliği (mmol pridin/g katalizör)
Z-II	-	-	0,16
2575ZT-II	0,33	0,24	0,64
5050ZT-II	1,00	1,27	0,57
7525ZT-II	3,00	3,14	0,91
T-II	-	-	0,58



**Şekil 4.10:** Reçete-II'ye göre hazırlanan ZT-II katalizörlerinin reflektans özellikleri.

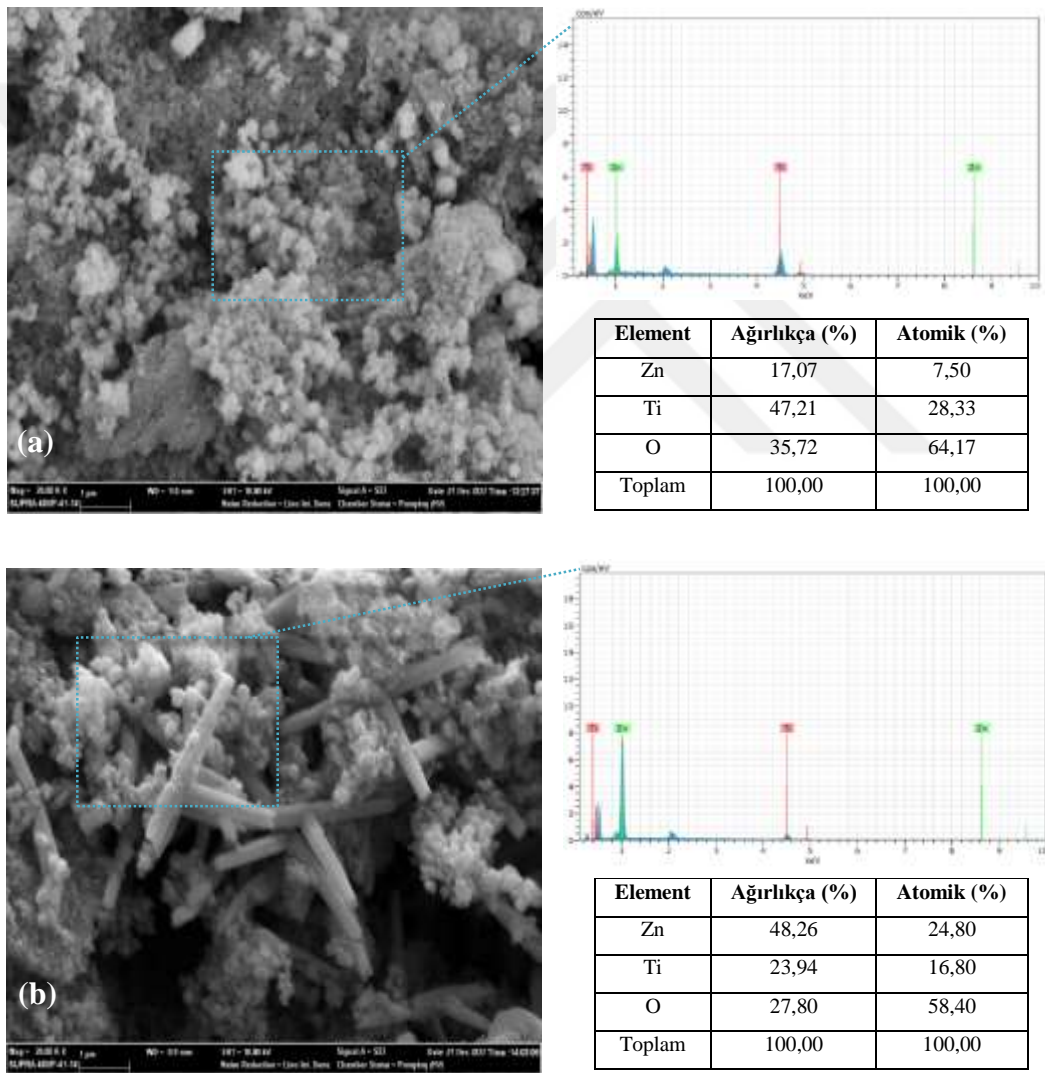
Reçete-II (çöktürme/hidrotermal)'e göre sentezlenen ZT-II katalizörlerinin uyaran ışığın dalga boyuna karşılık olarak sergiledikleri yansıma özellikleri Şekil 4.10'da verilmiştir. Elde edilen spektrumlardan tüm ZT-II katalizörlerinin ~415 nm civarında bant eşiği oluşturduğu ve bu dalga boyunda görünür ışığı %84-90 oranında yansıttığı görülmektedir.

ZT-II katalizörlerinin yasak enerji aralığı 3,26-3,84 eV değerleri arasında değişkenlik göstermektedir. ZnO oranındaki artışa bağlı olarak yasak bant enerji aralığında artış

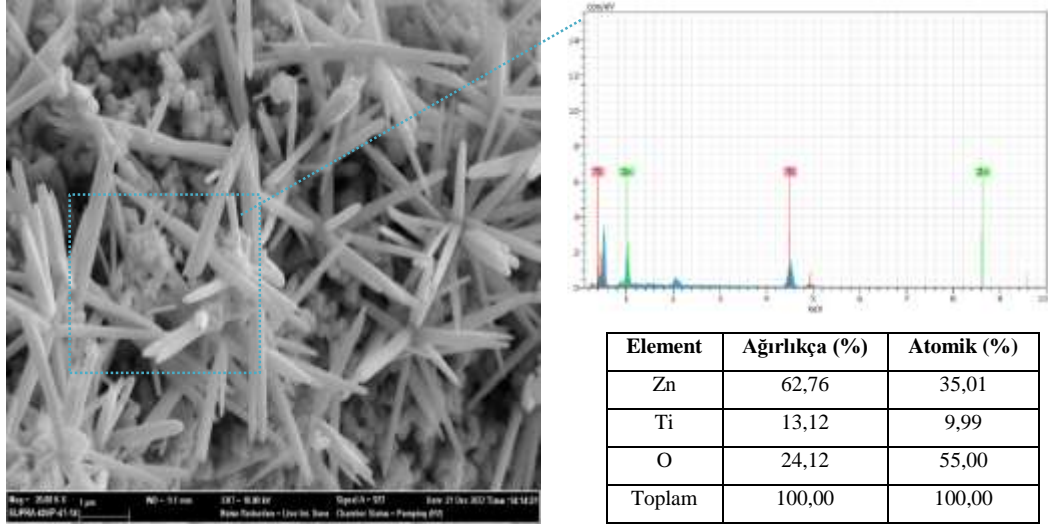
gözlenmiş ve en yüksek yasak bant değerinin 3,84 eV değeri ile ZT-II katalizörüne ait olduğu görülmüştür (Çizelge 4.8).

**Çizelge 4.7:** ZnO/TiO<sub>2</sub> karışım oranının ZT-II katalizörlerinin reflektans özelliğine ve yasak enerji aralığına etkisi.

Katalizör	Reflektans (%)	Yasak enerji aralığı (eV)
Z-II	84,00	3,84
2575ZT-II	84,00	3,82
5050ZT-II	86,00	3,64
7525ZT-II	88,00	3,27
T-II	90,00	3,26



**Şekil 4.11:** ZT-II katalizörlerinin SEM görüntüsü ve EDS analizi a) 2575ZT-II, b) 5050ZT-II.

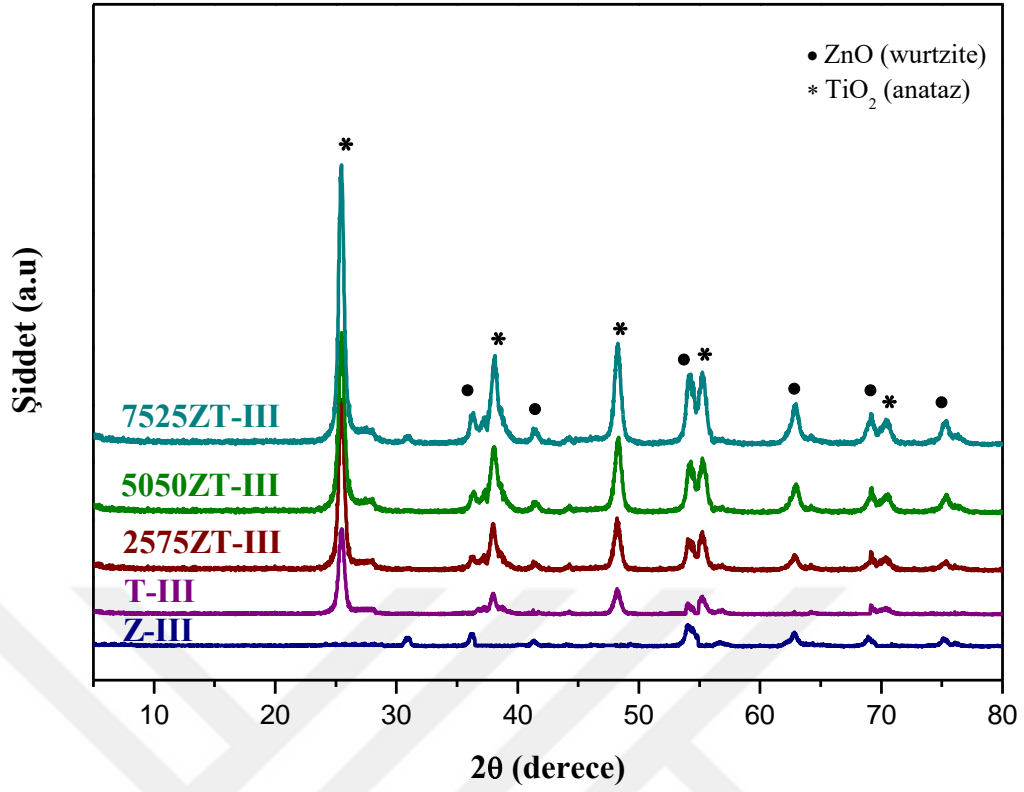


**Şekil 4.12:** 7525ZT-II katalizörlerinin SEM görüntüsü ve EDS analizi.

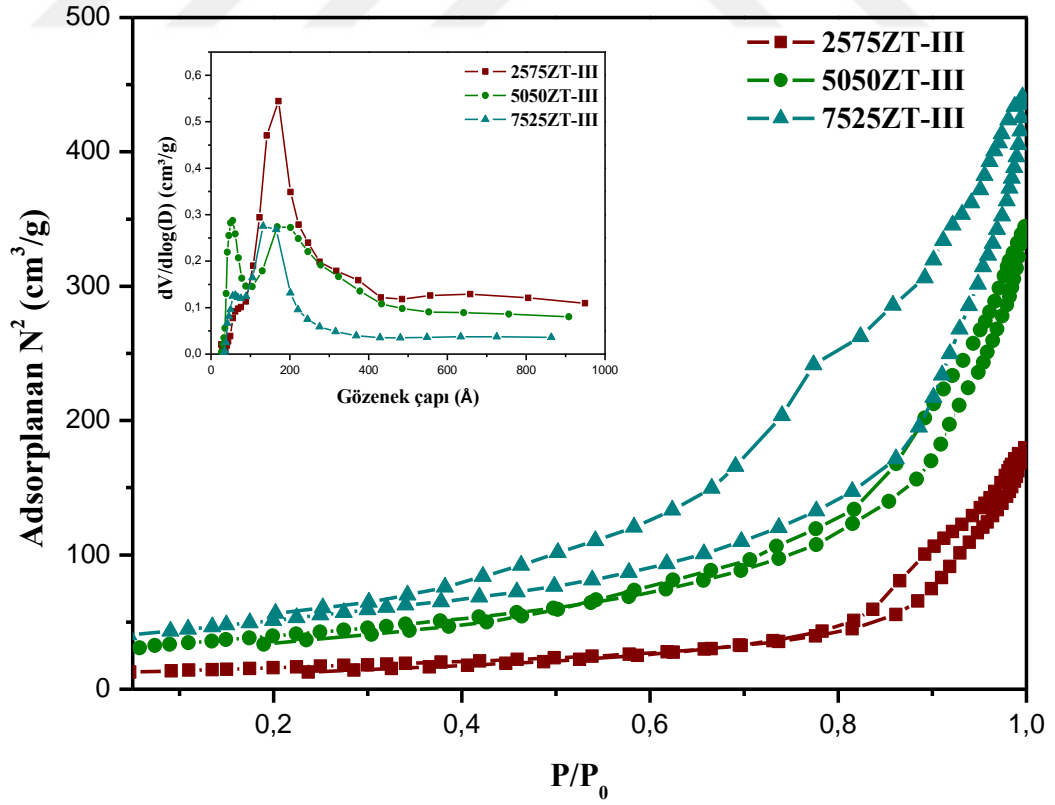
Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de yer alan SEM görüntüleri incelendiğinde çinko oksitin iğne; titanyum oksitin ise küresel formda olduğu görülmektedir. Taneciklerin topaklaşması hidrotermal destekli birlikte çöktürme yönteminde beklenen bir durumdur. Karışım oranındaki ZnO miktarının artışıyla beraber katalizör bünyesindeki iğneli yapıların miktarı da artmaktadır. ZnO/TiO<sub>2</sub> karışım oranının 0,33’ten 3,00’a yükselişle birlikte ZnO’nun iğne formu yapısında belirgin değişiklikler gözlemlenmiştir. ZnO artışıyla beraber iğne formundaki kristallerin en:boy oranı da düşmektedir.

#### 4.4.3 Reçete-III’e göre sentezlenen ZT-III Katalizörlerinin Karakterizasyonu

MCM-41 reçetesini model olarak farklı karışım oranlarında hazırlanan ZT-III katalizörlerinin kristal yapıları XRD yöntemiyle tayin edilmiş olup elde edilen kırınım desenleri Şekil 4.13’te verilmiştir. Elde edilen kırınım piklerinde 31,7°, 34,3°, 43,7°, 56,6°, 62,8°, 69,1° ve 75,4° sırasıyla (100), (002), (102), (110), (103), (201) ve (202) ZnO’ye; 25,1°, 37,4°, 47,8°, 55,1°, 68,9° ve 75,2° sırasıyla (101), (103), (200), (211), (116) ve (215) TiO<sub>2</sub> yansıma düzlemlerine aittir. Kırınım desenleri incelendiğinde farklı karışım oranlarında hazırlanmış olan ZT-III katalizörlerinin tümünde çinko oksit wurtzite hegzagonal kristal fazında; titanyum dioksit ise rutil fazında bulunmaktadır. İkili metal oksit katalizörlerin yapısındaki karışım oranına bağlı olarak karakteristik piklerin şiddetlerinin de değişimler gözlenirken, kristal yapı da herhangi bir değişiklik oluşmamıştır.



Şekil 4.13: Reçete-III'e göre sentezlenen ZT-III katalizörlerinin XRD spektrumları.



Şekil 4.14: Reçete-III'e göre sentezlenen Z-III katalizörünün N<sub>2</sub> adsorpsiyon /desorpsiyon eğrileri ve gözenek boyutu dağılımı grafiği.

2575ZT-III, 5050ZT-III ve 7525ZT-III katalizörlerinin N<sub>2</sub> adsorpsiyon/ desorpsiyon eğrileri incelendiğinde tüm katalizörlerinin Tip IV izotermi ile uyum içerisinde olduğu anlaşılmıştır (Şekil 4.14). Tip IV izotermi mezo gözenekleri yapısında bulunduran katılarda gözlenmektedir. MCM41 ve türevlerinde de bu tip izoterm görülmektedir [93-98]. ZT-III katalizörlerinin 0,1<P/P<sub>0</sub><0,35 ile P/P<sub>0</sub>>0,9 bölgesinde davranışları MCM41 ile benzerlik göstermektedir. Düşük bağıl basınç değerlerindeki N<sub>2</sub> adsorpsiyon davranışı mezo gözeneklerin varlığına işaret ederken; P/P<sub>0</sub> değeri 0,9 bölgesine ulaştığında adsorplanan N<sub>2</sub> miktarının belirgin oranda artması yapıda makro gözeneklerin varlığını göstermektedir. ZT-III katalizöründe ZnO/TiO<sub>2</sub> oranı 0,33'ten 3,00'a yükselirken N<sub>2</sub> adsorpsiyon davranışlarında da değişimler olmuştur. Karışım içerisindeki ZnO oranının artmasıyla 0,1<P/P<sub>0</sub><0,35 ile P/P<sub>0</sub>>0,9 bölgelerinde adsorplan N<sub>2</sub> miktarında artış gözlenmesi katalizör içerisindeki mezogözeneklerin dağılımının daha kararlı hale geldiğini gösterir. ZT-III katalizörlerinin sergilediği histerizisler ele alındığında 2575ZT-III ile 5050ZT-III katalizörünün bünyesindeki gözeneklerin benzer şekillerde olduğunu söylemek mümkündür. 7525ZT-III katalizöründe görülen histerizisin daha yayvan olması sahip olduğu gözenekli yapıların çeşitlilik gösterdiği anlamına gelir.

ZT-III katalizörlerinin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutu Çizelge 4.8'de verilmiştir. Reçete-III'e göre sentezlenen katalizörlerin yüzey alanları değerlendirildiğinde sıralamanın 7525ZT-III>5050ZT-III>T-III>2575ZT-III>Z-III şeklinde olduğu görülmüştür. Gözenek boyutunun da ZnO miktarına bağlı olarak artması gözenek boyut dağılımındaki kararlı davranışı desteklemektedir. Minimum gözenek hacmine Z-III katalizörünün sahip olduğu görülürken; maksimum gözenek hacmi değerine sahip katalizörün %25 ZnO/%75 TiO<sub>2</sub> karışım oranında hazırlanmış 2575ZT-III olduğu sonucuna ulaşılmıştır. ZT-III katalizörlerinin gözenek boyutunda artış trendi gözenek hacmi değişiminde tam tersi yönde ilerlemektedir.

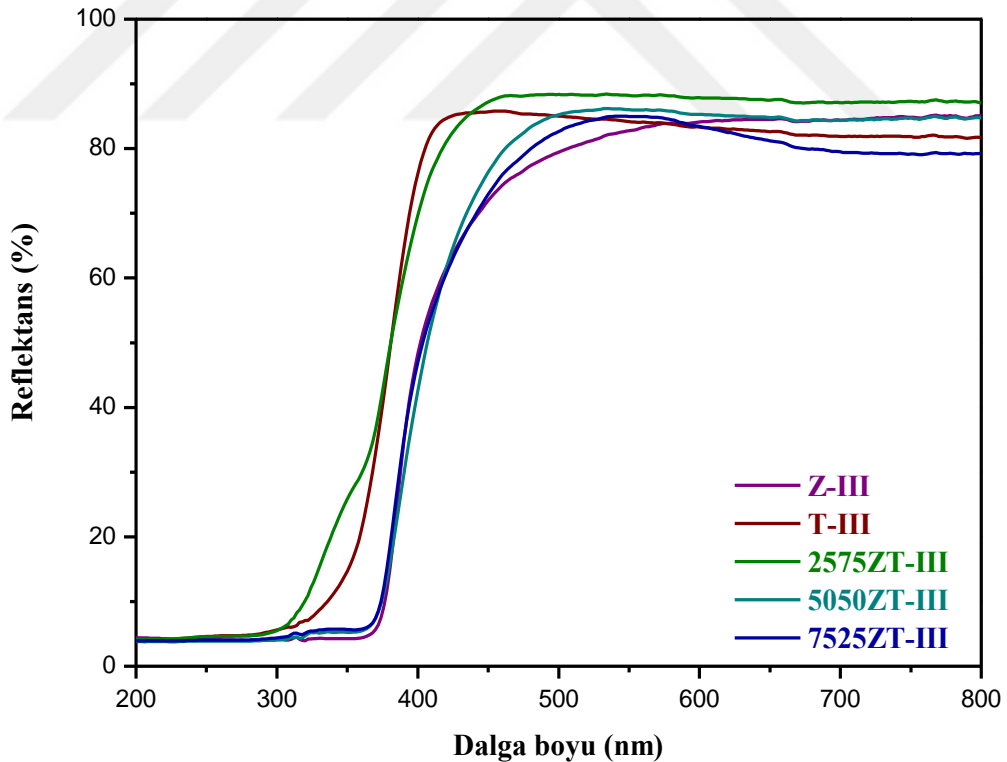
**Çizelge 4.8:** Reçete-III'e göre sentezlenen katalizörlerin BET yüzey alanı sonuçları.

Katalizör	BET Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)	Gözenek Hacmi (cm <sup>3</sup> /g)	Gözenek Boyutu (Å)
Z-III	17,2584	0,0789	180,145
2575ZT-III	56,0090	0,2741	99,225
5050ZT-III	83,6961	0,2576	106,840
7525ZT-III	96,8424	0,1535	151,238
T-III	79,1450	0,3408	198,987

Farklı karışım oranlarında hazırlanan ZT-III katalizörlerinin metal oksit içeriklerini belirlemek amacıyla yapılan ICP-OES analiz sonuçları Çizelge 4.9’da verilmiştir. ICP analizi sonucunda tayin edilen Ti ve Zn miktarlarından yola çıkılarak yapılan hesaplamalarla elde edilen deneysel ZnO/TiO<sub>2</sub> oranının teorik yani hedeflenen ZnO/TiO<sub>2</sub> oranıyla örtüştüğü görülmektedir. Elde edilen sonuçlar hem XRD spektrumu doğrulamakta hem de Reçete-III yöntemiyle istenilen karışım oranında ikili metal oksit sentezlenebileceğini ortaya koymaktadır.

**Çizelge 4.9:** Reçete-III’e göre sentezlenen katalizörlerin kimyasal analizi ve toplam yüzey asitliği değerleri.

Katalizör	Teorik ZnO/TiO <sub>2</sub> oranı (w/w)	Deneysel ZnO/TiO <sub>2</sub> oranı (w/w)	Toplam Yüzey Asitliği (mmol piridin/g katalizör)
Z-III	-	-	0,64
2575ZT-III	0,33	0,38	0,78
5050ZT-III	1,00	1,06	1,39
7525ZT-III	3,00	2,94	1,62
T-III	-	-	1,08



**Şekil 4.15:** Reçete-III’e göre hazırlanan ZT-III katalizörlerinin reflektans özellikleri.

ZT-III katalizörlerin toplam yüzey asitliği değerleri ele alındığında ise 0,64-1,62 mmol piridin/g katalizör olarak değişkenlik gösterdiği tespit edilmiştir (Çizelge 4.9). ZnO ve

TiO<sub>2</sub>'ye ait sırasıyla 0,64 ve 1,08 mmol piridin/g katalizör şeklinde olurken; ikili metal oksit karışımlarında bu değerin daha da yükseldiği görülmektedir. Karışım oranındaki değişime bağlı olarak artan toplam yüzey asitliği değerleri %75 ZnO-%25 TiO<sub>2</sub> varlığında 1,62 mmol piridin/g katalizör değerine ulaşmaktadır. Bu durum ZnO ve TiO<sub>2</sub> yarı iletkenlerinin belirli oranlarda bir araya getirilmesi sonucunda ortaya koydukları sinerjik etkinin toplam yüzey asitliğini de önemli ölçüde etkilediğini göstermektedir.

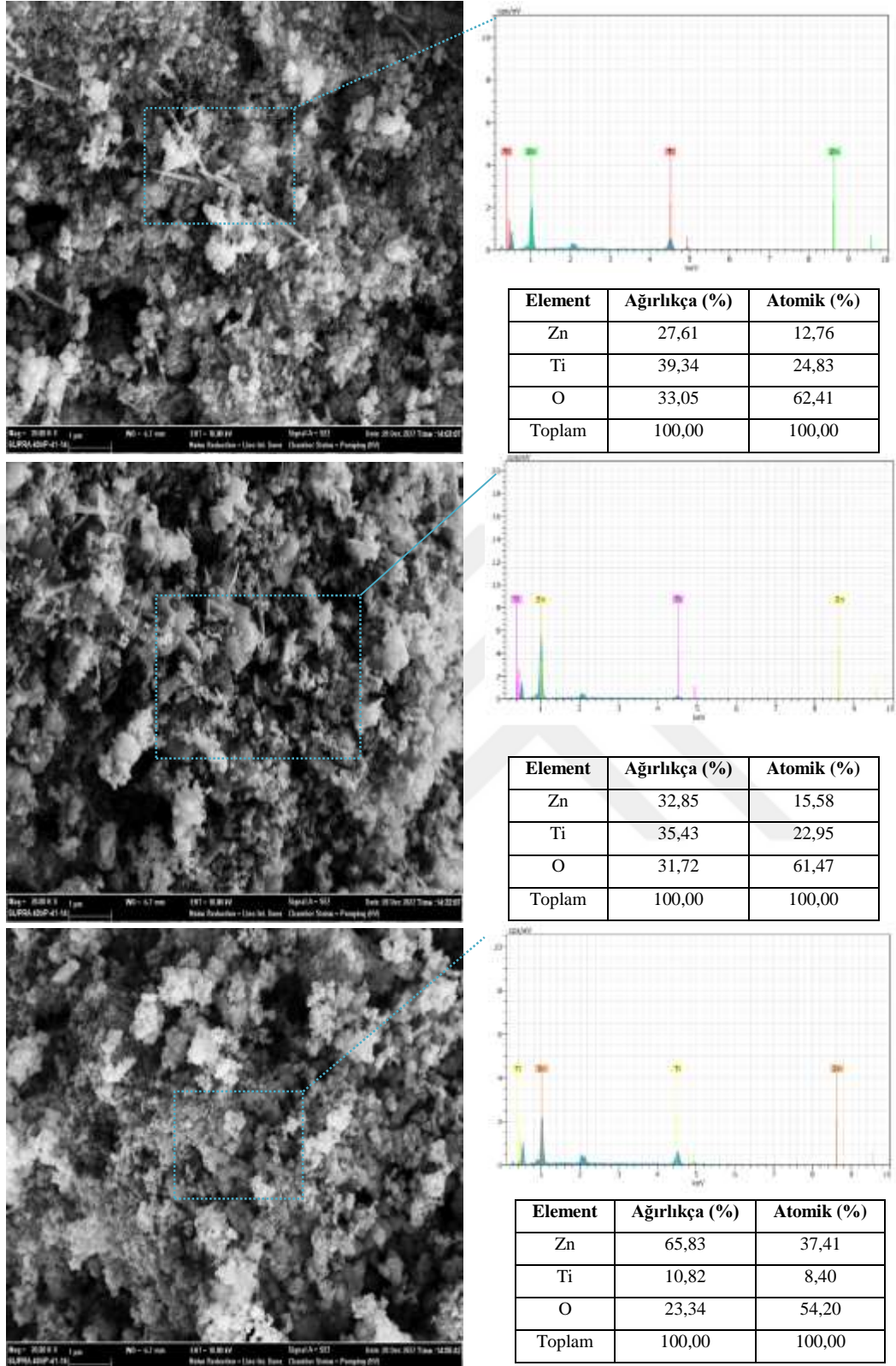
Şekil 4.15 incelendiğinde ZT-III katalizörlerinin yansıma özellikleri diğer iki reçeteye göre hazırlanan katalizörlerden farklılık gösterdiği açıkça görülmektedir. Z-III, 5050ZT-III ve 7525ZT-III katalizörlerinin yansıma sınırı birbirleriyle yakın olup yaklaşık olarak 455 nm civarında başlamaktadır. T-III ve 7525ZT-III katalizörlerinin sınır değerleri ise kendi içlerinde benzerlik göstermekte olup sırasıyla 400 ve 420 nm civarındadır. Bunun sonucunda da Reçete-III'e göre sentezlenen ZnO katalizörlerinin görünür bölgeye daha yakın bölgelerde fotokatalitik aktivite gösterdiğini söylemek mümkündür.

**Çizelge 4.10:** ZnO/TiO<sub>2</sub> karışım oranının ZT-III katalizörlerinin reflektans özelliğine ve yasak enerji aralığına etkisi.

Katalizör	Reflektans (%)	Yasak enerji aralığı (eV)
Z-III	83,00	3,58
2575ZT-III	84,00	3,70
5050ZT-III	84,00	3,30
7525ZT-III	83,00	3,26
T-III	83,00	3,28

Yasak enerji aralıkları ele alındığında ise değerlerin 3,28-3,77 eV aralığında değişiklik gösterdiği ve sıralamanın T-III<Z-III<7525ZT-III<5050ZT-III<2575ZT-III şeklinde olduğu görülmektedir. %75 ZnO-%25 TiO<sub>2</sub> karışım oranında en küçük yasak enerji aralığı olan 3,26 eV değerine ulaşılmıştır.

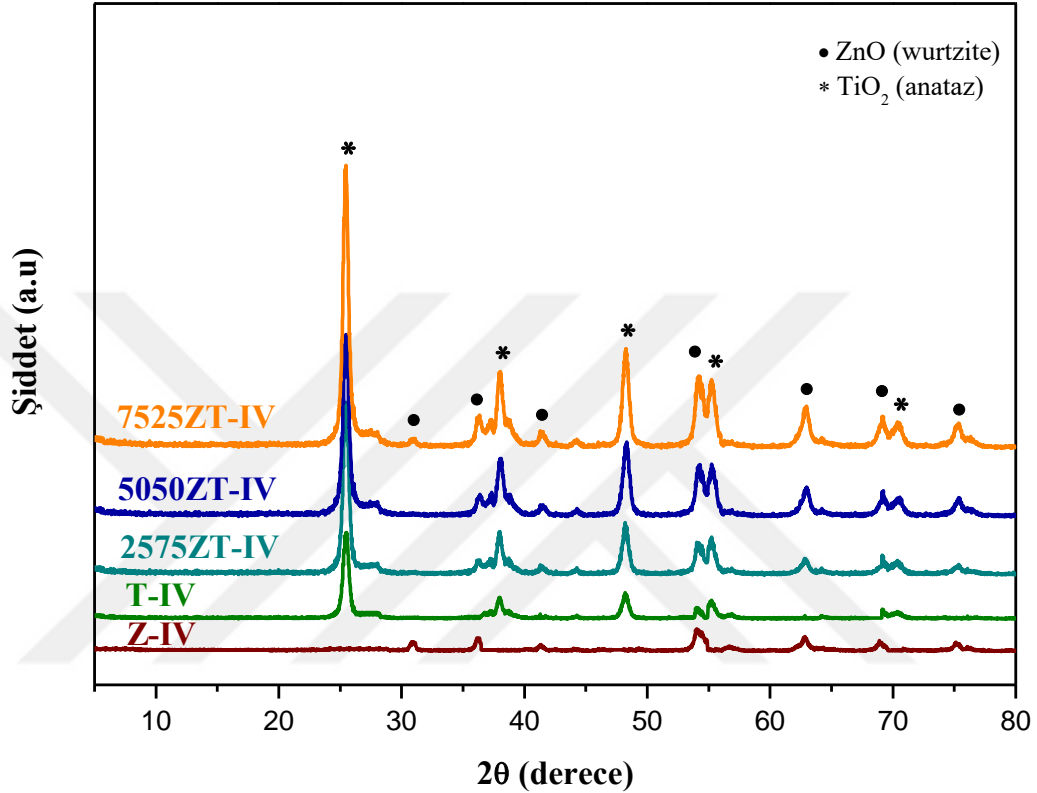
Şekil 4.16'da verilen SEM görüntüleri incelendiğinde ZT-III katalizörlerinin aglomera olarak düzensiz bir yapı sergilediği görülmektedir. 2575ZT-III, 5050ZT-III ve 7525ZT-III katalizörlerindeki genel partikül dağılımının belirgin bir şekli olmayan ve farklı büyüklüklere sahip taneciklerden oluştuğu görülmektedir. 2575ZT-III ve 5050ZT-III yapısında iğne formuna sahip ZnO tanecikleri gözlenmekte iken 7525ZT-III katalizöründe iğne formundaki yapılara rastlanılmamıştır.



**Şekil 4.16:** ZT-III katalizörlerinin SEM görüntüsü ve EDS analizi. a)2575ZT-III, b)5050ZT-III, c)7525ZT-III.

#### 4.4.4 Reçete-IV'e göre sentezlenen ZT-IV Katalizörlerinin Karakterizasyonu

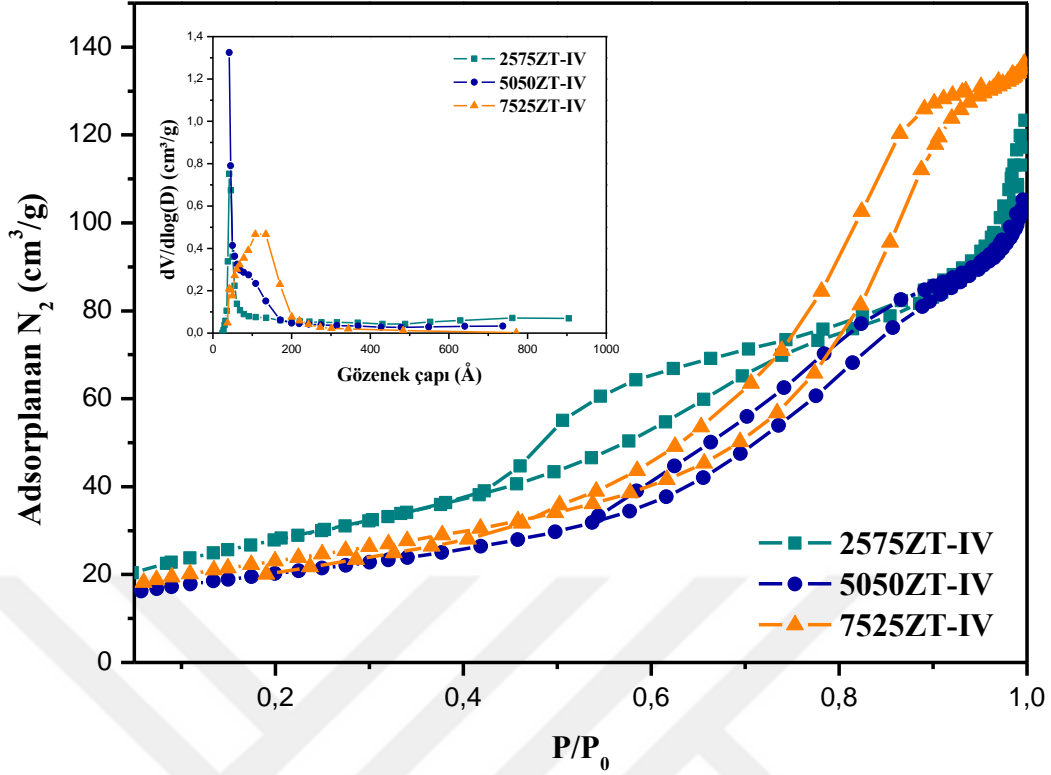
SBA-15 modifikasyonuyla farklı karışım oranlarında hazırlanan ZT-IV katalizörlerinin kristal yapıları XRD yöntemiyle tayin edilmiş olup elde edilen kırınım desenleri Şekil 4.17'de görülmektedir.



**Şekil 4.17:** Reçete-IV'e göre sentezlenen ZT-IV katalizörlerinin XRD spektrumları

Şekil 4.17'de görülen ZT-IV kırınım piklerinde;  $2\theta=31,7^\circ, 34,1^\circ, 47,3^\circ, 56,6^\circ, 62,8^\circ, 66,4^\circ, 69,2^\circ$  ve  $69,2^\circ$  sırasıyla (100), (002), (102), (110), (103), (200), (201) ve (201) ZnO'ye (JCPDS,36-1451) ;  $2\theta=25,3^\circ, 37,5^\circ, 47,8^\circ, 54,5^\circ$  ve  $68,9^\circ$  sırasıyla (101), (004), (200), (211) ve (116) TiO<sub>2</sub> (JCPDS,21-1276) yansıma düzlemlerine aittir. ZnO, wurtzite hekzagonal yapıda; TiO<sub>2</sub> ise anataz fazında olduğu gözlemlenirken; yapı içerisinde rutil fazına rastlanmamıştır. Temel bileşenlerin dışında herhangi bir safsızlık pikinin de bulunmaması ZT-IV katalizörlerinin yüksek saflıkla elde edildiği kanıtlamaktadır.

Reçete-IV'e göre sentezlenen Z-IV, 2575ZT-IV, 5050ZT-IV, 7525ZT-IV ve T-IV katalizörlerinin N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon ve gözenek boyutu dağılımı eğrileri ise Şekil 4.18'de verilmiştir.



**Şekil 4.18:** Reçete-IV'e göre sentezlenen Z-IV katalizörünün N<sub>2</sub> adsorpsiyon /desorpsiyon eğrileri ve gözenek boyutu dağılımı grafiği.

Reçete-IV'e göre sentezlenen tüm katalizörlerin N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri, mezogözenekli katılar için tipik olan Tip IV izotermi ile benzerlik göstermektedir. Farklı karışım oranlarında sentezlenen katalizörler belirgin histerislere sahip olduğu görülmektedir. İzotermde bulunan belirgin histerisler katalizörün sahip olduğu gözeneklerin farklı boyutlarda ve şekillerde olması nedeniyle N<sub>2</sub> adsorpsiyon ve desorpsiyonun farklı yollardan gerçekleştiğini kanıtlamaktadır. 0,5-1 P/P<sub>0</sub> bağıl basınçları arasında 2575ZT-IV ile 5050ZT-IV katalizörünün adsorplanan hacimlerin aynı olduğunu görülürken; 7525ZT-IV katalizörü varlığında bu değer yükseldiği görülmektedir. Ayrıca P<sub>0</sub>>0,9 olduğu durumlarda 7525ZT-IV katalizörün adsorpladığı N<sub>2</sub> miktarında bir miktar artış gözlenmiştir. İzotermdeki bu değişikliğin sebebi 7525ZT-IV yapısında bulunan mezo gözeneklerin boyutundaki artışın sonucudur. Gözenek boyut dağılımı grafiğine bakıldığında ZnO/TiO<sub>2</sub> oranındaki artışa paralel olarak katalizörlerin gözenek çaplarının da arttığı görülmektedir.

ZT-IV katalizörlerinin BET yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutları Çizelge 4. 11'de verilmiştir.

**Çizelge 4.11:** Reçete-IV'e göre sentezlenen katalizörlerin BET yüzey alanı sonuçları.

<b>Katalizör</b>	<b>BET Yüzey Alanı (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Gözenek Hacmi (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Gözenek Boyutu (Å)</b>
Z-IV	24,6980	0,1096	175,293
2575ZT-IV	125,2820	0,1848	72,368
5050ZT-IV	70,3283	0,2108	66,562
7525ZT-IV	81,7319	0,2374	82,233
T-IV	92,0710	0,3482	219,142

Çizelge 4.11 incelendiğinde ZT-IV katalizörlerinin yüzey alanlarının 70,3283-125,2820 m<sup>2</sup>/g aralığında değişkenlik gösterdiği görülmektedir. Z-IV ve T-IV katalizörlerinin BET yüzey alanları sırasıyla 24,6980 ve 92,0170 m<sup>2</sup>/g şeklindedir. ZT-IV katalizörlerinin yüzey alanı karışım oranından bağımsız değişiklik gösterdiği açıkça görülmektedir. Karışım oranındaki ZnO miktarının artmasıyla beraber yüzey alanının öncelikle arttığı sonra yeniden azalış gösterdiği anlaşılmaktadır. Ortalama gözenek boyutundaki değişim karışım oranından bağımsız ilerlerken; gözenek hacimleri ise karışım içerisindeki ZnO oranına bağlı olarak artış göstermektedir.

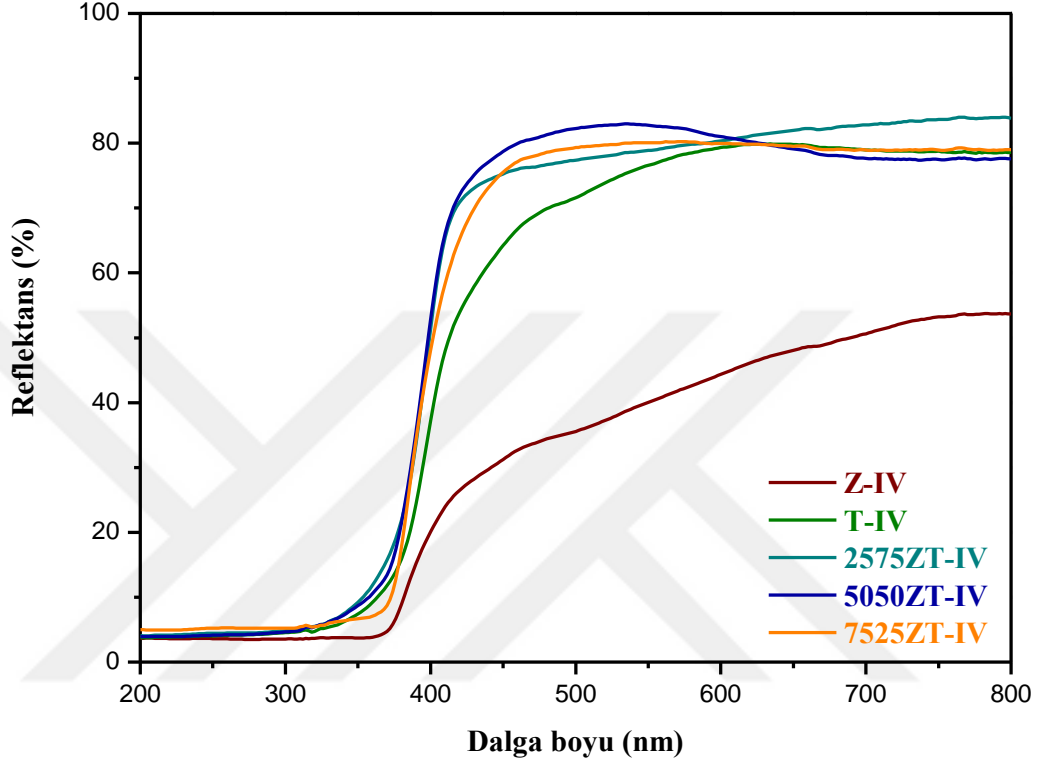
ZT-IV katalizörlerinin yapısında bulunan TiO<sub>2</sub> ve ZnO miktarlarının tayini ICP-OES ile yapılmış olup elde edilen bulgular Çizelge 4.12'de sunulmuştur. Teorik ve deneysel ZnO/TiO<sub>2</sub> oranları arasında belirgin farklar gözlenmemektedir. Bu durum Reçete-IV ile istenilen karışım oranında ZnO/TiO<sub>2</sub> katalizörler elde edileceğini göstermektedir.

**Çizelge 4.12:** Reçete-IV'e göre sentezlenen katalizörlerin kimyasal analizi ve toplam yüzey asitliği değerleri.

<b>Katalizör</b>	<b>Teorik ZnO/TiO<sub>2</sub> oranı (w/w)</b>	<b>Deneysel ZnO/TiO<sub>2</sub> oranı (w/w)</b>	<b>Toplam Yüzey Asitliği (mmol piridin/ g katalizör)</b>
Z-IV	-	-	0,25
2575ZT-IV	0,33	0,25	0,44
5050ZT-IV	1,00	1,30	0,85
7525ZT-IV	3,00	3,14	0,72
T-IV	-	-	0,37

ZT-IV katalizörlerinin yüzey asitliği gravimetrik piridin adsorpsiyonu ile belirlenmiş ve elde edilen bulgular Çizelge 4.12'de sunulmuştur. Reçete-IV'e göre sentezlenen katalizörlerin toplam yüzey alanı asitliği değerleri 0,25-0,85 mmol piridin/g katalizör aralığında değişkenlik gösterirken; toplam yüzey asitliğinin karışım oranından bağımsız olduğu görülmektedir. En yüksek toplam asitlik değeri 0,85 mmol piridin/g katalizör değeri ile 5050ZT-IV değerine ait iken, en küçük değerin 0,25 mmol piridin/g katalizör değeri ile Z-IV katalizörüne ait olduğu görülmektedir.

ZT-IV katalizörlerinin reflektans özellikleri ve yasak enerji aralıkları sırasıyla Şekil 4.19 ve Çizelge 4.13'te sunulmuştur. Elde edilen spektrumlardan ZT-IV katalizörlerinin ~420 nm civarında bant eşiği oluşturduğu gözlenmiştir. Z-IV katalizörünün optik davranışının diğer katalizörlere göre daha zayıf olduğu görülmektedir.

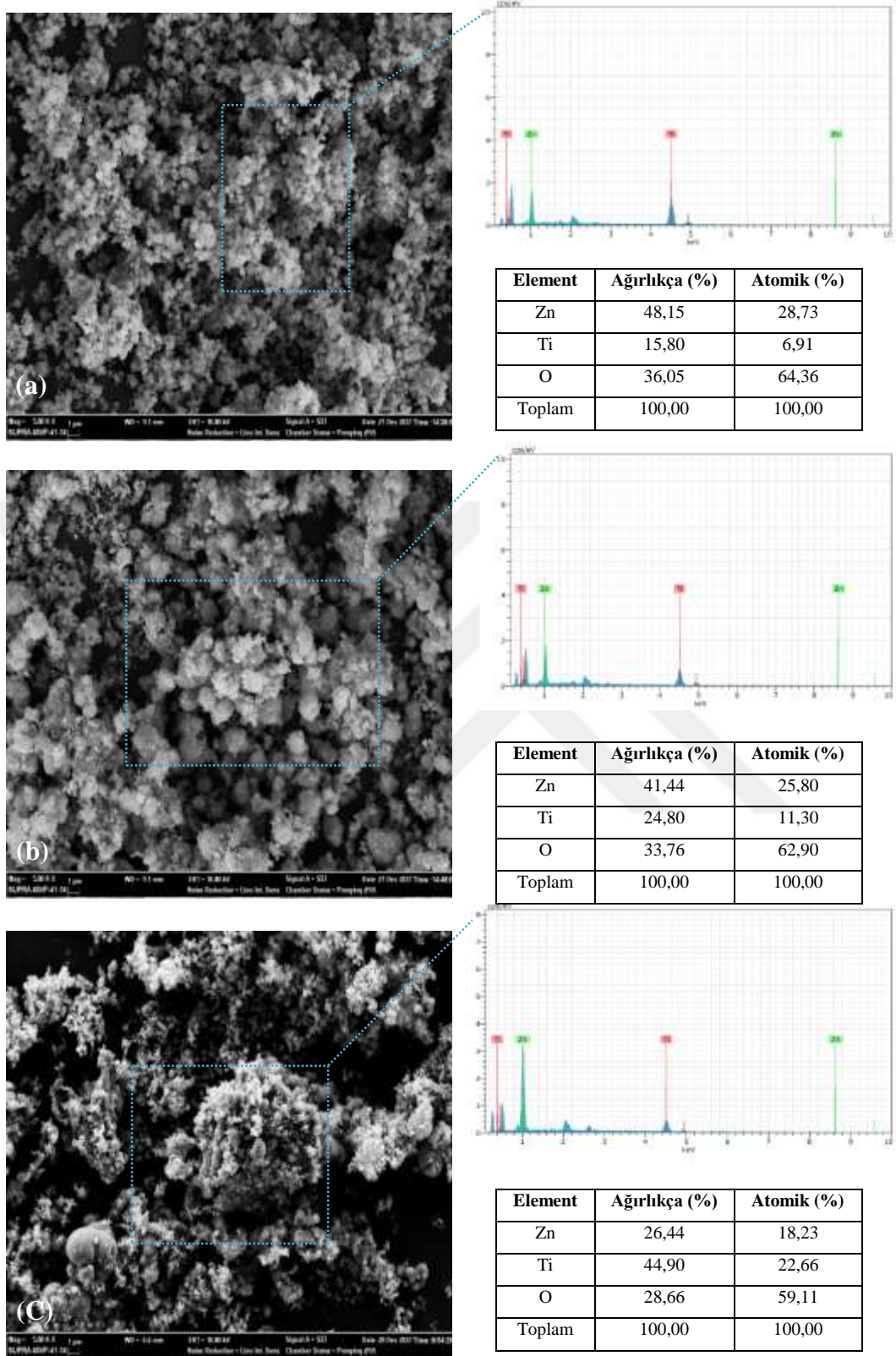


**Şekil 4.19:** Reçete-IV'e göre hazırlanan ZT-IV katalizörlerinin reflektans özellikleri.

**Çizelge 4.13:** ZnO/TiO<sub>2</sub> karışım oranının ZT-IV katalizörlerinin reflektans özelliğine ve yasak enerji aralığına etkisi.

Katalizör	Reflektans (%)	Yasak enerji aralığı (eV)
Z-IV	55,00	3,38
2575ZT-IV	81,00	3,44
5050ZT-IV	85,00	3,39
7525ZT-IV	82,00	3,28
T-IV	82,00	3,30

Reçete-IV' göre sentezlenen katalizörlerin yasak enerji aralıkları incelendiğinde 3,30-3,44 eV aralığında değişiklik gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır. Yasak enerji aralığındaki sıralamanın ise 7525Z7-IV<T-IV<Z-IV<5050ZT-IV<2575ZT-IV şeklinde olduğu görülmektedir. %75 ZnO-%25 TiO<sub>2</sub> karışım oranında en küçük yasak enerji aralığı olan 3,28 eV değerine ulaşılmıştır.



**Şekil 4.20:** ZT-IV katalizörlerinin SEM görüntüsü ve EDS analizi. a)2575ZT-IV, b)5050ZT-IV, c) 7525ZT-IV.

Şekil 4.20'deki SEM görüntüleri incelendiğinde ZT-IV katalizörlerinin tamamının yoğun ölçüde aglomerasyona sahip olduğu görülmektedir. Katalizörlerin küresel

forma yakın taneciklerden oluştuğu gözlenirken, taneciklerin boyut dağılımı oldukça geniş düzeydedir. Reçete-IV'e göre sentezlenen katalizörlerin ZnO oranındaki artışa bağlı olarak partikül boyutunun formunda değişiklikler meydana geldiği görülmektedir. Karışım oranındaki ZnO artışa bağlı olarak taneciklerin küresel formunun bozulduğu ve partikül boyutunun da küçüldüğü görülmektedir.

ZT-IV katalizörüne yapılan SEM-EDS analizi sonucunda yapı içerisinde yalnızca Zn, Ti ve O elementlerine rastlanılmıştır. Analiz sonucunda başka bileşenlere rastlanılmaması 2575ZT-IV, 5050ZT-IV ve 7525ZT-IV katalizörlerinin saf olduğunu göstermekte beraber XRD sonucunu da desteklemektedir.

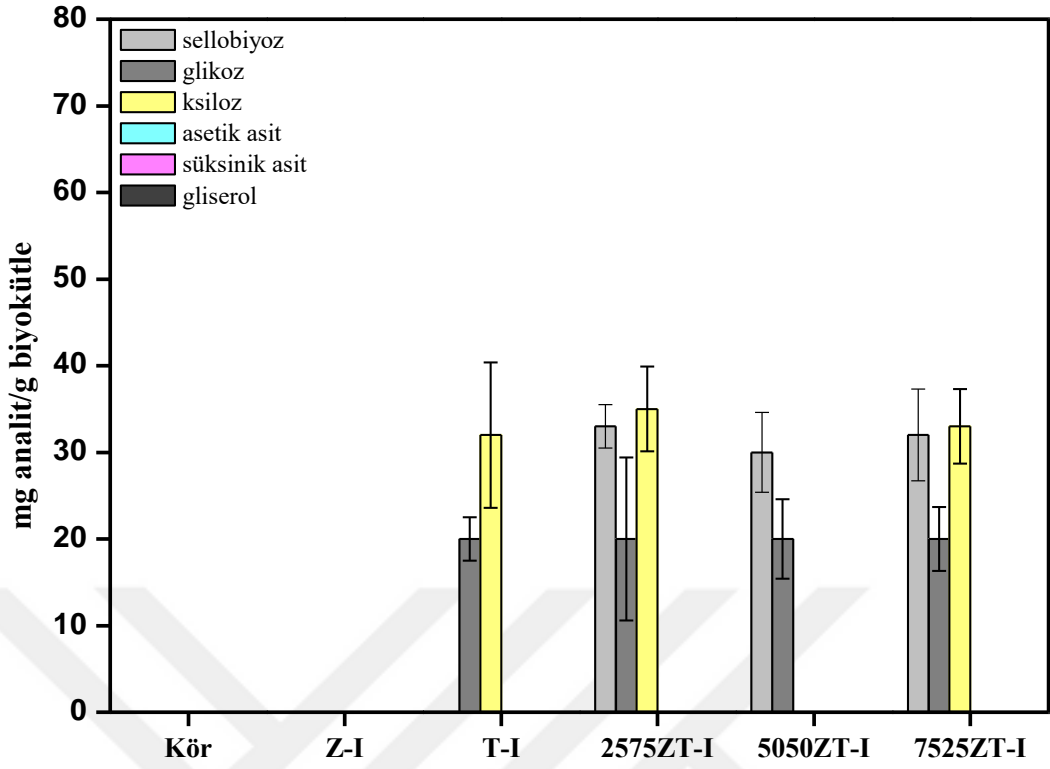
#### **4.5 Fotokatalitik Deneysel Sonuçları**

Fotokatalitik reaktörde gerçekleştirilen deneylerde ilk olarak 4 farklı reçetede farklı karışım oranlarında hazırlanan ZnO/TiO<sub>2</sub> katalizörlerinin ham ve NaOH ile ön işleme tabi tutulmuş biyokütleler üzerindeki etkileri sabit koşullar altında incelenmiştir. Deneyler fotokatalitik dönüşümler için özel olarak tasarlanan kesikli fotoreaktörde oda sıcaklığı ve atmosfer basıncı altında gerçekleştirilmiştir. Deney sonucunda elde süzüntü HPLC analizine tabi tutularak elde edilen ürünlerin kalitatif ve kantitatif tayinleri yapılmıştır.

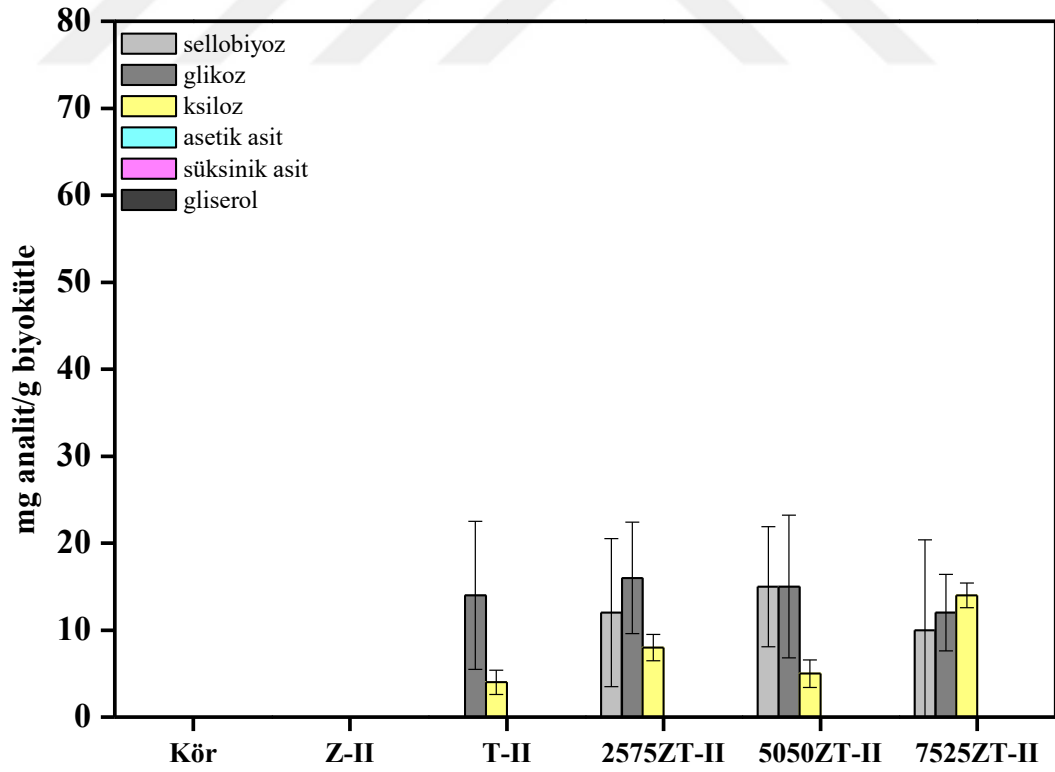
##### **4.5.1 Ham biyokütle kullanılarak gerçekleştirilen fotokatalitik deneyler**

###### **4.5.1.1 Ham fındık kabuğu kullanılarak gerçekleştirilen fotokatalitik deneyler**

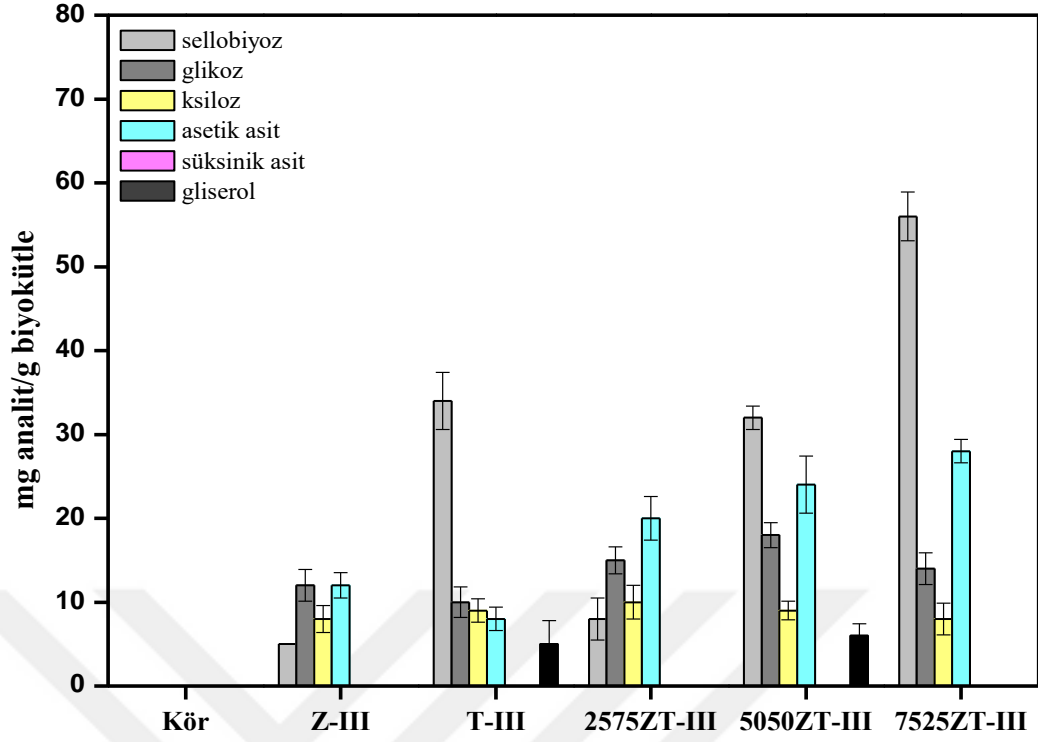
0,4 g ham fındık kabuğu kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde kullanılan katalizör miktarı 0,2 g olarak belirlenmiştir. Çalışma koşulları sabit tutularak Reçete-I, Reçete-II, Reçete-III ve Reçete-IV'e göre farklı karışım oranlarında sentezlenen katalizörlerin ham fındık kabuğu varlığında fotokatalitik davranışları incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda hem kullanılan katalizör hazırlama yöntemlerinin hem de ZnO/TiO<sub>2</sub> oranlarının biyokütle dönüşümü ve ürün dağılımı üzerindeki etkisi incelenmiştir (Şekil 4.21-4.24).



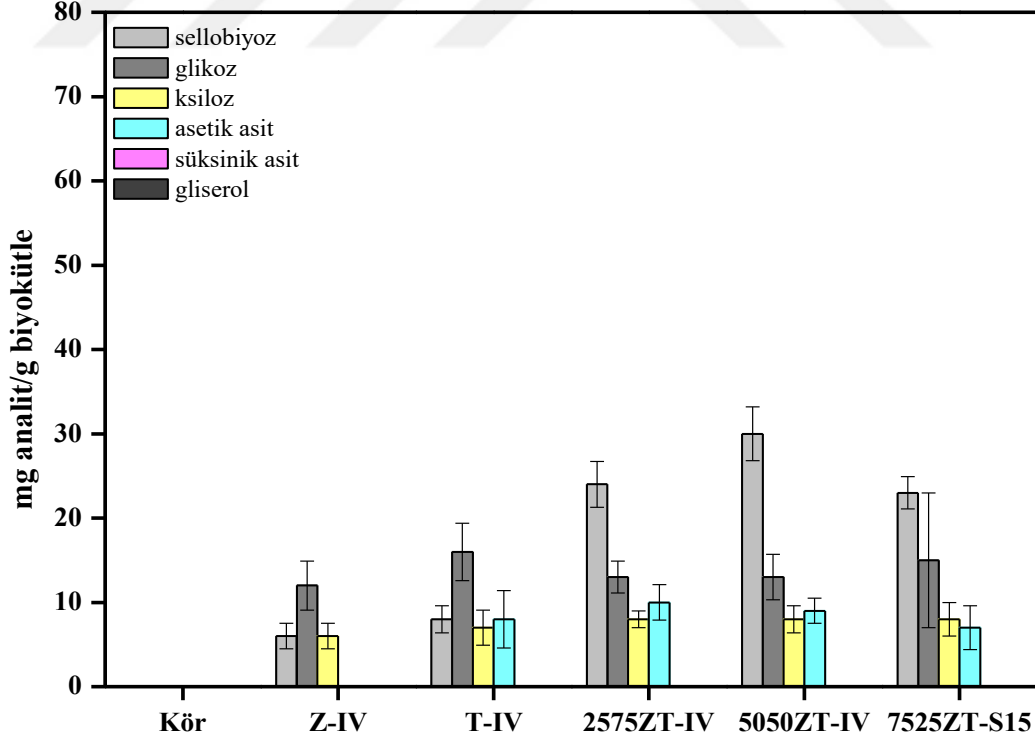
Şekil 4.21: Fındık kabuğu ve ZT-I katalizörlerin bozunma ürünleri ve değerli kimyasal eldesi üzerindeki etkisi.



Şekil 4.22: Fındık kabuğu ve ZT-II katalizörlerin bozunma ürünleri ve değerli kimyasal eldesi üzerindeki etkisi.



Şekil 4.23: Fındık kabuğu ve ZT-III katalizörlerin bozunma ürünleri ve değerli kimyasal eldesi üzerindeki etkisi.



Şekil 4.24: Fındık kabuğu ve ZT-IV katalizörlerin bozunma ürünleri ve değerli kimyasal eldesi üzerindeki etkisi.

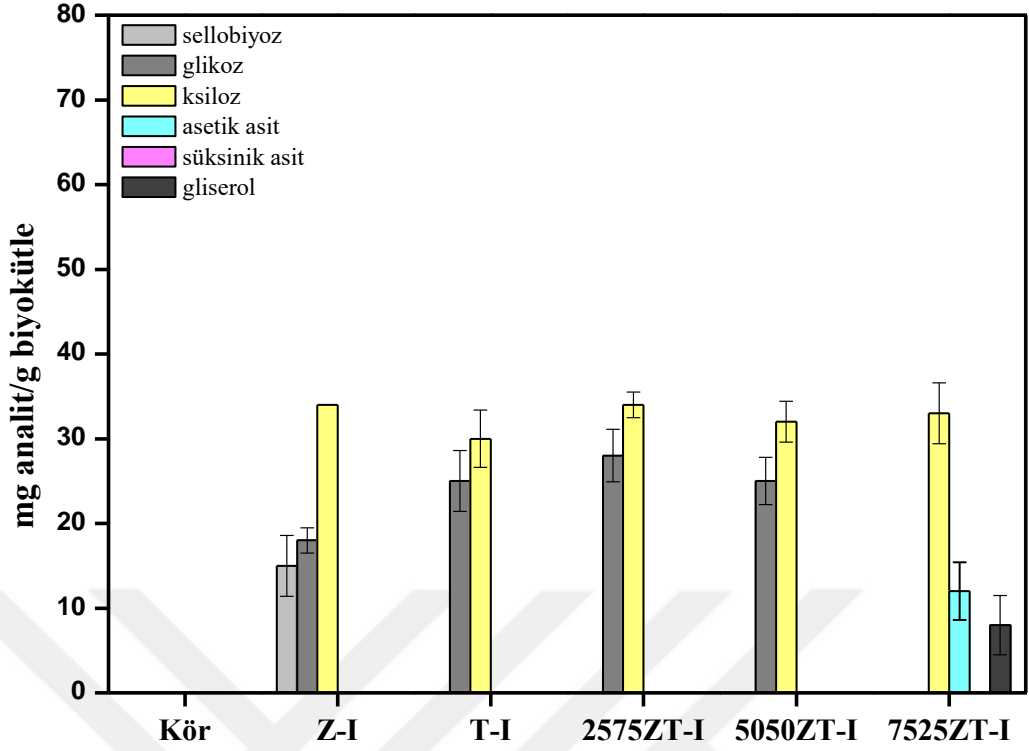
Ürün dağılımları katalizörlerin hazırlanma yöntemleri açısından incelendiğinde ZT-I

ile ZT-II katalizörlerinin; ZT-III ile ZT-IV katalizörlerin benzerlik gösterdiği anlaşılmıştır. ZT-I ve ZT-II katalizörlerinde ürün dağılımı sellobiyoz, glikoz ve ksiloz şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Z-I ve Z-II katalizörleri varlığında herhangi biyokütle dönüşümü gerçekleşmemiştir. T-I ve T-II katalizörleri varlığında ise yalnızca glikoz ve ksiloz elde edilmiştir. Bununla beraber her iki reçete de ZnO/TiO<sub>2</sub> bağlı olarak ürün dağılımı sellobiyoz glikoz ve ksiloz şeklinde olduğu görülmüştür. Elde edilen bu sonuçlar, ZT-I ve ZT-II katalizörleri varlığında lignoselülozik yapıdaki hemiselülozun bozularak C5 ve C6 şekerlerine dönüştüğünü göstermektedir [99].

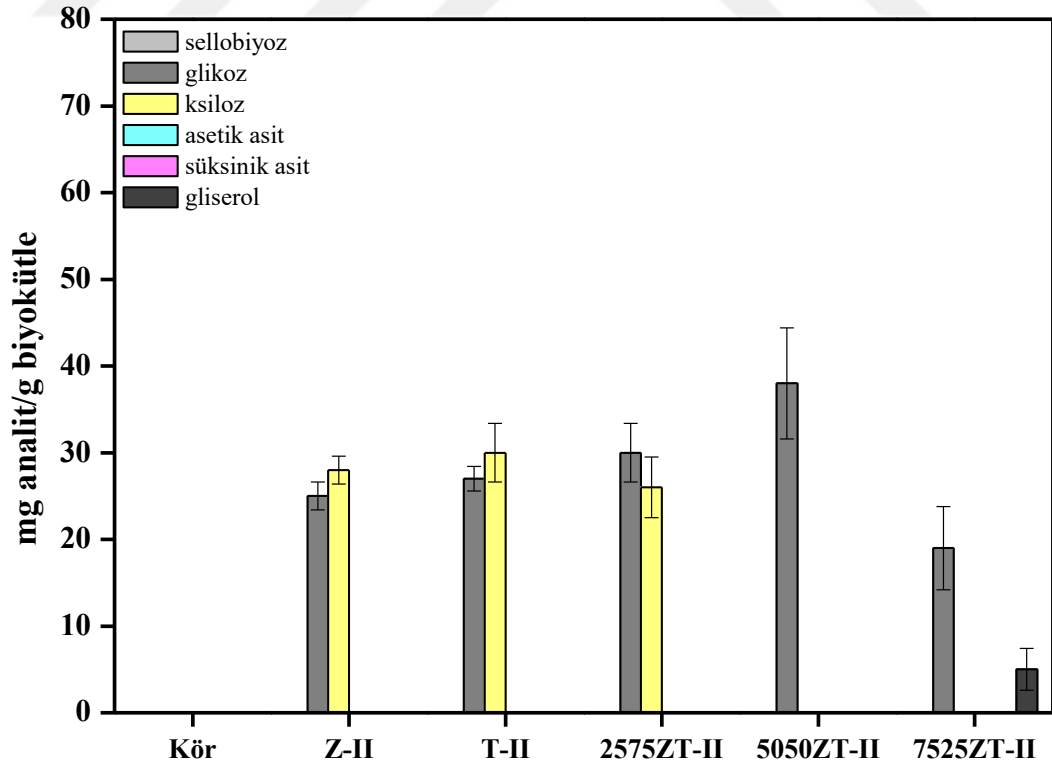
ZT-III ve ZT-IV katalizörü varlığında ürün dağılımı sellobiyoz, glikoz, ksiloz, gliserol ve asetik asit şeklinde olmuştur. ZT-III reçetesinde TiO<sub>2</sub> oranındaki artışla beraber asetik asit oluşumu gözlenirken; gliserol oluşumunun karışım oranında etkilenmediği sonucuna ulaşılmıştır. ZT-IV reçetesine göre sentezlenen katalizörlerin kullanıldığı deneylerde ürün miktarında ciddi bir değişim gözlenmemiştir; asetik asit ve gliserol miktarlarını karışım oranından bağımsız ilerlediği görülmektedir.

#### **4.5.1.2 Ham kahve kabuğu kullanılarak gerçekleştirilen fotokatalitik deneyler**

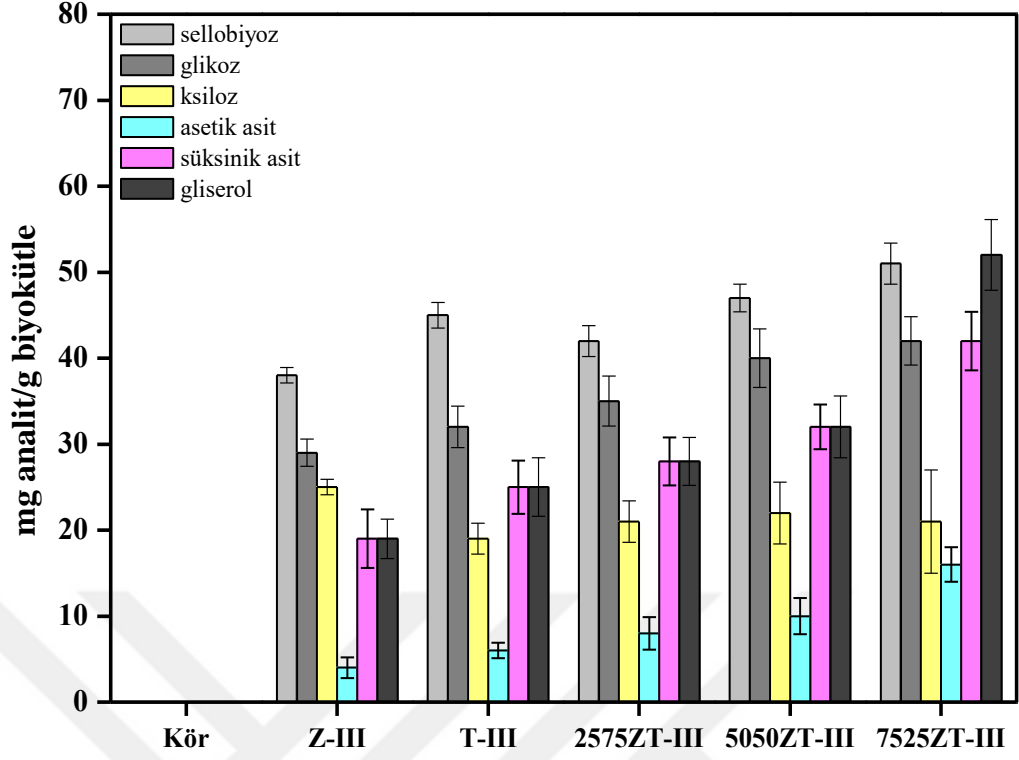
Bu kısımda da 0,4 g ham kahve kabuğu, 0,2 g katalizör ve 100 mL su kullanılarak hazırlanan katalizörlerin hem hazırlanma yöntemlerinin hem de ZnO/TiO<sub>2</sub> oranlarının ürün dağılımı üzerindeki etkisi incelenmiştir (Şekil 4.25-28).



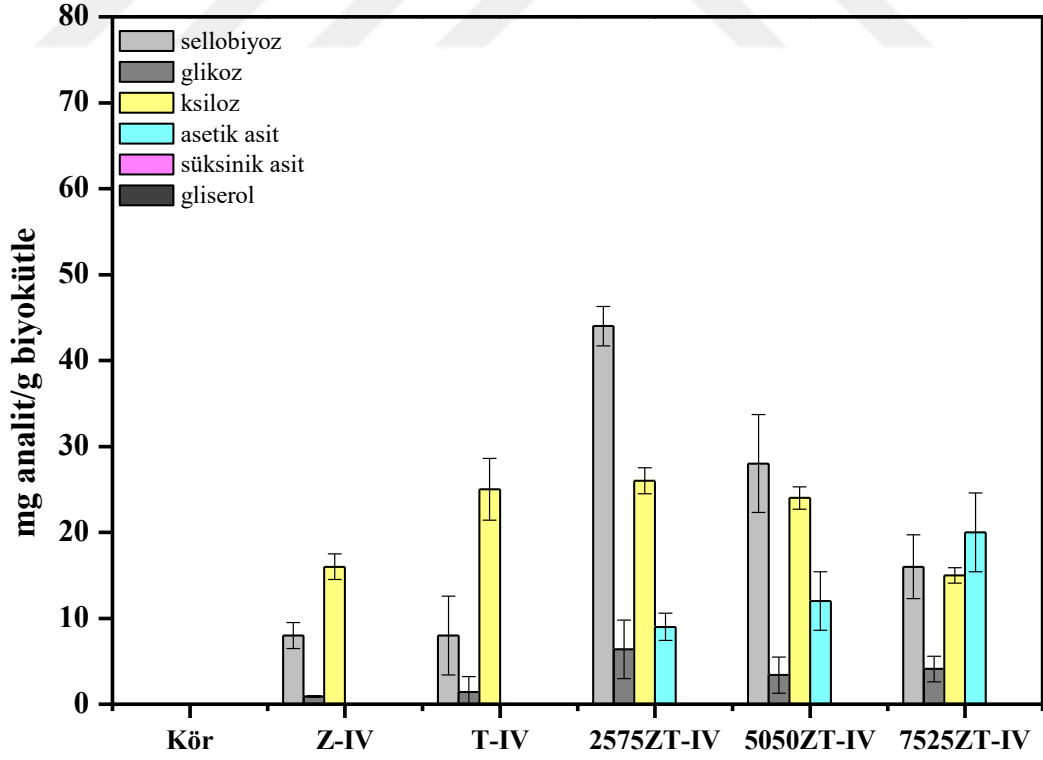
Şekil 4.25: Kahve kabuğu ve ZT-I katalizörlerin bozunma ürünleri ve değerli kimyasal eldesi üzerindeki etkisi.



Şekil 4.26: Kahve kabuğu ve ZT-II katalizörlerin bozunma ürünleri ve değerli kimyasal eldesi üzerindeki etkisi.



Şekil 4.27: Kahve kabuğu ve ZT-III katalizörlerin bozunma ürünleri ve değerli kimyasal eldesi üzerindeki etkisi.



Şekil 4.28: Kahve kabuğu ve ZT-IV katalizörlerin bozunma ürünleri ve değerli kimyasal eldesi üzerindeki etkisi.

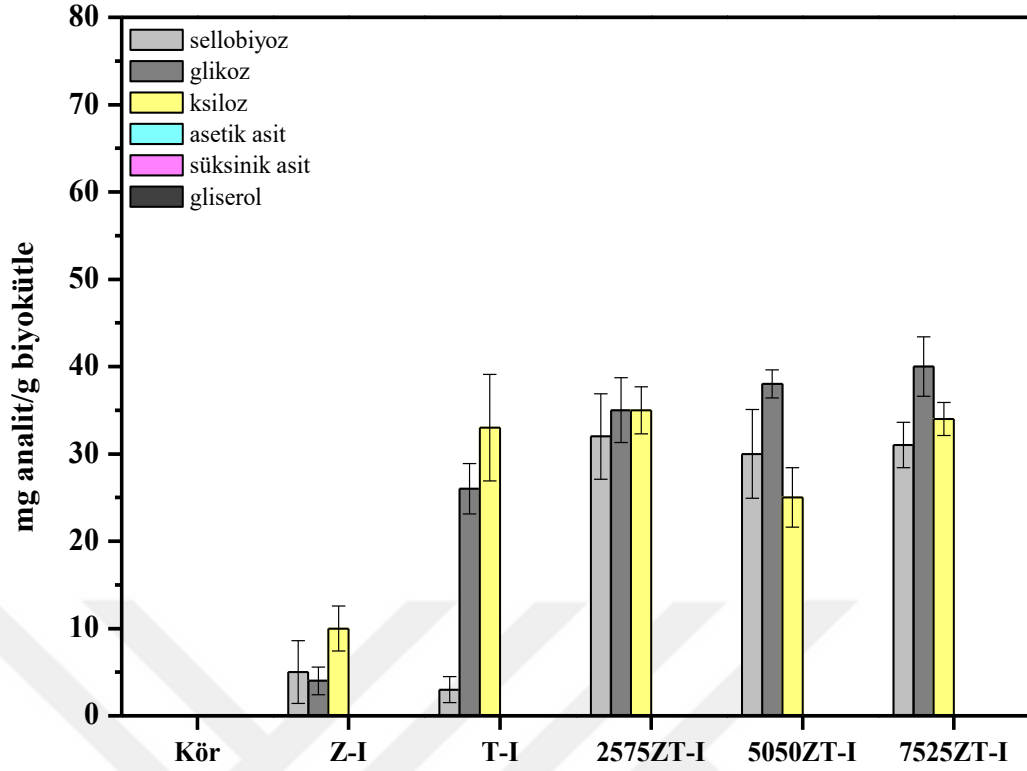
Fındık kabuğu deneylerinde elde edilen benzerliğin kahve kabuğu içinde geçerli olduğu görülmektedir. 7525ZT-I katalizörü varlığında asetik asit ve gliserol oluşumu gözlemlenirken; 7525ZT-II katalizörleri varlığında yalnızca gliserol varlığına rastlanılmıştır. ZT-III katalizörleri varlığında en yüksek ürün miktarlarına ulaşılmıştır. Artan ZnO miktarı ile oluşan glikoz, sellobiyoz ve ksiloz miktarı azalırken; gliserol ve asetik asit miktarlarında artış gözlenmiştir. Bu durum gliserol ve asetik asetin monomerlerin dönüşümü ile gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. Monomerlerden ürün oluşumunun ZnO artışıyla beraber iyileştiği görülmektedir. Özetle ZT-III katalizörlerinin tamamının hem lignoselülozik biyokütle yapısının bozulması hem de ürün oluşumunu sağladığı görülmektedir. ZT-IV katalizör varlığında ürün dağılımı; sellobiyoz, glikoz, ksiloz ve asetik asit şeklindedir. Karışım oranındaki ZnO miktarının artması ile beraber glikoz miktarı azalırken; ürün dağılımlarında düşüş gözlemlenmiştir.

#### **4.5.2 Alkali ön işlem görmüş biyokütle kullanılarak gerçekleştirilen fotokatalitik deneyler**

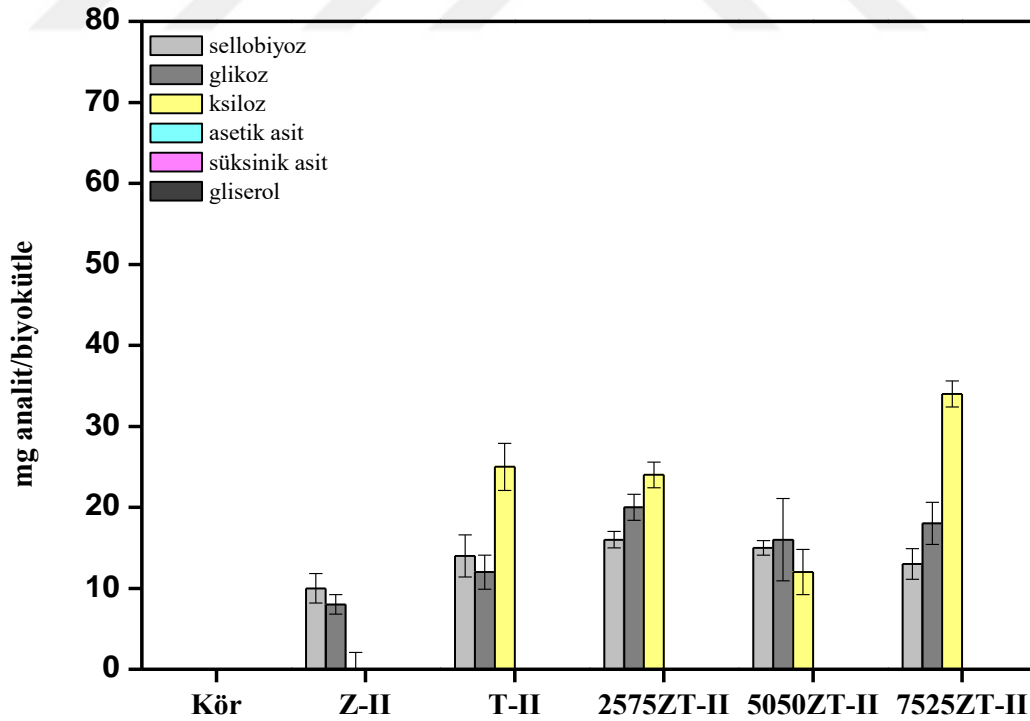
##### **4.5.2.1 Seyreltik NaOH ile ön işlem görmüş fındık kabuğu kullanılarak gerçekleştirilen fotokatalitik deneyler**

0,4 g ön işlem görmüş ön işlem görmüş fındık kabuğu ve 0,2 g katalizör varlığında gerçekleştirilen deneylerden elde edilen bulgular Şekil 4.29-32’de verilmiştir.

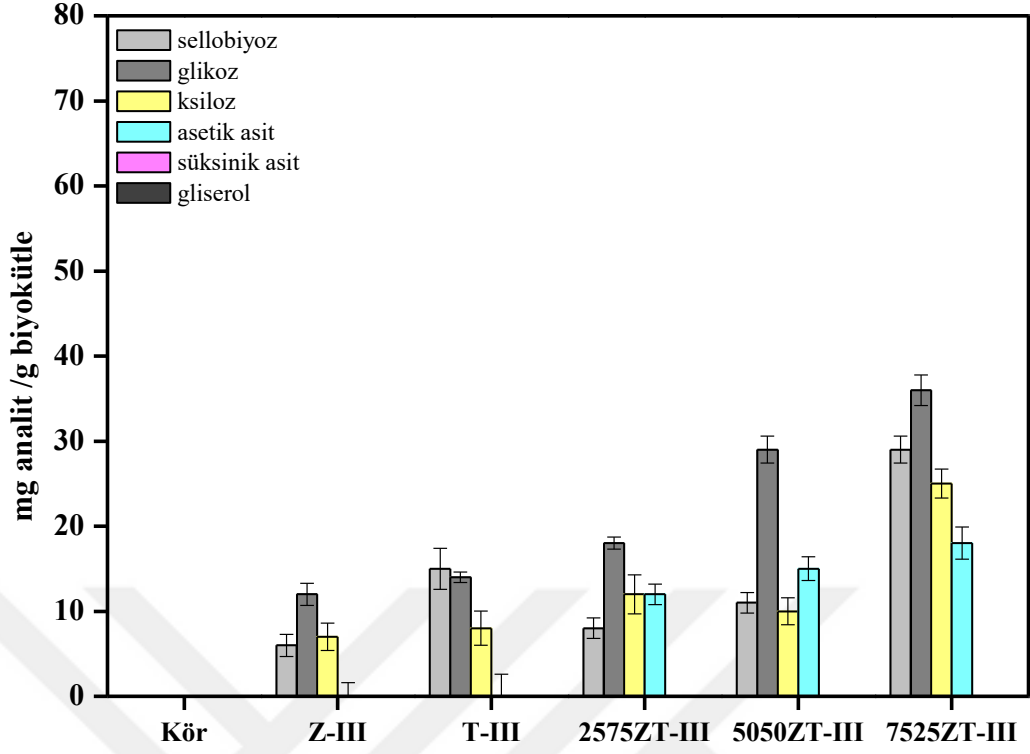
Seyreltik NaOH ile ön işlem sonrasında fındık kabuğunun yapısındaki değişimlerin fotokatalitik deney sonuçlarını da etkilediği görülmektedir. Ön işlem görmüş fındık kabuğundaki lignin miktarını azalması sonucunda tüm katalizörlerin etkinliğinin de arttığını söylemek mümkündür. ZT-I ve ZT-II katalizörlerinin varlığında oluşan ksiloz miktarı ham fındık kabuğuna göre artış göstermektedir. Alkali ön işlem ile hemiselüloz yapısının da bir miktar bozulması sonucunda ZT-I ve ZT-II katalizörlerin etkinliği artarak hemiselülozun ksiloza dönüşümünü sağlamıştır. ZT-III katalizörlerinin ürün dağılımı ham fındık kabuğuna göre değişkenlik göstermektedir. Glikoz ve ksiloz oluşumu ön işlemde ciddi anlamda etkilemezken; sellobiyoz ve gliserol miktarlarında artış gözlenirken gliserol oluşumuna da rastlanılmıştır. ZnO/TiO<sub>2</sub> oranındaki artışa bağlı olarak gliserol oluşumu artarken; gliserol oluşumunun karışım oranından etkilenmediğini söylemek mümkündür.



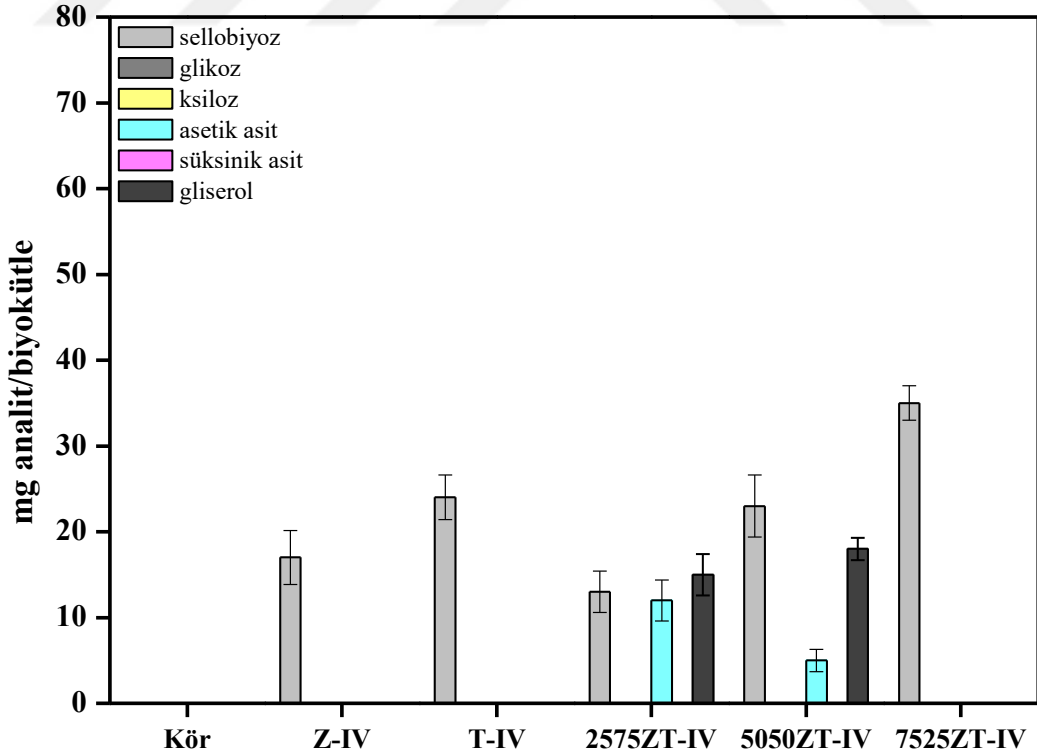
Şekil 4.29: Ön işlem uygulanmış fındık kabuğu ve ZT-I katalizörlerin bozunma ürünleri ve değerli kimyasal eldesi üzerindeki etkisi.



Şekil 4.30: Ön işlem uygulanmış fındık kabuğu ve ZT-II katalizörlerin bozunma ürünleri ve değerli kimyasal eldesi üzerindeki etkisi.



Şekil 4.31: Ön işlem uygulanmış fındık kabuğu ve ZT-III katalizörlerin bozunma ürünleri ve değerli kimyasal eldesi üzerindeki etkisi.



Şekil 4.32: Ön işlem uygulanmış fındık kabuğu ve ZT-IV katalizörlerin bozunma ürünleri ve değerli kimyasal eldesi üzerindeki etkisi.

#### **4.5.2.2 Seyreltik NaOH ile ön işlem görmüş kahve kabuğu kullanılarak gerçekleştirilen fotokatalitik deneyler**

0,4 g ön işlem görmüş kahve kabuğu, 0,2 g katalizör ve 100 mL su kullanılarak hazırlanan katalizörlerin hem hazırlanma yöntemlerinin hem de ZnO/TiO<sub>2</sub> oranlarının ürün dağılımı üzerindeki etkisi incelenmiştir (Şekil 4.33-4.36).

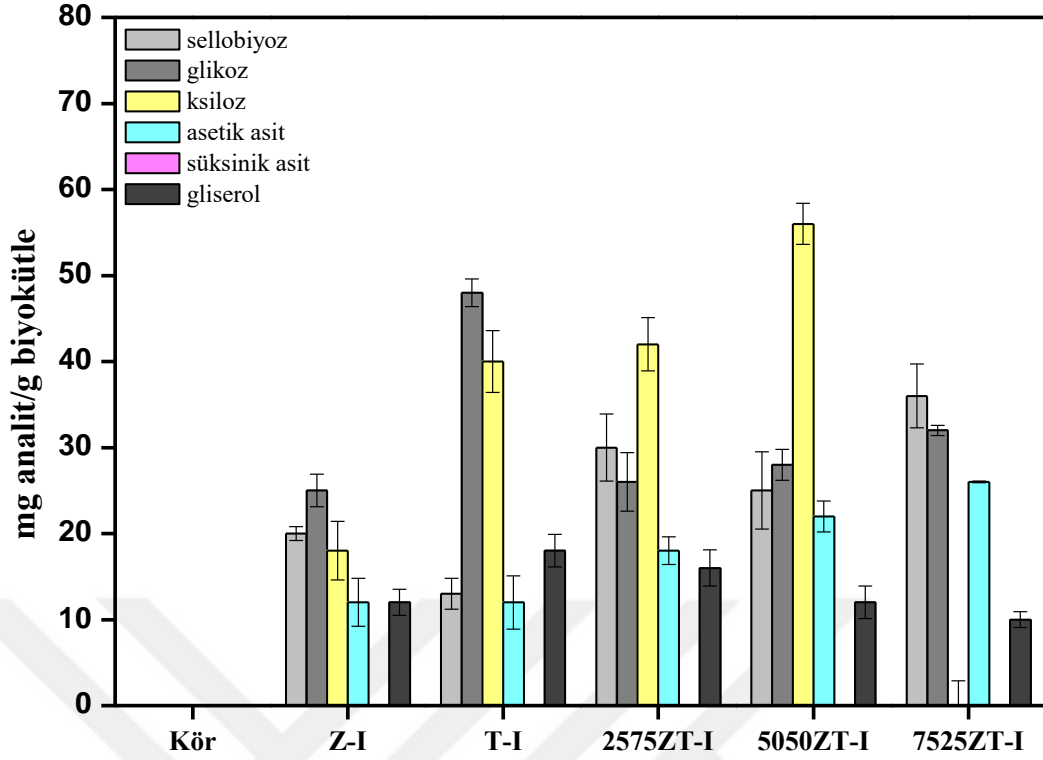
Elde edilen bulgular incelendiğinde ön işlem görmüş kahve kabuğunun kullanıldığı deneylerde en etkili katalizörün ZT-III katalizörü olduğu görülmektedir. ZT-III katalizörü varlığında monomerik şekerler, asetik asit ve gliserolün dışında süksinik asit varlığına da rastlanılmıştır.

ZT-I katalizörleri varlığında monomerik şeker oluşumunun yüksek olmasıyla beraber ürün seçiciliği asetik asit ve gliserol ile sınırlı kalmıştır.

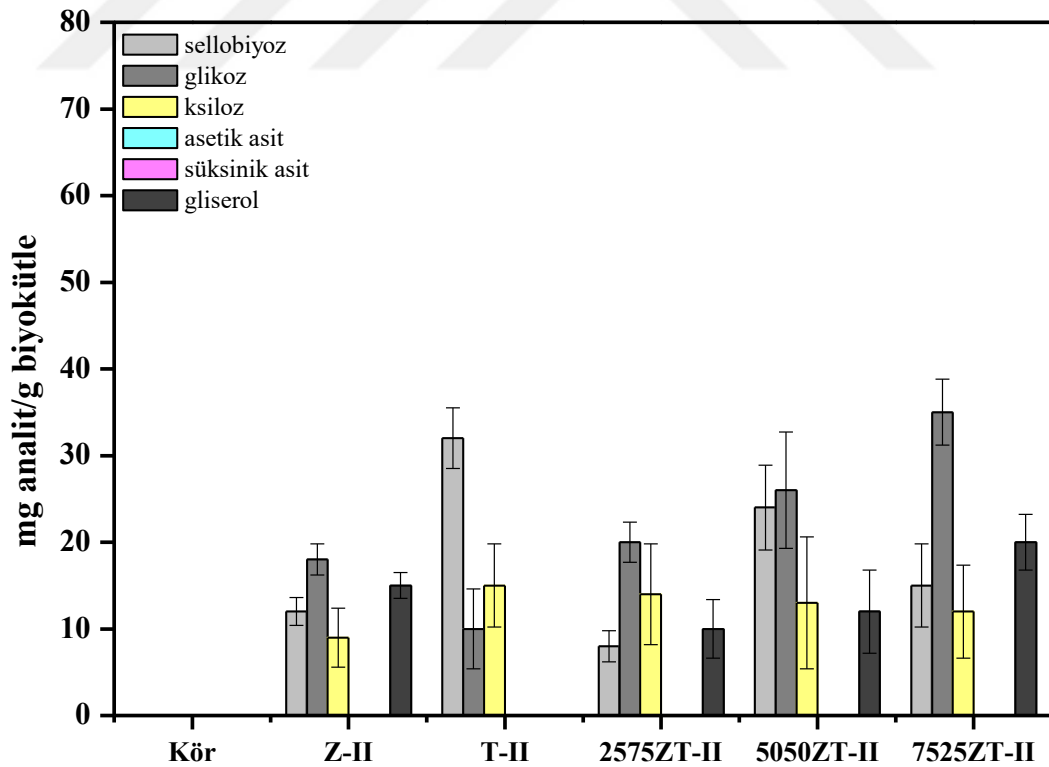
ZT-II katalizörleri varlığında yalnızca monomerik şekerler gözlenirken sıvı ürün içerisinde yalnızca gliserol tespit edilmiştir. Gliserol oluşumunu ZnO katalizörü varlığında gerçekleştiğini söylemek mümkündür. ZnO/TiO<sub>2</sub> ikili metal oksitinin sahip olduğu sinerjik etkinin de gliserol oluşumuna katkı sağladığı açıkça görülmektedir. ZnO/TiO<sub>2</sub> karışım oranının 0,33'ten 3,00'a artışına bağlı olarak gliserol oluşumunun da arttığı görülmektedir.

ZT-III katalizörlerinin alkali ön işlem görmüş kahve kabuğu üzerindeki etkileri ele alındığında, ZT-III katalizörlerinin tamamının hem lignoselülozik yapıyı parçalamada hem de ürün oluşumunda etkili olduğu görülmektedir. Lignoselülozik yapının parçalanmasında ve ürün oluşumunda ZnO ve TiO<sub>2</sub>'nin etkin rol aldığı ve ZnO/TiO<sub>2</sub> karışımında da birlikte yarattıkları sinerjik etki sayesinde en etkili katalizör olduğunu söylemek mümkündür.

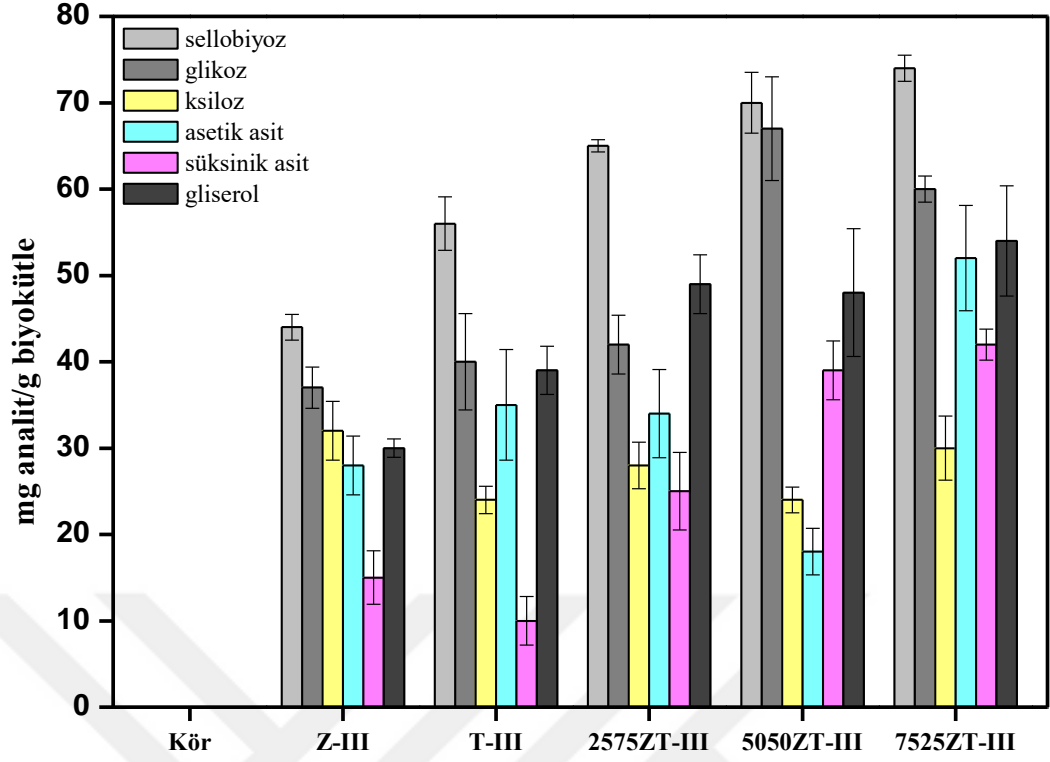
ZT-IV katalizörlerinde de ZT-III katalizörlerinin davranışa yakın bir durum söz konusudur. ZT-IV reçetesine göre hazırlanan Z-IV ve T-IV varlığında gliserol oluşumu gözlenirken; bu iki katalizörün bir araya gelmesiyle beraber gliserol seçiciliği artmaktadır.



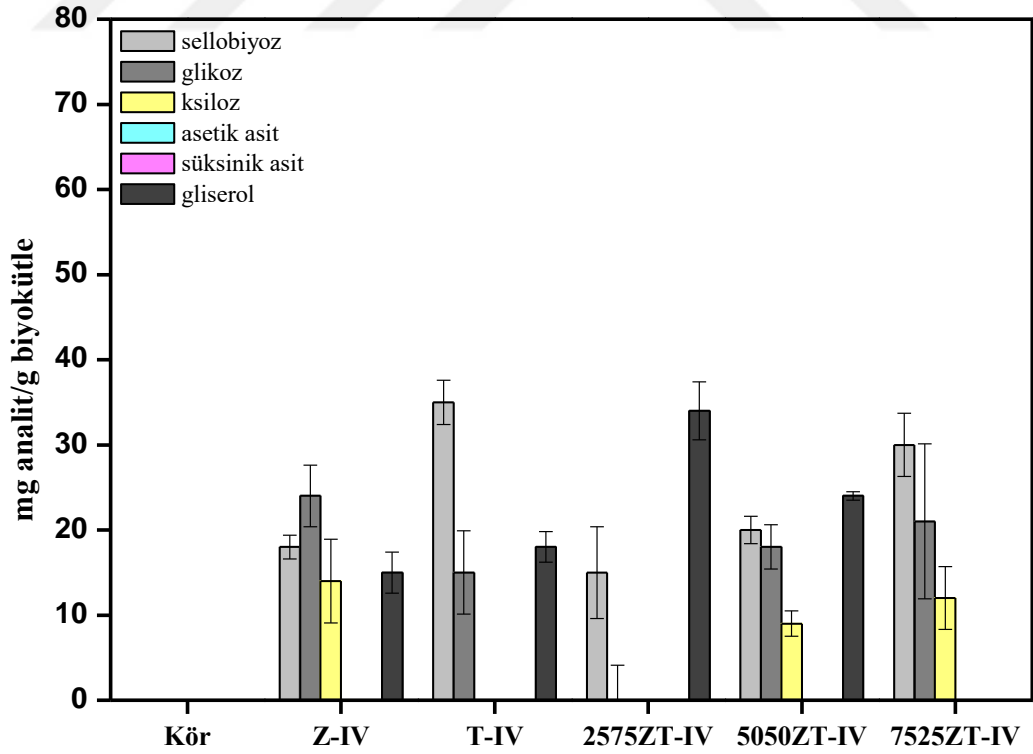
Şekil 4.33: Ön işlem uygulanmış kahve kabuğu ve ZT-I katalizörlerin bozunma ürünleri ve değerli kimyasal eldesi üzerindeki etkisi.



Şekil 4.34: Ön işlem uygulanmış kahve kabuğu ve ZT-II katalizörlerin bozunma ürünleri ve değerli kimyasal eldesi üzerindeki etkisi.



Şekil 4.35: Ön işlem uygulanmış kahve kabuğu ve ZT-III katalizörlerin bozunma ürünleri ve değerli kimyasal eldesi üzerindeki etkisi.



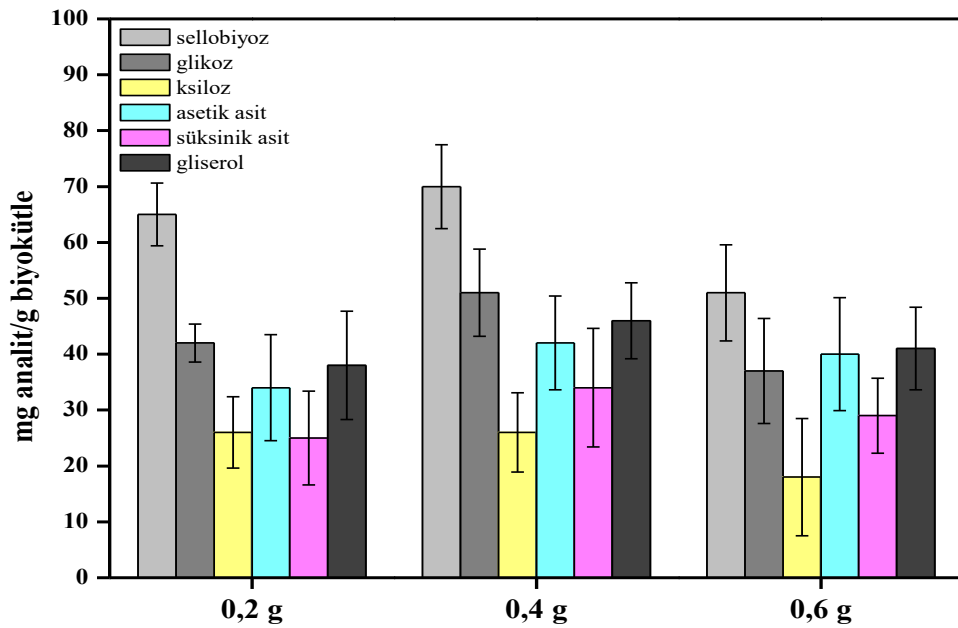
Şekil 4.36: Ön işlem uygulanmış kahve kabuğu ve ZT-IV katalizörlerin bozunma ürünleri ve değerli kimyasal eldesi üzerindeki etkisi.

## 4.6 Parametrik Deneyler

Elde edilen ürün miktarları ve biyokütle dönüşümleri değerlendirildiğinde; en iyi sonuçların 7525ZT-III katalizörü varlığında alkali ön işlem görmüş kahve kabuğunun kullanıldığı deneylerden elde edildiği görülmüştür. Bu bilgi ışığında fotokatalitik reaksiyon koşullarının etkisinin ürün oluşumu ve dağılım üzerindeki etkisini görmek amacıyla parametrik çalışmalar yapılmıştır. Biyokütle miktarı, süre, pH ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarı değişkenlerin ürün oluşumu ve dağılımı üzerindeki etkilerini belirlemek için karıştırma hızı, çözücü miktarı ve ışık şiddeti gibi değişkenler sabit tutulmuştur. Parametrik deneyler 7525ZT-III katalizörü varlığında alkali ön işlem görmüş kahve kabuğu kullanılarak 3 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir. Parametrik çalışmalar sonunda elde edilen veriler ortalamaları alınarak sunulmuştur.

### 4.6.1 Biyokütle miktarı etkisi

Parametrik çalışmalarının ilk adımında biyokütle miktarının etkisi incelenmiştir. Alkali ön işlem görmüş kahve kabuğunun miktarı 0,2-0,4-0,6 g olarak belirlenmiştir. Çözücü olarak saf suyun kullanıldığı fotokatalitik deneylerde süre 8 saat olarak sabit tutulmuştur. Deneyler 500 rpm karıştırma hızında ve sabit ışık şiddeti altında yapılmıştır. Fotokatalitik deneyler sonucunda elde edilen veriler Şekil 4.37'de sunulmuştur.

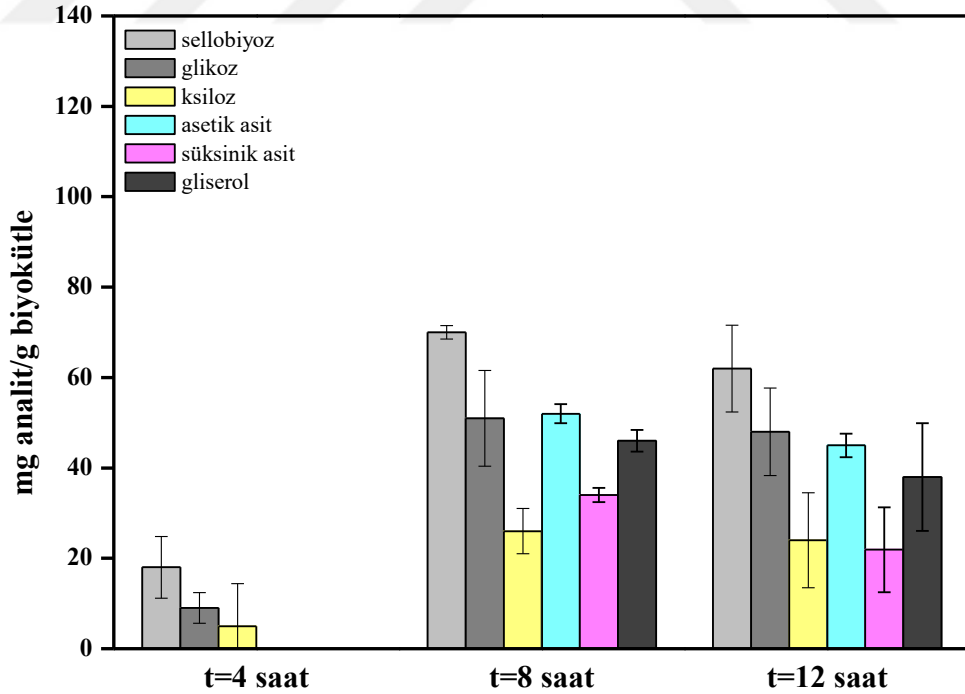


Şekil 4.37: Biyokütle miktarının bozunma ürünleri ve değerli kimyasal eldesi üzerindeki etkisi

Biyokütle miktarının 0,2 gramdan 0,4 grama artışı ile dönüşüm ürünlerinin artış gösterdiği; biyokütle miktarının 0,4 gramdan 0,6 grama artmasıyla beraber azalış trendi sergilediği görülmektedir. Ürün seçiciliğine bağlı olarak ksiloz miktarında azalış gözlenirse de asetik asit, süksinik asit ve gliserolün neredeyse sabit kaldığı gözlenmiştir. Biyokütle miktarındaki artışla beraber reaktör ortamındaki madde yoğunluğu da artarak UV ışığın katalizöre erişimini engellemektedir. Bunun yanı sıra biyokütle/katalizör oranında artması sebebiyle fotokatalitik reaksiyonlar sonucunda açığa çıkan enerjinin birim biyokütle başına değeri azalmakta ve selüloz, hemiselüloz ve lignin yapısını parçalayarak ürüne dönüştürmede yetersiz kaldığı anlaşılmıştır. Elde edilen veriler ışığında optimum katalizör miktarı 0,4 g olarak belirlenmiştir.

#### 4.6.2 Sürenin etkisi

Belirlenen optimum biyokütle miktarı kullanılarak reaksiyon süresinin seyreltik ön işlem görmüş kahve kabuğunun bozunması üzerindeki etkisi incelenmiştir. Diğer değişkenler sabit tutularak reaksiyon süresi 4-8-12 saat olarak belirlenmiştir. Belirlenen sürelerde fotokatalitik deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen veriler Şekil 4.38’de sunulmuştur.

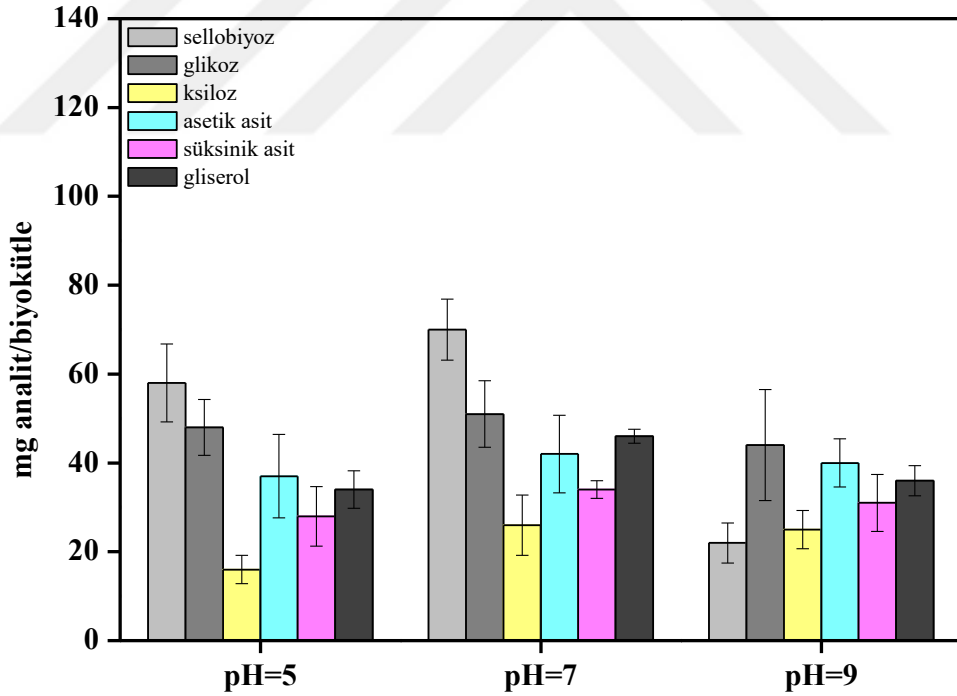


Şekil 4.38: Sürenin bozunma ürünleri ve değerli kimyasal eldesi üzerindeki etkisi.

Fotokatalitik deney süresinin artmasıyla birlikte ürün oluşumu ve miktarlarında artış görülmektedir. 4. saatin sonunda ortamda yalnızca sellobiyoz, ksiloz ve glikoz gibi parçalanma ürünlerine rastlanılmıştır. 8. ve 12. saatlerde ürün dağılımı benzerlik gösterirken süksinik asit miktarlarında azalış görülmektedir. 4-12 saat aralığında yapılan deneylerde optimum süre olarak 8 saat belirlenmiştir.

#### 4.6.3 pH etkisi

Belirlenen optimum biyokütle miktarı ve sürede ortam pH'sı değiştirilerek biyokütle dönüşümü ve elde edilen ürün miktarları üzerindeki etkisi incelenmiştir. Diğer değişkenler sabit tutularak reaksiyon ortamının asitlik derecesi pH=5, pH=7 ve pH=9 olarak belirlenmiştir. Fotokatalitik deneyler pH=1 ve pH=14 gibi yüksek asidik ve bazik değerlerde gerçekleştirilmemiştir. Bunun nedeni ise reaksiyon ortamında homojen katalizör etkisinin oluşmamasını sağlamaktır. Belirlenen pH değerlerinde fotokatalitik deneyler gerçekleştirilmiş olup elde edilen bulgular Şekil 4.39'da sunulmuştur.



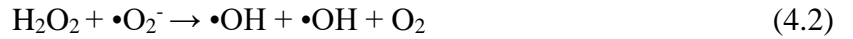
Şekil 4.39: pH'nın bozunma ürünleri ve değerli kimyasal eldesi üzerindeki etkisi

Şekil 4.39 incelendiğinde farklı pH değerlerinde gerçekleştirilen fotokatalitik deneyler sonucunda elde edilen ürün dağılımında değişim tespit edilmemiştir. pH değerinin 5'ten 7'ye yükselmesiyle selüloz, glikoz ve ksiloz miktarında artış gözlemlenirken; pH değerinin 7'den 9'a artışıyla beraber ürünlerin miktarlarında düşüş trendi hakim

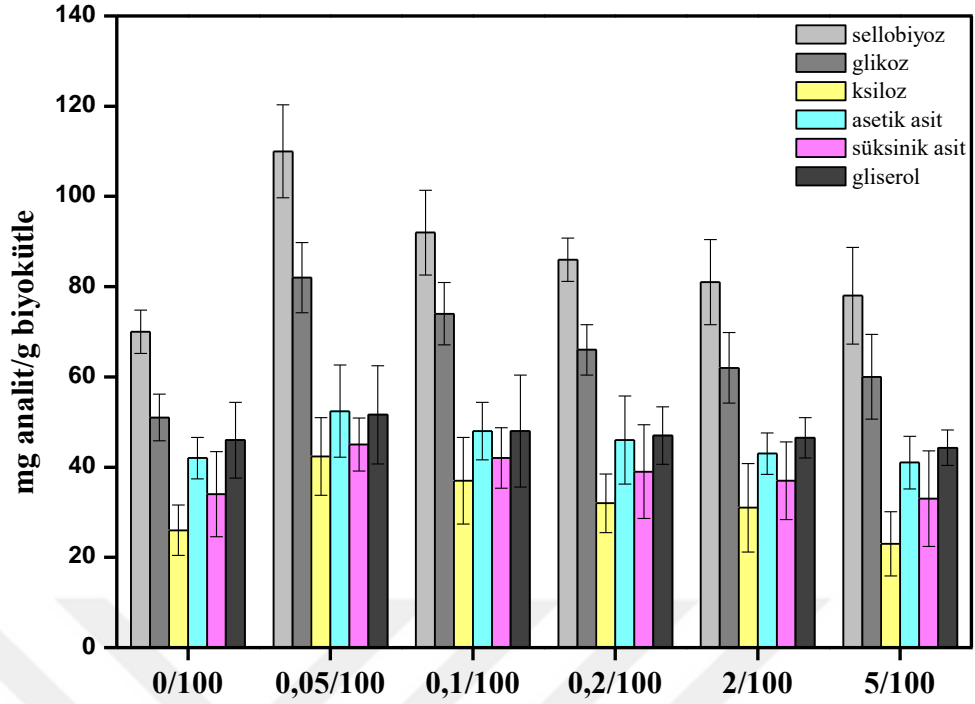
olmaktadır. Elde edilen veriler bazik reaksiyon koşullarında lignoselülozik biyokütlenin hidrolizinin azaldığını göstermektedir. pH değerindeki değişimin gliserol, asetik asit ve süksinik asit oluşumu üzerinde etkin rolü bulunmadığı açıkça görülmektedir. Elde edilen deneysel bulgular neticesinde çalışma pH'sı 7 olarak belirlenmiştir.

#### 4.6.4 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarı etkisi

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tek başına organik maddeleri parçalama konusunda aktivite göstermezken; UV ışık etkisi altında •OH radikalının oluşmasını sağlayan kilit reaktif olarak etkinlik göstermektedir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bu özelliği sayesinde fotokatalitik uygulamalarda etkin rol oynamaktadır. [100-102]. Yarı iletken katalizörlerin yüzeyinde gerçekleşen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fotolizi (heterojen fotoliz) homojen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fotolizine kıyasla daha verimlidir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yeterli miktarlarda kullanıldığında OH• radikalının oluşumunu sağlamak adına elektron alıcısı görevini üstlenmenin yanı sıra e<sup>-</sup><sub>IB</sub>/h<sup>+</sup><sub>VB</sub> çiftlerinin yeniden birleşmesini engellemektedir. Ancak aşırı miktarda kullanılması durumunda OH• radikale kıyasla daha az etkinlik gösteren hidroperoksit radikallerinin (•HO<sub>2</sub>) radikallerini üretmeye başlamaktadır. Bu durum neticesinde de fotokatalitik etkinlik azalmaktadır.



Biyokütle miktarı, süre, ortam pH'nın optimum koşulları belirlendikten sonra son olarak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarı etkisi incelenmiştir. Fotokatalitik deneylerde kullanılan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarı 0,05/100-0,1/100-0,2/100-2/100-5/100 (v/v) olarak belirlenmiştir. Optimum biyokütle miktarı, süre ve ortam pH'sında gerçekleştirilen deneylerden elde edilen veriler Şekil 4.40'ta sunulmuştur.

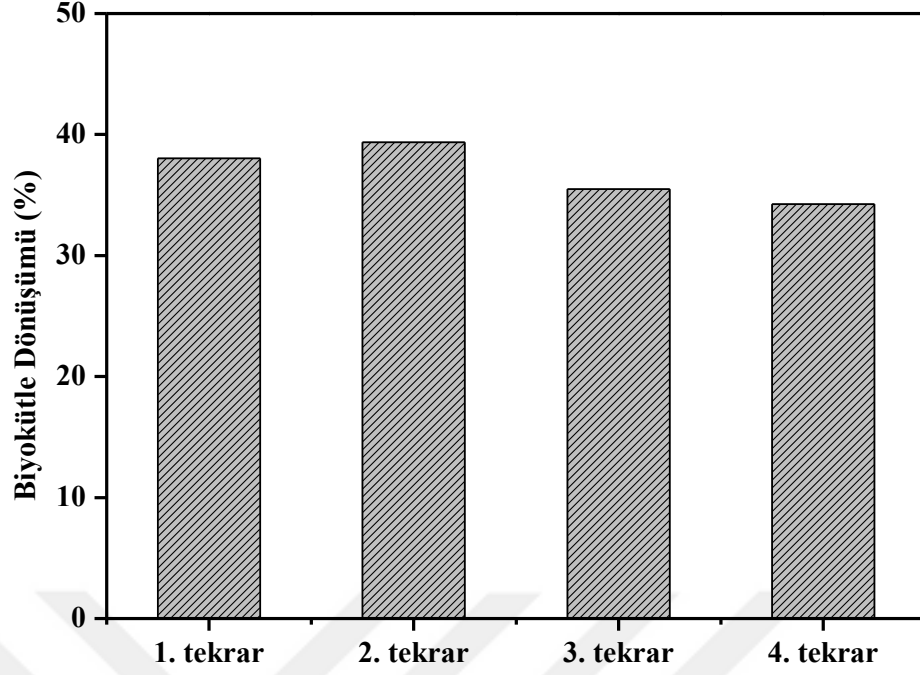


Şekil 4.40: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarının ürün oluşumu üzerinde etkisi.

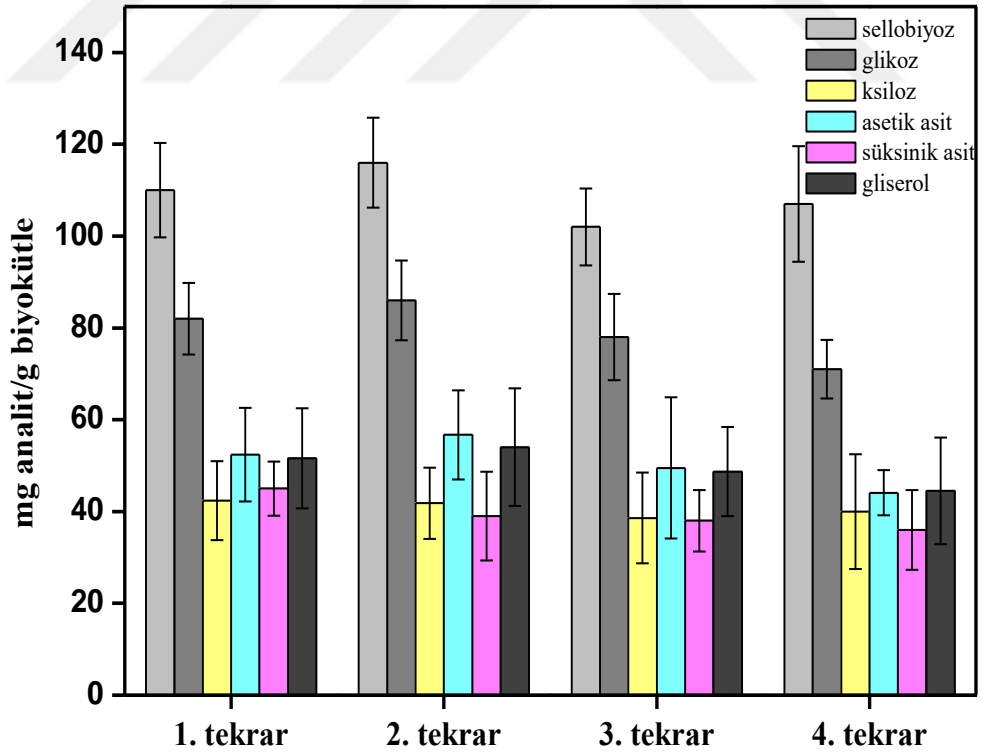
Şekil 4.40'teki veriler incelendiğinde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> varlığında monomerik şeker ve ürün oluşumunun arttığı gözlenmektedir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarındaki artışın lignoselülozik monomerik şekerlerin oluşumunu büyük ölçüde engellediği görülmektedir. Asetik asit, süksinik asit ve gliserol oluşumunda değişim monomerik şekerlerde olduğu kadar etkin değildir. Elde edilen veriler değerlendirildiğinde optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarı 0,05/100 (v/v) olarak belirlenmiştir.

#### 4.7 Katalizörün Tekrar Kullanılabilirliğinin İncelenmesi

Bu kısımda katalizörün tekrar kullanımı incelenmiştir. 7525ZT-III ikili metal oksit katalizörü; oda koşullarında 1:2 katalizör:biyokütle oranında kullanılmış olup kararlılığı, biyokütle dönüşümü ve parçalanma ürünlerinin verimleri göz önünde bulundurularak incelenmiştir. Hazırlanan katalizörün tekrar kullanılabilirliğinin NaOH ile ön işleme tabi tutulmuş kahve kabuğundan fotokatalitik olarak değerli kimyasalların eldesi tepkimesindeki etkisini incelemek amacıyla yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 4.41-4.42'de verilmiştir.

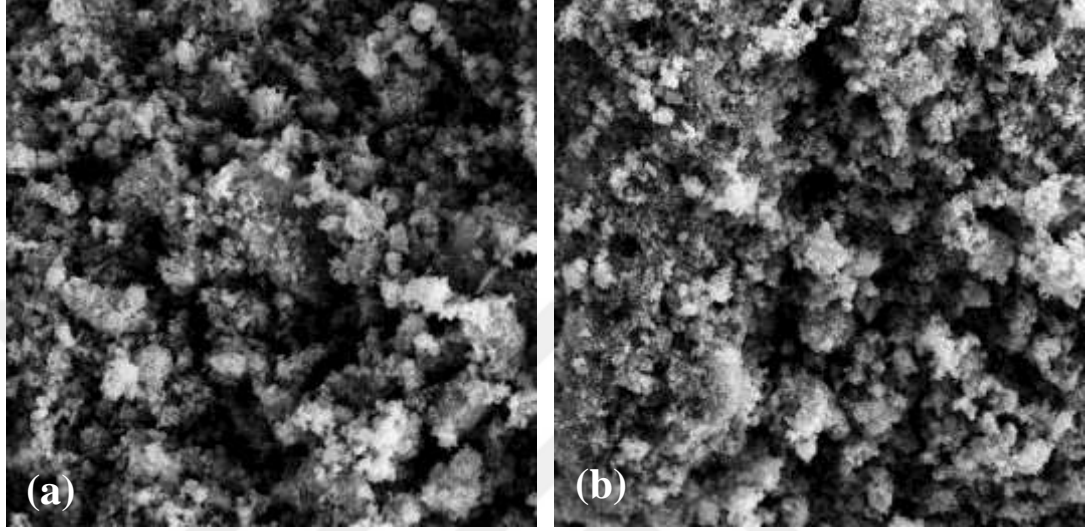


Şekil 4.41: 7525ZT-III katalizörü varlığında gerçekleştirilen fotokatalitik işlemlerde katalizörün tekrar kullanımının toplam katı dönüşümü üzerindeki etkisi.



Şekil 4.42: 7525ZT-III katalizörü varlığında gerçekleştirilen fotokatalitik işlemlerde katalizörün tekrar kullanımının ürün dağılımı ve miktarı üzerindeki etkisi.

Belirtilen koşullarda katalizörün tekrar kullanımının yer aldığı Şekil 4.42 incelendiğinde birinci kullanımdan dördüncü kullanıma kadar biyokütle dönüşümlerinde ve elde edilen ürün miktarında kayda değer bir değişim olmadığı gözlemlenmektedir. 4. kullanımdan sonra katalizör, reaksiyon ortamından ayrılmış, rejenere edilmiş ve SEM görüntüsü alınmıştır (Şekil 4.43).



**Şekil 4.43:** 7525ZT-III katalizörünün tekrarlanabilirlik çalışmaları sırasında elde edilen SEM görüntüleri (5,0 KX) a) önce, b) sonra.

Elde edilen yüzey görüntüleri incelendiğinde 7525ZT-III katalizörünün yüzeyinde herhangi bir deformasyon oluşmadığı gözlemlenmektedir.

## 5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, lignoselülozik biyokütleden fotokatalitik tepkimeyle 5 ve 6 karbonlu şekerler ve bu şekerlerden değerli kimyasal eldesini sağlayacak katalizörlerin sentezi ve tepkime koşullarının belirlenmesi incelenmiştir. Buna göre gerçekleştirilen deneysel çalışmaları; ZnO/TiO<sub>2</sub> ikili metal oksit katalizörlerin sentezi ve karakterizasyonu, biyokütleyle alkali ön işlem uygulaması, fotokatalitik deneyler ve optimizasyon çalışmaları olmak üzere 4 başlık altında özetlemek mümkündür.

- İkili metal oksit katalizörlerinin hazırlanma yöntemleri ele alındığında; katalizör hazırlanma yöntemlerinin ZnO/TiO<sub>2</sub> ikili metal oksit katalizörlerinin mineralojik, morfolojik ve optik özellikleri üzerinde etkin role sahip olduğu belirlenmiştir.
- ZnO/TiO<sub>2</sub> ikili metal oksit katalizörlerinin majör bileşenlerinin faz dağılımı, fotokatalitik özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Anataz fazdan rutil faza; wurtzite fazdan ZnTiO<sub>3</sub> fazına geçişlerin yüzey ve optik özellikleri olumsuz yönde etkilediği belirlenmiştir.
- Hazırlanma prosedürüne bağlı olarak ZnO ve TiO<sub>2</sub> tek başına yeterli fotokatalitik etkiyi göstermezken; farklı karışım oranlarında hazırlanan ZnO/TiO<sub>2</sub> ikili metal oksit katalizörlerinin bileşenlerine kıyasla daha etkili olduğu görülmüştür. İkili metal oksit karışımların yarattığı sinerjik etki reçetelerin tamamında doğrulanmıştır.
- ZnO ve TiO<sub>2</sub> metal oksit katalizörlerinin birlikte kullanımı sonucunda yasak bant enerji aralığının azaldığı belirlenmiştir. Karışım oranındaki ZnO miktarındaki artışa bağlı ZnO/TiO<sub>2</sub> ikili metal katalizörlerinin yasak bant aralığını azaldığı görülmektedir. ZnO/TiO<sub>2</sub> karışımı oranının 3,00 olması durumunda tüm reçetelerde minimum yasak bant aralığı değerine ulaşılmıştır.
- ZnO'nun TiO<sub>2</sub>'ye kıyasla daha yüksek yüzey alanına sahip olması nedeniyle karışım içerisindeki ZnO miktarının artışına bağlı olarak ZnO/TiO<sub>2</sub> ikili metal oksit katalizörlerinin yüzey alanı da azalmaktadır. En yüksek yüzey alanı

Reçete IV'e göre hazırlanan katalizörlerde elde edilirken; bu değer 0,33 ZnO/TiO<sub>2</sub> karışım oranı ile 125,2820 m<sup>2</sup>/g ulaşmıştır.

- ZnO/TiO<sub>2</sub> ikili metal oksit katalizörlerinin sahip olduğu toplam asitlik değeri katalizör hazırlama yöntemlerine ve bileşendeki majör fazların kararlılığına bağlı olarak değişmektedir. En yüksek toplam yüzey asitliği Reçete-III'e göre hazırlanan katalizörler elde edilirken; en yüksek toplam yüzey asitliği değeri 1,62 mmol piridin/g katalizör ile 7525ZT-III katalizörüne aittir.
- Yüzey alanın fotokatalitik etki üzerindeki etkisi toplam yüzey asitliği miktarına göre daha düşüktür. Bu sonuç yüzey alanındaki artıştan ziyade birim alan başına düşen asitlik miktarının önemini vurgulamaktadır.
- Seyreltik NaOH uygulanan ile ön işlem, fındık kabuğuna kıyasla kahve kabuğu üzerinde daha etkili olmuştur. Ham fındık kabuğu ve kahve kabuğunun 1M'lık NaOH ile ön işlem sonucunda elde edilen biyokütle dönüşümleri sırasıyla; % 31,07 ve % 42,74 oranında olurken; ligninin sırasıyla %76,5 ve %83,4 oranında suda çözünerek yapıdan ayrıldığı görülmüştür.
- Farklı reçetelere göre farklı karışım oranlarında sentezlenen katalizörlerin ham ve seyreltik NaOH ile ön işlem görmüş lignoselülozik biyokütle karşısındaki etkileri ele alındığında; biyokütlelerin seyreltik NaOH ile ön işleme tabi tutulması ürün miktarı ve seçiciliği açısından pozitif etki yaratmıştır.
- Reçete III'e göre sentezlenen katalizörlerin biyokütlenin fotokatalitik olarak bozunması sonucunda ürün dağılımı ve miktarları üzerinde daha etkili olduğu görülürken, 7525ZT-III katalizörü varlığında en yüksek miktarlarda ürün oluşumu elde edilmiştir.
- Her deneyden önce karanlık ve UV-C ışık altında katalizörsüz deneyler yapılmıştır. Karanlık deneylerde katalizörün etkinlik göstermediği tespit edilmiştir. Buna göre sentezlenen katalizörler sadece ışık ile aktive olarak katalitik etki göstermiştir. Diğer yandan UV-C ışık etkisi altında katalizör olmadan yapılan deneylerde ise biyokütlenin bozunmadığı gözlemlenmiştir.
- Fındık kabuğu ile yapılan fotokatalitik deneyler sonucunda genel olarak sellobiyoz, glikoz, ksiloz, asetik asit ve gliserol elde edilirken; kahve kabuğu ile yapılan fotokatalitik deneylerde bu ürünlere ilaveten süksinit asit oluşumu gözlenmiştir. Kahve kabuğu kullanılarak yapılan fotokatalitik deneyler

sonucunda fındık kabuğuna kıyasla daha yüksek miktarda ürün elde edildiği gözlemlenmiştir.

- Parametrik çalışmalar sonucunda da parametrelerin ürün seçiciliği bakımından önem sırası  $H_2O_2$  miktarı>biyokütle miktarı>zaman>pH olarak belirlenmiştir.
- 7525ZT-III katalizörünün tekrar kullanılabilirlik test sonuçlarına göre rejenere edilerek 4 defa kullanılabilceği tespit edilmiştir.

Tez çalışmasından elde edilen bulgular  $ZnO/TiO_2$  ikili metal oksitlerin biyokütleden değerli kimyasal eldesinde önemli bir potansiyele sahip olduğunu göstermiştir. Katalizörlerin hazırlanmasında kullanılan yöntemlerin ve  $ZnO/TiO_2$  karışım oranının; lignoselülozik yapının bozulmasında ve gerçekleşen fotokatalitik reaksiyon mekanizmaları üzerindeki etkileri ortaya konulmuştur.

## KAYNAKLAR

- [1] **Url-1** < <https://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/Energy-economics/statistical-review-2022/bp-statistical-review-of-world-energy-2022-full-report.pdf> >, erişim tarihi 10.11.2022.
- [2] **Kai Y., Yiyi Y., Jiajue C. & Yiran L.** (2015). Catalytic reactions of gammavalerolactone: A platform to fuels and value-added chemicals, *Applied Catalysis B: Environmental*, 179, 292–304.
- [3] **Batı Akdeniz Kalkınma Ajansı (BAKA)** (2012). Biyokütle Sektör Raporu.
- [4] **Üçgül İ., Akgül G.** (2010). Biyokütle Teknolojisi, *YEKARUM*, 1(1), 3-11.
- [5] **Işıkgör F. H. & Becer R.** (2015). Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers, *Polymer Chemistry*, 6, 4497.
- [6] **Niş B.** (2019). *Atık biyokütlenin farklı koşullarda etkili hidroliz ve dönüşümünün araştırılması* (Yüksek lisans tezi). Bursa Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- [7] **Park Y.C., & Kim J.S.** (2012). Comparison of various alkaline pretreatment methods of lignocellulosic biomass. *Energy*, 47, 31-35.
- [8] **Haddadou I., Aliouche D., Brosse N. & Amirou S.** (2015). Characterization of cellulose prepared from some Algerian lignocellulosic materials (zeen oak wood, Aleppo pine wood and date palm rachis). *Eur. J. Wood Prod.*, 73, 419-421.
- [9] **Regoa F., Diasb A. P. S., Casquilhoa M., Rosaa F. C. & Rodriguesc A.** (2019). Fast determination of lignocellulosic composition of poplar biomass by thermogravimetry. *Biomass and Bioenergy*, 122, 375-380.
- [10] **Gao J., Chen L., Yuan K., Huang H. & Yan Z.** (2013). Ionic liquid pretreatment to enhance the anaerobic digestion of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 150, 352-358.
- [11] **Ma Y., Guan Y., Zhang K., Xu G., Yang Y. & Stevensonb P.** (2017). Dependency of the Combustion Behavior of Energy Grass and Three Other Types of Biomass upon Lignocellulosic Composition. *Environmental Progress & Sustainable Energy*. 37, 2.
- [12] **Dias A. P. S., Rijo B., Ramos M., Casquilho M., Rodrigues A., Viana H. & Rosa F.** (2022). Pyrolysis of burnt maritime pine biomass from forest fires. *Biomass and Bioenergy*, 163, 106535.
- [13] **Wang C., Huang S., Zhu Y. & Zhang S.** (2022). Comparative study on the characteristics of hydrothermal products from lignocellulosic wastes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 161, 105408.

- [14] **Torresa L. A. Z., Woiciechowskia A. L., Tanobea V. O. A. T., Karp S. G., Lorenci L. C. G., Faulds C. & Soccola C. R.** (2020). Lignin as a potential source of high-added value compounds: A review. *Journal of Cleaner Production*, 263, 121499.
- [15] **Sjöström E.** (1993). *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications. Second Edition*, Academic Press., San Diego-California 92101-4495 USA, 293.
- [16] **Tekin K., Karagöz S., & Bektaş S.** (2014). A review of hydrothermal biomass processing, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 40, 673-687.
- [17] **Luo Y., Li Z., Li X., Liu X., Fan J., Clark J. H., & Hu C.** (2019). The production of furfural directly from hemicellulose in lignocellulosic biomass: A review, *Catalysis Today*, 319, 14-24.
- [18] **Mosier N., Wyman C., Dale B., Elander R., Lee Y. Y., Holtzapple M. & Ladisch M.** (2005). Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource technology*, 96(6), 673-686.
- [19] **Usal G.** (2014). *Buğday tarlası atıklarından alkali hidroliz ile fenolik bileşiklerin üretimi ve üretim koşullarının optimizasyonu* (Yüksek lisans tezi). Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat.
- [20] **Karunarathna M. S. & Smith R. C.** (2019). Valorization of Lignin as a Sustainable Component of Structural Materials and Composites: Advances from 2011 to 2019. *Sustainability*
- [21] **Serrano L., Cecilia J. A., Sancho C.G. & García A.** (2019). Lignin Depolymerization to BTXs. *Topics in Current Chemistry*, 377, 26.
- [22] **Mankar A. R., Pandey A., Modak A. & Pant K.K.** (2021). Pretreatment of lignocellulosic biomass: A review on recent advances. *Bioresource Technology*, 334, 125235.
- [23] **Mtui, G. Y.** (2009). Recent advances in pretreatment of lignocellulosic wastes and production of value added products. *African Journal of Biotechnology*, 8, 8.
- [24] **Yousuf, A.** (2012). Biodiesel from lignocellulosic biomass—Prospects and challenges. *Waste management*, 32, 11, 2061-2067.
- [25] **Alvira P., Tomás P., M. Ballesteros & M. Negro** (2010). Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: a review. *Bioresource Technology*, 101, 4851-4861.
- [26] **Hayes D. J.** (2009). An examination of biorefining processes, catalysts and challenges. *Catalysis Today*, 145, 1, 138-151.
- [27] **Zheng, Y., Lin, H. M. ve Tsao, G. T.** (1998). Pretreatment for cellulose hydrolysis by carbon dioxide explosion. *Biotechnology progress*, 14(6), 890-896.
- [28] **Tomás-Pejó, E., Alvira, P., Ballesteros, M. & Negro, M. J.** (2011). Pretreatment technologies for lignocellulose-to-bioethanol conversion. *Biofuels: alternative feedstocks and conversion processes*, 7, 149-176.

- [29] **Sun Y. & Cheng J.** (2002). Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource technology*, 83, 1, 1-11.
- [30] **Cheah W.Y., Sankaran R., Show P.L., Chew K.W., Culaba A. & Chang J.S.,** 2020. Pretreatment methods for lignocellulosic biofuels production: Current advances, challenges and future prospects. *Biofuel Res. J.*, 7, 1115–1127.
- [32] **Brodeur G., Yau E., Badal K., Collier J., Ramachandran K. B. & Ramakrishnan, S.** 2011. Chemical and physicochemical pretreatment of lignocellulosic biomass: a review. *Enzyme research*, 2, 67-72.
- [33] **Imman S., Arnthong J., Burapatana V., Champreda V. & Laosiripojana N.** (2015). Influence of alkaline catalyst addition on compressed liquid hot water pretreatment of rice straw, *Chemical Engineering Journal*, 278, 85-91.
- [34] **Yan Z. P., Li J. H., Chang S., Cui T., Jiang Y., Yu M. H , Zhang L., Zhao G., Qi P.L. & Li, S.Z.** (2015). Lignin relocation contributed to the alkaline pretreatment efficiency of sweet sorghum bagasse, *Fuel*, 158, 152-158.
- [35] **Zhou S.F. & Runge T.M.** (2015). Mechanism of improved cellulosic bio-ethanol production from alfalfa stems via ambient-temperature acid pretreatment, *Bioresource Technology*, 193, 288-296.
- [36] **Liu Z.H. & Chen H.Z.** (2015). Xylose production from corn stover biomass by steam explosion combined with enzymatic digestibility, *Bioresource Technology*, 193, 345-356.
- [37] **Srivastava N., Rawat R., Oberoi H.S. & Ramteke, P.W.** (2015). A Review on Fuel Ethanol Production From Lignocellulosic Biomass, *International Journal of Green Energy*, 12, 9, 949-960.
- [38] **Xiong, F.Q., Zhou, L., Qian, L.C., Liu, S.Q.** (2015). Effects of Pretreatment Methods Using Various 1,4-Dioxane Concentrations on the Performance of Lignocellulosic Films of *Eucalyptus citriodora*, *Bioresources*, 10, 1, 1149-1161.
- [39] **Zheng, Y., Zhao, J., Xu, F.Q. Li, Y.B.** (2014). Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production, *Progress In Energy And Combustion Science*, 42, 35-53.
- [40] **Karp S. G., Woiciechowski, A. L., Soccol V.T. & Soccol C.R.** (2013). Pretreatment Strategies for Delignification of Sugarcane Bagasse: A Review, *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 56, 4, 679-689.
- [41] **Luo J., Fang Z.& Smith R.L.** (2014). Ultrasound-enhanced conversion of biomass to biofuels, *Progress In Energy And Combustion Science*, 41, 56-93.
- [42] **Xu J.K., Chen J.H. & Sun R.C.** (2015). Hydrothermal microwave valorization of eucalyptus using acidic ionic liquid as catalyst toward a green biorefinery scenario, *Bioresource Technology*, 193, 119-127.
- [43] **Imman S., Arnthong J., Burapatana V., Champreda V. & Laosiripojana N.** (2015). Fractionation of rice straw by a single-step solvothermal process: Effects of solvents, acid promoters, and microwave treatment, *Renewable Energy*, 83, 663-673.

- [44] **Lekelefac C.A., Busse N., Herrenbauer M. & Czermak P.** (2015). Photocatalytic Based Degradation Processes of Lignin Derivatives, *International Journal of Photoenergy*, 2015, 1-18.
- [45] **Mosier N., Wyman C., Dale B., Elander R., Lee Y.Y., Holtzapple M. & Ladisch M.,** (2005). Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass, *Bioresource Technology*, 96, 6, 673–686.
- [46] **Alper K.** (2019). *Atık Lignoselülozik Biyokütlenin Su ve Etanol İçerisinde Katalitik Sıvılaştırılması* (Doktora tezi). Karabük Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Karabük.
- [47] **Granone L.I., Sieland F., Zheng N., Dillerta R. & Bahnemanna D. W.** (2018). Photocatalytic Conversion of Biomass into Valuable Products: A Meaningful Approach?, *Green Chemistry*, 00, 1-3.
- [48] **Fujishima, A. & Honda, K.** (1972) .Enhanced Visible-Light-Sensitive Two-Step Overall Water-Splitting Based on Band Structure Controls of Titanium Dioxide and Strontium Titanate Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 238, 37-38.
- [49] **Lee K. M., Lai C. W., Ngai K. S., & Juan, J. C.** (2016). Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. *Water Research*, 88, 428–48.
- [50] **Lacerda A.M.** (2015). *Modified TiO<sub>2</sub> Photocatalysts for the Degradation of Organic Pollutants and H<sub>2</sub> generation via Solar Energy Conversion* (Doktora tezi). Queen Mary, University of London School of Engineering and Materials Science
- [51] **Güy N.** (2017). *Metal Katkılı Ve Kompozit ZnO Nanokatalizörlerin Geliştirilmesi Ve Uygulamaları* (Doktora tezi). Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [52] **Mosier N., Wyman C., Dale B., Elander R., Lee Y.Y., Holtzapple M. & Ladisch M.,** (2005). Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass, *Bioresource Technology*, 96, 6, 673–686.
- [53] **Alper K.** (2019). *Atık Lignoselülozik Biyokütlenin Su ve Etanol İçerisinde Katalitik Sıvılaştırılması* (Doktora tezi). Karabük Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Karabük.
- [54] **Alfano O. M., Bahnemann D., Cassano A.E., Dillert R. & Goslich R.** (2000). Photocatalysis in water environments using artificial and solar light, *Catalysis Today*, 58, 2-3, 199-230.
- [55] **Allen N. S., Edge M., Verran J., Stratton J., Maltby J. & Bygott C.** (2008). Photocatalytic titania based surfaces: Environmental benefits, *Polymer Degradation and Stability*, 93, 9, 1632-1646.
- [56] **Augugliaro V., Baiocchi C., Prevot A.B., Garcia-Lopez E., Loddo V., Malato S., Marci G., Palmisano L., Pazzi M. & Pramauro, E.** (2002). Azodyes photocatalytic degradation in aqueous suspension of TiO<sub>2</sub> under solar irradiation, *Chemosphere*, 49, 10, 1223-1230.

- [57] **Wang W., Tade M.O. & Shao Z.P.** (2015). Research progress of perovskite materials in photocatalysis- and photovoltaics-related energy conversion and environmental treatment, *Chemical Society Reviews*, 44, 15, 5371-5408.
- [58] **Gholipour M.R., Dinh C.T., Beland F. & Do T.O.** (2015). Nanocomposite heterojunctions as sunlight-driven photocatalysts for hydrogen production from water splitting, *Nanoscale*, 7, 18, 8187-8208.
- [59] **Rajaambal S., Sivaranjani K. & Gopinath C.S.** (2015). Recent developments in solar H<sub>2</sub> generation from water splitting, *Journal of Chemical Sciences*, 127, 1, 33- 47.
- [60] **Spasiano D., Marotta R., Malato S., Fernandez P. & Di Somma I.** (2015). Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach, *Applied Catalysis B: Environmental*, 170– 171, 90–123.
- [61] **Ksibi M., Ben S., Cherif S., Elaloui E., Houas A. & Elaloui M.** (2003). Photodegradation of lignin from black liquor using a UV/TiO<sub>2</sub> system, *Journal of Photochemistry And Photobiology A-Chemistry*, 154, 2-3, 211-218.
- [62] **Bellardita M., Lopez E.I.G., Marci G., Megna B., Pomilla F.R. & Palmisano L.** (2015). Photocatalytic conversion of glucose in aqueous suspensions of heteropolyacid-TiO<sub>2</sub> composites, *RSC Adv.*, 5, 59037-59047.
- [63] **Barrett E.P., Joyner L.G. & Halenda P. P.** (1951). *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 373.
- [64] **Tanaka, K., Calanag, R.C.R., Hisanaga, T.** (1999). Photocatalyzed degradation of lignin on TiO<sub>2</sub>, *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 138, 2-3, 287-294.
- [65] **Portjanskaja E. & Preis, S.** (2007). Aqueous photocatalytic oxidation of lignin: The influence of mineral admixtures, *International Journal of Photoenergy*, Article Number: 76730.
- [66] **Ma, Y.S., Chang, C.N., Chiang, Y.P., Sung, H.F. & Chao, A.C.** (2008). Photocatalytic degradation of lignin using Pt/TiO<sub>2</sub> as the catalyst, *Chemosphere*, 71,5, 998-1004
- [67] **Kansal, S.K., Singh, M. & Sud, D.** (2008). Studies on TiO<sub>2</sub>/ZnO photocatalysed degradation of lignin, *Journal of Hazardous Materials*, 153, 1-2, 412-417.
- [68] **Knauf M. & M. Moniruzzaman** (2004). Lignocellulosic biomass processing: a perspective, *International Sugar Journal*, 106, pp. 147-150.
- [69] **Licursia D., Antonettia C., Fulignatia S., Vitolob S., Puccini M., Luca R., Anna B. & Gallettia M.R.** (2017). In-depth characterization of valuable char obtained from hydrothermal conversion of hazelnut shells to levulinic acid, 244,1, 880-888.
- [70] **Hoşgün Z. & Bozan B.** (2019). Effect of Different Types of Thermochemical Pretreatment on the Enzymatic Hydrolysis and the Composition of Hazelnut Shells. *Waste and Biomass Valorization*. 11:3739–3748.

- [71] **Uzuner S., Rani R., Shivappa S & Cekmecelioglu D.** (2017). Bioconversion of Alkali Pretreated Hazelnut Shells to Fermentable Sugars for Generation of High Value Products. *Waste and Biomass Valorization*, 8, 407–416.
- [72] **Oliveira A.** (2018). Characterization of coffee (*Coffea arabica*) husk lignin and degradation products obtained after oxygen and alkali addition. *Bioresource Technology*, 257, 72–180.
- [73] **Baêta B., Cordeiro P., Passos F., Gurgel L.V., Aquino S. & Polanco F.** (2017). Steam explosion pretreatment improved the biomethanization of coffee husks. *Bioresource Technology*, 245, 66-72.
- [74] **Sabogal A., Luisa O., Palomo F. & Castro H.P.** (2022). Sugar production from husk coffee using combined pretreatments, *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 176, 108966.
- [75] **Navya, P.N. & Pushpa, S.M.** (2013). Production, statistical optimization and application of endoglucanase from *Rhizopus stolonifer* utilizing coffee husk. *Bioprocess. Biosyst. Eng.* 36 (8), 1115–1123.
- [76] **Astete R.J., Davalos J. J. & Zolla G.** (2021). Determination of hemicellulose, cellulose, holocellulose and lignin content using FTIR in *Calycophyllum spruceanum* (Benth.) K. Schum. And *Guazma crinita* Lam., *Plos One*. 10, 1371.
- [77] **Yang H., Yan R. Chen H. Lee D. & Zheng C.** (2007) Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 26, 1781-1788.
- [78] **Pardo L.M., Cordoba A.G. & Galan J.E.** (2019). Characterization of hemicellulose from leaves and tops of the CC 8475, CC 8592 and V 1751 varieties of sugarcane (*Saccharum officinarum* L.). *Revista DYNA*, 86, 98-107.
- [79] **Watkins D., Nuruddin M., Hosur M., Narteh A.T. & Jeelani S.** (2014). Extraction and characterization of lignin from different biomass resources. *Journal of Materials Research and Technology*, 4, 1, 26-32.
- [80] **Bui N. C., Fongarland P., Rataboul F., Dartigurlongue C., Charon N., Vallee C. & Essayem N.** (2015). FTIR as a simple tool to quantify unconverted lignin from chars in biomass liquefaction process: Application to SC ethanol liquefaction of pine wood. *Fuel Processing Technology*, 134, 378-386.
- [81] **Shi Z., Xu g., Deng J., Dong M., Murugadoss V., Liu C., Shao Q., Wu S. & Guo Z.** (2019). Structural characterization of lignin from *D. Sinicus* by FTIR and NMR techniques. *Green Chemistry Letters*, 12, 3, 235-243.
- [82] **Kandasamy S., Muthusamy G., Balakrishnan S., Duraisamy S., Thangasamy S., Seralathan K. & Chinnappan S.** (2016). Optimization of protease production from surface-modified coffee pulp waste and corncobs using *Bacillus* sp, by SSF. *Biotech*, 6, 167.
- [83] **Cordoba J. M., Pavas J.C. & Colorado A.A.** (2021). Alkaline delignification of lignocellulosic biomass for the production of fermentable sugar syrups. *Dyna*, 88, 168-171.
- [84] **Menezes E. G., Carmo J., Alves J.G., Menezes A. G., Guimaraes I. C., Quieroz F. & Pimenta Carlos.** (2013). Optimization of Alkaline

Pretreatment of Coffee Pulp for Production of Bioethanol. *Biotechnol. Prog.*, 30, 2.

- [85] **Liu Y. Y., Xu J. L., Zhang Y., Liang C. Y., He M., Yuan Z. H. & Xie J.** (2016). Reinforced alkali-pretreatment for enhancing enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse. *Fuel Processing Technology*, 143, 1-6.
- [86] **Hirano M. & Kono T.** (2011). Hydrothermal Synthesis of Rutile-Type Complete Solid Solution Nanoparticles in the TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> System under Acidic Conditions. *Journal American Chemical Society*. 94, 3319-3326.
- [87] **Menon G., Tatipari S. & Mukherji S.** (2019). Synthesis, characterization and photocatalytic activity evaluation of TiO<sub>2</sub>-ZnO nanocomposites: Elucidating effect varying Ti:Zn molar ratio. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 565,47-58.
- [88] **Xu H., Wang H., Zhang Y., He W., Zhu M., Wang B. & Yan H.** (2004). Hydrothermal synthesis of zinc oxide powders with controllable morphology. *Ceramics International*, 30,1, 93:97.
- [89] **Ashoka S., Nagaraju G., Tharamani C.N. & Chandrappa G.T.** (2009). Ethylene glycol assisted hydrothermal synthesis of flower like ZnO architectures. *Materials Letters*. 63, 11, 873-876.
- [90] **Motevalizadeh L., Heidary Z. & Abrishami M. E.** (2014) Facile template free hydrothermal synthesis and microstrain measurement of ZnO nanorods. *Bulletin of Materials Science*. 37, 397-405.
- [91] **Liu J., Xu L., Wei B., Lv W., Gao H. & Zhang X.** (2011). One step hydrothermal synthesis and optical properties of aluminum doped ZnO hexagonal nanoplates on a zinc substrate. *CrystEngComm.*, 13, 1283-1286.
- [92] **Thilagavathi R. & Geetha D.** (2013). Low-temperature hydrothermal synthesis and characterization of ZnO nanoparticles. *Indian Journal of Physics*. 87, 747-750.
- [93] **Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli J.C. & Beck J.S.** (1992). Ordered mesoporous molecular synthesized by a liquid-crystal template mechanism, *Nature*, 359, 710-712.
- [94] **Choma J, Pikus S. & M. Jaroniec** (2005). Adsorption characterization of surfactant templated ordered mesoporous silicas synthesized with and without hydrothermal treatment, *App. Surf. Sci.*, 252, 3, 562-569.
- [95] **Galacho C., Ribeiro Carrott M.M.L. & Carrott P.J.M.** (2008). Evaluation of the thermal and mechanical stability of Si-MCM-41 and Ti-MCM-41 synthesized at room temperature. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 108, 1-3, 283-293.
- [96] **Choma J., Pikus S. & Jaroniec M.** (2005). Adsorption characterization of surfactant-templated ordered mesoporous silicas synthesized with and without hydrothermal treatment. *App. Surf. Sci.*, 252, 3, 562-569.

- [97] **Wang L., Shao Y., Zhang J. & Anpo M.** (2008). Improvement of the hydrothermal stability of MCM-48 mesoporous molecular sieves, *Res. Chem. Intermed.* 34, 2-3, 267- 286.
- [98] **Oye G., Sjöblom J. ve Stöcker M** (2001). Synthesis, characterization and potential applications of new materials in mesoporous range. *Adv. In Coll. and Inter. Sci.*, 89-90, 439-466.
- [99] **Tucker M. P. Kim, K. H. Newman, M. M. & Nguyen, Q. A.** (2003). Effects of temperature and moisture on dilute-acid steam explosion pretreatment of corn stover and cellulase enzyme digestibility.
- [100] **Pelizetti E., Pramuro E. & Minero, C.,** (1990). Sunlight photocatalytic degradation of organic pollutants in aquatic systems, *Waste Management*, 10, 65-71.
- [101] **Tseng J.M. & Huang C.P.,** (1991). Removal of chlorophenols from water by photocatalytic oxidation, *Water Science and Technology*, 23, 377-387.
- [102] **Turchi C.S.& Ollis, D.F.,** (1990). Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanism involving hydroxyl radical attack, *Journal of Catalysis*, 122, 178-192.

## **EKLER**

**EK A:** Ham ve alkali ön işlem uygulanmış biyokütlelerin FTIR spektrumları.

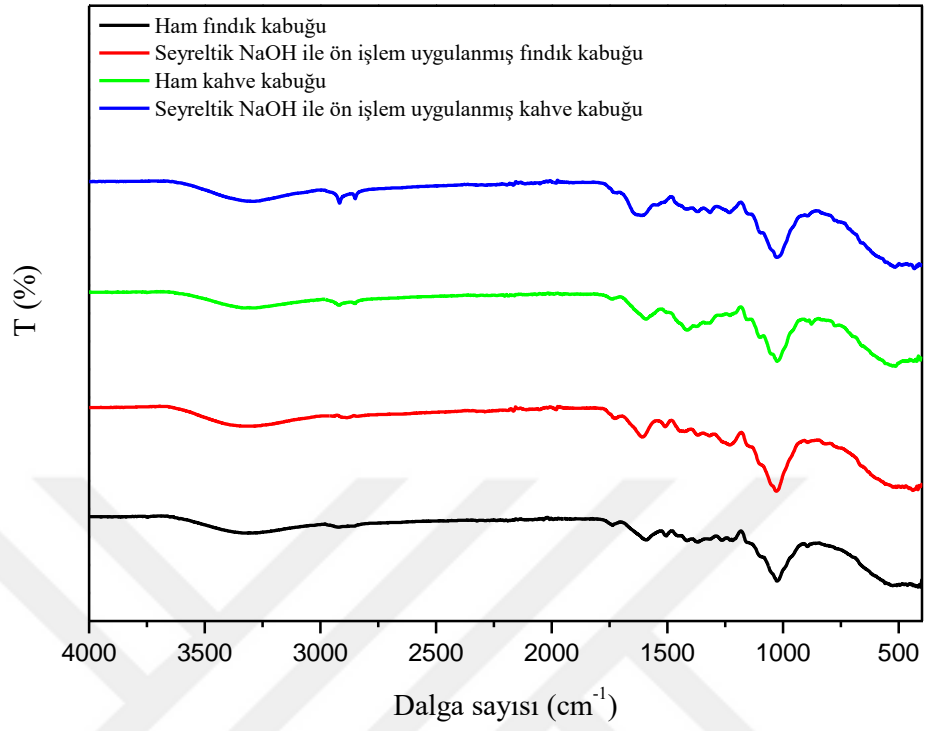
**EK B:** ZnO/TiO<sub>2</sub> katalizörlerinin  $(F(R)hv)^2 \sim hv$  değişim grafiği.

**EK C:** Biyokütle dönüşüm oranları.

**EK D:** 7525ZT-III ve alkali ön işlem görmüş kahve kabuğunun dönüşüm oranları

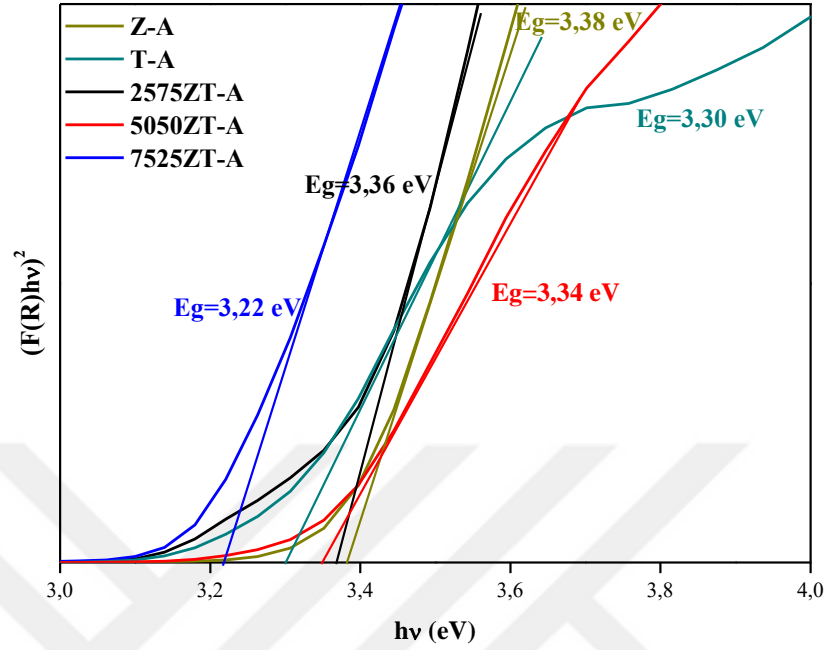


## EK A

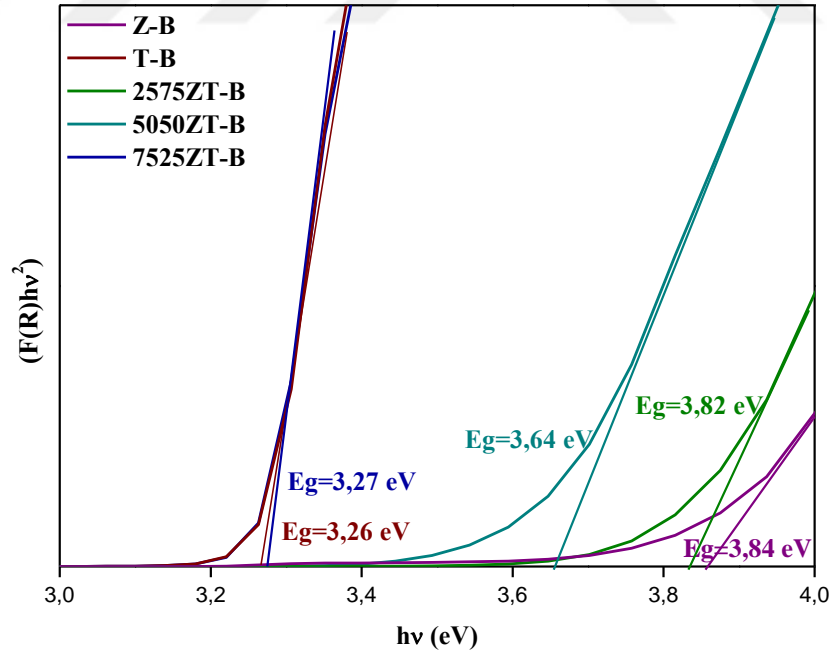


**Şekil A.1:** Ham ve seyreltik NaOH ile ön işlem uygulanmış biyokütlelerin FTIR spektrumu.

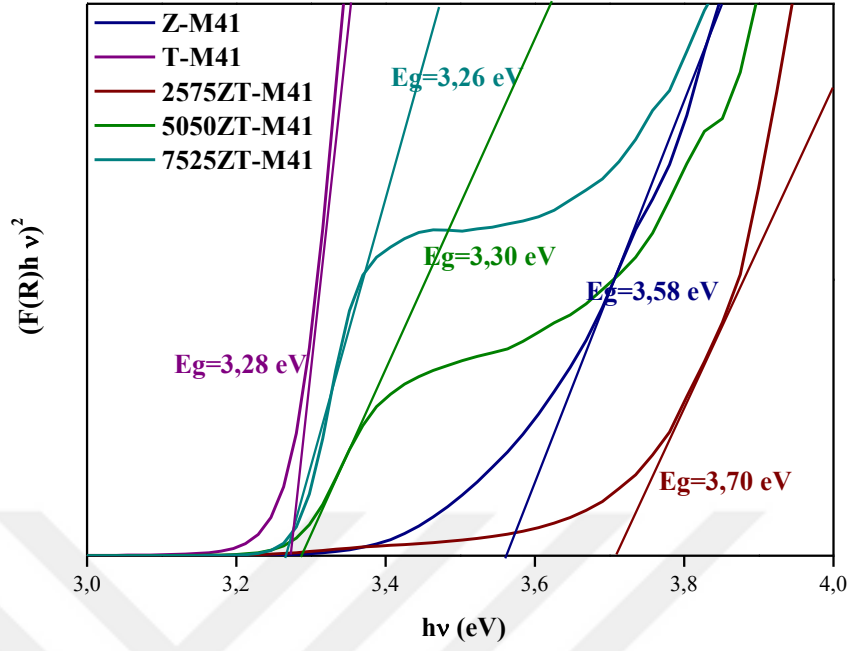
## EK B



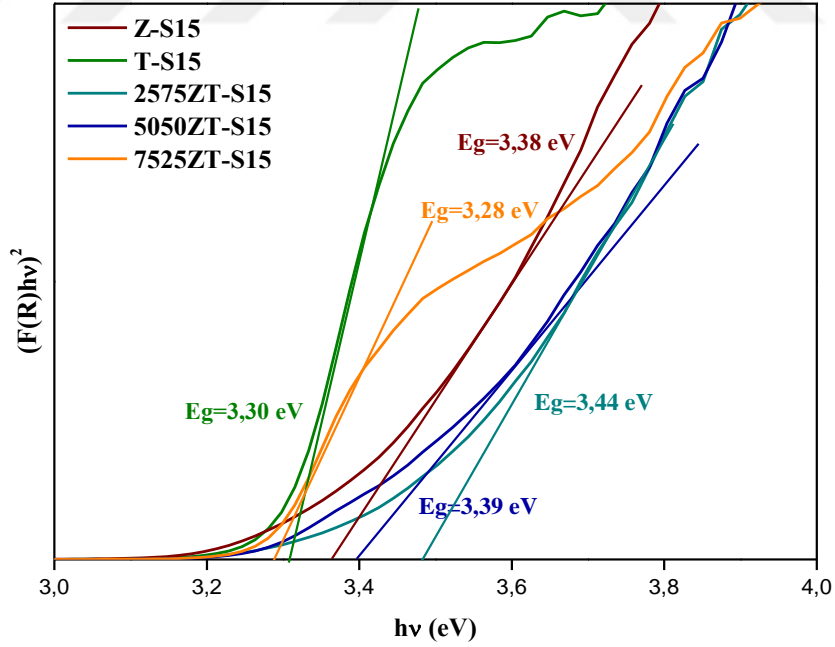
Şekil B.1: Reçete-I'e göre hazırlanan ZT-I katalizörlerinin  $(F(R)hv)^2 \sim hv$  değişim grafiği.



Şekil B.2: Reçete-II'ye göre hazırlanan ZT-II katalizörlerinin  $(F(R)hv)^2 \sim hv$  değişim grafiği.



**Şekil B.3:** Reçete-III'e göre hazırlanan ZT-III katalizörlerinin  $(F(R)hv)^2 \sim hv$  değişim grafiği.



**Şekil B.4:** Reçete-IV'e göre hazırlanan ZT-IV katalizörlerinin  $(F(R)hv)^2 \sim hv$  değişim grafiği.

## EK C

Çizelge C.1: Biyokütle dönüşüm oranları.

Reçete	Katalizör	Biyokütle Dönüşümü (%)				
		Kör	FK	KK	FK-NaOH	KK-NaOH
Reçete-I	Z-I	0,00	0,00	7,6±2,3	3,9±0,6	9,7±0,7
	T-I	0,00	6,0±1,2	5,8±1,2	6,2±1,2	14,1±1,2
	2575ZT-I	0,00	9,8±2,4	6,8±0,9	10,2±1,7	15,2±0,8
	5050ZT-I	0,00	6,2±0,8	6,0±1,2	9,3±1,4	14,3±2,2
	7525ZT-I	0,00	9,4±1,8	5,3±0,6	10,5±2,6	13,4±4,2
Reçete-II	Z-II	0,00	0,00	5,9±1,6	3,8±1,4	6,4±1,2
	T-II	0,00	2,1±0,6	4,7±2,2	5,1±0,2	6,7±2,0
	2575ZT-II	0,00	4,5±0,8	5,9±0,3	6,0±1,3	7,8±0,9
	5050ZT-II	0,00	6,4±0,4	4,1±2,6	3,1±0,1	7,5±1,4
Reçete-III	7525ZT-II	0,00	4,1±1,0	3,4±0,4	6,5±1,5	9,2±2,6
	Z-III	0,00	4,0±0,6	12,8±1,3	3,5±2,3	18,7±1,3
	T-III	0,00	7,2±1,3	12,9±1,4	4,7±0,1	20,5±0,6
	2575ZT-III	0,00	6,3±1,1	13,4±2,6	6,0±3,2	19,5±1,4
	5050ZT-III	0,00	9,2±2,1	16,1±3,4	7,5±0,9	20,9±4,5
Reçete-IV	7525ZT-III	0,00	11,6±0,3	18,6±3,0	12,8±2,4	26,9±1,8
	Z-IV	0,00	3,2±1,0	3,4±0,7	4,6±1,2	8,1±0,5
	T-IV	0,00	4,3±2,2	4,5±1,8	4,4±2,6	7,8±0,8
	2575ZT-IV	0,00	3,9±0,6	6,1±2,2	5,8±1,4	8,1±3,2
	5050ZT-IV	0,00	6,4±1,9	8,6±1,0	8,6±0,2	13,1±1,5
	7525ZT-IV	0,00	4,8±2,0	6,6±1,8	3,5±0,6	10,3±0,6

## EK D

**Çizelge D.1:** 525ZT-III ve alkali ön işlem görmüş kahve kabuğunun dönüşüm oranları.

<b>Parametre</b>	<b>Seviye</b>	<b>Biyokütle Dönüşümü (%)</b>
Katı madde miktarı	0,2 g	25,8±0,8
	0,4 g	26,9±1,8
	0,6 g	21,6±2,4
Süre	4 saat	3,2±0,3
	8 saat	26,9±2,7
	12 saat	22,39±1,5
pH	pH=5	22,1±0,4
	pH=7	26,9±3,4
	pH=9	19,8±1,8
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> miktarı	0/100	26,9±2,4
	0,05/100	38,04±0,9
	0,1/100	34,1±1,6
	0,2/100	31,6±2,4
	2/100	29,75±3,5
	5/100	25,43±3,7
Tekrar Kullanılabilirlik	1. tekrar	38,04±0,5
	2. tekrar	39,35±2,4
	3. tekrar	35,48±3,7
	4. tekrar	34,26±4,0

## ÖZGEÇMİŞ

**Ad-Soyad** : Ayşe Gül TÜRE

**Doğum Tarihi ve Yeri** :

**E-posta** :

### ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2012, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği.
- **Yüksek Lisans** : 2015, Selçuk Üniversitesi, Kimya Mühendisliği ABD.

### MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- Araştırma Görevlisi – Bursa Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü (2015-...)

### ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

#### Makaleler:

- Temel F., Özçelik E., Türe A. G., Tabakcı M. (2017). Sensing abilities of functionalized calix[4]arene coated QCM sensors towards volatile organic compounds in aqueous media. *Applied Surface Science*, 412, 238-251.
- Hoşgün H. L., Türe A. G., Hoşgün E. Z., Bozan B. (2020). Synthesis 5-hydroxymethylfurfural (5- HMF) from fructose over cetyl trimethylammonium bromide- directed mesoporous alumina catalyst: effect of cetyl trimethylammonium bromide amount and calcination temperature. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 129, 1, 337-347.

#### Bildiriler:

- Bek H., Balcı O. N., Türe A. G., Aydın M. T., Hoşgün H. L. (2019). Photocatalytic Degradation of Methylene Blue using Zinc Oxide Synthesized by Hydrothermal Method, *Academic Perspective Procedia*, 2, 3, 945-953.
- Türe A. G., Hoşgün H. L, Hoşgün E. Z., Bozan B. (2022). Photocatalytic Biomass Conversion, *Catalysis: A Key to Sustainability*, İzmir, Türkiye.
- Hoşgün H. L, Türe A. G., Hoşgün E. Z., Bozan B. (2022). Photocatalytic Biomass Conversion: Effect Of Lanthanides, *Catalysis: A Key to Sustainability*, İzmir, Türkiye.

- Türe A. G., Hoşgün H. L., Hoşgün E. Z., Bozan B. (2020). Microwave-Assisted Catalytic Solvolysis of Biomass to Value-Added Chemicals. 7. Ulusal Kataliz Kongresi, Denizli, Türkiye.
- Hoşgün H. L., Türe A.G., Hoşgün E. Z., Bozan B. (2020). Combined Treatments of Lignocellulosic Biomass for Biorefineries: Microwave Assisted Acid Pretreatment and Photocatalytic Conversion. 7. Ulusal Kataliz Kongresi, Denizli, Türkiye.
- Hoşgün H. L., Türe A. G., Hoşgün E. Z., Bozan B. (2019). Photocatalytic Conversion of Coffee Husk into Valuable Products over TiO<sub>2</sub>- ZnO Catalyst. ASC-5 5th Anatolian School of Catalysis, İzmir, Türkiye.
- Türe A.G., Hoşgün H.L, Hoşgün E.Z., Bozan B. (2019). Direct Conversion of Coffee Husk to Value- Added Chemicals: Catalyst Screening in a UV- Reactor., ASC-5 5th Anatolian School of Catalysis, İzmir, Türkiye.
- Ayas T., Hoşgün H. L., Hoşgün E. Z., Türe A. G. (2017). Microwave- assisted Synthesis of 5- Hydroxymethylfurfural (5- HMF) over Metal Doped Alumina Catalyst Screening Study. International Congress on Chemistry and Materials Science, Ankara, Türkiye.
- Türe A. G., Hoşgün H. L., Hoşgün E. Z. (2017). Microwave- assisted transformation of glucose into 5- HMF over Cr doped zeolite prepared by deposition–precipitation method. 3rd International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition, Kuşadası, Türkiye.
- Türe A.G., Hoşgün H. L., Hoşgün E. Z. (2017). Microwave- Assisted Catalytic Conversion of Glucose to 5-Hydroxymethylfurfural Using Heat and Acid Treated Halloysite. 4th Anatolian School of Catalysis, İzmir, Türkiye.
- Yeşilyurt A., Türe A. G., Hoşgün H. L (2017). Catalytic upgrading of biofuel by esterification in the presence of modified halloysite nanotubes. 3rd International Conference on Engineering and Natural Sciences, Budapeşte, Macaristan.
- Hoşgün H. L, Türe A.G. (2016). Photocatalytic Degradation of Textile Dyes in the Presence of Mixed Metal Oxides. 2nd International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies, Üsküp, Makedonya.
- Hoşgün H.L, Türe A. G. (2016). Effect of Hydrothermal Time and Temperature on Structural Textural and Photocatalytic Properties of TiO<sub>2</sub>. 2nd International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies, Üsküp, Makedonya.
- Temel F., Özçelik E., Türe A.G., Tabakcı M. (2016). VOCs Sensing Properties of Bromopropylfunctionalized Calixarene In Aqueous Media. 13th Chemistry Conference for Young Scientists - ChemCYS 2016, Blankenberge, Belçika.
- Özçelik E., Temel F, Türe A. G., Tabakcı M. (2016). Sensing Studies of Methylene Chloride Inaqueous Media by Using Different Calixarene Derivatives Coated Qcm Sensors. 13th Chemistry Conference for Young Scientists-ChemCYS 2016, Blankenberge, Belçika.
- Yeşilyurt A., Türe A. G., Hoşgun H. L. (2016). Zeolite Catalysis for Bio Oil Upgrading Via Esterification, NCC6- The 6th Catalysis Conference, Bursa, Türkiye.

- Temel F., Gök G., Türe A. G., Tabakcı M. (2015). Calixarenes as Sensitive Coating Materials for QCM Sensors Sensing Studies of Ammonia in Aqueous Media, International Symposium on Nanostructured Functional Materials (NanoFunMat2014), Warszawa-Pultusk, Polonya.
- Temel F., Türe A. G., Tabakcı M. (2013). Gas Sensing Properties of Different Calixarene Derivatives, 3rd International Conference of Ecosystems, Tiran, Arnavutluk.

**Projeler:**

- Biyokütlenin Hidrotermal Sıvılaştırmasında Kullanılacak  $Al_2O_3$  Katalizör Geliştirilmesi. BTÜ-BAP (191N014), Araştırmacı.
- Lignoselülozik Biyokütleden Değerli Kimyasal Eldesinde Kullanılabilecek Katalizörlerin Geliştirilmesi. BTÜ-BAP (182D24), Araştırmacı.
- Mangan Cevherinin Sülfürik Asitte Fenolik Bileşenler Varlığında Çözünme Mekanizmasının İncelenmesi. BTÜ-BAP (2016-01-007), Araştırmacı.
- Tekstil Atıksularının Fotokatalitik Olarak Arıtılmasında  $ZnO/TiO_2$  ve  $SiO_2/TiO_2$  Katalizörlerinin Kullanımının Araştırılması. BTÜ-BAP (2015-01-010), Araştırmacı.