

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİTKİSEL ATIKLARDAN KARBONİZASYON YOLUYLA
FARKLI KULLANIM AMAÇLI KATI MATERYALLERİN
ÜRETİMİ**

CEREN KARAKAŞ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
BİYOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI
BİYOMÜHENDİSLİK PROGRAMI**

**DANIŞMAN
YRD. DOÇ. DR. DİDEM ÖZÇİMEN**

İSTANBUL, 2013

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİTKİSEL ATIKLARDAN KARBONİZASYON YOLUYLA
FARKLI KULLANIM AMAÇLI KATI MATERYALLERİN
ÜRETİMİ

Ceren KARAKAŞ tarafından hazırlanan tez çalışması 04.10.2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyomühendislik Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Didem ÖZÇİMEN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Yrd. Doç. Dr. Didem ÖZÇİMEN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. İbrahim IŞILDAK
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. F. Gülen İskender
İstanbul Teknik Üniversitesi

Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nün 2013-07-04-YL04 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında, zeytin çekirdeği ve domates sapından farklı deney koşullarında karbonizasyon yoluyla biochar üretimi gerçekleştirilmiş ve bu parametrelerin biochar ürün verimi üzerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen biocharların, biyoyakıt olarak kullanımının yanısıra farklı bir kullanım alanı olarak, bitki yetiştirme ortamı şeklinde kullanımı incelenmiştir.

Tez çalışmalarım süresince bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, ilgi ve zamanını hiç esirgemeyen, bana olan güvenini her zaman hissettiğim, çalışmaktan onur duyduğum çok kıymetli hocam Yrd. Doç. Dr. Didem ÖZÇİMEN'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Biyomühendislik bölüm serasını kullanma olanağı tanıyan Prof. Dr. İbrahim İŞILDAK hocama teşekkürlerimi sunarım.

Deneyler sırasında karakterizasyon işlemlerinde yardımcı olan Dr. Sezen GÜRDAĞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Deneyler sırasında bilgilerinden yararlandığım Biyomühendis Tufan SALAN'a, çalışmalarımda sonsuz desteği için Eczacı Müge ENGİN'e, yardımlarını paylaşmaktan hiç çekinmeyen Kimya Yük. Müh. Ece Gizem ÇAKMAK'a teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca katkılarını ve desteklerini esirgemeyen, her zaman yanımda olan sevgili aileme teşekkür ederim.

Ekim, 2013

Ceren KARAKAŞ

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	vii
KISALTMA LİSTESİ	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ	xi
ÖZET	xii
ABSTRACT.....	xiv
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	3
1.3 Orjinal Katkı	3
BÖLÜM 2	
BİYOKÜTLE.....	4
2.1 Biyokütle ve Bileşenleri.....	4
2.2 Biyokütle Dönüşüm İşlemleri.....	5
2.3 Biyokütle Karbonizasyonu	5
2.3.1 Karbonizasyon Nedir	5
2.3.2 Karbonizasyon Reaksiyon Aşamaları.....	8
2.4 Karbonizasyon Üzerine Literatür Çalışmaları	9
BÖLÜM 3	
KARBONİZASYON KATI ÜRÜNÜ (BIOCHAR).....	13
3.1 Karbonizasyon Katı Ürünün Tarihçesi	13
3.2 Karbonizasyon Katı Ürünün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	14
3.3 Toprak İyileştirici Ajan.....	17
3.4 İklim Değişikliği	20

3.5	Biocharın Toprakta Kullanımına Ait Literatür Çalışmaları.....	22
BÖLÜM 4		
4.1	Hidrofonik Sistemlerde Kullanılan Ortam Kültürleri.....	27
4.1.1	Katı Ortam Kültürü.....	28
4.1.1.1	Katı Ortam Kültür Şekilleri.....	28
4.1.1.2	Katı Ortam Olarak Kullanılan Substratlar	28
4.2	Besin Çözeltisi	31
BÖLÜM 5		
SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....		33
5.1	Biyokütle Numuneleri.....	33
5.2	Biyokütle Numunelerinin Karbonizasyonu	36
5.2.1	Karbonizasyon Reaktör Sisteminin Tanıtılması.....	36
5.2.2	Reaktörde Gerçekleştirilen Karbonizasyon Deneyleri	36
5.2.3	Karbonizasyon Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi	37
5.2.4	Karbonizasyon Sıcaklığının Katı Ürün Verimine Etkisi	38
5.2.5	Isıtma Hızının Karbonizasyon Katı Ürün Verimine Etkisi	40
5.2.6	Karbonizasyon Gaz Atmosferinin Katı Ürün Verimine Etkisi.....	42
5.2.7	Karbonizasyon Sonuçlarının İstatistiksel Değerlendirmesi.....	44
5.3	Karbonizasyon Katı Ürünlerinin Karakterizasyonu	47
5.3.1	FTIR Sonuçları	47
5.3.2	TGA Sonuçları.....	50
5.3.3	SEM Sonuçları.....	51
5.3.4	BET Sonuçları	54
5.4	Toprakta Katı Ortam Materyali İlavesi ile Bitki Gelişimi.....	54
5.5	Toprak İçermeyen Ortamda Sadece Katı Ortam Materyali ile Bitki Gelişimi.....	57
5.6	Hidrofonik Sistemde Destekleyici Olarak Katı Ortam Materyali Kullanılması Durumundaki Bitki Gelişimi.....	59
BÖLÜM 6		
SONUÇLAR ve ÖNERİLER		68
KAYNAKLAR		72
ÖZGEÇMİŞ		80

SİMGE LİSTESİ

°C	Santigrat derece
cm	Santimetre
g	Gram
I	Isıtma hızı
K	Kelvin
mg	Miligram
N	Azot gaz debisi
T	Karbonizasyon sıcaklığı

KISALTMA LİSTESİ

BET	Brauner-Emmet-Teller
FTIR	Flouresence Transform Infrared
KDK	Kasyon Değiştirme Kapasitesi
SEM	Scanning Electron Microscopy
TGA	Termogravimetrik Analiz

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1 Karbonizasyon katı ürünü kullanım ve uygulama alanları	7
Şekil 2. 2 Biyokütlenin inert bir ortam altında termal bozunması: kurutma, karbonizasyon (piroliz) ve sekonder karbonizasyon	8
Şekil 3. 1 Grafit yapısı	15
Şekil 3. 2 Karbon yüzeyinde bulunan bileşenler	15
Şekil 3. 3 Biochar ile atmosferden karbondioksit uzaklaştırması	21
Şekil 5. 1 Biyoteknolojik sera görüntüsü	33
Şekil 5. 2 Hasat sonrası serada domates sapı yığını (09.11.2013) ve kurutulmuş domates sapları.....	35
Şekil 5. 3 Zeytin çekirdekleri.....	35
Şekil 5. 4 Split tipi boru fırın reaktör.....	36
Şekil 5. 5 Karbonizasyon öncesi yüksek sıcaklığa dayanıklı porselen krozelerde tartılmış ve reaktör ortamına alınmış numuneler	37
Şekil 5. 6 Sıcaklığın zeytin çekirdeği karbonizasyon katı ürün verimine etkisi (I=5K/dak, N ₂ =500 ml/dak).....	39
Şekil 5. 7 Sıcaklığın domates sapı karbonizasyon katı ürün verimine etkisi (I=5K/dak, N ₂ =500 ml/dak).....	39
Şekil 5. 8 Isıtma hızının zeytin çekirdeği karbonizasyon katı ürün verimine etkisi (T=773 K, N ₂ =500 ml/dak).....	41
Şekil 5. 9 Isıtma hızının domates sapı karbonizasyon katı ürün verimine etkisi (T=773K, N ₂ =500 ml/dak).....	41
Şekil 5. 10 Azot debisinin zeytin çekirdeği karbonizasyon katı ürün verimine etkisi (T=773 K, I=5 K/dak).....	43
Şekil 5. 11 Azot debisinin domates sapı karbonizasyon katı ürün verimine etkisi (T=773 K, I=5 K/dak).....	43
Şekil 5. 12 Zeytin çekirdeği hammaddesi ve karbonizasyon katı ürünlerinin mikroyapı görüntüleri a) Zeytin çekirdeği hammaddesi (x 500) b) Zeytin çekirdeği hammaddesi (x1000) c) Zeytin çekirdeği karbonizasyon katı ürünü (x500) d) Zeytin çekirdeği karbon katı ürünü (x1000).....	52
Şekil 5. 13 Domates sapı hammaddesi ve domates sapı karbonizasyon katı ürünlerinin mikroyapı görüntüleri a) Domates sapı hammaddesi (x 500) b) Domates sapı hammaddesi (x1000) c) Domates sapı karbonizasyon katı ürünü (x500) d) Domates sapı karbonizasyon katı ürünü (x1000)	52
Şekil 5. 14 Domates sapı biocharının kırılğan yapısını gösteren SEM mikroyapı görüntüsü (x 2000).....	53
Şekil 5. 15 Zeytin çekirdeği ve domates sapı karbonizasyon katı ürünleri ile desteklenmiş domates fidesi saksıları	54

Şekil 5. 16 Domates fidesi saksılarının kodları: Z (zeytin çekirdeği karbonizasyon katı ürünü), D (domates sapı karbonizasyon katı ürünü) ve B (katı ürün eklenmemiş kontrol)	55
Şekil 5. 17 8/12/12 tarihinde fasulye fideleri.....	58
Şekil 5. 18 12/12/12 tarihinde fasulye fideleri.....	58
Şekil 5. 19 26/12/12 tarihinde fasulye fideleri.....	58
Şekil 5. 20 Sera hidrofonik bitki büyüme sistemleri genel görüntüsü.....	60
Şekil 5. 21 Hidrofonik sistemde kök destekleyici olarak farklı katı ortam materyallerini içeren domates fideleri (11.01.2013)	61
Şekil 5.22 6D, 5D, 4D, 3D, 2D ve 1D kodlu domates bitki boylarının karşılaştırması (19.04.2013).....	62
Şekil 5. 23 5D ve 4D kodlu domates bitki boylarının karşılaştırması	63
Şekil 5. 24 4D ve 3D kodlu domates bitki boylarının karşılaştırması	64
Şekil 5. 25 3D ve 2D kodlu domates bitki boylarının karşılaştırması	65

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 3. 1	Piroliz sıcaklığının biochar özelliklerine etkisi..... 16
Çizelge 4. 1	Besin solüsyonu, bitki dokusunda esansiyel element konsantrasyon aralıkları ve maksimum verim için gerekli yıllık miktarları..... 32
Çizelge 5. 1	Zeytin ve domatesin Türkiye ve Dünya üretim değerleri (ton)..... 34
Çizelge 5. 2	Zeytin ve domatesin Türkiye ve Dünya ekili alanları (hektar)..... 34
Çizelge 5. 3	Zeytin çekirdekleri karbonizasyon deney sonuçları..... 37
Çizelge 5. 4	Domates sapları karbonizasyon deney sonuçları..... 38
Çizelge 5. 5	Zeytin çekirdeğinin farklı karbonizasyon parameterleri sonucu elde edilen katı ürün verimleri için tasarım matrisi..... 45
Çizelge 5. 6	Domates sapının farklı karbonizasyon parameterleri sonucu elde edilen katı ürün verimleri için tasarım matrisi..... 45
Çizelge 5. 7	İstatistiksel değerlerin ANOVA sonuçları..... 46
Çizelge 5. 8	Zeytin çekirdeği hammaddesinin FTIR analiz spektrumuna göre tanımlanabilen fonksiyonel gruplar..... 48
Çizelge 5. 9	Domates sapı hammaddesinin FTIR analiz spektrumuna göre tanımlanabilen fonksiyonel gruplar..... 48
Çizelge 5. 10	Zeytin çekirdeği karbonizasyon katı ürünlerin FTIR analiz spektrumuna göre tanımlanabilen fonksiyonel gruplar..... 48
Çizelge 5. 11	Domates sapı karbonizasyon katı ürünlerin FTIR analiz spektrumuna göre tanımlanabilen fonksiyonel gruplar..... 49
Çizelge 5. 12	Numunelerin kısa analiz sonuçları (kuru temel)..... 50
Çizelge 5. 13	Karbonizasyon katı ürünlerinin kısa analiz sonuçları (kuru temel)..... 51
Çizelge 5.14	Farklı zamanlarda bitki boylarının karşılaştırılması amaçlı alınan bitki boyu ölçüm değerleri..... 56
Çizelge 5. 15	Katı ortam materyalleri..... 57
Çizelge 5. 16	Domates fidelerinin uzunlukları..... 62

BİTKİSEL ATIKLARDAN KARBONİZASYON YOLUYLA FARKLI KULLANIM AMAÇLI KATI MATERYALLERİN ÜRETİMİ

Ceren KARAKAŞ

Biyomühendislik Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Didem Özçimen

Biyokütlenin karbonizasyon işlemiyle, havasız veya inert ortamda ısı etkisiyle bozundurulmasıyla, karbon içeriği yüksek katı, sıvı ve gaz ürünler elde edilmektedir. Biochar olarak adlandırılan karbonizasyon katı ürünü, biyoyakıt, metal indirgeyici, toprak iyileştirici ve aktif karbon gibi pek çok uygulama alanına sahip bir materyaldir. Toprak iyileştirici materyal olarak kullanımında, toprak asitliğini gidermesi, toprak katyon değiştirme kapasitesi ve su tutma kapasitesini iyileştirmesi, toprak için yararlı mikroorganizmalar için yaşam alanı oluşturması en önemli özelliklerindendir. Dünya nüfusundaki artış ile birlikte daha fazla sayıda yiyecek gereksiniminin oluşması, verimli tarım arazilerinin azalması, topraklı tarımın yanı sıra topraksız tarım tekniklerinin de gelişmesini sağlamıştır. Biochar tarımda toprak iyileştiriciliğinin yanı sıra topraksız tarımda da toprak yerine geçebilecek bir materyal olarak da kullanıma sahiptir. Hidrofonik sistem topraksız tarım yöntemlerinden birisi olup, besin solüsyonunda optimum bitki yetiştirme tekniğidir. Hidrofonik sistemlerde bitki kök ortamını destekleyici pek çok çeşitlilikte inert ve organik substratlar kullanılır. Biochar, sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özellikleri ile hidrofonik sistemlerde, organik substrat sınıfında kök ortam destekleyici olarak çok yüksek bir kullanım potansiyeline sahiptir.

Bu çalışmada, zeytin çekirdeği ve domates sapından split tipi boru reaktör kullanılarak farklı deney koşullarında biochar üretimi gerçekleştirilmiş ve sıcaklık, azot gazı debisi ve ısıtma hızının karbonizasyon katı ürün verimi üzerine etkisi incelenmiştir. En yüksek katı ürün (biochar) verimi değerleri 773 K karbonizasyon sıcaklığı, 5K/dak ısıtma hızı

ve 500 ml/dak sürükleyici azot gazı debisi koşullarında sırasıyla zeytin çekirdeği için % 32.58 ve domates sapı için % 37.53 olarak elde edilmiştir. Karbonizasyon katı ürünlerinin karakterizasyon işlemleri, FTIR, TGA, SEM ve BET cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Karbonizasyon katı ürünlerinin hem toprağa ilavesi şeklinde hem de direkt topraksız tarım katı ortam materyali olarak kullanımını araştırmak amacıyla domates fidesi yetiştirmede denenmiş, farklı oranlardaki karışımlarıyla perlit ve hindistan cevizi lifi gibi diğer topraksız tarımda kullanılan materyallerle karşılaştırması sunulmuştur. Tüm katı ortam materyalleri içinde, en uzun domates fidesi zeytin çekirdeği biocharı ortamında elde edilmiştir. Elde edilen tüm sonuçlar, zeytin çekirdeği biocharının topraksız tarım teknikleri için katı ortam materyali olarak kullanımını desteklemektedir.

Anahtar Kelimeler: Biyokütle, biochar, karbonizasyon, topraksız tarım, hidrofonik sistem.

ABSTRACT

THE PRODUCTION OF SOLID MATERIALS FROM VEGETABLE RESIDUES BY CARBONIZATION FOR DIFFERENT USAGE AREAS

Ceren KARAKAŞ

Department of Bioengineering

MSc. Thesis

Adviser: Assist. Prof. Dr. Didem ÖZÇİMEN

Carbonization process are applied to produce solid, liquid and gas products with high carbon content by heating the biomass in the absence of air. Biochar, solid product of carbonization process, is used in many applications such as biofuel, metal reductant, soil amender and actived carbon. When used as a soil amender, most important characteristics of biochar are increasing soil pH, improving soil CEC and water holding capacity, and providing refugia for microorganisms. High demand for food as a result of increase in world population and decrease in available fertile cultivation areas provided development of soilless culture techniques as well as those for soil culture. As well as its soil ameliorant effects, biochar can also be used as substrate instead of soil. Hydroponic system, one of the soilless culture methods, is the technique for providing optimum plant growth in nutrient solution. There are various inorganic and organic substrates for supporting plant root in hydroponic systems. By its physical and chemical properties, biochar has a high potential to be used in hydroponic system, in the class of organic substrates.

In this study, by using split type pipe reactor under different experimental conditions, biochars were produced from olive seed and tomato stalk and the parameters such as carbonization temperature, nitrogen gas flow and heating rate that effect on biochar yield were investigated. Maximum solid product (biochar) yield under 773 K carbonization temperature, 5K/min heating rate and 500 ml/min nitrogen gas flow

conditions for olive seed and tomato stalk are 32.58 % and 37.53 %, respectively. Characterization process of carbonization solid products are performed by using FTIR, TGA, SEM ve BET devices.

To investigate the effect of carbonization solid products by applying into soil and using as solid growing medium in soilless culture, tomato seedlings have grown and comparison of carbonization products and their mixtures at different ratios with other substrates used in soilless culture such as perlite, coconut coir presented. Among all solid growing mediums, the highest tomato seedling is obtained in the olive seed biochar medium. All of the results support olive seed biochar to be used as solid growing medium for soilless techniques.

Keywords: Biomass, biochar, carbonization, soilless culture, hydroponic system.

1.1 Literatür Özeti

Biyokütle, ana bileşenleri karbonhidrat bileşikleri olan, bitkisel veya hayvansal kökenli tüm doğal maddelerdir. Biyokütlenin havasız veya inert ortamda ısı bozunmaya uğratılması sonucu enerji içeriği yüksek fosil yakıtlara alternatif katı, sıvı ve gaz yakıtlar üretilebileceği gibi farklı kullanım amaçlarına sahip karbonca zengin değerli malzemelerin de eldesi gerçekleştirilebilir. Karbonizasyon işleminde, biyokütle havasız veya inert ortamda termal dekompozisyon işlemine uğratılarak karbonca zengin ürünler elde edilir. Karbonizasyon işlemi sonucu elde edilen katı ürün char, karbon içeriği yüksek katıdır. Karbonizasyon katı ürünü adsorbent olarak, yakıt olarak, metalurjik amaçlarla ve çeşitli kimya endüstrilerinde kullanılabilir.

Ham madde olarak kullanılacak biyokütlenin fiziksel ve kimyasal özellikleri, ısıtma hızı, azot gazı debisi ve sıcaklık gibi farklı proses parametreleri karbonizasyon işlemi ile elde edilecek katı ürün verimini etkiler [1]. Enerji kaynağı olarak kullanımlarının yanı sıra, biocharlar son yıllarda tarım amaçlı olarak da kullanılmaktadır. Gıda ihtiyacı dolayısıyla tarım, insan hayatında vazgeçilmez alanlardan birisidir. Dünya tarımı son birkaç yıldır değişikliğe uğramış olup ve günümüzde de bu değişim devam etmektedir. Bu değişikliğin nedeni dünya çapında hızla gelişen bilimsel, ekonomik ve teknolojik yeniliklerdir. Dünya popülasyonundaki artış ile birlikte hayat standartlarında iyileşme daha yüksek verimli yiyecek taleplerine yol açmıştır. Dünya çapındaki bu eğilim kontrollü kültivasyon (toprak yetiştirme) sistemlerinin önünü açmıştır [2].

Bilindiği üzere toprak bazlı tarımsal faaliyetler, bitki için zararlı böcekler, toprak ve su tuzluluğu, toprakta bulunan kimyasal kalıntılar, verimsiz topraklar ve sulama sorunları

gibi pek çok problemi beraberinde getirmiştir [3]. Ancak, topraksız tarım, geleneksel üretim yöntemleri ile kıyaslandığında pek çok avantaja sahiptir. Topraksız tarım, toprağın olmadığı ya da toprağın verimsiz olduğu alanlarda bitki yetiştirme olanağı sunar. Toprak yorgunluğunu ortadan kaldırarak, devamlı üretim sağlar. Toprak kaynaklı hastalık ve zararlılar ile ilgili problemler ortadan kalkar. Su ve gübre tasarrufu sağlanır [4]. Topraklı tarıma kıyasla, çok daha verimli bitki gelişimi sağlayan önemli faktörler üzerinde çok daha iyi kontrol sağlanabilmesi, topraksız tarımın tercih edilmesinin nedenlerinden birisidir [2]. Ayrıca, toprak ve yer altı sularının kirlenme sorunu ortadan kaldırılmış olur [4].

Topraksız ortamda, herhangi bir katı ortam substratı kullanılmadan bitki büyütme su kültüründe gerçekleştirilmiştir. Bu tür bitki geliştirme yöntemi 'Hidrofonik' olarak bilinmektedir. Bu terim 1937 yılında ilk defa Profesör William Gericke tarafından ortaya atılmıştır [2]. Hidrofonik teknik neredeyse piramitler kadar eski tarihlere uzanmaktadır. Hidrofonik tekniğin, dünyanın yedi harikasından biri, Babil'in asma bahçelerinde başladığına inanılmaktadır ve muhtemelen hidrofonik yöntem ile bitki geliştirmek için yapılan ilk başarılı çalışmadır [5].

Topraklı üretim ile karşılaştırıldığında, bitkilerin topraksız kültür ortamı, konteynırlarda, sınırlı kök sisteminden ve azaltılmış kök-alan hacminden oluşmaktadır. Bu koşullar altında büyüme ortamının fiziksel ve kimyasal özellikleri iyi bir havalandırma sağlamanın yanı sıra, bitki için yeterli miktarda besin ve su tutunumunu gerçekleştirebilecek şekilde olmalıdır [2]. Buna ek olarak, iyi bir büyüme ortamı; iyi destek sağlamalı, sistemi tıkamamalı, besin solüsyonu etkilememeli ve iyi gözenek boyutuna sahip olmalıdır [6]. Hidrofonik sistemlerde büyüme ortamı olarak çeşitli materyaller kullanılabilir. Torf, perlit, poliüretan vb. pek çok substrat tercih edilmektedir [2]. Organik madde içeriği, karbon/nitrojen oranı, bulk yoğunluğu, katyon değiştirme kapasitesi, pH seviyesi ve agregatın sahip olduğu besin elementleri, büyüme ortamı için oldukça önemli karakteristiklerdir [7]. Biochar sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özellikleri ile hidrofonik ortamda büyüme ortamı olarak kullanıma aday bir materyaldir. Biochar oldukça gözenekli yapıdadır. Sahip olduğu makroporlar havalandırma sağlamanın yanı sıra, mikroorganizmalar için bir yaşam alanı oluşturur [8]. Biocharın sahip olduğu düşük miktarlardaki kimyasal maddeler, hormon görevi üstlenerek bitki gelişimine yardımcı olur. Aynı zamanda, biochar sahip olduğu fiziksel

ve kimyasal özellikleri ile bitki büyümesine yardımcı olan rhizobakteri ve mantar gelişimini destekleyici niteliktedir [9].

1.2 Tezin Amacı

Bu tezin amacı öncelikle, zeytin çekirdeği ve domates sapından farklı deney koşullarında biochar (katı ürün) üretiminin gerçekleştirilmesi ve bu parametrelerin biochar ürün verimi üzerine etkisinin incelenmesidir. Buna ilaveten, elde edilen biocharın karakterizasyonunun belirlenmesinden sonra, biyoyakıt olarak kullanımının yanısıra farklı bir kullanım alanı olan, bitki yetiştirme ortamı olarak kullanımının araştırılmasıdır.

1.3 Orjinal Katkı

Bu çalışmada, bitkisel atık olarak ortaya çıkan zeytin çekirdeği ve domates sapı biyokütle kaynaklarının farklı koşullardaki karbonizasyon davranımının incelenmesi sonrasında, elde edilen ürünlerin biyoyakıt amaçlı olarak biochar şeklinde kullanımından farklı olarak bitki yetiştirme ortamı ve/veya ilavesi şeklinde denenmesi bir farklılık oluşturacak ve literatüre orijinal katkı sağlayacaktır.

BÖLÜM 2

BIYOKÜTLE

2.1 Biyokütle ve Bileşenleri

Biyokütle, temel bileşenleri karbonhidrat olan, bitkisel ve hayvansal kökenli, yenilenebilir doğal maddeler olarak tanımlanır [1]. Biyokütle yenilenebilir bir enerji kaynağıdır; kömür, petrol ve doğal gaz sıralamasında 4. sırada yerini alır [10].

Biyokütle, genellikle karbon, hidrojen, oksijen ve nitrojenden meydana gelir [11]. Selülozik biyokütle, selüloz, hemiselüloz ve lignin içerir [1].

Selüloz, biyokütlenin en büyük fraksiyonunu oluşturur ve ağırlıkça % 38-50 kadardır. Selüloz, bir glikoz polimeridir. Ortalama molekül ağırlığı 100,000'dir ve (1,4)-D-glukopiranoz düz zincirlerinden oluşur. Diğer glukan polimerlerinin aksine, nişasta gibi, selülozun tekrarlayan birimleri glikoz olmayıp, bir disakkarit olan sellobiyozdur. İlk olarak, bitkilerin hücre duvarlarında bulunur [12]. Kapalı formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ ile gösterilir (formülde n polimerizasyon derecesini belirtir) [1].

Hemiselüloz, hücre duvarında selüloz ile birlikte yer alan, kompleks bir polisakkarittir [11]. Biyokütlenin ağırlıkça yaklaşık olarak % 20-40'ına tekabül eder [12]. Selülozun aksine, hemiselüloz seyreltik alkalide çözünebilir [11]. $(C_5H_8O_4)_n$ kapalı formülü ile gösterilir. Hemiselülozlar hidroliz edildiğinde odun şekeri olan ksiloz, arabinoz, metanol ve asetik asit gibi maddeler meydana gelir [1].

Biyokütlenin üçüncü bileşeni olan lignin, amorf, yüksek molekül ağırlıklı bir bileşiktir. biyokütlenin ağırlıkça %15-25'ini oluşturur [12]. Sert odunlar ile kıyaslandığında, yumuşak odunlarda lignin içeriği daha yüksektir [1]. Lignin, lignoselülozik kompleks formunu oluşturmak üzere, çoğunlukla, komşu selüloz fiberlerine bağlanır. Bu

kompleks ve lignin tek başına mikrobiyal sistemler ve pek çok kimyasal ajanlar tarafından dönüşüme karşı çoğunlukla dayanıklıdır. Ligninlerin içerisinde çözünemediği güçlü sülfürik asit muamelesi ile bu kompleks kırılabilir ve lignin fraksiyonu ayrılabilir. Lignin, hemiselüloz ve selüloz ile kıyaslandığında, hidroskopikliği daha azdır [11].

Biyokütle kaynakları pek çok doğal ve türemiş maddeleri içerir. Bunlar: odunsu ve otsu türler, odunsu atıklar, tarımsal ve endüstriyel atıklar, atık kağıt, talaş, hayvansal atıklar, su bitkileri, alg vb. olarak sıralanabilir [11]. Metoksil, karbonil ve hidroksil gruplarını içeren metoksil fonksiyonel grup, ligninde bulunan en karakteristik fonksiyonel gruptur [13].

2.2 Biyokütle Dönüşüm İşlemleri

Biyokütle dönüşüm işlemleri, termokimyasal ve biyolojik proseslerden oluşmaktadır. Yanma, karbonizasyon ve gazlaştırma termokimyasal prosesler; anaerobik ve fermentasyon ise biyolojik proseslerdir [1]. Termal biyokütle dönüşüm prosesi, doğrudan yakma ile ısı ve elektrik üretimi amaçlanırken, kimyasal proses olan karbonizasyon ve gazlaştırma işlemlerinde, üretimini takiben işlem görecektir olan sıvı ve gaz yakıt üretimi amaçlanır [10]. Termokimyasal proses ürünleri; char (katı ürün), sıvı ürünler (bio-yag/tar) ve gaz ürünlerdir (CO , CO_2 , H_2 ve $\text{C}_1\text{-C}_2$ hidrokarbonları) [12]. Biyolojik dönüşüm işleminin ürünleri ise etanol, biyogaz ve hidrojen'dir [1].

Biyokütle kaynaklarına uygulanan dönüşüm süreçleri üç başlık altında incelenebilir; fiziksel, termokimyasal ve biyolojik süreçler. Fiziksel süreçler: su giderme, boyut küçültme, yoğunluk arttırma, kurutma ve ayırmadır. Termokimyasal süreçler doğrudan yakma, karbonizasyon, sıvılaştırma, gazlaştırma; biyolojik süreçler ise hidrojen üretimi, biyogaz üretimi ve etanol üretimi ile anaerobik bozundurmadır [1].

2.3 Biyokütle Karbonizasyonu

2.3.1 Karbonizasyon Nedir

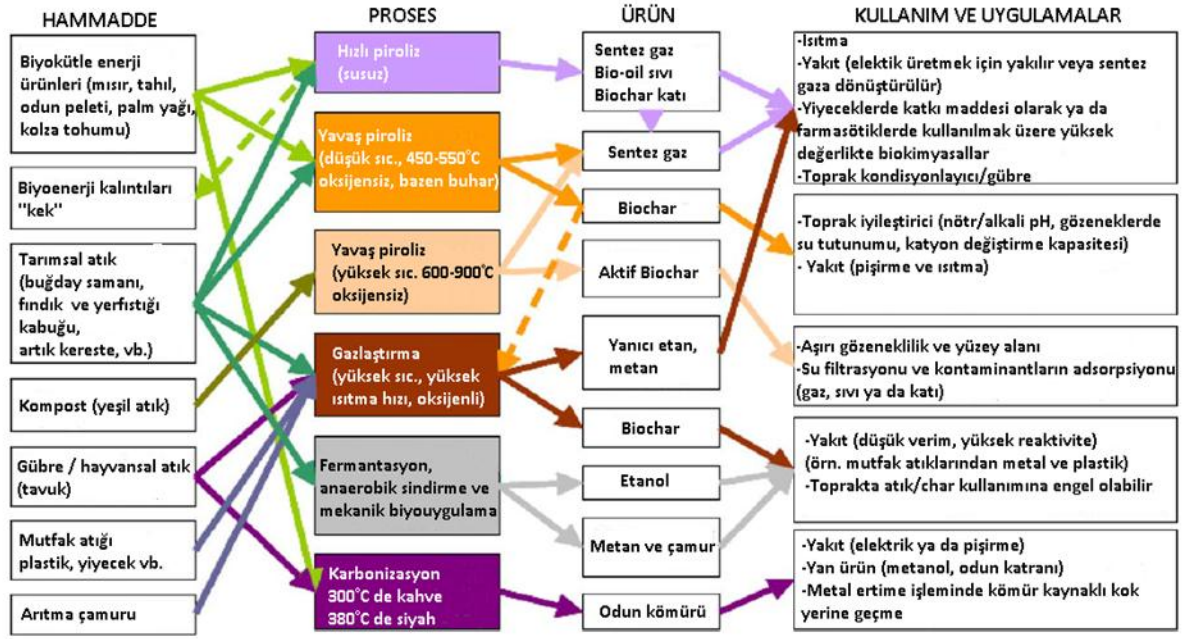
Biyokütle dönüşümünün termal ve kimyasal prosesleri, ısı ve elektrik üretmek için direk yakma, daha sonra işlem görecektir olan sıvı ve gaz yakıtları üretmek için ise karbonizasyon ve gazlaştırmadan oluşur [10].

Karbonizasyon işlemi, biyokütlenin havasız veya inert ortamda termal bozundurulmaya uğratılması sonucu karbonca zengin ürün eldesi işlemidir [1].

Karbonizasyon sonucu oluşan reaksiyon ürünleri 3 gruba ayrılabilir [14]:

- Kalıcı gazlar (CO_2 , CO , CH_4 , H_2 ve C_2 hidrokarbonları)
- Pirolitik sıvı (bio-oil/tar)
- Char

Karbonizasyon işleminin ana ürünü, karbonca zengin katı ürün “char” olarak adlandırılır [1]. Karbonizasyon katı ürünü, yenilenebilir yakıt ya da metal indirgeyici, toprak iyileştirici, aktif karbon ve biokarbon elektrotları gibi diğer uygulamalarda kullanılır [14]. Daha detaylı incelenecek olursa, karbonizasyon katı ürünü, char, çeşitli kullanım alanlarına sahiptir: Yakıt olarak kullanıldığında, doğrudan (pişirme, ısınma, tütün kurutma), karışım olarak (katı-su karışımları, katı-fuel karışımları, katı-bitkisel yağ karışımları) ve briketleme ile yakıt olarak kullanılır. Metalurjik amaçlı kullanım alanları; bakır, dökme demir, pirinç, nikel, çelik, zırhlı plaka, dökme plaka ve alüminyum üretimi olarak sıralanabilir. Biocharın kimya endüstrisinde de geniş bir kullanım alanı vardır. Bunlar aktif karbon, karbon siyahı, karbondisülfür, silisyum karbür, kalsiyum karbür, karbonmonoksit, potasyum siyanür, pastel boya, ilaç, ısıl işlem ve toprak ıslahı olarak adlandırılır [1]. Karbonizasyon işlemi sonrası biyokütle ürünlerinin kullanım alanları aşağıda Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1 Karbonizasyon katı ürünü kullanım ve uygulama alanları [12]

Sıcaklığa bağlı olarak, char fraksiyonu farklı derecelerde inorganik madde, dönüştürülmemiş organik katı ve karbon kalıntıları içerir. Sıvı fraksiyonu, organik kimyasallar ve suyun oluşturduğu kompleks bir karışımdır. Karbonizasyon sıvı ürünleri, oksijenlenmiş alifatik ve aromatik bileşenlerin kompleks karışımıdır. Tar, doğal reçine, ara karbonhidratlar, fenol, aromatikler, aldehitler, bunların kondenzasyon ürünleri ve diğer türevlerini içerir. Gaz fraksiyonu ise CO_2 , CO , CH_4 , H_2 , C_2H_6 , C_2H_4 ve su buharı içerir [11].

Biyokütle karbonizasyonunu etkileyen faktörler, biyokütlenin özellikleri ve süreç parametreleri olarak iki başlık altında incelenebilir. Biyokütle özellikleri organik yapı, inorganik yapı, gözeneklilik, nem içeriği, uçucu bileşenler, kül miktarı, tane boyutu, ısı değeri, selüloz/lignin oranı, sabit karbon/uçucu madde oranı, alkali metal içeriğidir. Süreç parametreleri ise sıcaklık, ısıtma hızı, gaz ortamın özellikleri (inert gaz, reaktif gaz, basınç), katalizör, reaktörde kalma süresi ve reaktör geometrisidir [1].

Yüksek oranda katı ürün verimi için gerekli proses koşulları düşük sıcaklık ve düşük ısıtma hızıdır. Amaç sıvı ürün verimini maksimize etmek ise, proses koşulları düşük sıcaklık ve yüksek ısıtma hızı olarak sıralanabilir. Yüksek verimde gaz ürün elde etmek için yüksek sıcaklık, düşük ısıtma hızı ve reaktörde uzun kalma süresi gereklidir [11].

2.3.2 Karbonizasyon Reaksiyon Aşamaları

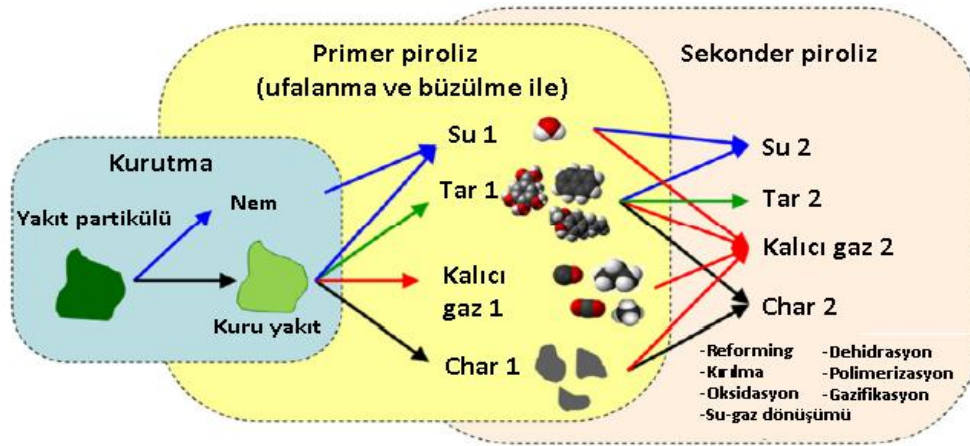
Karbonizasyon 3 aşamadan oluşur:

1.adım: Biyokütle→Su+ Reaksiyona girmemiş kalıntı

2.adım: Reaksiyona girmemiş kalıntı→(Uçucu+Gaz)₁+(Char)₁

3.adım: (Char)₁→(Uçucu+Gaz)₂+(Char)₂

Aşağıda Şekil 2.2’de karbonizasyon aşamaları adım adım şematik olarak sunulmuştur.



Şekil 2.2 Biyokütlenin inert bir ortam altında termal bozunması: kurutma, karbonizasyon (piroliz) ve sekonder karbonizasyon [15]

Yukarıdaki mekanizmalara göre, biochar, 3 reaksiyon aşaması sonucu oluşur. İkinci adımda oluşan primer biochar, biocharın kimyasal düzenlenmesi ile karbonca zengin katı ürüne dönüşür [16]. Önce ilk aşama (karbonizasyona hazırlık) 120-200 °C arasında gerçekleşir ve hafif bir kütle kaybı meydana gelir. Karbondioksit, karbonmonoksit ve suyun açığa çıkması ile birlikte karbonil grupları, serbest radikallerin oluşumu ile birlikte bağ kırılması gerçekleşir. Primer karbonizasyon, katı ürün dekompozisyonunun olduğu asıl karbonizasyon reaksiyonudur. Büyük derecede kütle kaybı söz konusudur [13]. Primer uçucular, biyokütlenin bileşenleri olan selüloz, hemiselüloz, lignin ve ekstraktiflerin kimyasal bağlarının termal kırılması sonucu oluşur. Primer uçucular, gaz ürünler (CO₂, CO, CH₄) ve yoğunlaşabilir ürünlerdir (organik bileşenler ve su). Primer karbonizasyon aşaması 500°C den düşük sıcaklıklarda, uçucu olmayan karbonca-zengin katı ürün (char) oluşumu ile sonlanır [15].

Sekonder karbonizasyon, C-H ve C -O bağlarının devamlı kırılması ile katı ürün oluşum sürecinin devam ettiği bir aşamadır [13]. Daha yüksek sıcaklıklarda, katı ürün içerisinde

açığa çıkmış primer uçucular sekonder reaksiyonlara maruz kalır. Kırılma, reforming, dehidrasyon, kondenzasyon, polimerizasyon, oksidasyon ve gazifikasyon reaksiyonları gibi homojen veya heterojen olarak meydana gelen seri ve paralel reaksiyonlar meydana gelir. Primer reaksiyon sonucu oluşan katı ürün, char, organik uçucuların daha hafif gazlara dönüşmesi (kırılma) ve sekonder char oluşumu (polimerizasyon) açısından sekonder reaksiyon süresince aktif olabilir. Ayrıca üniform partiküllerde, ısıtma hızı, kuruma ve primer piroliz işlemini sağlarken, üniform yapı partiküller içerisinde sekonder reaksiyon oluşumunu limitler. Ancak üniform olmayan partiküllerde, sekonder reaksiyon partikül içerisinde oluşur ve char verimini artırır. Partikül kalınlığının artması ile, partikül içerisinde primer piroliz ile oluşan ürünlerin taşınım zamanı artar ve char tabakasından geçiş daha da zorlaşır. Bu durum char verimini arttırıcı yönde etki eder [15].

2.4 Karbonizasyon Üzerine Literatür Çalışmaları

Kim vd. [16], karbonizasyon sıcaklığının katı ürün yapısı ve fizikokimyasal özelliklerine olan etkisini incelemişlerdir. Karbonizasyon katı ürünü, sabit bir reaktör içerisinde değişik sıcaklık aralıklarında (300-400-500°C) hızlı karbonizasyon işlemi ile elde edilmiştir. 300°C'den 500°C'e sıcaklık artışı, karbonizasyon katı ürün verimini % 60.7'den % 14.4'e düşürmüştür. Elementel analiz sonuçlarına göre, 500°C'de katı üründe H/C ve O/C oranlarında 0.33'den 0.6'a düşüş, 300°C'de ise yine H/C ve O/C oranlarında sırası ile 1.01 ve 0.36 düşüş gözlenmiştir. Karbonizasyon süresince, oksijen ve hidrojen ortamdan uzaklaşmış ve geriye kalan karbon formu aromatik karbon bağları oluşturmuştur. Bu şekilde 400°C ve 500°C'de elde edilen karbonizasyon katı ürünlerinin yüksek derecede aromatik karbon yapısından oluştuğu sonucuna ulaşılmıştır.

Özçimen ve Meriçboyu [17], sıcaklık, nitrojen gaz debisi ve ısıtma hızının üzüm çekirdeği ve kestane kabuğu biyokütlelerinin katı ürün verimlerine etkisini incelemişlerdir. Karbonizasyon, değişik sıcaklık (723 K ve 823 K), nitrojen gaz debisi (0 ve 1000 cm³/dak.) ve ısıtma hızı (5 ve 20 K/dak.) koşullarında gerçekleştirilmiştir. Isıtma hızı ve nitrojen gaz debisi ile karşılaştırıldığında, sıcaklık en etkili parametre olarak görülmüştür. Katı ürün verimlerinin artan sıcaklık, nitrojen gaz debisi ve ısıtma hızı ile azaldığı sonucuna varılmıştır.

Manyà vd. [18], mutlak basınç ve pik sıcaklığının biyokütle karbonizasyon davranışına etkisini incelemişlerdir. Karbonizasyon deneyleri, 400-550°C sıcaklık aralığında, 0.1-1.5 MPa basınç aralığında, nitrojen atmosferi altında ve 5 Kdak⁻¹ lineer ısıtma hızı ile gerçekleştirilmiştir. Karbonizasyon katı ürün verimi, karbonizasyon pik sıcaklığında (550°C) ve en yüksek basınç değerinde (1.5 MPa) azalma göstermiştir. Ortalama basınç değerlerinde karbonizasyon verimindeki artış, katı partikül içerisinde sekonder reaksiyonların (uçucu maddenin repolimerizasyonu) oluşumunu sağlayan uçucu maddelerin ortamda artan basınçla beraber daha uzun süreli kalması ile ilgilidir. Karbonizasyon sıcaklığı ve basıncında artış, daha yüksek seviyede sabit karbon içeriği ile sonuçlanmıştır.

Imam ve Capareda [19], lignoselülozik biyokütlenin pirolitik dönüşüm işlemini incelemişlerdir. 400°C, 500°C ve 600°C sıcaklıklarında katı (biochar), sıvı ve gaz ürün elde edilmiştir. Sıcaklığın 400°C 'den 600°C'e çıkarılması ile katı ürün verimi % 48'den % 25'e azalmış, sıvı ürün verimi % 22'den % 37'e ve gaz ürün verimi ise % 8'den % 26'a artış göstermiştir. Elde edilen katı ürünün karbon gömme ve toprak kalitesini iyileştirme amaçlı olarak kullanılabileceği belirlenmiştir. Elde edilen katı ürünün elementel kompozisyon ve fiziksel özelliklerinin analizlerine göre, artan karbonizasyon sıcaklığı ile biocharın yüzey alanı ve gözenek hacminde artış, oksijen, nitrojen ve hidrojen içeriğinde azalma, katı ürün içeriğinde (%) artma gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır.

Wannapeera vd. [20], odunsu biyokütlenin (*Leucaena leucocephala*) farklı sıcaklık ve reaktörde kalma süresi parametreleri ile torrefaksiyon işleminde pirolitik davranışını TG-MS tekniği ile incelemişlerdir. Torrefaksiyon (düşük sıcaklık <300°C ve inert bir ortamda termal uygulama tekniği) işlemine uğramış ürünün karbon içeriği ve kalorifik değeri artan sıcaklık ve reaktörde kalma süreleri ile birlikte arttığı belirlenmiştir. Karbonizasyon süresince tar verimi, artan reaktörde kalma süresi ile azalmıştır. Çapraz bağlanma reaksiyonlarının karbonizasyon katı ürün veriminde artış, tar veriminde azalmaya neden olduğu ve reaktörde kalma süresinin artışı ile birlikte daha fazla çapraz bağlanma reaksiyonunun olduğu sonucuna varılmıştır.

Fu vd. [21], sıcaklık ve ısıtma hızının pirinç atığından elde edilmiş karbonizasyon katı ürün gözenekliliğine etkisini incelemişlerdir. Katı ürün verimi, yüksek ısıtma hızı ve artan sıcaklık (600-1000°C) ile yaklaşık % 16 azalmıştır. Sıcaklık artışı ile, yüksek

sıcaklıklarda hammaddenin daha fazla primer bozunmaya uğraması ya da katı ürün kalıntısının sekonder bozunmaya uğraması sonucu katı ürün verimindeki artış gözlenmiştir. Karbonizasyon katı ürün verimi azalan ısıtma hızı ile artmıştır. Yüksek ısıtma koşullarında, katı ürün gözenekliliği artan sıcaklık ile artarken, maksimum porozite gelişimi 900°C’de gözlenmiştir. Yüksek sıcaklıkta daha fazla devolatilizasyon reaksiyonları meydana geldiği ve daha fazla gözenekli yapı oluştuğu saptanmıştır. Artan sıcaklık ile birlikte polimerizasyon reaksiyonları artmış, gözenek çapı yavaşça azalmış ve mikro, mezopor gelişimi ile porozite miktarında artış görülmüştür.

Al-Wabel vd. [22], karbonizasyon sıcaklıklarının (200°C-800°C) katı ürün kimyasal kompozisyonu ve karakteristiklerine etkisini incelemişlerdir. Artan sıcaklık ile birlikte katı ürün verimi azalmıştır. Artan sıcaklık ile birlikte sabit karbon içeriği artış göstermiştir. Yüksek sıcaklıkta elde edilen biocharlar daha dayanıklı olup ve mikrobiyal bozunmaya karşı daha fazla direnç gösterir ve bu şekilde topraktan atmosfere CO₂ salınımı işlemini yavaşlatmış olur. Düşük sıcaklık ile karşılaştırıldığında, yüksek sıcaklıkta karbonize edilen katı ürünlerin, karbonu toprağa gömme bakımından daha yüksek potansiyeline sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Amutio vd. [23], biyokütlenin konik ağızlı yatak reaktörde, 400-600°C sıcaklık aralığında flaş karbonizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Sıcaklığın karbonizasyon verimi ve ürün özellikleri üzerine etkisini incelemişlerdir. 500°C’de en yüksek sıvı ürün verimi (ağırlıkça % 75) elde edilmiştir. Düşük sıcaklıklarda gaz ürün verimi oldukça düşük miktarda çıkmıştır ve karbondioksit, karbonmonoksit ve az miktarda metan, hidrojen ve C₂-C₄ hidrokarbonlarından oluştuğunu saptamışlardır. 600°C’de elde edilen karbonizasyon katı ürünlerin geniş bir yüzey alanına sahip olduğu ve aktif karbon üretimi için uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Düşük sürükleyici gaz debisinde, sürükleyici gaz hızının sıcak uçucuları kondenzasyon bölgesine transfer etmesi bakımından düşük olduğu ve artan reaktörde kalma süresinin termokimyasal piroliz ürünlerinin termokimyasal kırılmaları yol açtığı sonucuna ulaşılmıştır.

Mohamed vd. [24], sabit yataklı reaktör içerisinde reaktörde kalma süresi ve sürükleyici gaz debisinin biyokütle ürünlerine etkisini incelemişlerdir. Her bir deney, 442.15°C pirolis sıcaklığı, 50°C/dak ısıtma hızı ve 150 cm³/dak sürükleyici gaz debisi koşullarında yürütülmüştür. İlk denemede reaktörde kalma süresinin etkisi incelenmiştir. 6, 8, 10 ve 12 dakikalık parametrelerde, 10 dakikalık reaktörde kalma süresi ile, % 45.72 ile en

yüksek sıvı ürün verimi, % 25.88 katı ürün ve % 28.40 gaz ürün verimleri elde edilmiştir.İkinci denemede, sürükleyici gaz debisi 50, 200, 300, 400 ve 500 cm³/dak olarak değiştirilmiştir. 200 cm³/dak sürükleyici gaz debisinde, % 45.02 ile en yüksek sıvı ürün verimi, % 26.69 katı ürün ve % 27.29 gaz ürün verimleri elde edilmiştir.

Lee vd. [25], tarımsal verimliliği arttırmak ve atmosferden karbondioksit salınımını önlemek amacıyla karbonizasyonla katı ürün eldesi üzerine çalışma yapmışlardır. 300-700°C sıcaklık ve 10°C/dak karbonizasyon koşullarında, 500°C sıcaklığın katı ürün eldesi için en uygun sıcaklık olduğunu belirlemişlerdir. Artan sıcaklık ile birlikte katı ürün veriminde azalma meydana gelmiştir. 500°C’de % 27.2 verim ile elde edilen katı üründe % 48 karbon içeriği olduğu ve katı ürün yüzey alanının 181 m²/g kadar hızla arttığı sonucuna ulaşmışlardır.

KARBONİZASYON KATI ÜRÜNÜ (BIOCHAR)

3.1 Karbonizasyon Katı Ürünün Tarihçesi

Siyah karbon, bitkilerin ve fosil yakıtların tamamlanmayan yanması sonucu oluşur. Aromatik yapısı ile siyah karbon oldukça dayanıklıdır [26]. Siyah karbon, kimyasal ve biyolojik açıdan oldukça dayanıklı C havuzu olarak tanımlanır ve toprakta uzun süre kalabilir. Biyokütlenin siyah karbon formuna dönüştürülmesi, karbonun, hızlı biyolojik karbon çevriminden, yavaş jeolojik karbon çevrimine dönüşümüne sağlayıcı bir yol olarak görülmektedir [27].

Siyah karbon kimyasal bakımdan oldukça inerttir. Denoviyen döneminde tortul kayıtlarında, binlerce, milyonlarca yıl önce karasal bölgelerde, dördüncü çağların sonlarında buzul ve göl tortullarında bulunması, bozunmaya karşı dayanıklı olduğunun bir kanıtıdır [26].

Terra Preta antropojenik bir topraktır. Yaklaşık 7000 yıl önce, yerli Amerikan halkı, bu verimli toprakların oluşmasını sağlayan ilk kişilerdir [28]. Amazon antropojenik topraklarının oluşumu ile ilgili pek çok hipotez olsa da, kolomb öncesi kökenli olduğu kabul edilmiştir. Bu verimli toprakların, istemli toprak iyileştirme prosesleri ya da yerli halkın tarımsal ve evsel faaliyetlerinin yan ürünleri olarak ortaya çıktığı henüz açıklığa kavuşmamıştır [29]. Amazon antropojenik toprakları (Terra Preta de Indio) siyah karbon içerir. Bitki ve hayvan kalıntıları, yerli halkın ateş ve kül kalıntıları ile birlikte Ca, P, Cu, Mg, Zn, Sr ve Ba gibi çeşitli kimyasal elementlerin varlığı bu verimli toprakların oluşmasına katkıda bulunmuştur [30]. Komşu topraklar ile karşılaştırıldığında, antrosol toprakları, her bir toprak birimi başına 1.9 kat daha fazla siyah karbon içeriği ile kation değiştirme kapasitesine sahiptir [31]. Terra preta

toprakları, biochar içermeyen komşu topraklar ile kıyaslandığında (pH 3.9-4.6), oldukça iyi seviyede pH göstermiştir (pH 5.0-6.4) [12].

Siyah karbon, toprak organik karbonunun önemli bir bölümünü oluşturur: Avustralya, Brezilya, Alman çernozem topraklarında toprak organik karbonunun %30-%45 aralığındadır [8]. 2000 yılı aşkın bu antropojenik topraklara Brezilya Amazon havzasında, Ekvator ve Peru gibi Güney Amerika'nın belirli bölgelerinde, Benin ve Liberya olmak üzere Batı Afrika'da ve Güney Afrika'nın geniş çayırlarında rastlanır [32].

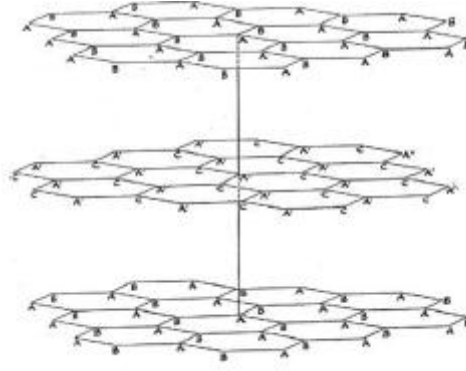
Pirojenik karbon termal, kimyasal ve fotooksidasyona karşı yüksek derecede dayanıklıdır. Pirojenik karbon her ne kadar toprakta bozunmaya uğrasada, bozunmaya karşı oldukça dayanıklı ve toprağa uygulanması karbonu toprağa gömme açısından oldukça önemli bir mekanizmadır. Kısımsal oksidasyona uğramasından dolayı, aromatik birimler asidik bileşenlere (karboksilik) de sahiptir, bu durum yüksek katyon değiştirme kapasitesi özelliğini ortaya çıkarmaktadır [29].

Amazon antropojenik topraklarından alınmış humik asit aril ve iyonize oksijenlenmiş fonksiyonel gruplardan oluştuğu bulunmuştur. Bu yapısal ve fonksiyonel grupların varlığı bu toprakların yüksek verimliliğini tamamlar [33]. Biocharın iklim değişikliğini azaltmak amaçlı kullanılmasının altında yatan iki neden; bozunmaya karşı stabil yapısı ve organik karbonun atmosfere CO₂ olarak yavaş dönüşümüdür [34].

3.2 Karbonizasyon Katı Ürününün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

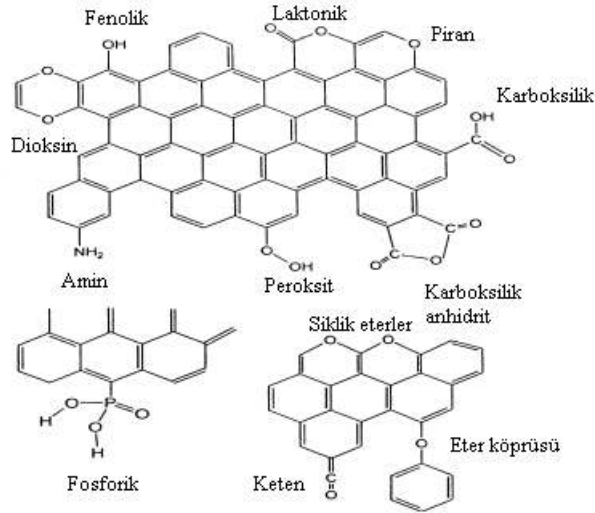
Biocharın fiziksel özellikleri; toprağın yapısını, porozitesini, partikül boyut dağılımını, yoğunluğunu değiştirebilir [8]. Biyokimyasal karakterizasyonu ise toprakta uyguladığı mekanizmalar ile biocharın agronomik fonksiyonun değerlendirilmesine olanak sağlar [35].

Biochar, çok az yada hiç oksijen içermeyen ortamda karbonizasyon sonucu oluşan karbon kalıntısıdır [16]. Biochar, oksijen ya da hidrojen içermeyen 6 karbon atom halkası ile karakterize edilen aromatik bileşenlerden oluşmaktadır. Biocharın yapısı grafit ile benzerlik gösterir ancak aromatik halkaların düzensiz yerleşmesi ile farklılık gösterir [36]. Şekil 3.1'de biocharın yapısı ile benzerlik gösteren grafitin yapısı verilmiştir.



Şekil 3.1 Grafit yapısı [16]

Biocharın yüzeyi hidrofilik, hidrofobik, asidik ve bazik özellikler gösterir. Biochar yüzeyi, piranon, fenolik, karboksilik, amin ve lakton gruplarını içeren fonksiyonel grup çeşitliliğindedir [13]. Düşük sıcaklıkta üretilen biochar yüzeyi, toprakta su tutma kapasitesini olumsuz etkileyebilecek hidrofobik özellik sergiler [35]. Hidrofobisite, biochar partiküllerinin yüzey kimyası tarafından kontrol edilir. 3000-2800 cm^{-1} pik aralığına denk gelen alkil gruplarının varlığı biocharın hidrofobisite gösterdiğini ifade eder. 400°C-500°C sıcaklık aralığında C-H fonksiyonel grupları yok olur. Uygulanan karbonizasyon koşulları ve kullanılan hammaddeye bağlı olarak elde edilecek biocharın hidrofobisitesinin nasıl değişeceği öngörülebilir [37]. Şekil 3.2’de karbon yüzeyinde bulunan kimyasal bileşenler verilmiştir.



Şekil 3. 2 Karbon yüzeyinde bulunan bileşenler [13]

Biocharın makrogözenekli yapısı, kullanılan hammaddenin mimari yapısını taşır [35]. Biocharın en göz çarpıcı özelliklerinden birisi olan gözenekliliği, nano-(<0.9 nm), mikro-(<2 nm) ve makro-porlara (<50 nm) sahiptir. Geniş makro-porlar toprak

areasyonu, hidrolojisi ve mikroorganizmalara yaşam alanı oluşturma ile ilgilenirken; küçük porlar, molekül adsorpsiyonu ve transfer işlemleri ile ilgilenir. Biochar polisiklik aromatik hidrokarbonlardan oluşan bir materyaldir. Yüksek derecede gözenekli yapısı, yüksek derecede kimyasal ve mikrobiyal stabilite sağlayan humik ve fluvik asitler içerir [8].

Kullanılan hammadde, biyokütle, biocharın fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesinden sorumlu iken; karbonizasyon sıcaklığı, en önemli proses parametresi, biocharın içereceği karbon içeriğinin belirlenmesi açısından sorumludur. Biocharın fiziksel görünüşü, kullanılan biyokütle türüne ve karbonizasyon sistemine bağlı olarak değişiklik gösterir. Tüm proses boyunca oluşan mikroyapısal düzenlenme işlemi olarak da bilinen biyokütlenin ilk yapısal değişikliği, kırılmalar, proses boyunca maruz kalınan koşullara bağlı olarak değişiklik gösterir. Karbonizasyon süresince kütle uçucu organikler formunda ortamı terkeder ve bu şekilde miktar azalması meydana gelir. Termal dönüşüm süresince oluşan mineral ve karbon iskeleti, orjinal materyalin yapısını ve gözenekliliğini bünyesinde barındırır [28]. Uygulanan karbonizasyon sıcaklığının biochar kompozisyonu, fiziksel ve kimyasal özelliklerine olan etkisi aşağıda Çizelge 3.1’ de verilmiştir.

Çizelge 3. 1 Piroliz sıcaklığının biochar özelliklerine etkisi [36]

Düşük Sıcaklık (300-400°C)	Yüksek Sıcaklık (500-700°C)
Kısmen karbonizasyon	Karbonizasyon
Yüksek H/C oranı ve O içeriği	Düşük H/C oranı ve O içeriği
Yüzeyde daha fazla miktarda asid-baz fonksiyonel gruplar	Yüzeyde daha az miktarda asid-baz fonksiyonel gruplar
Düşük yüzey gözenekliliği	Yüksek yüzey gözenekliliği
Düşük katyon değiştirme kapasitesi	Yüksek katyon değiştirme kapasitesi

Biochar haline gelmiş biyokütle, alifatik ve oksitlenmiş karbon yapısının yanısıra, bozunmaya karşı dayanıklı aromatik yapılar da içerir. Biocharın karbon içeriği, kullanılan hammaddeye ve karbonizasyon koşullarına bağlı olarak değişiklik gösterir [38]. Karbon içeriği, dayanıklı karbon ve kırılğan karbon olarak sınıflandırılabilir [34]. Bu kırılğan karbon içeriği, dayanıklı olmayıp, alifatik karbon formlarından oluştuğları

için kolayca mineralize olur [38]. Dayanıklı karbon binlerce yıl kadar toprakta stabil olarak kalabilirken; düşük aromatik form yapısındaki kırılgan karbon, toprak tarafından kolayca bozunup, uygulandıktan bir kaç yıl sonra topraktan CO₂ şeklinde atmosfere gönderilecektir [28].

Biocharın sahip olduğu iki özellik onu oldukça değerli kılar: bozunmaya karşı dayanıklı olması ve diğer toprak organik maddeleri ile karşılaştırıldığında, besin tutunumu yapmasıdır. Bu iki özellik iklim değişikliğinin azalması, toprak verimliliğinin artması ve erve kirliliğinin azalması şeklinde karşımıza çıkar [38].

3.3 Toprak İyileştirici Ajan

Biochar toprağın fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini değiştirebilir. Toprak besin tutunumu, su tutma kapasitesi, ve bitki büyümesini iyileştirebilir [12].

Toprak asitliği, bitkiler için alüminyum ve mangan toksisitesine neden olurken, kalsiyum, magnezyum, fosfor ve molibden bulunurluğunu azaltarak, bitki gelişimini olumsuz etkiler. Biochar genellikle alkali özelliktedir, toprağa uygulandığında toprak asitliğini nötralize eder ve pH'ı arttırır [39]. Genellikle, piroliz koşullarında elde edilen biochar pH alkali özellik gösterir (pH>7). pH (4-12) aralığında da biochar elde edilebilir [36]. Artan karbonizasyon sıcaklığı ile birlikte katı ürün pH seviyesi de artar. Yuan vd. [39] tarafından yürütülen bir çalışmaya göre, artan sıcaklık ile birlikte biyoktle alkaliliği ve pH'ı artmıştır. Tarım otlarının yüksek sıcaklıkta karbonizasyonu sonucu oluşan inorganik karbonatların, biochara alkalilik özelliği veren ana bileşen olduğunu belirlemişlerdir. Biocharda bulunan organik anyonlar ve karbonatların varlığı alkalilik özelliğinin oluşmasını sağlamıştır. Hammadde olarak kullanılan biyoktle kompozisyonu da biocharın pH seviyesini etkiler. Yüksek mineral kl içeriği bulunan biocharlar daha yüksek pH değerlerine sahiptir [34]. Bazı biocharlar toprak asitliğini giderebilecek karbonat içeriğine (0.5-% 33) sahiptir. Yüksek miktarlarda N içeren biocharlar alkali özellik gösterir. Gübre (64g kg⁻¹), soya keki (78 g kg⁻¹), saf bitki kökenli kaynaklar (yeşil atıklar), lignoselülozik bileşenlerden daha fazla miktarda N içerir. Dolayısıyla, biochar pH içeriği, biyoktlenin sahip olduğu bileşen içeriğine ve karbonizasyon koşullarına göre çeşitlilik gösterir. Ek olarak, sıvı dispersiyonlarında biochar asidik ya da bazik özellikler sergileyebilir. Dispersiyonlarda düşük pH (asidik), biochara yüksek katyon değiştirme kapasitesi özelliğini veren, yüksek O içerikli

fonksiyonel gruplar ile ilgilidir. Düşük O içerikli fonksiyonel gruplar ise bazik yüzey özellikleri gösterir [36].

Karbonizasyon katı ürünü (biochar) uygulanması toprağın besin tutunumunu ve bulunurluğunu iyileştirir [40]. KDK, toprağın katyonları değiştirilebilir ve bu şekilde de bitki için kullanabilir bir formda sunulmasını sağlayan bir özelliktir. Biochar sahip olduğu daha geniş yüzey alanı, negatif yüzey yükü ve yük yoğunluğu sayesinde toprağa göre daha yüksek KDK'a sahiptir [38]. Odunkömüründe, kül içerisinde bulunan pek çok katyon elektrostatik kuvvetler ile bağlı olmayıp, eritilebilir tuz formundadır ve bu şekilde bitkiler tarafından hazır alınabilir. Biochar KDK'ı arttırmasının yanısıra başlı başına gübre olma özelliğindedir [32]. Organik maddenin kararlı yapıda olması, toprağa eklenmesi ile birlikte yavaş besin salınımı ve sahip olduğu katyon değiştirme kapasitesi ile katyonların tutunumunu sağlaması toprakta uzun dönem besin bulunurluğunu sağlar [40].

Biochar doğal yapısı gözenekli bir maddedir ve okside olma, su absorplama ve su tutma özelliklerine sahiptir. Terra Preta topraklarının su tutma kapasitesi komşu topraklara oranla % 18 kadar daha yüksek çıkmıştır [8]. Biocharın bozunmaya karşı dayanıklı olması ile birlikte, türetildiği hammaddenin sahip olduğu hücresel yapısını yansıtan makrogözenekli (çoğunlukla μm boyutlu gözenek) yapısı ile toprağın uzun dönem su tutma kapasitesini modifiye eder [35].

Biocharın bulk yoğunluğu toprakta bulunan minerallere göre daha azdır [28]. Makro- ve mikro-porlar sayesinde su ve hava tutabilmesi ile tüm biochar partikülün yoğunluğu düşer. Bu durum toprak-su ilişkileri, kök verme ve toprak faunaya olası etkileri ile toprak bulk yoğunluğunu değiştirir [34].

Biochar ve toprak arasındaki fiziksel yapı farklılıkları, toprağın gerilme direncini, hidrodinamiğini ve toprak-biochar gaz alış verişini düzenler. Mekanik direnç, toprakta kök gelişimi ve yayılmasını belirleyen ana faktördür. Toprak gerilme direncinde azalma, köklerin daha kolay gelişmesinin yanısıra, tohumların daha kolay filizlenmesini sağlayabilir. Ayrıca gerilme direncinde azalma, omurgasızların toprakta dolaşımını fiziksel olarak kolaylaştırabilir [34].

Toprak mikrobiyal popülasyonların çeşitliliği, toprak fonksiyonu ve ekosistem açısından oldukça kritiktir; çünkü toprak yapısı, stabilitesi, besin döngüsü, aerasyon, su kullanım etkinliği, C tutma kapasitesine etkileri vardır [34]. Biocharın gözenekli yapısı ve

çözünebilir organik karbonu tutma özelliği, içinde mikrobiyotanın tutulmuş organik karbondan beslendiği ve otlayıcılardan korunduğu bir yaşam alanı oluşturur. Biochar içeren topraklardaki mikrobiyal biyokütle ve faaliyet artışları bu yüzdendir [41]. Biochar yüzey alanı ve gözenekleri ile *Arbuscular Mycorrhizal Fungi* (AMF) için yaşam alanı oluşturur. Mantarlar, bitki kökleri ile simbiyotik ilişki içindedir; köklerin uzamasını ve bitkilerin esansiyel besin elementlerinin alımını sağlar. AMF aynı zamanda glomalin içermesi bakımından da çok önemlidir. Çünkü glomalin, % 30-40 oranında karbon içeren glikoprotein, toprak partiküllerinin stabilitesini ve agregasyonunu sağlayan bir fonksiyona sahiptir [30]. AMF bitki kök sisteminin absorpsiyon alanını arttırarak, bitkilerin besin alımı işleminde yardımcı olur. AMF topraktan NH_4 ve NO_3 alımı yanında, Zn, Cu ve K alımını da arttırır [42].

Biochar uygulanması toprakta nitrojen dinamiklerini değiştirir [43]. Biochar N (NH_4^+) absorplayarak toprakta N bulunurluğunu arttırır ve bitki gelişimini destekleyerek tarımsal verimliliği arttırır [44]. Karbonizasyon katı ürünü, biochar, toprak besin bulunurluğunu, su tutma kapasitesi ve mikrobiyal faaliyetleri etkileyerek tarımsal verimliğe dolaylı yoldan katkı sağlar. Biochar, toprağın daha iyi havalanmasını sağlayarak, toprak oksijen içeriğini arttırır ve denitrifikasyon reaksiyonlarının oluşumunu engeller, N_2O emisyonlarının önüne geçer. Bu şekilde NH_4^+ ve NO_3^- adsorplayarak, hem bitki gelişimini destekler, hem de N_2O emisyonlarının oluşumunu en aza indirger [43].

Biocharların C/N oranı 7-400 aralığında çeşitlilik gösterir ve ortalama 67 civarındadır. Bu oran organik maddelerin mineralizasyonu ve toprağa uygulandığında N bulunurluğunu arttırabilmesi bakımından indikatör olarak nitelendirilir. Genellikle, 20'den daha fazla C/N oranı, mikroorganizmalar tarafından N immobilizasyonunun gerçekleşmesine neden olan ve dolayısıyla bitkilerin N formunu topraktan alamamasını belirten kritik bir limittir [36].

Yapılan bir çalışmada [45], uygulanan karbonizasyon koşullarının toprak N dinamiğini etkilediği sonucuna varılmıştır. Yavaş karbonizasyon ve hızlı karbonizasyon yolu ile elde edilen karbonizasyon katı ürünün sahip olduğu karbon içeriği de farklılık gösterir. Yavaş karbonizasyon ile elde edilen katı ürün daha kararlı karbon yapısına sahip iken, hızlı karbonizasyon işlemi sonucu elde edilen katı ürün, daha kırılğan karbon yapısına sahip olur. Sonuçta, toprağa uygulandığında, daha kırılğan karbon yapısına sahip katı

ürün, mikroorganizmalar için enerji kaynağı olarak kullanılır. Mikroorganizmalar yeterince geliştiğinde, karbon kaynağının yetersizliğinden dolayı toprakta N immobilizasyonu meydana gelir. Bu durum toprakta N bulunurluğunu azalttığından dolayı bitki gelişimi için olumsuzluk yaratabilir.

Biocharlar aynı zamanda ağır metal ve diğer toprak organik kontaminantların bulunurluğunu da azaltır [8]. Biocharlar yüzeylerine metal iyonlarını bağlayabilir ve bu şekilde toprakta bulunurluğunu azaltabilir [41]. Biochar sahip olduğu yüksek yüzey hacim oranı ve polisiklik aromatik hidrokarbon, dioksin, furan ve diğer bileşenler gibi polar olmayan bileşenlere karşı sahip olduğu birleşme eğilimi ile organik kirletici ve pesitistler için de potansiyel bir sorbenttir [46].

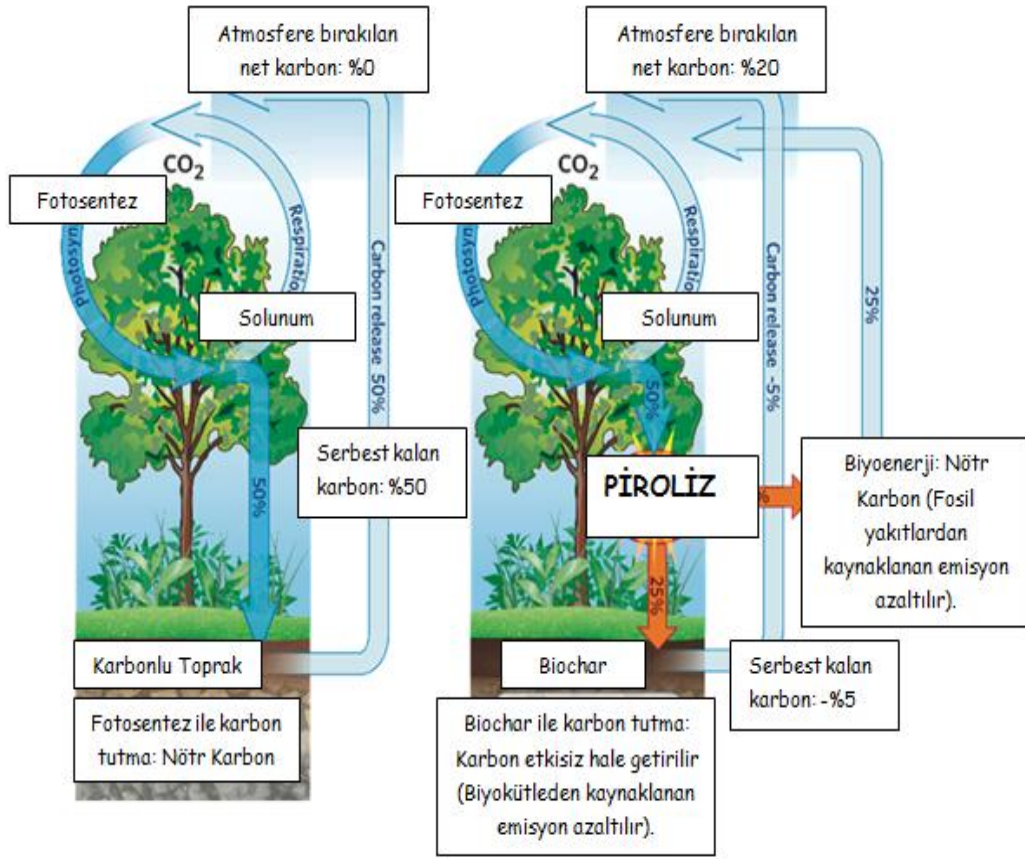
3.4 İklim Değişikliği

İklim değişikliği, bugün dünyamızın yüzleştiği en önemli sorunlardan biridir. Karbondioksit, metan ve nitrikoksit gazları, organik maddelerin dekompozisyonunun yanısıra, fosil ve biyokütle yakıtlarının yanması ile açığa çıkan en önemli antropojenik sera gazlarından. Bazı emisyonların önüne geçilemese de, karbondioksit atmosferden uzaklaştırılabilir [47]. Bunun için uygulanacak stratejide, karbon tutumu uzun dönemli, uygulanacak proses açık bir şekilde anlaşılmış ve düşük risk içerecek nitelikte olmalıdır. Biochar tüm bu spesifikasyonları karşılayan bir terimdir [48].

Karbonizasyon, orijinal biyokütlenin içerdiğinden 2 kat daha fazla karbon içeriği ile ağaç, ot ve tarımsal kalıntıları biochar formuna dönüştüren bir teknolojidir. Biochar toprakta yüz hatta binlerce yıl kalarak, karbon dioksit emisyonlarını uzun dönem tutar [48].

Karbon aktivitesi; karbon pozitif, karbon nötr ve karbon negatif olarak üç başlık altında sınıflandırılabilir. Karbon pozitif aktiviteler, kömür, ham petrol ve doğal gaz gibi atmosfere karbon salan karbon bazlı kaynakların atmosferik karbon oluşturmalarıdır.

Karbon nötr aktiviteler, karbon kaynaklı fosil yakıtların tutulması ile atmosfere karbon salınımının olmamasıdır. Karbon negatif aktiviteler ise toprağa karbon gömülmesi ile atmosferik karbon miktarının azaltılmasıdır [13]. Şekil 3.3’de biocharın atmosferden karbondioksit uzaklaştırılmasını sağlayan mekanizması gösterilmiştir.



Şekil 3. 3 Biochar ile atmosferden karbondioksit uzaklaştırması [48]

Biochar inert değildir ve bu nedenle bir şekilde bozunmaya da uğrayacak, atmosfere CO_2 şeklinde dönecektir. Biochar heterojen bir kimyasal yapıya sahiptir. Aromatik halkalı yapısının yanı sıra, alifatik ve okside karbon yapısına da sahiptir. Bu heterojen yapı içerisinde bulunan alifatik formlar çok daha kolay mineralize olur [38]. Öte yandan, agregasyon ve siyah karbon yapılarının fiziksel korunumu mineralizasyon işlemini yavaşlatabilir [47]. Biochar partiküllerinin dış yüzeyi, partikülün iç kısmına göre daha kolay oksidasyona uğrar. Bunun nedeni organik maddenin biochar yüzeyinde sorpsiyonu ve bu şekilde yüzeyin kendisinin oksidasyona uğramasıdır [34]. Ek olarak, toprak profilin altına ya da göl, nehirlere gömüldüğünde biochar dekompozisyonu yavaşlar [47].

Biocharın toprağa uygulanması, sera gazlarının azaltılması için uygulanabilecek bir yöntemdir. Biochar karbonu toprağa gömme mekanizmasının yanında, topraktan N_2O emisyonlarını azaltır [49]. Nitrojen gübresi, organik gübreler, bakteri ile nitrojen fiksasyonu ve üre, topraktan nitrik oksit emisyonlarının salınımına neden olan ana

kaynaklardandır [30]. Biochar ile nitrik oksit emisyonlarını azalmasındaki neden; toprakta biochar uygulanması ile artan amonyum tutunumu ve adsorpsiyonu ile toprakta denitrifikasyon için serbest N bulunurluğunun azalmasıdır [50].

Biochar'ın faydaları kısaca özetlenirse;

- Toprak asitliğini giderir, pH değerini yükseltir.
- Alüminyum toksitesini azaltır.
- Katyon değişim kapasitesini % 50 arttırır.
- Toprakta besin tutunumunu arttırır.
- Toprağın daha iyi havalanmasını sağlar ve su geçirgenliğini artırır.
- Toprağın su tutma kapasitesini arttırarak, kuraklığa karşı su kaybını azaltır ve toprak nemini korur.
- Bitki gelişimine yararlı mikroorganizma faaliyetlerini destekler.
- Toprağın N dinamiğini değiştirerek, tarımsal verimliliği arttırır.
- Ağır metal ve organik kontaminantları bağlayarak, çevre kirliliğini azaltır.
- Karbonu toprağa gömerek karbon emisyonlarının önüne geçer ve iklim değişikliğine karşı mücadele eder.
- Topraktan N₂O emisyonlarının oluşumunu en aza indirger.
- Baklagillerin toprakla azot fiksasyonunu dengeler.

3.5 Biocharın Toprakta Kullanımına Ait Literatür Çalışmaları

Grierson vd. [51], deniz mikroalgi, Tetraselmis chui'in, pirolitik yağ ve char fraksiyonlarının karakterizasyonu ile karbonizasyon etkisini incelemişlerdir. Yavaş karbonizasyon ile elde edilen, 14.5 MJ/kg yüksek ısıtma hızına sahip biocharın, yüksek katyon değiştirme kapasitesi, yüksek miktarlarda N içeriği, düşük C:N oranı ile tarımsal bakımdan oldukça değerli olduğu ve toprağı ağırlıkça % 9 kadar stabil ederek, atmosferik CO₂ bakımından net azalma potansiyeline sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

B.Liang vd. [31], siyah karbonun, toprağın katyon değiştirme kapasitesi özelliğine etkisini incelemişlerdir. Siyah karbon bakımından zengin Antrosol toprakları ve komşu topraklardan örnekler alınmıştır. Antrosol topraklarında karbon başına katyon

değiştirme kapasitesi 1.9 kat daha yüksek çıkmıştır. Antrosol topraklarında toprak yüzey alanı 4.8 kat daha yüksek çıkmıştır. X-ışınları soğurumlu ince yapı spektroskopisi (NEXAFS) ve taramalı geçirimli x-ışınları mikroskobu (STXM) kombinasyonu, siyah karbonun yüksek yüzey yükünü açıklamak amacıyla kullanılmıştır. Oksidasyon, çekirdekten yüzeye doğru artış göstermiştir. Antrosol topraklarında, biochar içermeyen topraklar ile karşılaştırıldığında, yüksek yük yoğunluğu ile birlikte yüksek katyon değiştirme kapasitesi oluşumunun, biocharın yüzey oksidasyonu ile ilişkili olduğu sonucuna varılmıştır. Ek olarak, Antrosol toprakları yüksek siyah karbon konsantrasyonları ile daha yüksek yüzey alanı göstermiştir.

Gaskin vd. [52], killi kum topraklarda, karbonizasyon işlemi uygulanmış charların, toprağın nemine ve besin durumuna etkilerini araştırmıştır. 380, 400 ve 420°C sıcaklıklarda, yerfıstığı kabuğu pelleti, çam talaşı, çam talaşı pelleti, çam kabuğu ve meşe talaşı karbonizasyon işlemine uğratılmıştır. Katyon değiştirme kapasitesi Sodyum-asetat/etanol/ NH_4 -asetat yerdeğiştirme metodu ile belirlenmiştir. Kullanılan hammadde ve piroliz sıcaklığının katyon değiştirme kapasitesi ve besin içeriği gibi biochar karakteristiklerini etkilediği bildirilmiştir. Yerfıstığı kabuğu pelleti en yüksek katyon değiştirme kapasitesine sahip olmuştur. Tifton killi kum topraklarında 22 Mg ha⁻¹ yerfıstığı kabuğu pelleti char uygulaması, biochar içermeyen topraklara kıyasla, katyon değiştirme kapasitesinde % 15 artış göstermiştir. 22 Mg ha⁻¹ çam talaşı biocharı içeren toprakta katyon değiştirme kapasitesinde % 5 artış bulunmuştur. 88 Mg ha⁻¹ yerfıstığı kabuğu pellet biocharının uygulanması, toprakta su tutma kapasitesini arttırmıştır.

Karhu vd. [53], huş ağacı biocharının (400°C, 2-2.5 sa) su tutma kapasitesi özelliğini incelemişlerdir. Biochar uygulanmış alandan ve kontrol alanlarından alınan kompozit numuneleri ile % kuru ağırlık (105°C'de 1.5 sa kurutma) cinsinden gravimetrik toprak su içeriğini belirlemişlerdir (numuneler 0-5 cm toprak yüksekliğinden alınmıştır). Toprağın su tutma kapasitesini çalışmanın sonunda her bir alandan (2 analitik tekrar) belirlemişlerdir. Kontrol grubu ile karşılaştırıldığında, biochar uygulanmış alanda su tutma kapasitesi % 11 kadar daha yüksek çıkmıştır. Biocharın sahip olduğu yüksek gözenekli yapısı ile küçük gözeneklerinde su tutabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

Lonardo vd. [54] biocharın ortamdaki etileni absorplayarak, 2 beyaz poplar klon filizinin kök uzamasını sağladığını bildirmiştir. Deneyde, 2 beyaz poplar klon filizi kesilmiş ve kültürlenme sırasında etilen üretimi gerçekleşmiştir. Kök gelişimleri

karşılaştırıldığında, biochar içeren ortamda, biochar içermeyen ortamdakine göre, ortamdaki etilen konsantrasyonu absorplanarak daha fazla kök gelişimi olduğu saptanmıştır.

Vookova ve Kormutak [55], sukroz konsantrasyonu, odun kömürü (char), indol-3-bütirik asidin, *Abies numidica* somatik embriyo çimlenmesi üzerine etkilerini incelemiştir. Murashige ve Skoog (MS) (11.36 ± 3.97) ve Schenk ve Hildebrant (SH) (9.82 ± 2.41) ortamları arasında kayda değer bir değişiklik görülmemiştir. 10 g dm^{-3} aktif odun kömürünün her iki ortama eklenmesi, embriyo çimlenmesi üzerinde pozitif etki yaratmıştır ($P \leq 0.01$). ($MS+ac = 44.36 \pm 5.86$; $SH+ac = 31.88 \pm 6.84$). En yüksek çimlenme yüzdesi (% 80), indol-3-bütirik asit ve odun kömürü içeren ortamda bulunmuştur (80.00 ± 4.10). Deney sonucunda *A. Numidica* somatik embriyo çimlenmesi, % 9.82-11.36 aralığından (bazal medya) % 95'e yükselmiştir.

Rondon vd. [56], farklı miktarlarda biochar (0, 30, 60 ve 90 g kg^{-1}) uygulanmasının, fasulye biyolojik nitrojen fiksasyonu (BNF) üzerine etkilerini incelemişlerdir. Nodüle sahip fasulye türü ve nodül içermeyen fasulye türü karşılaştırılmış ve yerdeş seyreltisi metodu kullanılarak BNF belirlenmiştir. Biyolojik N fiksasyonu ile elde edilen N miktarı, 90 g kg^{-1} miktarında biochar eklenmesi ile % 50'den % 72'e yükselmiştir. Biyolojik nitrojen fiksasyonu verimliliğini artırıcı özelliklere sahip B ve Mo, biochar uygulanması ile artmıştır. Biochar uygulanması, yüksek C/N oranı (24-35) ile toprakta N bulunurluğu azaltmış, toprak pH'ı arttırmış ve toprakta K, Ca, P bulunurluğunu artırmıştır. Bu sonuçlar, biochar uygulamasının, yüksek derecede asidik topraklarda BNF mekanizması ile N alınımını arttırdığını belirlemiştir.

Kwapinski vd. [30], biochar uygulamasının mikrobiyal kompozisyona olan etkisini incelemişlerdir. Karbonizasyon işlemi (500°C , 10 dak) ile elde edilen söğüt, çam ve filotu biocharları %1 ve %5 oranlarında killi topraklarla karıştırılmış ve mısır (*Zea mays L.*) ekilmiştir. Serada her bir deney için 8 tekrar yapılmıştır. Kontrol grubuna biochar eklenmiştir. Deney alanları günde 4 kez sulanmıştır (50 cm^3). Mantar varlığını belirlemek için bitki kökleri Klorazol Siyahı ile boyanmıştır. Mikrobiyolojik analizler, biochar içeren topraklarda yetişen bitki köklerinde mikroorganizma fazlalığını ortaya çıkarmıştır.

Zavalloni vd. [57], toprağa karbonizasyon katı ürününün eklenmesinin, topraktan CO_2 emisyonu, mikrobiyal biyokütle, toprakta çözünebilir karbon, nitrojen ve nitrat-nitrojen

(NO₃-N) üzerine etkisini incelemişlerdir. Biyokütle uygulanması mikrobiyal C ve N miktarını arttırırken, çözünebilir organik N miktarını azaltmıştır. Karbonizasyon katı ürünü, mikrobiyal biyokütle ya da çözünebilir organik N üzerinde bir değişiklik yaratmamıştır. Karbonizasyon katı ürünün oldukça kararlı yapıda olduğu ve toprakta uzun dönem karbon tutunumu potansiyeline sahip olduğu ve biocharın tarımsal artıklar ile birlikte toprağa uygulanmasının N immobilizasyonu ile topraktan N kaybını azaltabileceği sonucuna varılmıştır.

Rondon vd. [58], biochar uygulaması ile sera gazlarından N₂O ve CH₄ gazlarının topraktan net akışına etkisini incelemişlerdir. Colombiya ovalarında düşük verimlilikteki topraklara 0, 7.5, 15, and 30 g kg⁻¹ miktarlarında biochar uygulanmıştır. Soya fasulyesi ve tropikal otlar (*B. Humidicola*) toprağa ekilmiş, FID and ECD dedektörler kullanılarak gaz kromatografisi yöntemi ile net N₂O ve CH₄ emisyonları analiz edilmiştir. Toprağa 20 g kg⁻¹ odun kömürü uygulaması otlardan CH₄ emisyonlarını ortadan kaldırmıştır. Nitrik oksit emisyonları hem soya fasulyesi hem de otlarda sırasıyla % 50 ve % 80 oranlarında azalmıştır.

Anderson vd. [59], toprağa karbonizasyon katı ürününün uygulanmasının bakteri topluluğu yapısına ve biyojeokimyasal fonksiyon üzerine etkisini incelemiştir. Karbonizasyon katı ürünü uygulanmış topraklar, kontrol grubu ile karşılaştırıldığında, bakteriyal varlığında artış % 5'den fazla çıkmıştır. Bakteriyal topluluk varlığında, mikobakteriyal nitratin, N₂ fiksasyonu ile NH₄'a indirgemesi artarken, amonyumun nitrite dönüşme reaksiyonu olan nitrifikasyon reaksiyonları daha az görülmüştür. Biochar'ın NH₄⁺ absorplayarak N₂O emisyonlarını azalttığı ve bakteriyal topluluk sayısını etkilediği sonucuna varılmıştır.

HİDROFONİK SİSTEMLER

Hidrofonik, Yunanca hidro (su) ve ponos (çalışma) anlamına gelen 2 kelimedenden oluşmuştur. Suda, toprak olmadan, besin solüsyonu kullanılarak bitki yetiştirme tekniğidir. [60]. Hidrofonik ya da topraksız tarım, optimum bitki gelişimi için gerekli tüm besin elementlerini içeren besin solüsyonunda, herhangi bir inert ortam varlığında ya da olmaksızın bitki gelişimini sağlayan bir teknolojidir [61].

Hidrofonik sistemlerinin avantaj ve dezavantajları aşağıda sıralanmıştır.

Avantajları:

- Toprağın verimsiz olduğu yerde bitki yetiştirme olanağı [60],
- Yüksek verim sağlaması [60],
- Suyun tekrar tekrar kullanılabilmesi [60],
- Besin seviyesinin kontrolü [60],
- Kök ortamının kontrolü [3],
- Çalışma gereksinimlerini en aza indirmesidir [3].

Dezavantajları:

- Hidrofonik sistemlerin yönetimi ile ilgili artan teknik donanım [3],
- Yüksek sermaye yatırımı [3],
- Hastalık enfeksiyonları riskidir [3].

4.1 Hidrofonik Sistemlerde Kullanılan Ortam Kùltürleri

Hidrofonik sistemler su kùltürü ve katı ortam kùltürü olmak üzere iki gruba ayrılır. Su kùltürü bitki kökleri için destekleyici bir ortam içermeyen, katı ortam kùltüründe böyle bir destekleyici ortam mevcuttur [62].

Su Kùltürü: Bitkilerin herhangi katı bir ortam içermeyen sistemler içerisinde özel besin eriyiklerinde veya bu besin eriyiklerinin belli aralıklarla bitki köklerine pùskürtülmesi ile yetiştirilmesidir [63]. Su kùltürü; derin akan su kùltürü, akan su kùltürü, aeroponik kùltürü olarak 3 başlık altında incelenebilir.

Derin Akan Su Kùltürü: 1976 yılında, Arizona ve Massantini, İtalya’da, kıvırcık salata ya da yapraklı sebzeleri yetiştirmek amacıyla Jensen tarafından geliştirilmiş bir metottur [62]. Derin akan su kùltürü, genellikle altında su deposu bulunan bir tablaya su pompalanması ve suyun bu tablada bulunan drenaj deliklerinden yine su deposuna birikmesi şeklindedir. Sistemde kullanılan su, besin eriyiğı ile karıştırılmış bir formdadır [63].

Akan Su Kùltürü: 1960’lı yılların sonunda, İngiltere’de, Sera Tarımsal Araştırma Enstütüsü’nde, Dr. Allan Cooper tarafından geliştirilmiş bir sistemdir. Besleyici Film Tekniğı, özellikle marul gibi yapraklı sebzelerin üretiminde kullanılan modifiye sistemlerin gelişiminde öncü olmuştur [62]. Akan su kùltürü, bir diğeri ismiyle besleyici film tekniğı, bitkilerin, besin, su ve oksijen ihtiyaçlarını karşılamak amacıyla besin eriyiğinin yüzeysel bir akış halinde bitki kök uçları boyunca akıtılması ile işleyen bir sistemdir [63]. Sistemde besin eriyiğı, eğimli bir kanaldan verilir, bitki kökü boyunca geçer ve suyun döküldüğü boru ve oluklara ulaşır. Çözelti tekrardan sisteme verilmeden önce besin içeriğı bakımından monitörde gözlemlenir [62]. Bitkilerin yeterli miktarda su, oksijen ve besin alabilmesi açısından, kanal eğimi, uzunluğı, akış hızı hesaplanmalıdır [60].

Aeroponik Kùltürü: Bitkiler, polistiren ya da diğeri materyallerden yapılmış paneller içerisinde yetiştirilir. Bitki kökleri havada asılı haldedir ve spreyleme kutusu ile çevrelenmiştir. Besin eriyiğı, köklere periyodik olarak her 2-3 dakikada bir, birkaç saniye spreyleyilir. Bu durum, köklerin nemli kalması ve besin solüsyonunun havalandırılması bakımından yeterlidir. Sistem, domates, ıspanak, marul yetiştirilmesi için Jensen tarafından geliştirilmiştir [62]. Bu sistemin dezavantajı, elektrik kesilmesi ile birlikte sistemin durması ve sonuç olarak bitki köklerinin kurummasıdır [63].

4.1.1 Katı Ortam Kültürü

4.1.1.1 Katı Ortam Kültür Şekilleri

Yatak Kültürü: Bitkilerin yataklar içerisinde yetiştirilmesi esasına dayanan bir kültürdür. Yatak ölçüleri ortalama 15-20 cm derinlik ve 30-120 cm genişliktedir. İyi bir drenajın sağlanması için yataklar belirli eğimde olmalıdır. Yatakların uçlarına drenaj kanalı açılarak, kullanılan besin eriyiklerinin toplama tankına alınması sağlanır [63].

Torba, Paket ve Saksı Kültürü: Bu şekildeki katı ortam kültüründe, torba, paket ya da saksı tipindeki bir kaba istenilen katı ortam materyali konularak bitki yetiştirilir. Kullanılan katı ortam bitki ile kimyasal etkileşime girmeden, bitki ile uyumlu olmalı, iyi drenaj sağlamalıdır. Katı ortam destekli fideler damlama su yöntemi ile sulanır [63].

Dikey Torba Kültürü: Avrupa'da geliştirilmiş bir yöntemdir. Bükülmez boru ve plastikler kullanılabilir. 15 cm çap, 2 m uzunluk, 0.15 mm kalınlığında polietilen torba boyutları kullanılır. Asılan torbaların üst kısmından besin eriyiği takviye edilir ve sisteme verilen besin eriyiği alt kısımdan drene olarak ortamı tek eder [63].

4.1.1.2 Katı Ortam Olarak Kullanılan Substratlar

Katı ortam kültürü sistemlerinde katı, inert medya bitkiler için destek sağlayıcı özelliktedir. Su kültüründe olduğu üzere, katı ortam kültürü sistemlerinde de besin solüsyonu direk olarak bitki köküne verilir. Agregat sistemleri, fazla çözelti miktarının tekrar kullanılmasına bağlı olarak açık ya da kapalı sistemler olabilir; açık sistemlerde besin solüsyonunun tekrar kullanılırken, kapalı sistemlerde tekrar kullanılmaz [62].

Katı ortam kültürü olarak kullanılan gözenekli substratlar, organik ve inorganik substratlar olarak ikiye ayrılırlar. Topraksız tarımda kullanılan organik substratlar bitki atıklarından üretilir ve dolayısıyla biyolojik bozunmaya tabidir. Dekompozisyona uğramış organik substratlar, besin adsorplayıcı ya da besin salınımı yapan iyon değiştirme bölgeleri sayesinde kimyasal bakımdan ya daha fazla ya da daha az aktif olur. Bunun aksine, inorganik substratlar kimyasal bakımdan aktif değildir. Bir substratın besin adsorplama ya da besin salınımı yapabilme özelliği en önemli karakteristiklerdendir. İnert bir medya üzerinde bitki büyümesi gerçekleştiğinde, tüm besin elementleri besin solüsyonunda içermelidir [64].

A) Organik substratlar:

Torf: Bataklıkta yetişen bitkilerin bıraktıkları artıkların havasız koşullarda yığınlar halinde birikimi ile elde edilir [63].

Torf, Avrupa ve Kuzey Amerika'da kolay bulunabilirliği ve mükemmel özellikleri ile büyüme ortamında kullanılan majör komponenttir. Yüksek derecede gözenekli ve su tutma kapasitesine sahip, iyi aerasyon sağlayıcı özelliktedir. Düşük pH ve besin içeriğine sahiptir. Gelişimi bakımından taşıyıcı özellikte de olsa, pratik olarak bitki patojenlerinden yoksundur. Oldukça hafif özelliği ile ulaştırma yönünden ekonomiktir. Büyüme ortamı olarak kullanıldığında fiziksel olarak oldukça stabildir [2].

Kokopit: 1980 yılı sonlarında, büyüme ortamı ya da büyüme ortamının bir bileşeni olarak kullanılmaya başlamıştır. Kullanılan hindistan cevizi lifinin çoğunluğu Sri Lanka, Vietnam, Filipinler, Meksika ve Fildişi sahillerinden ihraç edilir [2]. Hindistan cevizi liflerinden üretilir. Katyon değiştirme kapasitesi yüksektir ve pH'ı 5.5-6 civarındadır [63]. Büyüme ortamı olarak kullanımında, sodyum, potasyum ve klorür seviyelerinde yüksek olduğunda, hindistan cevizi bu elementlerden arındırılmalıdır. pH değeri 4.8 ve 6.9 arasında değişiklik gösterir. Torftan farklı olarak, daha fazla hava içeren gözeneklere sahiptir [2].

Talaş: Avustralya, Kanada, Yeni zelanda, Amerika'da Pasifik sahillerinde kullanılır. Genellikle kompostlanmamış talaş fitotoksik özelliğinden dolayı kullanım bakımından elverişli değildir. Talaş, hava ile dolu gözeneklere ve düşük su içeriğine sahip bir materyaldir. Düşük su içeriği aktif bitki büyümesinde su stresine neden olabilir. Kimyasal bakımdan nötrdür ve düşük pH (6.3-7.7) ve elektrik iletkenliğine sahiptir [2].

Ağaç Kabuğu: 1970 yılından önce, artık olarak görülüyordu ve kereste fabrikalarında enerji üretimi için yakılıyordu. Daha sonra büyüme ya da büyüme ortamının bir bileşeni olarak bahçecilikte yaygın bir kullanıma sahip olmuştur. Ağaç kabuğunun kompozisyonu türlere, büyüme ortamına, ağacın yaşına, hatta hasat zamanına bağlı olarak değişiklik gösterir. Çam ağaç kabuğu kompostlanmadan kullanılabilen bir büyüme ortamıdır. Fitotoksitesini azaltabilmesi için biraz yıllanması gerekir ve aynı zamanda N immobilizasyonunu önleyebilmek için ortama ekstra N gübresi eklenebilir. Ağaç kabuğu karışımları yüksek seviyede hava ile dolu gözeneklere ve düşük su tutma kapasitesine sahiptir. Ağaç kabuğunun turba ile karışımı iyileşmiş su tutma kapasitesi şeklinde sonuç verir [2].

B) İnorganik substratlar:

Pomza: Kraterlerden çıkan köpük halindeki mağmanın soğuması ve poroziteli halde katılaşması ile oluşur [63]. Volkanik aktivite bakımından zengin olan ülkelerde yaygındır, örneğin: Yunan adaları, Japonya, Yeni Zelanda, Rusya, Sicilya, Türkiye, Amerika [2]. Pomza hafif ağırlıkta bir agregattır, düşük bulk yoğunluğu $0.4-0.8 \text{ gcm}^{-3}$, toplam gözenekliliği ise % 70-85 aralığındadır. Fiziksel karakteristikleri kaynağına ve eleme-öğütme prosesine göre değişir [2]. Pomza inert bir alümina silikat materyalidir; başlıca alüminyum oksit ve silikadan oluşmasının yanı sıra, metal oksit, kalsit yada tuz içerir. Pomza tamponlama kapasitesinden yoksundur ve düşük yüzey yüküne sahiptir [2].

Kayayünü: Bazaltik kayaların eritilmesi, oluşan eriğin liflere dönüştürülmesi ile oluşur. Lifler eritilir, yapıştırıcı yardımı ile sıkıştırılır ve geniş bloklar haline kurutulur. Geniş bloklar da küçük bloklar halinde kesilir ve bloklar oluşturulur [65]. Kaya yünleri mineral yağ içerdiklerinden dolayı hidrofobiktir. Yüksek kaliteli kaya yünü üretiminde, mineral yağlar üretim esnasında uzaklaştırılarak, eriyik içerisine ıslatıcı maddeler eklenir. Bu formdaki kaya yünleri su çekici özelliktedir ve kolayca ıslanır. Kaya yünü ile büyüyen bitkiler, kaya yünü kuruyuncaya dek su stresi çekmezler [65].

Kum: Kum genellikle tek başına ana materyal olarak kullanılmaz, genellikle su tutma kapasitesini ayarlamak ve ortamın fiziksel yapısını iyileştirmek için torf ile karıştırılarak kullanılır [63]. Partikül büyüklüğü 0.2-2.0 mm arasında olan kum, kaba kum; ve partikül büyüklüğü 0.02-0.2 mm arasında olan kum ince kum olarak adlandırılır. Bulk yoğunluğu, ince ve kaba kum için sırasıyla, 1.48 ve 1.80 gcm^{-3} dir. Toplam gözenekliliği oldukça düşüktür, ince ve kaba kum için sırasıyla % 0.45 ve % 0.30' dir. Kum kimyasal bakımdan oldukça inaktif bir substrattır. Kum büyüme ortamı olarak kullanıldığında, kimyasal ve biyolojik bakımdan değişmediği için oldukça dayanıklı bir malzemedir [2].

Perlit: Dünyada en çok bilinen perlit kaynakları (yaklaşık % 70) Türkiye'nin Ege sahillerinde bulunmaktadır [2]. Perlit volkanik kökenli bir alüminyum silikattır ve inerttir. Fiziksel bakımdan stabil olmasının yanı sıra biyolojik olarak sterildir [65]. Pek çok büyüklükte üretilir; en çok bilinenleri 0-2 ve 1.5-3.0 mm çapındadır. Perlit oldukça gözeneklidir, kuvvetli bir kapiler aktiviteye sahiptir. Nötral pH'a sahiptir (7.0-7.5), ancak tamponlama kapasitesi yoktur ve herhangi bir mineral element içermez. pH düşük

seviyede olduğunda, çözelti içerisine toksik Al salınım riski vardır. Çok yüksek sıcaklıklarda üretildiğinden oldukça sterildir. Aynı zamanda stabil bir madde olduğundan yıllarca kullanılabilir. Stabilitesi, asit ya da mikroorganizmalardan büyük ölçülerde etkilenmez [2]. Fiziksel ve kimyasal özellikleri sayesinde perlit köklendirme ve topraksız tarımda tek başına ya da diğer materyaller ile karıştırılarak başarı ile kullanılabilir [65].

4.2 Besin Çözeltisi

Topraksız tarımda, bitki gelişimi için gerekli tüm esansiyel elementler, havadan CO₂ şeklinde alınabilen karbon hariç, besin solüsyonu aracılığı ile verilmelidir. Tüm esansiyel elementleri içeren besin solüsyonlarının hazırlanması için inorganik gübreler kullanılır. Besin solüsyonlarının hazırlanmasında kullanılan gübreler, çoğunlukla, çözünebilir inorganik tuz formundadır. Ancak, nitrik, fosforik ve borik asit gibi bir takım inorganik asitlerin gübre olarak kullanımı da mevcuttur. Besin solüsyonunda kullanılan gübreler konsantre stok çözelti oluşturmak üzere tanklar içerisinde su ile karıştırılır. Topraksız ortamda yetişen bitkilerin sulanması gerektiğinde, stok çözeltiler, taze besin çözeltisi haline gelmeden önce, uygun oranlarda sulama suyu ile karıştırılır ve otomatik enjeksiyon sistemleri aracılığı ile bitkilere ulaştırılır [64].

Bitkiler kökleri aracılığı ile pek çok element absorplar. Farklı bitkilerde 50'den fazla absorplanmış element bulunmuştur. Ancak bunların hepsi esansiyel element sınıfında tanımlanmaz. 20 element bitki gelişimi için esansiyeldir ve bunlar makro ve mikrobeseinler olarak 2 sınıfa ayrılır. Büyük miktarlarda alınan makrobeseinler, karbon, hidrojen, oksijen, nitrojen, fosfor, kalsiyum, sulfür, potasyum, magnezyum; düşük miktarlarda alınan mikrobeseinler ise klor, demir, mangan, bor, çinko, bakır, molibden, sodyum ve selenyumdur. Silikon genellikle esansiyel element olarak tanımlanmaz, ancak bitkilerde stres koşulları ve hastalık etmenlerine karşı dayanıklılık sağladığından hemen hemen esansiyel element olarak görülmektedir. Nikel baklagiller için önemli bir esansiyel elementtir [2]. Çizelge 4.1'de esansiyel elementlerin bitki dokusu ve besin solüsyonlarındaki konsantrasyon aralıkları ile gerekli yıllık miktarları verilmiştir.

Sonuç olarak besin solüsyonu içeriği topraksız tarımda son derece önemli olup, her elementin çok iyi ölçülerek hazırlanması şarttır. Bitkilerin gelişiminde her elementin etkisi kendi içinde önemli olup bu durum Justuz Von Liebig'in Minimum Yasası ile

açıklanabilir. Bu yasa 1840 yılında Von Liebig tarafından ortaya çıkmış minimum yasasıdır. Bu minimum yasasına göre, bitkilerin gelişimi, toprakta en az bulunan besin elementlerine bağlıdır. Toprakta bulunan minimum element azot olarak düşünüldüğünde, bitki gelişimi NO_3^- miktarına bağlı olarak değişir [66].

Çizelge 4. 1 Besin solüsyonu, bitki dokusunda esansiyel element konsantrasyon aralıkları ve maksimum verim için gerekli yıllık miktarları [2]

Element	Kimyasal Sembol	Bitki İçin Alınabilir Form	Besin Solüsyonu	Bitki Dokuları	Yıllık Yüketim
Makroelementler			mg L^{-1}	g kg^{-1}	$\text{Kg ha}^{-1}\text{y}^{-1}$
Kalsiyum	Ca	Ca^{+2}	40–200	2.0–9.4	10–200
Magnezyum	Mg	Mg^{+2}	10–50	1.0–2.1	4–50
Nitrojen	N	NO_3^- , NH_4^+	50–200	10–56	50–300
Fosfor	P	HPO_4^{-2} , H_2PO_4^-	5–50	1.2–5.0	5–50
Potasyum	K	K^+	50–200	14–64	40–250
Sülfür	S	SO_4^{-2}	5–50	2.8–9.3	6–50
Mikroelementler			mg L^{-1}	μgg^{-1}	$\text{g ha}^{-1}\text{y}^{-1}$
Bor	B	H_3BO_3 , HBO_3^-	0.1–0.3	1.0–35	50–250
Bakır	Cu	Cu^+ , Cu^{+2}	0.001–0.01	2.3–7.0	33–230
Demir	Fe	Fe^{+3} , Fe^{+2}	0.5–3	53–550	100–4000
Mangan	Mn	Mn^{+2}	0.1–1.0	50–250	100–2000
Molibden	Mo	MoO_4^{-2}	0.01–0.1	1.0–2.0	15–30
Çinko	Zn	Zn^{+2}	0.01–0.1	10–100	50–500

BÖLÜM 5

SONUÇLAR ve TARTIŞMA

5.1 Biyokütle Numuneleri

Deneysel çalışmada hammadde olarak, Yıldız Teknik Üniversitesinin Davutpaşa kampüsünde hidrofonic ortamda üretimin gerçekleştirildiği seradan (Şekil 5.1) hasat sonrası kalan domates sapsları atıkları (*Solanum lycopersicum*) ve Adana bölgesinden temin edilen zeytin çekirdekleri (*Olea europaea*) kullanılmıştır (Şekil 5.2 ve 5.3). Zeytin çekirdekleri ve kesilerek uniform boyuta getirilmiş domates sapsları etüv ortamında 105°C’de 24 saat süreyle kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra karbonizasyon işleminde kullanılacak olan hammaddeler (biyokütle) cam kavonozlara alınmıştır.



Şekil 5. 1 Biyoteknolojik sera görüntüsü

Çalışmada kullanılan biyokütle kaynaklarının elde edildiği hammaddelerin Türkiye ve Dünya üretim değerleri ve ekili alanları Çizelge 5.1 ve 5.2’de verilmiştir. Ülkemizde, 2011 yılında yaklaşık 1750000 ton zeytin üretilmiş ve bu üretim için yaklaşık 798493 hektar alan kullanılmıştır. Türkiye’de, zeytin üretimin yaklaşık % 55’i Ege Bölgesi’nde, % 25’i Doğu Akdeniz Bölgesi’nde, % 15’i Marmara Bölgesi’nde ve % 5’i diğer bölgelerde yapılmaktadır. Dünya’da zeytin üretiminde İspanya lider konumunda olup, sırasıyla İtalya, Yunanistan ve Türkiye diğer büyük zeytin üreticisi ülkelerdir [67].

Çizelge 5. 1 Zeytin ve domatesin Türkiye ve Dünya üretim değerleri (ton) [67]

Yıl	Türkiye		Dünya	
	Zeytin	Domates	Zeytin	Domates
2011	1750000	11003400	19845300	159023383
2010	1415000	10052000	18966592	152055325
2009	1290650	10745600	17582779	154386171
2008	1464250	10985400	18078199	141068130
2007	1075850	9945040	16998917	137687504

Çizelge 5. 2 Zeytin ve domatesin Türkiye ve Dünya ekili alanları (hektar) [67]

Yıl	Türkiye		Dünya	
	Zeytin	Domates	Zeytin	Domates
2011	798493	269584	9634576	4734356
2010	784031	304000	9597893	4532372
2009	778413	330507	9540307	4544525
2008	774370	300000	10049453	4237231
2007	694793	226667	9485430	4259781

Ülkemizde 2011 yılında domates üretimi yaklaşık 11milyon ton olup, bu üretim için 269584 hektar alan ekilmiştir. Türkiye’de, Ege, Marmara ve Akdeniz Bölgesi, domates üretiminde, üretimin ortalama % 78’ini üretmiştir. Bölgeler arası sıralamada Akdeniz bölgesi ilk sırada olup, onu Ege ve Marmara Bölgesi sırasıyla izlemektedir. Dünya üretiminde ise, 2011 yılında, Çin yaklaşık 48 milyon ton üretim ile lider konumda olup, Türkiye ise, Hindistan ve Amerika’dan sonra dördüncü en büyük domates üreticisi konumundadır [67]. Bu üretim değerlerine bakıldığında, bu ürünlerin değerlendirme potansiyellerinin oldukça yüksek olduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 5.2 Hasat sonrası serada domates sapı yığını (09.11.2013) ve kurutulmuş domates sapları



Şekil 5.3 Zeytin çekirdekleri

5.2 Biyokütle Numunelerinin Karbonizasyonu

5.2.1 Karbonizasyon Reaktör Sisteminin Tanıtılması

Deneysel çalışmadaki karbonizasyon deneyleri 1000 mm uzunluğu ve 100 mm iç çapında, sıcaklığı ve ısıtma hızı kontrol edilebilen Protherm marka split tipi boru fırın reaktöründe gerçekleştirilmiştir. Reaktörde gerçekleştirilen deneylerde, sıcaklık, ısıtma hızı ve gaz debisinin katı ürün verimine olan etkileri incelenmiştir. Şekil 5.4’de deneysel çalışmada kullanılan split tipi boru fırın reaktör gösterilmiştir.



Şekil 5. 4 Split tipi boru fırın reaktör

5.2.2 Reaktörde Gerçekleştirilen Karbonizasyon Deneyleri

Biyokütle atık hammaddelerinden karbonizasyon katı ürünlerinin (biochar) elde edildiği deneysel koşullar; 500°C ve 600°C karbonizasyon sıcaklığı, 5K/dak ve 20K/dak ısıtma hızı ve 50 ml/dak ve 1000 ml/dak azot akış debisi olarak seçilmiştir. Hammaddeler tartımı alındıktan sonra yüksek sıcaklığa dayanıklı porselen kaplar içerisinde reaktör ortamına yerleştirilmiştir (Şekil 5.5). Sistem ısıtma işlemine geçilmeden önce, inert bir ortam sağlamak amacı ile azot gazı ile 15 dak süpürülmüştür. İç reaktör sıcaklığı istenilen sıcaklığa ulaştıktan sonra, reaktör 15 dak bu sıcaklıkta tutulmuş ve daha sonra soğumaya alınmıştır. Karbonizasyon işlemi sonunda, elde edilen numuneler (biochar) reaktör içerisinden alındıktan sonra katı ürün verimini hesaplamak amacıyla hassas terazide tartımları alınmıştır.



Şekil 5. 5 Karbonizasyon öncesi yüksek sıcaklığa dayanıklı porselen krozelde tartılmış ve reaktör ortamına alınmış numuneler

5.2.3 Karbonizasyon Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Farklı karbonizasyon koşullarının biyokütle numunelerinin katı ürün verimine etkilerini incelemek amacıyla split tipi boru fırın reaktörde tekrarlı olarak gerçekleştirilen karbonizasyon deney sonuçları zeytin çekirdeği ve domates sapı numuneleri için Çizelge 5.3 ve 5.4’te özetlenmiştir.

Çizelge 5. 3 Zeytin çekirdekleri karbonizasyon deney sonuçları

Sıcaklık (K)	Isıtma Hızı (K/dak)	N ₂ Debisi (ml/dak)	Katı Ürün Verimi (%) ¹
773	5	500	32.58
		750	31.11
	20	500	31.30
		750	30.17
873	5	500	31.44
		750	30.01
	20	500	30.10
		750	29.53
823	12.5	625	30.51

¹ İki deney ortalaması alınmıştır.

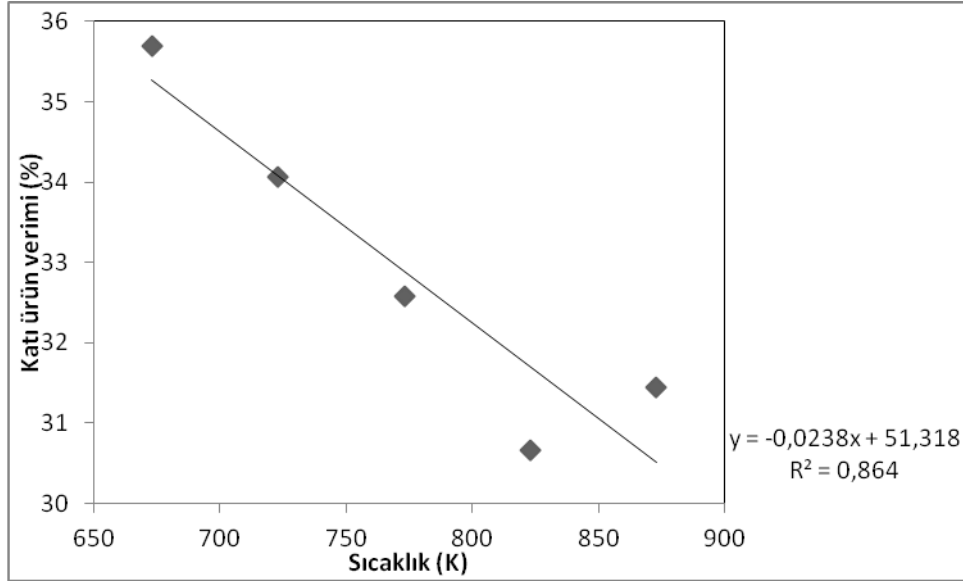
Çizelge 5. 4 Domates sapları karbonizasyon deney sonuçları

Sıcaklık (K)	Isıtma Hızı (K/dak)	N ₂ Debisi (ml/dak)	Katı Ürün Verimi (%) ¹
773	5	500	37.53
		750	34.57
	20	500	36.47
		750	34.76
873	5	500	36.38
		750	34.08
	20	500	36.93
		750	33.82
823	12.5	625	34.94

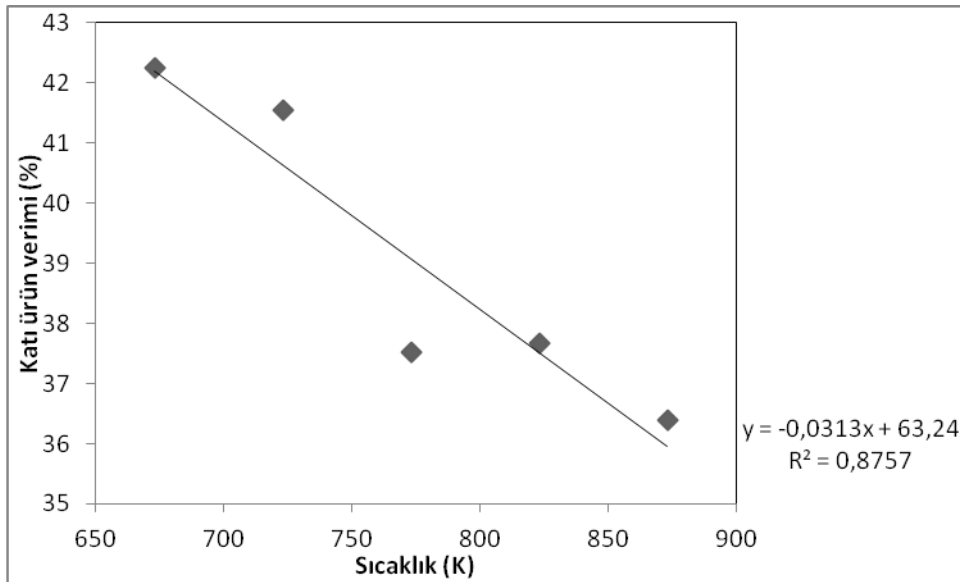
5.2.4 Karbonizasyon Sıcaklığının Katı Ürün Verimine Etkisi

Zeytin çekirdekleri ve domates saplarıyla 5 K/dak ısıtma hızı ve 500 ml/dak azot gazı debisinde farklı karbonizasyon sıcaklıklarında (T=723K, 773K, 823K, 873K ve 923K) gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen katı ürün verim değerleri sırasıyla Şekil 5.6 ve 5.7’de verilmiştir.

¹ İki deney ortalaması alınmıştır.



Şekil 5. 6 Sıcaklığın zeytin çekirdeği karbonizasyon katı ürün verimine etkisi
(I=5K/dak, N₂=500 ml/dak)



Şekil 5. 7 Sıcaklığın domates sapı karbonizasyon katı ürün verimine etkisi
(I=5K/dak, N₂=500 ml/dak)

Grafikler incelendiğinde, tüm biyokütle numuneleri için, sıcaklık artışıyla katı ürün verim değerlerinde lineer bir azalma olduğu görülmektedir. En yüksek korelasyon katsayısı değeri $R^2=0.8757$ olarak domates sapı numunesi için bulunmuştur. Grafiklerden hesaplanan eğim değerleri ile deneysel veriler incelendiğinde; en yüksek eğime sahip olan, yani katı ürün verim değeri sıcaklıktan en çok etkilenecek değişen numunenin domates sapı olduğu ve katı ürün verim değerlerinin % 36,38 - % 42,26

aralığında değiştiği görülmektedir. Ayrıca, en yüksek katı ürün verimi değerlerinin domates sapı numunesi ile elde edildiği görülmüştür.

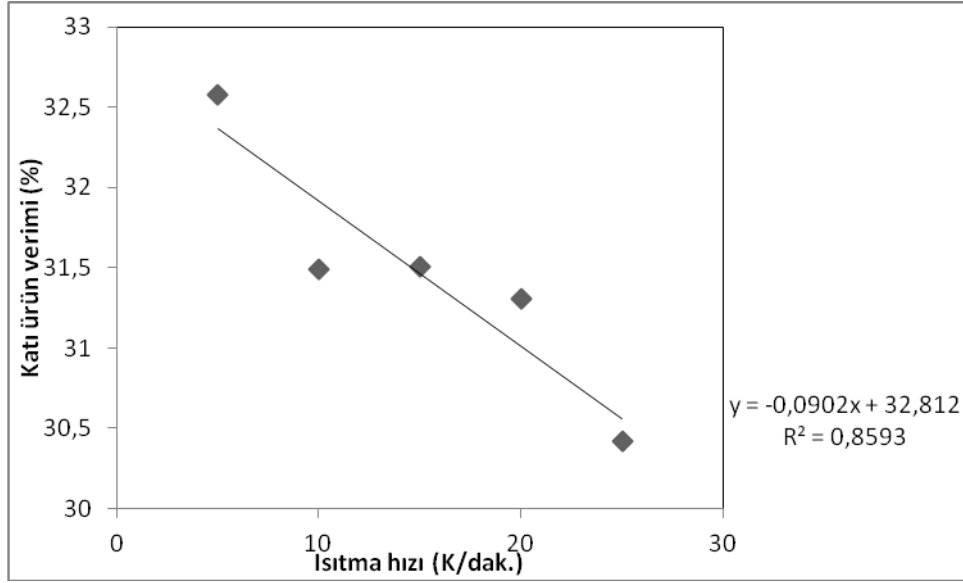
Artan sıcaklık ile birlikte biochar veriminde görülen azalmanın nedeni, biyokütlenin primer bozunması ya da char kalıntısının sekonder bozunmasıdır [68]. Düşük karbonizasyon sıcaklıklarında, biyokütlenin primer bozunumu gerçekleşir. Sıcaklıkta meydana gelen artış, uçucu ürünlerin daha düşük moleküllü organik bileşenlere ve gaz ürünlere dönüşmesine neden olur [69]. Artan sıcaklık ile birlikte daha fazla uçucu ürün meydana gelir [70]. Ek olarak, lignin 523-773K sıcaklık aralığında bozunurken, hemiselüloz 498-598K, sel l z ise 598-648K sıcaklık aralığında bozunur. Bu nedenle, yüksek lignin içeriği, genellikle, yüksek verimli katı ürün eldesi sağlar [10].

Literatürde yer alan çalışmalarda genel olarak, lignoselülozik biyokütlenin termal bozunmasının yaklaşık 373K’de nem çıkışı ile başladığı; ancak 473K’e kadar bozunma hızı ve miktarının ihmal edilebilecek kadar az olduğu belirlenmiştir. Biyokütle içerisinde yer alan ekstraktif bileşenlerin bozunma işlemi 373-523K aralığında, hemiselüloz ve selülozun amorf kısmının ise 483-623K aralığında gerçekleşir. Hemiselüloz ve selülozun bozunması ile birlikte metanol, furfural ve asetik asit gibi yoğunlaşabilen uçucular meydana gelir. Selüloz ve lignin bileşenlerinin termal bozunması 623-773K aralığında gerçekleşir ve bu bileşenlerden yanıcı gazlar, yoğunlaşabilen sıvı katran meydana gelir [1].

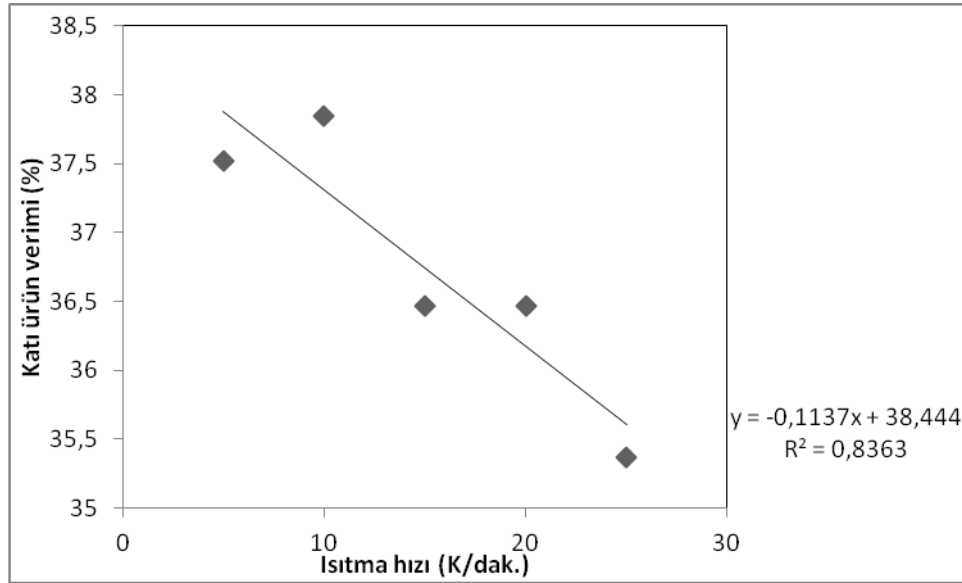
Sıcaklığın karbonizasyon katı ürün verimine olan etkisinin yani sıcaklık arttıka katı ürün veriminin azalmasının, literatürde  am talaşı [23], ot [71], pirinç samanı [21], soya fasulyesi ve yer fıstığı kabuğu [72], aspir tohumu pres küspesi [68] gibi farklı biyokütle kaynakları kullanılarak gerçekleştirilen çalışmaların sonuçları ile uyumlu olduğu belirlenmiştir.

5.2.5 Isıtma Hızının Karbonizasyon Katı  r n Verimine Etkisi

Zeytin çekirdekleri ve domates saplarıyla 773 K sıcaklık ve 500 ml/dak azot gazı debisinde farklı ısıtma hızlarında (I=5 K/dak, 10 K/dak, 15 K/dak, 20 K/dak, 25 K/dak) gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen katı ürün verim değerleri sırasıyla şekil 5.8 ve 5.9’da verilmiştir.



Şekil 5. 8 Isıtma hızının zeytin çekirdeği karbonizasyon katı ürün verimine etkisi
(T=773 K, N₂=500 ml/dak)



Şekil 5. 9 Isıtma hızının domates sapı karbonizasyon katı ürün verimine etkisi
(T=773K, N₂=500 ml/dak)

Grafikler incelendiğinde, tüm biyokütle numuneleri için, ısıtma hızı artışıyla katı ürün verim değerlerinde azalma olduğu görülmektedir. En yüksek korelasyon katsayısı değeri $R^2=0.8593$ olarak zeytin çekirdeği numunesi için bulunmuştur. Grafiklerden hesaplanan eğim değerleri ile deneysel veriler incelendiğinde; en yüksek eğime sahip olan, yani katı ürün verim değeri ısıtma hızından en çok etkilenecek değişen numunenin domates sapı olduğu ve katı ürün verim değerlerinin % 35.37-% 37.85 aralığında

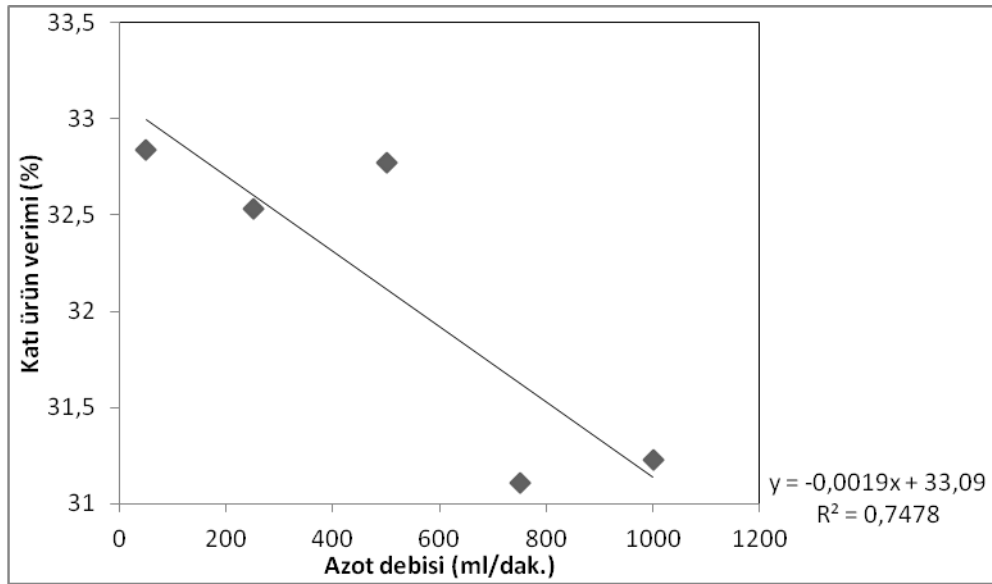
değiştii gör÷lmektedir. Ayrıca, en yüksek katı ürün verimi değerlerinde domates sapı numunesi ile elde edildiği gör÷lmüştür.

Isıtma hızı, biyokütleden uçucu maddelerin oluşumunu etkileyen bir parametredir. 400°C üzerindeki yüksek ısıtma hızı, uçucu maddelerin hızlı oluşumuna neden olur. Bu ortamda, moleküller oldukça hızlı bozunur ve uçucu bileşenler oldukça hızlı bir şekilde açığa çıkar [73]. Yüksek ısıtma hızı, uçucu ürünlerin oluşumunu sağlayan bağ kırma reaksiyonlarını artırırken, düşük ısıtma hızı charlaşma reaksiyonlarını artırır [74]. Yüksek ısıtma bölgesindeki yüksek ısıtma akımlarının, erimiş katı materyalin viskozitesini azalttığı ve uçucuları meydana getiren reaksiyonları yoğunlaştırdığı bildirilmiştir [75].

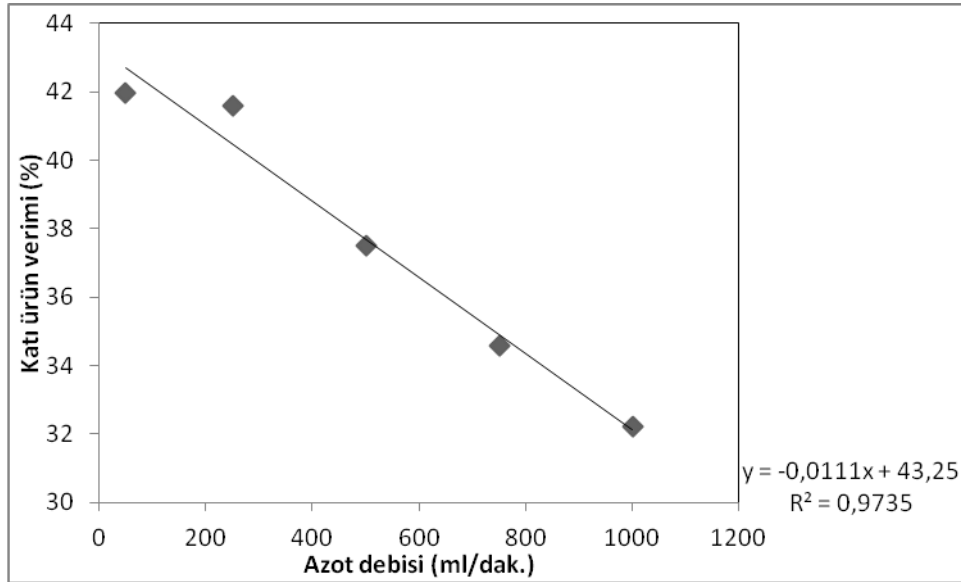
Isıtma hızının karbonizasyon katı ürün verimine olan etkisinin, literatürde aspir tohumu pres küspesi [68], kolza tohumu [76], buğday samanı, çayır otu ve çam [77] gibi farklı biyokütle kaynakları kullanılarak gerçekleştirilen çalışmaların sonuçları ile uyumlu olduğu ve genel olarak artan ısıtma hızı ile katı ürün veriminin azaldığı belirlenmiştir.

5.2.6 Karbonizasyon Gaz Atmosferinin Katı Ürün Verimine Etkisi

Zeytin çekirdekleri ve domates saplarıyla 5 K/dak ısıtma hızı ve 773 K sıcaklığında farklı azot gazı debilerinde ($N_2=50$ ml/dak, 250 ml/dak, 500 ml/dak, 750 ml/dak ve 1000 ml/dak) gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen katı ürün verim değerleri sırasıyla Şekil 5.10 ve 5.11’de verilmiştir.



Şekil 5. 10 Azot debisinin zeytin çekirdeği karbonizasyon katı ürün verimine etkisi (T=773 K, I=5 K/dak)



Şekil 5. 11 Azot debisinin domates sapı karbonizasyon katı ürün verimine etkisi (T=773 K, I=5 K/dak)

Grafikler incelendiğinde, tüm biyokütle numuneleri için, sürükleyici gaz debisinin artışıyla katı ürün verim değerlerinde lineer bir azalma olduğu görülmektedir. En yüksek korelasyon katsayısı değeri $R^2=0.9735$ olarak domates sapı numunesi için bulunmuştur. Grafiklerden hesaplanan eğim değerleri ile deneysel veriler incelendiğinde; en yüksek eğime sahip olan, yani katı ürün verim değeri sıcaklıktan en çok etkilenecek değişen numunenin de domates sapı olduğu ve katı ürün verim değerlerinin % 32.23- % 41.98 aralığında değiştiği görülmektedir. Ayrıca, en yüksek katı ürün verimi değerlerinin de domates sapı numunesi ile elde edildiği görülmüştür.

Sürükleyici inert gaz, uçucu maddeleri sıcak bölgeden uzaklaştırır ve reforming işlemi, su-gaz dönüşümü gibi homojen reaksiyonların oluşumunu minimize eder [15]. Azot debisi, uçucuların reaksiyon ortamında daha fazla süre kalması anlamına gelir. Bu şekilde, uçucuların termal bozunma, rekondenzasyon ve repolimerizasyon gibi sekonder reaksiyonların oluşumu yolu ile katı ürün veriminde artış meydana gelir [78]. Literatürde raporlandığı üzere [79], sürükleyici gaz uçucu ürünleri uzaklaştırmış ve karbonizasyon ortamında sekonder reaksiyonların oluşumunu en aza indirmiştir. Bu şekilde char verimi azalmıştır. Sürükleyici gaz debisinin hiç olmadığı veya çok düşük olduğu durumlarda uçucu tar ürünlerin katı matriks içerisinde hapsedilmesi ise, char verimini arttırıcı niteliktedir [80].

Sürükleyici gaz debisinin karbonizasyon katı ürün verimine olan etkisinin, literatürde antep fıstığı kabuğu [78], aspir tohumu pres küspesi [81], pirinç çeltiği [82], palmye meyvası artığı (palm empty fruit bunch) [24] gibi farklı biyokütle kaynakları kullanılarak gerçekleştirilen çalışmaların sonuçları ile uyumlu olduğu belirlenmiştir.

5.2.7 Karbonizasyon Sonuçlarının İstatistiksel Değerlendirmesi

Split tipi boru fırın reaktöründe farklı koşullarda gerçekleştirilen karbonizasyon deneyleri ile katı ürün verimine etkisi incelenen parametrelerin etkileri 2^3 (3 parametre-2 seviye) faktöriyel tasarıma göre istatistiksel olarak ele alınmıştır.

(5.1) ve (5.2) numaralı eşitlikler kullanılarak; zeytin çekirdeği ve domates sapı numunelerinin termal bozundurma işlemi (karbonizasyon) sonucu elde edilen katı ürün verimleri ile tasarım matrisleri oluşturulmuş, sonuçlar Çizelge 5.5 ve 5.6'da verilmiştir.

Zeytin çekirdeği ve domates sapı numunelerinin karbonizasyon katı ürün verimine olan etkileri araştırılmış 3 parametre ve seçilen seviyeleri aşağıda verilmiştir:

T: Sıcaklık (K); 873 (üst seviye), 773 (alt seviye), 823 (temel seviye)

I: Isıtma hızı (K/dak); 20 (üst seviye), 5 (alt seviye), 12.5 (temel seviye)

N: Azot gaz debisi (ml/dak); 750 (üst seviye), 500 (alt seviye), 625 (temel seviye)

Çizelge 5. 5 Zeytin çekirdeğinin farklı karbonizasyon parametereleri sonucu elde edilen katı ürün verimleri için tasarım matrisi

Deney No	X_T	X_I	X_N	Katı Ürün Verimi (%)
1	-1	-1	-1	32.58
2	-1	-1	1	31.11
3	-1	1	-1	31.30
4	-1	1	1	30.17
5	1	-1	-1	31.44
6	1	-1	1	30.01
7	1	1	-1	30.10
8	1	1	1	29.53
9	0	0	0	30.51

Çizelge 5. 6 Domates sapının farklı karbonizasyon parametereleri sonucu elde edilen katı ürün verimleri için tasarım matrisi

Deney No	X_T	X_I	X_N	Katı Ürün Verimi (%)
1	-1	-1	-1	37.53
2	-1	-1	1	34.57
3	-1	1	-1	36.47
4	-1	1	1	34.76
5	1	-1	-1	36.38
6	1	-1	1	34.08
7	1	1	-1	36.93
8	1	1	1	33.82
9	0	0	0	34.94

Numunelerin karbonizasyonu için normalize edilmiş parametrelerin katı ürün verimine etkisi ‘‘çoklu lineer regresyon’’ yöntemi uygulandığında aşağıdaki Eşitlik 5.1 ve 5.2 ile elde edilmektedir. Korelasyon katsayısı Eşitlik 5.1 için $R^2 = \% 95.2$ ve Eşitlik 5.2 için ise $R^2 = \% 92.2$ olarak bulunmuştur.

$$y_{zeytin} = 30.8 - 0.511.X_T - 0.504.X_I - 0.575.X_N \quad (5.1)$$

$$y_{domates} = 35.5 - 0.264.X_T - 0.073.X_I - 1.26.X_N \quad (5.2)$$

Numunelerin karbonizasyon sonrası katı ürün verimi değerlerinin istatistiksel incelemesi sonrası elde edilen ANOVA değerleri de Çizelge 5.7’de sunulmuş ve R^2 değerlerinin yeterince yüksek ve p-değerlerinin de ne denli küçük oluşu bulunan regresyon eşitliklerinin istatistiksel anlamda doğru hesaplanmış model denklemleri olduğunun kanıtıdır.

Çizelge 5. 7 İstatistiksel değerlerin ANOVA sonuçları

Zeytin Çekirdeği					
Kaynak	DF	SS	MS	F	p-değeri
Regresyon	3	6.77	2.25	3317	0.001
Hata	5	0.34	0.06		
Toplam	8	7.11			
Domates Sapı					
Kaynak	DF	SS	MS	F	p-değeri
Regresyon	3	13.29	4.43	19.72	0.003
Hata	5	1.12	0.22		
Toplam	8	14.42			

Eşitlik (5.1) ve (5.2) incelendiğinde; en büyük katsayıya sahip olan X_N (gaz debisi) bağımsız parametresi, katı ürün verimini en çok etkileyen parametredir. Azot gazı debisinden sonra sırası ile sıcaklık ve ısıtma hızı katı ürün verimini etkilemektedir. Eşitliklerdeki parametrelerin katsayılarının negatif olması bu parametre ile katı ürün

verimini değerleri arasında ters orantılı bir etki olduğunu göstermektedir. Bu etki Şekil 5.6-5.11’den de net olarak görölmektedir.

5.3 Karbonizasyon Katı Ürünlerinin Karakterizasyonu

5.3.1 FTIR Sonuçları

Biyokütle numunelerinin ve karbonizasyon sonrası elde edilen katı ürünlerin içerdęi fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla, Thermoscientific Marka Nicolet 6700 model FTIR cihazı kullanılmış ve numunelerin 400-4000 cm^{-1} aralığında içerdęi fonksiyonel grupların adsorbans değerleri belirlenmiştir. Spektrumlardan okunarak tanımlanan fonksiyonel gruplar Çizelge 5.8 ve 5.9’da verilmiştir.

Çizelge 5. 8 Zeytin çekirdeği hammaddesinin FTIR analiz spektrumuna göre tanımlanabilen fonksiyonel gruplar

Dalga Sayısı (cm^{-1})	Fonksiyonel Gruplar
3320	-OH gerilmesi
3006	Alifatik CH gerilmesi
2922	Alifatik CH gerilmesi
2852	Alifatik CH gerilmesi
2050	Aromatik karbonil/karboksil C=O gerilmesi
1980	Aromatik karbonil/karboksil C=O gerilmesi
1744	Aromatik karbonil/karboksil C=O gerilmesi
1629	Aromatik C=C halka gerilmesi
1538	Aromatik C=C halka gerilmesi
1464	Aromatik C=C halka gerilmesi
1239	Aromatik CO- gerilmesi
1158	Aromatik CO- gerilmesi
1031	Alifatik eter C-O ve alkol-C-O gerilmesi

Çizelge 5. 9 Domates sapı hammaddesinin FTIR analiz spektrumuna göre tanımlanabilen fonksiyonel gruplar

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel Gruplar
3288	-OH gerilmesi
2917	Alifatik CH gerilmesi
2849	Alifatik CH gerilmesi
2285	Aromatik karbonil/karboksil C=O gerilmesi
2161	Aromatik karbonil/karboksil C=O gerilmesi
2050	Aromatik karbonil/karboksil C=O gerilmesi
1980	Aromatik karbonil/karboksil C=O gerilmesi
1613	Aromatik C=C halka gerilmesi
1516	Aromatik C=C halka gerilmesi
1414	Aromatik C=C halka gerilmesi
1324	Alifatik CH ₂ deformasyonu
1238	Aromatik CO- gerilmesi
1019	Alifatik eter C-O ve alkol-C-O gerilmesi

Zeytin çekirdeği karbonizasyon katı ürünü ve domates sapı karbonizasyon katı ürünü FTIR sonuçları Çizelge 5.10 ve 5.11’de verilmiştir.

Çizelge 5. 10 Zeytin çekirdeği karbonizasyon katı ürünlerin FTIR analiz spektrumuna göre tanımlanabilen fonksiyonel gruplar

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel Gruplar
2566	Aromatik C=C halka gerilmesi
2160	Aromatik karbonil/karboksil C=O gerilmesi
2031	Aromatik karbonil/karboksil C=O gerilmesi
1568	Aromatik C=C halka gerilmesi
1397	O-H ve C-H eğilme titreşimi
872	1 komşu H deformasyonu / aromatik halkalardaki C-H

Çizelge 5. 11 Domates sapı karbonizasyon katı ürünlerin FTIR analiz spektrumuna göre tanımlanabilen fonksiyonel gruplar

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel Gruplar
1393	O-H ve C-H eğilme titreşimi
1255	Aromatik CO- gerilmesi
872	1 komşu H deformasyonu / aromatik halkalardaki C-H
834	2 komşu H deformasyonu /Her bir halkada yer alan 2 komşu aromatik hidrojen
692	3 komşu H deformasyonu / Her bir halkada yer alan 3 komşu aromatik hidrojen

Biocharların FTIR spektrumları biyokütller ile karşılaştırıldığında, O- ve H- içeren fonksiyonel gruplar, biocharların yüksek sıcaklıklarda oluşması nedeniyle mevcut değildir. Biocharlarda bu fonksiyonel grupların olmayışı, CO₂, CH₄ H₂ oluşumunu gösterir. Karbonizasyon işleminde CO₂, parçalanma ve C=O bağlarının reforming işlemi; CO, C-O-C ve C-O bağlarının parçalanması; H₂ ise C-H bağlarının kırılması ve H-H bağlarının formasyonu ile oluşur [83].

Domates sapı ham maddesinin FTIR grafiğinde 3288 cm⁻¹ de çıkan –OH gerilmesi bandı zeytin çekirdeği ham maddesinde 3330 cm⁻¹ de çıkan –OH gerilmesi bandına göre çok daha geniş olup, bu durum domates sapının yapısında zeytin çekirdeği numunesine göre daha fazla su içerdiğinin göstergesidir [84].

Zeytin çekirdeği hammaddesinde 3066-2852 cm⁻¹ ve domates sapı 2917-2849 cm⁻¹ aralığında oluşan bandlar alifatik hidrokarbon ve doymuş alifatik siklik hidrokarbonlardan kaynaklanan –CH₂ grubuna bağlı simetrik ve asimetrik C-H gerilme titreşimini göstermektedir [85]. Ayrıca bu aralıkta bandlar metil ve metilen gruplarının varlığından ileri gelmektedir [13].

Biochar FTIR sonuçları hammadde sonuçları ile karşılaştırıldığında, artan sıcaklık ile birlikte alifatiklikten aromatik yapıya geçiş, aromatik halka oluşumu ve H deformasyonu ile sonuçlanmıştır. Piroliz süresince OH ve CH₃ bağları azalırken, C=C yapılarında artış meydana gelir [36]. Yüksek sıcaklıklarda H ve O içeren fonksiyonel gruplar yok olmuş, ve daha aromatik yapılar meydana gelmiştir. 700-900 cm⁻¹ arasındaki bandlar aromatik yapı gösterir [13]. Biocharlarda yer alan komşu aromatik

hidrojen bağlarının varlığı yapının aromatik olmasından ileri gelmektedir [85]. 1500-1600 cm^{-1} arasındaki bandlar ligninin karakteristik bandı olan aromatik C=C iskelet titreşiminden ileri gelmektedir [13]. Zeytin charının FTIR grafiği incelendiğinde 1568 cm^{-1} deki aromatik C=C halka gerilmesi bandının lignin bozunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

5.3.2 TGA Sonuçları

Biyokütle numuneleri ve karbonizasyon katı ürünlerinin kısa analiz sonuçları TA Marka Q 5000 Model termogravimetrik analiz cihazı kullanılarak ölçülmüş ve aşağıdaki Çizelge 5.12’de verilmiştir.

Biyokütle numunelerinin kısa analiz sonuçları incelendiğinde, uçucu madde içeriklerinin % 46.2-% 47.3 aralığında değişim göstermektedir. En yüksek uçucu madde içeriği domates sapı numunesine, en düşük uçucu madde içeriği ise zeytin çekirdeği numunesine aittir.

Biyokütle numunelerinin sabit karbon değerleri %29.03-%50.24 arasında değişmektedir. En düşük sabit karbon içeriğine domates sapı numunesi sahiptir. En yüksek sabit karbon içeriğine ise zeytin çekirdeği numunesi sahiptir.

zeytin çekirdeği numunesi % 3.34 kül içeriğine sahipken, domates sapı numunesi % 23.67 gibi yüksek oranda kül içeriğine sahiptir.

Çizelge 5. 12 Numunelerin kısa analiz sonuçları (kuru temel)

Numune	Uçucu Madde (%)	Sabit Karbon (%)	Kül (%)
Zeytin Çekirdeği	46.42	50.24	3.34
Domates Sapı	47.3	29.03	23.67

Zeytin çekirdeği karbonizasyon katı ürünü ve domates sapı karbonizasyon katı ürünlerinin kısa analiz sonuçları aşağıdaki Çizelge 5.13’de verilmiştir.

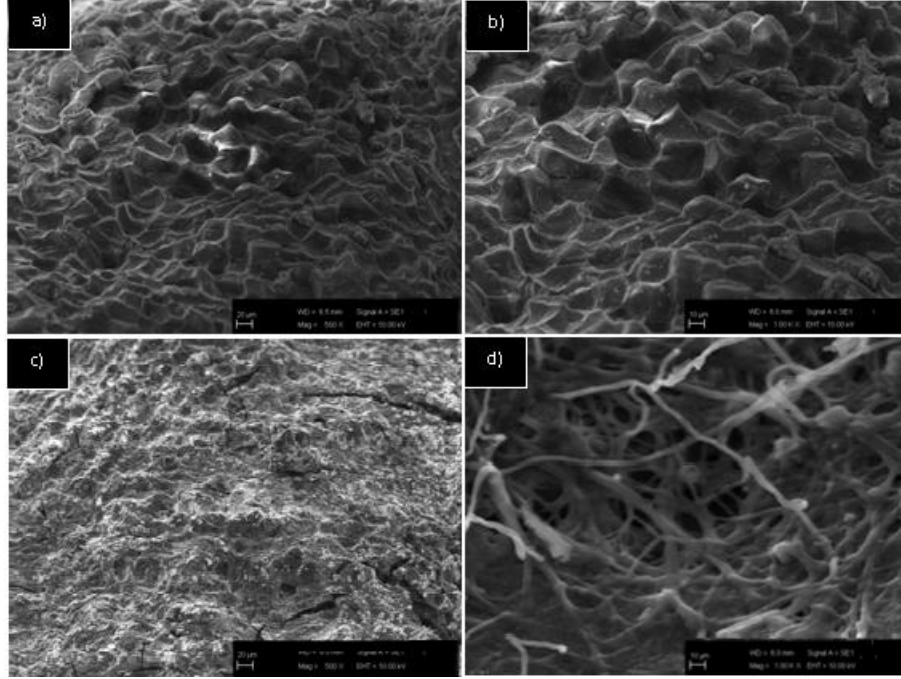
Çizelge 5. 13 Karbonizasyon katı ürünlerinin kısa analiz sonuçları (kuru temel)

Numune	Uçucu Madde (%)	Sabit Karbon (%)	Kül (%)
Zeytin Çekirdeği Katı Ürünü	18.11	83.63	4.26
Domates Sapı Katı Ürünü	20.70	48.47	30.83

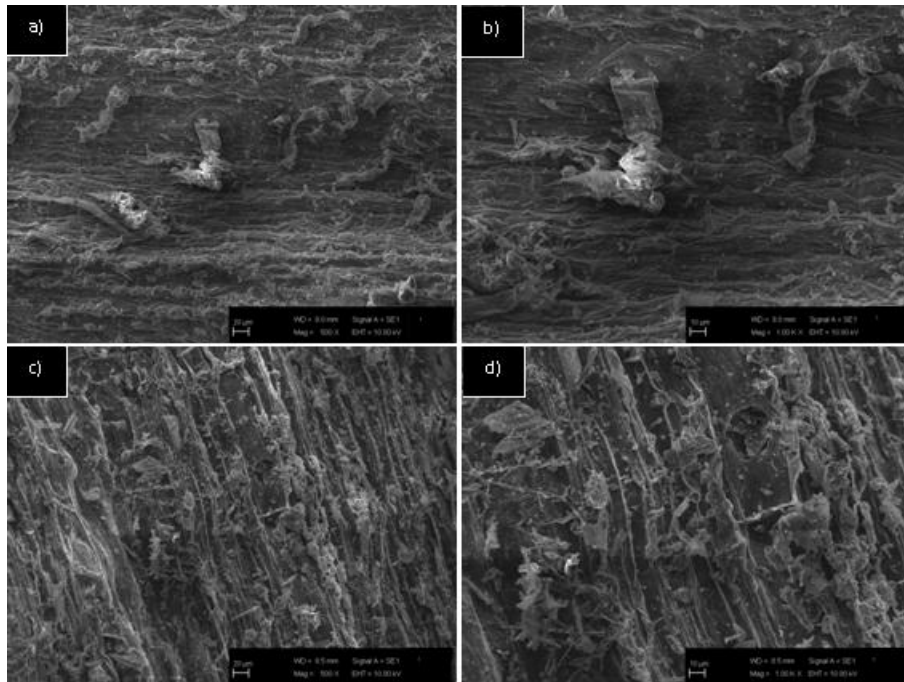
Biyokütle numuneleri ile karbonizasyon katı ürünlerinin kısa analiz sonuçları karşılaştırıldığında, karbonizasyon işlemi sonrası, uçucu madde içeriğinde azalma, sabit karbon içeriğinde artma gözlenmektedir. Karbonizasyon işlemi sonrası katı ürünlerde uçucu madde içeriği, karbonizasyon işleminde termal bozunmasının tam olarak gerçekleşmediğini göstermektedir. Biyokütle numuneleri ile karbonizasyon katı ürünlerinin içerdiği kül miktarı kıyaslandığında ise karbonizasyon işlemi sonrası kül miktarında artış görülmektedir. Kül içeriği, karbonizasyon katı ürününün uçucu olmayan ve yanmayan bileşenlerinin bir ölçüsüdür [68]. Uçucu bileşenlerin karbonizasyon işlemi sonucu ortamdan uzaklaşması, katı ürünün içerdiği kül miktarını arttırmıştır. Elde edilen sonuçlar, literatürdeki çalışma sonuçları ile uyumludur [86].

5.3.3 SEM Sonuçları

Karbonizasyon prosesinin mikroyapı üzerine etkilerini incelemek amacıyla, domates sapı ve zeytin çekirdeğinden karbonizasyon yoluyla elde edilen katı ürünlerin SEM mikroyapı görüntüleri JEOL model JSM-T330 cihazı kullanılarak incelenmiş ve Şekil 5.12 ve 5.13’de verilmiştir.



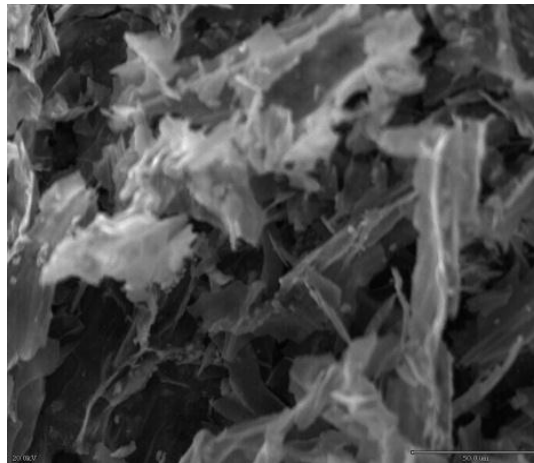
Şekil 5. 12 Zeytin çekirdeği hammaddesi ve karbonizasyon katı ürünlerinin mikroyapı görüntüleri a) Zeytin çekirdeği hammaddesi (x 500) b) Zeytin çekirdeği hammaddesi (x1000) c) Zeytin çekirdeği karbonizasyon katı ürünü (x500) d) Zeytin çekirdeği karbon katı ürünü (x1000)



Şekil 5. 13 Domates sapı hammaddesi ve domates sapı karbonizasyon katı ürünlerinin mikroyapı görüntüleri a) Domates sapı hammaddesi (x 500) b) Domates sapı hammaddesi (x1000) c) Domates sapı karbonizasyon katı ürünü (x500) d) Domates sapı karbonizasyon katı ürünü (x1000)

Zeytin çekirdeği ve domates sapı mikroyapıları incelendiğinde birbirlerinden farklı yapılar sergilemektedir. Çünkü, her biyokütle kendi kökeninden türemiş olduğu hücre yapısına benzer gözenek şekline sahiptir [87]. Şekilden de görüldüğü üzere, zeytin çekirdeği katı ürünü domates sapı katı ürününe göre çok daha kıvrımlı ve girintili çıkıntılı bir yapıya sahiptir. Zeytin çekirdeğinin katı ürününün daha girintili, kıvrımlı yapıda olması su tutunumunu iyileştirebilir, ayrıca daha fazla adsorpsiyon bölgesi oluşturarak besin bulunurluğunu da artırır [88]. Özçimen ve Meriçboyu [89], biyokütle numunelerinin karbonizasyonu sonucu oluşan kırık ve çatlak yapıdaki biocharların, biyokütle numunesinin içerdiği uçucu maddelerin açığa çıkması sonucu oluştuğunu belirtmiştir. Ayrıca, yüksek miktarda kül içeriği katı ürün morfolojisinde gözenekli yapı oluşumunu engeller [40]. TGA sonuçları incelendiğinde, domates sapı katı ürünü, zeytin çekirdeği katı ürününe göre daha fazla miktarda kül içeriğine sahiptir. Bu durum SEM mikroyapı görüntülerine yansıdığı üzere, domates sapı katı ürünü yapısının gözenekliliği daha az, yüzey alanı ise daha düşük çıkmıştır. Ayrıca katı ürünlerin SEM fotoğrafları karşılaştırıldığında beklendiği gibi, zeytin çekirdeğinin katı ürününün daha kırılğan dayanıksız yapıya sahip domates sapı katı ürününe göre daha dayanıklı karbon yapıya sahip olduğu da kolayca görülmektedir.

Şekil 5.14'de verilen domates sapı karbonizasyon katı ürününün SEM mikroyapı görüntüsü diğerlerinden farklı olarak kırılğan yapıyı ifade etmek amacıyla x2000 büyütmede gözlenmiştir.



Şekil 5. 14 Domates sapı biocharının kırılğan yapısını gösteren SEM mikroyapı görüntüsü (x 2000)

5.3.4 BET Sonuçları

Bu çalışmada, elde edilen aktif karbonların BET yüzey alanları, Micromeritics Tristar marka bir yüzey alanı ölçer kullanılarak belirlenmiştir. Zeytin çekirdeği charı BET yüzey alanı 150,10 m²/g ve domates sapı charı BET yüzey alanı ise 2,04 m²/g olarak bulunmuştur. Değerler incelendiğinde domates sapı katı ürünün yüzey alanı zeytin çekirdeği katı ürününün yüzey alanı yanında oldukça küçük değerdedir.

5.4 Toprakta Katı Ortam Materyali İlavesi ile Bitki Gelişimi

Karbonizasyon katı ürünlerinin (biochar) toprağa ilave materyal olarak eklenmesi durumundaki bitki boyu gelişimine etkilerini incelemek üzere 3 adet domates fidesi (15-16 cm uzunluğunda), aynı oranda zeytin çekirdeği ve domates sapı katı ürünü eklenmiş toprak içeren saksılara ekilmiştir. Karbonizasyon yolu ile elde edilmiş zeytin çekirdeğini içeren 1 adet saksı, domates sapı biocharını içeren 1 adet saksı ve 1 adet kontrol grubu (katı ürün içermeyen sadece toprak) kullanılmıştır. Bitki boylarını kontrol etmek amacıyla ölçümler genel olarak 3-4 günlük olarak alınarak iki ay süreyle takip edilmiştir. Şekil 5.15 ve 5.16'da zeytin çekirdeği ve domates sapı karbonizasyon katı ürünleri ile desteklenmiş domates fidesi saksıları görülmektedir.



Şekil 5. 15 Zeytin çekirdeği ve domates sapı karbonizasyon katı ürünleri ile desteklenmiş domates fidesi saksıları



Şekil 5. 16 Domates fidesi saksılarının kodları: Z (zeytin çekirdeği karbonizasyon katı ürünü), D (domates sapı karbonizasyon katı ürünü) ve B (katı ürün eklenmemiş kontrol)

Z, D ve B kodlu katı ortam materyalleri eklenmiş saksıların içerisinde büyüyen bitki boyları aşağıda Çizelge 5.14’de verilmiştir.

Çizelge 5. 14 Farklı zamanlarda bitki boylarının karşılaştırılması amaçlı alınan bitki boyu ölçüm değerleri

	Birinci Saksı (Kontrol)	Domates Sapı Karbonizasyon Katı Ürünü Eklenmiş	Zeytin Çekirdeği Karbonizasyon Katı Ürünü Eklenmiş
1.gün	16 cm	15 cm	15 cm
4.gün	17 cm	17 cm	17 cm
7.gün	20 cm	19 cm	19 cm
11.gün	24 cm	22 cm	23 cm
13.gün	27 cm	24,5 cm	26,5 cm
16.gün	31,5 cm	30 cm	30, 5 cm
21.gün	34 cm	36 cm	35,5 cm
24.gün	40 cm	41 cm	41 cm
29.gün	44 cm	46 cm	46 cm
33.gün	48,5 cm	50 cm	51 cm
36.gün	52,5 cm	54 cm	55 cm
40.gün	56,5 cm	56,5	59 cm
44.gün	58.5 cm	59 cm	63,5 cm
47.gün	61.5 cm	62 cm	68 cm
60.gün	72	70	80

Çizelge 5.14 incelendiğinde ilk 10 günde kontrol grubu ile karbonizasyon katı ürünleri ile desteklenmiş bitki boyları arasında herhangi bir fark göze çarpmamaktadır. Ancak 20. günde hem domates karbonizasyon katı ürünü hem de zeytin çekirdeği karbonizasyon katı ürünü içeren saksılarda kontrole göre daha fazla uzama göze çarpmaktadır. İkinci ayın sonunda alınan ölçüm sonuçları değerlendirildiğinde ise zeytin çekirdeği katı ürünü eklenmiş saksıda yetiştirilen domates fidesi boyunun diğer fidelere göre çok daha fazla uzadığı gözlenmiştir.

5.5 Toprak İçermeyen Ortamda Sadece Katı Ortam Materyali ile Bitki Gelişimi

Bu çalışmada, tohumların topraksız ortamda yetiştirilmesi amaçlanmıştır. Tezde temel olarak domates fidesi büyümleri incelenmiş olup, domates tohumu eldesi yapılamadığından sadece katı ortam materyali kullanılarak tohumdan bitki yetiştirme çalışmalarında Asgen Tarım Tic. A. Ş.'den temin edilmiş fasulye tohumları (Askız çeşidi) kullanılmış ve katı ortam materyali olarak da hindistan cevizi lifi+zeytin çekirdeği karbonizasyon katı ürünü, hindistan cevizi lifi ve domates sapı karbonizasyon katı ürünü ve hindistan cevizi ve perlit karışımları hazırlanarak kullanılmıştır (26/11/12). Tohum yetiştirme kapları numaralarla kodlanmış ve bu numaraların kodlarıda aşağıda Çizelge 5.15’de belirtilmiştir. Çalışmada biocharları destekleyen materyal olarak hindistan cevizi ve perlitin kullanılma sebebi bu iki materyalin topraksız tarımda ticari anlamda en çok kullanılan iki materyal olmasından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 5. 15 Katı ortam materyalleri

No	Katı Ortam Materyali
1	Hindistan cevizi lifi ve zeytin çekirdeği karbonizasyon katı ürünü
2	Hindistan cevizi lifi ve domates sapı karbonizasyon katı ürünü
7	Hindistan cevizi ve perlit



Şekil 5. 17 8/12/12 tarihinde fasulye fideleri



Şekil 5. 18 12/12/12 tarihinde fasulye fideleri



Şekil 5. 19 26/12/12 tarihinde fasulye fideleri

Yukarıda Şekil 5.17, 5.18 ve 5.19’da fasulye fidelerinin gelişimi görülmektedir. 7 numaralı ortamda yetişen fasulye tohumunda bir gelişme olmamış, fide haline gelememiştir. Zeytin çekirdeği biocharını içeren fasulye (1) sağlıklı bir şekilde

büyümüştür ve boy bakımından 2 numaralı ortamda yetişen fasulyeye göre daha uzundur. Ancak domates sapı karbonizasyon katı ürününü içeren ortamda yetişmiş fasulye, boy bakımından kısa kalmasının yanında, bulunduğu katı ortam materyalinde küflenme görülmüştür. Biochar uygulanmış ortamda benzer küflenme olayı literatürde de mevcuttur [90]. Bunun nedeni olarak domates sapından elde edilen biocharların daha dayanıksız yapıda karbon içerdiği ve bunlarında havadan bitkilere kontamine olan mikroorganizmalar için çabuk parçalanabilir karbon olabileceği ve böylelikle küf gibi mikroorganizma yapıların oluşumunu arttırdığı düşünülebilir. Zeytin ağacı, yaprakları ve meyvesi onu mikroorganizmalardan koruyan ve zeytin ağacının 1000 yaşına kadar yaşamasını sağlayan polifonik antioksidanlardan birisi olan oleuropin maddesine sahiptir. Özellikle zeytin bitkisinin odunsu yapısında bulunan bu maddenin çekirdeklerin düşük sıcaklıklardaki karbonizasyonu sırasında bile değerli minerallere dönüşüp biocharın toprak iyileştirici etkisine ve mikroorganizma oluşumunu engelleme yönünde faydada bulunmuş olabileceği düşünülebilir [91].

5.6 Hidrofonik Sistemde Destekleyici Olarak Katı Ortam Materyali Kullanılması Durumundaki Bitki Gelişimi

Tezin bu aşamasında biyoteknolojik serada hidrofonik sistemde (Şekil 5.20) farklı katı ortam materyalleri ile desteklenmiş domates fidelerinin gelişimi izlenmiştir. Aynı boyda seçilen domates fidelerinin ilk ekimleri 11.01.2013 tarihinde gerçekleştirilmiştir. Bitkilerin su ve besin ihtiyaçları, “besin film tekniği” ile günlük olarak verilen besin solüsyonu ile karşılanmıştır. Araştırmada, hidrofonik ortamda kullanılan katı ortam materyallerinin bitki gelişimine katkısı, bitki boyuna etkisi açısından değerlendirilmiştir. Literatürde bitki boyunun yanı sıra katı ortam kültürünün bitki gelişimine etkisi; bitki yaprak çapı [92], [9]; meyve verimi [90], [93], [94]; ve çiçek verimi [9] gibi farklı yönlerden de değerlendirilmiş olup, tez çalışmasında katı ortam kültürlerinin sadece bitki boyu gelişimine etkisi ele alınmıştır.

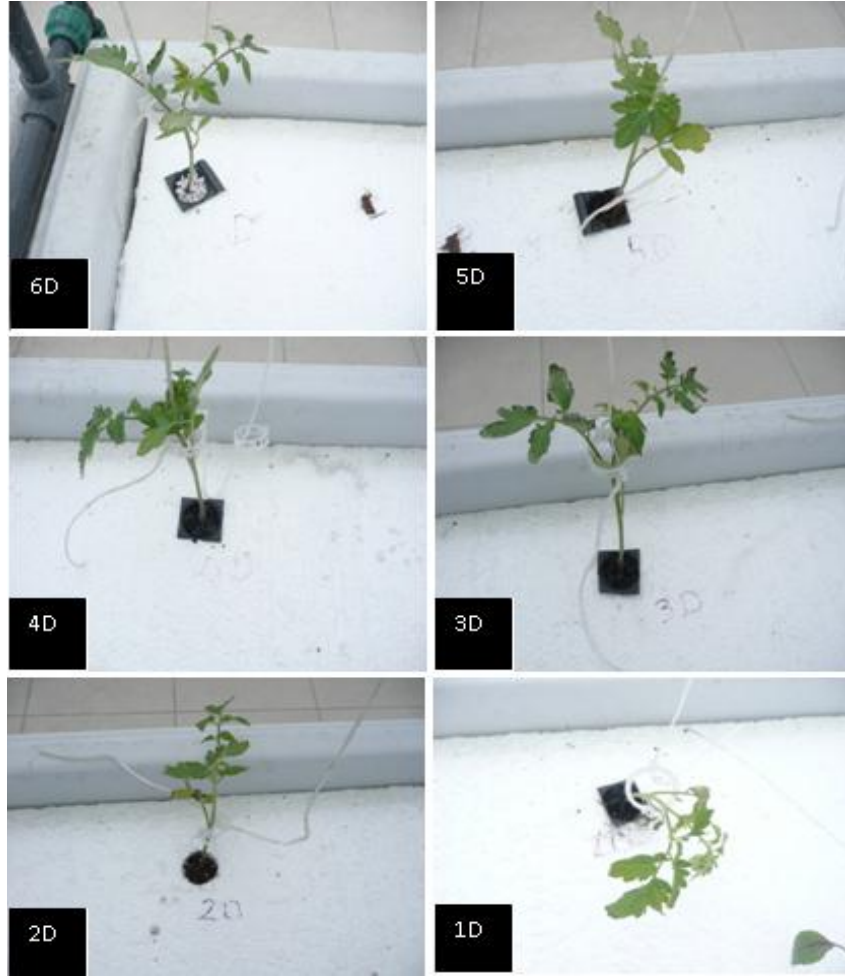
Numaralar ile kodlandırılmış katı ortam materyallerinin içerikleri aşağıda verilmiştir:

- 1D: Hindistan cevizi lifi ve domates sapı karbonizasyon katı ürünü
- 2D: Boş (kontrol)
- 3D: Hindistan cevizi lifi ve zeytin çekirdeği karbonizasyon katı ürünü
- 4D: Zeytin çekirdeği karbonizasyon katı ürünü
- 5D: Hindistan cevizi lifi (kokopit)
- 6D: Perlit



Şekil 5. 20 Sera hidrofonik bitki büyütme sistemleri genel görüntüsü

Şekil 5.21’de farklı katı ortam materyalleri ile desteklenmiş domates fideleri sunulmuştur.



Şekil 5. 21Hidrofonik sistemde kök destekleyici olarak farklı katı ortam materyallerini içeren domates fideleri (11.01.2013)

Belirli tarihlerde ölçümleri alınmış domates fidelerinin uzunlukları aşağıda Çizelge 5.16'da gösterilmiştir.

Çizelge 5. 16 Domates fidelerinin uzunlukları

Domates Fidelerinin Uzunlukları (cm)				
Domates Fidesi	11.01.2013	25.01.2013	01.02.2013	19.04.2013
6D	14	14	17	84
5D	13.5	13.8	15	77
4D	14	15	18	87
3D	14	15.5	17	85
2D	13.2	14	15	52
1D	13.5	14.5	18	58

Şekil 5.22’de üçüncü ayın sonunda farklı katı ortam materyallerini içeren domates fidelerinin görüntüsü verilmektedir.



Şekil 5. 22 6D, 5D, 4D, 3D, 2D ve 1D kodlu domates bitki boylarının karşılaştırması (19.04.2013)

Şekil 5.23’de ise domates sapı katı ürünü ile zeytin çekirdeği katı ürünü katılmış fide boylarının ikili karşılaştırılmasının bulunduğu daha büyük görüntüler sunulmuştur.



Şekil 5. 23 5D ve 4D kodlu domates bitki boylarının karşılaştırması

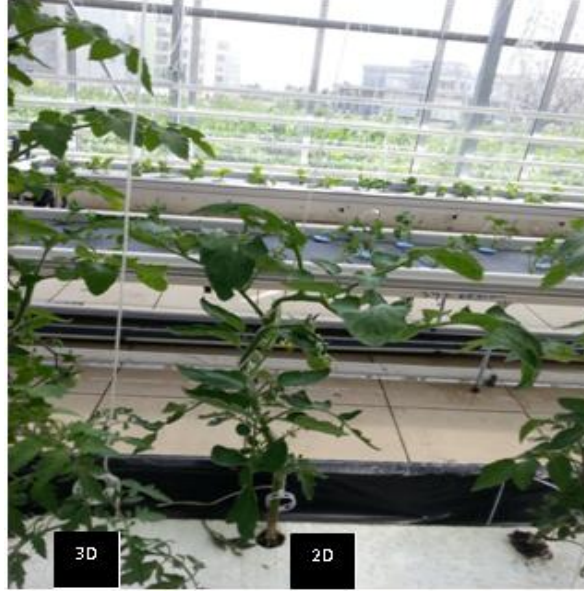
Şekil 5.23'den görüldüğü üzere, 5D (hindistan cevizi lifi) katı ortam materyali ile desteklenmiş olan domates fidesi ile 4D (zeytin çekirdeği karbonizasyon katı ürünü) katı ortam materyali ile desteklenmiş domates fidesi karşılaştırıldığında, 4D kodlu bitki boyunun daha uzun olduğu görülmektedir. 5D (hindistan cevizi lifi) ortamında büyüyen domates fidesi ile 4D (zeytin çekirdeği karbonizasyon katı ürünü) ortamında yetişen domates bitki boyları karşılaştırıldığında biochar daha yüksek verim sağlamıştır. Literatürde hindistan cevizi lifi ve biocharın salatalık verimine karşılaştırmalı etkisi olduğu yapılan çalışmada bildirilmiştir [90]. Ortamda, hindistan cevizi ve biocharın salatalık verimine (kg/m^2) etkileri sırasıyla 8.01, 8.67 olarak bulunmuştur. m^2 başına salatalık sayısı hindistan cevizi lifi ortamında 15.73, biochar ortamında ise 17.33 olarak raporlanmıştır. Bu sonuçlar, biocharın hidrofonik büyüme ortamı olarak kullanılması bakımından yüksek potansiyel taşıdığını göstermektedir.



Şekil 5. 24 4D ve 3D kodlu domates bitki boylarının karşılaştırması

Şekil 5.24'den görüldüğü gibi 4D (zeytin çekirdeği karbonizasyon katı ürünü) katı ortam materyali ile desteklenmiş olan domates fidesinin 3D (zeytin çekirdeği karbonizasyon katı ürünü ve hindistan cevizi lifi) katı ortam materyali ile desteklenmiş olan domates fidesine göre daha yüksek fide boyuna ulaştığı görülmektedir.

Şekil 5.25'de görüldüğü üzere, 3D (zeytin çekirdeği karbonizasyon katı ürünü ve hindistan cevizi lifi) katı ortam materyali ile desteklenmiş domates fidesi ile 2D (boş) katı ortam materyali ile desteklenmiş domates fidesi karşılaştırıldığında, 3D kodlu bitki boyunun daha uzun olduğu görülmektedir.



Şekil 5. 25 3D ve 2D kodlu domates bitki boylarının karşılaştırması

Hem Çizelge 5.15 hem de Şekil 5.22 ve 5.23’de görüldüğü üzere, bitki boyları kıyaslandığında destekleyici katı ortam materyali olarak zeytin çekirdeği biocharının kullanıldığı domates fidelerinin boyları 3D ve 4D en uzun fideler olarak ölçülmüş olup, 4D kodlu domates fidesi, topraksız tarımda yaygın olarak ticari kullanımı bulunan perlitin kullanıldığı 6D kodlu domates fidesini geçmiştir. Şekil 5.22’ den görülebileceği üzere 4D kodlu (zeytin çekirdeği karbonizasyon katı ürünü) katı ortam kültüründe yetişen domates fidesi diğerleri içerisinde en uzundur. Domates sapı biocharının ilave edildiği 1D kodlu domates fidesi zeytin çekirdeği karbonizasyonundan elde edilen biocharın kullanıldığı 3D ve 4D örnekleriyle kıyaslanamayacak kadar kısa kalmıştır.

Zeytin çekirdeği biocharının BET yüzey alanı; domates sapı biocharın BET yüzey alanından daha yüksek bulunmuştur. Element transformasyonu ve iyon adsorpsiyon reaksiyonları gibi besin elementleri ile gerçekleşen yüzey reaksiyonları, yüzey alanı arttıkça artma gösterir. Aynı zamanda daha geniş yüzey alanı, daha fazla su tutunumu ve köklerin içerisinde gelişebileceği yer alanı ve mikroorganizmalar için yaşam alanı oluşturur [36]. Çalışmamızda daha geniş yüzey alanına sahip zeytin çekirdeği biocharı, domates sapı biocharına göre daha fazla su tutunumu ve bitki kökünün içerisinde gelişebileceği daha fazla alan yaratmış olabilir. Bu durum, zeytin çekirdeği biochar ortamında yetişen domates fidesi boyunun en uzun çıkmasında etken olmuş olabilir. Ek olarak, daha düşük kül içeriğine sahip biocharlar, daha yüksek kül içeriğine sahip

biocharlara göre daha geniş yüzey alanına sahiptir [36]. Çalışmamızda da, % 4.26 kül içeriğine sahip zeytin çekirdeği biocharında BET yüzey alanı $150.10 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuşken, % 30.83 kül içeriğine sahip domates sapı biocharında ise $2.04 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur.

Çizelge 5.13'deki TGA sonuçlarına göre, elde edilen kül içeriği karşılaştırıldığında, domates sapı biocharının sahip olduğu kül içeriği (% 30.83), zeytin çekirdeği biocharının sahip olduğu kül içeriğine göre daha yüksek bulunmuştur. Literatürde, % 56.8 oranında kül içeriğine sahip, kümes artığından (poultry litter) elde edilen biocharın, kül içerisinde ihtiva eden çözünebilir tuzların varlığı nedeniyle marul tohum çimlenmesini olumsuz yönde etkilediği yönünde bir çalışma da mevcuttur [95]. Çalışmamızda, domates sapı biocharı, zeytin çekirdeği biocharına göre neredeyse 7 kat fazla kül içeriği ile domates tohum gelişimi için olumsuz bir ortam yaratmış olabilir.

Biocharın bitki gelişimini olumlu yönde etkilemesini sağlayan 2 hipotez şu şekilde açıklanabilir: (I) Bitki hastalıklarına karşı sistemik direnç geliştiren, bitki gelişimini uyaran bakteri ve mantar popülasyonunda artış sağlaması, ve (II) yüksek miktarlarda fitotoksik ancak düşük miktarlarda hormon görevi gören, biochara mevcut kimyasalların (alkonoik asit, hidroksi ve asetoksi asit, diol ve tioller, benzoik asit, fenol, oktadekan ve 2-fenoksi-etanol) bitki gelişimini stimüle etmesi [9]. Zeytin çekirdeği karbonizasyon katı ürünü ve domates sapı karbonizasyon katı ürünü FTIR analizinde, 1397 cm^{-1} ve 1393 cm^{-1} de görülen bandlar, fenol, asit ve olefinlerin O-H ve C-H eğilme titreşimini gösterir [13]. Biocharlarda mevcut olan fenol, asit ve olefinler hormon görevi sergileyerek, domates fidelerinin gelişimini desteklemiş olabilir.

Biochar, nano-, makro-, mikro- boyut aralığında gözeneklere sahiptir. Makro gözenekleri havalandırma sağlamasının yanı sıra, mikroorganizmalar için bir yaşam alanı oluşturur [8]. Biochar bozunmaya karşı dayanıklı bir materyal olup bitki kökü içinde destekleyici ortam yaratır. Tüm bu özellikler, biocharın hidrofobik sistemde büyüme ortamı olarak kullanımını destekleyici niteliktedir.

Literatürde [9], karbonizasyon katı ürünü (biochar) uygulamasının topraksız tarımda domates fide uzunluğuna etkisi üzerine yapılan bir çalışmada, biocharlar hindistan cevizi ve tuf (7:3 h/h) karışımını içeren ortama ağırlıkça % 0, 1, 3 ve 5 oranlarda uygulanmıştır. Kontrol grubu ile karşılaştırıldığında, % 1 ve 3 oranlarında biochar ekili domates bitkilerinin uzunlukları daha yüksek çıkarken, % 5 oranında biochar içeren

ortamda bitki uzunluğu hemen hemen kontrol ile aynı çıkmıştır. Farklı miktarlarda biocharları ele aldığımızda, ortalama domates bitki boyları kontrol grubu ile karşılaştırıldığında % 39 daha yüksek çıkmıştır.

Yukarıdaki çizelge ve şekillerdeki bitki boyları karşılaştırıldığında, 4D (zeytin çekirdeği karbonizasyon katı ürünü) substratını içeren en uzun domates fidesini ortamda 6D (perlite) substratını içeren domates fidesi takip etmektedir. Perlite bitkinin her zaman su alabileceği şekilde yüksek miktarda su tutma özelliğine sahip bir katı ortam materyalidir. Aynı zamanda iyi havalandırma sağlama özelliğine de sahiptir [96]. Bitki boyundan da anlaşılabileceği üzere, perlitin bu özellikleri, domates fidesinin gelişimini olumlu yönde etkiler. Gül ve Sevgican tarafından yapılan bir çalışmada [92], perlit, farklı katı ortam materyalleri ile karıştırılarak ve tek başına kullanılarak domates gelişimi incelenmiştir. Her bir çalışmadan olumlu sonuç alınmış, ancak karışım halinde kullanılan ortama bağlı olarak değişik sonuçlar elde edilmiştir. Çalışmamızda da perlit tek başına büyüme ortamı olarak kullanılmış ve olumlu sonuç elde edilmiştir.

BÖLÜM 6

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Zeytin çekirdeği ve domates sapından farklı deney koşullarında biochar üretiminin gerçekleştirildiği ve bu deney parametrelerin katı ürün (biochar) ürün verimi üzerine etkisinin incelendiği, elde edilen katı ürün biocharın karakterizasyonun belirlenerek farklı bir kullanım alanı olan bitki yetiştirme ortamı olarak kullanımının araştırıldığı bu çalışmanın genel sonuçları aşağıda özetlenmiştir:

1. Split tipi boru fırın reaktör içerisinde gerçekleştirilen karbonizasyon deneylerinde, tüm biyokütle numunelerinde artan sıcaklık ile karbonizasyon katı ürün veriminde azalma gerçekleşmiştir.
2. Tüm biyokütle numunelerinde artan azot gazı debisi ile karbonizasyon katı ürün verim değerlerinde azalma görülmüştür.
3. Biyokütle numunelerinde artan ısıtma hızı ile karbonizasyon katı ürün verimlerinde azalma belirlenmiştir.
4. Elde edilen katı ürün verim değerleri karşılaştırıldığında domates sapı katı ürünü verim değerleri (% 33.82-37.53) zeytin çekirdeği katı ürünü verim değerlerine (% 29.53-32.58) göre biraz daha yüksek bulunmuştur. Bunun nedeni olarak domates sapı hammaddesinin uçucu madde içeriğinin zeytin çekirdeği hammaddesine göre daha yüksek, sabit karbon içeriğinin ise daha düşük olmasına rağmen kül içeriğinin zeytin çekirdeği numunesine göre çok daha fazla olmasından kaynaklandığı görülmüştür.
5. Zeytin çekirdeğinin farklı koşullarda karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürün verimleri ile sıcaklık, ısıtma hızı ve azot gazı debisi karbonizasyon koşulları arasındaki ilişkinin istatistiksel olarak değerlendirilmesi sonucu korelasyon katsayısı

0.952 olan ampirik eşitlik elde edilmiş ve eşitlikteki en büyük katsayıya sahip olan X_N (azot gazı debisi) parametresinin katı ürün verimini en çok etkilediği bulunmuştur. Azot gazı debisinin etkisinden sonra sırası ile sıcaklık ve ısıtma hızının katı ürün verimine etkileyen parametreler olarak belirlenmiştir. Domates sapının farklı koşullarda karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürün verimleri ile sıcaklık, ısıtma hızı ve azot gazı debisi karbonizasyon koşulları arasındaki ilişkinin istatistiksel olarak değerlendirilmesi sonucu korelasyon katsayısı 0.922 olan ampirik eşitlik elde edilmiştir. Eşitlikteki en büyük katsayıya sahip X_N (azot gazı debisi) parametresinin katı ürün verimini en çok etkilediği bulunmuştur. Katı ürün verimini etkileyen parametrelerden azot gazı debisini sırası ile sıcaklık ve ısıtma hızı takip etmektedir.

6. En yüksek zeytin çekirdeği karbonizasyon katı ürün verimi % 32.58, 773K sıcaklık, 5K/dak ve 500 ml/dak karbonizasyon koşullarında elde edilmiştir. En yüksek domates sapı karbonizasyon katı ürün verimi % 37.53, 773 K sıcaklık, 5 K/dak ve 500 ml/dak karbonizasyon koşullarında elde edilmiştir. En yüksek verimde karbonizasyon katı ürün verimi elde etmek için gerekli koşullar; düşük sıcaklık, düşük ısıtma hızı ve düşük azot debisidir ve elde ettiğimiz sonuçlar ile uyumludur.
7. Biyokütle numunelerinin FTIR sonuçları, karbonizasyon katı ürün FTIR sonuçları ile karşılaştırıldığında daha fazla -OH ve C-O bağları içermektedir. Bunun nedeni hammaddelerin içerdiği uçucu madde ve su içeriğidir. Artan sıcaklık ile uçucu maddeler sistemden uzaklaşmış, -OH ve C-O bağları kırılarak C=C bağlarını içeren daha aromatik yapılar oluşmuştur. Karbonizasyon katı ürünleri (biochar) kırılğan karbon içeriği yerine daha kararlı yapıda karbon içermektedir.
8. Zeytin çekirdeği karbonizasyon katı ürünü ve domates sapı karbonizasyon katı ürünlerinin FTIR sonuçlarına bakıldığında yalnızca zeytin çekirdeği biocharında görülen, lignin içeriğinin karakteristik bandı görülmektedir. Bu sonuç, zeytin çekirdeğinin domates sapına göre daha lignoselülozik yapıda olduğunu gösterir.
9. Biyokütle numunelerinin TGA sonuçları, karbonizasyon katı ürünü TGA sonuçları ile karşılaştırıldığında daha fazla uçucu madde bileşeni içermektedir. Termal bozundurma işlemi ile uçucu maddeler uzaklaşmış, sabit karbon içeriğinde artış meydana gelmiştir. Aynı zamanda termal bozundurma işleminden sonra kül miktarında artış meydana gelmiştir. İnorganik bileşenlerden oluşan kül içeriği uçucu

değildir ve ortamda uçucu maddelerin giderilmesi ile kül veriminde artış meydana gelmiştir.

10. SEM sonuçları karşılaştırıldığında, zeytin çekirdeği karbonizasyon katı ürünü su tutunumunu iyileştirebilecek daha girintili ve çıkıntılı yapıya sahiptir. SEM mikrograflarına bakıldığında, zeytin çekirdeği biocharı ve domates sapı biocharı morfolojisindeki farklar, hammadde olarak kullanılan biyokütle yapısından ileri gelmektedir. Katı ürünlerin SEM mikrografları karşılaştırıldığında, zeytin çekirdeği katı ürününün, daha kırılğan dayanıksız yapıya sahip domates sapı katı ürününe göre daha dayanıklı karbon yapıya sahip olduğu kolayca görülmektedir.
11. BET sonuçları karşılaştırıldığında, zeytin çekirdeği charı BET yüzey alanı 150,10 m²/g ve domates sapı charı BET yüzey alanı ise 2,04 m²/g olarak bulunmuştur. Daha geniş yüzey alanına sahip zeytin çekirdeği biocharı, domates sapı biocharına göre daha fazla su tutunumu ve bitki kökünün içerisinde gelişebileceği daha fazla alan yaratmış olabilir ve bu şekilde zeytin çekirdeği biochar ortamında yetişen domates fidesi boyu diğerlerine kıyasla daha uzun çıkmış olabilir.
12. Karbonizasyon katı ürünlerinin toprağa eklenmesi ile bitki gelişimine etkisini incelemek üzere, zeytin çekirdeği biocharı ve domates sapı biocharı eklenmiş saksılara domates fideleri ekilmiş ve kontrol grubu ile karşılaştırılmıştır. Ölçümler 2 aylık süre ile 3-4 günlük olarak alınmıştır. İkinci ayın sonunda alınan ölçüm sonuçları değerlendirildiğinde zeytin çekirdeği katı ürünü eklenmiş saksıda yetiştirilen domates fidesi boyunun diğer fidelere göre çok daha fazla uzadığı gözlenmiştir.
13. Toprak içermeyen katı ortam materyalleri ile bitki gelişimi incelenmiş ve hindistan cevizi lifi ve zeytin çekirdeği biocharı, hindistan cevizi lifi ve domates sapı biocharı, hindistan cevizi lifi ve perlit olmak üzere üç farklı katı ortam materyali kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar kıyaslandığında, en iyi bitki gelişimi hindistan cevizi lifi+zeytin çekirdeği biocharında görülmüştür. TGA sonuçlarına bakıldığında, domates sapı biocharı, zeytin çekirdeği biocharına göre daha yüksek miktarda kül içermektedir. Yüksek miktarda kül içeriği, pH seviyesinin daha yüksek çıkmasına neden olur. Bu durum bitki gelişimini olumsuz yönde etkilemiş olabilir.
14. Zeytin çekirdeği karbonizasyon katı ürün destekli ortamda yetişen bitki boyu diğer ortamda yetişen bitkilere göre daha uzun çıkmıştır. TGA sonuçlarına göre, domates

sapı karbonizasyon katı ürünü ile karşılaştırıldığında, zeytin çekirdeği karbonizasyon katı ürünü daha fazla miktarda sabit karbon içeriğine sahiptir. Ancak domates sapı karbonizasyon katı ürünüde sabit karbon içeriği daha düşüktür. Mikroorganizmalar enerji kaynağı olarak karbon kullanır ve gelişimlerini bu yönde devam ettirir. Domates sapı karbonizasyon katı ürünü daha kırılkan yapıda karbon içerdiğinden, mikroorganizmalar tarafından daha kolay bir şekilde enerji kaynağı olarak kullanılabilir. Gelişen mikroorganizmalar daha fazla miktarda enerji kaynağına ihtiyaç duyar ve ortamda bulunmadığında N immobilizasyonu meydana gelir. Bu durum bitki gelişimi için gerekli N formlarının alınımını zorlaştırarak, bitki gelişimini olumsuz yönde etkiler. Zeytin çekirdeği karbonizasyon katı ürünü daha kararlı yapıda karbon içerdiğinden, N immobilizasyonu meydana gelmesini önlemiş olabilir.

15. Zeytin çekirdeği karbonizasyon katı ürünü, perlit ile karşılaştırıldığında, bitki gelişimi bakımından zeytin çekirdeği katı ürünüde yetişen domates fidesinin boyu daha uzun çıkmıştır. Zeytin çekirdeği karbonizasyon ürünü organik bir maddedir. Yani ortam ile reaksiyona girebilecek katyon değiştirme kapasitesine sahiptir. Ancak perlit bilindiği üzere inert bir maddedir. Katyon değiştirme özelliğinden yoksundur. Bu durum, karbonizasyon katı ürünü yani biocharın ortamda daha fazla besin tutabileceği özelliğini ortaya koymaktadır. Bu şekilde bitkiler için daha fazla miktarda besin bulunurluğu sağlar. Bu durum zeytin çekirdeği karbonizasyon katı ürünüde bitki boyunun perlit ortamında yetişen bitki boyuna göre daha uzun çıkmasında bir neden olarak sunulabilir. Ancak domates sapından elde edilmiş katı ürünler destekli büyütülen domates fidelerinde aynı durum gözlenmemiştir. Bu da biochar üretilecek hammaddenin kullanım yerine bağlı olarak seçimini zorunlu kılan bir gerçek olarak ortaya çıkmaktadır. Ayrıca, zeytin çekirdeği karbonizasyon katı ürünü hindistan cevizi lifi ile karşılaştırıldığında daha yüksek boyda bitki gelişimi gözlenmiştir. Bu durum literatürde hindistan cevizi lifinin oldukça düşük oranlarda N ve P içermesinden kaynaklanabileceği şeklinde belirtilmiştir [2].

KAYNAKLAR

- [1] Özçimen, D., (2007). Çeşitli Bitkisel Atıkların Karbonizasyon Yoluyla Değerlendirilmesi, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [2] Raviv, M. ve Lieth, J.H., (2008). Soilles Culture: Theory and Practice, First Edition, Elsevier Science, Burlington.
- [3] Olympios, C.M., (1999). "Overview of Soilless Culture: Advantages, Constraints and Perspectives for Its Use in Mediterranean Countries", Cahiers Options Mediterraneennes, 31: 307-324.
- [4] Sevgican, A., Tüzel, Y., Gül, A. ve Eltez, R.Z., (2000). "Türkiye'de Örtüaltı Yetiştiriciliği", Türkiye Ziraat Mühendisliği V. Teknik Kongresi, 17-21 Ocak 2000, Ankara.
- [5] The Global Garden Project, History of Hydroponics, <http://www.rain.org/global-garden/hydroponics-history.htm>, 12 Mayıs 2013.
- [6] Colostate University, Using Hydroponics for Food Production, http://www.colostate.edu/Dept/CoopExt/Adams/gh/pdf/Intro_Hydroponics.pdf, 11 Nisan 2013.
- [7] Butt, S.J., Abbasi, N.A. ve Mahmood, T., (2007). "Role of Various Growing Substrates on the Yield and Quality of Greenhouse Crops", International Symposium on Prospects of Horticultural Industry, 28-30 Mart 2007, Pakistan, 27-37.
- [8] Atkinson, C.J., Fitzgerald, J.D. ve Hipps, N.A., (2010). "Potential Mechanisms for Achieving Agricultural Benefits from Biochar Application to Temperate Soils: A Review", Plant Soil, 337: 1-18.
- [9] Graber, E.R., Harel, Y.M., Kolton, M., Cytryn, E., Silber, David, D.R., Tsechansky, L., Borenshtein, M. ve Elad, Y., (2010). "Biochar Impact on Development and Productivity of Pepper and Tomato Grown in Fertigated Soilless Media", Plant Soil, 337: 481-496.
- [10] Blasi, C.D., (2009). "Combustion and Gasification Rates of Lignocellulosic Chars", Progress in Energy and Combustion Science, 35:121-140.
- [11] Yaman, S., (2004). "Pyrolysis of Biomass to Produce Fuels and Chemical Feedstocks", Energy Conversion and Management, 45: 651-671.

- [12] Duku, M.H., Gua, S. and Haganb, E.B., (2011). "Biochar Production Potential in Ghana—A Review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15: 3539–3551.
- [13] Topsak, E., (2011). *Pyrolysis Process Effects on the Structural Properties of Biomass and Its Functional Group Distribution*, Master of Science Thesis, Istanbul Technical University Institute of Science and Technology, İstanbul.
- [14] Blasi, C.D., (2008). "Modeling Chemical and Physical Processes of Wood and Biomass Pyrolysis", *Progress in Energy and Combustion Science*, 34: 47-90.
- [15] Neves, D., Thunman, H., Matos, A., Tarelho, L. ve Gómez-Barea A., (2011). "Characterization and Prediction of Biomass Pyrolysis Products", *Progress in Energy and Combustion Science*, 37: 611-630.
- [16] Kim, K.H., Kim, J.Y., Cho, T.S., Choi, J.W., (2012). "Influence of Pyrolysis Temperature on Physicochemical Properties of Biochar Obtained from the Fast Pyrolysis of Pitch Pine (*Pinus Rigida*)", *Bioresource Technology*, 118: 158-162.
- [17] Özçimen, D. ve Meriçboyu, A.E., (2008). "A Study on the Carbonization of Grapeseed and Chestnut Shell", *Fuel Processing Technology*, 89: 1041-1046.
- [18] Manya, J.J, Roca, F.X., Perales, J.F., (2012). "TGA Study Examining the Effect of Pressure and Peak Temperature on Biochar Yield during Pyrolysis of Two-phase Olive Mill Waste", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, "(in press)".
- [19] Imam, T. ve Capareda, S., (2012). "Characterization of Bio-oil, Syn-gas and Bio-char from Switchgrass Pyrolysis at Various Temperatures", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 93: 170–177.
- [20] Wannapeera, J., Fungtammasan, B. ve Worasuwanarak, N., (2011). "Effects of Temperature and Holding Time during Torrefaction on The Pyrolysis Behaviors of Woody Biomass", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 92: 99-105.
- [21] Fu, P., Hu, S., Xiang, J., Sun, L., Su, S. ve Wang, J., (2012). "Evaluation of the Porous Structure Development of Chars from Pyrolysis of Rice Straw: Effects of Pyrolysis Temperature and Heating Rate", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 98: 177–183.
- [22] Al-Wabel, M.I., Al-Omran, A., El-Naggar, A.H., Nadeem, M. ve Usman, A.R.A., (2013). "Pyrolysis Temperature Induced Changes in Characteristics and Chemical Composition of Biochar Produced from *Conocarpus* Wastes", *Bioresource Technology*, 131: 374–379.
- [23] Amutio, M., Lopez, G., Artetxe, M., Elordi, G., Olazar, M. ve Bilbao, J., (2012). "Influence of Temperature on Biomass Pyrolysis in A Conical Spouted Bed Reactor", *Resources, Conservation and Recycling*, 59: 23-31.
- [24] Mohamed, A.R., Hamzah, Z., Zulkali, M., Daud, M. ve Zakaria, Z., (2013). "The Effects of Holding Time and The Sweeping Nitrogen Gas Flowrates on The Pyrolysis of EFB Using A Fixed Bed Reactor", *Procedia Engineering*, 53: 185 – 191.

- [25] Lee, Y., Eum, P.R.B., Ryu, C., Park, Y.K., Jung, J.H. ve Hyun, S., (2013). "Characteristics of Biochar Produced from Slow Pyrolysis of Geodae-Uksae 1", *Bioresource Technology*, 130: 345–350.
- [26] Schmidt, M.W. ve Noack, A.G., (2000). "Black Carbon in Soil and Sediments: Analysis, Distribution, Implications and Current Challenges", *Global Biogeochemical Cycles*, 14: 777-793.
- [27] Cheng, C.H., Lehmann, J. ve Engelhard, M.H., (2008). "Natural Oxidation of Black Carbon in Soils: Changes in Molecular Form and Surface Charge along A Climosequence", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72: 1598–1610.
- [28] Wimmer, J., (2011). *Biochar Research and a Case Study in Kansas*, Master of Arts, Kansas University Geography, Kansas.
- [29] Novotny, E.H., de'Azevedo, E.R., Bonagamba, T.J., Cunha, T.J.F., Madari, B.E., Benites, V.M. ve Hayes, M.H.B., (2010). "Studies of the Compositions of Humic Acids from Amazonian Dark Earth Soils", *Environmental Science and Technology*, 41: 400–405.
- [30] Kwapinski, W., Byrne, C.M.P., Kryachko, E., Wolfram, P., Adley, C., Leahy, J.J., Novotny, E.H. ve Hayes, M.H.B., (2010). "Biochar from Biomass and Waste", *Waste Biomass Valor*, 1: 177-189.
- [31] Liang, B., Lehmann, J., Solomon, D., Kinyangi, J., Grossman, J., O'Neill, B., Skjemstad, J. O., Thies, J., Luizao, F.J., Petersen, J., Neves, E.G., (2006). "Black Carbon Increases Cation Exchange Capacity in Soils", *Soil Science Society of America Journal*, 70: 1719–1730.
- [32] Glaser, B., Lehmann, J. ve Zech, W., (2002). "Ameliorating Physical and Chemical Properties of Highly Weathered Soils in the Tropics with Charcoal-A Review", *Biol Fertils Soils*, 35: 219-230.
- [33] Lin, Y., Munroe, P., Joseph, S., Henderson, R. ve Ziolkowski, A., (2012). "Water Extractable Organic Carbon in Fresh and Chemical Treated Biochars", *Chemosphere*, 87: 151-157.
- [34] Lehmann, J., Rillig, M.C., Thies, J., Masiello, C.A., Hockaday, W.C. and Crowley, D., (2011). "Biochar Effects on Soil Biota - A Review", *Soil Biology & Biochemistry*, 43: 1812-1836.
- [35] Sohi, S.P., Krull, E., Lopez-Capel, E. and Bol, R., (2010). *Advances in Agronomy*, I Baskı, Elsevier Inc. Academic Press., Burlington.
- [36] Lehmann, J. ve Joseph, S., (2009). *Biochar for Environmental Management*, I. Baskı, Earthscan, Londra.
- [37] Kinney, T.J., Masiello, C.A., Dugan, B., Hockaday, W.C., Dean, M.R., Zygouraki, K. ve Barnes, R.T., (2012). "Hydrologic Properties of Biochars Produced at Different Temperatures", *Biomass and Bioenergy*, 2012, 41: 34-43.
- [38] Lehmann, J., (2007). "Bio-energy in the Black", *Frontiers in Ecology and the Environment*, 5: 381-387.

- [39] Yuan, J.H., Xu, R.K. ve Zhang, H., (2011). "The Forms of Alkalies in the Biochar Produced from Crop Residues at Different Temperatures", *Bioresource Technology*, 102: 3488–3497.
- [40] Lehmann, J. ve Rondon, M., (2006). *Biological Approaches to Sustainable Soil Systems*, Biological Approaches to Sustainable Soil Systems, CRC Press, Florida.
- [41] Beesley, L., Moreno-Jiménez, E., Gomez-Eyles, J.L., Harris, E., Robinson, B. ve Sizmur, T., (2011). "A Review of Biochars' Potential Role in The Remediation, Revegetation and Restoration of Contaminated Soils", *Environmental Pollution*, 159: 3269-3282.
- [42] Cavagnaro, T.R., Jackson, L.E., Six, J., Ferris, H., Goyal, S., Asami, D. ve Scow, K.M., (2006). "Arbuscular Mycorrhizas, Microbial Communities, Nutrient Availability and Soil Aggregates in Organic Tomato Production", *Plant and Soil*, 282: 209–225.
- [43] Clough, T.J., Condron, L.M., Kammann, C. ve Müller, C., (2013). "A Review of Biochar and Soil Nitrogen Dynamics", *Agronomy*, 3: 275-293.
- [44] Yao, Y., Gao, B., Zhang, M., Inyang, M., Zimmerman, A.R., (2012). "Effect of Biochar Amendment on Sorption and Leaching of Nitrate, Ammonium, and Phosphate in A Sandy Soil", *Chemosphere*, 89: 1467–1471.
- [45] Bruun, E.W., Ambus, P., Egsgaard, H. ve Hauggaard-Nielsen, H., (2012). "Effects of Slow and Fast Pyrolysis Biochar on Soil C and N Turnover Dynamics", *Soil Biology and Biochemistry*, 46: 73-79.
- [46] Regmi, P., Moscoso, J.L.G., Kumar, S., Cao, X., Mao, J. ve Schafran, G., (2012). "Removal of Copper and Cadmium from Aqueous Solution Using Switchgrass", *Journal of Environmental Management*, 109: 61-69.
- [47] Lehmann, J., Gaunt, J. ve Rondon, M., (2006). "Bio-char Sequestration in Terrestrial Ecosystems-A Review", *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 11: 403-427.
- [48] Lehmann, J., (2007). "A Handful of Carbon", *Nature*, 447: 143-144.
- [49] Saarnio, S., Heimonen, K. ve Kettunen, R., (2013). "Biochar Addition Indirectly Affects N₂O Emissions via Soil Moisture and Plant N Uptake", *Soil Biology and Biochemistry*, 58: 99-106.
- [50] Zhang, A., Cui, L., Pan, G., Li, L., Hussain, Q., Zhang, X., Zheng, J. ve Crowley, D., (2010). "Effect of Biochar Amendment on Yield and Methane and Nitrous Oxide Emissions from A Rice Paddy from Tai Lake Plain, China", *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 139: 469–475.
- [51] Grierson, S., Strezov, V. ve Shah, P., (2011). "Properties of Oil and Char Derived from Slow Pyrolysis of Tetraselmis Chui", *Bioresource Technology*, 102: 8232–8240.
- [52] Gaskin, J.W., Speir, A. Morris, L.M., Ogden, L., Harris, K., Lee, D. ve Das, K.C., (2007). "Potential for Pyrolysis Char to Affect Soil Moisture and Nutrient Status of A Loamy Sand Soil", *Proceedings of the 2007 Georgia Water Resources Conference*, 27-29 Mart 2007, Ürdün.

- [53] Karhu, K., Mattila, T., Bergström, I. ve Regina, K., (2011). "Biochar Addition to Agricultural Soil Increased CH₄ Uptake and Water Holding Capacity-Results from A Short-term Pilot Filed Study", *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 140: 309-313.
- [54] Di'Lonardo, S., Vaccari, F.P., Baronti, S., Capuana, M., Bacci, L., Sabatini, F., Lambardi, M. ve Miglietta, F., (2013). "Biochar Successfully Replaces Activated Charcoal for In Vitro Culture of Two White Poplar Clones Reducing Ethylene Concentration", *Planth Growth Regulation*, 69: 43-50.
- [55] Vookova, B. ve Kormutak, A., (2001). "Effect of Sucrose Concentration, Charcoal, and Indole-3-Butyric Acid on Germination of *Abies Numidica* Somatic Embryos", *Biologia Plantarum*, 44: 181-184.
- [56] Rondon, M.A., Lehmann, J., Ramirez, J. ve Hurtado, M., (2007). "Biological Nitrogen Fixation by Common Beans (*Phaseolus Vulgaris* L.) Increases with Bio-char Additions", *Biol Fertil Soils*, 43. 699–708.
- [57] Zavalloni, C., Alberti, G., Biasiol, S., Vedove, G.D., Fornasier, F., Liu, J. ve Peressotti, A., (2011). "Microbial Mineralization of Biochar and Wheat Straw Mixture in Soil: A Short-term Study", *Applied Soil Ecology*, 50: 45–51.
- [58] Rondon, M.A., Ramirez, J.A. and Lehmann, J., (2005). "Greenhouse Gas Emissions Decrease with Charcoal Additions to Tropical Soils", *Third USDA Symposium on Greenhouse Gases & Carbon Sequestration in Agriculture and Forestry*, 21-24 Mart 2005, Baltimore.
- [59] Anderson, C.R., Condrón, L.M., Clough, T.J., Fiers, M., Stewart, A., Hill, R.A., Sherlock, R.R., (2011). "Biochar Induced Soil Microbial Community Change: Implications for Biogeochemical Cycling of Carbon, Nitrogen and Phosphorus", *Pedobiologia - International Journal of Soil Biology*, 54: 309–320.
- [60] Connolly, K. ve Trebic, T., Optimization of A Backyard Aquaponic Food Production System, <http://backyardaquaponics.com/Travis/Aquaponics-Design.pdf>, 16 Mayıs 2013.
- [61] Resource Centers on Urban Agriculture and Food Security Foundation, Hydroponics, http://ruaf-asia.iwmi.org/Data/Sites/6/PDFs/H_Eng.pdf, 6 Haziran 2013.
- [62] Jensen, M. H., (1999). "Hydroponics Worldwide", *Acta Horticulturae*, 489: 719-721.
- [63] Topraksız Tarım, Topraksız Tarım Hakkında Herşey, <http://topraksiz-tarim.blogspot.com/>, 21 Temmuz 2013.
- [64] Savvas, D., (2003). "Hydroponics: A Modern Technology Supporting the Application of Integrated Crop Management in Greenhouse", *Food, Agriculture and Environment*, 1: 80-86.
- [65] MEGEP, (2008). Hidrofonik Sistemler, Ankara.
- [66] Şanal, A.E., (2013). Topraksız Tarım, Topraksız Tarımda Lale ve Kardelen Üretimi, Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- [67] Food and Agriculture Organization of the United Nations, Statistical Databases, <http://faostat3.fao.org/home/index.html#DOWNLOAD>, 11 Temmuz 2013.
- [68] Angin, D., (2013). "Effect of Pyrolysis Temperature and Heating Rate on Biochar Obtained from Pyrolysis of Safflower Seed Press Cake", *Bioresource Technology*, 128: 593–597.
- [69] Thangalazhy-Gopakumar, S., Adhikari, S., Ravindran, H., Gupta, R.B., Fasina, O., Tu, M. ve Fernando, S.D., (2010). "Physiochemical Properties of Bio-oil Produced at Various Temperatures from Pine Wood Using An Auger Reactor", *Bioresource Technology*, 101: 8389–8395.
- [70] Li, W., Yang, K., Peng, J., Zhang, L., Guo, S., Xia, H., (2008). "Effects of Carbonization Temperatures on Characteristics of Porosity in Coconut Shell Chars and Activated Carbons Derived from Carbonized Coconut Shell Chars", *Industrial Crops and Products*, 28: 190-198.
- [71] Kumar, S., Masto, R.E., Ram, L.C., Sarkar, P., George, J., Selvi, V.A., (2013). "Biochar Preparation from Parthenium Hysterophorus and Its Potential Use in Soil Application", *Ecological Engineering*, 55: 67– 72.
- [72] Ahmad, M., Lee, S.S., Dou, X., Mohan, D., Sung, J.K., Yang, J.E. ve Ok, Y.S., (2012). "Effects of Pyrolysis Temperature on Soybean Stover- and Peanut Shell-derived Biochar Properties and TCE Adsorption in Water", *Bioresource Technology*, 118: 536–544.
- [73] Katyal, S., Thambimuthu, K. ve Valix, M., (2003). "Carbonisation of Bagasse in A Fixed Bed Reactor: Influence of Process Variables on Char Yield and Characteristics", *Renewable Energy*, 28: 713–725.
- [74] Shen, J., Wang, X.S., Garcia-Perez, M., Mourant, D., Rhodes, M.J. ve Li, C.Z., (2009). "Effects of Particle Size on the Fast Pyrolysis of Oil Mallee Woody Biomass", *Fuel*, 88: 1810–1817.
- [75] Vamvuka, D., Sfakiotakis, S., (2011). "Effects of Heating Rate and Water Leaching of Perennial Energy Crops on Pyrolysis Characteristics and Kinetics", *Renewable Energy*, 36: 2433-2439.
- [76] Demirbas, A., (2004). "Effects of Temperature and Particle Size on Bio-char Yield from Pyrolysis of Agricultural Residues", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72: 243–248.
- [77] Mohanty, P., Nanda, S., Pant, K.K., Naik, S., Kozinski, J.A. ve Dalai, A.K., (2013). "Evaluation of the Physiochemical Development of Biochars Obtained from Pyrolysis of Wheat Straw, Timothy Grass and Pinewood: Effects of Heating Rate", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, ‘(in press)’.
- [78] Açıkalın, K., Karaca, F., Bolat, E., (2012). "Pyrolysis of Pistachio Shell: Effects of Pyrolysis Conditions and Analysis of Products", *Fuel*, 95: 169–177.
- [79] Pütün, A.E., Özcan, A., Pütün, E., (1999). "Pyrolysis of Hazelnut Shells in A Fixed-bed Tubular Reactor: Yields and Structural Analysis of Bio-oil", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 52: 33–49.

- [80] Fagbemi, L., Khezami, L. ve Capart, R., (2001). "Pyrolysis Products from Different Biomasses: Application to the Thermal Cracking of Tar", *Applied Energy*, 69: 293-306.
- [81] Şensöz, S. ve Angın, D., (2008). "Pyrolysis of Safflower (*Charthamus tinctorius* L.) Seed Press Cake: Part 1. The Effects of Pyrolysis Parameters on The Product Yields", *Bioresource Technology*, 99: 5492–5497.
- [82] Tsai, W.T., Lee, M.K., Chang, Y.M., (2007). "Fast Pyrolysis of Rice Husk: Product Yields and Compositions", *Bioresource Technology*, 98: 22-28.
- [83] Nanda, S., Azargohar, R., Kozinski, J.A. ve Dalai, A.K (2013). ‘‘Characteristic Studies on The Pyrolysis Products from Hydrolyzed Canadian Lignocellulosic Feedstocks’’, *BioEnergy Research*, ‘‘(in press)’’.
- [84] Varol, E.A., Pütün, A.E., (2012). "Preparation and Characterization of Pyrolytic Chars from Different Biomass Samples", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 98: 29-36.
- [85] Elbeyli, İ.Y., (2005). Düşük Ranklı Kömürlere Mikroorganizma ve Enzim Etkisi, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [86] Ghaly, A.E., Alkoaik, F. ve Snow, A., (2006). "Thermal Balance of Invessel Composting", *Canadian Biosystems Engineering*, 48: 1-11.
- [87] Sellaperumal, P. (2011). Evaluation of Thermochemical Decomposition of Various Lignocellulosic Biomasses for Biochar Production, Master of Science Thesis, McGill University Department of Bioresource Engineering, Canada.
- [88] Peng, X., Ye, L.L., Wang, C.H., Zhou, H. ve Sun, B., (2011). "Temperature- and Duration-Dependent Rice Straw-Derived Biochar: Characteristics and Its Effects on Soil Properties of An Ultisol in Southern China", *Soil and Tillage Research*, 112: 159-166.
- [89] Özçimen, D. ve Meriçboyu, E.A., (2010). "Characterization of Biochar and Bio-oil Samples Obtained from Carbonization of Various Biomass Materials", *Renewable Energy*, 35: 1319-1324.
- [90] Nichols, M., Savidov, N. ve Aschim, K., (2010). "Biochar as a Hydroponic Growing Medium", *Practical Hydroponics and Greenhouses*, 112: 39-42.
- [91] Özçimen D., Yücel S., Tatlı A., (2010). Zeytin ve Zeytinyağı Sektöründe Ortak Akıl ve Güçbirliği, I. Baskı, Lazer Ofset, Ankara.
- [92] Gül, A. ve Sevgican, A., (1994). "Suitability of Various Soilless Media for Long-Term Green-house Tomato Growing", *Acta Horticulturae*, 366: 437-444.
- [93] Tzortzakakis, N.G. ve Economakis, C.D., (2008). "Impacts of The Substrate Medium on Tomato Yield and Fruit Quality in Soilless Cultivation", *Horticultural Science*, 35: 83–89.
- [94] Katinka, C.V., (1999). "Effects of Substrates on The Growth and Fruit Quality of Hydroponically Grown Tomatoes, *Lycopersicon Esculentum* Mill", *Acta Horticulturae*, 483: 147-153.
- [95] Ravell, K.T., (2011). The Effect of Fast Pyrolysis Biochar Made From Poultry Litter on Soil Properties and Plant Growth, Master of Science, Virginia State University Polytechnic Institute, Blacksburg.

- [96] Wilson, G. C. S., (1980). "Perlite system for tomato production", *Acta Horticulturae*, 99: 159-166.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Ceren KARAKAŞ
Doğum Tarihi ve Yeri : 04.03.1989 Almanya
Yabancı Dili : İngilizce, Almanca
E-posta : cerenimo-k@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Kimya Mühendisliği	İstanbul Üniversitesi	2011
Lise	Fen Bilimleri	Mensucat Santral (Y.D.A.)	2007

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2013	Mustafa Nevzat İlaç San. A. Ş.	Uluslararası Ruhsatlandırma Uzmanı
2011	World Medicine	Uluslararası Ruhsatlandırma Asistanı

Proje

1.YTÜ, YULAP Projesi (2013-07-04-YL04).