

T.C.
KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI



BORİKASİT KATKILI AYÇİÇEK ATIĞINDAN ELDE EDİLEN
KARBON BAZLI MALZEMELERİN KARAKTERİZASYONU

İKBAL AY KEÇELİ

DOKTORA TEZİ

PROF. DR. BAHATTİN AYDINLI

HAZİRAN - 2025

KASTAMONU

TEZ ONAYI

İKBAL AY KEÇELİ tarafından hazırlanan “**BORİKASİT KATKILI AYÇİÇEK ATIĞINDAN ELDE EDİLEN KARBON BAZLI MALZEMELERİN KARAKTERİZASYONU**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı **27.06.2025** tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ana Bilim Dalı Doktora Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Danışman	Prof. Dr. Bahattin AYDINLI Kastamonu Üniversitesi	
Jüri Üyesi	Prof. Dr. Mehmet Akif ERDEN Karabük Üniversitesi	
Jüri Üyesi	Doç. Dr. Harun ÇUĞ Karabük Üniversitesi	
Jüri Üyesi	Doç. Dr. Elif AŞIKUZUN TOKEŞER Kastamonu Üniversitesi	
Jüri Üyesi	Doç. Dr. Mehmet AKKAŞ Kahramanmaraş İstiklal Üniversitesi	

Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Selahattin KAYMAKCI

TAAHHÜTNAME

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu; ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını, bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini bildirir ve taahhüt ederim.

İkbal AY KEÇELİ

ÖZET

DOKTORA TEZİ

BORİKASİT KATKILI AYÇİÇEK ATIĞINDAN ELDE EDİLEN KARBON BAZLI MALZEMELERİN KARAKTERİZASYONU

İKBAL AY KEÇELİ

KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI
DANIŞMAN: PROF. DR. BAHATTİN AYDINLI

Bu çalışmada, Trakya bölgesinden temin edilen ayçiçeği küspesi biyokütlesi kullanılarak farklı oranlarda borik asit (BA) katkısı ile piroliz yoluyla biyokömür, biyo-yağ ve biyogaz ürünlerinin verim ve özellikleri araştırılmıştır. Hazırlanan karışımlar dört farklı BA oranı (%5,3; %6; %7,8; %8,4) ile oluşturulmuş ve piroliz işlemi 400; 450; 500 ve 550°C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürünlerin kütle verimleri, elementel içerikleri ve yapısal özellikleri detaylı olarak analiz edilmiştir. Borik asit katkısız (Saf A) numunelerde en yüksek sıvı ürün elde edilirken, BA katkısı arttıkça bu oran gerilemiş; buna karşılık katı ürün verimi sıcaklık ve borik asit katkısı arttıkça artmıştır. Elementel analizler, artan sıcaklıkla karbon oranında %64,8'den %78,6'ya yükselmiş ve hidrojen ile azot oranlarında düşüş göstermiştir. C/H, C/N ve H/C oranları ile aromatiklik ve inertlik düzeyleri değerlendirilmiş; A550 ve 0,8BA550 örnekleri yüksek aromatik karaktere sahip bulunmuştur. SEM görüntüleri, BA katkısı ve sıcaklık artışıyla gözeneklilikte önemli artışlar olduğunu; özellikle 1,3BA550 numunesinde petek benzeri, bağlantılı mikro-gözenek yapısının oluştuğunu göstermiştir. BET analizinde 1,2BA400 örneği 7,4 m²/g ile en yüksek yüzey alanına ulaşılmıştır. FT-IR ve TGA-DTA analizleri ise kimyasal bağ dönüşümleri ve termal stabiliteyi desteklemiştir. Sonuç olarak, borik asit katkısı ve piroliz sıcaklığı, ayçiçeği küspesinden elde edilen biyokömürün yapısal özelliklerini geliştirmekte ve su tutuş verimini artırarak tarımsal sulama ve kuraklık yönetiminde, adsorban/katalizör uygulamaları için yüksek potansiyel sunmaktadır.

ANAHTAR KELİMELER: Biyokütle, Borikasit, Piroliz, Biyokömür

Haziran 2025, 102 Sayfa

ABSTRACT

PH.D THESIS

CHARACTERIZATION OF CARBON-BASED MATERIALS OBTAINED FROM SUNFLOWER WASTE WITH BORIC ACID ADDITIVE

İKBAL AY KEÇELİ

**KASTAMONU UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING
SUPERVISOR: PROF. DR. BAHATTİN AYDINLI**

In this study, the yields and properties of biochar, bio-oil and biogas products were investigated through pyrolysis of sunflower meal biomass sourced from the Thrace region, with varying additions of boric acid (BA). The feedstock mixtures were prepared with four different BA concentrations (5.3%, 6.0%, 7.8% and 8.4%) and subjected to pyrolysis at 400, 450, 500 and 550°C. The mass yields, elemental compositions, and structural characteristics of the resulting products were comprehensively analyzed. In BA-free samples (Pure A), the highest yield of liquid products was observed, while increasing BA content led to a reduction in liquid yield and an increase in solid product yield with rising temperature and BA concentration. Elemental analysis showed an increase in carbon content from 64.8% to 78.6% with higher pyrolysis temperature while hydrogen and nitrogen contents decreased. The C/H, C/N and H/C ratios were evaluated to assess aromaticity and inertness; samples A550 and 0.8BA550 exhibited high aromatic characteristics. SEM images revealed significant increases in porosity with BA addition and temperature, particularly in the 1.3BA550 sample which demonstrated a honeycomb-like interconnected microporous structure. BET analysis showed that the 1.2BA400 sample achieved the highest surface area measuring 7.4 m²/g. FT-IR and TGA-DTA analyses confirmed chemical bond transformations and supported thermal stability. Overall, the addition of boric acid and the increase in pyrolysis temperature enhanced the structural properties of biochar derived from sunflower meal, significantly improving its water retention capacity and demonstrating high potential for applications in agricultural irrigation, drought management, and as an adsorbent or catalyst support.

KEYWORDS: Biomass, Boric Acid, Pyrolysis, Biochar

June 2025, 102 Page

TEŞEKKÜR

Bu doktora tezini hazırlarken yanımda olan, desteklerini ve katkılarını esirgemeyen tüm kişi ve kurumlara en içten teşekkürlerimi sunarım.

Öncelikle, doktora sürecim boyunca akademik rehberliğini, bilgeliğini ve sabrını esirgemeyen değerli tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Bahattin AYDINLI 'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez izleme komitesi üyeleri Sayın Doç. Dr. Mehmet AKKAŞ ve Doç. Dr. Elif AŞIKUZUN TOKEŞER'e öncelikle sabırları, yapıcı eleştirileri, yönlendirmeleri ve kıymetli katkıları için çok teşekkür ederim.

Doktora sürecimde deneyimleri ile yol gösteren Kastamonu Üniversitesi Öğretim Üyeleri Prof. Dr. Atıla ÇAĞLAR, Prof. Dr. Özgür ÖZTÜRK ve Prof. Dr. Ahmet Tolga TAŞÇI'ya bu süreç boyunca yaptıkları önerileri ve katkıları için çok teşekkür ederim.

Ayrıca, tez çalışmam kapsamında ihtiyaç duyduğum deneysel hammadde temininde destek sağlayan Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'ne katkılar için teşekkür ederim. Deneysel çalışmalarımı yapmak için bütün imkanları sağlayan kurumum Çankırı Karatekin Üniversitesi MYO'na teşekkürlerimi sunarım.

Doktora sürecim boyunca hep yanımda olarak birikimlerini esirgemeyen motivasyon kaynaklarım sevgili mesai arkadaşlarıma sonsuz teşekkür ederim.

Son olarak bu uzun ve zorlu süreçte manevi desteğiyle sabrıyla daima yanımda olan sevgili annem Satı AY'a ve doktora süreci boyunca sevgisini en derinlerde hissettiğim ve tezimle birlikte büyüyen sevgili kızım Zeynep Arya'ya ve desteğini esirgemeyen sevgili eşim Tamer KEÇELİ'ye kalpten teşekkürlerimi sunarım.

İKBAL AY KEÇELİ

Kastamonu, 2025

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
TEZ ONAYI	ii
TAAHHÜTNAME	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
TABLolar DİZİNİ	ix
GRAFİKLER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	4
2.1 Biyokütle.....	4
2.1.1 Biyokütlenin Kimyasal Yapısı.....	6
2.1.2 Biyokütle Dönüştürme Yöntemleri.....	8
2.2 Piroliz.....	9
2.2.1 Piroliz Türleri.....	11
2.2.2 Biyokütle Pirolizine Etki Eden Faktörler.....	13
2.2.3 Piroliz Reaktörleri.....	14
2.2.4 Piroliz Sonucunda Elde Edilen Ürünler.....	15
2.2.4.1 Katı ürün (Biyokömür).....	15
2.2.4.2 Sıvı ürün (Biyo-yağ)	16
2.2.4.3 Gaz ürün (Sentez gaz)	17
2.2.5 Pirolizin Avantajları ve Dezavantajları.....	17
2.2.6 Kullanım Alanları ve Etkileri	18
2.3 Ayçiçek Küspesi	18
2.4 Borik Asit.....	19
3. LİTERATÜR ÖZETİ.....	21
4. MATERYAL VE METOD.....	29
4.1 Malzemeler	29
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	35
5.1 Elementel Analiz.....	40
5.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	42
5.3 BET Yüzey Alanı Analizi (Brunauer–Emmett–Teller Teorisine Dayanan Yüzey Alanı Analizi).....	55
5.4 FT-IR Analizi.....	58
5.5 TGA+DTA Analizi	76
5.6 Biyokömürün Su Tutma Kapasitesinin Belirlenmesi	87
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	90
KAYNAKLAR	94
ÖZGEÇMİŞ.....	102

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1 Fotosentez süreci şeması.....	5
Şekil 2.2 Biyokütle pirolizi ve aşamaları	11
Şekil 4.1 Ayçiçeği küspesi eleme işlemi ve elekler üzerinde kalan numuneler.....	30
Şekil 4.2 Deneyde kullanılan 425µm göz açıklığına sahip elek üzerinde kalan ayçiçeği küspesi.....	30
Şekil 4.3 Borik Asitli çözelti ve bazı oranlarda hazırlanan karışım biyokütleler	31
Şekil 4.4 Piroliz deney düzeneği.....	32
Şekil 4.5 Deneyden kesitler.....	34
Şekil 4.6 Piroliz ürünleri biyokütle ve biyoyağ	34
Şekil 5.1 Elementel analiz cihazı (Eurovector EA3000- Single).....	40
Şekil 5.2 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) (Carl Zeiss Sigma 300 VP).....	43
Şekil 5.3 Saf A numunesine ait SEM görüntüsü.....	43
Şekil 5.4 08 BA numunesine ait SEM görüntüsü	43
Şekil 5.5 1BA numunesine ait SEM görüntüsü	44
Şekil 5.6 1,2 BA numunesine ait SEM görüntüsü	44
Şekil 5.7 1,3BA numunesine ait SEM görüntüsü	45
Şekil 5.8 A 400 numunesine ait SEM görüntüsü	45
Şekil 5.9 A 450 numunesine ait SEM görüntüsü	46
Şekil 5.10 A 500 numunesine ait SEM görüntüsü	46
Şekil 5.11 A 550 numunesine ait SEM görüntüsü	47
Şekil 5.12 08BA 400 numunesine ait SEM görüntüsü	47
Şekil 5.13 08BA 450 numunesine ait SEM görüntüsü	48
Şekil 5.14 08BA 500 numunesine ait SEM görüntüsü	48
Şekil 5.15 08BA 550 numunesine ait SEM görüntüsü	49
Şekil 5.16 1BA 400 numunesine ait SEM görüntüsü	49
Şekil 5.17 1BA 450 numunesine ait SEM görüntüsü	50
Şekil 5.18 1BA 500 numunesine ait SEM görüntüsü	50
Şekil 5.19 1BA 550 numunesine ait SEM görüntüsü	51
Şekil 5.20 1,2BA 400 numunesine ait SEM görüntüsü	51
Şekil 5.21 1,2BA 450 numunesine ait SEM görüntüsü	51
Şekil 5.22 1,2BA 500 numunesine ait SEM görüntüsü	52
Şekil 5.23 1,2BA 550 numunesine ait SEM görüntüsü	52
Şekil 5.24 1,3BA 400 numunesine ait SEM görüntüsü	53
Şekil 5.25 1,3BA 450 numunesine ait SEM görüntüsü	53
Şekil 5.26 1,3BA 500 numunesine ait SEM görüntüsü	54
Şekil 5.27 1,3BA 550 numunesine ait SEM görüntüsü	54
Şekil 5.28 BET yüzey alanı ölçüm cihazı (Quantachrome nova touch lx4)	56
Şekil 5.29 FT-IR analizi (Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi).....	59
Şekil 5.30 TGA+DTA Analiz Cihazı (HITACHI STA7300)	77

TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2.1 Biyokütlenin temel bileşenleri ve özellikleri	7
Tablo 2.2 Bazı biyokütlelerin bileşim oranları	7
Tablo 2.3 Tablo şeklinde piroliz türleri.....	12
Tablo 2.4 Pirolizin avantajları ve dezavantajlarının karşılaştırmalı tablosu	17
Tablo 2.5 Biyokömürün uygulama alanları ve etkileri	18
Tablo 4.1 Ayçiçek küspesinin elementel analizi.....	29
Tablo 5.1 Piroliz işleminden elde edilen veriler	38
Tablo 5.2 Numunelerin elementel analiz sonuçları.....	40
Tablo 5.3 Numunelerin BET yüzey analizi sonuçları.....	57
Tablo 5.4 FT-IR spektrumunda dalga sayıları ve karşılığındaki fonksiyonel grupları gösteren tablo.....	59

GRAFİKLER DİZİNİ

Sayfa

Grafik 5.1 Prolizden elde edilen katı madde miktarını gösteren grafik (biyokömür).....	35
Grafik 5.2 Prolizden elde edilen sıvı madde miktarını gösteren grafik (bio-oil)	36
Grafik 5.3 Prolizden elde edilen gaz madde miktarını gösteren grafik (biogas)	37
Grafik 5.4 Beş farklı numunenin 400; 450; 500; 550°C sıcaklıklardaki pirolizinden elde edilen katı, sıvı, gaz formundaki ürün oranları	39
Grafik 5.5 Saf A numunesinin FT-IR spektrumu	60
Grafik 5.6 0,8B A numunesinin FT-IR spektrumu	60
Grafik 5.7 1BA numunesinin FT-IR spektrumu	61
Grafik 5.8 1,2BA numunesinin FT-IR spektrumu	61
Grafik 5.9 1,3BA numunesinin FT-IR spektrumu	62
Grafik 5.10 A400 numunesinin FT-IR spektrumu	63
Grafik 5.11 A450 numunesinin FT-IR spektrumu	63
Grafik 5.12 A500 numunesinin FT-IR spektrumu	64
Grafik 5.13 A550 numunesinin FT-IR spektrumu	64
Grafik 5.14 0,8BA 400 numunesinin FT-IR spektrumu	65
Grafik 5.15 0,8BA 450 numunesinin FT-IR spektrumu	65
Grafik 5.16 0,8BA 500 numunesinin FT-IR spektrumu	66
Grafik 5.17 0,8BA 550 numunesinin FT-IR spektrumu	66
Grafik 5.18 1BA 400 numunesinin FT-IR spektrumu	67
Grafik 5.19 1BA 450 numunesinin FT-IR spektrumu	67
Grafik 5.20 1BA 500 numunesinin FT-IR spektrumu	68
Grafik 5.21 1BA 550 numunesinin FT-IR spektrumu	69
Grafik 5.22 1,2BA 400 numunesinin FT-IR spektrumu	69
Grafik 5.23 1,2BA 450 numunesinin FT-IR spektrumu	70
Grafik 5.24 1,2BA 500 numunesinin FT-IR spektrumu	70
Grafik 5.25 1,2BA 550 numunesinin FT-IR spektrumu	71
Grafik 5.26 1,3BA 400 numunesinin FT-IR spektrumu	71
Grafik 5.27 1,3BA 450 numunesinin FT-IR spektrumu	72
Grafik 5.28 1,3BA 500 numunesinin FT-IR spektrumu	72
Grafik 5.29 1,3BA 550 numunesinin FT-IR spektrumu	73
Grafik 5.30 Katkısız numunelerin birleştirilmiş FTIR Spektrumları	74
Grafik 5.31 %5,4 (0,8 BA) katkılı numunelerin birleştirilmiş FTIR Spektrumları	74
Grafik 5.32 %6,6 (1 BA) katkılı numunelerin birleştirilmiş FTIR Spektrumları	75
Grafik 5.33 %7,8 (1,2 BA) katkılı numunelerin birleştirilmiş FTIR Spektrumları	75
Grafik 5.34 %8,4(1,3 BA) katkılı numunelerin birleştirilmiş FTIR Spektrumları	76
Grafik 5.35 Saf A numunesinin TGA-DTA grafiği	78
Grafik 5.36 0,8BA numunesinin TGA-DTA grafiği	78
Grafik 5.37 1BA numunesinin TGA-DTA grafiği	78
Grafik 5.38 1,2BA numunesinin TGA-DTA grafiği	79
Grafik 5.39 1,3BA numunesinin TGA-DTA grafiği	79
Grafik 5.40 0,8BA400 numunesinin TGA-DTA grafiği	80

Grafik 5.41 0,8BA450 numunesinin TGA-DTA grafiği.....	80
Grafik 5.42 0,8BA500 numunesinin TGA-DTA grafiği.....	80
Grafik 5.43 0,8BA550 numunesinin TGA-DTA grafiği.....	81
Grafik 5.44 1BA400 numunesinin TGA-DTA grafiği.....	81
Grafik 5.45 1BA450 numunesinin TGA-DTA grafiği.....	81
Grafik 5.46 1BA500 numunesinin TGA-DTA grafiği.....	82
Grafik 5.47 1BA550 numunesinin TGA-DTA grafiği.....	82
Grafik 5.48 1,2BA400 numunesinin TGA-DTA grafiği.....	82
Grafik 5.49 1,2BA450 numunesinin TGA-DTA grafiği.....	83
Grafik 5.50 1,2BA500 numunesinin TGA-DTA grafiği.....	83
Grafik 5.51 1,2BA550 numunesinin TGA-DTA grafiği.....	83
Grafik 5.52 1,3BA400 numunesinin TGA-DTA grafiği.....	84
Grafik 5.53 1,3BA450 numunesinin TGA-DTA grafiği.....	84
Grafik 5.54 1,3BA500 numunesinin TGA-DTA grafiği.....	84
Grafik 5.55 1,3BA550 numunesinin TGA-DTA grafiği.....	85
Grafik 5.56 A400 numunesinin TGA-DTA grafiği	85
Grafik 5.57 A450 numunesinin TGA-DTA grafiği	85
Grafik 5.58 A500 numunesinin TGA-DTA grafiği	86
Grafik 5.59 A550 numunesinin TGA-DTA grafiği	86

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Kısaltmalar

A	: Ayçiçeği küspesi
BA	: Borik asit
BET	: Brunauer–Emmett–Teller (Yüzey alanı ölçüm tekniği)
C	: Karbon
CH₄	: Metan
CO	: Karbon monoksit
CO₂	: Karbon dioksit
DTA	: Differential Thermal Analysis (Diferansiyel Termal Analiz)
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi)
H	: Hidrojen
H₂B O₃	: Borik Asit
N	: Azot
SEM	: Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskobu)
TGA	: Thermogravimetric Analysis (Termogravimetrik Analiz)
WHC	: (water-holding capacity) su tutma kapasitesi

1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun artmasıyla birlikte enerjiye olan talep her geçen gün yükselmekte, buna karşın fosil yakıt rezervleri hızla azalmaktadır. Bu durum, çevre dostu ve sürdürülebilir enerji kaynaklarına olan ilgiyi kaçınılmaz hale getirmiştir (Russo vd., 2025). Son on yıl içinde alternatif enerji kaynakları, enerji arz güvenliği, çevresel koruma ve iklim değişikliğiyle mücadelede kilit rol üstlenmiştir. 2016 yılından itibaren, küresel enerji stratejilerinde fosil yakıtlardan uzaklaşma yönünde dikkat çekici bir ivme yaşanmış; güneş, rüzgar, biyokütle, jeotermal ve hidroelektrik gibi yenilenebilir enerji türlerinin teknolojik entegrasyonu hız kazanmıştır (Roberts, 2025). Bu süreçte gerçekleştirilen akademik araştırmalar, yenilenebilir enerji kaynaklarının hem teknik kapasitesini hem de karşılaşılabilecekleri çeşitli zorlukları kapsamlı şekilde ortaya koymuştur (Guo vd., 2025). Buna bağlı olarak sürdürülebilirliği ve çevre dostu olması açısından önemli bir etkiye sahip biyokütle ilk sıralarda akla gelen bir enerji kaynağı haline gelmiştir (Reza vd., 2023). Biyokütle, odunsu materyaller, tarımsal atıklar gibi bitkisel kökenli organik maddeler ile hayvansal atıklar, kentsel atıklar gibi çeşitli kaynaklardan elde edilen yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak tanımlanmaktadır (Zhang, 2025). Bu çerçevede, karbon nötr yapısı ve yaygın kaynak çeşitliliği nedeniyle biyokütle, stratejik bir enerji kaynağı olarak öne çıkmaktadır (Demirbaş, 2001). Özellikle tarım ve gıda sanayisinde oluşan atıkların enerji üretiminde değerlendirilmesi, çevresel fayda sağlarken aynı zamanda ekonomik katkı sunmaktadır (Sikarwar vd., 2016). Yenilenebilir sistemlerin karşılaştığı teknik, ekonomik ve sosyal engeller detaylı olarak analiz edilmiş; enerji depolama çözümleri ve politika entegrasyonu gibi kritik başlıklara dikkat çekilmiştir (Li vd., 2025). Güneş ve rüzgar gibi enerji kaynaklarının daha yaygın hale gelmesi, bu sistemlerin hibrit yapılar altında entegre kullanımını gündeme getirmiştir. Özellikle enerjiye erişimde zorluk yaşayan Afrika gibi bölgelerde, güneş, rüzgar ve biyokütlenin bir araya getirildiği hibrit sistemlerin kırsal enerji sorunlarını çözmede etkili olduğu gösterilmiştir. Atıkların enerji üretiminde kullanılması, çevresel sürdürülebilirlik açısından giderek önem kazanmakta, fosil yakıtların yerine geçebilecek potansiyele sahip olması bu konudaki araştırmaları gerekli kılmaktadır. Ayrıca, atıkların enerjiye

dönüştürülmesi atık yönetimi açısından da stratejik avantajlar sunmakta, çevresel etkilerin azaltılmasına katkı sağlamaktadır (Armoo vd., 2025).

Tarımsal faaliyetler sonucu ortaya çıkan atıklar, doğrudan ekonomik değeri sınırlı olmakla birlikte uygun dönüşüm yöntemleriyle çevresel ve ekonomik anlamda önemli katkılar sunabilmektedir. Tarlada kalan bitki artıkları (örneğin saman, mısır sapı), gıda işleme kalıntıları (meyve posası, ayçiçeği küspesi), hayvansal ve endüstriyel organik atıklar bu kapsamda değerlendirilmektedir. Küresel ölçekte yıllık yaklaşık 5 milyar ton tarımsal atığın üretildiği tahmin edilmekte olup, bu atıkların çoğu ya yakılmakta ya da doğada ayrılarak önemli ölçüde sera gazı salımına neden olmaktadır (FAO, 2021; Mohan vd., 2006). Özellikle lignoselülozik karakter taşıyan mısır koçanı, buğday samanı ve pirinç kabuğu gibi materyaller, biyokütle kaynaklı enerji üretiminde öne çıkmaktadır. Bu atıkların enerjiye dönüştürülmesi, çevresel yükün hafifletilmesiyle birlikte ekonomik değeri olan çıktılar elde edilmesini sağlamaktadır (Shen vd., 2010). Türkiye gibi tarımsal üretimin yaygın olduğu ülkelerde bu atıkların enerjiye kazandırılması hem ithalata bağımlılığı azaltabilir hem de döngüsel ekonomiye katkı sağlayabilir. Ayçiçek küspesi, ayçiçek yağı üretimi sürecinde ortaya çıkan, lignoselülozik yapılı bir yan üründür (Bedov vd., 2025). Yüksek karbon içeriği, düşük kül oranı ve yüksek uçucu madde yapısıyla enerji ve kimyasal üretim açısından oldukça değerli bir biyokütle hammaddesidir (Kalderis vd., 2008).

Biyokütlenin dönüştürülmesindeki teknolojilerinden biri, çeşitli sıcaklık ve basınçlarda gerçekleştirilen termo-kimyasal bir dönüşüm süreci olan ve sonunda katı, sıvı ve gaz fazında değerli ürünlere dönüştürülen piroliz yöntemidir.

Piroliz, biyokütlenin oksijensiz ortamda termal olarak ayrışmasını sağlayan bir termokimyasal dönüşüm sürecidir (Bridgwater, 2012). Bu işlem sonucu katı (biyokömür), sıvı (biyoyağ) ve gaz (biyogaz) olmak üzere üç temel ürün elde edilir (Mohan vd., 2006). Ürün verimi ve bileşimi, sıcaklık, ısıtma hızı, bekletme süresi ve kimyasal katkı gibi çeşitli parametrelerden etkilenmektedir (Antal ve Grønli, 2003; Yang vd., 2007). Düşük ısıtma hızı ve uzun reaksiyon süresi ile tanımlanan yavaş piroliz yöntemi, özellikle biyokömür üretimi için tercih edilmektedir (Lehmann ve Joseph, 2015). Piroliz sonucu elde edilen biyokömür, karbon bakımından zengin, katı

yapıda bir üründür ve toprak iyileştirme, karbon depolama ve sera gazı azaltımı gibi çevresel işlevlere sahiptir (Ringsby ve Maher, 2025). Bu özellikleri sayesinde biyokömür, iklim değişikliğiyle mücadelede stratejik bir malzeme olarak kabul edilmektedir. Tarımsal atıkların biyokömüre dönüştürülmesi hem sürdürülebilir tarımı desteklemekte hem de atık yönetimine katkı sağlamaktadır. %60 ile %80 arasında karbon içeren yapısıyla toprak kalitesini artırıcı etkiler göstermekte; karbon yutağı olarak görev yapmaktadır. Araştırmalar, biyokömür uygulamasının toprakta karbon oranını artırdığı (Lal, 2015), ürün verimini yükselttiği (Brassard vd., 2016) ve toprak özelliklerini olumlu yönde geliştirdiğini göstermektedir (Ding vd., 2016; Lehmann vd., 2011; Mukherjee ve Lal, 2017).

Son dönemlerde, piroliz süreçlerini daha seçici ve verimli hale getirmek amacıyla çeşitli katkı maddelerinin kullanımı gündeme gelmiştir (Hosoya vd., 2007). Bu maddeler, piroliz reaksiyonlarını değiştirerek ürünlerin bileşimini ve miktarını etkilemektedir (Lu vd., 2009). Bu çerçevede, borik asit (H_3BO_3) gibi bor içeren bileşiklerin pirolizde katalitik rol oynayabileceği düşünülmektedir. Kolay ulaşılabilir, yüksek termal stabiliteye sahip ve hafif asidik yapıda olan borik asit, piroliz sırasında dehidrasyon ve aromatisasyon tepkimelerini teşvik ederek oksijenli bileşiklerin oranını azaltmakta; furfural ve asetik asit gibi değerli kimyasalların üretimini artırabilmektedir (Hou vd., 2021).

Bu çalışmanın temel amacı, borik asidin ayçiçek küspesinin yavaş piroliz süreci üzerindeki etkilerini ayrıntılı olarak araştırmaktır. Deneysel olarak farklı oranlarda borik asit uygulanan ayçiçek küspesinden elde edilen biyokömür, biyoyağ ve biyogaz miktarları incelenmiş biyokömürün karakterizasyonu gerçekleştirilmiş ve su tutuş oranı hesaplanarak borik asidin piroliz sürecindeki rolü açıklığa kavuşturulmuştur. Türkiye’de yaygın olan ayçiçek tarımından elde edilen yan ürünün enerji ve kimyasal dönüşüm potansiyelini ortaya konulmuş daha verimli ürünlerin elde edilmesine katkı sağlanmış, çevre ve enerji politikalarıyla uyumlu biyokütle temelli dönüşüm teknolojilerine bilimsel altyapı kazandırılmıştır. Elde edilen bulgular, sürdürülebilir enerji politikalarının şekillenmesi, atık yönetimi stratejileri ve döngüsel ekonomi hedeflerine yönelik anlamlı katkılar sağladığını ortaya koymuştur.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Biyokütle

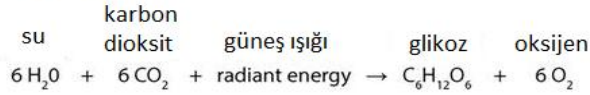
Biyokütle, petrol fiyatlarındaki artışın potansiyeline yeniden ilgi uyandırdığı ve dünya çapında enerji için biyolojik kaynakları kullanmayı amaçlayan çeşitli araştırma ve gösteri programlarına yol açtığı 1970'lerden beri alternatif bir enerji kaynağı olarak kabul edilmektedir (Muthunarayanan vd., 2018).

Biyokütle, eski zamanlardan beri bir enerji kaynağı olarak hayati bir rol oynamıştır, ısıtma, pişirme ve hareket için kullanılmaktadır. Önemi, teknolojik gelişmelerle birlikte gelişti ve fosil yakıtlara sürdürülebilir bir alternatif olarak potansiyelini genişletti.

Fosil yakıtların yoğun tüketimiyle birlikte, biyokütle son yıllarda artan ilgi gören bir yenilenebilir enerji kaynağı haline gelmiştir. İçeriğinde genellikle karbon, hidrojen, oksijen ve azot bulunan biyokütle, depolanma kolaylığı ve coğrafi koşullardan bağımsızlığıyla öne çıkmaktadır (Kalinci vd., 2010). Biyokütle, bitkiler, hayvanlar ve mikroorganizmalar dahil olmak üzere çok çeşitli kaynakları kapsayan canlı organizmalardan türetilen organik materyal olarak tanımlanır. Yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak hizmet eder ve özellikle gelişmekte olan ülkelerde küresel enerji taleplerine önemli ölçüde katkıda bulunur. Çevreye minimum zarar veren bu enerji türü, dünya genelinde kolayca elde edilebilmesiyle de dikkat çeker. Biyokütle, enerji üretiminden biyokimyasalların ve malzemelerin yaratılmasına kadar çeşitli uygulamalar için kullanılabilir. Tarımsal ürünler ve atıklar, odun ve atıkları, hayvansal atıklar, kentsel atıklar ve su bitkileri dahil olmak üzere yenilenebilir organik malzemeleri ifade etmekle birlikte fotosentez yoluyla üretilen, dünyadaki en bol yenilenebilir fosilleşmemiş organik kaynak biyokütledir (Silya, 2016).



Bitkiler fotosentez süresince güneşten gelen ışınım enerjisini glikoz ve şeker formunda kimyasal enerjiye dönüştürürler



Şekil 2.1 Fotosentez süreci şeması (Wu, 2025)

Fotosentez süreciyle atmosferdeki karbondioksiti kullanarak oksijen üretimine katkıda bulunması, biyokütlenin çevresel açıdan önemli bir avantaja sahip olmasını sağlamaktadır. Bu nedenle, biyokütleyle enerji üretimi sırasında salınan karbondioksit, atmosferdeki seviyeleri artırmaz; bu da onu "karbon nötr" bir kaynak yapar (Mehrpooya vd., 2018). Biyokütle, öncelikle enerji üretimi için çok önemli olan lignin, selüloz ve hemiselülozdan oluşan lignoselülozik malzemelerden oluşur. Biyokütle, CO₂'yi emen ve O₂ salgılayan fotosentez işleminden kaynaklanan bitki veya hayvanlardan elde edilen organik malzemedir (Basu ve Kaushal, 2024).

Biyokütle, yenilenebilir enerji kaynakları arasında erişilebilirlik, kaynak çeşitliliği ve sürdürülebilirlik açısından önemli bir yer tutmaktadır. Özellikle tarımsal atıklar, gelecekte artan enerji ihtiyacına çevre dostu bir çözüm sunma potansiyeline sahiptir. Günümüzde en çok kullanılan biyokütle türleri arasında orman atıkları başı çekerken, sanayi ve belediye kaynaklı atıklar da önemli katkılar sağlamaktadır. İklim değişikliğiyle mücadele ve Birleşmiş Milletler'in sürdürülebilir enerji hedefleri, biyokütle temelli enerji üretimini daha da önemli hale getirmiştir (Ren vd., 2019). Nitekim, 2030 yılına kadar bu kaynağın küresel enerji ihtiyacının yaklaşık %50'sini karşılaması öngörülmektedir (Tezer vd., 2022). Biyokütle, elde edildiği biyolojik kaynaklara göre dört temel grupta sınıflandırılır:

- Tarım artıkları (ör. mısır sapı, buğday samanı)
- Orman ürünleri (ör. odun, budama atıkları)

- Hayvansal atıklar (ör. gübre, et işleme atıkları)
- Kentsel ve endüstriyel atıklar (ör. evsel organik atıklar, biyolojik çamurlar) (İlham, 2022).

2.1.1 Biyokütlenin Kimyasal Yapısı

Biyokütlenin kimyasal bileşimi detaylı olarak incelendiğinde, oldukça karmaşık bir yapıya sahip olduğu anlaşılmaktadır. "Lignoselülozik malzeme" terimi, bitkilerin nişasta içermeyen ve genellikle lifli yapıdaki kısımlarını tanımlamak için kullanılmaktadır. Düşük moleküler ağırlıklı bileşenler olan kül ve ekstraktif maddeler dışarıda bırakıldığında, lignoselülozik biyokütle üç ana yapıdan meydana gelir: selüloz, hemiselüloz ve lignin.

Bu üç ana bileşenin oranları, biyokütlenin türüne göre değişiklik gösterebilir. Genellikle selüloz %35-50 arasında, hemiselüloz %15-30 oranında ve lignin ise %15-25 civarında bulunur (Vigouroux ve Dissertation, 2001).

Tarımsal ve otsu bitkilerden elde edilen biyokütlelerde, odunsu biyokütlelere göre kül ve ekstraktif madde oranları daha yüksektir. Ekstraktifler; proteinler, yağlar, nişasta ve şeker gibi bitkisel ya da hayvansal kaynaklı organik maddeleri kapsar. Biyokütlerdeki inorganik maddeler ise "kül" olarak adlandırılır.

Bitki hücrelerinin duvarlarını oluşturan ve onlara yapısal sağlamlık kazandıran başlıca öğeler selüloz, hemiselüloz ve lignindir (Wang vd., 2017). Bu yapılar, biyokütlenin enerji potansiyelini belirlemede önemli rol oynamaktadır.

Tablo 2.1 Biyokütlenin temel bileşenleri ve özellikleri (Malik vd., 2025; Park vd., 2023; Rasheed vd., 2023; Suman vd., 2022)

Bileşen	Açıklama	Enerji Üzerindeki Etkisi
Selüloz (%35-50)	Bitki hücre duvarının ana bileşeni olan uzun zincirli polisakkarit	Yavaş bozunur, yüksek ısıda daha fazla enerji sağlar
Hemisellüloz (%15-30)	Daha kısa ve dallanmış yapılı polisakkarit	Daha kolay bozunur, düşük sıcaklıkta gaz oluşumuna uygundur
Lignin (%15-25)	Aromatik yapılı, bitkiye sertlik veren bileşen	Yüksek enerji içeriğine sahip, termal dönüşümde önemlidir
Nem (%10-50)	Suyun biyokütle içinde bulunan oranı	Fazlası enerji verimini düşürür, ön kurutma gerekir
Uçucu madde	Isıtıldığında buharlaşan organik moleküller	Piroliz ve gazifikasyon için önemlidir
Kül (%0,5-5)	Yanma sonrası kalan inorganik madde	Fazlası kazanda birikim yapabilir, verimi düşürür
Elementel içerik	C (%40-50), H (%5-7), O (%40-45)	Karbon oranı arttıkça enerji değeri yükselir

Tablo 2.2 Bazı biyokütlelerin bileşim oranları (Olatunji vd., 2021)

Biyokütle	Selülöz %	Hemisellüloz %	Lignin %
Çam	45,6	24	26,8
Meşe	43,2	21,9	35,4
Ceviz kabuğu	23,3	20,4	53,5
Pirinç kabuğu	40	16	26
Pamuk sapı	67	16	13
Şeker kamışı kabuğu	41,11	26,4	24,31
Ayçiçeği	34,06	5,18	7,72

Selüloz, odunsu biyokütlelerin en dikkat çeken özelliği, yüksek oranda selüloz içermesidir; bu da onu söz konusu biyokütle türünün en baskın bileşeni yapmaktadır (Isahak vd., 2012). Selüloz, doğada en yaygın bulunan organik bileşik olup, doğrusal yapılı bir polisakkarittir (White vd., 2011). Selüloz molekülü hem kristal hem de amorf bölgeler içerdiğinden, lifli bir yapı kazanır. Bu lifli doku, molekül içindeki hidrojen bağlarıyla birlikte oldukça yüksek bir çekme dayanımı sağlamaktadır. Aynı zamanda bu güçlü yapısal bütünlük, selülozun birçok çözücüye karşı direnç göstermesine neden

olur. Kimyasal formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ olan selüloz, bu nedenle enerji üretimi ve malzeme bilimi açısından büyük bir öneme sahiptir (Tiftik, 2006).

Hemiselüloz, kısa zincirli heteropolisakkaritlerden oluşan, düzensiz ve dallanmış bir yapıya sahip polisakkarit grubudur. Bu yapı, selüloz liflerinin çevresini sararak onları lignin ile bir arada tutan bir bağlantı katmanı gibi işlev görür. Hemiselülozun kimyasal bileşimi ve içerdiği polisakkarit türleri, kaynağı olan biyokütle türüne göre değişiklik gösterir.

Selüloza kıyasla hemiselülozun polimerizasyon derecesi oldukça düşüktür (yaklaşık 100-200 arası). Bu özelliği, onu daha az kristal yapılı ve daha kolay çözünebilir hale getirir. Hemiselülozun genel kimyasal formülü ise $(C_5H_8O_4)_n$ şeklinde ifade edilmektedir (Klass, 1998). Hemiselüloz baz veya seyreltik asit yardımı ile kolaylıkla çözünebilir (Basu, 2013).

Lignin, bitkilerin lifli kısımlarının dış tabakalarında yer alan, yapısal sertlik kazandıran ve selüloz ile hemiselüloz liflerini bir arada tutan önemli bir bileşendir. Lignin, bitki hücre duvarında bağlayıcı işlev görerek, mekanik dayanıklılığı artırır. Lignin miktarı biyokütle türüne bağlı olarak değişiklik gösterir. Sert odunsu biyokütlelerde lignin oranı genellikle %16 ile %25 arasında değişirken, yumuşak odunsu türlerde bu oran %23 ila %33'e kadar çıkabilir. Lignoselülozik biyokütlelerde ise bu oran %40'a kadar ulaşabilmektedir (Dhyani ve Bhaskar, 2017; Triantafyllidis vd., 2013).

Diğer polisakkaritlerden farklı olarak, lignin hidrofobik özellik gösterir. Bu özelliği sayesinde, lignin sadece yapısal sertlik sağlamakla kalmaz, aynı zamanda odunsu dokulara su geçirmezlik kazandırarak bitkinin dış etkenlere karşı korunmasına da katkıda bulunur (Tiftik, 2006).

2.1.2 Biyokütle Dönüştürme Yöntemleri

Biyokütle, çeşitli dönüşüm teknolojileri aracılığıyla enerji, yakıt ve değerli kimyasallar gibi ürünlere dönüştürülebilir. Bu dönüşüm yolları üç ana grupta incelenir: termokimyasal, biyokimyasal ve kimyasal (fizikokimyasal) işlemler (Wu, 2025).

1. Termokimyasal Yöntemler

- Yakma, biyokütlenin oksijenli ortamda yüksek sıcaklıkta yakılmasıyla ısı ve elektrik üretimini sağlar. Bu yöntem düşük nemli biyokütlelerde yaygın olarak kullanılır.
- Piroliz, oksijensiz ortamda 300-600°C’de ısıtılarak biyo-yag, biyogaz ve biyokömür üretimini mümkün kılar.
- Gazifikasyon ise sınırlı oksijen altında yüksek sıcaklıkta sentez gazı (CO, H₂) üretir ve bu gaz enerji üretiminde veya kimyasal hammaddelerde kullanılır (Wu, 2025).

2. Biyokimyasal Yöntemler

- Anaerobik çürütme, mikroorganizmaların oksijensiz ortamda biyokütleyi biyogaza dönüştürmesini sağlar. Özellikle evsel ve tarımsal atıklar için uygundur.
- Fermentasyon, şekerli veya nişastalı biyokütlelerin (ör. mısır, şeker kamışı) biyoetanole çevrilmesini mümkün kılar. Bu süreç hem sürdürülebilir yakıt üretimi sağlar hem de karbon emisyonunu düşürür (Chandra vd., 2023).

3. Kimyasal (Fizikokimyasal) Yöntemler

Transesterifikasyon, bitkisel veya hayvansal yağlardan alkol ile reaksiyona sokularak biyodizel üretimi sağlar. Bu süreç, özellikle taşıt yakıtı olarak kullanıma uygundur (Ali vd., 2024).

2.2 Piroliz

Piroliz, biyokütlenin oksijensiz ortamda 300-900°C ye kadar ısıtılmasıyla organik maddenin ısıl parçalanmasıyla oluşan termokimyasal bir süreçtir. Lignoselülozik materyallerin karbon esaslı atıkların pirolizi sonucunda elde edilen katı (biochar), sıvı (bio-oil) ve gaz (syngas) (CH₄; CH₂; H₂; CO; CO₂; C₂H₂; C₂H₄; C₂H₆ vb.) formunda ürünler şeklindedir (Gholizadeh vd., 2020; Wu, 2025). Piroliz, endotermik bir

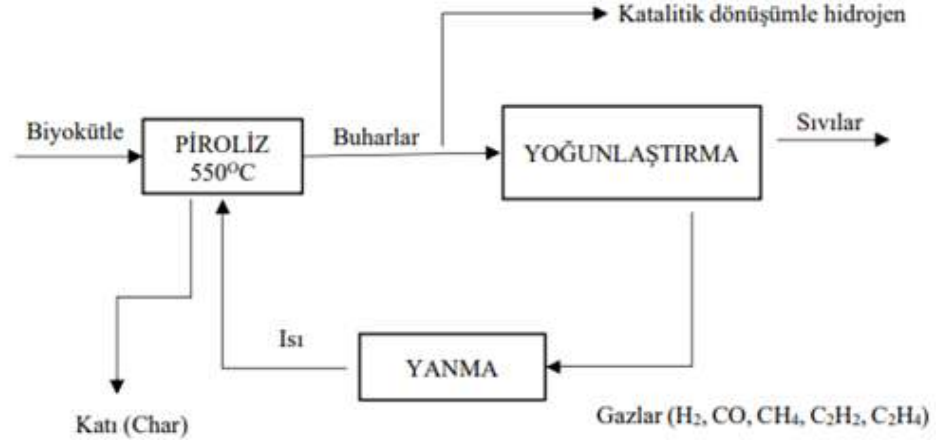
reaksiyon olup dışarıdan enerji verilmesi gereklidir. Isı sayesinde büyük karbon zincirleri kırılır ve reaktif ara ürünler oluşur. Süreç, biyokütle ya da atık materyalin gaz (H_2 , CO , CH_4), sıvı (oksijenli organikler) ve katı (karbon, kül) ürünlere dönüşmesine neden olur (Kantarelis vd., 2013).

Piroliz ısı verilmesiyle başlayan ve üç aşamada gerçekleşen bir süreçtir.

1. Kuruma: organik malzemenin 100-150°C arasında kurutularak nemi giderilir.
2. Termal Ayrışma (Cracking): 300-600°C sıcaklıkta, karbon temelli makromoleküller daha küçük moleküllere parçalanır.
3. Ürün Oluşumu: Parçalanmış moleküller gaz, sıvı ve katı ürünlere dönüşür (Raza vd., 2021).

Biyokütlenin türü, bileşimi, piroliz sıcaklığı, basıncı, süresi, katalizör kullanımı gibi faktörler, piroliz ürün verimliliğini ve fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkilemektedir. Bu değişkenlerin etkilerinin ortaya çıkması, biyokütle piroliz işleminin geliştirilmesine olanak sağlamıştır (Üçgöl, 2014).

Piroliz teknolojisi günümüzde oldukça ileri seviyededir ve bu alandaki araştırmalar hızlı bir şekilde devam etmektedir. Parçacık boyutu büyük biyokütller için sabit yataklı ve gaz ürün geri dönüşümlü işlemler tercih edilmekteyken, küçük parçacık boyutunda biyokütller için akışkan yatak ve döner fırın gibi sistemler tercih edilmektedir. Ayrıca, artan araştırmalar ile yeni piroliz sistemleri geliştirilmekte ve mevcut sistemlerin optimum koşullarda çalıştırılması sağlanmaktadır (Pal, 2021).



Şekil 2.2 Biyokütle pirolizi ve aşamaları (Şenacay, 2019)

2.2.1 Piroliz Türleri

Piroliz işlemleri genellikle ısıtma hızı, reaksiyon süresi, reaktör tipi ve hedef ürün gibi kriterlere göre sınıflandırılır. Her bir türün kendine özgü ürün dağılımı ve uygulama alanı vardır:

Yavaş Piroliz

- Düşük ısıtma hızı ve uzun süreli işlemle gerçekleştirilir.
- En fazla biyokömür (biochar) üretir
- Genellikle toprak düzenleyici veya sabit karbon kaynağı olarak kullanılır (Jerzak vd., 2024).

Hızlı Piroliz

- Yüksek ısıtma hızında, saniyeler içinde gerçekleştirilir.
- Ağırlıklı olarak pirolitik yağ (bio-oil) üretir.
- Biyoyakıt üretimi açısından önemli bir yöntemdir (Waluyo vd., 2024).

Ani (Flash) Piroliz

- Çok kısa sürede ve çok yüksek sıcaklıkta uygulanır.
- Gaz ürünleri (özellikle sentez gazı) baskındır (Jerzak vd., 2024).

Katalitik Piroliz

- Ürün bileşimini yönlendirmek için katalizörler (örneğin zeolit) kullanılır.
- Plastik atıkların daha kaliteli sıvı yakıtlara dönüştürülmesinde etkilidir (Joshi vd., 2018).

Mikrodalga ve Plazma Pirolizi

- Alternatif ısı kaynakları (mikrodalga radyasyon, plazma) kullanılır.
- Özellikle tıbbi ve tehlikeli atıkların bertarafı için uygundur (Gholizadeh vd., 2020).

Tablo 2.3 Tablo şeklinde piroliz türleri (İbrahim, 2023; Jerzak vd., 2024)

Piroliz Türü	Sıcaklık (°C)	Isıtma Süresi	Ana Ürün	Ürün ve Tipik Kullanım
Yavaş Piroliz	00–600	Dakikalar-saatler	Biyokömür	Toprak iyileştirme, sabit karbon üretimi
Hızlı Piroliz	450–600	Saniyeler	Pirolitik yağ	Biyoyakıt, kimyasal hammaddeler
Ani Piroliz	500–1000	Milisaniyeler	Gaz ürünleri	Sentez gazı, enerji üretimi
Katalitik Piroliz	400–600	Değişken	Yüksek kaliteli yağ ve aromatikler	Plastik dönüşümü, katalitik yakıt üretimi
Mikrodalga Pirolizi	300–700	Dakikalar	Değişken	Elektronik, gıda ve medikal atık geri dönüşümü
Plazma Pirolizi	>1000	Saniyeler	Gaz ve inert kül	Tehlikeli ve toksik atıkların yok edilmesi

2.2.2 Biyokütle Pirolizine Etki Eden Faktörler

Biyokütle pirolizi, biyokütlenin oksijensiz ortamda ısıtılarak biyokömür, pirolitik sıvı ve gaz ürünlere ayrıldığı bir termokimyasal dönüşüm sürecidir ki bu süreç; hammadde özelliklerinden işlem parametrelerine kadar birçok faktörden etkilenir (Bridgwater, 2012; Tripathi vd., 2016).

- Hammadde Özellikleri

Biyokütlenin nem içeriği, parçacık boyutu, kimyasal bileşimi ve kül içeriği piroliz ürünlerinin tür ve verimlerini doğrudan etkiler. Örneğin, yüksek lignin oranı daha fazla biyokömür oluşumuna neden olurken, selüloz ve hemiselüloz oranları sıvı ürün verimini artırır (Demirbaş, 2009; Tripathi vd., 2016).

- Piroliz Sıcaklığı

Sıcaklık, ürün dağılımı üzerinde belirleyici rol oynar. 300-400°C arasında biyokömür üretimi baskınken, 400-600°C’de sıvı ürünler, >700°C’de ise gaz ürünler ön plana çıkar (Bridgwater, 2012).

- Bekletme Süresi (Rezidans Zamanı)

Reaktörde kalma süresi arttıkça, sıvı ürünler parçalanarak daha fazla gaz ve karbonlu katı ürünlere dönüşür. Bu, termal ayrışmanın derecesiyle ilişkilidir (Tripathi vd., 2016).

- Isıtma Hızı

Isıtma hızı da ürün dağılımını belirler. Düşük hızda daha fazla biyokömür, yüksek hızda ise daha fazla sıvı ve gaz ürün elde edilir. Hızlı piroliz genellikle sıvı yakıt üretimi için tercih edilir (Bridgwater, 2012).

- Taşıyıcı Gaz Debisi

Azot gibi inert gazlar kullanılarak oksijensiz ortam sağlanır. Gazın debisi, ürünlerin buharlaşma hızı ve reaktör sıcaklık kontrolü üzerinde etkilidir (Demirbaş, 2009).

- Katalizör Etkisi

Bazı metal oksitler ve kül içeriğindeki mineraller, piroliz reaksiyonlarına katalitik etki göstererek ürün dağılımını değiştirebilir. Örneğin, alkali metaller sıvı ürünün gaz fazına dönüşümünü teşvik eder (Tripathi vd., 2016).

- Reaktör Tasarımı

Sabit yatak, akışkan yatak, dönel fırın ve mikrodalga reaktör gibi farklı sistemler, ısı transferi ve reaksiyon süreleri açısından farklı verimlilikler sunar (Bridgwater, 2012).

Piroliz ürünlerinin dağılımı bu faktörlere bağlı olarak değişmektedir. Örneğin, sıvı ürünler hızlı piroliz reaktörlerinde daha baskınken, katı ürünler sabit yataklı sistemlerde ön plana çıkar (Gholizadeh vd., 2020).

Piroliz teknolojileri, çevre yönetimi ve enerji üretimi açısından stratejik bir araçtır. Uygulama türüne göre ürün verimliliği, çevresel etki ve ekonomik fizibilite değişir. Bu nedenle, doğru piroliz türünün seçimi, hedeflenen çıktılara göre yapılmalıdır (Jerzak vd., 2024).

2.2.3 Piroliz Reaktörleri

Piroliz, tarih boyunca özellikle odun kömürü üretimi için kullanılan geleneksel bir yöntem olup, bu sürece yönelik ilk reaktörlerin kökeni antik dönemlere dayanmaktadır. O dönemdeki reaktörler, esasen düşük ısıtma hızlarıyla çalışan, büyük hacimli malzemelerin işlenmesine uygun ve uzun süreli reaksiyonlara göre tasarlanmış sistemlerdi. Zamanla teknolojik ihtiyaçların değişmesiyle, piroliz işleminin odak noktası da odun kömüründen sıvı ve gaz ürünlerin üretimine kaymıştır. Bu değişim, reaktör tasarımlarında önemli bir dönüşüm yaratmıştır (Collard vd., 2016). Artık, hızlı

ısıtma oranlarına ulaşabilen, yüksek sıcaklıklarda çalışan ve kısa bekleme sürelerine sahip reaktörler daha fazla tercih edilmektedir. Bu nedenle, hedeflenen ürün türüne uygun reaktör seçimi büyük önem taşımaktadır. Modern piroliz reaktörleri, katı ve gaz fazları arasındaki etkileşim dikkate alınarak genellikle üç ana grupta incelenir: sabit yataklı, akışkan yataklı ve hareketli yataklı reaktörler. Bu temel sınıflar, sahip oldukları teknik konfigürasyonlara bağlı olarak farklı alt türlerle de anılabilmektedir (Yadav ve Jagadevan, 2019).

Sabit yataklı piroliz reaktörleri, en eski ve en basit tasarıma sahip sistemlerden biri olarak, belirli miktarda biyokütlenin harici bir ısı kaynağı ile ısıtılması yoluyla piroliz işlemini gerçekleştirmektedir. Bu reaktörlerde, ortaya çıkan piroliz buharlarının dışarıya tahliyesi amacıyla genellikle taşıyıcı (sürükleyici) gazlar kullanılır. Ancak bu gazların, piroliz reaksiyonlarını etkilememesi için inert yani tepkisiz olmaları gerekmektedir. Reaktör içindeki ısıtma süreci genellikle düşük hızda gerçekleştiğinden ve piroliz buharları sistemde daha uzun süre kaldığından, ikincil parçalanma reaksiyonları sıklıkla gözlemlenir. Bu durum, katı ürün olan biyokömürün oluşumunu artırır ve dolayısıyla bu reaktörlerde biyokömür verimi yüksek seviyelerde olur (Basu, 2013).

2.2.4 Piroliz Sonucunda Elde Edilen Ürünler

2.2.4.1 Katı ürün (Biyokömür)

Piroliz sürecinden elde edilen katı ürün, bu işlemin en yoğun ve ağır çıktısı olarak kabul edilmektedir. Biyokömür, biyokütledeki organik bileşenlerin tamamen ya da kısmen ayrışmasıyla oluşan hem karbon bazlı katı maddeleri hem de mineral içerikleri kapsayan bir üründür. Fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri; kullanılan biyokütle türü ve piroliz koşulları gibi çeşitli faktörlere bağlı olarak değişkenlik gösterir (Kan vd., 2016).

Bu katı ürün genellikle reaktörün alt kısmında birikir ve dönüşmemiş organik materyaller ile kül içerir. Özellikle yavaş piroliz işlemlerinde, elde edilen ana ürün bu katı fazdır. Bu faz, genellikle biyokömür veya odun kömürü olarak adlandırılır ve biyokütlede bulunan karbonun büyük bir kısmını içerir.

Biyokömür, çevre açısından birçok fayda sunan bir yan ürün olarak ön plana çıkmaktadır. Atıkların yönetimi, tarımsal toprakların iyileştirilmesi, enerji verimliliği ve iklim değişikliğiyle mücadele gibi alanlarda etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Yüksek karbon içeriği sayesinde toprakta karbon depolamasını desteklerken, toprak yapısını ve verimliliğini artırıcı etkiler göstermektedir. Toprağın fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini düzenleyerek bir tür toprak düzenleyici görevi görür. Ayrıca, biyokömürün uygulanmasıyla karbondioksit salımında azalma sağlanırken, topraktan kaynaklanan nitroz oksit ve metan gibi sera gazlarının emisyonları da düşebilmektedir.

Piroliz işlemi, fosil yakıt kullanımını azaltmaya yönelik çevre dostu bir teknoloji olarak öne çıkarken, fotosentez yoluyla biyokütleye dönüştürülmüş karbonun da önemli bir kısmını tutmayı başarmaktadır. Hayvansal ve bitkisel atıkların biyokömür üretiminde hammadde olarak kullanılması, çevre kirliliğini azaltmak için sürdürülebilir bir yol sunar. Atık biyokütlenin bu şekilde değerlendirilmesi, süreci ekonomik açıdan da avantajlı hale getirmektedir.

Biyokömürün hem enerji üretimindeki potansiyeli hem de iklim değişikliği üzerindeki olumlu etkileri göz ardı edilemeyecek düzeydedir. Son çalışmalar, biyokömürün toprak ve su kirleticileri üzerinde etkili bir çevresel iyileştirici olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Bu nedenle biyokömürün çevre sağlığı üzerindeki etkileri üzerine yapılan araştırmalara giderek daha fazla önem verilmektedir (Ahmad vd., 2014).

2.2.4.2 Sıvı ürün (Biyo-yag)

Biyokütleden elde edilen piroliz yağları, akaryakıtı alternatif olarak kullanılabilecek önemli bir enerji kaynağı olma potansiyeline sahiptir. Yapılan yanma testleri, bu sıvıların standart ya da hafif modifiye edilmiş kazan ve motor sistemlerinde ticari yakıtlarla benzer verimlilikte yanabildiğini ortaya koymaktadır. Ancak, hidrokarbon bazlı yakıtlarla karşılaştırıldığında piroliz yağlarının ısıtma değerleri genellikle %40 ila %50 daha düşüktür. İyileştirme işlemi yapılmadan doğrudan kullanıldığında, bu yağlar bazı teknik sorunlara yol açabilir. İçerdikleri yüksek orandaki su, tutuşturmayı zorlaştırmakta ve yanma verimini düşürmektedir. Ayrıca, yağın içinde bulunan

organik asitler, kullanılan yapı malzemelerine karşı yüksek aşındırıcılık göstermektedir. Piroliz yağı, görünüm itibarıyla koyu kahverengi, serbestçe akabilen bir sıvıdır. Elemental bileşimi incelendiğinde, bu yağın içerik açısından biyokütle ile benzerlik gösterdiği görülmektedir (Yaman, 2004).

2.2.4.3 Gaz ürün (Sentez gaz)

Piroliz süreci yalnızca yoğunlaşabilir buharlar üretmekle kalmaz, aynı zamanda düşük molekül ağırlıklı, yoğunlaşmayan gazların da ortaya çıkmasına neden olur. Eğer buharlar ikincil çatlama işlemine tabi tutulursa, elde edilen yoğunlaşmayan gaz miktarı artar ve bu gazların ısı değeri genellikle ilk aşamada üretilen gazlara kıyasla daha yüksek olur. Piroliz gazlarının temel bileşenleri arasında azot (N_2), hidrojen (H_2), karbon monoksit (CO), karbondioksit (CO_2) ve metan (CH_4) yer alır. Bu gazların kesin bileşimi, kullanılan biyokütle türüne ve piroliz işleminin gerçekleştirildiği reaktör tipine bağlı olarak değişkenlik gösterebilir. Elde edilen piroliz gazı çeşitli alanlarda enerji kaynağı olarak değerlendirilebilir. Bu gaz, gaz türbinlerinde, gaz motorlarında ve hatta ev tipi ocaklarda pişirme amaçlı kullanılabilir (Günaydın, 2024).

2.2.5 Pirolizin Avantajları ve Dezavantajları

Tablo 2.4 Pirolizin avantajları ve dezavantajlarının karşılaştırmalı tablosu

Özellik	Avantajlar	Dezavantajlar
Çevresel Etki	Atık azaltımı, karbon bağlama, sera gazı azaltımı	Toksik emisyonlar, ağır metal riski
Enerji Üretimi	Syngas ve bio-oil ile enerji geri kazanımı	Yüksek sıcaklık, enerji maliyeti
Toprak Sağlığı	Verimlilik, pH düzenleme, su tutma	Mikrobiyal denge bozulabilir
Ekonomi	Döngüsel ekonomi desteği, yenilenebilirlik	Yüksek sistem ve bakım maliyeti

2.2.6 Kullanım Alanları ve Etkileri

Tablo 2.5 Biyokömürün uygulama alanları ve etkileri (Allohverdi vd., 2025)

Kullanım Alanı	Etkiler ve Faydalar
Tarım ve Toprak	Su ve besin tutumu, pH dengeleme, verim artışı, hastalık direnci
Karbon Sekestrasyonu	Topraktan uzun süreli karbon depolama, sera gazlarını azaltma
Su ve Atık Arıtımı	Ağır metal adsorpsiyonu, filtreleme, atıksu iyileştirme
Atık Yönetimi	Organik atık geri kazanımı, kompost kalite artışı
Enerji ve Endüstri	Syngas ve bio-oil yakıt üretimi, yapı malzemelerinde kullanım
Hayvan Yemi	Metan emisyonu azalışı, sindirim performansı iyileşmesi

2.3 Ayçiçek Küspesi

Ayçiçeği tarımı Türkiye'nin birçok bölgesinde yapılmakla birlikte, üretimin büyük kısmı Trakya'da yoğunlaşmaktadır. Ülke genelindeki toplam üretimin yaklaşık %75'i bu bölgeden karşılanmaktadır. Trakya dışındaki önemli üretim alanları arasında Güney Marmara, Karadeniz, Ege, İç Anadolu ve Akdeniz bölgeleri de yer almaktadır. Yağlık ayçiçeği üretiminde Tekirdağ ili %19'luk payıyla Türkiye'nin en önde gelen ili konumundadır. Buna karşılık, İstanbul ili sadece %2'lik üretim oranıyla son sıralarda yer almaktadır.

TÜİK'in 2018 yılı verilerine göre, ülkemizde toplamda 2 milyon ton ayçiçeği üretilmiştir. Bu miktar, 2019 yılında %7,7 oranında artarak 2,1 milyon tona yükselmiştir (Sarioğlu ve Aktaş, 2024). Dünya genelinde yetiştirilen ayçiçeği tohumlarının yaklaşık %90'ı bitkisel yağ üretimi amacıyla işlenmektedir ve bu bitki, yağlı tohumlar arasında küresel üretim sıralamasında üçüncü sırada yer almaktadır (Semerci ve Durmuş, 2021). Ayçiçeği esasen yağ elde etmek için yetiştirilse de hem Türkiye'de hem de dünya genelinde çerezlik olarak da tüketilmektedir. Küresel ölçekte çerezlik ayçiçeği üretimi %2,6 seviyesindeyken, Türkiye'de bu oran daha yüksektir ve toplam üretimin %8,37'si çerezlik kullanım içindir.

Ayçiçeği işlendikten sonra ortaya çıkan yan ürünler de çeşitli şekillerde değerlendirilir. Elde edilen ayçiçeği yağı, sadece gıda sektöründe değil, aynı zamanda boya ve sabun sanayilerinde de kullanılmaktadır. Öte yandan, hasat sonrası tarlada kalan saplar

doğrudan toprağa karıştırılarak organik madde katkısı sağlanmakta ya da pelet formuna getirilerek biyoyakıt olarak enerji üretiminde değerlendirilmektedir (Sarıoğlu ve Aktaş, 2024). Ayçiçeği küspesi, yağ çıkarımı sonrasında geriye kalan ayçiçeği tohumlarının öğütülmesiyle elde edilen bir yan üründür. Bu küspe, genellikle hidrolik pres, sürekli pres veya solvent ekstraksiyonu gibi farklı yöntemlerle yağın tohumdan ayrılması sürecinden sonra oluşur.

Günümüzde hayvancılık sektöründe en çok kullanılan yem hammaddelerinden biri olan ayçiçeği küspesi, besin değeri açısından değerlidir. Ancak yem kalitesini belirleyen önemli bir etken, küspe içindeki kabuk oranıdır. Türkiye’de ayçiçeği yağ üretimi toplam bitkisel yağ üretiminin yaklaşık %47’sini oluşturmaktadır (Yıldız, 2021). Ayçiçeği işlendikten sonra ortaya çıkan küspe miktarı genellikle %40-45 oranındadır. Bu yüksek verimlilik, ayçiçeği küspesinin sadece yem olarak değil, aynı zamanda biyokütle temelli sürdürülebilir enerji kaynakları arasında da yer alabilecek önemli bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir (Sarıoğlu ve Aktaş, 2024).

2.4 Borik Asit

Dünya genelinde en büyük bor rezervlerine sahip ülke olan Türkiye, bu değerli mineralin üretiminde stratejik bir konuma sahiptir. Ülke genelinde bilinen başlıca bor yatakları; Eskişehir’in Kırka beldesi, Balıkesir’in Bigadiç ilçesi, Bursa’nın Kestelek bölgesi ve Kütahya’nın Emet ilçesinde yer almaktadır.

Türkiye’deki bor madenlerinin çıkarılması, işlenmesi ve ulusal ya da uluslararası pazarlara sunulması, devletin yetkili kurumu olan ETİ Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü tarafından yürütülmektedir. Türkiye topraklarında en yaygın bulunan bor mineralleri arasında tinkal ve kolemanit öne çıkmaktadır. Tinkal rezervleri büyük ölçüde Kırka’da yoğunlaşırken; kolemanit yatakları Bigadiç, Emet ve Kestelek bölgelerinde bulunmaktadır. Bunun yanı sıra, Balıkesir’in Bigadiç ilçesi yalnızca kolemanit açısından değil, aynı zamanda daha nadir rastlanan üleksit mineralinin çıkarıldığı önemli bir üretim bölgesi olarak da dikkat çekmektedir.

Borik asit (H_3BO_3); 61,83 g/mol moleküler ağırlığa sahip, kristal yapıda bir bileşiktir. İçeriğinde %56,3 oranında bor trioksit (B_2O_3) bulunur. Fiziksel özellikleri arasında

169°C’lik erime noktası ve 1,44 g/cm³’lük özgül ağırlık öne çıkar. Oluşumu sırasında –1089 kJ/mol’lük ekzotermik bir reaksiyon gerçekleşirken, çözünürken 22,2 kJ/mol enerji absorbe eder. Oda sıcaklığında suda sınırlı miktarda çözünebilen borik asit, sıcaklık yükseldikçe çözünürlüğünü belirgin biçimde artırır. Bu özellik, endüstride kristalizasyon süreçlerinde avantaj sağlar; genellikle 80°C’de hazırlanan doymuş çözelti, 40°C’ye soğutularak kristallerin çökeltilmesi sağlanır. Borik asit, doğal bor minerallerinin sülfürik asit ile reaksiyona sokulmasıyla elde edilir. Türkiye’de bu üretim süreci büyük ölçüde Bandırma’daki Etibor A.Ş. Boraks ve Asit Fabrikası’nda gerçekleştirilmektedir. Borik asit, özellikle cam, seramik ve cam yünü üretiminde geniş bir kullanım alanına sahiptir (Erol, 2012).

3. LİTERATÜR ÖZETİ

Nugroho vd. 2025 yılında yapmış oldukları bu çalışma da Endonezya'da palm yağı endüstrisinden elde edilen boş meyve salkımı (EFB) atıklarından 500–1000°C arası sıcaklıklarda sentezlenen biyokömürün yapısal özelliklerini değerlendirmişler. Analizler sonucunda 1000°C'de üretilen biyokömürün nanokristalin grafit içerdiğini ve yüksek kusur yoğunluğu ile geniş yüzey alanına ($10,6 \times 10^2 \text{ m}^2/\text{g}$) sahip olduğunu göstermişlerdir. Bu biyokömür, düşük iletkenliğine rağmen, elektrokatalitik ve fotokatalitik uygulamalarda katalizör taşıyıcısı olarak potansiyel sunduğunu ortaya koymuşlardır (Nugroho vd., 2025).

Zhang vd. (2024) yılında yaptıkları çalışmada, farklı atmosferlerde (N_2 , CO_2 , hava sınırlı) ve 300-750°C piroliz sıcaklıklarında üretilen buğday sapı ve çam talaşı biyokömürlerinin su tutma kapasitesi (WHC) ve bağlı su buharlaşmasına etki eden yapısal özellikleri incelenmiştir. Yüksek H, N ve O içeriği ile H/C ve (O + N)/C oranlarının artışı WHC'yi artırırken su buharlaşmasını azalttığı, Buna karşın yüksek karbon içeriği, pH ve yüzey alanı buharlaşmayı artırıcı, WHC'yi azaltıcı yönde etkili olduğu, Özellikle azot içeren fonksiyonel grupların (piridin, pirrol) WHC'yi pozitif yönde etkileyen ana faktörler olarak öne çıktığı En yüksek WHC ve en düşük buharlaşma, N_2 atmosferinde düşük sıcaklıkta piroliz edilen buğday sapı biyokömürlerinde elde edildiği, sonuçların azotça zengin biyokömürlerin tarımsal topraklarda nem yönetimini iyileştirmek amacıyla etkili bir su tutucu olarak kullanılabileceği sonucuna varmışlardır (Zhang vd., 2024).

Ateş vd. (2024) yaptıkları bu çalışmada , borik asit ile muamele edilen fındık kabuğu kaynaklı biyokömürün termal, yapısal ve biyolojik özelliklerini değerlendirmişler, sonucunda düşük borik asit konsantrasyonu (%0,1) selüloz bozunmasını artırırken biyokömür verimini de yükselttiğini,yüksek konsantrasyonlarda (%2 ve %5), bor oksit oluşumu ile birlikte termal oksidasyon artışı ve polikristalin yapıların gözlemlendiğini, Biyoyumumluluk testleri, %2 H_3BO_3 ile muamele edilen biyokömürün hücre çoğalmasını teşvik ettiğini, ancak %5'in üzerinde bu etkinin azaldığını göstermiştir.

Bor katkılı biyokömür, çevresel ve biyomedikal uygulamalarda çok yönlü potansiyele sahip olduğu belirtilmiştir (Ateş vd., 2024).

Sun vd. 2024 yılındaki bu çalışma da pirolizle birlikte yerinde yoğunlaşma (pyrocondensation) yöntemiyle biyokömür verimini artırmayı amaçlamışlar uçucu bileşikleri yeniden biyokömür yüzeyine döndürerek yeniden polimerleşmelerini sağlamışlar ve sonuçta biyo-yag üretimini azaltırken biyokömür verimini %60'a kadar yükselttiğini 25 farklı biyokütlede test ederek geniş uygulanabilirlik alanına sahip olduğunu bulmuşlardır. Elde edilen biyokömür, yüksek alifatik yapısı sayesinde çok amaçlı kullanılabilir olduğu basit reaktör tasarımıyla ve düşük çevresel etkisi ile bu yöntemin geleneksel pirolize kıyasla sürdürülebilir ve ekonomik bir alternatif sunduğunu göstermişlerdir (Sun vd., 2024).

Sarioğlu ve Aktaş (2024) bu çalışma kapsamında ayçiçeği küspesinin hızlı pirolizinin katalizörsüz koşulda ve klinoptilolit katalizörü kullanılarak yapılmasının, elde edilen ürün verimleri ve ürün özellikleri üzerine etkilerini araştırmışlardır. Araştırma kapsamında ilk olarak, ısıtma hızı (100; 200; 300 °C/dk), piroliz sıcaklığı (400; 500; 600°C) ve katalizör yüzdelерinin (%5; %10; %15) ürün verimleri (biyokömür, biyoyag ve piroliz gazı) üzerine etkileri incelenmiştir. Ayçiçeği küspesinin hızlı piroliz işleminde klinoptilolit katalizörü eklenmesiyle yapılan denemelerde, katalizörün katı ürün verimini önemli düzeyde değıştirmediği, sıvı ürün verimini oldukça düşürdüğü ve gaz ürün verimini artırdiği belirlenmiştir. Biyokömür örneklerinin mikroskopik yapısı incelendiğinde (SEM analizi) hammaddeye göre gözenekliliğın arttığı anlaşılmıştır. Ayçiçeği küspesinin farklı sıcaklıklarda, farklı ısıtma hızlarında katalizörlü ve katalizörsüz koşulda pirolizi ile elde edilmiş olan biyoyag örnekleri GC-MS yöntemiyle incelenmiş, özellikle fenol bileşiklerinin (Phenol, Phenol, 2-methoxy-) hemen her numunede olduğunu saptamışlardır (Sarioğlu ve Aktaş, 2024).

Yang vd. 2023 yılında yaptıkları çalışmada, borik asit katkısının selülozun torrefaksiyon sürecindeki katalitik etkisini ve özellikle levoglukosenon (LGO) üretimine olan katkısını araştırmayı amaçlamışlar ve borik asit ile emprenye edilen selüloz örnekleri tüplü bir fırında 240–420°C arasında ısıtmışlar ortaya çıkan gaz ürünlerin aktif karbon ile tutulmuş olduğunu GC-MS ile analiz etmişlerdir. Deneysel

değişkenler olarak borik asit oranı (% w/w), azot gazı debisi ve sıcaklık parametreleri kullanılmış, borik asit, LGO üretimini seçici olarak artırmış, LGO verimi sıcaklıkla birlikte artmış ancak belirli bir noktadan sonra azalmış olduğunu bulmuşlar ve en yüksek LGO veriminin (%6,64), %10 borik asit yüklemesi, 380°C ve 65 mL/dk azot akış hızında elde edimiştir. Azot akış hızındaki artış, LGO verimini pozitif yönde etkilediği sonuç olarak borik asit, selülozun termokimyasal ayrışmasında seçici bir katalizör olarak görev yaparak levoglukosenon üretimini arttırdığı ortaya konulmuştur (Li vd., 2020; Yang vd., 2023).

Jiang vd. 2023 yılında yaptıkları çalışmada asitik (H_2SO_4) ve bazik (NaOH) katkıların, kavak talaşının pirolizi üzerindeki etkilerini ürün dağılımı ve reaksiyon kinetiği açısından araştırmış ve yöntem olarak avak talaşı, 600°C’de saf, H_2SO_4 yüklü ve NaOH yüklü olarak pirolize edilmiştir. Ürün türleri, biochar verimi, bio-oil içeriği ve gaz oluşumu gözlemlenmiş; reaksiyon enerjileri hesaplanmış ve in-situ kızılötesi (IR) spektroskopisi ile fonksiyonel grup dönüşümleri izlenmiştir. H_2SO_4 Şekerler ve lignin türevlerinin dehidrasyon ve polimerizasyon yoluyla yoğun katranlaşmasına neden olmuş ve biochar üretimini artırmıştır. Bio-oil verimi ve içeriğindeki organik bileşikler (karboksilik asitler, π -konjuge aromatikler gibi) azalmıştır. NaOH Katkısı: Biochar ve uçucuların gazlara dönüşümünü teşvik etmiştir, özellikle ağır katran bileşenlerinde yoğun çatlama ve gazlaşma gözlenmiştir. Biochar öncüsü olan yapılar daha parçalanmış ve düzensiz hale gelmiştir. Aktivasyon enerjisi 135,7 kJ/mol’a düşmüştür. Şeker türevlerinin deoksijenasyonunu artırmış, ancak $-OH \rightarrow C=O$ dönüşümünü desteklememiştir. H_2SO_4 , katı ürün (biochar) üretimini artırırken, bio-oil bileşenlerini bastırmakta ve reaksiyonları daha enerji gerektiren hâle getirmektedir. Buna karşılık, NaOH katkısı, pirolizi gaz ürünlerine yönlendirmekte, yapısal bozulmayı hızlandırmakta ve enerji gereksinimini düşürmektedir. Bu bulgular, biyokütle pirolizinde asit/baz katkılarının ürün seçiciliği ve kinetik kontrol açısından belirleyici rol oynadığını göstermektedir (Jiang vd., 2023).

Hückstaedt vd. 2023 yılında yaptığı bu çalışmada borik asit katkısıyla selüloz bazlı karbon fiberlerin düşük karbon verimi sorununu gideren sürekli ve ekonomik bir üretim süreci sunmuştur. 1000–2000°C arasında yapılan karbonizasyonla, borun grafitleştirici katalitik etkisi erken sıcaklıklarda başlamış ve yapı kristalliğini önemli

ölçüde iyileştirmiştir. BA katkısı, karbon verimi ve iletkenlikte önemli artışlar sağlarken, mekanik dayanımda hafif bir düşüş gözlenmiştir. Bu bulgular, bor katkılı selüloz bazlı CF'lerin (karbon fiberlerin) ileri teknoloji uygulamaları için yüksek performanslı bir alternatif olduğunu göstermektedir (Hückstaedt vd., 2023).

Chacharr ve Laghari (2023) bu çalışma da inek gübresi, tavuk gübresi, kanalizasyon çamuru ve atık odun gibi çeşitli atık biyokütlelerden 600°C'de yavaş piroliz yöntemiyle biyokömür üretimini değerlendirmiştir. En yüksek biyokömür verimi %66,23 ile kanalizasyon çamurundan, en düşük verim %23,34 ile odun atıklarından elde edilmiştir. Biyokömürler alkalın karakterdedir, en iyi su tutma kapasitesi Aak odunu biyokömüründe (9,6 g/g) gözlenmiştir. Tavuk gübresi biyokömürü, en yüksek azot ve fosfor içeriğine sahip olarak dikkat çekmiştir. Çalışma, atık biyokütlelerin iklim değişikliğiyle mücadelede, tarımda toprak iyileştirici olarak ve atık yönetiminde sürdürülebilir bir çözüm sunabileceğini ortaya koymuşlardır (Chacharr ve Laghari, 2023).

Kobayashi ve Kuramochi, 2023 yılında yaptıkları bu çalışmada biyokütle uçucu kül süzüntüsü kullanılarak işlenmiş biyokömürün, CO₂ ile desteklenen piroliz ve anaerobik sindirim (AD) süreçlerindeki etkilerini değerlendirmişler uçucu kül süzüntüsü ile bekletilen kabuk Piroliz sıcaklığını düşürerek reaktiviteyi arttırdığı, CO üretimini iki katına çıkarttığı, elde edilen biyokömürün gözenekliliğini, ıslanabilirliğini ve pH düzenleyici kapasitesini iyileştirdiğini ortaya koymuşlardır. Bu biyokömür, AD sürecinde başlangıç gecikmesini azaltarak sindirim performansını optimize etmiştir. Çalışma, entegre biyokömür üretimi-AD stratejilerinin sürdürülebilir enerji sistemlerinde uygulanabilirliğini vurgulanmıştır (Kobayashi ve Kuramochi, 2023).

Usino vd. 2023 yılında yaptıkları bu çalışma da farklı asit çözeltileriyle ön işlem görmüş lignoselülozik biyokütlelerin hızlı piroliz ürün profiline etkilerini incelemişler; palmye çekirdeği kabuğu, maun ve iroko talaşlarına uygulanan HCl ve H₂SO₄ ön işlemlerinin Levoglukoza ve levoglukosenon üretimini artırarak sakkarit verimini iyileştirdiğini, furfural gibi değerli furfurların üretimini teşvik ettiğini aynı zamanda, asit, keton ve fenolik bileşiklerin oluşumunu bastırdığını bulmuşlar; hızlı pirolizde

değerli kimyasalların üretiminin, uygun asit ön işlemleriyle anlamlı şekilde optimize edilebileceği ortaya konulmuştur (Usino vd., 2023).

Aboughaly ve Fattah, 2023 yılında yapmış oldukları bu çalışmada biyokömürün PFAS gideriminde kullanılabilirliği ve üretim süreçleri kapsamlı şekilde ele alınmıştır. Biyokömür yavaş ve hızlı pirolizle üretilmiş, kısa zincirli PFAS'lar için yüksek adsorpsiyon kapasitesi sunmuş, atıksulardaki PFAS seviyelerini EPA'nın 70 ng/L sınırının altına indirecek işlem koşullarına sahip olduğu gözlenmiştir. Çalışma, ayrıca biyokömürün mikrogözenekli yapılarının kontrolünü sağlayan parametreleri, biyokatılardaki PFAS bozunması süreçlerini ve aktif karbona kıyasla maliyet ve performans avantajlarını bilimsel olarak ortaya koymaktadır (Aboughaly ve Fattah, 2023).

Hadey vd. (2022) bu çalışma, yer fıstığı kabuğu ve şeker kamışı posası gibi tarımsal atıklardan elde edilen biyokömürlerin, 400–500°C piroliz sıcaklıklarında üretilerek katı yakıt potansiyelini incelemektedir. Sonuç olarak biyokömürün kalorifik değeri ve yanma özellikleri, ham biyokütleye göre daha yüksektir, Yüksek piroliz sıcaklığı, biyokömürün morfolojik yapısını, gözenekliliğini ve sıkıştırılabilirliğini geliştirmiştir. Bu çalışma, tarımsal atıkların yenilenebilir enerji kaynaklarına dönüştürülmesinde biyokömürün etkili bir çözüm sunduğunu ortaya koymaktadır (Hadey vd., 2022).

Sieradzka vd. 2022 yılında yapmış oldukları bu çalışma da buğday sapı, kahve telvesi ve bira atıkları gibi üç biyokütle atığının 400–500°C'de piroliziyle elde edilen biyokömürlerin yakıt ve adsorban olarak kullanım potansiyelini incelemektedir. Kahve telvesinden elde edilen biyokömürde karbon içeriği %77'ye kadar çıkmıştır. Bira atığı bazlı aktif karbon en geniş yüzey alanına sahipken, Buğday sapı türevi hem en iyi Cr^{3+} adsorpsiyonu hem de en yüksek yanma performansını göstermiştir. Çalışma, farklı biyokütlelerin uygun ön işlemlerle değerli katı ürünlere dönüştürülebileceğini ve enerji ile çevre teknolojilerinde işlevsel olarak kullanılabileceğini ortaya koymaktadır (Sieradzka vd., 2022).

Nastasiienko vd. 2021 yılında yaptıkları bu çalışma, model lignin bileşiklerinin (P, G, FA, VA) nano-ceria (CeO_2) yüzeyinde katalitik pirolizi sırasında gerçekleşen termal

dönüşüm mekanizmalarını araştırmaktadır. FT-IR, TPD-MS ve TG/DTG analizleri ile: Aromatik ve karboksilat gruplarının yüzeyle etkileşimi gösterilmiş, FA'nın 4-vinilguaiakol, VA ve FA'nın ise hidroksibenzen oluşturduğu ortaya konmuştur, Alkillenmiş ürünlerin oluşumu yüzeydeki transalkilasyon süreçlerine bağlanmıştır. Bu bulgular, biyoyakıt ve katma değerli kimyasal üretimi için lignin temelli pirolitik süreçlerin katalitik kontrolünde önemli yapısal ipuçları sunmaktadır (Nastasiienko vd., 2021).

Hou vd. (2021) bu çalışmada borik asidin (BA) odunsu biyokütlenin piroliz davranışları üzerindeki katalitik etkilerini incelemiş ve hammadde olarak huş ağacı unu (WF) kullanılmıştır. Borik asit çözeltisi ile emprenye edilerek işlenmiş, hem işlenmemiş hem de borik asit ile işlenmiş örnekler (BW), FTIR ve SEM ile karakterize edilmiştir. Kütle kaybı, Termogravimetri (TG) ve piroliz-kromatografi-kütle spektrometresi (Py-GC/MS) ile incelenmiştir. Sabit yataklı piroliz cihazı kullanmıştır. Ürünlerin bileşimi GC/MS ile analiz edilmiştir. Farklı piroliz sıcaklıkları ve borik asit/odun unu (BA/WF) kütle oranları değerlendirilmiştir. Borik asit işleminde, başlangıç bozunma sıcaklıkları ve artık karbon içeriği artarken, maksimum kütle kaybı oranı azalmıştır. Borik asit, odun ununun pirolizinden elde edilen uçucu ürünlerin bileşimini ve dağılımını önemli ölçüde değiştirmiştir. Bu değişimler sıcaklık arttıkça daha da belirgin hale gelmiştir. Borik asit/odun unu oranı 2 olduğunda, piroliz sıvısında asetik asit toplam ürünlerin %91,28'ini oluşturmuş ve bu oran, işlenmemiş odun ununun 14 katı olmuştur. Borik asit, odunsu biyokütlenin hızlı pirolizini katalize ederek selektif olarak asetik asit üretimini etkin şekilde sağlandığını göstermiştir (Hou vd., 2021)

Sui vd. (2021) bu çalışmada, borik asit katkısıyla çeşitli koşullarda hazırlanan bor katkılı biyokömür (B-BC) başarıyla sentezlenmiştir. Elde edilen malzeme daha gelişmiş bir gözenek yapısına ve daha yüksek özgül yüzey alanına sahip olduğu tespit edilmiştir (897,97 m²/g'ye kadar). Çeşitli karakterizasyon sonuçları, borik asidin biyokömürü etkili bir şekilde aktive ettiğini ve bor atomlarının biyokömüre başarıyla eklendiğini göstermektedir. Hammadde oranlarına kıyasla, piroliz sıcaklığı bor katkılama miktarı üzerinde daha büyük bir etkiye sahip olduğu sonucuna varılmıştır (Sui vd., 2021).

Hou vd. (2021) yaptığı çalışmada borik asidin (H_3BO_3) odunsu biyokütle pirolizinde katalitik etkileri araştırılmıştır. Huş ağacı unu borik asit çözeltisiyle emprenye edilerek pirolize tabi tutulmuştur. Analizler sonucunda: Borik asit, biyokütlede B–O–C bağları oluşturarak ısıl stabiliteyi artırmıştır. Asetik asit ve furfural gibi küçük moleküllerin verimi önemli ölçüde artarken, fenolik ürünlerin üretimi azalmıştır. Borik asit/odun unu oranı 2 olduğunda, asetik asit içeriği %91,28'e ulaşmıştır (14 kat artış). Yüksek sıcaklıkta borik asidin etkisi daha belirgin hale gelmiştir. Bu sonuçlar, borik asidin piroliz ürünlerini yönlendirmede ve seçici asetik asit üretiminde etkili bir katalizör olduğunu göstermektedir (Hou vd., 2021).

Li vd. 2020 yılında yaptıkları çalışmada, dekoratif bambu liflerinin borik asit ve boraks (1:1 oranında) ile alev geciktirici işlem sonrası yanma davranışı ve piroliz özelliklerindeki değişimleri değerlendirmeyi amaçlamaktadır. Yanma davranışları konik kalorimetre ile; ısıl bozunma özellikleri ise termogravimetrik analiz (TGA) ile incelenmiştir. Tepkime kinetiği, Coates-Redfern yöntemi ile hesaplanmıştır. Alevlenme süresi %23 oranında kısalmıştır (52 s → 40 s). PKHRR ve THR değerleri sırasıyla %21,0 ve %22,2 azalmıştır. Duman üretimi parametreleri (PKSPR, TSP, ASEA) %90'dan fazla oranda düşmüştür. Piroliz sıcaklık aralığı, maksimum kütle kaybı ve tepe sıcaklık azalmıştır. Alev geciktirici işlem, pirolitik tepkimeleri baskılamış ve ısı ile duman üretimini azaltmıştır. Sonuç olarak Borik asit ve boraks kombinasyonu, dekoratif bambu liflerinin hem yanıcılığını hem de duman üretimini belirgin biçimde azaltarak etkili bir alev geciktirici sistem oluşturmuştur. Bu işlem, çevre dostu ve düşük toksisiteye sahip malzeme geliştirme açısından değerlidir (Li vd., 2020)

Liu vd. 2020 yılındaki bu çalışmada, kavak ağacının borik asit ile modifiye edilmiş silika sol ile emprenye edilmesiyle alev geciktirici performansında ve termal stabilitesinde sağlanan iyileşmeleri incelemektedir. Elde edilen bulgulara göre Bor katkısı, tutuşmayı geciktirmiş, ısı salımını ve kütle kaybını azaltmıştır. Termogravimetrik analizde artık kütle artışı ve bozunma hızında azalma gözlenmiştir. Kinetik analizler, borik asidin karbonlaşmayı katalizlediğini göstermektedir. Sonuç olarak, borik asit ile modifiye edilen silika sol, ahşap materyallerde etkili bir alev geciktirici sistem olarak öne çıkmaktadır (Liu vd., 2020).

Cheng ve Wang'ın 2017 yılında yaptığı çalışmada pirinç kabuğunun iki aşamalı pirolizi ile elde edilen biyokömürün verimi, bileşimi ve fiziksel özellikleri üzerinde borik asit (H_3BO_3) emprenye işleminin etkilerini araştırmayı amaç %2,0 borik asit ile işlenen biyokömürde en yüksek verim (%46,4), karbon içeriği (%59,3) ve kalorifik değer (22,6 MJ/kg) elde edilmiştir. Sabit karbon içeriği yaklaşık %55,4 düzeyinde sabit kalmış, borik asit miktarından önemli ölçüde etkilenmemiştir. Artan borik asit oranı, biyokömürün özgül yüzey alanını düşürmüş, bu da gözenek yapısında olumsuzluklara yol açmıştır. Sonuç olarak Borik asit katkısı, biyokömürün katı yakıt ve karbon depolama amaçlı kullanımında avantaj sağlarken, adsorban olarak kullanılacak biyokömür üretiminde önerilmemektedir (Cheng ve Wang, 2017).

Çağlar ve Aydın (2012) yaptıkları çalışmada, kalsiyum karbonat ($CaCO_3$), perlit ve potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$) katalizörlerinin, fındık kabuğu (HS), ultra yüksek moleküler ağırlıklı polietilen (UHMWPE) ve polietilen oksit (PEO) içeren karışımların pirolizi üzerindeki etkilerini araştırmaktadır. Piroliz deneyleri, 500 ve 650°C sıcaklıklarında, 15 dakikalık süreyle, parti tipi boru reaktörde gerçekleştirilmiştir. Ürün dağılımı katı, sıvı ve gaz fazlarında gravimetrik olarak değerlendirilmiştir. Katalizörlerin, özellikle HS ve polimer karışımlarının pirolizinde farklı etkilere sahip olduğu gözlemlenmiştir. $K_2Cr_2O_7$, polimer katkısıyla birlikte daha fazla gaz üretimini teşvik ederken, $CaCO_3$ ve perlit gibi katalizörler polimer olmadan daha etkili olmuş ve sıvı ürün miktarını artırmıştır. HS oranının %50'yi aşmaması gerektiği belirlenmiş olup, bu durum ticari açıdan değerlendirildiğinde, geri dönüşüm süreçlerinde sıvı yakıt üretimi bakımından önem arz etmektedir. Elde edilen bulgular, çevresel açıdan sürdürülebilir malzeme tasarımı ve geri dönüşüm teknolojileri açısından yol gösterici potansiyel taşımaktadır (Çağlar ve Aydın, 2012).

4. MATERYAL VE METOD

4.1 Malzemeler

Ayçiçeği küspesi eleme işlemi: Bu çalışmada biyokütle kaynağı olarak ayçiçeği küspesi kullanılmış ve farklı oranlarda homojen olarak eklenen borik asit katkısının piroliz ürünleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Ayçiçeği küspesi, Trakya bölgesinde faaliyet gösteren özel bir yağ üretim tesisinden temin edilmiştir. Ön hazırlık aşamasında, küspeler 10 gün boyunca oda sıcaklığında sererek doğal olarak kurutulmuştur. Ayçiçeği küspesinin seçilmesinin nedenleri hem atık yönetimi ile sürdürülebilirliğe katkı sağlamak; hemde ayçiçeği küspesinin elementel analizinin olan Tablo 4.1’de görüldüğü üzere karbon oranının %64,814 olmasıyla pirolize uygun bir malzeme olmasıdır. Yüksek karbon içeriği enerji taşıma kapasitesini artırır, dengeli karbon yapı oluşturur, yüksek yüzey alanı ve gözeneklilik sağlar (Zedeh vd., 2020).

Deneyisel çalışmaya büyük parçaları da içeren posaların seramik havanda dövülerek küçültülmesiyle başlanmıştır. Daha sonra farklı boyutlara ayırabilmek için Resim4.1 de görüldüğü gibi eleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Piroliz işleminde kullanılmak üzere ortalama bir boyut olan 425 μ m (35 mesh) elek açıklığı üzerinde kalan numune deneylerde kullanılmak üzere ayrılmıştır.

Tablo 4.1 Ayçiçek küspesinin elementel analizi

Numune	(N) %	(C) %	(H) %
425 μ m A	4,219	64,814	5,638



Şekil 4.1 Ayçiçeği küspesi eleme işlemi ve elekler üzerinde kalan numuneler



Şekil 4.2 Deneyde kullanılan 425µm göz açıklığına sahip elek üzerinde kalan ayçiçeği küspesi

Borik Asit Çözeltisini Ayçiçeği Küspesine Homojen Karıştırma: Eti Maden İşletmeleri tarafından sağlanan borik asit ayçiçeği küspesine homojen olarak karıştırmak için dört farklı oranda borik asit çözeltisi hazırlanmıştır. İlk önce beher tartılmış ve daha sonra üzerine hacimce 50ml seviyesine kadar saf su konup tekrar tartılmış ve aradaki fark alınarak saf su miktarı tespit edilmiştir. Daha sonra saf su içine ayrıca 0,8gr olarak tartılmış borik asit eklenip saf su içinde çözününceye kadar karıştırılmış tamamen çözündükten sonra tekrar tartılmıştır. Elde edilen çözelti önceden tartılmış petri kabına alınmış tekrar tartılmış ve bu çözelti üzerine deney için ayrılan elenmiş ayçiçeği küspesi çözelti doyuncaya kadar eklenmiştir. Bu karışım içinden saf su buharlaşınca kadar oda sıcaklığında kurumaya bırakılmış ve günlük olarak tartılarak saf suyun

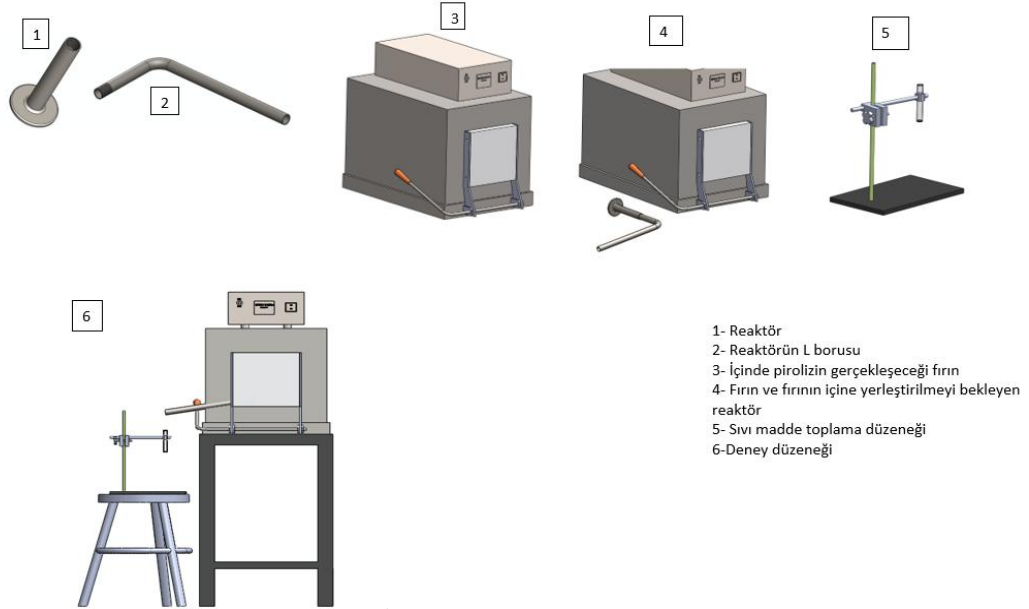
buharlaşması takip edilmiştir. Borik asitli karışım kütle sabit kalıncaya kadar tartılıp daha sonra borik asit yüzdesi hesaplanmıştır. Buharlaşma esnasında borik asitin oda sıcaklığında buhar fazına geçecek kadar uçuculuğa sahip olmadığından dolayı ayçiçeği küspesinde yüzdece ne kadar borik asit karıştırıldığı kolaylıkla hesaplanmaktadır. Saf suya katılan borik asit kütlesini kurumuş karışımın kütlesine oranlayıp ayieğine yüzde kaç borik asit karıştırıldığı tespit edilmiştir. Bu karışımın borik asit oranı %5,3 olarak hesaplanmıştır. Aynı işlem 1gr; 1,2gr ve 1,3gr olarak tekrar edilmiş ve sırasıyla oranlar %6,6; %7,8; %8,4 olarak hesaplanmıştır. 50 ml suda 1,4 gr borik asit tamamen nmediği için homojen dağılım sağlanamamıştır.



şekil 4.3 Borik Asitli zelti ve bazı oranlarda hazırlanan karışım biyokütleler

Hazırlanan homojen karışımlar, piroliz işlemine uygun olacak şekilde her biri 2 gramlık örnekler halinde ayrılmıştır. Bu yöntemde borik asidin biyokütleyle karışma oranı, başlangıçta çözödürölen borik asit miktarının, kurutma sonrası elde edilen nihai karışımın kütesine oranı olarak tanımlanmıştır. Borik asidin erime noktası yaklaşık 300°C olduğundan oda sıcaklığında borik asit molekülleri uçucu özelliğe sahip değildir ve gaz fazına geçmez. Oda sıcaklığında yapılan kurutma işlemi sırasında suyun buharlaşmasıyla borik asit ortamda katı formda kalmıştır. Kurutmanın oda sıcaklığında yapılmasının temel nedeni, etüvdeki yüksek sıcaklıkta biyokütlede bulunan değerli uçucu yağların kaybolma riskinden dolayıdır.

Piroliz Deneyi



Şekil 4.4 Piroliz deney düzeneği

Piroliz işlemi, literatürde Çağlar ve Demirbaş (2002) tarafından tanımlanan ve Şekil 4.4 de şematik olarak gösterilen özel bir sistem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Reaktör, iç çapı 17,0 mm, dış çapı 25,0 mm ve yüksekliği 127,0 mm olan paslanmaz çelikten imal edilmiş silindirik bir tüpten (1) oluşmaktadır. Reaktörün üzerinde L şeklinde sıvı ürünü alabildiğimiz ve gaz ürünün egzoz yaptığı bir boru (2) bulunmaktadır. Deneyden önce Şekil 4.1. de görölen 3 numaralı kül fırını açılıp istenen sıcaklığa yani 400°C'ye gelinceye kadar ısıtılmıştır. Fırın ısınırken numune deney için hazırlanmıştır. Bunun için Şekil 4.4 de görölen 1 numaralı silindirik reaktör ilk olarak tartılmış daha sonra 2 numaralı L boru tartılmıştır. Reaktör içine konulmak üzere elek

açıklığı 425µm olan elek üzerinde kalan ayçiçek küspesinden 2 gr tartılarak reaktör içine yerleştirilmiştir. Piroliz sonucunda elde edilen sıvı ürünü almak için deney tüpü tartılıp ve Şekil 4.4 de bulunan 5 numaralı sistemdeki gibi deney tüpü tutucuya sabitlenmiştir. L boru ile reaktör birleştirilmiş ve daha sonra 400°C sıcaklıktaki fırına dikey konumda yerleştirilerek piroliz işlemi başlatılmıştır. Sıvı ürünün toplanabilmesi için 5 numaralı düzenek kurulmuş ve 6 numaralı düzenek şeklinde önceden tartılmış cam tüp L borunun çıkış ucuna konumlandırılmış ve oksijensiz ortamda piroliz işlemi başlatılmıştır. Piroliz işlem süresi 30 dakika olarak belirlenmiştir. Bunun nedeni olarak sıvı ürün çıkışı önceden yapılan deneme deneylerinde izlendiğinden yaklaşık 30 dakikaya kadar sürmesinden kaynaklanması sürenin belirlenmesini sağlamıştır. İşlem sonunda sıvı ürünün toplandığı cam tüp tekrar tartılarak başlangıçtaki kütle ile arasındaki fark alınarak sıvı ürünün kütlesi tespit edilmiştir. Katı ürün için silindirik reaktör L boru takılı olarak oda sıcaklığında soğumaya bırakılmış gaz ürün toplanmayıp ürün miktarı sıvı ve katı ürün kütlelerinin toplanıp başlangıçtaki ürün kütlesinden çıkartılmasıyla sadece miktarı tespit edilmiştir. Reaktör soğuduktan sonra L borudan ayrılarak reaktör içindeki katı ürün miktarı tartılarak bulunmuştur. L boruda pirolizden önce ve sonra tartılarak içerisinde kalan sıvı kalıntıların kütlesi tespit edilmiştir. Bu işlemler hem katkısız biyokütle için hem de homojen karıştırılmış borik asitli biyokütle için farklı sıcaklıklarda tekrarlanmıştır. Elde edilen ürünlerin kütleleri piroliz öncesindeki biyokütlenin kütlesine ayrı ayrı bölünerek katı, sıvı ve gaz ürünlerin yüzdelik oranları hesaplanmıştır. Daha sonra farklı sıcaklıklarda 400; 450; 500 ve 550°C piroliz deneyleri her karışım için tekrarlanarak gerçekleştirilmiştir.

Reaktör ile birleştirilen L boru her defasında sırası ile tiner ve aseton ile temizlenmiş ve kuruduktan sonra her defasında da tartılmıştır. Deney esnasında çekilmiş bazı kareler Şekil 4.5 ve Şekil 4.6 da verilmiştir.



Şekil 4.5 Deneyden kesitler

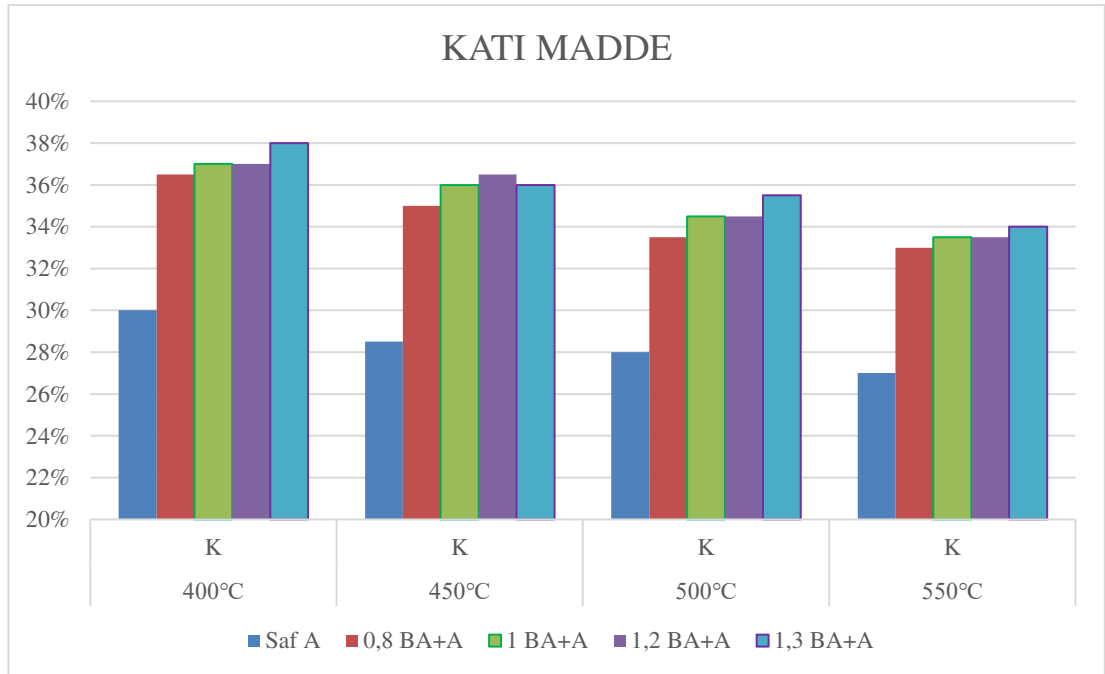


Şekil 4.6 Piroliz ürünleri biyokütle ve biyoyağ

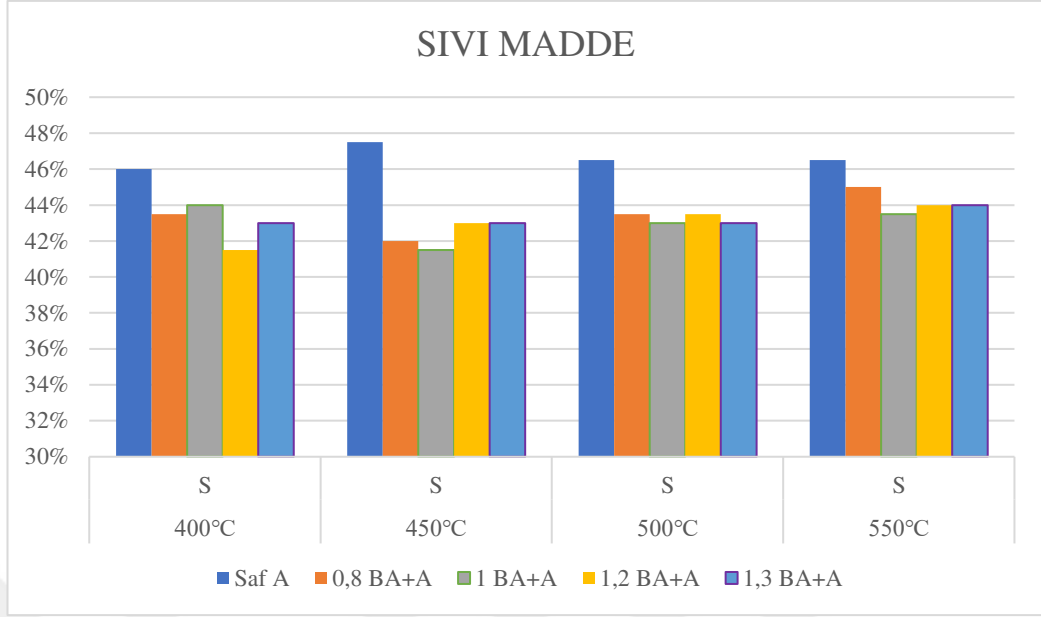
5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Piroliz sonrası ürün oranları Grafik 5.4'te toplu olarak verilmektedir. Grafik 5.2'de sadece katı ürünlere ait olan farklı sıcaklıklarda (400-450-500-550°C) pirolize edilen ayçiçeği küspesi örneklerinin, borik asit (BA) katkı oranına bağlı olarak değişen katı madde (biyokömür) oranlarını göstermektedir. Saf A borik asit içermeyen örnek, diğer gruplar ise sırasıyla %5,3; %6,6; %7,8; %8,4 (0,8gr; 1,0gr; 1,2 gr ve 1,3 gr) olarak katkılanmış BA içeren örneklerdir.

Saf ayçiçeği küspesi (Saf A), her sıcaklıkta en düşük katı ürün verimini göstermiştir. Borik asit ilavesi, katı ürün verimini tüm sıcaklıklarda belirgin biçimde artırmıştır. Verim artışı 400°C de en yüksektir ve BA oranı arttıkça özellikle 1,2 BA+A (%37-%36,5) ve 1,3 BA+A(%38-%36) oranlarında zirve yapmaktadır. 500°C ve 550°C'de, borik asit katkılı örneklerde verim artışı devam etse de fark azalmaktadır. Sıcaklık etkisiyle katı ürün oranında düşüş yaşanmaktadır. Bu durum literatür ile örtüşmektedir (Hou vd., 2015).



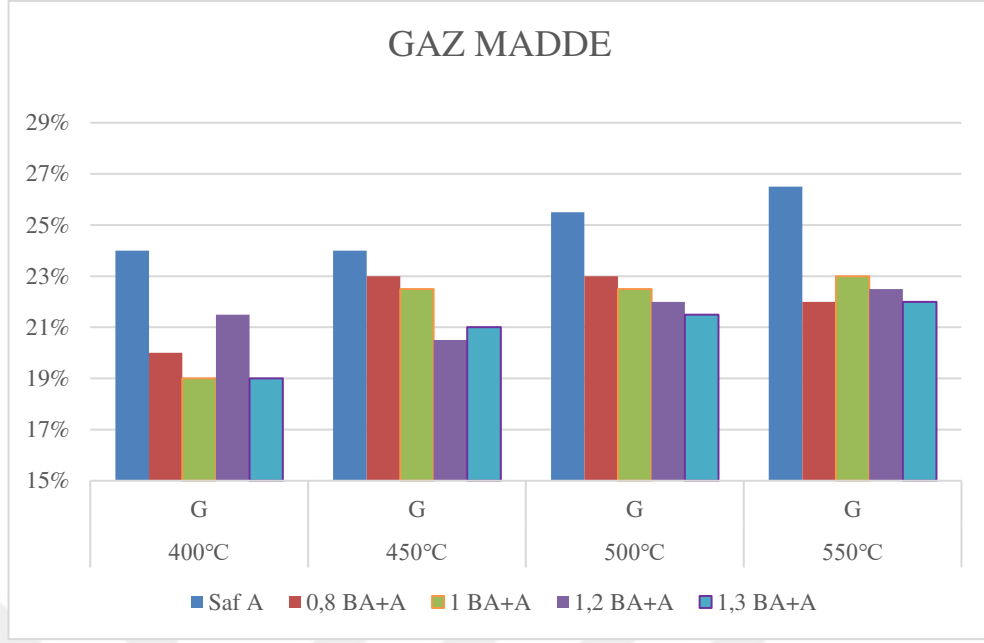
Grafik 5.1 Prolizden elde edilen katı madde miktarını gösteren grafik (biyokömür)



Grafik 5.2 Prolizden elde edilen sıvı madde miktarını gösteren grafik (bio-oil)

Grafik 5.2 de ayçiçeği küspesi (Saf A) ve farklı oranlarda borik asit (BA) katkısı (%5,3; %6,6; %7,8; %8,4) içeren numunelerin, 400°C-550°C arasında pirolize edilmesiyle elde edilen sıvı ürün (biyo-yag) oranlarını göstermektedir.

Saf küspede (Saf A) sıvı ürün verimi her sıcaklıkta en yüksek düzeydedir. 450°C de en yüksek (%48) verimdedir. Borik asit katkılı numuneler arasında sıvı ürün veriminin yüksek olduğu sıcaklık ve numune 400 °C de 1BA+A (%6,6) örneğindeki verim olduğu görülmektedir. 450°C'de BA katkısı olan tüm örneklerde sıvı verimi belirgin şekilde azalmış, ancak 500-550°C'de bu fark neredeyse dengelenmiş ve hafif artış göstermiştir. Genel olarak bakıldığında BA katkısı sıvı ürün verimini düşürmektedir. Katkısız numunelerden elde edilen sıvı ürün miktarı 450°C de artmış sonraki 500 ve 550°C lere hafif azalma sergilemiş fakat oran olarak yine de sıcaklığın artmasıyla sıvı ürün verimi artmıştır.



Grafik 5.3 Prolizden elde edilen gaz madde miktarını gösteren grafik (biogas)

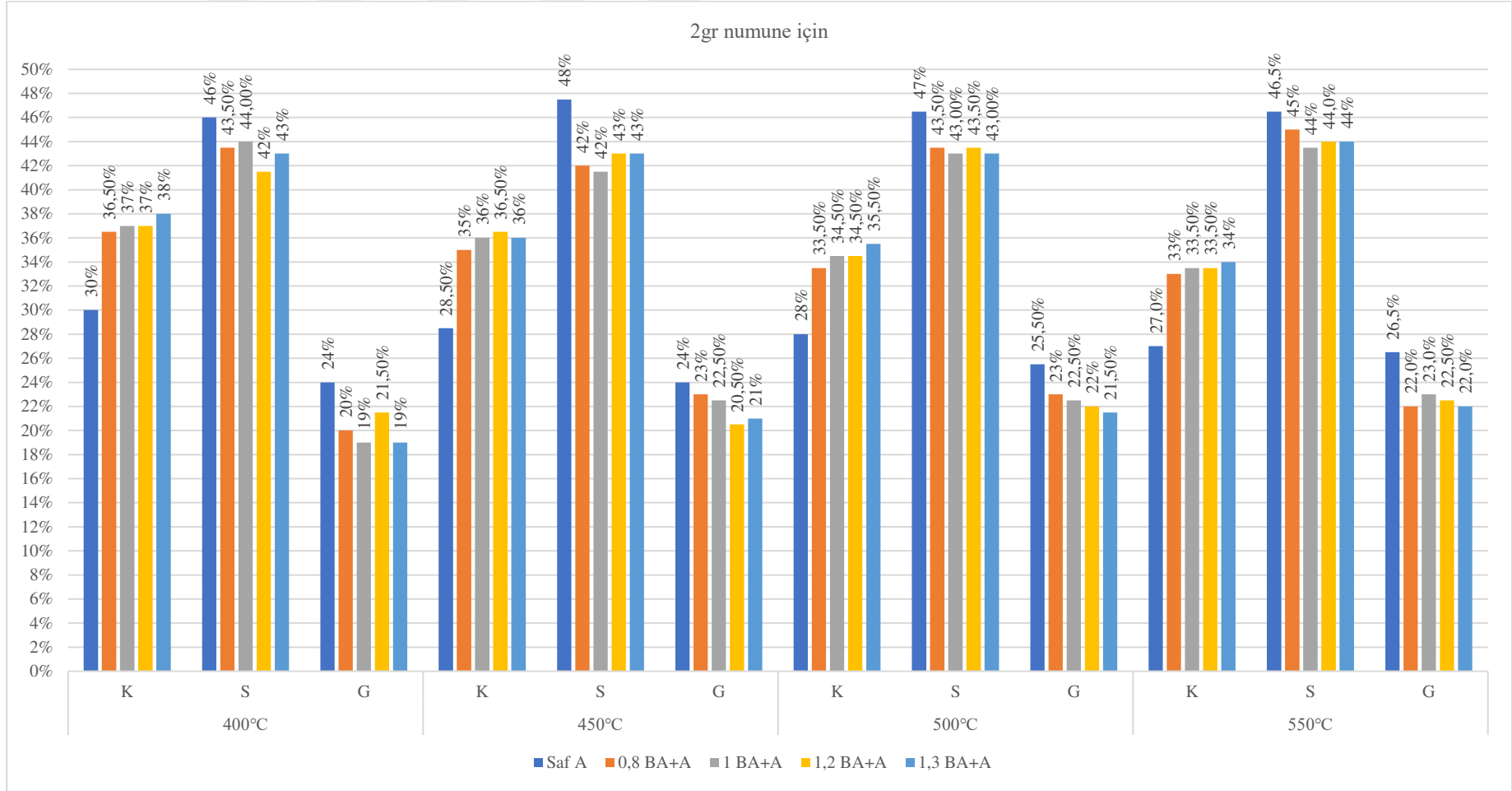
Bu grafik, 400°C ile 550°C arasında farklı sıcaklıklarda pirolize edilen ayçiçeği küspesi örneklerinin, farklı oranlarda borik asit (BA) içermesi durumunda elde edilen gaz ürün (biyo-yag) verimini göstermektedir. Saf A (borik asitsiz) numunelerde gaz ürün verimi her sıcaklıkta en yüksektir. Kendi içinde en yüksek verim 550 derecede %26,5 olduğu görülmektedir. Genel olarak bakıldığında borik asit katkısı arttıkça gaz ürün verimi her sıcaklıkta düşmekte fakat BA katkılı ürünler için de sıcaklık arttıkça gaz ürün verimi artmakta yada nispeten eşit oranlarda kalmaktadır. Genel olarak bakıldığında 400°C sıcaklıkta 1BA+A(%6,6) ve 1,3BA+A(%8,4) örneklerinde gaz ürün oranı en düşük olduğu görülmektedir.

Bütün numunelerden elde edilen piroliz ürünlerinin oranları Tablo 5.1 de verilmiştir. Bütün sıcaklıklardaki piroliz ürün verimlerinin bütünü gösteren grafik ise Grafik 5.4 de gösterilmektedir.

Elde edilen bulgular Ateş vd., 2024; Cheng ve Wang, 2017; Hou vd., 2015; Hou vd., 2021; Sarıoğlu ve Aktaş 2024 tarafından yapılan çalışmalarla da desteklenmektedir.

Tablo 5.1 Piroliz işleminden elde edilen veriler

Numune	400°C			450°C			500°C			550°C		
2gr	Katı	Sıvı	Gaz	Katı	Sıvı	Gaz	Katı	Sıvı	Gaz	Katı	Sıvı	Gaz
Saf A	30%	46%	24%	28,50%	48%	24%	28%	47%	25,50%	27,0%	46,5%	26,5%
0,8 BA+A	36,50%	43,50%	20%	35%	42%	23%	33,50%	43,50%	23%	33%	45%	22,0%
1 BA+A	37%	44,00%	19%	36%	42%	22,50%	34,50%	43,00%	22,50%	33,50%	43,5%	23,0%
1,2 BA+A	37%	42%	21,50%	36,50%	43%	20,50%	34,50%	43,50%	22%	33,50%	44,0%	22,50%
1,3 BA+A	38%	43%	19%	36%	43%	21%	35,50%	43,00%	21,50%	34%	44%	22,0%



Grafik 5.4 Beş farklı numunenin 400; 450; 500; 550°C sıcaklıklardaki pirolizinden elde edilen katı, sıvı, gaz formundaki ürün oranları

5.1 Elementel Analiz

Elementel analiz, bir maddenin hangi elementleri ve bu elementlerin hangi oranlarda içerdiğini belirlemek için yapılan temel bir kimyasal analiz yöntemidir. Numunelerin elementel analizi Şekil 5.1 de görülen elementel analiz cihazı (Eurovector EA3000-Single) ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.1 Elementel analiz cihazı (Eurovector EA3000- Single)

Tablo 5.2, ayçiçeği küspesi ve farklı oranlarda borik asit (BA) katkısı içeren karışımların piroliz sonrası elde edilen ürünlerindeki karbon (C), hidrojen (H), azot (N) oranları ile türetilen C/H, C/N ve H/C oranlarını kapsamaktadır. Özellikle H/C oranının eklenmesi, biochar'ın aromatiklik derecesi ve çevresel kalıcılığı açısından daha ayrıntılı bilgiler vermektedir. H/C oranı, biyokütlenin hidrojene kıyasla karbon bakımından ne kadar zengin olduğunu gösterir. Bu oranın düşüklüğü, yapının aromatik (karbon halkalı) ve termal olarak dengede olduğunu, yüksek olması biyokütle karakterinin hala korunduğunu göstermektedir (İppolito vd., 2020)

Tablo 5.2 Numunelerin elementel analiz sonuçları

Pos	Sample Name	(N) %	(C) %	(H) %	C/H	C/N	H/C
1	Saf A	4,21	64,81	5,638	11,50	15,36	0,087
2	08 BA	4,04	42,69	5,99	7,12	10,56	0,140
3	1 BA	4,28	42,06	6,06	6,94	9,82	0,144
4	1,2 BA	4,98	39,79	5,96	6,67	7,98	0,150
5	1,3 BA	3,81	40,15	5,98	6,71	10,53	0,149
6	A 400	1,51	61,78	2,63	23,42	40,67	0,043
7	A 450	1,34	69,28	2,13	32,50	51,36	0,031
8	A 500	0,87	63,74	1,66	38,40	72,51	0,026
9	A 550	0,78	78,56	1,46	53,52	100,08	0,019
10	08 BA 400	1,41	45,62	2,76	16,49	32,29	0,061
11	08 BA 450	0,93	46,01	2,26	20,28	49,00	0,049
12	08 BA 500	0,61	64,61	2,03	31,69	105,07	0,032
13	08 BA 550	0,51	62,02	1,76	35,10	120,68	0,028

Tablo 5.2'nin devamı

Pos	Sample Name	(N) %	(C) %	(H) %	C/H	C/N	H/C
14	1 BA 400	1,14	41,07	2,61	15,71	35,93	0,064
15	1 BA 450	0,80	48,74	2,16	22,53	60,48	0,044
16	1 BA 500	1,04	63,36	1,99	31,84	60,69	0,031
17	1 BA 550	0,46	52,27	1,71	30,57	112,66	0,033
18	1,2 BA 400	1,41	49,34	2,66	18,50	34,95	0,054
19	1,2 BA 450	0,99	58,39	2,39	24,39	58,69	0,041
20	1,2 BA 500	0,43	45,18	1,69	26,61	105,07	0,038
21	1,2 BA 550	0,34	58,07	1,72	33,67	167,36	0,030
22	1,3 BA 400	1,34	54,92	2,75	19,96	40,89	0,050
23	1,3 BA 450	0,94	52,02	2,25	23,04	54,88	0,043
24	1,3 BA 500	0,40	46,15	1,57	29,23	113,40	0,034
25	1,3 BA 550	0,14	55,34	2,05	26,97	376,48	0,037

Biyokütlelerin pirolitik dönüşümlerinden elde edilen katı ürünlerin yapısal ve kimyasal özellikleri, özellikle karbonizasyon seviyesiyle yakından ilişkilidir. Elementel analiz, bu dönüşüm sürecini anlamada temel bir karakterizasyon aracıdır. Farklı borik asit katkı oranları ve piroliz sıcaklıkları altında elde edilen numunelerin C, H, N oranları ve bunlardan türetilen C/H, C/N ve H/C oranları incelenerek karbonizasyon seviyesi ayrıntılı olarak değerlendirilmiştir.

Elementel dağılım ve piroliz sıcaklığına bağlı karbon (C) oran değişimlerine bakıldığında piroliz sıcaklığı arttıkça karbon içeriği belirgin bir artış göstermiştir. Saf ayçiçeği küspesi (Saf A) %64,8 C içerirken, 550°C'de işlem gören A 550 numunesinde bu oran %78,6'ya kadar çıkmıştır. Bu durum, oksijenli ve hidrojen zengin grupların uzaklaşmasıyla karbon iskeletinin zenginleştiğini gösterir (Cheng ve Wang, 2017).

Hidrojen (H) oranlarında, hidrojen içeriği, piroliz sıcaklığı arttıkça sistematik olarak azalmıştır. Bu azalma, alifatik (halka içermeyen açık zincirli bileşikler) ve fonksiyonel grupların uçucu ürünlere dönüşmesinden kaynaklanmaktadır. A550 numunesi %1,46 H oranı ile en düşük seviyeye sahiptir. Borik asit katkılı numunelerde de oranlar benzerlik göstermiştir. Bu durum piroliz sonucunun yapının karbonlaştığı anlamına gelmektedir (Li vd., 2023)

Azot (N) oranlarında ise sıcaklık artışına paralel olarak düşüş göstermiştir. Özellikle borik asit katkılı numunelerde (1,3 BA+A 550 gibi) %0,15'e kadar düşen N içeriği, azotlu fonksiyonel grupların ayrışarak gaz fazına geçmesini yansıtmaktadır (Chen vd.,

2012). Düşüşler hem sıcaklık arttığında hem de BA katkısı arttığında N oranlarının düşüş sergilediği görülmektedir.

C/H Oranı, yapının karbonizasyon derecesini ve aromatikliğini yansıtmakta ve A 550 numunesinde %53,52 ile en yüksek seviyeye ulaşmaktadır. Düşük sıcaklıkta ve bor katkısı olmadan bu oran 6-10 aralığındadır (Saf A: 11,5). Bu, karbon işleminin düşük olduğu yapılara işaret eder.

C/N Oranı, fonksiyonel grup yoğunluğuyla bağlantılı olan bu oran, azot kaybına paralel olarak artmıştır. A450'de C/N oranı 51 iken; 1,3 BA550 numunesinde 37,6'ya kadar çıkmıştır. Yüzey aktifliğin azaldığı ve sabit karbonun arttığı bu durum, inert bir durum oluşumunun bir göstergesidir (Bird vd., 2017).

H/C Oranı, Mayer vd., 2017 yılında yaptıkları çalışmada H/C oranı $< 0,1$ olan yapılar aromatik ve kalıcı kabul edilir. A 550: 0,019 ve 1,3 BA 550: 0,037 H/C değerleriyle bu kriteri rahatça sağlamaktadır. Düşük sıcaklık ve katkısız yapılar ise 08 BA: 0,140 gibi bu eşiğin üzerindedir (Mayer vd., 2017).

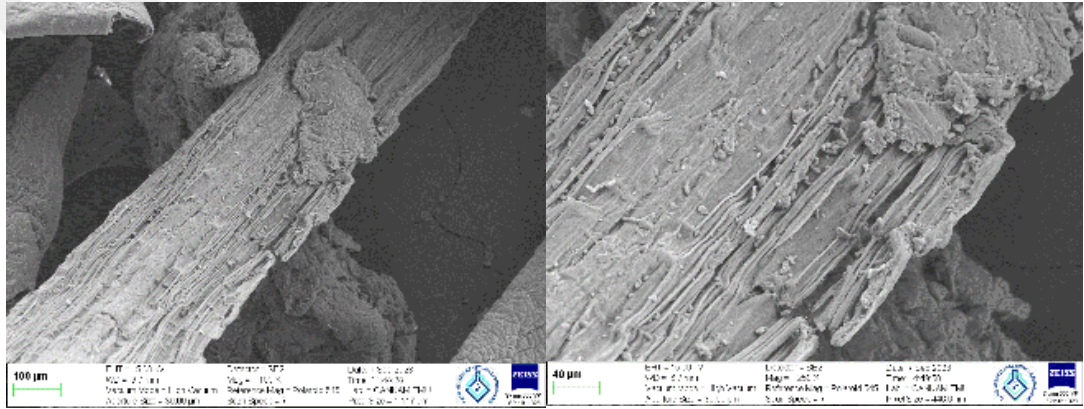
Sonuç olarak, elementel analiz verileri, piroliz sıcaklığı ve borik asit katkısının biyokömürün karbonizasyon derecesi üzerindeki etkisini açık bir şekilde ortaya koymuştur. Yüksek C/H ve düşük H/C değerleri aromatiklik ve karbon stabilitesini, yüksek C/N oranları ise fonksiyonellik kaybına rağmen inertlik kazancını yansıtmaktadır. Bu veriler, farklı uygulamalar için (enerji, tarım, adsorpsiyon) en uygun biyokömür örneğinin belirlenmesinde temel oluşturmaktadır. Verilere bakıldığında en uygun biyokömürlerin 0,8BA550 ve 1,2 BA550 numunelerinden elde edildiği görülmektedir.

5.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Malzemenin yüzey morfolojisi hakkında bilgi verir. Malzemelerin yüzey görüntüleri Şekil 5.2 de ki taramalı elektron mikroskobu (SEM) (Carl Zeiss Sigma 300 VP) ile alınmıştır.

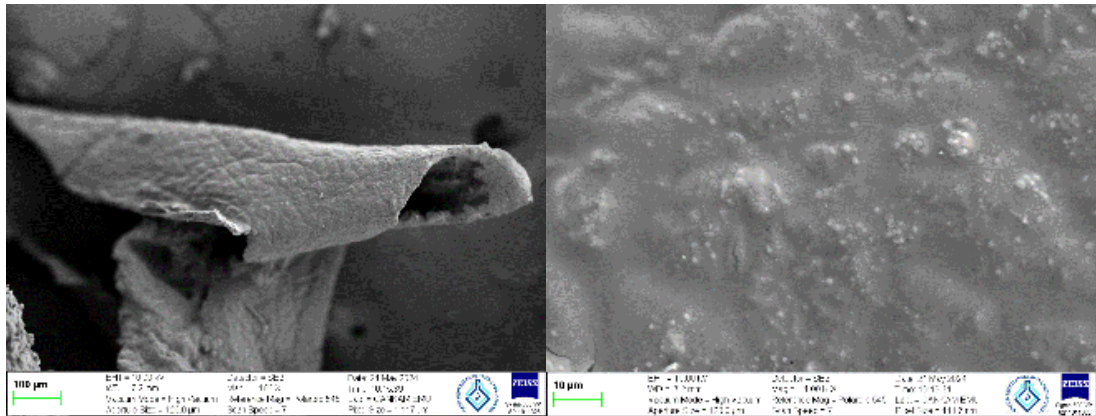


Şekil 5.2 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) (Carl Zeiss Sigma 300 VP)



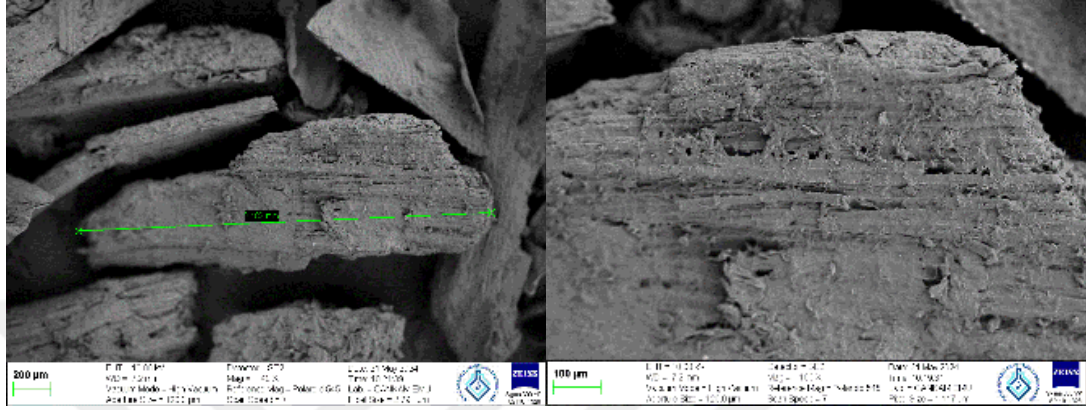
Şekil 5.3 Saf A numunesine ait SEM görüntüsü

Şekil 5.3 de katkı maddesi içermeyen bu referans örnekte, selülozik liflerin belirgin bir şekilde korunduğu görülmektedir. Yüzey yapısı düz, lifler düzgün ve gözenekli yapı yok denecek kadar azdır.



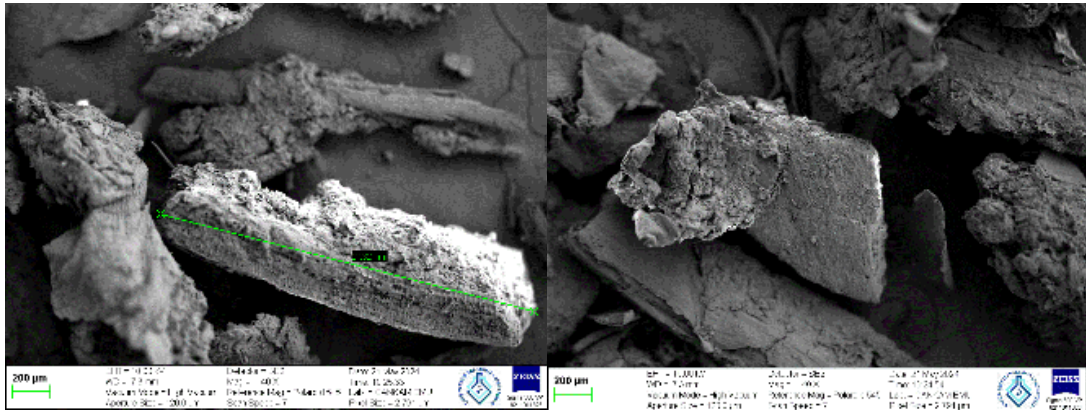
Şekil 5.4 08 BA numunesine ait SEM görüntüsü

Şekil 5.4'te borik asit katkısı başlamış olan bu örnekte, yüzeyde amorflaşma belirtileri ve daha pürüzlü bir doku dikkat çekmektedir. Gözenekli yapı yoktur. Ancak mikro boyutta kabarcıklı yapı başlangıçları seçilmektedir. Bu durum, borik asidin dönüşüme etkisinin gösterdiği düşünülmektedir.



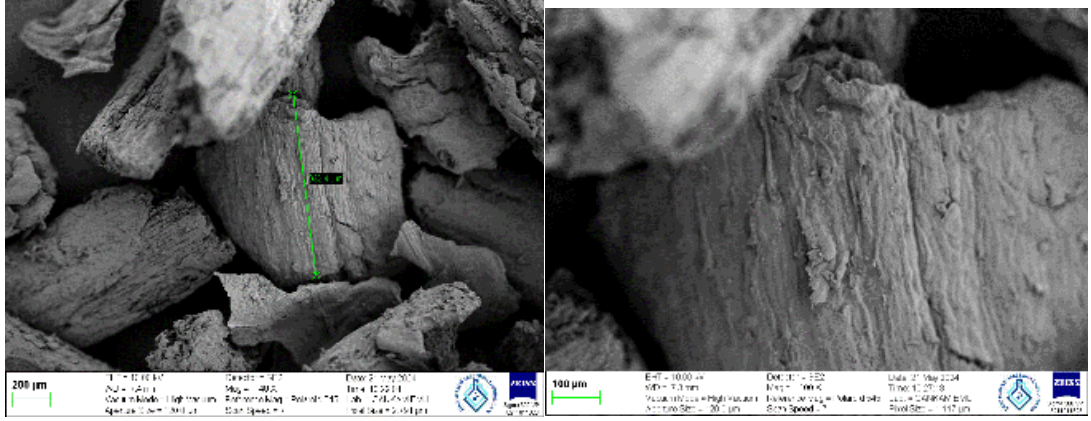
Şekil 5.5 1BA numunesine ait SEM görüntüsü

Şekil 5.5'de gözenek oluşumunun henüz düzensiz olduğu, yüzeyde katmanlanma ve çatlamların başladığı görülmektedir. Lifli yapı bozulmuş, ancak porozitenin henüz belirgin bir biçimde ortaya çıkmadığı gözlemlenmiştir. Bu morfoloji, katkı oranının düşük olması nedeniyle borik asidin yeterli gözenek geliştirme etkisi gösteremediğini düşündürmektedir.



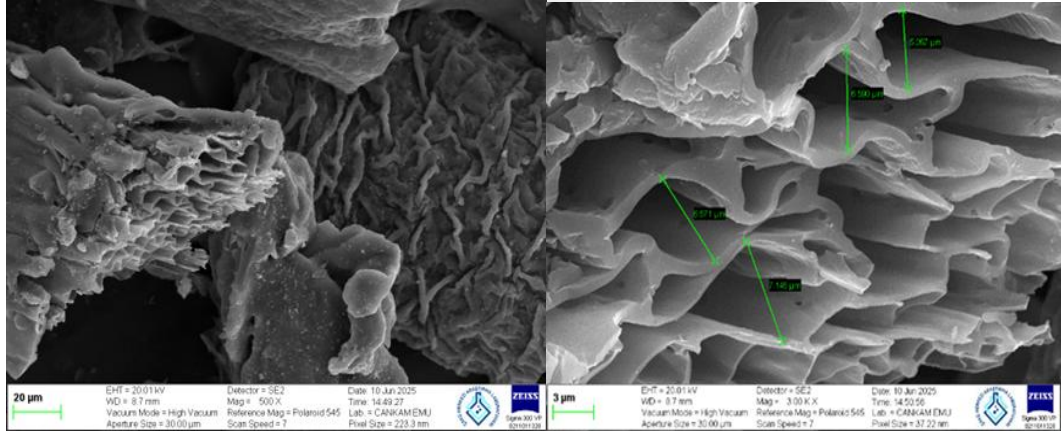
Şekil 5.6 1,2 BA numunesine ait SEM görüntüsü

Şekil 5.6'da gözenek gelişimi başlamış ve yüzey daha heterojen hale gelmiştir. Yapıdaki kırılmalar artmış, parçalı ve pütürlü yapı dikkat çekmektedir. Bu görüntü hem katkı oranının hem de piroliz sıcaklığının artışıyla aktif yüzey oluşumunun başladığını, ancak gözeneklerin henüz makro yapıda oluşmadığını göstermektedir.



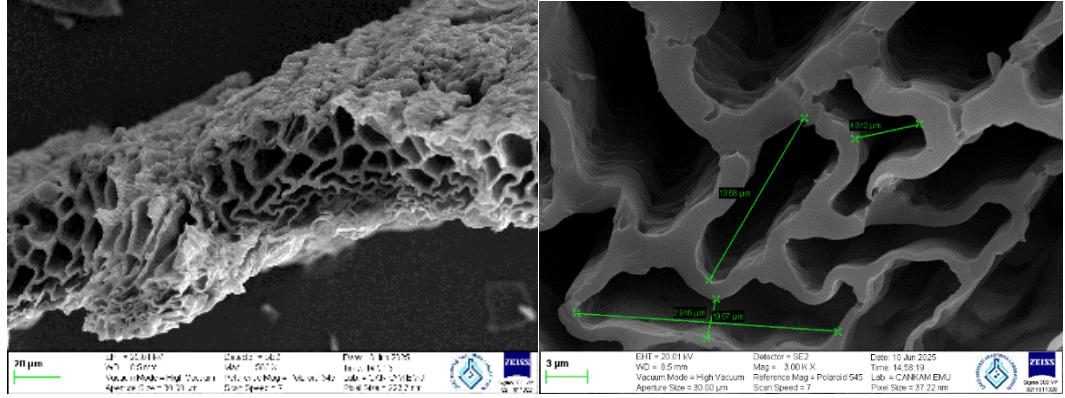
Şekil 5.7 1,3BA numunesine ait SEM görüntüsü

Şekil 5.7’de örnek, katkı oranının daha da arttığı bir durumu temsil eder. Lifsi yapı büyük ölçüde bozulmuş, yüzeyde düzensiz çatlaklar ve mikro-gözenek başlangıçları gözlemlenebilmektedir. Artan katkıyla birlikte yapısal çözünmenin ve gözenek oluşumunun arttığı anlaşılmaktadır. Buraya kadarki yapılar katkılı ve katkısız biyokütleyle ait görüntüleri içermektedir.



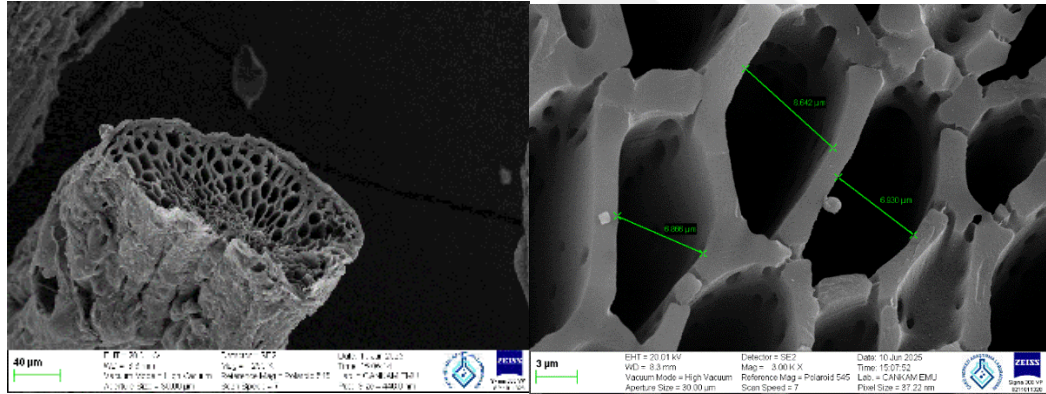
Şekil 5.8 A 400 numunesine ait SEM görüntüsü

Şekil 5.8’de biyokütlenin 400°C de yüzeyde henüz düzensiz, ince çatlaklı fakat gözenekli yapı hâkimdir. Gözenekler küçük ve bağlantısızdır. Bu yapı, düşük sıcaklık nedeniyle karbon matrisinin tam olarak oluşmadığını gösterir. Bu gözlem, Batista vd. (2018)’nin düşük sıcaklıklarda porozitenin sınırlı kaldığı ve gözenek gelişiminin sınırlı iç yüzeyle başladığını bildirdiği çalışmayla uyumludur. Gözenek boyutu 5,267-7,146 µm aralığındadır.



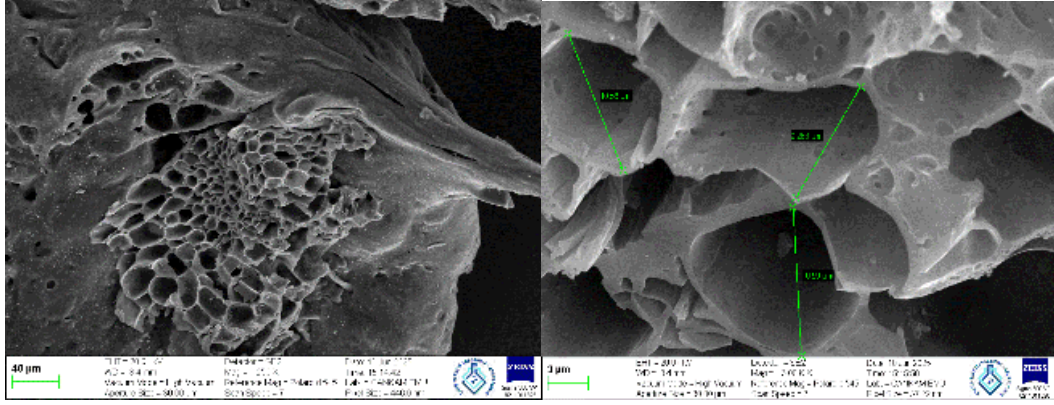
Şekil 5.9 A 450 numunesine ait SEM görüntüsü

Şekil 5.9’da gözenekler daha belirgin, çoklu ve petek benzeri hale gelmeye başlamıştır. İç içe geçmiş por yapısı SEM’de açık şekilde görülmektedir. Piroliz sıcaklığının artışıyla gözenek çapı ve bağlantınlılığı artmıştır. Bu da SEM’de gözlenen gözenek ağ yapısının termal yeniden yapılanma sonucu olduğu görülmektedir. Ortalama gözenek boyutu $4,812 \mu\text{m}$ civarındadır.



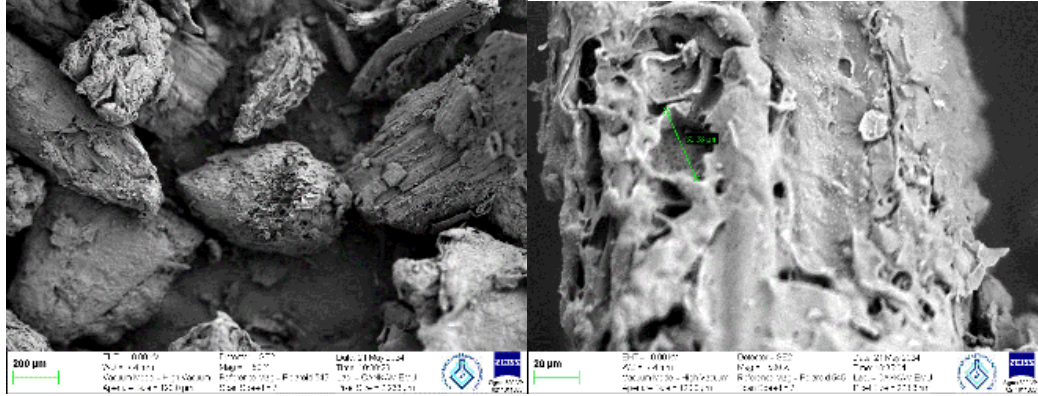
Şekil 5.10 A 500 numunesine ait SEM görüntüsü

Şekil 5.10’da gözenek çapları daha da artmış (yaklaşık $10\text{--}20 \mu\text{m}$ aralığında). Gözenek kenarları daha düzenli ve yapının mekanik kararlılığı artmış gözükmemektedir. Adsorpsiyon uygulamaları için uygun bir mikro/mezoporlu yapı oluşmuştur. Zhou vd. (2023), bu tür yapısal evrimin BET yüzey alanı ve gözenek hacmini artırdığını; bor katkısına gerek kalmadan bile sıcaklığın gözenek yapılarını optimize ettiğini bildirmiştir (Zhou vd., 2023). $6,866\text{--}8,642 \mu\text{m}$ aralığında gözenek boyutu görülmektedir.



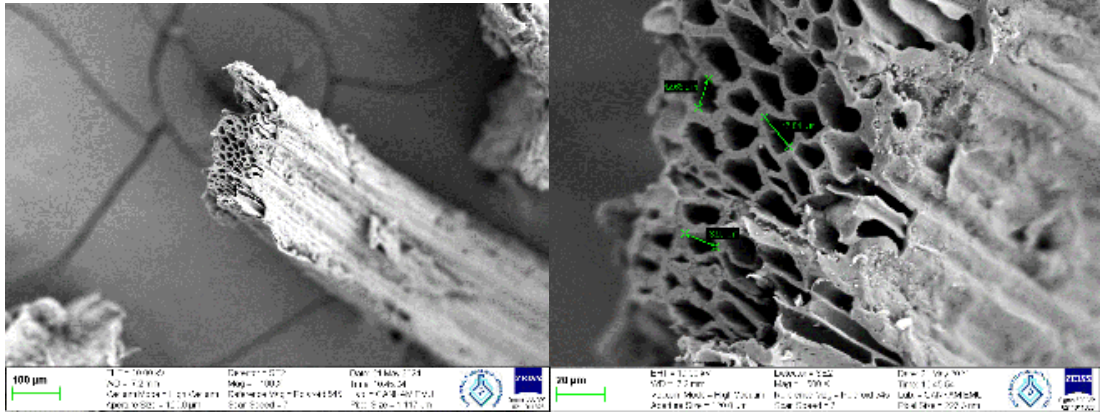
Şekil 5.11 A 550 numunesine ait SEM görüntüsü

Şekil 5.11’de en gelişmiş por yapısı bu sıcaklıkta elde edilmiştir. Gözenekler çapça büyük ($20\text{ }\mu\text{m}$ 'ye yakın), yuvarlak ve bağlantılıdır. Karbon yapının tamamen yeniden düzenlendiği, yüksek yüzey alanına sahip bir yapı meydana geldiği düşünülmektedir. 550°C civarında pirolizlenen biyokömürlerde por yapılarının çekirdek bölgelerde derinleştiğini ve por yoğunluğunun en yüksek seviyeye ulaştığını bildirmiştir (Hyvaluoma vd., 2018). Sıcaklık arttıkça gözenek boyutunun arttığı ve $10,59\text{ }\mu\text{m}$ ye çıktığını göstermektedir.



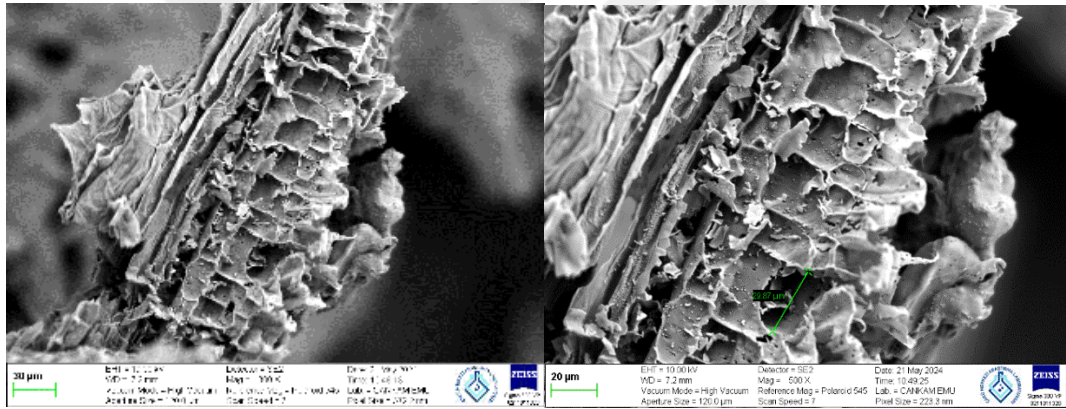
Şekil 5.12 08BA 400 numunesine ait SEM görüntüsü

Şekil 5.12’de yüzeyde çatlaklı ve kırılğan yapı hâkimdir. Sol görüntüde parçalanmış, farklı taneli yapı görülürken; sağ görüntüde bor katkısının oluşturduğu mikro gözenekli alanlar dikkat çekmektedir. Gözenekler düzensiz ama çok sayıda ve bağlantılıdır. Bu görüntü, katkının yapıyı parçalayarak gözenek oluşumuna zemin hazırladığını göstermektedir.



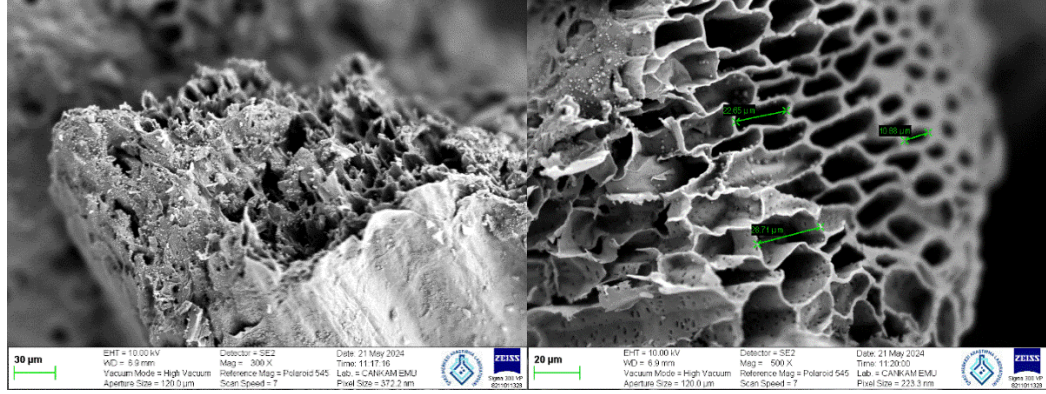
Şekil 5.15 08BA 550 numunesine ait SEM görüntüsü

Şekil 5.15'te en yüksek sıcaklıkta, gözenek yapısı tam gelişmiş petek benzeri, bağlantılı ve yuvarlak gözenekler gözlemlenmektedir. Bu yapı, borik asidin etkisini maksimuma çıkardığı sıcaklık koşulunu göstermektedir. Lifsi yapı tamamen parçalanmış, hücre benzeri bir mikro yapı oluşmuştur.



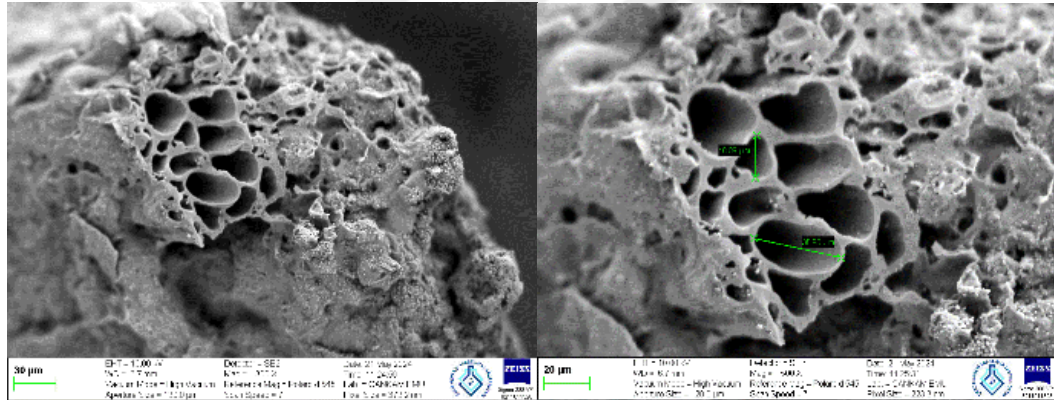
Şekil 5.16 1BA 400 numunesine ait SEM görüntüsü

Şekil 5.16'da gözenekler çok ince, kılcal ve dar yapıdadır. Yüzeyde hâlâ karbonlaşmış liflerin izi bulunmaktadır. Düşük sıcaklıkta yeterli yapısal dönüşüm gözlenmez; ancak katkı etkisiyle hafif por gelişimi başlamıştır.



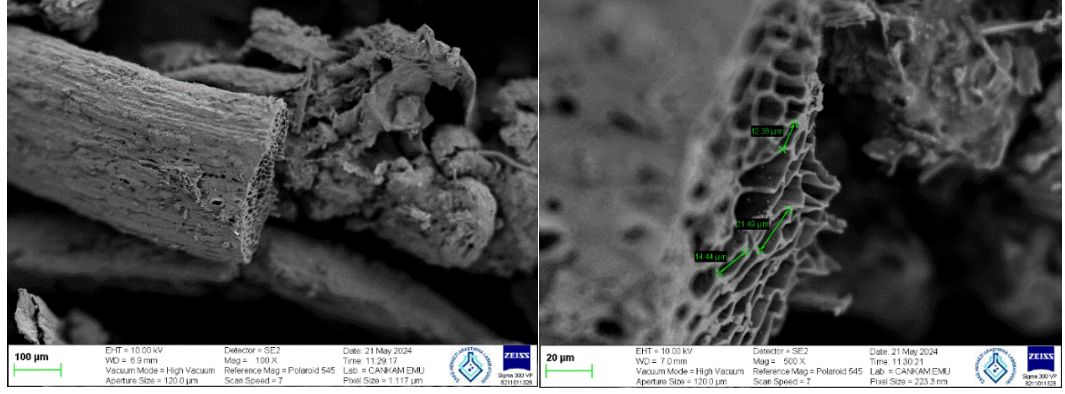
Şekil 5.17 IBA 450 numunesine ait SEM görüntüsü

Şekil 5.17'ye göre SEM görüntülerinde, gözeneklerin daha düzenli hale geldiği ve iç yapıda huni biçimli por yapısının ortaya çıktığı görülmektedir. Gözenekler 10–28 µm çapında ve homojen dağılmıştır. Bu örnek hem katkının hem de sıcaklığın etkili olduğu kritik geçiş noktalarından biridir.



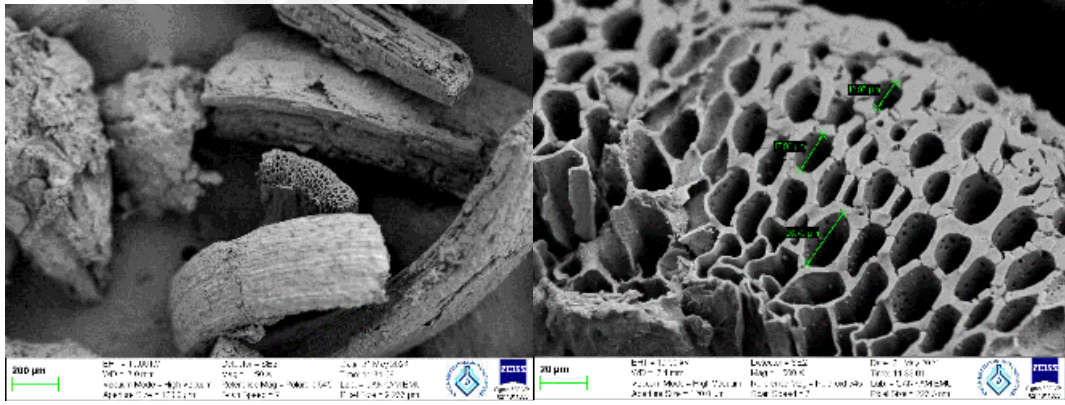
Şekil 5.18 IBA 500 numunesine ait SEM görüntüsü

Şekil 5.18'e göre gözenek çaplarının büyüdüğü ve şekillerinin daha düzgünleştiği gözlemlenmiştir. SEM görüntüsünde porlar daha derin ve iç içe geçmiş görünmektedir.



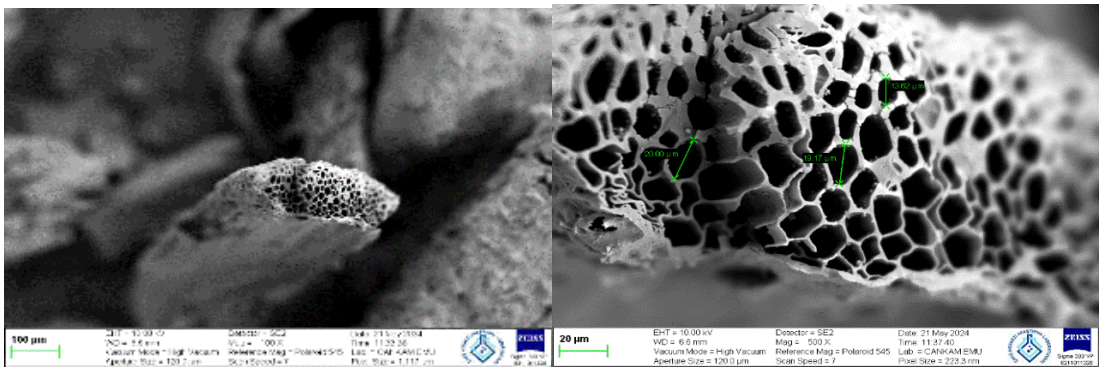
Şekil 5.19 IBA 550 numunesine ait SEM görüntüsü

Şekil 5.19’da maksimum katkı ve sıcaklık koşulunda, yüzeyde kompleks ve çok katmanlı bir gözenekli yapı gelişmiştir. Por duvarları daha ince, geçiş bölgeleri daha belirgindir.



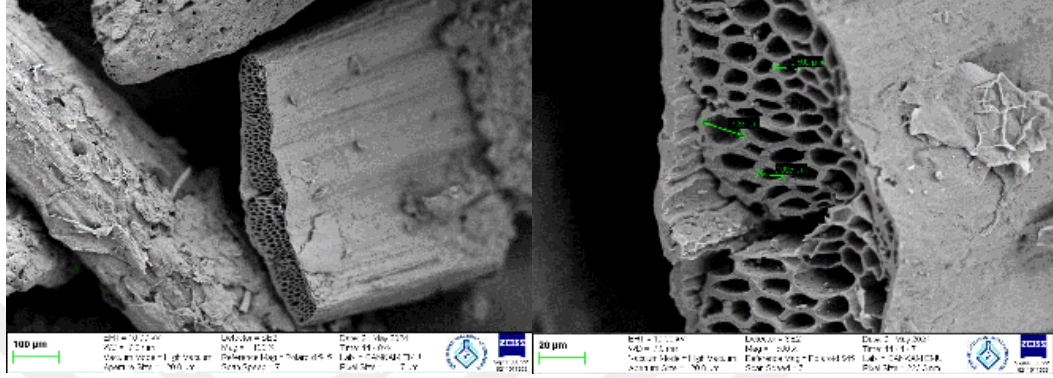
Şekil 5.20 1,2BA 400 numunesine ait SEM görüntüsü

Şekil 5.20’de lifsi yapı korunmuş; ancak yüzeyde yüzeysel mikro gözenekler gelişmeye başlamıştır. SEM görüntüsünde katkının etkisiyle gözenek açılmalarının başladığı, ancak henüz tam gelişmediği görülmektedir.



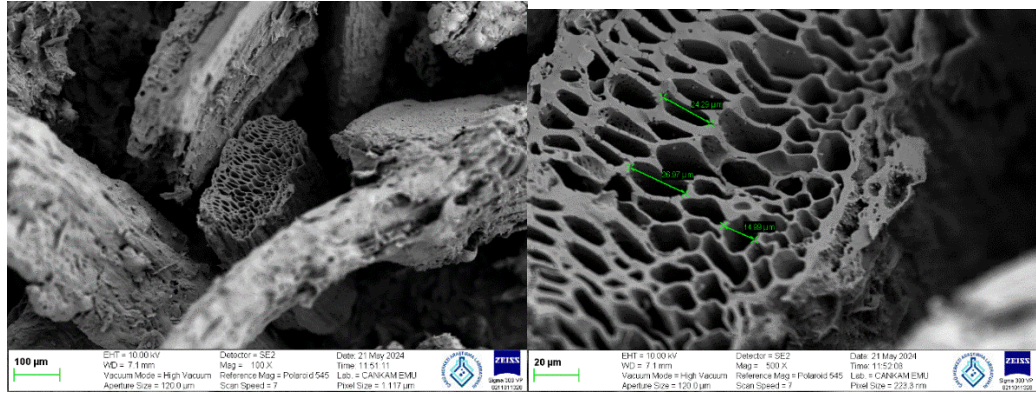
Şekil 5.21 1,2BA 450 numunesine ait SEM görüntüsü

Şekil 5.21’de petek benzeri gözeneklerin daha düzgün ve yuvarlak hale geldiği görülmüştür. Gözenek çapları oldukça homojen dağılmış, çok sayıda bağlantılı por yapısı oluşmuştur. Bu yapı, gözenekli karbon üretiminde istenen mezoporlu karakteristiği taşır.



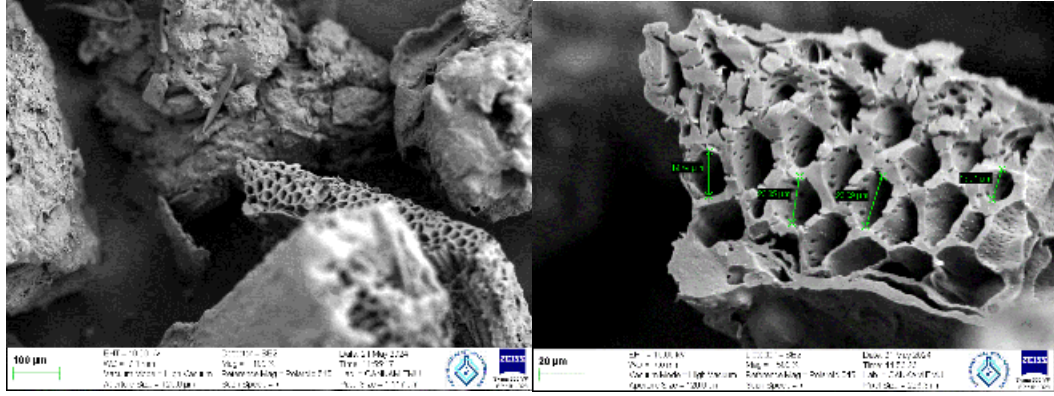
Şekil 5.22 1,2BA 500 numunesine ait SEM görüntüsü

Şekil 5.22’de SEM görüntülerinde hücre benzeri düzene sahip por yapıları öne çıkmaktadır. Gözenekler birbirine bağlı, düzgün ve yüksek hacimlidir. Bu yapı, biyokömürün yüksek performanslı yüzey alanı uygulamalarında kullanılabileceğine işaret eder.



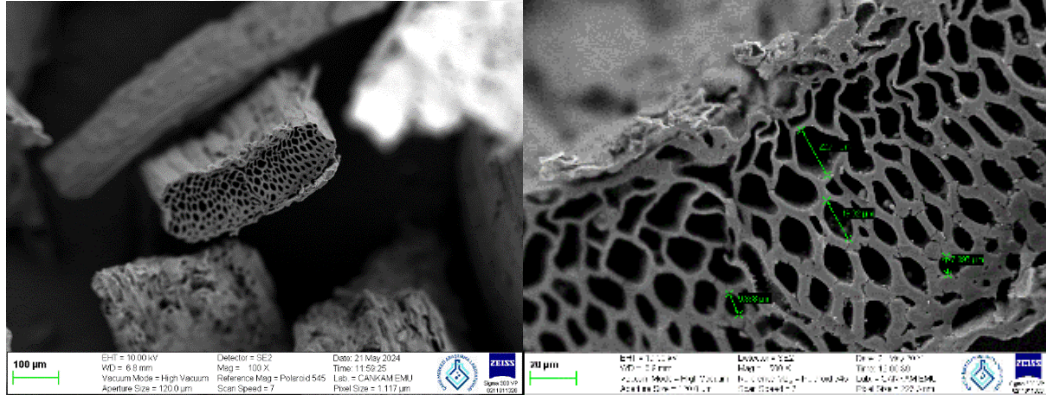
Şekil 5.23 1,2BA 550 numunesine ait SEM görüntüsü

Şekil 5.23’de yüzeyde son derece gelişmiş, petek benzeri gözenekli yapı gözlemlenmiştir. Gözenekler homojen dağılımlı, çapları 15–25 µm arasında değişmekte ve iç içe geçmiş düzenli yapılar sergilemektedir. Bu yapı, gelişmiş mezoporlu morfoloji özelliklerini yansıtarak yüksek yüzey alanı potansiyeli taşımaktadır. Katkı oranı ve sıcaklığın birlikte arttığı bu örnek, maksimum gözeneklilik ve yeniden yapılanma göstermektedir.



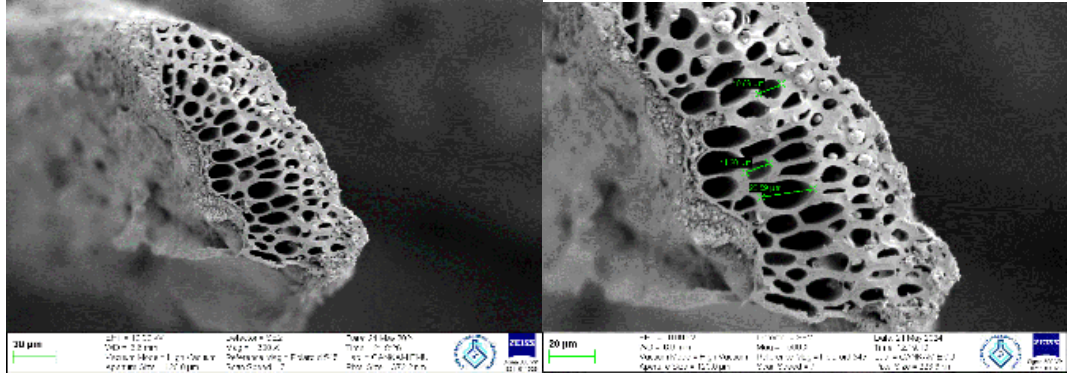
Şekil 5.24 1,3BA 400 numunesine ait SEM görüntüsü

Şekil 5.24’de düşük sıcaklığa rağmen borik asit katkısının etkisiyle gözenek oluşumu erken aşamada başlamış. Gözenekler dar, bazen düzensiz ancak çevresel kabuk yapısı oldukça sağlamdır. Bu örnek, katkı oranının artırılmasının, sıcaklık düşük olsa dahi morfolojik aktiviteyi başlattığını kanıtlamaktadır.



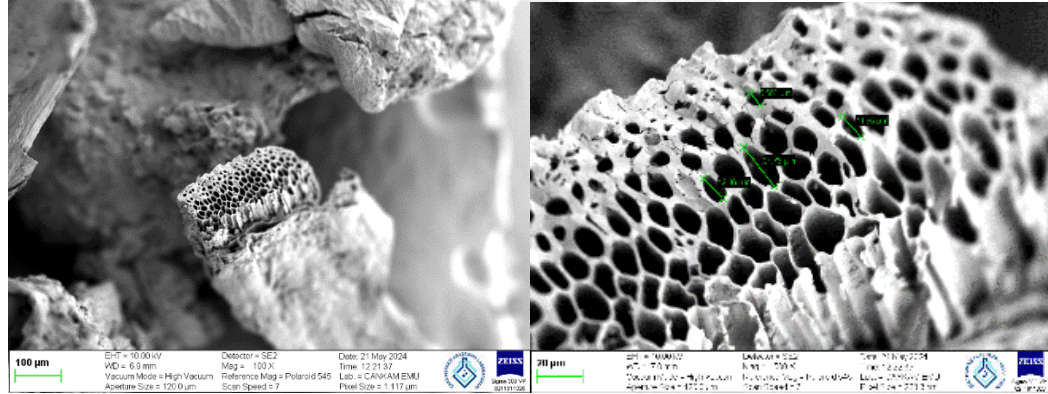
Şekil 5.25 1,3BA 450 numunesine ait SEM görüntüsü

Şekil 5.25’de petek yapı gelişmiş, gözenek çapları 10–20 µm aralığında ve düzenlidir. Gözeneklerin etrafı keskin kenarlı, yoğun ağ benzeri görünümündedir. SEM’de gözlenen düzenli ve simetrik por yapısı, malzemenin hem fiziksel dayanım hem de kimyasal reaktivite açısından uygun olabileceğini göstermektedir.



Şekil 5.26 1,3BA 500 numunesine ait SEM görüntüsü

Şekil 5.26’da SEM görüntülerinde en net gözenek homojenliği bu örnekte görülmüştür. Porlar oval ve düz kenarlı, iç yapıları açık ve bağlantılıdır. Sıcaklık ve katkı oranı sayesinde optimum morfolojiye ulaşılmıştır. Fakat BA oranının artmasıyla gözeneklerde tıkanmalar olduğu da görüntülerde açık olarak görülmektedir.



Şekil 5.27 1,3BA 550 numunesine ait SEM görüntüsü

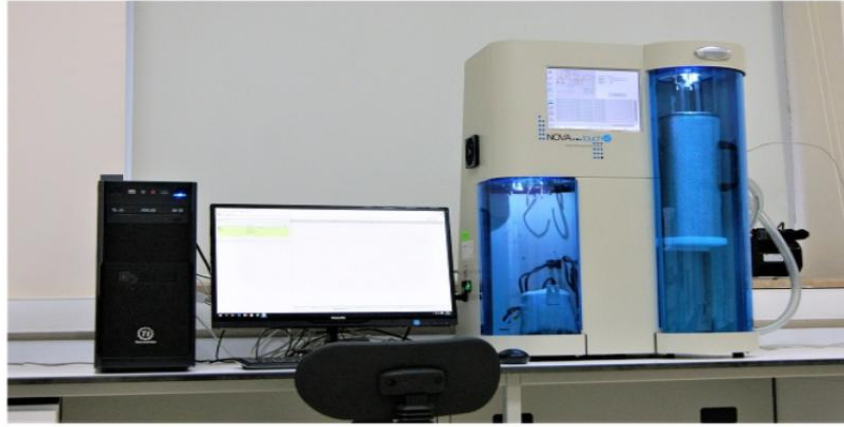
Şekil 5.27’de ise maksimum katkı ve maksimum sıcaklık kombinasyonu uygulanmış örnektir. Gözenek çapı 15–25 µm arasında değişmektedir; homojen, petek benzeri yapı net şekilde oluşmuştur.

SEM görüntülerinden elde edilen bulgular, borik asit katkısının ve artan piroliz sıcaklığının biyokömür morfolojisi üzerinde belirleyici etkiler oluşturduğunu ortaya koymuştur. Özellikle 1,3BA katkılı numunelerde 500°C ve üzeri sıcaklıklarda gözlenen düzenli petek yapılar, katkı maddesinin gözenek yönlendirici etkisini maksimum seviyede gösterdiğini kanıtlamaktadır. 1,3BA 550 numunesi, homojen, büyük çaplı ve bağlantılı gözenekleriyle yüksek yüzey alanı, adsorpsiyon kapasitesi ve kimyasal aktiflik açısından öne çıkmaktadır. Borik asit katkısının artan piroliz

sıcaklığı ile birlikte biyokömür yüzeyinde mikro ($<2\text{nm}$) ve mezogözenekli ($2\text{-}50\text{nm}$) yapılar oluşturduğu SEM görüntüleri ile doğrulanmıştır (Liu vd., 2020, Hou vd., 2021). Ancak BA oranı arttıkça yer yer gözeneklerde tıkanmalarında arttığı gözlenmektedir. Bu durum gözenekli yapıda tıkanıklık olabileceğini ve sipesifik yüzey alanında da düşüş olabileceği düşünülmektedir.

5.3 BET Yüzey Alanı Analizi (Brunauer–Emmett–Teller Teorisine Dayanan Yüzey Alanı Analizi)

BET analizi, katı malzemelerin özgül yüzey alanını ve gözenek yapısını belirlemek için kullanılan önemli bir fiziksel adsorpsiyon yöntemidir. Malzemenin gram başına düşen toplam yüzey alanını hesaplar (m^2/g cinsinden). Bu, özellikle katalizörler, adsorbanlar ve batarya malzemelerinde önemlidir. Mikro ($<2\text{ nm}$), mezo ($2\text{--}50\text{ nm}$) ve makro ($>50\text{ nm}$) gözeneklerin çaplarını ve dağılımını belirler. Malzemenin porozitesini, yapısal özelliklerini ve yüzey morfolojisini anlamaya yardımcı olur. Numuneler Şekil 5.28’de belirtilen Kastamonu Üniversitesi Merlab da bulunan BET yüzey alanı ölçüm cihazı (QUANTACHROME NOVA TOUCH LX4) ile analiz edilmiştir. Deneye başlamadan önce, numuneler içerdikleri nem ve uçucu maddelerden arındırılmak amacıyla vakum altında 300°C ’ye kadar ısıtılabilen bir degaz ünitesine yerleştirilmiştir. Saflaştırılan örnekler daha sonra, sıvı azot sıcaklığında azot gazı ile adsorpsiyon analizine tabi tutulmuştur. Bu işlem sonucunda, farklı basınç değerlerinde numunenin ne kadar azot gazı adsorpladığına dair bir "adsorpsiyon izotermi" elde edilir. İzoterm eğrisi üzerinden, BET yüzey alanı (tek veya çok noktalı analizle), mikro ve mezo gözeneklerin boyut dağılımları, toplam gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapı hesaplanmıştır.



Şekil 5.28 BET yüzey alanı ölçüm cihazı (Quantachrome nova touch 1x4)

Yüzey Alanı (Barrett-Joyner-Halenda (BJH) Yüzey Alanı)

En yüksek yüzey alanı 1,2BA (7,4 m²/g) ve 1BA (7,3 m²/g) en düşük yüzey alanı ise A550 (3,3 m²/g) örneğinde görülmektedir.

Yüzey alanı, özellikle BA (Borik asit) katkılı örneklerde genellikle artmaktadır. Ancak yüksek sıcaklıklarda özellikle 550°C bu değer düşmektedir, bu da gözeneklerin çökmesi veya sinterleşmeyi yani küçük boyuttaki malzemelerin birbirine yapışarak kompakt ve sağlam bir yapı oluşturmasını gösterdiği düşünülmektedir.

Tablo 5.3'e bakıldığında toplam gözenek hacmine bakıldığında en yüksek değer 1,2 BA 400 (0,0103 cc/g) biyokömüründe daha açık ve erişilebilir gözenekler olduğu düşünülmektedir. En düşük değer ise 1,3 BA 450 (0,0057 cc/g) biyokütlesinde görülmekte buda gözenek yapısında daralma veya kapanma olabilme durumuyla açıklanmaktadır.

Ortalama gözenek yarıçapı genellikle 1,6–1,8 nm aralığında değişmektedir. En yüksek değer A500 (2,54 nm) ürününde geniş gözenekler şeklinde olup en düşük değer ise 1,3 BA 450 (1,63 nm) ürününde daha sıkı ve küçük gözenekler şeklinde görülmektedir. Bunun nedeninin artan BA katkısı olduğu gözlenmektedir.

Tablo 5.3 Numunelerin BET yüzey analizi sonuçları

Numune	BJH Yüzey Alanı (m ² /g)	Toplam gözenek Hacmi (cc/g)	Ortalama gözenek yarıçapı (nm)
Saf A	4,82	0,007	1,88
0,8BA	5,93	0,00888	1,75
1BA	7,3	0,00952	1,81
1,2BA	7,4	0,00968	1,82
1,3BA	6,53	0,00924	1,83
A400	6,2	0,00954	1,75
A450	7,98	0,00964	1,71
A500	7,97	0,00968	2,54
A550	3,3	0,00393	1,88
0,8BA 400	4,91	0,00744	1,77
0,8BA 450	4,22	0,00594	1,69
0,8BA 500	3,88	0,0053	1,67
0,8BA 550	5,95	0,00872	1,75
1 BA 400	5,68	0,00848	1,79
1 BA 450	5,33	0,00799	1,79
1 BA 500	4,77	0,00712	1,76
1 BA 550	5,56	0,00841	1,77
1,2 BA 400	6,39	0,00918	1,84
1,2 BA 450	5,21	0,00775	1,79
1,2 BA 500	5,02	0,0751	1,78
1,2 BA 550	5,02	0,00872	1,75
1,3 BA 400	6,87	0,0103	1,75
1,3 BA 450	4,17	0,0057	1,63
1,3 BA 500	3,88	0,0053	1,67
1,3 BA 550	5,7	0,0086	1,75

BA katkısı (Borik Asit) yüzey alanı ve gözenek hacmini arttırmış ancak bu etkinin piroliz sıcaklığına bağlı olarak 400-450°C aralığında olumlu, fakat 550°C’de gözenek yapısında çökme başlamasından dolayı olduğu gözlenmiştir.

Borik asit katkılı örneklerde piroliz sıcaklığı 400-450°C de gözenek hacmi ve yüzey alanı genellikle yüksek, 500°C de düşüş yasayıp tekrar az da olsa 550°C de gözenek hacminde yükselme gözlenmektedir.

Gözeneklilik olarak katkısız biokütleden elde edilmiş A500 ürünü olup gözenek hacmi, yüzey alanı ve ortalama gözenek yarıçapı açısından en iyi ürün olarak nitelendirebiliriz. Borik asit katkılı örneklerden elde edilen ürünler arasında 1,2BA 400 ve 1,3BA 400 ürünleri aynı parametrelerde en yüksek performans gösteren ürünler olarak nitelendirebilmektedir. Bu verilere bakıldığında en iyi verime sahip olanlar yüksek performanslı adsorban veya katalizör olabilecekleri düşünülmektedir.

BET analizine göre katkısız örnekler arasında A450 ve A500 örneBA katkılılar arasında 1,2BA ve 1BA katkılı örnekler, en yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmine sahip olup, gözenek boyutları da mesopoz (2 nm altı) sınıfına girmektedir. 450°C civarındaki ısıt işlemler, en uygun gözenek yapısını koruyarak yüksek yüzey alanı sağlamaktadır. 550°C'de ise yüzey alanı ve gözenek hacmi belirgin şekilde azalmaktadır, bu da yapısal bozulma veya sinterleşmeye işaret eder. Benzer sonuçlar Chen vd., 2024 yaptıkları çalışmalarda görülmektedir.

5.4 FT-IR Analizi

FT-IR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi), moleküllerin titreşimsel özelliklerini inceleyen bir spektroskopi türüdür. Bu teknik, kızılötesi (IR) ışığın moleküler bağlara etki etmesi sonucu ortaya çıkan özgün titreşim frekanslarını analiz ederek, maddelerin yapısal özelliklerini belirlemeye olanak tanır. IR ışınları molekül içindeki bağlara ulaştığında, bu bağlarda titreşim ve rotasyon (dönme) hareketleri meydana gelir ve bu hareketlerin spektrumda bıraktığı izler yorumlanarak kimyasal yapı hakkında bilgi edinilir.

FT-IR yöntemi sayesinde iki farklı bileşiğin aynı olup olmadığı tespit edilebilir; bağ türleri, bağların pozisyonları ve molekülün aromatik ya da alifatik karakteri anlaşılabilir. Bu analizler genellikle 400-4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında gerçekleştirilir.

Numunelerin analizleri Şekil 5.29'da görülen FT-IR analiz cihazı (BRUKER Alpha) ile gerçekleştirilmiştir.

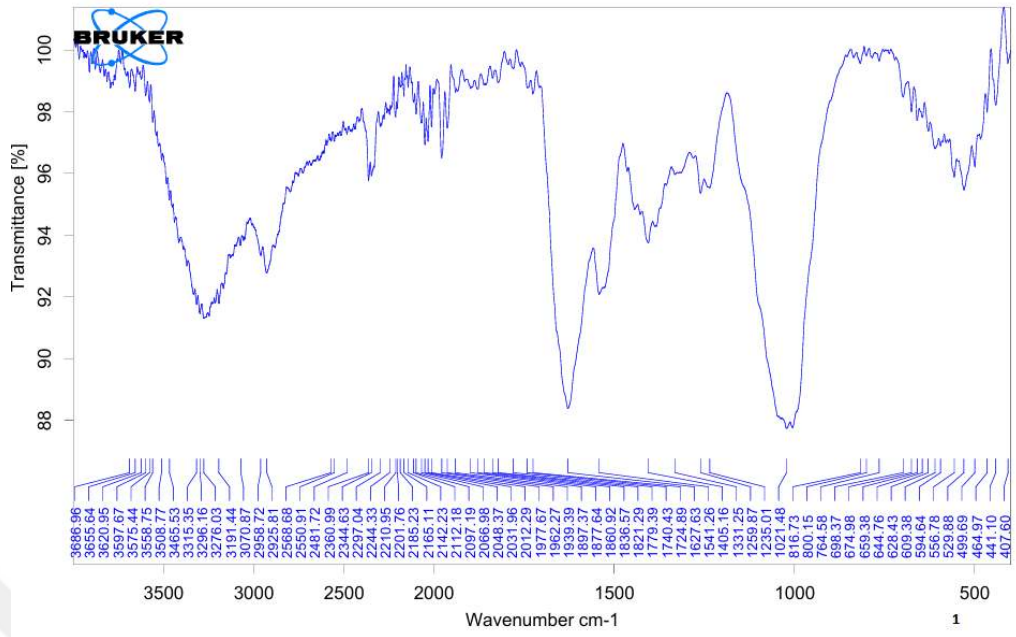


Şekil 5.29 FT-IR analizi (Fourier dönüştümlü kızılötesi spektroskopisi)

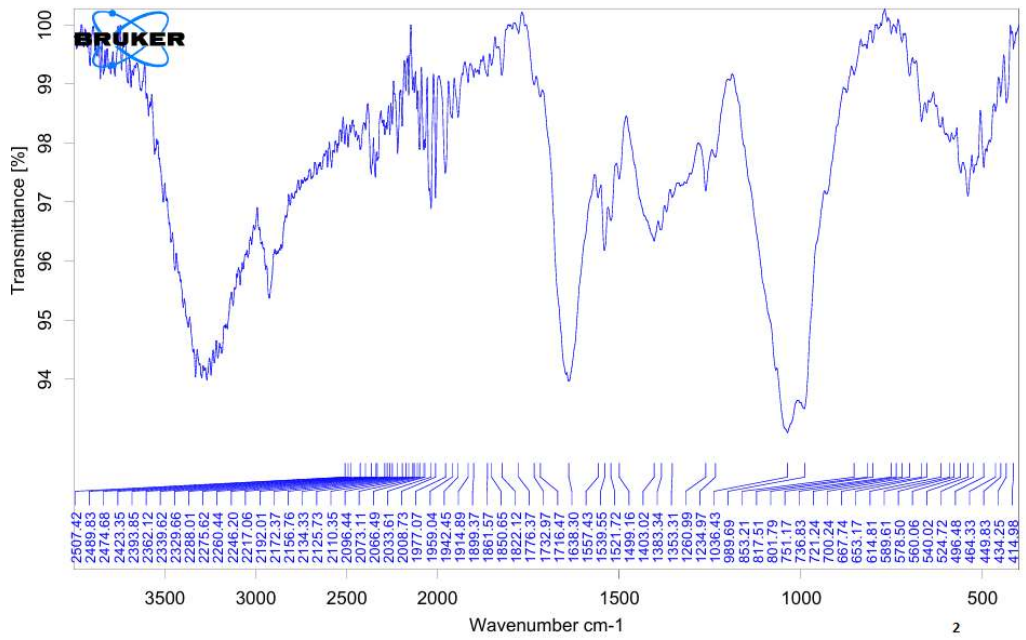
FTIR spektrumunda her fonksiyonel grup kendine özgü bir dalga sayısı aralığında (cm^{-1}) titreşim gösterir. Bu titreşimler genellikle "gerilme (stretching)" veya "bükülme (bending)" şeklindedir (Smith, 2022).

Tablo 5.4 FT-IR spektrumunda dalga sayıları ve karşılığındaki fonksiyonel grupları gösteren tablo (Smith, 2022)

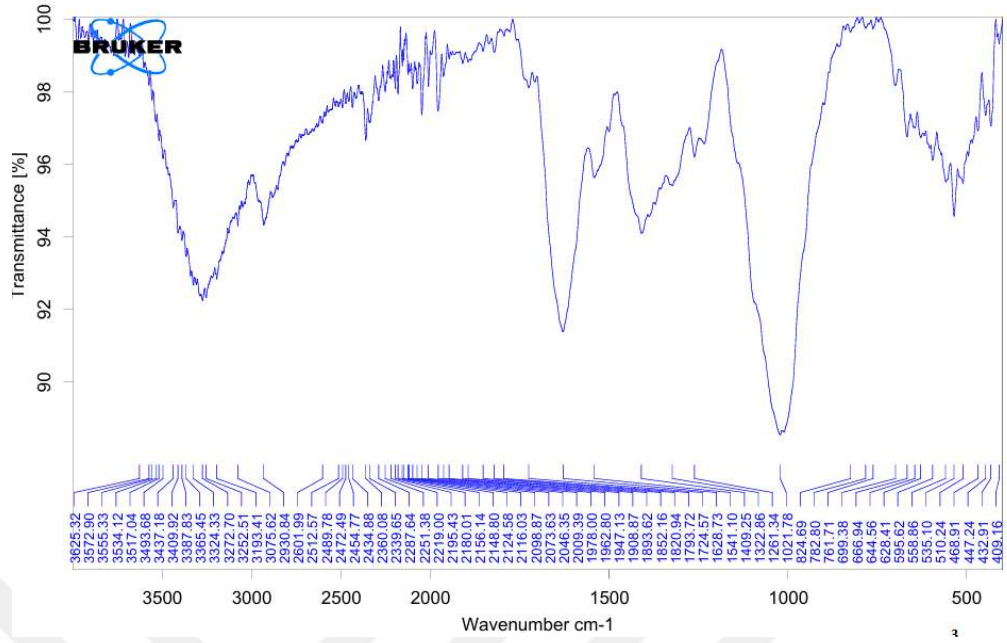
Dalga Sayısı (cm^{-1})	Fonksiyonel Grup	Titreşim Türü	Açıklama
3700–3200	–OH, –NH	O–H, N–H streç	Geniş ve yoğun, hidrojen bağı varsa daha geniş
3100–3000	Ar-H, =C–H	Aromatik/alken C–H streç	Aromatik yapıya işaret eder
2950–2850	–CH ₃ , –CH ₂ –	Alifatik C–H streç	Hidrokarbon zincirleri
~2250	–C≡N, –C≡C	Üçlü bağ streç	Zayıf pikler, nitril veya alkin belirtisi
1750–1680	–C=O	Karbonil streç	Ester, keton, asit, amid gibi gruplarda güçlü pik
1650–1580	C=C	Alken/aromatik streç	Aromatik ya da konjüge sistem göstergesi
1450–1350	–CH ₃ /–CH ₂ bükülme	Alifatik grup bükülme	Zincir yapılar
1300–1000	C–O, C–N	Streç	Esterler, eterler, aminler
900–650	=C–H bükülme	Aromatik dışı bükülme	Disubstitüe aromatik halkalar
< 700	Parmakizi bölgesi	Kompleks	Moleküle özgü titreşim modları



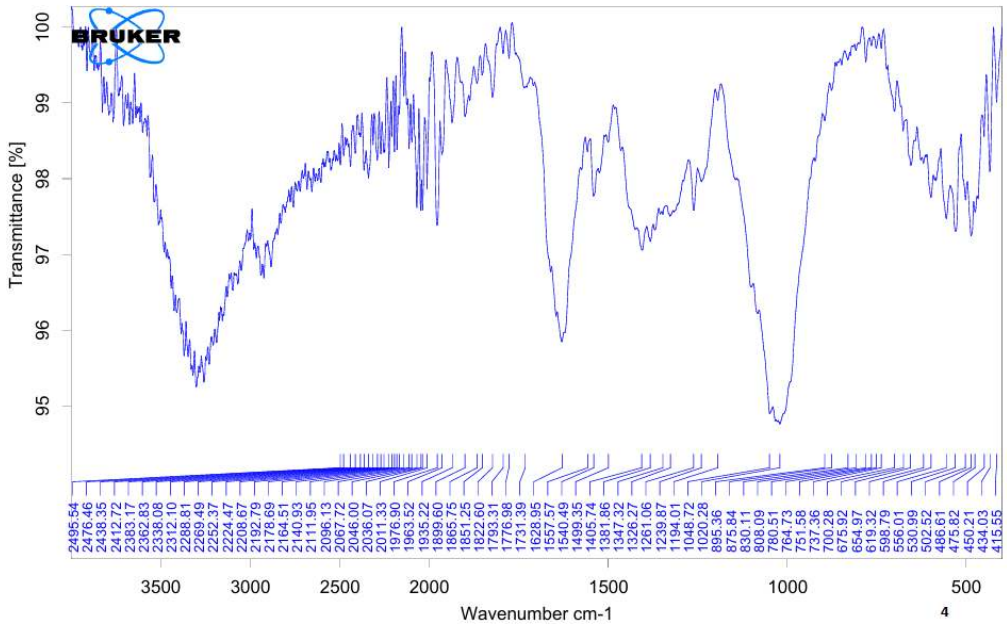
Grafik 5.5 Saf A numunesinin FT-IR spektrumu



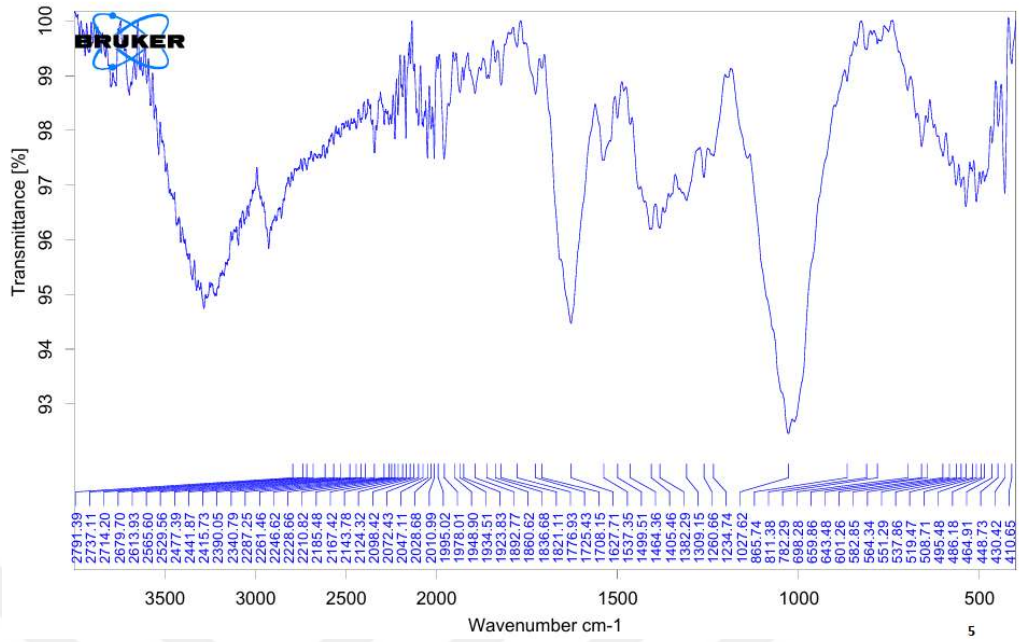
Grafik 5.6 0,8B A numunesinin FT-IR spektrumu



Grafik 5.7 1BA numunesinin FT-IR spektrumu

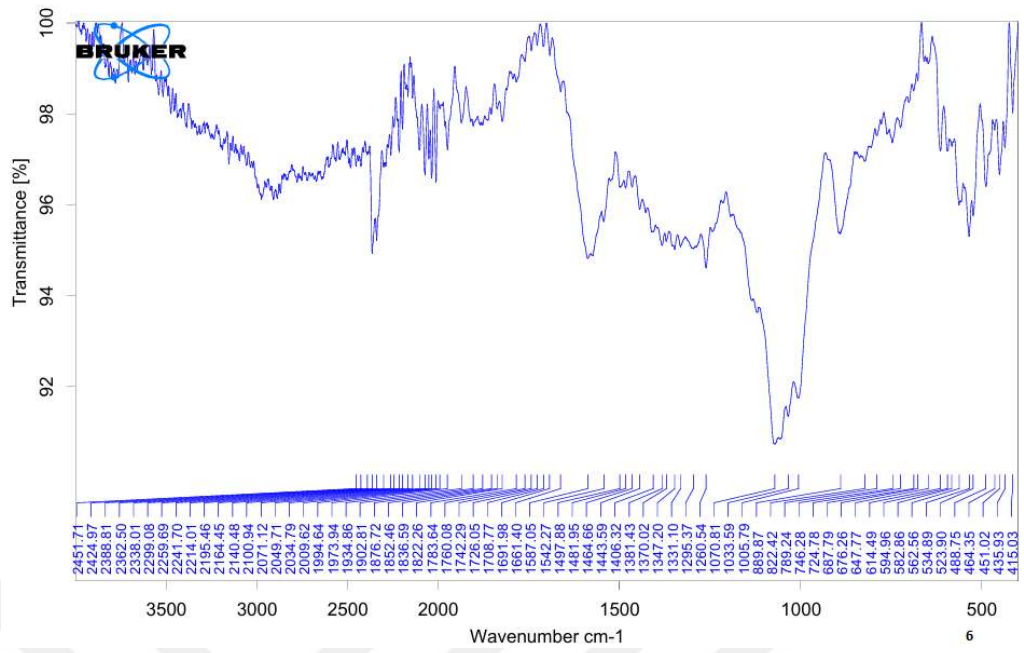


Grafik 5.8 1,2BA numunesinin FT-IR spektrumu

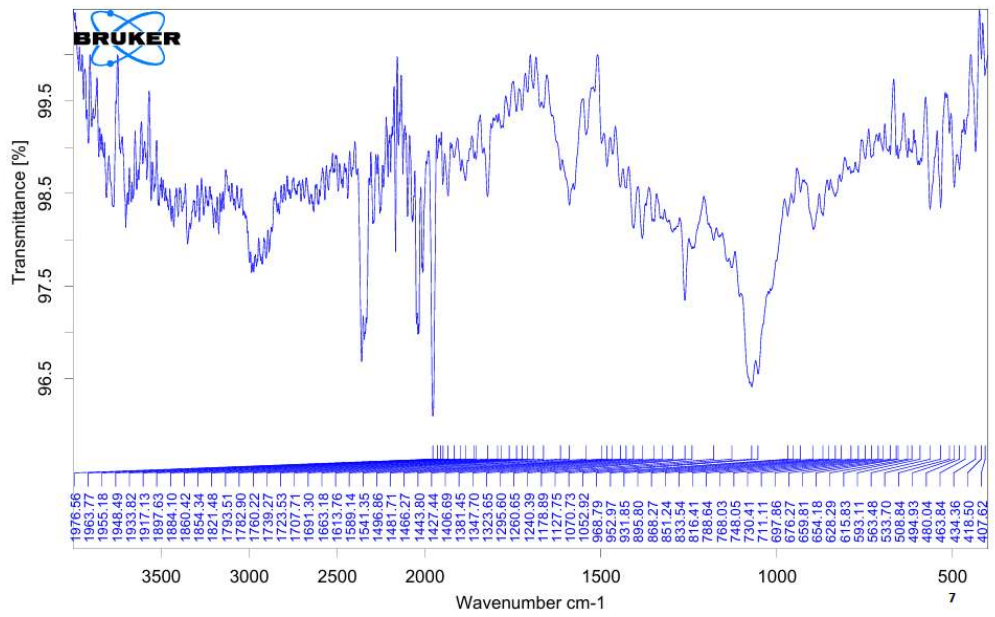


Grafik 5.9 1,3BA numunesinin FT-IR spektrumu

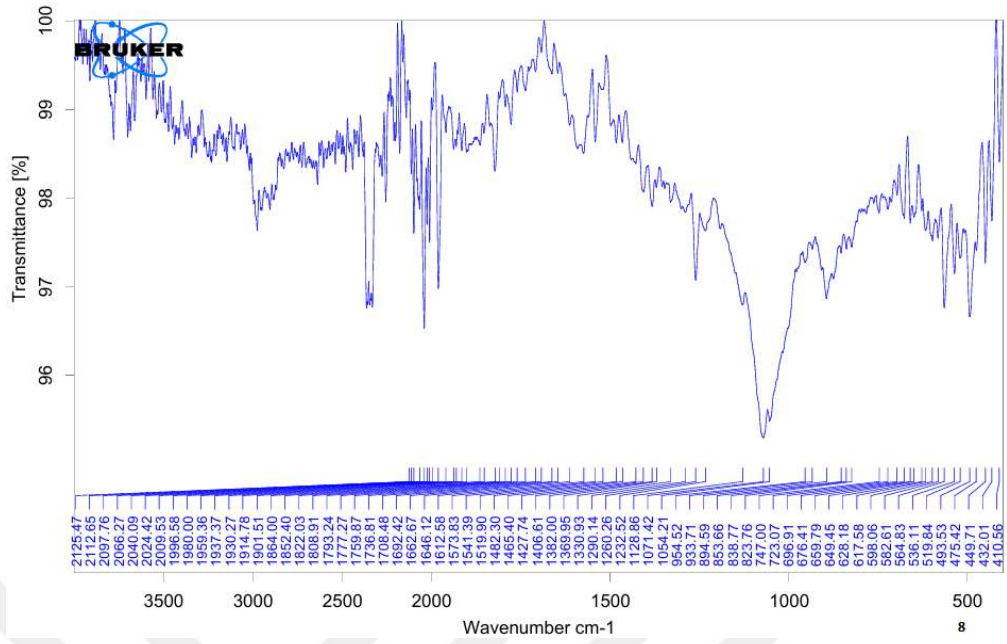
Grafik 5.5'ten başlayarak Grafik 5.9'a kadar olan spektrumlarda hammadde örneklerinin spektrumları görülmektedir. Termal bozunmanın henüz gerçekleşmediği bu benzer spektrumlarda geniş O-H bandı ($\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$) gözlemlenmiştir. Bu da lignoselülozik yapının korunduğunu açıklamaktadır. Alifatik C-H bantları ($\sim 2850\text{--}2950 \text{ cm}^{-1}$) güçlü olduğu görülmekte olup doymuş karbon zincirlerinin henüz bozulmadığı anlaşılmaktadır. C=O bandı ($\sim 1700\text{--}1750 \text{ cm}^{-1}$) ester/karboksilik yapıların varlığını göstermektedir. Bu sonuçlarda ham biyokütlenin durumunu açıkça sergilemektedir.



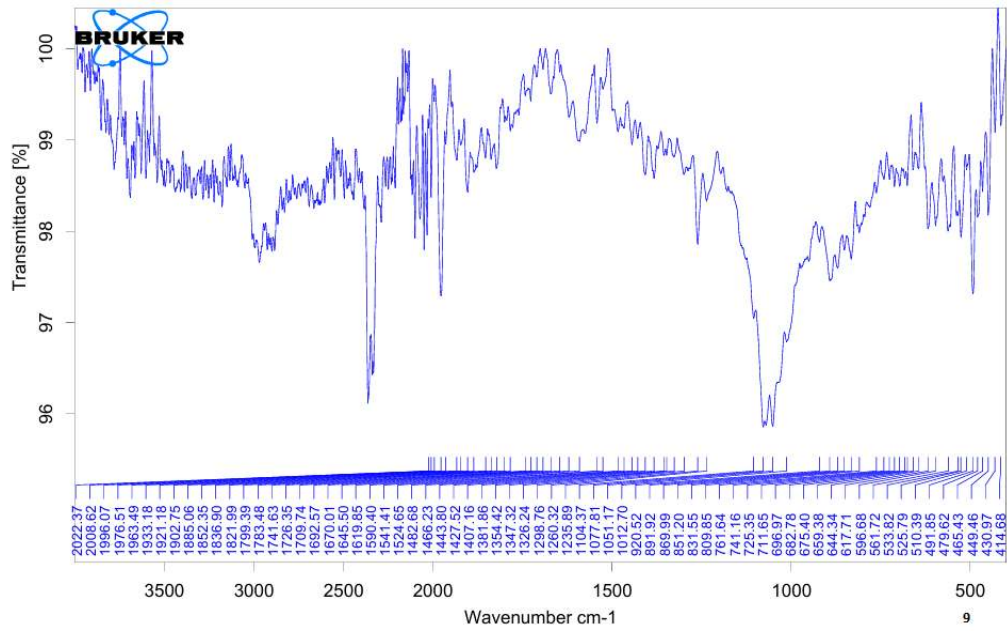
Grafik 5.10 A400 numunesinin FT-IR spektrumu



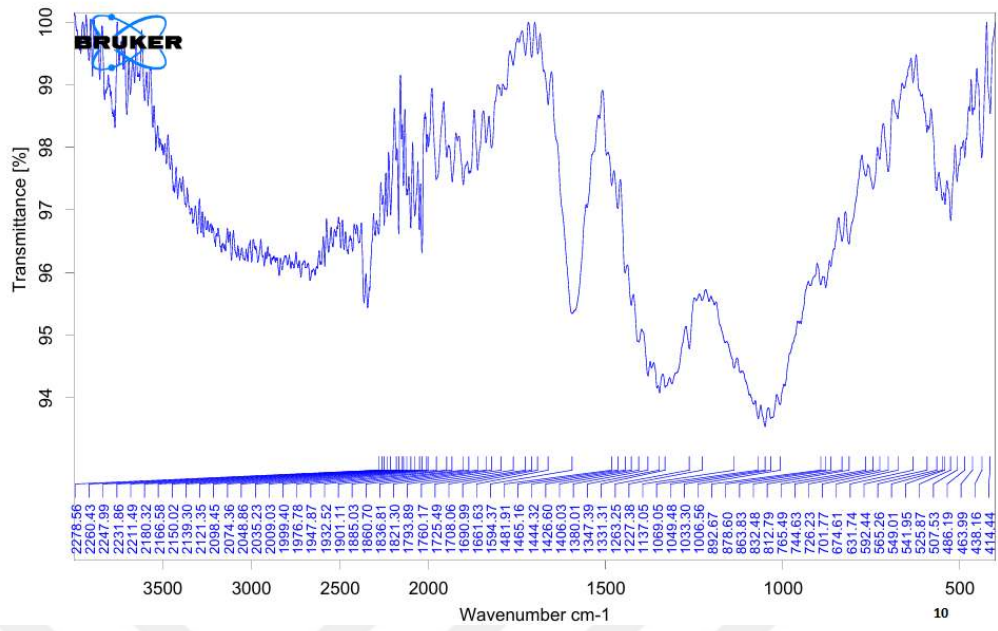
Grafik 5.11 A450 numunesinin FT-IR spektrumu



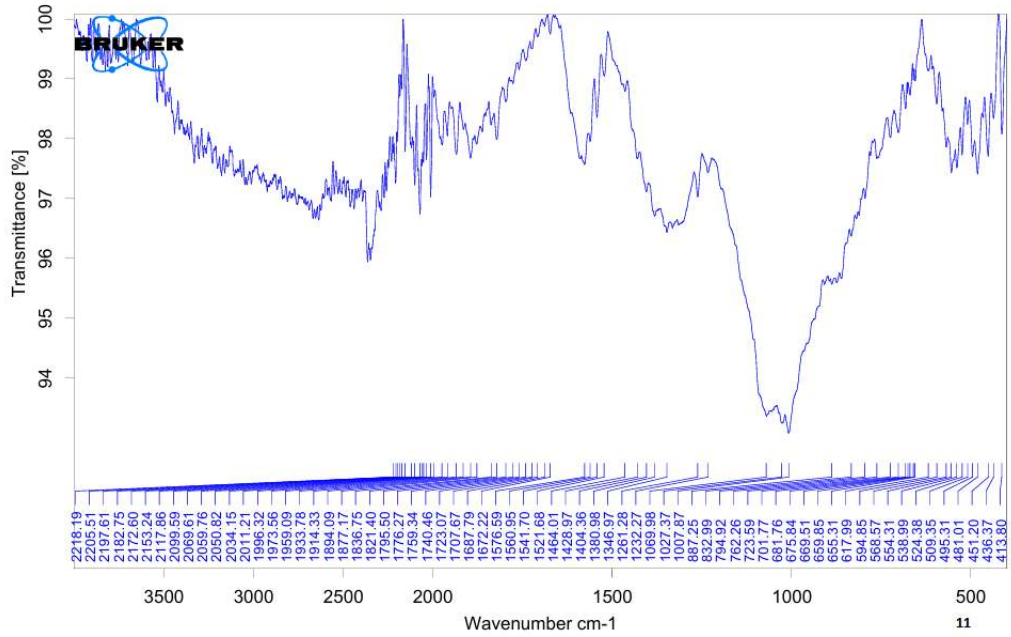
Grafik 5.12 A500 numunesinin FT-IR spektrumu



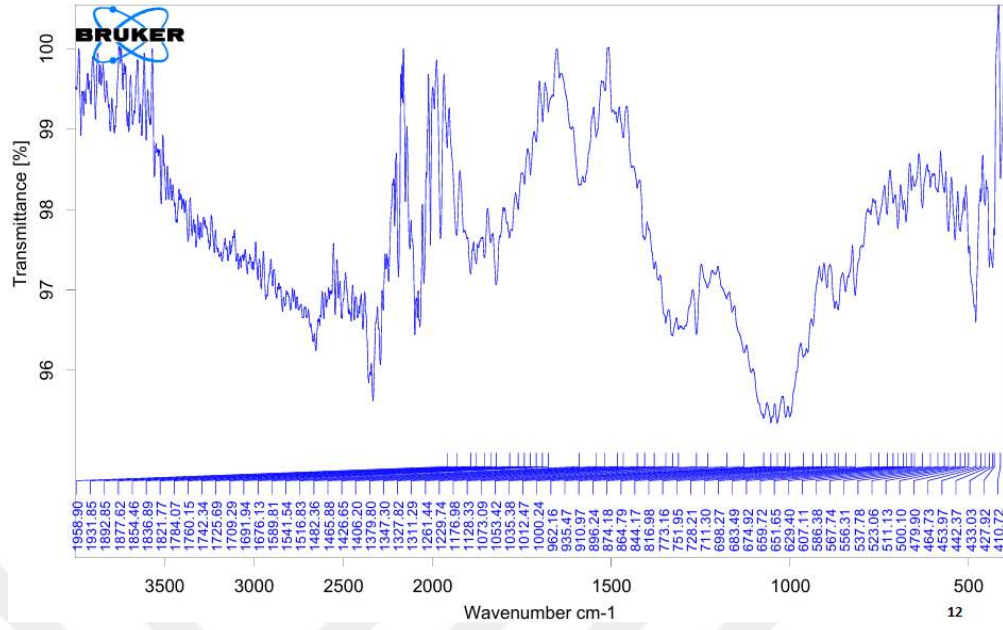
Grafik 5.13 A550 numunesinin FT-IR spektrumu



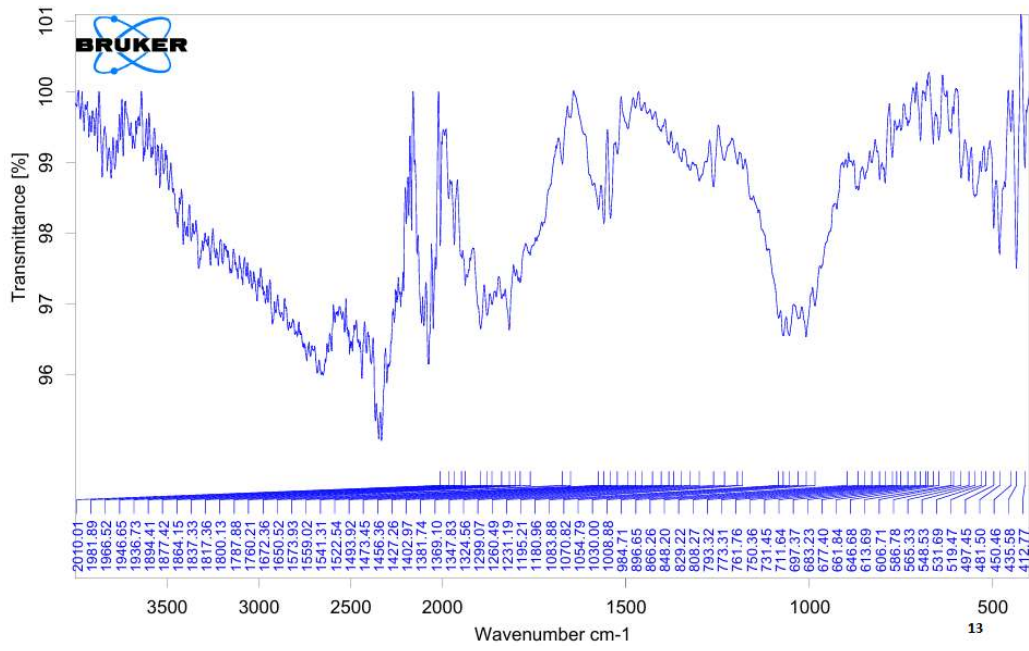
Grafik 5.14 0,8BA 400 numunesinin FT-IR spektrumu



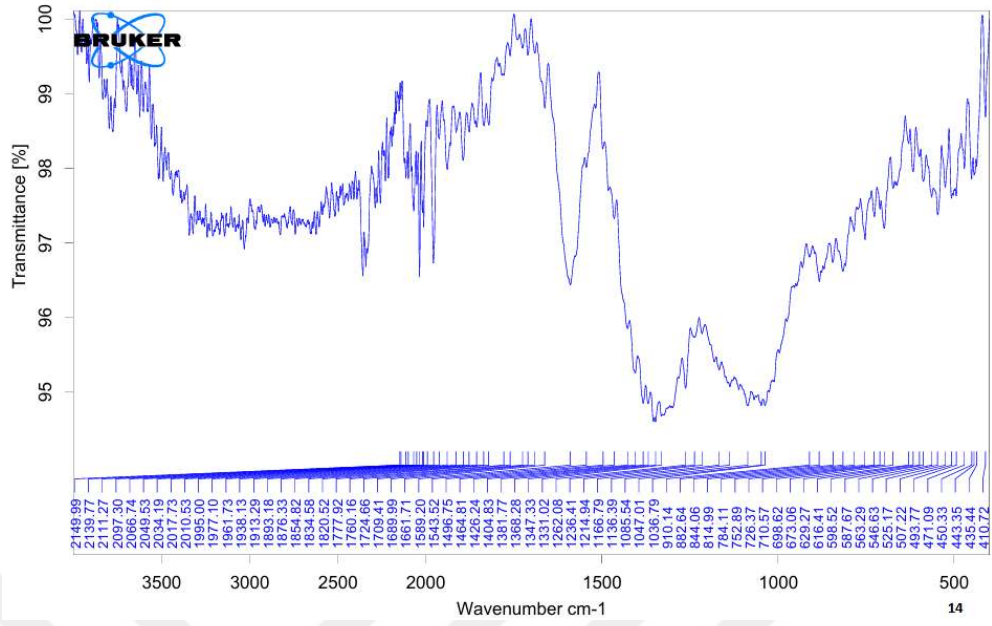
Grafik 5.15 0,8BA 450 numunesinin FT-IR spektrumu



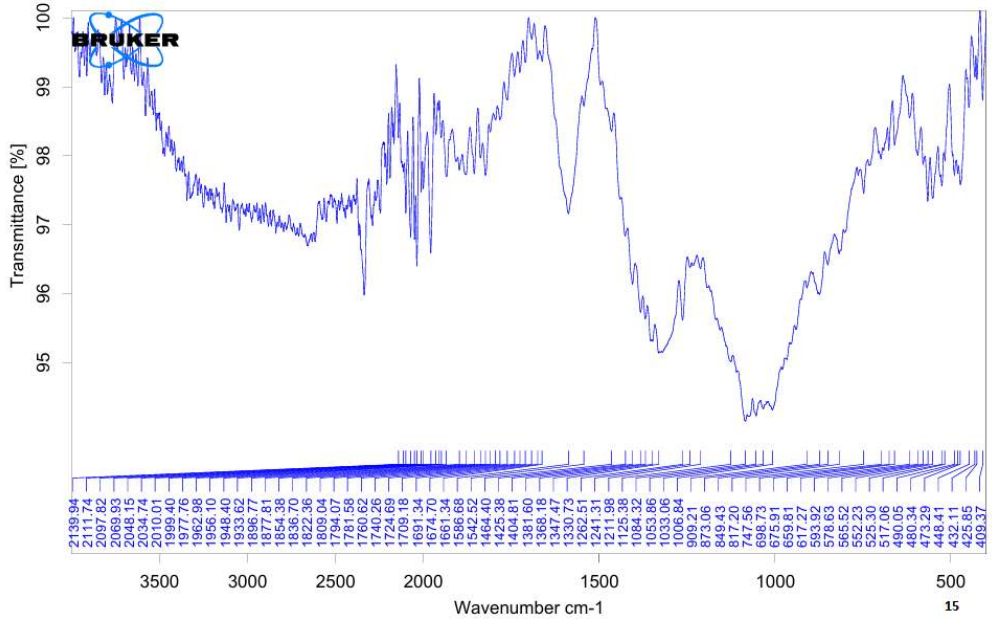
Grafik 5.16 0,8BA 500 numunesinin FT-IR spektrumu



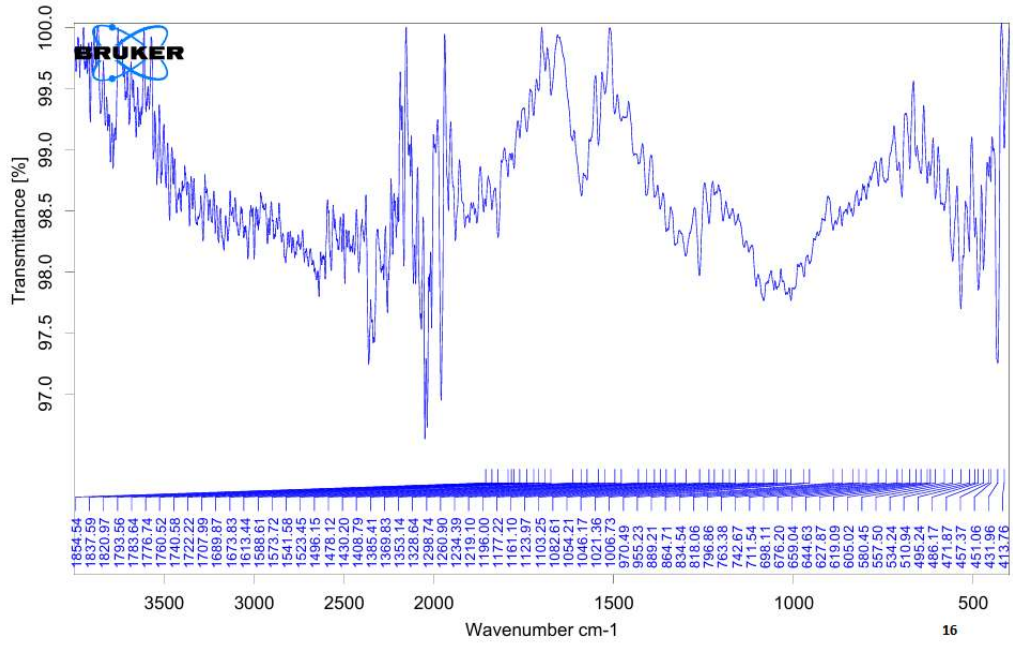
Grafik 5.17 0,8BA 550 numunesinin FT-IR spektrumu



Grafik 5.18 1BA 400 numunesinin FT-IR spektrumu

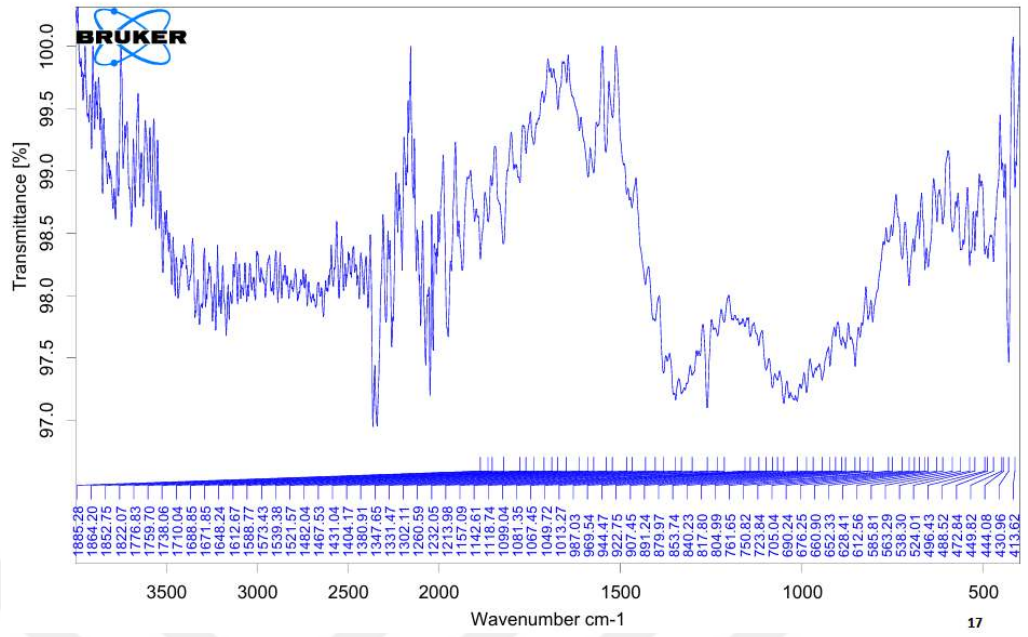


Grafik 5.19 1BA 450 numunesinin FT-IR spektrumu

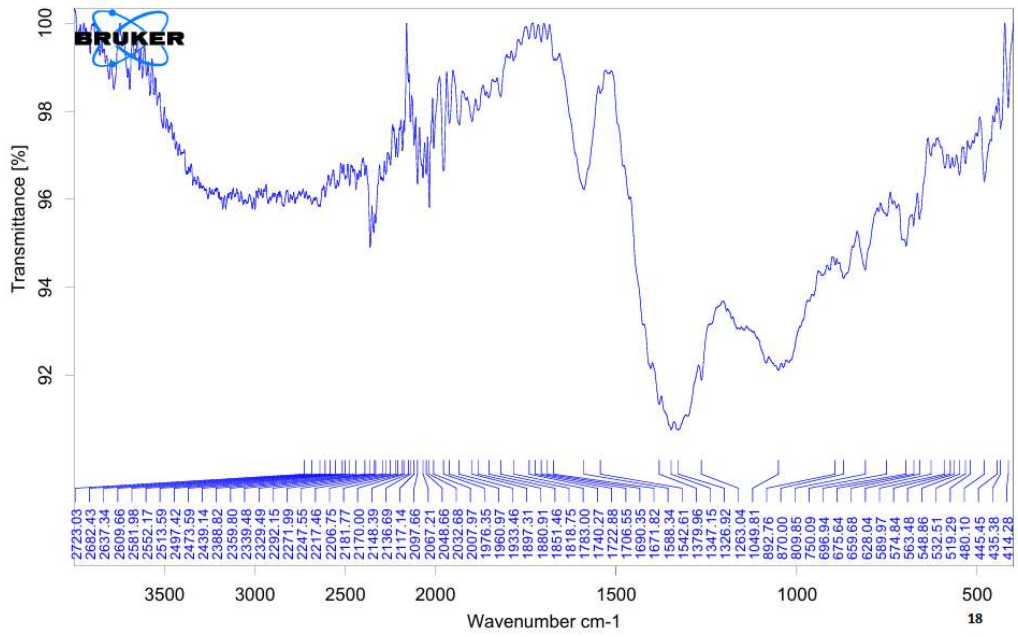


Grafik 5.20 1BA 500 numunesinin FT-IR spektrumu

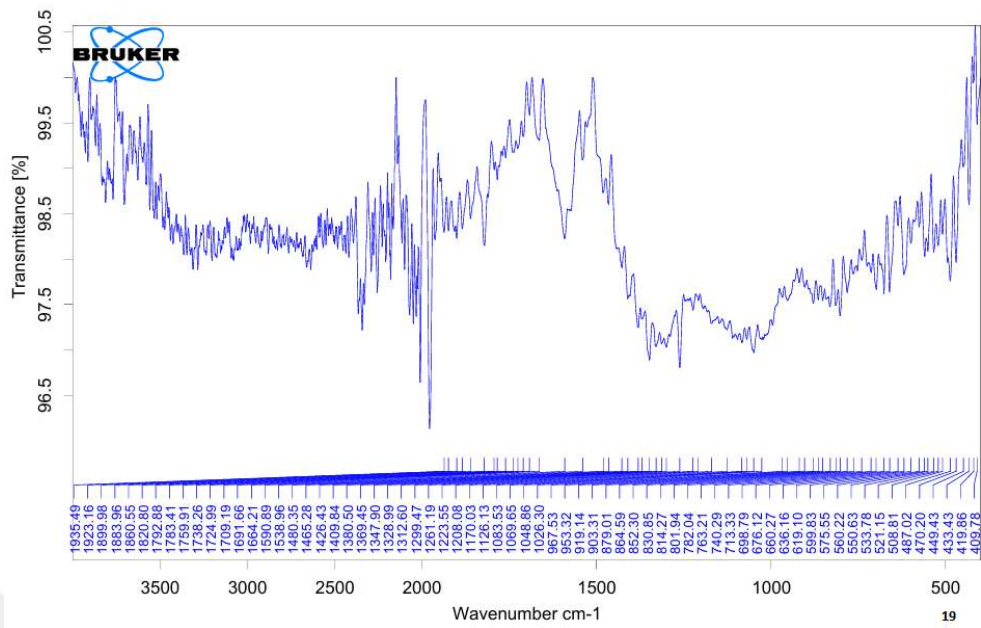
Grafik 5.10'dan başlayıp -Grafik 5.20 dahil olmak üzere Grafik 5.20'ye kadar incelen spektrumlarda C=O grupları azalır, aromatik C=C belirginleşmeye başlamaktadır. O-H grupları zayıflamış, bazı örneklerde tamamen kaybolmuştur. C-H grupları azalmaya başlamıştır. Aromatik C=C titreşimleri ($\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$) güçlenmeye başlamış olduğu görülmektedir. C-O ($\sim 1000\text{--}1300 \text{ cm}^{-1}$) grupları daha dar ve zayıf dalgalar oluşturduğundan oksijenli yapıların ayrıştığı düşünülmektedir. Bu durum da bu spektrumlarda pirolizin aktif fazına karşılık gelip selüloz/lignin ayrışmasından aromatik yapılaşmaya geçişi göstermektedir.



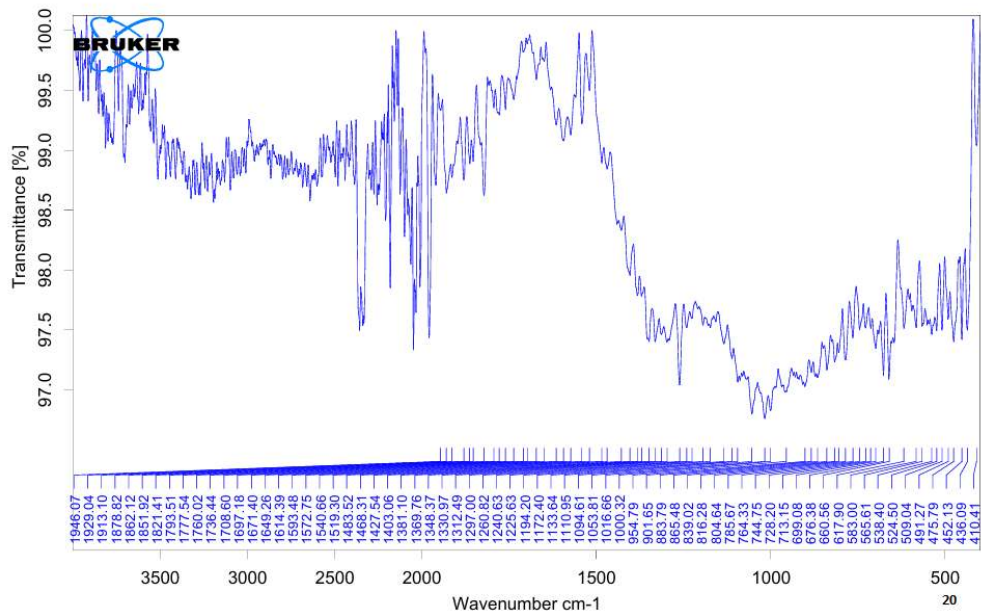
Grafik 5.21 1BA 550 numunesinin FT-IR spektrumu



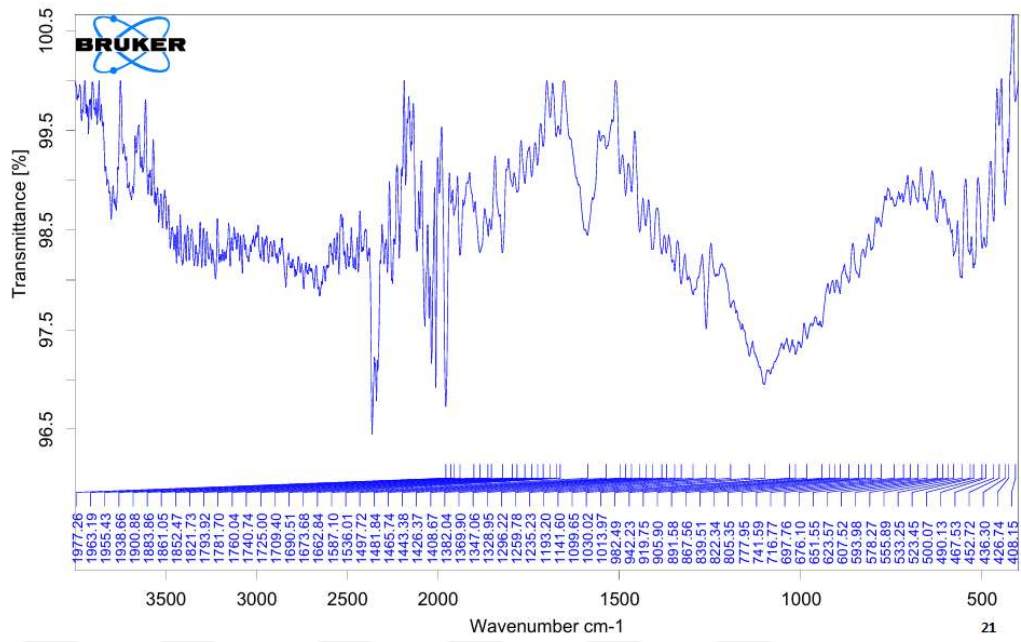
Grafik 5.22 1,2BA 400 numunesinin FT-IR spektrumu



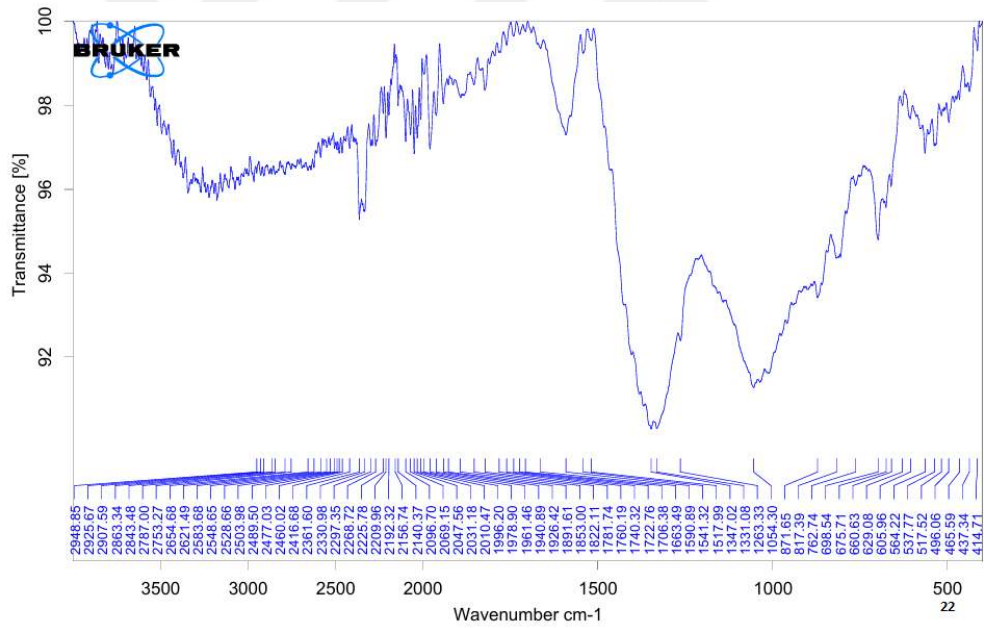
Grafik 5.23 1,2BA 450 numunesinin FT-IR spektrumu



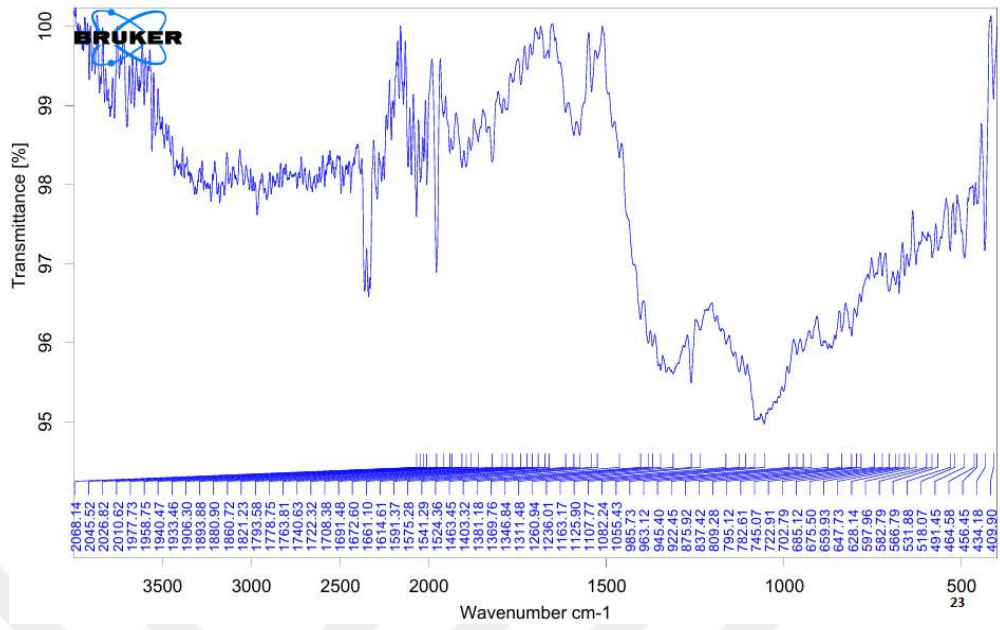
Grafik 5.24 1,2BA 500 numunesinin FT-IR spektrumu



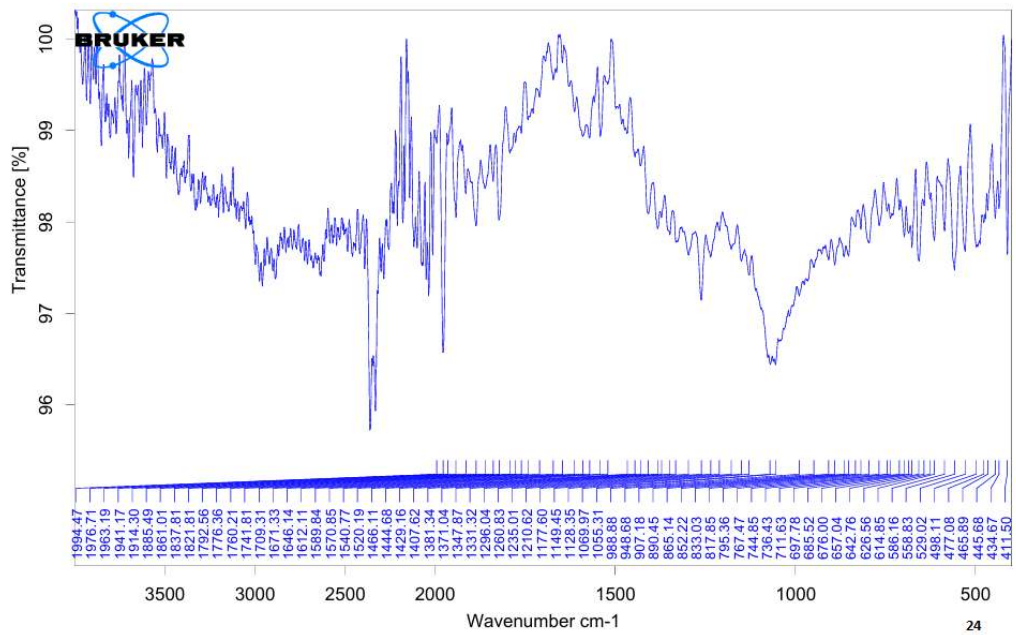
Grafik 5.25 1,2BA 550 numunesinin FT-IR spektrumu



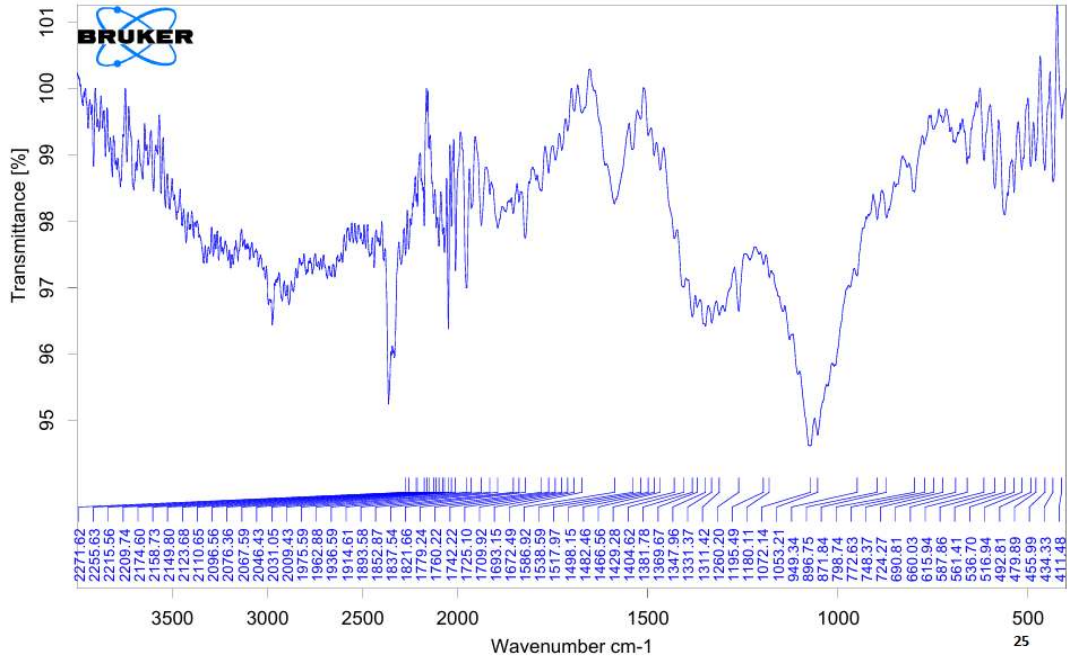
Grafik 5.26 1,3BA 400 numunesinin FT-IR spektrumu



Grafik 5.27 1,3BA 450 numunesinin FT-IR spektrumu



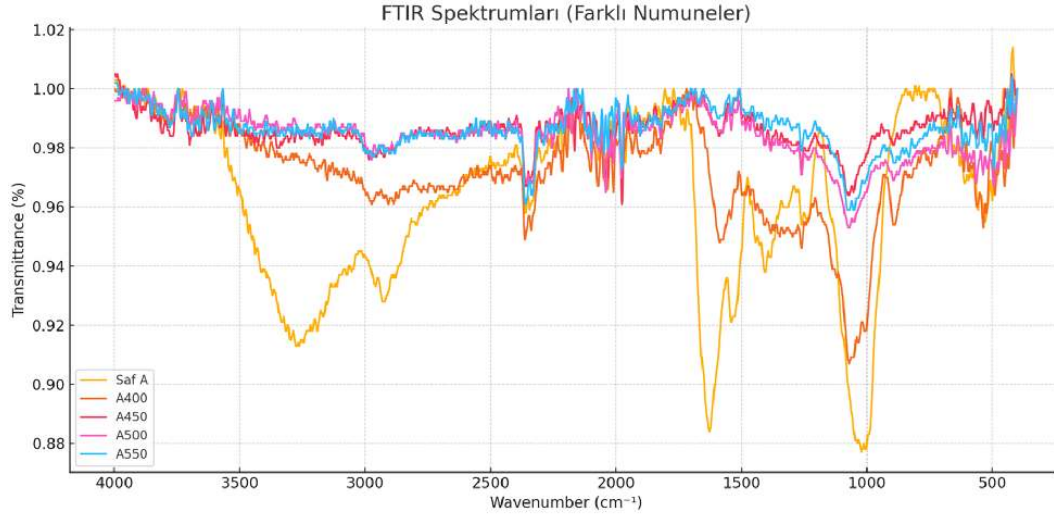
Grafik 5.28 1,3BA 500 numunesinin FT-IR spektrumu



Grafik 5.29 1,3BA 550 numunesinin FT-IR spektrumu

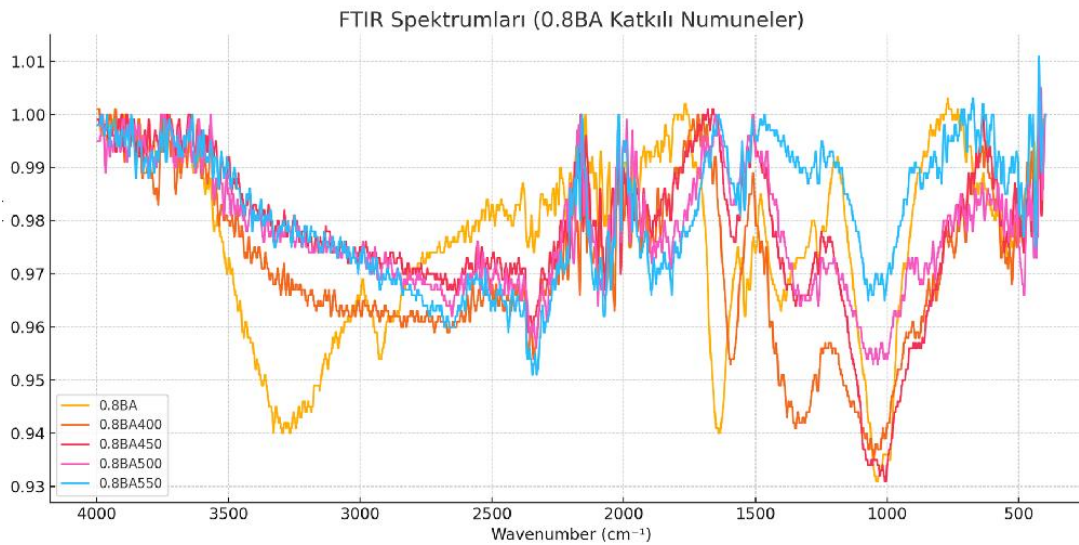
Grafik 5.21 ile grafik 5.29’da dahil ve bu grafikler arasındaki spektrumlara bakıldığında aromatik yapıların baskın, alifatik ve oksijenli grupların olmadığı gözlenmiştir. O–H ve C–H bantları neredeyse tamamen yok olmuş C=O bantları çok zayıf veya kaybolmuş olduğu görülmüştür. C=C (aromatik) sinyali ($\sim 1600\text{ cm}^{-1}$) baskın olduğundan yüksek derecede karbonlaşma gerçekleştiği yorumu yapılmaktadır. Parmak izi bölgesi ($1000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$) sadeleşmiş olarak görülmektedir. Bu spektrumlarda biyokömürün elde edildiği, aromatik karbon iskeletinin baskın olduğu görülmektedir.

İncelenen FT-IR spektrum grafiklerine bakıldığında biyokütlenin düşük sıcaklıkta oksijenli yapıdan, orta sıcaklıkta kısmen aromatikleşmiş yapıya ve nihayet yüksek sıcaklıkta tam aromatikleşmiş biyokömüre dönüşümünü açık biçimde yansıtmaktadır. BA katkılı biyokömrülerde de B–O (trigonal BO_3) gerilme veya B–O–H bükülme ($1360\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$), B–O–B ($1200\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$), B–O–C ($1100\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$) ve B–O–B (asimetrik) gerilme / borat cam yapısı ($700\text{--}800\text{ cm}^{-1}$) gibi aromatik yapıların oluştuğu da spektrum grafiklerinde görülmektedir (Mondal ve Banthia, 2005). Bu fonksiyonel grup seviyesinde literatürle uyumludur (Fan vd., 2021; Moradi-Choghamarani vd., 2019; Zhang vd., 2020).

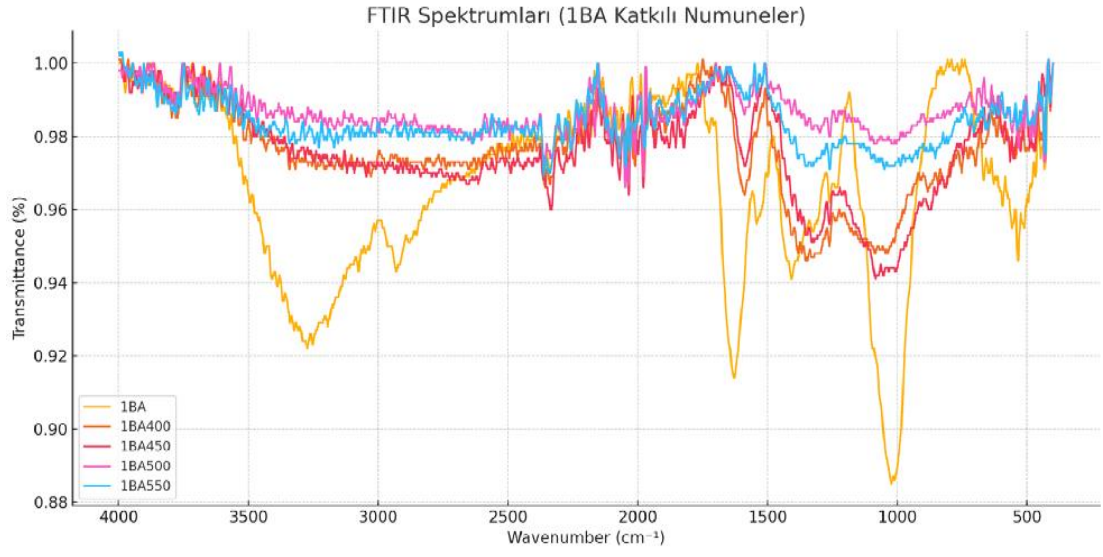


Grafik 5.30 Katkısız numunelerin birleştirilmiş FTIR Spektrumları

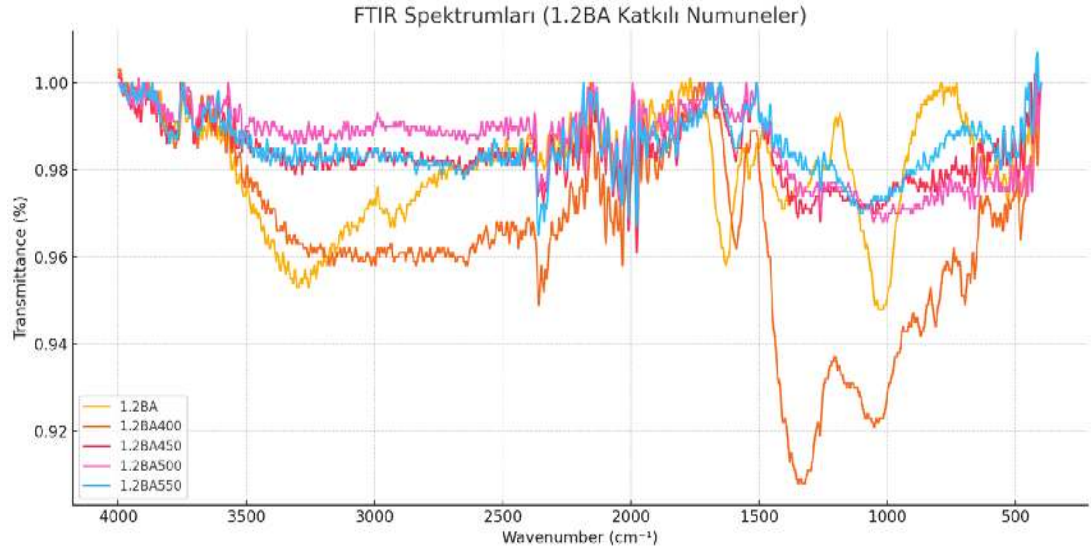
Grafik 5.30, katkısız numune ile bu numunenin 400; 450; 500; 550°C sıcaklıklardaki pirolizlerinden elde edilen FTIR spektrumlarının daha rahat kıyaslanabilmesi için beş farklı grafiğin birleştirilmiş halidir. Bu grafikten de görüldüğü gibi katkısız numunelerde sıcaklık arttıkça fonksiyonel grupların bozularak aromatik grupların olduğu grafikteki çukur bölgelerin yok olup daha düz bir grafik haline dönüşmesinden anlaşılmaktadır. Aynı şekilde %5,3-6,6-7,8 ve 8,4 katkılı ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen pirolizleri sonucunda elde edilen katkılı numunelerin FTIR spektrumları daha rahat kıyas yapılabilmesi adına birleştirilmiş şekilde aşağıda verilmektedir.



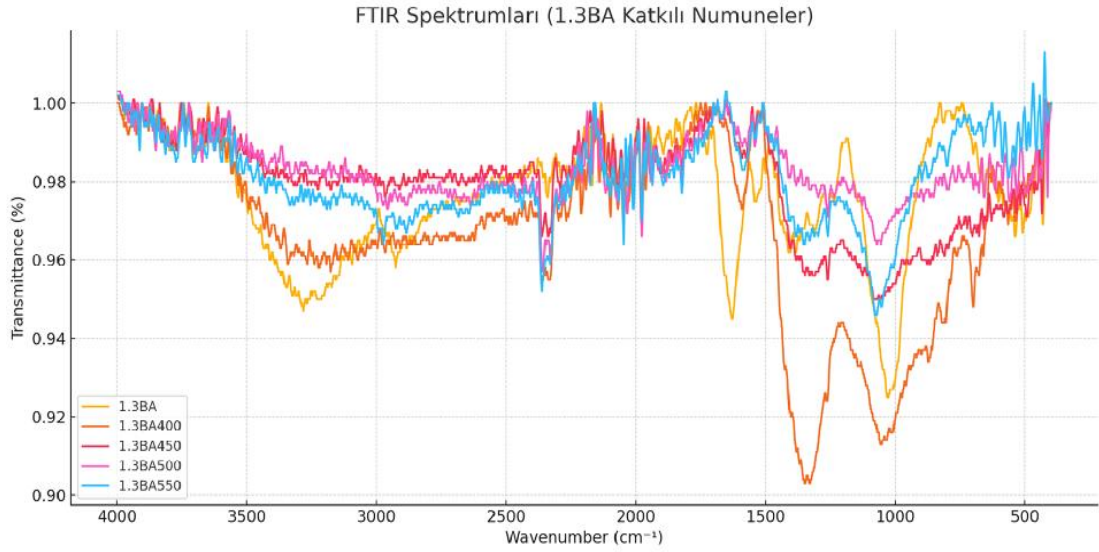
Grafik 5.31 %5,4 (0,8 BA) katkılı numunelerin birleştirilmiş FTIR Spektrumları



Grafik 5.32 %6,6 (1 BA) katkılı numunelerin birleştirilmiş FTIR Spektrumları



Grafik 5.33 %7,8 (1,2 BA) katkılı numunelerin birleştirilmiş FTIR Spektrumları



Grafik 5.34 %8,4(1,3 BA) katkılı numunelerin birleştirilmiş FTIR Spektrumları

Grafik 5.31, Grafik 5.32, Grafik 5.33 ve Grafik 5.34'e yani birleştirilmiş FTIR spektrum grafiklerindeki BA katkılı olan numunelerin FTIR spektrumlarına bakıldığında, BA katkısının aromatik grupların oluşması sürecine katkı sağladığı grafiklerdeki fonksiyonel grupların daha çabuk bozulması ile gözlenmektedir. Maddenin kimyasal yapısı incelenmiş çukur bölgeler fonksiyonel grupların varlığını göstermektedir. Grafik düzleştikçe fonksiyonel grupların bozulup aromatik yapıya geçtiğini göstermektedir. Fakat Borik asit katkılı biyokütlelerde borlu fonksiyonel gruplar ($1450-700\text{ cm}^{-1}$) oluşabilmesi sebebiyle grafikte tamamen düz bir yapı gözlenmemektedir. Bu durumun dışında kalan bölgelerde aromatik grupların oluştuğu nispeten düzleşen eğrilerin varlığı ile görülmektedir. Borik asit varlığı ile oluşan fonksiyonel gruplar malzemenin termal kararlılığı, su tutma kapasitesi ve reaktivitesi üzerinde önemli rol oynadığı düşünülmektedir.

5.5 TGA+DTA Analizi

Termogravimetrik analiz, belirli bir atmosfer koşulunda bulunan bir numunenin kütlesinin, sıcaklık ya da zamanla (genellikle zamanla doğrusal bir şekilde) nasıl değiştiğini izlemeye dayanır. Numunenin kütle veya kütle yüzdesindeki bu değişimler; zaman, sıcaklık ve atmosferdeki farklılıklara bağlı olarak çizilen grafiklerle gösterilir. Bu grafiklere termogram ya da termal bozunma eğrisi adı verilir. Termogravimetrik yöntemler, sıcaklığın etkisiyle numunenin kütlesinde meydana gelen değişimleri

değerlendirdiğinden, başta bozunma ve oksidasyon gibi kimyasal süreçler olmak üzere, buharlaşma, süblimleşme ve desorpsiyon gibi fiziksel olayların incelenmesinde yaygın olarak kullanılır.

Numunelerin analizleri Şekil 5.30 da görülen TGA+DTA Analiz Cihazı (HITACHI STA7300) ile gerçekleştirilmiştir.



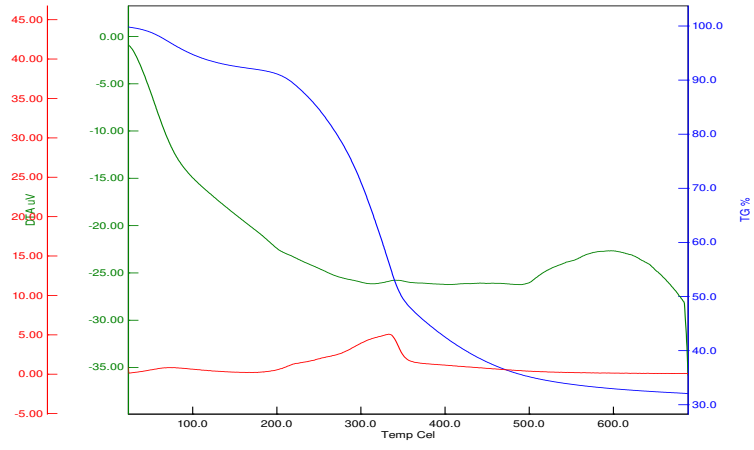
Şekil 5.30 TGA+DTA Analiz Cihazı (HITACHI STA7300)

Numunelere uygulanan TGA-DTA analizleri sonucunda elde edilen grafikler aşağıda sıralanmaktadır.

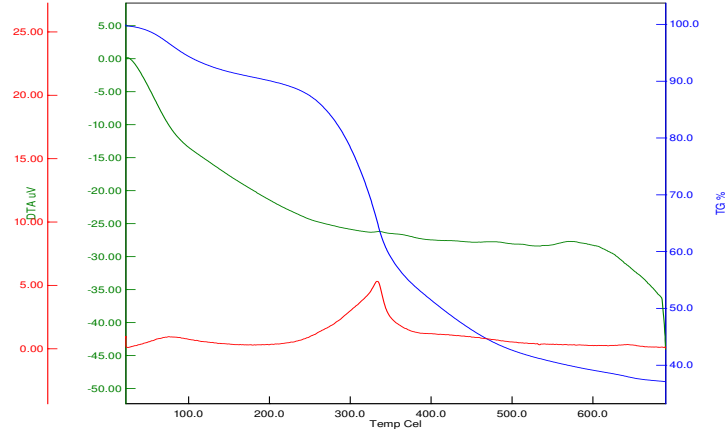
TGA (Termogravimetrik Analiz): Mavi çizgiler ile ifade edilir. Numunenin sıcaklığa bağlı olarak gösterdiği kütle kaybı yüzdesini gösterir. Ani kütle kayıpları, bozunma, buharlaşma ya da reaksiyonların göstergesidir.

DTA (Diferansiyel Termal Analiz): Yeşil eğriler, endotermik (ısı emici) ve ekzotermik (ısı salan) olayları gösterir. Pikler, faz geçişleri, bozunmalar veya kristalizasyon gibi ısı olayları temsil eder.

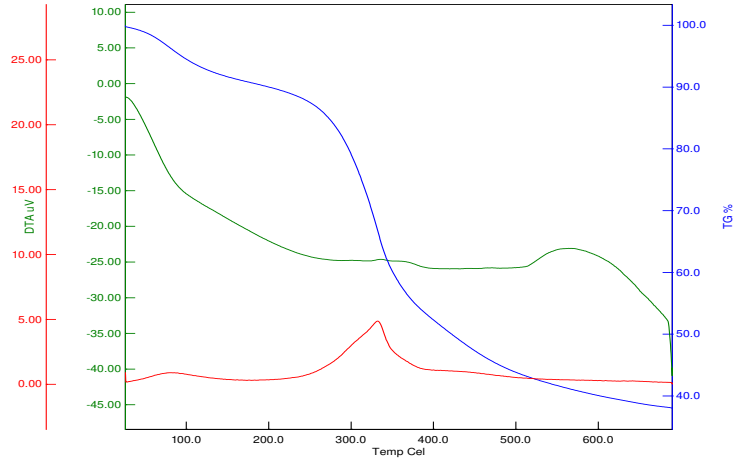
DTG (TGA'nın türevi, genellikle kırmızı): Kütle kaybının hızını ifade eder. Bu eğri, bozunmanın hangi sıcaklık aralığında daha hızlı gerçekleştiğini gösterir.



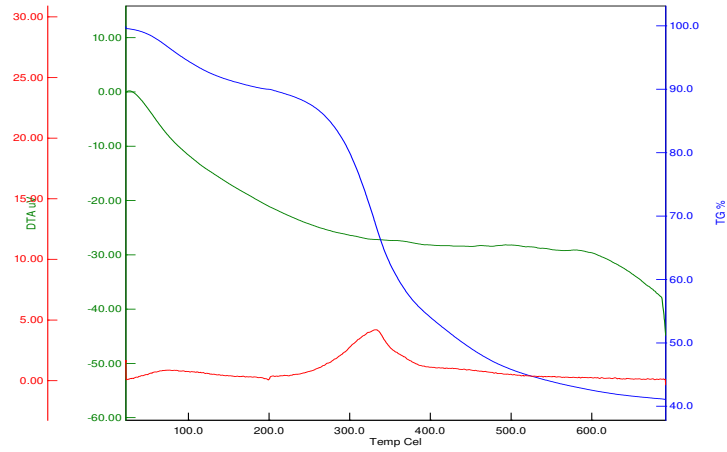
Grafik 5.35 Saf A numunesinin TGA-DTA grafiği



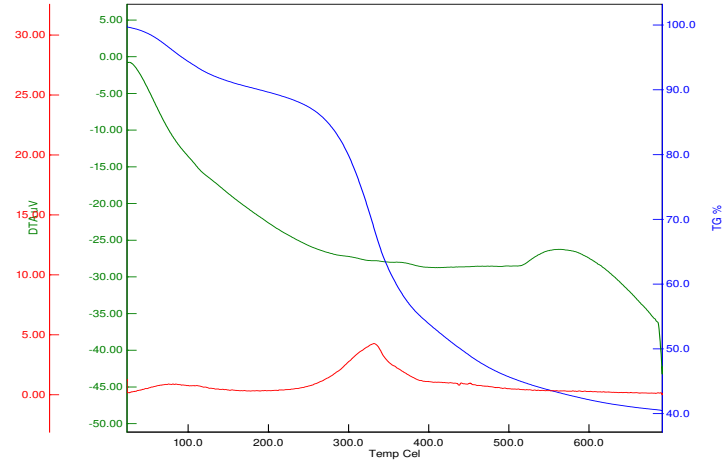
Grafik 5.36 0,8BA numunesinin TGA-DTA grafiği



Grafik 5.37 1BA numunesinin TGA-DTA grafiği



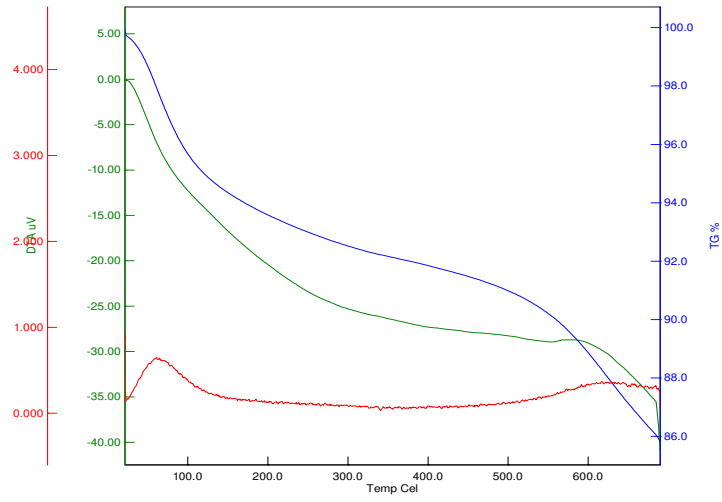
Grafik 5.38 1,2BA numunesinin TGA-DTA grafiği



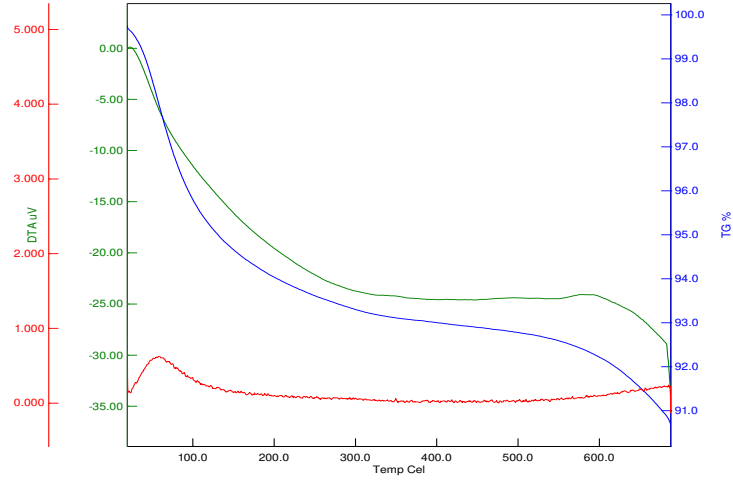
Grafik 5.39 1,3BA numunesinin TGA-DTA grafiği

Grafik 5.35 ten Grafik 5.39 a kadar olan TGA-DTA grafikleri BA katkılı örneklerde katkısız olan örneğe göre piroliz de hem termal bozunma sıcaklığını yükselttiğini hem de karbonlaşma reaksiyonunu geciktirdiği ve kütle kaybı hızını arttırdığını göstermektedir. DTA eğrisinde daha az endotermik olay oluşturmuştur buda yapıyı dengelediği yorumuna sebep olmuştur.

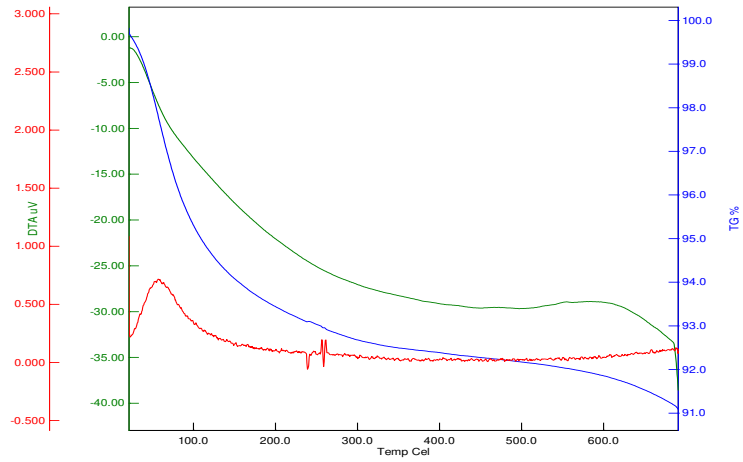
Saf A ve BA katkılı numuneler de net bir bozunma basamağı gözlenmekte, tek aşamalı termal bozunmaya işaret etmektedir. Kütle kaybı daha keskin ve yüksektir. 0,8BA; 1BA; 1,2BA; 1,3BA katkılı numuneler de ise BA katkısı ile birlikte bozunma sıcaklığında gecikme ve DTA eğrisinde yeni pikler gözlenmektedir. Bu, BA katkısının matris üzerinde stabilizasyon etkisi olduğunu düşündürmektedir (Sevim vd., 2006; Zhang vd., 2020).



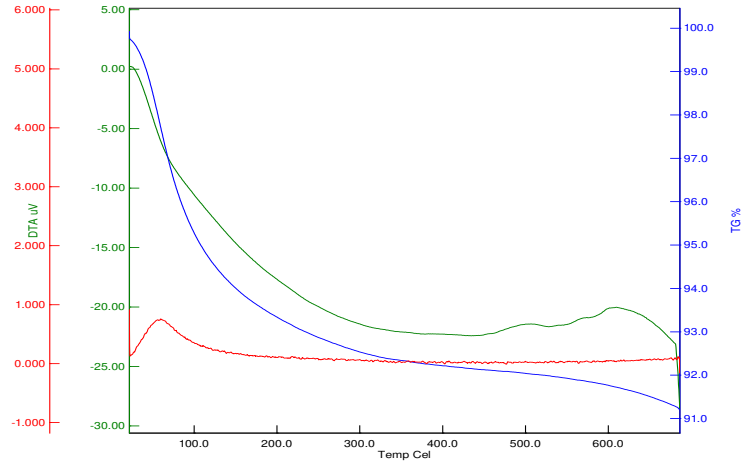
Grafik 5.40 0,8BA400 numunesinin TGA-DTA grafiği



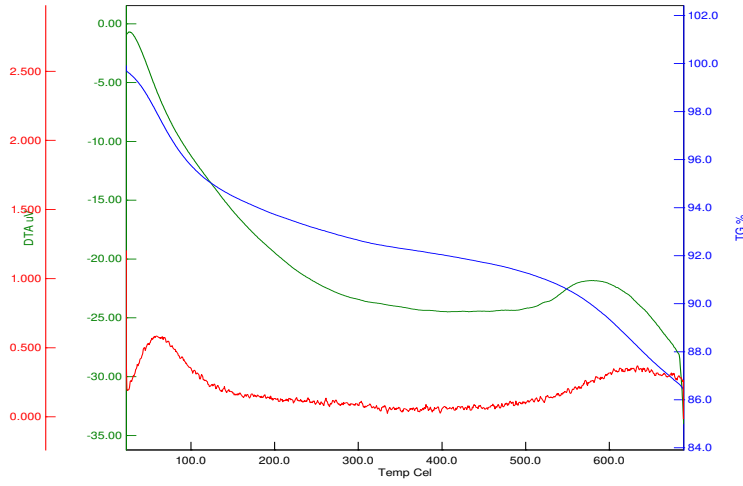
Grafik 5.41 0,8BA450 numunesinin TGA-DTA grafiği



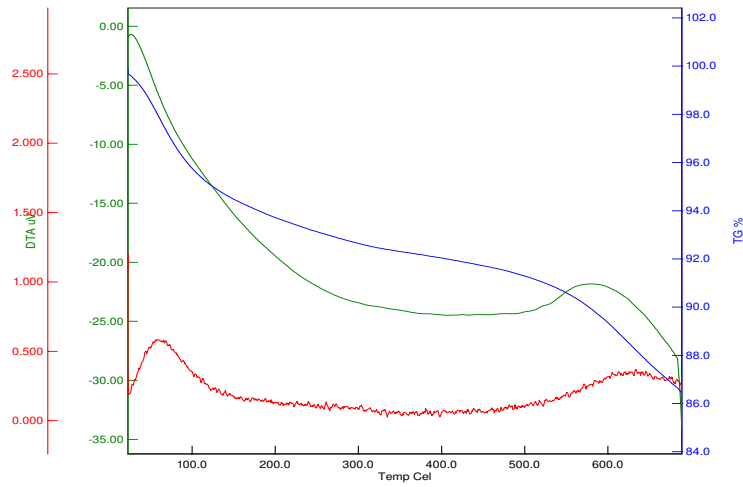
Grafik 5.42 0,8BA500 numunesinin TGA-DTA grafiği



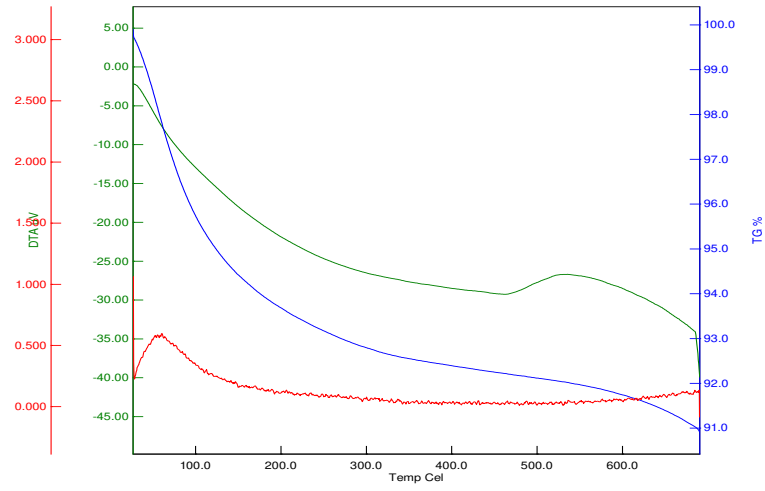
Grafik 5.43 0,8BA550 numunesinin TGA-DTA grafiği



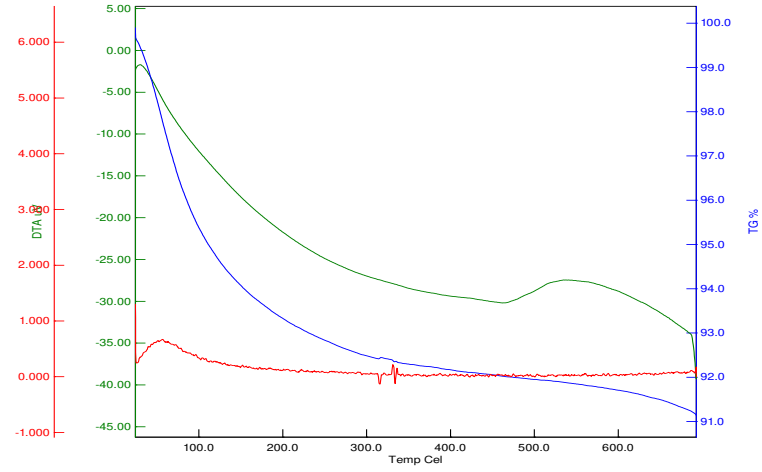
Grafik 5.44 1BA400 numunesinin TGA-DTA grafiği



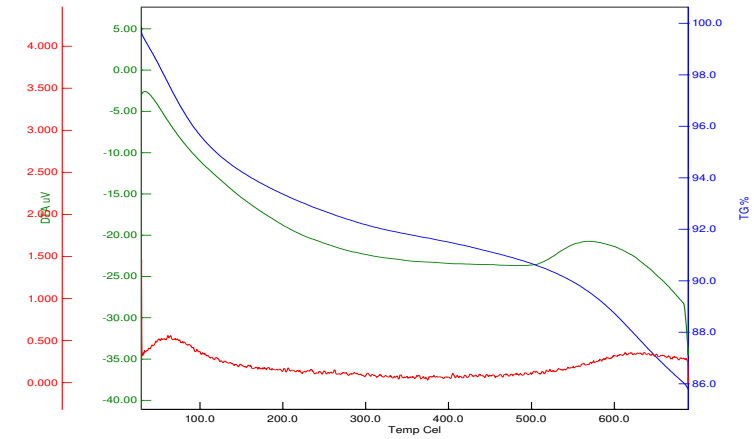
Grafik 5.45 1BA450 numunesinin TGA-DTA grafiği



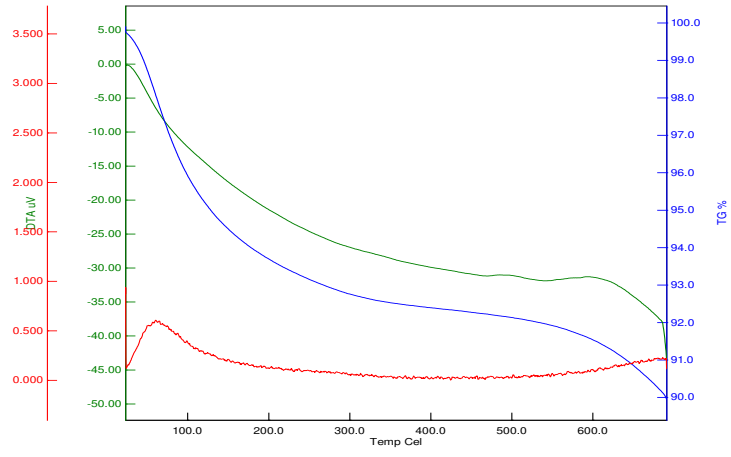
Grafik 5.46 1BA500 numunesinin TGA-DTA grafiği



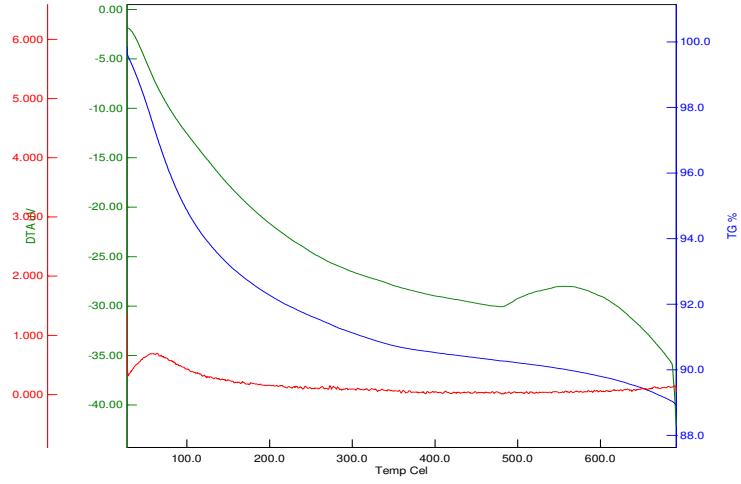
Grafik 5.47 1BA550 numunesinin TGA-DTA grafiği



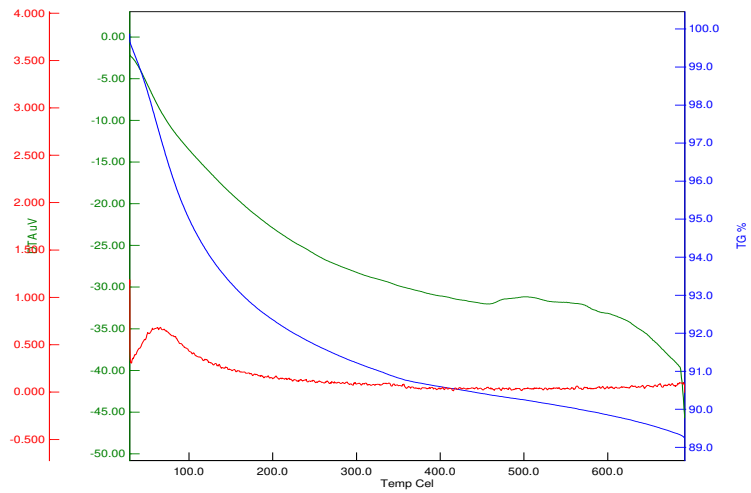
Grafik 5.48 1,2BA400 numunesinin TGA-DTA grafiği



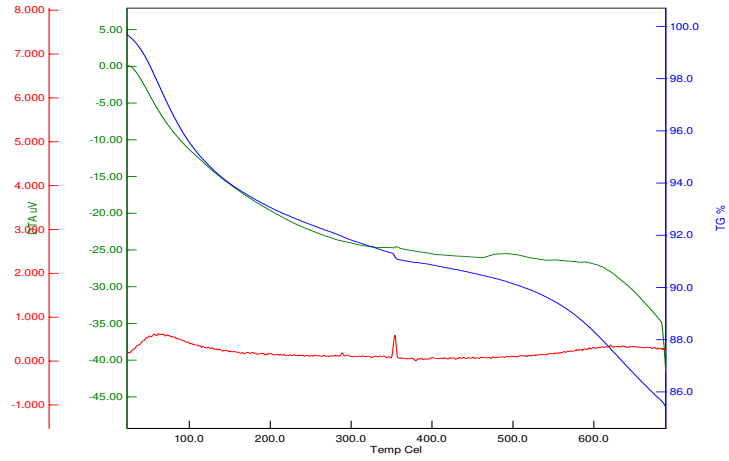
Grafik 5.49 1,2BA450 numunesinin TGA-DTA grafiği



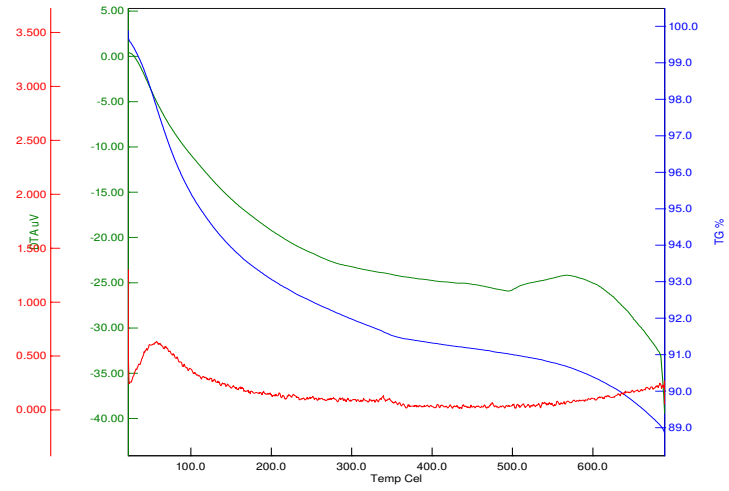
Grafik 5.50 1,2BA500 numunesinin TGA-DTA grafiği



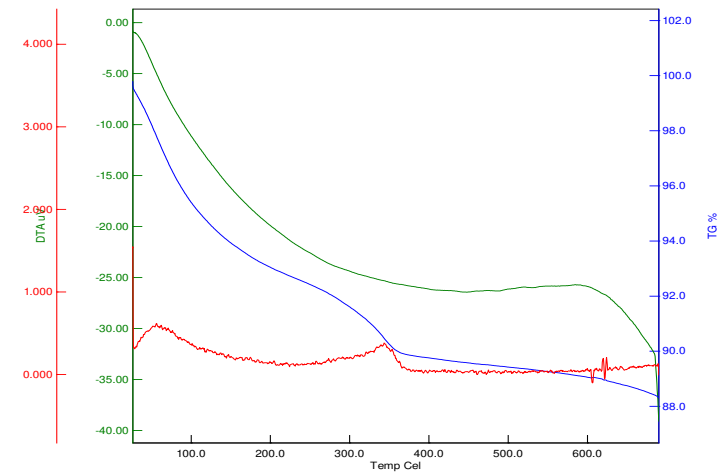
Grafik 5.51 1,2BA550 numunesinin TGA-DTA grafiği



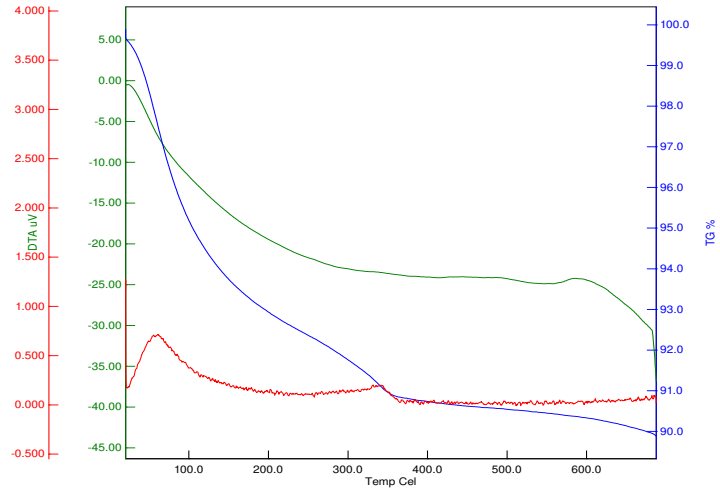
Grafik 5.52 1,3BA400 numunesinin TGA-DTA grafiği



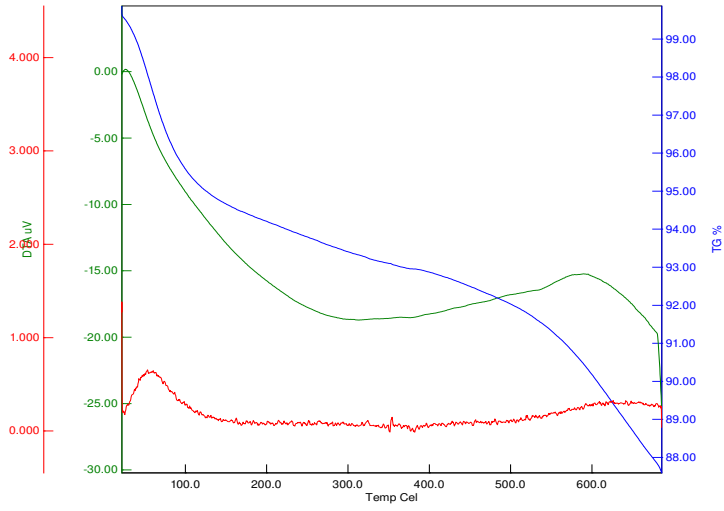
Grafik 5.53 1,3BA450 numunesinin TGA-DTA grafiği



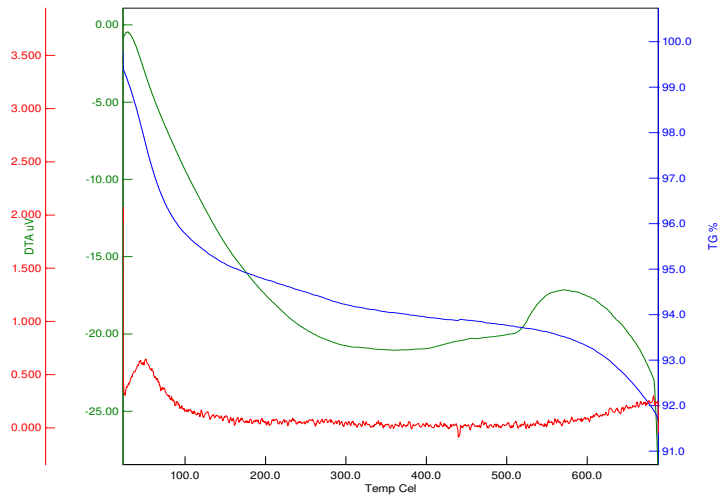
Grafik 5.54 1,3BA500 numunesinin TGA-DTA grafiği



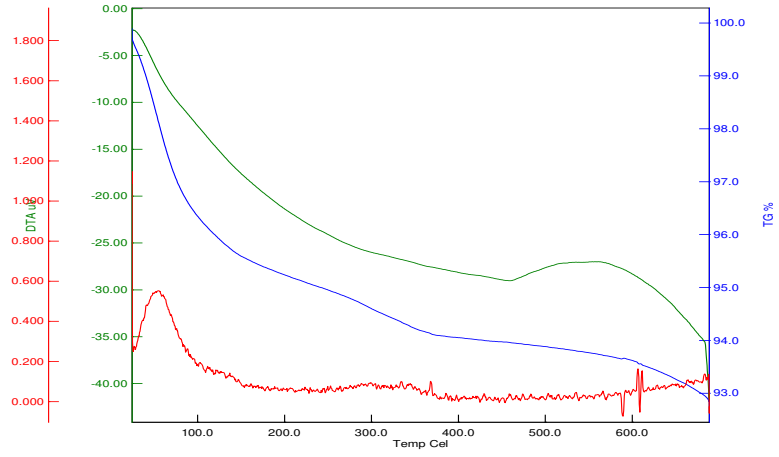
Grafik 5.55 1,3BA550 numunesinin TGA-DTA grafiği



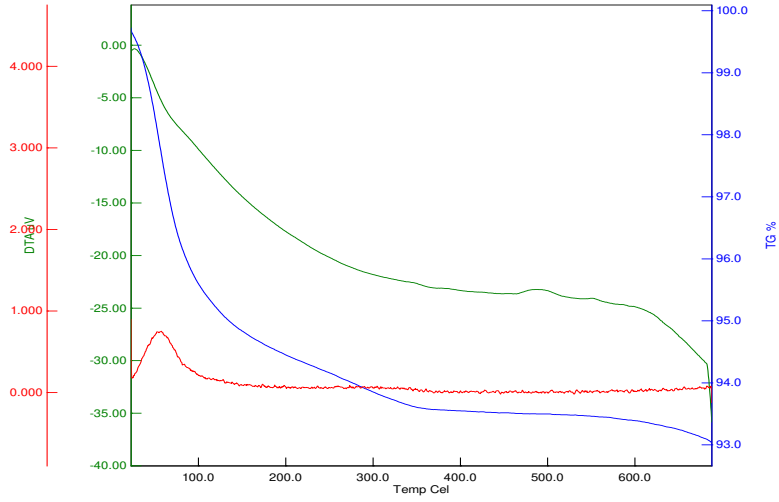
Grafik 5.56 A400 numunesinin TGA-DTA grafiği



Grafik 5.57 A450 numunesinin TGA-DTA grafiği



Grafik 5.58 A500 numunesinin TGA-DTA grafiği



Grafik 5.59 A550 numunesinin TGA-DTA grafiği

Grafik 5.40 dan Grafik 5.59 a kadar olan TGA-DTA grafiklerinde piroliz uygulanan numuneler de ısıl kararlılık incelenmiştir. Sıcaklık 400°C'den 550°C'ye doğru çıkıldıkça TGA eğrisinde daha yavaş ve az kütle kaybı görüldüğünden ısıl dayanıklılığın arttığı gözlenmiştir. DTA eğrisinde daha az ve düşük genlikli pikler faz geçişlerinin bastırıldığını ya da tamamlandığını göstermektedir.

0,8BA400; 0,8BA450; 0,8BA500; 0,8BA550 isimlendirilmiş ürünlerde kademeli olarak artan piroliz ile bozunma sıcaklıkları yükselmiş ve DTA pikleri azalmıştır.

1,3BA400; 1,3BA450; 1,3BA500; 1,3BA550 isimlendirilmiş ürünlerde yüksek katkı oranı ve yüksek sıcaklığın termal dayanıklılığın belirgin biçimde artırdığı görülmüştür.

A 400; 450; 500; 550 Serisi piroliz ürünlerinde katkılı BA serilerine kıyasla daha düşük termal dayanım gözlenmektedir. Bu durum, BA katkısının yapının termal dayanımını arttırdığını düşündürmektedir.

BA katkısı hem termal bozunma sıcaklığını yükseltmiş hem de DTA eğrisinde daha az endotermik/ekzotermik olay oluşturmuştur buda yapıyı dengelediği yorumuna sebep olmaktadır. Piroliz işlemi, numunelerin mikro boyutta yapısal dönüşümleri üzerinde etkili olmuş; özellikle 500°C ve 550°C'de daha kalıcı yapılar elde edilmiştir.

Borik Asit katkı oranının artışı (0,8 → 1,3BA), kütle kaybı hızını düşürdüğünden bunun dayanımı arttırdığı şeklinde ilişkilendirilmiştir. DTG eğrileri, katkı miktarına ve pirolize bağlı olarak farklı tepkiler göstermiştir.

TGA-DTA analizleri, BA katkısının ve pirolizinin A bazlı numunelerin termal kararlılığı üzerindeki etkilerini açıkça ortaya koymaktadır. BA katkısının oranı arttıkça ve piroliz sıcaklığı yükseldikçe, numunelerin bozunma sıcaklıkları artmakta ve DTA eğrilerinde daha az faz geçişi gözlenmektedir. Bu durum, katkılı yapıların daha kararlı ve ısıl olarak daha dayanıklı hale geldiğini göstermektedir. Benzer sonuçlar Ateş vd., 2024 ve Zhang vd., 2022 yapmış oldukları çalışmalarla desteklenmektedir.

5.6 Biyokömürün Su Tutma Kapasitesinin Belirlenmesi

Bu çalışmanın amacı, biyokömürün su tutma kapasitesini belirlemektir. Su tutuculuğu, biyokömürün toprak uygulamalarında nem yönetimini nasıl etkilediğini anlamak için önem arz etmektedir.

Bu deney için iki tür biyokömür kullanılmıştır. Birincisi BA (Borik asit) katkılı, diğeri ise katkısız biyokömür olarak düşünülmüştür. Biyokömürler seçilirken kendi gruplarında en yüksek gözeneklilik gösteren ürünler seçilmiştir. Bunlar, BA katkılı biyokömür olan 1,3BA400 ismiyle kodlanmış ve kendi grubunda en yüksek yüzey alanına (6,87 m²/g) sahip olan biyokömür ile aynı sıcaklıkta piroliz edilmiş ve yine kendi grubunda yüksek yüzey alanına (6,2 m²/s) sahip ürünlerden bir olan A 400 ismiyle kodlanmış biyokömür kullanılmıştır. Deney aşamaları şöyle sıralanmıştır.

- Biyokömür örnekleri önceden kurutularak sabit kütleye getirilip ve tartıldı. (K_0).
- Her örnek, 12 saat boyunca saf su içinde bekletildi.
- Suyu doymuş örnekler yüzey sularını kaybetmeyecek şekilde süzülür veya hafifçe kurutuldu.
- Yeniden tartılarak ıslak kütleleri (K_1) belirlendi.
- Su tutma kapasitesi aşağıdaki formülle hesaplandı:

$$\text{Su Tutma Kapasitesi (\%)} = \frac{K_1 - K_0}{K_0} \times 100 \quad (5.1)$$

K_0 =Kuru biyokömür kütlesi

K_1 =Suyu doymuş biyokömür kütlesi

Hesaplamalar sonucunda A400 ürününün su tutma kapasitesinin

$$\text{Su Tutma Kapasitesi (\%)} = \frac{1,33 - 0,65}{0,65} \times 100 = \% 104,6 \text{ olarak} \quad (5.2)$$

1,2BA400 ürününün su tutma kapasitesinin ise

$$\text{Su Tutma Kapasitesi (\%)} = \frac{2,30 - 1,03}{1,03} \times 100 = \% 123,3 \quad (5.3)$$

olduğu bulunmuştur.

Sonuçlar, biyokömür türlerine göre farklılık göstermektedir. Yüzde yüzün üstünde su tutma kapasitelerinin mevcut olduğu görülmüştür. Sonuçlar literatürle de eşleşmektedir. Batista vd., 2018 ve Zhang vd., 2024'te yaptıkları çalışmalarda da belirtildiği gibi üretim sıcaklıklarına, partikül boyutlarına, porozitesi, yüzey alanı ve kimyasal özelliklerine göre de su tutma kapasiteleri değişmekle birlikte %52'den %924 aralığında oranlar değişmektedir. Bu geniş aralığın, kullanılan hammadde,

piroliz sıcaklığı ve ölçüm yöntemi gibi faktörlerden kaynaklandığı da ayrıca belirtilmiştir. Literatürde biyokömürün su tutma kapasitesi WHC (water-holding capacity,) olarak geçmektedir. Farklı piroliz sıcaklıklarında örnek sonuçlar N₂ ortamında 400–800°C arasında piroliz edilen dane kabuğu biyokömürlerinde, WHC $\approx$ 562–835 % aralığı gözlemlenmiştir. Ortalama olarak WHC oranının yüksek değerleri özellikle 400–800°C arası pirolizle elde edilen biyokömürlerde %562–835 aralığında olduğu görülmüştür (Batista vd., 2018; Zhang vd., 2024).



6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, ayçiçeği küspesinin piroliz süreciyle işlenerek katı, sıvı ve gaz ürünlere ayrılması; ayrıca farklı oranlarda borik asit katkısının bu süreçteki etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Ayçiçeği küspesi gibi lignoselülozik biyokütlelerin dönüştürülmesi, sürdürülebilir enerji ve çevresel uygulamalar açısından büyük önem taşımaktadır. Çalışmada 400°C; 450°C; 500°C ve 550°C sıcaklıklarda piroliz deneyleri gerçekleştirilmiş; borik asit katkı oranları ise %0 (kontrol); %5,3; %6,6; %7,8 ve %8,4 olarak belirlenmiştir. Her örnek üzerinde ürün verimi, elementel kompozisyon, yüzey morfolojisi ve termal davranış detaylı biçimde analiz edilmiştir.

- Ürün Verimi ve Dağılımı

Sonuçlar göstermektedir ki; borik asit katkısı, özellikle %7,8 ve %8,4 oranlarında katı ürün (biyokömür) verimini önemli ölçüde artırmaktadır. Saf küspede en düşük katı ürün verimi yaklaşık %27,5 olduğu gözlemlenirken, katkılı örneklerde bu oran %38 seviyelerine ulaşmıştır. En belirgin farklar 400°C ve 450°C sıcaklıklarında görülmüştür. Bu, borik asidin karbonlaşma sürecini katalize ettiğini ve yapıda sabitleme sağladığını göstermektedir.

Diğer yandan, sıvı ürün (biyoyağ) verimi katkı miktarı arttıkça azalmıştır. Bu düşüş, piroliz sırasında meydana gelen termal bozunmanın bor katkısıyla birlikte aromatik yapıya yönelmesini ve gaz ürünlere kaçışı hızlandırması şeklinde açıklamaktadır. Gaz ürün miktarları da katkılı örneklerde %19-23 bandında seyretmektedir.

- Kimyasal ve Elementel Analizler

Elementel analiz bulgularına göre, piroliz sıcaklığı arttıkça karbon oranı belirgin şekilde artmakta; hidrojen ve azot oranları ise düşmektedir. Örneğin, Saf A numunesi başlangıçta %64,8 karbon içerirken, 1.3BA katkılı ve 550°C'de pirolizlenmiş numunede bu oran %78,6'ya yükselmiştir. Bu durum, karbon iskeletinin aromatik hale geldiğini ve daha stabil bir yapı oluştuğunu göstermektedir.

C/H ve C/N oranlarındaki artışlar, yapıdaki doymamış bağların ve fonksiyonel grup kayıplarının bir sonucudur. Özellikle H/C oranının 0.1'in altına düşmesi, yüksek aromatiklik ve kalıcılığı gösteren bir kriterdir. Bu açıdan 0,8BA550 ve 1.2BA550 numuneleri oldukça düşük H/C değeriyle (0,028-0,030) ideal bir biyokömür profili sergilemiştir.

- Yüzey Morfolojisi (SEM Analizleri)

SEM görüntüleri, borik asit katkısının ve sıcaklık artışının yüzey yapısı üzerindeki etkisini net biçimde ortaya koymaktadır. Saf numunelerde yüzey düz ve lifsi yapılar bozulmamışken, katkı oranı ve sıcaklık arttıkça petek benzeri, bağlantılı ve derin gözenekler oluşmuştur. 1.2BA katkılı ve 400-450-500-550°C pirolizlenmiş örneklerde maksimum porozite, düzenli yapı ve mikrogözenek derinliği gözlenmiştir. Bu morfolojik değişim, malzemenin adsorpsiyon kapasitesi ve yüzey alanı açısından avantajlı hale geldiğini göstermektedir.

- FT-IR ve TGA-DTA Bulguları

FT-IR analizleri, fonksiyonel grupların termal ayrışmasını ve aromatikleşme sürecini doğrular niteliktedir. Düşük sıcaklıkta yoğun OH ve alifatik CH bantları gözlemlenirken, sıcaklık arttıkça bu sinyaller zayıflamış ve yerini aromatik C=C titreşimlerine bırakmıştır. 550°C örneklerinde bu değişim maksimum düzeyde gerçekleşmiş, yapı tamamen aromatikleşmiştir.

TGA-DTA analizlerinde ise borik asit katkısının bozunma sıcaklıklarını artırdığı ve pirolitik dönüşümün daha kontrollü gerçekleştiği görülmüştür. Endotermik tepkimeler, katkılı numunelerde daha keskin ve yüksek sıcaklık aralıklarında gözlemlenmiştir. Bu durum, katkının termal kararlılığını olumlu etkisini ortaya koymaktadır.

- BET Analizi Değerlendirmesi

Borik asit katkılı örneklerde piroliz sıcaklığı 400-450°C de gözenek hacmi ve yüzey alanı genellikle yüksek, 500°C de düşüş yasayıp tekrar az da olsa 550°C de gözenek

hacminde yükselme gözlenmektedir. Gözeneklilik olarak katkısız biokütleden elde edilmiş A500 ürünü olup gözenek hacmi, yüzey alanı ve ortalama gözenek yarıçapı açısından en iyi ürün olarak nitelendirilebilir. Borik asit katkılı örneklerden elde edilen ürünler arasında 1,2BA 400 ve 1,3BA 400 ürünleri aynı parametrelerde en yüksek performans gösteren ürünler olarak nitelendirilebilir

Öneriler

- Optimum Şartlar: Katı ürün verimi ve aromatik yapı oluşumu açısından %6,6– 7,8 borik asit katkısı ve 400-450°C piroliz sıcaklığı en uygun koşullardır.
- Uygulama Alanları: Bu özelliklerdeki biyokömür; tarımsal toprak iyileştirici, ağır metal adsorbanı, süper kapasitör, enerji depolama, batarya uygulamaları, yapı malzemeleri ve karbon katkı maddesi olarak kullanılabilir.
- İleri Analiz Gerekliği: BET analizlerinin yeniden, daha optimize koşullarda yapılması önerilir. Ayrıca XPS ve TEM gibi yüzey kimyası odaklı ileri analizlerle katkı etkisinin derinlemesine incelenmesi faydalı olacaktır.
- Karşılaştırmalı Çalışmalar: Farklı katkı maddeleri ve farklı biyokütleler ile benzer deneyler yapılarak borik asitin performansı karşılaştırılabilir.
- Endüstriyel Ölçekleme: Elde edilen bulgular küçük ölçekli üretime uygundur. Ancak sistemin enerji verimliliği, ürün geri kazanımı ve ekonomik sürdürülebilirliği açısından pilot düzeyde çalışmalar yapılmalıdır.

Su tutuculuğunu belirlemek için yapılan deneyde biyokömürün WHC oranının yüksek çıkmasıyla bu, porozitesi ve yüzey alanı yüksek olan biyokömürlerin, özellikle tarımsal sulama ve kuraklık yönetiminde oldukça etkili olabileceğini göstermiş olduğundan elde ettiğimiz oranları arttırabilmek için farklı koşullar sağlanarak deneyler tekrarlanabilir.

Sonuç olarak, bu çalışmada borik asit katkısının ayçiçeği küspesi bazlı biyokömür üretimi üzerindeki etkileri kapsamlı olarak değerlendirilmiştir. Borik asidin hem ürün

verimini hem de ürün kalitesini olumlu yönde etkilediği, yüzey özellikleri ve aromatik yapısı açısından oldukça avantajlı olduğu sonucuna varılmıştır. Bu biyokömürlerin, çevre ve enerji alanında, toprak ıslahı ve tarımsal sulama ve kuraklık yönetiminde ileri düzey uygulamalarda kullanılma potansiyelinin yüksek olduğu sonucuna varılmıştır.



KAYNAKLAR

- Aboughaly, M., & Fattah, I. M. R. (2023). *Production of Biochar from Biomass Pyrolysis for Removal of PFAS from Wastewater and Biosolids: A Critical Review*. <https://doi.org/10.20944/preprints202304.0309.v1>
- Akyürek, Z. (2021). Carbon dioxide sequestration assessment through pyrogenic biomass: Case for Turkey. *Polish Journal of Environmental Studies*, 30(3), 2467–2475. <https://doi.org/10.15244/pjoes/129688>
- Ali, S. O., Hashmi, Z., Usman, T. M. M., & vd. (2024). Exploring Biomass Conversion Technologies: From Raw Materials to Valuable Products. DOI:10.56566/amplitudo.v3i2.132
- Antal, M. J., & Grønli, M. (2003). The art, science, and technology of charcoal production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(8), 1619–1640. <https://doi.org/10.1021/ie0207919>
- Armoo, E. A., Baidoo, T., Mohammed, M., Agyenim, F. B., Kemausuor, F., & Narra, S. (2025). Environmental Assessment of Hybrid Waste-to-Energy System in Ghana. *Energies*, 18(3), 595. <https://doi.org/10.3390/en18030595>
- Ateş, A., Aydemir, B., & Öksüz, K. E. (2024). Investigation of physicochemical and biological properties of boron-doped biochar. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 14(20), 26355-26369.
- Aydinli, B., & Caglar, A. (2012). The investigation of the effects of two different polymers and three catalysts on pyrolysis of hazelnut shell. *Fuel processing technology*, 93(1), 1-7.
- Basu, P. (2013). Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory. Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory, 1-530.
- Basu, P., & Kaushal, P. (2024). *Biomass characteristics* (pp. 63–105). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/b978-0-443-13784-6.00009-3>
- Batista, E. M., Shultz, J., Matos, T. T., Fornari, M. R., Ferreira, T. M., Szpoganicz, B., ... & Mangrich, A. S. (2018). Effect of surface and porosity of biochar on water holding capacity aiming indirectly at preservation of the Amazon biome. *Scientific Reports*, 8(1), 10677.
- Bedov, O., Andabaka, A., & Draganić, S. (2025). Turning Agricultural Biomass Ash into a Valuable Resource in the Construction Industry—Exploring the Potential of Industrial Symbiosis. *Buildings*, 15(2), 273. <https://doi.org/10.3390/buildings15020273>

- Brassard, P., Godbout, S., & Raghavan, V. (2016). Soil biochar amendment as a climate change mitigation strategy: A review. *Journal of Environmental Management*, 181, 484–497. <https://doi.org/10.3390/buildings15020273>
- Bridgwater, A. V. (2012). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, 38, 68–94. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>
- Chacharr, F. A., & Laghari, M. (2023). *Pyrolysis of Different Biomass Wastes for the Production of Biochar: Evaluation of Yield and Physiochemical Characteristics*. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-2905819/v1>
- Chandra, C. S. J., Sasi, S., Sharmila, T. K. B., & Varghese, J. R. (2023). Modern Biomass Conversion Technologies. DOI:10.1007/978-981-19-6772-6_40-1
- Chen, H., Wang, Y., Xu, G., & Yoshikawa, K. (2012). Fuel-N evolution during the pyrolysis of industrial biomass wastes with high nitrogen content. *Energies*, 5(12), 5418-5438.
- Chen, X., Tang, X., Liu, C., Zhou, X., Guo, S., & Yin, H. (2024). Implications of Temperature for the Modification of High-Overmature Shale Reservoirs: Experimental and Numerical Analysis. *SPE Journal*, 29(08), 4218-4231.
- Cheng, X., & Wang, B. (2017). Yield, composition, and property of biochar obtained from the two-step pyrolysis of rice husk impregnated with boric acid. *Energies*, 10(11). <https://doi.org/10.3390/en10111814>
- Çağlar, A., & Demirbaş, A. (2002). Hydrogen rich gas mixture from olive husk via pyrolysis. *Energy Conversion and Management*, 43(1), 109-117.
- Demirbaş, A. (2001). Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy Conversion and Management*, 42(11), 1357–1378. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(00\)00137-0](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(00)00137-0)
- Dhyani, V., ve Bhaskar, T. (2017). A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renewable Energy*, 129. doi:10.1016/j.renene.2017.04.035
- Ding, Y., Liu, Y., Liu, S., Li, Z., & Tan, X. (2016). Biochar to improve soil fertility: A review. *Agronomy for Sustainable Development*, 36(2), 36. 10.1007/s13593-016-0372-z
- Fan, M., Li, C., Sun, Y., Zhang, L., Zhang, S., & Hu, X. (2021). In situ characterization of functional groups of biochar in pyrolysis of cellulose. *Science of the Total Environment*, 799, 149354.
- FAO. (2021). *The State of the World's Land and Water Resources for Food and Agriculture*. Food and Agriculture Organization of the United Nations. <https://doi.org/10.4324/9781003179900>

- Guo, L., Zhang, D., Mi, J., Li, P., & Liu, G. (2025). Process Integration and Optimization of the Integrated Energy System Based on Coupled and Complementary “Solar-Thermal Power-Heat Storage”. *Processes*, 13(2), 356. <https://doi.org/10.3390/pr13020356>
- Hadey, C., Allouch, M., Alami, M., Boukhelif, F., & Loulidi, I. (2022). Preparation and Characterization of Biochars Obtained from Biomasses for Combustible Briquette Applications. *Scientific World Journal*, 2022. <https://doi.org/10.1155/2022/2554475>
- Hou JianWei, H. J., Suo QuanYi, S. Q., Liang Huan, L. H., Han XueQi, H. X., & Liu ChangTao, L. C. (2015). Effects of carbonization conditions on biochar yield from *Artemisia ordosica*.
- Hou, X., Li, Z., & Zhang, Z. (2021). Selectively producing acetic acid via boric acid-catalyzed fast pyrolysis of woody biomass. *Catalysts*, 11(4). <https://doi.org/10.3390/catal11040494>
- Hückstaedt, T., Erdmann, J., Lehmann, A., Protz, R., & Ganster, J. (2023). Boric Acid as A Low-Temperature Graphitization Aid and Its Impact on Structure and Properties of Cellulose-Based Carbon Fibers. *Polymers*, 15(21). <https://doi.org/10.3390/polym15214310>
- Hyväluoma, J., Hannula, M., Arstila, K., Wang, H., Kulju, S., & Rasa, K. (2018). Effects of pyrolysis temperature on the hydrologically relevant porosity of willow biochar. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 134, 446-453.
- Ilham, Z. (2022). Biomass classification and characterization for conversion to biofuels. In *Value-chain of biofuels* (pp. 69-87). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824388-6.00014-2>
- Ippolito, J. A., Cui, L., Kammann, C., Wrage-Mönnig, N., Estavillo, J. M., Fuertes-Mendizabal, T., ... & Borchard, N. (2020). Feedstock choice, pyrolysis temperature and type influence biochar characteristics: a comprehensive meta-data analysis review. *Biochar*, 2, 421-438.
- Isahak, W., Hisham, M., Yarmo, A., ve Taufiq-Yap, Y. H. (2012). A review on biooil production from biomass by using pyrolysis method. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 5910–5923. doi:10.1016/j.rser.2012.05.039
- Jiang, Y., Li, C., Zhang, L., Zhang, S., Wang, D., Leng, C., Tang, Y., Cui, Z., & Hu, X. (2023). Impacts of acidic or basic sites on poplar sawdust on pyrolytic products and pyrolysis kinetics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 174. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2023.106151>
- Kalderis, D., Koutoulakis, D., Paraskeva, P., Diamadopoulos, E., Otal, E. H., Valle, J. L., & Fernandez-Pereira, C. (2008). Adsorption of polluting substances on activated carbons prepared from rice husk and sugarcane bagasse. *Chemical Engineering Journal*, 144(1), 42–50. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.01.007>

- Kalinci, Y., Hepbasli, A., & Dincer, I. (2010). Efficiency assessment of an integrated gasifier/boiler system for hydrogen production with different biomass types. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(10), 4991-5000. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.08.079>
- Kan, T., Strezov, V., & Evans, T. J. (2018). Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57, 1126–1140. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.185>
- Kayıkcioglu, H. H., Tepecik, M., & Çokan, ş. e. (2022). The Effect of Biochar Obtained from Municipal Pruning Wastes at Different Pyrolysis Temperatures on Maize Yield and Some Soil Properties. *MAS Journal Of Applied Sciences*, 7(11), 108–127. <https://doi.org/10.52520/masjaps.210>
- Klass, D. L. (1998). Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals. San Diego: Academic Press
- Kobayashi, T., & Kuramochi, H. (2023). Catalytic pyrolysis of biomass using fly ash leachate to increase carbon monoxide production and improve biochar properties to accelerate anaerobic digestion. *Bioresource Technology*, 387. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.129583>
- Lal, R. (2015). Restoring soil quality to mitigate soil degradation. *Sustainability*, 7(5), 5875–5895. <https://doi.org/10.3390/su7055875>
- Lehmann & Joseph (2015). *Biochar for Environmental Management*. <https://doi.org/10.4324/9780203762264>
- Lehmann, J., & Joseph, S. (Eds.). (2015). *Biochar for Environmental Management: Science, Technology and Implementation* (2nd ed.). Routledge. 10.4324/9781003297673-1
- Lehmann, J., Rillig, M. C., Thies, J., Masiello, C. A., Hockaday, W. C., & Crowley, D. (2011). Biochar effects on soil biota – A review. *Soil Biology and Biochemistry*, 43(9), 1812–1836. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2011.04.022>
- Li, B., Li, M., Xie, X., Li, C., & Liu, D. (2024). Pyrolysis of rice husk in molten lithium chloride: Biochar structure evolution and CO₂ adsorption. *Journal of the Energy Institute*, 113, 101526. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2024.101526>
- Li, H., Ma, X.-X., Gu, Z.-C., Wang, X., Li, J.-Z., Jiang, J., Fei, B.-H., & Yang, Z.-B. (2020). *Pyrolysis and Combustion Characteristics of Boric Acid and Borax Treated Decorative Bamboo Filaments*.
- Li, Y., Gupta, R., Zhang, Q., & You, S. (2023). Review of biochar production via crop residue pyrolysis: Development and perspectives. *Bioresource technology*, 369, 128423.

- Liu, Q., Chai, Y., Ni, L., & Lyu, W. (2020). Flame retardant properties and thermal decomposition kinetics of wood treated with boric acid modified silica sol. *Materials*, 13(20), 1–10. <https://doi.org/10.3390/ma13204478>
- Lu, Q., Yang, X. L., & Zhu, X. F. (2009). Analysis on chemical and physical properties of bio-oil pyrolyzed from rice husk. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 82(2), 191–198. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.03.003>
- Malik, S. & Laura, JS (2025). Çeşitli Tarımsal Artıklardan Piroliz Yoluyla Elde Edilen Biyokömür Özelliklerinin Değerlendirilmesi: Karşılaştırmalı Bir Çalışma. *Oriental Journal of Chemistry*, 41 (1).
- Maziarka, P., Wurzer, C., Arauzo, P. J., Dieguez-Alonso, A., Mašek, O., & Ronsse, F. (2021). Do you BET on routine? The reliability of N₂ physisorption for the quantitative assessment of biochar's surface area. *Chemical Engineering Journal*, 418, 129234.
- Mehrpooya, M., Khalili, M., & Sharifzadeh, M. M. M. (2018). Model development and energy and exergy analysis of the biomass gasification process (Based on the various biomass sources). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 91, 869-887.
- Mohan, D., Pittman, C. U., & Steele, P. H. (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. *Energy & Fuels*, 20(3), 848–889. <https://doi.org/10.1021/ef0502397>
- Mondal, S., & Banthia, A. K. (2005). Low-temperature synthetic route for boron carbide. *Journal of the European Ceramic society*, 25(2-3), 287-291.
- Moradi-Choghamarani, F., Moosavi, A. A., & Baghernejad, M. (2019). Determining organo-chemical composition of sugarcane bagasse-derived biochar as a function of pyrolysis temperature using proximate and Fourier transform infrared analyses. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 138, 331-342.
- Mukherjee, A., & Lal, R. (2017). Biochar impacts on soil physical properties and greenhouse gas emissions. *Agronomy*, 7(4), 66. <https://doi.org/10.3390/agronomy3020313>
- Muthunarayanan, V., Bosco, G. kana E., Chandran, T., Duraisamy, T., Muniraj, S., Sewsynker-Sukai, Y., Moodley, P., & Gumbi, Z. (2018). *Biologically Renewable Resources of Energy: Potentials, Progress and Barriers* (pp. 1–22). Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-92904-0_1
- Nastasiienko, N., Kulik, T., Palianytsia, B., Laskin, J., Cherniavska, T., Kartel, M., & Larsson, M. (2021). Catalytic pyrolysis of lignin model compounds (Pyrocatechol, guaiacol, vanillic and ferulic acids) over nanoceria catalyst for biomass conversion. *Applied Sciences (Switzerland)*, 11(16). <https://doi.org/10.3390/app11167205>
- Nugroho, F. G., Ansari, A. S., Rochman, N. T., Khadtare, S. S., Sree, V. G., Shrestha, N. K., Hafiyyan, A. F., Im, H., & Ahmed, A. T. A. (2025). Utilizing Indonesian

- Empty Palm Fruit Bunches: Biochar Synthesis via Temperatures Dependent Pyrolysis. *Nanomaterials*, 15(1). <https://doi.org/10.3390/nano15010050>
- Olatunji, K. O., Ahmed, N., ve Ogunkunle, O. (2021). Optimization of biogas yield from lignocellulosic materials with different pretreatment methods: a review. *Biotechnology for Biofuels*, 14. doi:10.1186/s13068-021-02012-x
- Park, S., Kim, SJ, Oh, KC, Cho, LH ve Kim, D. (2023). Element analizine dayalı biyokütle için yakın bileşen tahmin modeli geliştirme. *Enerjiler* , 16 (1), 509.
- Rasheed, HA, Ayuba, S., Adeleke, AA, Ogedengbe, TS, Nzerem, P., & Ikubanni, PP (2023, Kasım). Karboksimetil selüloz üretimi için yenmeyen bitki biyokütlesinin kompozisyonel analizi ve karakterizasyonu. *2023'te 2. Uluslararası Çok Disiplinli Mühendislik ve Uygulamalı Bilim Konferansı (ICMEAS)* (Cilt 1, s. 1-5). IEEE.
- Ren, J., Cao, J. P., Zhao, X. Y., Yang, F. L., & Wei, X. Y. (2019). Recent advances in syngas production from biomass catalytic gasification: A critical review on reactors, catalysts, catalytic mechanisms and mathematical models. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 116, 109426.
- Ringsby, A. J., & Maher, K. (2025). Do oversimplified durability metrics undervalue biochar carbon dioxide removal? *Environmental Research Letters*, 20(1), 015006. [10.1088/1748-9326/adac7b](https://doi.org/10.1088/1748-9326/adac7b)
- Roberts, O. (2025). *A Qualitative Exploration on Artificial Intelligence and Renewable Energy Integration in Supply Chains*. <https://doi.org/10.20944/preprints202501.1932.v1>
- Russo, C., Cirillo, V., Pollaro, N., Terribile, F., Chiodini, A., & Maggio, A. (2025). *The global energy challenge: second-generation feedstocks on marginal lands for a sustainable biofuel production*. Chemical and Biological Technologies in Agriculture. <https://doi.org/10.1186/s40538-025-00729-7>
- Sarioglu, S., & Aktas, T. (2024). The Effect of Fast Pyrolysis of Sunflower Oil Cake on Product Yields and Properties under Catalyst and Non-Catalyst Conditions. *Journal of Tekirdag Agricultural Faculty*, 21(1), 1–14. <https://doi.org/10.33462/jotaf.1116421>
- Sevim, F., Demir, F., Bilen, M., & Okur, H. (2006). Kinetic analysis of thermal decomposition of boric acid from thermogravimetric data. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 23, 736-740.
- Shen, Y., Zhao, P., Shao, Q., Takahashi, F., Yoshikawa, K. (2010). In-depth investigation of biomass gasification in an entrained-flow reactor. *Renewable Energy*, 35(5), 973–979. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.01.012>
- Sieradzka, M., Kirczuk, C., Kalemba-rec, I., Mlonka-mędrala, A., & Magdziarz, A. (2022). Pyrolysis of Biomass Wastes into Carbon Materials. *Energies*, 15(5). <https://doi.org/10.3390/en15051941>

- Silva, L. L. da. (2016). *Adding Value to Agro-Industrial Wastes*. 2016(2), 1–2. <https://doi.org/10.4172/2469-9764.1000E103>
- Smith, B. (2022). The infrared spectra of polymers, VII: polymers with carbonyl (C=O) bonds.
- Smith, L. M., Shi, S. Q., Shi, J., Wang, C., Tan, Y., & Zhou, H. (2020). Effect of wood species on the pore volume and surface area of activated carbon derived from the self-activation process. *Wood Fiber Sci*, 52(2), 191-207.
- Sui, L., Tang, C., Du, Q., Zhao, Y., Cheng, K., & Yang, F. (2021). Preparation and characterization of boron-doped corn straw biochar: Fe (II) removal equilibrium and kinetics. *Journal of Environmental Sciences*, 106, 116-123.
- Suman, S., Rai, SK, Singh, RK, Bhushan, A. ve Rajak, DK (2022). Bazı artık biyokütlelerin kompozisyonel ligno-selülozik davranışı. *Materials Today: Proceedings* , 62 , 392-397.
- Sun, K., Wang, Y., Zhang, L., Shao, Y., Li, C., Zhang, S., & Hu, X. (2024). High yield of carbonaceous material from biomass via pyrolysis-condensation. *Chemical Engineering Journal*, 485.
- Tezer, Ö., Karabağ, N., Öngen, A., Çolpan, C. Ö., & Ayol, A. (2022). Biomass gasification for sustainable energy production: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(34), 15419-15433.
- Tiftik, B. E. (2006). Çay fabrikası atığının pirolizi ve piroliz ürünlerinin incelenmesi. (Yüksek Lisans Tezi). Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Triantafyllidis, K., Lappas, A. A., ve Stöcker, M. (2013). The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-fuels and Bio-chemicals. 1-594.
- Tshikovhi, A., & Motaung, T. E. (2023). Technologies and Innovations for Biomass Energy Production. *Sustainability*, DOI:10.3390/su151612121
- Usino, D. O., Sar, T., Ylittervo, P., & Richards, T. (2023). Effect of Acid Pretreatment on the Primary Products of Biomass Fast Pyrolysis. *Energies*, 16(5). <https://doi.org/10.3390/en16052377>
- Van Erp, T. S., & Martens, J. A. (2011). A standardization for BET fitting of adsorption isotherms. *Microporous and Mesoporous Materials*, 145(1-3), 188-193.
- Vigouroux, R., ve Dissertation, V. (2001). PYROLYSIS OF BIOMASS. Rapid Pyrolysis at High Temperature. Slow Pyrolysis for Active Carbon Preparation.
- Wang, S., Dai, G., Yang, H., ve Luo, Z. (2017). Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. *Progress in Energy and Combustion Science*, 62, 33-86.

- White, J. E., Catallo, W. J., ve Legendre, B. L. (2011). Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 91(1), 1-33.
- Wu, R. (2025). Biomass Conversion Technologies: Transforming Organic Matter into Energy and Materials. DOI:10.5772/intechopen.1008437
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., & Zheng, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86(12–13), 1781–1788. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.01.012>Get rights and content
- Yang, Z., Zhang, Y., Zhu, X., Mao, Y., Wu, J., Chen, S., Fan, R., & Yu, Z. (2023). Torrefaction characteristics of cellulose loaded with boric acid. *Carbohydrate Research*, 523. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2022.108709>
- Yıldız E., (2021). Ayçiçeği Küspesi. <https://www.aycicegi.gen.tr/aycicegi-kuspesi.html>, Erişim Tarihi: 26.04.2023.
- Zadeh, Z. E., Abdulkhani, A., Aboelazayem, O., & Saha, B. (2020). Recent insights into lignocellulosic biomass pyrolysis: A critical review on pretreatment, characterization, and products upgrading. *Processes*, 8(7), 799.
- Zhang, C., Zhang, L., Gao, J., Zhang, S., Liu, Q., Duan, P., & Hu, X. (2020). Evolution of the functional groups/structures of biochar and heteroatoms during the pyrolysis of seaweed. *Algal Research*, 48, 101900.
- Zhang, H., Cheng, Y., Zhong, Y., Ni, J., Wei, R., & Chen, W. (2024). Roles of biochars' properties in their water-holding capacity and bound water evaporation: quantitative importance and controlling mechanism. *Biochar*, 6(1), 30.
- Zhang, J., Koubaa, A., Xing, D., Liu, W., Wang, Q., Wang, X., & Wang, H. (2020). Improving lignocellulose thermal stability by chemical modification with boric acid for incorporating into polyamide. *Materials & Design*, 191, 108589.
- Zhou, J., Shi, W.-L., & Meng, X. (2023). *Sludge Biochar Modified by B-doped and Its Adsorption Behavior and Mechanism of 1,2-DCA in Water*. 44(5), 2671–2680. <https://doi.org/10.13227/j.hjcx.202206282>