T.C.

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SİYEZ (TRİTİCUM MONOCOCCUM L.) BUĞDAYI KAVUZUNDAN ELDE EDİLEN AKTİF KARBON KULLANILARAK KİRLETİCİLERİN SULU ÇÖZELTİLERDEN ADSORPSİYON METODUYLA UZAKLAŞTIRILMASI

BARIŞ KOCABIYIK

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Yüksel BAYRAK

EDİRNE-2023

Barış KOCABIYIK'ın hazırladığı **"Siyez (*Triticum monococcum L.*) buğdayı kavuzundan elde edilen aktif karbon kullanılarak kirleticilerin sulu çözeltilerden adsorpsiyon metoduyla uzaklaştırılması"** başlıklı bu tez, tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından Kimya Anabilim Dalında bir **Doktora tezi** olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri:	İmza
Prof. Dr. Yüksel BAYRAK	……
Prof. Dr. Murat ATEŞ	……
Prof. Dr. Yelda YALÇIN GÜRKAN	……
Prof. Dr. Çiğdem BATIGÖÇ	……
Doç. Dr. Sedat ŞENGÜL	……

Tez Savunma Tarihi: 19/01/2023

Bu tezin Doktora tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.

İmza

Prof. Dr. Yüksel BAYRAK
Tez Danışmanı ……

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü onayı

……
Prof. Dr. Hüseyin Rıza Ferhat KARABULUT
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

T.Ü. FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA DOKTORA PROGRAMI
DOĞRULUK BEYANI

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında, tüm verilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini, kullanılan verilerde tahrifat yapılmadığını, tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını, kullanılan tüm literatür bilgilerinin bilimsel normlara uygun bir şekilde kaynak gösterilerek ilgili tezde yer aldığını ve bu tezin tamamı ya da herhangi bir bölümünün daha önceden Trakya Üniversitesi ya da farklı bir üniversitede tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

19/01/2023
Barış KOCABIYIK

Doktora Tezi

Siyez (*Triticum monococcum L.*) Buğdayı Kavuzundan Elde Edilen Aktif Karbon Kullanılarak Kirleticilerin Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Metoduyla Uzaklaştırılması

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

ÖZET

Bu çalışmada; Siyez (*Triticum monococcum L.*) buğday kavuzundan kimyasal aktivasyon yöntemi ile $ZnCl_2$ kullanılarak, yüksek yüzey alanına ve uygun gözenek dağılımına sahip aktif karbonlar üretildi. Elde edilen aktif karbonun sulu çözeltilerden anyonik (metanil sarısı) ve katyonik (metilen mavisi) boyarmadde adsorpsiyonu üzerindeki verimliliği araştırıldı. Bunun yanında, TG-DTA, elemental analiz, SEM-EDX görüntüleri, BET özgül yüzey alanları, N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri, por hacimleri, por boyut dağılımları ve FTIR spektrumları kullanılarak aktif karbonun yüzey karakterizasyonu gerçekleştirildi. Aktifleyici madde oranı (a/a) 2 kullanılarak, 500 °C karbonizasyon sıcaklığında aktif karbonun en yüksek yüzey alanı 1321 m^2/g olarak ölçüldü.

Adsorpsiyon deneylerinde Batch yöntemi kullanıldı. Adsorpsiyon çalışmalarını etkileyen adsorbent konsantrasyonu, başlangıç boya konsantrasyonu, adsorpsiyon süresi, sıcaklık ve pH gibi parametreler incelendi. İzotermler (Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich), kinetik modeller (yalancı-birinci dereceden ile yalancı-ikinci dereceden) ve termodinamik parametreler (Gibbs serbest enerji, entalpi ve entropi) kullanılarak aktif karbon üzerinde metanil sarısı ve metilen mavisi adsorpsiyon mekanizmaları açıklandı.

Yıl : 2023

Sayfa Sayısı : 149

Anahtar Kelimeler : *Triticum monococcum L.*, aktif karbon, metanil sarısı, metilen mavisi, adsorpsiyon.

Doctoral Thesis

The Removal of Contaminants from Aqueous Solutions by Adsorption Method Using Activated Carbon Obtained from Einkorn (*Triticum monococcum L.*) Wheat Husk

Trakya University Institute of Natural Sciences

Chemistry

ABSTRACT

In this study; the activated carbon with a high surface area and appropriate pore distribution was produced from einkorn (*Triticum monococcum L.*) wheat husk by using $ZnCl_2$ with chemical activation method. The efficiency of the obtained activated carbon on the adsorption of anionic (metanil yellow) and cationic (methylene blue) dyestuffs from aqueous solutions was investigated. In addition, the surface characterization of activated carbon was performed using TG-DTA, elemental analysis, SEM-EDX images, BET specific surface areas, N_2 adsorption-desorption isotherms, pore volumes, pore size distributions and FTIR spectra. The highest surface area of activated carbon was measured as 1321 m^2/g at the carbonization temperature of 500 °C by using 2 impregnation ratio (w/w).

Batch method was used in adsorption experiments. The parameters affecting the adsorption studies such as adsorbent concentration, initial dye concentration, adsorption time, temperature and pH were investigated. The adsorption mechanisms of metanil yellow and methylene blue on activated carbon were explained by using isotherms (Langmuir, Freundlich, Temkin, and Dubinin-Radushkevich), kinetic models (pseudo-first-order and pseudo-second-order), and the thermodynamic parameters (Gibbs free energy, enthalpy, and entropy).

Year : 2023

Number of Pages : 149

Keywords : *Triticum monococcum L.*, activated carbon, metanil yellow, methylene blue, adsorption.

TEŞEKKÜRLER

Doktora eğitimi süresince tecrübeleriyle beni yönlendiren tez danışmanım ve Trakya Üniversitesi Fen Fakültesi Fizikokimya Anabilim Dalı Başkanı sayın Prof. Dr. Yüksel BAYRAK'a,

İhtiyaç duyduğum her aşamada yardımlarını esirgemeyen ve tezimle ilgili değerli tartışmaları ile katkı sağlayan Prof. Dr. Ünal GEÇGEL'e, tezimin 6 aylık izlemelerinde değerli yorumlarda bulunan jüri üyeleri sayın Prof. Dr. Çiğdem BATIGÖÇ ve Doç. Dr. Sedat ŞENGÜL'e, bana eğitim hayatım boyunca katkı sağlayan ismini sayamadığım tüm öğretmenlerime, her zaman desteği ile yanımda olan eşim Doç. Dr. Oya ONAT KOCABIYIK'a ve aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Bu çalışma, TÜBAP 2018/180 nolu proje kapsamında gerçekleştirilmiştir.

İÇİNDEKİLER

ÖZET iv

ABSTRACT v

TEŞEKKÜRLER vi

İÇİNDEKİLER vii

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ xi

ŞEKİLLER DİZİNİ xiii

ÇİZELGELER DİZİNİ xviii

BÖLÜM 1 1

GİRİŞ 1

BÖLÜM 2 4

KURAMSAL BİLGİLER 4

2.1. Su Kullanımı ve Su Kirliliği 4

2.2. Su Kirleticileri 6

2.3. Boyarmaddeler 7

2.4. Atık Su Arıtım Yöntemleri 9

2.4.1. Koagülasyon/flokülasyon 10

2.4.2. Çöktürme 11

2.4.3. Biyolojik bozunma 12

2.4.4. Filtrasyon 12

2.4.5. Adsorpsiyon 13

2.4.5.1. Fizisorpsiyon ve kemisorpsiyon 13

2.5. Aktif Karbonlar 15
2.5.1. Aktif karbonların üretim yöntemleri 16
2.5.1.1. Fiziksel aktivasyon ile aktif karbon üretimi 17
2.5.1.2. Kimyasal aktivasyon ile aktif karbon üretimi 19
2.6. Fizisorpsiyon İzotermlerinin Sınıflandırması 20
2.7. Adsorpsiyon Histerezisleri ve Histerezis Döngüleri 23
2.8. Adsorpsiyon Denge İzotermleri 26
2.8.1. Langmuir izoterm modeli 27
2.8.2. Freundlich izoterm modeli 30
2.8.3. Temkin izoterm modeli 30
2.8.4. Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli 31
2.9. Adsorpsiyon Kinetiği 32
2.9.1. Yalancı-birinci dereceden kinetik model 32
2.9.2. Yalancı-ikinci dereceden kinetik model 32
2.10. Adsorpsiyon Termodinamiği 33
BÖLÜM 3 34
KAYNAK ARAŞTIRMASI 34
BÖLÜM 4 50
MATERYAL ve YÖNTEM 500
4.1. Materyal 500
4.1.1.Çalışmada Kullanılan Maddeler 50
4.1.1.1.Siyez (*Triticum monococcum L.*) buğday kavuzu 50
4.1.1.2.Metanil sarısı (Metanil Yellow) 51
4.1.1.3.Metilen mavisi (Methylene Blue) 52
4.1.2.Çalışmada kullanılan araçlar, gereçler ve cihazlar 52

4.2.Yöntem 52
4.2.1.Aktif karbon eldesi 54
4.2.2.Başlangıç maddesi ve aktif karbon karakterizasyonu 55
4.3.Adsorpsiyon Deneyleri 56
BÖLÜM 5 58
SONUÇLAR ve TARTIŞMA 58
5.1. Başlangıç Maddesi ile TmAC'nin Karakterizasyonu 58
5.1.1. Termogravimetri/Diferansiyel termal analiz 58
5.1.2.Aktif karbonların (TmAC) BET yüzey alanı analizleri ve verimleri 59
5.1.2.1. Karbonizasyon sıcaklığı 400 °C'ta aktif karbon eldesi 60
5.1.2.2. Karbonizasyon sıcaklığı 500 °C'ta aktif karbon eldesi 65
5.1.2.3. Karbonizasyon sıcaklığı 600 °C'ta aktif karbon eldesi 70
5.1.2.4. Karbonizasyon sıcaklığı 700 °C'ta aktif karbon eldesi 75
5.1.3. Elemental analiz 80
5.1.4. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) görüntüleri ve enerji dağılım spektrometresi (EDX) analizi 81
5.1.5. FTIR spektrumları 86
5.1.6. Sıfır yük noktası (pH_{PZC}) 88
5.2. Adsorpsiyon Deneyleri 88
5.2.1. Metanil sarısı (MY) adsorpsiyonu 89
5.2.1.1. Aktif karbon konsantrasyonunun etkisi 90
5.2.1.2. Temas süresinin etkisi 90
5.2.1.3. Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi 91
5.2.1.4. Adsorpsiyona sıcaklığın etkisi 92
5.2.1.5. Başlangıç pH'sının etkisi 94

5.2.1.6. Adsorpsiyon izotermleri 95
5.2.1.7. Adsorpsiyon kinetiği 98
5.2.1.8. Adsorpsiyon termodinamiği 100
5.2.2. Metilen mavisi (MB) adsorpsiyonu 100
5.2.2.1. Aktif karbon konsantrasyonunun etkisi 101
5.2.2.2. Temas süresinin etkisi 102
5.2.2.3. Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi 103
5.2.2.4. Adsorpsiyona sıcaklığın etkisi 104
5.2.2.5. Başlangıç pH'sının etkisi 106
5.2.2.6. Adsorpsiyon izotermleri 107
5.2.2.7. Adsorpsiyon kinetiği 110
5.2.2.8. Adsorpsiyon termodinamiği 112
5.3. Tartışma ve Öneriler 113
KAYNAKLAR 117
ÖZGEÇMİŞ 130

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

$\%$	: Yüzde
ε	: Polanyi Potansiyeli
β	: Serbest Enerji İle İlgili Sabit
A_T	: Temkin İzoterm Dengesi Bağlanma Sabiti
A_t	: Herhangi Bir t Zamanında Ölçülen Absorbans Değeri
A_0	: Başlangış Absorbans Değeri
B_T	: Temkin İzoterm Sabiti
C_{ads}	: Denge Anında Adsorplanan Boyarmaddenin Konsantrasyonunu
C_e	: Dengedeki Çözeltide Kalan Maddenin Konsantrasyonu
C_t	: Boya Çözeltisinin t Zamanında Sıvı Fazdaki Konsantrasyonu
C_0	: Boya Çözeltisinin Başlangıç Sıvı Fazdaki Konsantrasyonu
K_C	: Adsorpsiyon Denge Sabiti
K_F	: Freundlich Adsorpsiyon Kapasitesi
K_L	: Langmuir İzoterm Sabiti
R_L	: Ayırma faktörü
k_1	: Yalancı Birinci Dereceden Hız Sabiti
k_2	: Yalancı İkinci Dereceden Hız Sabiti
q_d	: Dubinin-Radushkevich Sabiti
q_e	: Dengedeki Birim Adsorban Üzerine Adsorplanan Madde Miktarı
q_{max}	: Langmuir Maksimum Adsorpsiyon Kapasitesi
q_t	: t Zamanında Adsorbentin Gram Başına Adsorplanan Madde Miktarı
ΔG°	: Standart Gibbs Serbest Enerjisi
ΔH°	: Standart Entalpi
ΔS°	: Standart Entropi
°C	: Derece Santigrat
µV	: Mikrovolt

a : Ağırlık

a/a : Oranca ağırlık/ağırlık

BET : Brauner-Emmett-Teller Modeli

cm : Santimetre

DTA : Diferansiyel Termal Analiz

E : Ortalama Serbest Enerji

EDX : Enerji Dağılım Spektrometresi

FTIR : Fourier Transform Infrared

g : Gram

K : Derece Kelvin

kJ : Kilo Joule

L : Litre

m : Metre

mg : Miligram

mL : Mililitre

mol : Mol sayısı

n : Freundlich Sabiti (Adsorplama Yoğunluğu)

nm : Nanometre

P : Basınç

ppm : mg/L

PZC : Sıfır Yük Noktası

R : İdeal Gaz Sabiti

rpm : Dakikadaki devir sayısı

SEM : Taramalı Elektron Mikroskopu

T : Mutlak Sıcaklık (°K)

TG : Termogravimetri

w : Ağırlık

w/w : Oranca ağırlık/ağırlık

λ : Dalgaboyu

$\boldsymbol{V}$: Boya Çözeltisinin Hacmi

$\boldsymbol{m}$: Adsorban Kütlesi

$\boldsymbol{t}$: Zaman

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Dünyadaki su kaynaklarının dağılımı…….....4

Şekil 2.2. 2012-2020 döneminde yayınlanan, klasik ve yeni (öne çıkan) organik kirleticilerin sudan uzaklaştırılmasına ilişkin SCOPUS'ta bulunan makale sayıları ……..……...…..6

Şekil 2.3. Kirleticilerin uzaklaştırılması için mevcut teknolojilerin sınıflandırılması ve tekniklere örnekler……..…….…….....10

Şekil 2.4. Aktif karbon üretiminde aktivasyon adımları ……..……...17

Şekil 2.5. Fizisorpsiyon izotermlerinin klasifikasyonu ……..……...21

Şekil 2.6. Histerezis döngülerinin klasifikasyonu…….....25

Şekil 4.1. Siyez (*Triticum monococcum L.*) buğdayı kavuzu……51

Şekil 4.2. Metanil sarısı molekülünün kimyasal yapısı…….52

Şekil 4.3. Metanil mavisi molekülünün kimyasal yapısı……..52

Şekil 5.1. Siyez buğday kavuzunun TG analizi ve diferansiyali (DTA)……...58

Şekil 5.2. Siyez buğday kavuzundan aktif karbon (TmAC) üretim basamakları…..….....60

Şekil 5.3. Siyez buğday kavuzunun çeşitli oranlarda $ZnCl_2$ ile aktivasyonu (100 °C'ta 1 saat reflux) sonrası etüvde 95 °C'ta kurutulup 400 °C'ta 1 saat karbonizasyon ile elde edilen aktif karbonların kimyasal karışım oranına karşı yüzey alanları……62

Şekil 5.4. Siyez buğday kavuzunun çeşitli oranlarda $ZnCl_2$ ile aktivasyonu (100 °C'ta 1 saat reflux) sonrası etüvde 95 °C'ta kurutulup 400 °C'ta 1 saat karbonizasyon ile elde edilen aktif karbonların 77 K'de N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri……63

Şekil 5.5. Siyez buğday kavuzunun çeşitli oranlarda $ZnCl_2$ ile aktivasyonu (100 °C'ta 1 saat reflux) sonrası etüvde 95 °C'ta kurutulup 400 °C'ta 1 saat karbonizasyon ile elde edilen aktif karbonların gözenek genişliğine karşı artan gözenek hacimleri (Gözenek dağılımı)……..64

Şekil 5.6. Siyez buğday kavuzunun çeşitli oranlarda $ZnCl_2$ ile aktivasyonu (100 °C'ta 1 saat reflux) sonrası etüvde 95 °C'ta kurutulup 400 °C'ta 1 saat karbonizasyon ile elde edilen aktif karbonların kimyasal karışım oranına karşı gözenek hacimleri…….....65

Şekil 5.7. Siyez buğday kavuzunun çeşitli oranlarda $ZnCl_2$ ile aktivasyonu (100 °C'ta 1 saat reflux) sonrası etüvde 95 °C'ta kurutulup 500 °C'ta 1 saat karbonizasyon ile elde edilen aktif karbonların kimyasal karışım oranına karşı yüzey alanları…….67

Şekil 5.8. Siyez buğday kavuzunun çeşitli oranlarda $ZnCl_2$ ile aktivasyonu (100 °C'ta 1 saat reflux) sonrası etüvde 95 °C'ta kurutulup 500 °C'ta 1 saat karbonizasyon ile elde edilen aktif karbonların 77 K'de N2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri…….....68

Şekil 5.9. Siyez buğday kavuzunun çeşitli oranlarda $ZnCl_2$ ile aktivasyonu (100 °C'ta 1 saat reflux) sonrası etüvde 95 °C'ta kurutulup 500 °C'ta 1 saat karbonizasyon ile elde edilen aktif karbonların gözenek genişliğine karşı artan gözenek hacimleri (Gözenek dağılımı)……...……69

Şekil 5.10. Siyez buğday kavuzunun çeşitli oranlarda $ZnCl_2$ ile aktivasyonu (100 °C'ta 1 saat reflux) sonrası etüvde 95 °C'ta kurutulup 500 °C'ta 1 saat karbonizasyon ile elde edilen aktif karbonların kimyasal karışım oranına karşı gözenek hacimleri……...……...…….....70

Şekil 5.11. Siyez buğday kavuzunun çeşitli oranlarda $ZnCl_2$ ile aktivasyonu (100 °C'ta 1 saat reflux) sonrası etüvde 95 °C'ta kurutulup 600 °C'ta 1 saat karbonizasyon ile elde edilen aktif karbonların kimyasal karışım oranına karşı yüzey alanları…….72

Şekil 5.12. Siyez buğday kavuzunun çeşitli oranlarda $ZnCl_2$ ile aktivasyonu (100 °C'ta 1 saat reflux) sonrası etüvde 95 °C'ta kurutulup 600 °C'ta 1 saat karbonizasyon ile elde edilen aktif karbonların 77 K'de N2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri……73

Şekil 5.13. Siyez buğday kavuzunun çeşitli oranlarda $ZnCl_2$ ile aktivasyonu (100 °C'ta 1 saat reflux) sonrası etüvde 95 °C'ta kurutulup 600 °C'ta 1 saat karbonizasyon ile elde edilen aktif karbonların gözenek genişliğine karşı artan gözenek hacimleri (Gözenek dağılımı)……..…….74

Şekil 5.14. Siyez buğday kavuzunun çeşitli oranlarda $ZnCl_2$ ile aktivasyonu (100 °C'ta 1 saat reflux) sonrası etüvde 95 °C'ta kurutulup 600 °C'ta 1 saat karbonizasyon ile elde edilen aktif karbonların kimyasal karışım oranına karşı gözenek hacimleri…….……...……..75

Şekil 5.15. Siyez buğday kavuzunun çeşitli oranlarda $ZnCl_2$ ile aktivasyonu (100 °C'ta 1 saat reflux) sonrası etüvde 95 °C'ta kurutulup 700 °C'ta 1 saat karbonizasyon ile elde edilen aktif karbonların kimyasal karışım oranına karşı yüzey alanları……77

Şekil 5.16. Siyez buğday kavuzunun çeşitli oranlarda $ZnCl_2$ ile aktivasyonu (100 °C'ta 1 saat reflux) sonrası etüvde 95 °C'ta kurutulup 700 °C'ta 1 saat karbonizasyon ile elde edilen aktif karbonların 77 K'de N2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri……...78

Şekil 5.17. Siyez buğday kavuzunun çeşitli oranlarda $ZnCl_2$ ile aktivasyonu (100 °C'ta 1 saat reflux) sonrası etüvde 95 °C'ta kurutulup 700 °C'ta 1 saat karbonizasyon ile elde edilen aktif karbonların gözenek genişliğine karşı artan gözenek hacimleri (Gözenek dağılımı)……79

Şekil 5.18. Siyez buğday kavuzunun çeşitli oranlarda $ZnCl_2$ ile aktivasyonu (100 °C'ta 1 saat reflux) sonrası etüvde 95 °C'ta kurutulup 700 °C'ta 1 saat karbonizasyon ile elde edilen aktif karbonların kimyasal karışım oranına karşı gözenek hacimleri…….80

Şekil 5.19. Ham Siyez (Triticum monococcum L.) SEM görüntüleri (a)100x ve (b)500x……82

Şekil 5.20. $ZnCl_2$/Siyez oranı 2 uygulandığında 500 °C'ta 1 saat karbonizasyon ile elde edilen aktif karbonun SEM görüntüleri (a) 100x ve (b) 500x……83

Şekil 5.21. Ham Siyez (*Triticum monococcum L.*) EDX analizi…….85

Şekil 5.22. $ZnCl_2$/Siyez oranı 2 uygulandığında 500 °C'ta 1 saat karbonizasyon ile elde edilen aktif karbonun EDX analizi …….85

Şekil 5.23. Siyez (*Triticum monococcum L.*) FTIR spektrumu……..……..87

Şekil 5.24. $ZnCl_2$/Siyez oranı 2 uygulandığında 500 °C'ta 1 saat karbonizasyon ile elde edilen aktif karbonun FTIR spektrumu ..…..……..87

Şekil 5.25. $ZnCl_2$/Siyez oranı 2 uygulandığında 500 °C'ta 1 saat karbonizasyon ile elde edilen aktif karbonun (TmAC) sıfır yük noktası ……..88

Şekil 5.26. TmAC üzerinde MY adsorpsiyonunun kalibrasyon eğrisi …….89

Şekil 5.27. Aktif karbon konsantrasyonu ile uzaklaştırılan boya yüzdesinin ilişkisi (Çalkalama hızı: 150 rpm, sıcaklık: 25 °C, pH: Boya başlangıç pH'sı)……..……90

Şekil 5.28. Temas süresinin uzaklaştırılan boya yüzdesine etkisi (Çalkalama hızı: 150 rpm, sıcaklık: 25 °C, pH: Boya başlangıç pH'sı, Adsorban Konsantrasyonu: 0,015 g/50 mL)……..……91

Şekil 5.29. Uzaklaştırılan boya yüzdesine başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi (Çalkalama hızı: 150 rpm, sıcaklık: 25 °C, pH: Boya başlangıç pH'sı, Adsorban Konsantrasyonu: 0,015 g/50 mL).……92

Şekil 5.30. Farklı boya konsantrasyonları için uzaklaştırılan boya yüzdesine sıcaklığın etkisi (Çalkalama hızı: 150 rpm, pH: Boya başlangıç pH'sı, Adsorban Konsantrasyonu: 0,015 g/50 mL)…….……93

Şekil 5.31. Uzaklaştırılan boya yüzdesine başlangıç pH'sının etkisi (Çalkalama hızı: 150 rpm, Adsorban Konsantrasyonu: 0,015 g/50 mL, Boya Konsantrasyonu: 35 mg/L, Sıcaklık: 25 °C)……94

Şekil 5.32. 25 °C'ta TmAC üzerindeki MY adsorpsiyonunun Langmuir izotermi …….……95

Şekil 5.33. 25 °C'ta TmAC üzerindeki MY adsorpsiyonunun Freundlich izotermi …….……96

Şekil 5.34. 25 °C'ta TmAC üzerindeki MY adsorpsiyonunun Temkin izotermi …….……96

Şekil 5.35. 25 °C'ta TmAC üzerindeki MY adsorpsiyonunun Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi ……..……97

Şekil 5.36. 25 °C'ta TmAC üzerindeki MY adsorpsiyonunun yalancı-birinci derece hız grafikleri...……98

Şekil 5.37. 25 °C'ta TmAC üzerindeki MY adsorpsiyonunun yalancı-ikinci derece hız grafikleri...……99

Şekil 5.38. TmAC üzerindeki MY adsorpsiyonunun Van't Hoff grafiği ……..……...……..100

Şekil 5.39. TmAC üzerinde MB adsorpsiyonunun kalibrasyon eğrisi …….……..101

Şekil 5.40. Aktif karbon konsantrasyonu ile uzaklaştırılan boya yüzdesinin ilişkisi (Çalkalama hızı: 150 rpm, sıcaklık: 25 °C, pH: Boya başlangıç pH'sı)…….……....102

Şekil 5.41. Temas süresinin uzaklaştırılan boya yüzdesine etkisi (Çalkalama hızı: 150 rpm, sıcaklık: 25 °C, pH: Boya başlangıç pH'sı, Adsorban Konsantrasyonu: 0,025 g/50 mL)……..……..103

Şekil 5.42. Uzaklaştırılan boya yüzdesine başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi (Çalkalama hızı: 150 rpm, sıcaklık: 25 °C, pH: Boya başlangıç pH'sı, Adsorban Konsantrasyonu: 0,025 g/50 mL)……..…104

Şekil 5.43. Farklı boya konsantrasyonları için uzaklaştırılan boya yüzdesine sıcaklığın etkisi (Çalkalama hızı: 150 rpm, pH: Boya başlangıç pH'sı, Adsorban Konsantrasyonu: 0,025 g/50 mL)……...……105

Şekil 5.44. Uzaklaştırılan boya yüzdesine başlangıç pH'sının etkisi (Çalkalama hızı: 150 rpm, Adsorban Konsantrasyonu: 0,025 g/50 mL, Boya Konsantrasyonu: 35 mg/L, Sıcaklık: 25 °C)……..……106

Şekil 5.45. 25 °C'ta TmAC üzerindeki MB adsorpsiyonunun Langmuir izotermi……107

Şekil 5.46. 25 °C'ta TmAC üzerindeki MB adsorpsiyonunun Freundlich izotermi…...108

Şekil 5.47. 25 °C'ta TmAC üzerindeki MB adsorpsiyonunun Temkin izotermi ……..……..……..……..108

Şekil 5.48. 25 °C'ta TmAC üzerindeki MB adsorpsiyonunun Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi……...……..109

Şekil 5.49. 25 °C'ta TmAC üzerindeki MB adsorpsiyonunun yalancı-birinci derece hız grafikleri……..…..110

Şekil 5.50. 25 °C'ta TmAC üzerindeki MB adsorpsiyonunun yalancı-ikinci derece hız grafikleri……....111

Şekil 5.51. TmAC üzerindeki MB adsorpsiyonunun Van't Hoff grafiği……..……..112

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Boyarmadde sınıfları ……...……9

Çizelge 2.2. Fiziksel aktivasyon ile üretilen aktif karbon örnekleri…...……...18

Çizelge 2.3. Kimyasal aktivasyon ile üretilen aktif karbon örnekleri……...20

Çizelge 3.1. Farklı şartlarda üretilen ve metanil sarısı (MY) adsorpsiyonunda kullanılan adsorbent örnekleri ……..……...46

Çizelge 3.1. Farklı şartlarda üretilen ve metanil sarısı (MY) adsorpsiyonunda kullanılan adsorbent örnekleri devam ……..47

Çizelge 3.2. Farklı şartlarda üretilen ve metilen mavisi (MB) adsorpsiyonunda kullanılan adsorbent örnekleri…….……48

Çizelge 3.2. Farklı şartlarda üretilen ve metilen mavisi (MB) adsorpsiyonunda kullanılan adsorbent örnekleri devam……..……...49

Çizelge 5.1. Siyez buğday kavuzunun çeşitli oranlarda $ZnCl_2$ ile aktivasyonu (100 °C'ta 1 saat reflux) sonrası etüvde 95 °C'ta kurutulup 400 °C'ta 1 saat karbonizasyon ile elde edilen aktif karbonların yüzey özellikleri ve verimleri……..……..……...61

Çizelge 5.2. Siyez buğday kavuzunun çeşitli oranlarda $ZnCl_2$ ile aktivasyonu (100 °C'ta 1 saat reflux) sonrası etüvde 95 °C'ta kurutulup 500 °C'ta 1 saat karbonizasyon ile elde edilen aktif karbonların yüzey özellikleri ve verimleri…….……...66

Çizelge 5.3. Siyez buğday kavuzunun çeşitli oranlarda $ZnCl_2$ ile aktivasyonu (100 °C'ta 1 saat reflux) sonrası etüvde 95 °C'ta kurutulup 600 °C'ta 1 saat karbonizasyon ile elde edilen aktif karbonların yüzey özellikleri ve verimleri……..…..…….……...71

Çizelge 5.4. Siyez buğday kavuzunun çeşitli oranlarda $ZnCl_2$ ile aktivasyonu (100 °C'ta 1 saat reflux) sonrası etüvde 95 °C'ta kurutulup 700 °C'ta 1 saat karbonizasyon ile elde edilen aktif karbonların yüzey özellikleri ve verimleri……..……...76

Çizelge 5.5. Siyez (*Triticum monococcum L.*) buğday kavuzunun ve Siyez (*Triticum monococcum L.*) buğday kavuzundan elde edilen aktif karbonların elemental analizi (Oksijen içerik yüzdesi farktan hesaplandı.)…….……...81

Çizelge 5.6. Siyez (*Triticum monococcum L.*) buğday kavuzunun ve $ZnCl_2$/Siyez oranı 2 uygulandığında 500 °C'ta 1 saat karbonizasyon ile elde edilen aktif karbonun EDX analizinin karşılaştırması……...……..84

Çizelge 5.7. 25 °C'ta TmAC üzerindeki MY adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelleri için sabitler ve korelasyon katsayıları…….……97

Çizelge 5.8. 25 °C'ta TmAC üzerindeki MY adsorpsiyonunun Yalancı-birinci derece ve Yalancı-ikinci derece kinetik modellere ait sabitler ve korelasyon katsayıları……99

Çizelge 5.9. TmAC üzerindeki MY adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler …….…..100

Çizelge 5.10. 25 °C'ta TmAC üzerindeki MB adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelleri için sabitler ve korelasyon katsayıları……..109

Çizelge 5.11. 25 °C'ta TmAC üzerindeki MB adsorpsiyonunun Yalancı-birinci derece ve Yalancı-ikinci derece kinetik modellere ait sabitler ve korelasyon katsayıları ……...111

Çizelge 5.12. TmAC üzerindeki MB adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler ..112

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Boya, tekstil, gıda, kozmetik ve kâğıt gibi sektörler başta olmak üzere birçok endüstri, renklendirme için boyaları ve pigmentleri kullanmaktadır. Ticari olarak tedarik edilen 100.000 tondan fazla boya ve yılda 700.000 tondan fazla üretilen boya bulunmaktadır. Dünya tekstil endüstrisinde her yıl yaklaşık 280.000 ton boyanın tahliye edildiği tahmin edilmektedir (Abbas & Trari, 2015; Erdoğan & Oğuz Erdoğan, 2016; Kishor vd., 2021). Boyarmadde içeren atık suların dere ve göllere deşarjı, ışığın etkinliğini azaltarak sulu ekosistemdeki fotosentez aktivitesini etkileyen bir çevre kirliliği yaratır. Dünya çapında sürdürülebilir ve uzun süreli kalkınma için ciddi bir tehdit oluşturan kirlenmiş su kaynakları ve özellikle endüstriyel atıkların boyalarıyla kirlenmiş olanlar mutajen ve kanserojendir (Aguayo-Villarreal vd., 2013; Azam vd., 2022; Duman, Tunç, Polat & Bozoğlan, 2016). Sağlık açısından istenmeyen bu özellikleri sebebiyle endüstrinin boya içeren atık suları arıtılmadan alıcı su ortamlarına deşarj edilmemelidir.

Atık sulardan renk giderimi için kullanılan kesin bir metot bulunmamaktadır. Atıksuyun çeşidine göre kullanılacak yöntem değişmektedir. Genel olarak atık suları çeşitli safsızlıklardan arındırmak için fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma teknikleri kullanılmaktadır. Bu teknikler arasında elektrokimyasal degradasyon (Gui vd., 2019; Song vd., 2010), fotokatalitik degradasyon (Lu vd., 2019; Reza, Kurny & Gulshan, 2017), koagülasyon-flokülasyon (Ihaddaden, Aberkane, Boukerroui & Robert, 2022), membran prosesi (Aluigi, Rombaldoni, Tonetti & Jannoke, 2014; Benosmane, Boutemeur, Hamdi & Hamdi, 2022) ve adsorpsiyon (Ma vd., 2015; Mittal, Gupta, Malviya & Mittal, 2008) en yaygın olarak kullanılanlarıdır. Bu arada, adsorpsiyon, atık su arıtımı için umut verici bir prosestir. Özellikle aktif karbon, çeşitli atık su arıtma adsorbanları arasında, özellikle organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında popülerdir. Pahalı olmasına rağmen, kompleks gözenek yapısı, kimyasal kapasitesi ve sahip olduğu geniş özgül yüzey alan bakımından aktif karbon, çevre kirliliğini kontrol altına almak amacıyla yaygın olarak kullanılan endüstriyel adsorbentler arasında önemli bir yere sahiptir. Son zamanlarda kolay ve ucuz

yoldan tedarik edilebilmeleri sebebiyle üretim maliyetlerini düşürmek ve yüksek karbon içerikleri dolayısıyla atık maddelerin geri kazanımlarını sağlamak amacıyla, arpa samanı (Pallarés, González-Cencerrado & Arauzo, 2018), palamut meşesi (Nourmoradi, Moghadam, Jafari & Kamarehie, 2018), kauçuk tohum kabuğu (Azani vd., 2019), karpuz kabuğu (Üner, Geçgel & Bayrak, 2019), portakal kabuğu (Wei vd., 2019) ve sappan wood (Du vd., 2020) gibi biyoatıklar aktif karbon hammaddesi olarak tercih edilmektedir. Böylece, aktif karbonun bozunabilir veya bozunamaz kaynaklardan sentezi, aktif karbon sentezinde yer alan karbon aktivasyonu ve aktif karbonun son teknoloji ve etkili malzemelere modifikasyonu, son yıllarda modern araştırma hedefleri olmuştur. Benzer şekilde, dünya çapındaki ana araştırma odakları, yüzey kimyası, gözenekliliği ve gelişmiş yüzey alanı gibi göze çarpan aktif karbon özellikleri olmaktadır. Ayrıca aktif karbonlar, enerji depolama uygulamaları (Dubey, Shrivastav, Maheshwari & Sundriyal, 2020; Jiang vd, 2021), tıp ve kozmetik (Kabra vd., 2018; Soonmin, Akram, Rashid, Laila & Zainab, 2022) ile oksidasyon işlemlerinde Pt katalizör destekleyici (Yang vd, 2017; Zhang, Wang, Liu & Ding, 2016) gibi farklı uygulamalarda da geniş özgün yüzey alanları ve uygun maliyetleri sebebiyle kullanılmaktadır. Dikkate değer şekilde, aktif karbonun gelişmiş kirleticileri giderme potansiyelini arttırmak için çeşitli modifiye edilmiş-aktif karbon sentez yöntemleri kullanılmıştır. Bu nedenle, farklı modifiye edilmiş aktif karbonlar (gelişmiş yüzey fonksiyonel grupları ve dokusal özellikleri olan) yukarıda bahsedilen uygulama alanları dışında, atık sudaki farklı doğal anyonik ve katyonik boyaları uzaklaştırma kapasitelerini değerlendirmek üzere de sıkça kullanılmaktadır (Azam vd.,2022).

Bu çalışmada ilk olarak $ZnCl_2$ aktivasyonu ile Siyez (*Triticum monococcum L.*) buğdayı kavuzu başlangıç maddesinden aktif karbon (TmAC) elde edildi. Ayrıca, termogravimetri/diferansiyel termal analiz (TG-DTA), BET (Brauner-Emmett-Teller) yüzey alanları, gözenek hacimleri, N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri, gözenek boyut dağılımları, elemental analiz (C, H, N, S ve O), taramalı elektron mikroskopu ile enerji dağılım spektrometresi (SEM-EDX), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FTIR) ölçümleri yapılarak ve sıfır yük noktası (pH_{PZC}) belirlenerek elde edilen aktif karbon karakterize edildi. Sonrasında elde edilen TmAC üzerinde anyonik bir boyarmadde olan metanil sarısı (MY) ve katyonik bir boyarmadde olan metilen mavisinin (MB) adsorpsiyonu incelendi. Ayrıca her bir boyarmaddenin TmAC üzerine

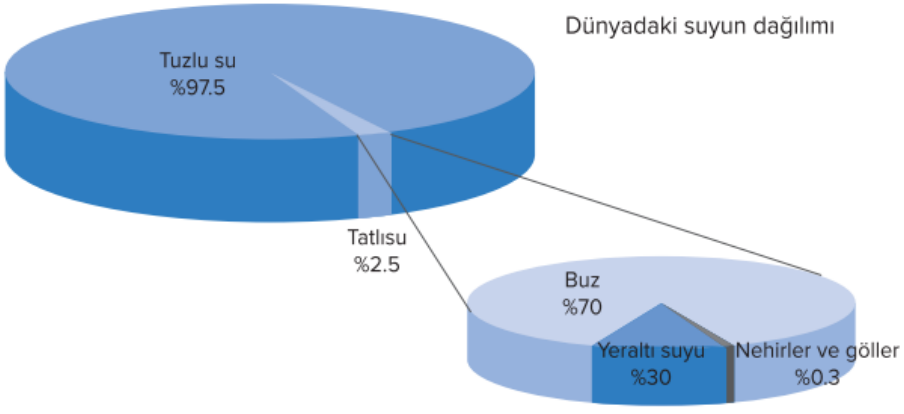
adsorpsiyonuna adsorban konsantrasyonun, temas süresinin, başlangıç boya konsantrasyonun, sıcaklığın, başlangıç pH'ının etkisi araştırıldı. Adsorpsiyon mekanizması; adsorpsiyon izotermleri (Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich), adsorpsiyon kinetiği (yalancı-birinci derece ve yalancı-ikinci derece) ve termodinamik parametreler (ΔG°, ΔH°ve ΔS°) yardımı ile açıklanmaya çalışıldı.

BÖLÜM 2

KURAMSAL BİLGİLER

2.1. Su Kullanımı ve Su Kirliliği

Sürdürülebilir kalkınma için vazgeçilmez kaynaklardan biri olan su; tarımsal sulamada, sanayide, enerji üretiminde ve insanların hanelerinde hayati olarak ihtiyaç duyduğu (içmek ve hijyen sağlamak vb.) birçok alanda kullanılmaktadır. Dünyadaki hızlı nüfus artışı ve beraberinde gelen su ihtiyacı, küresel boyutta bir su kıtlığının habercisi olmuştur. Dünya yüzeyinin dörtte üçünün sularla kaplı olmasına rağmen, yeryüzündeki suların % 2,5'i tatlısudur ve ekosistem ile insanoğlunun kullanabileceği tatlısu kaynağı oranı ise % 0,3 gibi oldukça düşük bir değerdir. Bunun sebebi, tatlısu kaynaklarının büyük çoğunluğunun yeraltı sularında ve kutup buzullarında hapsolmuş bir vaziyette bulunmasıdır. Şekil 2.1'de dünyadaki su kaynaklarının dağılımı gösterilmektedir (Muluk vd.,2013).



Şekil 2.1. Dünyadaki su kaynaklarının dağılımı (Muluk vd., 2013)

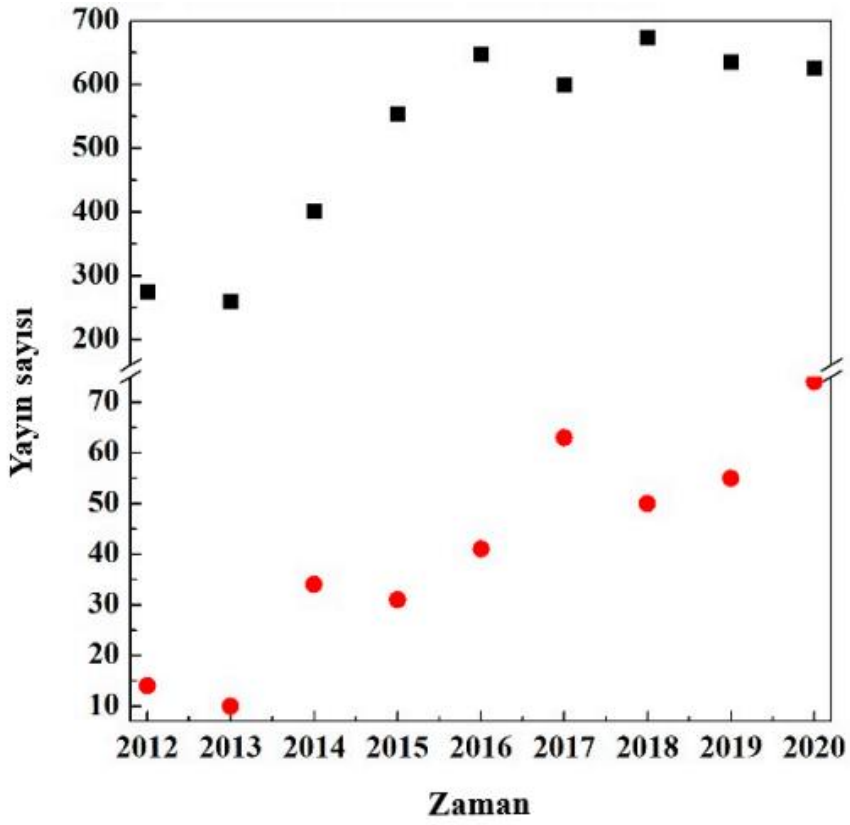
T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı Ulusal Su Planı (2019-2023)'te belirtilen Türkiye'deki yıllık su kullanımına bakılacak olursa, sanayi suyu ile içme-kullanım suyu oranı birbirine eşit olmak üzere her biri % 13 (7 milyar m^3) ve tarımsal sulamada oranı %

74 (40 milyar m^3) olmak üzere toplamda 54 milyar m^3'tür. Ülkemizde tüketilen toplam su miktarı, son 20 yıla bakıldığında % 40'lık bir artış göstermektedir. Gelecek 25 yıl içinse öngörü, nüfus artışı ve sektörel büyüme dikkate alındığında güncel su tüketiminin üç katı olacağı yönündedir.

Yeraltı suyu kirliliği, alınan yeraltı suyunun içme ve diğer insan kullanımları için uygunluğunu azaltırken, yeraltı suyuna bağlı ekosistemleri etkileyebilmektedir. Antropojenik yeraltı suyu kirliliğinin birçok kaynağı vardır. Bunların çoğu; tarım, haneler, kanalizasyon, çöplükler, endüstriler ve diğer kentsel kaynaklar, depolama tankları, yollar, kanallar, boru hatları vb.'leri kara yüzeyinde veya yakınında bulunur. Ancak; kuyular, petrol ve gaz geliştirme, madencilik, yeraltı imhası ve yeraltı insan faaliyetleri gibi diğer bazı kaynaklar, kirleticileri yüzeyin daha derinlerine yeraltına enjekte eder. Tarımsal kirlilik, genellikle büyük miktarlarda nitrat, pestisit ve diğer zirai kimyasalları içeren geniş çapta dağılmış veya yaygın çevresel unsurlardan kaynaklanan bir kirlilik kaynağı (noktasal olmayan kaynak) olarak yaygındır. Buna karşın, endüstri ve haneler genellikle lokal ve sabit bir kirlilik kaynağı olarak tanımlanan nokta kaynaklı kirlilik üretir. Endüstriyel kirleticilerin (çok sayıda organik ve inorganik madde, mikroorganizma ve radyonüklit) yelpazesi oldukça geniştir ve endüstriyel ürün türlerine göre değişiklik gösterir. Hane halkı tarafından üretilen ve kanalizasyonun içinde bulunan kirleticiler arasında, mikrobiyolojik bileşikler ve "ortaya çıkan mikro kirleticiler" (ilaç ve kişisel bakım ürünleri ile endokrin bozucu bileşikler) olarak adlandırılanları ayırt edicidir (UNESCO, 2022).

Bu nedenlerle Somma, Reverchon & Baldino, (2021), son yıllarda kirleticilerin sudan uzaklaştırılmasına yönelik artan bir ilgi olduğunu tespit etmiş ve SCOPUS veri tabanından topladıkları verileri 2012-2020 yılları arasında yayınlanan makale sayılarına göre grafikleştirmişlerdir. Şekil 2.2, bu çalışmanın sonucunu göstermektedir:

- Klasik Organik su kirleticileri
- Yeni (Öne çıkan) Organik su kirleticileri



Şekil 2.2. 2012-2020 döneminde yayınlanan, klasik ve yeni (öne çıkan) organik kirleticilerin sudan uzaklaştırılmasına ilişkin SCOPUS'ta bulunan makale sayıları (Somma vd., 2021).

2.2. Su Kirleticileri

Su kirleticileri, suyun fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirerek kalitesini bozan maddelerdir. Tekstil, boya, deri, matbaa, boyarmadde, kağıt ve plastik gibi endüstri işletmeleri, organik boyarmaddeler, ağır metal iyonları, pestisitler, gıda ve ilaç atıkları gibi kirleticileri su ortamına bırakmakta, bu da canlı organizmalar ve çevre için büyük sağlık sorunlarına neden olmaktadır. Suyun kalitesi esas olarak renkten etkilendiğinden, kirletici sudan organik boyarmaddelerin uzaklaştırılması oldukça önemlidir. Hatta az miktarda boya bile gözle görülebilir ve yüksek derecede toksik ve kanserojen oldukları için istenmez. Boyarmaddeler dahil olmak üzere organik kirleticilerin çoğu daha kararlı, biyolojik olarak parçalanamaz ve küçük boyutludur ve bu nedenlerle kirletici sudan uzaklaştırılmaları zordur (Thambiraj, Sharmila & Shankaran, 2018).

2.3. Boyarmaddeler

Kumaş, elyaf vb. materyallerin renkli hale getirilmesinde uygulanan maddeler "BOYARMADDE" olarak tanımlanır. Ancak her renkli olan veya renk veren madde boyarmadde değildir. Boyarmaddeler ile yapılan renklendirme işlemi, genellikle çözeltiler veya süspansiyonlar halinde bir takım boyama yöntemleriyle tatbik edilir. Boyarmaddelerin tamamı organik yapıda bileşiklerdir. Boyanacak malzeme boyarmadde ile sürekli ve sağlam bir birleşimin sonunda yüzeyin yapısını değiştiriler. Bu birleşim, boyarmadenin malzeme yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal bir etkileşimi ile gerçekleşir. Boyanan yüzey fiziksel yöntemler (silme, yıkama, kazıma vb.) kullanılarak renksiz başlangıç haline döndürülemez (Başer & İnanıcı, 1990).

Çeşitli su kirleticileri arasında yer alan boyarmaddeler, sadece çevreye toksik olmakla kalmayıp suyun rengini de değiştiren maddelerdir. Endüstriyel olarak, dünya çapında yılda 700.000 ton sentezlenen yaklaşık 10.000 boyanın kullanıldığı tahmin edilmektedir. Tabaklama, tekstil, kağıt ve matbaa endüstrilerinden gelen atık sular ile açığa çıkan çok miktarda boyarmadde, çevre için ciddi tehdit oluşturmaktadır (Saravanan vd., 2021).

Bu endüstriler içerisinde tekstil, en çok boyarmadde tüketenlerin başında gelmektedir. Tekstilde kullanılan boyarmaddeler doğal ve sentetik olmak üzere ikiye ayrılır. 19. yüzyılın ortalarından önce, boyarmaddeler pancar kökü gibi ham maddelerden elde ediliyordu. Tipik olarak, doğal boyarmaddeler bitkilerden, böceklerden/hayvanlardan ve minerallerden elde edilir. Genellikle sentetik boyarmaddelerden daha az alerjik ve zehirlidirler ve biyolojik olarak parçalanabilen atık üretirler. Ancak boyarmaddelerdeki büyük değişiklik, Mauveine'in 1856'da William Henry Perkin tarafından, birçok tropik ülkenin belası olan sıtmayı tedavi etmek için kullanılan bir ilaç olan Quinine (Kinin)'i sentezlemek için bir yol bulmaya çalışırken keşfedilmesinin ardından gelmiştir. Böylece, Henry Perkin, kinin sentezlemeye çalışırken yeni nesil bir boyarmadde üretmiştir. Boyarmaddeler, suda veya yağda çözünen sentetik organik bileşiklerdir, oysa pigmentler çözünmez, partikül formunda kalırlar. Sentetik boyarmaddeler tipik olarak kullanımlarına, kimyasal yapılarına, iyonik formlarına, çözelti durumlarına ve renklerine göre sınıflandırılır. Boyarmaddeleri düzenlemek için en etkili yöntem, sayısız avantaj sağlayan kimyasal yapılarıdır. Sentetik boyarmaddeler,

mevcut biyolojik ve fiziksel dirençli renklendirme maddesi gereksinimlerini karşılamak için formüle edilmiştir. Bu nedenle özellikle tekstil ve kumaş endüstrilerinde sentetik boyarmaddeler kullanılmakta ve giderek doğal boyarmaddelerin yerini almaktadır. Kimyasal yapıları, örneğin çok farklı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip azo ve nitro boyarmaddeler, ftalosiyanin ve diarilmetan boyarmaddeler dahil, çok çeşitlidir. Boyarmaddeler, ışığı absorplayan ve görünür bölgeye renk veren karmaşık doymamış organik maddelerdir. Ayrıca boyarmadde, görünür spektrumun (kromofor) bir kısmını absorplama özelliğine sahip bir maddedir. Renk, boyarmadde tarafından emilmeyen ancak yansıtılan ışığın fraksiyonu ile verilir. Konjuge çift bağlar, ışığın absorplanması için uygun bir kimyasal yapı oluşturur. Bu nedenle, renklendiriciler genellikle aromatik aminler içerir.

Boyarmaddeler, görünür spektrumdaki (380 ila 750 nm arası) ışık radyasyonunu absorplama kapasiteleriyle karakterize edilir. Beyaz ışığın bir cisim üzerinde yansıması, transmisyonu ya da difüzyonu yoluyla renkli ışığa dönüştürülmesi, kromoforik gruplar olarak adlandırılan belirli atom grupları tarafından enerjinin seçici olarak soğurulmasından kaynaklanır. Farklı cisimlerin az ya da çok yoğun renklenmesi, kimyasal yapılarına bağlıdır. Aslında boyarmadde, belirli ışık veren radyasyonları absorlayan ve ardından tamamlayıcı renkleri yansıtan bir cisimdir. Genel olarak sentetik boyarmaddeler, anyonik, katyonik ve non-iyonik dahil olmak üzere her kategoride birkaç boyarmadde içerir. Anyonik boyarmaddeler, direkt, reaktif ve asit boyaları içerirken, katyonik ve non-iyonik boyarmaddeler sırasıyla baz ve dağılmış pigmentleri içerir (Amalina, Abd Razak, Krishnan, Zularisam & Nasrullah, 2022; Benkhaya, M'rabet & El Harfi, 2020).

Boyarmadde adı verilen bu organik moleküller, boyama ve baskı yöntemi kullanılarak tekstil materyallerini renklendirme işlemi yapılırken kullanılmaktadır. Renklendirme işlemi, boyarmadde moleküllerinin lifin amorf (daha az düzenli ve gevşek) bölgelerine yerleştiği zaman gerçekleşir. Boyama işleminde boyarmaddenin elyafın amorf bölgelerine hareketlenmesi ve orada polimer molekülleri ile bağlanması hem boyarmadde molekülünün hem de polimerin yapısal özellikleriyle çok yakından ilgilidir. Kullanılan boyarmaddelerin neredeyse yarısı tekstil elyafına fikse olmaz, ancak sıvı fazda kirletici olarak kalır. Aslında boyarmaddeler, moleküllerinde üç temel gruba sahip organik bileşiklerdir: kromofor, oksokrom ve matris. Boyanın aktif bölgesi kromofordur,

ışık enerjisini absorplayan atomların uzaysal lokalizasyonunu özetleyebilir. Kromofor atom gruplarından oluşur ve en yaygın kullanılanları nitro (─NO_2), azo (─N=N─), nitroso (─N=O), tiyokarbonil (─C=S), karbonil (─C=O) ile birlikte alkenlerdir (─C=C─). Kromofor tarafından elektromanyetik dalgaların absorplanması, bir molekülün elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır ve bunları içeren molekül kromojenik hale gelir. Kromojenik molekül, ancak "oksokrom" adı verilen diğer atom gruplarının eklenmesiyle boyama olanaklarına sahiptir. Bu oksokromik gruplar, boyarmaddelerin fikse olmasını sağlar ve boyarmaddenin rengini değiştirebilir. Asidik (─COOH, ─SO_3 ve ─OH) veya bazik (─NH_2, ─NHR ve ─NR_2) olabilirler. Molekülün geri kalan atomları, boyanın üçüncü kısmı olan matrise karşılık gelir. Tekstil boyaları, geleneksel yöntemlerle kolayca işlenemeyen karboksilik (─COOH), amin (─NH_2) ve azo (─N=N─) grupları gibi fonksiyonel gruplar içerir. Çizelge 2.1'de lifilerin hangi boyarmadde sınıfı ile boyanabildiğinin listesi verilmiştir (Başer, 1998; Benkhaya vd., 2020):

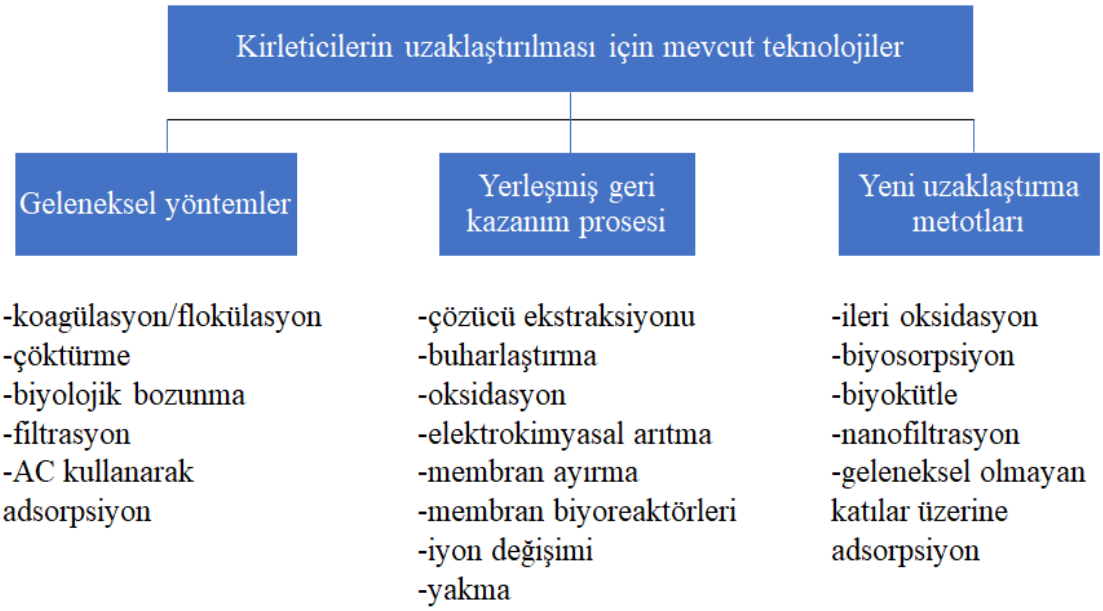
Çizelge 2.1. Boyarmadde sınıfları (Başer, 1998)

Boyarmadde Sınıfı	**Boyayabildiği Lif Sınıfı**
Reaktif Boyarmaddeler	Selüloz ve Protein
Dispers Boyarmaddeler	Poliester, Poliamid ve Akrilik
Asit Boyarmaddeler	Protein ve Poliamid
Bazik Boyarmaddeler	Akrilik
Küp Boyarmaddeler	Selülozik
Kükürt Boyarmaddeler	Selülozik
Krom Boyarmaddeler	Protein
Direkt Boyarmaddeler	Selülozik
Azoik Boyarmaddeler	Selülozik
Metal-Kompleks Boyarmaddeler	Protein ve Poliamid

2.4. Atık Su Arıtım Yöntemleri

Geçen yıllar içerisinde çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik teknikler arıtma için kullanılmasına rağmen, bunlardan hangisinin en iyi yöntem olduğunun cevabı bulunmamaktadır. Çünkü arıtmada maliyetin yanında, verimlilik, fizibilite ve çevresel

etki açısından da avantaj ve kısıtlamalar mevcuttur. Genel olarak kirleticilerin giderilmesi fiziksel, kimyasal ve biyolojik yollarla yapılmaktadır. Endüstriyel sıvıların karmaşık doğası sebebiyle, bu şartlarda yeterli arıtma yapabilen tek bir yöntem yoktur. Uygulama sırasında en ekonomik şekilde su kalitesi elde etmek için genellikle farklı yöntemlerin bir kombinasyonu kullanılır. Şekil 2.3'te kirleticilerin uzaklaştırılması için mevcut teknolojilerin geleneksel, yerleşmiş geri kazanım prosesi ve yeni uzaklaştırma metotları olarak gösterimi görülmektedir (Crini & Lichtfouse, 2019).



Şekil 2.3. Kirleticilerin uzaklaştırılması için mevcut teknolojilerin sınıflandırılması ve tekniklere örnekler

2.4.1. Koagülasyon/flokülasyon

Koagülasyon-flokülasyon tekniği; kolloid partikülleri, fosfor ve organik madde giderimi için kullanılan yüzey suyu arıtma proseslerinden biridir ve koagülasyon, flokülasyon ve dekantasyon olmak üzere 3 aşamaya ayrılabilir. Genel olarak koagülasyon, kolloidlerin elektriksel çift katmanlarının itme potansiyelinin azaldığı ve Brownian hareketi ile küçük agregaların üretilebildiği adımı ifade eder. Alüminyum sülfat veya demir klorür gibi kimyasal bir koagülant eklenerek elde edilen hızlı bir aşamadır ve bu koagülant yüklerini nötralize ederek kolloidal süspansiyonları kararsız hale getirmeyi amaçlayan kimyasal bir işlemin ilk adımıdır. Sonraki adım yavaş adımdır

ve sentetik bir anyonik veya katyonik polimer flokülant eklenerek flokların oluşumu gerçekleştirilir. İkinci adımda, ilk adımda kararsız bir hal alan küçük parçacıklar fiziksel işlemle gruplandırılır. Ancak, yaklaşık yarım saat süren flokların yerçekimi ile çökeltilmesi zaman isteyen bir süreçtir. Bu üçüncü ve son adımda çöken floklar sudan ayrılır. Ekonomik kalkınma sayesinde kirli yüzey suyu ve çeşitli kirleticilerin artan hacimleri hem koagülasyon hem de ayırma verimliliğini azaltabilir. Bu nedenle, bu sorunu çözmek için topak ayırmada verimli ve zaman kazandıran bir teknolojiye ihtiyaç vardır (Ihadden vd., 2022; Lv vd., 2019). Prosesin basitliği, ucuz maliyet, çözünmeyen kirletici maddelerin (pigmentler vb.) giderilmesi için hızlı ve verimli olması gibi avantajlarının yanında, yeniden kullanılamayan kimyasalların (kogülantlar, flokülantlar ve yardımcı kimyasalar) ilavesi, atık pH'nın fizikokimyasal olarak izlenmesi, artan çamur hacmi üretimi (yönetim, arıtma, maliyet) ve arseniğin uzaklaştırılmasının düşük kalması gibi dezavantajları bulunmaktadır (Crini & Lichtfouse, 2019).

2.4.2. Çöktürme

Endüstriyel atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanılan çöktürme tekniği, istenmeyen parçacıkların başka bir ajanla kimyasal olarak bağlanması ilkesine dayanır. Bu teknikte, atıksuya başka bir kimyasal bileşik eklenir ve bu da partikülleri daha sonra ayrılabilecek katı hale dönüştürerek kimyasal bir reaksiyon başlatır. Suda safsızlık olarak bulunan çeşitli ağır metallerin, diğer kimyasal maddelerin işlenmesiyle sülfür, karbonatlar veya hidroksit oluşturduğu bilinmektedir. Böylece ağır metallerin bulunduğu atıksuya kostik soda, kireç, soda külü (çamaşır sodası) ve kireçtaşı eklenir. Bu metaller, alkali pH'ta metallerin hidroksit veya karbonatlarını oluşturur. Bu tür kimyasalların eklenmesi atık suyun pH'ını yükseltir ve metallerin hidroksit ve karbonat bileşikleri oluşturmasına neden olur. Hidroksit, sülfür ve karbonatlar suda çözünmezler ve kolayca ayrılabilirler. Bu sayede metallerin bu özelliğinden su arıtma yöntemi olarak yararlanılır (Saleh, Mustaqeem & Khaled, 2022). Kimyasal çöktürme tekniği, uygun maliyet, basit yöntem ve metal olmayan seçicilik gibi birçok avantaja sahiptir. Bununla birlikte, yüksek çamur hacmi üretimi, susuzlaştırma ve çamur bertarafı sorunu ile düşük metal seçiciliği gibi bazı sınırlamaları vardır (Tanong, Tran, Mercier & Blais, 2017).

2.4.3. Biyolojik bozunma

Biyolojik atık su arıtma tesisleri, organik maddelerin biyolojik olarak parçalanmasında, toksik bileşiklerin zararsız ürünlere dönüştürülmesinde ve karbon ile besin maddelerinin uzaklaştırılmasında kilit rol oynamaktadır (Zhang vd., 2020). Bununla birlikte, arıtma tesisleri, biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ) gibi biyolojik olarak bozunabilir organik maddeler için geleneksel düzenlemelere uyabildiği sürece, refrakter biyolojik olarak bozunmayan organik maddelerden ziyade biyolojik olarak kolayca bozunabilen organik maddeleri hedeflemektedir. Bu nedenle, bazı endüstriyel deşarjların büyük miktarda refrakter biyolojik olarak parçalanamayan organik madde içermesi muhtemeldir. Geleneksel bir biyolojik atık su arıtma tesisi (yani aktif çamur sistemi) bu tür biyolojik olarak parçalanamayan organik maddeleri gerektiği gibi işlemeyebilir ve atıksu arıtma tesisinden bir nehir veya göle kaçma riski vardır (Choi vd., 2017).

2.4.4. Filtrasyon

Filtrasyon tekniği, kirleticilerin boyutlarına göre atık sudan kirleticilerin uzaklaştırılması işlemidir ve suyun çeşitli uygulamalar için yeniden kullanılmasına izin verir. Proseste kullanılan filtreler, suda bulunan kirleticilerin türlerine göre değişir. İki temel atık su filtrasyonu türü, partikül filtrasyonu ve membran filtrasyonudur (Ahmad vd., 2020).

Yavaş kum filtrasyonu temel olarak sudan kirleticilerin uzaklaştırılması için fiziksel, kimyasal ve biyolojik süreci bir araya getirirken genellikle patojenlerin, partikül organik maddelerin ve bulanıklığın azaltılması için kimyasallara daha az bağımlı olarak uygun maliyetli, verimli ve enerji yoğunluğu daha az olan bir teknolojidir (Kaetzl, Lübken, Nettmann, Krimmler & Wichern, 2020; Verma, Daverey & Sharma, 2017).

Yaklaşık olarak son on ila onbeş yıldır araştırma konusu olan Yerçekimi Güdümlü Membran filtrasyonu; yalnızca yerçekimi (son derece düşük enerji tüketimi) ile elde edilebilen nispeten daha düşük transmembran basınçları ile değil, aynı zamanda akı stabilizasyonu olgusu ile de karakterize edilir. Teknik olarak, membran üzerinde bir biyofilm oluşmasına izin verilir ve membran üzerindeki biyofilm tabakası içindeki biyolojik süreçlerle ilgili bir akış stabilizasyonu meydana gelir. Bu, herhangi bir temizleme veya yıkama olmaksızın bir yıl veya daha uzun süre boyunca stabil çalışmayı sağlar. Başlangıçta, teknoloji esas olarak evsel içme suyu arıtımı için geliştirilmiştir.

Ancak bu arada araştırma ve uygulama, gri su, yağmur suyu ve atık su arıtımı ile deniz suyunun tuzdan arındırma için ön arıtımına kadar genişlemiştir (Pronk vd., 2019).

2.4.5. Adsorpsiyon

Genel olarak adsorpsiyon, bir arayüz çevresinde moleküllerin, atomların veya iyonların zenginleşmesi olarak tanımlanır. Adsorpsiyon, her katı yüzey üzerinde bulunan doymamış ve dengesiz moleküler kuvvetlerin bir sonucu olarak ortaya çıkar. Bu nedenle, katı bir yüzey bir sıvı veya gaz ile temas ettirildiğinde, yüzeyin kuvvet alanları ile sıvı veya gazın kuvvetleri arasında bir etkileşim vardır. Katı yüzey, gaz veya sıvının moleküllerini, atomlarını veya iyonlarını kendi yüzeyinde çekerek ve tutarak bu artık kuvvetleri karşılama eğilimindedir. Bu, gazın veya buharın doğasına rağmen, katı yüzeyin yakın çevresinde gaz veya sıvının yığın gaz veya buhar fazından daha büyük bir konsantrasyonu ile sonuçlanır. Bu yüzey aşırılığının neden olduğu sürece adsorpsiyon denir. Adsorbe edilmiş durumdaki malzeme adsorbat olarak bilinirken, adsorptif sıvı fazdaki aynı bileşendir. Adsorpsiyon alanı, adsorbat tarafından işgal edilen alandır. Adsorpsiyon iki tür kuvvet içerir: dipol momentler, polarizasyon kuvvetleri, dağıtıcı kuvvetler veya kısa menzilli itici etkileşimler olabilen fiziksel kuvvetler (fizisorpsiyon) ve katı yüzey ile adsorbe edilen atomlar arasında elektronların yeniden dağılımından kaynaklanan değerlik kuvvetleri olan kimyasal kuvvetler (kemisorpsiyon) (Bansal & Goyal, 2005; Sing vd., 1985; Thommes vd., 2015).

2.4.5.1. Fizisorpsiyon ve kemisorpsiyon

İlk olarak sorpsiyon, bir maddenin (sorbat) başka bir madde (sorbent) üzerinde veya içinde emilmesi (adsorbe edilmesi veya absorbe edilmesi) işlemidir. İşlem, fiziksel bağ, yani fiziksel sorpsiyon (fizisorpsiyon) veya kimyasal bağ, yani kimyasal sorpsiyondan (kemisorpsiyon) kaynaklanabilir. Fizisorpsiyon ile kemisorpsiyon arasındaki temel fark, oluşturulan bağların doğasında yatmaktadır. Fizisorpsiyon zayıftır, uzun menzilli bağlar çoğunlukla Van der Walls etkileşimleri ve hidrojen bağıdır. Kemisorpsiyon, yörünge çakışması ve yük transferini içeren güçlü, kısa menzilli bir bağdır. Fizisorpsiyon ve kemisorpsiyon arasındaki diğer bir temel fark, en sonuncusu aktivasyon enerjisi gerektirirken, ilk işlem için durum böyle değildir. Fizisorpsiyon kuvvetleri, buharların yoğuşmasından ve ideal gaz davranışından sapmalardan sorumlu olanlarla aynıdır, halbuki kemisorpsiyon etkileşimleri esas olarak kimyasal bileşik

oluşumundan sorumlu olanlardır (McNaught, 1997; Rouquerol, Rouquerol, Llewellyn, Maurin & Sing, 2014).

En önemli ayırt edici özellikler şu şekilde özetlenebilir (Rouquerol vd., 2014; Bansal & Goyal, 2005):

a) Fizisorpsiyon, nispeten düşük bir özgüllük derecesine sahip genel bir olgudur. Yani, fiziksel adsorpsiyon spesifik değildir ve herhangi bir adsorbat-adsorbent sistemi arasında meydana gelir, ancak kimyasal adsorpsiyon spesifiktir.

b) Fizisorpsiyon ve kemisorpsiyon arasındaki bir diğer önemli fark, adsorbe edilen fazın kalınlığıdır. Fizisorpsiyonda multimoleküler olmasına rağmen, kemisorpsiyonda kalınlık unimolekülerdir. Kimyasal olarak adsorbe olmuş moleküller, yüzeyin reaktif kısımlarına bağlıdır ve adsorpsiyon mutlaka bir tek tabaka ile sınırlıdır. Belirli bir adsorbat-adsorbent sisteminde yer alan adsorpsiyon tipi, adsorbatın doğasına, adsorbanın doğasına, yüzeyin reaktivitesine, adsorbatın yüzey alanına ve adsorpsiyonun sıcaklığına ve basıncına bağlıdır. Yüksek bağıl basınçlarda, fizisorpsiyon genellikle çok katmanlı olarak gerçekleşir.

c) Fiziksel olarak adsorbe edilmiş bir molekül kimliğini korur ve desorpsiyonda orijinal formundaki sıvı fazına geri döner. Kimyasal olarak adsorbe edilmiş bir molekül reaksiyona veya ayrışmaya maruz kalırsa, kimliğini kaybeder ve desorpsiyon ile geri kazanılamaz.

d) İki tür adsorpsiyon arasındaki en önemli fark, adsorpsiyon entalpisinin büyüklüğüdür. Kemisorpsiyonun enerjisi, karşılaştırılabilir bir kimyasal tepkimedeki enerji değişimiyle aynı büyüklüktedir, entalpi değişimi genellikle mol başına 40 ila 400 kJ mertebesindedir. Fizisorpsiyon her zaman ekzotermiktir, ancak ilgili enerji genellikle adsorptifin yoğunlaşma enerjisinden çok daha büyük değildir, adsorpsiyon entalpisi, sıvılaştırma ısısı ile aynı düzendedir ve genellikle mol başına 10 ila 20 kJ'yi aşmaz. Bununla birlikte, çok dar gözeneklerde fizisorpsiyon gerçekleştiğinde kayda değer ölçüde artar.

e) Bir aktivasyon enerjisi genellikle kemisorpsiyonda yer alır ve düşük sıcaklıkta sistem termodinamik dengeye ulaşmak için yeterli termal enerjiye sahip olmayabilir. Fizisorpsiyon sistemleri genellikle oldukça hızlı bir şekilde dengeye ulaşır, ancak taşınım süreci hız belirleyici ise dengeleme yavaş olabilir.

Yüksek yüzey alanlı birçok adsorban gözeneklidir ve bu tür malzemelerde genellikle dış ve iç yüzey arasında ayrım yapmak yararlıdır. Dış yüzey genellikle ayrı parçacıkları veya topakları çevreleyen katman olarak kabul edilir, ancak kesin olarak tanımlanması zordur. Çünkü katı yüzeyler atomik ölçekte nadiren pürüzsüzdür. Önerilen bir metod, dış yüzeyin tüm çıkıntıları ve ayrıca derin olduklarından daha geniş olan çatlakların yüzeyini içermesidir; iç yüzey daha sonra genişliklerinden daha derin olan ve adsorptif için erişilebilir olan tüm çatlakların, gözeneklerin ve boşlukların duvarlarını içerir. Uygulamada, sınır belirlemenin değerlendirme yöntemlerine ve gözenek boyutu dağılımının doğasına bağlı olması muhtemeldir. Gözeneklere erişilebilirlik, gaz moleküllerinin boyutuna ve şekline bağlı olabileceğinden, gaz adsorpsiyonu tarafından belirlenen iç yüzeyin alanı ve kapladığı hacim, adsorptif moleküllerin boyutlarına (moleküler elek etkisi) bağlı olabilir. Bir katı yüzeyin pürüzlülüğü, bir pürüzlülük faktörü, yani dış yüzeyin seçilen geometrik yüzeye oranı ile karakterize edilebilir (Sing vd., 1985).

Fizisorpsiyon bağlamında, gözenekleri boyutlarına göre sınıflandırmak uygundur:

(i) genişliği yaklaşık 50 nm'yi (0.05 μm) aşan gözeneklere makropor,

(ii) 2 nm ile 50 nm arasındaki genişlikteki gözeneklere mezopor,

(iii) genişliği yaklaşık 2 nm'yi aşmayan gözeneklere mikropor.

2.5. Aktif karbonlar

Aktif karbonlar bilinen en eski adsorbanlardır ve % 90'a kadarı karbondan oluşabilir. 500 ila 2000 m^2/g arasında değişen geniş bir iç yüzey alanına sahip çok gözenekli yapıda karbonlu malzemedir. Benzersiz özelliklerinden dolayı hem organik hem de inorganik maddeler dahil olmak üzere çok çeşitli kirleticilerin sıvı veya gaz fazlardan uzaklaştırılmasında (su arıtma, tuzdan arındırma, atık su arıtma ve hava arıtma vb) sürekli genişleyen bir uygulama alanı bulmuşlardır (Carrott & Carrott, 2007; Gopinath & Kadirvelu, 2018; Kosheleva, Mitropoulos & Kyzas, 2019; Morin-Crini vd., 2019; Samsuri, Sadegh-Zadeh & Seh-Bardan, 2014). Ayrıca karbon yapıları, kirletici maddelerin adsorbe edilmesinden sorumlu olan karboksil, karbonil, fenol, lakton ve kinon gibi ana fonksiyonel grupları içerir. Aktif karbon yapısında oksijen, hidrojen, kükürt ve azot da fonksiyonel gruplar veya kimyasal atomlar şeklinde bulunur. Bu fonksiyonel gruplar ve atomlar; çeşitli spektrometrik yöntemlerin yanısıra, titrasyon, nötralizasyon, metilasyon ile tespit edilmektedir. Karbon yüzeyindeki fonksiyonel gruplar, esas olarak

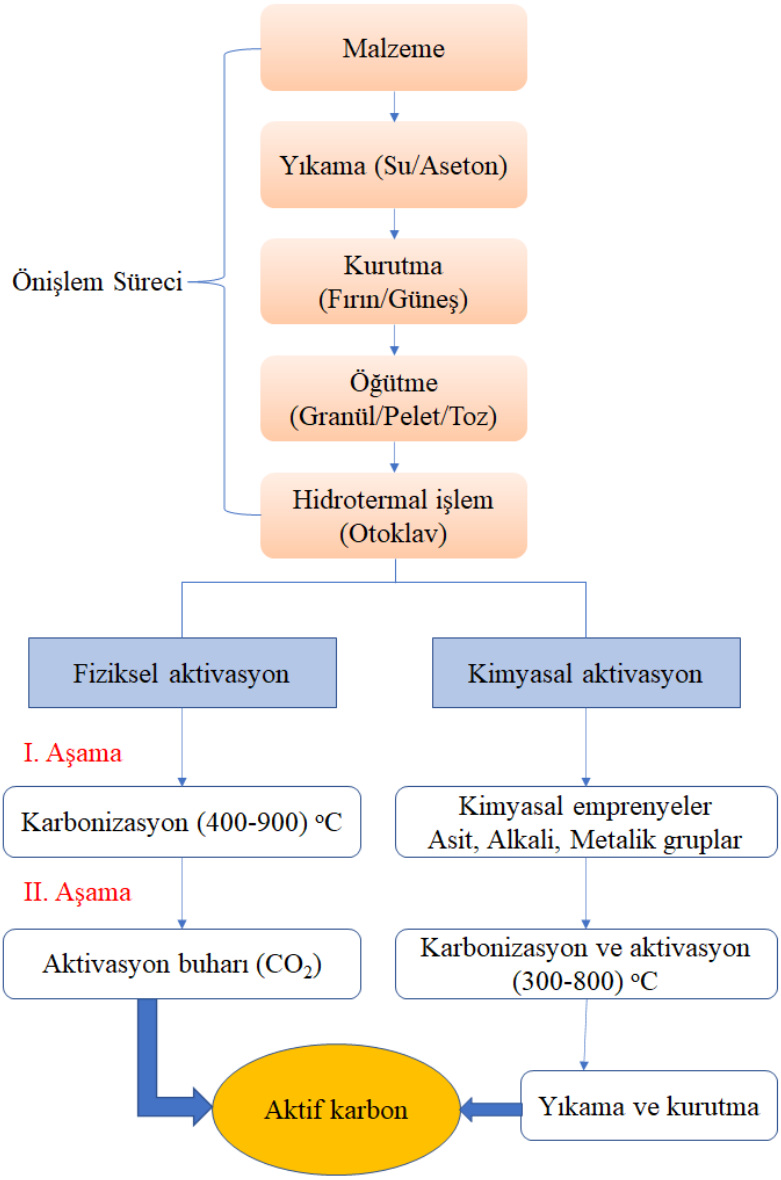
aktivasyon prosesi, öncül(ler), ısıl işlem ve kimyasal işlem sonrası işlemlerden türetilir (Bhatnagar, Hogland, Marques & Sillanpää, 2013; Yousefi vd., 2019).

Aktif karbonların geometrik ve kimyasal olarak bilinen iki kaynaktan ileri gelen güçlü heterojen yüzeylere sahip olduğu bilinmektedir. Geometrik heterojenlik, gözeneklerin, çatlakların, çukurların ve basamakların boyut ve şeklindeki farklılıkların sonucudur. Diğer taraftan kimyasal heterojenite, çeşitli yüzey safsızlıklarının yanı sıra, en sık turbostratik kristalitlerin kenarlarında bulunan oksijen grupları başta olmak üzere farklı fonksiyonel gruplarla ilişkilidir. Hem kimyasal hem de geometrik heterojenlikler, aktif karbonların benzersiz sorpsiyon özelliklerine katkıda bulunur (Dąbrowski, Podkościelny, Hubicki & Barczak, 2005).

Teorik olarak, karbon bakımından zengin tüm organik malzemeler, aktif karbon üretmek için kullanılabilen karbonize malzemeler olarak kabul edilmektedir. Aktif karbonlar, erişilebilirlikleri ve bol bulunmaları sebebiyle tarımsal atıklardan, hayvancılıktan ve endüstriyel yan ürünlerden üretilebilir (Huang & Zhao, 2016; Khadhri, Saad, ben Mosbah & Moussaoui, 2019; Njoku, Foo, Asif & Hameed, 2014).

2.5.1. Aktif karbonların üretim yöntemleri

Hazırlanma yöntemleri ve başlangıç maddesinin yapısal özellikleri esasen aktif karbonların adsorpsiyon kapasitesini belirlemektedir. Genel olarak, bir karbonlu başlangıç maddesinin aktivasyonu, fiziksel (buhar, hava veya CO_2) veya kimyasal aktivasyon ($ZnCl_2$, KOH, vb. gibi aktivatörler) ve ayrıca her ikisinin bir kombinasyonu yoluyla da gerçekleştirilebilir. Kimyasal aktivatörün seçimi, aktif karbon performansını ve uygulamalarını kontrol etmede önemli bir adımdır. Aktivasyondan önce, inert bir atmosferde, ham maddeler nihai yüksek sıcaklıkta karbonize edilir. (Foo & Hameed, 2012; Hui & Zaini, 2015; Zhao vd., 2015; Pallarés vd., 2018).



Şekil 2.4. Aktif karbon üretiminde aktivasyon adımları (Husien vd., 2022)

2.5.1.1. Fiziksel aktivasyon ile aktif karbon üretimi

Fiziksel aktivasyon ya da kuru oksidasyon yöntemi, 700 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda buhar ve CO_2 gibi sıcak oksitleyici gazla reaksiyonu içerir (Al-Qodah & Shawabkah, 2009) ve endüstriyel olarak kullanılan, iki aşamalı bir süreçtir (Carrott & Carrott, 2007). Karbonizasyon adı verilen ilk aşamada, öncü malzeme inert bir atmosferde orta-yüksek sıcaklıkta (300–800 °C) pirolize edilir. Bu işlem sırasında, daha az kararlı bağların kırılması, kalıcı gazlar ve katranlardan oluşan öncü malzemenin uçucu fraksiyonunu serbest bırakır ve karbon aromatik halkalar açısından zenginleştirilmiş,

sözde kömür (char) adı verilen ilkel gözenekli bir yapı olan karbonlu bir tortu elde edilir. Bu ilk gözeneklilik, ayrışma sırasında salınan ürünlerin bir kısmı (çoğunlukla katran) yeniden polimerize olduğu ve partikül yüzeyinde yoğunlaşarak gözenekleri doldurduğu veya bloke ettiği için, düşük bir adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Bu nedenle, bu katran birikintilerinin ortadan kaldırılacağı, böylece mevcut gözenekliliğin genişletileceği ve adsorpsiyon kapasitesinin artırılacağı müteakip bir aktivasyon aşaması gereklidir. Bu aşama buhar, karbondioksit, azot ile karbondioksit karışımı veya oksitleyici gaz atmosferi altında 800-1100 °C'ta hava ile gerçekleştirilir (Hesas, Arami-Niya, Daud & Sahu, 2015; Din, Ashraf & Intisar, 2017; González-García, 2018; Pallarés vd., 2018). Çizelge 2.2'de fiziksel aktivasyon ile üretilen aktif karbonlara örnekler gösterilmiştir:

Çizelge 2.2 Fiziksel aktivasyon ile üretilen aktif karbon örnekleri

Başlangıç maddesi	**Aktive edici madde**	**Optimum koşullar**	**Yüzey alanı (m^2/g)**	**Kaynaklar**
Kullanılmış malt kalıntıları	CO_2 Buhar	800 °C (Argon atmosferi)	551 636	Jagiełło vd., 2022
Dicranopteris linearis (Eğrelti otu türü)	CO_2 Buhar	Azot atmosferi	653 1015	Mai, Nguyen, Tsubota, Nguyen & Nguyen, 2021
Pirinç kabuğu	CO_2	900 °C (Azot atmosferi)	502	Wazir, Wazir & Wazir, 2020
Ahşap esaslı biyojenik atık (Odun talaşları)	Buhar	900 °C (Azot atmosferi)	1235	Hagemann vd., 2020
(a-Boş meyve demeti b-Palmiye yağı lifi c-Hurma çekirdeğikabuğu)		700 °C (Argon atmosferi)	a-823 b-592 c-700	Tobi vd., 2019
Atık çay	Buhar	800 °C	995	Zhou, Luo & Zhao, 2018
Kurutulmuş Hindistan cevizi kabuğu	CO_2	850 °C	1152	Tsai & Jiang, 2018
Fıstık kabuğu	CO_2	900 °C	1204	Bazan-Wozniak, Nowicki & Pietrzak, 2017
Hurma ağacı yaprakları	CO_2	850 °C (Azot atmosferi)	1094	Shoaib & Al-Swaidan, 2015
Meşe palamudu kabuğu	H_2O-CO_2	850 °C ($ZnCl_2$-HCl)	1779	Şahin & Saka, 2013

2.5.1.2. Kimyasal aktivasyon ile aktif karbon üretimi

Kimyasal aktivasyon ya da bir başka deyişle yaş oksidasyon yöntemi, karbon yüzeyi ile oksitleyici ajanların çözeltileri arasındaki reaksiyonu içerir (Al-Qodah & Shawabkah, 2009) ve bir fırında aynı anda karbonizasyon ve aktivasyon olayını içeren tek adımlı bir süreçtir. Bu süreç; KOH, NaOH, $CaCl_2$, K_2CO_3 gibi alkali gruplar, H_3PO_4, HNO_3, H_2SO_4 gibi asidik gruplar ve $ZnCl_2$, $FeCl_3$ gibi ara metal tuzlarıyla sulu çözeltide emdirerek ve ardından kullanılan emdirme işlemine bağlı olarak 450 ila 900 °C aralığında bir azot akışı altında ısıtmayı içerir (González-García, 2018; Carrott & Carrott, 2007). Bu emprenye maddeleri, pirolitik ayrışmayı etkiler. Bu sebeple katran oluşumu engellenir ve distilattaki sulu faz miktarı da normal karbonizasyondan daha azdır. Kömürleşmiş üründeki karbon verimi buna bağlı olarak artar. Böylece verimi artıran dehidre edici maddeler ve oksidanlar olarak kullanılır (Mahapatra, Ramteke & Paliwal, 2012; Mozammel, Masahiro & Bhattacharya, 2002). Fiziksel aktivasyonla karşılaştırıldığında, daha düşük aktivasyon sıcaklığı ile daha hızlı bir proses olduğu için uygun maliyetlidir ve daha çok tercih edilir. Ayrıca, kimyasal aktivasyon yoluyla üretilen aktif karbon genellikle yüksek spesifik yüzey alanına (Brunauer-Emmett-Teller, BET yöntemi ile belirlendiği gibi), iyi gözenek gelişimine ve yüksek karbon verimine sahiptir. İstenirse mikro gözeneklilik iyi geliştirilebilir, kontrol edilebilir ve dar tutulabilir. Ayrıca mineral madde içeriğinde önemli bir azalma vardır. Bu nedenle bu malzemeler genellikle sıvı faz uygulamaları için tercih edilir (González-García, 2018; Carrott & Carrott, 2007; Hui & Zaini, 2015; Yeganeh, Kaghazchi & Soleimani, 2006).

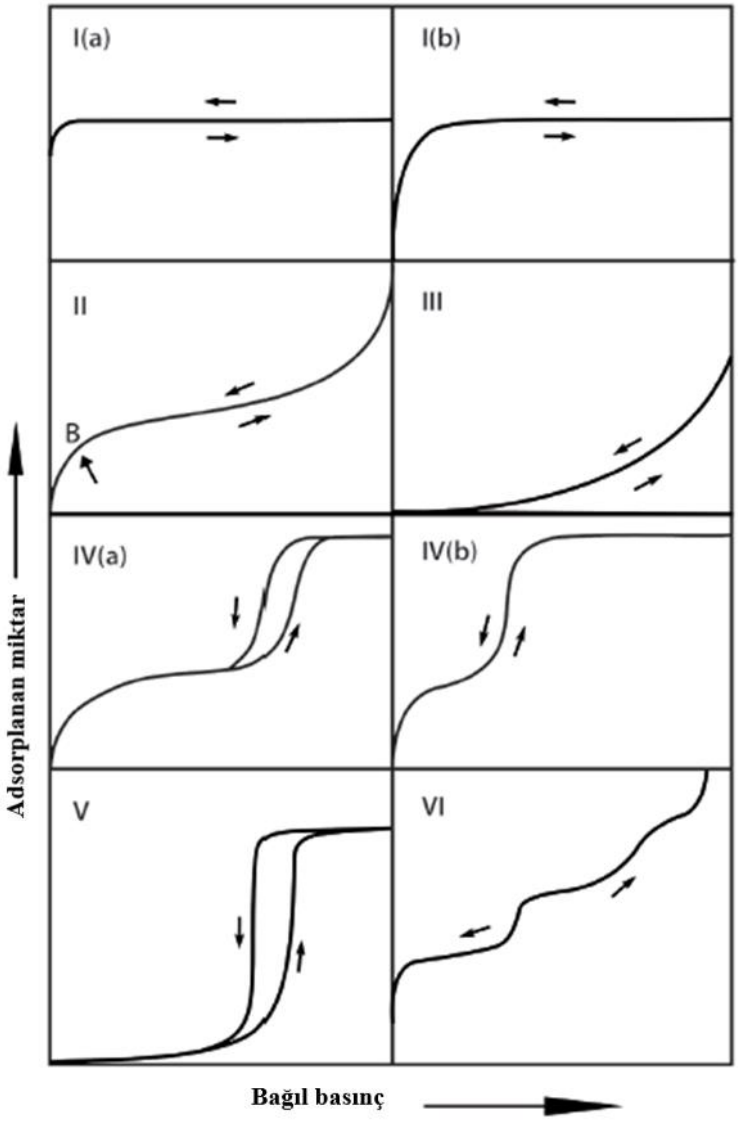
Kimyasal aktivasyon, fiziksel aktivasyona kıyasla çeşitli avantajlar ve dezavantajlar sunar. Başlıca avantajları, daha yüksek verim, daha düşük aktivasyon sıcaklığı, daha az aktivasyon süresi ve genel olarak daha yüksek gözeneklilik gelişimidir. Dezavantajlar arasında, aktive edici maddeler (CO_2 ve buhara karşı; alkali gruplar, asit grupları ve ara metal tuzları) daha pahalıdır ve ayrıca ek bir yıkama aşaması gereklidir (Maciá-Agulló, Moore, Cazorla-Amorós & Linares-Solano, 2004). Bu aşama, karbonizasyon ürünlerinin asit ve su ile yıkamaya tabi tutulduğu son adımdır. Tüm farklı metalik tuzlar ile bazik ve suda çözünür bileşenler bu aşamada karbon yapısından uzaklaştırılır (Ahmadpour & Do, 1997). Çizelge 2.3'de kimyasal aktivasyon ile üretilen aktif karbonlara örnekler gösterilmiştir.

Çizelge 2.3 Kimyasal aktivasyon ile üretilen aktif karbon örnekleri

Başlangıç maddesi	**Aktive edici madde**	**Optimum koşullar**	**Yüzey alanı (m^2/g)**	**Kaynaklar**
Biyorafineri yan ürünü hidroliz lignin	$ZnCl_2$ (4-1) KOH (4-1) Na_2CO_3 (4-1)	500 °C 800 °C 800 °C	1742 2054 514	Bergna, Varila, Romar & Lassi, 2022
Buğday kabuğu	KOH	800 °C	1200	Baig & Gul, 2021
Ahşap lake	H_3PO_4	400 °C	1609	Hu vd., 2021
Kakao çekirdek kabuğu	KOH	800 °C	1800	Tsai, Bai, Lin, Lai & Tsai, 2020
Çay artığı	NaOH	700 °C	819	Tao vd., 2019
Fıstık kabuğu	NH_4NO_3	800 °C	1448	Sajjadi vd., 2018
Şeker kamışı küspesi	KOH	800 °C	1172	Lado vd., 2017
Pirinç kabuğu	$ZnCl_2$-$CuCl_2$	500 °C	1924	Liu, Gu & Zhou, 2016
Kenaf biyokütle	H_3PO_4	700 °C	1154	Meryemoglu, Irmak & Hasanoglu, 2016
Ananas atık biyokütle	$ZnCl_2$	500 °C	914,67	Mahamad, Zaini & Zakaria, 2015

2.6. Fizisorpsiyon İzotermlerinin Sınıflandırması

Fizisorpsiyon izotermleri, yaklaşık olarak son 30 yılda belirli gözenek yapılarıyla ilişkilendirilen yeni izoterm tipleri tanımlanması ile IUPAC tarafından 6 çeşit olarak sınıflandırılan halinden (Sing vd., 1985) bugünkü haline güncellenmiştir (Thommes vd., 2015). Güncellenmiş sınıflandırma Şekil 2.3'te verilmektedir:



Şekil 2.5. Fizisorpsiyon izotermlerinin klasifikasyonu (Thommes vd., 2015)

Tersinir Tip I izotermleri, nispeten küçük dış yüzeylere sahip mikropor katılar (örn; bazı aktif karbonlar, moleküler elek zeolitleri ve belirli por yapılı oksitler) tarafından verilir. Tip I izotermi bağıl basınç (p/p^0) eksenine içbükeydir (konkav) ve adsorplanan miktar limit bir değere yaklaşır. Bu sınırlayıcı adsorpsiyon, iç yüzey alanından ziyade erişilebilir mikropor hacmi tarafından yönetilir. Çok düşük bağıl basınç (p/p^0) değerindeki dik adsorpsiyon, dar mikroporlar içindeki artmış adsorban-adsorplayıcı etkileşimlerinden (adsorpsiyon enerjisi) dolayıdır ve çok düşük bağıl basınç (p/p^0) değerinde mikropor dolumuna neden olur (Thommes vd., 2015). Tip I(a) veTip I(b) izoterminde görülen düzlüğe dar bağıl basınç (p/p^0) aralığında varılması kısıtlı aralıkta

por boyutunu, izotermin neredeyse düz ilerlemesi ise çok düşük yüzey alanlı katı malzemeyi temsil eder (Rouquerol vd., 2014).

Sırasıyla 77 K ve 87 K'deki azot ve argon adsorpsiyonu için, Tip I(a) izotermleri, genel olarak dar mikroporlara (yaklaşık 1 nm'den küçük boyuttakiler) sahip mikropor malzemeler tarafından verilir. Tip I(b) izotermleri, daha geniş mikroporlar ve olası dar mezoporları (yaklaşık 2,5 nm'den küçük boyuttakiler) içeren daha geniş bir aralıkta por boyutu dağılımına sahip olan malzemeler tarafından verilir (Thommes vd., 2015).

Tersinir Tip II izotermleri, por yapısı olmayan veya makroporlu adsorbanlar üzerine çoğu gazın fizisorpsiyonu ile verilir. Bu tipte izotermler bağıl basınç (p/p^0) eksenine içbükeydir (konkav), sonrasında ise doğrusala yakın şekilde ilerler ve bağıl basınç (p/p^0) eksenine dışbükey (konveks) olacak şekilde sonlanır (Rouquerol vd., 2014). Şekil, yüksek bağıl basınç (p/p^0)'a kadar sınırsız tek tabaka-çok tabaka adsorpsiyonunun sonucudur. Dirsek keskin ise, B noktası (neredeyse doğrusal orta bölümün başlangıcı) genellikle tek tabakalı kaplamanın tamamlanmasına karşılık gelir. Daha kademeli bir eğrilik (yani, daha az belirgin bir B noktası), tek katmanlı kaplamanın önemli miktarda örtüşmesinin ve çok katmanlı adsorpsiyon başlangıcının bir göstergesidir. Bağıl basınç (p/p^0) = 1 olduğunda adsorbe edilen çok katlı tabakanın kalınlığı genellikle sınırsız bir şekilde artıyor gibi görülür (Thommes vd., 2015).

Tip III izoterm durumunda, B noktası yoktur ve bu nedenle tanımlanabilir tek tabaka oluşumu yoktur; adsorban-adsorbat etkileşimleri artık nispeten zayıftır ve adsorbe edilen moleküller, porsuz veya makroporlu bir katının yüzeyindeki en uygun yerler etrafında kümelenir. Bir Tip II izoterminin tersine, adsorbe edilen miktar doyma basıncında (yani p/p^0 = 1'de) sınırlı kalır. Bu tip izotermler gerçek anlamda yaygın değillerdir.

Tip IV izotermler, mezoporlu adsorbanlar (örneğin, birçok oksit jeli, endüstriyel adsorbanlar ve mezoporlu moleküler elekler) tarafından verilir. Mezoporlardaki adsorpsiyon davranışı, adsorban-adsorplayıcı etkileşimleri ve aynı zamanda yoğuşuk durumdaki moleküller arasındaki etkileşimler tarafından belirlenir. Bu vakada, bir Tip II izoterminin karşılık gelen kısmı ile aynı yolu izleyen mezopor duvarları üzerindeki başlangıç tek tabakalı-çok tabakalı adsorpsiyonun ardından por yoğuşması gelir. Por yoğuşması, bir gazın, yığın sıvının p^0 doyma basıncından daha düşük bir p basıncında bir por içinde sıvı emsali bir faza yoğunlaşması olgusudur (Thommes vd., 2015). Değişken

uzunlukta (bazen sadece bir bükülme noktasına indirgenmiş) son bir doyma platosu, Tip IV izotermlerin tipik bir özelliğidir.

Tip IV(a) izoterm durumunda, kapiler yoğuşmaya histerezis eşlik eder ki bu, por boyutu, adsorpsiyon sistemine ve sıcaklığa bağlı olan belirli bir kritik çapı aştığında meydana gelir. Mesela, sırasıyla 77 K ve 87 K'de silindirik porlardaki azot ve argon adsorpsiyonu için, yaklaşık 4 nm'den daha geniş porlar için histerezis oluşumu başlar (Thommes vd., 2015). Kılcal yoğunlaşma ile mezoporların dolması ve boşalmasıyla tarif edilen izotermdeki dallanmadır ve şekli mezoporların yapısına göre çeşitlilik gösterir (Rouquerol vd., 2014). Daha küçük genişlikte mezoporlara sahip olan adsorbanlarda, tamamen tersinir Tip IV(b) izotermleri gözlenir. Prensip olarak, Tip IV(b) izotermleri, konik uçta kapalı olan konik ve silindirik mezoporlar tarafından da verilir (Thommes vd., 2015).

Düşük bağıl basınç (p/p^0) aralığında, Tip V izoterm şekli, başlangıçta bağıl basınç (p/p^0) eksenine içbükey (konkav) başlaması yönüyle Tip III'ünkine çok benzerdir ve bu, nispeten zayıf adsorban-adsorbat etkileşimlerine atfedilebilir. Bağıl basınç (p/p^0)'ın daha yüksek değerlerinde, moleküler kümelenmeyi por doldurma takip eder ve dallanmaya sahiptir. Örneğin, hidrofobik mikroporlu ve mezoporlu adsorbanlar üzerinde su adsorpsiyonu için Tip V izotermleri gözlemlenir (Thommes vd., 2015; Rouquerol vd., 2014).

Tersinir basamaklı Tip VI izotermi, çok yaygın olmayan ve oldukça üniform porsuz bir yüzey üzerinde tabaka tabaka adsorpsiyonun temsilcisidir. Basamak yüksekliği artık adsorbe edilen her bir tabakanın kapasitesini temsil ederken, basamak keskinliği sisteme ve sıcaklığa bağlıdır. Tip VI izotermlerinin en iyi örnekleri arasında grafitlenmiş karbon siyahları üzerinde düşük sıcaklıkta argon veya kripton ile elde edilen izotermler gösterilebilir (Thommes vd., 2015; Rouquerol vd., 2014).

2.7. Adsorpsiyon Histerezisleri ve Histerezis Döngüleri

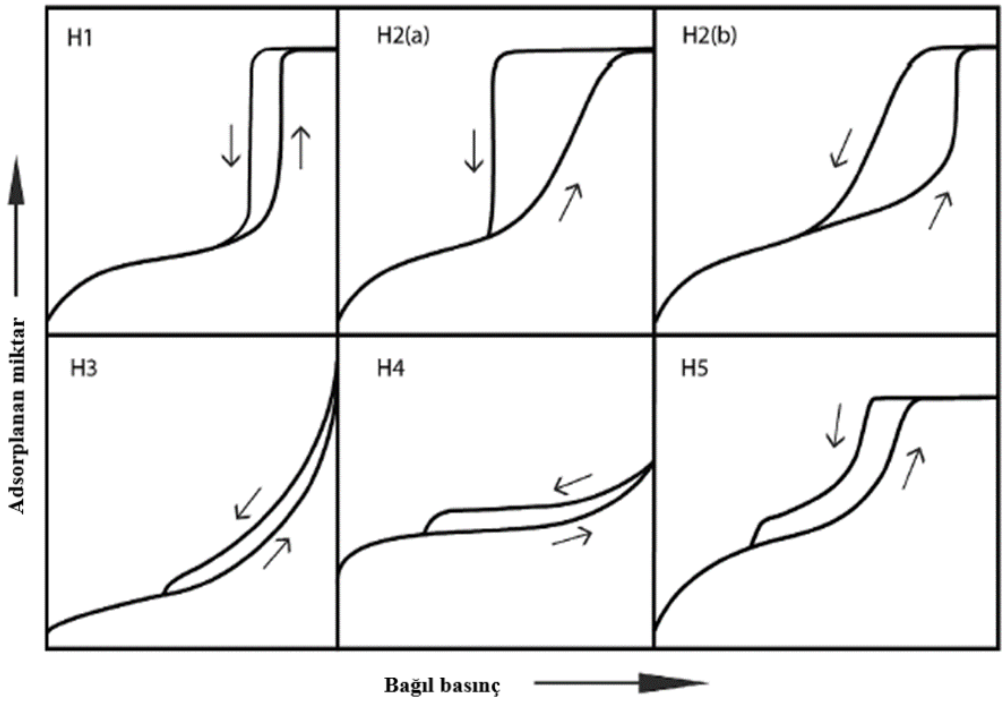
Fizisorpsiyon izotermlerinin çok katmanlı aralığında bulunan tekrarlanabilir, kalıcı histerezis döngüleri genellikle kılcal yoğunlaşma ile ilişkilidir. Bu histerezis şekli, adsorpsiyon metastabilitesine ve/veya ağ etkilerine atfedilebilir. Açık uçlu bir por yapısında (örneğin, silindirik geometride), gecikmiş yoğuşma, adsorbe edilmiş çok tabakanın metastabilitesinin bir sonucudur. Bu tür porların bir araya getirilmesinde

histerezis döngüsünün adsorpsiyon dalının termodinamik dengede olmadığı sonucu çıkar. Buharlaşma çekirdeklenmeyi içermediğinden, desorpsiyon aşaması tersinir bir sıvı-buhar geçişine eşdeğerdir. Bu nedenle, porlar sıvı benzeri kondensat ile doldurulursa, desorpsiyon dalında termodinamik denge kurulur (Thommes vd., 2015).

Daha karmaşık gözenek yapılarında, desorpsiyon yolu genellikle ağ etkilerine ve çeşitli por blokaj biçimlerine bağlıdır. Bu fenomen, geniş porların dış yüzeye yalnızca dar boyunlardan (örneğin, mürekkep şişesi por şekli) erişmesi durumunda ortaya çıkar. Geniş porlar daha önce olduğu gibi doldurulur ve desorpsiyon sırasında daha düşük buhar basınçlarında dar boyunlar boşalana kadar dolu kalır. Bir por ağında, desorpsiyon buhar basınçları boyunların boyutuna ve mekansal dağılımına bağlıdır. Boyun çapları çok küçük değilse, ağ, karakteristik bir süzülme eşiğine karşılık gelen nispi bir basınçta boşalabilir. Daha sonra, izotermin desorpsiyon dalından boyun boyutu ile ilgili faydalı bilgiler elde edilebilir.

Teorik ve deneysel çalışmalar, boyun çapı kritik bir boyuttan küçükse (77 K'da azot için yaklaşık 5-6 nm olduğu tahmin edilir), daha büyük porlardan desorpsiyon mekanizmasının kavitasyon (yani, spontan çekirdeklenmeyi ve yarı kararlı yoğunlaştırılmış sıvıda gaz kabarcıklarının büyümesi) içerdiğini ortaya çıkarmıştır (Thommes vd., 2015). Kavitasyon kontrollü buharlaşma, örneğin belirli mikro-mezoporlu silikalar, mezoporlu zeolitler, killer ve ayrıca bazı aktif karbonlarda bulunmuştur. Por blokaj/sızıntı (perkolasyon) kontrollü buharlaşma durumunun aksine, kavitasyon durumunda boyun boyutu ve boyun boyutu dağılımı hakkında nicel bilgi elde edilemez.

Histerezis döngülerinin birçok farklı şekli rapor edilmiştir, ancak ana tipler Şekil 2.4'te gösterilmiştir. H1, H2(a), H3 ve H4 tipleri, orijinal IUPAC 1985 yılı sınıflandırmasında tanımlanmıştır ve daha yeni bulgular ışığında genişletilmiştir (Thommes vd., 2015). Bu altı karakteristik tipin her biri, por yapısının ve temelini oluşturan adsorpsiyon mekanizmasının belirli özellikleri ile oldukça yakından ilişkilidir.



Şekil 2.6. Histerezis döngülerinin klasifikasyonu (Thommes vd., 2015)

Tip H1 döngüsü, örneğin şablonlu silikalarda (MCM-41, MCM-48, SBA-15 vb.), bazı kontrollü gözenekli camlarda ve düzenli, mezoporlu karbonlarda olduğu gibi dar bir üniform mezopor aralığı sergileyen malzemelerde bulunur. Genellikle ağ etkileri minimumdur ve dik, dar döngü adsorpsiyon dalında gecikmiş yoğuşmanın açık bir işaretidir. Bununla birlikte, Tip H1 histerezisi, boyun boyutu dağılımının genişliğinin por/oyuk boyutu dağılımının genişliğine benzer olduğu mürekkep şişesi porlarının ağlarında da bulunmuştur (örneğin, 3DOm karbonlar) (Thommes & Cychosz, 2014).

Tip H2 histerezis döngüleri, ağ etkilerinin önemli olduğu daha karmaşık por yapıları tarafından verilir. H2(a) döngülerinin karakteristik bir özelliği olan çok dik desorpsiyon dalı, ya dar bir por boyun aralığında por tıkanması/süzülmesi ya da kavitasyonun neden olduğu buharlaşma ile ilişkilendirilebilir. H2(a) döngüleri örneğin birçok silika jel, bazı porlu camlar (örn., gözenekli vikor camı) ve ayrıca bazı düzenli mezoporlu malzemeler (örn. SBA-16 ve KIT-5 silisleri) tarafından verilmektedir (Thommes vd., 2015). Tip H2(b) döngüsü de por tıkanması ile ilişkilidir, ancak boyun genişliklerinin boyut dağılımı artık çok daha büyüktür. Bu tip histerezis döngülerinin

örnekleri, hidrotermal işlemden sonra mezohücreli silis köpükler ve bazı mezoporlu sıralı silisler ile gözlenmiştir (Thommes vd., 2015).

Tip H3 döngüsünün iki ayırt edici özelliği vardır: (i) adsorpsiyon dalı bir Tip II izotermine benzer (ii) desorpsiyon dalının alt sınırı normalde kavitasyonun neden olduğu bağıl basınç (p/p^0)'da bulunur. Bu tip döngüler, plaka benzeri parçacıkların (örneğin, belirli killer) rijit olmayan agregaları tarafından ve ayrıca por ağı, por yoğunlaşması ile tamamen doldurulmamış makroporlardan oluşuyorsa verilir.

H4 döngüsü H3 döngüsüne kısmen benzerdir, ancak adsorpsiyon dalı artık Tip I ve II'nin bir bileşimidir, düşük bağıl basınç (p/p^0)'da daha bariz sorpsiyon mikroporların doldurulması ile ilişkilidir. H4 döngüler genellikle zeolitlerin kümelenmiş kristalleri, bazı mezoporlu zeolitler ve mikro-mezoporlu karbonlarla birlikte bulunur (Thommes vd., 2015).

Tip H5 döngüsü olağandışı olmasına rağmen hem açık hem de kısmen tıkanmış mezoporları (örneğin tıkanmış altıgen şablonlu silisler) içeren belirli por yapılarıyla ilişkili ayırt edici bir forma sahiptir (Thommes vd., 2015).

2.8. Adsorpsiyon Denge İzotermleri

Adsorpsiyon izotermleri ve bunlara karşılık gelen denklemler, adsorpsiyon işlemlerini eksiksiz ve kapsamlı bir şekilde karakterize eder. Adsorpsiyon izotermi, sabit bir sıcaklıkta basıncın (veya konsantrasyonun) bir fonksiyonu olarak adsorbe edilen malzeme miktarını tanımlar ve tahmin eder (Karri & Sahu, 2018; Karri, Sahu & Jayakumar, 2017). Adsorbe edilen türe, adsorbata, adsorbana ve pH, iyonik kuvvet ve sıcaklık gibi çözeltinin çeşitli fiziksel özelliklerine bağlıdır (Yan, Fan, Wang & Shen, 2017). TmAC ile atık sudan MY ve MB uzaklaştırmak amacıyla bir adsorpsiyon denge izoterm modelinin tasarımını değerlendirmek ve optimize etmek için, deneysel denge eğrisini temsil edecek en uygun modeli belirlemek son derece önemlidir. İzoterm parametreleri, tek çözünen sistemler için en uygun denge izotermini değerlendirmek için belirleme katsayısına dayalı olarak tanımlanır. Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin–Radushkevich (D-R) (hem doğrusal formda hem de doğrusal olmayan formda) olan geleneksel izoterm modelleri bu çalışmada anyonik ve katyonik boya adsorpsiyonunun denge özelliklerini açıklamak için incelenmiştir (Karri vd., 2017).

2.8.1. Langmuir izoterm modeli

Dengede adsorpsiyonu açıklamak için bildirilen ilk izoterm teorilerinden biri Langmuir izoterm modelidir (Azizian, Eris & Wilson, 2018; Langmuir, 1918). Homojen yüzeyler için kullanılır ve bir adsorban yüzeyi üzerinde adsorbatın tek tabakalı olarak kaplandığını varsayar (Langmuir, 1918; Langmuir, 1916). Katı malzemelerin yüzey kimyası çeşitliliği ve yapısal geometrisi sebebiyle Langmuir tarafından 6 farklı ve basit adsorpsiyon mekanizması tanımlanmış ve sınıflandırılmıştır. Bu sınıflandırmalar (Langmuir, 1918);

i) Tek bölgeli Langmuir adsorpsiyonu; gaz-katı adsorpsiyonunun en basit durumudur ve burada yüzey tek adsorplanmış molekülü barındırabilen özdeş temel adsorpsiyon bölgelerine sahiptir,

ii) Çok bölgeli Langmuir adsorpsiyonunda; yüzeyde birden fazla tipte temel adsorpsiyon bölgesi mevcuttur ve her bölge tek bir adsorplanmış molekül için uygun olabilir. Bu durumda bağlanma bölgeleri bağımsızdır ve adsorbat ile adsorban arasındaki etkileşimler ihmal edilir,

iii) Genelleştirilmiş Langmuir adsorpsiyonunda; bir süreklilik olarak işlenen amorf bir malzeme, çeşitli adsorbat afinitelerine sahip kontrol edilemeyecek sayıda çeşitli adsorpsiyon bölgelerinden oluşabilir. Adsorbat-adsorban etkileşimleri ihmal edilebilir olduğundan, adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon bölgelerinin bağlanma enerjisi dağılımını takip eder,

iv) Müşterek adsorpsiyonda; yüzeydeki bağlanma bölgesi aynıdır ancak birden fazla molekülü barındırabilir. İlerideki adsorpsiyonun enerji açısından özellikleri, aynı adsorpsiyon bölgesinde çeşitli adsorbatların varlığından etkilenir,

v) Ayrıştırıcı adsorpsiyonda; adsorpsiyonun 2 katlı bir süreç olduğu varsayılır: kimyasal bağlanma, yüzey adsorpsiyon bölgesinde ikamete ve moleküler ayrışmaya neden olur, daha sonra yüzeydeki 2 komşu atomun bir diatomlu molekülle yeniden birleştiği ve yüzeyi terk ettiği yerde desorpsiyona uğrayacaktır,

vi) Çok katmanlı adsorpsiyonda; her bir adsorpsiyon bölgesinin bağımsız ve özdeş olduğu varsayılır ve adsorblanan molekül sayısında bir sınır

olmadığı için moleküllerin birbirlerinin üzerinde adsorblanmasına izin verilir.

Langmuir izotermi, adsorbe edilen katmanın kalınlığının, adsorpsiyon işleminin aynı ve eşdeğer belirli lokalize bölgelerde meydana geldiği bir molekül (tek tabaka adsorpsiyonu) olduğunu varsayan ampirik (deneysel) bir modeldir. Adsorbe edilen moleküller arasında bitişik bölgelerde bile sterik engel ve yanal etkileşim olmamalıdır (Vijayaraghavan, Padmesh, Palanivelu & Velan, 2006). Aşağıda Langmuir izoterm modelini tanımlamaktadır (Azizian vd., 2018; Langmuir, 1916):

$$A + V \underset{k_d}{\overset{k_a}{\rightleftarrows}} A_{ad} \tag{2.1}$$

burada "V" ve "A_{ad}" sırasıyla boş ve dolu bölgeleri ifade etmektedir. k_a ve k_d sırasıyla adsorpsiyon ve desorpsiyon hız sabitleridir. Adsorpsiyon (r_a, k_a) ve desorpsiyon (r_d, k_d) adımları için parantez içerisindeki ilgili hız ve hız sabitleri aşağıda tanımlanmaktadır:

$$r_a = k_a p(1 - \theta) \tag{2.2}$$

$$r_d = k_d \theta \tag{2.3}$$

burada p basınç ve θ yüzeyin kaplandığı miktardır. $\theta = q/q_m$ denkleminde ise q ve q_m sırasıyla adsorbanın birim kütlesi başına adsorbe edilen miktar ve tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesidir.

Denge anında, Eşitlik (2.1) ve (2.2), $r_a = r_d$ olduğu için Langmuir izoterm modelini verir.

$$\theta_e = \frac{K_L p_e}{1 + K_L p_e} \quad \text{ya da} \quad q_e = \frac{q_m K_L p_e}{1 + K_L p_e} \tag{2.4}$$

"e" alt simgesi bir denge durumunu belirtir ve K_L (k_a/k_d) Langmuir denge sabitidir. Gaz fazı işlemleri için Langmuir modeli, aşağıdaki denklemlerle basınç terimini çözünen konsantrasyonu C ile değiştirerek çözeltiden adsorpsiyon için uygulanırsa:

$$r_a = k_a C(1-\theta) \tag{2.5}$$

$$r_d = k_d \theta \tag{2.6}$$

$r_a = r_d$ denge anında, Langmuir modelinin lineer olmayan formu Eşitlik (2.7) ve lineer formu Eşitlik (2.8) gibi tanımlanır:

$$\theta_e = \frac{K_L C_e}{1+K_L C_e} \quad \text{ya da} \quad q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1+K_L C_e} \tag{2.7}$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} K_L} + \frac{C_e}{q_{max}} \tag{2.8}$$

burada q_e ; dengedeki birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g), C_e ; dengedeki çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L), q_{max} ; Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) ve K_L ise Langmuir izoterm sabiti (L/mg)'ni ifade etmektedir.

Boyutsuz bir sabit olan ayırma faktörü, R_L aşağıda verilen Eşitlik (2.9)'daki gibi tanımlanmıştır (Weber & Chakravorti, 1974):

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \tag{2.9}$$

burada C_0 ; adsorbatın başlangıç konsnatrasyonunu (mg/L), K_L ; Eşitlik (2.7) ve (2.8)'de de belirtildiği gibi Langmuir izoterm sabiti (L/mg)'ni ifade etmektedir. Uygun alan ve adsorbanın gözenekliliğindeki bir değişiklik, K_L sabiti ile ilişkilendirilebilir, bu da daha yüksek adsorpsiyon kapasitesinin geniş yüzey alanı ve gözenek hacminden kaynaklanabileceği anlamına gelir. Adsorpsiyon doğası, ayırma faktörü ile doğrusal (R_L=1), tersinmez (R_L= 0), elverişsiz (R_L>1) veya uygun (0< R_L<1) olarak gösterilir.

2.8.2. Freundlich izoterm modeli

Freundlich izoterm modeli, adsorpsiyonun heterojen ve çok katmanlı olduğu ideal olmayan ve tersinir adsorpsiyon sürecini tanımlar (Ayawei, Ebelegi & Wankasi, 2017). Bu model, doğası gereği başlangıçta ampiriktir, ancak daha sonra heterojen yüzeylere veya çeşitli afinitelere sahip bölgeleri destekleyen yüzeylere sorpsiyon olarak yorumlanmıştır. İlk önce daha güçlü bağlanma bölgelerinin işgal edildiği ve bağlanma kuvvetinin, artan bölge işgal derecesi ile azaldığı varsayılmaktadır (Vijayaraghavan vd., 2006). Freundlich izoterm modelinin doğrusal ve doğrusal olmayan biçimleri aşağıda denklemlerle ifade edilmektedir (Freundlich, 1906):

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \tag{2.10}$$

$$q_e = K_F . C_e^{\frac{1}{n}} \tag{2.11}$$

burada K_F ; adsorpsiyon kapasitesiyle ilişkili Freundlich sabiti (mg/g).(L/mg)$^{1/n}$ ve $\frac{1}{n}$; adsorpsiyon yoğunluğu ya da yüzey heterojenliğini ifade etmektedir. C_e ; dengedeki çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L) ve q_e ; dengedeki birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g) olarak tanımlanır. Adsorpsiyon; eğer ($0 < \frac{1}{n} < 1$) ise istenilen, ($1 < \frac{1}{n}$) ise istenmeyen ve ($\frac{1}{n} = 1$) ise tersinmez olarak değerlendirilir (Ayawei vd., 2017).

2.8.3. Temkin izoterm modeli

Temkin izoterm modeli, adsorpsiyon işleminin derecesinin artmasıyla adsorpsiyon ısısının logaritmik olarak değil de doğrusal olarak azaldığını varsayan adsorbent ve adsorbat arasındaki etkileşime dayanmaktadır (Ganguly, Sarkhel & Das, 2020; Wang vd., 2018) Temkin izotermi için verilen formül aşağıdaki gibidir (Tempkin & Pyzhev, 1940):

$$q_e = \frac{RT}{B_T} \ln(A_T \, C_e) \tag{2.12}$$

burada B_T ; adsorpsiyon ısısıyla ilgili Temkin sabiti (J/mol), A_T ; Temkin izoterm bağlanma sabiti (L/g), R ; evrensel gaz sabiti (8.314 J/mol K) ve T ; K cinsinden çözeltinin mutlak sıcaklığı olarak temsil edilir.

2.8.4. Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli

Gauss enerjisinin heterojen yüzeylere dağılımı ile adsorpsiyon mekanizmasını ifade etmek için genellikle Dubinin-Radushkevich izoterm modeli kullanılır ve karakteristik sorpsiyon eğrisi sorbentin gözenekli yapısı ile ilgilidir (Alberti, Amendola, Pesavento & Biesuz, 2012; Celebi, Üzüm, Shahwan & Erten, 2007) Langmuir izoterminden daha geneldir çünkü homojen bir yüzey veya sabit adsorpsiyon potansiyeli varsaymaz. Boyaların fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonunu ayırt etmek ve prosesi tanımlamak için uygulanır (Kaur, Rani, Mahajan, Asif & Gupta, 2015; Alberti vd., 2012). Dubinin-Radushkevich izoterm modeli aşağıdaki gibi ifade edilir (Dubinin & Radushkevich, 1947):

$$\ln q_e = \ln q_d - \beta\, \varepsilon^2 \tag{2.13}$$

burada q_d ; maksimum adsorpsiyon kapasitesini temsil eden D-R izoterm sabiti (mg/g), β ; ortalama serbest adsorpsiyon enerjisine ilişkin aktivite katsayısı (mol^2/kJ^2) ve ε ; Polanyi potansiyeli (kJ^2/mol^2)'dir. Polanyi potansiyeli aşağıdaki gibi değerlendirilir:

$$\varepsilon = RT\, \ln[\, 1 + \frac{1}{C_e}\,] \tag{2.14}$$

burada R ; evrensel gaz sabiti (8.314 J/mol K) ve T ; K cinsinden mutlak sıcaklıktır.

Son olarak E ; ortalama serbest enerji (kJ/mol) aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \tag{2.15}$$

burada (E < 8 kJ/mol) ise adsorpsiyona fiziksel sürecin, (8 < E < 16 kJ/mol) ise adsorpsiyona kimyasal sürecin hakim olduğu belirlenir (Olasehinde, Abegunde & Adebayo, 2020; Chowdhury & Saha, 2010).

2.9. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi, prosesin etkinliği için önemli olan adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi sağladığı için arzu edilir (Doğan, Abak & Alkan, 2009). Adsorpsiyon kinetiği, çözünen madde alım hızı ile tanımlanır. Kinetik çalışmalarında adsorbat miktarları farklı zamanlarda ölçülür ve böylece elde edilen deneysel veriler uygun bir kinetik model geliştirmek için kullanılır (Azizian, Haerifar & Bashiri, 2009). TmAC üzerinde MY ve MB adsorpsiyonunun mekanizmasını anlayabilmek için aşağıdaki modeller kullanılmıştır:

2.9.1. Yalancı-birinci dereceden kinetik model

Katı kapasitansa dayalı yalancı-birinci dereceden kinetik model, aşağıda verilen denklem ile ifade edilir (Lagergren, 1898):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2{,}303} t \tag{2.16}$$

burada q_e ve q_t ; sırasıyla denge ve herhangi bir t (dakika) anında adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı ya da kısaca adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), k_1 ise yalancı-birinci dereceden hız sabiti (dak^{-1}) olarak tanımlanır.

Adsorpsiyon kinetiği yalancı-birinci dereceden modele uyuyorsa, $\log(q_e - q_t)$'nin t'ye karşı grafiği doğrusal olmalıdır (Azizian vd., 2009).

2.9.2. Yalancı-ikinci dereceden kinetik model

Homojen yüzeyler için adsorpsiyon kinetiği, biri yalancı-ikinci dereceden model olan farklı kinetik modelleri takip edebilir. Farklı kinetik modeller arasında, genellikle yalancı-ikinci dereceden model, deneysel verilere en uygun modeli gösterir, bu nedenle bu modeldeki doğrusallıktan sapmanın bir nedeni, bu modelde dikkate alınmamış olan adsorban yüzeyinin heterojenliğidir (Azizian, 2006). Sistemin hız kontrol basamağının kemisorpsiyon olduğunda başarıyla uygulanan yalancı-ikinci dereceden kinetik model, aşağıda verilen denklem ile ifade edilir (Ho & McKay, 1999):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \tag{2.17}$$

burada q_e ve q_t ; sırasıyla denge ve herhangi bir t (dakika) anında adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı ya da kısaca adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), k_2 ise yalancı-ikinci dereceden hız sabiti (g/mg.dakika) olarak tanımlanır.

2.10. Adsorpsiyon Termodinamiği

Bir adsorpsiyon prosesinin termodinamik değerlendirmeleri, prosesin kendiliğinden olup olmadığına karar vermek için gereklidir. Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°), bir kimyasal reaksiyonun kendiliğindenliğinin bir göstergesidir ve bu nedenle kendiliğindenlik için önemli bir kriterdir. Sürecin Gibbs serbest enerjisini belirlemek için hem entalpi (ΔH°) hem de entropi (ΔS°) faktörleri dikkate alınmalıdır. ΔG° negatif bir miktarsa, reaksiyonlar belirli bir sıcaklıkta kendiliğinden gerçekleşir. Bir adsorpsiyon işleminin serbest enerjisi, klasik Van't Hoff denklemine göre denge sabiti ile ilişkilidir (Saha & Chowdhury, 2011; Hong, Wen, He, Gan & Ho, 2009):

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_C \tag{2.18}$$

burada ΔG°; standart serbest enerji değişimi (kJ/mol), R ; evrensel gaz sabiti (8.314 J/mol K) ve T ; K cinsinden mutlak sıcaklıktır. K_C ; tek nokta veya doğrusal sorpsiyon dağılım katsayısı (denge sabiti) aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$K_C = \frac{\mathrm{C}_a}{C_e} \tag{2.19}$$

burada C_a ; adsorbent üzerindeki denge adsorbat konsantrasyonu (mg/L) ve C_e ; çözeltideki denge adsorbat konsantrasyonu (mg/L) olarak ifade edilir.

$$\ln K_C = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R}\frac{1}{T} \tag{2.20}$$

Eşitlik (2.20)'den, adsorpsiyonun hem ΔS° hem de ΔH° değerinin $\ln K_C$'nin $1/T$'ye karşı çizilen grafiğinden belirlenebileceği görülmektedir (Liu & Liu, 2008).

BÖLÜM 3

KAYNAK ARAŞTIRMASI

Çeşitli başlangıç maddeleri kullanılarak elde edilen aktif karbonların anyonik ve katyonik boyarmaddelerin adsorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırılmasında kullanılmasının anlaşılabilmesi açısından farklı kaynaklardan literatür taraması gerçekleştirildi. Bu kapsamda Çizelge 3.1'de sırasıyla; başlangıç maddesi (hammadde), aktifleyici madde içeriği, karbonizasyon sıcaklığı (˚C), aktifleyici madde oranı (a/a), BET spesifik yüzey alanı (m^2/g), mikropor hacmi (cm^3/g), toplam por hacmi (cm^3/g), ortalama gözenek çapı (nm) ve adsorpsiyon kapasitesi q_{max} (mg/g) anyonik boyarmadde (MY) için ve Çizelge 3.2'de ise aynı verilerle katyonik boyarmadde (MB) için kullanılan aktif karbon örnekleri gösterilmektedir.

Kushwaha vd. (2022), Amla (*Phyllanthus emblica*) meyvesi çekirdeğinden 400 °C'ta düşük basınçlı hidrotermal işlemle aktif karbon hazırlamışlar ve 3 farklı azo boyanın (etil oranj, metil oranj ve metanil sarısı) adsorpsiyonunda kullanmışlardır. Aktif karbonun spesifik yüzey alanı 569 m^2/g ve toplam por hacmi 0.342 cm^3/g olarak bulunmuştur. Metanil sarısı (MY) ile yapılan deneylerde 25 °C'ta izoterm denge verilerinin daha yüksek korelasyon katsayısı ile Langmuir modeline uygunluk gösterdiği ve tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesinin 0.158 mmol/g (59.25 mg/g) olarak hesaplandığı bildirilmiştir. Ayrıca, adsorpsiyon kinetiği yalancı ikinci dereceden modelle uyumludur. Negatif $\Delta G°$ değeri, pozitif $\Delta H°$ değeri ve pozitif $\Delta S°$ değeri sırasıyla, adsorpsiyon prosesinin elverişli, endotermik ve katı-sıvı arayüzünde artan rasgelelik olduğunu göstermektedir.

Georgin vd. (2022), Ejderha meyvesi (*Hylocereus undatus*) kabuklarını başlangıç maddesi olarak tercih etmişlerdir. Başlangıç maddesi önişleme tabi tutulduktan sonra kalan kabuklar (HUP:9 g) aktifleştirici madde ($ZnCl_2$:9 g) ile 1:1 oranında homojen ve koyu renkli bir macun kıvamına gelene dek karıştırılmıştır. Macun kıvamındaki hamur kurutulup, küçük parçalar halinde öğütülerek 0.25 L/dak akış hızı, 10 °C/dak ısıtma hızı ile 800 °C'a kadar ısıtılıp azot atmosferinde kuvars tüp içerisinde 2 saat süreyle piroliz

işlemine tabi tutulmuştur. Piroliz ile elde edilen malzeme HCl (10 mol/L) çözeltisi ile nötral hale gelene kadar ve $ZnCl_2$'ün uzaklaştırılması amacıyla işleme tabi tutulmuştur. Distile su ile durulanıp kurutularak karakterizasyon için saklandı. Spesifik yüzey alanı 667.3 m^2/g ve ortalama gözenek çapı 1.23 nm olarak bulunmuştur. MY boyasının uzaklaştırılması için adsorban olarak izotermal ve kinetik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Langmuir modeli verilerinin denge adsorpsiyon izotermlerini en iyi temsil ettiği ve 25 °C'ta maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 144.07 mg/g olarak bulunduğu bildirilmiştir. Elektrostatik etkileşimleri içeren mekanizma ile tutarlı olarak termodinamik davranış, ekzotermik (ΔH°: -34.02 kJ/mol), kendiliğinden ve elverişli olarak görülmektedir.

Ramadhani, Chaidir, Zilfa, Tomi, Rahmiarti ve Zein (2020), MY boyasının adsorpsiyonu için karides kabuğu (*Metapenaeus monoceros*) atığını ve HNO_3 aktifleyicisi ile batch yöntemini kullanmışlardır. Spesifik yüzey alanı 45.119 m^2/g ve ortalama por çapı 1.273 Å'dür. Çalışmanın optimum koşullarının, pH'ın 5, başlangıç konsantrasyonunun 800 mg/L, temas süresinin 75 dak, adsorban kütlesinin 0.05g ve parçacık boyutunun 25-425 µm olduğu yönünde rapor edilmiştir. Denge adsorpsiyon verileri, bir tek tabaka oluşturan bir biyosorbent yüzeyi üzerine adsorbatın homojen bir biyosorpsiyon işlemi ile kimyasal adsorpsiyonu gösteren R^2 = 0.9816 ile Langmuir izoterm modeli ile uyumludur ve adsorpsiyon kapasitesi 69.307 mg/g'dır. Adsorpsiyon kinetiğinin, yalancı ikinci dereceden modeli (R^2 = 0.9953) izlediği belirtilmiştir. MY boyasının karides kabuğu atıkları üzerine adsorpsiyonunun, endotermik (ΔH° pozitif), spontane (kendiliğinden) olmayan (ΔG° pozitif) bir reaksiyon olduğu ve reaksiyonda düzensizliğin arttığı (ΔS° pozitif) yönündedir.

Zein, Tomi, Fauzia ve Zilfa (2020), pirinç kavuzundan sığır serum albümini modifiye silika elde etmiş ve MY boya uzaklaştırılması için adsorban olarak kullanmışlardır.

(a) Pirinç Kavuzu Silikası eldesinde; pirinç kavuzu 700 °C'ta 4 saat kalsine edilerek oluşturulan kül, 80 °C'ta 45 dakika % 5'lik NaOH ile 1:20 oranında karıştırılarak pirinç kavuzunda bulunan silis çözülmüş ve silika eldesi için % 10'luk HNO_3 ile asitlendirilmiştir. Oluşan silis, asit fazlasını uzaklaştırmak için damıtılmış su ile durulanarak 100 °C'ta 5 saat etüvde bekletilmiştir.

(b) Pirinç Kavuzu Silikasının Sığır Serum Albümini ile modifikasyonunda; 6 g sığır serum albümini, 500 mL distile suda eritilerek karışıma 10 g pirinç kavuzu silikası

eklenmiştir. Oda sıcaklığında 1-2 saat karıştırıldıktan sonra pH değeri 5'e ayarlanmış süspansiyon elde edilmiştir. Karışım süzülerek elde edilen çökelek 3 defa yıkanmış ve kurutularak amin işlevli pirinç kabuğu silikası elde edilmiştir.

Pirinç kavuzu silikası ve amin işlevli pirinç kabuğu silikası karakterize edilmiş ve spesifik yüzey alanları sırasıyla 129.3 m^2/g ve 97.52 m^2/g olarak bulunmuştur. Toplam por hacimleri, (a) için 6.04 cm^3/g, (b) için ise 3.99 cm^3/g olarak belirlenmiştir. Ortalama por çapları ise (a) için 2.76 nm ve (b) için 1.64 nm olarak bildirilmiştir. Batch adsorpsiyon metoduna göre yürütülen MY boyasının pirinç kavuzu silika üzerine adsorpsiyonu Langmuir izoterm modelini takip ederken, amin işlevli silika üzerine adsorpsiyonunda ise hem Langmuir hem de Freundlich izoterm modelleri (R^2:0.99) ile uyumludur. Maksimum adsorpsiyon kapasiteleri (a) için 16.778 m^2/g ve (b) için 80.645 m^2/g olarak bildirilmiştir. (a) ve (b) tarafından MY adsorpsiyon prosesi yalancı ikinci dereceden kinetik modelini (R^2:0.99) takip ettiği birinci dereceden modelin belirleme katsayısının değerlerinin son derece düşük olması ile açıklanmaktadır. Termodinamik denklem, (a) için adsorpsiyonun endotermik ve kendiliğinden olduğunu, (b) için ise adsorpsiyonun ekzotermik ve kendiliğinden olduğunu göstermektedir.

Garg, Kumar, Sharma ve Majumder (2019), Tarımsal atık olan yer fıstığı kabuklarından 1:1.5 oranında H_3PO_4 aktivasyon maddesi ve ardından 2 saat azot ortamında 650 °C'ta pirolizi kullanarak düşük maliyetli bir adsorban hazırlayarak, aktif karbonun BET yüzey alanını 965.678 m^2/g, mikropor alanını 1487.048 m^2/g ve mikropor hacmini ise 0.204 cm^3/g olarak hesaplamışlardır. Asit sarı-36 (veya MY) boyasını atık sulardan uzaklaştırmak üzere bu aktif karbonu kullanmışlardır. pH (2-11), adsorban dozajı (2-6 g/L) ve başlangıç boya konsantrasyonunun (100-250 mg/L) etkilerini inceleyerek, deneysel veriler yardımıyla denge adsorpsiyon izotermleri, kinetiği ve termodinamiği incelenmiştir. Denge çalışması, Freundlich izoterm modelinin deneysel verileri en iyi şekilde tanımladığını ortaya koymuştur. Ayrıca Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 66.70 mg/g olduğu bildirilmiştir. Boya adsorpsiyon kinetiğinin, 0.999'luk bir korelasyon katsayısı değeri ile yalancı ikinci dereceden kinetiğe uyduğu bulunmuştur. Termodinamik çalışma, adsorpsiyon işleminin endotermik ve kendiliğinden olduğunu ortaya koymaktadır. Tüm bu veriler, AY-36 boyasının atık yer fıstığı üzerine adsorpsiyonunda muhtemelen kimyasal adsorpsiyonun hâkim olduğunu göstermiştir.

Isiuku ve Horsfall Jr (2017), Manyok (*Manihot esculenta*) kabuklarını önce yıkayıp kurutmuş, sonrasında 500 °C'ta 7 saat karbonize etmişlerdir. Elde edilen char öğütülüp elenerek 0.595-1.68 nm boyutunda parçalar elde edilerek 1 char: 3 alkali (a/a) oranında NaOH çözeltisi ile emprenye edilmiştir. Fazla alkali 24 saat sonra boşaltılarak karbon kurutulmuş ve bu defa 500 °C'ta 4 saat ısıtma işlemi uygulanmıştır. Soğutulduktan sonra karbon, sıcak damıtılmış su ile pH değeri 6 olana kadar süzülmüştür. Sonrasında 110 °C'ta 2 saat süreyle kurutularak MY boyasını sulu çözeltiden uzaklaştırma işlemleri, sabit yataklı kolon adsorberinde yürütülmüştür. Optimum adsorpsiyon kapasitesi 4.12 mg/g, çalışma sıcaklığı 29 °C, başlangıç pH değeri 5.32 ve ilk çözelti konsantrasyonu 10 mg/L olarak bildirilmiştir. Deneysel veriler Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermlerinin yanısıra Thomas, Yoon-Nelson ve Clark kinetik modelleri ile analiz edilmiştir. Tüm modeller, korelasyon katsayısı, R^2 değerlerine dayalı deneysel verilere iyi uyum sağlamıştır. ΔG_{ads} ve Freundlich n (1.587), biyosorpsiyonun kendiliğinden, iyi ve fiziksel olduğunu göstermektedir. Sonuçlar, manyok kabuklarından NaOH ile aktifleştirilmiş karbonun, MY boyasını sulu çözeltilerden uzaklaştırmak için düşük kapasiteye sahip olduğunu göstermektedir.

Isiuku ve Onyema (2017), *Gmelina arberoa* ağaçlarından elde edilen kuru kabukları yıkayıp kurutmuşlar ve öğütmüşlerdir. Öğütülen biyokütle 24 saat boyunca kütlece 1 biyokütle: 3 asit oranı ile H_3PO_4 içinde ıslatılmıştır. Fazla asit süzülerek biyokütle kurutulmuştur. Kuru biyokütle 450-500 °C'ta 7 saat karbonize edilmiştir. Soğutulduktan sonra karbon, sıcak damıtılmış su ile pH değeri 6 olana kadar yıkanmıştır. Yıkanan karbon, 110 °C'ta 2 saat sıcak hava fırınında kurutulmuştur. Soğutulduktan sonra, karbon 4 saat 0.1 M HNO_3 içinde ıslatılmıştır. Fazla asit süzülmüş ve karbon, damıtılmış su ile pH değeri yaklaşık 6 olana dek yıkanmıştır. Yıkanan karbon sıcak hava fırınında 110 °C'ta 2 saat kurutulmuştur. Daha sonra soğutulmuş ve 0.42–0.841 mm partikül elde etmek için elenmiştir. Elde edilen bu aktif karbonun spesifik yüzey alanı 350.41 m^2/g ve por hacmi 0.023 cm^3/g'dır. Aktif karbon üzerinde batch adsorpsiyon ile MY boyasının sulu çözeltiden uzaklaştırılması çalışmalarında 29 °C'ta başlangıç boya konsantrasyonunun, başlangıç pH'ının ve adsorban dozajının etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi 2.35 mg/g'dır. Adsorpsiyon kinetiği yalancı ikinci mertebeye daha uygun bulunmuştur. MY boyanın sulu çözeltiden uzaklaştırılması çok düşüktür ve

karbonun 4 saat 0.1 M HNO_3 içinde muamele edilmesinin olumlu bir etkisinin olmadığı belirtilmiştir.

Wijetunga ve Gunasekara (2017), fabrika çay atıklarından 375±25 °C'ta karbonizasyon ve 800 °C'ta oksijensiz ortamda HCl ile kimyasal aktivasyon olmak üzere 2 adımda aktif karbon üretimi gerçekleştirmişlerdir. Adsorpsiyon izotermleri ve kinetik çalışmaları, 20-80 mg/L konsantrasyon aralığında Asit sarı-36 ile yürütülmüştür. Maksimum adsorpsiyon 71.97 mg/g ile 29±1 °C'ta 96 saatte kaydedilmiştir. Langmuir izoterm modeli ile denge çalışmalarının ve yalancı ikinci dereceden model ile kinetik çalışmaların adsorpsiyonu tanımladığı bildirilmiştir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, çay atıklarından elde edilen aktif karbonun tekstil boyalarının uzaklaştırılmasında kullanılabileceğini göstermiştir.

Saygılı, Güzel ve Önal (2015), üzüm işleme endüstriyel atıklarını $ZnCl_2$ kimyasal aktivasyonu ile düşük maliyetli aktif karbon üretiminde hammadde olarak kullanmışlardır. En yüksek yüzey alanına ve por hacmine sahip olan optimum aktif karbon, 6:1 emprenye oranı, 600 °C aktivasyon sıcaklığı ve 1 saat aktivasyon süresi ile elde edilmiştir. Optimum koşullar 1455 m^2/g yüzey alanı, 2.318 cm^3/g toplam por hacmi, 0.125 cm^3/g mikro por hacmi ve 6.81 nm ortalama por çapı ile sonuçlanmıştır. MY boyası için 386 mg/g'lık bir tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi gösteren Langmuir izoterm modeli tarafından iyi tanımlanmıştır.

Santra, Pal ve Datta (2008), yaptıkları araştırmanın sonucu, maun (akaju) talaşı, hindistancevizi kabuğu ve pirinç kabuğundan hazırlanan aktif karbonun, MY boyasının sulu çözeltiden uzaklaştırılması açısından uçucu külden daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir. Bu araştırmada kullanılan dört adsorban arasında maun (akaju) talaşından hazırlanan aktif karbon, sulu çözeltisinden MY boyası için maksimum adsorpsiyon kapasitesini göstermiştir. Adsorpsiyonun büyük ölçüde temas süresine, adsorban dozuna, başlangıç konsantrasyonuna ve boya çözeltisinin pH'ına bağlı olduğu ve adsorpsiyonların hem Freundlich hem de Langmuir modellerine uygun olduğu bildirilmiştir. Adsorbanların esas olarak yüzey/toplam bazikliği ve bir dereceye kadar yüzey alanının, incelenmekte olan MY boyasının çözeltisinden adsorbe edilmesinde önemli bir rolü olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon süreçleri kendiliğinden ve endotermiktir ve por difüzyonu ve yüzey adsorpsiyonu ile kontrol edilir ve birinci dereceden hız mekanizmasını takip eder. Maun (akaju) talaşından karbon ile MY

sisteminin hız sabitinin, diğer üç adsorban-boya sisteminden çok daha büyük olduğu bulunmuştur. Hazırlanan aktif karbonlar, MY için daha fazla afinite göstermiştir ve dört adsorban arasında Maun (akaju) talaşından hazırlanan aktif karbon, araştırılmakta olan boya için en yüksek afiniteye sahiptir. Mevcut çalışma, Maun (akaju) talaşından geliştirilen aktif karbonun, boya giderimi için iyi bir adsorban olarak başarılı bir şekilde kullanılabileceğini ortaya koymuştur.

Malik (2003), düşük maliyetli (a) maun (akaju) talaşı ve (b)pirinç kavuzundan hazırlanan aktif karbonları, asit boyaların sulu çözeltiden uzaklaştırılması için adsorban olarak kullanmıştır. Adsorbat olarak bir asit boya olan Asit sarı-36 kullanılmıştır. Sonuçlar, asit boyanın adsorpsiyonunda pH değerinin 3 için uygun olduğunu göstermiştir. İzotermal verilerin, Langmuir ve Freundlich denklemleriyle iyi bir şekilde tanımlanabileceği bildirilmiştir. Çalışmada, Lagergren yalancı birinci derece sabiti ve partikül içi difüzyon hızı sabiti gibi adsorpsiyonun kinetik parametreleri belirlenmiştir. Mevcut adsorpsiyon işlemi için, partikül içindeki boya molekülünün partikül içi difüzyonunun hız sınırlayıcı olduğu tespit edilmiştir. (a) ve (b) karbonunun adsorpsiyon kapasitelerinin sırasıyla 183.8 mg/g ve 86.9 mg/g olduğu bulunmuştur. Sonuçlar, (a) ve (b) karbonunun asit boyalarının uzaklaştırılması için atık su arıtımında ticari aktif karbona düşük maliyetli alternatifler olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

Jawad ve Surip (2022), yapmış oldukları çalışmada Malezya'nın düşük kaliteli kömürü Merit Kapit'i (MK) hızlı ve uygun mikrodalga destekli H_3PO_4 aktivasyonu yoluyla mezopor yapılı aktif karbona (MKAC) yükseltmeyi amaçlamışlardır. MKAC için en iyi aktivasyon koşulları, 1:2 (MK : H_3PO_4) emprenye oranı, 600 W radyasyon gücü ve 20 dakika radyasyon süresinde gözlenmiştir. Bu optimum aktivasyon koşulları ile MKAC'nin özgül yüzey alanı (BET) 848.7 m^2/g ve ortalama gözenek genişliği 2.22 nm olarak belirlenmiştir. MKAC'nin MB boyasının uzaklaştırılmasına yönelik adsorptif performansı, Box Behnken Design (BBD) kullanılarak istatistiksel olarak optimize edilmiş. BBD sonuçları, 50 mg/L MB'nin % 86.6 oranında uzaklaştırma ile en iyi gideriminin, MKAC dozunun 0,06 g, çözelti pH değerinin 7 ve işlem süresinin 50 dakika olduğu optimum adsorpsiyon koşullarında elde edilebileceğini göstermiştir. MB'nin MKAC tarafından adsorpsiyon süreci, 25±2 °C'ta maksimum adsorpsiyon kapasitesi 186.4 mg/g olan Freundlich izoterm modeli ve ikinci dereceden kinetik tarafından iyi bir şekilde tanımlanmıştır. MKAC'nin heterojen yüzeyinde MB boyasının çok katmanlı

kemisorpsiyonu tespit edilmiştir. Böylece, elektrostatik etkileşim, H- bağ ve pi-pi etkileşimi, MB'nin MKAC yüzeyine tutunmasından sorumlu olduğu bildirilmiştir.

Ahmad vd. (2021), MB boyasının sulu çözeltiden uzaklaştırılmasını incelemek için yer fıstığı kabuğu bazlı aktif karbon kullanmışlardır. Bu aktif karbonu fizikokimyasal aktivasyon yoluyla hazırlamak için NaOH aktifleyici maddesinden ve CO_2 gazlaştırma maddesinden yararlanmışlardır. Bu çalışmada yer fıstığı aktif karbonu için BET yüzey alanının 868.750 m^2/g ve adsorpsiyon kapasitesinin 555.600 mg/g olduğu ortaya konmuştur. Ayrıca, toplam por hacmi 0.459 cm^3/g ve ortalama por çapı 3.76 nm'dir. Elde edilen bu bulgular yapılan diğer çalışmalarla kıyaslanmıştır. Diğer çalışmalarda, aynı aşamaya ulaşmak için daha kısa süre gerektiren daha düşük başlangıç konsantrasyonuna kıyasla, daha yüksek ilk konsantrasyonun dengeye ulaşması için daha fazla zamana ihtiyaç olduğunun vurgulandığı belirtilmiştir. Bu çalışmadaki İzoterm çalışmaları, Freundlich modelinin verilere en iyi şekilde uyduğunu ortaya koyarken kinetik çalışmalar, yalancı ikinci mertebenin verilere en iyi şekilde uyduğunu ortaya çıkarmıştır. Termodinamik çalışmalar, MB boya-Yer fıstığı aktif karbon adsorpsiyon sisteminin endotermik olduğunu, fizisorpsiyon tarafından yönetildiğini, uygulanabilir ve kendiliğinden olduğunu ortaya çıkarmıştır.

Nasrullah vd. (2019), tek adımlı $ZnCl_2$ aktivasyon prosesi kullanılarak, Mangostan kabuğu atıklarından, optimize edilmiş sentez koşulları altında yüksek yüzey alanlı aktif karbon üretmişlerdir. Optimize edilmiş koşullar altında hazırlanan aktif karbonun, BET yüzey alanının 1621.8 m^2/g, ortalama gözenek çapının 4.4 nm ve toplam gözenek hacminin 1.805 cm^3/g olduğu saptanmıştır. Bu çalışmada optimize edilmiş sentez koşullarını; 1:4 emprenye oranı, 600 °C kalsinasyon sıcaklığı ve 30 dakika kalsinasyon süresi şekilde belirlemişlerdir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 1193 mg/g olduğu saptanmıştır. Denge verileri en iyi Langmuir izotermine uydurulurken, adsorpsiyon kinetiği olumlu bir şekilde yalancı ikinci dereceden kinetik model tarafından tanımlanmıştır. Bu çalışmada elde edilen bulgular, mangostan kabuğu atıklarının yüksek yüzey alanlı mezopor yapısında aktif karbon hazırlanması için potansiyel ve ucuz bir öncü olarak kullanılmasının uygulanabilir olduğunu ortaya koymuştur.

Vunain ve Biswick (2019), Malavi baobab ağacından yenilenebilir bir biyo-atık olan Baobab meyve kabuğunu, sulu çözeltiden MB boyasını uzaklaştırmak için düşük maliyetli aktif karbon üretiminde adsorban olarak kullanmışlardır. Bu çalışmada elde

edilen sonuçlar, H_3PO_4 ile kimyasal aktivasyonla hazırlanan aktif karbonun, MB boya moleküllerinin adsorpsiyonu için nispeten geniş yüzey alanı (1267 m^2/g) ve toplam por hacmi (0.886 cm^3/g) ile verimli bir adsorban olduğunu göstermiştir. Ayrıca, adsorbanın adsorpsiyon kapasitesinin; pH, ilk MB konsantrasyonu, sıcaklık ve adsorban dozundan etkilendiğini göstermiştir. Adsorpsiyon işleminin, ilk alımın hızlı olduğunu ve yaklaşık 60 dakika içinde dengeye ulaşıldığını ortaya çıkarmıştır. Adsorpsiyon verileri, 25 °C'ta maksimum 334.45 mg/g adsorpsiyon kapasitesiyle Langmuir izoterm modeline iyi bir şekilde uyduğu saptanmıştır. Adsorpsiyon verilerinin ayrıca, Baobab meyve kabuğundan aktif karbonun tarımsal atıklardan türetilen ve ticari aktif karbonlarla rekabet edebilecek çoğu aktif karbona karşı daha yüksek veya eşit adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu ortaya çıkarmıştır. Adsorpsiyon işleminin entropide bir artışla birlikte kendiliğinden ve endotermik olduğu bulunmuştur.

Islam, Sabar, Benhouria, Khanday, Asif ve Hameed (2017), Karanj (*Pongamia pinnata*) meyve kabuklarını, KOH aktivasyonu yoluyla geniş bir yüzey alanına sahip düşük maliyetli aktif karbon hazırlamak için adsorban olarak kullanmışlardır. Bu çalışmada hazırlanan aktif karbon, gözenek yapısal analizi, taramalı elektron mikroskobu ve Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi ile karakterize edilmiş ve BET yüzey alanı 828.30 m^2/g, mikro por hacmi 0.36 cm^3/g ve ortalama gözenek genişliği 19,92 Å ile geniş bir yüzey alanı sunmuştur. Hazırlanan aktif karbonun adsorpsiyon performansı, model adsorbat olarak MB boyası kullanılarak değerlendirilmiştir. Bu çalışmada yapılan adsorpsiyon deneyleri, yalancı ikinci dereceden kinetik ve Langmuir adsorpsiyon izoterm modellerinin adsorpsiyon sürecini doğru bir şekilde tanımlayabildiğini göstermiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 30 °C'ta 154.8 mg/g olarak bulunmuştur. Bu çalışma, karanj meyve kabuğunun, geniş bir yüzey alanına sahip, düşük maliyetli ve verimli aktif karbon üretimi için umut verici bir adsorban olduğunu göstermiştir.

Spagnoli, Giannakoudakis ve Bashkova (2017), yaptıkları çalışmada kaju fıstığı kabuklarından $ZnCl_2$ ile kimyasal aktivasyon yoluyla aktif karbonlar hazırlanmıştır. Kabuklardan kaju fıstığı yağı çıkarılmış, ardından 400 °C'ta çeşitli oranlarda emprenye edilmiştir. Karbonların yapısal özellikleri, azot adsorpsiyonu ve taramalı elektron mikroskobu ile karakterize edilmiştir. Yüzey kimyası, FTIR spektroskopisi ve potansiyometrik titrasyon ile incelenmiştir. Denge adsorpsiyon verilerinin, tüm aktif karbonlar için Langmuir denklemine en uygun olanın olduğu bildirilmiştir. En yüksek

maksimum adsorpsiyon kapasitesi 1.5:1 ($ZnCl_2$: Kabuklar) emprenye oranlı numunede bulunmuştur. Adsorpsiyon kapasitesi ile yüzey alanı, adsorpsiyon kapasitesi ve 1.6–2 nm çapındaki gözeneklerin hacmi ve adsorpsiyon kapasitesi ile bazik grupların miktarı arasında doğrusal bir ilişki olduğu bulunmuştur. Son olarak, karbonizasyon sıcaklığının adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi incelenmiş ve 500 °C'lık karbonizasyon sıcaklığı, MB boyası için en iyi adsorpsiyon kapasitesi değeri olan 476 mg/g ile sonuçlanmıştır.

Djilani vd. (2015), tarafından yapılan çalışmada, kayısı çekirdeklerinden hazırlanan bir aktif karbonun özellikleri incelenmiş ve ticari bir aktif karbon ile karşılaştırılmıştır. Bu aktif karbon 700 °C'ta 1 saat karbonizasyon ve H_3PO_4 + HNO_3 karışımı ile kimyasal aktivasyon yoluyla hazırlanmıştır. Adsorban malzemeler FTIR spektroskopisi, XRD, SEM/EDX ve yüzey kimyası ile karakterize edilmiştir. Kayısı çekirdeklerinden hazırlanan aktif karbonun spesifik yüzey alanı 359.40 m^2/g'dır. Optimize edilmiş koşullar altında kayısı çekirdeklerinden aktif karbon ve ticari aktif karbon MB ve MO boyasının maksimum alımı %99.5 olarak belirlenmiştir. MB ve MO boyasının her iki aktif karbon tarafından absorpsiyon süreçleri sırasıyla endotermik ve ekzotermik olarak belirlenmiştir. Asidik koşullar, elektrostatik çekim ile anyonik boya moleküllerinin kayısı çekirdeğinden aktif karbon ve ticari aktif karbon yüzeyine transferini desteklemiş, adsorbanlar katyonik boyayı anyonik boyadan daha iyi uzaklaştırabilmiştir. Langmuir izoterm modeli ve yalancı ikinci mertebe kinetik modelinin adsorpsiyon verilerine iyi uyduğu gözlenmiştir. Adsorpsiyon sürecinin mekanizması, partikül içi difüzyon modeline göre belirlenmiştir. Bu çalışmanın sonuçları, katyonik ve anyonik boyaların uzaklaştırılması için düşük maliyetli bir adsorban olarak bu kayısı çekirdeği malzemesi kullanılarak gelecekteki ölçeklendirme için faydalı olabileceği belirtilmiştir.

Sayğılı vd. (2015), üzüm işleme endüstriyel atıklarını $ZnCl_2$ kimyasal aktivasyonu ile düşük maliyetli aktif karbon üretiminde hammadde olarak kullanmışlardır. En yüksek yüzey alanına ve por hacmine sahip olan optimum aktif karbon, 6:1 emprenye oranı, 600 °C aktivasyon sıcaklığı ve 1 saat aktivasyon süresi ile elde edilmiştir. Optimum koşullar 1455 m^2/g yüzey alanı, 2.318 cm^3/g toplam por hacmi, 0.125 cm^3/g mikro por hacmi ve 6.81 nm ortalama por çapı ile sonuçlanmıştır. MB boyası için 417 mg/g'lık bir tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi gösteren Langmuir izoterm modeli tarafından iyi tanımlanmıştır.

Geçgel, Kocabıyık ve Üner (2015), yaptıkları çalışmada, düşük maliyetli aktif karbon elde etmek için ham madde olarak katalpa ağacı (*Catalpa bignoniodies*) meyvesi kullanılmıştır. Aktivasyon işlemi $ZnCl_2$ ile kimyasal aktivasyon yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. % 30 ZnCl2 (a/a) emdirme oranı ile hazırlanan aktif karbonun BET yüzey alanı 896,02 m^2/g olarak bulunmuştur. MB'nin sulu çözeltiden katalpa aktif karbon ile uzaklaştırılması işlemindeki sıcaklık, pH, adsorban konsantrasyonu, boya konsantrasyonu ve temas süresi gibi faktörlerin etkinliği farklı yöntemlerle araştırılmıştır. Elde edilen deneysel verilerden adsorpsiyon izotermi, kinetik ve termodinamik ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Langmuir modeli en uygun olanı sağlamış ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi 25 °C'ta 271.00 mg/g olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon yalancı ikinci dereceden kinetik modeli izlemiştir Ayrıca, termodinamik parametreler adsorpsiyonun kendiliğinden ve endotermik olduğunu göstermiştir.

Pezoti Jr vd. (2014a), tarafından yapılan çalışmada, aktive edici madde olarak $ZnCl_2$ kullanılarak buriti kabuklarından (*Mauritia flexuosa L.*) üretilen bir aktif karbonun hazırlanışı ve bunun sulu çözeltilerden MB boyasını uzaklaştırma özellikleri rapor edilmiştir. Elde edilen buriti aktif karbon, N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri, SEM ve FT-IR ile karakterize edilmiştir. Sonuçlar, aktif karbonun 843 m^2/g'lık BET yüzey alanı ve karbonlu malzemelerde yaygın olan fonksiyonel gruplar ile mikro por özelliklere sahip olduğunu göstermiştir. Bu araştırmada adsorpsiyon çalışmaları da yapılmış ve deneysel veriler üç izoterm modeline (Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson) ve dört kinetik modele (yalancı birinci mertebe, yalancı ikinci mertebe, Elovich ve partikül içi difüzyon) oturtulmuştur. Deneysel verilere en iyi uyan izoterm modeli Redlich-Peterson olduğu saptanmıştır. Bununla birlikte, bu modelin g (0.98) parametresi, MB boyasının buriti aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun, Langmuir tarafından önerilen ve 274.62 mg/g'lık maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi gösteren mekanizmaya göre gerçekleştiğini göstermiştir. Kinetik çalışmalar, Elovich modelinin deneysel verileri tanımlamaya uygun olduğunu göstermiştir. Ayrıca partikül içi difüzyonun adsorpsiyon sürecini sınırlayıcı adım olduğu bulunmuştur.

Pezoti Jr vd. (2014b), tarafından yapılan bir diğer çalışmada mikrodalga destekli piroliz ile aktive edici reaktif olarak $ZnCl_2$ kullanılarak Makademya fındık endokarpından (*Macadamia integrifolia*) aktif karbon sentezi incelenmiştir. Sentez koşullarının ve değişkenlerinin etkileri, MB boyasının verimli adsorpsiyonu için optimize edilmiş bir

aktif karbon elde etmeyi sağlayan tepki yüzey metodolojisi kullanılarak değerlendirilmiştir. Bu çalışmada makademya aktif karbonun kimyasal ve dokusal özellikleri, N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon ölçümleri, SEM, FT-IR spektroskopisi, XPS ve Boehm ve pH_{drift} metodolojileri kullanılarak incelenmiştir. Aktif karbon, 3:1 ($ZnCl_2$:char) emprenye oranı, 20 dakikalık mikrodalga ısıtma süresi ve 720W mikrodalga gücü ile elde edilmiştir. Optimum koşullarda elde edilen makademya aktif karbonun, mikro gözeneklere (% 92,15) karşılık gelen, 0.277 cm^3/g ile toplam por hacmi 0.300 cm^3/g olan 598 m^2/g yüzey alanı göstermiş olduğu saptanmıştır. Optimize aktif karbon, yaklaşık 600 m^2/g BET yüzey alanı ile mikro por bir yapıya sahip ve yüzeylerinde esas olarak asit fonksiyonel grupları bulunduğu belirtilmiştir. Malzeme tarafından MB boyası için sergilenen adsorpsiyon kinetik verilerinin tümü, kemisorpsiyona işaret eden yalancı ikinci dereceden modele tam olarak uyum sağlamıştır. MB boyası için adsorpsiyon izotermleri, Redlich-Peterson modeli tarafından iyi bir şekilde tanımlanmış ve MB boyası için optimize aktif karbonun tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi, literatürde bildirilen diğer değerlerle karşılaştırılabilir olan 194.7 mg/g olarak bulunmuştur.

Tan, Hameed ve Ahmad (2007), tarafından yapılan çalışmada fizikokimyasal aktivasyon yöntemiyle aktif karbon hazırlamak için Malezya'da bol miktarda tarımsal bir yan ürün olan palmiye yağı lifi kullanılmıştır. MB boyasının hazırlanan aktif karbon üzerine adsorpsiyon izotermi batch testleriyle belirlenmiştir. Temas süresi, başlangıç boya konsantrasyonu ve sıcaklık gibi çeşitli parametrelerin etkileri, pH 6.5'lik çözeltide araştırılmıştır. Bu çalışmada, adsorpsiyon kapasitesinin çalışılan üç parametredeki artışla arttığı bulunmuştur. Denge verileri Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izotermlerine uydurulmuştur. Denge verileri en iyi, 30 °C'ta 277.78 mg/g'lık maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi ile Langmuir izotermi tarafından temsil edildiği saptanmıştır. Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceden kinetik modeli izlediği bulunmuştur. Standart entalpi, standart entropi ve standart serbest enerji gibi çeşitli termodinamik parametreler değerlendirilmiştir. Bu çalışmanın sonucunda palmiye yağı lifi bazlı aktif karbonun, sulu çözeltilerden MB boyasının adsorpsiyonu için umut verici bir malzeme olduğu saptanmıştır.

Sonuç olarak, bu konuda önceden yapılan çalışmalar incelendiğinde, aktif karbon eldesi için farklı tarımsal atıklardan hammaddeler seçilmiş ve sulu çözeltilerden anyonik boyaların, katyonik boyaların veya her ikisinin birden uzaklaştırılması işleminde

kullanımı araştırılmıştır. Ancak, Siyez (*Triticum monococcum L.*) buğday kavuzundan elde edilen aktif karbon kullanılarak hem anyonik hem de katyonik boyaların adsorpsiyon çalışmalarının birlikte gerçekleştirildiği, denge, kinetik ve termodinamik parametrelerinin incelendiği bir araştırmaya rastlanmamıştır.

Çizelge 3.1 Farklı şartlarda üretilen ve metanil sarısı (MY) adsorpsiyonunda kullanılan adsorbent örnekleri

Hammadde	**Aktifleyici madde**	**Karbonizasyon sıcaklığı (˚C)**	**Aktifleyici madde oranı (a/a)**	**BET yüzey alanı (m^2/g)**	**Mikro por hacmi (cm^3/g)**	**Toplam por hacmi (cm^3/g)**	**Ortalama gözenek çapı (nm)**	**Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)**	**Kaynaklar**
Amla (*Phyllanthus emblica*) meyvesi çekirdeği	-	400 (Hidrotermal işlem sonrası 1.5 saat hava atmosferinde)	-	569.00	-	0.342		59.25	(Kushwaha vd., 2022)
Ejderha meyvesi (*Hylocereus undatus*) kabukları	$ZnCl_2$	800 (2 saat N_2 atm. piroliz)	1:1	667.3		-	1.23	144.07	(Georgin vd., 2022)
Karides kabuğu (*Metapenaeus monoceros*) atığı	HNO_3	- (3 saat aktivasyon)	-	45.119	-	-	0.1273	69.307	(Ramadhani, Chaidir, Zilfa, Tomi, Rahmiarti & Zein, 2020)
a)Pirinç kavuzu b)Sığır serum albümin modifiyeli	HNO_3	700 (4 saat)	-	a)129.3 b)97.52	-	a)6.04 b)3.99	a)2.76 b)1.64	a)16.778 b)80.645	(Zein, Tomi, Fauzia & Zilfa, 2020)
Atık yer fıstığı kabukları	H_3PO_4	650 (2 saat N_2 atm. piroliz)	1:1.5	965.68	0.204	-	-	66.70	(Garg,Kumar, Sharma & Majumder, 2019)

Çizelge 3.1 Farklı şartlarda üretilen ve metanil sarısı (MY) adsorpsiyonunda kullanılan adsorbent örnekleri devam

Hammadde	**Aktifleyici madde**	**Karbonizasyon sıcaklığı (˚C)**	**Aktifleyici madde oranı (a/a)**	**BET yüzey alanı (m^2/g)**	**Mikro por hacmi (cm^3/g)**	**Toplam por hacmi (cm^3/g)**	**Ortalama gözenek çapı (nm)**	**Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)**	**Kaynaklar**
Manyok (*Manihot esculenta*) kabukları	NaOH	500 (7 saat ardından 4 saat)	1:3	-	-	-	-	4.12	(Isiuku & Horsfall Jr, 2017)
Gmelina arberoa kabukları	H_3PO_4	500 (7 saat ardından 4 saat)	1:3	350.41	-	0.023	-	2.35	(Isiuku & Onyema, 2017)
Çay atığı	HCl	800 (2 saat oksijen olmadan)	-	-	-	-	-	71.97	(Wijetunga & Gunasekara, 2017)
Üzüm endüstriyel işleme atıkları	$ZnCl_2$	600 (1 saat)	6:1	1455.00	0.125	2.318	6.81	386.00	(Sayğılı, Güzel & Önal, 2015)
Maun (akaju) talaşı	-	723 (1 saat karbonizasyon +1 saat buhar aktivasyonu)	-	516.1	-	-	-	118.25	(Santra, Pal & Datta, 2008)
a)Talaş b)Pirinç kavuzu	-	a)500 b)400 (1 saat) karbonizasyon a)800 b)600 (1 saat) buhar aktivasyonu	-	a)516.3 b)272.5	-	-	-	a)183.8 b)86.9	(Malik, 2003)

Çizelge 3.2 Farklı şartlarda üretilen ve metilen mavisi (MB) adsorpsiyonunda kullanılan adsorbent örnekleri

Hammadde	**Aktifleyici madde**	**Karbonizasyon sıcaklığı (˚C)**	**Aktifleyici madde oranı (a/a)**	**BET yüzey alanı (m^2/g)**	**Mikro por hacmi (cm^3/g)**	**Toplam por hacmi (cm^3/g)**	**Ortalama gözenek çapı (nm)**	**Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)**	**Kaynaklar**
Merit Kapit (Malezya düşük kalite kömürü)	H_3PO_4	-	1:2	848.70	-	-	2.22	186.40	(Jawad & Surip, 2022)
Yer fıstığı kabukları	NaOH	800 N_2 ve ardından CO_2 (2 saat)	1:1	868.75	-	0.459	3.760	555.60	(Ahmad vd, 2021)
Mangostan kabuğu atıkları	$ZnCl_2$	600 (1/2 saat)	1:4	1621.80	-	1.805	4.4	1193.00	(Nasrullah vd., 2019)
Baobab meyve kabuğu atıkları	H_3PO_4	700 (2.5 saat Oksijen olmadan)	1:1.75	1267.00	0.794	0.886	1.450	334.45	(Vunain & Biswick, 2019)
Karanj (*Pongamia pinnata*) meyvesi kabukları	KOH	600 (1 saat N_2 atmosferi)	1:3	828.30	0.360	-	1.992	154.80	(Islam, Sabar, Benhouria, Khanday, Asif & Hameed, 2017)
Kaju fıstığı kabuğu	$ZnCl_2$	500	1:1.5	1871.00	0.446	1.254	1.6-2.0	456.00	(Spagnoli, Giannakoudakis & Bashkova, 2017)

Çizelge 3.2 Farklı şartlarda üretilen ve metilen mavisi (MB) adsorpsiyonunda kullanılan adsorbent örnekleri devam

Hammadde	**Aktifleyici madde**	**Karbonizasyon sıcaklığı (˚C)**	**Aktifleyici madde oranı (a/a)**	**BET yüzey alanı (m^2/g)**	**Mikro por hacmi (cm^3/g)**	**Toplam por hacmi (cm^3/g)**	**Ortalama gözenek çapı (nm)**	**Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)**	**Kaynaklar**
Kayısı çekirdeği	H_3PO_4 + HNO_3	700 (1 saat)	%70	359.40	-	-	-	36.68	(Djilani vd., 2015)
Üzüm endüstriyel işleme atıkları	$ZnCl_2$	600 (1 saat)	1:6	1455.00	0.125	2.318	6.81	417.00	(Sayğılı vd., 2015)
Katalpa ağacı meyvesi (Fruit of Catalpa bignoniodies)	$ZnCl_2$	600 (1 saat)	%30	896.02	-	-	-	271.00	(Geçgel, Kocabıyık & Üner, 2015)
Buriti kabukları (*Mauritia flexuosa L.*)	$ZnCl_2$	700 (1.5 saat) CO_2 atmosfer	1:3	843.00	-	0.490	2.32	274.62	(Pezoti Jr vd., 2014a)
Makademya fındık endokarpı (*Macadamia integrifolia*)	$ZnCl_2$	- Mikrodalga destekli (720 W)	1:3	598.00	0.277	0.300	-	194.70	(Pezoti Jr vd., 2014b)
Palmiye yağı lifleri	KOH	700 (N_2 atmosferi) 850	1:1	1354.00	-	0,778	2.3	277.78	(Tan, Hameed & Ahmad, 2007)

BÖLÜM 4

MATERYAL ve YÖNTEM

4.1. Materyal

4.1.1. Çalışmada kullanılan maddeler

Bu çalışmada Siyez (*Triticum monococcum L.*) buğday kavuzları aktif karbon eldesi için uygun adsorban olarak, çinko klorür ($ZnCl_2$) kimyasal aktivasyon maddesi olarak ve hidrojen klorür (HCl) ise üretilen aktif karbonların üzerindeki safsızlıkların gideriminde kullanılmıştır. Boyarmadde olarak anyonik metanil sarısı (MY) ve katyonik metilen mavisi (MB) kullanılmıştır. Deneysel çalışmada kullanılan kimyasallar analitik saflıkta olup; hidrojen klorür ve MY Sigma-Aldrich'ten, çinko klorür ve MB ise Merck'ten temin edilmiştir.

4.1.1.1. Siyez (*Triticum monococcum L.*) buğday kavuzu

Bu çalışmada aktif karbon eldesi için uygun başlangıç maddesi olarak Şekil 4.1'de gösterilen siyez (Triticum monococcum L.) kavuzları seçilmiş ve İç Anadolu Bölgesi şehirlerinden biri olan Kırşehir'den temin edilmiştir.

Temel gıdalar olarak tahıllar ve türevleri, önemli oranlarda antioksidanlar, vitaminler, mikro elementler, faydalı lifler ve mineral maddeler içermenin yanı sıra, karbonhidrat ve enerjinin ana kaynağı olarak dünya nüfusu tarafından en güvenilir besinler arasındadır (Brandolini, Hidalgo & Moscaritolo, 2008; Dimov, Nakov, Ivanova & Stamatovska, 2019; Keçeli, 2019). Bu tahıllardan biri olan siyez (Triticum monococcum L.), yaklaşık 12500-11000 yıl önce Türkiye'nin Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nde yetiştirilen ilk buğday türüydü. Besleyici özelliğinin yüksek olması, yetiştirme maliyetinin düşük olması, zararlılara ve hastalıklara karşı dayanıklı olması nedeniyle son zamanlarda organik tarım için de dikkatleri üzerine çekmektedir. Biyoçeşitliliğin ve yerel atalık tohumların en önemli parçalarından biri olan siyez sınırlı ve bölgesel bir üretime sahipken, günümüzde bazı üreticiler geleneksel ürün standartlarını

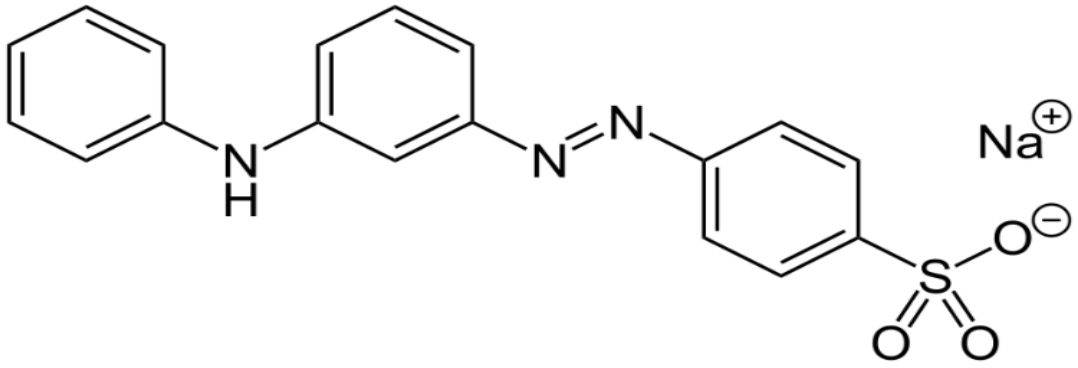
koruyarak ve üretim aşamalarını endüstriyel ölçeğe çevirerek üretim kabiliyetini artırmak için endüstriyel üretime geçmişlerdir (Zaharieva & Monneveux, 2014; Brandolini, Lucisano, Mariotti & Hidalgo, 2018; Nakov, Brandolini, Ivanova, Dimov & Stamatovska, 2018; Hendek Ertop, 2019; Belcar, Sobczyk, Sobolewska, Stankowski & Gorzelany, 2020).



Şekil 4.1. Siyez (*Triticum monococcum L.*) buğdayı kavuzu

4.1.1.2. Metanil sarısı (Metanil Yellow)

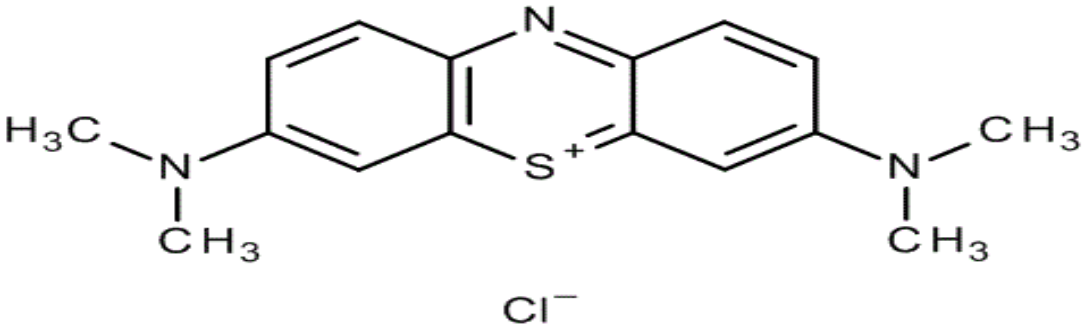
Metanil sarısı (Acid Yellow 36-C.I. 13065), molekül ağırlığı 375,38 g/mol ve molekül formülü $C_{18}H_{14}N_3NaO_3S$ olan azo sınıfında bir boyarmaddedir. IUPAC adlandırması; Sodyum-3-(p-anilinofenilazo) benzolsülfonat olup, molekülün kimyasal yapısı Şekil 4.2'de gösterilmiştir:



Şekil 4.2. Metanil sarısı molekülünün kimyasal yapısı

4.1.1.3. Metilen mavisi (Methylene Blue)

Metilen mavisi (Basic Blue 9-C.I. 52015), molekül ağırlığı 319,86 g/mol (susuz) ve molekül formülü $C_{16}H_{18}ClN_3S\ xH_2O$ (x=2-3) olan bir boyarmaddedir. IUPAC adlandırması; 3,7-bis(dimetilamino)-fenazotiyonyum klorür olup, molekülün kimyasal yapısı Şekil 4.3'te gösterilmiştir:



Şekil 4.3. Metilen mavisi molekülünün kimyasal yapısı

4.1.2. Çalışmada kullanılan araçlar, gereçler ve cihazlar

Balon jojeler

Bıçaklı Öğütücü: Mateka DT-1

Desikatör

Destile su cihazı: GFL 2002

Dijital titratör: Titronic Universal

Elemental analiz cihazı: Leco True-Spec Micro

Etüv: Binder ED115

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi: FTIR, Perkin Elmer

Hassas terazi: Precisa XR 305A

Isıtıcılı Manyetik karıştırıcı: IsoLab

Kül Fırını: Nüve MF120

Petri kapları

pH metre: Hanna Instruments HI 2211

Proselen kroze ve kapsüller: Haldenwanger

Santrifüj: awel centrifugation C12

Sıcaklık kontrollü ve çalkalayıcılı su banyosu: WiseBath

Taramalı Elektron Mikroskobu ve Enerji Dağılım Spektrometresi: SEM/EDX-ZEISS, EVO-LS10

Termogravimetri/Diferansiyel Termal Analiz Cihazı: TG-DTA, Exstar 6300

UV spektrofotometre: Mecasys Optizen POP Series

Vortex çalkalayıcı: DAIHAN Scientific VM-10

Yüzey alanı tayin cihazı: Micromeritics TriStar II 3020

4.2. Yöntem

4.2.1. Aktif karbon eldesi

Siyez (*Triticum monococcum L.*) buğday kavuzları, hasat sırasında ve buğdayın kavuzdan ayrılması sırasında oluşan toz, toprak ile yüzeyine yapışan yabancı maddelerden arındırılması amacıyla önce musluk suyu, daha sonra da destile su ile yıkanarak iyice temizlendi. Yıkama işlemi sonrasında açık havada kurutma işlemi yapıldı. Bıçaklı öğütücü kullanılarak öğütme işlemi yapıldı ve elekten geçirilerek 50 mesh ve daha küçük boyutlu olanlar başlangıç maddesi olarak aktif karbon üretiminde kullanılmak üzere cam şişede depolandı. Depolanan başlangıç maddesinden aktif karbon üretimi aşağıda belitilen işlemler takip edilerek gerçekleştirildi.

5 g'lık porsiyonlar halinde tartılan başlangıç maddesi, kimyasal aktivasyon işlemi için sırasıyla ağırlıkça (a/a) (2/1), (1/1), (1/1,5), (1/2), (1/2,5) ve (1/3) olarak hazırlanmış balon jojede bulunan $ZnCl_2$ çözeltilerine ilave edildi. Homojen bir karışım elde edilene kadar oda sıcaklığında ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Elde edilen karışım 1 saat süre ile kaynama sıcaklığında reflux edildi. Daha sonra petri kaplarına homojen bir şekilde konularak 95 °C'ta 24 saat etüvde bekletildi. Bu süre sonunda, suyun buharlaşması ile petri kaplarında kalan karışımlar spatül yardımıyla kazınıp porselen krozelere ağzı kapalı şekilde kül fırınına konularak 400-700 °C'ta 1 saat karbonizasyon işlemi gerçekleştirildi. Elde edilen aktif karbonlar desikatörde oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Daha sonra yüzeylerinde bulunan kirlilikler ile çinko ve klor iyonlarını uzaklaştırmak amacıyla 0,1N HCl ile muamele edildi. Asitlikleri giderilene ve pH değerleri nötr olana kadar destile su ile yıkandı ve etüvde 60 °C'ta kurutuldu. Öğütme işlemi yapılarak yüzey alanı ölçümleri için tartılarak şişelendi.

Siyez (*Triticum monococcum L.*) buğday kavuzlarından elde edilen aktif karbonların (TmAC) verimi aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır:

$$verim\ (\%) = \frac{W_B}{W_A}\ x\ 100 \qquad (4.1)$$

Bu formüldeki W_A aktif karbon üretiminde başlangıç maddesi olarak kullanılan siyez buğday kavuzlarının ağırlığını simgelerken, W_B üretilen aktif karbonların ağırlığını simgeler.

4.2.2. Başlangıç maddesi ve aktif karbon karakterizasyonu

Karbonizasyon ve aktivasyon esnasında, başlangıç maddesinin termal davranışını değerlendirmek için Termogravimetri/Diferansiyel Termal Analiz Cihazı [TG-DTA (Exstar 6300)] kullanıldı. Termogravimetri/Diferansiyel Termal Analizinde, başlangıç maddesi 15 mL/dakika azot akış hızı altında 25 °C'tan 1000 °C'a 10 °C/dakika hız ile ısıtılmıştır.

Elemental analiz ölçüm sistemi (Leco True-Spec Micro cihazı) kullanılarak Siyez buğday kavuzunun ham hali ve aktif karbona dönüştükten sonraki halinin (TmAC) karbon, hidrojen, azot ve kükürt içerikleri tespit edildi. Oksijen içerikleri ise diğer içerik yüzdelerinin farkından hesaplanmıştır.

Yüzey alanı ve porozite ölçüm sistemi (Micromeritics TriStar II 3020) kullanılarak, sıvı azot sıcaklığında (77 K) aktif karbonların spesifik yüzey alanları, N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri, gözenek hacimleri ve gözenek büyüklüğü dağılımları hesaplanarak gerçekleştirildi. Aktif karbonlara, yüzeyinde adsorplanan uçucu safsızlıkları uzaklaştırmak için yüzey ölçümlerine başlanmadan önce ilk olarak 105 °C'ta 30 dakika ve devamında 350 °C'ta 240 dakika azot atmosferinde degaz işlemi uygulandı. $p/p^0 < 0.205$ bağıl basınç oranı izoterm verilerine uygulanarak Brauner-Emmett ve Teller (BET) eşitliğiyle aktif karbonların spesifik yüzey alanları hesaplandı. Toplam gözenek hacimleri, yaklaşık 0,984'lük bir kismi basınçta elde edildi ve mikrogözenek yüzey alanları ve mikrogözenek hacimleri, t-plot yöntemi (Lowell & Shields, 1991) kullanılarak tespit edilmiştir. Mezogözenek alanları ile mezogözenek hacimleri ise toplam alan ve hacimden mikrogözenek alanların ve mikrogözenek hacminin çıkarılmasıyla hesaplanmıştır. Ortalama gözenek genişliği (nm), BET ile 4V/A kullanılarak hesaplandı.

Hem başlangıç maddesinin hem de başlangıç maddesinden elde edilen aktif karbon üzerindeki yüzey foksiyonel gruplarının belirlenmesi için, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (Perkin Elmer, FT-IR/FIR Spectrometer Frontier) kullanıldı. Ayrıca, aktif karbonların yüzey morfolojileri üzerindeki değişimi gözlemlemek için, taramalı elektron mikroskobu (SEM-ZEISS, EVO-LS10) ve Enerji Dağılım X-Işını Spektrometresi (EDX) kullanılarak aktif karbonlar analiz edilmiştir. Bu teknilere ilave olarak, en yüksek yüzey alanına sahip ve adsorpsiyon çalışmalarında kullanılacak aktif karbon için sıfır yük noktası (pH_{PZC}); Batch denge adsorpsiyonu kullanılarak belirlendi (Milonjić, Ruvarac & Šušić, 1975). Proses şöyle açıklanabilir: 0,1 g TmAC içeren

Erlenmayerlerin içerisine 0,1 M'lık 50 mL KNO_3 çözeltisi eklendi. pH 2'den pH 10'a kadar başlangıç pH değerleri 0,1 N HCl ve 0,1 N NaOH çözeltileri ilave edilerek ayarlandı. Manyetik karıştırıcıda 150 rpm'de 2 gün boyunca karıştırılan karışımların son pH değerleri ölçülerek başlangıç pH değerine karşı grafiği çizildi. Grafik yardımıyla pH_{PZC} değeri tespit edildi.

4.3. Adsorpsiyon Deneyleri

Metanil sarısı (MY) ve metilen mavisi (MY) ile gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri ile TmAC yüzey ve arayüzeylerinde adsorpsiyon kapasitesinin anyonik ve katyonik boyarmaddelere göre davranışının belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu boyarmaddeler için başlangıç boya konsantrasyonu (17,5-105 mg/L), adsorbent konsantrasyonu (0,005-0,035 g/50 mL), adsorpsiyon sıcaklığı (15-45 °C) ve pH (2-12) parametrelerinin TmAC adsorpsiyonu üzerine etkilerinin incelenmesiyle beraber kinetik çalışmalar (0-270 dk) da gerçekleştirildi. Hem metanil sarısının hem de metilen mavisinin balon jojede destile su ile 500 ppm (500 mL) olacak şekilde boyarmadde stok çözeltisi hazırlandı. Stok çözeltiden istenilen konsantrasyonlarda destile su ile seyreltmeler yapılarak standart çözeltiler elde edildi. Bu standart çözeltilerin UV-vis spektrofotometrede metanil sarısı için 434 nm'de, metilen mavisi için 665 nm'de absorbans değerleri ölçülerek kalibrasyon grafikleri çizildi. Bu grafiklerden kalibrasyon denklemleri ve korelasyon katsayıları da tespit edilmiştir.

Bütün adsorpsiyon deneylerinde boya çözeltisi hacmi 50 ml olarak kullanıldı. Batch yöntemine göre yapılan deneyler için boya çözeltileri 50 ml'lik şilifli cam kapaklı erlenmayerler içerisine konuldu. Daha sonra termostatlı ve çalkalamalı su banyosu kullanılarak boya çözeltilerinin istenilen çalışma sıcaklığında termal dengeye gelmesi sağlandı. Termal dengeye gelen çözeltiler içerisine adsorbent konsantrasyonu için belirlenen miktarlarda hazırlanmış TmAC ilave edilerek 150 rpm karıştırma hızında çalkalanarak karışması sağlandı. Belirlenen süreler sonunda çözelti içerisinden numune alınarak 15 dakika 4500 rpm'de santrifüjlendi. UV spektrofotometrede metanil sarısı ve metilen mavisi için sırasıyla 434 nm ve 665 nm dalgaboylarında çözelti absorbans değerleri ölçüldü.

Adsorbent tarafından tutulan boya miktarı ve uzaklaştırılan boya yüzdesi aşağıdaki eşitlikler yardımı ile hesaplanmıştır:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} xV \quad (4.2)$$

q_e : Denge anında TmAC'nin birim ağırlığı üzerinde adsorblanan boya miktarı (mg/g)

C_0 ve C_e : Boya çözeltisinin sırası ile başlangıç ve denge anında sıvı fazdaki konsantrasyonları (mg/L)

m : TmAC kütlesi (g)

V : Boya çözeltisinin hacmi (L)

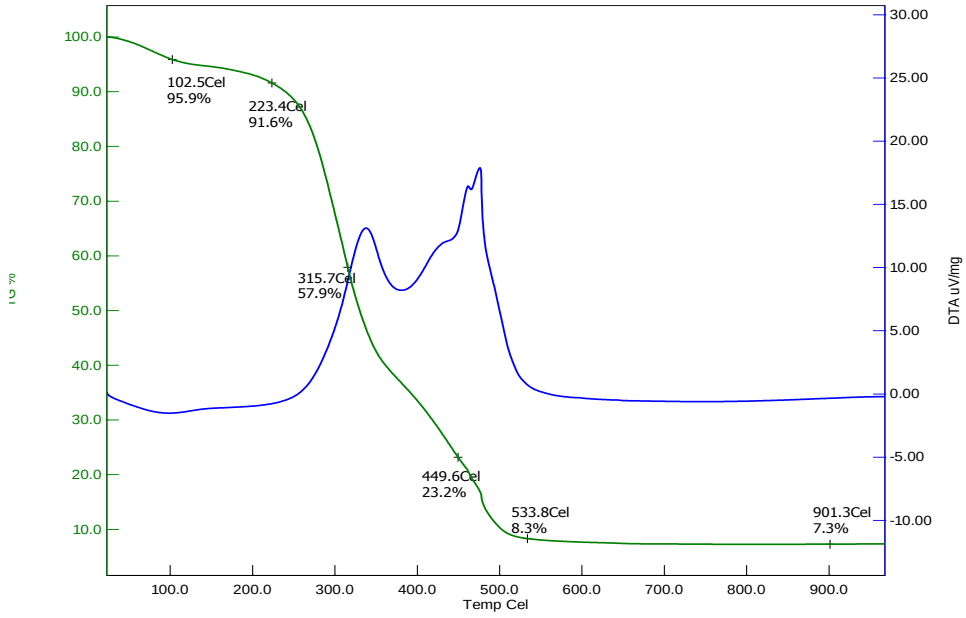
BÖLÜM 5

SONUÇLAR ve TARTIŞMA

5.1. Başlangıç Maddesi ile TmAC'nin Karakterizasyonu

5.1.1. Termogravimetri/Diferansiyel termal analiz

Başlangıç maddesine Termogravimetri/Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA) uygulanarak, karbonizasyon ve aktivasyon sırasında gösterdiği termal davranış değerlendirildi. Şekil 5.1, 50 mesh ve daha küçük büyüklüğe sahip Siyez buğday kavuzunun (aktif karbon başlangıç maddesi) TG analizinin (%) ve Diferansiyel Termal Analizi ısı akışının (µV/mg) sıcaklığa (°C) karşı davranışını göstermektedir.



Şekil 5.1. Siyez buğday kavuzunun TG analizi ve diferansiyeli (DTA)

Şekil 5.1'de başlangıç maddesinde görülen hafif kütle kaybı ilk olarak 102,5 °C'a ve sonrasında 223,4 °C'a kadar gerçekleşti. Bu aşama, siyez buğday kavuzunda prosedür boyunca başta su molekülleri olmak üzere hafif uçucuların serbest kaldığı kurutma

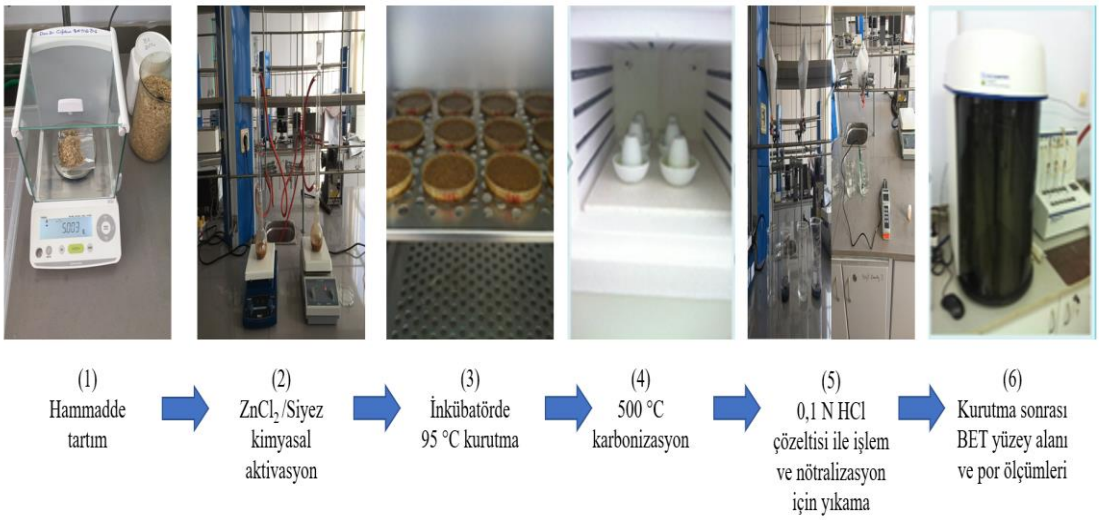
dönemine karşılık gelmektedir. Numune ağırlığında küçük azalma (% 10'dan az) ile ilk aşama tamamlanmıştır (Zhang, L., Xi, G., Zhang, J., Yu, H., & Wang, X., 2017). Devolatilizasyon, biyokütle içeren tüm termokimyasal dönüşüm işlemlerinde en önemli adımdır. Bu adım, 200 ila 500 °C arasındaki sıcaklıkta meydana gelen, TG eğrilerinin dikkate değer eğiminin gözlemlendiği, hemiselülozların, selülozun ve ligninin bir kısmının hızlı termal ayrışmasından uçucu hidrokarbonun serbest kalması nedeniyle numunenin kütlesinde önemli düşüşe (yaklaşık % 80 civarında) karşılık gelen ikinci ayrışma aşaması ile temsil edilir (Abdullah, S. S., Yusup, S., Ahmad, M. M., Ramli, A., & Ismail, L., 2010). Son aşamada ise 500 °C'tan sonra önemli kütle kaybı yaşanmaması inorganiklerin erimediğini ve analizin sonuna kadar bozunmanın oldukça düşük hızlar ile devam ederek sonlandığı görülmektedir. Bu sebeple başlangıç maddesinden TmAC üretimi için karbonizasyon işlemi 400 ile 700 °C arasında sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir (Nirmaladevi, S., & Palanisamy, N., 2019).

Avelar, Bianchi, Gonçalves ve da Mota'nın (2010), piassava (süpürge yapımı ve diğer amaçlar için kullanılan bir Brezilya palmiye türü) liflerinin aktif karbon hazırlanmasında kullanımını inceleyen çalışmada; diferansiyel termal analiz eğrisinin, hemiselüloz, selüloz ve lignin ayrışmasıyla ilişkilendirilebilen, yaklaşık 320 °C'ta bir omuz ve 378 °C'ta bir maksimum nokta ile geniş bir bant gösterdiğini belirtmektedir. Benzer şekilde, Şekil 5.1'de yaklaşık 340 °C'ta bir omuz ve 490 °C'ta bir maksimum pik ile gösterilen başlangıç maddesinin de diferansiyel termal analiziyle geniş bir bant gösterdiği anlaşılmaktadır.

5.1.2.Aktif karbonların (TmAC) BET yüzey alanı analizleri ve verimleri

Kimyasal aktivasyon işlemi için, 50 mL destile su içerisine 5 g'lık porsiyonlar halinde siyez (*Triticum monococcum L.*) buğdayı kavuzu tartılarak sırasıyla $ZnCl_2$/Siyez ağırlıkça (w/w) (0,5/1), (1/1), (1,5/1), (2/1), (2,5/1) ve (3/1) oranlarında çözeltileri hazırlandı. Elde edilen karışım 1 saat süre ile kaynama sıcaklığında reflux edildi. Daha sonra petri kaplarına homojen bir şekilde konularak 95 °C'ta 24 saat etüvde bekletildi. Bu süre sonunda porselen krozelere konularak ilk olarak 400 °C'ta 1 saat karbonizasyon işlemi gerçekleştirildi. Elde edilen aktif karbonlar desikatörde oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Daha sonra aktif karbonlar; yüzeyindeki çinko iyonları, serbest klor ve bulunması muhtemel diğer saf olmayan bileşenlerin uzaklaştırılması için 0,1 N HCl ile

muamele edildi. Asitliği giderilip nötral olana kadar destile su ile yıkandı ve 60 °C'ta etüvde kurutuldu. Öğütme işlemi yapılarak yüzey alanlarının, N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermlerinin ve gözenek hacim dağılımlarının tayinini yapmak üzere tartılarak şişelendi. Aynı yöntem ve miktarlar kullanılarak hazırlanan karışımlara daha sonra sırasıyla 500 °C, 600 °C ve 700 °C'ta 1 saat (zaman sabit tutuldu) karbonizasyon işlemi uygulanarak toplamda 24 adet numune elde edildi. Şekil 5.2'de aktif karbon eldesinde izlenen yol şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 5.2. Siyez buğday kavuzundan aktif karbon (TmAC) üretim basamakları

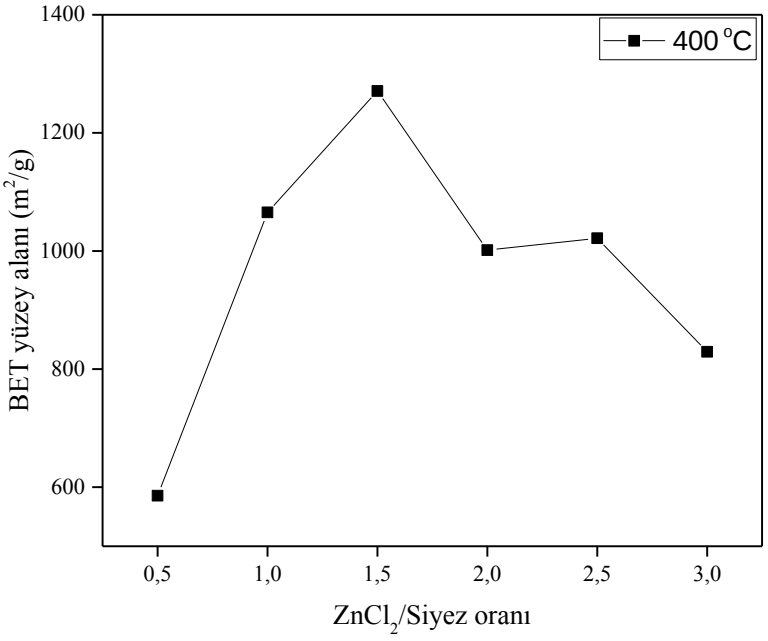
5.1.2.1. Karbonizasyon sıcaklığı 400 °C'ta aktif karbon eldesi

Çizelge 5.1, Siyez buğday kavuzunun 0,5 ile 3 arasında değişen oranlarda $ZnCl_2$ ile 100 °C'ta 1 saat reflux işlemi uygulanıp sonrasında petri kaplarına alınarak 95 °C'ta kurutulup, ardından 400 °C'ta 1 saat karbonizasyon yapıldığında elde edilen aktif karbonların (TmAC) yüzey özelliklerini ve verimlerini göstermektedir. Elde edilen aktif karbonlardan en yüksek BET yüzey alanına sahip olanı 1270,905 m^2/g'dır. Verimi de % 44,94 olarak hesaplanmıştır. Çizelgede ortalama gözenek genişliği $ZnCl_2$/Siyez oranı 0,5'ten 2'ye kadar sırasıyla 2,104 nm'den 2,588 nm'ye artış göstermiş, ancak $ZnCl_2$/Siyez oranı 2,5 ve 3'te 2'ye göre düşüş göstermiştir.

Çizelge 5.1. Siyez buğday kavuzunun çeşitli oranlarda $ZnCl_2$ ile aktivasyonu (100 °C'ta 1 saat reflux) sonrası etüvde 95 °C'ta kurutulup 400 °C'ta 1 saat karbonizasyon ile elde edilen aktif karbonların yüzey özellikleri ve verimleri

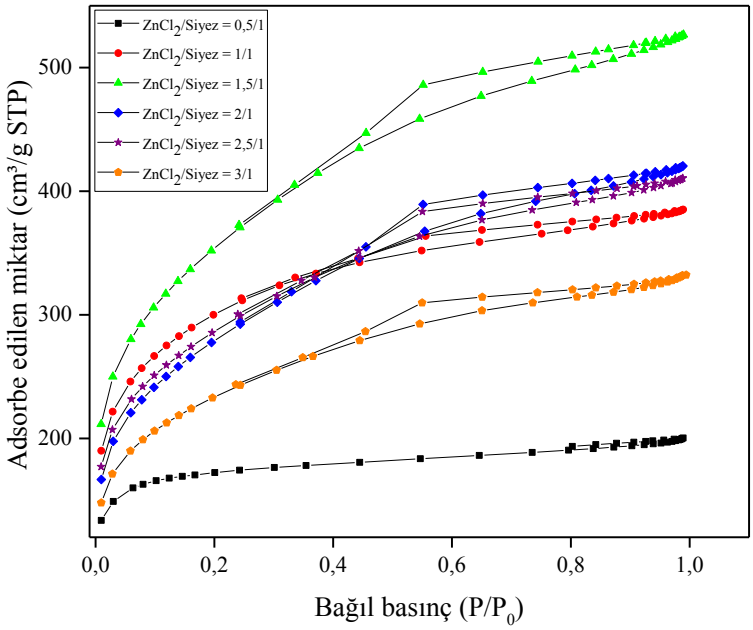
$ZnCl_2$ /Siyez oranı	**Verim (%)**	**BET Yüzey alanı (m^2/g)**	**t-Plot mikro gözenek alanı (m^2/g)**	**120 nm den daha az (P/P_0=0,984) toplam gözenek hacmi (cm^3/g)**	**t-Plot mikro gözenek hacmi (cm^3/g)**	**Ortalama gözenek genişliği 4V/A by BET (nm)**
0,5/1	50,98	585,568	432,733	0,308	0,199	2,104
1/1	48,32	1065,441	374,214	0,594	0,161	2,230
1,5/1	44,94	1270,905	252,370	0,812	0,102	2,555
2/1	39,08	1001,402	197,586	0,648	0,080	2,588
2,5/1	43,36	1021,622	246,122	0,633	0,104	2,478
3/1	39,40	829,207	229,254	0,511	0,099	2,467

Şekil 5.3'te, Siyez buğday kavuzunun 0,5 ile 3 arasında değişen oranlarda $ZnCl_2$ ile 100 °C'ta 1 saat reflux işlemi uygulanıp sonrasında petri kaplarına alınarak 95 °C'ta kurutulup, ardından 400 °C'ta 1 saat karbonizasyon yapıldığında elde edilen aktif karbonların (TmAC) kimyasal aktifleyici/başlangıç maddesi karışım oranına karşı BET yüzey alanları (m^2/g) gösterilmektedir. Grafikten anlaşıldığı üzere, aktifleyici madde $ZnCl_2$'nin başlangıç maddesiyle etkileşimi sonucu spesifik yüzey alanı belli bir tepe noktasına ulaşmış ($ZnCl_2$/Siyez oranı 1,5 olduğunda 1270,905 m^2/g), sonrasında bu etkileşim oranı artmasına rağmen yüzey alanlarının tepe noktasına göre azalması ile sonuçlanmıştır.



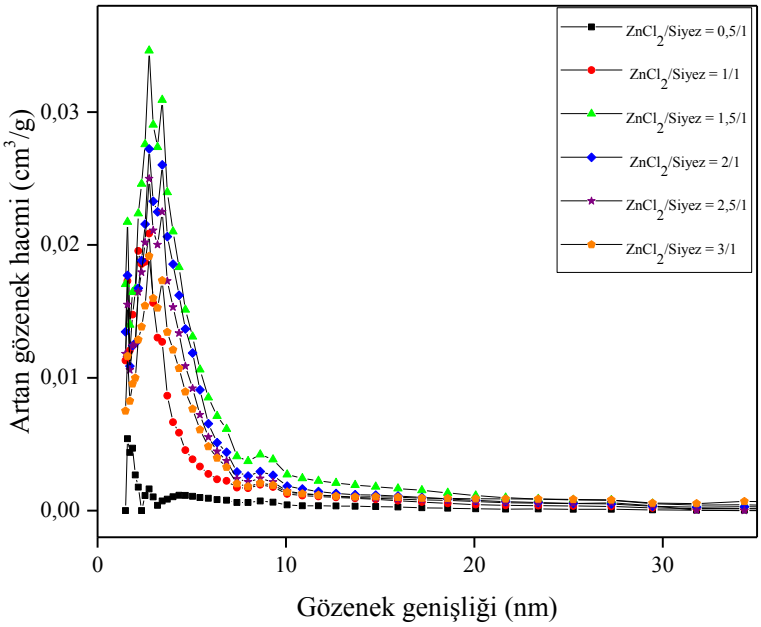
Şekil 5.3. Siyez buğday kavuzunun çeşitli oranlarda $ZnCl_2$ ile aktivasyonu (100 °C'ta 1 saat reflux) sonrası etüvde 95 °C'ta kurutulup 400 °C'ta 1 saat karbonizasyon ile elde edilen aktif karbonların kimyasal karışım oranına karşı yüzey alanları

Şekil 5.4'de Siyez buğday kavuzunun çeşitli oranlarda $ZnCl_2$ ile 100 °C'ta 1 saat reflux işlemi uygulanıp sonrasında petri kaplarına alınarak 95 °C'ta kurutulup, ardından 400 °C'ta 1 saat karbonizasyon yapıldığında elde edilen aktif karbonların (TmAC) 77 K'de N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri gösterilmektedir. Şekil 5.4'te $ZnCl_2$/Siyez oranı 0,5 olan N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi incelendiğinde Şekil 2.3'te gösterilen klasifikasyonda Tersinir Tip I ile gösterilen izotermlere benzerliği dikkat çekmektedir. Çok düşük p/p^0 değerinde mikropor dolumundan dolayı daha geniş mikroporlar ve olasılık dahilinde yaklaşık 2,5 nm'den küçük genişliğe sahip mezopor yapılara benzediği söylenebilir. Ancak, aktifleyici oranı artırıldığında por boyutunun artarak mezopor yapıların arttığı ve giderek Tip IV izotermlerine benzerlik gösterdiği görülmektedir. Tip IV(a) durumuna histeresiz eşlik ettiğinden, mikro-mezoporlu karbonlarla birlikte bulunan Şekil 2.4'te gösterilen Histerezis göngülerinin klasifikasyonundan Tip H4 döngüsüne benzerlik gösterdiği ve ayrıca por şeklinin de silindirik yapıda olduğu kanıtlanmaktadır.



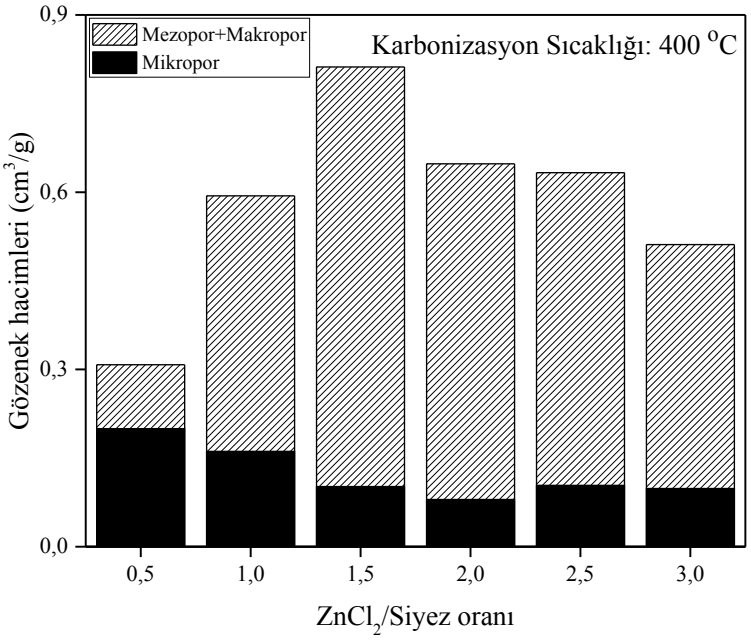
Şekil 5.4. Siyez buğday kavuzunun çeşitli oranlarda $ZnCl_2$ ile aktivasyonu (100 °C'ta 1 saat reflux) sonrası etüvde 95 °C'ta kurutulup 400 °C'ta 1 saat karbonizasyon ile elde edilen aktif karbonların 77 K'de N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri

Şekil 5.5'de Siyez buğday kavuzunun çeşitli oranlarda $ZnCl_2$ ile 100 °C'ta 1 saat reflux işlemi uygulanıp sonrasında petri kaplarına alınarak 95 °C'ta kurutulup, ardından 400 °C'ta 1 saat karbonizasyon yapıldığında elde edilen aktif karbonların (TmAC) gözenek genişliğine karşı artan gözenek hacimleri (Gözenek dağılımı) gösterilmektedir. Grafikten açıkça görüldüğü gibi, $ZnCl_2$/Siyez oranı 1,5'a kadar artarken, gözenek genişliğinin arttığı; yani mikro gözenek yapısından mezo gözenek yapısına bir yönelim olduğu, ancak $ZnCl_2$/Siyez oranı 2'den 3'e arttığında mezo gözenek yapısından tekrar mikro gözenek yapısına bir değişim olduğu açıkça anlaşılmaktadır.



Şekil 5.5. Siyez buğday kavuzunun çeşitli oranlarda $ZnCl_2$ ile aktivasyonu (100 °C'ta 1 saat reflux) sonrası etüvde 95 °C'ta kurutulup 400 °C'ta 1 saat karbonizasyon ile elde edilen aktif karbonların gözenek genişliğine karşı artan gözenek hacimleri (Gözenek dağılımı)

Şekil 5.6'da Siyez buğday kavuzunun çeşitli oranlarda $ZnCl_2$ ile 100 °C'ta 1 saat reflux işlemi uygulanıp sonrasında petri kaplarına alınarak 95 °C'ta kurutulup, ardından 400 °C'ta 1 saat karbonizasyon yapıldığında elde edilen aktif karbonların (TmAC) kimyasal karışım oranına karşı gözenek hacimleri gösterilmektedir. Mikropor yapı $ZnCl_2$/Siyez oranı 0,5'te iken en yüksek gözenek hacim değeri alırken, mikropor yapı için en düşük gözenek hacmi $ZnCl_2$/Siyez oranı 2'deyken olmaktadır. Benzer şekilde, mezopor ve makropor yapı ise $ZnCl_2$/Siyez oranı 1,5 olduğunda en yüksek gözenek hacmine ulaşırken, $ZnCl_2$/Siyez oranı 0,5 olduğunda en düşük gözenek hacminde bulunmuştur.



Şekil 5.6. Siyez buğday kavuzunun çeşitli oranlarda $ZnCl_2$ ile aktivasyonu (100 °C'ta 1 saat reflux) sonrası etüvde 95 °C'ta kurutulup 400 °C'ta 1 saat karbonizasyon ile elde edilen aktif karbonların kimyasal karışım oranına karşı gözenek hacimleri

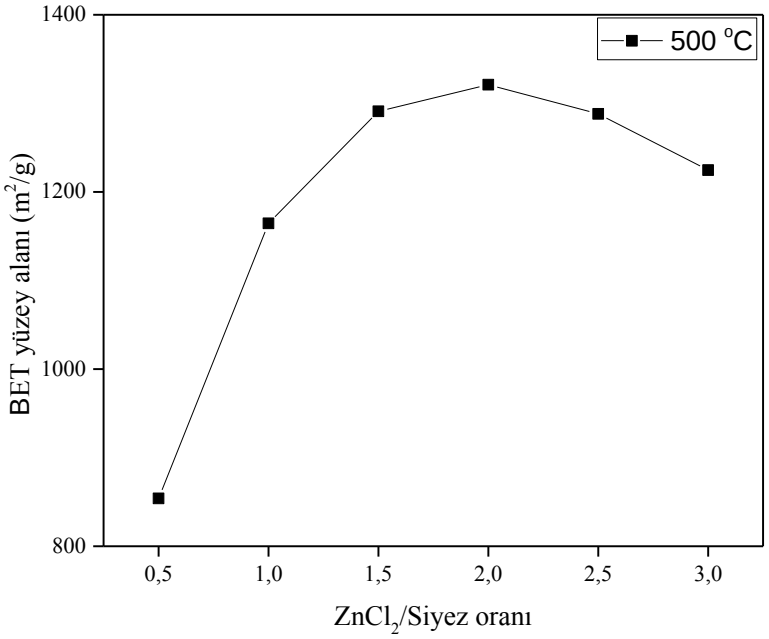
5.1.2.2. Karbonizasyon sıcaklığı 500 °C'ta aktif karbon eldesi

Çizelge 5.2, Siyez buğday kavuzunun 0,5 ile 3 arasında değişen oranlarda $ZnCl_2$ ile 100 °C'ta 1 saat reflux işlemi uygulanıp sonrasında petri kaplarına alınarak 95 °C'ta kurutulup, ardından 500 °C'ta 1 saat karbonizasyon yapıldığında elde edilen aktif karbonların (TmAC) yüzey özelliklerini ve verimlerini göstermektedir. Elde edilen aktif karbonlardan en yüksek BET yüzey alanına sahip olanı 1321,007 m^2/g'dır. Verimi de % 39,16 olarak hesaplanmıştır. Çizelgede ortalama gözenek genişliği $ZnCl_2$/Siyez oranı arttıkça artış göstermiştir (2,084 nm'den 4,965 nm'ye).

Çizelge 5.2. Siyez buğday kavuzunun çeşitli oranlarda $ZnCl_2$ ile aktivasyonu (100 °C'ta 1 saat reflux) sonrası etüvde 95 °C'ta kurutulup 500 °C'ta 1 saat karbonizasyon ile elde edilen aktif karbonların yüzey özellikleri ve verimleri

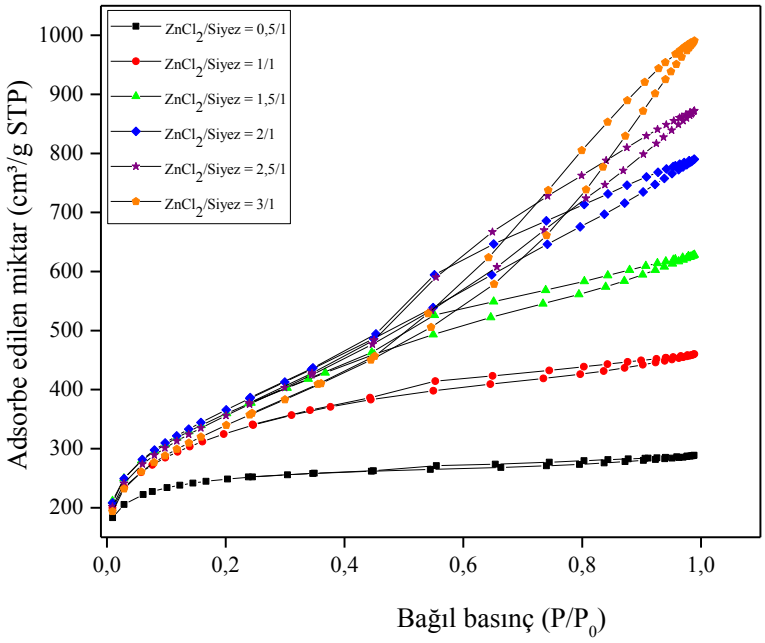
$ZnCl_2$ /Siyez oranı	**Verim (%)**	**BET Yüzey alanı (m^2/g)**	**t-Plot mikro gözenek alanı (m^2/g)**	**120 nm den daha az (P/P_0=0,984) toplam gözenek hacmi (cm^3/g)**	**t-Plot mikro gözenek hacmi (cm^3/g)**	**Ortalama gözenek genişliği 4V/A by BET (nm)**
0,5/1	44,76	854,047	567,122	0,445	0,258	2,084
1/1	44,38	1164,515	312,159	0,709	0,130	2,435
1,5/1	39,28	1291,061	163,473	0,967	0,062	2,997
2/1	39,16	**1321,007**	106,415	1,216	0,034	3,683
2,5/1	36,36	1288,121	89,898	1,340	0,027	4,162
3/1	37,04	1224,605	109,433	1,520	0,037	4,965

Şekil 5.7'de, Siyez buğday kavuzunun 0,5 ile 3 arasında değişen oranlarda $ZnCl_2$ ile 100 °C'ta 1 saat reflux işlemi uygulanıp sonrasında petri kaplarına alınarak 95 °C'ta kurutulup, ardından 500 °C'ta 1 saat karbonizasyon yapıldığında elde edilen aktif karbonların (TmAC) kimyasal aktifleyici/başlangıç maddesi karışım oranına karşı BET yüzey alanları (m^2/g) gösterilmektedir. Grafikten anlaşıldığı üzere, aktifleyici madde $ZnCl_2$'nin başlangıç maddesiyle etkileşimi sonucu spesifik yüzey alanı belli bir tepe noktasına ulaşmış ($ZnCl_2$/Siyez oranı 2 olduğunda 1321,007 m^2/g), sonrasında bu etkileşim oranı artmasına rağmen yüzey alanlarının tepe noktasına göre azalması ile sonuçlanmıştır.



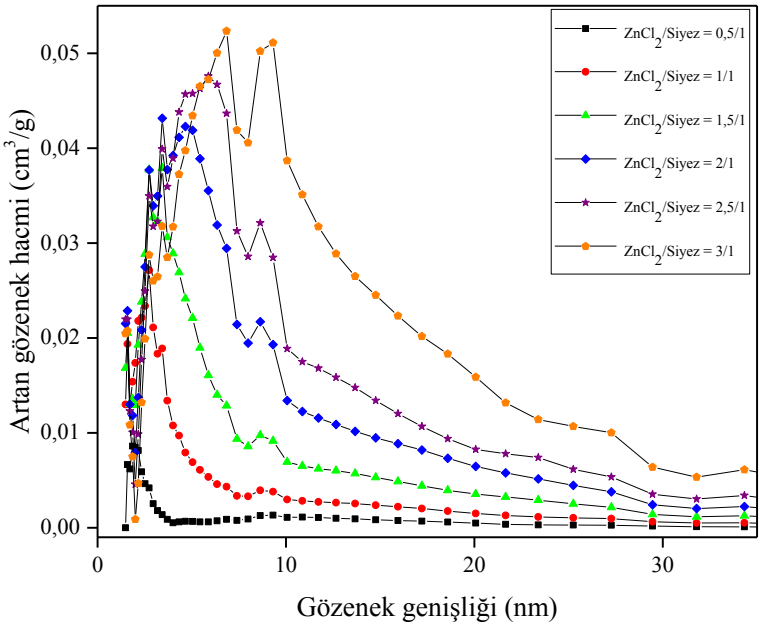
Şekil 5.7. Siyez buğday kavuzunun çeşitli oranlarda $ZnCl_2$ ile aktivasyonu (100 °C'ta 1 saat reflux) sonrası etüvde 95 °C'ta kurutulup 500 °C'ta 1 saat karbonizasyon ile elde edilen aktif karbonların kimyasal karışım oranına karşı yüzey alanları

Şekil 5.8'de Siyez buğday kavuzunun çeşitli oranlarda $ZnCl_2$ ile 100 °C'ta 1 saat reflux işlemi uygulanıp sonrasında petri kaplarına alınarak 95 °C'ta kurutulup, ardından 500 °C'ta 1 saat karbonizasyon yapıldığında elde edilen aktif karbonların (TmAC) 77 K'de N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri gösterilmektedir. Şekil 5.8'de $ZnCl_2$/Siyez oranı 0,5 olan N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi incelendiğinde Şekil 2.3'te gösterilen klasifikasyonda Tersinir Tip I ile gösterilen izotermlere benzerliği dikkat çekmektedir. Çok düşük p/p^0 değerinde mikropor dolumundan dolayı daha geniş mikroporlar ve olasılık dahilinde yaklaşık 2,5 nm'den küçük genişliğe sahip mezopor yapılara benzediği söylenebilir. Ancak, aktifleyici oranı artırıldığında por boyutunun artarak mezopor yapıların arttığı ve giderek Tip IV izotermlerine benzerlik gösterdiği görülmektedir. Tip IV(a) durumuna histeresiz eşlik ettiğinden, mikro-mezoporlu karbonlarla birlikte bulunan Şekil 2.4'te gösterilen Histerezis döngülerinin klasifikasyonundan Tip H4 döngüsüne benzerlik gösterdiği ve ayrıca por şeklinin de silindirik yapıda olduğu kanıtlanmaktadır.



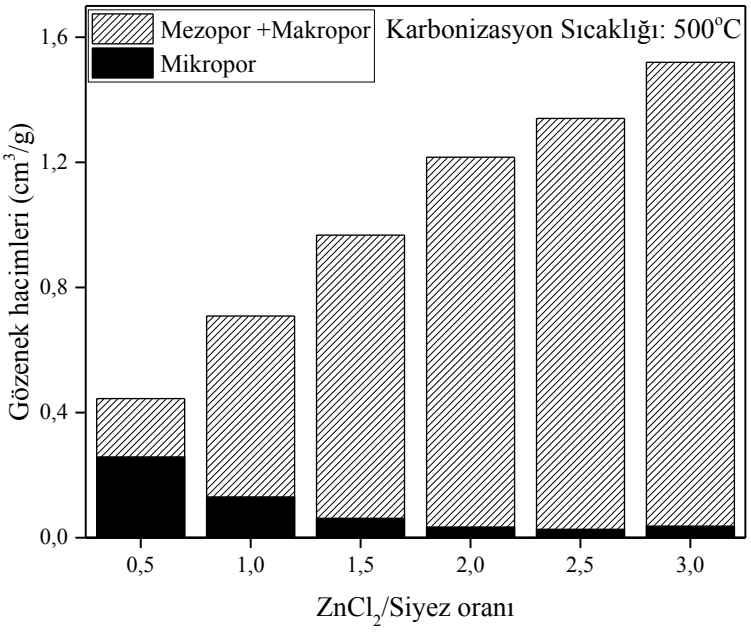
Şekil 5.8. Siyez buğday kavuzunun çeşitli oranlarda $ZnCl_2$ ile aktivasyonu (100 °C'ta 1 saat reflux) sonrası etüvde 95 °C'ta kurutulup 500 °C'ta 1 saat karbonizasyon ile elde edilen aktif karbonların 77 K'de N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri

Şekil 5.9'da, Siyez buğday kavuzunun çeşitli oranlarda $ZnCl_2$ ile 100 °C'ta 1 saat reflux işlemi uygulanıp sonrasında petri kaplarına alınarak 95 °C'ta kurutulup, ardından 500 °C'ta 1 saat karbonizasyon yapıldığında elde edilen aktif karbonların (TmAC) gözenek genişliğine karşı artan gözenek hacimleri (Gözenek dağılımı) gösterilmektedir. Grafikten açıkça görüldüğü gibi, $ZnCl_2$/Siyez oranı arttıkça gözenek genişliğinin de arttığı açıkça anlaşılmaktadır.



Şekil 5.9. Siyez buğday kavuzunun çeşitli oranlarda $ZnCl_2$ ile aktivasyonu (100 °C'ta 1 saat reflux) sonrası etüvde 95 °C'ta kurutulup 500 °C'ta 1 saat karbonizasyon ile elde edilen aktif karbonların gözenek genişliğine karşı artan gözenek hacimleri (Gözenek dağılımı)

Şekil 5.10'da Siyez buğday kavuzunun çeşitli oranlarda $ZnCl_2$ ile 100 °C'ta 1 saat reflux işlemi uygulanıp sonrasında petri kaplarına alınarak 95 °C'ta kurutulup, ardından 500 °C'ta 1 saat karbonizasyon yapıldığında elde edilen aktif karbonların (TmAC) kimyasal karışım oranına karşı gözenek hacimleri gösterilmektedir. Mikropor yapı $ZnCl_2$/Siyez oranı 0,5'te iken en yüksek gözenek hacim değeri alırken, mikropor yapı için en düşük gözenek hacmi $ZnCl_2$/Siyez oranı 2,5'tayken olmaktadır. Mezopor ve makropor yapıların gözenek hacmi $ZnCl_2$/Siyez oranı arttıkça artış göstermektedir. Bir başka deyişle, $ZnCl_2$/Siyez oranı arttığında, aktif karbonların mezo gözenek ve makro gözenek hacimlerinin arttığı ve mikro gözenek hacimlerinin azaldığı açıktır. Yani, $ZnCl_2$ mikro gözeneklere etki ederek hacmini artırırken, mikro yapıların mezo ile makro gözenek yapılarına dönüşümünü sağlamaktadır.



Şekil 5.10. Siyez buğday kavuzunun çeşitli oranlarda $ZnCl_2$ ile aktivasyonu (100 °C'ta 1 saat reflux) sonrası etüvde 95 °C'ta kurutulup 500 °C'ta 1 saat karbonizasyon ile elde edilen aktif karbonların kimyasal karışım oranına karşı gözenek hacimleri

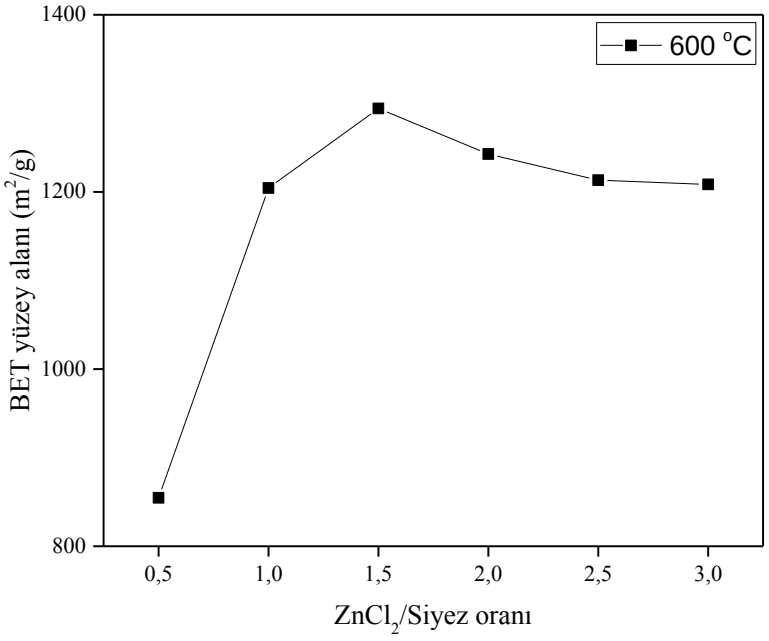
5.1.2.3. Karbonizasyon sıcaklığı 600 °C'ta aktif karbon eldesi

Çizelge 5.3, Siyez buğday kavuzunun 0,5 ile 3 arasında değişen oranlarda $ZnCl_2$ ile 100 °C'ta 1 saat reflux işlemi uygulanıp sonrasında petri kaplarına alınarak 95 °C'ta kurutulup, ardından 600 °C'ta 1 saat karbonizasyon yapıldığında elde edilen aktif karbonların (TmAC) yüzey özelliklerini ve verimlerini göstermektedir. Elde edilen aktif karbonlardan en yüksek BET yüzey alanına sahip olanı 1294,147 m^2/g'dır. Verimi de % 37,24 olarak hesaplanmıştır. Çizelgede ortalama gözenek genişliği $ZnCl_2$/Siyez oranı arttıkça artış göstermiştir (2,059 nm'den 4,985 nm'ye).

Çizelge 5.3. Siyez buğday kavuzunun çeşitli oranlarda $ZnCl_2$ ile aktivasyonu (100 °C'ta 1 saat reflux) sonrası etüvde 95 °C'ta kurutulup 600 °C'ta 1 saat karbonizasyon ile elde edilen aktif karbonların yüzey özellikleri ve verimleri

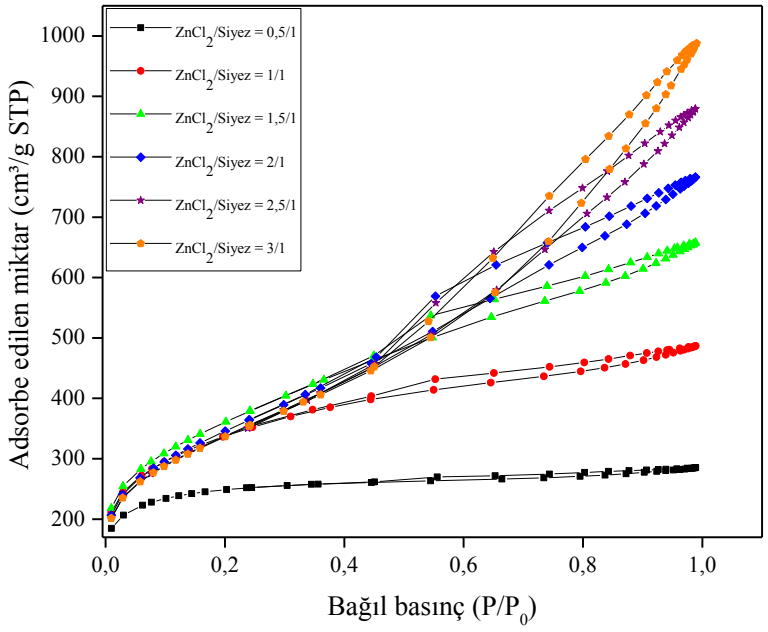
$ZnCl_2$ /Siyez oranı	**Verim (%)**	**BET Yüzey alanı (m^2/g)**	**t-Plot mikro gözenek alanı (m^2/g)**	**120 nm den daha az (P/P_0=0,984) toplam gözenek hacmi (cm^3/g)**	**t-Plot mikro gözenek hacmi (cm^3/g)**	**Ortalama gözenek genişliği 4V/A by BET (nm)**
0,5/1	44,80	854,675	572,728	0,440	0,260	2,059
1/1	40,66	1204,467	318,932	0,750	0,134	2,489
1,5/1	37,24	1294,147	182,747	1,013	0,071	3,129
2/1	36,56	1242,809	134,030	1,178	0,050	3,793
2,5/1	32,56	1213,303	139,079	1,352	0,053	4,457
3/1	30,82	1208,496	138,323	1,506	0,052	4,985

Şekil 5.11'de, Siyez buğday kavuzunun 0,5 ile 3 arasında değişen oranlarda $ZnCl_2$ ile 100 °C'ta 1 saat reflux işlemi uygulanıp sonrasında petri kaplarına alınarak 95 °C'ta kurutulup, ardından 600 °C'ta 1 saat karbonizasyon yapıldığında elde edilen aktif karbonların (TmAC) kimyasal aktifleyici/başlangıç maddesi karışım oranına karşı BET yüzey alanları (m^2/g) gösterilmektedir. Grafikten anlaşıldığı üzere, aktifleyici madde $ZnCl_2$'nin başlangıç maddesiyle etkileşimi sonucu spesifik yüzey alanı belli bir tepe noktasına ulaşmış ($ZnCl_2$/Siyez oranı 1,5 olduğunda 1294,147 m^2/g), sonrasında bu etkileşim oranı artmasına rağmen yüzey alanlarının tepe noktasına göre azalması ile sonuçlanmıştır.



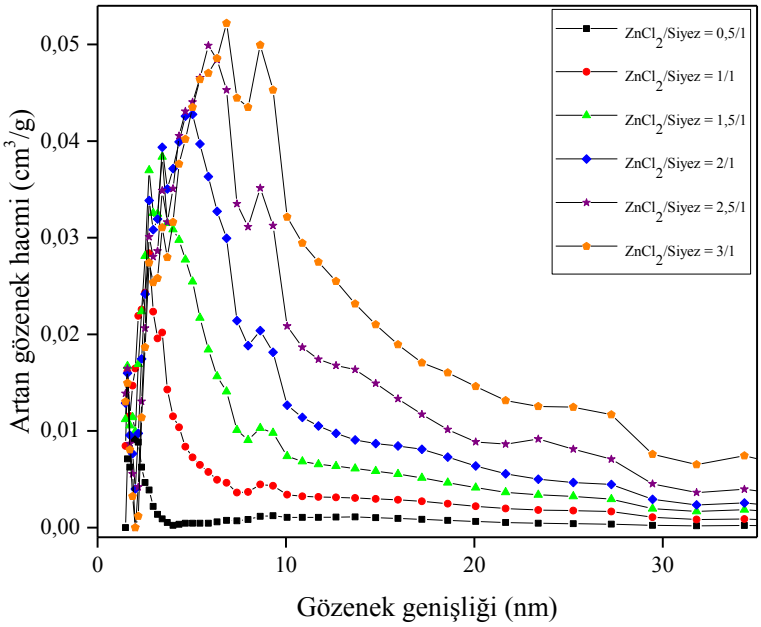
Şekil 5.11. Siyez buğday kavuzunun çeşitli oranlarda $ZnCl_2$ ile aktivasyonu (100 °C'ta 1 saat reflux) sonrası etüvde 95 °C'ta kurutulup 600 °C'ta 1 saat karbonizasyon ile elde edilen aktif karbonların kimyasal karışım oranına karşı yüzey alanları

Şekil 5.12'de Siyez buğday kavuzunun çeşitli oranlarda $ZnCl_2$ ile 100 °C'ta 1 saat reflux işlemi uygulanıp sonrasında petri kaplarına alınarak 95 °C'ta kurutulup, ardından 600 °C'ta 1 saat karbonizasyon yapıldığında elde edilen aktif karbonların (TmAC) 77 K'de N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri gösterilmektedir. Şekil 5.12'de $ZnCl_2$/Siyez oranı 0,5 olan N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi incelendiğinde Şekil 2.3'te gösterilen klasifikasyonda Tersinir Tip I ile gösterilen izotermlere benzerliği dikkat çekmektedir. Çok düşük p/p^0 değerinde mikropor dolumundan dolayı daha geniş mikroporlar ve olasılık dahilinde yaklaşık 2,5 nm'den küçük genişliğe sahip mezopor yapılara benzediği söylenebilir. Ancak, aktifleyici oranı artırıldığında por boyutunun artarak mezopor yapıların arttığı ve giderek Tip IV izotermlerine benzerlik gösterdiği görülmektedir. Tip IV(a) durumuna histeresiz eşlik ettiğinden, mikro-mezoporlu karbonlarla birlikte bulunan Şekil 2.4'te gösterilen Histerezis göngülerinin klasifikasyonundan Tip H4 döngüsüne benzerlik gösterdiği ve ayrıca por şeklinin de silindirik yapıda olduğu kanıtlanmaktadır.



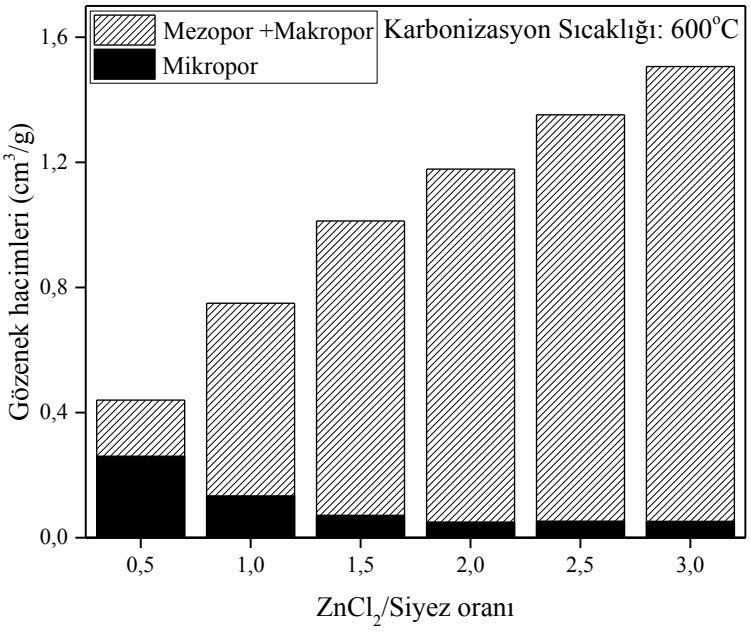
Şekil 5.12. Siyez buğday kavuzunun çeşitli oranlarda $ZnCl_2$ ile aktivasyonu (100 °C'ta 1 saat reflux) sonrası etüvde 95 °C'ta kurutulup 600 °C'ta 1 saat karbonizasyon ile elde edilen aktif karbonların 77 K'de N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri

Şekil 5.13'te, Siyez buğday kavuzunun çeşitli oranlarda $ZnCl_2$ ile 100 °C'ta 1 saat reflux işlemi uygulanıp sonrasında petri kaplarına alınarak 95 °C'ta kurutulup, ardından 600 °C'ta 1 saat karbonizasyon yapıldığında elde edilen aktif karbonların (TmAC) gözenek genişliğine karşı artan gözenek hacimleri (Gözenek dağılımı) gösterilmektedir. Grafikten açıkça görüldüğü gibi, $ZnCl_2$/Siyez oranı arttıkça gözenek genişliğinin de arttığı açıkça anlaşılmaktadır.



Şekil 5.13. Siyez buğday kavuzunun çeşitli oranlarda $ZnCl_2$ ile aktivasyonu (100 °C'ta 1 saat reflux) sonrası etüvde 95 °C'ta kurutulup 600 °C'ta 1 saat karbonizasyon ile elde edilen aktif karbonların gözenek genişliğine karşı artan gözenek hacimleri (Gözenek dağılımı)

Şekil 5.14'te Siyez buğday kavuzunun çeşitli oranlarda $ZnCl_2$ ile 100 °C'ta 1 saat reflux işlemi uygulanıp sonrasında petri kaplarına alınarak 95 °C'ta kurutulup, ardından 600 °C'ta 1 saat karbonizasyon yapıldığında elde edilen aktif karbonların (TmAC) kimyasal karışım oranına karşı gözenek hacimleri gösterilmektedir. Mikropor yapı $ZnCl_2$/Siyez oranı 0,5'te iken en yüksek gözenek hacim değeri alırken, mikropor yapı için en düşük gözenek hacmi $ZnCl_2$/Siyez oranı 2'deyken olmaktadır. Mezopor ve makropor yapıların gözenek hacmi $ZnCl_2$/Siyez oranı arttıkça artış göstermektedir. Bir başka deyişle, $ZnCl_2$/Siyez oranı arttığında, aktif karbonların mezo gözenek ve makro gözenek hacimlerinin arttığı ve mikro gözenek hacimlerinin azaldığı açıktır. Yani, $ZnCl_2$ mikro gözeneklere etki ederek hacmini artırırken, mikro yapıların mezo ile makro gözenek yapılarına dönüşümünü sağlamaktadır.



Şekil 5.14. Siyez buğday kavuzunun çeşitli oranlarda $ZnCl_2$ ile aktivasyonu (100 °C'ta 1 saat reflux) sonrası etüvde 95 °C'ta kurutulup 600 °C'ta 1 saat karbonizasyon ile elde edilen aktif karbonların kimyasal karışım oranına karşı gözenek hacimleri

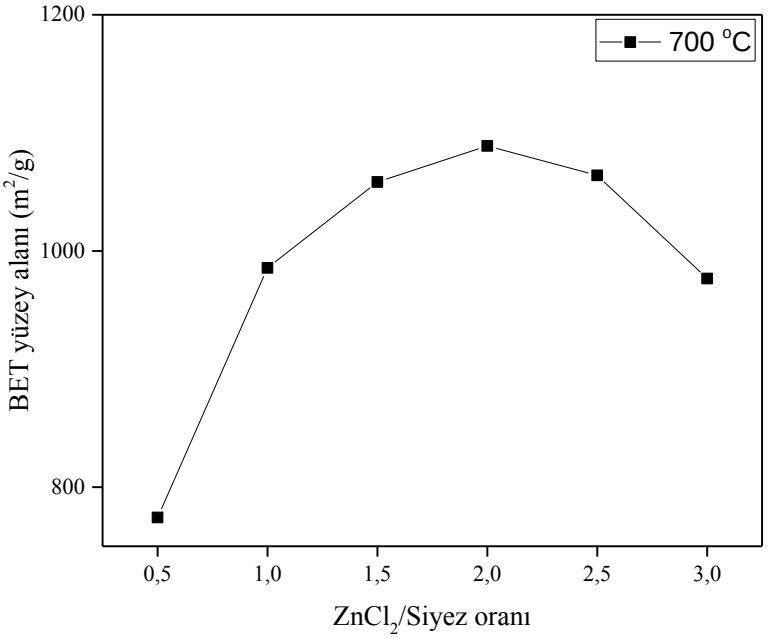
5.1.2.4. Karbonizasyon sıcaklığı 700 °C'ta aktif karbon eldesi

Çizelge 5.4, Siyez buğday kavuzunun 0,5 ile 3 arasında değişen oranlarda $ZnCl_2$ ile 100 °C'ta 1 saat reflux işlemi uygulanıp sonrasında petri kaplarına alınarak 95 °C'ta kurutulup, ardından 600 °C'ta 1 saat karbonizasyon yapıldığında elde edilen aktif karbonların (TmAC) yüzey özelliklerini ve verimlerini göstermektedir. Elde edilen aktif karbonlardan en yüksek BET yüzey alanına sahip olanı 1088,965 m^2/g'dır. Verimi de % 40,76 olarak hesaplanmıştır. Çizelgede ortalama gözenek genişliği $ZnCl_2$/Siyez oranı arttıkça artış göstermiştir (2,169 nm'den 4,578 nm'ye).

Çizelge 5.4. Siyez buğday kavuzunun çeşitli oranlarda $ZnCl_2$ ile aktivasyonu (100°C'ta 1 saat reflux) sonrası etüvde 95 °C'ta kurutulup 700 °C'ta 1 saat karbonizasyon ile elde edilen aktif karbonların yüzey özellikleri ve verimleri

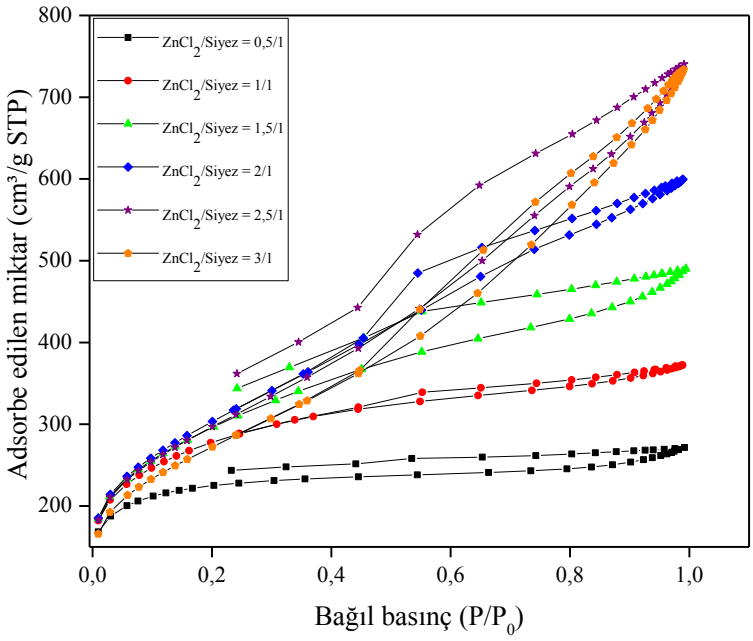
$ZnCl_2$ /Siyez oranı	**Verim (%)**	**BET Yüzey alanı (m^2/g)**	**t-Plot mikro gözenek alanı (m^2/g)**	**120 nm den daha az (P/P_0=0,984) toplam gözenek hacmi (cm^3/g)**	**t-Plot mikro gözenek hacmi (cm^3/g)**	**Ortalama gözenek genişliği 4V/A by BET (nm)**
0,5/1	36,62	774,298	522,347	0,420	0,237	2,169
1/1	40,00	985,638	310,938	0,574	0,134	2,329
1,5/1	33,78	1058,374	192,715	0,747	0,079	2,824
2/1	40,76	1088,965	129,251	0,921	0,049	3,385
2,5/1	32,08	1063,947	132,382	1,127	0,052	4,238
3/1	37,56	976,605	115,979	1,118	0,045	4,578

Şekil 5.15'te, Siyez buğday kavuzunun 0,5 ile 3 arasında değişen oranlarda $ZnCl_2$ ile 100 °C'ta 1 saat reflux işlemi uygulanıp sonrasında petri kaplarına alınarak 95 °C'ta kurutulup, ardından 700 °C'ta 1 saat karbonizasyon yapıldığında elde edilen aktif karbonların (TmAC) kimyasal aktifleyici/başlangıç maddesi karışım oranına karşı BET yüzey alanları (m^2/g) gösterilmektedir. Grafikten anlaşıldığı üzere, aktifleyici madde $ZnCl_2$'nin başlangıç maddesiyle etkileşimi sonucu spesifik yüzey alanı belli bir tepe noktasına ulaşmış ($ZnCl_2$/Siyez oranı 2 olduğunda 1088,965 m^2/g), sonrasında bu etkileşim oranı artmasına rağmen yüzey alanlarının tepe noktasına göre azalması ile sonuçlanmıştır. 400, 500 ve 600 °C'ta elde edilen yüzey alanlarına göre daha düşük yüzey alana sahip aktif karbonlar elde edilmiştir.



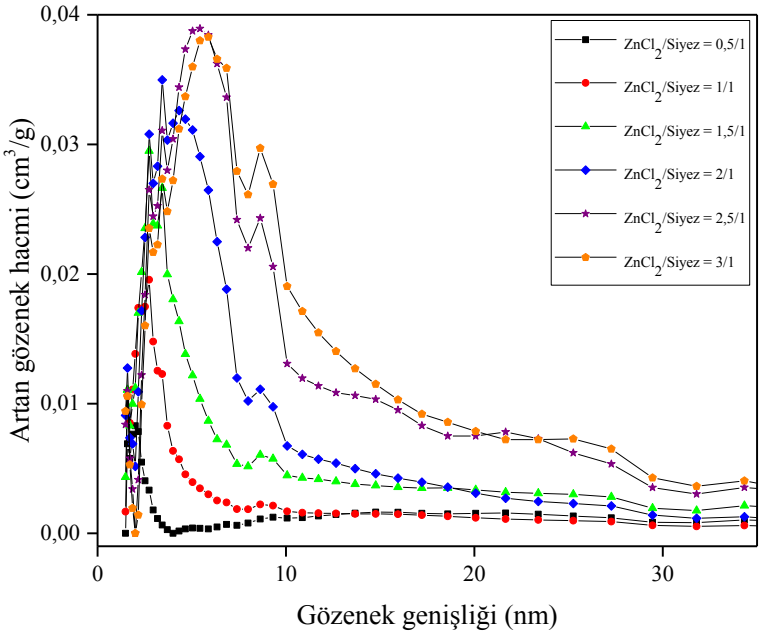
Şekil 5.15. Siyez buğday kavuzunun çeşitli oranlarda $ZnCl_2$ ile aktivasyonu (100 °C'ta 1 saat reflux) sonrası etüvde 95 °C'ta kurutulup 700 °C'ta 1 saat karbonizasyon ile elde edilen aktif karbonların kimyasal karışım oranına karşı yüzey alanları

Şekil 5.16, Siyez buğday kavuzunun çeşitli oranlarda $ZnCl_2$ ile 100 °C'ta 1 saat reflux işlemi uygulanıp sonrasında petri kaplarına alınarak 95 °C'ta kurutulup, ardından 700 °C'ta 1 saat karbonizasyon yapıldığında elde edilen aktif karbonların (TmAC) 77 K'de N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri gösterilmektedir. Şekil 5.16'da $ZnCl_2$/Siyez oranı 0,5 olan N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi incelendiğinde Şekil 2.3'te gösterilen klasifikasyonda Tersinir Tip I ile gösterilen izotermlere benzerliği dikkat çekmektedir. Çok düşük p/p^0 değerinde mikropor dolumundan dolayı daha geniş mikroporlar ve olasılık dahilinde yaklaşık 2,5 nm'den küçük genişliğe sahip mezopor yapılara benzediği söylenebilir. Ancak, aktifleyici oranı artırıldığında por boyutunun artarak mezopor yapıların arttığı ve giderek Tip IV izotermlerine benzerlik gösterdiği görülmektedir. Tip IV(a) durumuna histeresiz eşlik ettiğinden, mikro-mezoporlu karbonlarla birlikte bulunan Şekil 2.4'te gösterilen Histerezis göngülerinin klasifikasyonundan Tip H4 döngüsüne benzerlik gösterdiği ve ayrıca por şeklinin de silindirik yapıda olduğu kanıtlanmaktadır.



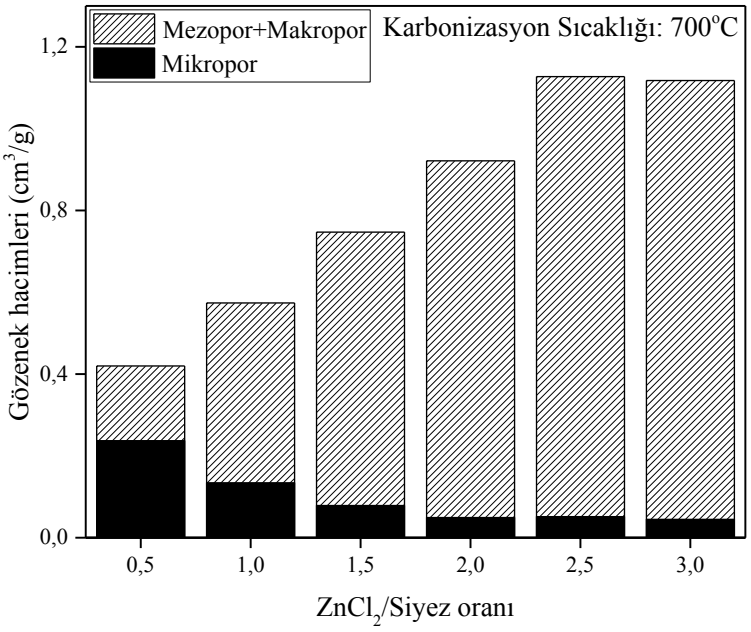
Şekil 5.16. Siyez buğday kavuzunun çeşitli oranlarda $ZnCl_2$ ile aktivasyonu (100 °C'ta 1 saat reflux) sonrası etüvde 95 °C'ta kurutulup 700 °C'ta 1 saat karbonizasyon ile elde edilen aktif karbonların 77 K'de N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri

Şekil 5.17'de, Siyez buğday kavuzunun çeşitli oranlarda $ZnCl_2$ ile 100 °C'ta 1 saat reflux işlemi uygulanıp sonrasında petri kaplarına alınarak 95 °C'ta kurutulup, ardından 700 °C'ta 1 saat karbonizasyon yapıldığında elde edilen aktif karbonların (TmAC) gözenek genişliğine karşı artan gözenek hacimleri (Gözenek dağılımı) gösterilmektedir. Grafikten açıkça görüldüğü gibi, $ZnCl_2$/Siyez oranı arttıkça gözenek genişliğinin de arttığı açıkça anlaşılmaktadır.



Şekil 5.17. Siyez buğday kavuzunun çeşitli oranlarda $ZnCl_2$ ile aktivasyonu (100 °C'ta 1 saat reflux) sonrası etüvde 95 °C'ta kurutulup 700 °C'ta 1 saat karbonizasyon ile elde edilen aktif karbonların gözenek genişliğine karşı artan gözenek hacimleri (Gözenek dağılımı)

Şekil 5.18'de Siyez buğday kavuzunun çeşitli oranlarda $ZnCl_2$ ile 100 °C'ta 1 saat reflux işlemi uygulanıp sonrasında petri kaplarına alınarak 95 °C'ta kurutulup, ardından 700 °C'ta 1 saat karbonizasyon yapıldığında elde edilen aktif karbonların (TmAC) kimyasal karışım oranına karşı gözenek hacimleri gösterilmektedir. Mikropor yapı $ZnCl_2$/Siyez oranı 0,5'te iken en yüksek gözenek hacim değeri alırken, mikropor yapı için en düşük gözenek hacmi $ZnCl_2$/Siyez oranı 3'teyken olmaktadır. Mezopor ve makropor yapıların gözenek hacmi $ZnCl_2$/Siyez oranı arttıkça artış göstermektedir. Bir başka deyişle, $ZnCl_2$/Siyez oranı arttığında, aktif karbonların mezo gözenek ve makro gözenek hacimlerinin arttığı ve mikro gözenek hacimlerinin azaldığı açıktır. Yani, $ZnCl_2$ mikro gözeneklere etki ederek hacmini artırırken, mikro yapıların mezo ile makro gözenek yapılarına dönüşümünü sağlamaktadır.



Şekil 5.18. Siyez buğday kavuzunun çeşitli oranlarda $ZnCl_2$ ile aktivasyonu (100 °C'ta 1 saat reflux) sonrası etüvde 95 °C'ta kurutulup 700 °C'ta 1 saat karbonizasyon ile elde edilen aktif karbonların kimyasal karışım oranına karşı gözenek hacimleri

5.1.3. Elemental analiz

Hem başlangıç maddesi olarak seçilen Siyez (*Triticum monococcum L.*) buğday kavuzu örneğinin hem de farklı karbonizasyon sıcaklıkları ve aktifleyici madde oranları uygulanarak bu başlangıç maddesinden elde edilen aktif karbonların karbon içeriğini belirlemek üzere elementel analiz uygulandı. Çizelge 5.5, elemental analiz sonuçlarını göstermektedir. Çizelgede verilen Oksijen içerik yüzdeleri farktan hesaplanmıştır. Siyez (*Triticum monococcum L.*) buğday kavuzu örneğinin karbon içeriği (% 40,58) aktif karbon (TmAC) eldesi sonrası belirgin bir şekilde artış göstermiştir. Yüzey alanı sonuçları değerlendirildiğinde en yüksek yüzey alanına sahip 500 °C'ta $ZnCl_2$/Siyez oranı 2 olan TmAC'nin karbon içeriği de (% 77,33) adsorpsiyon deneyleri için uygun bir aktif karbon olduğunu göstermektedir. Başlangıca göre karbon ve kükürt içeriği artış gösterirken; yine başlangıca göre oksijen, hidrojen ve azot değerleri azalış göstermektedir. Aktivasyon ve karbonizasyon işlemlerinde başlangıç maddesinin yapısının bozunması sebebiyle, oksijen ve hidrojen gibi uçucu bileşimler uzaklaşarak

ayrılırken, elde edilen TmAC'nin karbon bakımından zenginleşmesini sağlamaktadır. Kükürt ve azot bileşiminde başlangıca göre yaşanan değişim; karbon, oksijen ve hidrojen bileşiminde yaşanan değişim dikkate alındığında oldukça düşük olmaktadır.

Çizelge 5.5. Siyez (*Triticum monococcum L.*) buğday kavuzunun ve Siyez (*Triticum monococcum L.*) buğday kavuzundan elde edilen aktif karbonların elemental analizi (Oksijen içerik yüzdesi farktan hesaplandı.)

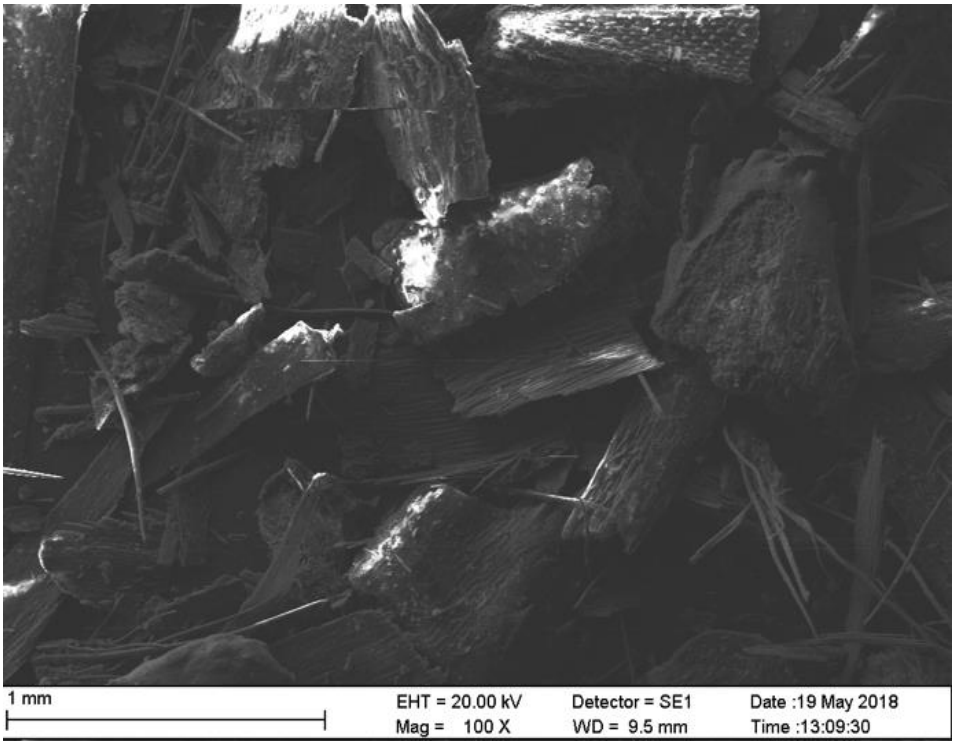
Karbonizasyon sıcaklığı (°C)	**$ZnCl_2$/Siyez oranı**	**İçerik Yüzdesi (%)**				
		C	**N**	**H**	**S**	**O**
Siyez (*Triticum monococcum L.*) (Başlangıç maddesi)	-	40,58	0,95	5,50	2,10	50,87
500	**2/1**	**77,33**	**0,77**	**3,81**	**2,15**	**15,94**
400	1,5/1	74,22	0,64	3,72	1,99	19,43
500	1,5/1	74,66	0,62	3,43	2,15	19,14
600	1,5/1	76,90	0,54	2,90	2,01	17,65
700	1,5/1	78,78	0,49	2,60	2,04	16,09

5.1.4. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) görüntüleri ve Enerji dağılım spektrometresi (EDX) analizi

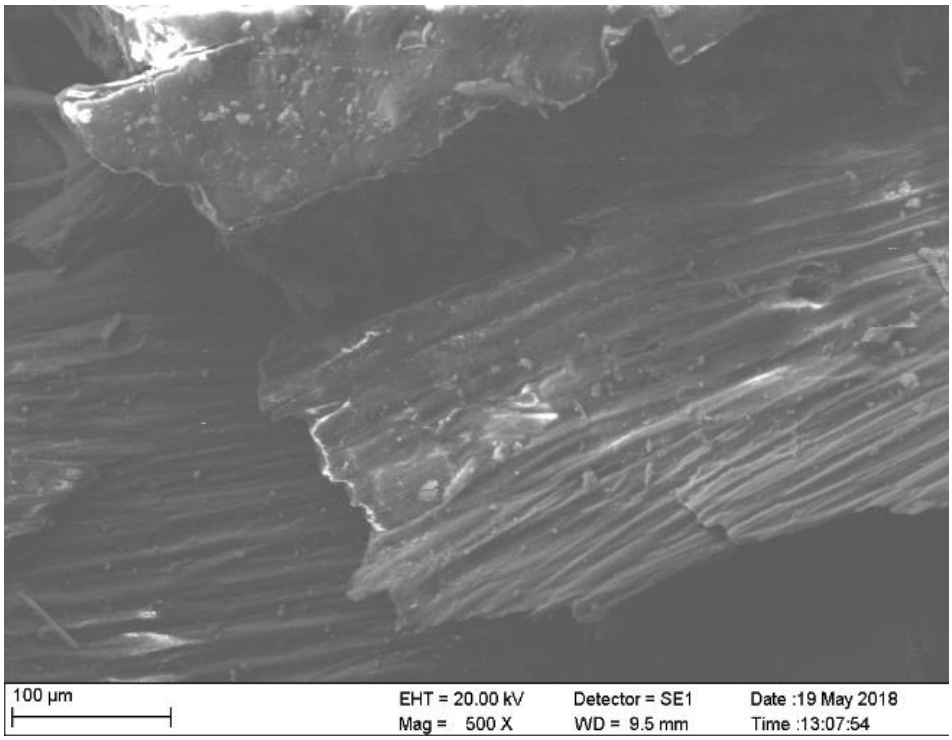
Siyez (*Triticum monococcum L.*) buğday kavuzu örneğinin ve bu örnekten 500 °C'ta elde edilen en yüksek yüzey alanına ve karbon içeriğine sahip aktifleyici madde oranı 2 olan TmAC'nin yüzey fiziksel morfolojilerini incelemek ve aktivasyon ile karbonizasyon işleminin başlangıç maddesinde yarattığı değişimi değerlendirmek için taramalı elektron mikroskopu ile birlikte enerji dağılım x-ışını spektrometresi tekniği kullanıldı. Şekil 5.19, başlangıç maddesi olan Siyez (*Triticum monococcum L.*) buğday kavuzu örneğinin 100 ve 500 kat büyütülmüş olan SEM görüntülerini göstermektedir. Şekilden (özellikle 500x) görüldüğü gibi, ham siyez yüzeyi homojen odunsu yapıda, kılcal damarlar şeklinde ve gözenek bulunmamaktadır. Siyez (*Triticum monococcum L.*) buğday kavuzu örneğine $ZnCl_2$/Siyez oranı 2 uygulandığında 500 °C'ta elde edilen aktif karbonun (TmAC) 100 ve 500 kat büyütülmüş SEM görüntüleri Şekil 5.20'de gösterilmektedir. Şekilde açıkça görüldüğü üzere başlangıç maddesinin homojen odunsu ve kılcal yüzey yapısı aktif karbon haline döndükten sonra oldukça fazla değişime

uğramış (mezoporlar, makroporlar ve mikroporlar) ve yüzey morfolojisi heterojenik bir hal almıştır.

(a)

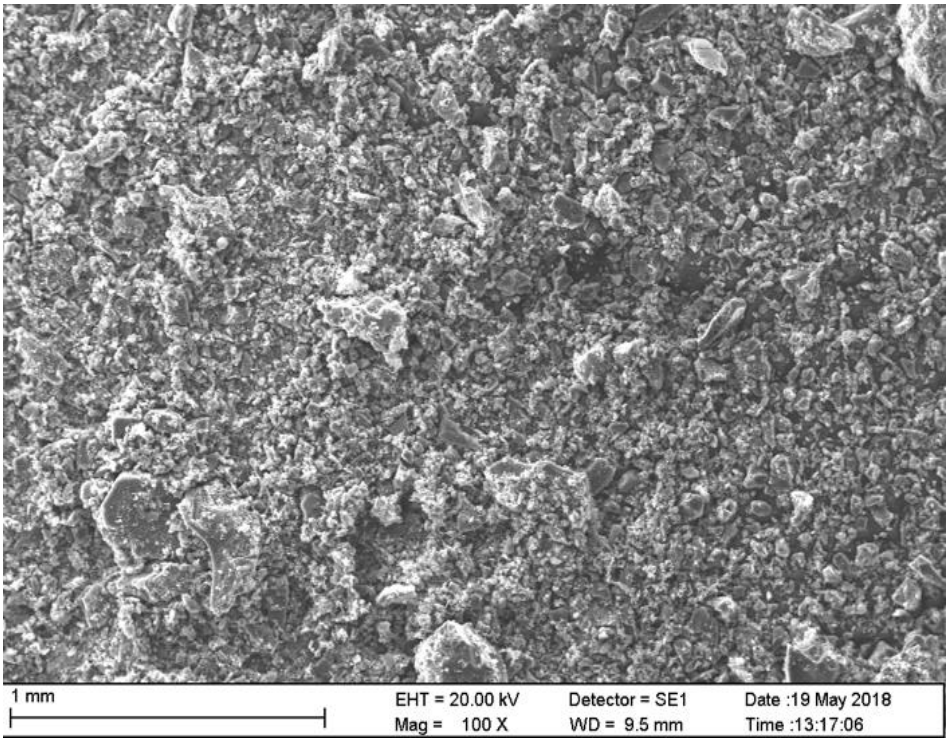


(b)

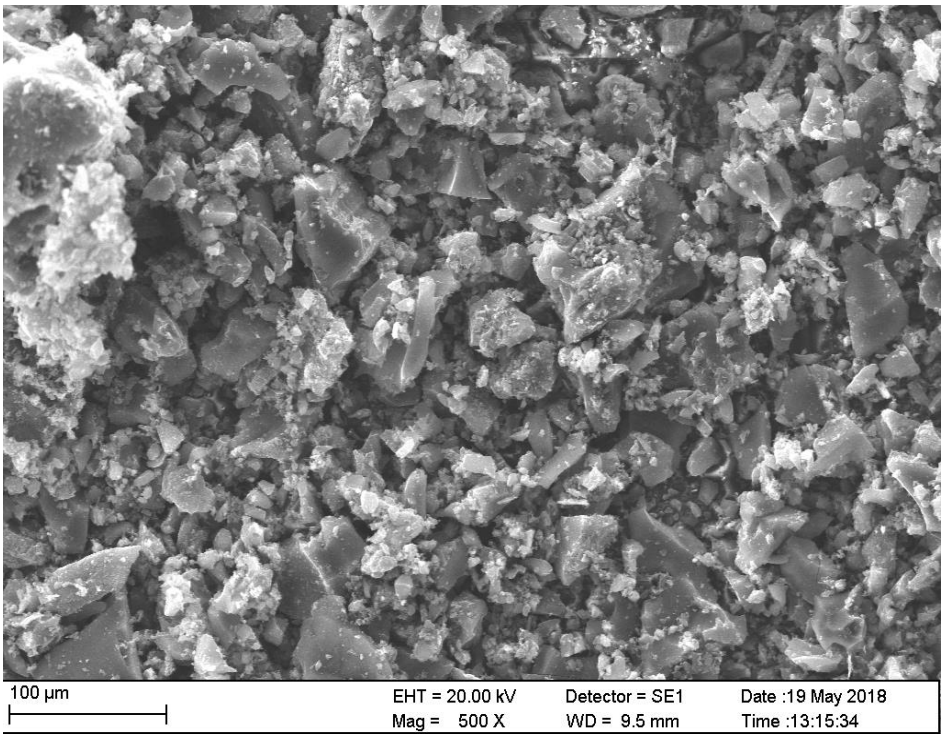


Şekil 5.19. Ham Siyez (*Triticum monococcum L.*) SEM görüntüleri (a)100x ve (b)500x

(a)



(b)

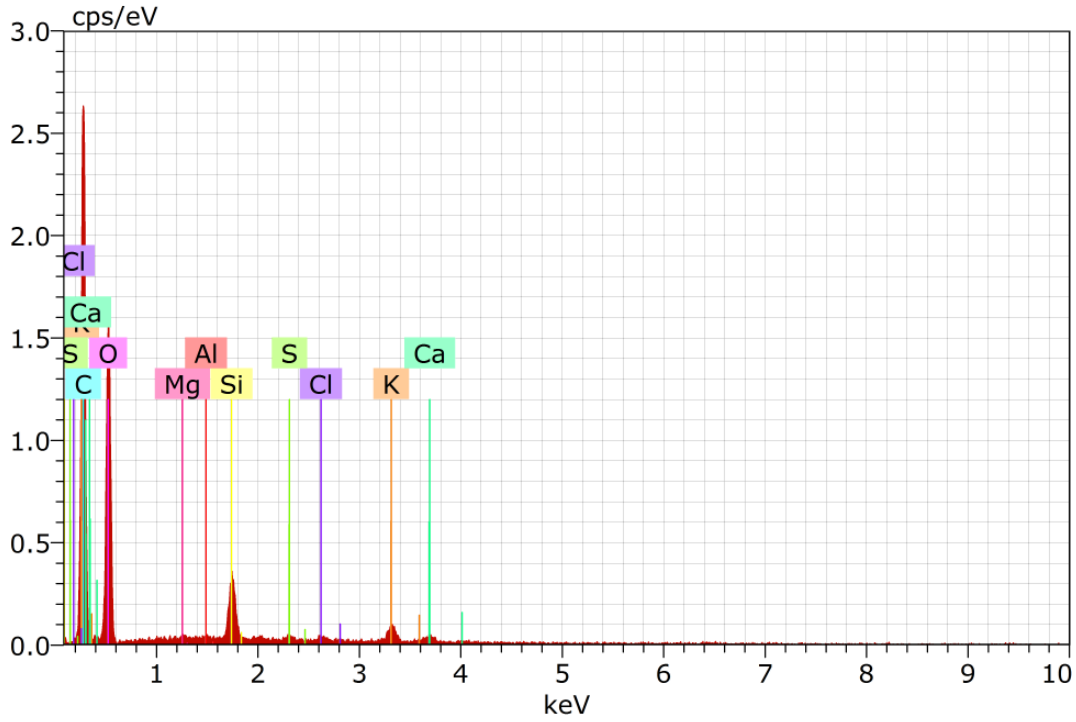


Şekil 5.20. $ZnCl_2$/Siyez oranı 2 uygulandığında 500 °C'ta 1 saat karbonizasyon ile elde edilen aktif karbonun SEM görüntüleri (a) 100x ve (b) 500x

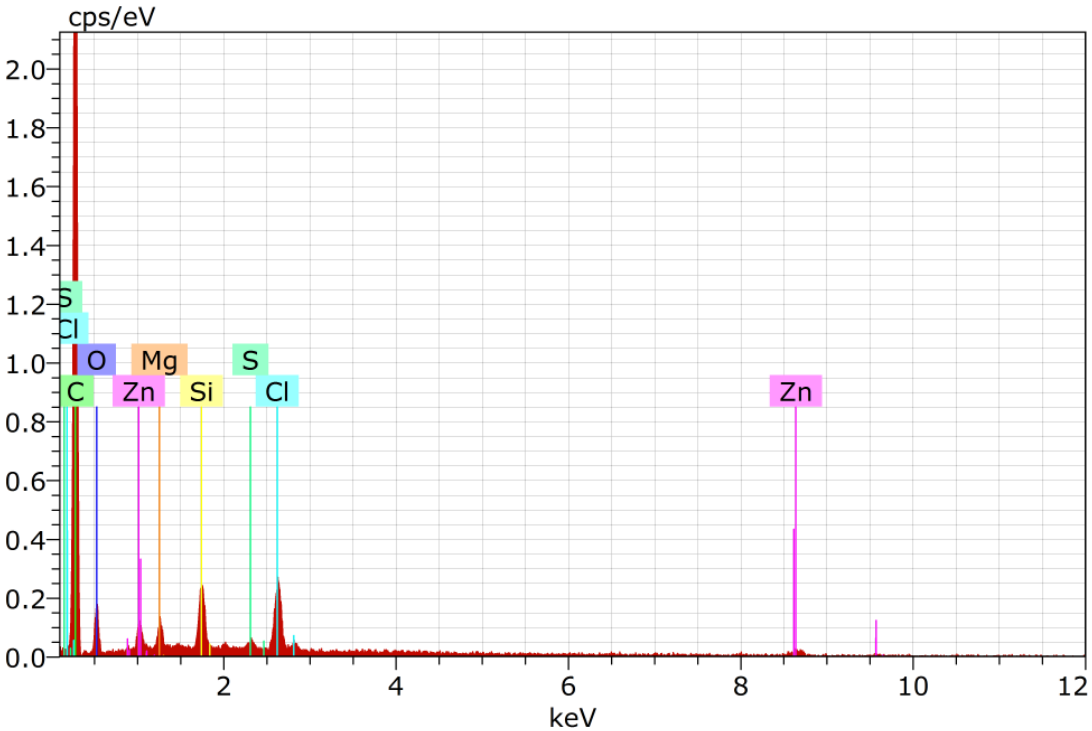
Ayrıca SEM analizi sırasında Siyez (*Triticum monococcum L.*) buğday kavuzu örneği ile bu örneğe ait aktif karbonun (TmAC) EDX analizi de gerçekleştirildi. Bu analiz, SEM analizi sırasında yüzey malzemesinin daha iyi anlaşılmasını sağlamaktadır. EDX analizi, bir numunenin elementel bileşimini elde etmek için kullanılır ve sadece SEM analizi ile sağlanandan daha nicel bir sonuç sağlar. SEM ve EDX analizlerinin kombinasyonu malzeme hakkında kimyasal bileşim ve temel araştırma sunmaktadır. Çizelge 5.6'da EDX analiz sonuçları verilmektedir. Şekil 5.21'de Siyez (*Triticum monococcum L.*) buğday kavuzu örneğinin, Şekil 5.22'de ise Siyez (*Triticum monococcum L.*) buğday kavuzu örneğine $ZnCl_2$/Siyez oranı 2 uygulandığında 500 °C'ta elde edilen aktif karbonun (TmAC) EDX analiz grafikleri gösterilmektedir. Başlangıç maddesinde K, Ca ve Al elementleri bulunup Zn elementi bulunmazken, aktivasyon ve karbonizasyon işlemi sonrası elde edilen aktif karbonda (TmAC) ise K, Ca ve Al elementleri tamamen uzaklaşıp Zn elementinin ağırlıkça yüzde içeriği artış göstermektedir. Aktifleyici $ZnCl_2$ başlangıç maddesindeki Zn ve Cl elementlerinin ağırlıkça yüzde bileşimini artırmıştır. Aktif karbon üretimi sırasında yapılan nötralizasyon ve yıkama ile de aktifleyicinin yeterince uzaklaştırıldığı sonucuna da varılabilir.

Çizelge 5.6. Siyez (*Triticum monococcum L.*) buğday kavuzunun ve $ZnCl_2$/Siyez oranı 2 uygulandığında 500 °C'ta 1 saat karbonizasyon ile elde edilen aktif karbonun EDX analizinin karşılaştırması

Element	**Ağırlıkça**	**Element**	**Ağırlıkça**
Siyez (*Triticum monococcum L.*)	**(%)**	**(TmAC)**	**(%)**
C	49,11	C	83,21
O	47,70	O	10,52
Si	1,51	Si	1,36
K	0,88	K	0,00
Ca	0,38	Ca	0,00
Cl	0,13	Cl	2,41
Mg	0,12	Mg	0,67
S	0,09	S	0,23
Al	0,08	Al	0,00
Zn	0,00	Zn	1,61
Toplam	100,00	Toplam	100,00



Şekil 5.21. Ham Siyez (*Triticum monococcum L.*) EDX analizi

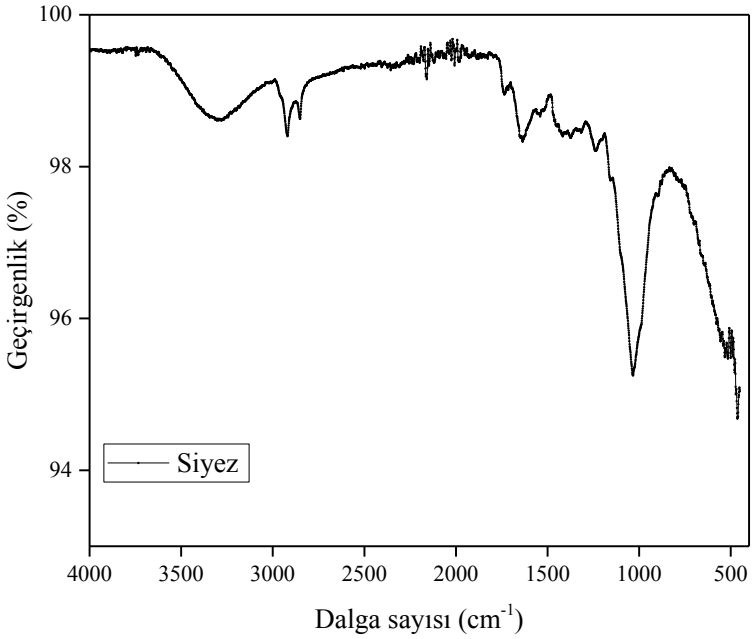


Şekil 5.22. $ZnCl_2$/Siyez oranı 2 uygulandığında 500 °C'ta 1 saat karbonizasyon ile elde edilen aktif karbonun EDX analizi

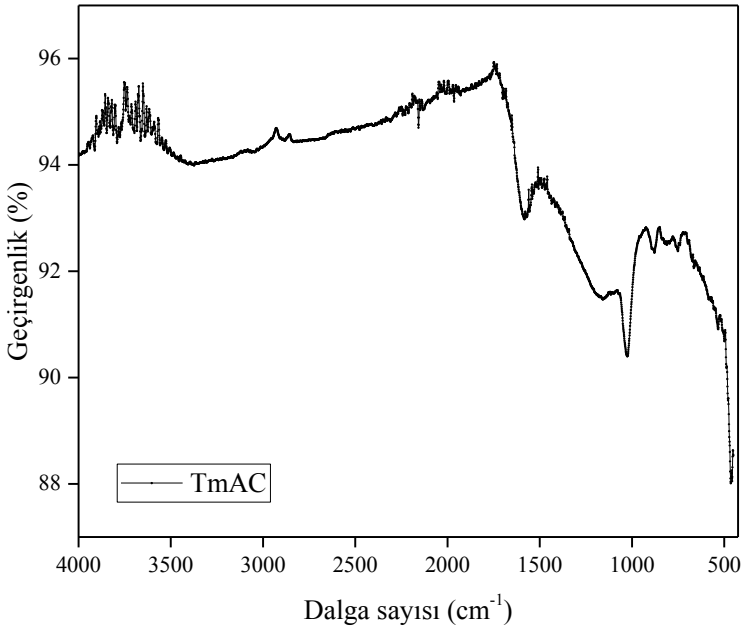
5.1.5. FTIR spektrumları

Siyez (*Triticum monococcum L.*) buğday kavuzu örneğinin ve bu örnekten 500 °C'ta elde edilen en yüksek yüzey alanına ve karbon içeriğine sahip aktifleyici madde oranı 2 olan TmAC'nin yüzey fonksiyonel gruplarını incelemek ve aktivasyon ile karbonizasyon işleminin başlangıç maddesinin yüzeyinde yarattığı değişimi değerlendirmek için FTIR spektroskopisi kullanıldı. Siyez'in başlangıç maddesi olarak FTIR spektrumları Şekil 5.23'te gösterilmektedir. Şekil 5.23'te, 3500 cm^{-1} ile 3100 cm^{-1} arasındaki geniş ve güçlü pik; lignin, pektin, selüloz ve hemiselülozda O–H ve N–H gerilmesinin üst üste binmesinden kaynaklanır ve bu da Şekil 5.24'te gösterilen TmAC spektrumlarında ortadan kalkmaktadır. Yine Şekil 5.23'te, 2919 cm^{-1} ve 2850 cm^{-1} 'deki pikler, CH_3 ve alifatik CH_2'deki simetrik ve asimetrik gerilme ile ilişkilendirilir (He vd., 2021 ve Kang vd., 2019). 1635 cm^{-1} 'de konumlandırılan zayıf bant, lignin veya benzen halkalarının aromatik gruplarındaki C=C bağlarının gerilme titreşimine uygundur (Prakash, Raghavendra, Ojha & Panchal, 2021). 1238 cm^{-1} 'deki güçlü pik ve 1033 cm^{-1} 'deki sağlam bant, alkollerde ve karboksilik asitlerde O-H bükülme ve C-O gerilme titreşimleriyle ilgilidir (Hesas, Arami-Niya, Daud & Sahu, 2013 ve Dağdelen, Acemioğlu, Baran & Koçer, 2014). TmAC'nin Şekil 5.24'te verilen spektrumları incelendiğinde, siyezin Şekil 5.23'te verilen spektrumlarına göre O-H, N-H, C=O ve –OCH_3 piklerinin kaybolduğu görülmektedir.

Bunlara ek olarak, siyezin geçirgenlik yüzdesi, TmAC'ye göre daha yüksektir. TmAC'nin FTIR spektrumundaki geçirgenlik yüzdelerinin siyez'in başlangıç FTIR spektrumundaki geçirgenlik yüzdelerine göre azalması, TmAC'deki moleküllerin, karbonizasyon sıcaklığının yüksek olması (500 °C) nedeniyle birbirlerine yakınlaşması ve sonrasında yapılan soğutma, nötralizasyon ve yıkama işlemleriyle bu yakınlaşmanın bozulmadığı şeklinde açıklanabilir.



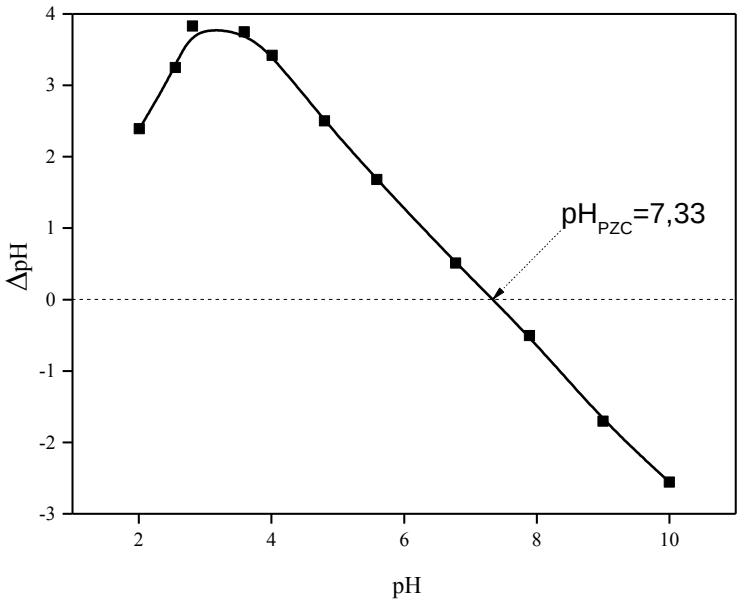
Şekil 5.23. Siyez (*Triticum monococcum L.*) FTIR spektrumu



Şekil 5.24. $ZnCl_2$/Siyez oranı 2 uygulandığında 500 °C'ta 1 saat karbonizasyon ile elde edilen aktif karbonun (TmAC) FTIR spektrumu

5.1.6. Sıfır yük noktası (pH_{PZC})

Bir adsorbanın sıfır yük noktası değeri, arayüzey özelliklerini kavramak için temel bir özelliktir. Bölüm 4.2.2'de tanımlanan yönteme göre deneysel olarak belirlenerek, Şekil 5.25'te gösterilmektedir. TmAC için sıfır yük noktası 7,33 olarak bulunmuştur.



Şekil 5.25. $ZnCl_2$/Siyez oranı 2 uygulandığında 500 °C'ta 1 saat karbonizasyon ile elde edilen aktif karbonun (TmAC) sıfır yük noktası

5.2. Adsorpsiyon Deneyleri

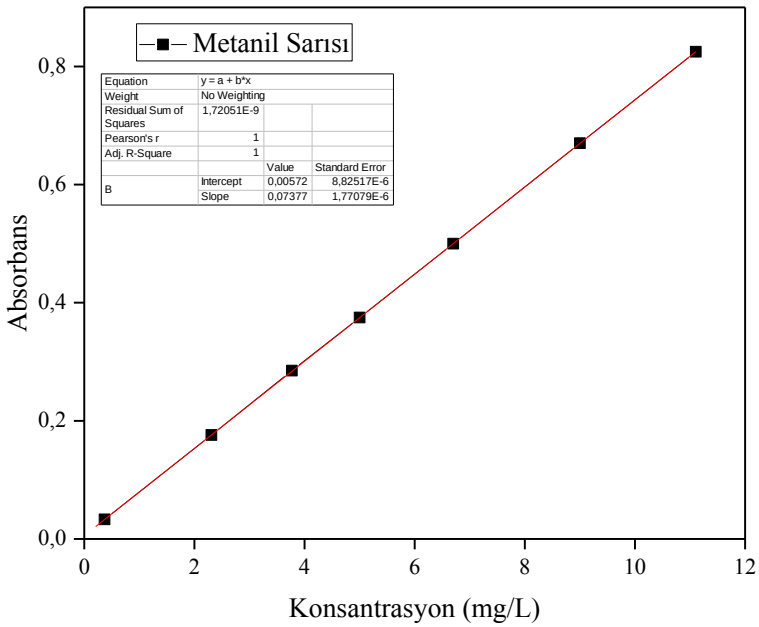
Adsorpsiyon deneyleri anyonik bir boyarmadde olan metanil sarısı (MY) ve katyonik bir boyarmadde olan metilen mavisi (MB) batch yöntemi kullanılarak ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. Başlangıçta her bir boyanın standart çözeltilerinin UV-vis spektrofotometrede uygun absorbans değerlerinde ölçümleri gerçekleştirilerek grafik yardımıyla kalibrasyon doğruları çizilmiştir. Doğru denklemi ve korelasyon katsayısı bu grafiklerden hesaplanmıştır. Ayrıca aktif karbon konsantrasyonunun, temas süresinin, başlangıç boya konsantrasyonunun, sıcaklığın, pH'ın etkileri incelenerek TmAC yüzeyine bağlanma mekanizmasının aydınlatılmasında rol oynayan izotermlerin (Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich) çizilmesinde ve korelasyon katsayılarının hesaplanmasında, kinetik modellere ait grafiklerin çizilmesinde

belirlenmesinde ve korelasyon katsayılarının hesaplanmasında ve termodinamik parametrelerin belirlenmesinde kullanılmıştır.

5.2.1. Metanil sarısı (MY) adsorpsiyonu

Anyonik bir boyarmadde olan Metanil Sarısı (MY) hassas terazide 0,25 g tartılarak çözüldü ve balon jojede destile su ile 500 ppm (500 mL) olacak şekilde boyarmadde stok çözeltisi hazırlandı. Stok çözeltiden destile su ile seyreltmeler yapılarak belirlenen konsantrasyonlarda standart çözeltiler elde edildi. Bu standart çözeltilerin UV-vis spektrofotometrede 434 nm'de absorbans değerleri ölçülerek kalibrasyon grafiği çizildi. Elde edilen kalibrasyon doğrusu Şekil 5.26'da gösterilmiştir. Kalibrasyon Denklemi;

A= 0,00572 + 0,07377*C

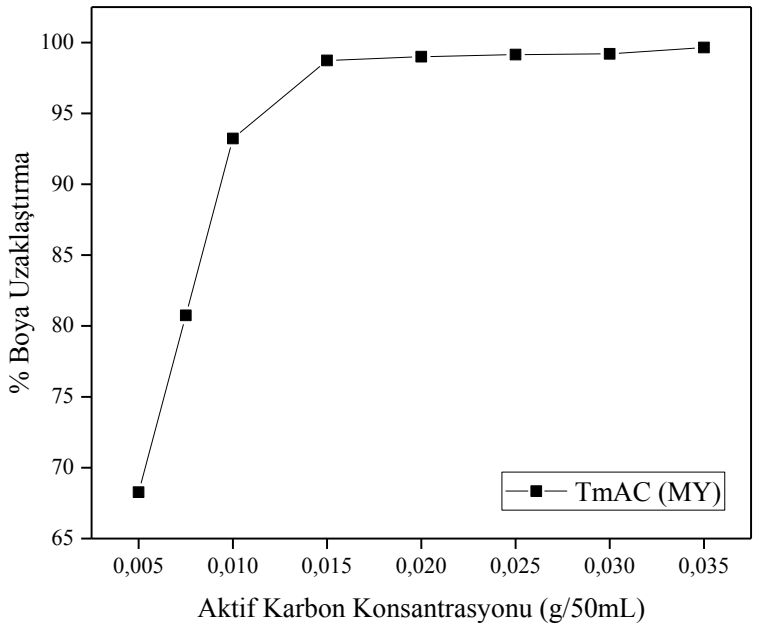


Şekil 5.26. TmAC üzerinde MY adsorpsiyonunun kalibrasyon eğrisi

Adsorpsiyon deneylerinde hem başlangıçtaki hem de adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonraki MY konsantrasyonunu hesaplamak için Şekil 5.26'da gösterilen kalibrasyon eğrisinden elde edilen kalibrasyon denklemi kullanıldı.

5.2.1.1. Aktif karbon konsantrasyonunun etkisi

Aktif karbon konsantrasyonunun uzaklaştırılan boya yüzdesine etkisi 150 rpm çalkalama hızında, 25 °C sıcaklıkta ve boya başlangıç pH değerinde gerçekleştirilmiş ve Şekil 5.27'de gösterilmiştir.

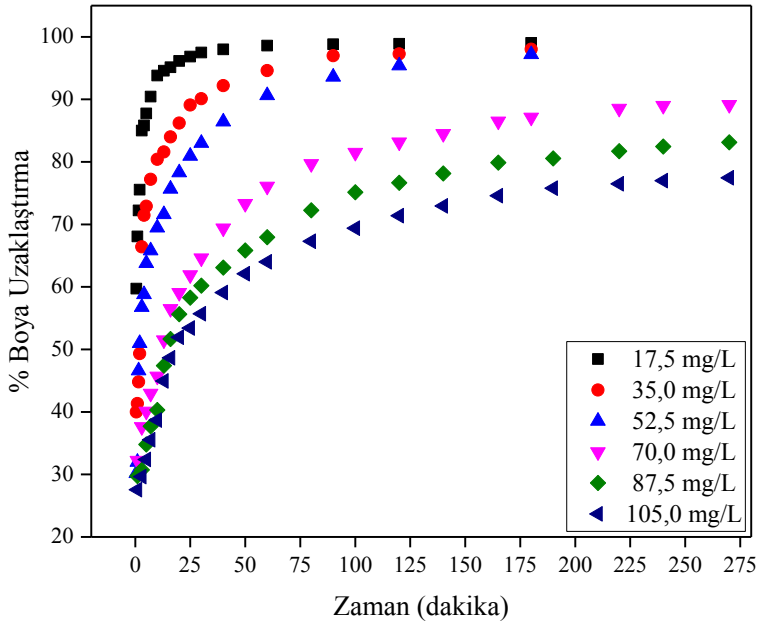


Şekil 5.27. Aktif karbon konsantrasyonu ile uzaklaştırılan boya yüzdesinin ilişkisi (Çalkalama hızı: 150 rpm, sıcaklık: 25 °C, pH: Boya başlangıç pH'sı)

Şekil 5.27'de görüldüğü üzere, aktif karbon konsantrasyonu 0,005 g/50 mL'den 0,015 g/50 mL'ye kadar arttırıldığında uzaklaştırılan boya yüzdesi de 68,27'den 98,73'e kadar dikkate değer bir biçimde artmıştır. Aktif karbon konsantrasyonu 0,020 g/50mL'den 0,035 g/50 mL'ye arttırıldığında ise uzaklaştırılan boya yüzdesi 99,00'dan 99,65'e kadar artmış ve belirgin bir değişim göstermemiştir. Bu sebeple adsorban konsantrasyonu 0,015 g/50 mL olarak belirlenmiştir.

5.2.1.2. Temas süresinin etkisi

Uzaklaştırılan boya yüzdesine, temas süresinin etkisi; 150 rpm çalkalama hızında, 25 °C sıcaklıkta, boya başlangıç pH değerinde ve 0,015 g/50 mL adsorban konsantrasyonunda incelenmiş ve Şekil 5.28'de gösterilmiştir.

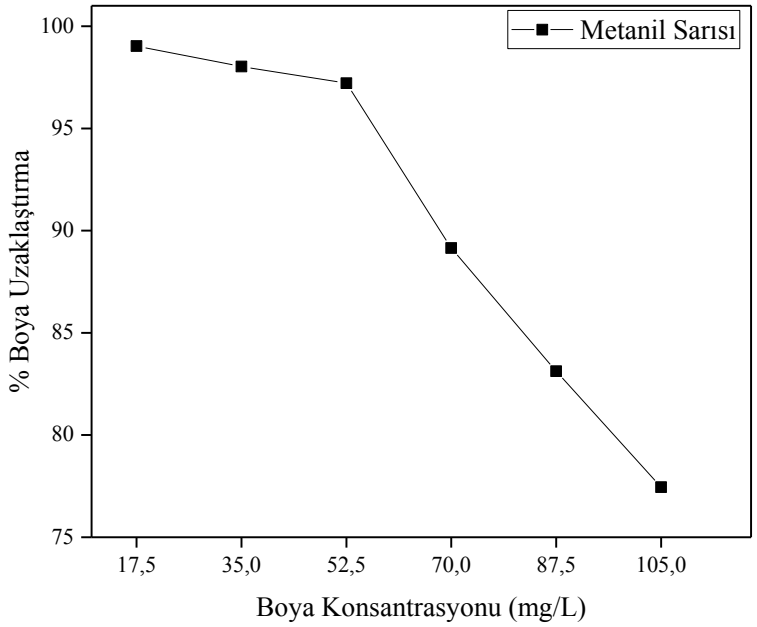


Şekil 5.28. Temas süresinin uzaklaştırılan boya yüzdesine etkisi
(Çalkalama hızı: 150 rpm, sıcaklık: 25 °C, pH: Boya başlangıç pH'sı, Adsorban Konsantrasyonu: 0,015 g/50 mL)

Şekil 5.28'de görüldüğü üzere, düşük başlangıç boya konsantrasyonlarında (17,5-35,0 ve 52,5 mg/L) adsorpsiyon denge süresi 180 dakika ve uzaklaştırılan boya yüzdeleri sırasıyla 99,03-98,03 ve 97,21 olarak gerçekleşirken, artan başlangıç boya konsantrasyonları (70,0-87,5 ve 105,0 mg/L) ile dengeye ulaşma süresi 270 dakika ve uzaklaştırılan boya yüzdeleri sırasıyla 89,15-83,12 ve 77,45 olarak gerçekleşmiştir.

5.2.1.3. Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi

Uzaklaştırılan boya yüzdesine, başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi; 150 rpm çalkalama hızında, 25 °C sıcaklıkta, boya başlangıç pH değerinde ve 0,015 g/50 mL adsorban konsantrasyonunda incelenmiş ve Şekil 5.29'da gösterilmiştir.

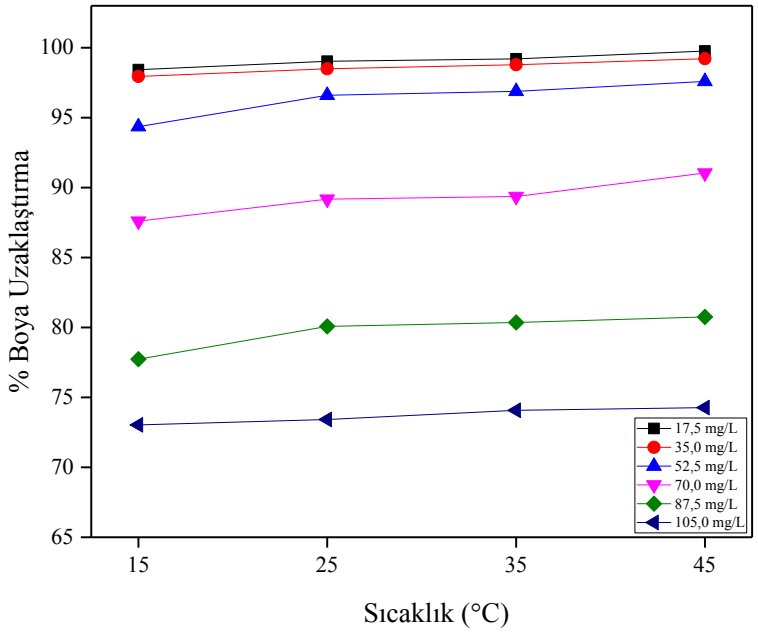


Şekil 5.29. Uzaklaştırılan boya yüzdesine başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi (Çalkalama hızı: 150 rpm, sıcaklık: 25 °C, pH: Boya başlangıç pH'sı, Adsorban Konsantrasyonu: 0,015 g/50 mL)

Şekil 5.29'da görüldüğü üzere, düşük başlangıç boya konsantrasyonlarında (17,5-35,0 ve 52,5 mg/L) uzaklaştırılan boya yüzdesi sırasıyla 99,03-98,03 ve 97,21 olarak gerçekleşirken, başlangıç boya konsantrasyonunun artması (70,0-87,5 ve 105 mg/L) ile uzaklaştırılan boya yüzdesi sırasıyla 89,15-83,12 ve 77,45 olarak gerçekleşmiştir.

5.2.1.4. Adsorpsiyona sıcaklığın etkisi

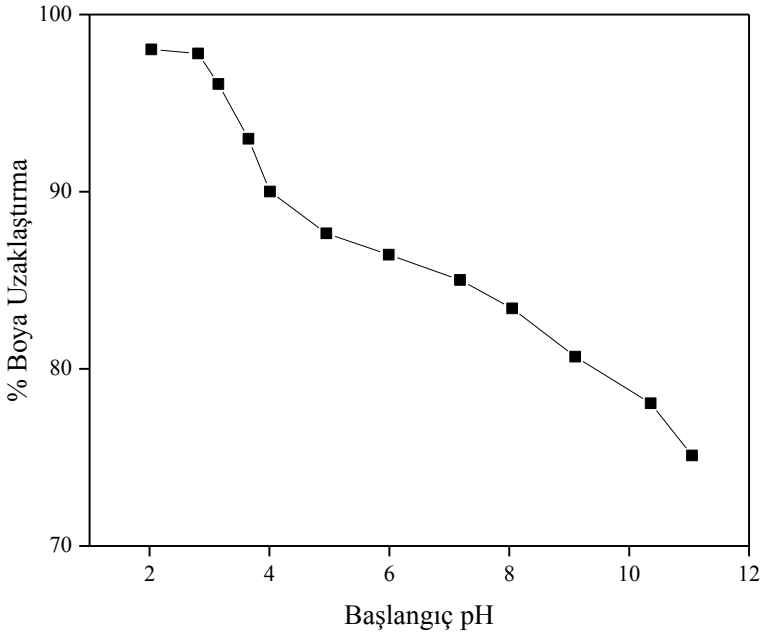
Farklı başlangıç boya konsantrasyonlarında sırasıyla 15 °C, 25 °C, 35 °C ve 45 °C sıcaklıkta aktif karbon üzerinde MY adsorpsiyonu; 150 rpm çalkalama hızında, 25 °C sıcaklıkta, boya başlangıç pH değerinde ve 0,015 g/50 mL adsorban konsantrasyonunda incelenmiş ve Şekil 5.30'da gösterilmiştir.



Şekil 5.30. Farklı boya konsantrasyonları için uzaklaştırılan boya yüzdesine sıcaklığın etkisi
(Çalkalama hızı: 150 rpm, pH: Boya başlangıç pH'sı, Adsorban Konsantrasyonu: 0,015 g/50 mL)

Şekil 5.30'da görüldüğü üzere, sıcaklığın adsorpsiyon üzerinde gözlenebilir ve olumlu bir etkisinin olduğu görülmektedir. 17,5 mg/L boya konsantrasyonu için 15 °C'ta uzaklaştırılan boya yüzdesi 98,43 iken, 45 °C'ta bu değer 99,76'ya yükselmiştir. Aynı şekilde 35,0 mg/L boya konsantrasyonu için 15 °C'ta uzaklaştırılan boya yüzdesi 97,95 iken, 45 °C'ta bu değer 99,21'e, 52,5 mg/L boya konsantrasyonu için 15 °C'ta uzaklaştırılan boya yüzdesi 94,36 iken, 45 °C'ta bu değer 97,59'a, 70,0 mg/L boya konsantrasyonu için 15 °C'ta uzaklaştırılan boya yüzdesi 87,60 iken, 45 °C'ta bu değer 91,04'e, 87,5 mg/L boya konsantrasyonu için 15 °C'ta uzaklaştırılan boya yüzdesi 77,73 iken, 45 °C'ta bu değer 80,75'e ve son olarak 105,0 mg/L boya konsantrasyonu için 15 °C'ta uzaklaştırılan boya yüzdesi 73,03 iken, 45 °C'ta bu değer 74,27'ye yükselerek sıcaklık artışı ile yükseliş eğilimi göstermiştir.

5.2.1.5. Başlangıç pH'sının etkisi

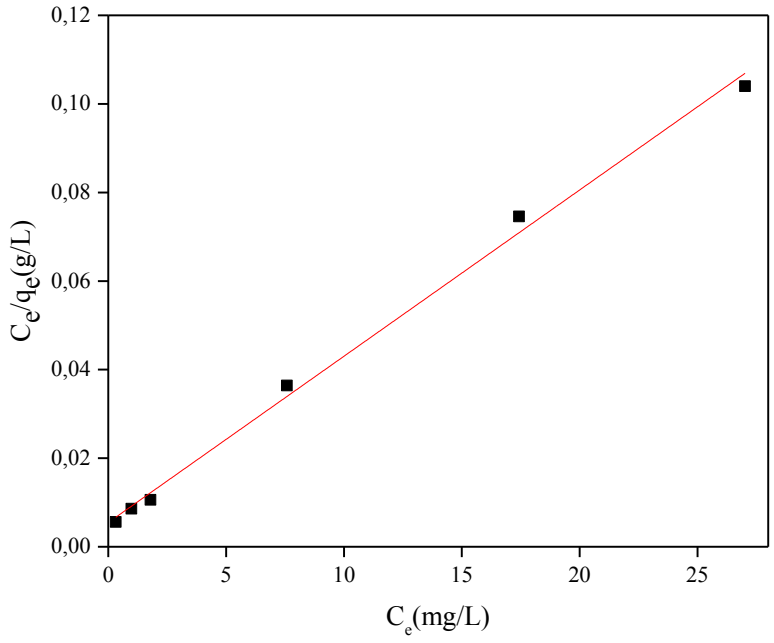


Şekil 5.31. Uzaklaştırılan boya yüzdesine başlangıç pH'sının etkisi
(Çalkalama hızı: 150 rpm, Adsorban Konsantrasyonu: 0,015 g/50 mL, Boya Konsantrasyonu: 35 mg/L, Sıcaklık: 25 °C)

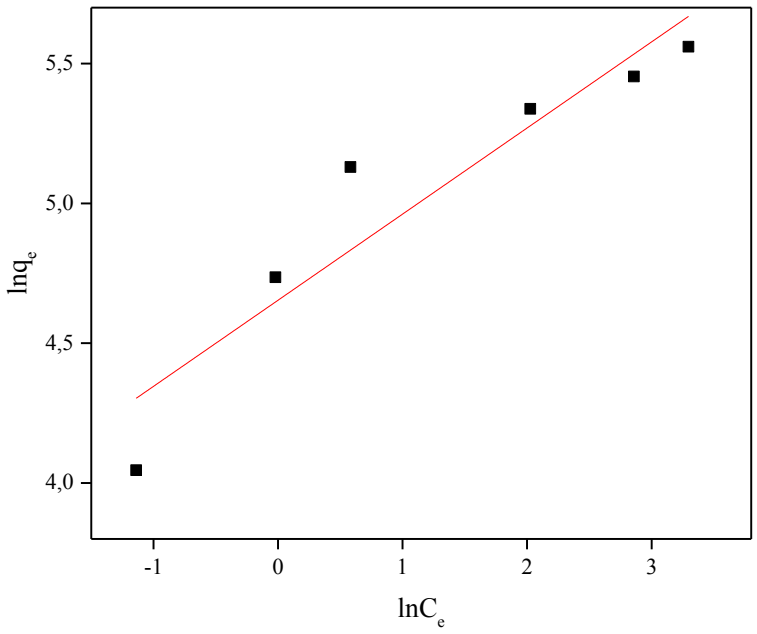
Şekil 5.31'de görüldüğü gibi pH 2'den pH 11 değerine ulaşıldığında, uzaklaştırılan boya da % 98,03'ten % 75,11'e azalmaktadır. Sıfır yük noktası (pH_{PZC}) yüzey yükü hakkında bilgi verir ve TmAC için 7,33 olarak belirlenmiştir. $pH_{(nihai)}$ değeri $pH_{(başlangıç)}$ değerine eşitse, bu pH değeri pH_{PZC} olarak kabul edilir. pH_{PZC}'de yüzey yükü nötrdür, bu nedenle TmAC'nin pH 7,33 değerindeki yüzey yükü nötrdür. 7,33'ün altındaki pH değerlerinde, TmAC yüzeyi pozitif olarak yüklenecektir. Diğer taraftan, 7,33'ün üzerindeki pH değerlerinde ise TmAC yüzeyi negatif olarak yüklenecektir. Bu durum, MY molekülleri anyonik olduğundan, TmAC üzerindeki MY adsorpsiyonunun pH 7,33'ün altında artacağı ve 7,33'ün altındaki pH değerlerinde negatif yüklü MY ile TmAC arasındaki elektrostatik çekimin etkili olduğu anlamına gelir. Tersine, TmAC üzerindeki MY adsorpsiyonu, pH 7,33'ün üzerindeki pH değerlerinde negatif yüklü olan MY ve TmAC arasındaki elektrostatik itme nedeniyle pH 7,33'ün üzerinde azalır.

5.2.1.6. Adsorpsiyon izotermleri

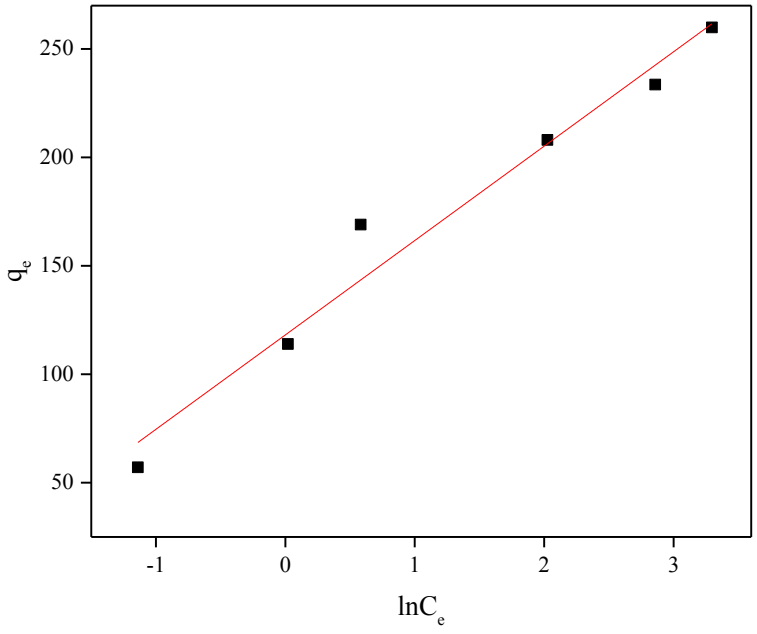
Adsorpsiyon izotermleri ve bu izotermlerden türetilen sabitler, MY moleküllerinin TmAC yüzeyine bağlanma mekanizmasının aydınlatılmasında önemli bir yer tutmaktadır. Bu sebeple, MY adsorpsiyonuna ait deneysel veriler kullanılarak 4 farklı izotermin (Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich) sırasıyla Şekil 5.32, 5.33, 5.34 ve 5.35'te grafiği çizildi ve bu grafiklerden izotermlere ait sabitler hesaplandı. Hesaplanan sabitler Çizelge 5.7'de verilmektedir.



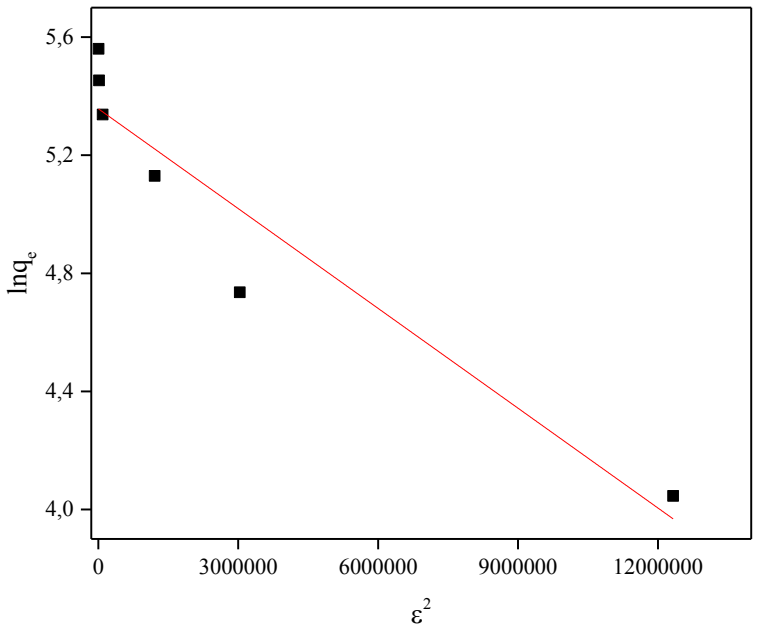
Şekil 5.32. 25 °C'ta TmAC üzerindeki MY adsorpsiyonunun Langmuir izotermi



Şekil 5.33. 25 °C'ta TmAC üzerindeki MY adsorpsiyonunun Freundlich izotermi



Şekil 5.34. 25 °C'ta TmAC üzerindeki MY adsorpsiyonunun Temkin izotermi



Şekil 5.35. 25 °C'ta TmAC üzerindeki MY adsorpsiyonunun Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi

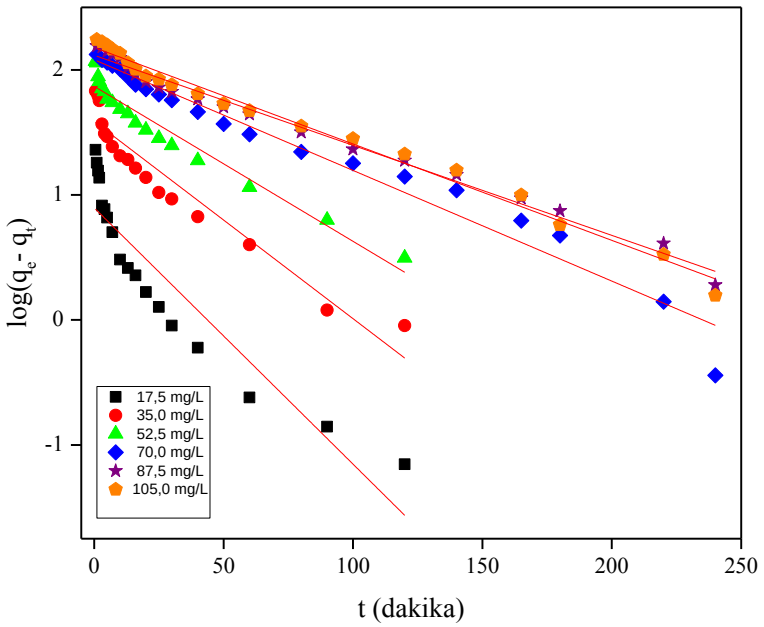
Çizelge 5.7. 25 °C'ta TmAC üzerindeki MY adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelleri için sabitler ve korelasyon katsayıları

Langmuir Sabitleri					**Freundlich Sabitleri**		
Sıcaklık (°C)	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	R_L	1/n	K_F (mg/g)(L/mg)$^{1/n}$	R^2
25	266,67	0,6856	0,9952	0< R_L<1	0,3079	104,97	0,8579

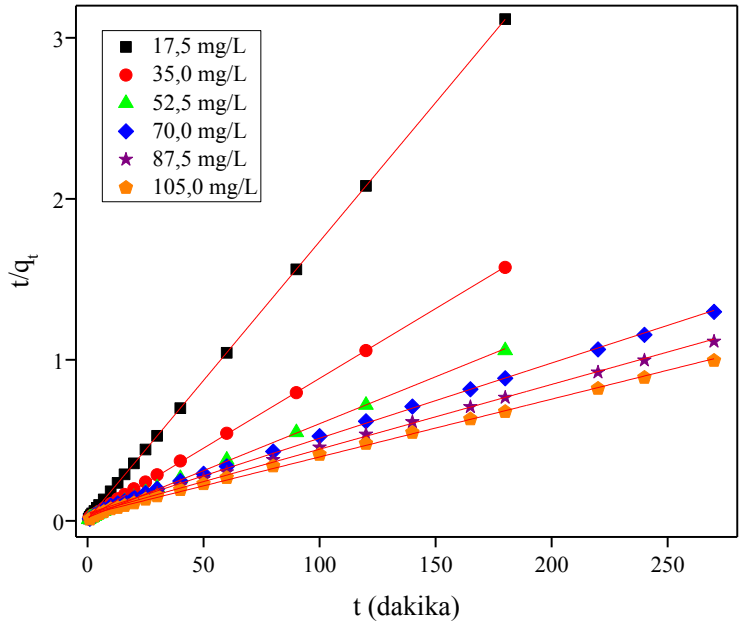
Temkin				**Dubinin-Radushkevich (D-R)**			
Sıcaklık (°C)	A_T (L/g)	B_T (J/mol)	R^2	q_d (mg/g)	β (mol^2/kJ^2)	E (kJ/mol)	R^2
25	15,114	56,932	0,9619	212,19	1,1272x10^{-7}	2,106	0,8892

5.2.1.7. Adsorpsiyon kinetiği

MY'nin farklı konsantrasyonları için deneysel veriler yardımıyla yalancı-birinci derece ve yalancı-ikinci derece kinetik model kullanılarak bağlanma mekanizmasının hangi kinetik modelle uyumlu olduğu araştırıldı. Elde edilen sonuçların Şekil 5.36 ve 5.37'de grafiği çizilerek, bu grafiklerden kinetik modelllere ait parametreler ve korelasyon katsayıları hesaplandı. Hesaplanan sabitler Çizelge 5.8'de verilmektedir.



Şekil 5.36. 25 °C'ta TmAC üzerindeki MY adsorpsiyonunun yalancı-birinci derece hız grafikleri



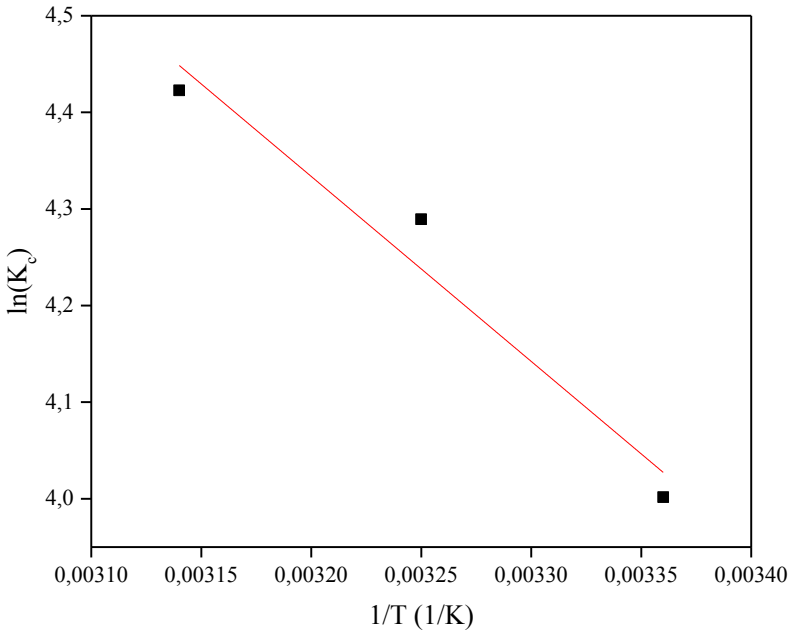
Şekil 5.37. 25 °C'ta TmAC üzerindeki MY adsorpsiyonunun yalancı-ikinci derece hız grafikleri

Çizelge 5.8. 25 °C'ta TmAC üzerindeki MY adsorpsiyonunun Yalancı-birinci derece ve Yalancı-ikinci derece kinetik modellere ait sabitler ve korelasyon katsayıları

		Yalancı-Birinci Derece			**Yalancı-İkinci Derece**		
C_0 (mg/L)	**q_{exp} (mg/g)**	q_e (mg/g)	k_1 (dak^{-1})	R^2	q_e (mg/g)	k_2 (g mg^{-1} dak^{-1}) (x10^{-3})	R^2
17,5	**57,14**	7,880	0,0472	0,85108	57,971	29,52	1,00000
35,0	**113,95**	38,675	0,0363	0,91181	115,340	4,09	0,99981
52,5	**169,03**	73,877	0,0286	0,93993	171,527	1,67	0,99900
70,0	**208,07**	120,526	0,0204	0,96456	214,133	0,48	0,99873
87,5	**233,57**	130,828	0,0166	0,98608	248,756	0,38	0,99842
105,0	**259,93**	150,872	0,0178	0,98674	278,552	0,34	0,99837

5.2.1.8. Adsorpsiyon termodinamiği

TmAC üzerindeki MY adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler Eşitlik 2.18, 2.19, 2.20 kullanılarak hesaplandı. $\ln K_C$ değerlerine karşılık $^1/_T$ grafiği Şekil 5.38'de ve termodinamik parametreler ise Çizelge 5.9'da verilmektedir.



Şekil 5.38. TmAC üzerindeki MY adsorpsiyonunun Van't Hoff grafiği

Çizelge 5.9. TmAC üzerindeki MY adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

Sıcaklık (K)	ΔG° (kJmol^{-1})	ΔH° (kJmol^{-1})	ΔS° (kJmol^{-1}K^{-1})
298	-9,91	15,92	0,087
308	-10,98		
318	-11,69		

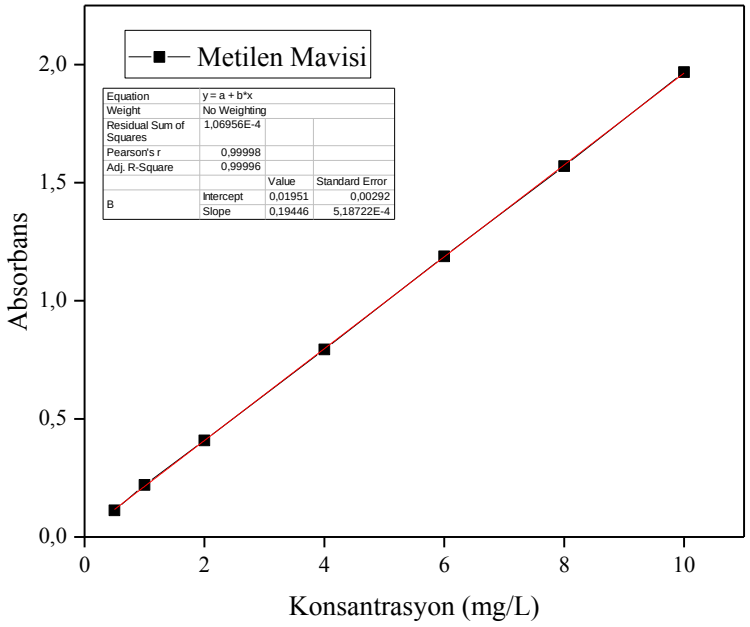
5.2.2. Metilen mavisi (MB) adsorpsiyonu

Katyonik bir boyarmadde olan Metilen Mavisi (MB) hassas terazide 0,5 g tartılarak çözüldü ve balon jojede destile su ile 1000 ppm (1000 mL) olacak şekilde

boyarmadde stok çözeltisi hazırlandı. Stok çözeltiden destile su ile seyreltmeler yapılarak belirlenen konsantrasyonlarda standart çözeltiler elde edildi. Bu standart çözeltilerin UV-vis spektrofotometrede 664 nm'de absorbans değerleri ölçülerek kalibrasyon grafiği çizildi. Elde edilen kalibrasyon doğrusu Şekil 5.39'da gösterilmiştir.

Kalibrasyon Denklemi;

A= 0,01951 + 0,19446*C

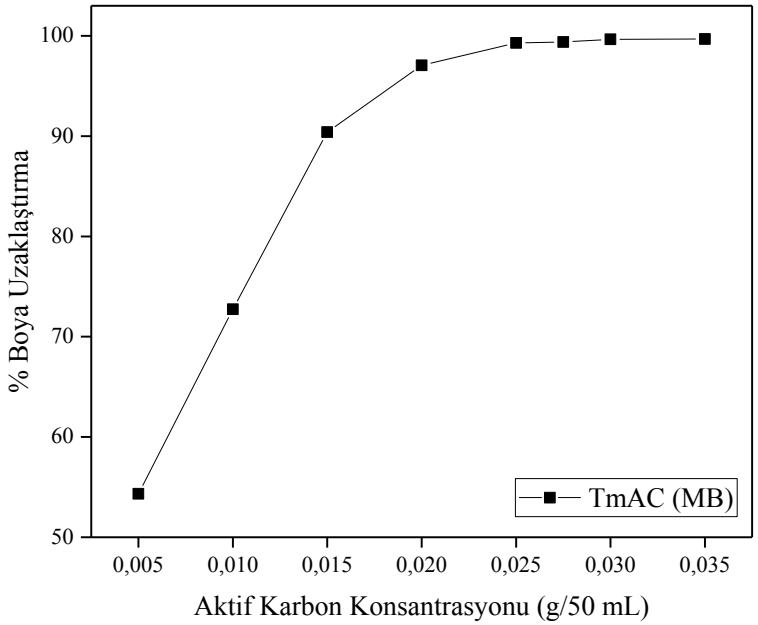


Şekil 5.39. TmAC üzerinde MB adsorpsiyonunun kalibrasyon eğrisi

Adsorpsiyon deneylerinde başlangıçtaki ve adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonraki MB konsantrasyonunu hesaplamak için Şekil 5.39'da gösterilen kalibrasyon eğrisinden elde edilen kalibrasyon denklemi kullanıldı.

5.2.2.1. Aktif karbon konsantrasyonunun etkisi

Aktif karbon konsantrasyonunun uzaklaştırılan boya yüzdesine etkisi 150 rpm çalkalama hızında, 25 °C sıcaklıkta ve boya başlangıç pH değerinde gerçekleştirilmiş ve Şekil 5.40'ta gösterilmiştir.

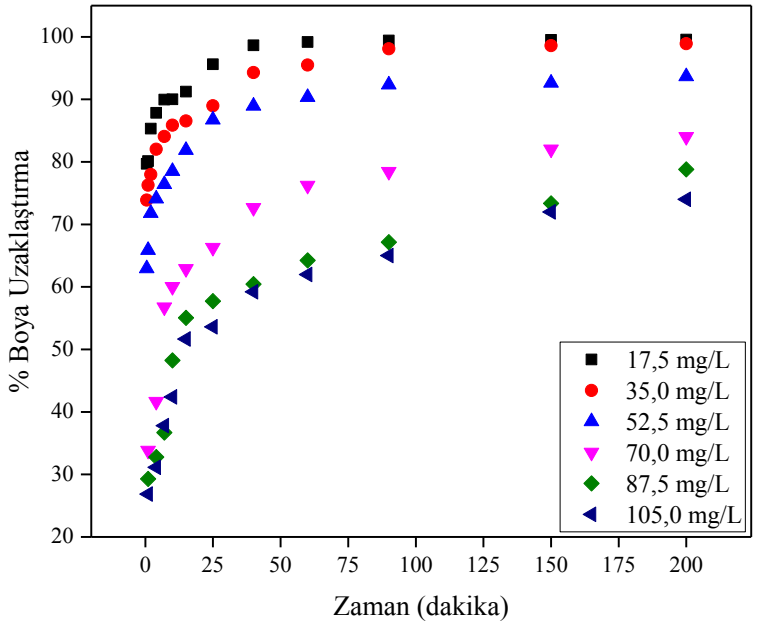


Şekil 5.40. Aktif karbon konsantrasyonu ile uzaklaştırılan boya yüzdesinin ilişkisi (Çalkalama hızı: 150 rpm, sıcaklık: 25 °C, pH: Boya başlangıç pH'sı)

Şekil 5.40'ta görüldüğü üzere, aktif karbon konsantrasyonu 0,005 g/50 mL'den 0,025 g/50 mL'ye kadar arttırıldığında uzaklaştırılan boya yüzdesi de 54,34'ten 99,29'a kadar dikkate değer bir biçimde artmıştır. Aktif karbon konsantrasyonunun 0,025 g/50mL'den sonraki değerlerinde (0,0275 g/50mL'den 0,035 g/50mL'ye kadar) uzaklaştırılan boya yüzdesinde belirgin bir değişim olmamıştır. Bu sebeple adsorban konsantrasyonu 0,025 g/50 mL olarak belirlenmiştir.

5.2.2.2. Temas süresinin etkisi

Uzaklaştırılan boya yüzdesine, temas süresinin etkisi; 150 rpm çalkalama hızında, 25 °C sıcaklıkta, boya başlangıç pH değerinde ve 0,025 g/50 mL adsorban konsantrasyonunda incelenmiş ve Şekil 5.41'de gösterilmiştir.

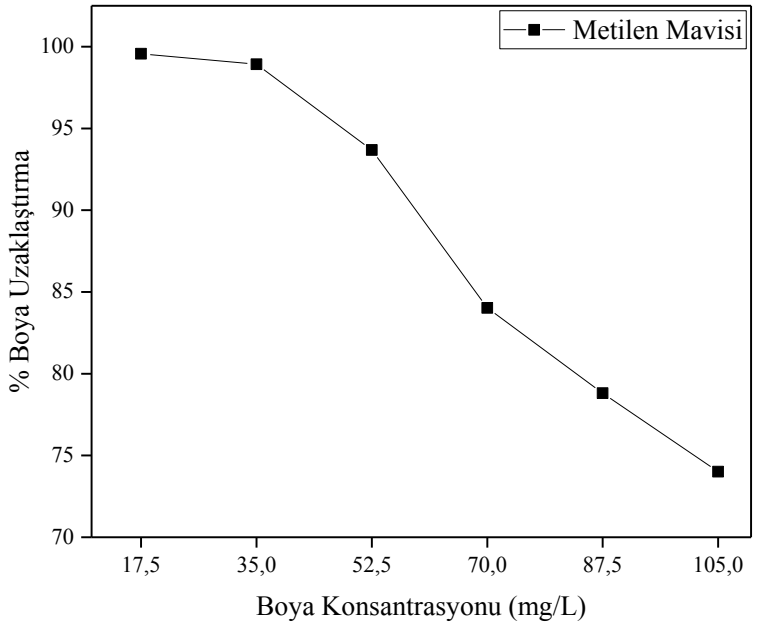


Şekil 5.41. Temas süresinin uzaklaştırılan boya yüzdesine etkisi
(Çalkalama hızı: 150 rpm, sıcaklık: 25 °C, pH: Boya başlangıç pH'sı, Adsorban Konsantrasyonu: 0,025 g/50 mL)

Şekil 5.41'de görüldüğü üzere, tüm başlangıç boya konsantrasyonlarında (17,5 mg/L'den 105,0 mg/L'ye kadar) adsorpsiyon denge süresi 200 dakika ve uzaklaştırılan boya yüzdeleri sırasıyla 99,57-98,92-93,68-84,02-78,81 ve 74,01 olarak gerçekleşmiştir.

5.2.2.3. Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi

Uzaklaştırılan boya yüzdesine, başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi; 150 rpm çalkalama hızında, 25 °C sıcaklıkta, boya başlangıç pH değerinde ve 0,025 g/50 mL adsorban konsantrasyonunda incelenmiş ve Şekil 5.42'de gösterilmiştir.

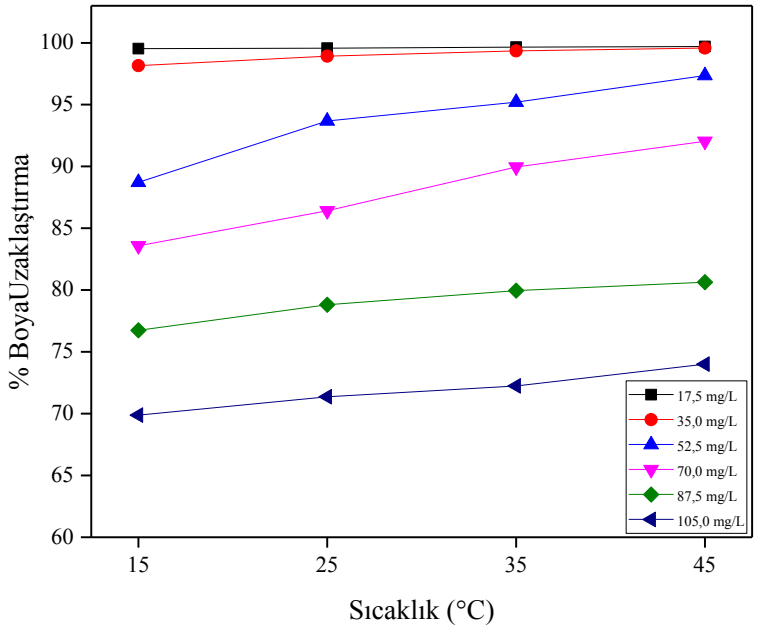


Şekil 5.42. Uzaklaştırılan boya yüzdesine başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi (Çalkalama hızı: 150 rpm, sıcaklık: 25 °C, pH: Boya başlangıç pH'sı, Adsorban Konsantrasyonu: 0,025 g/50 mL)

Şekil 5.42'de görüldüğü üzere, düşük başlangıç boya konsantrasyonlarında (17,5-35,0 ve 52,5 mg/L) uzaklaştırılan boya yüzdesi sırasıyla 99,57-98,92 ve 93,68 olarak gerçekleşirken, başlangıç boya konsantrasyonunun artması (70,0-87,5 ve 105 mg/L) ile uzaklaştırılan boya yüzdesi sırasıyla 84,02-78,81 ve 74,01 olarak gerçekleşmiştir.

5.2.2.4. Adsorpsiyona sıcaklığın etkisi

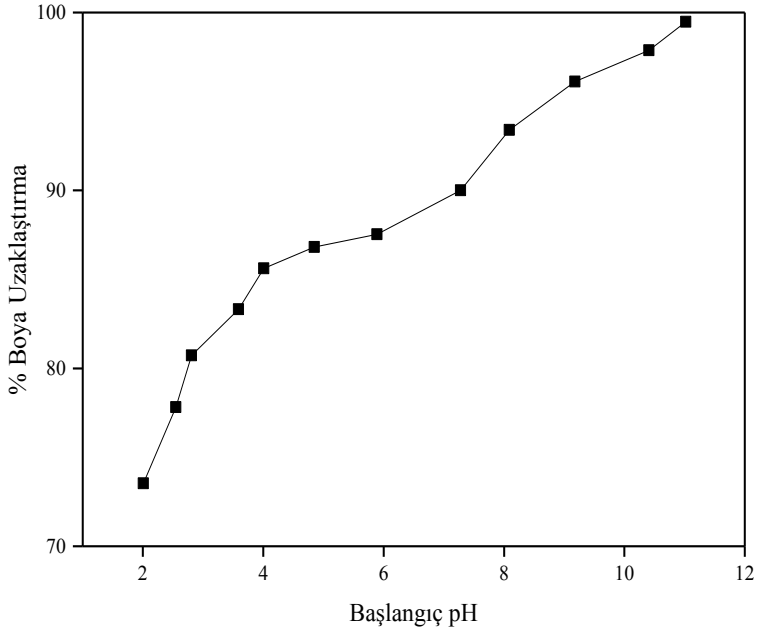
Farklı başlangıç boya konsantrasyonlarında sırasıyla 15 °C, 25 °C, 35 °C ve 45 °C sıcaklıkta aktif karbon üzerinde MB adsorpsiyonu; 150 rpm çalkalama hızında, 25 °C sıcaklıkta, boya başlangıç pH değerinde ve 0,025 g/50 mL adsorban konsantrasyonunda incelenmiş ve Şekil 5.43'te gösterilmiştir.



Şekil 5.43. Farklı boya konsantrasyonları için uzaklaştırılan boya yüzdesine sıcaklığın etkisi
(Çalkalama hızı: 150 rpm, pH: Boya başlangıç pH'sı, Adsorban Konsantrasyonu: 0,025 g/50 mL)

Şekil 5.43'te görüldüğü üzere, sıcaklığın adsorpsiyon üzerinde gözlenebilir ve olumlu bir etkisinin olduğu görülmektedir. 17,5 mg/L boya konsantrasyonu için 15 °C'ta uzaklaştırılan boya yüzdesi 99,53 iken, 45 °C'ta bu değer 99,70'e yükselmiştir. Aynı şekilde 35,0 mg/L boya konsantrasyonu için 15 °C'ta uzaklaştırılan boya yüzdesi 98,16 iken, 45 °C'ta bu değer 99,58'e, 52,5 mg/L boya konsantrasyonu için 15 °C'ta uzaklaştırılan boya yüzdesi 88,72 iken, 45 °C'ta bu değer 97,36'ya, 70,0 mg/L boya konsantrasyonu için 15 °C'ta uzaklaştırılan boya yüzdesi 83,58 iken, 45 °C'ta bu değer 92,04'e, 87,5 mg/L boya konsantrasyonu için 15 °C'ta uzaklaştırılan boya yüzdesi 76,74 iken, 45 °C'ta bu değer 80,64'e ve son olarak 105,0 mg/L boya konsantrasyonu için 15 °C'ta uzaklaştırılan boya yüzdesi 69,88 iken, 45 °C'ta bu değer 74,01'e yükselerek sıcaklık artışı ile yükseliş eğilimi göstermiştir.

5.2.2.5. Başlangıç pH'sının etkisi

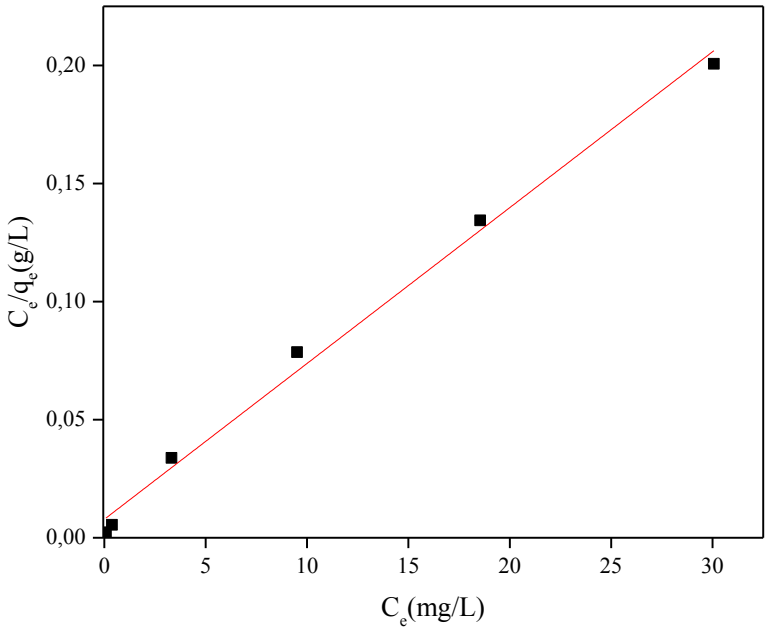


Şekil 5.44. Uzaklaştırılan boya yüzdesine başlangıç pH'sının etkisi
(Çalkalama hızı: 150 rpm, Adsorban Konsantrasyonu: 0,025 g/50 mL, Boya Konsantrasyonu: 35 mg/L, Sıcaklık: 25 °C)

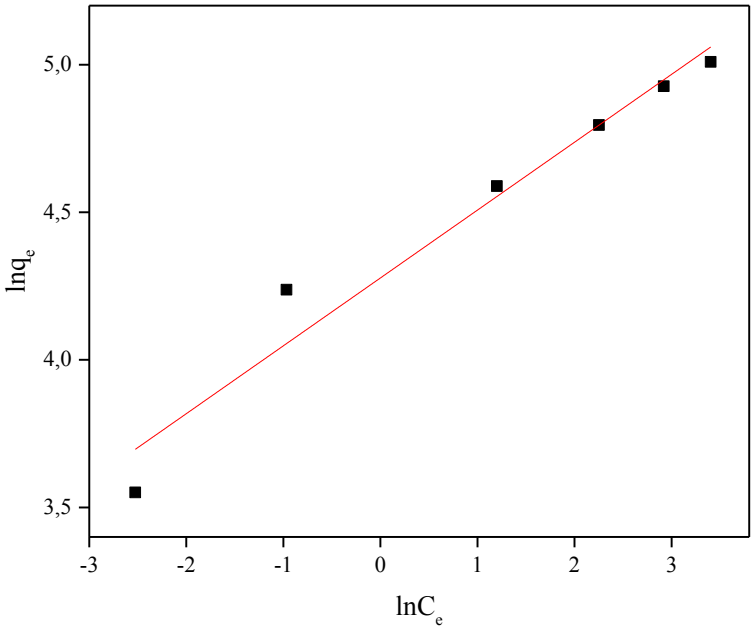
Şekil 5.44'te görüldüğü gibi pH 2'den pH 11 değerine ulaşıldığında, uzaklaştırılan boya da %73,54'ten %99,48'e artmaktadır. Sıfır yük noktası (pH_{PZC}) yüzey yükü hakkında bilgi verir ve TmAC için 7,33 olarak belirlenmiştir. $pH_{(nihai)}$ değeri $pH_{(başlangıç)}$ değerine eşitse, bu pH değeri pH_{PZC} olarak kabul edilir. pH_{PZC}'de yüzey yükü nötrdür, bu nedenle TmAC'nin pH 7,33 değerindeki yüzey yükü nötrdür. 7,33'ün altındaki pH değerlerinde, TmAC yüzeyi pozitif olarak yüklenecektir. Diğer taraftan, 7,33'ün üzerindeki pH değerlerinde ise TmAC yüzeyi negatif olarak yüklenecektir. Bu durum, MB molekülleri katyonik olduğundan, TmAC üzerindeki MB adsorpsiyonunun pH 7,33'ün altında azalacağı ve 7,33'ün altındaki pH değerlerinde pozitif yüklü MB ile TmAC arasındaki elektrostatik itmenin etkili olduğu anlamına gelir. Tersine, TmAC üzerindeki MB adsorpsiyonu, pH 7,33'ün üzerindeki pH değerlerinde pozitif yüklü olan MB ve TmAC arasındaki elektrostatik çekim nedeniyle pH 7,33'ün üzerinde artar.

5.2.2.6. Adsorpsiyon izotermleri

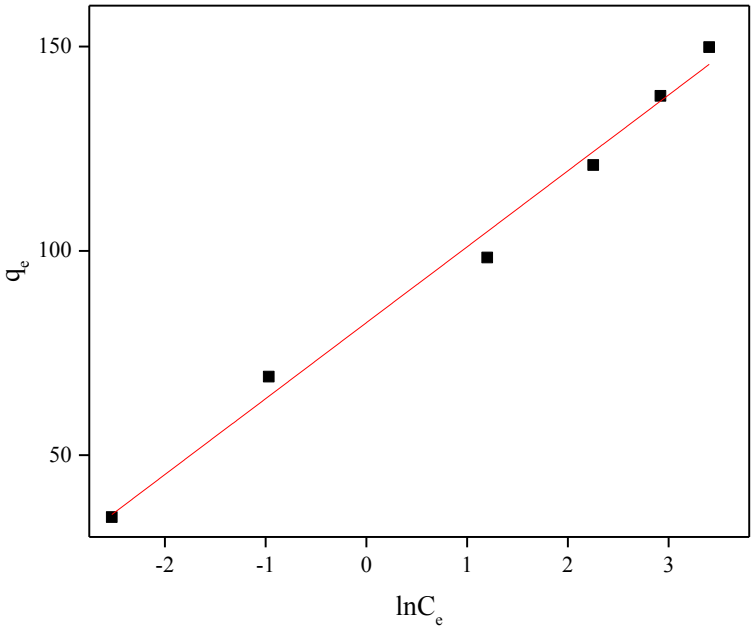
Adsorpsiyon izotermleri ve bu izotermlerden türetilen sabitler, MB moleküllerinin TmAC yüzeyine bağlanma mekanizmasının aydınlatılmasında tıpkı MY'de olduğu gibi önemli bir yer tutmaktadır. Bu sebeple, MB adsorpsiyonuna ait deneysel veriler kullanılarak 4 farklı izotermin (Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich) sırasıyla Şekil 5.45, 5.46, 5.47 ve 5.48'de grafiği çizildi ve bu grafiklerden izotermlere ait sabitler hesaplandı. Hesaplanan sabitler Çizelge 5.10'da verilmektedir.



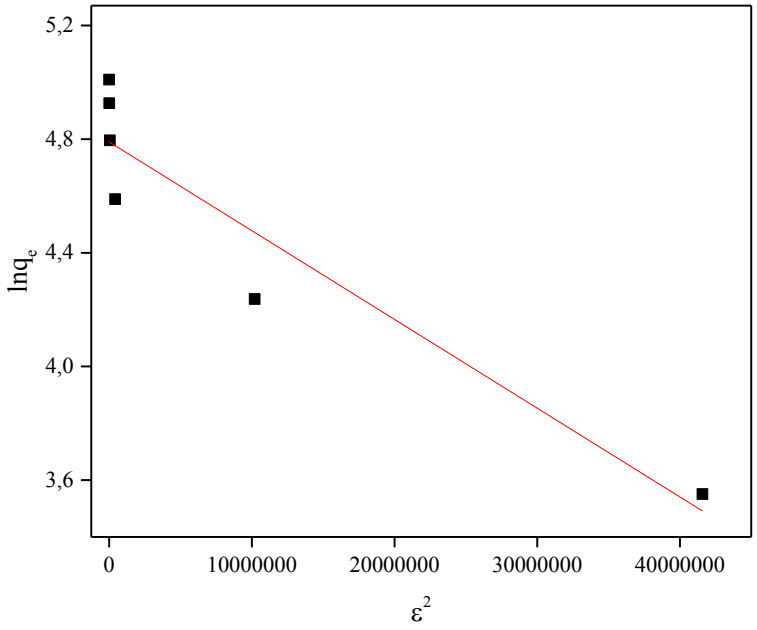
Şekil 5.45. 25 °C'ta TmAC üzerindeki MB adsorpsiyonunun Langmuir izotermi



Şekil 5.46. 25 °C'ta TmAC üzerindeki MB adsorpsiyonunun Freundlich izotermi



Şekil 5.47. 25 °C'ta TmAC üzerindeki MB adsorpsiyonunun Temkin izotermi



Şekil 5.48. 25 °C'ta TmAC üzerindeki MB adsorpsiyonunun Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi

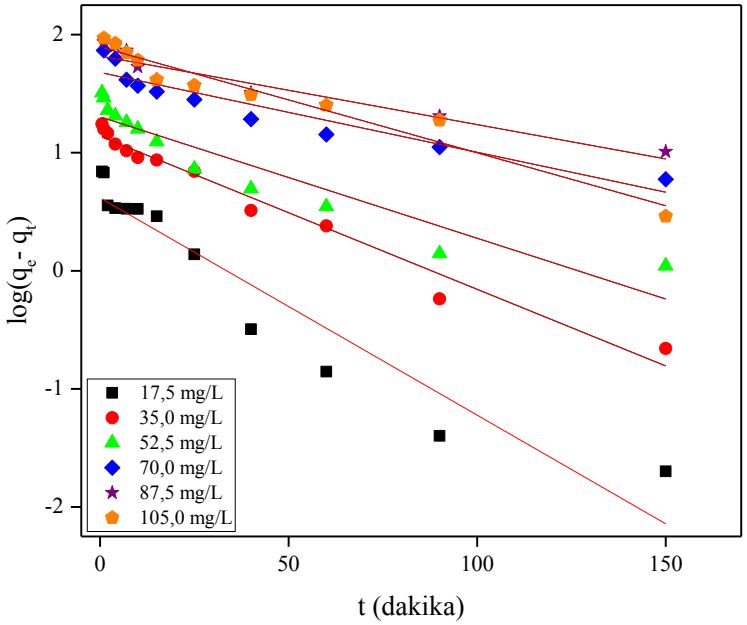
Çizelge 5.10. 25 °C'ta TmAC üzerindeki MB adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelleri için sabitler ve korelasyon katsayıları

Langmuir Sabitleri					**Freundlich Sabitleri**		
Sıcaklık (°C)	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	R_L	1/n	K_F (mg/g)(L/mg)$^{1/n}$	R^2
25	151,52	0,8462	0,9924	$0< R_L<1$	0,2299	72,06	0,9511

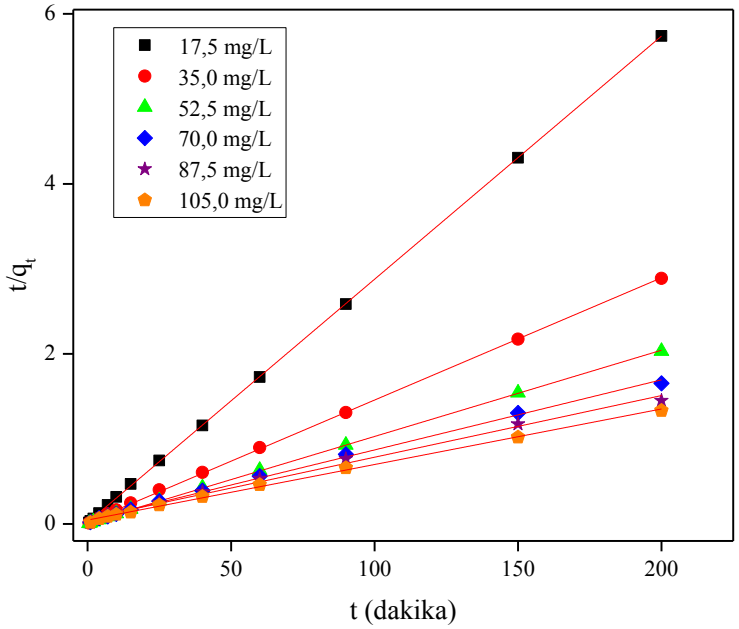
Temkin				**Dubinin-Radushkevich (D-R)**			
Sıcaklık (°C)	A_T (L/g)	B_T (J/mol)	R^2	q_d (mg/g)	β (mol^2/kJ^2)	E (kJ/mol)	R^2
25	84,422	133,35	0,9877	120,36	3,1239x10^{-8}	4,002	0,8665

5.2.2.7. Adsorpsiyon kinetiği

MB'nin farklı konsantrasyonları için deneysel veriler yardımıyla yalancı-birinci derece ve yalancı-ikinci derece kinetik model kullanılarak bağlanma mekanizmasının hangi kinetik modelle uyumlu olduğu araştırıldı. Elde edilen sonuçların Şekil 5.49 ve 5.50'de grafiği çizilerek, bu grafiklerden kinetik modelllere ait parametreler ve korelasyon katsayıları hesaplandı. Hesaplanan sabitler Çizelge 5.11'de verilmektedir.



Şekil 5.49. 25 °C'ta TmAC üzerindeki MB adsorpsiyonunun yalancı-birinci derece hız grafikleri



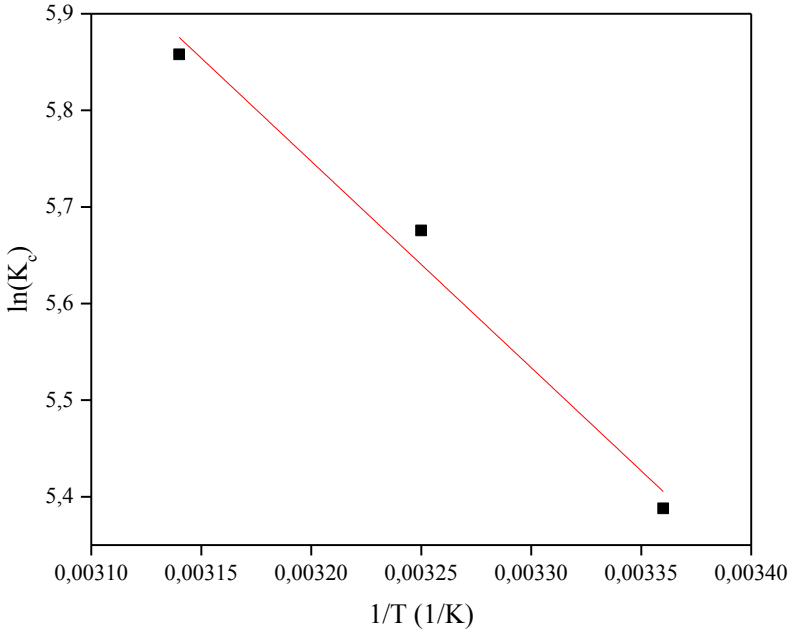
Şekil 5.50. 25 °C'ta TmAC üzerindeki MB adsorpsiyonunun yalancı-ikinci derece hız grafikleri

Çizelge 5.11. 25 °C'ta TmAC üzerindeki MB adsorpsiyonunun Yalancı-birinci derece ve Yalancı-ikinci derece kinetik modellere ait sabitler ve korelasyon katsayıları

		Yalancı-Birinci Derece			**Yalancı-İkinci Derece**		
C_0 (mg/L)	**q_{exp} (mg/g)**	q_e (mg/g)	k_1 (dak^{-1})	R^2	q_e (mg/g)	k_2 (g mg^{-1} dak^{-1}) (x10^{-3})	R^2
17,5	**34,84**	4,144	0,0424	0,90563	34,953	45,91	0,99996
35,0	**69,24**	13,820	0,0299	0,97172	69,541	10,62	0,99980
52,5	**98,36**	20,155	0,0237	0,87617	98,522	7,10	0,99984
70,0	**120,98**	47,845	0,0156	0,88247	121,212	1,48	0,99781
87,5	**137,92**	65,993	0,0134	0,89035	137,931	0,84	0,99401
105,0	**149,86**	78,583	0,0206	0,94203	153,139	0,93	0,99807

5.2.2.8. Adsorpsiyon termodinamiği

TmAC üzerindeki MB adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler Eşitlik 2.18, 2.19, 2.20 kullanılarak hesaplandı. $\ln K_C$ değerlerine karşılık $^1/_T$ grafiği Şekil 5.51'de ve termodinamik parametreler ise Çizelge 5.12'de verilmektedir.



Şekil 5.51. TmAC üzerindeki MB adsorpsiyonunun Van't Hoff grafiği

Çizelge 5.12. TmAC üzerindeki MB adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

Sıcaklık (K)	ΔG° (kJmol^{-1})	ΔH° (kJmol^{-1})	ΔS° (kJmol^{-1}K^{-1})
298	-13,35	17,76	0,105
308	-14,53		
318	-15,49		

5.3. Tartışma ve Öneriler

Tarımsal bir atık olan Siyez (*Triticum monococcum L.*) buğday kavuzundan aktif karbon üretiminin gerçekleştirilmesi ile ilk aşaması gerçekleştirilen bu çalışmada atık sulardan anyonik bir boyarmadde olan MY'nin ve katyonik bir boyarmadde olan MB'nin adsorpsiyon işlemi ile uzaklaştırılması ikinci aşama olarak incelenmiştir.

Başlangıç maddesinin aktif karbon üretim aşamasına geçmeden önce Termogravimetrik/Diferansiyel termal analizi gerçekleştirilerek karbonizasyon işlemi için uygun sıcaklık aralıkları belirlenmiştir. Şekil 5.1'den elde edilen verilere dayanarak, karbonizasyon işleminin 400-700 °C aralığında yapılmasının uygun olacağı kararlaştırılmıştır. Kimyasal aktivasyon işlemi için Siyez buğday kavuzunun 0,5 ile 3 arasında değişen oranlarda $ZnCl_2$ ile 100 °C'ta 1 saat reflux işlemi uygulanıp sonrasında petri kaplarına alınarak 95 °C'ta kurutulup bu sıcaklık aralıklarında sabit zaman (1 saat) uygulanarak gerçekleştirilen karbonizasyon işlemleri sonucu elde edilen aktif karbonların yüzey özellikleri ve verimleri Çizelge 5.1, 5.2, 5.3 ve 5.4'te verilmiştir. Bu çizelgelerin kaynak araştırmasında verilen BET yüzey alanları ile karşılaştırılarak değerlendirilmesi ışığında Çizelge 5.2'de 500 °C'ta karbonizasyon, $ZnCl_2$/Siyez oranı 2 alınarak elde edilen 1321,007 m^2/g BET yüzey alanına sahip aktif karbonun en uygun şartları taşıdığı belirlenmiştir. Ayrıca Şekil 5.8'de verilen N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi incelendiğinde 0,5 aktifleyici oranında mikropor yapıların vermiş olduğu Tersinir Tip I izotermlere benzediği ancak aktifleyici oranı 2 olduğunda mezopor yapıların artarak Tip IV izotermlerine benzediği görülmektedir. Histerezis döngülerinin Tip H4 döngüsüne benzediği ve por şeklinin dar bir kılcal yarılmaya benzediği anlaşılmaktadır. Şekil 5.9'da gösterilen 500 °C'ta elde edilen aktif karbonların gözenek genişliğine karşı artan gözenek hacimleri de 400 ve 700 °C'ta elde edilen aktif karbonlardan yüksek, 600 °C'ta elde edilen aktif karbonla benzer özellik göstermektedir. Gözeneklerin 1,5-25 nm arasında dağılım göstermesiyle mikropor ve mezopor yapılara sahip aktif karbonlar elde edildiği söylenebilir. Son olarak 400-700 °C arasında en yüksek yüzey alanı elde edilen aktif karbonların Şekil 5.6, 5.10, 5.14 ve 5.18'de kimyasal karışım oranına karşı gözenek hacimleri incelendiğinde Şekil 5.10'da verilen kimyasal karışım oranı 2 olan ve bu çalışmada optimum olarak seçilen aktif karbon olduğu ve mezopor yapıların hâkim olduğu açıkça görülmektedir.

Çizelge 5.5'te başlangıç maddesinin ve bu başlangıç maddesinden elde edilen aktif karbonların elemental analiz sonuçları gösterilmektedir. Başlangıç maddesinde % 40,58 olarak bulunan karbon içeriğinin, optimum kabul edilen 500 °C'ta elde edilen aktif karbonda % 77,33 değerine ulaşması adsorpsiyon işlemi için uygun bir adsorban olabileceğinin göstergesidir. Başlangıç maddesi olan Siyez (*Triticum monococcum L.*) buğday kavuzu ve bu maddenin karbonizasyonu sonucu elde edilen TmAC'nin SEM görüntüleri Şekil 5.19 ve 5.20'de verilmektedir. Şekiller kıyaslandığında ham halin homojen, odunsu ve düz kılcal damarlı yapısının aktif karbona dönüştükten sonra değişime uğradığı, yüzeyde gözenekli yapıların oluştuğu ve homojen yapıdan heterojene doğru bir dönüşüm gerçekleştiği görülmektedir. Ayrıca Çizelge 5.6 ile Şekil 5.21 ve 5.22'de gösterilen SEM analizi ile birlikte gerçekleştirilen EDX analizi sonuçları da elemental analizi doğrular biçimdedir. Şekil 5.23 ve 5.24'te sırasıyla Siyez (*Triticum monococcum L.*) buğday kavuzu ve TmAC'nin FTIR spektrumları gösterilmektedir. Spektrumlar ile fonksiyonel grupların varlığı incelenmiş ve boya moleküllerinin TmAC üzerine bağlanması sırasında etkinliği görülmüştür. İlk aşamada son olarak TmAC'nin sıfır yük noktası pH_{PZC} tayini deneysel olarak gerçekleştirildi ve 7,33 olarak bulundu.

İkinci aşama olarak gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde başlangıç ve adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra MY ve MB konsantrasyonlarını belirleyebilmek için ilk olarak sırasıyla Şekil 5.26 ve 5.39'da verilen kalibrasyon grafiklerinden elde edilen kalibrasyon denklemleri kullanıldı. Şekil 5.27 ve 5.40'ta adsorban konsantrasyonunun etkisi incelendi. 25 °C sıcaklıkta ve boya başlangıç pH'ında gerçekleştirilen deneyler sonucu MY ve MB için TmAC konsantrasyonu sırasıyla 0,015 g/50 mL ve 0,025 g/50 mL olarak belirlendi. Farklı TmAC konsantrasyonlarının belirlenmesi farklı boya içeriklerinden kaynaklanmaktadır. Şekil 5.28 ve 5.41'de Temas süresinin etkisi incelendiğinde; Şekil 5.28'de MY için düşük ve yüksek başlangıç boya konsantrasyonları için adsorpsiyon denge süresi sırasıyla 180 dakika ve 270 dakika olarak gerçekleşirken, Şekil 5.41'de MB için başlangıç boya konsantrasyonlarının tümünde adsorpsiyon denge süresi 200 dakika olarak gerçekleşti. Tüm başlangıç boya konsantrasyonlarında ilk dakikalarda hızlı bir boya uzaklaştırma yüzdesine erişilmesi TmAC üzerinde boyaların bağlanabileceği oldukça fazla boş merkez olduğunu göstermektedir. Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi Şekil 5.29 ve 5.42'de verilmektedir. En düşük 17,5 mg/L boya konsantrasyonları için boya uzaklaştırma % 99

seviyesindeyken, en yüksek 105 mg/L boya konsantrasyonları için boya uzaklaştırma yaklaşık % 75 seviyesinde gerçekleşti. Artan başlangıç boya konsantrasyonu ile azalan uzaklaştırılan boya yüzdesi arasında her iki boya için de benzer bir durum söz konusudur. Adsorpsiyona sıcaklığın etkisi MY ve MB boyaları için farklı başlangıç boya konsantrasyonu için farklı sıcaklıklarda incelendi ve Şekil 5.30 ile 5.43'te gösterildi. MY ve MB'nin TmAC üzerine adsorpsiyonunda tüm başlangıç boya konsantrasyonlarında sıcaklık artışı ile görülen boya uzaklaştırmadaki artış bağlanma mekanizmasının endotermik olduğunun göstergesidir. Şekil 5.31 ve 5.44'te $pH_{(başlangıç)}$ değerinin TmAC üzerindeki sırasıyla MY ve MB adsorpsiyonuna etkisi verilmektedir. Daha önce 7,33 olarak hesaplanan sıfır yük noktası (pH_{PZC}) ile yüzey yükleri değerlendirildiğinde, MY moleküllerinin anyonik karakterde olması sebebiyle TmAC üzerindeki MY adsorpsiyonu (pH_{PZC}) değerinin altındaki değerlerde (pH < 7,33) elektrostatik çekimin etkinliğiyle artacaktır. (pH > 7,33) olması durumunda ise elektrostatik itme nedeniyle azalacaktır. TmAC üzerinde MB adsorpsiyonu için bu açıklamaların tersi durumun geçerli olduğu Şekil 5.44'te açıkça görülmektedir.

TmAC üzerine MY ve MB moleküllerinin bağlanma mekanizması adsorpsiyon izotermleri kullanılarak anlaşılmaya çalışıldı. Bu amaçla MY için Şekil 5.32, 5.33, 5.34 ve 5.35'ten ve MB için Şekil 5.45, 5.46, 5.47 ve 5.48'den sırasıyla verilen Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izotermleri yardımıyla hesaplanan parametreler ve grafiklere ait katsayılar MY için Çizelge 5.7'de ve MB için Çizelge 5.10'da verilmektedir. Çizelgelerde görülen MY için R^2 0,9952 ve MB için R^2 0,9924 değerleri her iki boya için bağlanmanın Langmuir izotermine uygunluk gösterdiği anlaşılmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_{max}) değerleri karşılaştırıldığında MY için elde edilen 266,67 mg/g değeri MB için elde edilen 151,52 mg/g değerinden yüksektir. Çizelge 3.1 ve 3.2'de verilen bilgiler karşılaştırıldığında bu çalışmada Siyez (*Triticum monococcum L.*) buğday kavuzundan elde edilen aktif karbon her iki boyanın adsorpsiyonuna uygun bir adsorban olabilir.

Adsorpsiyon kinetiği, bağlanma mekanizmasının açıklanmasında kullanılan bir diğer çalışma başlığıdır. MY ve MB için farklı başlangıç boya konsantrasyonları için gerçekleştirilen kinetik çalışmalardan elde edilen veriler yalancı-birinci dereceden ve yalancı-ikinci dereceden kinetik modellere uygulandı. MY için Şekil 5.36 ve 5.37'de sonuçlar grafiğe çizilerek sabitler hesaplandı ve Çizelge 5.8'de verildi. Yine aynı şekilde

MB için Şekil 5.49 ve 5.50'deki sonuçlar ise Çizelge 5.11'de verilmektedir. Her iki çizelgede de görüldüğü üzere hem MY hem de MB için tüm boya başlangıç konsantrasyonlarında deneysel olarak hesaplanan q_{exp} değerleri ile yalancı-ikinci derece hız denklemiyle elde edilen adsorplanan miktar q_e değerleri birbirine çok yakındır. Ayrıca yalancı-ikinci derece modelinin korelasyon katsayıları (R^2) yalancı-birinci dereceden büyük ve neredeyse 1'e yakındır. Bu nedenler, her iki boya için yalancı-ikinci dereceden hız denklemenin geçerli olduğunun kanıtıdır.

Son olarak standart entalpi, standart entropi ve standart serbest enerji gibi çeşitli termodinamik parametreler değerlendirildi. TmAC üzerindeki MY ve MB adsorpsiyonuna ait Van't Hoff grafikleri sırasıyla Şekil 5.38 ve 5.51'de verilmektedir ve bu grafiklerden elde edilen veriler yardımıyla hesaplanan parametreler yine sırasıyla Çizelge 5.9 ve 5.12'de gösterilmektedir. Değerlendirmeler ışığında, ΔG° değerlerinin negatif olması MY ve MB'nin TmAC üzerine adsorpsiyonunun kendiliğinden olduğunu veya istemli bir bağlanmayı göstermektedir. Ayrıca, ΔS°'in pozitif değeri, TmAC tarafından MY ve MB adsorpsiyon işlemi sırasında katı/çözelti arayüzü sistemindeki rastgelelikte bir artış olduğunu gösterir. ΔH° değerlerinin de pozitif olması MY ve MB için adsorpsiyonun endotermik olduğunu gösterir. Ayrıca, her iki adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyondur.

Sonuçlar değerlendirildiğinde TmAC hem anyonik ve hem de katyonik boyaların adsorpsiyonunda ucuz, kolay ulaşılabilir, güvenli ve etkin bir adsorban olabilir. Sonraki çalışmalarda atık sulardan ağır metaller, yüzey aktif maddeler ve antibiyotiklerin uzaklaştırılmasındaki etkinliği araştırılabilir. Grafen ile birlikte kullanımında elektrokimyasal özelliklere katkısı da ayrıca incelenebilir.

KAYNAKLAR

Abbas, M., & Trari, M. (2015). Kinetic, equilibrium and thermodynamic study on the removal of Congo Red from aqueous solutions by adsorption onto apricot stone. *Process Safety and Environmental Protection*, *98*, 424-436.

Aguayo-Villarreal, I. A., Hernández-Montoya, V., Bonilla-Petriciolet, A., Tovar-Gómez, R., Ramírez-López, E. M., & Montes-Morán, M. A. (2013). Role of acid blue 25 dye as active site for the adsorption of Cd2+ and Zn2+ using activated carbons. *Dyes and Pigments*, *96*(2), 459-466.

Ahmad, A., Rutten, S., de Waal, L., Vollaard, P., van Genuchten, C., Bruning, H., ... & van der Wal, A. (2020). Mechanisms of arsenate removal and membrane fouling in ferric based coprecipitation–low pressure membrane filtration systems. *Separation and Purification Technology*, *241*, 116644.

Ahmad, M. A., Yusop, M. F. M., Zakaria, R., Karim, J., Yahaya, N. K. E., Yusoff, M. A. M., ... & Abdullah, N. S. (2021). Adsorption of methylene blue from aqueous solution by peanut shell based activated carbon. *Materials Today: Proceedings*, *47*, 1246-1251.

Ahmadpour, A., & Do, D. D. (1997). The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation. *Carbon*, *35*(12), 1723-1732.

Alberti, G., Amendola, V., Pesavento, M., & Biesuz, R. (2012). Beyond the synthesis of novel solid phases: review on modelling of sorption phenomena. *Coordination Chemistry Reviews*, *256*(1-2), 28-45.

Al-Qodah, Z., & Shawabkah, R. (2009). Production and characterization of granular activated carbon from activated sludge. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, *26*, 127-136.

Aluigi, A., Rombaldoni, F., Tonetti, C., & Jannoke, L. (2014). Study of Methylene Blue adsorption on keratin nanofibrous membranes. *Journal of hazardous materials*, *268*, 156-165.

Amalina, F., Abd Razak, A. S., Krishnan, S., Zularisam, A. W., & Nasrullah, M. (2022). Dyes removal from textile wastewater by agricultural waste as an absorbent–A review. *Cleaner Waste Systems*, 100051.

Ayawei, N., Ebelegi, A. N., & Wankasi, D. (2017). Modelling and interpretation of adsorption isotherms. *Journal of chemistry*, *2017*.

Azam, K., Shezad, N., Shafiq, I., Akhter, P., Akhtar, F., Jamil, F., ... & Hussain, M. (2022). A review on activated carbon modifications for the treatment of wastewater containing anionic dyes. *Chemosphere*, 135566.

Azani, M., Silmi, N. F., Chuin, C. T. H., Abdullah, N. S., Sharifuddin, S. S., & Hussin, M. H. (2019). Characterisation and Kinetic Studies on Activated Carbon Derived from Rubber Seed Shell for the Removal of Methylene Blue in Aqueous Solutions. *Journal of Physical Science*, *30*(2).

Azizian, S. (2006). A novel and simple method for finding the heterogeneity of adsorbents on the basis of adsorption kinetic data. *Journal of colloid and interface science*, *302*(1), 76-81.

Azizian, S., Eris, S., & Wilson, L. D. (2018). Re-evaluation of the century-old Langmuir isotherm for modeling adsorption phenomena in solution. *Chemical physics*, *513*, 99-104.

Azizian, S., Haerifar, M., & Bashiri, H. (2009). Adsorption of methyl violet onto granular activated carbon: Equilibrium, kinetics and modeling. *Chemical Engineering Journal*, *146*(1), 36-41.

Baig, M. M., & Gul, I. H. (2021). Conversion of wheat husk to high surface area activated carbon for energy storage in high-performance supercapacitors. *Biomass and Bioenergy*, *144*, 105909.

Bansal, R. C., & Goyal, M. (2005). *Activated carbon adsorption*, Florida: Taylor & Francis Group.

Başer, İ. & İnanıcı, Y. (1990) *Boyarmadde Kimyası.* İstanbul: Marmara Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi.

Başer, İ. (1998) *Tekstil Teknolojisi.* İstanbul: Marmara Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi.

Bazan-Wozniak, A., Nowicki, P., & Pietrzak, R. (2017). The influence of activation procedure on the physicochemical and sorption properties of activated carbons prepared from pistachio nutshells for removal of NO2/H2S gases and dyes. *Journal of Cleaner Production*, *152*, 211-222.

Belcar, J., Sobczyk, A., Sobolewska, M., Stankowski, S., & Gorzelany, J. (2020). CHARACTERISTICS OF TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF GRAIN AND FLOUR FROM ANCIENT VARIETIES OF WHEAT (EINKORN, EMMER AND SPELT). *Acta Universitatis Cinbinesis, Series E: Food Technology*, *24*(2).

Benkhaya, S., M'rabet, S., & El Harfi, A. (2020). A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. *Inorganic Chemistry Communications*, *115*, 107891.

Benosmane, N., Boutemeur, B., Hamdi, S. M., & Hamdi, M. (2022). Removal of methylene blue dye from aqueous solutions using polymer inclusion membrane technology. *Applied Water Science*, *12*(5), 1-11.

Bergna, D., Varila, T., Romar, H., & Lassi, U. (2022). Activated carbon from hydrolysis lignin: Effect of activation method on carbon properties. *Biomass and Bioenergy*, *159*, 106387.

Bhatnagar, A., Hogland, W., Marques, M., & Sillanpää, M. (2013). An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. *Chemical Engineering Journal*, *219*, 499-511.

Brandolini, A., Hidalgo, A., & Moscaritolo, S. (2008). Chemical composition and pasting properties of einkorn (Triticum monococcum L. subsp. monococcum) whole meal flour. *Journal of Cereal Science*, *47*(3), 599-609.

Brandolini, A., Lucisano, M., Mariotti, M., & Hidalgo, A. (2018). A study on the quality of einkorn (Triticum monococcum L. ssp. monococcum) pasta. *Journal of cereal science*, *82*, 57-64.

Carrott, P. J. M., & Carrott, M. R. (2007). Lignin–from natural adsorbent to activated carbon: a review. *Bioresource technology*, *98*(12), 2301-2312.

Choi, Y. Y., Baek, S. R., Kim, J. I., Choi, J. W., Hur, J., Lee, T. U., ... & Lee, B. J. (2017). Characteristics and biodegradability of wastewater organic matter in municipal wastewater treatment plants collecting domestic wastewater and industrial discharge. *Water*, *9*(6), 409.

Chowdhury, S., & Saha, P. (2010). Sea shell powder as a new adsorbent to remove Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, *164*(1), 168-177.

Crini, G., & Lichtfouse, E. (2019). Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*, *17*(1), 145-155.

Çelebi, O., Üzüm, Ç., Shahwan, T., & Erten, H. N. (2007). A radiotracer study of the adsorption behavior of aqueous Ba2+ ions on nanoparticles of zero-valent iron. *Journal of Hazardous Materials*, *148*(3), 761-767.

Dąbrowski, A., Podkościelny, P., Hubicki, Z., & Barczak, M. (2005). Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review. *Chemosphere*, *58*(8), 1049-1070.

Dimov, I., Nakov, G., Ivanova, N., & Stamatovska, V. (2019). Effect of the process of flaking of einkorn (Triticum monococcum L.) on some basic chemical properties and biologically active compounds in the flaked product. *Journal of Central European Agriculture*, *20*(4), 1210-1215.

Din, M. I., Ashraf, S., & Intisar, A. (2017). Comparative study of different activation treatments for the preparation of activated carbon: a mini-review. *Science progress*, *100*(3), 299-312.

Djilani, C., Zaghdoudi, R., Djazi, F., Bouchekima, B., Lallam, A., Modarressi, A., & Rogalski, M. (2015). Adsorption of dyes on activated carbon prepared from apricot stones and commercial activated carbon. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, *53*, 112-121.

Doğan, M., Abak, H., & Alkan, M. (2009). Adsorption of methylene blue onto hazelnut shell: kinetics, mechanism and activation parameters. *Journal of hazardous materials*, *164*(1), 172-181.

Du, H., Cheng, J., Wang, M., Tian, M., Yang, X., & Wang, Q. (2020). Red dye extracted sappan wood waste derived activated carbons characterization and dye adsorption properties. *Diamond and Related Materials*, *102*, 107646.

Dubey, P., Shrivastav, V., Maheshwari, P. H., & Sundriyal, S. (2020). Recent advances in biomass derived activated carbon electrodes for hybrid electrochemical capacitor applications: Challenges and opportunities. *Carbon*, *170*, 1-29.

Dubinin, M. M., & Radushkevich, L. V. (1947). The equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Proc Academy of Sciences of the USSR Physical Chemistry Section*. 55, 331-337.

Duman, O., Tunç, S., Polat, T. G., & Bozoğlan, B. K. (2016). Synthesis of magnetic oxidized multiwalled carbon nanotube-κ-carrageenan-Fe3O4 nanocomposite adsorbent and its application in cationic Methylene Blue dye adsorption. *Carbohydrate polymers*, *147*, 79-88.

Erdogan, T., & Oguz Erdogan, F. (2016). Characterization of the adsorption of disperse yellow 211 on activated carbon from cherry stones following microwave-assisted phosphoric acid treatment. *Analytical Letters*, *49*(7), 917-928.

Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2012). Coconut husk derived activated carbon via microwave induced activation: effects of activation agents, preparation parameters and adsorption performance. *Chemical Engineering Journal*, *184*, 57-65.

Freundlich, H. M. F. (1906). Über die Adsorptiontion in Lösungen. *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*, *57*, 387-470.

Ganguly, P., Sarkhel, R., & Das, P. (2020). Synthesis of pyrolyzed biochar and its application for dye removal: Batch, kinetic and isotherm with linear and non-linear mathematical analysis. *Surfaces and Interfaces*, *20*, 100616.

Garg, D., Kumar, S., Sharma, K., & Majumder, C. B. (2019). Application of waste peanut shells to form activated carbon and its utilization for the removal of Acid Yellow 36 from wastewater. *Groundwater for Sustainable Development*, *8*, 512-519.

Geçgel, Ü., Kocabıyık, B., & Üner, O. (2015). Adsorptive removal of methylene blue from aqueous solution by the activated carbon obtained from the fruit of catalpa bignonioides. *Water, Air, & Soil Pollution*, *226*(8), 1-14.

Georgin, J., da Boit Martinello, K., Franco, D. S., Netto, M. S., Piccilli, D. G., Yilmaz, M., ... & Dotto, G. L. (2022). Residual peel of pitaya fruit (Hylocereus undatus) as a precursor to obtaining an efficient carbon-based adsorbent for the removal of metanil yellow dye from water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *10*(1), 107006.

González-García, P. (2018). Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *82*, 1393-1414.

Gopinath, A., & Kadirvelu, K. (2018). Strategies to design modified activated carbon fibers for the decontamination of water and air. *Environmental Chemistry Letters*, *16*(4), 1137-1168.

Gui, L., Peng, J., Li, P., Peng, R., Yu, P., & Luo, Y. (2019). Electrochemical degradation of dye on TiO2 nanotube array constructed anode. *Chemosphere*, *235*, 1189-1196.

Hagemann, N., Schmidt, H. P., Kägi, R., Böhler, M., Sigmund, G., Maccagnan, A., ... & Bucheli, T. D. (2020). Wood-based activated biochar to eliminate organic micropollutants from biologically treated wastewater. *Science of the Total Environment*, *730*, 138417.

Hendek Ertop, M. (2019). Comparison of industrial and homemade bulgur produced from einkorn wheat (Triticum monococcum) and durum wheat (Triticum durum): Physicochemical, nutritional and microtextural properties. *Journal of food processing and preservation*, *43*(2), e13863.

Hesas, R. H., Arami-Niya, A., Daud, W. M. A. W., & Sahu, J. N. (2015). Microwave-assisted production of activated carbons from oil palm shell in the presence of CO2 or N2 for CO2 adsorption. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 24, 196–205.

Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, *34*(5), 451-465.

Hong, S., Wen, C., He, J., Gan, F., & Ho, Y. S. (2009). Adsorption thermodynamics of methylene blue onto bentonite. *Journal of hazardous materials*, *167*(1-3), 630-633.

Hu, S. C., Cheng, J., Wang, W. P., Sun, G. T., Hu, L. L., Zhu, M. Q., & Huang, X. H. (2021). Structural changes and electrochemical properties of lacquer wood activated carbon prepared by phosphoric acid-chemical activation for supercapacitor applications. *Renewable Energy*, *177*, 82-94.

Huang, Y., & Zhao, G. (2016). Preparation and characterization of activated carbon fibers from liquefied wood by KOH activation. *Holzforschung*, *70*(3), 195-202.

Hui, T. S., & Zaini, M. A. A. (2015). Potassium hydroxide activation of activated carbon: a commentary. *Carbon letters*, *16*(4), 275-280.

Husien, S., El-taweel, R. M., Salim, A. I., Fahim, I. S., Said, L. A., & Radwan, A. G. (2022). Review of activated carbon adsorbent material for textile dyes removal: Preparation, and modelling. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 100325.

Ihaddaden, S., Aberkane, D., Boukerroui, A., & Robert, D. (2022). Removal of methylene blue (basic dye) by coagulation-flocculation with biomaterials (bentonite and Opuntia ficus indica). *Journal of Water Process Engineering*, *49*, 102952.

Isiuku, B. O., & Horsfall Jr, M. (2017). Packed-bed column adsorption of metanil yellow (MY) from simulated wastewater using granular NaOH-activated carbon from cassava (Manihot esculenta) peels. *World News of Natural Sciences*, *14*.

Isiuku, B. O., & Onyema, M. O. (2017). Batch Removal of Metanil Yellow (MY) from Aqueous Solution by Adsorption on HNO3-Treated-H3PO4-Activated Carbon (NATPAAC) from Gmelina arborea Roxb.: Kinetic and Mechanism Studies. *World News of Natural Sciences*, *13*, 10-26.

Islam, M. A., Sabar, S., Benhouria, A., Khanday, W. A., Asif, M., & Hameed, B. H. (2017). Nanoporous activated carbon prepared from karanj (Pongamia pinnata) fruit hulls for methylene blue adsorption. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, *74*, 96-104.

Jagiełło, K., Hińcz, W., Kaczorowska, W., Jackowski, M., Bartman, M., & Kaczmarczyk, J. (2022). Properties of activated carbon obtained from brewers spent grains. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-19.

Jawad, A. H., & Surip, S. N. (2022). Upgrading low rank coal into mesoporous activated carbon via microwave process for methylene blue dye adsorption: Box Behnken Design and mechanism study. *Diamond and Related Materials*, *127*, 109199.

Jiang, Y., Jiang, Z., Shi, M., Liu, Z., Liang, S., Feng, J., ... & Fan, Z. (2021). Enabling high surface and space utilization of activated carbon for supercapacitors by homogeneous activation. *Carbon*, *182*, 559-563.

Kabra, K., Khan, I., Anamika, P., Malik, M., Mehrotra, S., & Giri, S. (2018). Preparation of face wash using activated charcoal and green tea extracts. *World Scientific News*, *113*, 157-163.

Kaetzl, K., Lübken, M., Nettmann, E., Krimmler, S., & Wichern, M. (2020). Slow sand filtration of raw wastewater using biochar as an alternative filtration media. *Scientific reports*, *10*(1), 1-11.

Karri, R. R., & Sahu, J. N. (2018). Modeling and optimization by particle swarm embedded neural network for adsorption of zinc (II) by palm kernel shell based activated carbon from aqueous environment. *Journal of environmental management*, *206*, 178-191.

Karri, R. R., Sahu, J. N., & Jayakumar, N. S. (2017). Optimal isotherm parameters for phenol adsorption from aqueous solutions onto coconut shell based activated carbon: Error analysis of linear and non-linear methods. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, *80*, 472-487.

Kaur, S., Rani, S., Mahajan, R. K., Asif, M., & Gupta, V. K. (2015). Synthesis and adsorption properties of mesoporous material for the removal of dye safranin: kinetics, equilibrium, and thermodynamics. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *22*, 19-27.

Keçeli, A. (2019). A review on the bioactive, antioxidant properties of einkorn (triticum monococcum l. ssp. monococcum) populations and using in organic agriculture. *Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology*, *7*(12), 2111-2120.

Khadhri, N., Saad, M. E. K., ben Mosbah, M., & Moussaoui, Y. (2019). Batch and continuous column adsorption of indigo carmine onto activated carbon derived from date palm petiole. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *7*(1), 102775.

Kishor, R., Saratale, G. D., Saratale, R. G., Ferreira, L. F. R., Bilal, M., Iqbal, H. M., & Bharagava, R. N. (2021). Efficient degradation and detoxification of methylene blue dye by a newly isolated ligninolytic enzyme producing bacterium Bacillus albus MW407057. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, *206*, 111947.

Kosheleva, R. I., Mitropoulos, A. C., & Kyzas, G. Z. (2019). Synthesis of activated carbon from food waste. *Environmental Chemistry Letters*, *17*(1), 429-438.

Kushwaha, S., Tyagi, I., Ahmed, J., Chaudhary, S., Chaudhary, M., Stephen Inbaraj, B., ... & Sridhar, K. (2022). Adsorptive Analysis of Azo Dyes on Activated Carbon Prepared from Phyllanthus emblica Fruit Stone Sequentially via Hydrothermal Treatment. *Agronomy*, *12*(9), 2134.

Lado, J. J., Zornitta, R. L., Calvi, F. A., Martins, M., Anderson, M. A., Nogueira, F. G., & Ruotolo, L. A. (2017). Enhanced capacitive deionization desalination provided by chemical activation of sugar cane bagasse fly ash electrodes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *126*, 143-153.

Lagergren, S. K. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handingarl*, *24*, 1-39.

Langmuir, I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *Journal of the American chemical society*, *38*(11), 2221-2295.

Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*, *40*(9), 1361-1403.

Liu, B., Gu, J., & Zhou, J. (2016). High surface area rice husk- based activated carbon prepared by chemical activation with Z n C l2- C u C l2 composite activator. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, *35*(1), 133-140.

Liu, Y., & Liu, Y. J. (2008). Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. *Separation and purification technology*, *61*(3), 229-242.

Lu, J., Batjikh, I., Hurh, J., Han, Y., Ali, H., Mathiyalagan, R., ... & Yang, D. C. (2019). Photocatalytic degradation of methylene blue using biosynthesized zinc oxide nanoparticles from bark extract of Kalopanax septemlobus. *Optik*, *182*, 980-985.

Lv, M., Zhang, Z., Zeng, J., Liu, J., Sun, M., Yadav, R. S., & Feng, Y. (2019). Roles of magnetic particles in magnetic seeding coagulation-flocculation process for surface water treatment. *Separation and Purification Technology*, *212*, 337-343.

Ma, J., Huang, D., Zou, J., Li, L., Kong, Y., & Komarneni, S. (2015). Adsorption of methylene blue and Orange II pollutants on activated carbon prepared from banana peel. *Journal of Porous Materials*, *22*(2), 301-311.

Maciá-Agulló, J. A., Moore, B. C., Cazorla-Amorós, D., & Linares-Solano, A. (2004). Activation of coal tar pitch carbon fibres: Physical activation vs. chemical activation. *Carbon*, *42*(7), 1367-1370.

Mahamad, M. N., Zaini, M. A. A., & Zakaria, Z. A. (2015). Preparation and characterization of activated carbon from pineapple waste biomass for dye removal. *International Biodeterioration & Biodegradation*, *102*, 274-280.

Mahapatra, K., Ramteke, D. S., & Paliwal, L. J. (2012). Production of activated carbon from sludge of food processing industry under controlled pyrolysis and its application for methylene blue removal. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *95*, 79-86.

Mai, N. T., Nguyen, M. N., Tsubota, T., Nguyen, P. L., & Nguyen, N. H. (2021). Evolution of physico-chemical properties of Dicranopteris linearis-derived activated carbon under various physical activation atmospheres. *Scientific reports*, *11*(1), 1-9.

Malik, P. K. (2003). Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36. *Dyes and pigments*, *56*(3), 239-249.

McNaught, A. D. (1997). *Compendium of chemical terminology* (Vol. 1669). Oxford: Blackwell Science.

Meryemoglu, B., Irmak, S., & Hasanoglu, A. (2016). Production of activated carbon materials from kenaf biomass to be used as catalyst support in aqueous-phase reforming process. *Fuel Processing Technology*, *151*, 59-63.

Mittal, A., Gupta, V. K., Malviya, A., & Mittal, J. (2008). Process development for the batch and bulk removal and recovery of a hazardous, water-soluble azo dye (Metanil Yellow) by adsorption over waste materials (Bottom Ash and De-Oiled Soya). *Journal of Hazardous Materials*, *151*(2-3), 821-832.

Morin-Crini, N., Loiacono, S., Placet, V., Torri, G., Bradu, C., Kostić, M., ... & Crini, G. (2019). Hemp-based adsorbents for sequestration of metals: a review. *Environmental Chemistry Letters*, *17*(1), 393-408.

Mozammel, H. M., Masahiro, O., & Bhattacharya, S. C. (2002). Activated charcoal from coconut shell using ZnCl2 activation. *Biomass and Bioenergy*, *22*(5), 397-400.

Muluk, Ç. B., Kurt, B., Turak, A., Türker, A., Çalışkan, M. A., Balkız, Ö., ... & Zeydanlı, U. (2013). Türkiye'de suyun durumu ve su yönetiminde yeni yaklaşımlar: çevresel perspektif. *İş Dünyası ve Sürdürülebilir Kalkınma Derneği-Doğa Koruma Merkezi*, (s 8), 9.

Nakov, G., Brandolini, A., Ivanova, N., Dimov, I., & Stamatovska, V. (2018). The effect of einkorn (Triticum monococcum L.) whole meal flour addition on physico-chemical characteristics, biological active compounds and in vitro starch digestion of cookies. *Journal of Cereal Science*, *83*, 116-122.

Nasrullah, A., Saad, B., Bhat, A. H., Khan, A. S., Danish, M., Isa, M. H., & Naeem, A. (2019). Mangosteen peel waste as a sustainable precursor for high surface area mesoporous activated carbon: Characterization and application for methylene blue removal. *Journal of Cleaner Production*, *211*, 1190-1200.

Njoku, V. O., Foo, K. Y., Asif, M., & Hameed, B. H. (2014). Preparation of activated carbons from rambutan (Nephelium lappaceum) peel by microwave-induced KOH activation for acid yellow 17 dye adsorption. *Chemical Engineering Journal*, *250*, 198-204.

Nourmoradi, H., Moghadam, K. F., Jafari, A., & Kamarehie, B. (2018). Removal of acetaminophen and ibuprofen from aqueous solutions by activated carbon derived from Quercus Brantii (Oak) acorn as a low-cost biosorbent. *Journal of environmental chemical engineering*, *6*(6), 6807-6815.

Olasehinde, E. F., Abegunde, S. M., & Adebayo, M. A. (2020). Adsorption isotherms, kinetics and thermodynamic studies of methylene blue dye removal using Raphia taedigera seed activated carbon.

Pallarés, J., González-Cencerrado, A., & Arauzo, I. (2018). Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam. *Biomass and Bioenergy*, *115*, 64-73.

Pezoti Jr, O., Cazetta, A. L., Gomes, R. C., Barizão, É. O., Souza, I. P., Martins, A. C., ... & Almeida, V. C. (2014b). Synthesis of ZnCl2-activated carbon from macadamia nut endocarp (Macadamia integrifolia) by microwave-assisted pyrolysis: Optimization using RSM and methylene blue adsorption. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *105*, 166-176.

Pezoti Jr, O., Cazetta, A. L., Souza, I. P., Bedin, K. C., Martins, A. C., Silva, T. L., & Almeida, V. C. (2014a). Adsorption studies of methylene blue onto ZnCl2-activated carbon produced from buriti shells (Mauritia flexuosa L.). *Journal of industrial and engineering chemistry*, *20*(6), 4401-4407.

Pronk, W., Ding, A., Morgenroth, E., Derlon, N., Desmond, P., Burkhardt, M., ... & Fane, A. G. (2019). Gravity-driven membrane filtration for water and wastewater treatment: a review. *Water research*, *149*, 553-565.

Ramadhani, P., Chaidir, Z., Zilfa, Z., Tomi, Z. B., Rahmiarti, D., & Zein, R. (2020). Shrimp shell (Metapenaeus monoceros) waste as a low-cost adsorbent for metanil yellow dye removal in aqueous solution. *Desalin Water Treat*, *197*, 413-423.

Reza, K. M., Kurny, A. S. W., & Gulshan, F. (2017). Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO2: a review. *Applied Water Science*, *7*(4), 1569-1578.

Rouquerol, J., Rouquerol, F., Llewellyn, P., Maurin, G., & Sing, K. S. (2014). *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*. (2. Baskı) San Diego: Academic press.

Saha, P., & Chowdhury, S. (2011). Insight into adsorption thermodynamics. *Thermodynamics*, *16*, 349-364.

Sajjadi, S. A., Mohammadzadeh, A., Tran, H. N., Anastopoulos, I., Dotto, G. L., Lopičić, Z. R., ... & Hosseini-Bandegharaei, A. (2018). Efficient mercury removal from wastewater by pistachio wood wastes-derived activated carbon prepared by chemical activation using a novel activating agent. *Journal of Environmental Management*, *223*, 1001-1009.

Saleh, T. A., Mustaqeem, M., & Khaled, M. (2022). Water treatment technologies in removing heavy metal ions from wastewater: A review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, *17*, 100617.

Samsuri, A. W., Sadegh-Zadeh, F., & Seh-Bardan, B. J. (2014). Characterization of biochars produced from oil palm and rice husks and their adsorption capacities for heavy metals. *International Journal of environmental science and technology*, *11*(4), 967-976.

Santra, A. K., Pal, T. K., & Datta, S. (2008). Removal of metanil yellow from its aqueous solution by fly ash and activated carbon produced from different sources. *Separation Science and Technology*, *43*(6), 1434-1458.

Saravanan, A., Kumar, P. S., Jeevanantham, S., Karishma, S., Tajsabreen, B., Yaashikaa, P. R., & Reshma, B. (2021). Effective water/wastewater treatment methodologies for toxic pollutants removal: Processes and applications towards sustainable development. *Chemosphere*, *280*, 130595.

Sayğılı, H., Güzel, F., & Önal, Y. (2015). Conversion of grape industrial processing waste to activated carbon sorbent and its performance in cationic and anionic dyes adsorption. *Journal of Cleaner Production*, *93*, 84-93.

Shoaib, M., & Al-Swaidan, H. M. (2015). Optimization and characterization of sliced activated carbon prepared from date palm tree fronds by physical activation. *Biomass and bioenergy*, *73*, 124-134.

Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pieroti, R. A., Rouquerol, J., & Siemieniewska. T. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and applied chemistry*, 57(4), 603–619.

Somma, S., Reverchon, E., & Baldino, L. (2021). Water purification of classical and emerging organic pollutants: An extensive review. *ChemEngineering*, *5*(3), 47.

Song, S., Fan, J., He, Z., Zhan, L., Liu, Z., Chen, J., & Xu, X. (2010). Electrochemical degradation of azo dye CI Reactive Red 195 by anodic oxidation on Ti/SnO2–Sb/PbO2 electrodes. *Electrochimica Acta*, *55*(11), 3606-3613.

Soonmin, H., Akram, M., Rashid, A., Laila, U., & Zainab, R. (2022). USES OF ACTIVATED CARBON IN MEDICINE AREA: SHORT REVIEW. *EPRA International Journal of Research and Development (IJRD)*, *7*(7), 34-39.

Spagnoli, A. A., Giannakoudakis, D. A., & Bashkova, S. (2017). Adsorption of methylene blue on cashew nut shell based carbons activated with zinc chloride: The role of surface and structural parameters. *Journal of Molecular Liquids*, *229*, 465-471.

Şahin, Ö., & Saka, C. (2013). Preparation and characterization of activated carbon from acorn shell by physical activation with H2O–CO2 in two-step pretreatment. *Bioresource technology*, *136*, 163-168.

T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı (2019), "T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı Ulusal Su Planı (2019-2023)" Erişim Tarihi: 03.11.2022, Erişim Adresi: https://www.tarimorman.gov.tr/SYGM/Belgeler/NHYP%20DEN%C4%B0Z/ULUSAL%20SU%20PLANI.pdf

Tan, I. A. W., Hameed, B. H., & Ahmad, A. L. (2007). Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. *Chemical engineering journal*, *127*(1-3), 111-119.

Tanong, K., Tran, L. H., Mercier, G., & Blais, J. F. (2017). Recovery of Zn (II), Mn (II), Cd (II) and Ni (II) from the unsorted spent batteries using solvent extraction, electrodeposition and precipitation methods. *Journal of cleaner production*, *148*, 233-244.

Tao, J., Huo, P., Fu, Z., Zhang, J., Yang, Z., & Zhang, D. (2019). Characterization and phenol adsorption performance of activated carbon prepared from tea residue by NaOH activation. *Environmental technology*, *40*(2), 171-181.

Tempkin, M. I., & Pyzhev, V. J. A. P. C. (1940). Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst. *Acta Phys. Chim. USSR*, *12*(1), 327.

Thambiraj, S., Sharmila, G., & Shankaran, D. R. (2018). Green adsorbents from solid wastes for water purification application. *Materials Today: Proceedings*, *5*(8), 16675-16683.

Thommes, M., & Cychosz, K. A. (2014). Physical adsorption characterization of 4nanoporous materials: progress and challenges. *Adsorption*, 2(20), 233–250.

Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry*, *87*(9-10), 1051-1069.

Tobi, A. R., Dennis, J. O., Zaid, H. M., Adekoya, A. A., Yar, A., & Fahad, U. (2019). Comparative analysis of physiochemical properties of physically activated carbon from palm bio-waste. *Journal of Materials Research and Technology*, *8*(5), 3688-3695.

Tsai, W. T., & Jiang, T. J. (2018). Mesoporous activated carbon produced from coconut shell using a single-step physical activation process. *Biomass Conversion and Biorefinery*, *8*(3), 711-718.

Tsai, W. T., Bai, Y. C., Lin, Y. Q., Lai, Y. C., & Tsai, C. H. (2020). Porous and adsorption properties of activated carbon prepared from cocoa pod husk by chemical activation. *Biomass Conversion and Biorefinery*, *10*(1), 35-43.

UNESCO (2022), "The United Nations World Water Development Report 2022 Groundwater: Making the invisible visible" Chapter 1 (s.35), Erişim Tarihi: 03.11.2022, Erişim Adresi: https://unesdoc.unesco.org/in/documentViewer.xhtml?v=2.1.196&id=p::usmarcdef_0000380721&file=/in/rest/annotationSVC/DownloadWatermarkedAttachment/attach_import_602c40dc-c87b-4245-bda025a445e0b1fb%3F_%3D380721eng.pdf&locale=en&multi=true&ark=/ark:/48223/pf0000380721/PDF/380721eng.pdf#WWDR%202022%20EN%20report%20master.indd%3A.286287%3A3438

Üner, O., Geçgel, Ü., & Bayrak, Y. (2019). Preparation and characterization of mesoporous activated carbons from waste watermelon rind by using the chemical activation method with zinc chloride. *Arabian Journal of Chemistry*, *12*(8), 3621-3627.

Verma, S., Daverey, A., & Sharma, A. (2017). Slow sand filtration for water and wastewater treatment–a review. *Environmental Technology Reviews*, *6*(1), 47-58.

Vijayaraghavan, K., Padmesh, T. V. N., Palanivelu, K., & Velan, M. (2006). Biosorption of nickel (II) ions onto Sargassum wightii: application of two-parameter and three-parameter isotherm models. *Journal of hazardous materials*, *133*(1-3), 304-308.

Vunain, E., & Biswick, T. (2019). Adsorptive removal of methylene blue from aqueous solution on activated carbon prepared from Malawian baobab fruit shell wastes: Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies. *Separation Science and Technology*, *54*(1), 27-41.

Wang, X., Jiang, C., Hou, B., Wang, Y., Hao, C., & Wu, J. (2018). Carbon composite lignin-based adsorbents for the adsorption of dyes. *Chemosphere*, *206*, 587-596.

Wazir, A. H., Wazir, I. U., & Wazir, A. M. (2020). Preparation and characterization of rice husk based physical activated carbon. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 1-11.

Weber, T. W., & Chakravorti, R. K. (1974). Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. *AIChE Journal*, *20*(2), 228-238.

Wei, Q., Chen, Z., Cheng, Y., Wang, X., Yang, X., & Wang, Z. (2019). Preparation and electrochemical performance of orange peel based-activated carbons activated by different activators. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *574*, 221-227.

Wijetunga, S., & Gunasekara, C. D. (2017). Evaluation of refused tea waste activated carbon for color removal: Equilibrium and kinetic studies. *Advances in environmental research*, *6*(1), 1-14.

Yan, X. F., Fan, X. R., Wang, Q., & Shen, Y. (2017). An adsorption isotherm model for adsorption performance of silver-loaded activated carbon. *Thermal Science*, *21*(4), 1645-1649.

Yang, L., Li, X., Sun, Y., Yue, L., Fu, J., Lu, X., & Hou, Z. (2017). Selective oxidation of glycerol in base-free conditions over N-doped carbon film coated carbon supported Pt catalysts. *Catalysis Communications*, *101*, 107-110.

Yeganeh, M. M., Kaghazchi, T., & Soleimani, M. (2006). Effect of raw materials on properties of activated carbons. *Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry‐Plant Equipment‐Process Engineering‐Biotechnology*, *29*(10), 1247-1251.

Yousefi, M., Arami, S. M., Takallo, H., Hosseini, M., Radfard, M., Soleimani, H., & Mohammadi, A. A. (2019). Modification of pumice with HCl and NaOH enhancing its fluoride adsorption capacity: kinetic and isotherm studies. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, *25*(6), 1508-1520.

Zaharieva, M., & Monneveux, P. (2014). Cultivated einkorn wheat (Triticum monococcum L. subsp. monococcum): the long life of a founder crop of agriculture. *Genetic resources and crop evolution*, *61*(3), 677-706.

Zein, R., Tomi, Z. B., Fauzia, S., & Zilfa, Z. (2020). Modification of rice husk silica with bovine serum albumin (BSA) for improvement in adsorption of metanil yellow dye. *Journal of the Iranian Chemical Society*, *17*(10), 2599-2612.

Zhang, B., Ning, D., Yang, Y., Van Nostrand, J. D., Zhou, J., & Wen, X. (2020). Biodegradability of wastewater determines microbial assembly mechanisms in full-scale wastewater treatment plants. *Water research*, *169*, 115276.

Zhang, C., Wang, T., Liu, X., & Ding, Y. (2016). Selective oxidation of glycerol to lactic acid over activated carbon supported Pt catalyst in alkaline solution. *Chinese Journal of Catalysis*, *37*(4), 502-509.

Zhao, Y., Fang, F., Xiao, H. M., Feng, Q. P., Xiong, L. Y., & Fu, S. Y. (2015). Preparation of pore-size controllable activated carbon fibers from bamboo fibers with superior performance for xenon storage. *Chemical Engineering Journal*, *270*, 528-534.

Zhou, J., Luo, A., & Zhao, Y. (2018). Preparation and characterisation of activated carbon from waste tea by physical activation using steam. *Journal of the Air & Waste Management Association*, *68*(12), 1269-1277.

ÖZGEÇMİŞ

1976 yılında Edirne'de doğdu. İlk ve ortaöğrenimini Edirne'nin Uzunköprü ilçesinde tamamladıktan sonra lise öğrenimini Lüleburgaz'da Kepirtepe Anadolu Öğretmen Lisesi'nde 1994 yılında tamamlamıştır. Trakya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünden 2001 yılında mezun olmuştur. 2003 ile 2011 yılları arasında Arıteks Boyacılık San. ve Tic. A.Ş. Çorlu fabrikasında, 2011 ile 2015 yılları arasında ise aynı firmanın Trakya Teknopark'ta yer alan Ar-Ge şubesinde Şube Müdürü olarak çalışmıştır. 2013 yılında Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tekstil Eğitimi Programı'nda yüksek lisans derecesini almıştır. 2016 yılında Trakya Teknopark Genel Müdürü olarak çalışma hayatına devam etmiştir. 2015 yılında Trakya Üniversitesi Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim dalında doktora eğitimine başlamıştır.

2020 yılından beri Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Teknik Bilimler MYO'da öğretim görevlisi ve 2022 yılının ocak ayından itibaren Namık Kemal Üniversitesi Teknoloji Geliştirme Bölgesi Yönetici A.Ş. Genel Müdürü olarak çalışmaktadır.