T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KOYUN GÜBRESİNDEN AKTİF KARBON ÜRETİMİ VE NAPROKSEN SODYUM MİKROKİRLETİCİSİNİN ADSORPSİYONU

Mazlum YAPİCİ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2022

T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KOYUN GÜBRESİNDEN AKTİF KARBON ÜRETİMİ VE NAPROKSEN SODYUM MİKROKİRLETİCİSİNİN ADSORPSİYONU

Mazlum YAPİCİ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2022

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET i
ABSTRACT ii
TEŞEKKÜR iii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
ÇİZELGELER DİZİNİ v
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ vi
1. GİRİŞ 1
1.1. Aktif Karbon 2
1.2. Aktif Karbon Üretim Teknikleri 3
1.2.1. Fiziksel aktivasyon 3
1.2.2. Kimyasal aktivasyon 7
1.3. Aktif Karbonun Fiziksel Özellikleri 10
1.3.1. Yüzey alanı 10
1.3.2. Gözenek yapısı 11
1.3.3. Kül içeriği 13
1.3.4. Sertlik 13
1.4. Aktif Karbon Çeşitleri 13
1.4.1. Toz aktif karbonlar 13
1.4.2. Granül aktif karbonlar 14
1.4.3. Pelet aktif karbonlar 16
1.4.4. Emprenye aktif karbonlar 17
1.5. Aktif Karbonun Kullanım Alanları 18
1.5.1. Gıda işleme proseslerinde kullanımı 18
1.5.2. Alkollü içecek proseslerinde kullanımı 18
1.5.3. İlaç üretimi proseslerinde kullanımı 19
1.5.4. Maden geri kazanımı proseslerinde kullanımı 19
1.5.5. Sıvı yakıtların rafine edilmesi proseslerinde kullanımı 19
1.5.6. Çözücü geri kazanımı proseslerinde kullanımı 19
1.5.7. Enerji depolama proseslerinde kullanımı 20
1.5.8. Medikal uygulamalarda kullanımı 20
1.5.9. Su Arıtma proseslerinde kullanımı 20
1.5.10. Gaz depolama proseslerinde kullanımı 20
1.5.11. Nükleer teknoloji proseslerinde kullanımı 21
1.5.12. Otomotiv sektöründe kullanımı 21
1.5.13. Tütün ve tütün ürünleri üretimi proseslerinde kullanımı 21
1.6. Adsorpsiyon 21
1.6.1. Adsorpsiyon çeşitleri 23
1.6.2. Adsorplama kapasitesine etki eden faktörler 24
1.6.3. Adsorpsiyon izotermleri 27
1.6.4. Adsorpsiyon kinetiği 34
1.6.5. Adsorpsiyon termodinamiği 35
1.7. Naproksen Sodyum 37
1.7.1. Naproksen sodyum kaynakları 38
1.7.2. Sucul ekosistemlerde naproksen sodyum varlığı 39
1.7.3. Naproksen sodyum ekotoksikolojik etkileri 41
1.7.4. Naproksen sodyumun giderim yöntemleri 42
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 45
3. MATERYAL ve YÖNTEM 50
3.1. Materyal 50
3.1.1. Koyun gübresi 50
3.1.2. Naproksen sodyum 51

3.1.3. Kullanılan kimyasallar 52
3.1.4. Kullanılan cihazlar 53
3.2. Yöntem 53
3.2.1. Aktif karbon üretimi 53
3.2.2. Aktif karbon karakterizasyonu 56
3.2.3. Adsorpsiyon çalışmaları 57
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA 61
4.1. Ham Materyal Boyutunun Etkisi 61
4.2. Emprenye Oranının Etkisi 62
4.3. Sıcaklık ve Karbonizasyon Süresinin Etkisi 63
4.4. SEM Analizi 67
4.5. FTIR Analizi 68
4.6. SEM/EDX Analizi 70
4.7. Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi 72
4.8. Adsorpsiyon Sıcaklığının Üzerine Etkisi 73
4.9. Adsorbat pH'ının Etkisi 74
4.10. Adsorbent Dozajının Etkisi 76
4.11. Adsorpsiyon İzotermleri 76
4.12. Adsorpsiyon Termodinamiği 78
4.13. Adsorpsiyon Kinetiği 80
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER 82
5.1. Sonuçlar 82
5.2. Öneriler 84
KAYNAKLAR 85

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KOYUN GÜBRESİNDEN AKTİF KARBON ÜRETİMİ VE NAPROKSEN SODYUM MİKROKİRLETİCİSİNİN ADSORPSİYONU

Mazlum YAPİCİ

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mehmet Fatih DİLEKOĞLU
Yıl: 2022, Sayfa: 95

Çalışmamızda; koyun gübresinden kimyasal ve fiziksel aktivasyon ile aktif karbon elde edilmiştir. Elde edilen aktif karbonlar arasında en iyi BET yüzey alanına sahip olan aktif karbon ile naproksen sodyum mikro kirleticisinin adsorpsiyon çalışmaları yürütülmüştür. Koyun gübresinden aktif karbon üretimine koyun gübresinin partikül boyutu, kimyasal reaktif, aktivasyon sıcaklığı ve süresinin etkileri araştırılmıştır. Bu aktif karbonun naproksen sodyum adsorplama kapasitesi üzerine sıcaklık, temas süresi, başlangıç konsantrasyonu, pH ve adsorbent dozajının etkileri incelenmiştir. Aktif karbon üretim çalışmaları sonucunda ham materyal boyutu arttıkça aktif karbon verimi ve yüzey alanı artmıştır. Emprenye oranı arttıkça yüzey alanı artarken aktif karbona dönüşüm miktarında azalma görülmüştür. Ancak yüksek emprenye oranlarında aktif karbon yüzey alanlarında ise azalma görülmüştür. Aktif karbon üretimi için en uygun aktivasyon sıcaklığı ve süresinin Çinko Klorür ($ZnCl_2$) reaktifi için (400 ^oC-45 dk.), Potasyum Hidroksit (KOH) reaktifi için (700 ^oC-45 dk.) ve Fosforik Asit (H_3PO_4) reaktifi için (900 ^oC-30 dk.) olarak tespit edilmiştir. Elde edilen en yüksek yüzey alanına Çinko Klorür ($ZnCl_2$) reaktifi ile (400 ^oC-45 dk.) aktivasyon koşullarında üretilen aktif karbon olduğu ve yüzey alanının 2170 m^2/g olduğu tespit edilmiştir. Kesikli olarak yapılan adsorpsiyon çalışmaları sonucunda denge temas süresi 40 dk. olarak tespit edilmiştir. Çözelti başlangış pH'ının ve adsorbent dozajının artışıyla adsorplama kapasitesinin azaldığı, çözelti sıcaklığı ve başlangıç konsantrasyonunun artışıyla adsorplama kapasitesinin arttığı gözlemlenmiştir. Adsorpsiyonun freundlich izoterm modeline uyum sağladığı görülmüştür. Freundlich izoterm sabitleri; deneysel adsorpsiyon kapasitesi K_f=51,97173 L/g, deneysel adsorpsiyon yoğunluğu n=0,983671 ve regrasyon sabiti R^2=0,9736 olarak belirlenmiştir. Ayrıca adsorpsiyonun kendiliğinden oluştuğu, adsorpsiyon sürecinde naproksen sodyum çözeltisi-adsorbent ara yüzeyinde düzensizliğin az olduğu görülmüştür.

ANAHTAR KELİMELER: Farmasötikler, Freundlich izotermi, Termodinamik, Kinetik, Yüzey alanı

ABSTRACT

MSc Thesis

PRODUCTION OF ACTIVATED CARBON FROM SHEEP MANURE AND ADSORPTION OF NAPROXEN SODIUM MICROCONTAMINANT

Mazlum YAPİCİ

Harran University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Environmental Engineering Department

Supervisor: Assoc. Dr. Mehmet Fatih DİLEKOĞLU
Year: 2022, Page: 95

In this study, activated carbon was produced from sheep manure through chemical and physical activation. The adsorption studies of the naproxene sodium micro pollutant with the active carbon having the best bet surface area between the active carbons and the adsorption studies of the naproxene sodium micro pollutant were carried out. The effects of particle size, chemical reagent, activation temperature and activation duration on the production of activated carbon from sheep manure were investigated. The effects of temperature, contact time, initial concentration, pH and adsorbent dosage on naproxen sodium adsorption capacity of the produced activated carbon's were investigated. The result of activated carbon production studies showed that the activated carbon efficiency and surface area were increased with the rise of raw material size. With the rise of the impregnation ratio, the surface area increased while a decrease in the amount of activated carbon conversion was observed. However, the activated carbon surface area decreased at high impregnation rates. The optimum activation temperature and time for the production of activated carbon were determined be (400 ^{o}C-45 min) for Zinc Chloride ($ZnCl_2$), (700 ^{o}C-45 min) for Potassium Hydroxide (KOH) and (900 ^{o}C- 30 min.) for Phosphoric Acid (H_3PO_4). It was determined that the activated carbon produced with the activation of Zinc Chloride ($ZnCl_2$) (400 ^{o}C-45 min.) had the highest surface area with (2170 m^2/g). Equilibrium contact time was determined to be 40 minutes as a result of batch adsorption studies. It was observed that the adsorption capacity decreased with the increase of the initial pH of the solution and the dosage of the adsorbent, and the adsorption capacity increased with the increase of the solution temperature and the initial concentration. It was observed that the adsorption capacity decreased with the increase of the initial pH of the solution and the dosage of the adsorbent, and the adsorption capacity increased with the increase of the solution temperature and the initial concentration. It was observed that the adsorption conformed to the Freundlich isotherm model. Freundlich isotherm constants; experimental adsorption capacity was determined as Kf=51,97173 L/g, experimental adsorption density as n=0.983671 and regression constant as R^2=0.9736. In addition, it was observed that the adsorption occurred spontaneously, and there was less irregularity at the naproxen sodium solution-adsorbent interface during the adsorption process.

KEYWORDS: Pharmaceuticals, Freundlich isotherm, Thermodynamic, Kinetic, BET surface area

TEŞEKKÜR

Tez çalışma aşamasında danışmanlığımı yürüten Doç. Dr. Mehmet Fatih DİLEKOĞLU'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Karbonizasyon süresinin aktif karbonun BET yüzey alanı, mikro gözenek alanı ve mikro gözenek hacmi üzerine etkisi 4
Şekil 1.2. Fiziksel aktivasyon ile aktif karbon üretimi akım şeması 6
Şekil 1.3. Kimyasal aktivasyon ile aktif karbon üretimi akım şeması 7
Şekil 1.4. Gözenek çeşitleri 12
Şekil 1.5. Temel adsorpsiyon kavramları 22
Şekil 1.6. Çevredeki mikro kirleticilerin kaynakları ve dağılımı 39
Şekil 3.1. Koyun gübresi fiziksel görünümü 50
Şekil 3.2. Naproksen sodyum 52
Şekil 3.3. Aktif karbon üretimi çalışmalarında kullanılan akışkan yataklı termoreaktör 54
Şekil 3.4. Başlangıç ham materyalinin boyutları 55
Şekil 3.5. $ZnCl_2$, H_3PO_4 ve KOH kimyasal reaktifleri ile üretilen aktif karbonlar 56
Şekil 4.1. Koyun gübresinden elde edilen aktif karbonun adsorpsiyon öncesi ve sonrası SEM görüntüleri 68
Şekil 4.2. Koyun gübresinden elde edilen aktif karbonun adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR analizi sonuçları 69
Şekil 4.3. Koyun gübresinden elde edilen aktif karbonun adsorpsiyon öncesi SEM/EDX görüntüsü . 70
Şekil 4.4. Koyun gübresinden elde edilen aktif karbonun adsorpsiyon sonrası SEM/EDX görüntüsü. 71
Şekil 4.5. Adsorbat başlangıç konsantrasyonunun adsorplama kapasitesi üzerine etkisi 73
Şekil 4.6. Adsorpsiyon sıcaklığının adsorplama kapasitesi üzerine etkisi 74
Şekil 4.7. Adsorbat pH'ının adsorplama kapasitesi üzerine etkisi 75
Şekil 4.8. pH_{PZC} 75
Şekil 4.9. Adsorbent dozajının adsorplama kapasitesi üzerine etkisi 76
Şekil 4.10. Adsorpsiyon izoterm modelleri grafikleri 77
Şekil 4.11. Sıcaklık-Gibbs enerjisi ilişkisi 79
Şekil 4.12. Sözde birinci dereceden kinetik modeli 80
Şekil 4.13. Sözde ikinci dereceden kinetik modeli 81
Şekil 4.14. Partikül içi düfizyon modeli 81

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 1.1. Aktif karbon üretiminde yaygın olarak kullanılan ham materyaller 3
Çizelge 1.2. Karbonizasyon süreci aşamaları 4
Çizelge 1.3. Farklı koşullar altında fiziksel aktivasyon ile aktif karbon üretimi çalışmaları 5
Çizelge 1.4. Kimyasal aktivasyon süreçlerinde en yaygın kullanılan kimyasal aktifleştiriciler 8
Çizelge 1.5. Farklı koşullar altında kimyasal aktivasyon ile aktif karbon üretimi çalışmaları 10
Çizelge 1.6. Toz aktif karbon ile kirletici giderimi üzerine yapılan çalışmalar 14
Çizelge 1.7. Granül aktif karbon ile kirletici giderimi üzerine yapılan çalışmalar 15
Çizelge 1.8. Pelet aktif karbon ile kirletici giderimi üzerine yapılan çalışmalar 16
Çizelge 1.9. Emprenye aktif karbon ile kirletici giderimi üzerine yapılan çalışmalar 17
Çizelge 1.10. Dağılma sabiti ile adsorpsiyon elverişliliği ilişkisi 31
Çizelge 1.11. Naproksen sodyum etken maddesi içeren bazı ilaçlar 38
Çizelge 3.1. Koyun gübresinin özellikleri 51
Çizelge 3.2. Naproksen sodyum fizikokimyasal özellikleri 52
Çizelge 3.3. Mevcut çalışmada kullanılan kimyasal maddeler 53
Çizelge 3.4. Mevcut çalışmada kullanılan cihazlar 53
Çizelge 4.1. Farklı ham materyal boyutlarının aktif karbon yüzey alanı ve verimi üzerine etkisi 61
Çizelge 4.2. Farklı emprenye oranlarının aktif karbon yüzey alanı ve verimi üzerine etkisi 62
Çizelge 4.3. Sıcaklık ve karbonizasyon süresinin, $ZnCl_2$ kimyasal reaktifiyle emprenye edilen aktif karbonların yüzey alanı ve verimleri üzerine etkisi 64
Çizelge 4.4. Sıcaklık ve karbonizasyon süresinin, KOH kimyasal reaktifiyle emprenye edilen aktif karbonların yüzey alanı ve verimleri üzerine etkisi 65
Çizelge 4.5. Sıcaklık ve karbonizasyon süresinin, H_3PO_4 kimyasal reaktifiyle emprenye edilen aktif karbonların yüzey alanı ve verimleri üzerine etkisi 66
Çizelge 4.6. En yüksek yüzey alanına sahip olan aktif karbonun özellikleri 67
Çizelge 4.7. Üretilen aktif karbonun adsorpsiyon öncesi ve sonrası elementel analizi 72
Çizelge 4.8. Freundlich izoterm modeli parametreleri 78
Çizelge 4.9. Termodinamik parametreler 79
Çizelge 4.10. Kinetik parametreler 81

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

AK	Aktif Karbon
dk	Dakika
GAK	Granül Aktif Karbon
İOP	İleri Oksidasyon Prosesleri
K	Kelvin
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MBR	Membran Biyoreaktörler
mRNA	Mesajcı Ribonükleik Asit
µg	Mikrogram
µm	Mikrometre
M	Molarite
ng	Nanogram
NSAİD	Nonsteroidal Anti-İnflammatory İlaçlar
N	Normalite
ppm	Milyonda Bir
TAK	Toz Aktif Karbonlar

1. GİRİŞ

Aktif karbon adsorpsiyonu özellikle eser haldeki kirleticiler, ağır metaller, uçucu organikler, koku ve tat veren kirleticiler ve boyar maddelerin arıtımında oldukça etkili ve yaygın kullanılan bir metottur. Ticari aktif karbonlar üretim metotlarının çeşitliliği ve materyallerine göre farklı etkiye sahiplerdir. Arıtmada yüksek etkilerine rağmen pahalıdırlar. Ancak işletim kolaylığı onların kullanılabilirliğini artırmaktadır. Bol bulunan atık doğal materyallerin aktif karbon olarak kullanılabilirliği bu açıdan önem arz etmektedir. Bu sebeple çalışmamızda koyun gübresinin aktif karbon olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Günümüzde yapılan çalışmaların ortaya koyduğu veriler, çevresel ortam ve sucul ortamda tıbbi ilaçlardan kaynaklanan mikro kirleticilerin yaygın olarak bulunduğunu göstermektedir. Bu mikro kirleticilere maruz kalan canlılar üzerinde cinsiyet değişimleri, cinsiyet oranlarının değişmesi, popülasyonlarının azalması ve canlıların hayatta kalma sürelerinin azalması gibi olumsuz etkilere sebep oldukları ortaya konmuştur. Bu mikro kirleticilerden en yaygın olanı birçok tıbbi ilacın yapımında kullanılan naproksen sodyum tuzudur.

Bu çalışma kapsamında; Koyun gübresinden üstün nitelikli aktif karbon elde edilmesi hedeflenmekte ve üretilen bu aktif karbon ile naproksen sodyum mikro kirleticisinin sulu çözeltilerden giderimi amacıyla adsorpsiyon deneyleri yapılması amaçlanmaktadır. Bu amaçla koyun gübresinden aktif karbon üretimine koyun gübresinin partikül boyutu, kimyasal reaktif, aktivasyon sıcaklığı ve süresinin etkileri ve naproksen sodyum adsorplama kapasitesi üzerine adsrdopsiyon sıcaklığı, başlangıç konsantrasyonu, optimum denge zamanı, adsorbent dozajı ve pH'ının etkileri incelenmiştir.

1.1. Aktif Karbon

Aktif karbon, organik veya inorganik maddelerin inert atmosfer koşullarında, yüksek sıcaklıklarda fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemleri ile üretilen yüzey alanı geniş ve yüksek gözenekliliğe sahip olan karbon olarak tanımlanmaktadır. Aktif karbonlar yapıca %72-90 oranında karbon atomu içermekle beraber kalan kısımları kükürt, hidrojen, oksijen ve azot elementleri oluşturur (Danish ve Ahmad 2018). Aktif karbonların element içerikleri kullanılan hammadde ve üretim için kullanılan aktifleştiricilere bağlı olarak değişim göstermektedir.

Aktif karbon yüzeyi altıgen şeklinde bağlanmış karbon atomu ihtiva eden mikro kristallerin meydana getirdiği düzlemlerden oluşmaktadır. Aktivasyon işleminden sonra materyallerdeki düzenli karbon bağları kopar ve bazı mikro kristaller uzaklaşması ve grafit düzlemlerin içinde çatlakların oluşması ile gözenekli yapı meydana gelir (Balçık ve ark. 2020). Gözenek yapısı gelişmiş aktif karbonlar elde etmek için aktif karbon üretilecek olan materyalin yapısının iyice irdelenmesi gerekir.

Aktif karbon üretiminde kullanılan ham materyaller çok geniş bir yelpazeye sahiptir. Genellikle aktif karbon üretiminde atık durumunda olan organik veya inorganik materyaller tercih edilmektedir. Aktif karbon üretiminde kullanılan başlıca ham materyaller Çizelge 1.1.'de verilmiştir.

Aktif karbon üretiminde kullanılacak materyal üretim sonrasında kullanılacak prosese ve ham materyallerin özelliklerine bağlıdır. Ticari olarak aktif karbon üretiminde kullanılacak ham materyallerin özellikleri şu şekilde özetlenebilir.

- Ham materyalin yaygınlığı ve nakliyesi
- Ham materyalin üretim verimi
- Ham materyalin karbon içeriği
- Ham materyalin kolay bir şekilde aktivasyonu ve karbonizasyonu
- Ham materyalin düşük mineral içeriği
- Ham materyalin depolama sürecinde bozulması
- Ham materyalin kalitesindeki mevsimsel değişiklikler

Çizelge 1.1. Aktif karbon üretiminde yaygın olarak kullanılan ham materyaller

Hindistan Cevizi Kabuğu	Odun
Turba	Atık Lastikler
Petrol	Linyit
Kömür	Tekstil Atıkları
Ceviz Kabuğu	Arıtma Tesisi Çamurları
Pamuk Sapı	Hastane Atıkları
Şeker Kamışı	Deri Endüstrisi Atıkları
Bambu	Hurma Çekirdeği
Mısır Sapı	Zeytin Çekirdeği
Ağaç Oymacılığı Atıkları	Muz Kabuğu
Deniz Yosunu	Palmiye Ağacı

1.2.Aktif Karbon Üretim Teknikleri

1.2.1. Fiziksel aktivasyon

Fiziksel aktivasyon işlemleri farklı iki şekilde gerçekleştirilebilmektedir. Bu aşamalar aktivasyon ve karbonizasyon(piroliz) işlemlerini kapsar.

1.2.1.1. Karbonizasyon (Piroliz)

Ham materyalin inert bir ortam ve yüksek sıcaklık (400-850 ^{o}C) koşulları altında termal olarak bozundurulması işlemidir (Geylan, 2016). Karbonizasyon işlemi sonucu oluşan ürün (char) olarak tanımlanmaktadır (Özçimen, 2007). Karbonizasyon sürecinin adımları Çizelge 1.2.'de verilmiştir.

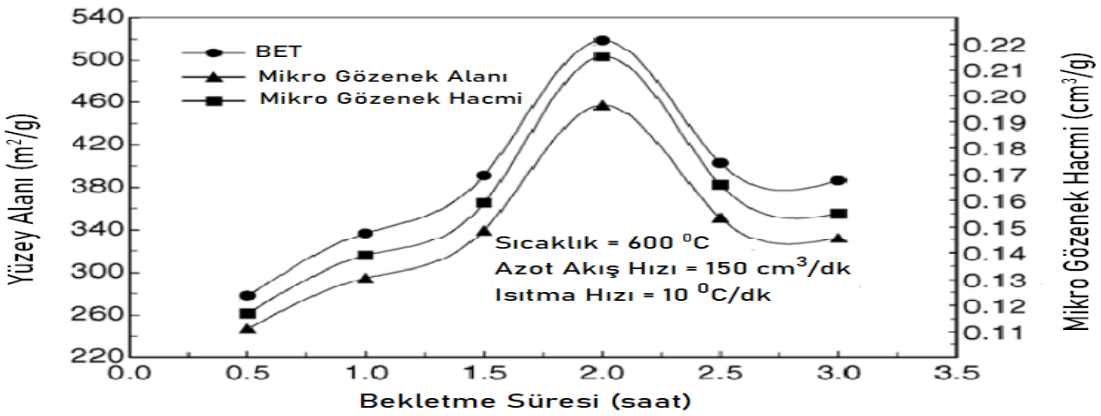
Karbonizasyon işleminde ham materyal içerisindeki nem ve uçucu maddeler (O, H, N) uzaklaştırılarak gözenekli bir karbonik yapı oluşturulur. (Akyıldız, 2007). Gözenek yapısı ham materyalin çeşidine, karbonizasyon sıcaklığı ve karbonizasyon

süresine göre değişkenlik gösterir. Karbonizasyon süresinin aktif karbonun mikro gözenek alanı, BET yüzey alanı ve makro gözenek hacmi üzerine etkisi Şekil 1.1.'de (Kwiatkowski, 2011) verilmiştir.

Çizelge 1.2. Karbonizasyon süreci aşamaları

Aşama	Sıcaklık (°C)	Reaksiyon Türü	İşlem
1.Aşama	≤200	Endotermik	Nem giderimi için ham materyalin kurutulması
2.Aşama	170–300	Endotermik	Pirolignöz sıvı (asetik asit ve metanol), hafif katran ve yoğunlaşmayan gazların (CO ve CO_2) üretimi
3.Aşama	250–300	Ekzotermik	2. Aşamada üretilen pirolignöz sıvı, hafif katran ve yoğunlaşmayan gazların tamamen uzaklaştırılması
4.Aşama	>300	-	Biyokömürün sabit karbon içeriğini artırmak amacıyla uçucu ve karbon olmayan türlerin uzaklaştırılması

Ham materyalin türüne bağlı olarak karbonizasyon sonucu göreceli olarak kül içeriği artış göstermektedir (Akyıldız, 2007). Karbonizasyon işleminde sıcaklığın artışı ile reaktivite artar ama mevcut gözenek hacimleri azalır. Bu nedenle karbonizasyon ürününe göre uygun proses sıcaklığı seçimi yapılmalıdır (Sabaz, 2018).



Şekil 1.1. Karbonizasyon süresinin aktif karbonun mikro gözenek alanı, BET yüzey alanı ve makro gözenek hacminin üzerine etkisi

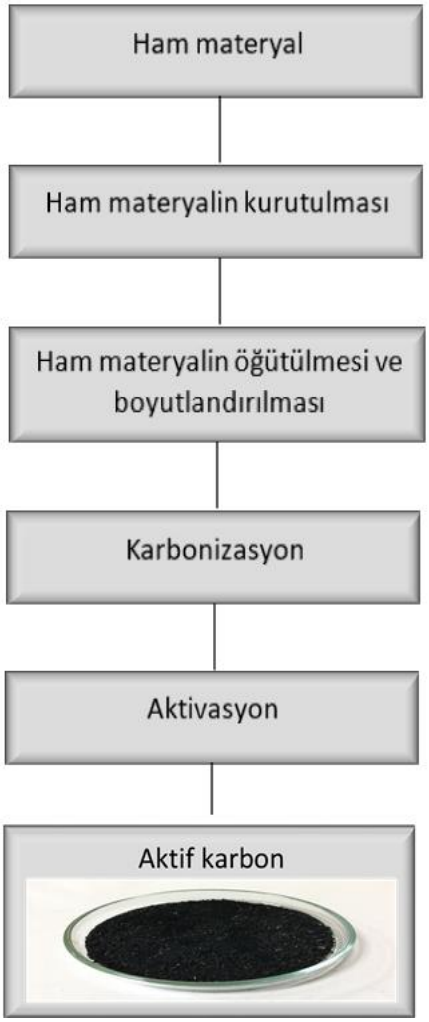
1.2.1.2. Aktivasyon

Karbonizasyon işlemi sonucunda üretilen materyalin oksitleyici gazlar (buhar, CO_2, N2, kükürt buharı, SO_2 ve amonyak vb.) eşliğinde 600-1200 ^oC sıcaklıklarda aktive edilmesi işlemidir. Aktivasyon işleminde karbonize edilmiş materyal yükseltgen bir ortamda aktive edildiği için karbonik yapının yanmasıyla birlikte uçucu (H, N ve O) maddeler ortaya çıkar. Bu uçucu maddelerin oksijenle birleşerek ortamdan uzaklaşmasıyla gözenek hacmi ile yarı çapı artar ve mikro gözeneklerin oluşmasıyla yüzey alanı artış gösterir. Çizelge 1.3.'te fiziksel aktivasyon ile aktif karbon üretimi çalışmaları verilmiştir.

Çizelge 1.3. Farklı koşullar altında fiziksel aktivasyon ile aktif karbon üretimi çalışmaları

Ham Materyal	Aktivasyon Gazı	Karbonizasyon Sıcaklığı (^oC)	Aktivasyon Sıcaklığı (^oC)	Yüzey Alanı (m^2/g)	Kaynaklar
Atık Lastik	Buhar	800	900	1317	Gonzalez ve ark. 2006
Atık Lastik	CO_2	800	850	496	Gonzalez ve ark. 2006
Siyah Kömür	Buhar	850	850	1369	Linares ve ark. 2000
Siyah Kömür	CO_2	850	850	1404	Linares ve ark. 2000
Akrilik Tekstil Lifi	CO_2	300	900	1535	Carrott ve ark. 2001
Akrilik Tekstil Lifi	CO_2	300	800	1397	Yun ve ark. 2001
Viskon Rayon	CO_2	230	850	1850	Rodriguez ve ark. 2000
Kayısı Çekirdeği	Buhar	-	800	1092	Sentorun ve ark. 2006
Hindistan Cevizi Kabuğu	CO_2	-	900	1667	Yang ve ark. 2010
Pirinç Atığı	CO_2	850	850	652	Suzuki ve ark. 2007
Reçine	Buhar	800	800	1663	Yang ve ark. 2002
Reçine	Buhar	400	600	728	Zhao ve ark. 2015
Fıstık Kabuğu	Buhar	800	800	757	Wilson ve ark. 2006
Pirinç Sapı	CO_2	800	800	790	Yun ve ark. 2001
Hurma Çekirdeği	CO_2	600	900	519	Lua ve ark. 2006

Endüstriyel üretimlerde aktivasyon için CO_2 ve buhar kullanılmaktadır. Bunun nedeni temiz olması, kolay elde edilmesi ve yüksek sıcaklıklarda yavaş reaksiyon vermesinden dolayı kontrol altında tutulabildiği için tercih edilmektedir. Fiziksel aktivasyon işlemi ile aktif karbon üretim tekniğinin akım şeması Şekil 1.2.'de gösterilmiştir (Aydın Şamdan, 2013). Fiziksel aktivasyon proseslerinde genellikle; direkt ısıtmalı döner fırınlar, akışkan yataklı fırınlar ve çok bölmeli fırınlar kullanılmaktadır.



Şekil 1.2. Fiziksel aktivasyon ile aktif karbon üretimi akım şeması

1.2.2. Kimyasal aktivasyon

Bu üretim tekniğinde, ham materyal ile aktifleştirici kimyasal emprenye edilir ve inert ortam koşullarında 200-800 ^{o}C sıcaklılarda karbonizasyon işlemi uygulanarak aktif karbon üretimi gerçekleştirilir. Kimyasal aktivasyon işlemi ile aktif karbon üretiminin akım şeması Şekil 1.3.'te gösterilmiştir (Aydın Şamdan, 2013).



Şekil 1.3. Kimyasal aktivasyon ile aktif karbon üretimi akım şeması

Ham materyal ile kimyasal aktifleştiricinin karbonizasyon işlemi öncesinde emprenye edilmesi üç farklı şekilde gerçekleştirilebilmektedir (Orbak, 2009).

- Ham materyal ile kimyasal aktifleştiricinin fiziksel karışımı
- Ham materyal ile aktifleştiricinin belirlenen bir derişimdeki çözeltinin karışımı
- Ham materyal ile kimyasal aktifleştiricinin birbiriyle yoğrularak hamur kıvamına getirilmesi ve 110 ^{o}C'de kurutulması.

Kimyasal aktivasyon işleminde yaygın olarak kullanılan kimyasal aktifleştiriciler Çizelge 1.4.'te verilmiştir. Bu kimyasal aktifleştiriciler aromatik yapıda olan karbon iskeletlerini parçalayarak gözenekli yapıların oluşmasını sağlar (Türkyılmaz, 2011). Kimyasal aktifleştiriciler ile karbon yüzeyindeki gözenekleri kapatan inorganikler uzaklaştırılarak gözeneklilik ve yüzey alanı artırılmış olur. Ayrıca karbon yüzeyinde çok sayıda fonksiyonel grupların (karboksilik grup, amino asitler, oksijen kümesi vb.) geliştirilmesi sağlanır (Ko ve ark. 2018). Farklı koşullar altında kimyasal aktivasyon ile aktif karbon üretimi çalışmaları Çizelge 1.5.'te verilmiştir.

Çizelge 1.4. Kimyasal aktivasyon süreçlerinde en yaygın kullanılan kimyasal aktifleştiriciler

$ZnCl_2$ (Çinko Klorür)	$MgCI_2$ (Magnezyum Klorür)
KOH (Potasyum Hidroksit)	$CaCI_2$ (Kalsiyum Klorür)
NaOH (Sodyum Hidroksit)	HNO_3 (Nitrik Asit)
H_3PO_4 (Fosforik Asit)	CaOH (Kalsiyum Oksit)
H_2SO_4 (Sülfürik Asit)	K_2CO_3(Potasyum Karbonat)

Kimyasal aktivasyon sürecini etkileyen faktörler şu şekilde sıralanabilir (Ahmadpour ve Do 1996):

- Ham materyalin boyutu
- Kimyasal aktifleştirici / ham materyal oranı (emprenye derecesi)
- Karbonizasyon sıcaklığı
- Karbonizasyon süresi
- Ham materyal ile kimyasal aktifleştiricinin emprenye süresi

- Emprenye yöntemi
- Tepkime mekanizması

Kimyasal aktivasyon 4 farklı şekilde gerçekleştirilmektedir (Boyluca, 2019).

1. **Tek adımlı aktivasyon:** Bu süreç ham materyal ile kimyasal aktifleştirici emprenye edilmesi, kurutulması, inert ortamda ve yüksek sıcaklıkta karbonize edilerek aktif karbon üretilmesini kapsar.
2. **İki adımlı aktivasyon (oksidasyon – aktivasyon):** Bu süreç ham materyalin 250-300 ^{o}C sıcaklıkta ısıtılarak nemin giderilmesi ve sonrasında tek basamaklı aktivasyon gibi aktive edilmesi ile aktif karbon üretimini kapsar.
3. **İki adımlı aktivasyon (karbonizasyon – aktivasyon):** Bu süreç ham materyalin karbonize edilmesi ve daha sonra kimyasal aktifleştirici ile aktive edilerek aktif karbon üretimini kapsar.
4. **Üç basamaklı aktivasyon (oksidasyon-karbonizasyon-aktivasyon):** Bu süreç ham materyalin neminin giderilmesi, karbonize edilmesi ve daha sonra kimyasal aktifleştirici ile aktive edilerek aktif karbon üretimini kapsar.

Kimyasal ve Fiziksel Aktivasyon Proseslerinin Karşılaştırılması

- Kimyasal aktivasyonla üretimi gerçekleştirilen aktif karbonların verimi fiziksel aktivasyonla üretilen aktif karbonlara veriminden daha yüksektir (Shi ve ark. 2010).
- Fiziksel aktivasyon prosesinde aktif karbonların gözenek yapısının oluşumu karbon atomlarının gazlaştırılarak uzaklaştırılması ile olur. Kimyasal aktivasyon prosesinde ise kimyasal ajanlar ham materyali dehidrojene eder ve karbonların arasında bir çapraz bağın oluşmasıyla gözenek yapısı oluşturulur (Malik ve ark. 2007).
- Fiziksel aktivasyondan farklı olarak kimyasal aktivasyon genellikle tek aşamada (karbonizasyon ve aktivasyon) gerçekleşir (Kwiatkowski, 2011).
- Kimyasal aktivasyon prosesleri fiziksel aktivasyon proseslerinden daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşir (Lillo ve ark. 2007).
- Kimyasal aktivasyonla üretilen aktif karbon yüzey alanları ve gözenek hacimleri fiziksel aktivasyonla üretilen aktif karbonlara nazaran daha yüksektir (Liu ve ark. 2010).

- Kimyasal aktivasyon temas süresi fiziksel aktivasyona göre daha düşüktür (Karacan, 2007).
- Kimyasal aktivasyon ajanları skalası fiziksel aktivasyona göre daha geniştir (Kwiatkowski, 2011).

Çizelge 1.5. Farklı koşullar altında kimyasal aktivasyon işlemi ile aktif karbon üretimi çalışmaları

Ham Materyal	Kimyasal reaktif	Aktivasyon Sıcaklığı (^{0}C)	Yüzey Alanı (m^2/g)	Kaynaklar
Kahve çekirdeği kabuğuı	H_3PO_4	450	1402	Baquero ve ark. 2003
Bambu	H_3PO_4	600	1432	Liu ve ark. 2010
Siyah Kömür	H_3PO_4	500	770	Hsu ve Teng 2000
Siyah Kömür	$ZnCl_2$	600	960	Hsu ve Teng 2000
Siyah Kömür	KOH	800	3300	Hsu ve Teng 2000
Hindistan Cevizi Kabuğu	$ZnCl_2$	560	795	Deng ve ark. 2009
Zeytin çekirdeği	KOH	800	1768	Moreno ve ark. 2001
Pamuk sapı	H_3PO_4	420	834	Girgis ve ark. 2009
Petrol koku	KOH	800	1798	Kawano ve ark. 2008
Antibiyotik atıklar	K_2CO_3	900	1170	Budinova ve ark. 2008
Kestane ağacı	H_3PO_4	500	783	Gómez ve ark. 2005

1.3.Aktif Karbonun Fiziksel Özellikleri

1.3.1. Yüzey alanı

Yüzey alanı (m^2/g) aktif karbonun adsorpsiyon yeteneğini belirleyen en önemli parametrelerden biridir. BET (Branauer- Emmet- Teller) He veya N_2 gazları eşliğinde ölçülmektedir. Bu yöntemde, kullanılan gazın katı yüzeyinde tek katmanlı fiziksel adsorpsiyonunu referans alınmaktadır. Katı yüzeyine farklı değerlere sahip bağıl basınçlarda gaz iletilir ve gazın adsorplanarak optimum dengeye gelmesi beklenir. Adssorbent tarafından adsroplanan gazın miktarı bulunarak adsorbentin aktif olan

gözenek çapı, yüzey alanı ve gözenek hacmi gibi fiziksel özellikleri belirlenir. Yüzey alanı arttıkça adsrbatı adsorplayacak adsorbent merkezlerinin sayısının da artış göstereceği varsayılır (Aydın Şamdan, 2013). Ticari aktif karbonlar nispeten düşük 500–2000 m^2/g yüzey alanlarına sahiptirler. Bununla beraber özel amaçla üretilen aktif karbonların yüzey alanları 3500–5000 m^2/g değerleri aralığındadır.

Aktif karbonların geniş yüzey alanları, çok çeşitli fonksiyonel gruplar (karboksilatlar, karboniller, hidroksiller, aminler) içermeleri ve gözenek boyutları sayesinde çok farklı yapıdaki molekülleri adsorbe etmek için olağanüstü bir kapasite verir.

1.3.2. Gözenek yapısı

Ham materyalin aktivasyonu esnasında çeşitli karbonil grupların (H_2O, CO_2, CH_4, CH_3OH) uzaklaştırılması ile oluşan kanalcıklar gözenek olarak tanımlanır. Aktif karbonun gözenek yapısı, kullanılan materyalin karakterine ve aktivasyon koşullarından etkilenmektedir. İdeal formdaki bir aktif karbon malzemelerin gözenek hacmi (0.2-1.0 cm^3/g), gözenek boyut dağılımı (0.3-1000 nm) olması yanı sıra bu değerler ticari amaçlı üretilen aktif karbonlarda farklılaşabilmektedir (Bansal ve Goyal 2005).

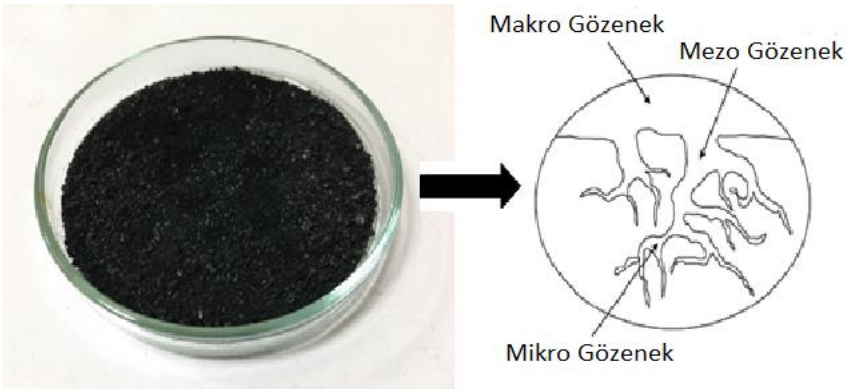
IUPAC (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği) tarafından gözenekli yapılar boyutlarına göre üç grupta değerlendirilmektedir (Danish ve Ahmad 2018). Gözenek çeşitleri Şekil 1.4.'te gösterilmiştir. Bu sınıflandırma, yarık şeklindeki gözenek duvarları arasındaki mesafeyi veya silindirik bir gözenek yarıçapını temsil eden genişliklerine dayanmaktadır. Gözenek boyutları şöyle sıralanmaktadır:

Mikro Gözenek: Gözenek çapı 2 nm'den küçüktür. Bu tip gözeneklerle gerçekleştirilen adsorpsiyonda, hacim kaplama yoluyla gerçekleşir ve kılcal yoğunlaşmaya rastlanmaz (Bansal ve Goyal 2005). Aktif karbonun toplam alanının %90'dan fazlası mikro gözeneklerden oluşur ve bu durum aktif karbonun yüksek bir

adsorpsiyon kapasitesine ulaşmasını sağlar. Gözenek hacimleri genellikle 0.15 ile 0.70 cm^3/g aralığındadır (Bansal ve Goyal 2005). Gaz ve buhar adsorpsiyonu yanı sıra düşük açılı x-ışını saçılası tekniğiyle karakterize edilir (Bansal ve Goyal 2005).

Mezo Gözenek: Gözenek çapı 2- 50 nm aralığındadır. Bu gözenekler adsorbat molekül veya iyonlarının mikro gözeneklerin boşluklarına yönlendirilmesinde kanal işlevi görürler. Aktif karbonun toplam alanının %5'i mezo gözeneklerden meydana gelmektedir. Gözenek hacimleri genellikle 0.1- 0.2 cm^3/g aralığındadır (Bansal ve Goyal 2005). Gaz adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri, cıva porozimetrisi ve elektron mikroskobu ile karakterize edilebilirler (Bansal ve Goyal 2005).

Makro Gözenek: Gözenek çapı 50 nm'den büyüktür. Adsorbat moleküllerinin mezo ve mikro gözeneklere geçişinde kanal işlevi görürler. Gözenek hacimleri genellikle 0.2-0.4 cm^3/g aralığındadır (Bansal ve Goyal 2005). Cıva porozimetrisi ile belirlenir (Bansal ve Goyal 2005).



Şekil 1.4. Gözenek çeşitleri

Aktivasyon sürecinde yanma derecesi %50'den az olduğu değerlerde mikro gözenekli aktif karbon, yanma derecesi %75'ten yüksek olduğu değerlerde aktif karbonlar makro gözenekli, %50-75 aralığında yanma derecesinde karışık gözenekli aktif karbon yapıları oluşur (Bansal ve Goyal 2005).

1.3.3. Kül içeriği

Aktif karbon üretim proseslerinde, karbonizasyon işlemi sırasında sıcaklık artışıyla ham materyalin yapısında bulunan uçucu organiklerin uzaklaşmasıyla beraber uçucu olmayan mineral ve asit oluşumu gözlenir ve bu mineral ve asitlerin aktif karbon kütlesine katkıda bulunmasıyla kül içeriği artış gösterir (Sayın ve ark. 2016). Ayrıca buna paralel olarak karbonizasyon süresinin artışı ile kül içeriği de artış göstermektedir. Kullanım alanlarına bağlı olarak %0,1-0,2 kül içeriği istenmektedir.

1.3.4. Sertlik

Aktif karbon sertliği; aktif karbonun yıpranmaya karşı direncini temsil eder. Aktif karbon sertliği, ham materyalin yapısı ve partikül boyutu, kimyasal aktifleştirici ve impregne oranı, karbonizasyon sıcaklığı ve süresi gibi faktörlere bağlıdır. Sertliğin önemi aktif karbonun uygulama alanlarına göre değişkenlik gösterir. Sıvı uygulamalarda yaygın olarak kullanılan toz aktif karbonların sertliği göz ardı edilebilmesine karşın gaz uygulamalarında kullanılan granül aktif karbonların sertliği önem arz etmektedir. Gaz fazı uygulamalarında aktif karbon sertlik değerinin %90'dan daha yüksek olması istenir. Bu değer düşük basınç ve yüksek mekanik dayanım sağlar.

1.4. Aktif Karbon Çeşitleri

1.4.1. Toz aktif karbonlar

Kimyasal aktivasyon sonucu üretilen tanecik boyutu 0,18 mm'den düşük ve ortalama gözenek çapı 15-25 μm olan aktif karbonlardır. Bu özeliklerinden dolayı toz aktif karbonlar düşük bir difüzyon mesafesi ve geniş bir yüzey alanına sahiptirler (Manocha, 2003).

Bu aktif karbonlar sıvı uygulamalarında tat, koku ve renk gideriminde, gaz uygulamalarında baca gazı arıtmada kullanılır. Toz aktif karbon ile kirletici giderimi üzerine yapılan bazı çalışmalar Çizelge 1.6.'da verilmiştir.

Çizelge 1.6. Toz aktif karbon ile kirletici giderimi üzerine yapılan çalışmalar

Giderim Maddesi / Proses	Uygulama Çeşidi	Kirletici	Giderim	Kaynaklar
Toz Aktif Karbon / Filtrasyon	Sıvı	CTAB, LABS	CTAB: %98 LABS: %93	Basar ve ark. 2004
Toz Aktif Karbon	Sıvı	Geosmin	0.17 µg/g	Ng ve ark. 2002
Toz Aktif Karbon	Sıvı	Turkuaz Mavisi	%95	Kargi ve ark. 2005
Toz Aktif Karbon	Sıvı	Metsulfuron-Metil	330 mg/g	Kim ve ark. 2008
Toz Aktif Karbon	Sıvı	Malahit Yeşili	%99,9	Malik ve ark. 2007
Toz Aktif Karbon, Süper Toz Aktif Karbon	Sıvı	Geosmin	TAK: %30 S-TAK: %90	Matsui ve ark. 2009
Toz Aktif Karbon / Membran Biyoreaktör	Sıvı	Çözünmüş Organik Karbon	%89	Vyrides ve ark. 2010
Toz Aktif Karbon	Gaz	Uçucu Organik Bileşikler	%85	Archer ve ark. 2000
Toz Aktif Karbon	Gaz	Cıva	%25-95	Liu ve ark. 2010
Toz Aktif Karbon	Gaz	Floranten, heksaklorobenzen	1.6 mmol/g, 2.5 mmol/g	Bais ve ark. 2008

1.4.2. Granül aktif karbonlar

Tanecik boyutları 0,2-5 mm aralığında olan düzen forma sahip aktif karbonlardır (Sabaz, 2018). Toz aktif karbona kıyasla daha düşük yüzey alanına sahiptirler.

Bu aktif karbonlar sıvı uygulamalarda koku giderimi ve bir akış sisteminde bileşenlerin ayrılmasında ve gaz fazı uygulamalarında kullanılır (Manocha, 2003). Granül aktif karbon ile kirletici giderimi üzerine yapılan bazı çalışmalar Çizelge 1.7.'de gösterilmiştir.

Çizelge 1.7. Granül aktif karbon ile kirletici giderimi üzerine yapılan çalışmalar

Giderim Maddesi / Proses	Uygulama	Kirletici	Giderim	Kaynaklar
Granül Aktif Karbon	Sıvı	Metilen Menekşe	0.095 g/g	Azizian ve ark. 2009
Granül Aktif Karbon	Sıvı	P-Nitrofenol	5.5 mol/g	Chern ve ark. 2003
Granül Aktif Karbon	Sıvı	Benzen	180 mg/g	Choi ve ark. 2007
Granül Aktif Karbon	Sıvı	Bakır, Kobalt	28 mg/g, 250 μmol/g	Jaramillo ve ark. 2009
Granül Aktif Karbon/ultrason	Sıvı	Fenol	1.8 mol/kg	Juang ve ark. 2006
Granül Aktif Karbon	Sıvı	Perflorlu Yüzey Aktif Madde	230 mg/g	Ochoa ve ark. 2008
Granül Aktif Karbon	Sıvı	Lindan	300 mg/g	Sotelo ve ark. 2002
Granül Aktif Karbon	Gaz	Benzen, Klorobenzen	320 mg/g, 450 mg/g	Long ve ark. 2010
Granül Aktif Karbon/biyoreaktör	Gaz	Hidrojen Sülfür	> %98	Ma ve ark. 2006
Granül Aktif Karbon	Gaz	Toluen	%90	Mohan ve ark. 2009
Granül Aktif Karbon	Gaz	Kükürt Dioksit, Azot Oksit	> %99, %55	Qiang ve ark. 2005
Granül Aktif Karbon	Gaz	Elemental Cıva	505 ng/mg	Skodras ve ark. 2008
Granül Aktif Karbon	Gaz	Dibenzofuran	0.28 g/g	Xiang ve ark. 2008

1.4.3. Pelet aktif karbonlar

Tanecik boyutları 0,8-5 mm aralığında olan ve basınçla sıkıştırılarak üretilen silidirik forma sahip aktif karbonlardır (Geylan, 2016). Yüksek mekanik dayanıma sahip pelet aktif karbonlar, düşük toz içeriği ve düşük basınç sağlamasından dolayı genellikle çözücü geri kazanımı, biyogaz arındırma, koku giderimi, hava temizleme ve karbondioksit giderimi işlemlerinde etkin biçimde kullanılmaktadır. Pelet aktif karbonlar kirletici giderimi üzerine yapılan bazı çalışmalar Çizelge 1.8.'de verilmiştir.

Çizelge 1.8. Pelet aktif karbon ile kirletici giderimi üzerine yapılan çalışmalar

Giderim Maddesi / Proses	Uygulama	Kirletici	Giderim	Kaynaklar
Pelet Aktif Karbon	Gaz	Metan	84 mg/g	Inomata ve ark. 2002
Pelet Aktif Karbon	Gaz	Hidrojen Sülfür	%99	Duan ve ark. 2006
Pelet Aktif Karbon	Isı Depolama	Güneş	%58,1	Thakur ve ark. 2021
Pelet Aktif Karbon	Gaz	Etanol	0.275 kg/kg	Elsayed ve ark. 2014
Bromlu-pelet Aktif karbon,	Gaz	Cıva	585 μg/g, 661 μg/g	Saha ve ark. 2013
Kükürtlü-pelet Aktif karbon	Gaz	Cıva	661 μg/g	Saha ve ark. 2013
Pelet Aktif Karbon	Sıvı	Malahit Yeşili	395 mg/g	Tang ve Zaini 2020
Pelet Aktif Karbon	Sıvı	Asetaminofenin	185 mg/g	Ocampo ve ark. 2017
Pelet aktif karbon	Sıvı	Paladyum, Rodyum, Rutenyum,	27 mg/g 15 mg/g 4 mg/g	Kasaini ve ark. 2000
Kükürtlü-Pelet Aktif Karbon	Gaz	Cıva	>%93	Min ve ark. 2015
Pelet aktif karbon	Gaz	Trikloromonofl orometan	0.4 g/g	Cho ve ark. 1996
Pelet aktif karbon	Gaz	Metan	82 mg/g	Kanazawa ve ark. 2001

1.4.4. Emprenye aktif karbonlar

Aktif karbonların adsorplama kapasitesi ve hızını arttırmak amacıyla organik, inorganik veya metal bileşikler ile emprenye edilmesi ile üretilen aktif karbonlardır. Toz, granül ve pelet aktif karbonların tümüne uygulanabilir. Aktif karbon ile emprenye edilecek madde arıtma prosesine uygun olarak seçilmelidir (Kwiatkowski 2011). Emprenye aktif karbonlar kirletici giderimi üzerine yapılan bazı çalışmalar Çizelge 1.9.'da verilmiştir.

Çizelge 1.9. Emprenye aktif karbon ile kirletici giderimi üzerine yapılan çalışmalar

Giderim Maddesi / Proses	Uygulama	Kirletici	Giderim	Kaynak
TiO_2 nano parçacıkları emdirilmiş AK	Sıvı	Metil Oranj	%98	Yao ve ark. 2010
$Cu(NO_3)_2$ çözeltisi Kullanılarak bakır emdirilmiş AK	Sıvı	Ammonia	%95	Hung, 2009
ZnO emdirilmiş GAK	Sıvı	Kurşun	0.221 mmol/g	Kikuchi ve ark. 2006
MnO_2 emdirilmiş GAK	Sıvı	Fluoride	2,1 mg/g	Ma ve ark. 2009
TiO_2 nano parçacıkları emdirilmiş AK	Sıvı	Fenol,	%93,	Yao ve ark. 2010
Demir emdirilmiş GAK	Sıvı	Selenit	%97,3	Zhang ve ark. 2008
Çinko emdirilmiş AK	Gaz	Hidrojen Sülfür	%5,16	Cal ve ark. 2000
CO3O4 emdirilmiş AK, MnO_2 emdirilmiş AK, $CuCoO_4$ emdirilmiş AK	Gaz	Cıva	%91 %63 %69	Mei ve ark. 2008
$CuCI_2$ emdirilmiş AK, Aminometil emdirilmiş AK	Gaz	Cıva	515 µg/g 297 µg/g	Vidic ve siler 2001
b-aminoantrakinon emdirilmiş AK,	Gaz	Cıva	1247 µg/g	Vidic ve siler 2001
NH_3 emdirilmiş AK	Gaz	Kükürt Dioksit	%100	Xu ve ark. 2006
$ZnCI_2$ emdirilmiş AK	Gaz	Cıva	110 µg/g	Zeng ve ark. 2004

1.5. Aktif Karbonun Kullanım Alanları

Aktif karbonlar, yüksek adsorplama kapasiteleri sayesinde arıtma uygulamalarında geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Söz konusu uygulamalar sıvı ve gaz uygulamalarıdır. Aktif karbonlar %21 oranında gaz uygulamaları, %79 oranında sıvı uygulamalarında kullanılmaktadır.

1.5.1. Gıda işleme proseslerinde kullanımı

Gıda üretimi ve işleme proseslerinde geniş kullanım uygulamaları mevcuttur.

Gıda ve içecek üretimi işlemlerinde bitkisel yağ kazanımı, şeker pancarı işleme, fırınlama, kahve üretimi, katı yağ işleme üretimi yapılan proseslerde uçucu organik bileşiklerin uzaklaştırılmasında kullanılır (Preis ve ark. 2013).

Şeker şurubu ağartma sistemlerinde enzimatik olmayan nedenlerden oluşan esmerleşme reaksiyon ürünlerinden olan melanoid, melanin, karamel, kinoit grupları, amino bileşikler, demir içeren fenolik bileşikler ve heksoz alkali bozunma ürünlerinin neden olduğu koyu renklerin uzaklaştırılmasında kullanılır (Ozsoy ve Van Leeuwen, 2010).

Katı ve sıvı yağ üretimi proseslerinde, yağların renginin berraklaştırılmasında kullanılır (Bansal ve Goyal 2005).

1.5.2. Alkollü içecek proseslerinde kullanımı

Alkollü içecek proseslerinde kullanımı oldukça yaygındır. Şarap üretim endüstrilerinde; fazla tanen, içeceğin sahip olmaması gereken renk, koku fenolleri, tortu, bulanıklık ve mantar gibi küflerin uzaklaştırılması işlemlerinde kullanılır (Linasti, 2017).

Brendi üretiminde tat dengesinin oluşturulması amacıyla tanen içerisindeki asit, fenol ve yağların uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Bira üretiminde maya ve fenolik bileşik ve gazların giderilmesinde kullanılmaktadır (Bansal ve Goyal 2005). Viski üretiminde tat keskinliğinin azaltılması amacıyla kullanılmaktadır.

1.5.3. İlaç üretimi proseslerinde kullanımı

İlaç endüstrisinde saflaştırma ve renk giderimi amacıyla, gliserol, laktik asit ve tuzları, betain, glutamik asit ve tartarik asit tulzarının giderimi gerçekleştirilir. Ayrıca alkaloid, vitamin ve pigment kazanımı amacıyla da kullanım mevcuttur (Bansal ve Goyal 2005).

1.5.4. Maden geri kazanımı proseslerinde kullanımı

Maden işleme proseslerinde altın ve gümüş vb. değerli madenlerin siyanür ile çözdürülmesinden sonra bu madenlerin siyanürlü çözeltilerden ayrıştırılmasında kullanılmaktadır.

1.5.5. Sıvı yakıtların rafine edilmesi proseslerinde kullanımı

Benzin ve türevleri gibi yakıt türlerinin içeriğindeki kükürtlü bileşiklerin uzaklaştırılması amacıyla kullanılmaktadır.

1.5.6. Çözücü geri kazanımı proseslerinde kullanımı

Çözücü geri kazanımı proseslerinde endüstriyel kullanımlar sonucu oluşan metil etil keton, benzen, metilen klorür pentan, floroklorohidrokarbon, metanol, petrol naftası, benzen, aseton, ksilen, toluend, terakloretan ve etil asetal gibi maddelerin geri kazanımı amacıyla kullanılmaktadır.

1.5.7. Enerji depolama proseslerinde kullanımı

Pil ve akülerde enerji depolama amacıyla kullanılmaktadır.

1.5.8. Medikal uygulamalarda kullanımı

Vücutta implant olarak kullanımları da mevcuttur. Medikal uygulamalarda diyaliz makinaları, oral tabletler, diş macunu, parfüm, duş jeli ve ilaç yapımında saflaştırma ve bağlama amacıyla kullanılmaktadır. Sinir gazlarının etkilerinden korunmak için gaz maskesi üretiminde kullanılır.

1.5.9. Su Arıtma proseslerinde kullanımı

İçme su arıtma proseslerinde; tat, koku, renk ve organik bileşiklerin giderimi amacıyla kullanılmaktadır.

Aktif karbonlar atıksu arıtma proseslerinde; atıksulardaki katı maddelerin uzaklaştırılması, renk giderimi, toksik ağır metal ve bileşiklerin uzaklaştırılması, pestisitlerin, biyolojik olarak ayrıştırılabilen organik bileşiklerin uzaklaştırılması, azot ve fosfor giderimi, tıbbi bileşiklerin uzaklaştırılması ve patojenlerin gideriminde kullanılmaktadır (Akyıldız, 2007).

Yeraltı suyu arıtma işlemlerinde istenmeyen maddeleri (trikloretan, koliform ve tetrakloroetilen) içeren adsorblanabilen organik halojenlerin ve toplam organik halojenlerin uzaklaştırılmasında kullanılır (Akyıldız, 2007). Evsel kullanımlarda içme su arıtma sistemlerinde tat, koku, renk, klorlu ve karbonatlı bileşiklerin uzaklaştırılması amacıyla kullanılmaktadır.

1.5.10. Gaz depolama proseslerinde kullanımı

Doğal gaz ve hidrojen gazı depolama amacıyla kullanımaktadır.

1.5.11. Nükleer teknoloji proseslerinde kullanımı

Nükleer teknoloji, nükleer yakıtların üretimi, kullanılmış yakıtların işlenmesi ve nükleer reaktörlerin işletilmesi olmak üzere birçok işlemi içerir. Tüm bu işlemler, egzoz ve dolaşımdaki gazın kapsamlı bir şekilde temizlenmesini gerektirir. Bu işlemlerin çoğu inert gazlar içerdiğinden, bunların uzaklaştırılması en iyi şekilde aktif karbon adsorpsiyonu ile gerçekleştirilir ve böylece patlayıcı karışımın oluşması engellenir (Bansal ve Goyal 2005). Ayrıca nükleer santrallerde fisyon reaksiyonu sonucu oluşan radyoaktif iyotun tutulması için kullanılmaktadır (Bansal ve Goyal 2005).

1.5.12. Otomotiv sektöründe kullanımı

Otomotiv ve emisyon kontrolü uygulamalarında motorlu taşıt ve sanayi kuruluşlarından çıkan gazların (CO_2, CO, SO_X, NO_X ve HC) gideriminde kullanılır.

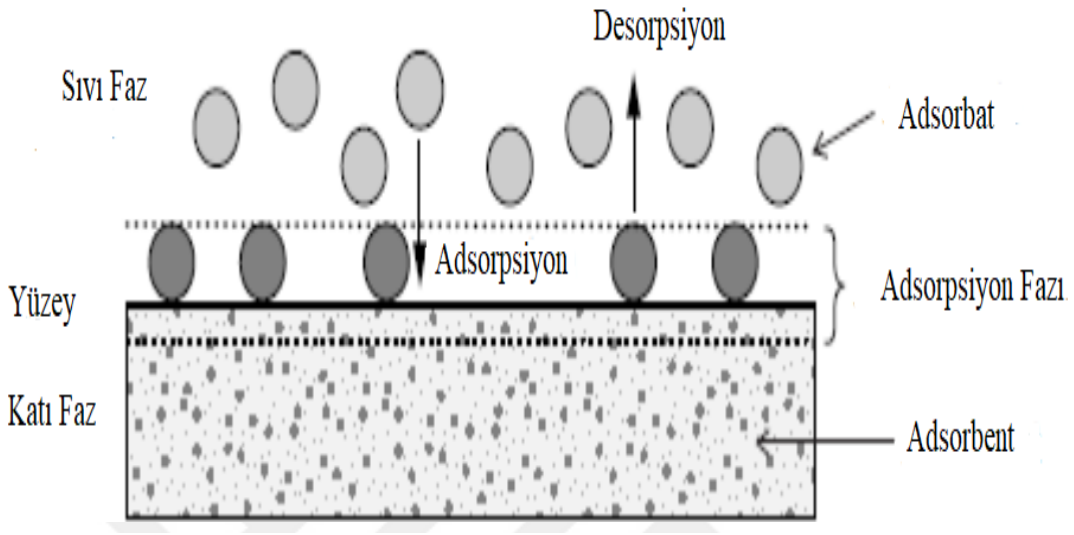
1.5.13. Tütün ve tütün ürünleri üretimi proseslerinde kullanımı

Sigara üretimi sektöründe sigara filtreleri ve ağızlıklarda koku ve tat giderimi yanı sıra sigara dumanındaki kanserojen gazların (fenol bileşik ve kinonlar, uçucu aldehit ve ketonlar, nikotin, benzen ve karbonmonoksit) bir kısmının gideriminde kullanılır.

1.6. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon işlemi Carl Wilhelm Scheele tarafından 1773 yılında gaz giderimi amacıyla geliştirilmiştir (Gregg, 1982). Adsorpsiyon; Gaz, sıvı veya herhangi bir çözelti içerisinde çözünmüş şekilde bulunan iyon veya moleküllerin katı bir yüzeyde tutunması olarak tanımlanmaktadır (Sarıkaya ve ark. 2000). Adsorpsiyon işleminde adsorbe eden madde **adsorbent**, adsorplanan madde **adsorbat,** adsorplanan moleküllerin adsorbent üzerinden ayrılması **desorpsiyon** olarak adlandırılmaktadır (Bansal ve Goyal 2005). Adsorpsiyonun temel kavramları Şekil 1.5.'te gösterilmiştir.

Adsorpsiyon işleminde birinci önemli husus adsorbatın çözelti içerisinde liyofobik (çözelti sevmeme) özellik göstermesi ikinci önemli husus ise, adsorbatın adsorbente



Şekil 1.5. Temel adsorpsiyon kavramları

olan yüksek ilgisidir (Mathews ve Weber, 1977). Adsorpsiyon olayının temeli fazlar arasında yüzey yapısında molekül ya da iyonları etkileyen dengelenmemiş haldeki kuvvetlerin ortamdaki diğer iyon veya moleküllerle etkileşimleriyle dengelenmesi prensibine dayanır. Bu şekilde çözeltideki iyon veya moleküllerin katı yüzeye tutulması ile adsorpsiyon gerçekleşmiş olur (Bansal ve Goyal, 2005).

Bir çözeltide adsorbatın, adsorbent tarafından adsorplanması 4 ana basamakta gerçekleşir (Mathews ve Weber, 1977).

1. Aşamada gaz veya sıvı halde bulunan iyon ya da moleküllerin adsorbentin dış yüzeyine difüze olur (Makro taşınım).
2. Aşamada adsorbe edilecek iyon ya da moleküllerin adsorbentin gözenek boşluklarına doğru difüzyonu gerçekleşir (Mikro taşınım).
3. Adsorbatın, adsorbentin gözeneklerinin boşluklarında hareketi etmesi ile adsorpsiyonun oluşacağı yüzeylere difüzyonu (Tanecik içi difüzyon).
4. Aşamada adsorbentin iç yüzeyinde tutunma gerçekleşir (Sorpsiyon).

1.6.1. Adsorpsiyon çeşitleri

Adsorbent yüzeyi ile adsorbat arasındaki çekim kuvvetlerine göre adsorbentin doğasına bağlı olarak adsorpsiyon 3 farklı şekilde gerçekleşmektedir (Gregg, 1982).

1.6.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, adsorbent ile adsorbat arasında düşük düzeyde çekim ya da van der Waals kuvvetleri sonucunda oluşan fiziksel bağlardan meydana gelmektedir. Adsorbatın içerisinde bulunan moleküller adsorbentin yüzeyinde belirli bir tutunma gerçekleştirmez ve katı yüzey üzerinde hareketli bir şekilde durur. Fiziksel adsorpsiyonda adsroplanan maddenin adsorbent yüzeyinde birikme göstermesiyle yoğun olmayan bir tabaka oluşur ve adsorbent yüzeyi ile adsorplanacak maddenin içerisindeki moleküllerin arasında elektron alış-verişi gerçekleşmez. Bu nedenden dolayı adsorplanacak olan maddenin iyonik yapısında bir değişim meydana gelmez. Fiziksel adsorpsiyon tersinir olarak gerçekleşir ve adsorpsiyon enerjisi düşük ve genellikle 2-10 kcal/mol değerindedir. Genellikle düşük sıcaklık değerlerinde gerçekleşir ve bu proseste çoklu tabaka oluşmaktadır.

1.6.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorbent ile adsorbat arasında kovalent veya iyonik bağların oluşmasıyla gerçekleşir. Burada adsorplanacak olan maddenin elektronik yapısında önemli ölçüde değişimler meydana gelir. Adsorbentin yüzey kısmında bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşumu gözlenir. Burada moleküller, fiziksel adsorpsiyon işleminde olduğu gibi bir hareketlilik söz konusu değildir (Sarıkaya ve ark. 2000). Adsorbent yüzeyi tamamıyla oluşan tabaka ile kaplandığı zaman adsroplama kapasitesi bitmiş olur. Buradan hareketle kimyasal adsorpsiyon mekanizması tersinmez olarak gerçekleştiği sonucuna varılabilir. Kimyasal adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyona kıyasla daha geniş sıcaklık aralıklarında gerçekleşmekte olup aynı zamanda daha yüksek adsorpsiyon enerjisine sahiptir. Bu

değer aralığı genellikle 15-100 kcal/mol değerindedir. Adsorpsiyon proseslerinde genellikle fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonların her ikisi de gerçekleşebilmektedir (Rojas, 2005).

1.6.1.3. İyonik adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyon; iyonların elektrostatik çekim kuvvetlerinin aracılığıyla adsorbentin yüklü bölgelerine tutunması ile gerçekleşir. Bu tür adsorpsiyonda adsorbent ile adsorplanacak olan maddenin iyonik güçleri önem arz etmektedir. Elektrik yükü yüksek olan iyonlar ve düşük çapa sahip olan iyonların adsorbent yüzeyine adsorpsiyonu daha kolay gerçekleşmektedir. İyonlar eşit yüke sahip ise, daha küçük olan iyonlar adsorbentin yüzeyine tutunur. Adsorpsiyon mekanizmasını adsorpsiyon proseslerinden sadece biriyle açıklamak çok güçtür bunun nedeni bir adsorpsiyon işleminde adsorpsiyon çeşitlerinin bir arada gerçekleşmesi veya ard arda gerçekleşmesidir.

1.6.2. Adsorplama kapasitesine etki eden faktörler

1.6.2.1. Sıcaklık

Sıcaklığın etkisi, adsorpsiyonun endotermik veya ekzotermik olmasına bağlı olarak değişir (Rojas, 2005). Adsorpsiyon işlemi normal şartlarda ekzotermik olarak gelişen bir olaydır (Rojas, 2005). Böylece sıcaklığın azalması ile adsorpsiyon miktarında artış olur. Adsorpsiyonda yoğunlaşma ve kristalizasyon reaksiyonlarının gerçekleştiği sırada entalpi değişimleri meydana gelir. Bu durumda sıcaklıktaki küçük değişimler adsorpsiyon işleminde önemli bir değişim gözlenmez.

1.6.2.2. pH

Adsorbatın pH'ı iyon yüklerini ve iyonlaşma derecesini etkilemektedir. Bu durum elektriksel çekim kuvvetlerinin adsorbentin yüzeyinde değişmesine neden olur. pH'ın azalması ile adsorbentin yüzeyindeki negatif yükler nötralize olur ve H^+ iyon

derişimi artar. Böylece adsorbent yüzeyi difüzyon için daha elverişli hale gelir ve adsorplama artar. Adsorpsiyon işleminde her iyonun maksimum bir şekilde adsorplandığı bir pH değer aralığı vardır. Genellikle pH arttıkça adsorplama kapasitesi azalma gösterir. Genellikle pH'ın nötr olduğu durumlarda adsorpsiyon hızı en yüksektir.

1.6.2.3. Adsorbentin yapısı ve miktarı

Adsorpsiyon adsorbentin yüzeyinde gerçekleşen bir işlem olduğu için adsorpsiyonda adsorbentin yüzey alanı çok etkin bir rol oynar. Katı maddelerin tümü adsorbent olarak kullanılabilir; ancak adsorbentin yüzey yapısına bağlı olarak adsorplama kapasitesi değişir. Adsorpsiyon için en uygun adsorbent, yüzey alanı geniş olan maddedir. Gözeneklilik arttıkça adsorplama kapasitesinde artış gözlenir. Adsorpsiyon kapasitesine etki eden diğer özelliklerden bir tanesi ise adsorbentin sahip olduğu parçacık boyutudur. Genel olarak parçacık boyutunun düşmesi ile adsorplama kapasitesi artış göstermektedir. Adsorpsiyonda genel anlamda adsorbent dozajının artışı ile de adsorplama hızı artar (Rojas, 2005).

1.6.2.4. Adsorbatın yapısı ve konsantrasyonu

*Adsorbatın çözünülürlüğü***:** Adsorbat çözünülürlüğü ile adsorpsiyon arasında ters bir ilişki vardır. Adsorbat çözünülürlüğünün artışıyla çözelti ile adsorbat molekülleri arasında daha güçlü bir bağ oluşur ve adsorbatın adsorbent yüzeyine tutunması zorlaşması ile adsorpsiyonda azalma gözlenir (Ho ve Mckay, 1998).

*Adsorbatın molekül büyüklüğü***:** Adsorpsiyon işleminde (özellikle gözeneksel taşınımın hız faktörü olduğu işlemlerde) molekül yapısı küçük olan moleküller daha hızlı difüze olur (Ho ve Mckay, 1998).

Adsorbatın iyon yükü: Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonlarda iyonik olmayan(nötr) adsorbatlar iyonik özellikte olan adsorbatlara göre daha hızlı adsorplanmaktadır (Sarıkaya ve ark. 2000). Adsorbent yüzeyi ile adsorbat birbiriyle

aynı iyon yüküne sahip iyonların aralarındaki elektrostatik etkileşimlerden dolayı iyonlar birbirini itmektedir. Bu durum adsorbatın adsorbent üzerine tutunmasını dolayısıyla adsorplama kapasitesinin düşmesine neden olur.

Adsorbatın konsantrasyonu: Adsorbsatın başlangıç konsantrasyonu arttıkça tutunacak olan adsosorbent yüzeyine tutunacak madde miktarı artacağı için adsorpsiyon artış olur ve adsorpsiyon doygun hale gelince azalır.

1.6.2.5. Temas süresi

Adsorpsiyon koşullarının belirli bir dengeye ulaşması için ihtiyaç duyulan zamanı temsil eder. Adsorpsiyon prosesinde temas süresi arttıkça adsorbent madde ile adsorbat moleküllerinin birbirleriyle etkileşimi artış gösterdiği için adsorpsiyon kapasitesi artar ve bir süreden sonra denge kapasitesine ulaşmış olur. Ayrıca adsorpsiyonun ilk aşamasında çalkalama hızı arttıkça adsorbent ile adsorplanan moleküllerin birbiriyle temas olasılığı da artış göstereceğinden adsorpsiyon hızında da artış gözlenir ancak adsorplama dengeye ulaştığı zaman adsorpsiyon hızında azalma oluşur.

1.6.2.6. Yarışan iyonların varlığı

Yarışan iyonların varlığı sıvı içerisinde çözünmüş halde bulunan maddelerden ileri gelir. Adsorpsiyon mekanizmasında çözünmüş halde bulunan maddelerin davranışları için 3 ihtimal söz konusudur.

1) Çözünen maddeler birbirinden etkilenmez böylece ayrı ayrı adsorpsiyon davranışı gösterirler.
2) Adsorpsiyon hızı yüksek olan çözünenler adsorbentin yüzeyini hızlı bir şekilde kaplayacağından dolayı diğer çözünenlerin adsorplanmasını engeller.
3) Çözünenler bileşikler iken ayrı ayrı olduklarından daha yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine erişebilirler.

Sıvı içerisinde çözünen maddeler adsorbentin yüzeyine doğru bir yarış halindedir, bu çözünenler farklı yüzeyler doğru bir yönelim gösterir ve bu yarış adsorplanacak yüzey dolduğu zaman biter. Çözünenlerin cinsine göre yarışan çözünenlerin adsorplanmada öncelik sırası değişkenlik gösterir.

1.6.3. Adsorpsiyon izotermleri

Sabit sıcaklık şartları altında adsorbent madde tarafından adsorplanmış olan çözelti içerisindeki madde miktarı ile denge durumunda adsorbat konsantrasyonu arasındaki bağıntı olarak tanımlanmaktadır. Adsorpsiyon izotermleri adsorbatın denge durumunda iken sahip olduğu şartları gösterir (Ho ve Mckay, 1998).

Genel olarak adsorpsiyon mekanizmasında adsorplanmış madde miktarı, adsorplanan konsantrasyonun kompleks bir karşılığıdır. Adsorpsiyon mekanizması adsorbent yüzeyine tutunan maddenin konsantrasyonu ile çözeltide adsorplanmamış halde bulunan maddenin konsantrasyonları arasında sabit bir denge oluşunca durur. Adsorpsiyon mekanizmasında adsorplanmış olan madde miktarı, ortam sıcaklığı ve adsorbat konsantrasyonuna bağlıdır. Sabit sıcaklıkta, adsorplanmış madde miktarı adsorbat konsantrasyonunun bir fonksiyonudur (Önal ve ark. 2007).

Adsorpsiyon işleminde denge oluştuğu durumda çözeltide adsorbe olmamış halde bulunan adsorbat konsantrasyonuna karşılık birim adsorbent kütlesinde çözünen konsantrasyonun adsorplanmış miktarı grafiğe tanımlanır ve böylece bir adsorpsiyon izotermi sonuç fonksiyonu olarak elde edilir. Denge durumunda adsorpsiyon işlemi bitmiş olur.

1.6.3.1. Freundlich izotermi

Freundlich izoterm denklemi, Herbet Max Finlay Freundlich tarafından homojen olmayan katı yüzeylerdeki adsorpsiyonların belirlenmesi için langmuir denkleminin türetilmesi ile oluşturulmuş izotermdir (Ho ve Mckay, 1998).

Bu izoterm modeli adsorbent tarafından tutulacak adsorbe edilecek madde miktarının önce hızlı bir şekilde artacağı, belirli bir denge süresinden sonra adsorbentin yüzey moleküllerinin doygun hale gelmesi ile adsorplanma hızında azalma olacağı varsayımına dayanır. Bu izotermde adsorpsiyon dengesi Denklem 1.1 ile ifade edilmektedir (Önal ve ark. 2007).

$$q_e = \frac{x}{m} = K_F * {C_e}^{1/n} \quad (1.1)$$

q_e; Birim adsorbent üzerinde adsorbe edilen madde miktarı(mg/g)

m; Adsorbent miktarı(g)

x; Adsorbent miktarı tarafından adsorplanan adsorbat miktarı(mg)

K_F; Deneysel adsorpsiyon kapasitesi

C_e; Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan adsorbat konsantrasyonu(mg/L)

n; Deneysel adsorpsiyon yoğunluğu

K_F ve n (Freundlich sabitleri) değerleri her deneysel çalışma için farklı değerler alır. Bu izotermde denklem eşitliklerinin her iki tarafının logaritması alınarak doğrusal bir denklem olan Denklem 1.2 elde edilir (Önal ve ark. 2007).

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (1.2)$$

log q_e'nin log C_e'ye karşı değişimlerinin grafikselleştirilmesiyle Freundlich sabitleri bulunur. Grafik ile elde edilen doğrunun y-eksenini kestiği nokta logK_F'yi ve eğimi 1/n'i verir. 1/n heterojenlik faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır(Önal ve ark. 2007). Yüzey ne kadar heterojen ise, 1/n değeri o kadar sıfıra yakın olmaktadır (Suzuki, 2007). n değeri adsorpsiyonun fiziksel yada kimyasal oolarak gerçekleşip gerçekleşmediğini belirtir. n>1 ise kimyasal adsorpsiyon, n<1 ise fiziksel adsorpsiyon gerçekleşir (Sabaz, 2018).

Freundlich izotermi aktif karbonun sahip olduğu fonksiyonel grupların reaksiyonlarının yüksek olduğu maddeler, organik bileşikler ve karbon moleküler elek gibi heterojen özelliklere sahip olan sistemlerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Rojas ve ark. 2005).

1.6.3.2. Langmuir izotermi

Kimyasal adsorpsiyonun açıklanması amacıyla ırving langmuir tarafından geliştirilmiş bir izotermdir. Langmuir izotermi, çalışmalarda denge adsorpsiyonlarının davranışını yorumlamak ve katı yüzeylerin toplam yüzey alanlarını belirlemek amacıyla kullanılmaktadır (Önal ve ark. 2007). Langmuir izoterminin teorik yaklaşımları bu varsayımlara dayanmaktadır:

- Adsorpsiyon yüzeyde tek bir tabakada üzerinde gerçekleşir.
- Adsorpsiyon dengesi dinamiktir; belirli bir zaman aralığında adsorplanan madde miktarı ile yüzeyde desorbe olan madde miktarları birbirine eşittir.
- Adsorpsiyon hızı, adsorplanan madde derişimi ve adsorbentin adsorplanmamış yüzeyiyle doğru orantılıdır.
- Bütün adsorbent yüzeyinin aynı adsorpsiyon etkinliği gösterdiği varsayılır.
- Adsorplanan moleküller arasında etkileşim yoktur.

Bu izotermde adsorpsiyon dengesi Denklem 1.3 ile ifade edilmektedir (Karapınar, 2018).

$$q_e = \frac{K_L * C_e}{1 + a_L * C_e} \tag{1.3}$$

q_e; Birim adsorbat üzerine adsorplanan madde miktarı(mg/g)

C_e; Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

K_L; Adsorbatın adsorptivitesine bağlı Langmuir sabiti (L/g)

a_L; Adsorpsiyon enerjisine bağlı Langmuir sabiti (L/mg)

Langmuir sabitlerinin belirlenmesi için Denklem 1.3 doğrusallaştırılırsa; Denklem 1.4 elde edilir (Karapınar, 2018).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{a_L}{K_L} * C_e \quad (1.4)$$

C_e/q_e ifadesinin, C_e ifadesine göre değişimi grafikselleştirilirse ortaya çıkan doğrunun eğimi a_L/ K_L sabitini, kesim noktası ise $1/ K_L$ sabitini belirtir. Burada; K_L (denge sabiti), K_L / a_L oranı ise teorik doygunluk kapasitesini ifade etmektedir (Suzuki, 2007). Bu izoterm tipi tek tabakalı adsorpsiyonun oluştuğu heterojen adsorpsiyon mekanizmalarında denge durumunu belirli bir şekilde ifade etmekte yetersiz kalır (Karapınar, 2018).

Adsorpsiyon işleminin elverişli olup olmadığını belirlemek için R_L (dağılma sabiti) Denklem 1.5 ile hesaplanır (Karapınar, 2018). Çizelge 1.10.'da dağılma sabiti ile adsorpsiyon elverişlilik ilkesi arasındaki bağıntı verilmiştir.

$$R_L = \frac{1}{1+a_L*C_0} \quad (1.5)$$

a_L; Langmuir sabiti (L/mg)

C_0; Maddenin çözelti içerisindeki başlangıç derişimi (mg/L)

Çizelge 1.10. Dağılma sabiti ile adsorpsiyon elverişliliği ilişkisi

Dağılma Sabiti Değeri (RL)	İzoterm Tipi
$R_L>1$	Elverişli Değil
$R_L=1$	Lineer
$0<R_L<1$	Elverişli
$R_L=1$	Tersinmez

1.6.3.3. Dubinin-Radushkevich izotermi

Bu izoterm modeli ortalama adsorplama enerjisi tahmini ile adsorpsiyon işleminin fiziksel ya da kimyasal olarak gerçekleşip gerçekleşmediğini ortaya koymak için kullanılan bir izotermdir (Lu, 2019). Bu izoterm modeli yüzeyin heterojen olduğu ve değişken bir adsorplama potansiyeli varsayımına dayanır.

Bu izoterm genellikle adsorpsiyon mekanizmasını ve doğasını (özellikle gözenekli adsorbanlar üzerinde) açıklamak için bir Gauss enerji dağılımı ile test edilir. Matematiksel olarak Denklem 1.6, 1.7 ve 1.8 ile ifade edilir (Lu, 2019).

$$q_e = (q_s)\exp - (K_{ad\varepsilon^2}) \quad (1.6)$$

$$lnq_e = \ln(q_m) - \left(K_{ad\varepsilon^2}\right) \quad (1.7)$$

$$\varepsilon = RTln\left[1 + \frac{1}{C_e}\right] \quad (1.8)$$

ε; Polanyi potansiyeli(kJ / mol)

K_{ad}; adsorpsiyonun ortalama serbest enerjisiyle ilgili aktivite katsayısı (mol ^{2}/ kJ ^{2})

q_e; Birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan madde miktarı(mg/g)

q_s; teorik doyma kapasitesidir (mg / g)

R; evrensel gaz sabiti (8.314 j / mol.K)

T; sıcaklık (K)

Ce; Adsorblama sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

lnq_e' ye karşılık ε^2 grafiği çizilirse, k ve qm değerleri hesaplanabilir. Bu izotermden elde edilen qm ile k sabiti kullanılarak ortalama adsorblama enerjisi Denklem 1.9 ile bulunabilir (Lu, 2019).

$$E = \left[\frac{1}{\sqrt{2.K_{ad}}}\right] \quad (1.9)$$

Elde edilen enerji değeri 8-16 kJ/mol aralığında ise genel olarak adsorplama iyon değişimi ile oluşmuştur sonucuna varılabilir. Elde edilen enerji değerinin 8 kJ / mol 'den küçük olması halinde, adsorplama fiziksel olarak ile oluşur (Lu, 2019). Elde edilen enerji değeri 8 kJ/mol 'den daha büyük ise, adsorplama kimyasal olarak oluşur (Lu, 2019).

1.6.3.4. Jovanovic izotermi

Bu izoterm modeli; adsorpsiyon işleminin farklı yan etkileşimler olmadan ve adsorplanma işleminin meydana geldiği adsorbent yüzeyinin tek tabakalı bir mekanizmayla kaplandığı varsayımına dayanır. Matematiksel olarak Denklem 1.10 ifade edilir (Sayın, 2020).

$$q_e = q_m(1 - e^{K_j C_e}) \quad (1.10)$$

Denklem 1.10'un doğrusallaştırılmasıyla Denklem 1.11 elde edilir (Sayın, 2020).

$$lnq_e = lnq_m - K_j C_e \quad (1.11)$$

q_e; Birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_m; Adsorbentin birim ağırılığındaki adsorplanan molekül miktarı (mg/g)

Ce; Adsorblama sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

K_J; Jovanovich izoterm sabiti(L/g)

lnC_e ifadesinin, q_e ifadesine göre değişimi grafikselleştirilirse elde edilen doğrunun eğimi K_J sabitini, kesim noktası ise q_m sabitini belirtir (Sayın, 2020).

1.6.3.5. Temkin izotermi

Temkin izotermi, adsorbent ile adsorbat arasındaki etkileşimden ortaya çıkan adsorpsiyon enerjisinde lineer bir azalma oluşacağı varsayımına dayanır. Bu izoterme göre; adsorbentin yüzeyindeki aktif merkezlerin dolmasıyla adsorpsiyon enerjisi doğrusal olarak azalma gösterir. Bu, matematiksel olarak Denklem 1.12 ile ifade edilir (Orbak, 2009).

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln (A_T C_e) \quad (1.12)$$

Denklem 1.12 doğrusallaştırılırsa; Denklem 1.13 elde edilir (Orbak, 2009).

$$q_e = \frac{RT}{b_T} ln\, A_T + \left(\frac{RT}{b}\right) lnC_e \quad (1.13)$$

B değeri matematiksel olarak Denklem 1.14 ile ifade edilir (Orbak, 2009).

$$B = \frac{RT}{b_T} \quad (1.14)$$

B değeri yerine konulursa; Denklem 1.15 elde edilir (Orbak, 2009).

$$q_e = Bln\, A_T + BlnC_e \quad (1.15)$$

q_e; Birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan madde miktarı(mg/g)
A_T; Temkin izotermi denge bağlanma sabiti (L/g)
b_T; adssoprsiyon ısısı izoterm sabiti (kj/mol)
R; evrensel gaz sabiti (8.314 j / mol.K)
T; sıcaklık (K)
B; temkin sabiti (J/mol)
C_e; Adsorblama sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

lnC_e ifadesinin, q_e ifadesine göre değişim grafiğinden ortaya çıkan doğrunun eğimi A_T sabitini, kesim noktası ise B sabitini belirtir.

1.6.4. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin net bir şekilde belirlenebilmesi için adsorbent ile adsorbat arasındaki temas süresinin bulunması gerekir. Bu işlem, adsorpsiyon hızına etki eden adsorpsiyon kademelerinin anlaşılabilmesi için önemli bir kriterdir. Bir çözeltideki adsorbatın edsorbent tarafından adsorplanması 4 basamaktan (makrotaşınım, mikrotaşınım, tanecik içi difüzyon, sorption) oluşur (Mathews ve Weber 1977).

Adsorpsiyonda adsorbentin bulunduğu faz durağan ise adsorpsiyon sahip olduğu hızı en net belirleyen basamak 1.basamaktır. Eğer adsorpsiyondaki adsorbat moleküllerinin hareketliliği arttırılırsa, moleküllerin hareketliliğinden dolayı adsorbent yüzeyindeki tabakanın kalınlığı azalacağından dolayı adsorpsiyon hızı artış gösterecektir (Mathews ve Weber 1977). 4.basamakta adsorpsiyon hızı belirlenemeyecek kadar hızlı gerçekleştiği için adsorpsiyon hızının en sağlıklı tayin edileceği basamaklar 2. Ve 3. Basamaklardır. Burada 2. Basamak adsorpsiyonun ilk dakikalarını gösterir. 3. Basamak ise geriye kalan süreyi içerir. Bu nedenle adsorpsiyonun hızını tam olarak etkilen basamak 3. Basamak olacağı düşünülebilir.

Birbirinden farklı kinetik eşitlikler mevcuttur. Lagergren hız kinetik Denklemleri bir çözeltiden çözünenin adsorpsiyonunu göstermek amacıyla kullanılan adsorpsiyon hızı eşitliklerinden biridir. Lagergren'in birinci derece kinetik modeli Denklem 1.16 ile ifade edilir (Önal ve ark. 2007).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{1.16}$$

Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hızı Denklem 1.17 ile belirlenir (Ho ve McKay 1998).

$$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{k_2 {q_e}^2}\right] + \frac{t}{q_e} \quad (1.17)$$

Partikül içi düfizyon hızı Denklem 1.18 ile belirlenir (Dilekoğlu, 2021).

$$qt = k_3\sqrt{t} + C \quad (1.18)$$

k; Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dk.$^{-1}$)

k_1; 1. dereceden Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dk.$^{-1}$)

k_2; 2. dereceden Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dk.$^{-1}$)

k_3; Partikül içi düfizyon hız sabiti(dk.$^{-1}$)

q_e; Adsorpsiyon dengesinde birim adsorbent miktarı başına adsorplanan maddeki miktarı (mg/g)

q_t; Herhangi bir zamanda birim adsorbent miktarı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C; Partikül içi düfizyon kolerasyon sabiti

t; Zaman (dk.)

Yukarıdaki verilen denklemler kullanılarak $\ln(q_e-q_t)$ ve t/q_t değerlerinin t değerlerine karşı ayrı ayrı grafikselleştirildiğinde doğru eğimlerinden, k_1 ve k_2 değerleri hesaplanmaktadır (Dilekoğlu, 2021). Ayrıca $t^{0,5}$ değerinin q_t değerine karşı grafiğinden k_3 değeri hesaplanmaktadır (Dilekoğlu, 2021). Denklemlerde deneysel veriler kullanılarak en uygun adsorpsiyon hız derecesi ve adsorpsiyon izotermleri belirlenir.

1.6.5. Adsorpsiyon termodinamiği

Adsropsiyon termodinamiği, adsorpsiyon işleminin (fiziksel veya kimyasal) belirlenmesi önemli bir etkendir. Hem kimyasal hem de fiziksel adsorpsiyon; entropi değişimi, standart Gibbs serbest enerjisinin değişimi ve entalpi değişimi içeren termodinamik göstergeler Denklem 1.19 aracılığıyla belirlenir (Önal ve ark. 2007).

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T.\Delta S^0 \quad (1.19)$$

ΔG^0; Standart Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol)

ΔH^0; Standart entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS^0; Standart entropi değişimi (kJ/mol.K)

T; Mutlak sıcaklık (K)

Belirli bir sıcaklıkta gerçekleşen adsorpsiyonun Gibbs serbest enerjisinin hesaplanması için K_D değerinin hesaplanması gerekir. K_D değeri Denklem 1.20 kullanılarak hesaplanır (Önal ve ark. 2007).

$$K_D = \frac{q_e}{C_e} \tag{1.20}$$

K_D; Adsorpsiyon denge sabiti

q_e; Adsorpsiyon dengesinde birim adsorbent miktarı başına adsorplanan maddeki miktarı (mg/g)

C_e; Adsorblama sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

Hesaplanan K_D değerinin yerine konmasıyla aşağıdaki Denklem 1.21 elde edilir (Önal ve ark. 2007).

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_D \tag{1.21}$$

R; Evrensel gaz sabiti (J/mol.K)

Bu eşitlik yardımıyla Denklem 1.22 türetilebilir (Önal ve ark. 2007).

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \tag{1.22}$$

ln K_D ifadesinin, 1/T ifadesine göre değişimi grafikselleştirilirse ortaya çıkan doğrunun eğimi ΔH^0 kesim noktası ise ΔS^0 sabitini belirtir (Dilekoğlu, 2021).

ΔH^0 değeri adsorpsiyonun endotermik ya da endotermik olduğunu belirler. $\Delta H^0<0$ ise adsorpsiyonun ekzotermik, $\Delta H^0>0$ ise adsorpsiyonun endotermik olarak gerçekleştiği sonucuna varılır (Önal ve ark. 2017).

Ayrıca, $\Delta G^0<0$ olması adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği ve $\Delta S^0>0$ olması adsorbent/adsorbat ara yüzeyinde rastgeleliğinin artışı sonucunu ortaya koyar.

1.7. Naproksen Sodyum

Naproksen sodyum steroid olmayan anti-inflamatuar sınıfından bir ilaçtır. Naproksen sodyum analjezik ve ateş düşürücü özellikleri ile hafif-orta dereceli ağrılarda, menstruasyon, romatoid artrit, baş ağrısı ve diş çekimi sonrasında oluşan ağrıların tedavilerinde yaygın olarak kullanılır. Ayrıca diğer anti- inflamatuar ilaçların aksine düşük vasküler risk oluşturduğu için kardiyovasküler riski yüksek hastalarda osteoartrit tedavisinde de kullanılabilen bir ilaçtır (Angiolillo ve Weisman 2017). Bu ilaçlarla yapılan tedavilerde, granülositler, bazofiller ve mast hücrelerinden salınan mediyatörlerde azalma ile enflamasyonun ortadan kaldırılması söz konusudur. Böylece iyileşme sağlanır. Ayrıca histamin ve bradikinine karşı damarların hassasiyetini azaltır. Etki mekanizması, arasidonik asitten prostaglandinler, prostasiklin ve tromboksan sentezinde yer alan her iki siklooksijenaz izoformunun inhibasyonuna dayanır (Barcella ve ark. 2019).

Naproksen sodyumun en önemli avantajları hızlı bir şekilde emilimi ve uzun biyolojik yarılanma ömründen kaynaklanan uzun etki süresi ve plazma proteinlerine güçlü bir şekilde bağlanabilme yeteneğidir. Naproksen sodyumun etken madde olarak kullanıldığı ilaçlar %90 naproksen, %10 sodyum içerir. Naproksene sodyum ilave edilmesinin nedeni ilacın emilimini hızlandırmaktır. Canlı tarafından alınan dozların yaklaşık %95'i Naproksen, %5'i 6-0 dezmetil naproksen veya naproksen bileşikleri şeklinde idrarla atılır (Barcella ve ark. 2019).

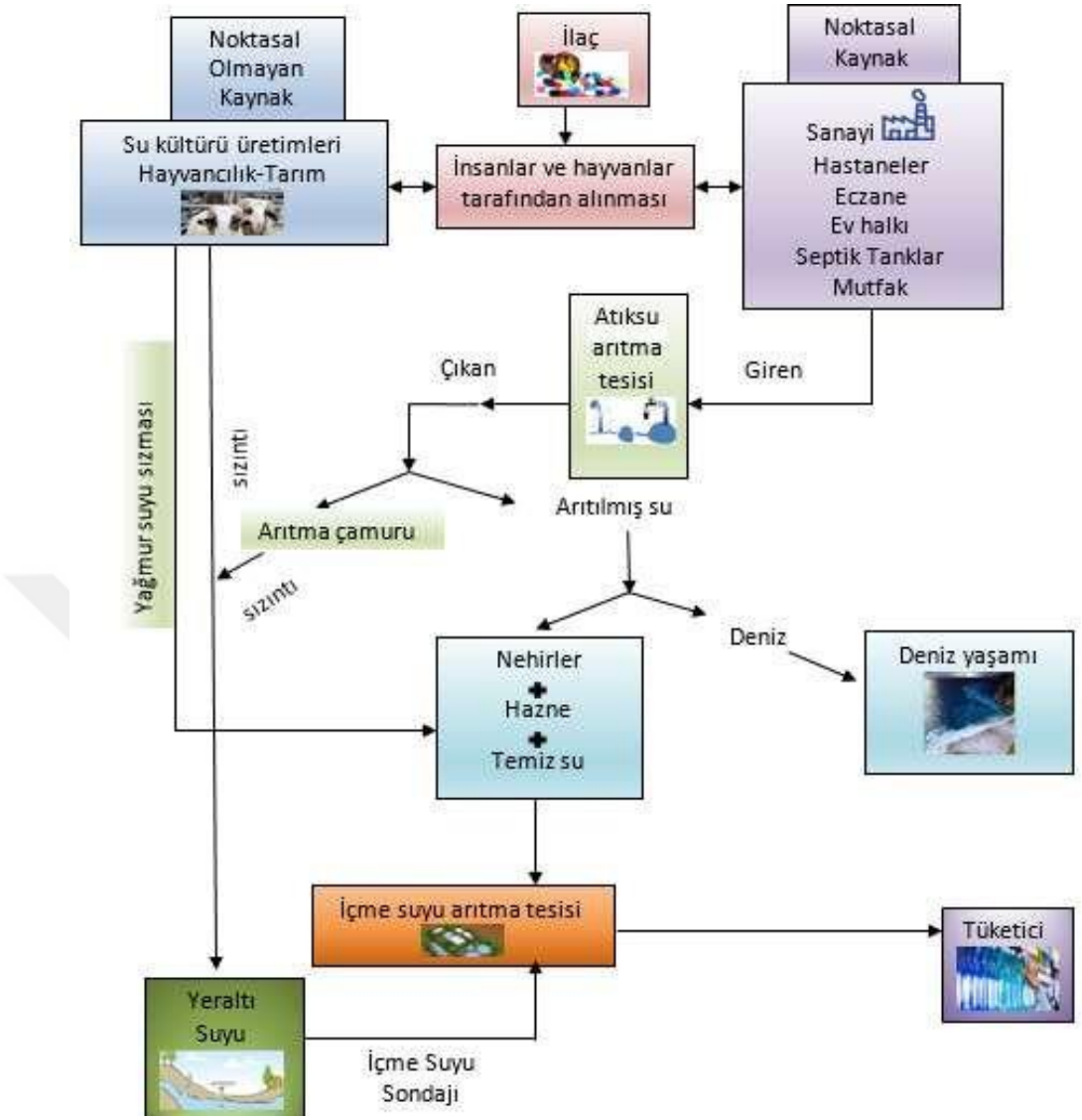
Naproksen sodyum birçok ağrı kesici ilaçta etken maddesi olarak kullanılmaktadır. Naproksen sodyumun etken madde olarak kullanıldığı ilaçlar Çizelge 1.11.'de verilmiştir.

Çizelge 1.11. Naproksen sodyum etken maddesi içeren bazı ilaçlar

APRANAX	NAPROSYN	ALEVE	ANOX FORT	APRODENT
NAPRADOL	ARMANAX	INAPROL	KAROKSEN	NEXPRO FORTE
APROMED	APRALJIN FORTE	APRAXIN	EXVILE	MEDNAP
NAPONAL	ATREN FORT	SYNAX	APROWELL	APROL

1.7.1. Naproksen sodyum kaynakları

Kullanım alanları oldukça yaygın olan naproksen sodyum mikrokirleticisi genellikle insan ve hayvanlarda ağrı kesici ve iltihap giderici amacıyla kullanılmaktadır. Evlerde ve hastanelerde kullanılan bu maddeler kullanıldıktan sonra idrar veya dışkı yoluyla bozunarak veya değişmeden kanalizasyon sistemlerine ve buradan atıksu arıtma tesislerine giriş yaparlar. Ayrıca veterinerlik uygulamaları veya ilaçların kullanılmadan çöpe atılması sonucu bu kirleticiler toprağa girer ve sızıntı sularına karışarak yeraltı sularına karışırlar. İlaç üretimi yapan sanayi kuruluşlarından ileri gelen kirleticiler de atıksu tesislerine deşarj edilir ve tam giderimi sağlanmayan sular deniz, göl, akarsu veya yeraltı sularına karışır. Şekil 1.6'da mikrokirleticilerin kaynakları ve dağılımı gösterilmiştir.



Şekil 1.6. Çevredeki mikro kirleticilerin kaynakları ve dağılımı

1.7.2. Sucul ekosistemlerde naproksen sodyum varlığı

Ternes (1998) Almanya, kent atıksu ve nehirlerde geniş bir kullanım alanına sahip farmasötik konsantrasyonlarının belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmada, atıksu arıtma tesisi giriş-çıkış (40,7-12,5 µg/L) ve nehir suyunda (0,39 µg/L) naproksen sodyum tespit edilmiştir.

Öllers ve ark. (2001), İsviçre de yüzey ve atıksulardaki farmasötik miktarları incelenmiş olup nehir suyunda 10-400 ng/l, atıksuda 100-3500 ng/l naproksen sodyum tespit edilmiştir.

Drewes ve ark. (2002), ABD de Arizona kentinde arıtıldıktan sonra içilebilir suların içerisindeki ilaçların varlığı araştırılmış ve atıksu arıtma tesisi çıkış suyunda 6280 ng/l naproksen sodyum tespit edilmiştir.

Boyd ve ark. (2003), ABD ve Kanada atıksu ve yüzey sularında farmasötiklerin konsantrasyonlarını incelenmiş olup louisiana arıtma tesisi çıkış suyunda 81-106 ng/l, ontario yüzey suyunda 22-107 ng/l naproksen sodyum tespit edilmiştir.

Metcalfe ve ark. (2003), Kanada da yapılan çalışmada atıksu arıtma tesisi çıkış suyunda en yüksek 33,9 µg/L, ortalama 12,5 µg/L naproksen tespit edilmiştir.

Qintana ve ark. (2005), Berlin belediye atıksu arıtma tesisinin giriş suyunda 0,95 µg/L, çıkış suyunda 0,27 µg/L naproksen sodyum tespit edilmiştir.

López-Serna ve ark. (2010), llobregat nehri ve yakınlarındaki bölgelerden aldıkları su numunelerinde anti-enflamatuarlar tespit etmişlerdir. Nehir akıntı noktasının yukarısında 81,05 ng/L, nehrin akış aşağısında 67,38 ng/L, atıksu arıtma tesisi çıkış suyunda 72 ng/L naproksen sodyum tespit edilmiştir. İçme suyunda tespit edilmemiştir.

Praveenkumarreddy ve ark. (2021), Güneybatı Hindistan da steroid olmayan antiinflamatuar ilaçların (aspirin, ibuprofen, naproksen, ketoprofen ve diklofenac) konsantrasyolarının değerlendirilmesi amacıyla yaptıkları çalışmada, Gurupura nehrinde 8,8 µg/L naproksen sodyum mikrokirleticisinin olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca nehre yakın 3 atıksu arıtma tesisinde 5 ilaçtan en yüksek konsantrasyonun aspirinden sonra naproksen sodyuma ait olduğu bildirilmiştir.

1.7.3. Naproksen sodyum ekotoksikolojik etkileri

Xu ve ark. (2019), Naproksen sodyuma maruz kalan zebra balıklarında troid hormon seviyelerinde bir düşüş olduğu gözlemlenmiştir.

Sehonova ve ark. (2017), Naproksen sodyumun sazan balıkların larvaları erken yaşam evrelerinde toksik etkileri incelenmiştir. Bu çalışmada kuluçka süresinde gecikme, balık larvasında yüksek renk değişimi, solungaçlarda lamel deformasyonları, karaciğerde ödem ve %24 lük bir ölüm gerçekleşmiştir.

Kwak ve ark. (2018), Naproksen sodyumun tatlı su pireleri ve balıkları üzerine toksik etkileri incelenmiştir. Bu çalışmada d. Magna ve m. Macrocopa canlıları üzerinde çalışılmıştır. Bu çalışmada naproksen sodyumun 30 mg/l olduğu durumlarda dişi başına düşen yavru sayısında çok ciddi bir azalma belirlenmiştir. Medicana balıklarında yapılan testlerde 0,5 mg/L naproksen sodyum konsantrasyonlarında ölüme neden olduğu ancak konsantrasyonların yükselmesiyle ölüm oranında bir artış tespit edilmemiştir, ayrıca h295r hücrelerinde görülen cinsiyet hormonu dengesinde önemli değişiklikler ve buna bağlı olarak steroidojenik genlerin ekspresyonunun değişmesi de NSAİD tarafından endokrin bozulmalarını destekler.

Neal ve Moore (2017), Naproksen sodyumun kerevit (*Orconectes virilis)* üzerine etkileri incelenmiştir. Bu çalışmanın sonuçlarına göre naproksen sodyuma maruz kalan kerevit balıklarının artırılması nedeniyle sosyal davranışlarda olumsuz görülmüştür. Ayrıca daha yüksek naproksen konsantrasyonlarına maruz kalan kerevitlerin saldırgan davranış gösterme zamanında önemli bir azalma görülmüştür.

Näslund ve ark (2020), Naproksen sodyumun stickleback balık organları üzerine etkileri incelenmiştir. Bu çalışmada yüksek naproksen konsantrasyonlarında ölüm oranı yükselmiştir, çene lezyonları oluşmuş, balık kütlesi ve uzunluğunda yüksek bir azalma görüldü ve karaciğerlerinde iltihaplanmalar gözlenmiştir.

Parolini (2020), NSAİD' lerin tatlı su organizmaları (rotifer ve kabuklular) üzerinde yapılan akut ve kronik toksisite etkileri incelenmiştir. Bu çalışmanın sonucunda naproksen sodyumun akut toksisite testlerinde sırasıyla Thamnocephalus platyurus, Brachionus calyciflorus ve Ceriodaphnia dubia üzerinde yapılan çalışmada (LC50, ölüm oranı) 62,48 mg/l, 84,09 mg/l ve 66,37 mg/l Ceriodaphnia dubia hareketsiz kalmıştır (EC50). Kronik toksisiste testlerinde (EC50) Thamnocephalus platyurus (0,56 mg/L) ve Ceriodaphnia dubia (0,33 mg/L) bulunmuştur.

Ding ve ark. (2017), Naproksenin çevresel konsantrasyonlarda mRNA ekspresyonunu etkileyebileceği ve zebra balıklarında gastrointestinal ve renal etkilere neden olabileceği de gösterilmiştir.

Li ve ark. (2016), 0,1 µg/L naproksen maruziyetinden 121 gün sonra meydana gelen bir tam yaşam döngüsü boyunca Jordanella floridae'nin yumurta döllenmesinde bir azalma olduğu gösterilmiştir. Düşük bir naproksen konsantrasyonu, 7 günlük maruziyetten sonra Ceriodaphnia dubia gibi kabukluların büyümesini de engelleyebilir.

1.7.4. Naproksen sodyumun giderim yöntemleri

1.7.4.1. Koagülasyon-Flokülasyon

Bu yöntemde, mikro kirleticileri adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırmak için genellikle pıhtılaştırıcılar olarak adlandırılan koloidal parçacıklar kullanılmaktadır. Genel olarak, koagülasyon-flokülasyon işlemlerinde metal tuzlarının veya metal hidroksitlerin (demir veya alüminyum bazlı tuzlar) eklenmesiyle atık sudaki askıda katı maddeler ve organik maddeler uzaklaştırılması sağlanır. Mikro kirleticiler, metal hidroksit veya bu işlem sırasında oluşan yumaklar üzerine adsorbe edilir ve çamur şeklinde toplanır. Hidrofobik kirleticiler pıhtılaşma-flokülasyon tekniği ile daha iyi arıtılmaktadır. Koagülasyon-flokülasyon işleimin ana dezavantajı, bu işlem

sırasında oluşan pıhtılaştırıcılar/kolloidler için düşük sorpsiyon potansiyeline sahip mikro kirleticilerin iyi bir şekilde uzaklaştırılmamasıdır.

1.7.4.2. Adsorpsiyon

Aktif karbonlar tarafından kirleticinin uzaklaştırılması , kirleticinin yüzeye ve ardından aktif karbonun gözeneklerine tutunması adsorpsiyon işlemi yoluyla gerçekleşir. Kirleticiler difüzyon işlemi ile uzaklaştırıldığından, toluen ve klorlu çözücüler gibi hidrofobik kirleticiler, hidrofilik veya suda yüksek oranda çözünür kirleticilerden daha iyi giderme verimliliği gösterir. Aktif karbonlar tarafından adsorbe edilen çeşitli kirleticiler arasında ksenobiyotik gibi kirleticiler bulunur. Aktif karbonlar tarafından kirletici giderimi, partikül boyutu, atıksu içeren kirleticinin pH'ı, kirleticinin konsantrasyonu ve moleküler ağırlığı, adsorbent dozu ve atık sudaki diğer ortak kirleticilerin varlığı gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Küçük boyutlu aktif karbonlarda yüksek giderme verimliliği, büyük parçacık boyutundakilere göre geniş yüzey alanı ve düşük difüzyon direncinden kaynaklanmaktadır.

1.7.4.3. İOP

Kirleticilerin tam mineralizasyonu veya daha az toksik formlarına dönüşümü, kimyasal oksidasyon işlemleriyle sağlanmaktadır. Farklı kimyasal oksidasyon süreçleri arasında, İOP'lerin hidroksil radikalleri (OH^-) üretmede en etkili olduğu ve böylece atık sudaki organik kirleticilerin bozulmasına neden olur. İOP'lerin en önemli özelliği, kirleticilerin oksitlenmesinde seçici olmayan doğasından ileri gelmektedir. İOP'lerin ana dezavantajı, atık sudaki hidroksil tutucu türlerin (karbonhidratlar, proteinler veya sülfür , bikarbonat ve karbonat gibi inorganik iyonlar) varlığıdır, bu durum kirletici bozunmasına neden olabilecek mevcut serbest oksidanların azalmasına yol açar ve sonuç olarak kirletici giderme verimliliğini azaltır.

1.7.4.4. Membran biyoreaktörler

Membran biyoreaktörler, mikro kirleticiler içeren atık suların arıtılması için en modern teknoloji olarak kabul edilir ve arıtılacak olan su hacmine göre kompakt hale getirilebilmektedir. Ayrıca, membran yüzeyinin hemen yakınında bulunan çok yüksek mikrobiyal popülasyon nedeniyle MBR kullanılarak yapılan arıtma verimliliği diğer biyolojik sistemlerden daha yüksektir. Ek olarak, membran eleme etkisi nedeniyle, membranların moleküler ağırlık kesmesinden daha büyük bir moleküler ağırlığa sahip kirleticiler tutulmakta ve böylece MBR'nin tam bozunması için MBR içindeki bozundurucu mikroorganizmalarla temas ettirilerek giderim sağlanmaktadır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Hossain ve ark. (2021), İnek, tavuk, at, keçi, deve, koyun, tavşan, kanguru, alpaka (deve türü), ördek ve manda gübrelerinin prolizi ile biyokömür üretmişler ve bu biyokömürlerin özelliklerini incelemişlerdir. Bu çalışmada hayvan gübreleri 300 ^{o}C'de 30 dk. boyunca proliz edilmiştir. İnek, tavuk, at, keçi, deve, koyun, tavşan, kanguru, alpaka (deve türü), ördek ve manda gübrelerinden üretilen biyokömürlerin yüzey alanları (96,06-110,83m^2/g) aralığında bulunmuş olup en yüksek yüzey alanına sahip olan biyokömürün alpaka gübresinden elde edilen biyokömür (110,83m^2/g), en düşük yüzey alanına sahip biyokömürün ise kanguru gübresinden elde edilen biyokömürün (96,06 m^2/g) olduğu bildirilmiştir. Ayrıca verim analizleri gerçekleştirilmiş ve en yüksek verime sahip olan biyokömürün inek gübresinden elde edilen biyokömür (%84,1) olduğu tespit edilmiştir.

Huang ve ark. (2018), koyun, tavşan ve domuz gübresinin prolizi ile biyokömür üretmişler ve ürettikleri biyokömürleri metilen mavisi adsorpsiyonunda kullanmışlardır. Bu çalışmada hayvan gübreleri 500 ^{o}C'de 2 saat boyunca proliz edilmiştir. Proliz sonucu elde edilen koyun, tavşan ve domuz biyokömürlerinin yüzey alanları sırasıyla 160,53 m^2/g, 21,14 m^2/g ve 13,36 m^2/g bulunmuştur. Yapılan metilen mavisi adsorpsiyonu çalışmalarında adsorplama kapasiteleri sırasıyla 238,31 mg/g, 104,02 mg/g ve 53,68 mg/g tespit edilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında koyun gübresinden üretilen biyokömürün freundlich, tavşan ve domuz gübrelerinden üretilen biyokömürlerin langmuir izotermine uyum sağladığı görülmüştür.

Lima ve Marshall (2005), piliç gübresinin fiziksel aktivasyonu ile aktif karbon üretmişlerdir. Piliç gübresi yığın halinde 700 ^{o}C'de 1 saat boyunca proliz edildikten sonra 800 ^{o}C'de 1-3-5 ml/dk debide N_2 gazı eşliğinde ve farklı temas sürelerinde (15-30-45-60-75 dk) aktive edilerek aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Yapılan aktif karbon karakterizasyon çalışmalarında en yüksek yüzey alanına (548 m^2/g) sahip olan aktif karbonun 3 ml/dk debide N_2 gazı eşliğinde 60 dk. boyunca yakılan aktif karbonun

olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca N_2 gazı akış hızı ve bekletme süreleri artıkça aktif karbon veriminde düşüş gözlenmiştir.

Qian ve ark. (2007), sığır gübresinden kimyasal aktivasyon ile aktif karbon üretmişlerdir. Bu çalışmada sığır gübresi yıkanıp kurutulduktan sonra $ZnCl_2$ (Çinko Klorür) ile emprenye edilmiş (0,25-0,50-0,75-1-1,5-2-2,5) ve 110 ^oC sıcaklıkta 24 saat boyunca kurutulmuştur. Kurutulan numuneler (400-900 ^oC) sıcaklıklarda farklı aktivasyon sürelerinde (30-60-120 dk.) aktive edilerek aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmalarında en yüksek yüzey alanı (2170 m^2/g) ve gözenek hacmine (1.70 cm^3/g) sahip olan aktif karbonun 400 ^oC' de 30 dk. aktivasyon süresi ve (1,5/1 reaktif/materyal) emprenye oranı şartlarında üretilen aktif karbonun olduğu bildirilmiştir. Ayrıca aynı emprenye oranı ve bekletme sürelerine sahip aktif karbonların sıcaklık arttıkça verimin azaldığı gözlenmiş ve aynı sıcalık ve emprenye oranlarına sahip aktif karbonlarda bekletme süresi arttıkça aktif karbonun veriminin düştüğü gözlemlenmiştir.

Kandah (2001), koyun gübresinin prolizi ile biyokömür üretmiş ve üretilen biyokömürler yanı sıra ham koyun gübresi kullanılarak sulu çözeltilerden Zn(çinko) adsorpsiyonu incelenmiştir. Koyun gübrelerinin prolizi (105-800 ^0C) sıcaklıklarda gerçekleşmiştir. En yüksek Zn(çinko) giderimi 800 ^oC'de elde edilen biyokömürlerle gerçekleşmiş ve %99,8 giderim sağlanmıştır. Ayrıca ham materyalin aktivasyonunda partikül boyutu yükseldikçe verimin düştüğü gözlenmiştir.

Zaini ve ark. (2009), sığır gübresi kompostundan kimyasal aktivasyon ile aktif karbon üretilmiş ve üretilen aktif karbonların sulu çözeltilerden ağır metal (Pb^{+2} ve Cu^{+2}) iyonlarının uzaklaştırılmasındaki uygunluğu araştırılmıştır. Sığır gübresi kompostu çinko klorür ile farklı oranlarda (0-1-2 reaktif/materyal) emprenye edilmiştir. Emprenye edilen numuneler 300 ml/dk. akış hızında N_2 gazı eşliğinde 500 ^oC'de 1 saat boyunca aktifleştirilerek aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmalarında en yüksek yüzey alanına (1752 m^2/g) sahip aktif karbonun (2/1 rekatif/materyal) oranında emprenye edilerek üretilen akrktif karbon

olduğu tespit edilmiş ve bu oranda üretilen aktif karbonun pH'ının 5,8 olduğu tespit edilmiştir. Yapılan adsorpsiyon çalışmalarında langmuir izotermine uyum sağladığı bildirilmiştir.

Boostani ve ark. (2019), koyun ve solucan gübrelerinin prolizi ile biyokömür üretilmişler ve üretilen aktif karbonların kirlenmiş kalkerli topraktaki Pb(kurşun) salınımı üzerine etkilerini incelemişlerdir. Koyun ve solucan gübreleri 60 ^{o}C'de 24 saat kurutulduktan sonra öğütülmüş ve 2mm'lik elekten geçirilerek boyutlandırılmıştır. Boyutlandırılmış olan koyun ve solucan gübreleri 10 ^{o}C/dk. fırın sıcaklığı artış hızında, 300 ve 500 ^{o}C' de 4 saat boyunca proliz edilmesiyle biyokömür üretimi gerçekleştirilmiştir. En yüksek Pb (kurşun) adsorplama kapasitesinin 500 ^{o}C'de elde edilen biyokömürlerle gerçekleştiği bildirilmiştir.

Dilekoğlu (2021), koyun gübresinin prolizi ile biyokömür üretmiş ve sulu çözeltilerden malahit yeşili üzerine adsorpsiyonunu incelemiştir. Bu çalışmada koyun gübresi 450 ^{o}C'de proliz edilmesiyle biyokömür üretimi gerçekleştirilmiştir. Biyokömür karakterizasyonu çalışmasında üretilen biyokömürün yüzey alanı 11,731 m^2/g olarak tespit edilmiştir. Yapılan adsorpsiyon çalışmalarında en yüksek adsorplama kapasitesininin 208,33 mg/g olduğu bildirilmiştir.

Lu ve ark. (2019), koyun gübresinin prolizi ile biyokömür üretmişler ve üretilmiş olan biyokömürün ile sulu çözeltilerden metil oranj üzerine adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Bu çalışmada koyun gübreleri öğütülüp boyutlandırıldıktan sonra 65 ^{o}C' de kurutulmuştur. Kurutulan koyun gübresi numunesinin 10 ^{o}C/dk. ısıtma hızında 600 ^{o}C'de 150 dk. boyunca proliz edilmesiyle biyokömür üretimi gerçekleştirilmiştir. Yapılan metil oranj adsorpsiyonu çalışmalarında en yüksek adsorplama kapasitesinin 45,563 mg/g ve metil oranj gideriminin %92,55'lik bir yüzde ile gerçekleştiği bildirilmiştir.

Zhao ve ark. (2021), sığır gübresinin prolizi ile biyokömür üretmişler ve üretilmiş olan biyokömürün ile sulu çözeltilerden tetrasiklin üzerine adsorpsiyonunu

incelemişlerdir. Bu çalışmada sığır gübresi elenmiş ve kurutulmaya bırakılmıştır. Kurutulan sığır gübreleri boyutlandırıldıktan sonra 100 ml/dk N_2 gazı eşliğinde 3 ^oC/dk. ısıtma hızında ve 500 ile 700 ^oC sıcaklıklarda 3 saat boyunca proliz edilmiştir. Prolizi gerçekleştirilen sığır gübresinin kül içeriğinin azaltılması amacıyla 5 defa 1 mol/L HCl ve daha sonra deiyonize su ile yıkanmış ve etüvde 105 ^oC'de 12 saat boyunca kurutulduktan sonra biyokömür üretimi sonlandırılmıştır. Yapılan tetrasiklin adsorpsiyonu çalışmalarında en yüksek adsorplama kapasitesine (5,82 mg/g) 700 ^oC' de üretilen biyokömürün olduğu tespit edilmiş ve terasiklin giderim veriminin %99,70'lik bir yüzde ile gerçekleştirildiği bildirilmiştir.

Qui ve Guo (2010), kümes hayvanı gübresinin buhar aktivasyonu ile granüler aktif karbon üretmişlerdir. Yapılan karakterizasyon çalışmalarında aktif karbonun gözenek hacmi 0,45 g/cm^3, iyot sayısı 454 mg/g ve yüzey alanı 403 m^2/g olarak tespit edilmiştir. Ayrıca kümes hayvanı gübresinden elde edilen granüler aktif karbonların yüksek kül, azot, fosfor içeriği ve bakır ile çinko eser elementlerini içerdiği söylenmiştir.

Önal ve ark. (2007), kayısı atıklarından kimyasal aktivasyon ile aktif karbon üretmişler ve üretilen aktif karbon üzerine sulu çözeltilerden naproksen sodyum adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsropsiyon çalışmalarında başlangıç konsantrasyonu, temas süresi ve sıcaklığın adsorplama kapasitesi üzerine etkileri irdelenmiştir. Bu çalışmada başlangıç konsantasyonunun 100 ppm'den 500 ppm'ye yükseltilmesiyle adsorplama verimi %100'den %42'ye kadar düşmüş, adsorpsiyon sıcaklığın 25 ^oC'den 50 ^oC'ye yükseltilmesiyle adsorplama veriminin arttığı tespit edilmiştir. Bu çalışmada en yüksek adsorplama kapasitesinin 106,38 mg/g olduğu bildirilmiştir. Ayrıca naproksen sodyum-aktif karbon sistemleri için denge verilerini en iyi uyum gösterdiği izotermin langmuir izotermi (R^2=0,9998) olduğu söylenmiştir.

Georgin ve ark. (2021), üzüm dallarının kimyasal aktivasyonu ile aktif karbon üretmişler ve üretilen aktif karbon üzerine sulu çözeltilerden naproksen sodyum adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları için kullanılan naproksen

sodyum dalga boyu 331 nm, ve bu naproksen metanolde çözülmüştür. Yapılan naproksen sodyum adsorpsiyon çalışmalarında en yüksek adsorpsiyon yüzdesi %95,63 ve adsorpsiyon kapasitesi 176 mg/g olarak tespit edilmiştir. Ayrıca naproksen sodyum-aktif karbon sistemleri için denge verilerini en iyi uyum gösterdiği izotermlerin langmuir ve Dubinin-Radushkevich izotermlerinin olduğu bildirilmiştir.

Mondal ve ark. (2020), Hindistan bektaşi üzümünün kimyasal aktivasyonu ile aktif karbon üretilmiş ve üretilen aktif karbon üzerine sulu çözeltilerden naproksen sodyum adsorpsiyonu incelenmiştir. Yapılan naproksen sodyum adsorpsiyonu çalışmalarında en yüksek adsorplama kapasitesi 154,98 mg/g ve adsorpsiyon denge süresi 15 dk. olduğu bildirilmiştir. Ayrıca naproksen sodyum-aktif karbon sistemleri için denge verilerini en iyi uyum gösterdiği izotermin freundlich izotermi olduğu söylenmiştir.

Fadzail ve ark. (2021), Dillenia ındica kabuklarının kimyasal aktivasyonu ile aktif karbon üretmişler ve üretilen aktif karbon üzerine sulu çözeltilerden naproksen sodyum adsorpsiyonu incelenmiştir. Yapılan adsorpsiyon çalışmalarında En yüksek adsorplama kapasitesi 10,76 mg/g ve adsorpsiyon denge süresi 480 dk. olarak tespit edilmiştir. Ayrıca adsorbent dozajı artışı ile adsorpsiyon yüzdesi artmış, adsorplama miktarı azalmıştır. Bu durum adsorbent miktarı artışıyla adsorplama bölgelerinin mevcudiyetinin artışına bağlanmıştır. Adsorplama kapasitesi üzerinde pH etkisi irdelenmiş ve pH arttıkça adsorplama kapasitesinin düşüş gösterdiği gözlenmiştir. Naproksen sodyum-aktif karbon sistemleri için denge verilerini en iyi uyum gösterdiği izotermlerin langmuir ve temkin izotermlerinin olduğu bildirilmiştir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Koyun gübresi

Koyun gübresinin kül, nem, sabit karbon, pH, iyot sayısı ile elementel analiz sonuçları literatür çalışmaları (Kandah, 2001; Abu Al-Rub ve ark., 2003; Demirtaş ve ark., 2005; López-Cano ve ark., 2016; Boostani ve ark., 2019; Awasthi ve ark., 2020; Li ve ark., 2020; Akyürek, 2021) incelenerek elde edilmiş ve Çizelge 3.1.'de verilmiştir. Aktif karbon üretiminde kullanılan koyun gübresi Şanlıurfa hayvan pazarından temin edilmiştir. Koyun gübresi görseli Şekil 3.1.'de gösterilmiştir.



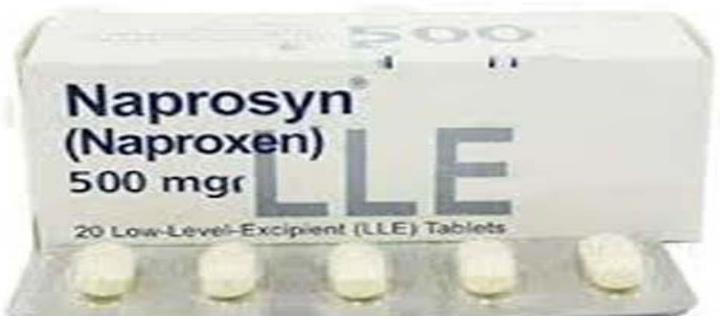
Şekil 3.1. Koyun gübresi fiziksel görünümü

Çizelge 3.1. Koyun gübresinin özellikleri

Parametreler	Değerler
Kül	31,6
Nem	4,7
pH	6,98-9,1
İyot sayısı	948,2
C (%)	22,50-42,40
N (%)	2-3,67
C/N	8,1-19,96
H (%)	3,36-6,13
P (%)	0,002-0,38
K (%)	0,18-0,88
Ca (%)	0,19-1,2
Mg (%)	0,13-0,5
Fe (mg/kg)	2557-2921
Mn (mg/kg)	25-201
Zn (mg/kg)	11-70
Cu (mg/kg)	6-19

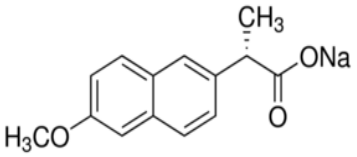
3.1.2. Naproksen sodyum

Deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere naproksen sodyum ilacı Abdiirahim'den temin edilmiştir. Naproksen sodyum ilacının fizikokimyasal özellikleri Çizelge 3.2.'de verilmiştir. Naproksen sodyum görseli Şekil 3.2.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Naproksen sodyum

Çizelge 3.2. Naproksen sodyum fizikokimyasal özellikleri

İlaç Sınıfı	Anti-inflamatuar
CAS Numarası	26159-34-2
Kimyasal İsmi	(S)-6-Metoksi-a-metil-2-naftalinasetik asit sodyum tuzu
Kimyasal Formülü	$C_{14}H_{13}NaO_3$
Yapısal Formülü	
Molekül Ağırlığı	252,24 g/mol
Sudaki Çözünürlülüğü	30 g/L
Erime Noktası	256-257 ºC
Ph	3.92
Plazma Yarılanma Ömrü	12-15 Sa
Uv Dalga Boyu	331 nm
Çözünürlülük	Metanol, etanol, aseton gibi çözücülerde çözünür ancak suda çözünmez.
Fiziksel Görünümü	Beyaz kristal tablet
Kokusu	-
Biyolojik Dönüşümü	Biyolojik olarak çözünmez
Metabolitleri	İnaktif glucuronide

3.1.3. Kullanılan kimyasallar

Aktif karbon üretimi ve adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 3.3.'te verilmiştir.

Çizelge 3.3. Mevcut çalışmada kullanılan kimyasal maddeler

Çinko Klorür ($ZnCl_2$)	Fosforik Asit (H_3PO_4)	Potasyum Hidroksit (KOH)	Metanol
Hidroklorik Asit (HCl)	Sodyum Hidroksit (NaOH)	Naproksen sodyum	Azot Gazı (N_2)

3.1.4. Kullanılan cihazlar

Aktif karbon üretimi ve adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan cihaz bilgileri Çizelge 3.4.'te verilmiştir.

Çizelge 3.4. Mevcut çalışmada kullanılan cihazlar

Akışkan Yataklı Termoreaktör	Etüv
Çalkalamalı Su Banyosu	Elek
Uv Spektrofotometre	Bet Cihazı

3.2. Yöntem

3.2.1. Aktif karbon üretimi

Bu çalışmada, aktif karbon üretiminde kullanılmak üzere koyun gübresi Şanlıurfa hayvan pazarından temin edilmiştir. Koyun gübresi yıkandıktan sonra etüvde 110 ^{0}C'de kurutularak nemi uzaklaştırılmıştır. Çalışmamızda aktif karbon üretimi için $ZnCl_2$ (Çinko klorür), KOH (Potasyum hidroksit) ve H_3PO_4 (Fosforik asit) kimyasal ajanlar kullanılmıştır. Partikül boyutu, emprenye oranı, sıcaklık ve karbonizasyon sürelerinin aktif karbon kalitesi üzerine etkileri incelenmiştir. Koyun gübresinin kimyasal aktivasyonu ile üretilen aktif karbonlar yüzey alanları ölçülerek karakterize edilmiştir. Aktif karbon üretimi çalışmaları Şekil 3.3.'te gösterilen akışkan yataklı termorektörle gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.3. Aktif karbon üretimi çalışmalarında kullanılan akışkan yataklı termoreaktör

Çalışmamız aktif karbon üretimi 3 aşamada gerçekleştirilmiştir.

1. Aktif karbon üretimi için en iyi partikül boyutunun belirlenmesi
2. Aktif karbon üretimi için en iyi emprenye oranının belirlenmesi
3. Aktif karbon üretimi için en iyi sıcaklık ve temas sürelerinin belirlenmesi

3.2.1.1. Ham materyalin partikül boyutunun etkisinin incelenmesi amacıyla $ZnCl_2$, H_3PO_4 ve KOH reaktifleri kullanılarak aktif karbon üretimi

Farklı boyutlardaki (Şekil 3.4.) koyun gübresi numunelerinden 1'er gr alındı ve ayrı ayrı 2/1 oranında $ZnCl_2$, H_3PO_4 ve KOH kimyasal reaktifler, destile su kullanılarak emprenye edildi. Emprenye edilen numuneler etüvde 200 ^{0}C de 30 dk. bekletildi ve daha sonra akışkan yataklı termoreaktörde N_2(azot gazı) eşliğinde 400 ^{o}C de 45 dk. boyunca yakıldı. Yakılan numuneler 20 dk. boyunca N_2(azot gazı) eşliğinde soğutuldu. Elde edilen aktif karbonların safsızlıklarının giderilmesi amacıyla 0,2 M (0.5 L) ve sıcak distile su (2L) ile yıkanıp filtre edildikten sonra etüvde 110 ^{o}C kurutmaya bırakılarak aktif karbon üretim işlemi sonlandırıldı.



-900+550 µm -550+350 µm -350+250 µm

Şekil 3.4. Başlangıç ham materyalinin boyutları

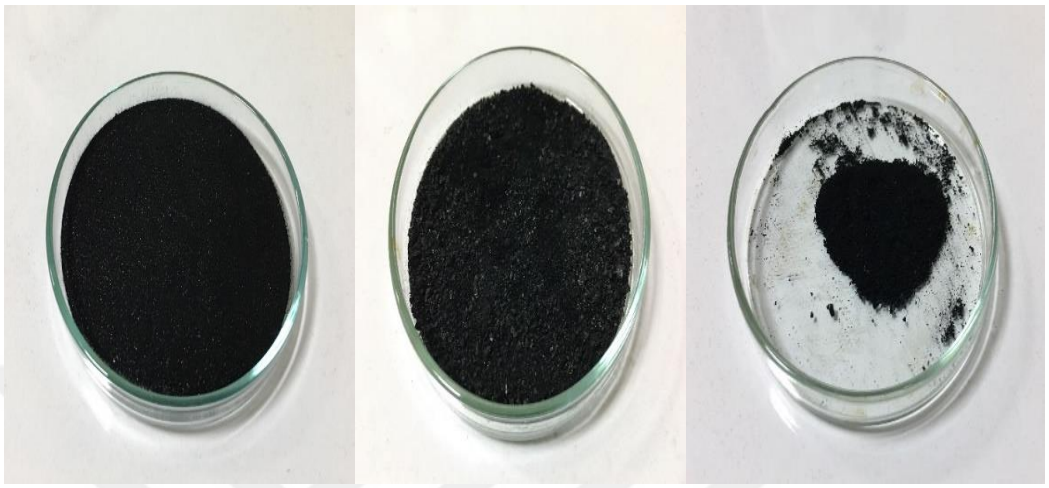
3.2.1.2. Emprenye oranının etkisinin incelenmesi amacıyla $ZnCl_2$, H_3PO_4 ve KOH reaktifleri kullanılarak aktif karbon üretimi:

-900+550 µm boyutundaki koyun gübresi numunelerinden 1'er gr alındı ve farklı oranlarda (1/1, 2/1, 3/1 ve 4/1) $ZnCl_2$, H_3PO_4 ve KOH kimyasal reaktifler destile su kullanılarak emprenye edildi. Emprenye edilen numuneler etüvde 200 ^oC de 30 dk. bekletildi daha sonra akışkan yataklı termoreaktörde azot gazı eşliğinde 400 ^oC de 45 dk. boyunca yakıldı. Yakılan numuneler 20 dk. boyunca N_2(azot gazı) eşliğinde soğutuldu. Elde edilen aktif karbonların safsızlıklarının giderilmesi amacıyla 0,2 M (0.5 L) ve sıcak distile su (2L) ile yıkanarak filtre edildikten sonra etüvde 110 ^0C kurutmaya bırakılarak aktif karbon üretim işlemi sonlandırıldı.

3.2.1.3. Sıcaklık ve temas süresinin etkisinin incelenmesi amacıyla $ZnCl_2$, H_3PO_4 ve KOH reaktifleri kullanılarak aktif karbon üretimi:

-900+550 µm boyutundaki koyun gübresi numunelerinden 1'er gr alındı ve 3/1 oranında kimyasal reaktifler ($ZnCl_2$ ve KOH) destile su kullanılarak emprenye edildi. Ayrıca 2/1 oranında H_3PO_4 emrenye edilen numuneler etüvde 200 ^oC de 30 dk. bekletildi daha sonra akışkan yataklı termoreaktörde N_2(azot gazı) eşliğinde faklı sıcaklık (500-600-700-800-900 ^oC) ve farklı temas sürelerinde (30-45-60 dk.) boyunca yakıldı. Yakılan numuneler 20 dk. boyunca N_2(azot gazı) eşliğinde soğutuldu. Elde edilen aktif karbonların safsızlıklarının giderilmesi amacıyla 0,2 M (0.5 L) ve sıcak

distile su (2L) ile yıkanarak filtre edildikten sonra etüvde 110 ^{o}C kurutmaya bırakılarak aktif karbon üretim işlemi sonlandırıldı. Farklı kimyasal aktifleştiriciler ile üretimi gerçekleştirilen aktif karbon örnekleri Şekil 3.5.'te gösterilmiştir.



$ZnCl_2$ H_3PO_4 KOH

Şekil 3.5. $ZnCl_2$, H_3PO_4 ve KOH kimyasal reaktifleri ile üretilen aktif karbonlar

3.2.2. Aktif karbon karakterizasyonu

Üretimi gerçekleştirilen aktif karbon örneklerinin yüzey alanı analizleri Quantachrome marka Nova 2200e BET (Brunauer, Emmett ve Teller) yüzey alanı cihazı ile belirlenmiştir. Örnek numunelerin yüzey alanı analizleri gerçekleştirilmeden önce cam ölçüm kabına alınarak gaz giderimlerinin gerçekleştirilmesi amacıyla 573 K'de 90 dk. boyunca vakumlama işlemine tabi tutulmuştur. Vakumlanmış olan numuneler yüzey alanı ölçme bölmesine konulmuş ve azot gazı (N_2) kullanılarak çoklu nokta yöntemi ile analizler gerçekleştirilmiştir.

Aktif karbon SEM, EDX ve FTIR analizleri Harran Üniversitesi Bilim ve Teknoloji uygulama ve Araştırma merkezinde yapılmıştır.

3.2.3. Adsorpsiyon çalışmaları

Koyun gübresi üretilen aktif karbon tarafından adsorplanan naproksen sodyum miktarı qe, Denklem 3.1 yardımıyla hesaplanmıştır (Dilekoğlu, 2021).

$$q_e = \left[\frac{C0-C}{W}\right] * V \quad (3.1)$$

Burada;

qe; Adsorplama kapasitesi (mg/g)

C_o; Çözelti başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

C; Çözelti denge konsantrasyonu (mg/L)

V; Çözeltinin hacmi (ml)

W; Adsorbent miktarı (g)

3.2.3.1. Naproksen sodyum çözeltisinin hazırlanması

500 mg naproksen sodyum 25 ml metanolde çözünerek 20000 mg/L stok çözeltisi hazırlandı. Deneylerde kullanılacak çözelti konsantrasyonlarına göre belirlenen oranlarda distile su ile seyreltilerek elde edildi. Çözelti sıcaklığının deney sonuçlarını olumsuz yönde etkilemesini önlemek amacıyla çözeltileri 25 ^oC sıcaklıkta kararlılığı sağlanarak deneylere devam edildi. Deneysel çalışmalar 50 ml hacmindeki dibi konik polipropilen tüplerin içerisine 25 ml hacimde çözelti ilave edilerek çalkalamalı su banyosu cihazı ile 250 rpm çalkalama hızında ve kesikli olarak yürütüldü. Su banyosundan çıkarılan numuneler 4500 rpm hızında santrifüj edildikten sonra analiz edildi. Sulu çözeltideki naproksen sodyum konsantrasyonu analizleri, Shimadzu marka UVMini 1240 model UV-görünür spektrofotometre kullanılarak λmax 331 nm dalga boyunda belirlendi (Dilekoğlu, 2021).

3.2.3.2. Başlangıç konsantrasyonu etkisinin belirlenmesi

Adsorpsiyon çalışmalarının ilk adımda, koyun gübresinin kimyasal ve fiziksel aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların, sulu çözeltilerden naproksen sodyum iyonlarını adsorplama kapasitelerinin zamana göre değişimi incelenerek denge temas süresi tespit edilmiştir. 20000 mg/L stok çözeltisi distile su ile çözünerek başlangıç konsantrasyonları (10; 25; 50; 100; 250; 500 mg/L) oluşturuldu ve 25 ml hacminde deney tüplerine eklendi. Ardından her bir deney tüpüne 0.005 g aktif karbon eklendi. Adsropsiyon çalışmaları (1; 5; 10; 15; 20; 25; 30; 40; 50; 60 dk.) farklı temas sürelerinde, 25 ^{o}C sıcaklıkta ve 250 rpm çalkalama hızında yürütüldü ve adsorplama kapasitesi Denklem 3.1 yardımıyla belirlendi.

3.2.3.3. Adsorpsiyon sıcaklığının etkisinin belirlenmesi

Koyun gübresinin kimyasal ve fiziksel aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların, sulu çözeltilerden naproksen sodyum iyonlarını adsorplama kapasitelerinin adsorpsiyon sıcaklığına göre değişimi incelenmiştir. Sıcaklık etkisinin belirlenmesi amacıyla ilk adımda gerçekleştirilen denge temas süresi verileri dikkate alınarak en yüksek adsorplama kapasitesine sahip olan 500 mg/L başlangıç konsantrasyonu seçildi. Bu amaçla 20000 mg/L stok çözeltisi distile su ile seyreltilerek 500 mg/L başlangıç konsantrasyonuna sahip çözelti hazırlandı ve 25 ml hacminde deney tüplerine eklendi. Ardından her bir deney tüpüne 0.005 g aktif karbon eklendi. Adsorpsiyon çalışmaları (1; 5; 10; 15; 20; 25; 30; 40; 50; 60 dk.) farklı temas sürelerinde, (15; 25; 35; 45; 55 ^{o}C) farklı adsorpsiyon sıcaklıklarında, 250 rpm çalkalama hızında yürütüldü ve adsorplama kapasitesi Denklem 3.1 yardımıyla belirlendi.

3.2.3.4. Adsorbat pH'ının etkisinin belirlenmesi

Koyun gübresinin kimyasal ve fiziksel aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların, sulu çözeltilerden naproksen sodyum iyonlarını adsorplama

kapasitelerinin adsorbat pH'ına göre değişimi incelenmiştir. Bu amaçla 20000 mg/L stok çözeltisi distile su ile çözünerek hazırlanan 100 mg/L naproksen sodyum çözeltisi 0,01 N NaOH ve 0,01 N HCl kullanılarak pH (2-4-6-8-10-12) şeklinde ayarlandı ve 25 ml hacminde deney tüplerine eklendi. Ardından her bir deney tüpüne 0.005 g adsorbent eklendi. Adsorpsiyon çalışmaları 40 dk. temas süresinde, 25 ^{o}C sıcaklıkta ve 250 rpm çalkalama hızında yürütüldü ve adsorplama kapasitesi Denklem 3.1 yardımıyla belirlendi.

3.2.3.5. Adsorbent dozajının etkisinin belirlenmesi

Koyun gübresinin kimyasal ve fiziksel aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların, sulu çözeltilerden naproksen sodyum iyonlarını adsorplama kapasitelerinin adsorbent dozajına göre değişimi incelenmiştir. Bu amaçla 20000 mg/L stok çözeltisi distile su ile çözünerek hazırlanan 50 mg/L naproksen sodyum çözeltisi 25 ml hacminde deney tüplerine eklendi. Ardından her bir deney tüpüne (0,0005; 0,001; 0,0025; 0,005; 0,01; 0,02 g) adsorbent eklendi. Adsorpsiyon çalışmaları 40 dk. temas süresinde, 25 ^{0}C sıcaklıkta ve 250 rpm çalkalama hızında yürütüldü ve adsorplama kapasitesi Denklem 3.1 yardımıyla belirlendi.

3.2.3.6. İzoterm modelinin belirlenmesi

0,005 g aktif karbon ve 25 ml farklı naproksen sodyum konsantrasyonları (10; 25; 50; 100; 250; 500 ppm) kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarında denge konsantrasyonları ile birim adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarları arasındaki ilişkilerin belirlenmesi amacıyla freundlich Denklem 1.1 ve 1.2, langmuir Denklem 1.3,1.4 ve 1.15, jovanovic 1.10 ve 1.11 ve temkin Denklem 1.12, 1.13, 1.14 ve 1.15 yardımıyla adsorpsiyon izotermleri belirlendi.

3.2.3.7. Adsorpsiyon kinetiğinin Belirlenmesi

Adsorpsiyon kinetiği; Deneysel veriler kullanılarak Lagergen birinci mertebeden, yalancı ikinci mertebeden ve parçacık içi difüzyon hız kinetiği

modellerine uygunluğuna bakılarak belirlenir. Koyun gübresinin fiziksel ve kimyasal aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların sulu çözeltilerden naproksen sodyum iyonlarını adsorplama kapasitesine ait veriler kinetik modellere uygulandı ve parçacık içi difüzyon hız denklemi kullanılarak adsorpsiyon kinetik uygunluğu Denklem 1.16, 1.17 ve 1.18 yardımıyla hesaplandı.

3.2.3.8. Adsorpsiyon termodinamiğinin belirlenmesi

Adsropsiyon termodinamiği, adsorpsiyon işleminin fiziksel ya da kimyasal olarak gerçekleşip gerçekleşmediğinin belirlenmesinde önemli bir etkendir. Hem kimyasal hem de fiziksel adsorpsiyon; entropi değişimi, standart Gibbs serbest enerji değişimi ve entalpi değişimi içeren termodinamik göstergeler aracılığıyla belirlenir. Koyun gübresinin fiziksel ve kimyasal aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların sulu çözeltilerden naproksen sodyum iyonlarına sıcaklığın etkisinin adsorplama kapasitesi üzerine etkisine ait veriler kullanılarak adsorpsiyon termodinamiği ln K_D ifadesinin, 1/T ifadesine göre değişimi grafikselleştirilerek ortaya çıkan doğrunun eğimi ΔH^0 ve kesim noktası ΔS^0 sabitleri Denklem 1.19, 1.20, 1.21 ve 1.22 yardımıyla hesaplandı.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Ham Materyal Boyutunun Etkisi

3 farklı kimyasal reaktif ($ZnCl_2$, H_3PO_4 ve KOH) ile aynı emprenye oranı (2/1), aktivasyon sıcaklığı (400 ^oC) ve aktivasyon süresi (45 dk.) koşulları altında ham materyal boyutunun (-900+550, -550+350 ve -350+250 µm) aktif karbon yüzey alanı ve verimi üzerine etkileri incelenmiş ve analiz sonuçları Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Farklı ham materyal boyutlarının aktif karbon yüzey alanı ve verimi üzerine etkisi

200 °C' de 30 dk. ardından 400 °C' de 45 dk. Azot gazı eşliğinde yakma	Reaktif madde								
	$ZnCl_2$			H_3PO_4			KOH		
Materyal Boyutu (µm)	-900+550	-550+350	-350+250	-900+550	-550+350	-350+250	-900+550	-550+350	-350+250
İlave edilen su(ml)	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
Yüzey Alanı(m^2/g)	1510	1468	1167	712	656	571	617	498	405
Dönüşüm Oranı (%)	49,32	43,65	40,12	41,85	37,34	35,11	16,74	14,62	11,58

Çizelge 4.1.'de görüldüğü gibi ham materyal boyutunun -950+350 µm'den -350+250 µm'ye düşüşüyle aktif karbonun yüzey alanı ve veriminde azalma olduğu görülmüştür. $ZnCl_2$ ile emprenye edilerek üretilen aktif karbonun yüzey alanı 1510 m^2/g'dan 1167 m^2/g'a, aktif karbon verimi %49,32'den %40,12'ye kadar düşmüştür. H_3PO_4 ile emprenye edilerek üretilen aktif karbonun yüzey alanı 712 m^2/g'dan 571 m^2/g'a, aktif karbon verimi %41,85'ten %35,11'e kadar düşmüştür. KOH ile emprenye edilerek üretilen aktif karbonun yüzey alanı 617 m^2/g'dan 405 m^2/g'a, aktif karbon verimi %16,74'ten %11,58'e kadar düşmüştür.

Sonuç olarak ham materyal boyutu yükseldikçe farklı kimyasal reaktifler ($ZnCl_2$, H_3PO_4 ve KOH) kullanılarak yapılan çalışmaların tümünde aktif karbon yüzey alanı ve veriminde azalma oluşmuştur. Ham materyal boyutunun düşmesiyle aktif karbon

yüzey alanının azalması kullanılan kimyasal reaktiflerin ($ZnCl_2$, H_3PO_4 ve KOH) sıcaklığın etkisiyle materyal içerisine daha fazla nüfuz ederek mikro gözenek duvarlarının yıkılmasıyla makro gözeneklerin oluşmasıyla açıklanabilir. Ayrıca, boyutu düşük olan ham materyalin yüksek boyutlu ham maddelere nazaran içeriğindeki uçucu organiklerin fazla olması nedeniyle kimyasal reaktiflerle ($ZnCl_2$, H_3PO_4 ve KOH) gerçekleştirilen aktivasyon işleminden sonra verimin düşmesiyle sonuçlanmaktadır.

4.2. Emprenye Oranının Etkisi

-900+550 µm boyutundaki ham materyaller aktivasyon sıcaklığı (400 °C) ve aktivasyon süresi (45 dk.) sabit tutularak emprenye oranının (1/1, 2/1, 3/1 ve 4/1) aktif karbon yüzey alanı ve verimi üzerine etkileri incelenmiş ve analiz sonuçları Çizelge 4.2.'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Farklı emprenye oranlarının aktif karbon yüzey alanı ve verimi üzerine etkisi

200 °C'de 30 dk. ardından 400 °C' de 45 dk Azot gazı eşliğinde yakma	Reaktif madde											
	$ZnCl_2$				H_3PO_4				KOH			
Reaktif/Materyal(g/g)	1/1	2/1	3/1	4/1	1/1	2/1	3/1	4/1	1/1	2/1	3/1	4/1
İlave edilen su(ml)	0,6	0,9	1,2	1,5	0,6	0,9	1,2	1,5	0,6	0,9	1,2	1,5
Yüzey alanı(m^2/g)	1275	1510	2170	1104	592	712	733	719	433	617	1216	1144
Dönüşüm Oranı (%)	56,17	49,66	45,09	40,11	49,05	41,18	38,31	35,14	23,94	16,81	9,67	2,12

Çizelge 4.2.'de görüldüğü gibi $ZnCl_2$ kimyasal reaktifi ile emprenye edilen numunelerde kimyasal reaktifin emprenye oranının 1/1'den 3/1'e arttırılmasıyla aktif karbonun yüzey alanı 1275 m^2/g'dan 2170 m^2/g'a kadar artmış, aktif karbon verimi %56,17'den %45,09'a kadar azalmıştır. H_3PO_4 kimyasal reaktifi ile emprenye edilen numunelerde kimyasal reaktifin emprenye oranının 1/1'den 3/1'e arttırılmasıyla aktif karbonun yüzey alanı 592 m^2/g'dan 733 m^2/g'a kadar artmış, aktif karbon verimi %49,05'den %38,31'a kadar azalmıştır. KOH kimyasal reaktifi ile emprenye edilen

numunelerde kimyasal reaktifin emprenye oranının 1/1'den 3/1'e arttırılmasıyla aktif karbonun yüzey alanı 433 m^2/g'dan 1216 m^2/g'a kadar artmış, aktif karbon verimi %23,94 'den %9,67'a kadar azalmıştır. Kimyasal reaktiflerin ($ZnCl_2$, H_3PO_4 ve KOH) tümünde emprenye oranının 4/1'e arttırılması tüm aktif karbon numunelerinin yüzey alanlarının azalmasıyla sonuçlanmıştır.

Aktivasyon verimi oksijen (O) ve hidrojen (H) atomları ile birleşerek uzaklaşan karbon miktarına bağlıdır (Qian ve ark. 2007). Kimyasal reaktiflerin ($ZnCl_2$, H_3PO_4 ve KOH) emprenye oranları arttıkça koyun gübresinin yapısındaki karbon (C) atomlarının, oksijen (O) ve hidrojen (H) atomları ile birleşerek CO, CO_2 ve CH_4 olarak uzaklaşması sonucu aktif karbon veriminin azalmasıyla sonuçlanır. Ayrıca kimyasal reaktiflerin ($ZnCl_2$, H_3PO_4 ve KOH) emprenye oranının artmasıyla en düşük aktif karbon verimi KOH ile emprenye edilen numunelerde gerçekleşmiş, $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 ile emprenye edilen numunelerde ise birbirine yakın aktif karbon verimleri tespit edilmiştir. Elde edilen bu sonuçlara paralel olarak literatürde (Teng ve ark, 2000; Qian ve ark. 2007; Aydın Şamdan, 2013) benzer sonuçlar bildirilmiştir.

Kimyasal reaktiflerin ($ZnCl_2$, H_3PO_4 ve KOH) tümünde emprenye oranının 1/1'den 3/1'e arttırılmasıyla aktif karbonun yüzey alanının artması emprenye oranının artışıyla kapalı olan gözeneklerin reaktif tarafından açılarak mikro gözeneklerin meydana gelmesi, 4/1'e arttırılmasıyla kimyasal reaktifin mikro gözenek duvarlarının tahrip olması sonucu mikro gözeneklerin birleşerek mezo gözeneklerin oluşturmasından ileri gelmektedir (Aydın Şamdan, 2013).

4.3. Sıcaklık ve Karbonizasyon Süresinin Etkisi

-900+550 μm boyutundaki ham materyallerin ($ZnCl_2$ ve KOH) kimyasal reaktifleri ile 3/1 oranında, H_3PO_4 kimyasal reaktifi ile 2/1 oranında emprenye edilmesiyle elde edilen numuneler farklı sıcaklık (500-600-700-800-900 ^oC) ve farklı karbonizasyon süreleri (30-45-60 dk.) koşulları altında aktif karbon yüzey alanı ve

verimi üzerine etkileri incelenmiş ve analiz sonuçları sırasıyla Çizelge 4.3, Çizelge 4.4. ve Çizelge 4.5.'da verilmiştir.

Çizelge 4.3. Sıcaklık ve karbonizasyon süresinin, $ZnCl_2$ kimyasal reaktifiyle emprenye edilen aktif karbonların yüzey alanı ve verimleri üzerine etkisi

	Sıcaklık															
	400 °C	500 °C			600 °C			700 °C			800 °C			900 °C		
Yakma süresi(dk.)	45	30	45	60	30	45	60	30	45	60	30	45	60	30	45	60
İlave edilen su(ml)	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Yüzey Alanı(m^2/g)	2170	1484	1243	1216	926	877	798	934	1012	954	1024	1101	991	876	1145	1027
Dönüşüm Oranı (%)	45,09	31,5	31	30	31	28	26,5	23	21	18	20	14	11	8,75	7,6	7,3

Çizelge 4.3.'te görüldüğü gibi -900+550 µm boyutundaki ham materyallin $ZnCl_2$ kimyasal reaktifinin 3/1 oranında emprenye edilerek numunelerin aynı karbonizasyon süresinde aktivasyon sıcaklıklarının 400 °C'den 900 °C'ye arttırılmasıyla aktif karbon yüzey alanları 2170 m^2/g'dan 1027 m^2/g'a düşmüş ve verimin %45,9'dan %7,3'e düştüğü tespit edilmiştir. Ayrıca aynı aktivasyon sıcaklığında aktive edilen numunelerinde karbonizasyon sürelerinin 30 dk.'dan 60 dk.'ya arttırılmasıyla aktif karbon verimleri azalmıştır. Optimum yüzey alanına 400 °C'de 45 dk.'da ulaşılmıştır.

Aktif karbon üretiminde aktivasyon sıcaklığının arttırılması aktif karbonda mikro gözenek gelişiminin artmasıyla sonuçlanmaktadır (Kwiatkowski, 2011). Mikro gözenek gelişimin artmasına paralel olarak yüzey alanında artış oluşur. Ham materyalin yapısı ve kimyasal reaktife bağlı olarak çok yüksek sıcaklıklarda mikro gözenek duvarlarının tahrip olması sonucu makro gözeneklere dönüşmesi sonucu yüzey alanı azalır (Kwiatkowski, 2011). Buradan hareketle çalışmamızda, $ZnCl_2$ aktivasyonu ile üretilen aktif karbonlarda 400 °C'de aktif karbon yüzey alanı optimum yüzey alanına ulaşmış daha yüksek sıcaklıklarda mikro gözeneklerin duvarlarının

tahrip olması sonucu mikro gözeneklerin birleşerek makro gözeneklere dönüşmesiyle yüzey alanı azalmıştır.

Qian ve ark. (2007), sığır gübresinin $ZnCl_2$ kimyasal reaktifi ile aktif karbon üretimi çalışmalarında, aktivasyon sıcaklığının artması ile aktif karbon yüzey alanı ve veriminin düştüğü ve en yüksek aktif karbon yüzey alanının 400 ºC'de gerçekleştiği bildirilmiştir. Bu durum, sıcaklığın artışına paralel olarak ham materyal içeriğinde bulunan uçucu bileşenlerin yapıdan ayrılmasına bağlanmıştır.

Çizelge 4.4. Sıcaklık ve karbonizasyon süresinin, KOH kimyasal reaktifiyle emprenye edilen aktif karbonların yüzey alanı ve verimleri üzerine etkisi

	Sıcaklık									
	400 ºC	500 ºC			600 ºC			700 ºC		
Yakma Süresi(dk.)	45	30	45	60	30	45	60	30	45	60
İlave Edilen Su(ml)	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Yüzey Alanı(m^2/g)	1216	932	1263	677	1275	1552	1134	1357	1746	1205
Dönüşüm Oranı (%)	9,67	2,6	2,3	2,2	1,84	1,36	0,63	1,5	1	0,25

Çizelge 4.4'te görüldüğü gibi -900+550 µm boyutundaki ham materyallin KOH kimyasal reaktifinin 3/1 oranında emprenye edilen numunelerin aynı karbonizasyon süresinde aktivasyon sıcaklıklarının 400 ºC'den 700 ºC'ye arttırılmasıyla aktif karbon yüzey alanları 1246 m^2/g'dan 1716 m^2/g'a yükselmiş ve verimin %9,67'den %1'e düştüğü tespit edilmiştir. Ayrıca aynı aktivasyon sıcaklığında aktive edilen numunelerinde karbonizasyon sürelerinin 30 dk.'dan 60 dk.'ya arttırılmasıyla aktif karbon verimleri azalmıştır. Optimum yüzey alanına 700 ºC'de 45 dk.'da ulaşılmıştır.

Yüksek sıcaklıklarda KOH ile emprenye edilen aktif karbon yüzey alanının artışı kimyasal reaktif bünyesindeki potasyum iyonunun kaynama noktasının 758,8 oC olması nedeniyle potasyumun yüksek sıcaklıkta reaktivitesinin artmasından ileri

gelmektedir. Çalışmamızda 800 ve 900 ºC aktivasyon sıcaklıkları denenmiş ancak KOH'ın ham materyalin tümünü uçurması sonucu aktif karbon elde edilememiştir.

Çizelge 4.5. Sıcaklık ve karbonizasyon süresinin, H_3PO_4 kimyasal reaktifiyle emprenye edilen aktif karbonların yüzey alanı ve verimleri üzerine etkisi

	Sıcaklık															
	400 ºC		500 ºC			600 ºC			700 ºC			800 ºC			900 ºC	
Yakma Süresi(dk.)	45	30	45	60	30	45	60	30	45	60	30	45	60	30	45	60
İlave Edilen Su(ml)	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
Yüzey Alanı(m^2/g)	712	557	468	474	860	591	645	633	488	573	928	856	908	1497	1055	1206
Dönüşüm Oranı (%)	41,18	47	43	41	45	40	39	42	39,5	35	22	18	16	12	10	7

Çizelge 4.5.'te görüldüğü gibi -900+550 µm boyutundaki ham materyallin H_3PO_4 kimyasal reaktifinin 2/1 oranında emprenye edilen numunelerin aynı karbonizasyon süresinde aktivasyon sıcaklıklarının 400 ºC'den 900 ºC'ye arttırılmasıyla aktif karbon yüzey alanları 712 m^2/g'dan 1497 m^2/g'a yükselmiş ve verimin %41,18'den %7'e düştüğü tespit edilmiştir. Ayrıca aynı aktivasyon sıcaklığında aktive edilen numunelerinde karbonizasyon sürelerinin 30 dk.'dan 60 dk.'ya arttırılmasıyla aktif karbon verimleri azalmıştır. Optimum yüzey alanına 900 ºC'de 30 dk.'da ulaşılmıştır.

400 ºC'de gözenek yapısının oluşumunun henüz yeni başlamış ve artan aktivasyon sıcaklığına paralel olarak gözenek gelişiminin artmasıyla yüzey alanında artış meydana gelmiştir. Aktivasyon sıcaklığının artmasıyla yüzey alanında meydana gelen dalgalanmalar koyun gübresinin yapısının homojen olmamasından kaynaklanmaktadır.

H_3PO_4 kimyasal reaktifi ile emprenye edilerek elde edilen aktif karbonların yüzey alanlarının $ZnCl_2$ ve KOH kimyasal reaktifleri ile emprenye edilen aktif karbonların yüzey alanlarına göre nispeten düşük olmasının nedeni aktivasyondan

sonra oluşan fosfat tuzlarının gözenekleri doldurmasına bağlanabilir (Karapınar, 2018).

Yapılan fiziksel analizler sonucunda en iyi özelliklere sahip olan aktif karbon $ZnCl_2$ kimyasal reaktifi kullanılarak elde edilen aktif karbon olduğu tespit edilmiş ve sonuçlar Çizelge 4.6'da verilmiştir.

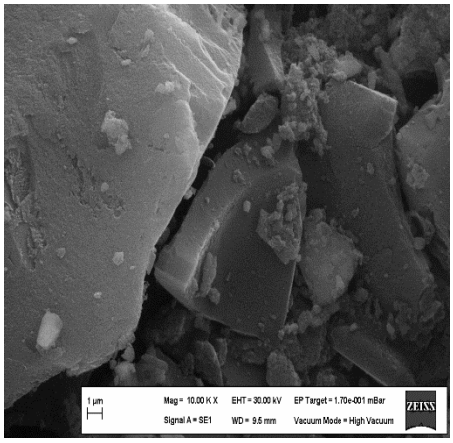
Çizelge 4.6. En yüksek yüzey alanına sahip olan aktif karbonun özellikleri

Materyal	Koyun Gübresi
Reaktif	$ZnCl_2$
Yakma Sıcaklığı (^oC)	400
Yakma Süresi (dk.)	45
İlave Su/Materyal	1,2/1
Reaktif/Materyal	3/1
Yüzey Alanı (m^2/g)	2170
Dönüşüm Oranı (%)	45,09

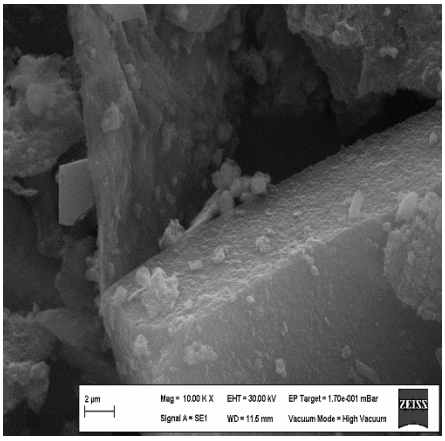
Adsorpsiyon çalışmalarında Çizelge 4.6.'da özellikleri verilen aktif karbon kullanılmıştır.

4.4. SEM Analizi

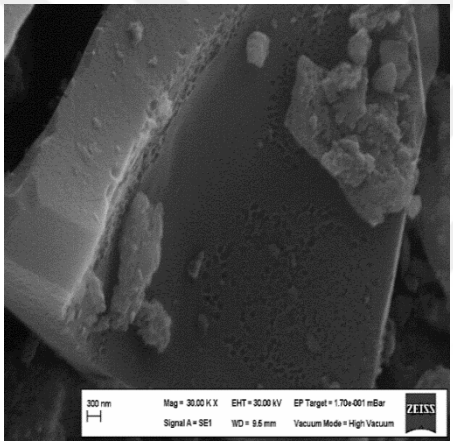
Adsorpsiyon çalışmalarında kulllanılan aktif karbonun adsorpsiyon öncesi ve adsrpsiyon sonrası 10.000 ve 30.000 kat büyütülerek sem görüntüleri çekilmiş ve Şekil 4.1.'de gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi adsorpsiyon öncesi porların adsorpsiyon sonrası sıvandığı belirgindir.



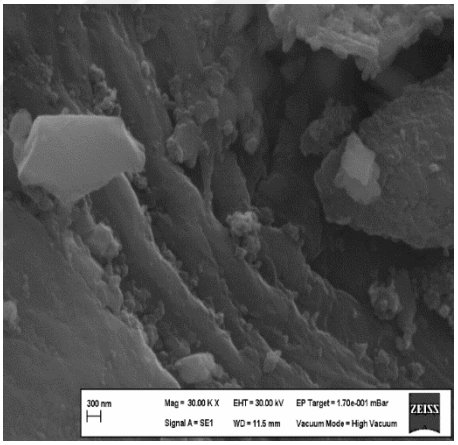
Adsorpsiyon öncesi



Adsorpsiyon sonrası



Adsorpsiyon öncesi

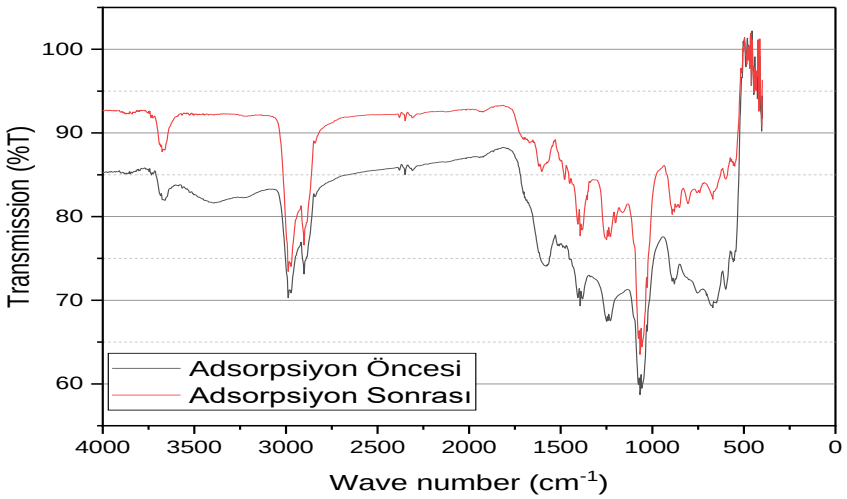


Adsorpsiyon sonrası

Şekil 4.1. Koyun gübresinden elde edilen aktif karbonun adsorpsiyon öncesi ve sonrası SEM görüntüleri

4.5. FTIR Analizi

Koyun gübresinden elde edilen aktif karbonun naproksen sodyum adsorpsiyonu öncesi ve sonrası yapısında meydana gelen değişimler FTIR analizleri yapılarak incelenmiştir. Her iki aktif karbon numunesinin FTIR spektrumları Şekil 4.2.'de gösterilmiştir.



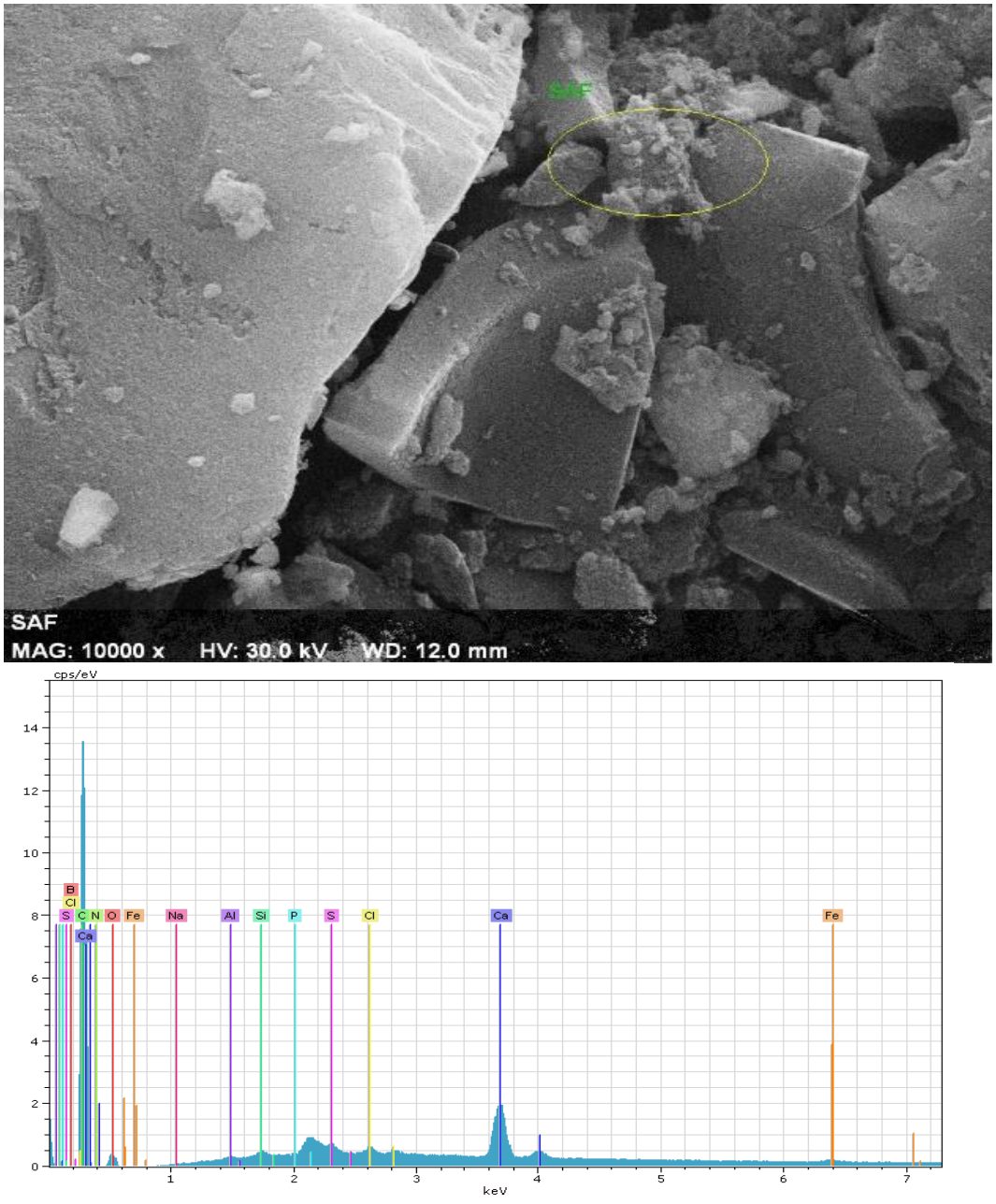
Şekil 4.2. Koyun gübresinden elde edilen aktif karbonun adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR analizi sonuçları

Şekil 4.2.'de görüldüğü gibi aktif karbon yapısında birden fazla fonksiyonel grubun olduğu görülmektedir. 3660 cm^{-1} dalga sayısındaki pik hidrojen bağlarıyla bağlı OH^- fonksiyonel grubun varlığını göstermektedir. 2985 cm^{-1} dalga sayısındaki pik alkil gruplardan kaynaklanan C-H ve 2900 cm^{-1} dalga sayısındaki pik metil gruplarından kaynaklanan C-H fonksiyonel grubun varlığını göstermektedir. 2349 cm^{-1} dalga sayısındaki pik alken grupların varlığından kaynaklanmaktadır. 1581 cm^{-1} dalga sayısındaki pik olefenik gruplardan kaynaklanan C-C bağlarının varlığını göstermektedir. 1394 cm^{-1} dalga sayısındaki pik fenol gruplarından kaynaklanmaktadır. 1250 cm^{-1} dalga sayısındaki pik ise C-C ve C-O fonksiyonel grupların varlığını göstermektedir. 1066 cm^{-1} dalga sayısındaki pik C-O fonksiyonel grupların varlığını göstermektedir. 879 ve 756 cm^{-1} dalga sayılarındaki pikler yapıda aromatik halkanın varlığını göstermektedir. 677 ve 597 cm^{-1} dalga sayısındaki pikler O-H titreşimlerden kaynaklanmaktadır (Matos ve ark., 2011; Lua ve Yang 2004).

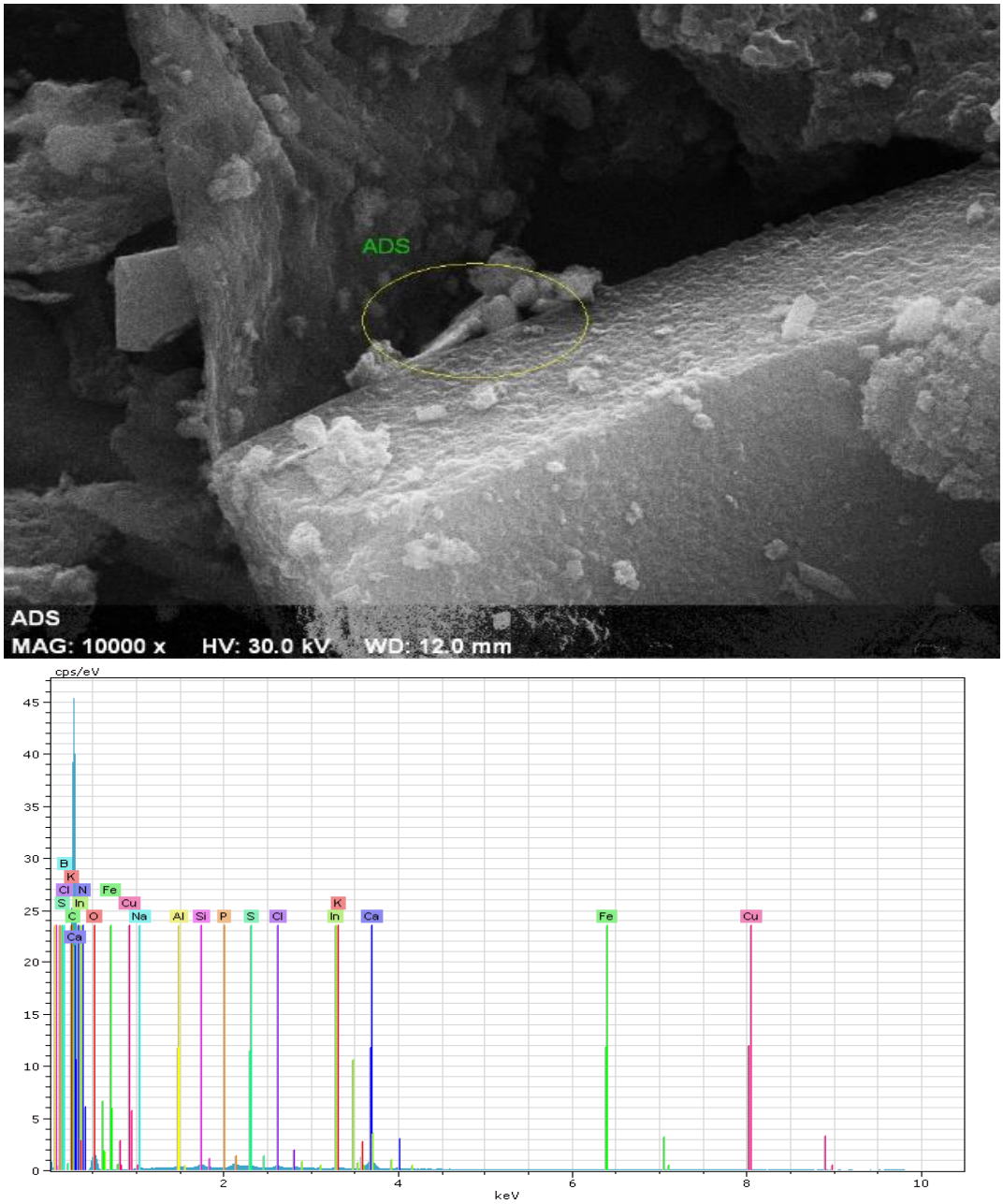
Şekil 4.2.'den adsorpsiyon sonrasında adsorbentin yüzeyindeki fonksiyonel grupların pek değişmediği görülmektedir. Bu adsorbentin birden fazla kullanılabilir olduğunu göstermektedir (Matos ve ark., 2011; Lua ve Yang 2004).

4.6. SEM/EDX Analizi

Koyun gübresinden elde edilen aktif karbonun naproksen sodyum adsorpsiyonu öncesi ve sonrası elementel yapısının belirlenmesi amacıyla SEM görüntüsünden EDX analizi yapılmıştır. Elde edilen SEM/EDX görüntüleri Şekil 4.3. ve Şekil 4.4.'te gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Koyun gübresinden elde edilen aktif karbonun adsorpsiyon öncesi SEM/EDX görüntüsü



Şekil 4.4. Koyun gübresinden elde edilen aktif karbonun adsorpsiyon sonrası SEM/EDX görüntüsü

Koyun gübresinden elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon öncesi ve sonrası SEM/EDX verileri kullanılarak elementel dağılımı belirlenmiş ve Çizelge 4.7.'de verilmiştir.

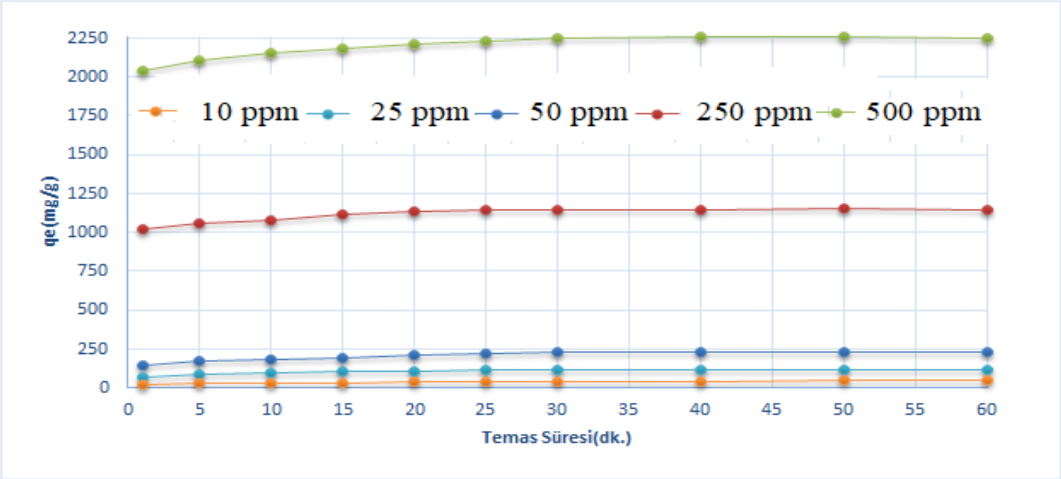
Çizelge 4.7. Üretilen aktif karbonun adsorpsiyon öncesi ve sonrası elementel analizi

El	AN	Series	unn. [wt.-%]		C norm. [wt.-%]		C Atom. [at.-%]		C Err. [%]	
			Önce	Sonra	Önce	Sonra	Önce	Sonra	Önce	Sonra
C	6	K	40.08	36.23	40.08	36.23	47.61	43.89	12.6	11.6
Ca	20	K	1.31	0.90	1.31	0.90	0.47	0.33	0.1	0.1
Na	11	K	0.00	0.83	0.00	0.83	0.00	0.52	0.0	0.1
Si	14	K	0.01	0.47	0.01	0.47	0.00	0.24	0.0	0.0
Al	13	K	0.00	0.46	0.00	0.46	0.00	0.25	0.0	0.1
P	15	K	0.31	0.44	0.31	0.44	0.14	0.21	0.0	0.0
S	16	K	0.19	0.36	0.19	0.36	0.08	0.16	0.0	0.0
Cl	17	K	0.12	0.28	0.12	0.28	0.05	0.12	0.0	0.0
Cu	29	K	0.00	0.18	0.00	0.18	0.00	0.04	0.00	0.0
In	49	L	0.00	0.18	0.00	0.18	0.00	0.02	0.00	0.0
K	19	K	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00	0.0
Fe	26	K	0.08	0.02	0.08	0.02	0.02	0.01	0.0	0.0
N	7	K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0	0.0
B	5	K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0	0.0
O	8	K	57.89	59.60	57.90	59.60	51.62	54.20	19.6	19.1
Total			100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00		

Çizelge 4.7'den hareketle adsorpsiyon sonrasında karbon (C), kalsiyum (Ca) ve demir (Fe) elementlerinin miktarlarında azalma gözlenmiştir. Bu durum adsorpsiyon sırasında naproksen sodyum iyonlarının karbon, kalsiyum ve demir elementlerinin üstünü örtmesi sonucu görünmemesine neden olması ile açıklanabilir. Ayrıca adsorpsiyon sonrasında sodyum (Na), silisyum (Si), alüminyum (Al), fosfor (P), kükürt (S), klor (Cl), bakır (Cu), indiyum (In) ve potasyum (K) elementlerin miktarında artış gözlenmiştir. Bu elementlerin artışı naproksen sodyum ilacının içerisinde bu elementlerin olmasından ileri gelmektedir.

4.7. Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

Adsorbat başlangıç konsantrasyonunun adsorplama kapasitesi üzerine etkisi seçilen 6 farklı başlangıç konsantrasyonu (10; 25; 50; 100; 250; 500 mg/L) ile incelenmiş ve analiz sonuçları Şekil 4.5.'te verilmiştir.



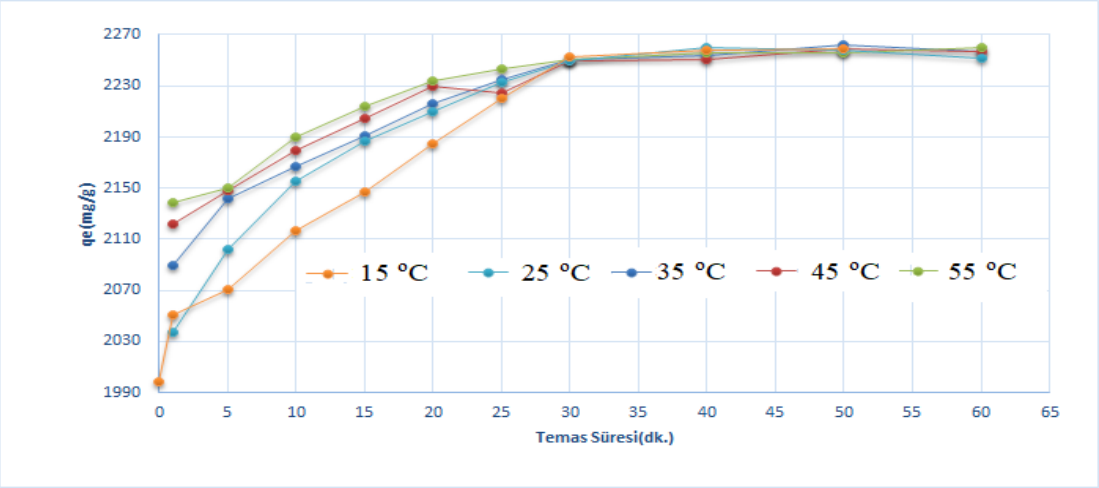
Şekil 4.5. Adsorbat başlangıç konsantrasyonunun adsorplama kapasitesi üzerine etkisi

Şekil 4.5.'te görüldüğü gibi adsorbat başlangıç konsantrasyonunun 10 ppm'den 500 ppm'e arttırılmasıyla adsorbentin naproksen sodyum adsorplama kapasitesinin 45,075 mg/g'dan 2259,72 mg/g'a arttığı gözlenmiş ve optimum denge süresi 40 dk. olarak tespit edilmiştir.

Naproksen sodyum başlangıç konsantrasyonunun artışıyla adsroplanacak naproksen sodyum iyonlarının artar ve adsorbent yapısındaki boşluklara tutunur buna paralel olarak adsorplama kapasitesi artış gösterir.

4.8. Adsorpsiyon Sıcaklığının Üzerine Etkisi

Adsorpsiyon sıcaklığının adsorplama kapasitesi üzerine etkisi seçilen 5 farklı sıcaklık değerleri (15, 25, 35, 45 ve 55 ^{o}C) ile incelenmiş ve analiz sonuçları Şekil 4.6.'da verilmiştir.



Şekil 4.6. Adsorpsiyon sıcaklığının adsorplama kapasitesi üzerine etkisi

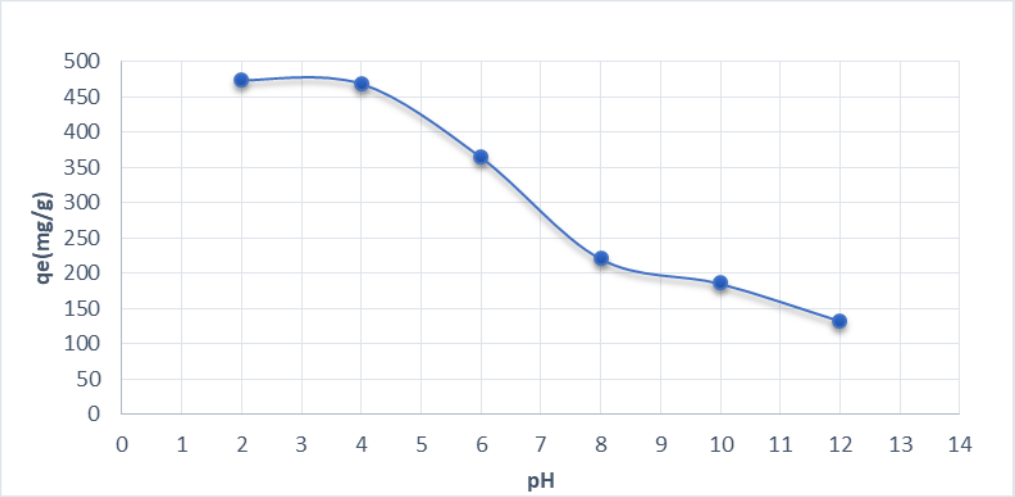
Şekil 4.6.'da görüldüğü gibi adsorpsiyon sıcaklığının 15 °C'den 55 °C'ye yükseltilmesiyle aktif karbon yüzeyine adsorplanan naproksen sodyum miktarı artış göstermiştir. Adsorpsiyon sıcaklığının artışıyla adsorplama kapasitesinde artış meydana gelmesi naproksen sodyum moleküllerinin hareketliliğin artması sonucu aktif karbon yüzeyine adsorplanan naproksen sodyum moleküllerinin daha fazla tutunmasıyla açıklanabilir.

Önal ve ark. (2007), aktif karbon üzerine naproksen sodyum adsorpsiyonu çalışmalarında, adsorpsiyon sıcaklığının artışıyla adsorplama kapasitesinin arttığını bildirmişlerdir. Adsorpsiyon sıcaklığının artışıyla adsorplama kapasitesinin artışının nedeninin sıcaklığın artması sonucu naproksen sodyum moleküllerinin hareketliliğinin artmasına bağlamışlardır.

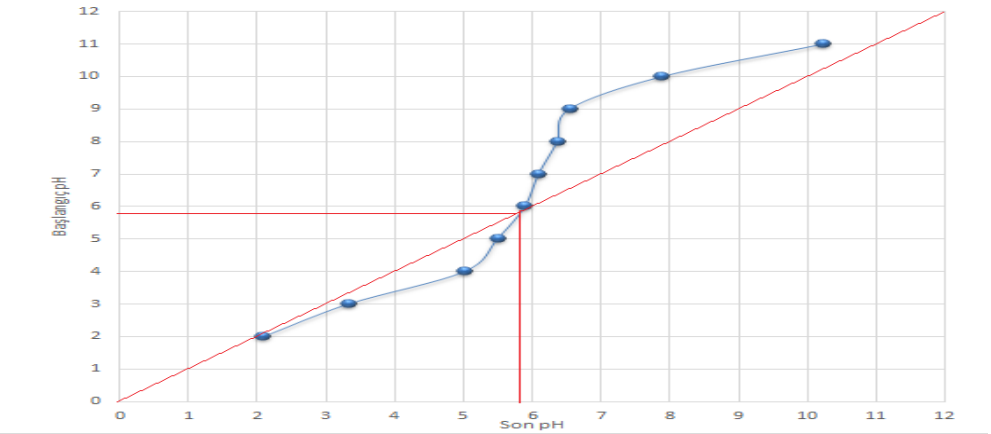
4.9. Adsorbat pH'ının Etkisi

Adsorpsiyonun pH ilişkisini anlamak üzere adsorbentin sıfır yük noktası (pH_{PZC}) incelenmiştir (Putra ve ark. 2009). Yapılan pH_{PZC} sonucu Şekil 4.8.'de gösterilmiştir. Buna göre PH_{PZC} değeri 5,9 olarak olarak bulunmuştur.

Adsorbat başlangıç pH'ının adsorplama kapasitesi üzerine etkisi seçilen 6 farklı başlangıç pH'ı (2-4-6-8-10-12) ile incelenmiş ve sonuçları Şekil 4.7.'de verilmiştir.



Şekil 4.7. Adsorbat pH'ının adsorplama kapasitesi üzerine etkisi

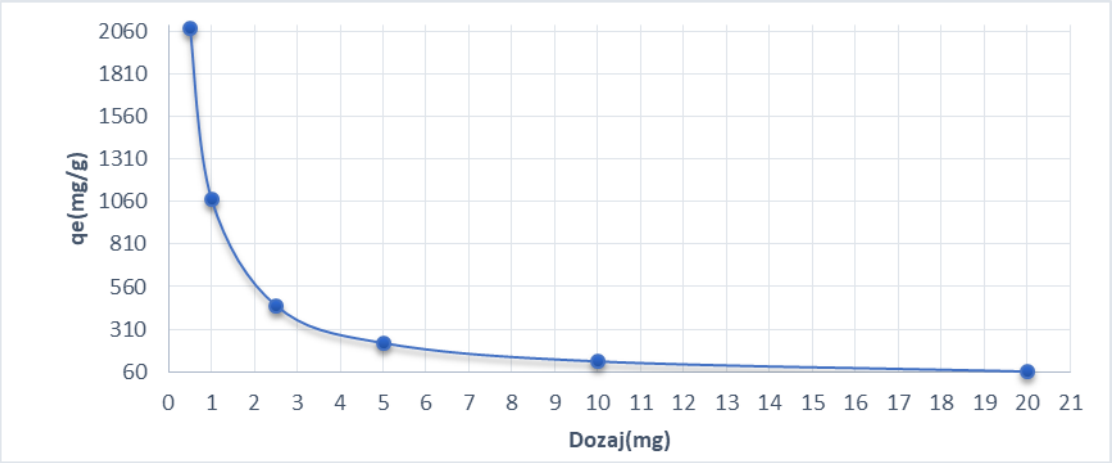


Şekil 4.8. pH_{PZC} grafiği

Şekil 4.7.'de görüldüğü üzere adsorbat başlangıç pH'ının 2'den 12'ye yükseltilmesiyle adsorbentin naproksen sodyum adsorplama kapasitesinin 948,76 mg/g'dan 265,95 mg/g'a kadar azalmıştır. pH_{PZC} noktası 5,9 ile adsorpsiyonun 5,9'dan sonra kapasitesinin azalacağı anlaşılmış olup bu durum Şekil 4.7.'de pH 6'dan itibaren kapasitenin düşüşü ile desteklenmektedir.

4.10. Adsorbent Dozajının Etkisi

Adsorbent dozajının adsorplama kapasitesi üzerine etkisi seçilen 6 farklı adsorbent dozu (0,0005; 0,001; 0,0025; 0,005; 0,01; 0,02 g) ile incelenmiş ve analiz sonuçları Şekil 4.9.'da verilmiştir.



Şekil 4.9. Adsorbent dozajının adsorplama kapasitesi üzerine etkisi

Şekil 4.9.'da görüldüğü gibi adsorbent dozunun 0,0005 g'dan 0,02 g'a arttırılmasıyla adsorbentin naproksen sodyum adsorplama kapasitesinin 2079,85 mg/g'dan 60,54625 mg/g'a düştüğü gözlenmektedir. Adsorbent dozajı artmasıyla naproksen sodyum iyonlarının adsorbentin aktif kısımlarını işgal etmesi sonucu adsorbentin toplam yüzey alanının azalmasına paralel olarak gerçekleşmiş olabilir. Ayrıca sabit başlangıç konsantrasyonunda adsorbent dozajının artışı aktif alanlar doygun hale gelir ve adsorpsiyon optimum değerine ulaşır dolayısıyla, adsorplama kapasitesi azalmış gibi görünür (Dilekoğlu, 2021).

4.11. Adsorpsiyon İzotermleri

Naproksen sodyum farklı başlangıç konsantrasyonları (10; 25; 50; 100; 250; 500 ppm) kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarında denge konsantrasyonları ile birim adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarları arasındaki ilişkilerin belirlenmesi amacıyla Langmuir izoterm modeli (Denklem 1.3,

1.4 ve 1.15), Freundlich izoterm modeli (Denklem 1.1 ve 1.2), Temkin izoterm modeli (Denklem 1.12, 1.13, 1.14 ve 1.15) ve Dubinin-Radushkevich izoterm modeli (Denklem 1.6, 1.7, 1.8 ve 1.9) uygulanmış olup elde edilen sonuçlar Şekil 4.10.'da verilmiştir.



Şekil 4.10. Adsorpsiyon izoterm modelleri grafikleri

Şekil 4.10.'da görüldüğü gibi koyun gübresinden elde edilen aktif karbonun üzerine naproksen sodyum mikrokirleticisinin adsorpsiyonu en iyi Freundlich

izotermine uyum göstermiş ve R^2 değeri 0,9736 olarak bulunmuştur. Denklem 1.1 ve 1.2 kullanılarak K_f (deneysel adsorpsiyon kapasitesi) ve n (deneysel adsorpsiyon yoğunluğu) Freundlich izoterm parametreleri elde edilmiş ve Çizelge 4.8.'de verilmiştir.

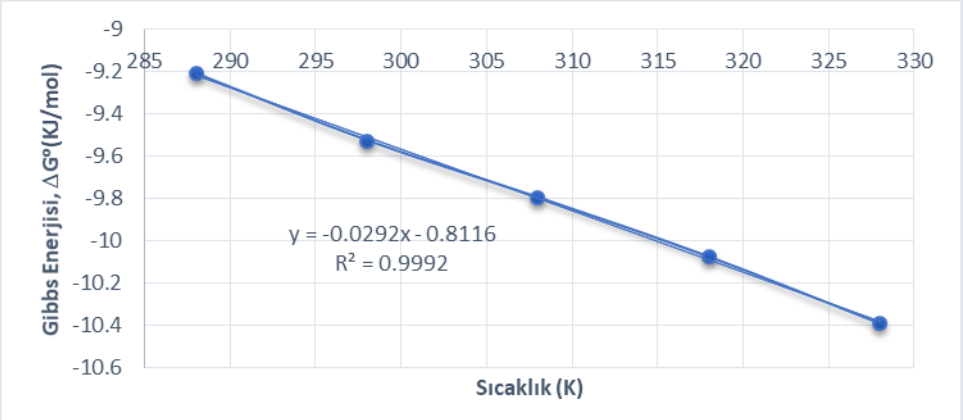
Çizelge 4.8. Freundlich izoterm modeli parametreleri

İzoterm	Model sabitleri	Belirlenen değerler
Freundlich		
$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	K_f (L/g)	51,97173
	n	0,983671
	R^2	0,9736

Adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü ifade eden K_f değeri (51, 97173 L/g) ve adsorpsiyon şiddetinin göstergesi olan n değerinin 1'den küçük olması adsorpsiyonun fiziksel olarak gerçekleştiğini belirtir.

4.12. Adsorpsiyon Termodinamiği

Farklı sıcaklıkların (288, 298, 308, 318 ve 328 K) aktif karbonun naproksen sodyum adsorplama kapasitesi üzerine etkisinden elde edilen ve Şekil 4.6.'da verilen q_e ve C_e değerlerinin, adsorpsiyon entalpisi ve entropisinin hesaplanması için doğal logaritmaları alınarak ln K_D ifadesinin, 1/T ifadesine göre değişimi Denklem 1.19, 1.20 1.21 ve 1.22 kullanılarak Şekil 4.11. elde edilmiştir.



Şekil 4.11. Sıcaklık-Gibbs enerjisi ilişkisi

Oluşturulan doğrunun eğimi ve kesim noktası Denklem 1.19 ve 1.121 kullanılarak ΔH^o (entalpi değişimi) ve ΔS^o (entropi değişimi) hesaplanmış ve elde edilen termodinamik parametreler Çizelge 4.9.'da verilmiştir.

Çizelge 4.9. Termodinamik parametreler

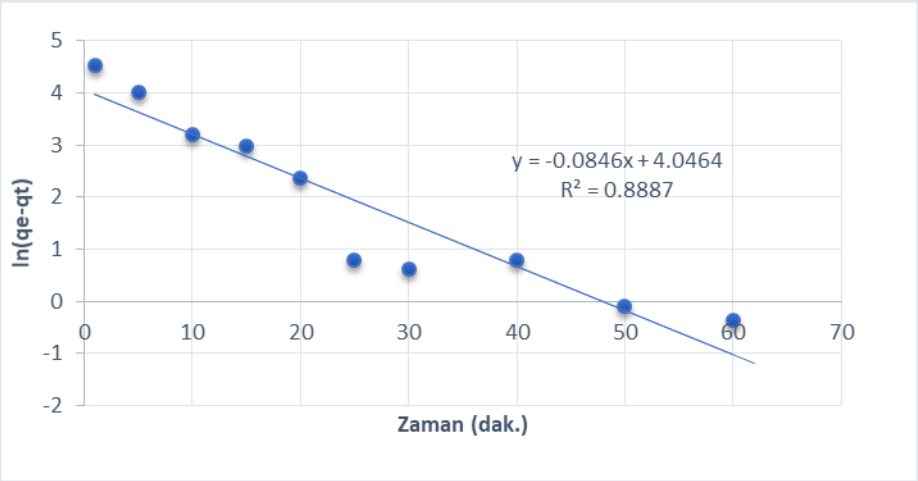
Sıcaklık(K)	K_L	ΔG^o (kJ mol^{-1})	ΔH^o (kJ mol^{-1})	ΔS^o (J K^{-1} mol^{-1})	R^2
288	46,8121	-9,20979	0,242769	-6,74764	0,9992
298	46,74798	-9,52564			
308	45,8501	-9,79569			
318	45,21631	-10,0769			
328	45,20858	-10,3933			

Şekil 4.11. ve Çizelge 4.9.'da görüldüğü gibi (288, 298, 308, 318 ve 328 K) için grafikten elde edilen Gibbs serbest enerjisi (ΔG^o) bütün değerlerinin negatif olduğu görülmektedir. ΔG^o değerinin negatif olması ve sıcaklık artışıyla ΔG^o 'nin mutlak değerlerinin atış göstermesi adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden oluştuğunu göstermektedir (Önal ve ark., 2007; Aydın Şamdan, 2013). Çizelge incelendiğinde ΔH^o değerinin pozitif olması durumunda adsorpsiyonun endotermik olduğu ve sıcaklığın artışıyla adsorpsiyon etkinliğinin artacağı şeklinde yorumlanabilir (Önal ve ark., 2007; Aydın Şamdan, 2013). ΔS^o değer negatif olması adsorpsiyon sürecinde

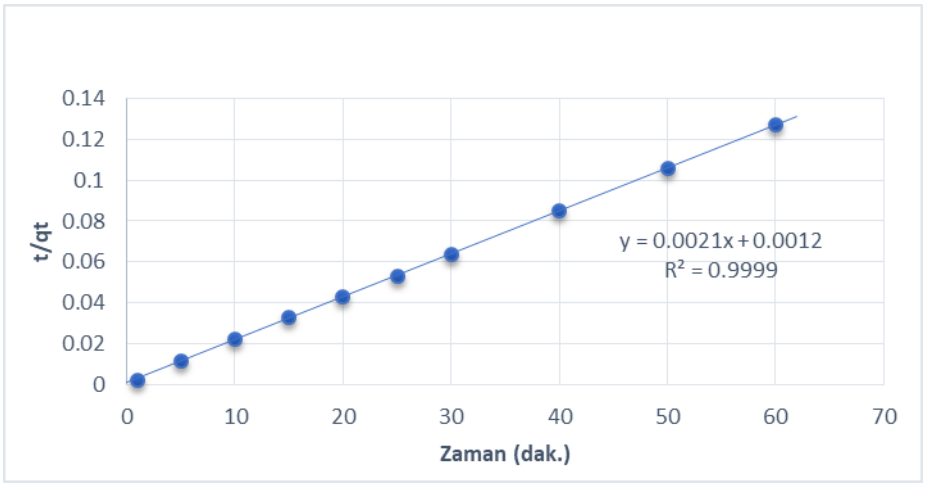
naproksen sodyum çözeltisi-adsorbent ara yüzeyinde düzensizliğin az olduğunu göstermektedir.

4.13. Adsorpsiyon Kinetiği

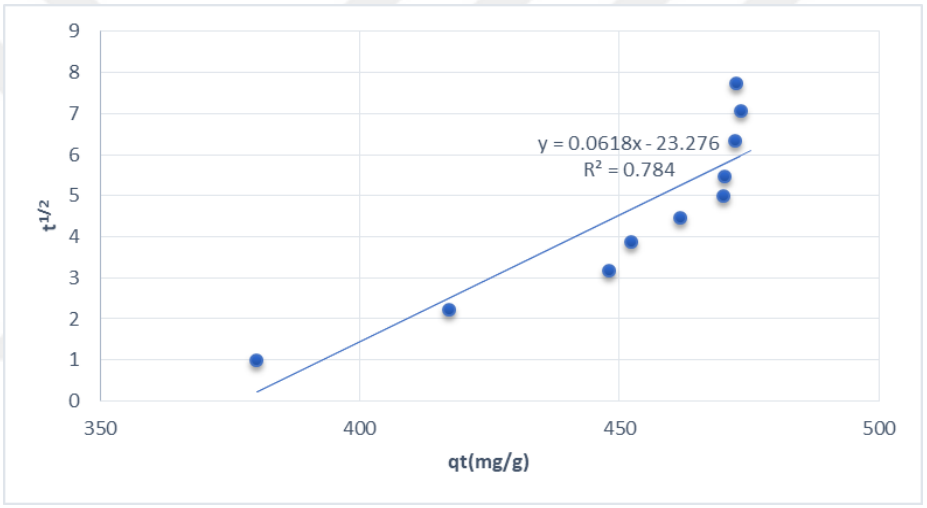
100 mg/L başlangıç konsantrasyonunun aktif karbonun naproksen sodyum adsorplama kapasitesi üzerine etkisinden elde edilen veriler Denklem 1.16, 1.17 ve 1.18 yardımıyla, $\ln(q_e-q_t)$ ve t/q_t değerlerinin t değerlerine karşı ayrı ayrı grafikselleştirilmesiyle (Şekil 4.12 ve 4.13) doğru eğimlerinden, k_1 ve k_2 değerleri hesaplanmış ve sırasıyla şekil çizelge 4.10'da verilmiştir. Ayrıca Denklem 1.18 kullanılarak, $t^{0,5}$ değerinin q_t değerine karşı grafiğinden (şekil 4.14), k_3 değeri hesaplanmış ve Çizelge 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.12. Sözde birinci dereceden kinetik modeli



Şekil 4.13. Sözde ikinci dereceden kinetik modeli



Şekil 4.14. Partikül içi düfizyon modeli

Çizelge 4.10. Kinetik parametreler

Sözde birinci dereceden kinetik model			Sözde ikinci dereceden kinetik model			Parçacık içi difüzyon modeli		
q_e (mg/g)	k_1	R^2	q_e (mg/g)	k_2	R^2	C	k_3	R^2
57,1912	-0,0846	0,8887	476,1905	0,003675	0,9999	-23,276	0,0618	0,784

Çizelge 4.12'de görüldüğü gibi koyun gübresinden elde ettiğimiz aktif karbonun naproksen sodyum üzerine adsorpsiyonu en iyi şekilde sözde (yalancı) ikinci dereceden modelle tarif edilebilir. Bu durum adsorpsiyon hızı kontrol adımının kimyasal ve fizikokimyasal sopsiyon olduğunu göstermektedir (Ho ve Mckay, 1998).

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Koyun gübresinden kimyasal aktivasyon ile aktif karbon üretimi ve naproksen sodyum mikro kirleticisinin üzerine adsorpsiyonu çalışmalarından elde edilen sonuçlar şu şekilde sıralanabilir:

- Ham materyal boyutunun aktif karbon yüzey alanı ve verimi üzerine etkisinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen işlemler sonucunda en yüksek aktif karbon yüzey alanı ve veriminin -900+550 μm boyutundaki numunelerle gerçekleştirildiği belirlenmiştir.
- Emprenye oranının aktif karbon yüzey alanı ve verimi üzerine etkisinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen işlemler sonucunda en uygun emprenye oranının Çinko Klorür ($ZnCl_2$) ve Potasyum Hidroksit (KOH) için 3/1, Fosforik Asit (H_3PO_4) için 2/1 olduğu tespit edilmiştir.
- Aktivasyon sıcaklığı ve süresinin aktif karbon yüzey alanı ve verimi etkisinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen işlemler sonucunda en uygun aktivasyon sıcaklığı ve süresinin Çinko Klorür ($ZnCl_2$) için (400 ^oC-45 dk.), Potasyum Hidroksit (KOH) için (700 ^oC-45 dk.) ve Fosforik Asit (H_3PO_4) için (900 ^oC-30 dk.) olduğu tespit edilmiştir.
- Aktivasyon sıcaklığı yükseldikçe Çinko Klorür ($ZnCl_2$) ile üretilen aktif karbonların yüzey alanının azaldığı, Potasyum Hidroksit (KOH) ve Fosforik Asit (H_3PO_4) ile üretilen aktif karbonların yüzey alanlarının arttığı gözlenmiştir. Yüzey alanı sonuçlarındaki dalgalanmalar ham materyalin homojen olmamasından kaynaklanmaktadır.
- Aktivasyon sıcaklığı ve süresinin artışıyla aktif karbon veriminin azaldığı tespit edilmiştir.

- Kimyasal aktivasyon işlemleri sonucu üretilen aktif karbonun yüzey alanı 2170 m^2/g olarak bulunmuş ve adsorpsiyon çalışmalarında bu aktif karbon kullanılmıştır.
- Aktif karbonun sıfır yük noktası (pH_{PZC}) 5,9 olarak tespit edilmiştir.
- Adsorpsiyon çalışmaları için naproksen sodyum mikro kirleticisi kullanılmış ve adsorplama kapasitesine başlangıç konsantrasyonu, optimum temas süresi, pH, sıcaklık ve adsorbent dozunun etkileri incelenmiş, sıcaklık ve başlangıç konsantrasyonu etkilerinin verileri kullanılarak adsorpsiyon izotermleri, termodinamiği ve kinetiği araştırılmıştır.
- Başlangıç konsantrasyonlarının etkilerinin incelenmesi amacıyla yapılan deneysel çalışmalarda başlangıç konsantarsyonlarının artmasıyla adsorplama kapasitelerinin arttığı gözlenmiş ve optimum denge temas süresinin 40 dk. olduğu tespit edilmiştir.
- Çalışma sonucunda naproksen sodyum %94 verimle giderimi gerçekleştirilmiştir.
- Farklı çözelti pH'larının etkilerinin incelenmesi çalışmalarında pH arttıkça adsorplama kapasitesinin azaldığı gözlemlenmiştir. En iyi pH değerinin çözeltinin kendi pH'ı olduğu belirlenmiştir.
- Adsorbent dozunun etkisinin incelenmesi amacıyla yapılan deneysel çalışmalarda adsorbent dozu arttıkça adsorplama kapasitesinin azaldığı tespit edilmiştir.
- Sıcaklık etkisinin incelenmesi amacıyla yapılan deneysel çalışmalarda sıcaklık arttıkça adsorplama kapasitesinin arttığı tespit edilmiştir.
- Başlangıç konsantrasyonlarının adsorplama kapasitesi üzerine etkilerinden elde edilen veriler kullanılarak adsorpsiyon izoterm uygunluğu araştırılmış ve sonuç olarak adsorpsiyonun en iyi freundlich izotermine uyduğu tespit edilmiştir.
- Adsorpsiyon sıcaklığının adsorplama kapasitesi üzerine etkilerinden elde edilen veriler kullanılarak adsorpsiyon termodinamiği incelenmiştir.

- 100 mg/L başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisinde elde edilen veriler kullanılarak adsorpsiyon kinetiği belirlenmiş ve en iyi yalancı ikinci dereceden modelle uyduğu gözlenmiştir.

5.2. Öneriler

1. Aktif karbon üretiminde önemli etkenlerden gaz akış hızı ve ısıtma hızı ayrıca incelenebilir.
2. Kimyasal reaktif etkisiyle gerçekleşen gözenek gelişiminin başlangıç noktası daha düşük aktivasyon süreleri uygulanarak aydınlatılabilir.
3. Koyun gübresinin diğer kullanım alanları gözetilerek ticari aktif karbonlarla rekabet edebilecek özelliklere sahip sürdürülebilir bir kaynak oluşturmasına yönelik çalışmalar yapılabilir.
4. Koyun gübresinden ürettiğimiz aktif karbonlar farklı kirletici giderimlerinde uygulanmasına yönelik çalışmalar yapılabilir.
5. Üretilen aktif karbon farklı kimyasal maddelerle modifiye edilerek adsorplama kapasitesi artırılabilir.
6. Üretilen aktif karbonun kirletici gideriminden sonra rejenerasyonu gerçekleştirilerek tekrar kullanımı araştırılabilir.
7. Aktivasyon işlemlerinde gaz akışıyla uzaklaştırılan uçucuların yapısı incelenebilir ve ayrıca yıkama sonrasında oluşan çözelti bileşiklerinin yapısı incelenerek yapısal değişimler aydınlatılabilir.
8. Koyun gübresinden aktif karbon üretiminde farklı kimyasal reaktiflerin etkisi incelenebilir.

KAYNAKLAR

ABU AL-RUB, F. A., KANDAH, M., and AL-DABAYBEH, N., 2003. Competitive Adsorption of Nickel and Cadmium on Sheep Manure Wastes: Experimental and Prediction Studies. Separation Science and Technology, 38(2): 483-497.

AHMADPOUR, A., and DO, D. D., 1996. The Preparation of Active Carbons From Coal by Chemical and Physical Activation. Carbon, 34(4): 471-479.

AKYILDIZ, H., 2007. H_3PO_4 Aktivasyonu ile Zeytin Çekirdeğinden Aktif Karbon Üretimi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul, 131s.

AKYÜREK, Z., 2021. Synergetic Effects During Co-Pyrolysis of Sheep Manure and Recycled Polyethylene Terephthalate. Polymers, 13(14): 2363.

ANGİOLİLLO, D. J., and WEİSMAN, S. M., 2017. Clinical Pharmacology and Cardiovascular Safety of Naproxen. American Journal of Cardiovascular Drugs, 17(2): 97-107.

ARCHER, E. D., ALLEN, R. W. K., and MACINNES, J. M., 2000. Measurements of VOC Take-Up by Adsorbing Particles in a Gas Stream. Filtration & Separation, 37(10): 32-39

AWASTHİ, M. K., DUAN, Y., AWASTHİ, S. K., LİU, T., ZHANG, Z., KİM, S. H., and PANDEY, A., 2020. Effect of Biochar on Emission, Maturity and Bacterial Dynamics During Sheep Manure Compositing. Renewable Energy, 152(1): 421-429.

AYDIN ŞAMDAN, C., 2013. Kabak Çekirdeği Kabuğundan Kimyasal Aktivasyonla Aktif Karbon Üretimi. Boya ve Ağır Metal Gideriminde Değerlendirilmesi. Eskişehir Osman Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir, 193 s.

AZİZİAN, S., HAERİFAR, M., and BASHİRİ, H., 2009. Adsorption of Methyl Violet Onto Granular Activated Carbon: Equilibrium, Kinetics and Modeling. Chemical Engineering Journal, 146(1): 36-41.

BAİS, N., BOUZAZA, A., GUERNİON, P. Y., and LAPLANCHE, A., 2008. Elimination of Persistent Organic Pollutants (POP's) by Adsorption at High Temperature: The Case of Fluoranthene and Hexachlorobenzene. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 47(3): 316-322.

BALÇIK, E. Ü., TORUN, M., ve NADEEM, H. Ş., 2020. Gıda Atıklarından Aktif Karbon Üretimi ve Aktif Karbonun Gıda Endüstrisinde Uygulamaları. Gıda, 45(2): 217-229.

BANSAL, R. C., and GOYAL, M., 2005. Activated Carbon Adsorption. CRC Press, England, 487s.

BAQUERO, M. C., GİRALDO, L., MORENO, J. C., SUAREZ-GARCIA, F., MARTINEZ-ALONSO, A., and TASCON, J. M. D., 2003. Activated Carbons

by Pyrolysis of Coffee Bean Husks in Presence of Phosphoric Acid. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 70(2): 779-784.

BARCELLA, C. A., LAMBERTS, M., MCGETTİGAN, P., FOSBØL, E. L., LİNDHARDSEN, J., TORP-PEDERSEN, C., and OLSEN, A. M. S., 2019. Differences in Cardiovascular Safety with Non-Steroidal Anti-İnflammatory Drug Therapy—A Nationwide Study in Patients with Osteoarthritis. Basic & Clinical Pharmacology & Toxicology, 124(5): 629-641.

BASAR, C. A., KARAGUNDUZ, A., CAKİCİ, A., and KESKİNLER, B., 2004. Removal of Surfactants by Powdered Activated Carbon and Microfiltration. Water Research, 38(8): 2117-2124.

BOOSTANİ, H. R., NAJAFİ-GHİRİ, M., HARDİE, A. G., and KHALİLİ, D., 2019. Comparison of Pb Stabilization in a Contaminated Calcareous Soil by Application of Vermicompost and Sheep Manure and Their Biochars Produced at Two Temperatures. Applied Geochemistry, 102(1): 121-128.

BOYD, G. R., REEMTSMA, H., GRİMM, D. A., and MİTRA, S., 2003. Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in Surface and Treated Waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada. Science of the Total Environment, 311(1-3): 135-149.

BUDİNOVA, T., PETROV, N., PARRA, J., and BALOUTZOV, V., 2008. Use of an Activated Carbon From Antibiotic Waste for the Removal of Hg (II) From Aqueous Solution. Journal of Environmental Management, 88(1): 165-172.

CAL, M. P., STRİCKLER, B. W., LİZZİO, A. A., and GANGWAL, S. K., 2000. High Temperature Hydrogen Sulfide Adsorption on Activated Carbon: II. Effects of Gas Temperature, Gas Pressure and Sorbent Regeneration. Carbon, 38(13): 1767-1774.

CARROTT, P. J. M., NABAİS, J. M. V., CARROTT, M. R., and PAJARES, J. A., 2001. Preparation of Activated Carbon Fibres From Acrylic Textile Fibres. Carbon, 39(10): 1543-1555.

CHO, S. Y., LEE, T. J., and KİM, S. J., 1996. Equilibria of Trichloromonofluoromethane on a Carbon Pellet. Korean Journal of Chemical Engineering, 13(3): 230-233.

CHOİ, J. W., CHOİ, N. C., LEE, S. J., and KİM, D. J., 2007. Novel Three-Stage Kinetic Model for Aqueous Benzene Adsorption on Activated Carbon. Journal of Colloid and İnterface Science, 314(2): 367-372.

CHERN, J. M., and CHİEN, Y. W., 2003. Competitive Adsorption of Benzoic Acid and P-Nitrophenol onto Activated Carbon: İsotherm and Breakthrough Curves. Water Research, 37(10): 2347-2356.

DANİSH, M., and AHMAD, T., 2018. A Review on Utilization of Wood Biomass as a Sustainable Precursor for Activated Carbon Production and Application. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 87(1): 1-21.

DEMİRTAŞ, E. I., NURİ, A. R. I., ARPACIOĞLU, A., HARUN, K. A. Y. A., ve ÖZKAN, C. (2005). Değişik organik kökenli gübrelerin kimyasal özellikleri. Derim, 22(2): 47-52.

DENG, H., YANG, L., TAO, G., and DAİ, J., 2009. Preparation and Characterization of Activated Carbon From Cotton Stalk By Microwave Assisted Chemical Activation—Application in Methylene Blue Adsorption From Aqueous Solution. Journal of Hazardous Materials, 166(2-3): 1514-1521.

DİLEKOĞLU, M. F., 2021. Malachite Green Adsorption From Aqueous Solutions Onto Biochar Derived From Sheep Manure: Adsorption Kinetics, İsotherm, Thermodynamic, and Mechanism. International Journal of Phytoremediation, 1-11.

DİNG, T., LİN, K., YANG, B., YANG, M., Lİ, J., Lİ, W., and GAN, J., 2017. Biodegradation of Naproxen by Freshwater Algae Cymbella Sp. and Scenedesmus Quadricauda and the Comparative Toxicity. Bioresource Technology, 238(1): 164-173.

DREWES, J. E., HEBERER, T., and REDDERSEN, K., 2002. Fate of Pharmaceuticals During İndirect Potable Reuse. Water Science and Technology, 46(3): 73-80.

DUAN, H., KOE, L. C., YAN, R., and CHEN, X., 2006. Biological Treatment of H2S Using Pellet Activated Carbon as a Carrier of Microorganisms in a Biofilter. Water Research, 40(14): 2629-2636.

ELSAYED, A., MAHMOUD, S., AL-DADAH, R., BOWEN, J., and KAİALY, W., 2014. Experimental and Numerical İnvestigation of the Effect of Pellet Size on the Adsorption Characteristics of Activated Carbon/Ethanol. Energy Procedia, 61(1): 2327-2330.

FADZAİL, F., HASAN, M., MOKHTAR, Z., and IBRAHİM, N., 2021. Removal of Naproxen Using Low-Cost Dillenia Indica Peels as an Activated Carbon. Materials Today: Proceedings.

GEORGİN, J., NETTO, M. S., FRANCO, D. S., PİCCİLLİ, D. G., DA BOİT MARTİNELLO, K., SİLVA, L. F., and DOTTO, G. L., 2021. Woody Residues of the Grape Production Chain as an Alternative Precursor of High Porous Activated Carbon With Remarkable Performance for Naproxen Uptake From Water. Environmental Science and Pollution Research, 1-13.

GEYLAN, F. M., 2016. Zeytin Yaprağından Nanoaktif Karbon Üretimi ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin Belirlenmesi. Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir, 68s.

GİRGİS, B. S., SMİTH, E., LOUİS, M. M., and EL-HENDAWY, A. N. A., 2009. Pilot Production of Activated Carbon From Cotton Stalks Using H3PO4. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 86(1): 180-184.

GONZÁLEZ, J. F., ENCİNAR, J. M., GONZÁLEZ-GARCÍA, C. M., SABİO, E., RAMİRO, A., CANİTO, J. L., and GAÑÁN, J., 2006. Preparation of Activated Carbons From Used Tyres by Gasification with Steam and Carbon Dioxide. Applied Surface Science, 252(17): 5999-6004.

GÓMEZ-SERRANO, V., CUERDA-CORREA, E. M., FERNANDEZ-GONZALEZ, M. C., ALEXANDRE-FRANCO, M. F., and MACİAS-GARCİA, A., 2005. Preparation of Activated Carbons From Chestnut Wood by Phosphoric Acid-

Chemical Activation. Study of Microporosity and Fractal Dimension. Materials Letters, 59(7): 846-853.
GREGG, S. J., 1982. Adsorption of Gases-Tool for the Study of the Texture of Solids. In Studies in Surface Science and Catalysis, 10(1): 153-164.
HO, Y. S., and MCKAY, G., 1998. Sorption of Dye From Aqueous Solution by Peat. Chemical Engineering Journal, 70(2): 115-124.
HOSSAİN, M. Z., BAHAR, M. M., SARKAR, B., DONNE, S. W., WADE, P., and BOLAN, N., 2021. Assessment of the Fertilizer Potential of Biochars Produced From Slow Pyrolysis of Biosolid and Animal Manures. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 155: 105043.
HSU, L. Y., and TENG, H., 2000. Influence of Different Chemical Reagents on The Preparation of Activated Carbons From Bituminous Coal. Fuel Processing Technology, 64(1-3): 155-166.
HUANG, W., CHEN, J., and ZHANG, J., 2018. Adsorption Characteristics of Methylene Blue by Biochar Prepared Using Sheep, Rabbit and Pig Manure. Environmental Science and Pollution Research, 25(29): 29256-29266.
HUNG, C. M., 2009. Activity of Cu-Activated Carbon Fiber Catalyst in Wet Oxidation of Ammonia Solution. Journal of Hazardous Materials, 166(2-3): 1314-1320.
INOMATA, K., KANAZAWA, K., URABE, Y., HOSONO, H., and ARAKİ, T., 2002. Natural Gas Storage in Activated Carbon Pellets Without a Binder. Carbon, 40(1): 87-93.
JARAMİLLO, J., GÓMEZ-SERRANO, V., and ALVAREZ, P. M., 2009. Enhanced Adsorption of Metal İons onto Functionalized Granular Activated Carbons Prepared From Cherry Stones. Journal of Hazardous Materials, 161(2-3): 670-676.
JUANG, R. S., LİN, S. H., and Cheng, C. H., 2006. Liquid-Phase Adsorption and Desorption of Phenol Onto Activated Carbons with Ultrasound. Ultrasonics Sonochemistry, 13(3): 251-260.
KANAZAWA, K., INOMATA, K., URABE, Y., HOSONO, H., and ARAKİ, T., 2001. Preparation of Activated Carbon Pellets without Binder and Their Methane Adsorption Propertie. TANSO, 2001(196): 1-8.
KANDAH, M., (2001), Zinc Adsorption From Aqueous Solutions Using Disposal Sheep Manure Waste (SMW). Chemical Engineering Journal, 84(3): 543-549.
KARACAN, F., OZDEN, U., and KARACAN, S., 2007. Optimization of Manufacturing Conditions for Activated Carbon From Turkish Lignite by Chemical Activation Using Response Surface Methodology. Applied Thermal Engineering, 27(7): 1212-1218.
KARAPINAR, H. S., 2018. Yenidünya (Erıobotrya Japonıca) Çekirdeğinden Aktif Karbon Üretimi ve Özelliklerinin İncelenmesi. Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 196 s.
KARGİ, F., and OZMIHCI, S., 2005. Comparison of Adsorption Performances of Powdered Activated Sludge and Powdered Activated Carbon for Removal of Turquoise Blue Dyestuff. Process Biochemistry, 40(7): 2539-2544.

KASAİNİ, H., GOTO, M., and FURUSAKİ, S., 2000. Selective Separation of Pd (II), Rh (III), and Ru (III) İons From a Mixed Chloride Solution Using Activated Carbon Pellets. Separation Science and Technology, 35(9): 1307-1327.

KAWANO, T., KUBOTA, M., ONYANGO, M. S., WATANABE, F., and MATSUDA, H., 2008. Preparation of Activated Carbon From Petroleum Coke by KOH Chemical Activation for Adsorption Heat Pump. Applied Thermal Engineering, 28(8-9): 865-871.

KİM, S. H., NGO, H. H., SHON, H. K., and VİGNESWARAN, S., 2008. Adsorption and Photocatalysis Kinetics of Herbicide Onto Titanium Oxide and Powdered Activated Carbon. Separation and Purification Technology, 58(3): 335-342.

KİKUCHİ, Y., QİAN, Q., MACHİDA, M., and TATSUMOTO, H., 2006. Effect of ZnO Loading to Activated Carbon on Pb (II) Adsorption From Aqueous Solution. Carbon, 44(2): 195-202.

KO, T. L., PHYO, S. W., and Nİ, K. T., 2018. Effectiveness of Prepared Corn Husk Activated Carbon on the Abatement of Sodium Chloride Content in Fish Sauce. Universal Journal Agricultural Research, 6(1): 91-97.

KWAK, K., Jİ, K., KHO, Y., KİM, P., LEE, J., RYU, J., and CHOİ, K., 2018. Chronic Toxicity and Endocrine Disruption of Naproxen in Freshwater Waterfleas and Fish, and Steroidogenic Alteration Using H295R Cell Assay. Chemosphere, 204(1): 156-162.

KWİATKOWSKİ, J. F., 2011. Activated carbon: classifications, properties and applications. Nova Science Publishers, Incorporated.

LİLLO-RÓDENAS, M. A., MARCO-LOZAR, J. P., CAZORLA-AMORÓS, D., and LİNARES-SOLANO, A., 2007. Activated Carbons Prepared by Pyrolysis of Mixtures of Carbon Precursor/Alkaline Hydroxide. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 80(1): 166-174.

LİNARES-SOLANO, A., MARTÍN-GULLON, I., DE LECEA, C. S. M., and SERRANO-TALAVERA, B., 2000. Activated Carbons From Bituminous Coal: Effect of Mineral Matter Content. Fuel, 79(6): 635-643.

LİMA, I. M., and MARSHALL, W. E., 2005. Granular Activated Carbons From Broiler Manure: Physical, Chemical and Adsorptive Properties. Bioresource Technology, 96(6): 699-706.

LİSANTİ, M. T., GAMBUTİ, A., GENOVESE, A., PİOMBİNO, P., and MOİO, L., 2017. Treatment by Fining Agents of Red Wine Affected by Phenolic Off-Odour. European Food Research and Technology, 243(3): 501-510.

LİU, Q. S., ZHENG, T., WANG, P., and GUO, L., 2010. Preparation and Characterization of Activated Carbon From Bamboo by Microwave-İnduced Phosphoric Acid Activation. Industrial Crops and Products, 31(2): 233-238.

LİU, Q. S., ZHENG, T., WANG, P., and GUO, L., 2010. Preparation and Characterization of Activated Carbon From Bamboo by Microwave-İnduced Phosphoric Acid Activation. Industrial Crops and Products, 31(2): 233-238.

Lİ, Q., WANG, P., CHEN, L., GAO, H., and WU, L., 2016. Acute Toxicity and Histopathological Effects of Naproxen in Zebrafish (Danio Rerio) early Life Stages. Environmental Science and Pollution Research, 23(18): 18832-18841.

Lİ, Y., ACHİNAS, S., ZHAO, J., GEURKİNK, B., KROONEMAN, J., and EUVERİNK, G. J. W., 2020. Co-Digestion of Cow and Sheep Manure: Performance Evaluation and Relative Microbial Activity. Renewable Energy, 153(1): 553-563.

LONG, C., Lİ, Q., Lİ, Y., LİU, Y., Lİ, A., and ZHANG, Q., 2010. Adsorption Characteristics of Benzene–Chlorobenzene Vapor on Hypercrosslinked Polystyrene Adsorbent and a Pilot-Scale Application Study. Chemical Engineering Journal, 160(2): 723-728.

LÓPEZ-CANO, I., ROİG, A., CAYUELA, M. L., ALBURQUERQUE, J. A., and SÁNCHEZ-MONEDERO, M. A., 2016. Biochar İmproves N Cycling During Composting of Olive Mill Wastes and Sheep Manure. Waste Management, 49(1): 553-559.

LÓPEZ-SERNA, R., PÉREZ, S., GİNEBREDA, A., PETROVİĆ, M., and BARCELÓ, D., 2010. Fully Automated Determination of 74 Pharmaceuticals in Environmental and Waste Waters by Online Solid Phase Extraction–Liquid Chromatography-Electrospray–Tandem Mass Spectrometry. Talanta, 83(2): 410-424.

LUA, A. C., LAU, F. Y., and GUO, J., 2006. Influence of Pyrolysis Conditions on Pore Development of Oil-Palm-Shell Activated Carbons. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 76(1-2): 96-102.

LUA, A. C., and YANG, T., 2004. Effect of Activation Temperature on the Textural and Chemical Properties of Potassium Hydroxide Activated Carbon Prepared From Pistachio-Nut Shell. Journal Of Colloid and İnterface Science, 274(2): 594-601.

LU, Y., CHEN, J., BAİ, Y., GAO, J., and PENG, M., 2019. Adsorption Properties of Methyl Orange in Water by Sheep Manure Biochar. Pol J Environ Stud, 28(1): 3791.

MALİK, R., RAMTEKE, D. S., and WATE, S. R., 2007. Adsorption of Malachite Green on Groundnut Shell Waste Based Powdered Activated Carbon. Waste Management, 27(9): 1129-1138.

MANOCHA, S. M., 2003. Porous Carbons. Sadhana, 28(1-2): 335-348.

MATHEWS, A. P., and WEBER, W., 1977. Effects of External Mass Transfer and İntraparticle Diffusion on Adsorption Rates in Slurry Reactors. In AIChE Symposium Series, 73(1): 166.

MATOS, J., NAHAS, C., ROJAS, L., and ROSALES, M., 2011. Synthesis and Characterization of Activated Carbon From Sawdust of Algarroba Wood. 1. Physical Activation and Pyrolysis. Journal of Hazardous Materials, 196(1): 360-369.

MATSUİ, Y., ANDO, N., SASAKİ, H., MATSUSHİTA, T., and OHNO, K., 2009. Branched Pore Kinetic Model Analysis of Geosmin Adsorption on Super-Powdered Activated Carbon. Water Research, 43(12): 3095-3103.

MA, Y., WANG, S. G., FAN, M., GONG, W. X., and GAO, B. Y., 2009. Characteristics and Defluoridation Performance of Granular Activated

Carbons Coated with Manganese Oxides. Journal of Hazardous Materials, 168(2-3): 1140-1146.

MA, Y., ZHAO, J., and YANG, B., 2006. Removal of H_2S in Waste Gases by an Activated Carbon Bioreactor. International Biodeterioration & Biodegradation, 57(2): 93-98.

MEİ, Z., SHEN, Z., ZHAO, Q., WANG, W., and ZHANG, Y., 2008. Removal and Recovery of Gas-Phase Element Mercury by Metal Oxide-Loaded Activated Carbon. Journal of Hazardous Materials, 152(2): 721-729.

METCALFE, C. D., MİAO, X. S., KOENİG, B. G., and STRUGER, J., 2003. Distribution of Acidic and Neutral Drugs in Surface Waters Near Sewage Treatment Plants in the Lower Great Lakes, Canada. Environmental Toxicology and Chemistry: An İnternational Journal, 22(12): 2881-2889.

MCENANEY, B., 2002. Properties of Activated Carbons. Handbook of Porous Solids, 1828-1863.

MİN, H. K., AHMAD, T., KİM, K. Y., OH, K. J., and LEE, S. S., 2015. Mercury Adsorption Characteristics of Sulphur-İmpregnated Activated Carbon Pellets for the Flue Gas Condition of a Cement-Manufacturing Process. Adsorption Science & Technology, 33(3): 251-262.

MOHAN, N., KANNAN, G. K., UPENDRA, S., SUBHA, R., and KUMAR, N. S., 2009. Breakthrough of Toluene Vapours in Granular Activated Carbon Filled Packed Bed Reactor. Journal of Hazardous Materials, 168(2-3): 777-781.

MONDAL, S., PATEL, S., and MAJUMDER, S. K., 2020. Naproxen Removal Capacity Enhancement by Transforming the Activated Carbon into a Blended Composite Material. Water, Air, & Soil Pollution, 231(2): 1-16.

MORENO-CASTİLLA, C., CARRASCO-MARÍN, F., LOPEZ-RAMON, M. V., and ALVAREZ-MERİNO, M. A., 2001. Chemical and Physical Activation of Olive-Mill Waste Water to Produce Activated Carbons. Carbon, 39(9): 1415-1420.

NÄSLUND, J., ASKER, N., FİCK, J., LARSSON, D. J., and NORRGREN, L., 2020. Naproxen Affects Multiple Organs in Fish but is Still an Environmentally Better Alternative to Diclofenac. Aquatic Toxicology, 227(1): 105583.

NEAL, A. E., and MOORE, P. A., 2017. Mimicking Natural Systems: Changes in Behavior as a Result of Dynamic Exposure to Naproxen. Ecotoxicology and Environmental Safety, 135(1): 347-357.

NG, C., LOSSO, J. N., MARSHALL, W. E., and RAO, R. M., 2002. Freundlich Adsorption İsotherms of Agricultural By-Product-Based Powdered Activated Carbons in a Geosmin–Water System. Bioresource Technology, 85(2): 131-135.

OCAMPO-PEREZ, R., AGUİLAR-MADERA, C. G., and DÍAZ-BLANCAS, V., 2017. 3D Modeling of Overall Adsorption Rate of Acetaminophen on Activated Carbon Pellets. Chemical Engineering Journal, 321(1): 510-520.

OCHOA-HERRERA, V., and SİERRA-ALVAREZ, R., 2008. Removal of Perfluorinated Surfactants by Sorption Onto Granular Activated Carbon, Zeolite and Sludge. Chemosphere, 72(10): 1588-1593.

ORBAK, İ., 2009. Aktif Karbon ile Çevre Kirletici Bazı Unsurların Giderilmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul, 252s.

OZSOY, H. D., and VAN LEEUWEN, J. H., 2010. Removal of Color From Fruit Candy Waste by Activated Carbon Adsorption. Journal of Food Engineering, 101(1): 106-112.

ÖLLERS, S., SİNGER, H. P., FÄSSLER, P., and MÜLLER, S. R., 2001. Simultaneous Quantification of Neutral and Acidic Pharmaceuticals and Pesticides at the Low-ng/l Level in Surface and Waste Water. Journal of Chromatography A, 911(2): 225-234.

ÖNAL, Y., AKMİL-BAŞAR, C., and SARICI-ÖZDEMİR, Ç., 2007. Elucidation of the Naproxen Sodium Adsorption Onto Activated Carbon Prepared from Waste Apricot: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Characterization. Journal of Hazardous Materials, 148(3): 727-734.

ÖZÇİMEN, D., 2007. Çeşitli Bitkisel Atıkların Karbonizasyon Yoluyla Değerlendirilmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul, 240s.

PAROLİNİ, M., 2020. Toxicity of the Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs (NSAIDs) Acetylsalicylic Acid, Paracetamol, Diclofenac, İbuprofen and Naproxen Towards Freshwater İnvertebrates: a Review. Science of the Total Environment, 740(1): 140043.

PRAVEENKUMARREDDY, Y., VİMALKUMAR, K., RAMASWAMY, B. R., KUMAR, V., SİNGHAL, R. K., BASU, H., and BALAKRİSHNA, K., 2021. Assessment of Non-Steroidal Anti-İnflammatory Drugs From Selected Wastewater Treatment Plants of Southwestern India. Emerging Contaminants, 7(1): 43-51.

PREİS, S., KLAUSON, D., and GREGOR, A., 2013. Potential of Electric Discharge Plasma Methods in Abatement of Volatile Organic Compounds Originating From the Food İndustry. Journal of Environmental Management, 114(1): 125-138.

PUTRA, E. K., PRANOWO, R., SUNARSO, J., INDRASWATİ, N., and ISMADJİ, S., 2009. Performance of Activated Carbon and Bentonite for Adsorption of Amoxicillin From Wastewater: Mechanisms, İsotherms and Kinetics. Water Research, 43(9): 2419-2430.

QİAN, Q., MACHİDA, M., and TATSUMOTO, H., (2007), Preparation of Activated Carbons From Cattle-Manure Compost by Zinc Chloride Activation. Bioresource Technology, 98(2): 353-360.

QİANG, T., ZHİGANG, Z., WENPEİ, Z., and ZİDONG, C., 2005. SO2 and NO Selective Adsorption Properties of Coal-Based Activated Carbons. Fuel, 84(4): 461-465.

QİU, G., and GUO, M., 2010. Quality of Poultry Litter-Derived Granular Activated Carbon. Bioresource Technology, 101(1): 379-386.

QUİNTANA, J. B., WEİSS, S., and REEMTSMA, T., 2005. Pathways and Metabolites of Microbial Degradation of Selected Acidic Pharmaceutical and

Their Occurrence in Municipal Wastewater Treated by a Membrane Bioreactor. Water Research, 39(12): 2654-2664.

REZA, M. S., YUN, C. S., AFROZE, S., RADENAHMAD, N., BAKAR, M. S. A., SAİDUR, R., and AZAD, A. K., 2020. Preparation of Activated Carbon From Biomass and İts' Applications in Water and Gas Purification, a Review. Arab Journal of Basic and Applied Sciences, 27(1): 208-238.

RODRIGUEZ-REİNOSO, F., PASTOR, A. C., MARSH, H., and HUİDOBRO, A., 2000. Preparation of Activated Carbon Cloths From Viscous Rayon: Part III. Effect of Carbonization on CO2 Activation. Carbon, 38(3): 397-406.

ROJAS, G., SİLVA, J., FLORES, J.A., RODRİGUEZ, A., LY, M., and MALDONADO, H., 2005. Adsorption of Chromium onto Cross-linked Chitosan, Separation and Purification Technology, 44(1): 31-36

SABAZ, P., 2018. Hidrojen Depolama İçin Mandalina Kabuğundan Aktif Karbon Üretimi. Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir, 74s.

SAHA, A., ABRAM, D. N., KUHL, K. P., PARADİS, J., CRAWFORD, J. L., SASMAZ, E., and WİLCOX, J., 2013. An X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of Surface Changes on Brominated and Sulfur-Treated Activated Carbon Sorbents During Mercury Capture: Performance of Pellet Versus Fiber Sorbents. Environmental Science & Technology, 47(23): 13695-13701.

SARİKAYA, Y., ÖNAL, M., BARAN, B., and ALEMDAROĞLU, T., 2000. The Effect of Thermal Treatment on Some of The Physicochemical Properties of a Bentonite. Clays and Clay Minerals, 48(5): 557-562.

SAYIN, F., 2020. HPLC ile Tayin Edilebilen Bazı Yaygın Antibiyotiklerin Modifiye Biyokömür ile Sulu Ortamdan Uzaklaştırılması. Eskişehir Osman Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Eskişehir, 165 s.

SAYIN, Z. E., KUMAŞ, C., ve ERGÜL, B., 2016. Fındık Kabuğundan Aktif Karbon Üretimi. Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 16(2): 409-419.

SEHONOVA, P., PLHALOVA, L., BLAHOVA, J., DOUBKOVA, V., PROKES, M., TİCHY, F., and SVOBODOVA, Z., 2017. Toxicity of Naproxen Sodium and İts Mixture with Tramadol Hydrochloride on Fish Early Life Stages. Chemosphere, 188(1): 414-423.

SENTORUN-SHALABY, Ç., UÇAK-ASTARLIOGLU, M. G., ARTOK, L., and SARICI, Ç., 2006. Preparation and Characterization of Activated Carbons by One-Step Steam Pyrolysis/Activation From Apricot Stones. Microporous and Mesoporous Materials, 88(1-3): 126-134.

SHİ, Q., ZHANG, J., ZHANG, C., Lİ, C., ZHANG, B., HU, W., and ZHAO, R., 2010. Preparation of Activated Carbon From Cattail and İts Application for Dyes Removal. Journal of Environmental Sciences, 22(1): 91-97.

SKODRAS, G., DİAMANTOPOULOU, I., PANTOLEONTOS, G., and SAKELLAROPOULOS, G. P., 2008. Kinetic Studies of Elemental Mercury Adsorption in Activated Carbon Fixed Bed Reactor. Journal of Hazardous Materials, 158(1): 1-13.

SOTELO, J. L., OVEJERO, G., DELGADO, J. A., and MARTINEZ, I., 2002. Adsorption of Lindane From Water Onto GAC: Effect of Carbon Loading on Kinetic Behavior. Chemical Engineering Journal, 87(1): 111-120.

SUZUKİ, R. M., ANDRADE, A. D., SOUSA, J. C., and ROLLEMBERG, M. C., 2007. Preparation and Characterization of Activated Carbon From Rice Bran. Bioresource Technology, 98(10): 1985-1991.

TANG, S. H., and ZAİNİ, M. A. A., 2020. Development of Activated Carbon Pellets Using a Facile Low-Cost Binder for Effective Malachite Green Dye Removal. Journal of Cleaner Production, 253(1): 119970.

TENG, H., LİN, Y. C., and HSU, L. Y., 2000. Production of Activated Carbons From Pyrolysis of Waste Tires İmpregnated with Potassium Hydroxide. Journal of the Air & Waste Management Association, 50(11): 1940-1946.

TERNES, T. A., 1998. Occurrence of Drugs in German Sewage Treatment Plants and Rivers. Water Research, 32(11): 3245-3260.

THAKUR, A. K., SATHYAMURTHY, R., SHARSHİR, S. W., ELKADEEM, M. R., MA, Z., MANOKAR, A. M., and SAİDUR, R., 2021. Performance Analysis of a Modified Solar Still Using Reduced Graphene Oxide Coated Absorber Plate with Activated Carbon Pellet. Sustainable Energy Technologies and Assessments, 45(1): 101046.

TÜRKYILMAZ, A., 2011. Bazı Bitkisel Atıklardan Aktif Karbon Eldesi ve Yüzey Özellikleri. Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Balıkesir, 126s.

VİDİC, R. D., and SİLER, D. P., 2001. Vapor-Phase Elemental Mercury Adsorption by Activated Carbon İmpregnated with Chloride and Chelating Agents. Carbon, 39(1): 3-14.

VYRİDES, I., CONTERAS, P. A., and STUCKEY, D. C., 2010. Post-Treatment of a Submerged Anaerobic Membrane Bioreactor (SAMBR) Saline Effluent Using Powdered Activated Carbon (Pac). Journal of Hazardous Materials, 177(1-3): 836-841.

WİLSON, K., YANG, H., SEO, C. W., and MARSHALL, W. E., 2006. Select Metal Adsorption by Activated Carbon Made From Peanut Shells. Bioresource Technology, 97(18): 2266-2270.

WORCH, E., 2021. Adsorption Technology in Water Treatment. De Gruyter, Germany, 332s.

XİANG, L. I., ZHONG, L. I., and LİNG'Aİ, L. U. O., 2008. Adsorption Kinetics of Dibenzofuran in Activated Carbon Packed Bed. Chinese Journal of Chemical Engineering, 16(2): 203-208.

XU, C., NİU, L., GUO, H., SUN, X., CHEN, L., TU, W., and LİU, J., 2019. Long-Term Exposure to the Non-Steroidal Anti-İnflammatory Drug (NSAID) Naproxen Causes Thyroid Disruption in Zebrafish at Environmentally Relevant Concentrations. Science of the Total Environment, 676(1): 387-395.

XU, L., GUO, J., JİN, F., and ZENG, H., 2006. Removal of SO2 from O2-Containing Flue Gas by Activated Carbon Fiber (ACF) İmpregnated with NH3. Chemosphere, 62(5): 823-826.

YANG, J. B., LİNG, L. C., LİU, L., KANG, F. Y., HUANG, Z. H., and WU, H., 2002. Preparation and Properties of Phenolic Resin-Based Activated Carbon Spheres with Controlled Pore Size Distribution. Carbon, 40(6): 911-916.

YANG, K., PENG, J., XİA, H., ZHANG, L., SRİNİVASAKANNAN, C., and GUO, S., 2010. Textural Characteristics of Activated Carbon by Single Step CO2 Activation From Coconut Shells. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 41(3): 367-372.

YAO, S., Lİ, J., and SHİ, Z., 2010. Immobilization of TiO2 Nanoparticles on Activated Carbon Fiber and its Photodegradation Performance for Organic Pollutants. Particuology, 8(3): 272-278.

YUN, C. H., PARK, Y. H., and PARK, C. R., 2001. Effects of Pre-Carbonization on Porosity Development of Activated Carbons From Rice Straw. Carbon, 39(4): 559-567.

ZAİNİ, M. A. A., OKAYAMA, R., and MACHİDA, M., 2009. Adsorption of Aqueous Metal İons on Cattle-Manure-Compost Based Activated Carbons. Journal of Hazardous Materials, 170(2-3): 1119-1124.

ZENG, H., JİN, F., and GUO, J., 2004. Removal of Elemental Mercury From Coal Combustion Flue Gas by Chloride-İmpregnated Activated Carbon. Fuel, 83(1): 143-146.

ZHANG, N., LİN, L. S., and GANG, D., 2008. Adsorptive Selenite Removal From Water Using İron-Coated GAC Adsorbents. Water Research, 42(14): 3809-3816.

ZHAO, W., GAO, H., and FAN, M., 2015. Synthesis of Novel Monolithic Activated Carbons From Phenol–Urea–Formaldehyde Resin. RSC Advances, 5(127): 104936-104942.

ZHAO, J., GAO, F., SUN, Y., FANG, W., Lİ, X., and DAİ, Y., 2021. New use for Biochar Derived from Bovine Manure for Tetracycline Removal. Journal of Environmental Chemical Engineering, 9(4): 105585.