ENDÜSTRİYEL İŞLENMİŞ KIRMIZIBİBER ATIKLARINDAN DEĞİŞİK KOŞULLARDA ÜRETİLEN NANOGÖZENEKLİ KARBONLU MATERYALLERİN SULU FAZDAN BAZI SU KİRLETİCİLERİNİ UZAKLAŞTIRMA VE SÜPERKAPASİTÖR PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ

FİLİZ KOYUNCU

KASIM 2022
DİYARBAKIR

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ENDÜSTRİYEL İŞLENMİŞ KIRMIZIBİBER ATIKLARINDAN DEĞİŞİK KOŞULLARDA ÜRETİLEN NANOGÖZENEKLİ KARBONLU MATERYALLERİN SULU FAZDAN BAZI SU KİRLETİCİLERİNİ UZAKLAŞTIRMA VE SÜPERKAPASİTÖR PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ

FİLİZ KOYUNCU

DİCLE ÜNİVERSİTESİ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM-ÖĞRETİM VE SINAV YÖNETMELİĞİNİN BİR PARÇASI OLARAK
KİMYA ANA BİLİM DALINDA
DOKTORA TEZİ
OLARAK HAZIRLANMIŞTIR

KASIM 2022
DİYARBAKIR

ENDÜSTRİYEL İŞLENMİŞ KIRMIZIBİBER ATIKLARINDAN DEĞİŞİK KOŞULLARDA ÜRETİLEN NANOGÖZENEKLİ KARBONLU MATERYALLERİN SULU FAZDAN BAZI SU KİRLETİCİLERİNİ UZAKLAŞTIRMA VE SÜPERKAPASİTÖR PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ

Filiz KOYUNCU tarafından Dicle Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin bir parçası olarak hazırlanan bu çalışma, aşağıda bilgileri yazılı jüri üyeleri tarafından değerlendirilerek **Kimya Ana Bilim Dalı**'nda **Doktora Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Neslihan DALKILIÇ
Müdür, Fen Bilimleri Enstitüsü _____

Prof. Dr. Fuat GÜZEL
Danışman, Kimya Bölümü,
Dicle Üniversitesi _____

Sınav Jürisi:

Prof. Dr. Kadir DEMİRELLİ **(*)**
Kimya Bölümü, Fırat Üniversitesi _____

Prof. Dr. Fuat GÜZEL**(**)**
Kimya Bölümü, Dicle Üniversitesi _____

Prof. Dr. Haluk AYDIN
Kimya Bölümü, Dicle Üniversitesi _____

Prof. Dr. Abdunnasır YILDIZ
Biyoloji Bölümü, Dicle Üniversitesi _____

Prof. Dr. Ahmet GÜLTEK
Kimya Bölümü, İnönü Üniversitesi _____

ONAY

Savunma Tarihi: 25/11/2022

(*) Sınav Jürisi kısmının birinci satırına Jüri Başkanının bilgilerini yazınız.
(**) Sınav Jürisi kısmının ikinci satırına Tez Danışmanının bilgilerini yazınız.

KOYUNCU ailesine

Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tez çalışmasında yer alan tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu beyan ederim. Ayrıca, bahse konu bu kural ve ilkelerin gerektirdiği üzere, bu çalışmada özgün olmayan tüm bilimsel içerikleri kurallara uygun biçimde alıntılayıp kaynak gösterdiğimi beyan ederim. Beyanımla çelişen herhangi bir delil bulunduğu takdirde tüm sorumluluğu üstleneceğimi kabul ederim.

Filiz KOYUNCU

İmza: …….……

TEŞEKKÜR

Lisansüstü eğitim almanın ilk düşünceleri tanıştığım andan itibaren oluşmasına vesile olan, her zaman yol gösteren, büyük bir sabır ve özveriyle eğitimim için çabalayan danışmanım Prof. Dr. Fuat GÜZEL'e,

Tezin her aşamasındaki yardımları ve yol göstericiliği için Dr. Öğr. Üyesi İ. Işıl GÜRTEN İNAL'a ve Dr. Öğr. Üyesi Şilan BATURAY'a tüm doktora süreci ve laboratuvar çalışmalarında desteği için arkadaşım Doktora öğrencisi Yekbun AVŞAR TEYMUR'a,

Yükseköğretim Kurumu (YÖK)'na "100/2000 Doktora Projesi" kapsamında Mikro ve Nanoteknoloji tematik alanında desteklerinden dolayı,

Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumuna (TÜBİTAK) 2211/A Yurt İçi Genel Doktora Burs Programı kapsamında (No:1649B031805895) desteklerinden dolayı,

Dicle Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne (DÜBAP), bu tez çalışması için sağladıkları finansal destekten dolayı (Proje No: DÜBAP-ZGEF.19.006),

Lisansüstü eğitimim boyunca her anımda arkamda duran maddi manevi her zaman beni destekleyen babama, anneme ve kardeşlerime çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR v
İÇİNDEKİLER vi
ŞEKİLLER LİSTESİ ix
TABLOLAR LİSTESİ xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ xv
ÖZET xix
ABSTRACT xx
1. GİRİŞ 1
1.1 Su Kirleticileri ve Onları Giderme Yöntemleri Hakkında Genel Bilgiler 4
1.1.1 Su kirleticileri 4
1.1.2 Su kirleticilerini giderme yöntemleri 6
1.2 Adsorpsiyon Hakkında Genel Bilgiler 10
1.2.1 Gaz adsorpsiyonu 11
1.2.2 Çözeltiden adsorpsiyon 16
1.2.2.1 Çözeltiden adsorpsiyonda izoterm modelleme 18
1.3 Süperkapasitörler Hakkında Genel Bilgiler 19
1.4 Nanogözenekli Karbonlu Materyaller Hakkında Genel Bilgiler 23
1.4.1 Biyokütle 23
1.4.2 Aktif karbon 24
1.4.3 Biyokarbon 29
1.4.4 Manyetik biyokarbon 29
1.4.5 Hidrokarbon 31
1.5 Kırmızıbiber Hakkında Genel Bilgiler 33
1.6 Çalışmada Kullanılan Su Kirleticileri Hakkında Genel Bilgiler 35
1.6.1 Metilen mavisi 35
1.6.2 Metanil sarısı 36

1.6.3 2,4-Diklorofenoksiasetik asit 37
1.6.4 Diklofenak sodyum 38
1.6.5 Bakır 39
1.6.6 Nitrat 40
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 41
3. MATERYAL VE METOT 57
3.1 Kullanılan Kimyasallar 57
3.2 Endüstriyel İşlenmiş Kırmızıbiber Atığından Nanogözenekli Karbonlu Materyallerin Üretilmesi 59
3.3 Kırmızıbiber Atığı ve Ondan Üretilen Değişik Nanogözenekli Karbonlu Materyallerin Fiziksel ve Kimyasal Karakterizasyon Analizleri 61
3.4 Sulu Çözeltiden Bazı Kirleticilerin Adsorpsiyon Çalışmaları 65
3.5 Kırmızıbiber Atığından Üretilen Değişik Nanogözenekli Karbonlu Materyallerin Süperkapasitör Elektrot Uygulama Çalışmaları 66
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 67
4.1 Kırmızıbiber Atıklarının Termogravimetrik/Diferansiyel Termal Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi 67
4.2 Kırmızıbiber Atıkları ve Ondan Üretilen Değişik Nanogözenekli Karbonlu Materyallerin Fiziksel ve Kimyasal Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi 68
4.2.1 Biyokimyasal bileşen, proksimate ve ultimate analizi 68
4.2.2 Kırmızıbiber atığında üretilen değişik nanogözenekli karbonlu materyallerin gözenek yapı analizi 71
4.2.2.1 KAK'nin gözenek yapı analizi 71
4.2.2.2 PBK ve CBK'nin gözenek yapı analizleri 80
4.2.2.3 MBK'nin gözenek yapı analizi 83
4.2.2.4 HBK'nin gözenek yapı analizi 84
4.2.3 İyot ve metilen mavisi indisi analizleri 86

4.2.4 Taramalı elektron mikroskobu-enerji dağılımlı x-ışını spektroskopi analizi 86
4.2.5 X-ışını difraksiyonu spektroskopi analizi 90
4.2.6 Raman spektroskopi analizi 94
4.2.7 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi analizi 97
4.2.8 Boehm titrasyon ve pH_{YSY} analizi 102
4.2.9 Titreşimli numune manyetometre analizi 104
4.3 Kırmızıbiber Atığından ve Ondan Üretilen Değişik Nanogözenekli Karbonlu Adsorplayıcılarla İlgili Su Kirleticilerinin Adsorpsiyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi 106
4.3.1 Metilen mavisi adsorpsiyonu 106
4.3.2 Metanil sarısı adsorpsiyonu 112
4.3.3 2,4-Diklorofenoksiasetik asit adsorpsiyonu 118
4.3.4 Diklofenak sodyum adsorpsiyonu 123
4.3.5 Bakır adsorpsiyonu 129
4.3.6 Nitrat adsorpsiyonu 135
4.4 Kırmızıbiber Atığından Üretilen Değişik Nanogözenekli Karbonlu Materyallerin Elektrot Malzemesi Olarak Süperkapasitör Performansının İncelenmesi 141
5. SONUÇ VE ÖNERİLER 147
KAYNAKLAR 155
ÖZGEÇMİŞ 179

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1 Adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin IUPAC sınıflandırılması 13
Şekil 1.2 IUPAC'nin histerezis sınıflandırması 15
Şekil 1.3 Çözeltiden adsorpsiyonda Giles izoterm sınıflandırılması 17
Şekil 1.4 Aktif karbonun gözenek yapısı 25
Şekil 1.5 Aktif karbonunun yüzeyinde yer alan fonksiyonel gruplar 26
Şekil 1.6 Kırmızıbiber ve endüstriyel işlenmiş kırmızıbiber atığı 34
Şekil 1.7 MM'nin molekül yapısı 35
Şekil 1.8 MS'nin molekül yapısı 36
Şekil 1.9 2,4-D'nin molekül yapısı 37
Şekil 1.10 DKF'nin molekül yapısı 38
Şekil 3.1 Nanogözenekli karbonlu materyallerin üretilmesinde kullanılan tüp fırın düzeneği 61
Şekil 4.1 KBA'ya ilişkin TG/DTA eğrileri 68
Şekil 4.2 KBA'dan farklı emdirme oranlarında üretilen AK'lerin azot gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi(a) ve gözenek boyut dağılımı(b) çizimleri 73
Şekil 4.3 KBA'dan farklı karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen AK'lerin azot gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi(a) ve gözenek boyut dağılımı(b) çizimleri 75
Şekil 4.4 KBA'dan farklı karbonizasyon süresinde üretilen AK'lerin azot gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi(a) ve gözenek boyut dağılımı(b) çizimleri 77
Şekil 4.5 KAK'ye ilişkin azot gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımı(iç kısımda) çizimi 80
Şekil 4.6 PBK'ye ilişkin azot gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımı(iç kısımda) çizimi 81
Şekil 4.7 CBK'ye ilişkin azot gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımı(iç kısımda) çizimi 82
Şekil 4.8 MBK'ye ilişkin azot gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımı(iç kısımda) çizimi 84
Şekil 4.9 HBK'ye ilişkin azot gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımı(iç kısımda) çizimi 85
Şekil 4.10 KBA'ya ilişkin SEM-EDX görüntüsü 87
Şekil 4.11 KAK'ye ilişkin SEM-EDX görüntüsü 87

Şekil 4.12 PBK'ye ilişkin SEM-EDX görüntüsü 88
Şekil 4.13 CBK'ye ilişkin SEM-EDX görüntüsü 88
Şekil 4.14 MBK'ye ilişkin SEM-EDX görüntüsü 89
Şekil 4.15 HBK'ye ilişkin SEM-EDX görüntüsü 90
Şekil 4.16 KBA'ya ilişkin XRD spektrum çizimi 90
Şekil 4.17 KAK'ye ilişkin XRD spektrum çizimi 91
Şekil 4.18 PBK'ye ilişkin XRD spektrum çizimi 92
Şekil 4.19 CBK'ye ilişkin XRD spektrum çizimi 92
Şekil 4.20 MBK'ye ilişkin XRD spektrum çizimi 93
Şekil 4.21 HBK'ye ilişkin XRD spektrum çizimi 93
Şekil 4.22 KAK'ye ilişkin Raman spektrum çizimi 95
Şekil 4.23 PBK'ye ilişkin Raman spektrum çizimi 95
Şekil 4.24 CBK'ye ilişkin Raman spektrum çizimi 96
Şekil 4.25 MBK'ye ilişkin Raman spektrum çizimi 97
Şekil 4.26 HBK'ye ilişkin Raman spektrum çizimi 97
Şekil 4.27 KBA'ya ilişkin FT-IR spektrum çizimi 98
Şekil 4.28 KAK'ye ilişkin FT-IR spektrum çizimi 99
Şekil 4.29 PBK'ye ilişkin FT-IR spektrum çizimi 100
Şekil 4.30 CBK'ye ilişkin FT-IR spektrum çizimi 100
Şekil 4.31 MBK'ye ilişkin FT-IR spektrum çizimi 101
Şekil 4.32 HBK'ye ilişkin FT-IR spektrum çizimi 102
Şekil 4.33 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu materyallerin pH_{YSY} çizimi 104
Şekil 4.34 γ-Fe_2O_3 ve MBK'ye ilişkin VSM çizimleri 105
Şekil 4.35 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların MM adsorpsiyonuna ilişkin izoterm çizimleri 108
Şekil 4.36 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların MM adsorpsiyonuna ilişkin çizgisel Freundlich izoterm çizimleri 109
Şekil 4.37 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların MM adsorpsiyonuna ilişkin çizgisel Langmuir izoterm çizimleri 110
Şekil 4.38 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların MS adsorpsiyonuna ilişkin izoterm çizimleri 114

Şekil 4.39 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbon adsorplayıcıların MS adsorpsiyonuna ilişkin çizgisel Freundlich izoterm çizimleri 115
Şekil 4.40 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların MS adsorpsiyonuna ilişkin çizgisel Langmuir izoterm çizimleri 116
Şekil 4.41 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların 2,4-D adsorpsiyonuna ilişkin izoterm çizimleri 119
Şekil 4.42 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların 2,4-D adsorpsiyonuna ilişkin çizgisel Freundlich izoterm çizimleri 120
Şekil 4.43 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların 2,4-D adsorpsiyonuna ilişkin çizgisel Langmuir izoterm çizimleri 121
Şekil 4.44 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların DKF adsorpsiyonuna ilişkin izoterm çizimleri 125
Şekil 4.45 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların DKF adsorpsiyonuna ilişkin çizgisel Freundlich izoterm çizimleri 126
Şekil 4.46 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların DKF adsorpsiyonuna ilişkin çizgisel Langmuir izoterm çizimleri 127
Şekil 4.47 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların Cu(II) adsorpsiyonuna ilişkin izoterm çizimleri 131
Şekil 4.48 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların Cu(II) adsorpsiyonuna ilişkin çizgisel Freundlich izoterm çizimleri 132
Şekil 4.49 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların Cu(II) adsorpsiyonuna ilişkin çizgisel Langmuir izoterm çizimleri 133
Şekil 4.50 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların NO_3^- adsorpsiyonuna ilişkin izoterm çizimleri 137
Şekil 4.51 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların NO_3^- adsorpsiyonuna ilişkin çizgisel Freundlich izoterm çizimleri 138
Şekil 4.52 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların NO_3^- adsorpsiyonuna ilişkin çizgisel Langmuir izoterm çizimleri 139
Şekil 4.53 KAK'den hazırlanan elektrotların 6 M KOH içinde CV (a), GCD (b), EIS (Nyquist grafiği olarak) (c) ve döngüsel kararlılık (d) çizimleri 142
Şekil 4.54 PBK'den hazırlanan elektrotların 6 M KOH içinde CV (a), GCD (b), EIS (Nyquist grafiği olarak) (c) 143

Şekil 4.55 CBK'den hazırlanan elektrotların 6 M KOH içinde CV (a), GCD (b), EIS (Nyquist grafiği olarak) (c) 144
Şekil 4.56 MBK'den hazırlanan elektrotların 6 M KOH içinde CV (a), GCD (b), EIS (Nyquist grafiği olarak) (c) 145
Şekil 4.57 HBK'den hazırlanan elektrotların 6 M KOH içinde CV (a), GCD (b), EIS (Nyquist grafiği olarak) (c) 146

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 3.1 MM'nin genel özellikleri 57
Tablo 3.2 MS'nin genel özellikleri 58
Tablo 3.3 2,4-D'nin genel özellikleri 58
Tablo 3.4 DKF'nin genel özellikleri 58
Tablo 3.5 Cu(II)'nin genel özellikleri 59
Tablo 3.6 NO_3^-'ın genel özellikleri 59
Tablo 4.1 KBA'nın biyokimyasal bileşen, proksimate ve ultimate analiz sonuçları . 69
Tablo 4.2 KBA'dan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu materyallerin proksimate ve ultimate analiz sonuçları 70
Tablo 4.3 KBA'dan üretilen AK'lerin gözenek karakteristiklerine üretim koşullarının etkisi 78
Tablo 4.4 KAK'nin optimal koşullardaki gözenek karakteristiği 80
Tablo 4.5 PBK'ye ilişkin gözenek karakteristiği 81
Tablo 4.6 CBK'ye ilişkin gözenek karakteristiği 83
Tablo 4.7 MBK'ye ilişkin gözenek karakteristiği 84
Tablo 4.8 HBK'ye ilişkin gözenek karakteristiği 85
Tablo 4.9 KBA'dan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu materyallerine ilişkin iyot ve metilen mavisi indisi analiz sonuçları 86
Tablo 4.10 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu materyallerin yüzey nicel analiz sonuçları 103
Tablo 4.11 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların MM adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich ve Langmuir izoterm parametreleri 111
Tablo 4.12 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların, bazı bitkisel atıklardan üretilen değişik adsorplayıcılar ile MM adsorplama kapasitelerinin karşılaştırılması 112
Tablo 4.13 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların MS adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich ve Langmuir izoterm parametreleri 117
Tablo 4.14 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların, bazı bitkisel atıklardan üretilen değişik adsorplayıcılar ile MS adsorplama kapasitelerinin karşılaştırılması 117

Tablo 4.15 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların 2,4-D adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich ve Langmuir izoterm parametreleri 122
Tablo 4.16 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların, bazı bitkisel atıklardan üretilen değişik adsorplayıcılar ile 2,4-D adsorplama kapasitelerinin karşılaştırılması..... 122
Tablo 4.17 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların DKF adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich ve Langmuir izoterm parametreleri 128
Tablo 4.18 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların, bazı bitkisel atıklardan üretilen değişik adsorplayıcılar ile DKF adsorplama kapasitelerinin karşılaştırılması..... 129
Tablo 4.19 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların Cu(II) adsorpsiyonuna ait Freundlich ve Langmuir izoterm parametreleri 134
Tablo 4.20 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların, bazı bitkisel atıklardan üretilen değişik adsorplayıcılar ile Cu(II) adsorplama kapasitelerinin karşılaştırılması..... 135
Tablo 4.21 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların NO_3^- adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich ve Langmuir izoterm parametreleri 140
Tablo 4.22 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların, bazı bitkisel atıklardan üretilen değişik adsorplayıcılar ile NO_3^- adsorplama kapasitelerinin karşılaştırılması..... 140
Tablo 5.1 KBA'dan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu materyaller ile bazı bitkisel kökenli hammaddelerden üretilen karbonlu materyallerin gözenek karakteristiklerinin karşılaştırılması..... 148
Tablo 5.2 KAK ve bazı bitkisel kökenli hammaddelerden üretilen çeşitli AK'lerin 6 M KOH içinde kapasitans performanslarının karşılaştırılması 151
Tablo 5.3 KBA'nın yaklaşık üretim maliyeti..... 152
Tablo 5.4 KAK'nın yaklaşık üretim maliyeti 152
Tablo 5.5 PBK'nın yaklaşık üretim maliyeti 153
Tablo 5.6 CBK'nın yaklaşık üretim maliyeti..... 153
Tablo 5.7 MBK'nın yaklaşık üretim maliyeti..... 154
Tablo 5.8 HBK'nın yaklaşık üretim maliyeti..... 154

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Simge	Açıklama
A	Amper
atm	Atmosfer
b	Adsorpsiyon Enerjisi veya Adsorplananın Adsorplanma Eğilimi ile İlgili Langmuir İzoterm Sabiti (L/mg)
c	Adsorpsiyon Isısının, Yoğunlaşma Isısını Aşan Miktarının Ölçüsü Olan BET İzoterm Sabiti
C	Celsius
C_e	Adsorplananın Denge Derişimi (mg/L)
cm	Santimetre
C_o	Adsorplananın Başlangıç Derişimi (mg/L)
C_{spec}	Gravimetrik Kapasitans (F/g)
emu	Elektromanyetik Birim
F	Farad
g	Gram
Hz	Hertz
I	Akım
K	Kelvin
K_F	Adsorplayıcının Adsorplama Eğilimi ile İlgili Freundlich İzoterm Sabiti $[(mg/g)(mg/L)^{-1/n}]$
kg	Kilogram
kHz	Kilohertz
kJ	Kilojoule
kV	Kilovolt
L	Litre
M	Molarite
mA	Milliamper

mEq	Milliekivalen
mg	Milligram
mHz	Millihertz
MHz	Megahertz
mL	Millilitre
MPa	Megapaskal
mV	Millivolt
n	Adsorplananın Adsorplanma Eğilimi ile İlgili Freundlich İzoterm Sabiti
nm	Nanometre
Oe	Oersted
P	Adsorpsiyon Sonrası Sistemdeki Denge Buhar Basıncı (atm)
P_o	Adsorplananın Deney Sıcaklığındaki Doygun Buhar Basıncı (atm)
q_e	Denge Durumunda Adsorplayıcı Miktarı Tarafından Adsorplanan Miktar (mg/g)
q_m	Tek Tabaka Adsorpsiyon veya Adsorplayıcının Adsorplama Kapasitesi ile İlgili Langmuir İzoterm Sabiti (mg/g)
R^2	Korelasyon
R_L	Ayırma Faktörü
rpm	Dakikadaki Devir Sayısı
V	Hacim
V_m	Adsorplayıcının Tek Tabaka Örtünmesi veya Adsorplayıcının Adsorplama Kapasitesi ile İlgili Langmuir İzoterm Sabiti (mL/g)
W	Watt
Δt	Deşerj Süresi
ΔV	Deşarj İşlemi Sırasındaki Potansiyel Pencere
λ_{maks}	Maksimum Dalgaboyu
µg	Mikrogram
µm	Mikrometre
Ω	Omega

Kısaltma	Açıklama
2,4-D	2,4-Diklorofenoksiasetik Asit
AK	Aktif karbon
ASTM	Amerikan Test ve Malzeme Kurumu
ATR	Azaltılmış Toplam Yansıma
BDDT	Brunauer-Deming-Deming-Teller
BET	Brunauer-Emmett-Teller
C.I.	Renk indisi
CBK	CO_2 ile Fiziksel Aktive Edilmiş Biyokarbon
ChEBI	Biyolojik İlgi Alanındaki Kimyasal Varlıklar
Cu(II)	Bakır İyonu
CV	Döngüsel Voltametri
DC	Doğru Akım
DKF	Diklofenak Sodyum
D_P	Ortalama Gözenek Çapı
D-R	Dubinin-Radushkevich
EDLC	Elektrokimyasal Çift Tabaka Kapasitörler
EDX	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
EIS	Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi
ESR	Eşdeğer Seri Direnç
FAO	Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GCD	Sabit Akım (Galvanostatik) Şarj-Deşarj
HBK	Hidrolitik Biyokarbon
Hc	Zorlayıcı Alan
HT	Hidrotermal
HTC	Hidrotermal Karbonizasyon
HTL	Hidrotermal Sıvılaşma
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği

KAK	KOH ile Kimyasal Olarak Aktive Edilmiş Karbon
KBA	Kırmızıbiber Atığı
MBK	Manyetik Biyokarbon
MM	Metilen Mavisi
Mr	Kalıcı Manyetizasyon
MS	Metanil Sarısı
Ms	Doygunluk Manyetizasyonu
NLDFT	Non-Local Density Functional Theory
NO_3^-	Nitrat İyonu
PBK	Pirolitik Biyokarbon
pH_b	Başlangıç pH Değeri
pH_s	Son pH Değeri
pH_{YSY}	Yüzey Sıfır Yük pH Değeri
S_{BET}	BET Yüzey Alanı
SCWG	Süper Kritik Su Gazlaştırma
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TG/DTA	Termogravimetrik/Diferansiyel Termal Analiz
TÜİK	Türkiye İstatistik Kurumu
US EPA	Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı
UV-vis	Ultraviyole Görünür Bölge
V_m	Mikrogözenek Hacmi
V_M	Mezogözenek Hacmi
V_T	Toplam Gözenek Hacmi
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
XRD	X-Işını Difraksiyonu Spektroskopisi

ÖZET

ENDÜSTRİYEL İŞLENMİŞ KIRMIZIBİBER ATIKLARINDAN DEĞİŞİK KOŞULLARDA ÜRETİLEN NANOGÖZENEKLİ KARBONLU MATERYALLERİN SULU FAZDAN BAZI SU KİRLETİCİLERİNİ UZAKLAŞTIRMA VE SÜPERKAPASİTÖR PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ

Koyuncu, Filiz
Doktora, Kimya Bölümü
Danışman: Prof. Dr. Fuat Güzel
Kasım 2022, 204 sayfa

Atık değeri çok yüksek olan endüstriyel işlenmiş kırmızıbiber atıklarından ilk kez çeşitli üretim koşullarında nanogözenekli karbonlu materyaller üretmek ve onların çeşitli su kirleticilerini adsorplama ile elektrot materyali olarak kullanılabilme performanslarını incelemektir. Bu amaçla, öncelikle bu atığın nanogözenekli karbonlu materyaller üretmek için hammadde olarak kullanabilirliği termogravimetrik, biyokimyasal bileşen, proksimate ve ultimate analizleri yapılarak tespit edildi. Sonra, bu atıktan biyosorplayıcı, tek basamaklı KOH aktivasyonuyla belirlenen optimum üretim koşullarında (emdirme oranı: 1,5:1,0 g_{KOH}:g_{KBA}; karbonizasyon sıcaklığı: 700 ^oC; karbonizasyon süresi: 1 saat) aktif karbon, 700 ^oC karbonizasyon sıcaklığı ve 1 saat karbonizasyon süresinde pirolitik biyokarbon, üretilen pirolitik biyokarbonun 800 ^oC karbonizasyon sıcaklığı ve 1 saat karbonizasyon süresinde CO_2 ile fiziksel olarak aktive edilmiş biyokarbon; üretilen pirolitik biyokarbon ile $FeSO_4$ ve $FeCl_3$ nanoparçacıklarının bazik ortamda birlikte çöktürülmesiyle üretilen manyetik biyokarbon ve otojenik basınçta 5,0:1,0 g_{su}:g_{KBA} emdirme oranı, 250 ^oC karbonizasyon sıcaklığı ve 10 saat karbonizasyon süresinde hidrolitik biyokarbon üretildi. Bunlar, öncelikle proksimate, ultimate, 77 K sıcaklıkta azot gazı adsorpsiyonu, iyot ve metilen mavisi indisleri ile gözenek yapısı, X-ışını difraksiyonu spektroskopisi, taramalı elektron mikroskobu-enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi, Raman spektroskopisi, titreşimli numune manyetometresi, yüzey sıfır yük pH değeri ve Boehm titrasyonu gibi fizikokimyasal tekniklerle karakterize edildi. Daha sonra, sulu çözeltiden adsorplama kapasitelerini tespit etmek için, metilen mavisi, metanil sarısı, 2,4-diklorofenoksiasetik asit, diklofenak sodyum, bakır ve nitrat gibi farklı gruplara ait su kirleticilerinin sulu ortamdan 25 ^oC sıcaklığında ve onların doğal pH değerlerinde uzaklaştırmak için adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirildi. Ayrıca elektokimyasal hücrelerde elektrot malzemesi olarak kullanımı test etmek için süperkapasitör performansı incelendi. Bu amaçla, nanogözenekli karbonlu materyallerin süperkapasitör performansını test etmek için döngüsel voltametri, sabit akım (galvanostatik) şarj-deşarj ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi kullanıldı. Sonuç olarak, fizikokimyasal tekniklerle karakterizasyonu yapılan kırmızıbiber atığının hem biyosorplayıcı hem de değişik nanogözenekli karbonlu materyallerin üretimi için iyi bir hammadde lduğu belirlendi. Ayrıca sulu çözeltiden kirlilikleri uzaklaştırmada adsorplayıcı ve elektokimyasal hücrelerde elektrot malzemesi olarak kullanımda en yüksek performansın üretilen nanogözenekli karbonlu materyaller arasında aktif karbon ait olduğu tespit edildi.

Anahtar Kelimeler: Kırmızıbiber atığı, Nanogözenekli karbonlu materyaller, Karakterizasyon, Adsorpsiyon, Süperkapasitör

ABSTRACT

INVESTIGATION OF REMOVAL OF SOME WATER POLLUTANTS FROM THE AQUEOUS PHASE AND SUPERCAPACITOR PERFORMANCE OF NANOPOROUS CARBONACEOUS MATERIALS PRODUCED FROM INDUSTRIAL PROCESSED RED PEPPER WASTE UNDER DIFFERENT CONDITIONS

Koyuncu, Filiz
PhD in Department of Chemistry
Supervisor: Prof. Dr. Fuat Güzel
Nov 2022, 204 pages

To produce nanoporous carbonous materials at different production conditions for the first time from industrial processed red pepper wastes whose waste values are very high and to examine their performances used as electrode material and their power to adsorbate various water pollutants. For this purpose, first of all, the waste's compatibility used as raw materials to produce nanoporous carbonous materials was determined by using thermogravimetric, biochemical component, proximate and ultimate analyses. Then from this waste, was prepared biosorbent; activated carbon at the optimum production conditions which was determined by single-step KOH-activation (impregnation ratio: 1,5:1,0 g_{KOH}:g_{KBA}, carbonization temperature: 700 ^{o}C, carbonization time: 1 hour); pyrolytic biocarbon at 700 ^{o}C carbonization temperature and 1 hour carbonization time; physically activated biocarbon with CO_2 produced pyrolytic biocarbon at 800 ^{o}C carbonization temperature and 1 hour carbonization time; magnetic biocarbon produced by the co-precipitation of $FeSO_4$ and $FeCl_3$ nanoparticles in basic medium with the produced pyrolytic biocarbon and hydrolytic biocarbon at autogenic pressure, 5,0:1,0 g_{water}:g_{KBA} impregnation ratio, 250 ^{o}C carbonization temperature and 10 hours carbonization time. These materials were analysed with such physicochemical techniques as proximate, ultimate, nitrogen gas adsorption at 77 K temperature, iodine, and methylene blue index, pore structure, X-ray diffraction, scanning electron microscope- energy dispersive X-ray, Fourier transform infrared spectrophotometer, Raman spectrophotometer, surface zero charge pH value, and Boehm titration. After that, adsorption studies remove water pollutants belonging to different groups like methylene blue, methanil yellow, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, diclofenac sodium, copper, and nitrate from the aqueous medium at 25 ^{o}C temperature and at their natural pH value were conducted to identify adsorptive capacities form an aqueous solution. Moreover, supercapacitor performance was examined to test their use in electrochemical cells as electrode material. For this purpose, cyclic voltammetry, constant current charge-discharge, and electrochemical impedance spectroscopy were used to test the supercapacitor performance of nanoporous carbonous materials. In conclusion, it was concluded that red pepper waste whose characterization was conducted with physicochemical techniques can be used as a good raw material to produce both biosorbent and different nanoporous carbonous materials. In addition, it was identified that active carbon has the highest performance of removing aqueous solution from pollutants and being used as electrode material at adsorption and electrochemical cells of all nanoporous carbonous materials.

Keywords: Red pepper waste, Nanoporous carbonaceous materials, Characterization, Adsorption, Supercapacitor

1. GİRİŞ

İnsan nüfusunun artması, teknolojik gelişmeler, sanayi devrimi ile birlikte yaşam koşullarını devam ettirmek için gerek duyulan temel ihtiyaçlar sürekli artmaktadır. Temel ihtiyaçları karşılamak için gün geçtikçe gıda, maden, elektronik, tekstil, makine, savunma, kimya ve daha birçok sanayi alanları gelişmektedir. Bu gelişimle birlikte büyük miktarlarda ve çoğunlukla geri dönüşümü mümkün olmayan çevre kirliliklerini beraberinde getirmektedir.

İnsan faaliyetleri doğal çevrenin istikrarsızlaşmasına yol açmakta, dolayısıyla bu tür faaliyetlerin çevreyi bu şekilde kirletmesi olumsuz etkiler yaratmaktadır. Etkiler sadece insanlar üzerinde değil, aynı zamanda bolluk ve çeşitlilikleri nedeniyle ekosistemi sürdürmek için gerekli olan biyojeokimyasal işlevlerini sürdürme eğiliminde olan mikroorganizmalar dahil olmak üzere diğer su ve kara canlıları üzerinde de geçerlidir (Chowdhary vd., 2020).

Çevre kirliliği, "Dünya/atmosfer sisteminin fiziksel ve biyolojik bileşenlerinin normal çevresel süreçleri olumsuz yönde etkileyecek ölçüde kirlenmesi" olarak tanımlanmaktadır. Bugün gezegenimizde insanlık ve diğer yaşam formları için karşılaşılan en ciddi sorunlardan biridir. Kirleticiler, doğal olarak oluşan maddeler veya enerjiler olabilir, ancak doğal seviyeleri aştığında kirletici olarak kabul edilirler. Doğal kaynakların, doğanın kendini yenileme kapasitesinden daha yüksek bir oranda kullanılması, hava, su ve toprak kirliliğine ek olarak birçok kirliliğe de neden olmaktadır. Çevre kirliliği gelişmiş ve özellikle gelişmekte olan ülkelerde büyük bir sorundur (Krishna vd., 2017).

Su, tüm doğal kaynaklar arasında en hayati unsur olmakla birlikte, yaşam için büyük öneme sahiptir. Hızlı sanayileşme, şehirleşme ve insanlar arasında suyu hayati bir unsur olarak görme bilincinin olmaması nedeniyle, dünya nüfusunun yaklaşık %80'i su temini ve güvenliği ile ilgili sorunlarla karşı karşıya kalmaktadır (Jayaswal vd., 2018).

Su kirliliği, su canlıları ve suyu tüketenler üzerinde zararlı etkilere neden olan fiziksel, kimyasal veya biyolojik etkenler olarak tanımlanabilir. Bununla birlikte kimyasal su kirleticilerinin çoğu, suda çözünmüş ve/veya asıltı halinde bulunurlar. Fiziksel faktörler arasında ısı ve radyasyonun organizmalar üzerindeki belirgin etkileri olan önemli faktörlerdir. Suda bulunan belirli mikroorganizmalar, özellikle patojenik türler, insan ve hayvanlarda hastalıklara neden olur ve biyokirletici olarak adlandırılabilir (Goel, 2006). Dünya genelinde su kirliliği nedeniyle döküntü, kulak ağrısı, pembe göz, solunum yolu enfeksiyonları, hepatit, gastroenterit, ishal, kusma, mide ağrıları yanı sıra genellikle ölümle sonuçlanan birçok hastalıklara da yol açmaktadır. Su kirliliği nedeniyle her gün yaklaşık 14.000 kişi hayatını kaybetmektedir (Chaudhry ve Malik, 2017).

Çeşitli nedenlerle oluşan çevre kirliliklerini bertaraf etmek için bilim insanları tarafından birçok biyolojik, fiziksel ve kimyasal yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler arasında adsorpsiyon veriminin yüksek olması yanı sıra kurgusunun pratik ve düşük maliyetli olması nedeniyle daha çok tercih edilmektedir. Adsorpsiyon, katı yüzey üzerinde bulunan doymamış ve dengesiz moleküler kuvvetlerin bir sonucu olarak ortaya çıkar. Bu nedenle, katı bir yüzey bir sıvı veya gaz ile temas ettirildiğinde, yüzeyin kuvvet alanları ile sıvı veya gazın kuvvetleri arasında bir etkileşim meydana gelir. Katı yüzeyin, gaz veya sıvının moleküllerini, atomlarını veya iyonlarını kendi yüzeyinde tutması olayına adsorpsiyon denir (Bansal ve Goyal, 2005). Endüstriyel amaçlı adsorplayıcılar arasında çevre kirliliğini kontrol altına almak için kullanılan birçok adsorplayıcı türü vardır. Bunlar arasında nanogözenekli karbonlu materyaller yüksek yüzey alanlı, gelişmiş gözenekliliğe ve raf ömrünün uzun olmaları nedeniyle merkezi bir yere sahiptir. Ayrıca nanogözenekli karbonlu materyaller enerji depolama sistemlerinde de kullanılmaktadır. Bu sistemlerden enerji depolama ve aktarmayı sağlayan süperkapasitörler son zamanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Enerjiyi statik olarak depolayan süperkapasitörler, geleneksel kapasitörlere kıyasla, çok fazla enerji depolayabilirken, bu enerjiyi elektrokimyasal pillere göre ise yaklaşık on kat hızlı aktarabilirler (Pandolfo ve Hollenkamp, 2006). Bu çalışmalarda genellikle nanogözenekli karbonlu materyaller üretmek için bitkisel kökenli malzemeler atık değeri yüksek olduğundan kullanılmaktadır.

Biber ülkemizde ve dünyada çok fazla miktarda kullanılan bir sebzedir. Taze kullanımla birlikte birçok farklı kullanım alanı vardır. Bu kullanımlardan en yaygın olanı salça üretimidir. Salça üretimi ile birlikte ortalama %15-25 arasında bir atık oluşmaktadır. Bu doktora tez çalışmasında atık miktarı yüksek olan endüstriyel işlenmiş kırmızıbiber atığından ilk kez kırmızıbiber atığı biyosorplayıcı (KBA), KOH ile kimyasal olarak aktive edilmiş karbon (KAK), pirolitik biyokarbon (PBK), CO_2 ile fiziksel aktive edilmiş biyokarbon (CBK), manyetik biyokarbon (MBK) ve hidrolitik biyokarbon (HBK) üretimi gerçekleştirildi. KAK üretiminde optimizasyon parametrelerini belirlemek için, sırasıyla kimyasal aktivatör emdirme oranı, karbonizasyon sıcaklığı ve süre etkileri incelendi. Tüm optimizasyon adımlarında ve yapılan literatür çalışmaları sonucunda uygun koşullarda üretilen PBK, CBK, MBK ve HBK için; BET yüzey alanı (S_{BET}), toplam gözenek hacmi (V_T), mikrogözenek hacmi (V_m), mezogözenek hacmi (V_M) ve ortalama gözenek çapı (D_P) gibi gözenek özellikleri dikkate alınarak gerçekleştirildi. Kırmızıbiber atığı için termogravimetrik/diferansiyel termal analiz (TG/DTA) ve üretilen nanogözenekli karbonlu materyaller için biyokimyasal bileşen, proksimate, ultimate, gözenek yapısı analizi (BET), verim hesabı, iyot ve metilen mavisi indisi, taramalı elektron mikroskobu-enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi **(**SEM-EDX), x-ışını difraksiyonu spektroskopisi **(**XRD), raman spektroskopisi, fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), Boehm titrasyonu, yüzey sıfır yük pH'sı (pH_{YSY}) ve titreşimli numune manyetometresi (VSM), gibi fizikokimyasal tekniklerle karakterize edildi. Çözeltiden adsorpsiyon çalışmalarında üretilen nanogözenekli karbonlu materyaller, "adsorplayıcı" terimiyle kullanılacaktır. Çevre çalışmalarında nanogözenekli karbonlu adsorplayıcılar kullanılabilirliğini test etmek için katyonik boyar madde: metilen mavisi (MM), anyonik boyar madde: metanil sarısı (MS), herbisit: 2,4-diklorofenoksiasetik asit (2,4-D), antibiyotik: diklofenak sodyum (DKF), ağır metal: bakır (Cu(II)) ve anyon: nitrat (NO_3^-) gibi kirlilikleri sulu fazdan uzaklaştırma yetenekleri izoterm parametrelerle incelendi. Ayrıca, üretilen nanogözenekli karbonlu materyallerin, elektokimyasal hücrelerde elektrot malzemesi olarak kullanımı için süperkapasitör performansı incelendi. Bu amaçla, nanogözenekli karbonlu materyallerin süperkapasitör performansını, döngüsel voltametri (CV), sabit akım (galvanostatik) şarj-deşarj (GCD) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) kullanılarak test edildi.

1.1 Su Kirleticileri ve Onları Giderme Yöntemleri Hakkında Genel Bilgiler

1.1.1 Su kirleticileri

Su kirliliği genel olarak evsel atıklardan, endüstriyel kuruluşlardan, gıda işleme endüstrisi atıklarından, toprak gübreleme işlemlerinden, kanalizasyon atıklarından, kimyasal atıklardan, termik santrallerinden kaynaklanan canlı ve cansız varlıklara zarar verici unsurlardır. Boyar maddeler, pestisitler, antibiyotikler, ağır metaller ve anyonlar başlıca su kirleticileri olarak kabul edilmektedir.

Boyar maddeler malzemeleri renklendirmek için kullanılan doğal (hayvansal, bitkisel veya mineral kaynakları) veya sentetik renkli bir malzeme olarak tanımlanabilir. Boyar maddeler, endüstriyel alanda kullanılan en önemli sentetik organik bileşik sınıfıdır. Plastik, halı, kâğıt baskı, deri, gıda ve tekstil gibi çeşitli endüstrilerde farklı ürünleri renklendirmek için her yıl binlerce farklı boyar madde ticari olarak kullanılmaktadır (Hasanpour ve Hatami, 2020). Boyar maddeler, çevre için özellikle tehlikeli kabul edilen organik bileşiklerdir. 7.000'den fazla kimyasal yapıdan oluşan 40.000'e yakın boyar madde ve pigment bilinmektedir. Çoğu biyolojik bozunma süreçlerine tamamen dirençlidir. Yaklaşık 10.000 ticari boyar madde olduğu ve dünya çapında yılda 700.000 tondan fazla üretildiği tahmin edilmektedir. Boyar maddeler ışığa, suya ve oksitleyici maddelere karşı dayanıklı olacak şekilde tasarlanmış ve bu nedenle, su sistemlerine salındıktan sonra bozunmaları zordur (González-García, 2018). Boyar madde molekülleri, rengin üretilmesinden sorumlu olan kromoforlar ve sadece kromoforu desteklemekle kalmayıp aynı zamanda molekülü suda çözünür hale getiren ve liflere karşı gelişmiş bağlanma sağlayan oksokromlar olmak üzere iki temel bileşenden oluşur. Boyar maddeler önemli yapısal çeşitlilik gösterebilir ve çeşitli şekillerde sınıflandırılır. Çözünür boyar maddeler, asit, mordan, metal kompleksi, direkt, bazik ve reaktif boyar maddelerdir. Çözünmeyen boyar maddeler azoik, kükürt, vat ve dispers olarak sıralanabilir. Bunun yanı sıra, ya büyük bir azo bağı ya da bir antrakinon birimi de boyar maddeleri kimyasal olarak karakterize eder. Azo boyar maddeler en yaygın kullanılan türü ve üretilen toplam boyar maddelerin %65-70'ini oluşturduğu bilinmektedir (Gupta, 2009). Büyük ölçekli üretim ve kapsamlı uygulama nedeniyle, sentetik boyar maddeler önemli çevre kirliliğine neden olmakta ve solunum problemleri, astım, alerji, mide bulantısı, cilt ve göz tahrişi, dermatit, tüberküloz, kanser, gen mutasyonları ve kalp hastalıklarına yol açmaktadır (Slama vd., 2021).

Pestisitler, kararlılıkları, hareketlilikleri ve canlı organizmalar üzerindeki uzun süreli etkileri nedeniyle en tehlikeli su kirleticileri arasında yer almaktadır. Bu bileşikler, suda daha yüksek toksiteye sahip maddelerin üretimine yol açan dönüşümlere uğramaktadırlar (Tankiewicz ve Biziuk, 2010). Pestisitler, tarım arazilerinde, bahçelerde, demiryolları boyunca ve diğer kamu alanlarında kullanılan kimyasal maddelerdir. Artan dünya nüfusu ve daha fazla gıda ihtiyacına bağlı olarak mahsul koruma için pestisit kullanımı artmaktadır. Pestisitler tarımsal üretimi artırırken, gıda zinciri yoluyla biyobirikim sonucunda memeliler için büyük bir risk haline gelmekte, çünkü pestisitler belirli olumsuz etkilere neden olmaktadır (Özkara vd., 2016). İnsanlarda pestisitlere maruz kalma, merkezi ve periferik sinir sistemlerinde hasar, üreme ve bağışıklık bozuklukları, doğum kusurları, aşırı duyarlılık, zeka geriliği ve belirli kanser türleri olmak üzere birçok olumsuz sağlık sorunlarına neden olabilmektedir (Han ve Currell, 2017).

Antibiyotik terimi, belirli bir bileşiğin veya sınıfın kaynağına bakılmaksızın, bakteriyel hedeflerle spesifik etkileşimler yoluyla mikropları inhibe eden veya öldüren herhangi bir organik molekül sınıfını belirtmek için kullanılır (Michael vd., 2013). Antibiyotikler, insan, hayvan hastalıklarını tedavi etmek, suda yaşayan organizmaların ve çiftlik hayvanlarının büyümesini desteklemek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun sonucu olarak endüstriyel atık sularında yüksek düzeyde antibiyotik kalıntısı oluşmasına neden olur (Cheng vd., 2018). Antibiyotiklerin keşfinden bugüne kadar en büyük endişe duyulan konu antibiyotiklerin gelişigüzel ve yaygın kullanımıyla birlikte hastalık tedavisini daha az verimli, daha maliyetli ve çoğu zaman imkânsız hale getirmesidir. Çoğunluğu çeşitli atık sulardan gelen her yıl küresel olarak çevreye 100.000 tondan fazla antibiyotik salınıyor. Çevrede antibiyotiklerin varlığı, bakteri direncini artıran antibiyotiğe dirençli mikrobiyal toplulukların büyümesine yol açar. Kirlenmiş nehir ve göl suları, insan sağlığı için yüksek risk ve çevresel ekosistemler için uzun vadeli bir tehdit oluşturan antibiyotiğe dirençli genlerin rezervuarı haline gelir (Jiang vd., 2022).

Ağır metaller, yüksek atom ağırlığına ve özgül yoğunluğa sahip bir metal veya metaloid olarak kabul edilir. Ağır metaller normalde doğal sularda eser miktarlarda

bulunmasına rağmen, çoğu çok düşük derişimlerde bile oldukça toksik etkiye sahiptir. Ağır metal kaynakları jeojenik veya antropojenik olabilir. Kayaların kurucu mineralleri, ayrışan bitki örtüsü, hayvansal maddelerin kimyasal ayrışması ve ayrıca atmosferik kuru veya ıslak çökelme ağır metallerin jeojenik kaynaklarıdır. Madencilik, endüstriyel atıkların salınması, endüstriyel emisyonlar (hem temel hem de bileşik formda), tarımsal faaliyetlerde kullanılan gübreler, yol kenarları ve otomobiller vb. gibi antropojenik kaynaklar, sudaki ağır metal kirliliklerinin başlıca nedenleri olarak kabul edilir (Madhav vd., 2020). Toksitesi yüksek ağır metaller arasında kurşun, kadmiyum, çinko, cıva, arsenik, gümüş, krom, bakır, mangan ve demir gibi elementler yer almaktadır. Bu metaller hafıza kaybı, taşikardi, titreme, ülser, cilt tahrişi, normositik anemi, hipokromik anemi, lökopeni, kemik erimesi, akciğer yetmezliği, kanser, kardiyovasküler bozukluk, gebelik kaybı, sinir sistemi, solunum yetmezliği, egzama, cilt lezyonları, karaciğer, beyin, böbrek ve merkezi sinir sistemi hasarı yol açmaktadır (Rasheed, 2022).

Anyonlar diğer kirleticiler gibi içme suyu kaynakları ve endüstriyel atık sularında derişimi belirli bir seviyeyi geçtiği zaman yaşayan organizmaların sağlığını olumsuz yönde etkileyen kirleticiler olarak bilinmektedir. Nitrat, nitrit, sülfat, siyanür, fosfat, kromat, bromat, selenat, selenit, perklorat ve florür dahil olmak üzere yaygın anyonik türleri, madencilik, arıtma cevherleri, gübre, tabakhaneler, piller, kağıt gibi çeşitli endüstriyel faaliyetlerde sonucunda sulara bırakılır. Anyonik türlerin belli bir derişim üstündeki miktarlarda çocuklarda siyanoz ve sindirim kanalı kanseri, nörolojik, tiroid ve sinir hasarı, anemi ve fetal beyin hasarı, akciğer tümörleri, egzama, karaciğer tümörleri, deri rahatsızlıkları görülmektedir. Ayrıca balıklarda ve vahşi yaşamda bozulma ve deformasyona neden olmaktadır (Xu vd., 2016).

1.1.2 Su kirleticilerini giderme yöntemleri

Atıksularda istenmeyen kirleticileri gidermek için kullanılan birçok yöntem vardır. Atık suların çevreye güvenli bir şekilde deşarj edilmeden önce arıtılması için, kimyasal, biyolojik ve fiziksel olarak çeşitli arıtma yöntemleri mevcuttur. Bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajlarından dolayı farklı kullanım alanları vardır.

Kimyasal yöntemler: Pıhtılaşma ve çökeltme, kimyasal oksidasyon ve elektrokimyasal yöntemler kimyasal yöntemler arasında yer almaktadır. Pıhtılaşma ve çökeltme yöntemleri, kısa bekleme süresi, verimli ve kolay işlenebilmeleri nedeniyle tekstil endüstrisi atıksularında yaygın olarak kullanılan verimli yöntemlerden biridir. Atıksu arıtma proseslerinde en yaygın olarak kullanılan pıhtılaştırıcılar arasında, alüminyum sülfat veya şap, kireç, demir (II) sülfat ve demir (II) klorür tuzları bulunur (Madhav vd., 2018). Bu yöntem düşük maliyeti ve kolay işlenebilirliği açısında avantaj sağlamasına rağmen, artan çamur hacmi, yüksek miktarda kimyasal kullanımı, yeniden kullanılamaması, pH etkisi ve bazı kirlilikleri düşük miktarda uzaklaştırması dezavantaj sağlamaktadır (Samsami vd., 2020). Kimyasal oksidasyon biyolojik olarak parçalanamayan, toksik veya mikrobiyal büyümeye engelleyici ve hatta inorganik yapılara sahip organik bileşiklerin bertaraf edilmesi için basitliği ve etkinliği nedeniyle organik boyar maddeleri parçalamak için kullanılır (Pang ve Abdullah, 2013). Fenton, ozonlama ve fotokatalitik oksidasyon, kimyasal oksidasyon yöntemlerine örnektir. Fenton reaktifi, Fe (II) tuzları ve H_2O_2 içeren bir karışımdır. Fe (II) tuzları H_2O_2 tarafından oksitlendiğinde Fenton reaktifinden ·OH radikalleri oluşur. Bu, H_2O_2 bozunmasını teşvik ederek biyolojik bozunmaya dirençli kompleks organik kirleticilerin, oksidasyonunu sağlamaktadır. Ayrıca hem çözünür hem de çözünmez boyar maddelerin parçalanmasında etkili olduğu gösterilmiştir (Holkar vd., 2016). Ozon oldukça kararsız olduğu için çok değerli bir oksitleyici ajandır. Organik boyar maddelerde kromoforun konjuge çift bağlarının parçalanmasına sağlayarak renk bozulmasına neden olur (Saini, 2017). Ozon oksidasyonu fenolleri, pestisitleri, klorlu hidrokarbonları ve diğer aromatik hidrokarbonları parçalayabilir. Ozonlamanın avantajı, gaz halinde ozonun uygulanması nedeniyle atıksu hacminde veya çamur üretiminde herhangi bir artışa neden olmamasıdır (Robinson vd., 2001). Kısa bir yarı ömür, ozonlamanın dezavantajıdır. Alkali bir ortamda ozonun parçalanması arttığından atık suyun pH değeri dikkatli bir şekilde gözlemlenmesi gerekmektedir (Madhav vd., 2018). Fotokatalitik oksidasyon, 315-400 nm arasındaki ultraviyole (UV) ışınlarının titanyum dioksit gibi yarı iletken bir metal oksit katalizörün varlığında kullanılması olarak tanımlanır. Katalizörün bant aralığını aşan enerji kaynağı olarak UV ışığının kullanılması ile elektron, değerlik bandında bir boşluk bırakmak için değerlik bandından iletkenlik bandına yükselir. Boşluklar su moleküllerinin ·OH serbest radikalleri oluşturmak üzere hızlandırılmış ayrışmasından sorumludur ve bu da

sudaki organik kirleticilerin bozunmasına neden olur (Abdullah ve Ling, 2010). Elektrokimyasal yöntemlerle atıksu arıtımı, elektroliz işleminin yapılmasına dayanmaktadır. Elektrolizi gerçekleştirmek için, uygun bir potansiyel oluşturmak ve sürdürmek, bunun sonucunda elektrokimyasal hücreye (örneğin endüstriyel elektrolizöre) yerleştirilen anot ve katotta elektrokimyasal reaksiyonlar oluşturmak için harici bir elektrik enerjisi kaynağı gerekir. Elektrokimyasal yöntemlerin verimliliği, elektrot malzemesine, elektrolit çözeltisinin doğasına ve sıcaklığına, elektrot reaksiyon kinetiğinin hız sınırlayıcı adımına vb. bağlıdır (Sillanpää ve Shestakova, 2017). Elektrokimyasal yöntemlerin, değerli metallerin geri kazanımı için verimli teknoloji, farklı kirletici yüklere ve farklı akış hızlarına uyum, biyolojik olarak parçalanabilirliği artırması, pH kontrolü gerektirmemesi ekonomik olarak uygulanabilirlik avantajları arasında yer almaktadır. Yüksek başlangıç donanım ve bakım maliyeti, sürekli çalışma durumunda, elektrotlar üzerinde anot pasivasyonu ve çamur birikmesi elektrolitik süreci engelleyebilmesi gibi dezavantajları mevcuttur (Crini ve Lichtfouse, 2019).

Biyolojik yöntemler: Mantarlar, bakteriler ve algler olmak üzere mikroorganizmaların ve enzimlerin tek aşamalı bir arıtma olarak veya diğer fiziksel ve kimyasal yöntemlerle birlikte kullanılmasını içerir (Singhal ve Thakur, 2009). Aerobik ve anaerobik yöntemler kirlilikleri gidermede kullanılan başlıca biyolojik yöntemlerdir. Aerobik yöntemde azo boyar maddeleri renksizleştirmek için farklı birçok mikroorganizma bakteri, mantar, aktinomisetler ve alglerin kullanıldığı bir yöntemdir (Kalyani vd., 2009). Anaerobik yöntemde azo boyar maddeler de dahil olmak üzere suda çözünür boyar maddelerin biyolojik bozunması, esas olarak hidrojenle bir redoks reaksiyonu ile gerçekleştiği ve bunun metan, karbon dioksit, hidrojen sülfür, gibi diğer gaz halindeki bileşiklerin oluşumuna ve elektronların serbest kalmasına yol açtığı bildirilmektedir. Bu elektronlar, azo boyar maddelerdeki azo bağlarını azaltır ve toksik aminlerin oluşumu ile atık suyun renksizleşmesine neden olur (Saini, 2017). Biyolojik yöntemler, fiziksel ve kimyasal tekniklerden daha umut verici çünkü daha kolay uygulanabilmesi, daha az çamur üretmesi, daha az kimyasal reaktif gerektirmesi, ucuz olması, enerji tasarrufu özelliklerine sahip olmaları, çevre açısından güvenilirliği ve mikrobiyal metabolik aktivite sırasında üretilen yan ürünler toksik olmaması avanatajlarıdır (Al-Tohamy vd., 2022). Bu yöntemlerde yüksek verim

için optimum koşulları oluşturma zorluğu, mikroorganizmaların bakımı, çoğaltma işleri ve mikrobiyolojik mekanizmaların karmaşıklığı gibi dezavantajları vardır.

Fiziksel yöntemler: Atıksuların arıtılmasında, adsorpsiyon, iyon değişimi ve membran filtrasyon gibi çeşitli fiziksel yöntemler kütle transfer mekanizmasına dayalı olarak kullanılır ve %85-99 arasında değişen çok yüksek bir giderme verimliliği sağlamaktadır (Samsami vd., 2020). İyon değişimi, son yıllarda yüksek verimlilik, düşük maliyetlerinden dolayı su arıtma, ağır metallerin giderilmesi ve tekstil atıklarının arıtılması gibi uygulamalarda önemli bir yere sahiptir. Boyar maddeleri uzaklaştırma mekanizması, iyon değiştirici reçinelerde bulunan fonksiyonel gruplar ile yüklü boyar maddeler arasındaki mevcut güçlü etkileşimlerin kullanılmasına dayanmaktadır. Bu proseste, reçineler ve çözünen maddeler arasında güçlü bağlar oluşturmanın bir sonucu etkin bir ayırma elde etmek mümkündür (Ahmad vd., 2015). Uygun reçineler kullanılarak belli bir metal için uygulanabilirliği, piyasada çok fazla reçine türünün olması, hızlı ve etkili olması, adsorplayıcı kaybı olmaması avantajken, pH bağımlılığının olması, tüm boyar madde türleri ve bazı ilaçlar için uygun olmaması dezavantajları içinde yer almaktadır. Membran filtrasyonu hidrostatik basınç kullanımına dayalı olarak yüksek moleküler ağırlıklı çözünen maddeleri filtrelemek için seramikler, polimerler ve zeolitler gibi farklı malzemeleri kullanılarak uygulanması işlemine dayanır. Filtreleme işlemi boyut dışlama, yük itme veya fizikokimyasal etkileşimler olmak üzere üç ana mekanizma aracılığıyla gerçekleşebilir. Çoğu süreçte bu mekanizmalar arasında etkileşimler vardır. Ancak, genellikle bunlardan biri baskındır. Dolayısıyla, filtrelemenin özellikleri, kirleticilerin uzaklaştırılmasının her bir işlem için benimsenen membranın türüne, bileşiklere ve bunların maruz kaldıkları koşullara bağlıdır. Arıtılan suyun kalitesine ek olarak gözenek boyutu, hidrofobiklik, fonksiyonel gruplar, pKa gibi membran malzemelerinin ve kirleticilerin özellikleri, giderimi etkileyen karmaşık faktörlerden bazılarıdır (Vieira vd., 2020). Birçok boyar madde türüne karşı etkili olması, geniş ticari membranların olması, yüksek derişimlerde bile basit, hızlı olması, kimyasal gerektirmemesi avantajken yüksek derişimde çamur üretimi ve yüksek maliyeti dezavantajdır. Adsorpsiyon gaz ya da sıvı fazdaki moleküllerin veya iyonların katı bir adsorplayıcı yüzeyi tarafından tutunma olgusudur. Fiziksel, kimyasal veya iyonik adsorpsiyon türleri vardır. Bu türler adsorplayıcı katı yüzeyi ile adsorplanan

moleküller arasında gerçekleşen etkileşimlere göre adlandırılır. Kirlilikler adsorpsiyon sürecinde hidrojen bağı, Van der Waals kuvvetleri, elektrostatik ve hidrofobik etkileşimler gibi farklı kuvvet türleri mevcut olabilir (Gupta, 2009). Adsorpsiyon atıksulardan, boyar maddeler, pestisitler, antibiyotikler, ağır metaller ve anyonlar gibi birçok kirliliği uzaklaştırmada oldukça etkili bir yöntemdir. Genel olarak biyosorplayıcılar, çeşitli endüstriyel katı atıklar, karbonlu materyaller, manyetik adsorplayıcılar, killer, alümina, silikajeller ve aktif karbonlar en çok kullanılan adsorplayıcılardır. Adsorpsiyon geniş adsorplayıcı yelpazesi, ucuz olması, yüksek stabilitesi, basit uygulanabilirliğinden dolayı son yıllarda en çok kullanılan yöntemlerden biri olarak bilinmektedir.

1.2 Adsorpsiyon Hakkında Genel Bilgiler

Gaz veya sıvı fazdan moleküllerin, atomların ve iyonların katı yüzeyinde tutunması olayına adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon sürecinde tutan faza adsorplayıcı, tutunan faza adsorplanan denir (Güzel, 1991). Adsorplananın, adsorplayıcı yüzeyinden uzaklaşması ve/veya uzaklaştırılması olayı desorpsiyon olarak adlandırılmaktadır.

Adsorpsiyon, sıvı-sıvı, gaz-sıvı, gaz-katı veya sıvı-katı ara yüzü gibi iki fazın ara yüzeyindeki maddelerin birikmesini içeren bir kütle transfer sürecidir. Katı yüzey ile adsorplanan moleküller arasındaki etkileşim fiziksel olarak gerçekleşiyor ise, sürece fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon) denir. Bu durumda, çekim etkileşimleri Van der Waals kuvvetleri olduğundan ve zayıf olduklarından süreç sonuçları tersinirdir. Ayrıca, adsorplanan maddenin kritik sıcaklığın altında veya yakınında meydana gelir. Fakat adsorplanan moleküller ile katı yüzey arasındaki çekim kuvvetleri kimyasal bağlardan kaynaklanıyorsa, adsorpsiyon işlemine kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) denir. Kimyasal adsorpsiyon tersinmez bir olaydır. Fiziksel adsorpsiyona, adsorpsiyon sisteminin serbest enerjisinde ve entropisinde bir azalma eşlik eder ve bu nedenle bu süreç ekzotermiktir (De Gisi vd., 2016). Fiziksel adsorpsiyonun çok tabakalı, kimyasal adsorpsiyon ise sadece tek tabakalı olarak gerçekleşmektedir. Katı yüzey üzerinde kimyasal olarak adsorplanan maddeler, daha güçlü kuvvetler nedeniyle zorlukla uzaklaştırılır. Fakat bu durum fiziksel adsorpsiyonda daha kolaydır. Fiziksel adsorpsiyon için aktivasyon enerjisi gerekmezken kimyasal adsorpsiyon için aktivasyon enerjisi gerekir. Uygun koşullar

altında, fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon aynı anda gerçekleşebilir. Adsorpsiyon hızı fiziksel adsorpsiyonda yüksek kimyasal adsorpsiyonda düşük sıcaklıklarda yavaş, yüksek sıcaklıklarda hızlıdır.

Katı yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon gaz fazında ise gaz adsorpsiyonu, çözelti fazında ise, çözeltiden adsorpsiyon olarak adlandırılmaktadır. Gaz fazı adsorpsiyonunda, adsorplananın molekül boyutu ve adsorplayıcının ise gözeneklilik ve spesifik yüzey alanı gibi özellikleri, çözeltiden adsorpsiyonda ise bu özellikler yanı sıra yüzey kimyasal özellikleri, adsorplayıcı miktarı, adsorplayıcı parçacık boyutu, adsorplananın çözünürlüğü, ortamın sıcaklığı, etkileşim süresi, çalkalama hızı ve ortam pH değeri gibi parametreler önemli etkenlerdendir.

1.2.1 Gaz adsorpsiyonu

Gaz fazı adsorpsiyon ölçümleri, endüstriyel adsorplayıcı, katalizörler, pigmentler, seramikler ve yapı malzemeleri gibi çeşitli katı malzemelerin spesifik yüzey alanı, gözenek hacmi ve ortalama gözenek boyutu gibi gözenek karakteristiklerini belirlemek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu amaçla 77 K sıcaklığında azot gazı adsorpsiyonu yaygın olarak kullanılmaktadır (Sing vd., 1985).

Adsorplanan gaz miktarı, genellikle standart koşullardaki (0 ^{o}C, 1 atm) hacim ile, basınç ise ölçüm sıcaklığındaki bağıl basınç (P/Po) ile ifade edilir. Bağıl basınca karşı ölçülen adsorplanan-desorplanan gaz hacmi değerleri grafiğe geçirildiğinde adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri elde edilir. Bu ölçümler genellikle sıvı azotun kaynama sıcaklığında (77 K) gerçekleştirilir (Koyuncu, 2016). Adsorpsiyon izoterm verilerini değerlendirmek için Freundlich, Langmuir ve Brunauer-Emmett-Teller (BET) izoterm modelleri yaygın olarak kullanılmaktadır.

Freundlich izoterm modeli: Bu model 1906 yılında Freundlich tarafından, pürüzlü ve heterojen bir yüzey üzerinde çok tabakalı adsorpsiyonun denge verilerini ve adsorpsiyon özelliklerini tanımlamak için kullanılan en eski deneysel denklemlerden biridir. Bu modele göre adsorplanan miktar, adsorpsiyon işleminin sonunda adsorpsiyon enerjisi üstel olarak azalana kadar tüm bölgelerdeki adsorpsiyonun toplamıdır. Freundlich modeli, Langmuir izoterm modelinden farklı olarak, tek

tabakalı adsorpsiyonla sınırlı değil ve çok tabakalı adsorpsiyona da uygulanabilir (Freundlich, 1906). Freundlich denkleminin çizgisel şekli Denklem 1.1'de gösterildiği gibi ifade edilmektedir.

$$\ln V = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln P \tag{1.1}$$

K_F *ve n* değerleri, Denklem 1.1'e göre çizilen Freundlich çizgisel grafiğinin (ln*P*'ye karşı *lnV*) eğim ve kayma değerlerinden sırasıyla belirlenmektedir.

Langmuir izoterm modeli: Bu model 1918 yılında Langmuir tarafından başlangıçta katı bir yüzey üzerinde gazların adsorpsiyonuna uygulanmıştır (Langmuir, 1918). Langmuir denklemi teorik olarak, adsorplayıcı yüzeyinde sabit sayıda erişilebilir bölge mevcut olması ve tüm aktif bölgeler aynı enerjiye sahip olması, adsorpsiyon tersine çevrilebilirliği, bir adsorplanan bir yeri işgal ettiğinde o bölgede başka bir adsorpsiyon meydana gelemeyeceği ve adsorplanan türleri arasında etkileşim olmadığı varsayımları kullanılarak geliştirilmiştir. Bu izoterm modelinde adsorpsiyonun maksimum noktası, adsorplayıcı yüzeyine bağlanan moleküllerin doygun bir tek tabaka oluşturduğu zamandır ve desorplanma hızı yüzeyde adsorplanmış madde miktarına bağlıdır (Tran vd., 2017). Langmuir denklemi, katı-gaz sistemleri için çizgisel hali Denklem 1.2'de gösterildiği şekilde ifade edilmektedir.

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{V_m b} + \frac{P}{V_m} \tag{1.2}$$

V_m ve *b* değerleri, Denklem 1.2'e göre çizilen Langmuir çizgisel grafiğinin (*P*'ye karşı *P/V*) eğim ve kayma değerlerinden sırasıyla belirlenmektedir.

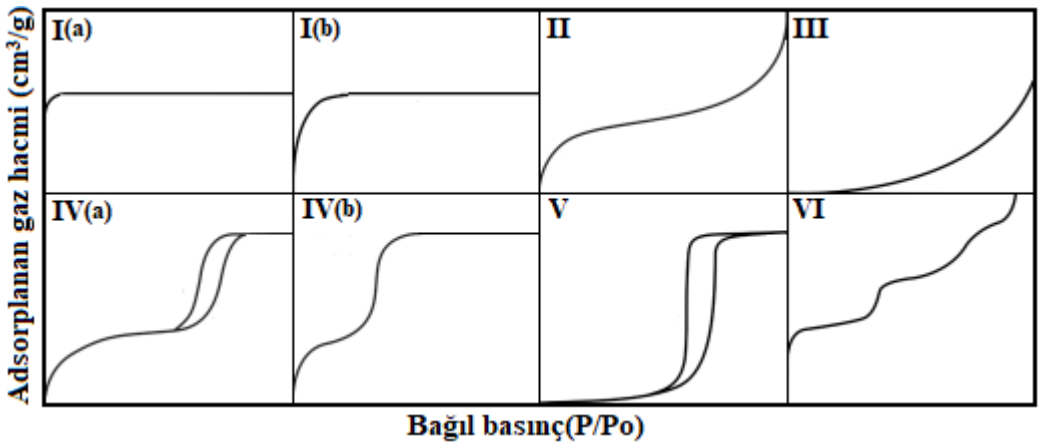
Brunauer-Emmett-Teller izoterm modeli: 1938 yılında Brunauer-Emmett-Teller (BET) tarafından geliştirilen bu izoterm, gaz-katı denge sistemlerinde en yaygın olarak kullanılan teorik bir modeldir. BET, genişletilmiş Langmuir izoterminin özel bir şeklidir. BET modeli, azot gazı adsorpsiyon verilerinden bir adsorplayıcının karakterizasyonunda en önemli parametre olan yüzey alanını belirlemek için yaygın

olarak uygulanır (Brunauer vd., 1938). Bu model, çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon için uygulanmakta olup BET izoterminin çizgisel hali Denklem 1.3'de verilmiştir.

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1)P}{V_m c P_o} \tag{1.3}$$

V_m ve c değerleri, Denklem 1.3'e göre çizilen BET çizgisel grafiğinin (P/P_o'a karşı $P/V(P_o\text{-}P)$) eğim ve kayma değerlerinden sırasıyla belirlenmektedir.

Gaz-katı dengesi adsorpsiyon izotermleri başlangıçta 5 tip olarak sınıflandırılmıştır. Brunauer-Deming-Deming-Teller (BDDT) sınıflandırması (Brunauer vd., 1940; Brunauer 1943) olarak bilinen bu sınıflandırmaya daha sonra Sing tarafından bir izoterm tipi daha dahil edilmiştir. Böylece Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) tarafından yapılan sınıflandırma 6 tip adsorpsiyon izotermi olarak tanımlanmıştır (Gregg ve Sing, 1982; Sing vd., 1985). Bununla birlikte, son 30 yılda, çeşitli yeni karakteristik izoterm türleri tanımlanmış ve belirli gözenek yapılarıyla yakından ilişkili olduğu gösterilmiştir. Bu nedenle, adsorpsiyon izotermlerinin orijinal IUPAC sınıflandırması iyileştirilmiştir (Thommes vd., 2015). Bu izoterm tipleri Şekil 1.1'de verilmiştir.



Şekil 1.1 Adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin IUPAC sınıflandırılması

Tip I: Nispeten küçük dış yüzeylere sahip mikrogözenekli katıların (örneğin, bazı aktif karbonlar, moleküler elek, zeolitler ve bazı gözenekli oksitler) adsorpsiyonunu tanımlamaktadır. Tip I izoterminde, bağıl basınç eksenine göre içbükey olmakta ve

adsorplanan miktar sınırlayıcı bir değere yaklaşmaktadır. Bu değer, iç yüzey alanından ziyade erişilebilir mikrogözenek hacmi tarafından yönetilir. Tip I(a) izotermleri, esas olarak dar mikrogözeneklere (<∼ 1 nm genişliğinde), Tip I(b) izotermleri, daha geniş mikrogözenekler ve muhtemelen dar mezogözenekler (< ∼ 2,5 nm) dahil olmak üzere daha geniş bir aralıkta gözenek boyut dağılımlarına sahip malzemeler ait izoterm tipidir.

Tip II: Gözeneksiz veya makrogözenekli adsorplayıcılara özgü izoterm tipidir. Yüksek bağıl basınçlara kadar sınırsız tek tabakalı-çok tabakalı adsorpsiyonu belirtir.

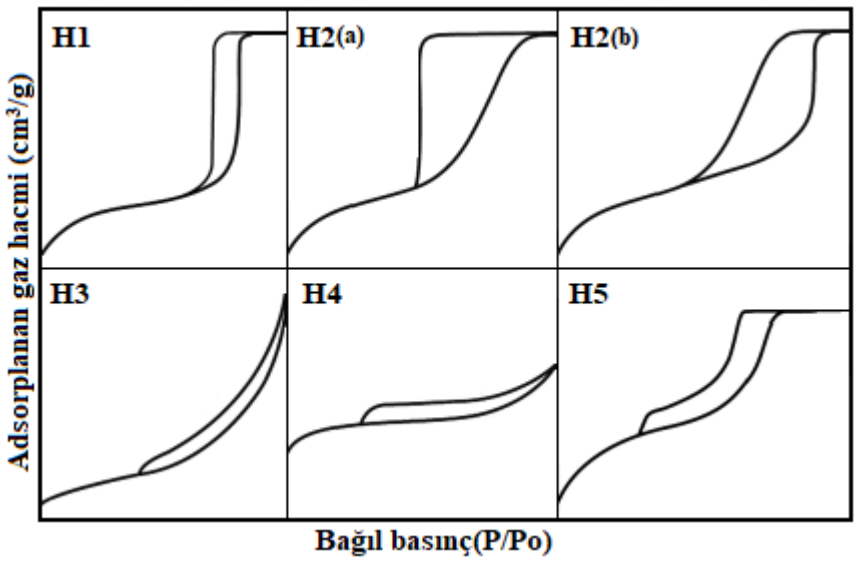
Tip III: Adsorplayıcı-adsorplanan etkileşimleri nispeten zayıf olması ve adsorplanan moleküller, gözeneksiz veya makrogözenekli bir katının yüzeyindeki en uygun yerler etrafında kümelenmesi durumunda bu izoterm tipi ortaya çıkar. Bu izoterm tipinde tüm bağıl basınç bölgelerinde dış bükeydir. Adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısına eşit ya da daha küçük olduğu durumlarda görülür. Bu tip izotermler yaygın değildir.

Tip IV: Mezogözenekli adsorplayıcıların (örneğin, birçok oksit jel, endüstriyel adsorplayıcılar ve moleküler elekler) adsorpsiyon izotermleri bu izoterm tipine uymaktadır. Mezogözeneklerdeki adsorpsiyon davranışı, adsorplayıcı-adsorplanan etkileşimleri ve ayrıca yoğun haldeki moleküller arasındaki etkileşimler tarafından belirlenir. Bu durumda, Tip II izotermine karşılık gelen kısmı ile aynı yolu izleyen mezogözenek duvarları üzerindeki ilk tek tabakalı-çok tabakalı adsorpsiyonun ardından gözenek yoğunlaşması gelir. Tip IV(a) izoterm durumunda, kılcal yoğunlaşmalı histerezis eşlik eder. Bu, gözenek genişliği, adsorpsiyon sistemine ve sıcaklığa bağlı olan belirli bir kritik genişliği aştığında yani ∼4 nm'den daha geniş gözenekler için histerezis oluşmaya başlar. Daha küçük genişlikte mezogözeneklere sahip adsorplayıcılarda, Tip IV(b) izotermleri gözlenir. Tip IV(b) izotermleri, konik uçta kapalı olan konik ve silindirik mezogözenekli adsorplayıcıları temsil eder.

TipV: Düşük bağıl basınç noktalarında Tip V izoterm şekli, Tip III'ünkine çok benzer ve bu, nispeten zayıf adsorplayıcı-adsorplanan etkileşimlerine bağlanabilir.

Tip VI: Oldukça homojen gözeneksiz bir yüzey üzerinde çok tabakalı adsorpsiyonu temsil etmektedir. Adım yüksekliği adsorplanan her tabakanın kapasitesini temsil ederken, adımın keskinliği sisteme ve sıcaklığa bağlıdır. Tip VI izotermlerinin en iyi örneği, grafitleşmiş karbondur (Lowell vd., 2006; Sing vd., 1985; Thommes vd., 2015).

Mezogözenekler, bir gaz-sıvı faz geçişini temsil eden gözenek yoğunlaşması yoluyla dolmaktadır. Mezogözeneklerdeki adsorpsiyon davranışı sadece sıvı-duvar çekimine değil, aynı zamanda önemli ölçüde sıvı-sıvı etkileşimlerinin çekimine de bağlıdır. Bu, çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma oluşumuna yol açar. Gözeneklerdeki yoğunlaşma, gazın yığın sıvının doyma basıncından daha düşük bir basınçta gözeneklerde sıvı faza yoğunlaşmasını temsil eder. Gözenek yoğunlaşmasına sıklıkla gözeneklerde ve gözenek ağlarında gözlenen histerezis eşlik eder (Thommes ve Cychosz, 2014). Histerezisler çeşitli şekillerde olabilmektedir. Histerezis şekilleri, IUPAC tarafından H1, H2(a), H2(b), H3, H4 ve H5 olarak Şekil 1.2'de verildiği gibi sınıflandırılmıştır. Bu altı karakteristik tipin her biri, adsorplayıcını gözenek yapısı ve adsorpsiyon mekanizması ile bilgi vermektedir (Thommes vd., 2015).



Şekil 1.2 IUPAC'nin histerezis sınıflandırması

Tip H1: Mezogözenekli karbonlarda olduğu gibi dar bir tek biçimli mezogözenek aralığı sergileyen malzemelerde bulunur. Genellikle ağ etkileri minimum ve dik, dar döngü, adsorpsiyon kolunda yoğunlaşmanın açık bir göstergesidir.

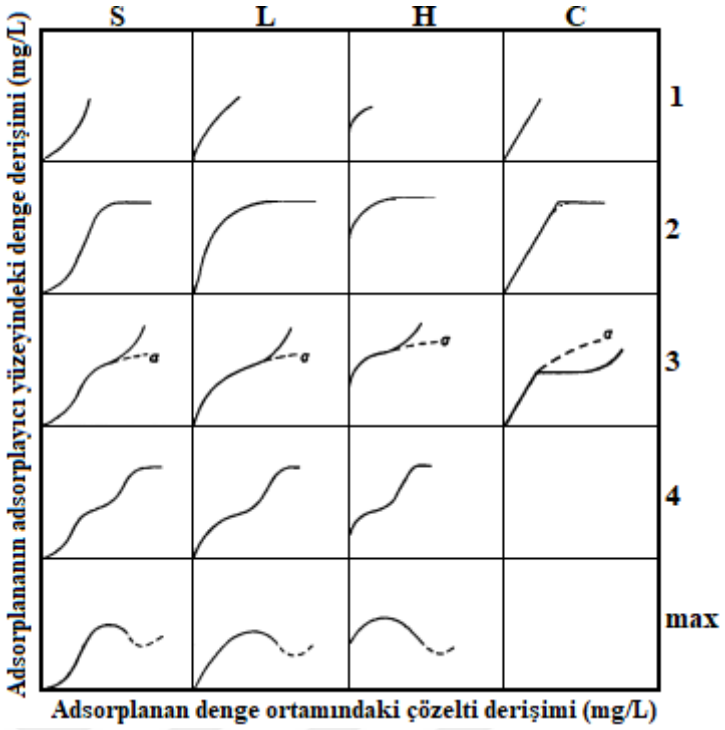
Tip H2: Ağ etkilerinin önemli olduğu daha karmaşık gözenek yapılarında görülür. H2(a) döngülerinin karakteristik bir özelliği olan çok dik desorpsiyon kolu, ya dar bir gözenek boyut aralığında gözenek bloke etme/süzülme ya da kavitasyonun neden olduğu buharlaşma ile ilişkilendirilebilir. Tip H2(b) döngüleri gözenek tıkanması ile ilişkilidir, ancak boyun genişliklerinin boyut dağılımı artık çok daha büyüktür.
Tip H3: Gözenek ağı, tamamen gözenek yoğunlaşması ile doldurulmamış makrogözeneklerden oluşan katılarda görülür.

Tip H4: Adsorpsiyon kolu Tip I ve II'nin bileşimine biraz benzemektedir. Düşük bağıl basınç noktalarında mikrogözeneklerin dolması daha belirgindir.

Tip H5: Olağandışı olmasına rağmen, hem açık hem de kısmen tıkanmış mezogözenekleri içeren belirli gözenek yapılarıyla ilişkili ayırt edici bir forma sahiptir (Sing vd., 1985; Thommes ve Cychosz, 2014; Thommes vd., 2015).

1.2.2 Çözeltiden adsorpsiyon

Çözeltiden adsorpsiyon, sıvı-buhar sıvı-sıvı sıvı-katı olmak üzere üç ara yüzden herhangi birinde gerçekleşebilir. Giles ve arkadaşları çözeltiden adsorpsiyon izotermlerini ara yüzlerdeki etkileşimlere bağlı olarak dört ana başlık altında sınıflandırılmıştır. İlk eğime göre ve eğrilerin üst kısımlarının şekillerine göre her sınıf için alt gruplar tanımlanmıştır. Şekil 1.3'de gösterildiği gibi S, L (Langmuir tipi), H (yüksek ilgi) ve C (sabit dağılım) izotermleri olarak adlandırılmaktadır (Giles vd., 1974).



Şekil 1.3 Çözeltiden adsorpsiyonda Giles izoterm sınıflandırılması

S Tipi: Bu izoterm tipinde adsorplanan moleküllerin kendi aralarındaki çekim kuvveti, adsorplanan-adsorplayıcı arasındaki çekim kuvvetine hemen hemen eşittir. Bu izoterm, adsorplanan büyük moleküllerin izole birimler olarak kalmaktansa birleşme eğilimini gösterir. Birleşen moleküllerinin yüzeydeki adsorpsiyonu, tek başına bir adsorplanan molekülünün adsorpsiyonundan daha kararlıdır. Çözelti derişimi arttıkça adsorpsiyonun daha kolay gerçekleştiği bilinmektedir.

L Tipi: Bu izoterm tipinde adsorplanan moleküllerin kendi aralarında çok zayıf bir çekim kuvveti olmasına karşın adsorplanan-adsorplayıcı arasında oldukça güçlü bir çekme kuvveti söz konusudur. Langmuir tipi olarak adlandırılan bu izoterm tipinde adsorplanan moleküllerin adsorplayıcı yüzeyine yüksek ilgisi vardır. Burada artan derişimle beraber adsorplanan moleküllerin adsorplayıcı yüzeyinde boş alanlar bulması zorlaştığından başlangıç eğimi çözeltideki madde derişimi ile sabit bir azalma gösterir. Sıkça rastlanılan bir izoterm tipidir.

H-Tipi: Bu izoterm tipi çok seyreltik çözeltilerde bile adsorplanan-adsorplayıcının birbirine ilgisinin maksimum olduğu durumlarda meydana gelir ve L eğrisinin özel bir durumudur. Bu nedenle izotermin ilk kısmı dikeydir. Adsorplanan türler genellikle

büyük birimlerdir, yani iyonik miseller veya polimerik moleküllerdir. Ancak bazı durumlarda yüzey için çok daha düşük ilgiye sahip diğer iyonlarla yer değiştirebilen tek iyonlardır. Eğri, dikey eksene doğru uzanan yatay bir çizgidir.

C Tipi: Eğri orijinden geçer. Çözeltide ortamında kalan bileşiğin derişimi ve adsorplanan miktar arasında sabit bir oran söz konusudur (Giles vd., 1974, Özden, 2004).

Giles izotermlerinde; 1 numaralı alt grup, adsorplanan tek tabakasının henüz tamamlanmadığını, 2 ve 2'nin üzerindeki alt gruplardaki dönüm noktasının sonundaki düzlük, adsorplanan tek tabakasının tamamlandığını belirtir. Bunu takiben meydana gelen artış ikinci bir adsorplanan tabakasının oluştuğunu (alt grup 3), ikinci tabakadan sonra oluşan düzlük ise bu tabakanın da tamamlandığını (alt grup 4) gösterir. Adsorpsiyon süresi sırasında, üçüncü ya da üçten fazla adsorplanan tabakaların oluşup tamamlanmasıyla ve daha alt grup izotermi uygunluk olmakta ancak pratikte böyle durumlara sık rastlanmaktadır (Özden, 2004).

1.2.2.1 Çözeltiden adsorpsiyonda izoterm modelleme

Genel olarak, bir adsorpsiyon izotermi, bir maddenin sulu çözeltiden katı faza sabit bir sıcaklık ve pH değerinde adsorpsiyonu, desorpsiyonu veya hareketliliği tanımlayan bir denge eğrisidir**.** Adsorpsiyon dengesi adsorplanan içeren bir faz ile adsorplayıcı, yeterli bir süre temas ettirildiğinde, çözeltideki adsorplanan derişim ile ara yüz derişimi arasında dinamik bir dengede olduğunda kurulmaktadır (Foo ve Hameed, 2010).

Gaz adsorpsiyonu için en çok kullanılan Freundlich ve Langmuir izoterm modelleri çözeltiden adsorpsiyona uyarlanmasıyla elde edilen Denklem 1.4 ve 1.5'deki çizgisel izoterm denklemlerinde değerlendirilip, elde edilen R^2 değerlerinden, söz konusu adsorplayıcı-adsorplanan sistemine ilişkin uygun izoterm model tespiti yapılır.

Freundlich: $\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$ (1.4)

Langmuir: $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m}$ (1.5)

Freundlich denkleminin n üssü boyutsuzdur. 1/n, adsorpsiyon izoterminin doğrusallıktan sapmasını gösterir. n=1 ise, adsorpsiyon doğrusal, adsorpsiyon bölgeleri homojen ve adsorplanan türler arasında etkileşim yoktur. 1/n < 1 olduğunda, adsorpsiyon için elverişli, adsorpsiyon kapasitesi artar ve yeni adsorpsiyon bölgeleri ortaya çıkar. 1/n > 1 olduğunda ise, adsorpsiyon elverişsiz, adsorpsiyon bağları zayıflar ve adsorpsiyon kapasitesi azalır. 1/n > 1 olduğunda adsorpsiyon kimyasal ve 1/n < 1 olduğunda adsorpsiyon fiziksel bir süreç olarak tanımlanmaktadır (Isa vd., 2007).

Çözeltiden adsorpsiyonda, adsorplayıcı-adsorplanan sisteminin uygunluğu, sisteme ilişkin Langmuir çizgisel izoterminden belirlenen *b* sabitinden yararlanarak hesaplanan boyutsuz ayırma faktörü R_L parametresi (Denklem 1.6) aracılığıyla da tespit edilmektedir.

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_o} \quad (1.6)$$

R_L değeri, adsorpsiyon izoterm şeklinin doğasını ve adsorpsiyonun uygun olup olmadığını göstermektedir. Bu değerin 0 olması, adsorpsiyonun tersinmez olduğu, 0 ile 1 arasında bir değere sahip olması adsorpsiyon olayının kendiliğinden gerçekleştiği ve 1'den büyük olması adsorpsiyonun elverişsiz olduğunu göstermektedir (Koyuncu ve Güzel, 2021).

1.3 Süperkapasitörler Hakkında Genel Bilgiler

Kirlilik, küresel ısınma, yakıt maliyetlerinin artması ve jeopolitik kaygılar, modern toplumların fosil yakıtlara olan bağımlılığı ile ilgili problemler arasında yer almaktadır. Bu sorunlar, diğer enerji kaynakları ve depolama teknolojilerinin geliştirilmesi yoluyla azaltılabilir. Sonuç olarak, yüksek güçlü ve yüksek enerji yoğunluklu depolama sistemlerine ilgiyi artırmıştır (González vd., 2016).

Son yıllarda enerji depolama araçlarında biri olan süperkapasitörlere ilgi oldukça artmıştır. Süperkapasitörler olarak adlandırılan ultrakapasitörler veya elektrokimyasal kapasitörler, enerji depolama ve dönüştürme sistemlerinde önemli bir rol oynamaktadır. Süperkapasitörler, pillerden daha yüksek güç yoğunluğu ve geleneksel dielektrik kapasitörlerden daha yüksek enerji yoğunluğu sağlayabilen elektrokimyasal enerji depolama cihazlarıdır. Süperkapasitörler, özellikle hızlı şarj-deşarj, geniş sıcaklık aralığında çalışma ve oldukça uzun çevrim ömrü açısından büyük avantajlara sahiptir. Ancak pillere kıyasla düşük enerji yoğunluğuna sahip olabilirler (Borenstein vd., 2017). Bu nedenlerden dolayı süperkapasitörler, piller ve geleneksel dielektrik kapasitörler arasındaki boşluğu doldurur. Bir süperkapasitör iki elektrot, bir elektrolit ve iki elektrotu elektriksel olarak izole eden bir ayırıcıdan oluşmaktadır. Süperkapasitörler, forkliftler, yük vinçleri ve elektrikli araçlar gibi enerji geri kazanım kaynakları, güç kalitesinin iyileştirilmesi gibi kısa yük döngüsü ve yüksek güvenilirlik gerektiren alanlarda en iyi şekilde kullanılabilir. Süperkapasitörlerin gelecek vaat eden uygulamaları arasında yakıt hücreli araçlar ve düşük emisyonlu hibrit araçlar yer almaktadır. Eşsiz nitelikleri ile süperkapasitörler, piller veya yakıt hücreleri ile kullanıldıklarında, frenlemeden gelen enerjiyi depolamak için yüksek güç kapasitesi sağlayan geçici enerji depolama cihazları olarak hizmet edebilirler (Iro vd., 2016).

Süperkapasitörler, elektrokimyasal çift tabaka kapasitörler (EDLC), psödokapasitörler ve hibrit kapasitörler olmak üzere üç ana gruba ayrılırlar. EDLC'ler elektrot, olarak karbonlu metaryaller kullanılarak yapılır. EDLC'ler, elektrolit ve elektrot arasında yük transferi olmadığı için Faradaik olmayan süreçlerle hiçbir kimyasal veya bileşim değişikliği meydana gelmez. Bu nedenle, EDLC'lerde şarj depolaması, çok yüksek döngü stabiliteleri elde etmelerini sağlayan tersinir bir süreçtir (Kiamahalleh vd., 2012). EDLC'ler, elektrolitik kapasitörlerde de bulunan çift elektrik yükü katmanı etkisine dayanır. İki metalik elektrota sahiptir ve aralarında elektriksel teması önlemek için ayırıcı adı verilen elektriği iletmeyen bir malzeme tabakası yerleştirilir. Ayırıcı gözenekli bir malzemedir, böylece gözeneklerine sıvı elektrolit nüfuz eder. İki elektrot arasına voltaj uygulandığında, bir elektrotun iç yüzeyinde oluşan bir pozitif yük tabakası elektrolitten negatif iyonların çekilmesine ve diğer elektrotun iç yüzeyinde bir negatif yük tabakası elektrolitten pozitif iyonların çekilmesine neden olur. Böylece, iç elektrot yüzeyinde bir elektrik çift tabakası oluşturulur ve dielektrik malzemeye

dayalı diğer geleneksel kapasitörlere kıyasla yüksek kapasitans değerine ulaşılır. Çünkü iki elektrik zıt yükü tabakası arasındaki mesafe düşüktür (Obreja, 2008). Elektrot malzemesi, bir süperkapasitördeki en önemli bileşendir. Genel olarak, aktif karbon, kserojeller, karbon nanotüp, karbon nanofiberler, grafen ve karbürden türetilen karbonlar gibi karbon bazlı gözenekli malzemeler, yüksek spesifik yüzey alanları ve iyi iletkenlikleri nedeniyle EDLC'de elektrot malzemesi olarak kullanılmaktadır (Chodankar vd., 2020). Bir süperkapasitör elektrot malzemesi olarak karbonun çekiciliği, kimyasal ve fiziksel özelliklerin benzersiz bir birleşiminden kaynaklanmaktadır. Yüksek iletkenlik, yüksek yüzey alanı, iyi korozyon direnci, yüksek sıcaklık kararlılığı, kontrollü gözenek yapısı, kompozit malzemelerde işlenebilirlik ve uyumluluk ve nispeten düşük maliyet bu özellikler arasında yer almaktadır (Pandolfo ve Hollenkamp, 2006). Süperkapasitör elektrotların hazırlanmasında akım toplayıcı, karbonlu materyalleri bir arada tutmak için bağlayıcı, iletkenlik artırıcı, elektrotları ayırmak için elektrot arasına kullanılan ayırıcı ve elektrolit kullanılmaktadır. EDLC'lerde elektrolitler genel olarak sulu, organik, oda sıcaklığı iyonik sıvılar ve katı elektrolitler olarak dört gruba ayrılır. Sulu elektrolitler olarak en sık kullanılan 1 M H_2SO_4 ve 6 M KOH'dır. Bununla birlikte NaCl, NaF, $NaSO_4$, KCl gibi çözeltilerde kullanılmaktadır. Organik elektrolitler, genellikle yüksek iletkenlikleri ve çözünürlükleri sebebiyle PF_6^- ve BF_4^- anyonlarını içeren tetraalkaliamonyum tuzları, organik çözücü ortamına eklenerek hazırlanır. En yaygın kullanılan organik çözücüler, propilen karbonat ve asetonitrildir. Oda sıcaklığı iyonik sıvı olarak son zamanlarda en çok 1-etil-3-metilimidazolyumbis (triflorometilsulfonilimit) kullanılmaktadır. Katı halde yüksek iyonik iletkenlik gösteren, hidrojel-polimerler gibi bileşikler katı elektrolit olarak kullanılmaktadır (İnal, 2016).

Psödokapasitör, faradaiktir, redoks reaksiyonlarına girer, yani elektrolit ve elektrot arasında yük transferi gerçekleşir. Bu faradaik süreç, EDLC'lerden daha yüksek enerji yoğunluklarına sahip psödokapasitörlere yol açar. Bu tip kapasitörün elektrot malzemelerinin çoğu, metal oksitleri, metal katkılı karbon ve iletken polimerleri içerir. Bununla birlikte, psödokapasitörler de daha kısa bir çevrim döngüsüne ve güç yoğunluğuna sahiptir. Bu sonuçlar, kapasitörlerdeki redoks reaksiyonları nedeniyle oluşur. Psödokapasitörlerde elektrot malzemesi olarak başta RuO_2 olmak üzere CoO,

TiO_2, MnO_2, Cr_2O_3, Co_2O_3, CuO_2 In_2O_3 gibi geçiş metal oksitleri veya polianilin, pilipirol, politiyofen gibi iletken polimerlerler kullanılmaktadır (Najib ve Erdem, 2019).

Hibrit kapasitörler, EDLC ve psödokapasitörlerin bir birleşimidir. Hibrit kapasitörler, güç yoğunluğunu değiştirmeden enerji yoğunluğunda geliştirilmiş performansları ile son yıllardan sıkça kullanılmaktadır. EDLC ve psödokapasitörlere kıyasla daha yüksek spesifik kapasitans sağlar. Genel olarak, hibrit kapasitörlerin asimetrik davranışı, ilgili kapasitans değerlerinde bir geliştirici görevi görür. Her ikisinin bir birleşimi, yani pil benzeri elektrotun enerji kaynağını aynı hücrede kapasitör benzeri elektrotun güç kaynağı ile birleştirerek sunar. Hibrit kapasitörler, farklı malzemelerden yapılmış iki farklı elektrottan oluştuğunda, bireysel olanlardan daha iyi elektrokimyasal davranış gösterir (Muzaffar vd., 2019). Hibrit kapasitörler, psedokapasitif materyal ve karbonlu materyallerin kompoziti kullanılarak simetrik olarak, ya da bir elektrota psedokapasitif materyal, diğerine karbonlu materyal kaplanarak asimetrik olarak hazırlanabilir (İnal, 2016).

Süperkapasitörlerin performansları CV, GCD ve EIS teknikleri kullanılarak incelenir. CV, çok yönlülüğü nedeniyle elektrokimyasal analizde yaygın olarak kullanılan tekniklerden arasında yer almaktadır. Burada akım, potansiyelin seçilen limitler arasında (pozitiften negatife ve negatiften pozitife) ileri geri süpürülmesiyle kaydedilmektedir. CV'den elde edilen bilgiler, materyalin elektrokimyasal davranışı hakkında bilgi edinmek için kullanılmaktadır. Döngüsel bir voltamogramın grafik analizi, elektrotun kapasitif davranışını öngören, materyalin indirgeme ve oksidasyon tepe noktaları olan redoks tepelerini verir. Bu nedenle, materyalin oksitlenme ve indirgenme potansiyeli bulunmaktadır. CV eğrisini doğru bir şekilde analiz ederek, sistem davranışı (tersinir, tersinmez veya yarı-tersinir) ile birlikte materyal ve özellikleri (kapasitif doğa vb.) ile ilgili birçok önemli sonuca varılabilir (Kim vd., 2016). GCD, bir materyalin dayanıklılığını veya bir elektrokimyasal hücrenin kararlılığını belirlemek için kullanılan bir analiz tekniğidir. GCD, temel olarak, belirli bir potansiyel pencerede sabit bir akım yoğunluğunda (A/g) birkaç bin çevrim için birden çok kez gerçekleşmektedir. Her döngü bir şarj-deşarj döngüsüdür. Teknik, temel olarak, bir malzemenin çok sayıda döngü için döngü kararlılığını kontrol etmek

için kullanılmaktadır. Şarj-deşarj oranı birçok parametreyi etkilemektedir. Kapasitans, şarj-deşarj oranından etkilenen bir parametredir. Bu nedenle, şarj-deşarj hızı, EDLC cihazlarının ve diğerlerinin performansında çok önemli bir rol oynamaktadır. Hızlı şarj oranları, daha düşük cihaz kapasitansı değeri ve daha düşük enerji yoğunluğu ile sonuçlanmaktadır. Bu nedenle, hem galvanostatik döngü hem de CV teknikleri ile karşılaştırılabilir kapasitans sonuçları verdiğinden, daha hızlı olana göre daha yavaş bir şarj hızı tercih edilmektedir (Choudhary vd., 2017). EIS, frekans bağımlılığı ve eşdeğer seri direnç gibi kapasitör performansı hakkında ek bilgiler sağlamaktadır. EIS analizi, omik direncin eşdeğerine karşılık gelen gerçek (Z_{re}) ve dirençli olmayan elemanları yansıtan hayali bileşenler (Z_{im}) ile Nyquist olarak adlandırılan bir grafikle sonuçlanmaktadır. Tipik bir EIS eğrisi, yani Nyquist grafiği, yüksek frekans bölgesinde tek bir yarım daireden ve düşük frekans bölgesinde eğimli bir çizgiden oluşmaktadır. Direncin büyüklüğü yarım dairenin yarıçapından tahmin edilebilirken, difüzyon daha düşük frekanslarda doğrusal alan ile karakterize edilmektedir. Empedans spektrumları her zaman makinenin yeteneğine bağlı olarak geniş bir 1mHz-1MHz frekans aralığında ölçülmektedir (Hu, 2008).

1.4 Nanogözenekli Karbonlu Materyaller Hakkında Genel Bilgiler

1.4.1 Biyokütle

Biyokütle, jeojenik ve antropojenik işlemlerle üretilen doğal ve karmaşık organik-inorganik fosil olmayan katı üründür. Fotosentez yoluyla büyüyen kara ve su bazlı bitki örtüsünden, hayvan ve insan gıda sindiriminden, doğal bileşenlerin işlenmesi yoluyla elde edilen ürünlerdir (Vassilev vd., 2010). Bu materyallerden elde edilen adsorplayıcılara biyosorplayıcı denir. Biyosorplayıcılar temel olarak bakteri, mantar, maya, alg, endüstriyel atıklar, tarımsal ve diğer polisakkarit malzemeleri gibi kategorilerde sınıflandırılabilir (Wang ve Chen, 2009). Biyosorplayıcı üretimi için herhangi bir işlem gerekmemektedir. Sadece biyokütlenin yıkanıp kurutulduktan sonra uygun boyuta getirilmesi gerekmektedir. Aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddelerin hepsi biyosorplayıcı içinde kullanılabilir. Biyosorplayıcının en büyük avantajı ucuz, bol miktarda bulunabilmesidir. Düşük adsorplama kapasitesi ve yeniden kullanılabilirliğini düşük olması dezavantajlarıdır. Tarımsal yan ürünler çoğunlukla lignin ve selülozun yanı sıra alkoller, aldehitler, ketonlar, karboksilatlar fenoller ve eterleri gibi grupları içeren polar fonksiyonel gruplara sahip bileşiklerden

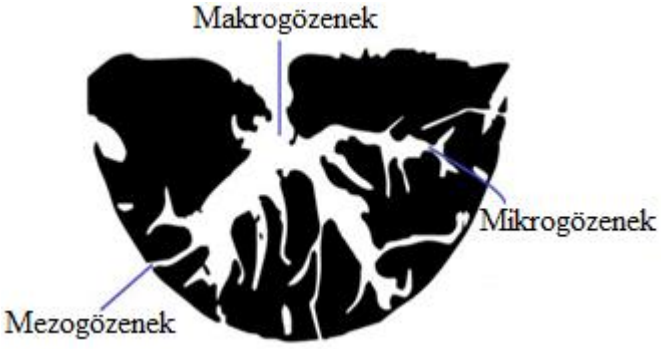
oluşmaktadır. Bu gruplar, çözeltideki hidrojen iyonlarının su kirletici iyonları ile yer değiştirmesi yoluyla veya bu gruplardan bir elektron çifti vererek çözeltideki iyonlarla kompleksler oluşturarak kirleticileri bağlayabilir (Lesmana vd., 2009).

1.4.2 Aktif Karbon

Aktif karbonlar (AK), oldukça gelişmiş gözeneklilik, geniş yüzey alanı, yüzey kimyasının değişken özellikleri, ısıl kararlılığı gibi özelliklere sahip olan nanogözenekli karbonlu materyaller grubu içinde yer almaktadır (Dias vd., 2007). Bu çok yönlü özelliklerinden dolayı AK'ler atık su arıtma, çözücü geri kazanımı, hava kirliliği kontrolü, elektrot malzemesi, gıda işleme, metal geri kazanımı, koku/tat iyileştirme, kimyasal, ilaç endüstrileri, kataliz, elektokimyasal hücreler gibi birçok uygulama alanında başarılı bir şekilde kullanılmaktadır (Yuen ve Hameed, 2009). Endüstriyel, çevresel ve diğer alanlardaki farklı gereksinimleri karşılamak için günümüzde toz ve granül şeklinde AK'ler üretilmektedir.

AK'ler, belirli fiziksel ve kimyasal özelliklere bağlı olarak birbirinden ayırt edilmektedir. En önemli fiziksel özellikleri, yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımıdır. Bu özellikler yüzey alanı ve gözeneklilik ölçüm cihazı kullanılarak 77 K sıcaklığında azot gazı adsorpsiyon-desorpsiyon verilerinden belirlenmektedir. Literatürlerde AK'nin yüzey alanı ve gözenekliliği için belirli değerler ile sınırlamalar mevcuttur. Fakat böyle bir sınırlama yapmak günümüz şartlarında mümkün değildir. AK'nin yüzey alanı kesin olmamakla birlikte ortalama 500-1500 m^2/g arasında değişmektedir. Özel kullanım alanları için çok daha yüksek yüzey alanlı AK'ler üretilmektedir. Ayrıca çeşitli üretim işlemleri sonucu istenilen yüzey alanı ve gözenek tipine sahip AK üretilebilir. IUPAC tarafından, adsorplayıcılar için gözenek büyüklüğüne göre üç ana gruba ayırmıştır (Sing vd., 1985).

1) Makrogözenekler (> 50 nm)
2) Mezogözenekler (2-50 nm)
3) Mikrogözenekler (< 2 nm)
    a) Süper-mikrogözenekler (0,7-2 nm)
    b) Ultra-mikrogözenekler (< 0,7 nm)

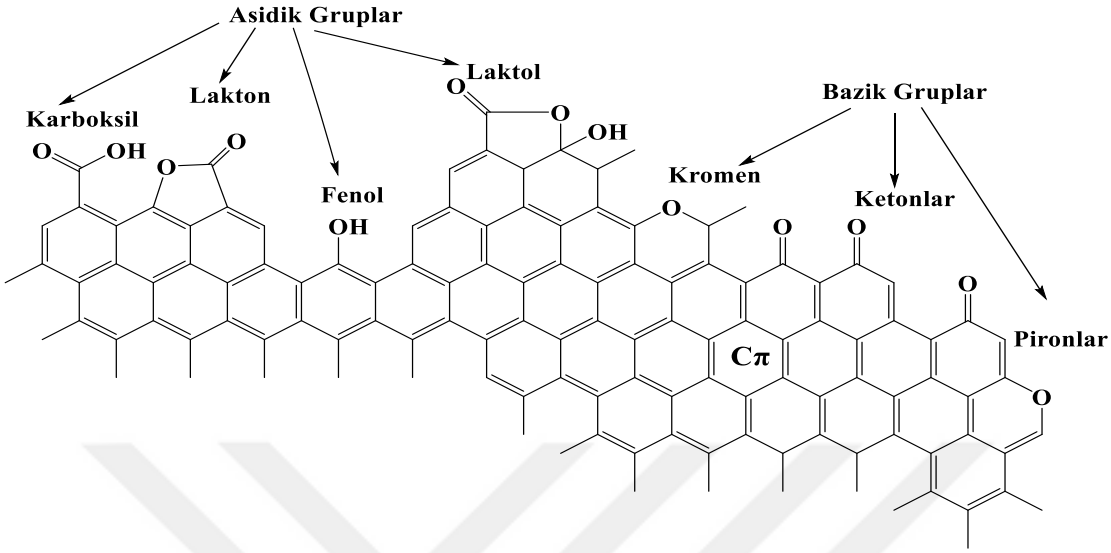


Şekil 1.4 Aktif karbonun gözenek yapısı (Baby vd., 2019)

Mikrogözenekler, AK'nin yüksek yüzey alanlarına en çok katkıda bulunan gözenek yapısıdır. Gazlar, çoğu çözücü gibi küçük boyutlu moleküller için yüksek adsorplama kapasitesi sağlamaktadır. Mezogözenekler, daha büyük moleküllerin adsorpsiyonu için önemlidir ve makrogözeneklerle birlikte, parçacıkların mikrogözeneklere taşınmanına yardımcı olmaktadır (Reinoso ve Sabio, 1998).

Kimyasal özellikleri, büyük ölçüde, heteroatomların, yani AK yapısında bulunan oksijen, azot, hidrojen ve kükürte bağlıdır. Bu elementlerin türü ve miktarı, ya hammaddenin doğasına bağlı ya da karbonizasyon işleminden kaynaklanmaktadır. Bu heteroatomlardan oluşan yüzey fonksiyonel grupları ve karbon yapısının delokalize elektronları, AK yüzeyinin asidik veya bazik karakterini belirlemektedir. Yüzey asidik karakteri, oksijen içeren yüzey gruplarıyla yakından ilişkilidir. Esasen bazal düzlemin dış yüzeyinde veya kenarında bulunan bu gruplar, AK'nin kimyasal doğasına katkıda bulunur. Yüzeyinde tespit edilen bazı oksijenli fonksiyonel gruplar, karboksilik, lakton, fenol, karbonil, piron, kromen, kinon ve eter gruplarını içermektedirler. Bu gruplar Şekil 1.5'da gösterilmiştir. Karboksilik gruplar ayrıca karboksilik anhidrit formunda da bulunabilir. Yüzey oksijenli fonksiyonel grupları kimyasal özelliklerine göre asidik, bazik, nötr olmak üzere üç sınıfa ayrılabilir. Karboksilik asit veya karboksilik anhidrit, lakton ve fenolik hidroksil gibi fonksiyonel gruplar, yüzey asitliğinin kaynakları olarak kabul edilmiştir (Feunte vd., 2003). AK'nin bazikliği protonları çeken karbon aromatik halkalarının rezonans π elektronları ve protonlara bağlanabilen bazik yüzey grupları (azot içeren gruplar) ile ilişkilendirilmektedir. Kromen, keton ve piron gibi bazı oksijenli fonsiyonel gruplar yüzey bazlığına katkıda bulunabileceği öne sürülmüştür. Bununla birlikte, AK'lerin temel karakteri, öncelikle

grafen katmanlarının delokalize elektronlarından kaynaklanmaktadır (Shafeeyan vd., 2010).



Şekil 1.5 Aktif karbonun yüzeyinde yer alan yüzey fonksiyonel gruplar (Feunte vd., 2003)

AK üretimi için yüksek karbon içeriğine ve düşük inorganik maddeye sahip herhangi bir ucuz malzeme, hammadde olarak kullanılabilir. Hammaddenin yenilenebilir, büyük miktarlarda yaygın olarak bulunur olması, yüksek karbon ve düşük kül içeriğine sahip olması gerekmektedir. Bu amaçla, son zamanlarda düşük maliyetli AK'lerin üretimi için tarımsal yan ürünleri değerlendirilmektedir. Ayrıca bu maddelerin yüksek miktarda uçucu madde miktarına içermesi nedeniyle AK matrisi içinde oldukça gözenekli yapılar oluşturmak için ideal olduğu gözlenmiştir (Lua vd., 2006). Buğday kabuğu, mısır samanı, zeytin çekirdeği, küspe, huş ağacı, miscanthus, ayçiçeği kabuğu, kolza, pamuk atıkları, zeytin atıkları, çam kozalağı, okaliptüs, şeker kamışı küspesi, badem kabuğu, şeftali çekirdeği, üzüm çekirdeği, saman, yulaf kabuğu, mısır kabuğu, kayısı çekirdeği, pamuk sapı, kiraz çekirdeği, fıstık kabuğu, fındık kabuğu, pirinç kabuğu, mısır koçanı, mısır kabukları, ceviz kabukları gibi tarımsal atıklar başarılı bir şekilde AK'lere dönüştürülmüştür (Ioannidou ve Zabaniotou, 2007).

AK üretiminde, genellikle kimyasal, fiziksel ve fiziko-kimyasal aktivasyon yöntemleri kullanılmaktadır. AK'lerin fiziksel ve kimyasal özellikleri üretim esnasında kullanılan hammaddenin kimyasal bileşimi, kimyasal aktivatörün türü, aktivatör emdirme oranı, karbonizasyon sıcaklığı, karbonizasyon süresi ve diğer çeşitli faktörlere bağlıdır

(Gayathiri vd., 2022). Fiziksel aktivasyon, hammadde önce 400-850 ^{o}C sıcaklık arasında karbonize edildikten sonra su buharı veya karbondioksit gazı aktivasyonuyla gerçekleştirilmektedir. Su buharı aktivasyonu esnasında olası tepkimeler Denklem 1.7 ve 1.8'deki gibidir (Liu vd., 2015).

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2 \quad (1.7)$$

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \quad (1.8)$$

Aktivasyon işlemi sırasında su buharı ve karbon arasındaki tepkimeler ile uçucu maddelerin ve katranın uzaklaşması sonucu yeni mikrogözeneklerin oluşması ve mevcut gözeneklerin daha da genişlemesi şeklinde etki yapmaktadır (Cagnon vd., 2003).

Karbondioksit gazı, temiz ve kullanımı kolay bir aktivatör olması nedeniyle genellikle tercih edilmektedir. Bu aktivasyon esnasında olası tepkimeler Denklem 1.9 ve 1.10'deki gibidir (Hadi vd., 2015).

$$C + CO_2 \rightarrow 2CO \quad (1.9)$$

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2 \quad (1.10)$$

Kimyasal aktivasyonda ise hammadde bir kimyasal aktivatör ile emdirme işlemi yapıldıktan sonra inert bir atmosfer altında ısıtma işlemi yapılarak gerçekleştirilir. Kimyasal aktivasyon işlemi sırasında aktivatör olarak birçok kimyasal reaktifler kullanılmaktadır. Bunlar, asit-baz teorisine ve aktivasyon mekanizmasına göre, bazik, asidik, nötr ve kendi kendini aktive eden aktivatörler olarak sınıflandırılmaktadır. Farklı kimyasal aktivatörler hammaddenin, selülozik bileşenlerini (selüloz, hemiselüloz, lignin veya polisakkarit) çözebilmekte ve çapraz bağların oluşması gibi çeşitli aktivasyon mekanizmalarına yol açmaktadır. Bu mekanizmalar farklı gözenekli yapılı AK'lerin oluşmasına neden olmaktadır (Gao vd., 2020; Yahya vd., 2015). En sık uygulanan alkali aktivatörler alkalilik derecesine bağlı olarak üç grupta sınıflandırılmıştır. Birincisi, KOH ve NaOH dahil olmak üzere güçlü bazik

aktivatörlerdir. İkincisi, orta bazik aktivatörler olan K_2CO_3 ve Na_2CO_3'ü içermektedir. Üçüncüsü, K_2SiO_3, Na_2SiO_3, $K_2B_4O_7$, $Na_2Al_2O_4$, $C_4H_6K_2O_7$, CH_3COOK, $K_2C_2O_4$, $C_6H_5K_3O_7$, K_3PO_4 olmak üzere güçlü bazların ve zayıf asitlerin tuzları olarak da bilinen zayıf bazik aktivatörlerdir. Bunlardan KOH hammaddenin doğasına da bağlı olarak nispeten daha yüksek yüzey alanı ve gelişmiş mikrogözenekli AK üretimi sağlamaktadır. Asidik aktivatörler arasında, $H_4P_2O_7$, H_3PO_4, HPO_3, $H_6P_4O_{13}$, $C_6H_{18}O_{24}P_6$, H_2SO_4, HNO_3, H_2O_2 , $[(NH_4)_3PO_4]_n$, $C_3H_9O_4P$, $C_{12}H_{27}O_4P$, $C_{18}H_{15}R_3O_4P$, $C_{24}HP_4$ yer almaktadır. Bunlarda H_3PO_4 en çok kullanılan asidik kimyasal aktivatördür. H_3PO_4 gelişmiş mikro ve mezogözenekli AK üretiminde etkilidir. Nötr aktivatörler arasında $ZnCl_2$, $FeCl_3$, $CaCl_2$, $MgCl_2$, KCl, NH_4Cl, K_2SO_4, $KMnO_4$, $KHC_4H_4O_6$, $NaNH_2$, NaH_2PO_4, KH_2PO_4 yer almaktadır (Gao vd., 2020; Heidarinejad vd., 2020).

Kimyasal aktivasyon, fiziksel aktivasyona göre daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi, yüksek yüzey alanı, iyi gelişmiş mikrogözeneklilik ve fiziksel aktivasyona kıyasla mineral madde içeriğinde azalma olması AK üretiminde daha fazla avantaj sağlamaktadır. Ancak kimyasal aktivasyonda, kimyasal aktivatörlerden kaynaklanan safsızlıkları gidermek için yıkamaya ihtiyaç duyulması ve ayrıca kimyasal aktivatörün koroziflik özellikleri gibi bazı dezavantajları da vardır (Yahya vd., 2015).

Fiziko-kimyasal aktivasyon, hem fiziksel hem de kimyasal aktivasyonu içeren bir yöntemdir. Fiziko-kimyasal aktivasyon bir aktivatör ile emdirilmiş hammadde inert atmosferde aktive edildikten sonra belli bir sıcaklıkta oksitleyici bir gaz (karbondioksit, hava veya buhar gibi gazlar veya bu gazların bir karışımı) atmosferi altında fiziksel bir aktivasyon adımını içermektedir. Fiziko-kimyasal aktivasyonun avantajları, yüksek yüzey alanı, yüzey modifikasyonu ve gelişmiş gözeneklilik olarak sıralanabilir. Bu yöntemin dezavantajı kimyasal aktivasyonda olduğu gibi işlem sonrası yıkama ve daha uzun üretim süresinden dolayı enerji tüketiminin fazla olmasıdır.

1.4.3 Biyokarbon

Biyokarbon, fiziksel aktivasyonun ilk adımında nispeten daha düşük sıcaklıklarda, inert bir atmosferde hammaddenin karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürüne verilen addır. Bunların üretimini etkileyen en önemli parametreler karbonizasyon sıcaklığı, karbonizasyon süresi, inert gazın akış hızı ve ısıtma hızıdır. Bu tez çalışması kapsamında üretilen bu ürün "Pirolitik biyokarbon" ve fiziksel aktivasyonun ilk adımında elde edilen biyokarbonun 800 ^{o}C sıcaklıkta CO_2 atmoseferinde üretilmesi sonucu oluşan biyokarbon "CO_2 ile fiziksel olarak aktive edilmiş biyokarbon" olarak adlandırılacaktır. Düşük sıcaklıklarda üretilen biyokarbonlar genellikle daha fazla yüzey fonksiyonel gruplarına sahiptirler. AK'ye göre daha düşük yüzey alanına ve gözenekliliğe sahip olmalarına karşın maliyet açısından daha uygundurlar.

1.4.5. Manyetik biyokarbon

Nanogözenekli karbonlu materyallerin çözeltiden adsorpsiyonda gerek ortamda ikincil bir kirlilik oluşturmaması ve gerekse adsorpsiyon sonrası yeniden kullanılabilirliğini test etmek için yapılan desorpsiyon çalışmalarında materyal kaybını önlemek üzere ortamdan bir mıknatısla uzaklaştırmak için manyetik özellik kazandırılmaktadır. Karbonlu materyallere manyetik özellikler kazandırmak için ön koşul, bunların metal oksit nanoparçacıkları ile birleştirmektir. Bu amaçla genellikle demir (Fe), nikel (Ni) ve kobalt (Co) bazlı bileşikler metalik öncüler olarak kullanılmaktadır. Nispeten düşük maliyet, büyük kullanılabilirlik ve manyetik özellik kapasitesi nedeniyle, demir bazlı bileşikler, özellikle demir tuzları daha yaygın olarak kullanılmaktadır (Rocha vd., 2020). Oluşabilen on altı farklı demir oksit, hidroksit ve oksihidroksit arasında manyetit (Fe_3O_4) ve maghemit (γ-Fe_2O_3) oda sıcaklığında en yüksek ferrimanyetik özellikler sergilemektedirler (Cornell vd., 2003).

Manyetik nanoparçacıklar piroliz, mikrodalga, hidrotermal ve birlikte çöktürme yöntemleri ile üretilmektedir. Piroliz yönteminde biyokarbon ve geçiş metalleri içeren bir çözelti uygun oranlarda karıştırılarak belirli bir karbonizasyon sıcaklığında karbonizasyonu sonucu elde edilir. Hidrotermal yönteminde de piroliz yöntemde olduğu gibi biyokarbon ve geçiş metalleri içeren bir çözelti belirli bir hidrotermal sıcaklığında elde edilir. Bu her iki yöntemde de geçiş metallerini içeren çözelti aynı zamanda kimyasal aktivatör olarak da etki yapmaktadır. Mikrodalga yönteminde önce

biyokarbon ve geçiş metalleri içeren bir çözelti karıştırılır ve ortama uygun baz ilavesi yapıldıktan sonra hazırlanan örnek mikrodalga ışınlarına maruz bırakılarak manyetik biyokarbon üretilmektedir. Birlikte çökeltme yöntemiyle üretilen manyetik biyokarbonlar, biyokarbonun geçiş metalleri içeren bir çözelti içinde dağıldıktan sonra ortama uygun bazın ilave edilmesiyle gerçekleşmektedir.

Manyetik demir oksit nanoparçacıkları paramanyetik, süperparamanyetik ve ferromanyetik olmak üzere üç ana sınıfa ayrılmaktadır. Bir malzemeye manyetik alanın uygulandığında malzeme manyetize olur, ancak manyetik alan kaldırıldığında bu manyetizasyon sıfıra yaklaşır. Bu tür malzemelere paramanyetik malzemeler denir. Buna karşılık, ferromanyetik malzemeler, manyetik alanın yokluğunda kalan bir manyetizasyona sahiptir. Süperparamanyetik malzemeler ferromanyetizma ve paramanyetizma özelliklerine sahip malzemelerdir (Jabbar vd., 2022).

Genellikle yapısında bir veya daha fazla metal içeren ve ferrimanyetizma özellikleri sergileyen ferrit bazlı nanomalzemeler bir demir oksit olarak tanımlanır. Ferritler kristal yapılarına ve manyetik özelliklerine bağlı olarak farklı gruplara ayrılır. En bilinen ferrit sınıfları, heksaferrit ($BaFe_{12}O_{19}$ ve $SrFe_{12}O_{19}$), ortoferrit ($MFeO_3$), granat ($M_3Fe_5O_{12}$), (burada M nadir toprak katyonlar anlamına gelir) ve spinel ferritleridir. Spinel ferritleri, genel kimyasal formül AB_2O_4 ile temsil edilir. Burada A ve B, sırasıyla tetrahedral ve oktahedral bölgelere yerleştirilmiş metal katyonlardır. Aslında bileşiğin spinel ferrit olarak adlandırılabilmesi için kimyasal formülde en az demir (Fe^{3+}) bulunması gerekmektedir. Spinel ferritlerinin en yaygın örnekleri MFe_2O_4 ile temsil edilir. Burada M, Co^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+} ve Zn^{2+} gibi oksidasyon durumu +2 olan herhangi bir metal olabilir (Masunga vd., 2019).

Manyetik özellik kazandırmak için öncü metaller olarak genellikle Fe^{3+} ve Fe^{2+} kullanılır. Ayrıca, üretilen Fe_3O_4 genellikle kararsızdır ve kolayca Fe^{2+} ve γ-Fe_2O_3'e dönüştürülür. Birlikte çöktürme ile manyetik biyokarbon üretme yöntemi basit, yönetilebilen ve elde edilen ürün yüksek saflığa sahiptir (Feng vd., 2021). Oluşum mekanizması Denklem 1.11 ve 1.12'de verilmiştir.

$$Fe^{2+} + 2Fe^{3+} + 8OH^- \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2O \quad (1.11)$$

$$Fe_3O_4 + 2H^+ \rightarrow \gamma\text{-}Fe_2O_3 + Fe^{2+} + H_2O \quad (1.12)$$

Öte yandan maghemit (γ-Fe_2O_3), manyetit (Fe_3O_4) ve hematit (α-Fe_2O_3) yapı ve bileşimi arasında bir karışımdan oluşur ve bu, her ikisinin yapıları arasındaki benzerliği yansıtır. Ayrıca maghemit kırmızımsı kahverengi bir renge sahiptir ve manyetit ayrışmasının bir ürünü olarak toprakta oluşur (Wang vd., 2008).

Manyetik malzemeler için başlıca önemli manyetik özellikler, doygunluk manyetizasyonu (Ms), manyetik anizotropi, kalıcı manyetizasyonu (Mr) ve zorlayıcı (Hc) alandır. Manyetik malzemelerin, parçacık manyetizasyonu, başarılı manyetik ayırma için önemli bir faktörü temsil eder ve genellikle maksimum manyetik gücün bir ölçüsü olan doygunluk manyetizasyonu ile ifade edilir (Singh vd., 2012). Manyetik anizotropi, manyetik özelliklerin tercih edilen bir kristalografik yöne bağımlılığı olarak tanımlanır. Tek bir kristaldeki manyetik momenti manyetizasyonun kolay yönünden zor yönüne saptırmak için gereken enerjidir (Sajjia vd., 2022). Kalıcı manyetizasyon, bir manyetik alan uygulandıktan sonra manyetik alan kaldırıldığında geride kalan en büyük mıknatıslanma miktarını temsil eder. Zorlayıcı alan, ileri yönde doyurulduktan sonra manyetizasyonu sıfıra indirmek için gereken ters manyetik alan miktarını temsil eder (McHenry, 2011). Sulu çözeltiden adsorpsiyon sırasında hazırlanan adsorplayıcının çözelti ortamında ayrılmasında manyetik özelliğe sahip olması nedeniyle büyük avantajdır. Bir mıknatıs yardımıyla manyetik adsorplayıcının ayrılmasında kolaylık sağlamaktadır.

1.4.4 Hidrokarbon

Hidrotermal (HT) işlemler, biyokütleyi değerli bir ürüne veya biyoyakıta dönüştürmek için kullanılan önemli bir termokimyasal dönüşüm işlemidir. Hidrotermal işlemler nispeten yeni bir yöntem olmakla birlikte son yıllarda önem kazanmıştır (Tekin vd., 2014). Hidrotermal işlemler, hidrotermal karbonizasyon (HTC), hidrotermal sıvılaştırma (HTL) ve süper kritik su gazlaştırma (SCWG) olmak üzere üç ana gruba ayrılır. $150 \leq T \leq 250$ ^oC sıcaklık aralığındaki işlemler genellikle HTC olarak tanımlanır ve "hidrokarbon" olarak ifade edilmektedir. Bu tez çalışmasında "hidrolitik biyokarbon" olarak adlandırılacaktır. $250 \leq T \leq 370$ ^oC sıcaklık aralığındaki işlemler,

biyo-yağ üretimine odaklanan HTL olarak kabul edilir. T ≤ 400 ºC sıcaklığı olduğunda amaç, hammaddeden, özellikle maksimum hidrojen ve metan gazı üretimi elde etmektir. Bu gazlaştırma işlemine genellikle SCWG denir. Her proseste üç üründe farklı oranlarda eldesi mümkündür (Marzbali vd., 2021).

HTC işleminin fikri ve temeli, selülozun karbon açısından zengin bir malzemeye dönüşümünü tanımlayan Bergius ve Specht (1913) tarafından başlatıldı. Bu deneyler, kapalı bir kapta 250-310 ºC çalışma sıcaklığında ısıtılan selüloz ve su karışımı üzerinde gerçekleştirilmiştir. Katı siyah bir kalıntı olan son ürün, başarılı bir dönüştürme işlemini işaret ettiği görülmektedir (Jamari ve Howse, 2012). HTC, sürdürülebilir işleme koşulları nedeniyle çok işlevli karbonize malzemeler için ilgi çekici bir yol olarak ortaya çıkmaktadır. Karbonizasyon süreci sonucunda, hammaddeden daha yüksek enerji içeriği ve daha düşük O/C ve H/C oranlarına sahip malzemeler ortaya çıkmaktadır (Adolfsson vd., 2020).

HTC işlemi biyokütlenin 2-6 MPa arasındaki basınç altında 150-250 ºC sıcaklıkları arasında sınırlı veya oksijensiz ortamda birkaç dakikadan birkaç saate kadar olan sürede gerçekleşen bir ıslak termokimyasal işlem olarak bilinmektedir. Genellikle tepkime basıncı süreç içinde kontrol edilemez ve reaksiyon sıcaklığına karşılık gelen suyun (reaktörde olan) doymuş buhar basıncı ile otojenik yani kendiliğinden oluşan basınçtır (Kambo ve Dutta, 2015). HTC işlemi, hidrokarbon (karbon bakımından zengin katı madde), biyo-yağ (sıvı) ve az miktarda gazın salınması olmak üzere üç ürünün üretilmesine yol açmaktadır. İşlem koşulları, nihai ürünlerin özelliklerini ve yüzde dağılımını güçlü bir şekilde etkilemektedir (Goel vd,. 2021). Hidrokarbonlar yüksek oksijenli fonksiyonel gruplara sahiptirler.

Hidrokarbon, hammaddeden farklı bir kimyasal bileşime ve fiziksel görünüme sahiptir. Kimyasal bileşimdeki fark, HTC sırasında meydana gelen hidroliz, dehidrasyon, dekarboksilasyon, aromatizasyon ve yeniden yoğunlaştırmayı içeren tepkime mekanizmalarıyla açıklanır. Bu işlemler genel olarak bu sırayla gerçekleşse de ardışık bir şekilde gerçekleşmez. Bunun yerine, HTC sırasında aynı anda meydana gelirler ve birbirleriyle bağlantılıdırlar (Fang vd., 2018). Tüm bu işlemlerden hidroliz, HTC sırasında başlatılacak ilk adım olan en düşük aktivasyon enerjisine sahiptir.

Hidroliz, biyo-makromoleküllerin ester ve eter bağlarının su molekülleri ile parçalanması yoluyla biyokütlenin kimyasal yapısını bozmaktadır. Bu süreç, sıvı faza giren (oligo)sakaritler ve lignin parçalarını oluşturmaktadır. Lignin parçaları daha sonra fenollere hidrolize edilir, ancak sakkaritler HTC sırasında diğer kimyasal yolları ve ürünleri başlatmaya devam edebilir. Bu diğer mekanizmalar yoluyla oluşturulan ürünler de hidrolize uğrayabilir (Fakkaew vd., 2015, Fang vd., 2018).

Suyun faz diyagramında 374 ^{o}C sıcaklık ve 22,1 MPa basınç kritik noktadır. Su kritik noktanın altında, kritik altı su ve kritik noktanın üstünde, kritik üstü su olarak adlandırılır. Biyokütlenin HTC ön işlemi, suyun hala sıvı fazda olduğu ve biyokütlenin organik bileşiklerinin çözünürlüğünü artıran polar olmayan bir çözücü olarak işlev gördüğü kritik altı suda gerçekleştirilir. Yüksek sıcaklıkta ve yüksek basınçta su yüksek derecede iyonizasyona sahip ve asidik hidronyum iyonlarına (H_3O^+) ve bazik hidroksit iyonlarına (OH^-) ayrışmaya başlamaktadır. Bu nedenle hem asidik hem de bazik özellikler göstermektedir (Kambo ve Dutta, 2015).

HTC, kimyasal madde gerektirmediği ve malzemelerin kurutulmasıyla ilgili maliyetlerden kaçındığı için uygundur ve hidroliz ardından dehidrasyon ve parçalanma yoluyla biyokütlenin yüksek katma değerli organik bileşiklere dönüştürülmesine mükemmel şekilde izin vermektedir. Selüloz, hemiselüloz ve lignin genel olarak odun ve bitki biyokütlesinin ana makro moleküler bileşikleridir. Bu bileşiklerin HTC sonucu iki makro molekül, olan sırasıyla furfural ve 5-hidroksimetilfurfuralnin sentezi mümkündür. Ligninin HTC sonucu diğerlerinin yanı sıra, kozmetik ve aroma için kullanılan vanilin, gıda ve lezzet için bileşen olarak kullanılan siringaldehit gibi bazı değerli bileşikler de sentezlenebilir (Borrero-López vd., 2018). Biyokarbona oranla daha fazla oksijenli fonksiyonel gruplar içermektedir. Ayrıca, AK'ye oranla üretim maliyeti daha azdır.

1.5 Kırmızıbiber Hakkında Genel Bilgiler

Biber (*Capsicum*), patlıcangillerden (*Solanaceae*) tek yıllık otsu bir kültür bitkisidir. Biberin anavatanı tropikal Amerika olmakla birlikte, 1493 civarında Amerika'ya yaptığı efsanevi seyahatlerinden birinde biberi keşfeden ilk Avrupalının Christopher Columbus olduğu bilinmektedir (De, 2003). Biber, önce İspanya'dan İngiltere'ye,

daha sonra orta Avrupa ve diğer Avrupa ülkelerine girmiştir. Balkan ülkelerinden sonra Türkler tarafından Orta ve Kuzey Afrika ülkelerine tanıtılmıştır (Gülser vd., 2014). Biber hem ekonomik hem de kültürel olarak önemli bir yere sahiptir. Dünya mutfaklarında ve tüm bölgesel kültürlerde vazgeçilmez bir konumda yer almaktadır. Kırmızıbiber (*Capsicum annuum* L.), biber türleri arasında en çok tüketilendir. Kırmızıbiber ülkemizde taze olarak tüketilmekle birlikte toz biber, salça, közleme, sos, turşu, kurutmalık ve ana yemeklerin içerisinde değişik şekillerde değerlendirilmektedir. Yurt dışına ise taze, turşu, salça, kırmızı toz biber ve közlenmiş biber olarak ihraç edilmektedir (Keleş, 2005).



Şekil 1.6 Kırmızıbiber ve endüstriyel işlenmiş kırmızıbiber atığı

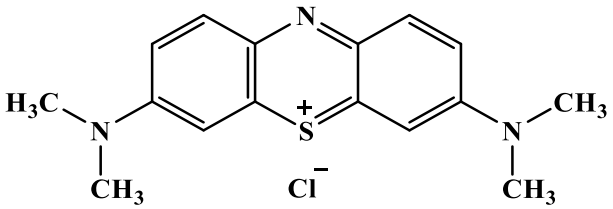
Ülkemizde kırmızıbiber en fazla biber salçası üretiminde kullanılmaktadır. Kırmızıbiber salçasının tüketimi, Türkiye yanında Meksika, Kore, Almanya, Belçika, Hollanda, İngiltere, Avustralya gibi Türk nüfusunun yoğun olduğu topluluklarda oldukça yaygındır (Bozkurt ve Erkmen, 2005). Kımızıbiber salçası ilk dönemlerde Adana, Diyarbakır, Gaziantep, Şanlıurfa ve bazı illerde çok yaygın olmamakla birlikte yöresel olarak günlük tüketim için evlerde üretilmekteydi. Son yıllarda artan kullanımla birlikte endüstriyel olarak modern tesislerde biber salçası üretimi yapan birçok kurumsal firma bulunmaktadır. Ve bu gelişen bir sektör haline gelmiştir.

Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) verilerine göre 2021 yılında yaklaşık olarak 3,1 milyon ton biber üretimi gerçekleşmiştir (www.tüik.gov.tr). Türkiye, Çin ve Meksika'dan sonra en büyük üçüncü biber yetiştiricisidir. Bu üretilen biber içerisinde yaklaşık 1,5 milyon tonu salçalık kırmızıbiber oluşturmaktadır. Salça üretiminde evsel

olarak yapıldığında yaklaşık %25, endüstriyel üretimde yaklaşık %15 oranında atık geriye kalmaktadır.

1.6 Çalışmada Kullanılan Su Kirleticileri Hakkında Genel Bilgiler

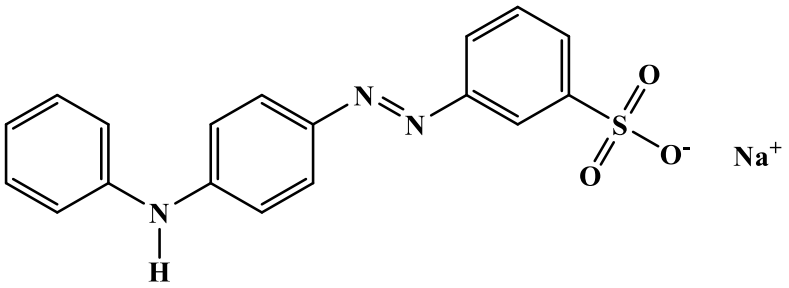
1.6.1 Metilen mavisi



Şekil 1.7 MM'nin molekül yapısı

MM (metiltiyonin klorür), IUPAC adı: 3,7-bis(dimetilamino)-fenazotiyonyum klorür, kimyasal formülü: $C_{16}H_{18}ClN_3S.3H_2O$ olan heterosiklik aromatik bir bileşiktir. Oksitlenmiş halde koyu mavi, indirgenmiş halde (lökometilen mavisi) renksiz olan katyonik (bazik) bir tiazin boyadır (Miclescu ve Wiklund, 2010). Suda, alkolde, kloroformda çözünebilen, oda sıcaklığında kokusuz ve koyu yeşil renkli bir katıdır. Pamuk ahşap ve ipek boyamada tüm boyar maddeler arasında renklendirme maddesi olarak en yaygın kullanılanıdır. Ayrıca nöroanatomi ve bakteriyolojide, redoks renklendirme maddesi olarak biyokimyasal çalışmalarda, melanom ve akciğer kanseri gibi çeşitli kanser türleri için antiseptik bir bileşik olarak hedefleme maddesi dahil olmak üzere bir dizi terapötik ve teşhis prosedürü için insan ve veterinerlik tıbbında kullanılmaktadır (Oz vd., 2011). Tıpta ve boyar madde endüstrisinde geniş kullanım alanlarının olmasına karşı, çok tehlikeli olmasa da çeşitli zararlı etkileri olabilir. Solunduğunda, ağızdan yutulduğunda yanma hissi yaratır ve mide bulantısı, kusma, ishal, gastrite, mide bağırsak sisteminde tahrişe ve kısa süreli hızlı veya zor nefes almaya neden olabilir. Kaza sonucu yüksek doz alımı karın ve göğüs ağrısı, şiddetli baş ağrısı, aşırı terleme, zihinsel karışıklık ve methemoglobinemi neden olabilir (Ghosh ve Bhattacharyya, 2002).

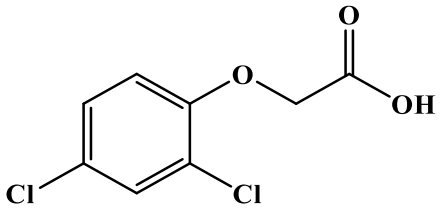
1.6.2 Metanil sarısı



Şekil 1.8 MS'nin molekül yapısı

MS (Asit sarı 36), IUPAC adı: Sodyum 3-[(4-anilinofenol)diazenil]benzen sülfonat, kimyasal formülü: $C_{18}H_{14}N_3NaO_3S$ olan suda çözünür sarı bir azo boyar maddedir. Gıda maddelerinde, tekstilde, kozmetikte ve zerdeçalda sarı renklendirici olarak ucuz ve bulunabilirliği nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır (Khan vd., 2020). Ayrıca olağanüstü redoks tersinirliği ve uygun maliyetli olması nedeniyle elektrot yüzeylerinde elektron transfer edici olarak da kullanılmaktadır (Roushani vd., 2019). MS, gerçek içeriği düşük olduğunda zerdeçalın ana aktif bileşiği olan kurkumin görünümünü taklit etmek için gıda maddelerinde ve özellikle zerdeçal tozunda sarı renklendirme maddesi olarak yaygın bir şekilde kullanılan bir boyar maddedir (Arabkhani vd., 2022). Bu nedenle gıda boyar maddesi olarak kullanılması dünya çapında yasaklanmıştır. Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (FAO), MS için kabul edilebilir günlük 0,0-0,3 mg/kg vücut ağırlığı alımını belirlemiştir. Toksikolojik olarak MS, FAO/WHO (Dünya Sağlık Örgütü) uzman komitesi tarafından bir C2 kategori maddesi olarak sınıflandırılmakta ve uzun süreli toksitesi hakkında neredeyse hiçbir bilginin mevcut olmadığı bir bileşik olduğu ifade edilmektedir (Dhakal vd., 2016). Ağız yoluyla alınması sonucu toksik methemoglobinemi, siyanoz, anemiye, insan vücudunda tümörlere ve bağırsak sorunlarına, ayrıca deri ile doğrudan temas ettiğinde kontakt dermatite neden olabilir. Laboratuarda, laboratuvar hayvanlarına uygulandığında, testis hasarı, hematopoietik sistem değişikliği ve gastrointestinal sistem ve böbrek lezyonları gibi çoklu organ toksitelerini göstermektedir. Ayrıca gıdalardaki kullanımı, beyin hasarı ve nörotransmitter seviyelerinde değişiklik olasılığı ile sinir sistemi üzerinde etkiye sahiptir (Tawfeek vd., 2021).

1.6.3 2,4-Diklorofenoksiasetik asit

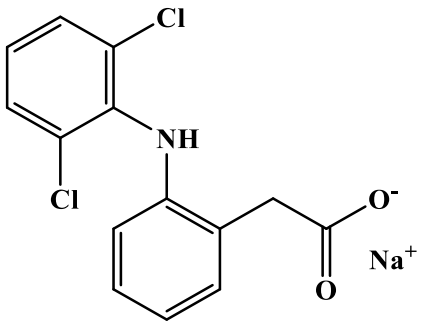


Şekil 1.9 2,4-D'nin molekül yapısı

2,4-D, IUPAC adı: 2(2,4-diklorofenoksi)asetik asit, kimyasal formülü: $C_8H_6Cl_2O_3$ olan fenoksi asitler grubuna ait bir herbisittir. 1940'larda geniş yapraklı yabani otların kontrolü için piyasaya sunulan ilk ticari herbisittir. Asidik karboksil grubu (pKa=2,73) nedeniyle sulu sistemlerde oldukça hareketli olabilmektedir. Bu da doğal sularda geniş bir pH aralığında esas olarak anyonik formda var olduğunu göstermektedir (Aquino vd., 2007). 2,4-D, düşük maliyeti, seçiciliği, etkinliği ve geniş yabancı ot kontrol yelpazesi nedeniyle dünyada en yaygın kullanılan herbisitlerden biri olmaya devam etmektedir. Konut ve tarım pazarlarında herbisitler arasında yıllık kullanımı sırasıyla birinci ve yedinci sırada yer almaktadır (Goodman vd., 2015). Yaygın kullanılmasının diğer bir nedeni, suda kolayca çözünür olması ve diğer çözücülerin yapraklara/köklere hızlı nüfuz etmesine neden olarak onu daha etkili bir herbisit haline getirmesidir. Ayrıca bitki büyümesini düzenler ve doğal oksin taklitçisi gibi davranır, hücre bölünmesini ve uzamasını teşvik eder ve düşük derişimlerde meyvelerin raf ömrünü artırmaktadır (Islam vd., 2018). WHO, insanlar ve hayvanlar için orta derecede toksik (C2) olarak tanımlamıştır (WHO 2010). Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (US EPA), içme suyu için sınır derişimini 70 µg/L olarak düzenlemiştir (US EPA, 2012). Biyolojik olarak yavaş parçalanabilir olduğundan dünyanın farklı bölgelerindeki birçok yüzey, yeraltı ve içme suyu kütlelerinde tespit edilebilir (Aquino vd., 2007). Tarım alanlarında uygulandığında küçük su kütlelerini kirleterek balık, kertenkele, kurbağa ve fare gibi küçük hayvanlarda toksik etkilere neden olmaktadır. Gelişmekte olan ve gelişmemiş ülkelerde sınırlı işlenmiş içme suyu kaynakları nedeniyle, birçok kişi bu su kaynaklarını günlük olarak kullanmakta ve kusma, ishal, baş ağrısı, iskelet kası yaralanması, tahriş, hipertansiyon vb. semptomlarla çeşitli toksik etkilere yol açmaktadır (Islam vd., 2018). Sulu bir çözeltisinin püskürtülmesi uygulama yöntemi nedeniyle havada aerosol olarak kalan 2,4-D'nin dermal, optik ve solunum yoluyla vücuda alınması durumunda üst akciğerde tahriş, kaşıntı, ciltte

yanma hissi, gözlerde tahriş ve kızarıklık, öksürük, nefes darlığı ve yanma hissi gibi çeşitli sağlık sorunlarına neden olmaktadır (Ganguli vd., 2014).

1.6.4 Diklofenak sodyum



Şekil 1.10 DKF'nin molekül yapısı

DKF, IUPAC adı: 2-[2-(2,6-diklorofenil)aminofenil]etanoik asit, kimyasal formülü: $C_{14}H_{10}Cl_2NO_2$ olan bir antibiyotiktir. DKF eklem iltihabı şişkinliği ve ağrı semptomlarını hafifletmek, eklem dışı yumuşak doku romatizmal ağrılarını ve akut yaralanmaları azaltmak için en yaygın kullanılan analjezik ve antipiretik aktiviteye sahip, steroid olmayan anti-inflamatuar bir asidik ilaç ve kişisel bakım ürünüdür (Lu vd., 2020). Dünya çapında yılda yaklaşık 1.443±58 ton tüketildiği ve yılda 1,61±15 milyar dolar değerinde dünya çapında en çok tüketilen antibiyotikler arasında on ikinci sırada yer aldığı bildirilmiştir (Güzel ve Koyuncu, 2021). DKF'nin $\leq$ 1 μg/L derişimlerde çeşitli çevresel türleri zararlı şekilde etkilediği bilinmektedir. WHO, günlük 100 mg diklofenak için bir doz tanımlamıştır. Bu dozun 1 mg'dan azı insan vücudundan DKF olarak ve yaklaşık 11 mg'ı DKF konjugeleri olarak bertaraf edilir. Uygulanan dozun geri kalanı, DKF'nin metabolitleri veya bunların konjugeları olarak atılır (Vieno ve Sillanpää, 2014). Düşük biyolojik parçalanabilirlik ve daha yüksek tüketim oranları nedeniyle atıksu arıtma tesislerinden genellikle tamamen çıkarılması zordur. Bu nedenle, atık sularda, biyolojik katılarda ve yüzeysel sularında yaygın olarak tespit edilmektedir. Son zamanlarda, içme suyu kaynaklarında sık görülmesi ve önemli derişimlerde birçok organizma üzerindeki potansiyel zararlı etkileri nedeniyle çok daha fazla dikkat çekmiştir (Maia vd., 2019). Ayrıca, güneş ışığı ile oluşan dönüşüm ürünleri ve onun iyonları ile diğer kirleticiler arasındaki olası etkileşimleride canlılar üzerinde farklı toksik etkilere neden olmaktadır. Bundan dolayı ilacın bakteriler, omurgasızlar, algler üzerinde toksik etkileri vardır (Avcu vd., 2021). Bazı

omurgalılarda böbrek ve gastrointestinal doku hasarı gibi kronik etkilere neden olduğu bildirilmiştir (Güzel ve Koyuncu, 2021).

1.6.5 Bakır

Cu, ağır metaller arasında atom numarası 29, atom kütlesi 63,5 g/mol ve yoğunluğu 8,96 g/cm^3 olan kırmızımsı kahverengi renge sahip bir geçiş metalidir. Yerkabuğunun en bol yirmi beşinci ve dünyada en çok kullanılan üçüncü metaldir. İnsan, hayvanlar ve bitkiler için temel bir metaldir, ancak aynı zamanda optimal seviyelerin üzerinde potansiyel olarak toksiktir (Shabbir vd., 2020). Benzersiz fiziksel ve kimyasal özellikleri, onu çok çeşitli uygulamalarda faydalı kılmaktadır. Fiziksel özellikleri arasında düşük korozyon, dövülebilirlik kolaylığı, yüksek termal ve elektrik iletkenliği yer almaktadır. Genellikle "inert" olarak kabul edilir, çünkü yalnızca oksitleyici bir maddenin varlığında asitte çözünür. Ancak iyonik olarak çok çeşitli organik maddelere bağlanır ve normal çevresel ve fizyolojik süreçleri bozma potansiyeline sahiptir. İyonik bakır (Cu^{1+} veya Cu^{2+}), birkaç enzim ve proteinin bir bileşenidir ve mitokondriyal elektron taşıma zinciri boyunca elektron taşıyıcısı olarak gösterilmiştir (Ameh ve Sayes, 2019). Metal kaplama, madencilik ve ergitme, pirinç imalatı, elektrokaplama endüstrileri, petrol arıtma gibi çeşitli endüstrilerde ve Cu bazlı tarım kimyasalları madenciliğinde aşırı derecede kullanılmaktadır. Bu endüstriler, su ortamı üzerinde olumsuz etkileri olan çeşitli derişimlerde Cu(II) iyonları içeren çok fazla atık su ve çamur üretir ve Cu genellikle atık sularda yüksek derişimlerde bulunur (Güzel vd., 2021). Standart maksimum izin verilen derişim değerleri, US EPA tarafından toprak için 100 mg/kg, su için 0,1 mg/L, atık sular için 1,0 mg/L olarak belirlenmiştir. Canlı sistemlerin metabolizmasında önemli bir işlev görür. İnsan vücudu için gerekli olan temel bir eser element, bitkiler ve hayvanlar için iyi bilinen bir mikro besindir. İnsan organizmasında yaygın olarak karaciğerde, kaslarda ve kemiklerde bulunur. Bununla birlikte, insanlarda aşırı birikimi, mide bulantısı, baş dönmesi, saç dökülmesi, kusma, mide krampları, gastrointestinal rahatsızlık, kramplar, kasılmalar, ishal, sarılık gibi ciddi toksikolojik sorunlara yol açmaktadır (Krstić vd., 2018).

1.6.6 Nitrat

NO_3^-, bitki büyümesi için gerekli olan önemli bir besin maddesidir ve mahsul üretimini artırmak için dünya çapındaki tarım arazilerine düzenli olarak azotlu gübreler olarak

uygulanmaktadır. Ancak öncelikle azotlu gübrelerin aşırı kullanımı ve ikinci olarak endüstri deşarjı, çiftlik hayvanları, evsel atık suları, pestisitler, herbisitler, patlayıcı üretimi sonucunda yüzey ve yeraltı sularında NO_3^- derişiminin yükselmesi ciddi bir küresel çevre sorunudur. Koylar, iç denizler, göller ve göletler gibi su kütlelerinin ötrofikasyonuna neden olur. Ayrıca bu suları içen insan ve hayvanları da tehlikeye atmaktadır. Ötrofikasyon, alglerin ve su bitkilerinin büyümesini uyarır. Bu da balıkları, diğer su yaşamını ve su kalitesini tehlikeye atabilir (Loganathan vd., 2013; Nassar vd., 2020). WHO göre izin verilen maksimum nitrat sınırı içme suyunda 10 mg/L ve yeraltı sularında 50 mg/L'dir (WHO, 2012). Yüzey ve yeraltı sularında yüksek derişimlerde bulunması, örneğin methemoglobinemi, diyabet, kanser, bulaşıcı hastalıkların artması gibi çeşitli sağlık sorunlarını tetikler ve sudaki organizmaları olumsuz etkiler. Özellikle methemoglobinemi neden olmaktadır. Methemoglobinemi, insanlarda bebeklerin veya yetişkinlerin kan akışında NO_3^- derişimi arttığında ortaya çıkan ve NO_3^-'ların NO_2^-'lere dönüşmesine neden olan potansiyel olarak ölümcül bir durumdur. Bu NO_2^-'ler, kan hücresinin hemoglobinine (Fe^{2+}) bağlanır ve methemoglobin (Fe^{3+}) oluşumuna neden olur. Bu da methemoglobinin oksijeni taşıyamadığı siyanoz üretimi ile sonuçlanarak derinin renginin maviye dönüşmesine neden olur (Singh vd., 2022).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

El Amri ve arkadaşları, kamış lifi ve şeytan mumunun MM adsorpsiyon performansı incelemişler. Biyosorplayıcı doz etkisi, adsorpsiyon süresi, başlangıç derişimi ve çözeltinin pH değeri gibi çeşitli parametrelerin adsorpsiyon verimliliği üzerindeki etkilerini incelemişler. Tüm bu farklı parametrelerin adsorpsiyon kapasitesini etkilediği gözlemlemişler. Kamış lifi ve şeytan mumunun maksimum adsorpslama kapasitesi pH 5'te 21,01 mg/g ve 54,73 mg/g olarak tespit etmişler. Tüm optimal koşullar altında, kamış lifi ve şeytan mumunun MM desorpsiyon yüzdesi sırasıyla %69,62 ve %91,09 olduğunu belirtmişler. Öte yandan, çalışılan matematiksel modelleme, katyonik boyanın kamış lifi ve şeytan mumunun adsorpsiyonunu açıklamak için en uygun modellerin S-tipi adsorpsiyon sürecine, yalancı ikinci dereceden kinetik modeline ve Langmuir izoterm modeline uyduğunu göstermişler (El Amri vd., 2022).

Ramadhani ve arkadaşları karides kabuklarını MS adsorplama kapasitesini belirlemek için kullanmışlar. Maksimum adsorplama kapasitesine sırasıyla pH 5'te, başlangıç derişimi 800 mg/L, 1,15 saat temas süresi, 25°C sıcaklıkta, 0,05 g adsorplayıcı kütlesi ve 25 µm partikül boyutunda ulaştığını belirtmişler. Bu parametrelerde maksimum adsorplama kapasitesini 69,31 mg/g olarak bulmuşlar. Karides kabuğunu, adsorpsiyon işlemlerinden önce ve sonra FT-IR, XRF, SEM-EDX ve BET kullanılarak karakterize etmişler. Denge adsorpsiyon verileri, bir tek tabaka oluşturan bir adsorplayıcı yüzey üzerine adsorplananın homojen bir biyosorpsiyon süreci ile kimyasal adsorpsiyonu belirten Langmuir izoterm modeline (R^2=0,9816) ve yalancı ikinci dereceden kinetik modeline (R^2=0,9953) uyduğunu belirtmişler. Karides kabuğunun MS adsorpsiyonu endotermik, kendiliğinden gerçekleşmeyen bir olay olduğunu ve düzensizliğin arttığını belirtmişler (Ramadhani vd., 2020).

Abigail ve Chidambaram, sulu çözeltiden 2,4-D uzaklaştırılması için ciddi çevre kirliliğine yol açan endüstriyel atık miktarı fazla olan pirinç kabuğundan nanosorplayıcı (n-RH) hazırlayarak kullanmışlar. Başlangıç pH değeri, sıcaklık, adsorplayıcı dozu, başlangıç derişimi ve temas süresi gibi önemli parametrelerin 2,4-D giderme üzerindeki etkisi, beş seviyeli Box Benhken tasarımı kullanılarak değerlendirmişler. Yaklaşık %96,87'lik 2,4-D maksimum uzaklaştırması, pH 5,0'te,

30 ^{o}C sıcaklıkta, 1,5 g'lık adsorplayıcı dozunda, 100 mg/L'de 2,4-D derişiminde ve 1 saat temas süresinde tespit etmişler. En yüksek 2,4-D adsorplama kapasitesi 76,92 mg/g, adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden ve endotermik olduğunu belirtmişler. FT-IR sonuçları, kinetik sonucu doğrulayan adsorplayıcının yüzeyinde amino, karbonil, hidroksil ve silika fonksiyonel gruplarının varlığını belirtmişler (Abigail ve Chidambaram, 2016).

Viotti ve arkadaşları, Moringa oleifera baklasından (MK) elde ettikleri biyosorplayıcı ve hindistan cevizinden elde ettikleri AK'yi karşılaştırmak amacıyla DKF adsorpsiyonu çalışmışlar. MK ve AK'nin yüzey alanları sırasıyla 4,4 ve 692,8 m^2/g olarak ölçmüşlerdir. Her iki adsorplayıcı için maksimum adsorplama kapasitesini, pH 7,0'de, 25 ^{o}C sıcaklıkta, 0,05 g AK ve 0,1 g MK dozunda, 50 mg/L DKF derişiminde ve 30 saat temas süresinde tespit etmişler. Dengede, Freundlich izoterm modeli, her iki adsorplayıcı için en uygun izoterm olduğu ve çok tabakalı bir adsorpsiyonunun gerçekleştiğini belirtmişler. Termodinamik parametreler, DKF'nin biyosorplayıcı üzerindeki adsorpsiyonun ekzotermik ve kimyasal adsorpsiyonu temsil eden bir süreç olduğunu belirtmişler. Ayrıca AK-DKF adsorpsiyonu zayıf etkileşimlerin eşlik ettiği endotermik bir süreçtir. Her iki adsorplayıcı için elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasiteleri, MK ve AK için sırasıyla 60,81 mg/g ve 71,15 mg/g olarak bulmuşlar. DKF giderilmesindeki yüksek verimliliği nedeniyle MK'nin, su arıtımında geleneksel adsorplayıcılara göre düşük maliyetli ve umut verici bir alternatif olabileceğini belirtmişler (Viotti vd., 2019).

Fan ve arkadaşları, zararlı istilacı bir bitki olan Crofton otunu, sulu çözeltiden Cu(II) adsorpsiyonu için bir biyosorplayıcı olarak kullanmışlar. İlk olarak, biyosorplayıcının, 1,05 mEq/g katyon değişim kapasitesi sahip, düzensiz, pürüzlü bir yüzeyi ve bol miktarda fonksiyonel grubun varlığının tespit etmişler. Cu(II) adsorpsiyon deney verilerininin yalancı ikinci dereceden kinetik modeline ve Langmuir izoterm modeline, iyi uyum gösterdiğini belirlemişler. Elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi 35 ^{o}C sıcaklıkta 33,87 mg/g olarak bulmuşlar. Termodinamik parametrelerin, adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden ve endotermik olduğunu göstermişler. Ayrıca 0,2 M HNO_3 ile yapılan dört adsorpsiyon-desorpsiyon

döngüsünden sonra Cu(II) adsorplama verimliliğini %50,84 olarak bulmuşlar (Fan vd., 2022).

Liu ve Becherman yapmış oldukları çalışmada biyosorplayıcı olarak endüstriyel bir kenevir lifi çeşidi olan Cannabis sativa kullanmışlar. Biyosorplayıcının kimyasal bileşimini, FT-IR, SEM ve XRD ile karakterize ederek, biyosorplayıcının iyi bir adsorplayıcı olabileceğini belirtmişler. Cu(II)'nin biyosorplayıcı üzerindeki adsorpsiyonu, çözeltinin başlangıç pH değeri, başlangıç Cu(II) derişimi, çözeltideki biyosorplayıcı dozu, parçacık boyutu, temas süresi ve sıcaklık etkilerini incelemişler. Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uyduğunu belirtmişler. Langmuir izoterm modelinden elde edilen maksimum adsorplama kapasitesi 86,96 mg/g olduğunu bulmuşlar. Ayrıca biyosorpsiyon işleminin, adsorpsiyon izotermleri ve termodinamik parametreler yoluyla kendiliğinden bir kimyasal ekzotermik süreç olduğunu ifade etmişler (Liu ve Becherman, 2022).

Dey ve arkadaşları, sulu çözeltiden amonyak ve nitrat, uzaklaştırmak için atık miktarı çok yüksek olan portakal kabuğunu biyosorplayıcı olarak kullanmışlar. Yapmış oldukları çalışmada amonyak ve nitratın portakal kabuğu biyosorplayıcı üzerinde optimal adsorpsiyonu 4 g biyosorplayıcı dozu, pH 5,5'te, 1 saat temas süresinde, 35 ^{o}C sıcaklıkta ve 90 rpm çalkalama hızında %100'e yakın adsorplama kapasitesi elde etmişler. Portakal kabuğu biyosorplayıcının karakterizasyonu, XRD, FT-IR, BET ve SEM-EDX gibi çeşitli teknikler kullanarak gerçekleştirmişler. Portakal kabuğu biyosorplayıcının yeniden kullanılabilirliğini test etmişler ve yeniden kullanımlardan sonra bile performanslarında önemli bir değişiklik olmadığını tespit etmişler (Dey vd., 2021).

Wang ve arkadaşları, çekirdek ve kabuk içeren mango tohumunun, Pb(II) adsorpsiyonu için pH 5,0'te 263,4 mg/g ve Cd(II) adsorpsiyonu için pH 7,5'te 93,7 mg/g maksimum adsorplama kapasitelerini tespit etmişler. Adsorpsiyon izotermlerinin Redlich-Peterson modeline uyduğu ve biyosorplayıcının heterojen yüzeyinde Pb(II) ve Cd(II) adsorpsiyonlarının çok tabakalı adsorpsiyon davranışı sergilediğini belirtmişler. Adsorpsiyon süreci, 10 dk içinde Pb(II)'nin %93'ü ve Cd(II)'nin %78'i hıza ulaşmaktadır. 0,2 M HNO_3 ile yapmış oldukları desorpsiyon çalışmasında

Pb(II)'nin %99'dan fazlası ve Cd(II)'nin %88'i geri kazanıldığı ve biyosorplayıcının, adsorplama kapasitesinin %96-97'sini koruduğunu gözlemlemişler. (Wang vd., 2022).

Yang ve arkadaşları, Bluecoke tozunu mikrodalga destekli KOH aktivasyonu ile AK üretmek için hammadde olarak kullanmışlar. AK'nin fiziksel ve kimyasal özelliklerini SEM, FT-IR, Raman spektrokopisi ile karakterize ettiler ve sulu çözeltiden organik kirlilikleri gidermek için adsorpsiyon performansını incelemişler. Sonuçlar, hammaddenin yüzey morfolojisinin mikrodalga destekli KOH aktivasyonu ile değiştiğini ve AK'nin 857 m^2/g spesifik yüzey alanına sahip olduğunu belirtmişler. AK'nin mezo ve mikrogözenekli yapısı, maksimum Langmuir adsorpsiyon kapasitesini (307,69 mg/g) arttırmıştır. Yaptıkları kinetik çalışmalar, 50 mg/L derişimde yalancı birinci dereceden kinetik modele ve 150 mg/L derişimde Elovich modeline uygunluk gösterdiğini belirtmişler. Ayrıca, AK'nin, düşük derişimlerinde MM'yi yüksek miktarda adsorplama performansı gösterdiğini ve MM'yi uzaklaştırma performansı 1 saatten daha kısa bir sürede %99'dan fazla olduğunu belirtmişler. Rejenerasyon ve uygulanabilirlik sonuçları, AK'nin önemli stabilite ve etkinliğe sahip olduğunu, atık sudaki malahit yeşil, rodamin B, p-nitrofenol ve tetrasiklin gibi kirleticiler üzerinde de belirli bir uzaklaştırma performansına sahip olduğunu belirtmişler (Yang vd., 2022).

Abbaci ve arkadaşları, atık patates kabuklarını kullanarak, yüksek gözenekliliğe sahip AK üretmek için iki adımlı üretim yöntemini kullanmışlar. Öncelikle 600 °C sıcaklıkta 2 saat inert atmosfer ortamında biyokarbon üretmişler. Daha sonra üretilen biyokarbonları farklı emdirme oranlarında (biyokarbon:KOH 1:0-1:4), farklı sıcaklıklarda ve 2 saat karbonizasyon işlemi gerçekleştirerek üretmişler. AK'lerin fizikokimyasal özelliklerini (morfoloji, dokusal ve kimyasal) incelemek için farklı teknikler (XRD, FT-IR, Raman spektroskopisi, TG/DTA, XPS, SEM-EDX, elementel analiz, BET, Zeta potansiyeli) kullanmışlar. Elde edilen AK'lerin spesifik yüzey alanları 580-2400 m^2/g ve toplam gözenek hacimleri 0,08-1,02 cm^3/g arasında değiştiğini belirlemişler. Ayrıca ikinci karbonizasyon sıcaklığı ile karbon atomlarının yapısının yeniden düzenlenmesi üzerinde bir etkiye sahip olduğunu, Raman ve dokusal özellikler ile kanıtlamışlar. Çift karbonizasyon işleminin etkinliğini ve ortaya çıkan sonucu gözlemlemek için AK'lerin, MM ve Azorubin uzaklaştırma performansını

incelemişler. Elde edilen adsorplama kapasiteleri, MM ve Azorubin boyar maddeleri için sırasıyla (5–10 dk) ve (30-40 dk) civarında bir denge temas süresi ile 1246 mg/g ve 315 mg/g'a ulaştıklarını belirtmişler (Abbaci vd., 2022).

Mbarki ve arkadaşları, ucuz bir hammadde olan mısır liflerinden H_3PO_4, $ZnCl_2$ ve KOH gibi farklı kimyasal aktivatör kullanılarak düşük sıcaklıklarda kimyasal aktivasyon yoluyla AK üretmişler. H_3PO_4 ile üretilen AK'nin, daha büyük bir spesifik yüzey alanına ve yüksek gözenek boyutuna sahip olduğunu belirtmişler. H_3PO_4 ile aktive edilen AK'lerin dokusal ve fizikokimyasal özellikleri daha sonra farklı aktivasyon sıcaklıklarında incelemişler. Aktivasyon sıcaklığının 200°C'den 500°C'ye yükselmesiyle, spesifik yüzey alanının 0,25'ten 820 m^2/g'a yükseldiğini, birçok yüzey fonksiyonunun ve mikro-mezogözenekliliğin gelişmesine yol açtığını belirtmişler. AK'lerin fizikokimyasal ve dokusal özellikleri, BET, FT-IR, Boehm titrasyonu, pH_{YSY}, SEM-EDX analizleri ile aydınlatmışlar. Adsorplama yeteneğini test etmek için MM kullanmışlar ve maksimum adsorplama kapasitesini 330,5 mg/g olarak bulmuşlar (Mbarki vd., 2022).

Misran ve arkadaşları, sulu çözeltiden MM uzaklaştırılmasında çevresel atık miktarını azaltmak için muz sapından AK üretmişler. AK üretiminde, H_3PO_4 çözeltisi ile emdirme işleminin ardından 400 °C karbonizasyon sıcaklığında, 15 dk boyunca karbonizasyon işlemi yapmışlar. Üretim sonucunda spesifik yüzey alanı 837,45 m^2/g olarak ölçmüşler. Adsorplayıcı dozu, başlangıç derişimi ve denge temas süresi etkisini incelemişler. Adsorplayıcının düşük dozlarda kullanılması, MM'yi (0,05 ile 0,3 g/100 mL) yüksek uzaklaştırma verimi sergilediğini belirtmişler. 50 g/mL'lik bir başlangıç derişimi ile 1,5 saatte MM'yi tamamen giderebildiğini gözlemlemişler. Denge adsorpsiyon verileri, Freundlich izoterm modeli ve yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uyduğunu belirtmişler. Adsorplayıcının 101,01 mg/g maksimum adsorplama kapasitesine sahip olduğunu bulmuşlar. MM uzaklaştırılmasında üretilen adsorplayıcının çevreye zarar vermediğini ve 6 defaya kadar tekrar kullanıma sahip olduğunu belirtmişler (Misran vd., 2022).

Samiyammal ve arkadaşları, 600°C karbonizasyon sıcaklığında, azot gazı atmosferinde, KOH kimyasal aktivatörü ile kaju fıstığı kabuğundan AK üretmişler ve

onu FT-IR, XRD, SEM-EDX ve BET gibi analiz tekniklerini kullanılarak karakterize etmişler. Kaju fıstığı ve KOH oranı 1:1 ile 600 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle üretilen AK, diğer numunelere kıyasla en yüksek yüzey alanına (407,80 m^2/g) sahip olduğunu belirtmişler. En yüksek yüzey alanına sahip AK ile temas süresi, pH, apsorplayıcı dozu ve başlangıç derişimi gibi parametrelerin etkisini inceleyerek brillant yeşilini adsorplama kapasitesini incelemişler. Langmuir izoterm modeli ile uyum gösterdiğini belirtmişler. Maksimum adsorplama kapasitesini 243,90 mg/g olarak bulmuşlar. (Samiyammal vd., 2022).

Simões ve arkadaşları, uygun ve verimli bir hammadde olarak Norveç ladin kabuğunu tek adımlı karbonizasyon yöntemi ile farklı kimyasal aktivatörler (KOH, $ZnCl_2$, $ZnSO_4$ ve $MgCl_2$) kullanarak AK üretmişler. Her bir kimyasal aktivatörün fizikokimyasal yapı üzerindeki etkileri ve asetaminofen adsorpsiyon performansını kapsamlı bir şekilde araştırmışlar. Farklı kimyasal aktivaör kullanımının fizikokimyasal özelliklerinde dikkate değer farklılıklara neden olduğunu gözlemlemişler. Sırasıyla kimyasal aktivatör kullanılarak üretilen AK-KOH, AK-$ZnCl_2$, AK-$ZnSO_4$ ve AK-$MgCl_2$'nin spesifik yüzey alanları 2209, 1018, 467, 98 m^2/g olduğunu belirtmişler. Adsorpsiyon denge sürelerine AK-KOH ve AK-$MgCl_2$ için 1 dk ve AK-$ZnSO_4$ ve AK-$ZnCl_2$ için 15 dk'da ulaştığını belirtmişler. Maksimum adsorplama kapasiteleri AK-KOH, AK-$ZnCl_2$, AK-$ZnSO_4$ ve AK-$MgCl_2$ için sırasıyla 752,7; 429,6; 364,8; 321,2 mg/g olarak bulmuşlar. Desorpsiyon çalışmalarında üçüncü çevrimin sonunda her dört numune için yaklaşık %70 ve dördüncü çevrimde yaklaşık %91,9'a varan bir desorlama yüzdesine ulaştıklarını belirtmişler (Simões vd., 2022).

Hu ve arkadaşları, fulvik asit, adsorpsiyonunu araştırmak için bambu yongalarından önce 500 ^oC karbonizasyon sıcaklığında ve 1 saat karbonizasyon süresinde biyokarbon üretmişler. Bu biyokarbonu kullanılarak daha sonra KOH aktivatörü ile 1:6 emdirme oranında, 830 ^oC karbonizasyon sıcaklığı ve 1 saat karbonizasyon süresinde AK üretmişler. Ayrıca karşılaştırma yapmak için 700 ^oC karbonizasyon sıcaklığında ve 6 saat karbonizasyon süresinde biyokarbon üretmişler. AK ve biyokarbonun spesifik yüzey alanını sırasıyla 3108 ve 474 m^2/g olarak bulmuşlar. Üretilen AK'nin adsorplama kapasitesinin daha yüksek olduğunu tespit etmişler (Hu vd., 2022).

Paredes-Laverde ve arkadaşları, kimyasal aktivatör olarak $ZnCl_2$ kullanarak 500 ^oC karbonizasyon sıcaklığı, 2 saat karbonizasyon süresi ve azot gazı atmosferinde pirinç kabuğundan (RK) ve kahve kabuğundan (KK) AK üretmişler. Ürettikleri biyosorplayıcıları ve AK'leri elementel analiz, TGA, FTIR, pH_{YSY}, SEM ve BET analizleri ile karakterize etmişler. Üretilen adsorplayıcılar boya giderim etkinliği, farklı pH değerlerinde indigo karmen kullanılarak hem distile su hem de tekstil atıksularında test etmişler. RK, KK, RK-$ZnCl_2$, KK-$ZnCl_2$'nin spesifik yüzey alanları sırasıyla 1,0; 1,0; 138; 613 m^2/g olarak ölçmüşler. Biyosorplayıcıların ve AK'lerin boyar madde adsorpsiyonunun pH 3'te en iyi sonucu verdiğini belirtmişler. Ayrıca her iki biyosorplayıcı arasında en iyi giderimi KK ve ondan üretilen KK-$ZnCl_2$ elde ettiklerini belirtmişler. İzoterm çalışmaları sonucunda, Langmuir ve Redlich-Peterson izoterm modellerine göre tek tabakalı adsorpsiyon sergilediğini ifade etmişler. Adsorpsiyon kinetiği, yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uygunluk gösterdiği ve parçacık içi difüzyon ile yüzeydeki adsorpsiyonunun daha hızlı olduğunu gözlemlemişler. Termodinamik parametreler, adsorpsiyonun kendiliğinden, endotermik ve fiziksel bir süreç olduğunu belirtmişler (Paredes-Laverde vd., 2021).

Khan ve arkadaşaları H_3PO_4 kullanarak kimyasal aktivasyon yoluyla Hint hünnap tohumlarından AK üretip, sulu çözeltiden akriflavin ve Victoria mavisini adsorplama etkisini incelemişler. AK'yi, FT-IR, BET, SEM ve pH_{YSY} analizleriyle karakterize etmişler. 2,25 nm gözenek çapı, 571 m^2/g'lık spesifik yüzey alanı ile AK'nin gelişmiş mikrogözenekli yapıya sahip olduğu belirtmişler. Akriflavin ve victoria mavisinin AK üzerindeki adsorpsiyonu, için optimal koşulların sırasıyla 1 saat temas süresi, 1,5; 2,5 g/L başlangıç derişimi, pH 8, 10 olduğunu belirttiler. Freundlich izoterm modeline (R^2 = 0,99), heterojen yüzey bölgelerine, çok tabakalı adsorpsiyonu destekleyen denge verilerine uygunluk gösterdiği ve aynı zamanda yalancı ikinci dereceden kinetik modeline (R^2 = 0,95-0,99) uyduğunu belirlemişler. Partikül içi difüzyon modellemesi, bu boyar maddelerin adsorpsiyon sürecinin her iki adım tarafından yönetildiğini göstermişler. Maksimum adsorplama kapasitesi akriflavin için 113,6 mg/g ve victoria mavisi için 92,78 mg/g olarak bulmuşlar. Termodinamik parametreler, boyar maddelerin adsorpsiyon sürecinin endotermik ve kendiliğinden gerçekleştiğini belirtmişler (Khan vd., 2022).

Zhang ve arkadaşları, mısır koçanından 400 ^{o}C karbonizasyon sıcaklığı ve 1 saat karbonizasyon süresinde biyokarbon üretmişler ve daha sonra KOH kimyasal aktivatörü ile biyokarbondan farklı emdirme oranı, karbonizasyon sıcaklığı ve süresinde AK üretmişler. Optimal koşulları yapmış oldukları analizler sonucunda emdirme oranı biyokarbon:KOH 1:3, karbonizasyon sıcaklığı 650 ^{o}C ve karbonizasyon süresi 1 saat olarak tespit etmişler. Optimal AK'nin spesifik yüzey alanı 2998 m^2/g ve 8,26'lık V_m/V_M oranına sahip olduğunu belirtmişler. Optimal AK'nin kapasitansı 0,5 A/g'da 258 F/g ulaşmakta ve 10 A/g'da bile %74'lük değerde kaldığını belirtmişler. Ayrıca, her iki elektrotun optimal AK ile simetrik süperkapasitörü, 500,1 W/kg güç yoğunluğunda 6,4 Wh/kg'lık yüksek bir enerji yoğunluğu sergilediğini belirtmişler. Ayrıca, 10.000 döngüden sonra %90,1'lik bir kapasitans tutma özelliği gösterdiğini belirtmişler (Zhang vd., 2022).

Wu ve arkadaşları sigara izmaritinden farklı kimyasal aktivatörler kullanalarak AK üretmişler ve onların enerji depolama kabiliyetlerini incelemişler. Çalışmada ilk önce 800 ^{o}C karbonizasyon sıcaklığı ve 2 saat karbonizasyon süresinde biyokarbon üretmişler, daha sonra $ZnCl_2$, KOH ve H_3PO_4 kimyasal aktivatörler ile 1:5 edirme oranı, 800 ^{o}C karbonizasyon sıcaklığı ve 2 saat karbonizasyon süresinde AK üretmişler. Üretilen AK'ler sırasıyla 925, 180 ve 38 m^2/g spesifik yüzey alanına sahip olduklarını belirmişler. KOH ile üretilen AK elektrotu 0,5 A/g'da 106,5 F/g'lık en büyük spesifik kapasitans değerine ulaşırken, $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 kullanılarak üretilen AK elektrotlar sırasıyla 4,2 ve 9,4 F/g'lık kapasitans değerlerine sahiptirler. KOH ile üretilen AK kullanılarak hazırlanan simetrik elektrot, 325 W/kg'da 5,15 Wh/kg maksimum enerji yoğunluğu ve 11.000 şarj-deşarj döngüsünden sonra %73'lük kapasitans tutma özelliği gösterdiğini belirtmişler (Wu vd., 2022).

Tarimo ve arkadaşları, pişmiş tavuk kemiği atığından süperkapasitör uygulamaları için KOH kimyasal aktivatörlüğünde AK üretmişler. Optimal AK üretimi, farklı emdirme oranı, karbonizasyon sıcaklığı ve karbonizasyon süresi gibi karakterizasyon parametrelerinin etkisini çalışarak belirlemişler. Üretilen optimal AK'nin, 2235,8 m^2/g'lık spesifik yüzey alanı ile yüksek bir spesifik kapasitansa sahip olduğunu bulmuşlar. Optimal AK kullanılarak hazırlanan simetrik elektrotun, 0,5 A/g'da 17,1 Wh/kg maksimum özgül enerji ve 425 W/kg güce sahip olduğunu bulmuşlar. Daha

yüksek akım değerinde (10 A/g'da) 11,3 Wh/kg maksimum özgül enerji ve 8.500 W/kg güç sunduğunu belirtmişler. Hazırlanan elektrot, 5 A/g'da 20.000 döngüden sonra %99,8'lik bir kolomb verimliliği ve %90,1'lik kapasitans tutma verimliliği gösterdiğini belirtmişler (Tarimo vd., 2022).

Dhakal ve arkadaşları doğal lotus (Nelumbo nucifera) kaliksininden KOH aktivatörlüğünde AK üretmişler. 798 m^2/g'lik bir spesifik yüzey alanına sahip AK'den hazırlanan elektrot, 1 A/g'da 223 F/g'lık bir spesifik kapasitans değeri gösterdiğini bulmuşlar. KOH elektrolitinde 50.000 şarj-deşarj döngüsünden sonra bile ilk kapasitansının %97 oranında tutulduğunu gösteren yüksek döngü kararlılığı sahip olduğunu ve ayrıca ticari AK'den yaklaşık üç kat daha yüksek hız kapasitesi gösterdiğini belirtmişler. AK elektrotunun simetrik bir süperkapasitör cihazındaki elektrokimyasal performansı, sulu (6 M KOH, 1 M Na_2SO_4) ve iyonik sıvı (1-etil-3-metilimidazolyum bis(triflorometilsülfonil)imid) elektrolitler içinde ölçmüşler. İyonik sıvı elektrolit kullanılmış AK simetrik süperkapasitör cihazı, benzer elektrokimyasal koşullar altında sulu elektrolitlerinkinden yaklaşık on kat daha yüksek enerji yoğunluğu sağladığını tespit etmişler (Dhakal vd., 2022).

Selvaraj ve arkadaşları, huş ağacı atıklarında KOH kimyasal aktivatörü ile AK üretmişler. 800 ^oC karbonizasyon sıcaklığında üretilen AK'nin, en yüksek gözenek hacmine (0,75 cm^3/g) ve en yüksek spesifik yüzey alanına (973 m^2/g) sahip olduğunu bulmuşlar. Hazırlanan elektrot, 0,5 A/g akım yoğunluğunda 408 F/g gibi iyi bir kapasitif performansa ve mükemmel elektrokimyasal kararlılığın yanı sıra üstün bir hız karakteristiğine sahip olduğunu belirtmişler. İki elektrotlu simetrik cihaz, nötr sulu elektrolitte 1 A/g akım yoğunluğunda 133 F/g spesifik kapasitans ve genişletilmiş potansiyel penceresi nedeniyle 20,6 Wh/kg yüksek enerji yoğunluğu gösterdiğini belirtmişler (Selvaraj vd., 2022).

Subratti ve arkadaşları, İspanyol sediri tohum kabuğunu kullanarak 400°C karbonizasyon sıcaklığında biyokarbon üretmişler ve MM adsorpsiyonunda adsorplayıcı olarak kullanmışlar. Üretilen biyokarbonu, element analizi, FT-IR, SEM, XRD, TGA ve Raman spektroskopisi kullanarak karakterize etmişler. Denge MM adsorpsiyon verileri, 158,8 mg/g maksimum adsorplama kapasitesi ile yüzey

homojenliğini gösteren Langmuir izoterm modeliyle tutarlılığı sahip olduğunu belirtmişler (Subratti vd., 2021).

Ahmed ve arkadaşları, deniz yosundan hazırlanan yüksek performanslı biyokarbonu 800 ^{o}C karbonizasyon sıcaklığı ve 1,5 saat karbonizasyon süresinde üretmişler. Deniz yosunu biyokarbonu MM adsorpsiyonundaki performansını sıcaklık, pH ve farklı başlangıç derişimi gibi parametrelerin etkisi inceleyerek gerçekleştirmişler. Üretilen biyokarbonun, 926,39 m^2/g spesifik yüzey alanı, 2,45 nm ortalama gözenek çapı ve 0,57 cm^3/g'lık toplam gözenek hacmi sergilediğini belirtmişler. Biyokarbonun 30 °C sıcaklıkta 512,67 mg/g MM adsorplama kapasitesine sahip olduğunu belirtmişler (Ahmed vd., 2019).

Gao ve arkadaşları, Spiramisin (SPI) fermantasyon kalıntısı (SFR), içindeki kalıntı antibiyotikler nedeniyle Çin'de tehlikeli atık olarak sınıflandırılmaktadır. Geleneksel yolla SFR'nin bertarafı maliyetli ve kaynak israfıdır. Bu çalışmada, atık sudan SPI gideriminde karbonizasyon yöntemi ile SFR'yi biyokarbona dönüştürerek, onun SPI adsorpsiyon performansını araştırmışlar. Üretilen biyokarbon BK700'ün en yüksek SPI giderme verimini gösterdiği için optimum karbonizasyon sıcaklığı 700 ^{o}C ve karbonizasyon süresi 20 dk olduğunu belirtmişler. BK700'ün spesifik yüzey alanını 451,68 m^2/g ve maksimum adsorpsiyon kapasitesini 147,28 mg/g olarak bulmuşlar (Gao vd., 2022).

Binh ve Nguyen, sulu çözeltiden 2,4-D herbisitinin adsorpsiyon mekanizmasını, izotermini ve kinetiğini incelemek için mısır koçanından biyokarbon üretmişler. Mısır koçanından, 600 °C karbonizasyon sıcaklığında ve 4 saat karbonizasyon süresinde ürettikleri biyokabonun spesifik yüzey alanı 298,01 m^2/g olduğunu belirtmişler. Adsorpsiyon verilerinin yalancı ikinci dereceden kinetik modeline, Langmuir izoterm modeline uygunluk gösterdiğini ve 2,4-D için en yüksek uzaklaştırma performansının (37,40 mg/g) pH 2'de olduğunu belirtmişler (Binh ve Nguyen, 2020).

Zhang ve arkadaşları, çamur ve yaprak karışımından elde ettikleri biyokarbon ile DKF adsorpsiyonunu farklı karbonizasyon sıcaklığı, çamur/yaprak oranı ve karbonizasyon süresinin etkilerini sistematik olarak incelemişler. Karbonizasyon sıcaklığı 200 °C,

çamur/yaprak oranı 1:3 ve karbonizasyon süresi 1 saat optimum koşullar altında, üretilen biyokarbonun iyot indisi ve veriminin sırasıyla 287,81 mg/g ve %85,15'e ulaştığını belitmişler. Adsorpsiyon sonuçları, biyokarbonun 25 °C sıcaklık, 10 mg/L başlangıç derişimi, 8 mL çözelti hacmi ve 0,005 g adsorplayıcı dozu koşullarında DKF'yi hızlı ve verimli bir şekilde adsorpladığını ortaya koydular. 0,47 mg/g adsorpsiyon kapasitesine sahip olan biyokarbon, yalancı ikinci dereceden kinetik modeli ve Temkin izoterm modeli ile iyi bir şekilde tanımlandığını belirtmişler (Zhang vd., 2020).

Katiyar ve arkadaşları, deniz yosunu kullanarak elde ettikleri biyokarbonu Cu(II) adsorpsiyonunu sistematik olarak incelemişler. Cu(II)'nin sulu çözeltiden en yüksek uzaklaştırma verimi, 700 °C karbonizasyon sıcaklığı ve 2 saat karbonizasyon süresinde elde edilen biyokarbon ile gerçekleştiğini belirtmişler. 223 mg/g adsorplama kapasitesi ile pH 5'te >%99 oranında en iyi sonucu elde etmişler. (Katiyar vd., 2021).

Sakhiya ve arkadaşları, farklı karbonizasyon sıcaklıklarında (300, 400 ve 500 °C) çalışarak biyokarbon elde etmek için pirinç samanı kullanmışlar ve farklı biyokarbonların fizikokimyasal özelliklerini incelemişler. Biyokarbon veriminin sıcaklık artmasıyla azaldığını ve karbon, kül içeriği, pH ve spesifik yüzey alanının yükseldiğini tespit etmişler. En yüksek spesifik yüzey alanı 500 °C sıcaklıkta 101,29 m^2/g olarak bulmuşlar. 500 °C karbonizasyon sıcaklığında elde edilen biyokarbonun 29,8 mg/g ile yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu belirtmişler. Çalışmadan elde edilen optimal sonuçların, Cu(II) adsorpsiyonu için pH 5, adsorplayıcı dozu 0,1 g ve temas süresi 3 saat olduğunu göstermişler. Cu(II) adsorpsiyonunun kinetiği yalancı ikinci dereceden kinetik modeline ve adsorpsiyon izoterm verilerinin Langmuir izoterm modeline uyduğunu belirtmişler (Sakhiya vd., 2021).

Vijayaraghavan ve arkadaşları, çam ağacı atıklardan farklı karbonizasyon sıcaklıklarında ürettikleri biyokarbonu tekli ve ikili çözeltilerden nitrat ve fosfatın adsorpsiyonunu çalışmışlar. Farklı karbonizasyon sıcaklıklarının (300-600 ^oC) biyokarbon verimi, elementel bileşimi ve adsorpsiyon özellikleri üzerindeki etkisini incelemişler. 600 ^oC karbonizasyon sıcaklığında üretilen biyokarbonun, yüksek C

içeriği (%63,8), gözenek hacmi (0,201 cm^3/g), spesifik yüzey alanı (204,2 m^2/g) ve azaltılmış asidik bağlanma grupları nedeniyle hem nitrat hem de fosfat için maksimum adsorplama kapasitesi gösterdiğini bulmuşlar. Sonuçlar, pH 2'de, 6 saat sürede, 60 mg/L'lik başlangıç derişiminde, fosfat ve nitrat için sırasıyla 20,5 ve 4,20 mg/g maksimum adsorplama kapasitesi elde ettiklerini belirtmişler (Vijayaraghavan vd., 2021).

Franciski ve arkadaşları, arpa malt küspesinden biyokarbon ve ardından CO_2 ile fiziksel aktive edilmiş biyokarbon üretmişler. Arpa malt küspesi önce 800 ^oC karbonizasyon sıcaklığı, 1 saat karbonizasyon süresinde elde ettikleri biyokarbonu daha sonra 900 ^oC sıcaklıkta CO_2 ile fiziksel aktive ederek biyokarbon üretmişler. Üretilen biyokarbon ve CO_2 ile fiziksel aktive edilmiş biyokarbon spesifik yüzey alanlarını sırasıyla 0,2 ve 80,5 m^2/g olarak belirtmişler. Sulu çözeltiden MM adsorpsiyonuyla karakterize etmişler. Adsorpsiyon kinetiği, denge ve termodinamik çalışmaları yapmışlar. Sonuç olarak, MM adsorplama kapasitesi CO_2 ile fiziksel aktive edilmiş biyokarbon > biyokarbon > arpa malt küspesi olarak sıralamışlar. CO_2 ile fiziksel aktive edilmiş biyokarbonun adsorpsiyon kinetiği, yalancı ikinci dereceden kinetik modeline ve izoterm verilerinin Langmuir izoterm modeline uyduğunu belirtmişler. Maksimum adsorplama kapasitesi 161 mg/g olarak bulmuşlar. CO_2 ile fiziksel aktive edilmiş biyokarbonun MM adsorpsiyonu kendiliğinden ve ekzotermik olduğunu belirtmişler (Franciski vd., 2018).

Kozyatnyk ve arkadaşları, buğday samanı, şeftaki çekirdeği, ahşap pelletini kullanarak azot gazı ortamında 550 ve 700 ^oC karbonizasyon sıcaklığında biyokarbon üretmişler. Daha sonra ürettikleri biyokarbonları 800 ^oC sıcaklıkta 1 saat süreyle CO_2 ile aktivasyon işlemi gerçekleştirmişler. 550 ve 700 ^oC sıcaklıklarında üretilen biyokarbon ve CO_2 ile fiziksel aktive edilmiş biyokarbonun spesifik yüzey alanları sırasıyla buğday samanı için 15,9; 59,5; 493,3; 451,8 m^2/g, şeftali çekirdeği için 3,4; 204,6; 530,3; 484,5 ve ahşap pellet için 315,7; 309,1; 457,7; 400,3 m^2/g olarak belirlemişler. Üretilen CO_2 ile fiziksel aktive edilmiş biyokarbonların sulu çözeltiden adsorplama yeteneklerini test etmek için DKF kullanmışlar. Sonuçlar, 550 ve 700 ^oC sıcaklıkta CO_2 ile fiziksel aktive edilmiş biyokarbonların maksimum adsorplama

kapasitelerini sırasıyla buğday samanı için 6,7; 6,1 mg/g şeftali çekirdeği için 5,5; 4,3 mg/g ve ahşap için 1,4; 1,2 mg/g olarak bulmuşlar (Kozyatnyk vd., 2021).

Braghiroli ve arkadaşları, beyaz huş ağacı ve siyah ladin atıklarından iki adımda CO_2 ile fiziksel aktive edilmiş biyokarbon üretmişler. İlk adımda azot gazı ortamında, 454 ^oC karbonizasyon sıcaklığında biyokarbon ürettikten sonra 900 ^oC sıcaklıkta CO_2 ile fiziksel aktivasyon işlemi yapmışlar. Biyokarbon ve CO_2 ile fiziksel aktive edilmiş biyokarbonun spesifik yüzey alanları sırasıyla beyaz huş ağacı için 177, 881 m^2/g ve siyah ladin için 208, 735 m^2/g olduğunu belirtmişler. Yapılan aktivasyondan sonra yüzey alanında büyük bir artış gözlemlemişler. Üretilen malzemelerin sulu çözeltiden adsorplama yeteneklerini test etmek için Cu(II) kullanmışlar. Biyokarbon ve CO_2 ile fiziksel aktive edilmiş biyokarbon maksimum adsorplama kapasitesi sırasıyla beyaz huş ağacı için 120, 127 mg/g ve siyah ladin ağacı için 105, 102 mg/g olarak bulmuşlar (Braghiroli vd., 2019).

Kilpimaa ve arkadaşları, odun gazlaştırma işleminde yan ürün olarak elde edilen karbon kalıntısını CO_2 ile fiziksel aktive edilmiş biyokarbon üretmek için kullanmışlar. 600 ve 800 ^oC karbonizasyon sıcaklığında, 1 ve 3 saat CO_2 aktivasyon süresinde farklı örnekler üretmişler. Üretilen CO_2 ile fiziksel aktive edilmiş biyokarbonların spesifik yüzey alanları sırasıyla 600 ^oC sıcaklıkta 1 ve 3 saat için 150, 152 m^2/g ve 800 ^oC sıcaklıkta 1 ve 3 saat için 353, 590 m^2/g olarak ölçmüşler. Optimal biyokarbon olarak 800 ^oC sıcaklıkta ve 1 saat sürede üretilen örneği seçmişler ve onun sulu çözeltiden adsorplama yeteneğini test etmek için fosfat ve nitrat kullanmışlar. Her iki adsorplayıcı için kinetik ve izoterm verilerinin sırasıyla yalancı ikinci dereceden kinetik modeli ve Langmiur izoterm modeline uygunluk gösterdiğini belirtmişler. Maksimum adsorplama kapasitesi fosfat için 30,2 mg/g ve nitrat için 11,2 mg/g olarak bulmuşlar (Kilpimaa vd., 2015).

Zubrik ve arkadaşları, iki adımda buğday samanından manyetik biyokarbon üretmişler. İlk adımda azot gazı atmosferinde 550 ^oC karbonizasyon sıcaklığı, 1,5 saat karbonizasyon süresinde biyokarbon ve ikinci adımda mikrodalga fırınında Fe^{3+}:Fe^{2+} 2:1 oranında hazırlanan Fe çözeltileri ile biyokarbonu karıştırarak manyetik biyokarbon üretmişler. Biyokarbonun ve manyetik biyokarbonun spesifik yüzey

alanlarını sırasıyla 21,1 m^2/g ve 139,1 m^2/g olarak belirtmişler. Manyetik biyokarbonun adsorpsiyon mekanizmasını incelemek için MM ile test etmişler. MM'nin manyetik biyokarbon üzerindeki adsorpsiyonunu pH 10,2'de 55 mg/g olarak bulmuşlar (Zubrik vd., 2022).

Navarro ve arkadaşları, tarımsal sanayi atığı olan Fique küspesinden azot gazı atmosferinde 850 ^oC karbonizasyon sıcaklığında biyokarbon üretmişler. Sonradan Fe^{3+}:Fe^{2+} 2:1 çözeltileri olacak şekilde hazırlayıp ortama eklenen biyokarbon ile bazik ortamda birlikte çöktürme yöntemi ile manyetik biyokarbon üretmişler. Üretilen biyokarbon ve manyetik biyokarbonun spesifik yüzey alanlarını sırasıyla 212 ve 90 m^2/g olarak bulmuşlar. Sulu çözeltiden adsorplama yeteneğini incelemek için kafein ve DKF adsorpsiyon çalışmalarını yapmışlar. Maksimum adsorplama kapasitesi sırasıyla kafein ve DKF için 8,81 ve 14,5 mg/g olarak bulmuşlar. Kafein adsorpsiyonu kendiliğinden ekzotermik ve DKF kendiliğinden endotermik bir olay olduğunu tespit etmişler (Navarro vd., 2021).

Oladipo ve arkadaşları, muz kabuğundan azot gazı atmosferinde 500 ^oC karbonizasyon sıcaklığı, 2 saat karbonizasyon süresinde biyokarbon üretmişler. Daha sonra birlikte çöktürme yöntemi ile bazik ortamda Fe^{3+}:Fe^{2+} 2:1 oranında hazırlanan Fe çözeltileri ve biyokarbon ile manyetik biyokarbon üretmişler. Üretilen manyetik biyokarbon 800 ^oC sıcaklıkta ve 1 saat süre ile karbonizasyon işlemi yapmışlar. Manyetik biyokarbon, yüzey asidik fonksiyonel gruplara, gözenekli yapılara, yüksek doygunluk manyetizasyonuna (39,55 emu/g) ve manyetik olmayan biyokarbondan daha geniş yüzey alanına (biyokarbon 95,89 m^2/g, manyetik biyokarbon 323,20 m^2/g) sahip olduğunu belirtmişler. Manyetik biyokarbonun adsorpsiyon performanslarını sırasıyla Zn(II), Cu(II) ve Hg(II) için pH 6'da 72,8; 75,9 ve 83,4 mg/g olarak bulmuşlar. Adsorpsiyon verilerinin yalancı ikinci dereceden kinetik modeli, Langmuir ve Redlich-Peterson izoterm modeli ile uygunluk gösterdiğini belirtmişler (Oladipo vd., 2019).

Tan ve arkadaşları, mısır samanından farklı adsorplayıcılar hazırlayarak onların arsenik, tetrasilin, nitrat adsorplama yeteneğini incelemişler. Tek aşamada azot gazı atmosferinde 600 ^oC karbonizasyon sıcaklığı ve 1,5 saat karbonizasyon süresinde

biyokarbon üretmişler. Daha sonra biyokarbonu $FeCl_3$ çözeltisi ile 24 saat karıştırılarak manyetik biyokarbon üretmişler. Üretilen biyokarbon ve manyetik biyokarbonun spesifik yüzey alanlarını 56,18 ve 115,43 m^2/g olarak ölçmüşler. Yapılan adsorpsiyon çalışmaları sonucunda, biyokarbon ve manyetik biyokarbonun adsorplama kapasiteleri sırasıyla arsenik için 1,14; 6,77 mg/g, tetrasilin için 12,24; 49,57 mg/g ve nitrat için 0,82; 6,31 mg/g olarak bulmuşlar (Tan vd., 2020).

Soroush ve arkadaşları, yeşil alg Ulva pertusa ve kahverengi alg Sargassum horneri olmak üzere iki farklı atık deniz yosunu türünden hidrolitik biyokarbon üreterek bir karşılaştırma yapmışlar. Farklı reaksiyon sıcaklığının (180-250 °C), biyokütle kalma süresinin (1-6 saat) ve su kütle oranının (1 -10) hidrolitik biyokarbon verimi (%38-57) üzerindeki etkisini araştırmışlar. Üretilen hidrolitik biyokarbonların spesifik yüzey alanı 5-52 m^2/g, MM giderme verimliliği %71-99 ve MM adsorpsiyon kapasitesi %11-88 arasında değişiklik gösterdiğini belirtmişler. Artan bir kalış süresi ve üretim sıcaklığı, yüzey alanında maksimum 51 m^2/g'a kadar bir artışa neden olurken, verim yaklaşık olarak %35 azaldığını tespit etmişler. MM adsorpsiyon deneylerinin sonuçları en iyi şekilde maksimum adsorpsiyon kapasitesine sahip bir Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olduğunu belirtmişler. 180 °C sıcaklıkta üretilen, su:biyokütle oranı 5:1 ve kalış süresi 4 saat olan Sargassum bazlı hidrolitik biyokarbonun maksimum adsorlama kapasitesini 112 mg/g olarak bulmuşlar (Soroush vd., 2022).

Ronix ve arkadaşları, kahve kabuğunu, hidrolitik biyokarbon hammaddesi olarak kullanmışlar. Çalışma parametrelerin optimizasyonunu (sıcaklık, zaman ve su:hammadde oranı) Response Surface Methodology ile yaptılar. Varyans analizi sonuçları, önemli etkilerin sıcaklık ve zaman olduğunu göstermişler. Optimal koşullar: 210 °C sıcaklık, 4 saat süre ve su:hammadde oranı 3,4:1,0 olarak bulmuşlar ve bunun sonucunda spesifik yüzey alanı 31,3 m^2/g olan hidrolitik biyokarbon elde etmişler. Hidrolitik biyokarbonu MM adsorpsiyon çalışmalarında adsorplayıcı olarak kullanmışlar. Adsorpsiyon verilerinin, Elovich kinetik modeli ve Langmuir izoterm modelini daha iyi tanımladığını belirtmişler. Tek tabakalı maksimum adsorpsiyon kapasitesini 34,85 mg/g olarak bulmuşlar. (Ronix vd., 2017).

Liu ve arkadaşları, marul, taro ve karpuz kabuğunu çeşitli sıcaklıklarda (180, 200, 220 ve 240 ºC), biyokütle kalma süresinde (2 saat), ve su kütle oranında (1:25) hidrolitik biyokarbon üretmişler. Üretilen hidrolitik biyokarbonların organik bir kirletici olan 2,4-D adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılmasını incelemişler. Hidrolitik biyokarbonların spesifik yüzey alanı sıcaklık sırasıyla marul için 6,28; 6,90; 6,47; 3,67 m^2/g, taro için 9,23; 2,51; 3,12; 0,68 m^2/g ve karpuz kabuğu için 3,29; 5,82; 8,45; 5,99 m^2/g olarak ölçmüşler. Hidrolitik biyokarbonların sulu çözeltiden maksimum adsorplama kapasiteleri 180 ºC sıcaklıkta üretilen marul için 88,4 mg/g, 180 ºC sıcaklıkta taro için 90,2 mg/g ve 240 ºC sıcaklıkta karpuz kabuğu için 88,4 mg/g olarak bulmuşlar (Liu vd., 2021).

Sachan ve Das, sulu çözeltiden yüksek düzeyde toksik, kirletici olan, diklofenak, ibuprofen ve naprokseni ilaçları uzaklaştırmak için kuzgun otu ve şeker kamışını hidrolitik biyokarbon üretmek için kullanmışlar. Hidrolitik biyokarbon üretimi 220 ºC reaksiyon sıcaklığında, 9 saat biyokütle kalma süresinde, ve 1:8 su:kütle oranında çalışmışlar. Diklofenak, ibuprofen ve naproksenin kuzgun otu hidrolitik biyokarbon üzerinde maksimum adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 30 ºC sıcaklıkta 230,04; 201,90; 191,43 mg/g, şeker kamışı hidrolitik biyokarbon maksimum adsorpsiyon kapasitesi 103,40; 77,72; 62,02 mg/g olarak bulmuşlar. Kullanılan ilaçların adsorpsiyonu, yalancı ikinci dereceden kinetik modeline ve Langmuir izoterm modeli ile iyi uyum sağladığı belirtilmiştir (Sachan ve Das, 2021).

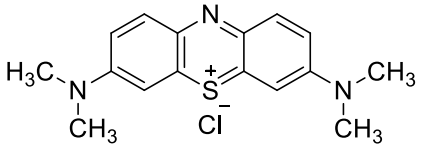
Georgiou ve arkadaşları, fil çimenini hammadde olarak kullanıp çeşitli sıcaklıklarda (180, 200, 220, 240 ve 260 ºC), 1 saat kalma süresinde ve 1:15 su:biyokütle oranında tek adımda, hidrolitik biyokarbonlar üretmişler. Cu(II) ve NH_4^+ adsorpsiyonunda hidrolitik biyokarbonların adsorpsiyon davranışını araştırmışlar ve 180 ºC'de üretilen hidrolitik biyokarbonu optimum örnek olarak belirlenmiş ve sırasıyla 310 ve 71 mg/g maksimum adsorplama kapasitesine sahip olduğunu belirtmişler (Georgiou vd., 2021).

3. MATERYAL VE METOT

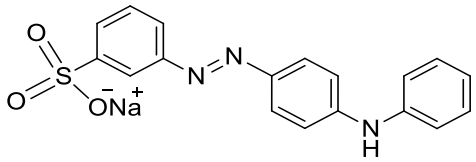
3.1 Kullanılan Kimyasallar

AK üretilmesinde kimyasal aktivatör olarak potasyum hidroksit (KOH); manyetik biyokarbon üretilmesinde demir (III) klorür hekza hidrat ($FeCl_3.6H_2O$), demir (II) sülfat hepta hidrat ($FeSO_4.7H_2O$), amonyum hidroksit (NH_4OH); yüzey fonksiyonel gruplarının nicel olarak belirlemek için uygulanan Boehm titrasyonu için sodyum hidroksit (NaOH), sodyum bikarbonat ($NaHCO_3$), sodyum karbonat (Na_2CO_3), hidroklorik asit (HCl), fenolftalein ($C_{10}H_{14}O_4$) ve metil oranj ($C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$); proksimate analizi için benzen (C_6H_6), sülfürik asit (H_2SO_4), baryum klorür ($BaCl_2$) ve etil alkol (C_2H_5OH); ve elektrot hazırlamak için N-metil pirolidon (NMP, C_5H_9NO), polivinilidin florür (PVdf, $-(C_2H_2F_2)_n-$) ve karbon siyahı kimyasalları kullanıldı. Adsorplanan olarak seçilen MM, MS, 2,4-D, DKF, Cu(II) ve NO_3^-'ün genel özellikleri Tablo 3.1-3.6 verilmiştir. Kullanılan tüm kimyasallar, Sigma-Aldrich firmalarından temin edildi. Karbonizasyon işlemlerinde yüksek saflıkta azot, karbondioksit ve atomik adsorpsiyon cihazında kullanmak için yüksek saflıkta asetilen gazı Diyarbakır MSG Medikal Sanayi Gazlar firmasından temin edildi.

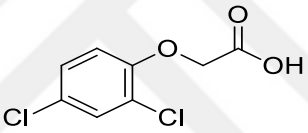
Tablo 3.1 MM'nin genel özellikleri

Kimyasal yapısı	
Molekül formülü	$C_{16}H_{18}ClN_3S.3H_2O$
ChEBI	6872
C.I. adı	Bazik mavi 9
Kimyasal sınıfı	Katyonik
İyonlaşma	Bazik
Molekül ağırlığı (g/mol)	319,86 (susuz)
λ_{maks} (nm)	665

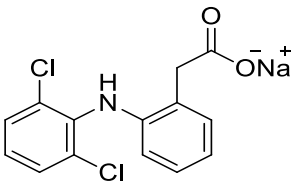
Tablo 3.2 MS'nin genel özellikleri

Kimyasal yapısı	
Molekül formülü	$C_{18}H_{14}N_3NaO_3S$
ChEBI	87235
C.I. adı	Asit sarı 36
Kimyasal sınıfı	Anyonik
İyonlaşma	Asidik
Molekül ağırlığı (g/mol)	375,38
λ_{maks} (nm)	433

Tablo 3.3 2,4-D'nin genel özellikleri

Kimyasal yapısı	
Molekül formülü	$C_8H_6Cl_2O_3$
ChEBI	28854
Kimyasal sınıfı	Fenoksi Herbisit
Molekül ağırlığı (g/mol)	221,04
λ_{maks} (nm)	283

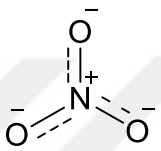
Tablo 3.4 DKF'nin genel özellikleri

Kimyasal yapısı	
Molekül formülü	$C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$
ChEBI	4509
Kimyasal sınıfı	Antibiyotik
Molekül ağırlığı (g/mol):	296,15
λ_{maks} (nm)	276

Tablo 3.5 Cu(II)'nin genel özellikleri

Atom numarası	29
Element serisi	Geçiş metalleri
Grup, periyot, blok	1B, 4, d
Atom kütlesi	63,55
Elektron dizilimi	[Ar] $3d^{10}$ $4s^{1}$
Enerji seviyesi başına elektronlar	2, 8, 18, 1

Tablo 3.6 NO_3^-'ın genel özellikleri

Kimyasal yapısı	
Molekül formülü:	NO_3^-
ChEBI ID:	17632
Molekül ağırlığı (g/mol):	62,00
λ_{maks} (nm)	220

3.3 Endüstriyel İşlenmiş Kırmızıbiber Atığından Nanogözenekli Karbonlu Materyallerin Üretilmesi

Kırmızıbiber atıkları biber salçası üretimi yapılan yerel bir fabrikadan temin edildi. Atıkların kirliliğini gidermek için defalarca çeşme suyu ile yıkandı. Bu işlemden sonra ultra saf su ile durulanıp oda sıcaklığında kurutuldu.

Biyosorplayıcı ve ondan değişik nanogözenekli karbonlu materyaller aşağıda belirtildiği şekilde üretilmiştir:

1. Biyosorplayıcı hazırlamak için, daha önce yıkanan ve kurutulan atıklar tekrardan yıkama suyunun rengi tamamen berraklaşana kadar sıcak ultra saf su ile defalarca yıkandı ve oda sıcaklığında kurutuldu. Daha sonra, bitki öğütücü (IKA 20) ile 14-18 mesh aralığında öğütülen atıklar KBA olarak etiketlenip adsorpsiyon işlemi için hazır hale getirildi.

2. Optimal AK üretmek için, aşağıda belirtilen işlem değişkenleri sırasıyla sabit tutularak diğerinin gözenek karakteristikleri üzerine maksimum etkileri incelenerek gerçekleştirildi: **(a)** Kimyasal aktivatör emdirme oranı etkisini incelemek için, KOH ile atıklar ağırlıkça (g_{KOH}:g_{KBA}) 0,5:1,0; 1,0:1,0; 1,5:1,0; 2,0:1,0 ve 3,0:1,0 oranlarında karıştırılıp çamurumsu hale getirilerek 24 saat 105 ^{o}C sıcaklıkta etüvde (Binder ED53) bekletildi. 700 ^{o}C karbonizasyon sıcaklığında, %99,9 saflıkta ve 100 mL/dk'lık azot gazı akış hızında tüp fırınında (Protherm PZF12/105/750), (Şekil 3.1) karbonizasyon işlemi gerçekleştirildi. Elde edilen numuneler AK0,5; AK1,0; AK1,5; AK2,0 ve AK3,0 olarak simgelendi. **(b)** Karbonizasyon sıcaklık etkisini incelemek için, atıklar KOH ile 2(a) işlem basamağında belirlenen optimal emdirme oranında (g_{KOH}:g_{KBA}), %99,9 saflıkta ve 100 mL/dk'lık azot gazı akış hızında sırasıyla 500, 600, 700 ve 800 ^{o}C sıcaklıklarda karbonizasyon işlemi gerçekleştirildi. Bu aşamada numuneler AK500, AK600, AK700 ve AK800 olarak simgelendi. **(c)** Karbonizasyon süresi etkisini incelemek için, atıklar 2(a) ve 2(b) işlem basamaklarında belirlenen optimal emdirme oranında (g_{KOH}:g_{KBA}) ve karbonizasyon sıcaklığında, %99,9 saflıkta ve 100 mL/dk'lık azot gazı akış hızında sırasıyla 0,5; 1,0 ve 2,0 saat karbonizasyon işlemi gerçekleştirildi. Numuneler AK0,5s, AK1,0s ve AK2,0s olarak simgelendi. Tüm işlem basamakları gerçekleştirildikten sonra üretilen materyal KAK olarak etiketlendi.

3. Pirolitik biyokarbon üretimi için, önceden yıkanıp kurutulmuş olan kırmızıbiber atıkları 700 ^{o}C karbonizasyon sıcaklığı, 1 saat karbonizasyon süresi ve %99,9 saflıkta ve 100 mL/dk'lık azot gazı akış hızında tüp fırınında (Şekil 3.1) karbonize edildi ve PBK olarak etiketlendi.

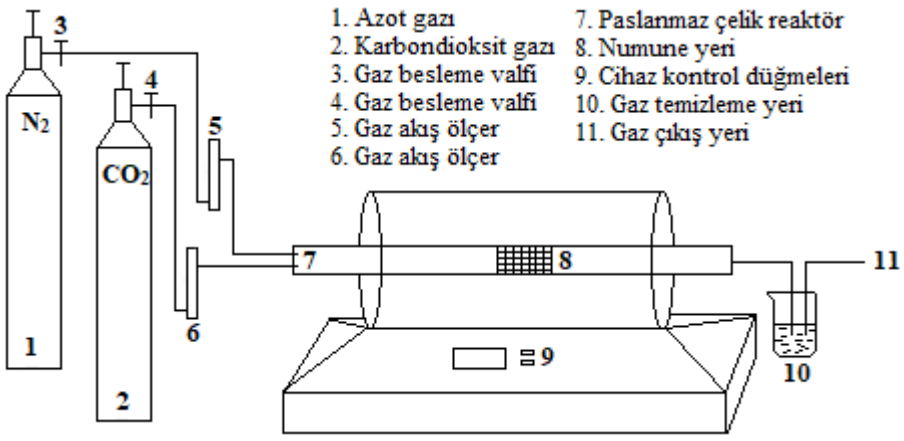
4. CO_2 ile fiziksel aktive edilmiş biyokarbon üretimi için, kırmızıbiber atıklarından, pirolitik biyokarbon üretme parametrelerinde %99,9 saflıkta ve 100 mL/dk'lık azot gazı akış hızında 700 ^{o}C sıcaklıkta karbonize edilen biyokarbonlar daha sonra 800 ^{o}C'ye ısıtılıp bu sıcaklıkta 1 saat süreyle CO_2 gazıyla 180 mL/dk akış hızında aktive edilerek (Şekil 3.1) üretildi ve CBK olarak simgelendi.

Üretilen karbonlu materyaller, 0,1 mol/L HCl ile 1 saat 25 ^{o}C sıcaklıkta karıştırıldıktan sonra süzüldü ve ortam pH değeri (Microprocessor HI9321) ultra saf su pH değerine ulaşıncaya kadar yıkandı. 24 saat, 105 ^{o}C sıcaklıkta etüvde kurutuldu. Karakterizasyon

analizleri, adsorpsiyon işlemleri ve süperkapasitör elektrot hazırlama için, 100-140 mesh boyut aralığında yeterli miktarda üretilerek cam şişelerde muhafaza edildi.

5. Magnetik biyokarbon üretimi için hammadde olarak PBK kullanıldı. Daha sonra inert atmosfer (azot gazı) koşullarında belirli bir miktar 300 ml 70 ^{o}C sıcaklıktaki ultra saf suya eklendi. Tüm işlemler 70 ^{o}C sıcaklıkta gerçekleştirildi. Belirli miktarlarda alınan $FeCl_3.6H_2O$ ve $FeSO_4.7H_2O$ ayrı ayrı 50 ml'lik ultra saf suda çözündü. Bu işlemden sonra hazırlanan çözeltiler PBK üzerine eklenip ultrasonik banyoda (Wisd WUC-A03H) 10 dk bekledildi. Bu karışım üzerine NH_4OH eklenip 300 rpm 90 ^{o}C sıcaklıkta karıştırılarak üretildi (Donk vd., 2018) ve MBK olarak simgelendi.

6. Hidrolitik biyokarbon üretiminde 5 g KBA ve 25 g saf su karıştırılarak teflon beher içine yerleştirilip HTC cihazında (Fytronıx FYHD-8000) 250 ^{o}C sıcaklığında ve 10 saat bekleme süresinde üretildi, 1 saat 80 ^{o}C sıcaklıktaki ultra saf suyla karıştırıldıktan sonra süzüldü ve ortam pH değeri ultra saf su pH değerine ulaşıncaya kadar yıkandı. Daha sonra 24 saat, 105 ^{o}C etüvde kurutuldu ve HBK olarak simgelendi.



Şekil 3.1 Nanogözenekli karbonlu materyallerin üretilmesinde kullanılan tüp fırın düzeneği

3.3 Kırmızıbiber Atığı ve Ondan Üretilen Değişik Nanogözenekli Karbonlu Materyallerin Fiziksel ve Kimyasal Karakterizasyon Analizleri

KBA'nın termal kararlılığını ve uçucu bileşen gruplarını belirlemek için, atıklardan yaklaşık 15 mg alınıp 10 ^{o}C/dk ısıtma hızı, 20-1000 ^{o}C sıcaklık aralığı ve 100 cm^3/dk sabit azot gazı akış hızında termogravimetrik/diferansiyel termal analiz (Shimadzu, TG/DTA-50) cihazında gerçekleştirildi.

Biyokütlede bulunan ana bileşenlerin hemiselüloz, selüloz, lignin ve ekstraktif madde olduğu bilinmektedir**.** Biyokimyasal bileşen analizi bu yapıların miktarını belirlemek için yapılmaktadır. Ekstraktif madde analizinde, KBA'dan alınan 3 g numune (A0) sabit sıcaklıkta 200 ml benzen 100 ml etanol karışımda 3 saat boyunca kaynatılarak karıştırılıp süzüldü. Oda sıcaklığında kurutulduktan sonra kalan madde, 105 ^{o}C etüvde kurutuldu. Daha sonra kurutulan madde, desikatörde oda sıcaklığına soğutulup tartıldı (A1). Ekstraktif madde miktarı aşağıdaki şekilde hesaplandı.

$$W_1=((A0-A1)/A0)x100 \quad (3.1)$$

Hemiselüloz analizi için, ekstraktif madde analizinden kalan madde (A1) bir balon içine alındıktan sonra üzerine 150 ml 3,34 M NaOH Çözeltisi eklenip geri soğutucu altında 3,2 saat kaynatıldı. Süzüldükten sonra kalan madde saf su ile Na^{+} iyonları bitene kadar yıkanıp kuruldu. Kalan madde desikatörde oda sıcaklığına soğutulup tartıldı (A2). Hemiselüloz miktarı aşağıdaki şekilde hesaplandı.

$$W_2=((A1-A2)/A0)x100 \quad (3.2)$$

Lignin analiz için, ekstraktif madde analizden kalan maddeden (A3) 1 g alınıp bir balona bırakıldı. Yavaşça numuneye 30 ml %72'lik H_2SO_4 eklendi. Karışımı oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldıktan sonra üzerine 300 ml saf su eklenip 1 saat kaynatıldı. Soğutulduktan ve süzüldükten sonra kalan madde, süzüntüde artık SO_4^{2-} iyonu kalmayana kadar yıkanıp %10'luk $BaCl_2$ ile test edildi. Etüvde kurutulan madde daha sonra desikatörde oda sıcaklığına soğutulup tartıldı (A4). Lignin miktarı aşağıdaki şekilde hesaplandı.

$$W_3=[(A4x(1-W_1))/A3]x100 \quad (3.3)$$

Selüloz miktarı belirlemek için 100'den kül, ekstraktif madde, hemisüloz ve lignin miktarı çıkarılmasıyla bulundu (Li vd., 2004).

$$W_4=100-(Kül+W_1+W_2+W_3) \quad (3.4)$$

Proksimate analiz, biyokütledeki nem, uçucu madde, kül ve sabit karbonu belirlemek için kullanılan bir analiz tekniğidir. Nem (ASTM D 2016-74), kül (ASTM D 1102-84) (Protherm PLF 110/8), uçucu madde (ASTM E 897-82) için bu yöntemler kullanıldı. 100'den nem, kül ve uçucu madde miktarları toplamı çıkarılarak sabit karbon oranı belirlendi.

Ultimate analiz genellikle karbon (C), hidrojen (H), azot (N), kükürt (S) ve oksijen (O) bileşimini tespit etmek için kullanılan bir analiz yöntemidir. 1-2 mg numune kalay kapta tartıldıktan sonra cihaz (2400 Series II, Perkin Elmer) bölmesine yerleştirildi. Yaklaşık 1200 ^{o}C sıcaklıkta yakılıp C, H, N ve S elementleri detektörler tarafından algılanarak tespiti yapıldı. O miktarı C, H, N ve S miktarları toplamının 100'den çıkarılarak bulundu.

Gözenek yapı analizini incelemek için nanogözenekli karbonlu materyallerin, S_{BET}, V_T, V_m, V_M ve D_p gibi gözenek karakteristikleri, 77 K sıcaklıkta azot gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm verileri kullanılan yüzey ve gözenek analiz cihazında (Micromeritics 3030 TriStar II Plus) BET, t-plot, Dubinin-Radushkevich (D-R) ve Non-Local Density Functional Theory (NLDFT) yöntemlerini içeren yazılım programı ile otomatik belirlendi.

İyot ve metilen mavisi indisi materyallerin gözenek karakteristiği hakkında bilgi edinmek için uygulanan bir tekniktir. İyot indisi belirlemek için, ASTM D4607-94 standart yöntemi kullanılmıştır. Metilen mavisi indisi belirlemek için, 0,02 g materyal, 10 mL 1000 mg/L metilen mavisi çözeltisi 12 saat boyunca 120 rpm'de çalkalandı. Daha sonra karışım süzüldü. Metilen mavisi derişimi, UV vis spektrofotometrede 665 nm'de ölçüm yapılarak belirlendi (Köseoğlu ve Akmil-Başar, 2015).

Yüzey morfolojik yapısını ve elementel içeriğini belirlemek için 15 kV ve farklı büyütmelerde SEM-EDX spektrofotometre cihazında (Zeıss Supra 40 VP) gerçekleştirildi.

Materyallerin kristal yapısını aydınlatmak için, XRD analizi oda sıcaklığında Cu Kα λ = 0,1540 nm X-ışını kaynağı kullanılarak 45 kV ve 40 mA'da farklı 2θ aralığında X-ışını difraksiyonu cihazında (PaNanalytical PW3040/60) kaydedildi.

Yüzey kimyasal bileşimini daha fazla açıklamak için Raman spektrumları, bir uyarma lazeri ile donatılmış Raman mikroskobu kullanılarak %1 lazer güç girişi ve 50x optik büyütme ile 150-3500 cm^{-1} spektrum aralığında tarama yapılarak 532 nm dalga boyunda Raman spektrofotometre cihazında (Renishaw InVia) elde edildi.

Yüzey fonksiyonel gruplarının nitel olarak belirlenmesine yönelik FT-IR spektrumları, Azaltılmış toplam yansıma (ATR) sisteminde 16 cm^{-1} çözünürlüğünde ve 20 taramada 4000 ile 450 cm^{-1} dalga sayısı aralığında FT-IR spektrofotometre cihazında (Perkin Elmer Spectrum 100) kaydedildi.

Materyallerin yüzey fonksiyonel gruplarının nicel olarak belirlenmesi Boehm titrasyonu Boehm (1994) yöntemi ile yapıldı. Tüm materyaller için ayrı ayrı 0,05 mol/L NaOH, HCl, Na_2CO_3 ve $NaHCO_3$ çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan çözeltilerin 50 ml'si içerisinde 0,25 g numune olan erlenlere boşaltılarak 25 ^oC sıcaklıkta, 24 saat, 120 rpm hızla su banyosunda karıştırıldı. Numune süzüntülerinden 5 ml alınıp NaOH için fenolftalein indikatörü ve Na_2CO_3, $NaHCO_3$ için metil oranj indikatörü yardımıyla HCl ile titre edildi. HCl için fenolftalein indikatörü yardımıyla NaOH ile titrasyon yapıldı. Bu yönteme göre; Na_2CO_3 karboksil gruplarını, NaOH toplam asidik grupları, HCl toplam bazik grupları NaOH-$NaHCO_3$ farkı fenollik gruplarının ve $NaHCO_3$-Na_2CO_3 farkı laktonik grupları temsil etmektedir (Boehm, 1994).

Materyallerin pH_{YSY} belirlenmesi için, 0,01 mol/L NaCl çözeltisi hazırlandı ve 50 mL'lik erlenlere bırakıldı. Farklı derişimlerdeki HCl ve NaOH çözeltileri yardımıyla NaCl çözeltilerinin pH değerleri 2-12 arasına ayarlandı. pH değeri ayarlanan her çözelti içine 0,15 g numune eklendi, su banyosunda 120 rpm hızında 48 saat çalkalandı. Başlangıçta pH_b değerleri ölçülen örneklerin 48 saat sürenin sonunda pH_s değerlerinin de ölçümü alınarak, pH_b değerine karşı ΔpH (pH_b-pH_s) değerleri grafiğe geçirildi ve pH değerinin x eksenini kestiği değer pH_{YSY} olarak alındı (Preethi ve Sivasamy, 2006).

MBK'nin 25 ^{o}C sıcaklıkta ve 3 telsa manyetik alan büyüklüğünde manyetik alan, sıcaklık ve zamanın bir fonksiyonu olarak DC manyetik özelliklerini karakterize etmek için titreşimli örnek manyetometre cihazı (Lake shore 7407) kullanıldı.

3.4 Sulu Çözeltiden Bazı Kirleticilerin Adsorpsiyon Çalışmaları

Kullanılan adsorplananların sulu çözeltiden uzaklaştırılmasında kesikli yöntem kullanıldı. Adsorpsiyon çalışmaları 25 ^{o}C sıcaklıkta su banyosunda (Wisebath WIS 30) ve adsorplananların doğal pH değerlerinde (MM, MS, 2,4-D, DKF, Cu(II) ve NO_3^- için sırasıyla 5,55; 5,07; 3,48; 5,87; 5,02 ve 4,58) gerçekleştirildi. Kullanılan adsorplananların C_o ve C_e derişimlerini belirlemek için derişim-absorbans ilişkileri göz önünde bulundurularak tüm adsorplananların çalışma eğrileri tespit edildi. Bundan dolayı MM, MS, 2,4-D, DKF ve NO_3^- adsorplananları için Uv-vis spektrofotometresinde (Perkin Elmer Lamda 25) maksimum λ_{max} sırasıyla 665, 433, 283, 276 ve 220 nm olarak tespit edildi. Cu(II), adsorpsiyon öncesi ve sonrası derişim ölçümleri Atomik absorbsiyon spektrofotometresi (Perkin Elmer AAnalyst 400) ile tespit edildi. Farklı derişimlerde çözeltiler hazırlanıp, adsorplananların daha önceden belirlenen λ_{max}'larında absorbansları(A) ölçülerek, derişime karşı grafikleri çizildi. Çizilen grafiklerin, her bir adsorplanana ait çalışma denklemleri MM, MS, 2,4-D, DKF ve NO_3^- için sırasıyla A=0,2203C+0,0607; A=0,0504C+0,1288; A=0,0096C+0,0074; A=0,0301C+0,0377 ve A=0,0537C+0,0777 olarak eğim ve kayma değerlerinden belirlendi. Belirlenen çalışma denklemleri yardımıyla C_o ve C_e derişimleri hesaplandı. Belirlenen C_o ve C_e derişimleri ile Denklem 3.5'de değerlendirilip q değerleri hesaplandı.

$$q = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \tag{3.5}$$

MM, MS, 2,4-D, DKF, Cu(II) ve NO_3^- adsorpsiyon çalışmaları, adsorplananların doğal pH değerlerinde, 0,05 g adsorplayıcı dozunda ve 6 saat denge temas süresinde farklı C_o'lı çözeltilerin 50 mL'si ile 25 ^{o}C sıcaklıkta, 120 rpm çalkalama hızında gerçekleştirildi. C_e değerleri önceden belirtildiği şekilde belirlenip, q_e değerleri hesaplandı. Her bir adsorpsiyon sistemi için, q_e değerleri C_e'ye karşı grafiğe geçirilerek izoterm eğrileri elde edildi. İzoterm modellemesi için en yaygın kullanılan Freundlich

(Denklem 1.4) ve Langmuir (Denklem 1.5) çizgisel izoterm denklemlerinde değerlendirilerek çizgisel izoterm grafikleri çizildi ve bu çizimlerden sabitleri ile R_L ve R^2 verileri belirlendi. Belirlenen R^2 verilerinin büyüklüğünden yararlanarak izoterm model tespiti yapıldı.

3.5 Kırmızıbiber Atığından Üretilen Değişik Nanogözenekli Karbonlu Materyallerin Süperkapasitör Elektrot Uygulama Çalışmaları

Kırmızıbiber atığından üretilen çeşitli nanogözenekli karbonlu materyallerin diğer bir kullanım alanı olan süperkapasitör elektrotların karışımı, bağlayıcı malzeme olarak %85 karbonlu materyaller, %10 karbon siyahı ve %5 PVdF'den oluşmaktadır. Bağlayıcı çözücüsü olarak NMP kullanıldı. Hazırlanan elektrot karışımları nikel köpüğün üzerine püskürtüldü ve çözücünün tamamen uzaklaşması için 24 saat vakumlu bir fırında 85 ºC sıcaklıkta tutuldu. Elektrotlar, bir elektrot kesme makinesi kullanılarak düğme pil boyutunda kesildi. Elektrotlar arasına 6 M KOH elektrolit ile ıslatılmış kağıt ayırıcı yerleştirilerek elektrotlar paslanmaz çelik kasalara yerleştirildi ve son olarak süperkapasitör hücresi bir kıvırma makinesi ile kapatıldı. Karbonlu materyallerin süperkapasitör elektrotlarının elektrokimyasal testleri, CV, GCD ve EIS teknikleri uygulanarak potansiyostat/galvanostat (Gamry Reference 3000) cihazında gerçekleştirili. CV analizleri, 10-100 mV/s'lik farklı tarama hızlarında gerçekleştirildi. Elektrotların yük deşarj davranışı, 0,5-5 A/g arasında değişen sabit akım yoğunluklarında gerçekleştirilen GCD analizleri ile incelendi. Empedans diyagramı 0,01 Hz - 100 kHz frekans aralığında kaydedildi. Elektrotların gravimetrik kapasitansı, aşağıdaki denklem kullanılarak GCD verileri kullanılarak hesaplandı.

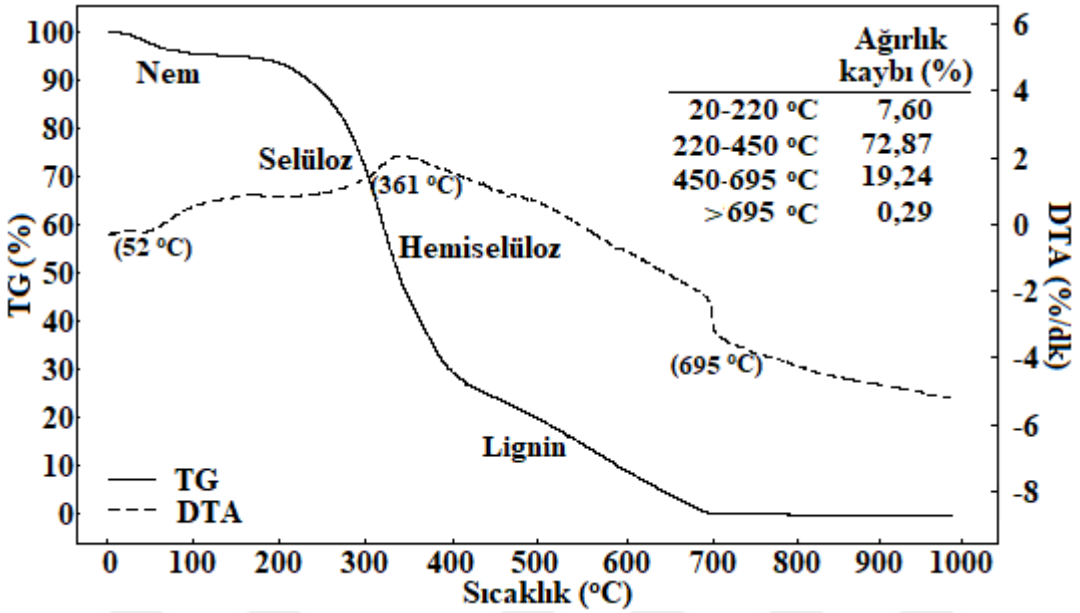
$$C_{Spec} = \frac{2I\Delta t}{m\Delta V} \tag{3.6}$$

Denklemde; m (g) tek bir elektrotun kütlesidir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Kırmızıbiber Atıklarının Termogravimetrik/Diferansiyel Termal Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

KBA'nın minimum karbonizasyon sıcaklığını belirlemek için 20-1000 ^{o}C arasında değişen sıcaklığın bir fonksiyonu olarak TG/DT analizinden elde edilen eğriler Şekil 4.1'de görülmektedir. TGA eğrisi dört ağırlık kaybı adımında gerçekleşmektedir. Birinci adımda, 20-220 ^{o}C sıcaklık aralığında gözlenen %7,60'lık ağırlık kaybı, yüzeye fiziksel olarak bağlı olan suyun ve yapıdan az miktarda bulunan kolay uçucu bileşiklerin uzaklaştırılmasından kaynaklanmaktadır. 220-450 ^{o}C sıcaklık aralığında %72,87 ağırlık kaybı ile gerçekleşen ikinci adım, yapıdaki selüloz/hemiselülozun bozunması sonucu ortaya çıkan uçucu maddelerin salınımına karşılık gelmektedir. 450-700 ^{o}C arasında gerçekleşen üçüncü adımda, yapıdaki ligninin ayrışmasından dolayı %19,24'lük bir ağırlık kaybı meydana gelmektedir. Selülozla karşılaştırıldığında, biyokütledeki lignin genellikle daha yüksek bir sıcaklıkta ayrışır ve bu nedenle ikinci adımdan sonra maddede kalan ağırlık esas olarak lignin ayrışmasını, karbon yapılarının oluşumunu ve olası inorganik safsızlıkları içermektedir. Son adımda 700-1000 ^{o}C sıcaklık aralığında çok az miktarda bir ağırlık kaybı (%0,29) gözlemdi. Sıcaklık 700 ^{o}C'den yüksek olduğunda meydana gelen o küçük ağırlık kaybı, muhtemelen C=C bağlarının kararlı karbon yapılarını oluşturmak üzere parçalanma tepkimelerinden kaynaklanmaktadır. Şekil 4.1'deki DTA eğrisinde, 75-105 ^{o}C sıcaklıklar arasındaki zayıf endotermik pikler, 350-450 ^{o}C ve 450-700 ^{o}C sıcaklıklar arasındaki zayıf ekzotermik pikler, sırasıyla yapıdaki suyun uzaklaştırılmasına, selüloz/hemiselüloz bileşenlerinin ayrışmasına ve karmaşık aromatik lignin yapısının yanmasına karşılık gelmektedir (Huang vd., 2019, Üner ve Bayrak 2018). Böylece KBA'dan AK üretmek için en düşük karbonizasyon sıcaklığının veya ondan üretilen değişik nanoözenekli karbonlu materyaller termal olarak kararlı hale gelmeye başladığı sıcaklığın 700 ^{o}C olduğu sonucuna varıldı.



Şekil 4.1 KBA'ya ilişkin TG/DTA eğrileri

4.2 Kırmızıbiber Atıkları ve Ondan Üretilen Değişik Nanogözenekli Karbonlu Materyallerin Fiziksel ve Kimyasal Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

4.2.1 Biyokimyasal bileşen, proksimate ve ultimate analiz

KBA'nın biyokimyasal bileşen, proksimate ve ultimate analizleri Tablo 4.1'de verilmiştir. KBA %44,14 selüloz, %28,73 hemiselüloz, %19,24 lignin ve %7,89 ekstraktif madde içermektedir. Selüloz, hemiselüloz ve lignin, biyokütlenin lignoselülozik yapısındaki üç ana biyokimyasal bileşendir. Biyokütlelerdeki lignoselülozik bileşenlerin biyokimyasal bileşen içeriği genellikle önceki çalışmalarda %40-60 selüloz, %20-40 hemiselüloz ve %10-25 lignin aralığında değişmektedir (Yang vd., 2007). KBA'nın lignoselülozik bileşenlerin biyokimyasal bileşen içeriği yukarıda bahsedilen standart aralığında yer almaktadır. Lignoselülozik materyalin selüloz, hemiselüloz ve lignin içerikleri ve özellikle selüloz-hemiselüloz içeriğinin lignin içeriğinden büyük olması, ondan üretilen karbonlu materyallerin gözeneklilik gelişimi hakkında önceden bilgi sağlamaktadır. Selüloz ve hemiselüloz, karbonizasyon işlemi sırasında uzaklaştırılan ve gözeneklerin gelişmesine neden olan uçucu bileşenler ve lignin, biyokütle matrisine sertlik veren karbonlu yapı oluşumunun ana bileşenidir (Selvaraju ve Bakar, 2017). KBA'nın selüloz ve hemiselüloz içeriği lignin içeriğinden daha yüksek olduğundan, ondan üretilen nanogözenekli karbonlu materyaller yüksek gözenekliliğe sahip olacağını işaret etmektedir.

Biyokütlenin uçucu madde miktarının %70 yüksek olması istenilen bir durum olmakla birlikte, üretilecek karbonlu materyallerin gözenekli bir yapıya ve yüksek yüzey alanına sahip olacağı anlamına gelmektedir. Ancak bu oranın nispeten yüksekliği aynı zamanda verim açısından dezavantajdır. Ayrıca yüksek sabit karbon ve düşük kül içeriği karbonlu materyal üretimi için iyi bir biyokütle olduğunu desteklemektedir. Yüksek miktarlarda C, H ve O'nun varlığı, biyokütlenin lignoselülozik bileşiminin yanı sıra proteinler, klorofiller, kül ve mumlar gibi bazı küçük yapısal olmayan bileşenlerle ilgilidir (González-García, 2018). Karbonlu materyallerin üretiminde, daha yüksek verim için %40-90 aralığında elementel karbon içeriği arzu edilirken, karbonizasyon sırasında bu elementlerin oksitlerinden kaynaklanan emisyonları önlemek için bir biyokütlenin düşük S ve N oranları tercih edilmektedir (Janković vd., 2019). KBA'nın biyokimyasal bileşen, proksimate ve ultimate analiz sonuçları Tablo 4.1'de görüldüğü gibi yukarıda belirtilen değer aralıklarındadır.

Tablo 4.1 KBA'nın biyokimyasal bileşen, proksimate ve ultimate analiz sonuçları

Biyokimyasal bileşen	**Selüloz** [b]	**Hemiselüloz** [a]	**Lignin** [a]	**Ekstraktif madde** [a]
	44,14	28,73	19,24	7,89

Proksimate	**Nem** [a]	**Kül** [a]	**Uçucu madde** [a]	**Sabit karbon** [b]
	4.90	2,92	75,45	16,73

Ultimate	**C**[a]	**H**[a]	**N**[a]	**S**[a]	**O** [b]	**O/C**	**H/C**
	51,92	6,31	1,77	1,85	38,15	0,73	0,12

[a] Kuru şekilde, [b] Farktan

Üretilen karbonlu materyallere ilişkin proksimate ve ultimate analiz sonuçları Tablo 4.2'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre kül miktarında HBK haricinde diğer materyallerde artış gözlemlenmektedir. Kül yüzdesindeki artış, karbonizasyon işleminden sonra hatta yıkamadan sonra bile yapıda kalan inorganik maddelere bağlanmaktadır. Esas olarak suda çözünmeyen minerallerden oluşan kül içeriği, karbonlu kısım hariç, hammaddenin yakılmasından sonra kalan kalıntıdır. Karbonlu materyallerde %10'dan fazla varlığı, safsızlık olarak kabul edildiğinden istenmeyen bir durumdur. Ayrıca bir karbonlu materyalin düşük kül içeriği, yüzey hidrofobikliğinde bir artışa neden olduğu için, organik kirleticileri sudan uzaklaştırmak için onu üstün bir adsorplayıcı yapmaktadır (Zuim vd., 2011).

Karbonizasyon işlemi, termal ayrışma kullanarak karbon olmayan türleri elimine edip karbonlu materyallerin karbon içeriğini zenginleştirme aşamasıdır. Karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla birlikte kül ve sabit karbon miktarının artması ve uçucu madde miktarının azalması beklenir (Nor vd., 2013). KAK ve PBK karbonizasyon sıcaklığı 700 ^{o}C ve CBK'nın final karbonizasyon sıcaklığı 800 ^{o}C'dir. Tablo 4.2'de görülen sonuçlar bunu desteklemektedir. HBK hammaddeye oranla düşük nem, kül, uçucu madde ve yüksek sabit karbon miktarına sahiptir. HTC işlemi sırasında lignoselülozik bileşenlerin ayrışması nedeniyle biyokütlenin nem içeriğini önemli ölçüde azaltır ve kül oluşturan minerallerin bir kısmı suda çözünmesinden kaynaklanmaktadır. HTC sırasında ayrışma tepkimeleri, sabit karbon içeriğinde eşzamanlı bir artışla birlikte uçucu bileşiklerin kaybıyla sonuçlanmaktadır. Biyokütle, daha yüksek sıcaklıklarda ve daha uzun kalma süreleri ile daha fazla uçucu madde kaybeder ve daha fazla sabit karbon miktarına sahip olmaktadır (Sermyagina vd., 2015). H, N, O ve S yüzdelerindeki azalma, karbon olmayan türlerin ortadan kaldırılmasıyla sonuçlanabilecek uçucu maddelerin salınmasından kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte elementel karbon içeriği de artmaktadır. Ayrıca O/C ve H/C değerlerindeki düşüş, karbonizasyon işlemi sırasında dehidrasyon ve dekarboksilasyon tepkimelerinin baskın olduğunu ve aromatikliği yüksek karbonlu materyallerin yapısına dönüştüğünü kanıtlamaktadır (Khoshbouy vd., 2019).

Tablo 4.2 KBA'dan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu materyallerin proksimate ve ultimate analiz sonuçları

Proksimate	**Nem** [a]	**Kül** [a]	**Uçucu madde** [a]	**Sabit karbon** [b]
KAK	0,28	6,47	16,16	77,09
PBK	1,81	9,85	12,14	76,20
CBK	2,11	9,87	7,87	80,15
MBK	2,11	39,05	5,40	52,99
HBK	2,03	0,97	74,28	21,72

Ultimate	**C**[a]	**H**[a]	**N**[a]	**S**[a]	**O** [b]	**O/C**	**H/C**
KAK	61,37	1,22	1,11	0,90	35,40	0,58	0,02
PBK	59,22	1,26	1,32	0,16	37,04	0,63	0,02
CBK	67,21	1,33	1,49	0,15	29,82	0,44	0,02
MBK	38,35	1,33	1,95	0,13	-	-	0,04
HBK	67,66	8,32	1,52	0,13	22,37	0,33	0,12

[a] Kuru şekilde, [b] Farktan

Karbonlu materyallerin kül miktarı analizi yapılırken 600 ºC'de yakma işlemi (ASTM D 1102-84) yapılmaktadır. Bu sıcaklık yapıdaki Fe^{2+}/Fe^{3+} iyonlarının uzaklaşması için düşük olduğundan MBK'nin kül miktarı yüksek ve sabit karbon miktarı düşük olarak tespit edilmiştir. Ultimate analiz sadece C, H, N, S ve O elementlerinin analiz yapılabildiği için ve O element içeriği yüzdeden hesaplandığında MBK yapısında temel olarak var olması beklenen Fe elementinden dolayı O içeriği ve O/C içeriği hesaplanamadı. Ayrıca C içeriğindeki azalma Fe'nin varlığının desteklemektedir.

4.2.2 Kırmızıbiber atığında üretilen değişik nanogözenekli karbonlu materyallerin gözenek yapı analizi

Bir malzemenin gözenek yapısının aydınlatılması, uygulama alanı için oldukça önemli bir karakterizasyon yöntemidir. Bu amaçla, gözenek özellikleri, 77 K sıcaklıkta azot gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermlerinden ve gözenek boyut dağılım eğrilerinden belirlenmektedir.

4.2.2.1 KAK'nin gözenek yapı analizi

Optimal AK üretim koşulları, değişik emdirme oranı, karbonizasyon sıcaklığı ve süre gibi işlem değişkenlerinde üretilen AK'lerin 77 K sıcaklıkta azot gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri (Şekil 4.2(a), Şekil 4.3(a) ve Şekil 4.4(a)) ve gözenek boyut dağılım (Şekil 4.2(b), Şekil 4.3(b) ve Şekil 4.4(b)) eğrilerinden belirlenen BET yüzey alanı (S_{BET}, m^2/g), toplam gözenek hacmi (V_T, cm^3/g) ve ortalama gözenek boyutu (D_P, nm) gibi gözenek parametrelerine (Tablo 4.3) işlem değişkenlerinin maksimum etkilerine göre belirlendi. Emdirme oranı etkisini incelemek için, karbonizasyon sıcaklığı (700 ºC) ve süresi (1 saat) sabit tutularak çeşitli emdirme oranlarında (0,5:1,0-3,0:1,0 g_{KOH}:g_{KBA}) AK'ler üretildi. Bu AK'lere ilişkin veriler Tablo 4.3'de verilmiştir. Bu tablodan emdirme oranının 0,5:1,0'den 1,5:1,0'e artırıldığında S_{BET}, V_T ve D_P değerleri sırasıyla 890'dan 1564 m^2/g'a, 0,471'den 0,623 cm^3/g'a ve 1,59'den 1,80 nm'ye artığı ve 1,5:1,0'den büyük emdirme oranlarında azaldığı görülmektedir. Bu değişiklikler daha önceki bazı çalışmalarda da belirtildiği gibi açıklanabilir (Jawad vd., 2021; Tu vd., 2021; Mu vd., 2021): düşük sıcaklıklarda karbonizasyon esnasında, KOH ile emdirilen hammaddenin yapısındaki organiklerle ayrışma tepkimelerini (Denklem 4.1-4.6) teşvik etmektedir. Ancak 680 ºC civarında organik maddeler ile KOH etkileşimi meydana gelmekte ve gazlaştırma tepkimeleri ile potasyum (K)

metalik hale gelene kadar KOH'i azaltmaktadır. Ayrıca aynı tepkimeler sırasında oluşan K_2CO_3, K, K_2O, CO ve CO_2 gibi ana ürünlere indirgenmektedir. Bu ürünlerden metalik K karbon yüzeyini aşındırarak gözenek çukurları oluştururken, diğer gaz halindeki ürünler yüksek sıcaklıklarda oluşan gözenek delici etkisi yaparak mevcut gözenekleri genişletmesinden dolayı gözenek parametrelerinin artmasına neden olmaktadır. 1,5:1,0'in üzerindeki daha yüksek emdirme oranlarında gözenek parametrelerinin azalması, aşırı metalik K tarafından gözeneklerin tıkanması ve/veya gözenek duvarlarının çökmesi nedeniyle olabilir. Bu nedenle, daha sonraki optimizasyon deneyleri için optimum emdirme oranı 1,5:1,0 olarak seçildi.

$$2KOH + C \rightarrow 2K + H_2 + CO_2 \quad (4.1)$$

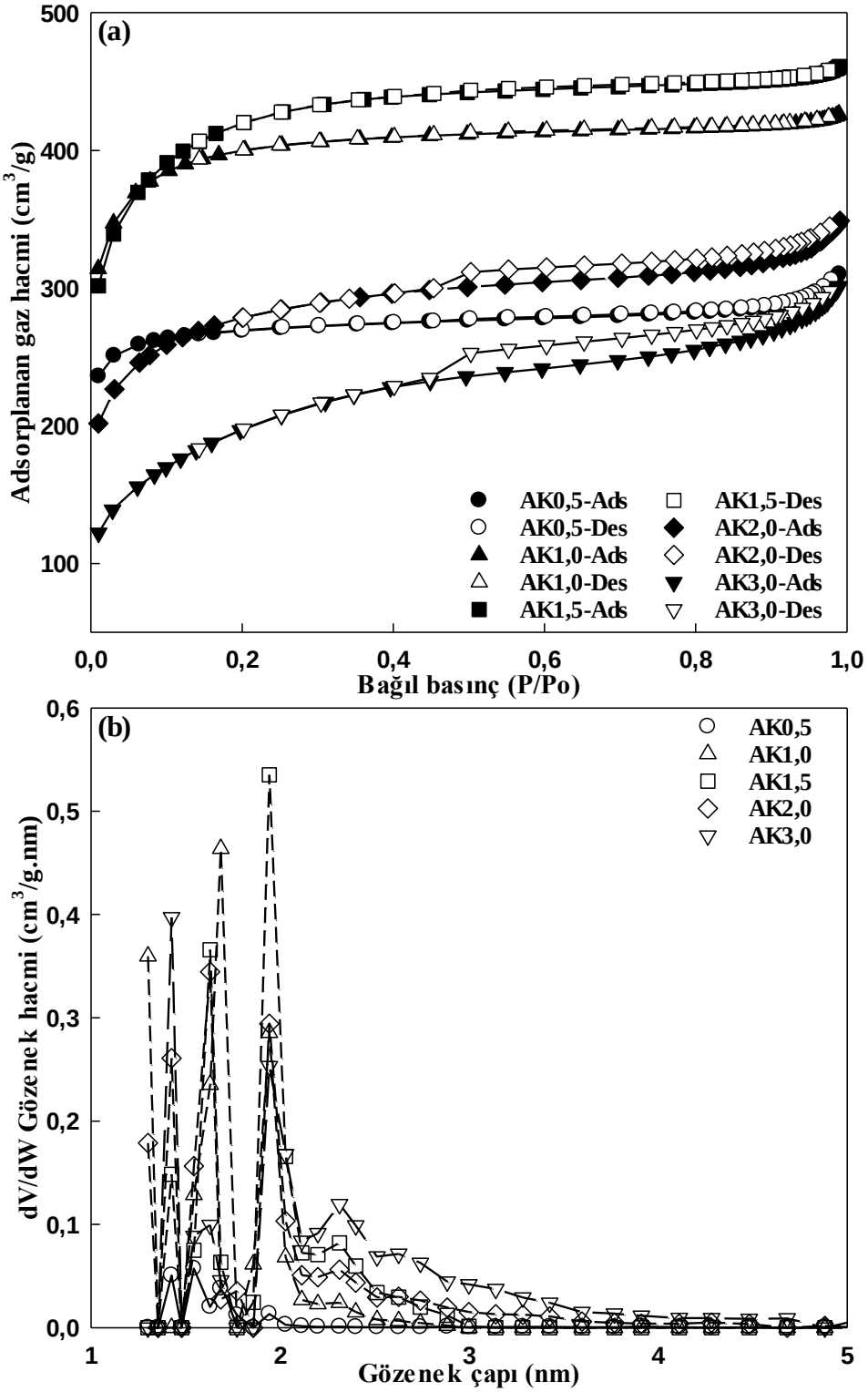
$$2KOH + CO_2 \rightarrow K_2CO_3 + H_2O \quad (4.2)$$

$$K_2CO_3 \rightarrow K_2O + CO_2 \quad (4.3)$$

$$CO_2 + C \rightarrow 2CO \quad (4.4)$$

$$K_2CO_3 + 2C \rightarrow 2K + 3CO \quad (4.5)$$

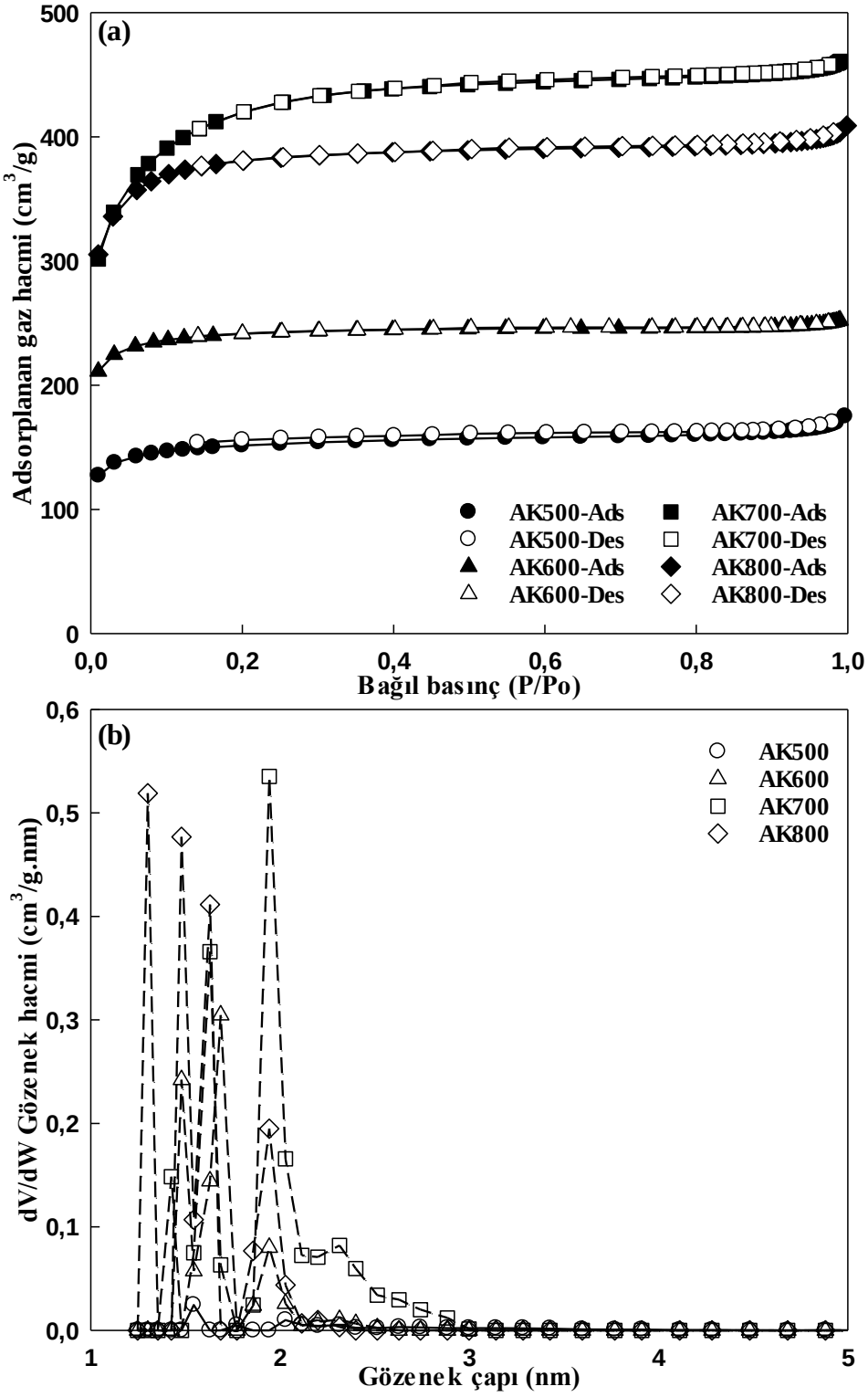
$$K_2O + C \rightarrow 2K + CO \quad (4.6)$$



Şekil 4.2 KBA'dan farklı emdirme oranlarında üretilen AK'lerin azot gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi(a) ve gözenek boyut dağılımı(b) çizimleri

Karbonizasyon sıcaklığı etkisini incelemek için, emdirme oranı (1,5:1,0; g_{KOH}:g_{KBA}) ve karbonizasyon süresi (1,0 saat) sabit tutularak 500 ile 800 ^{o}C arasında değişen farklı

karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen AK'lerin yüzey alanı ve gözenek özellikleri Tablo 4.3'de verilmiştir. Bu tablodan karbonizasyon sıcaklığının 500'den 700 ^{o}C'ye yükseltilmesiyle S_{BET}, V_T ve D_P değerleri sırasıyla 572'den 1564 m^2/g'a, 0,248'den 0,623 cm^3/g'a ve 1,58'den 1,80 nm'ye kadar arttığı ve 700 ^{o}C'nin üzerindeki karbonizasyon sıcaklığında azaldığı görülmektedir. Gözenek hacimlerindeki artış, KOH'nin artan sıcaklıkla katalitik etkisinin artması sonucu KBA yapısında hemiselüloz, selüloz ve lignin gibi primer bileşiklerin ayrışması sonucu oluşan buharlaşan maddeler tarafından bırakılan yeni gözeneklerin oluşmasından kaynaklanmaktadır. 700 ^{o}C sıcaklıktan sonraki azalma, artan sıcaklığın etkisiyle gözeneklerin büzülmesi ve/veya gözenek duvarlarının yıkılmasından kaynaklanabilir (Tu vd., 2021; Zhou vd., 2017). Bu nedenle optimal AK üretimi için karbonizasyon sıcaklığı 700 ^{o}C olarak belirlendi.

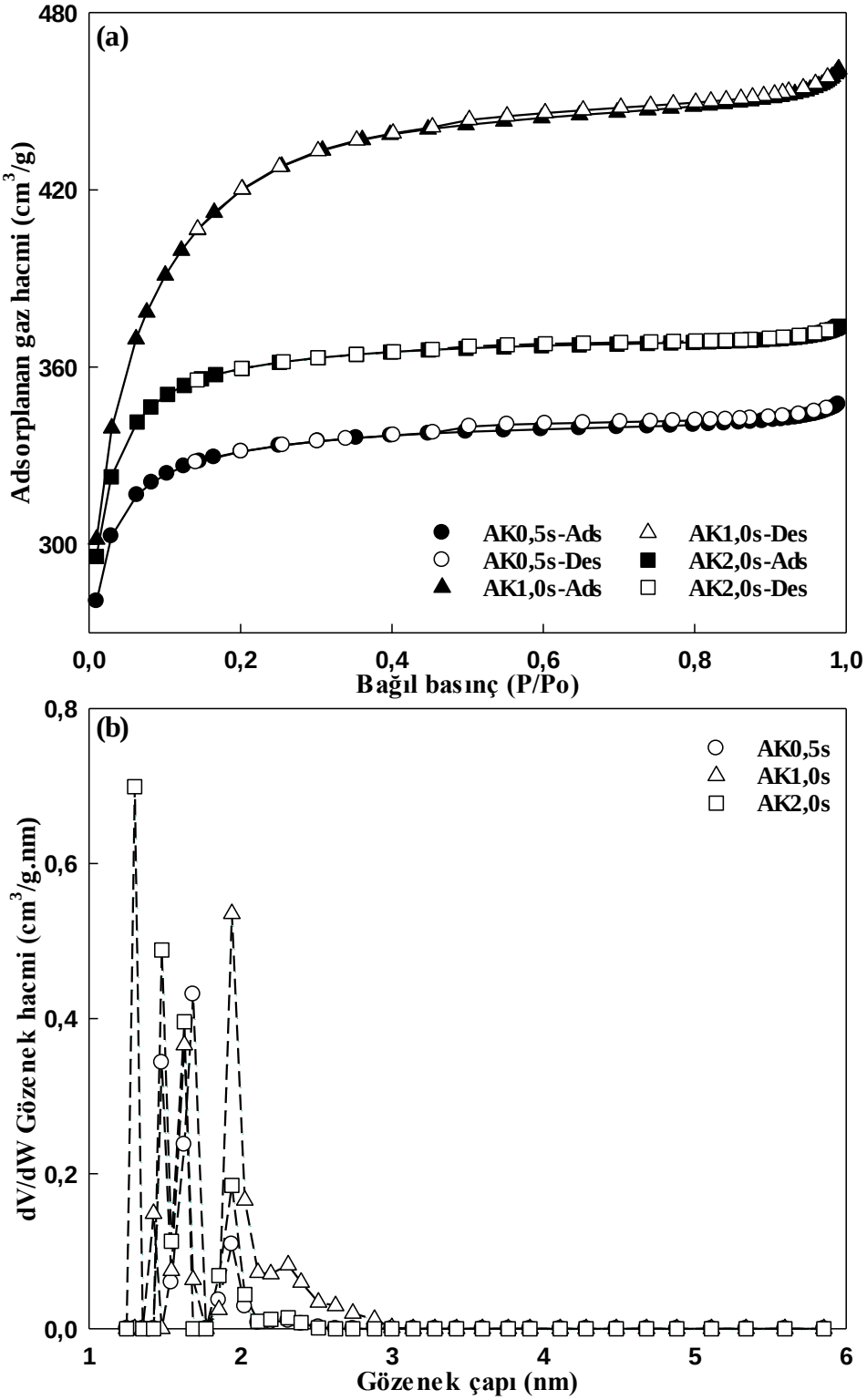


Şekil 4.3 KBA'dan farklı karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen AK'lerin azot gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi(a) ve gözenek boyut dağılımı(b) çizimleri

Karbonizasyon süresinin etkisini incelemek için, belirlenen optimum emdirme oranında (1,5:1,0; g_{KOH}:g_{KBA}) ve karbonizasyon sıcaklığında (700 ^{o}C) 0,5 ile 2,0 saat

arasında değişen farklı karbonizasyon süreleri ile üretilen AK'lerin gözenek karakteristikleri Tablo 4.3 verilmiştir. Bu tablodan, AK'lerin karbonizasyon sıcaklığı 0,5'den 1,0 saatte yükseltildiğinde S_{BET}, V_T ve D_P değerleri sırasıyla 1251'den 1564 m^2/g'a, 0,480'den 0,623 cm^3/g'a ve 1,70'ten 1,80 nm'ye artmakta ve 1,0 saat sonrası ise azaldığı görülmektedir. Gözenek parametrelerindeki artma, artan karbonizasyon süresiyle sürekli olarak meydana gelen karbon-KOH tepkimesi esnasında karbon yapısından ayrılabilen ürünlerin uzaklaştırılması sonucunda yeni mikrogözenekler oluşması ve/veya gelişmiş mikrogözenekler oluşması için yeterli sürenin sağlanmış olmasındandır. Azalma ise, muhtemelen yüksek sıcaklıkta karbonizasyon süresinin uzatılmasıyla gözenek duvarlarının çökmesinden kaynaklanmaktadır (Jawad vd., 2021; Sousa vd.,2021). Bu nedenle optimum karbonizasyon süresi 1,0 saat olarak belirlendi.

İşlem değişkenlerinin üretilen AK'lerin verimleri üzerine etkileri de Tablo 4.3'te verilmiştir. Bu tabloda görüldüğü gibi, emdirme oranı, karbonizasyon sıcaklığı ve süresi arttıkça verim düşmektedir. Artan emdirme oranları ile verimdeki azalma, yoğunlaştırılmış tepkimeler sonucu yapıdan yüksek miktarda uçucu maddelerin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Artan karbonizasyon sıcaklığı ve süresi ile verimdeki azalma, lignoselülozik yapıların termal ayrışması sonucu ortaya çıkan uçucu maddelerin salınımının artış hızına bağlanmaktadır (Danish vd., 2014; Moralı vd., 2018).



Şekil 4.4 KBA'dan farklı karbonizasyon sürelerinde üretilen AK'lerin azot gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi(a) ve gözenek boyut dağılımı(b) çizimleri

Tablo 4.3 KBA'dan üretilen AK'lerin gözenek karakteristiklerine üretim koşullarının etkisi

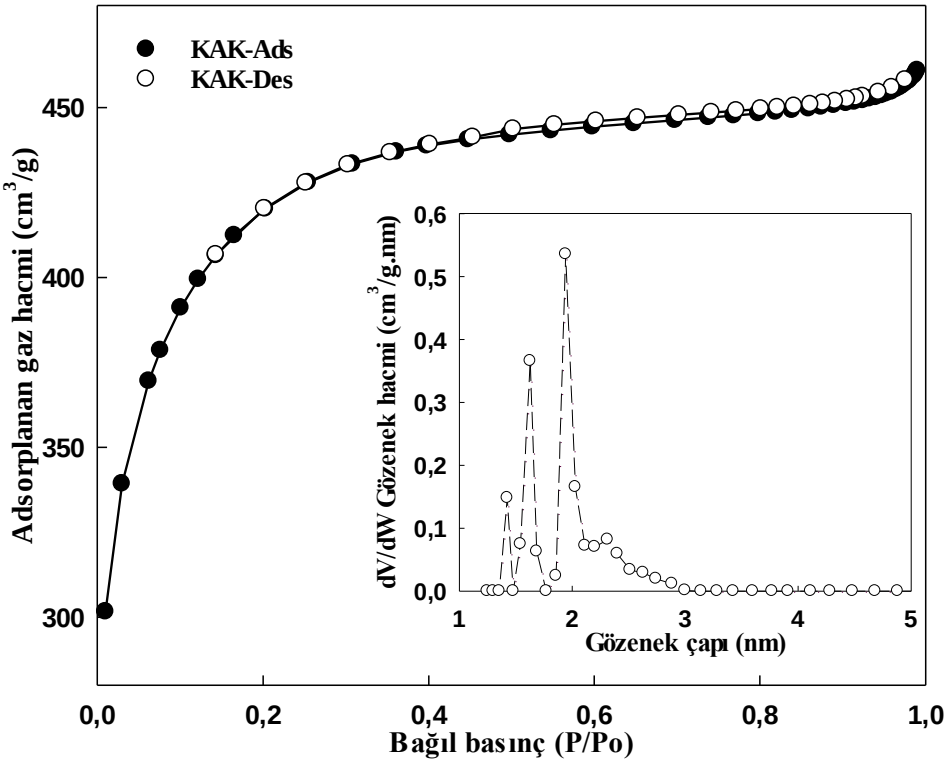
Üretim koşulları			Numune kodu	Gözenek karakteristikleri							
EO (g/g)	**S (°C)**	**Z (sa)**		**S_{BET} (m^2/g)**	**V_T (cm^3/g)**	**V_m (cm^3/g)**	**V_m (%)**	**V_M (cm^3/g)**	**V_M (%)**	**D_P (nm)**	**Verim (%)**
Emdirme oranının etkisi											
0,5	700	1,0	AK0,5	890	0,471	0,425	90,2	0,046	9,8	1,59	6,93
1,0	"	"	AK1,0	1525	0,595	0,571	96,0	0,024	4,0	1,71	5,04
1,5	"	"	AK1,5	1564	0,623	0,565	90,7	0,058	9,3	1,80	4,23
2,0	"	"	AK2,0	1043	0,532	0,422	79,3	0,110	20,7	1,65	1,45
3,0	"	"	AK3,0	716	0,419	0,224	53,5	0,195	46,5	1,42	1,40
Karbonizasyon sıcaklığının etkisi											
1,5	500	"	AK400	572	0,248	0,225	90,7	0,023	9,3	1,58	5,63
"	600	"	AK500	913	0,389	0,378	97,2	0,011	2,8	1,68	5,11
"	700	"	AK600	1564	0,623	0,565	90,7	0,058	9,3	1,80	4,23
"	800	"	AK800	1456	0,562	0,545	97,0	0,017	3,0	1,39	3,40
Karbonizasyon süresinin etkisi											
"	700	0,5	AK0,5s	1251	0,481	0,469	97,5	0,012	2,5	1,70	4,77
"	"	1,0	AK1,0s	1564	0,623	0,565	90,2	0,058	9,3	1,80	4,23
"	"	2,0	AK2,0s	1366	0,571	0,561	98,2	0,010	1,8	1,58	3,68

EO: emdirme oranı, S: sıcaklık Z: zaman

Tablo 4.3'deki gözenek karakteristiklerinde en yüksek S_{BET}'e (1564 m^2/g), en büyük V_T'e (0,623 cm^3/g) ve en yüksek D_P'e (1,80 nm) sahip olan optimal AK, 1.5:1,0 (g_{KOH}:g_{KBA}) emdirme oranı, 700 °C karbonizasyon sıcaklığı ve 1 saat karbonizasyon süresi koşullarında ulaşıldı. Bu koşullarla üretilen ürün KAK olarak adlandırdı ve gözenek karakteristikleri ayrıca Tablo 4.4'de verilmiştir. Adsorpsiyon ve diğer uygulamalarda gözenek yapısı ve performansı hakkında nitel bilgi veren azot gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri ve histerezis döngülerinin şekilleri, AK üretiminde kullanılan hammadde ve üretim koşullarına bağlı olarak oluşan gözenek yapılarındaki farklılıkları göstermektedir. Bu nedenle azot gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri ve histerezis döngüleri, IUPAC tarafından sırasıyla Tip-I-Tip-VI ve H1-H4 olarak sınıflandırılmıştır (Sing vd., 1985). Ayrıca mikrogözenekler, Tip-I(a), Tip-I(b) ve Tip-I(c) gibi alt sınıflara ayrılır ve sırasıyla çok dar mikro gözenekler, nispeten daha büyük mikrogözenekler ve son derece gelişmiş mikrogözeneklere ek olarak az sayıda mezogözenek varlığı temsil etmektedirler (Güzel ve Tez 1993). Katılar, içerdikleri gözenek boyutlarına göre mikrogözenekli (2 nm'den küçük),

mezogözenekli (2 - 50 nm) ve makrogözenekli (50 nm'den büyük) olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır Mikrogözenekler, ayrıca sırasıyla ultra mikro gözenekler (0,7 nm'den az) ve süper mikro gözenekler (0,7 ile 2 nm arasında) olarak da sınıflandırılmaktadır (Thommes vd., 2015).

KAK'nin azot gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımı Şekil 4.5'de gösterilmiş ve bunların analiz verileri kullanılarak belirlenen gözenek karakteristikleri Tablo 4.4'de listelenmiştir. KAK'nin azot gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, Tip-I(c)'ye benzer, bu da onun gelişmiş mikrogözenekli (süper mikrogözenekli) yapısına sahip olduğunu gösterir. Ayrıca, gazın doyma basıncının altındaki basınçlarda mezogözeneklerde azot gazının kılcal yoğunlaşmasına ilişkin 0,45-0,90 bağıl basınç (P/Po) aralığında küçük bir H4 tipi desorpsiyon histerezis döngüsünün varlığı, mikrogözeneklerle birlikte az sayıda yarık benzeri mezogözenek varlığı doğrulamaktadır. Bir malzemenin gözenek boyut dağılımı, özellikle adsorpsiyon çalışmalarında, belirli bir boyut ve şekildeki moleküllerin ulaşabileceği toplam gözenek içindeki ortalama gözenek boyutu hakkında bilgi veren çok önemli bir özelliktir. Şekil 4.5'de (iç kısımda), KAK'nin Non-Local Density Functional Theory (NLDFT) dayalı desorpsiyon yöntemi kullanılarak çizilen gözenek boyutu dağılım eğrisini göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi, KAK'nin gözeneklerinin boyutu 0,5-2,3 nm aralığındadır ve gözeneklerin çoğu mikrogözenekli (<2 nm) bölgededir. 1,8 nm'deki keskin ve en yüksek pik, baskın ortalama gözenek boyutunu temsil etmekte; bu, hem nispeten dar kısımlara sahip gözenek açıklıklarının hem de nispeten büyük kısımlara sahip gözenek yapısının ortalama boyutunun göstergesidir ve çoğunlukla süper mikrogözeneklere sahip olduğunu gösterir. Bu aynı zamanda KAK'nin biraz süper mikrogözeneklerin yanı sıra mezogözenekler de içerdiğini doğrulamaktadır.



Şekil 4.5 KAK'ye ilişkin azot gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri ve gözenek boyut dağılımı(iç kısımda) çizimleri

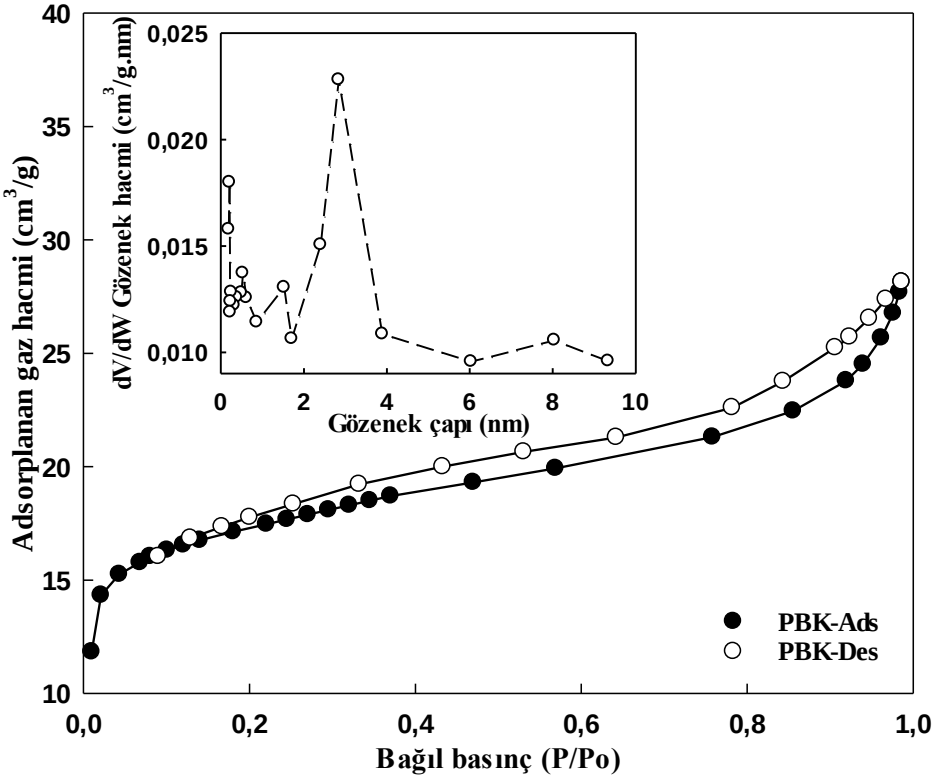
Tablo 4.4 KAK'nin optimal koşullardaki gözenek karakteristiği

S_{BET} (m^2/g)	V_T (cm^3/g)	V_m (cm^3/g)	V_m (%)	V_M (cm^3/g)	V_M (%)	D_P (nm)	Verim (%)
1564	0,623	0,565	90,2	0,058	9,3	1,80	4,23

4.2.2.2 PBK ve CBK'nin gözenek yapı analizleri

PBK ve CBK'nin azot gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri ve gözenek boyut dağılımları sırasıyla Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'da gösterilmiş ve bu şekillerdeki analiz verileri kullanılarak belirlenen gözenek karakteristikleri Tablo 4.5 ve Tablo 4.6'de listelenmiştir. PBK ve CBK'nin azot gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri, Tip-I(c) ve Tip-IV(a)'nın bir birleşimini yansıtmakta ve bu da onların gelişmiş mikrogözenekli ve/veya tamamen mezogözenekli bir gözenek yapısına sahip olduklarını göstermektedir. Ayrıca, gazın doyma basıncının altındaki basınçlarda mezogözeneklerde azot gazının kılcal yoğunlaşmasına ilişkin 0,45-0,90 bağıl basınç (P/Po) aralığında bir H3 tipi desorpsiyon histerezis döngüsünün varlığı doğrulamaktadır. Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'de (iç kısımda), PBK ve CBK'nin NLDFT dayalı desorpsiyon yöntemi kullanılarak çizilen gözenek boyutu dağılım eğrileri

göstermektedir. Şekillerde görüldüğü gibi, PBK ve CBK'nin gözeneklerinin boyutu 0,0-10,0 nm aralığındadır ve gözeneklerin büyük bir çoğunluğu mezogözenek (2-50 nm) bölgesindedir. Gözenek çapı PBK için 2,60 nm ve CBK için 2,71'de keskin ve en yüksek pik, onların ortalama gözenek boyutunu temsil etmektedir. Bu veriler onların mikrogözenekliliğin yanı sıra çoğunlukla mezogözeneklere sahip olduklarını desteklemektedir.



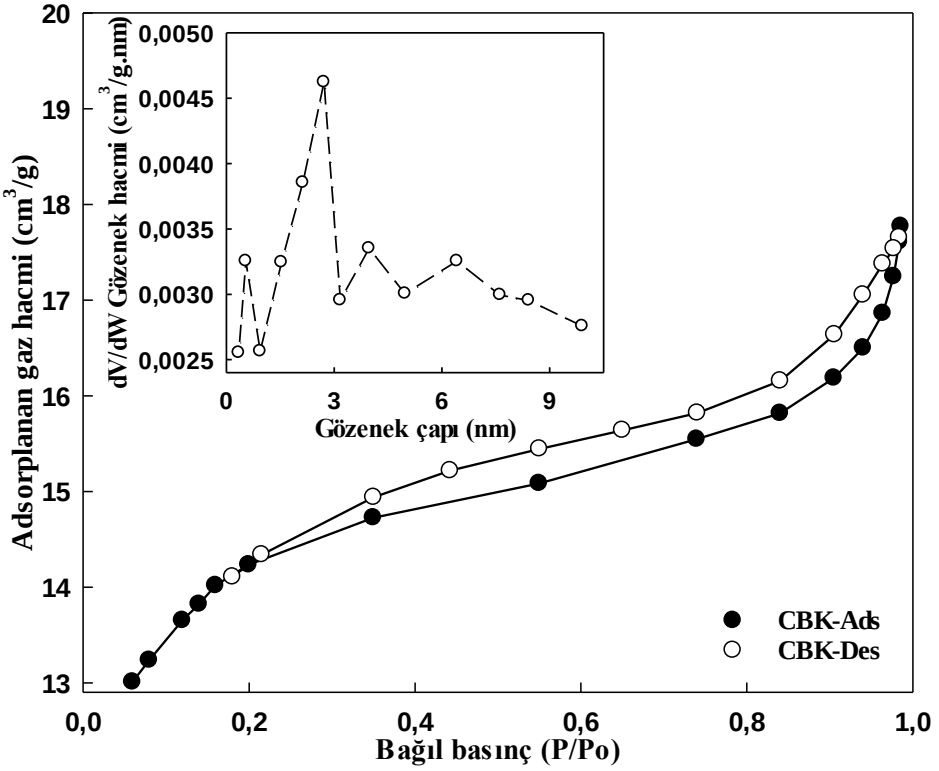
Şekil 4.6 PBK'ye ilişkin azot gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri ve gözenek boyut dağılımı (iç kısımda) çizimleri

Tablo 4.5 PBK'ye ilişkin gözenek karakteristiği

S_{BET} (m^2/g)	V_T (cm^3/g)	V_m (cm^3/g)	V_m (%)	V_M (cm^3/g)	V_M (%)	D_P (nm)	Verim (%)
66,09	0,043	0,017	39,53	0,026	60,47	2,60	20,05

Ayrıca, Tablo 4.5 ve Tablo 4.6'dan PBK ve CBK'nin sırasıyla S_{BET} değerlerinin 66,09'dan 40,24'e, V_T değerlerinin 0,043'ten 0,027 cm^3/g'a ve V_m değerlerinin 0,017'den 0,014 cm^3/g'a düştüğü görülmektedir. Bu değerlerdeki düşüşün nedeni artan karbonizasyon sıcaklığı sonucunda gözenek büzülmesi ve hatta gözenek

duvarlarının yıkılmasından kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte $\%V_m$ değerinin 39,53'ten 50,97'ye yükseldiği bu durum gözenek duvarlarında meydana gelen yıkılmalardan daha çok mezogözeneklerin etkilediği anlamına gelmektedir. PBK ve CBK'nin D_P değerleri karşılaştırıldığında 2,60'dan 2,71 nm'ye yükseldiği görülmektedir. Bu yükselmenin nedeni yüksek sıcaklığın etkisinden dolayı hareketliliği artan CO_2 moleküllerinin gözenek delici ve genişletici olarak görev almasından kaynaklanmaktadır. CBK'nin verimini (%19,57) PBK'nin veriminden (%20,05) daha düşüktür. Bu durum CBK'nin daha yüksek sıcaklıklarda üretilmesi ile yapıdan uzaklaşan uçucu maddelerin daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır. KAK'nin S_{BET}, V_T, V_m ve D_P değerleri PBK ve CBK değerleri ile kıyaslandığında KAK'nin değerlerinin çok daha yüksek olmasının nedeni üretim koşullarına KOH'ın etkisinden kaynaklanmaktadır.



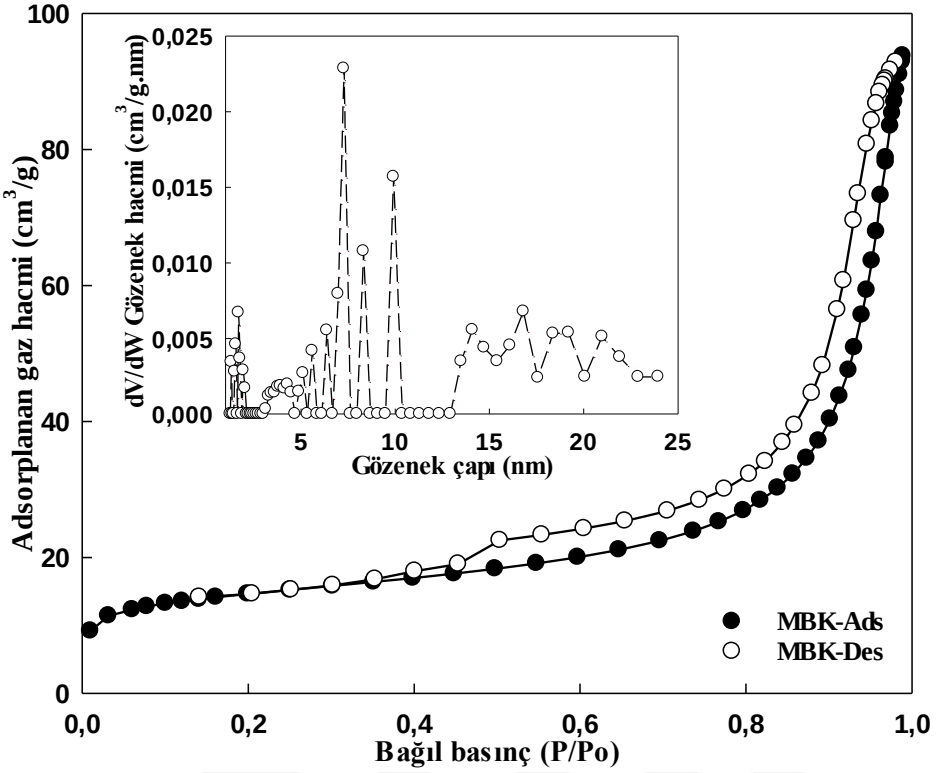
Şekil 4.7 CBK'ye ilişkin azot gazıadsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri ve gözenek boyut dağılımı (iç kısımda) çizimleri

Tablo 4.6 CBK'ye ilişkin gözenek karakteristiği

S_{BET} (m^2/g)	V_T (cm^3/g)	V_m (cm^3/g)	V_m (%)	V_M (cm^3/g)	V_M (%)	D_P (nm)	Verim (%)
40,24	0,027	0,014	50,97	0,013	49,03	2,71	19,57

4.2.2.3 MBK'nin gözenek yapı analizi

MBK'nin azot gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımı Şekil 4.8'de gösterilmiş ve bu şekildeki analiz verileri kullanılarak belirlenen gözenek karakteristiği Tablo 4.7'de listelenmiştir. MBK'nin azot gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, Tip-I(c) ve Tip-IV(a)'nın bir birleşimini yansıtmakta ve bu da onun oldukça gelişmiş mikrogözenek ve/veya tamamen mezogözenekli bir yapısına sahip olduğunu gösterir. Ayrıca bunu gazın doyma basıncının altındaki basınçlarda mezogözeneklerde azot gazının kılcal yoğunlaşmasına ilişkin 0,45-0,90 bağıl basınç (P/Po) aralığında bir H4 tipi desorpsiyon histerezis döngüsünün varlığı da doğrulamaktadır. Şekil 4.8'de (iç kısımda) ise, MBK'nin NLDFT dayalı desorpsiyon yöntemi kullanılarak çizilen gözenek boyut dağılım eğrisini göstermektedir. Bu şekilden, MBK'nin gözeneklerinin boyutu 0,0-10,0 nm aralığında ve gözeneklerin büyük bir çoğunluğu mezogözenek (2-50 nm) bölgesinde olduğu görülmektedir. Şekil 4.8'de 7,21 nm'deki keskin ve en yüksek pik, ortalama gözenek boyutunu temsil etmekle birlikte, hem dar kısımlara sahip gözenek açıklıklarının hem de büyük kısımlara sahip gözenek yapısının ortalama boyutunun göstergesidir ve çoğunlukla mezogözeneklere sahip olduğu söylenebilir. MBK üretmek için hammadde olarak PBK kullanıldı. PBK ve MBK'nin sırasıyla Tablo 4.5 ve Tablo 4.7'deki gözenek karakteristikleri karşılaştırıldığında S_{BET} değerinin 66,09'dan 53,38 m^2/g'a düştüğü görülmektedir. Yüzey alanında meydana gelen bu düşüşün nedeni Fe^{2+}/Fe^{3+} iyonlarının gözenekleri kısmi olarak bloke etmesinde kaynaklanmaktadır. Ayrıca V_T değeri 0,043'ten 0,139 cm^3/g'a, D_P değeri 2,60'tan 7,21 nm'ye yükselmesi Fe^{2+}/Fe^{3+} iyonlarının artan hareketliliği nedeniyle bir gözenek açıcı ve/veya genişletici etkisi ile kimyasal aktivatör olarak hareket ettiğini göstermektedir. Bunun sonucunda MBK gelişmiş bir mezogözenekliliğe sahip olmakla birlikte V_M (%) değeri de (90,6) bu durumu desteklemektedir.



Şekil 4.8. MBK'ye ilişkin azot gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımı (iç kısımda) çizimi

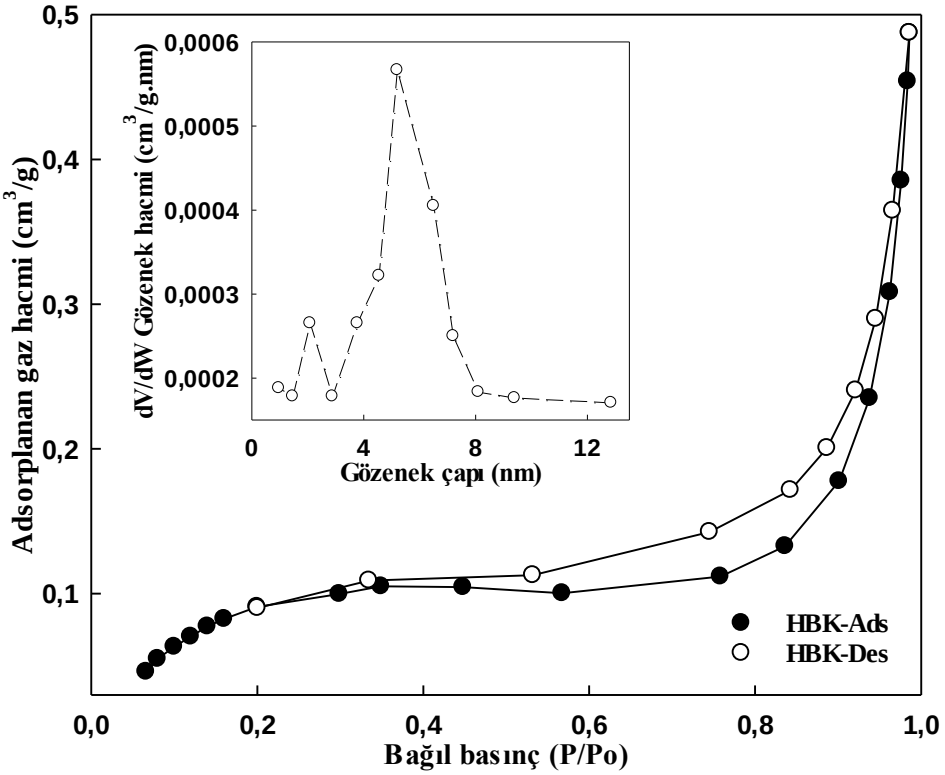
Tablo 4.7 MBK'ye ilişkin gözenek karakteristiği

S_{BET} (m^2/g)	V_T (cm^3/g)	V_m (cm^3/g)	V_m (%)	V_M (cm^3/g)	V_M (%)	D_P (nm)
53,38	0,139	0,013	9,4	0,126	90,6	7,21

4.2.2.4 HBK'nin gözenek yapı analizi

HBK'nin azot gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımı Şekil 4.9'da gösterilmiş ve bu şekildeki veriler kullanılarak belirlenen gözenek karakteristiği Tablo 4.8'de listelenmiştir. Şekil 4.9'deki HBK'nin azot gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, Tip-I(c) ve Tip-IV(a)'nın bir birleşimini yansıtmaktadır. Ayrıca, gazın doyma basıncının altındaki basınçlarda mezogözeneklerde azot gazının kılcal yoğunlaşmasına ilişkin 0,45-0,90 bağıl basınç (P/Po) aralığında bir H3 tipi desorpsiyon histerezis döngüsünün varlığı da doğrulamaktadır. HBK'nin Şekil 4.9'de (iç kısımda), NLDFT dayalı desorpsiyon yöntemi kullanılarak çizilen gözenek boyut dağılım eğrisini göstermektedir. Bu şekilden, HBK'nin gözeneklerinin boyutu 0,0-10,0 nm aralığında ve gözeneklerin büyük bir çoğunluğu mezogözenek (2-50 nm)

bölgesinde olduğu görülmektedir. Ayrıca üretim karbonizasyon sıcaklığının düşük olmasından dolayı lignoselülozik maddelerin yapıdan uzaklaşamaması ve inert atmosterin olmamasından dolayı HBK diğer karbonlu materyaller ile kıyaslandığında çok düşük S_{BET} (0,56 m^2/g) ve V_T (7,29x10^{-4} cm^3/g) değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Üretilen diğer karbonlu materyallere oranla HBK'nin verimi (%72,50) daha yüksek olmasının nedeni düşük karbonizasyon sıcaklığında üretildiğinden dolayı yapıdaki lignoselülozik maddelerin tamamen uzaklaşmamasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.9 HBK'ye ilişkin azot gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımı (iç kısımda) çizimi

Tablo 4.8 HBK'ye ilişkin gözenek karakteristiği

S_{BET} (m^2/g)	V_Tx10^{-4} (cm^3/g)	V_mx10^{-4} (cm^3/g)	V_m (%)	V_Mx10^{-4} (cm^3/g)	V_M (%)	D_P (nm)	Verim (%)
0,56	7,29	1,45	19,89	5,84	80,11	5,16	72,50

4.2.3 İyot ve metilen mavisi indisi analizleri

İyot indisi, çapı 1 nm'den küçük ve metilen mavisi indisi ise çapı 1,5 nm'den büyük veya buna eşit, sırasıyla süper mikrogözenek ve mikro/mezogözenek boyutu hakkında ön bilgi edinmek için sıklıkla uygulanan test yöntemleridir (Girgis ve El-Hendawy, 2002; Song vd., 2013). Tablo 4.9'da üretilen karbonlu materyallere ilişkin iyot ve metilen mavisi indisi analiz sonuçları verilmiştir. KAK, iyot ve metilen mavisi indisi değerleri sırasıyla 1010,77 ve 443,71 mg/g'dır. Bu sonuçlara göre KAK çoğunlukla süper mikrogözenekli ve daha az mezogözenekli dokusal bir yapıya sahip olduğunu doğrulamaktadır. Ayrıca PBK, CBK, MBK ve HBK'nin iyot indisi değerleri sırasıyla 51,10; 54,56; 49,49 ve 55,10 mg/g ve metilen mavisi indisi değerleri sırasıyla 22,48; 12,27; 6,58 ve 15,52 mg/g'dır. Bu sonuçlara göre PBK, CBK, MBK ve HBK'nin çoğunlukta mikrogözenekli ve mezogözenekli dokusal bir yapıya sahip olduğunu desteklemektedir.

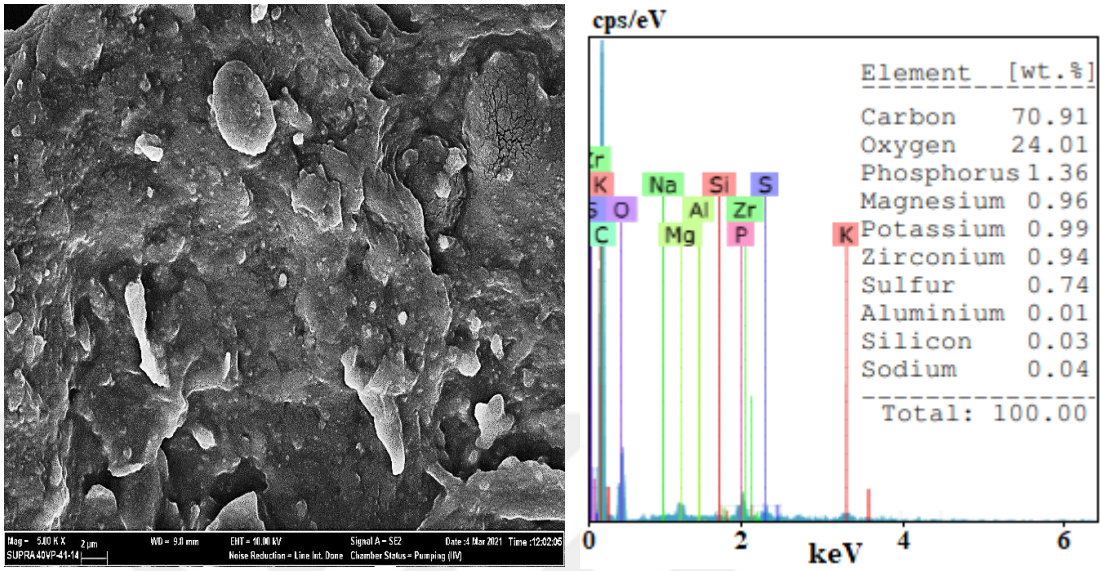
Tablo 4.9 KBA'dan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu materyallerine ilişkin iyot ve metilen mavisi indisi analiz sonuçları

	İyot indisi (mg/g)	**Metilen mavisi indisi (mg/g)**
KAK	1010,77	443,71
PBK	51,10	22,48
CBK	54,56	12,27
MBK	49,49	6,58
HBK	55,10	15,52

4.2.4 Taramalı elektron mikroskobu-enerji dağılımlı x-ışını spektroskopi analizi

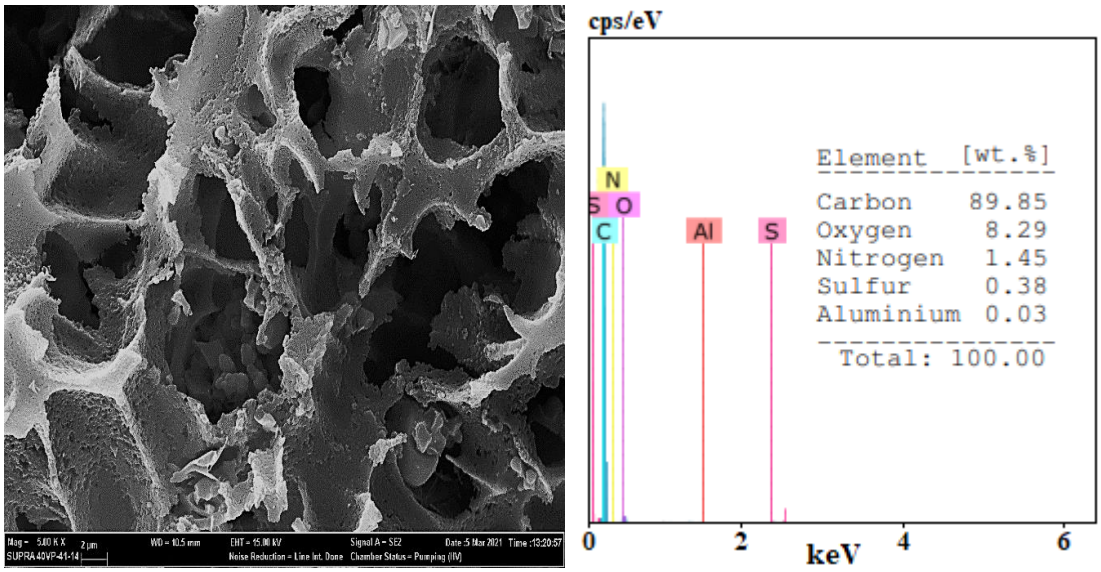
KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu materyallerin SEM görüntüleri ve EDX spektrumları Şekil 4.10-4.15'de verilmiştir. Şekil 4.10'de KBA'ya ilişkin SEM görüntüsüne incelendiğinde yüzey morfolojisi, güçlükle görülebilen rastgele dağılmış gözeneklerle pürüzsüz ve yumuşaktır. Şekil 4.11'de verilen KAK'ye ilişkin SEM görüntüsü, çeşitli boyutlarda hiyerarşik olarak birbirine bağlı gözeneklere sahip bir dış yüzeye sahip olduğu görülmektedir. Bu gözenekler, AK üretiminde bahsettiğimiz tepkimeler sırasında KOH'nin indirgenmesi sonucu oluşan serbest K atomlarının yapıdaki grafen tabakaları arasına nüfuz ederek gözenek genişletici görevi

görerek oluşmuş olabilir. Bu görüntü, gözenek yapı analizinin sonuçlarıyla iyi bir uyum içindedir.



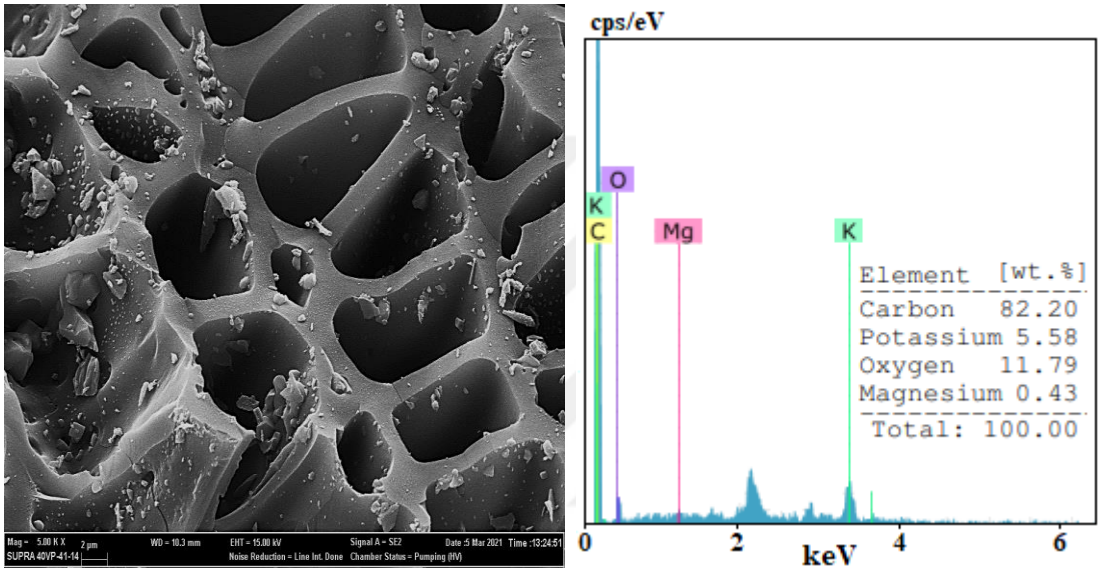
Şekil 4.10 KBA'ya ilişkin SEM-EDX görüntüsü

KBA ve KAK'nin elementel bileşimi, Şekil 4.10 ve Şekil 4.11'deki EDX spektrumlarında görülmektedir. KBA'nın karbonizasyonundan sonra, C içeriği arttığı ve O ve S içeriği azaldı. Bunlar, karbonizasyon işlemi sırasında lignoselülozik yapısının bozunması sırasında O ve S içeren uçucu bileşiklerin yapıyı terk ederek geriye karbonca zenginleştirilmiş bir yapı oluşturmasından kaynaklanmaktadır (Coromina vd., 2016; Selvaraju ve Bakar, 2017).

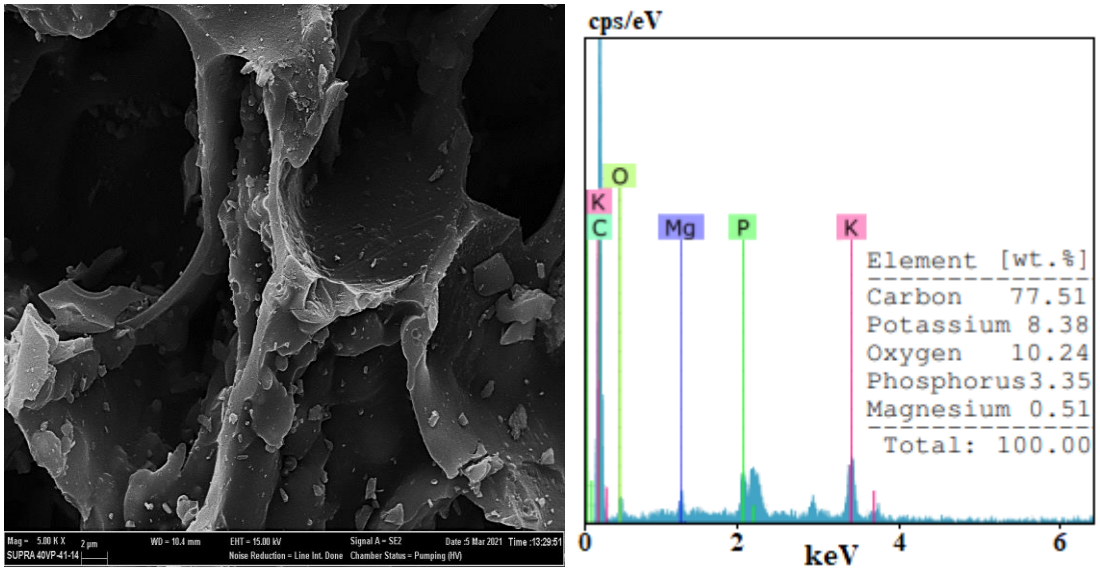


Şekil 4.11 KAK'ye ilişkin SEM-EDX görüntüsü

PBK ve CBK'nin Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'te verilen SEM görüntüleri incelendiğinde, dış yüzeyinin, karbonizasyon sırasında sıcaklığın etkisi altında yapıdan uzaklaşan uçucu maddeler tarafından bırakılan farklı boyut ve şekillerde derin yarıklara ve gözeneklere sahip olduğunu göstermektedir. KAK'ye oranla gözenekler nispeten daha büyüktür. EDX spektrumları incelendiğinde temel C ve O elementlerinin haricindeki karbonizasyon sırasında çözünmeyen külden kaynaklı elementlerin yapıda varlığını göstermektedir.

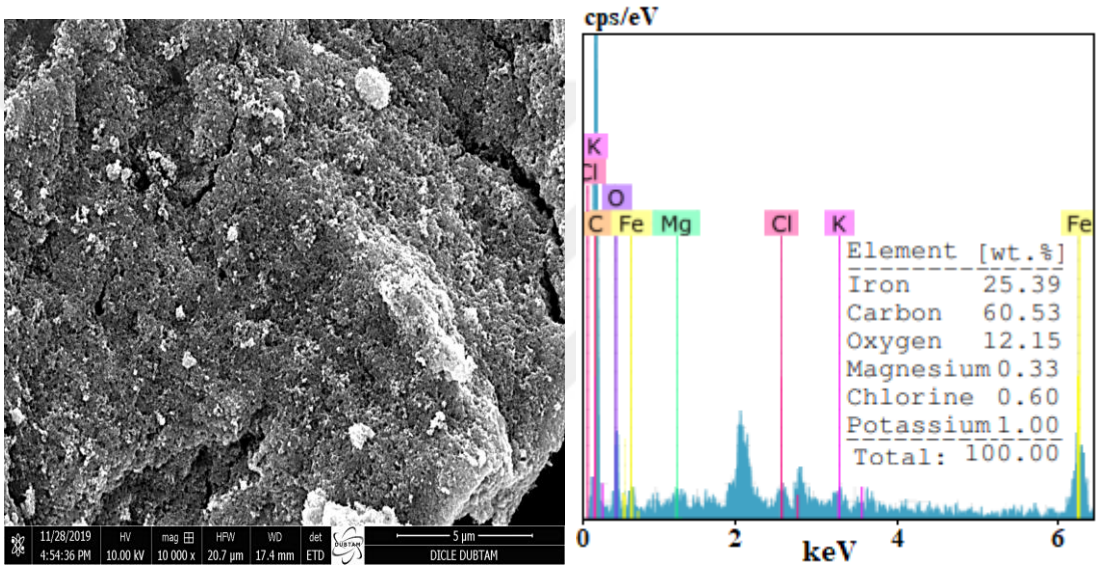


Şekil 4.12 PBK'ye ilişkin SEM-EDX görüntüsü



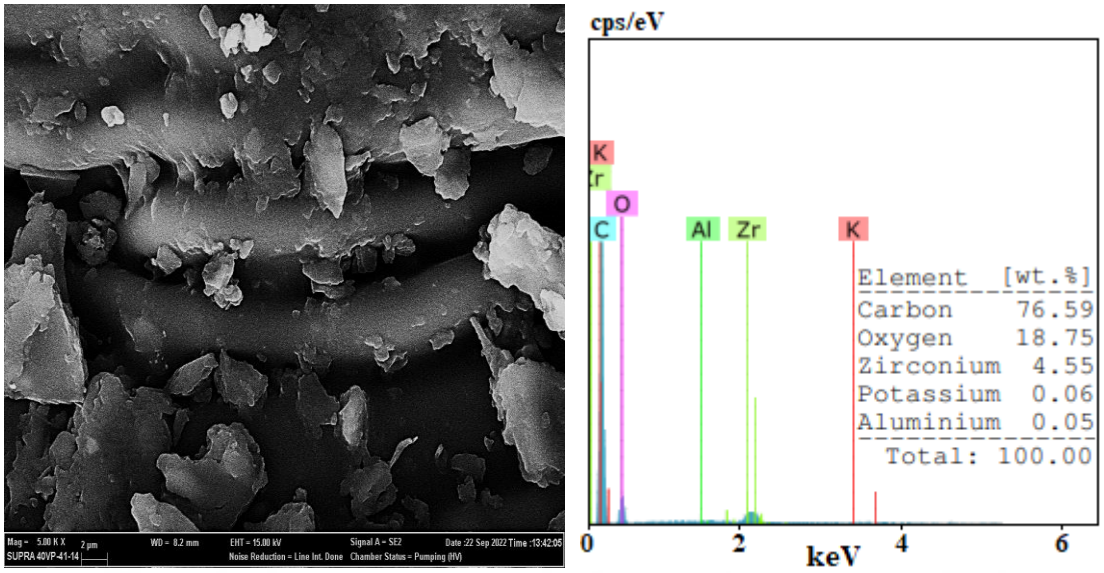
Şekil 4.13 CBK'ye ilişkin SEM-EDX görüntüsü

Şekil 4.14'te verilen MBK'nin SEM görüntüsü incelendiğinde PBK'nin yoğun bir manyetik nanoparçacık tabakası ile tamamen kaplandığı görülmektedir. Ayrıca PBK yüzey ile manyetik nanoparçacık arasında meydana gelen etkileşimler sonucu küçük çatlaklar ve boşluklarla düzensiz bir yüzeyin meydana geldiği görülmektedir. MBK'nin EDX spektrumları incelendiğinde temel C ve O elementlerinin yanı sıra PBK'den kaynaklı elementlerin varlığı ve manyetik nanoparçacığa ilişkin Fe ve Cl elementleri vardır. MBK'ye ilişkin SEM-EDX sonuçları, gözenek yapı analizinin sonuçlarıyla iyi bir uyum içindedir.



Şekil 4.14 MBK'ye ilişkin SEM-EDX görüntüsü

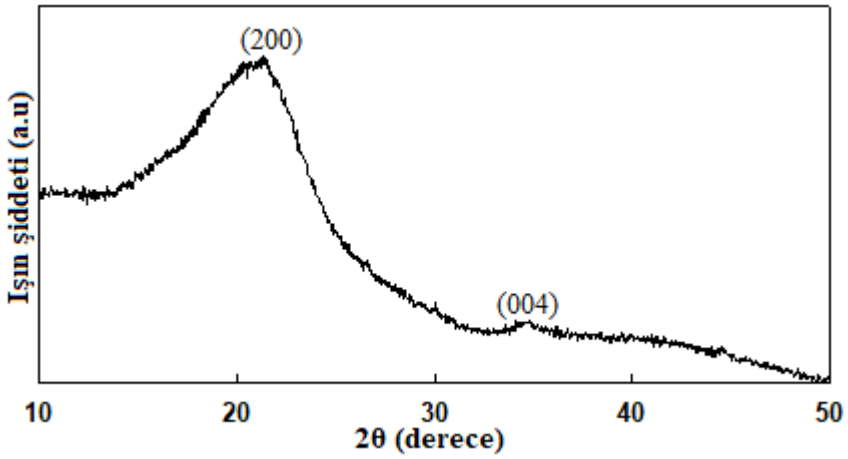
Şekil 4.15'te verilen SEM görüntüsü incelendiğinde hidrotermal karbonizasyon işleminden sonra HBK'nin yüzeyinde gözenekliliğe dair kayda değer bir değişimin gözlemlenmediği görülmektedir. KBA'nın yüzeyinde de olduğu gibi güçlükle görülebilen yarıklar ve pürüzsüz bir görüntüye sahiptir. EDX spektrumu incelendiğinde karbonizasyon işlemi sonrasında KBA yapısında yer alan bazı elementlerin kaybolduğu görülmektedir.



Şekil 4.15 HBK'ye ilişkin SEM-EDX görüntüsü

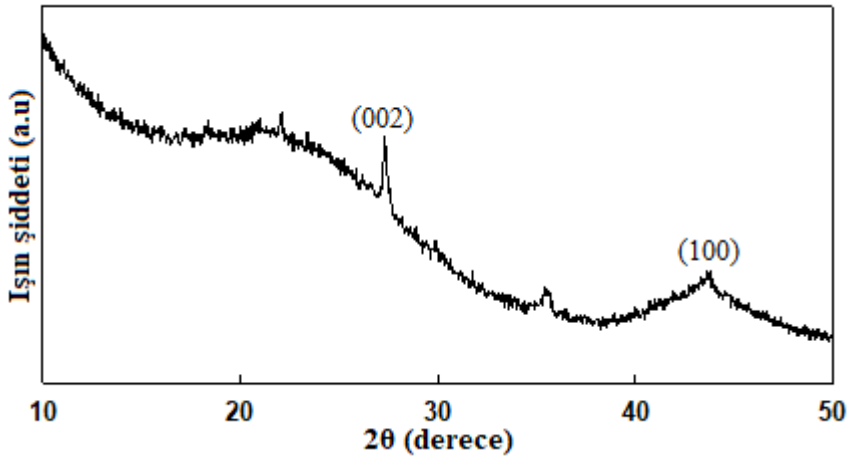
4.2.5 X-ışını difraksiyonu spektroskopi analizi

XRD analizi, bir örneğin kristal yapısı hakkında bilgi veren bir analiz yöntemidir. KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu materyallere ilişkin X-ışını kırınım spektrumları Şekil 4.16-4.21 arasında gösterilmektedir. XRD spektrumları MBK için 2θ=0-70^o ve diğer adsorplayıcılar için 2θ=0-50^o aralığında verilmiştir. KBA'nın Şekil 4.16'daki kırınım spektrumu incelendiğinde 21^o keskin ve 35^o çok zayıf bir pik görülmektedir. Tüm biyokütlelerde karşılaşılan tipik selüloza ilişkin olan pikler sırasıyla (200) ve (004) düzlemlerine karşılık gelmekte ve bunlar selülozun kristalografik düzlemini temsil etmektedir (Rosa vd., 2012).



Şekil 4.16 KBA'ya ilişkin XRD spektrum çizimi

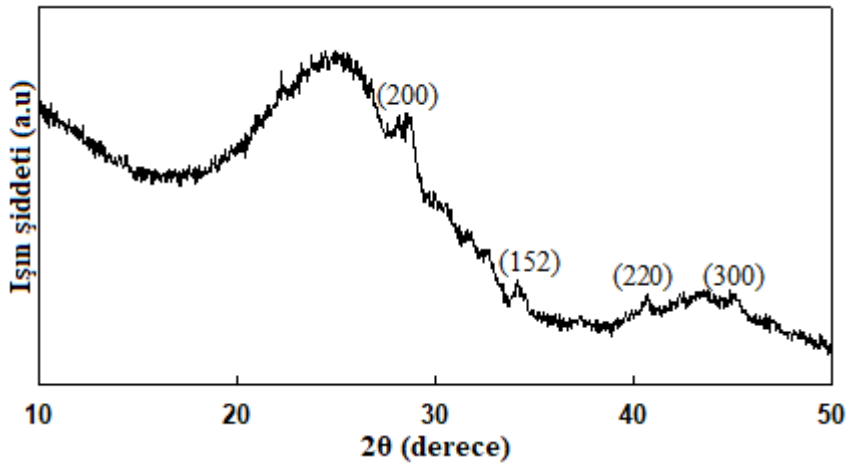
KAK'nin Şekil 4.17'deki kırınım spektrumu incelendiğinde, karbonizasyon işleminden sonra sırasıyla grafit karbon yapısının (002) ve (100) düzlemlerine karşılık gelen 27 ve 44°'de yeni kırınım pikleri ortaya çıkmıştır. Piklerin genişlemesi, üretilen aktif karbonun amorf yapısının ortaya çıkmasından kaynaklanmaktadır (Talat vd., 2018).



Şekil 4.17 KAK'ye ilişkin XRD spektrum çizimi

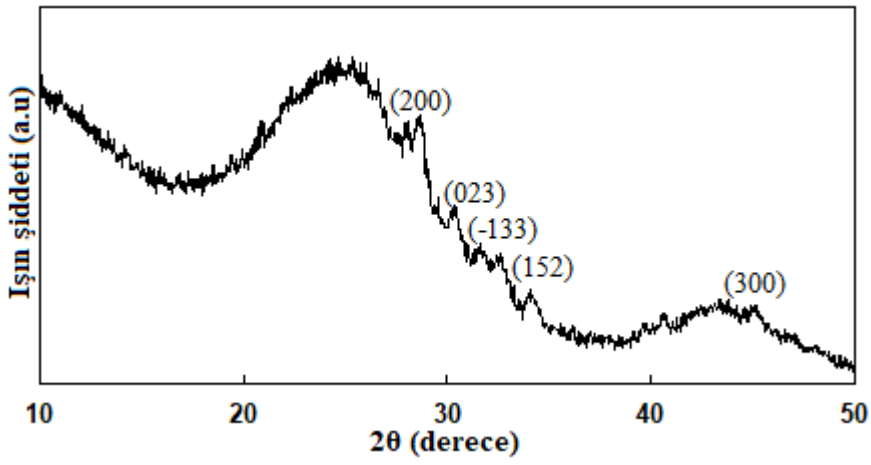
Biyokarbonlarda bulunan mineraller arasında; silvit (KCl), kuvars (SiO_2), kainit ($KMg(SO_4)Cl.3H_2O$), amorf silika, kalsit ($CaCO_3$), hidroksiapatit ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$), kalsiyum fosfat ($Ca_3(PO_4)_2$), anhidrit ve eser miktarda Ca, Mg, Al, Ti, Mn, Zn veya Fe'in çeşitli nitratları, oksitleri ve hidroksitleri yer almaktadır (Lehmann ve Joseph, 2015).

PBK'nin Şekil 4.18'deki X-ışını kırınım spektrumu incelendiğinde, temel olarak KAK'de olduğu gibi grafit karbona benzer pikler görülmektedir. Bununla birlikte (200) ve (220) düzlemlerine karşılık gelen 28 ve 40°'deki kırımın pikleri silvit, (152) düzlemi için 34°'deki kırınım piki kainit ve (300) düzlemi için 45º'deki kırınım piki anhidrit minerallarinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.18 PBK'ye ilişkin XRD spektrum çizimi

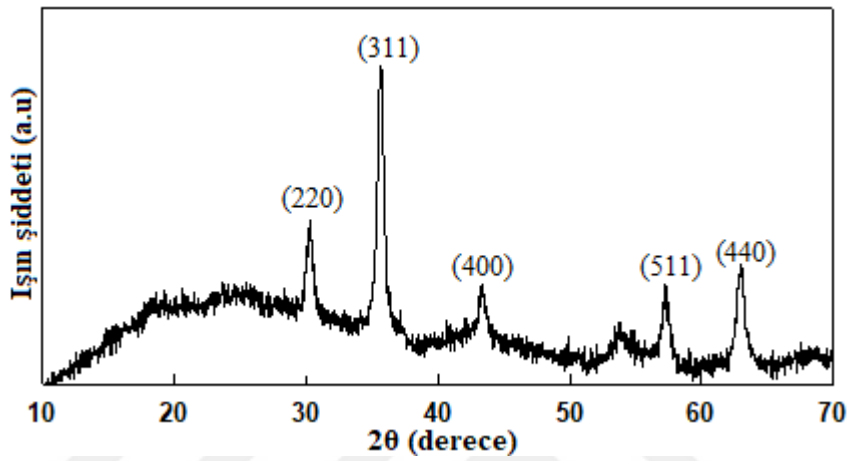
CBK'nin Şekil 4.19'deki kırınım spektrumu incelendiğinde, 28, 30, 32, 34 ve 45°'de pikler görülmektedir. Bu sonuçlara göre (200) düzleminde 28°'deki pik silvit, (023), (-133) ve (152) düzlemlerine karşılık gelen 30, 32 ve 34°'deki pikler kainit ve (300) düzlemine karşılık gelen 45°'deki pik anhidrit mineralinden kaynaklanmaktadır (Rodriguez vd., 2020). Her iki karbonlu materyal 700 °C karbonizasyon sıcaklığında üretildi ve daha sonra CBK 800 °C'de CO_2 ile fiziksel aktive edildi. CBK'nin daha yüksek sıcaklıkta üretilmesinden dolayı pik şiddetleri daha belirgin olarak görülmektedir.



Şekil 4.19 CBK'ye ilişkin XRD spektrum çizimi

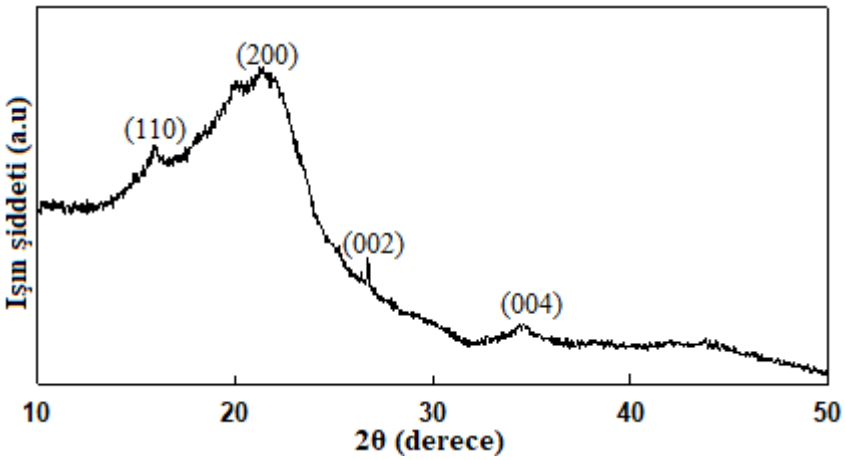
MBK'nin Şekil 4.20'daki kırınım spektrumu incelendiğinde sırasıyla (220), (311), (400), (511) ve (440) düzlemlerine karşılık gelen 30, 35, 43, 57 ve 63°'deki kırınım pikleri demir oksit (maghemit (γ-Fe_2O_3) ve/veya manyetit (Fe_3O_4)) kristallerine ilişkin keskin piklerdir. Bu sonuçlar ile birlikte biyokarbondan başarılı bir şekilde MBK

üretiminin gerçekleştiği görülmektedir. MBK'ye ilişkin pik şiddetinin yoğunluğunun fazla olmasından dolayı biyokarbona ilişkin pikler çok zayıf olarak görülmektedir. Benzer çalışmalar bu sonucu desteklemektedir (Zubrik vd., 2022; Singh vd., 2013). Bu sonuçlar MBK'nin SEM görüntüsünde yüzeyinin tamamen manyetik nanoparçacık tabakası ile kaplı olma durumunu desteklemektedir.



Şekil 4.20 MBK'ye ilişkin XRD spektrum çizimi

HBK'nin Şekil 4.21'deki kırınım spektrumu incelendiğinde, sırasıyla (110), (200) ve (004) düzlemlerine karşılık gelen 16, 22 ve 34°'deki pikler selüloza ilişkin karakteristik piklerdir (Huang vd., 2021). (002) düzlemine karşılık gelen 27°'de zayıf pik hidrotermal karbonizasyondan sonra oluşan nispeten grafit karbonu temsil eder (Talat vd., 2018).

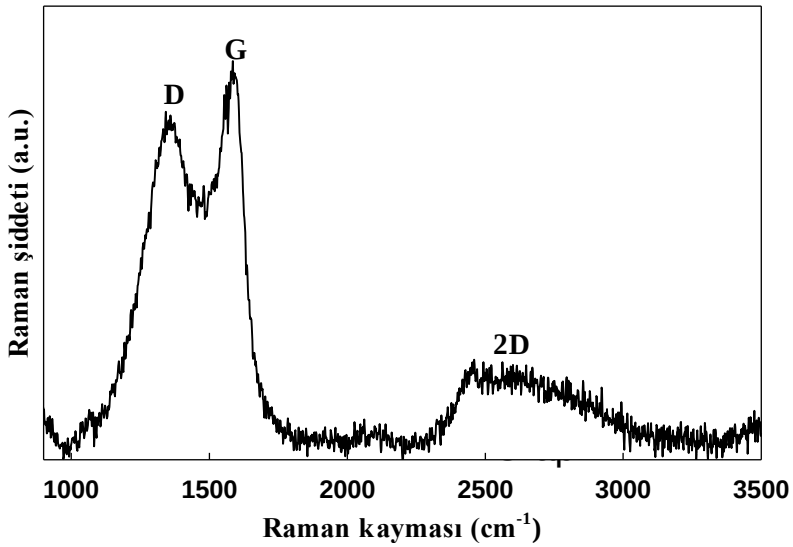


Şekil 4.21 HBK'ye ilişkin XRD spektrum çizimi

4.2.6 Raman spektroskopi analizi

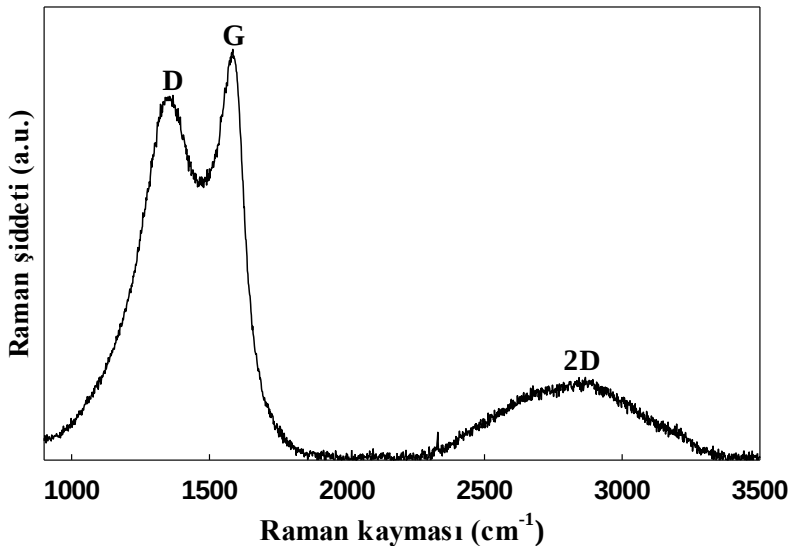
Raman spektroskopisi, karbonlu materyallerin grafitleşme derecesini belirlemek için XRD analizine destek olarak uygulanan bir analiz yöntemidir. Karbonlu materyallerde, iki keskin Raman piki, yani G ve D bandı, sırasıyla yaklaşık 1580 ve 1360 cm^{-1}'de açıkça görülen temel piklerdir. G bandı, grafit yapısındaki titreşim moduna karşılık gelir ve D bandı, kusurların varlığı ile ilgili bilgi vermektedir (Shimodaira ve Masui 2002).

Üretilen nanogözenekli karbonlu materyallere ilişkin 1000-3500 cm^{-1} aralığında kaydedilen Raman spektrumları Şekil 4.22-4.26 verilmiştir. KBA için Raman analizi yapılmamıştır. KAK, PBK, CBK ve HBK'ye ilişkin Raman spektrumları incelendiğinde, sırasıyla D ve G bantlarına karşılık gelen, yaklaşık 1351 ve 1586 cm^{-1}'de iki geniş pik gözlenmektedir. Ayrıca 2D bandına karşılık gelen, yaklaşık 2700 cm^{-1}'de yayvan bir pik görülmektedir. D bandı, boşluklar, safsızlıklar veya oksijen içeren gruplar gibi diğer simetriyi bozan kusurlar içeren düzensiz sp^2 hibritleşmiş karbon atomları ile ilgili bilgiler vermektedir (Peng vd., 2016). G bandı, halkalardaki ve zincirlerdeki tüm sp^2 atom çiftlerinin bir C-C bağ gerilmesi olduğu anlamına gelir ve sp^2 karbon için ana Raman piki olarak bilinmektedir (Medhat vd., 2021). 2D bandındaki yayvan pik grafit karbona ilişkin karekteristik piktir (Pimenta vd., 2007). Yoğunluk oranı (I_D/I_G), karbonlu materyallerin grafitleşme derecesinin veya yapısının bir göstergesidir. Bu değerin düşük olması daha yüksek bir grafitleşme derecesine, daha yüksek oksijenli fonksiyonel gruplara ve daha düşük yapısal kusur ve düzensizlik anlamına gelmektedir (İnal ve Aktaş, 2020).



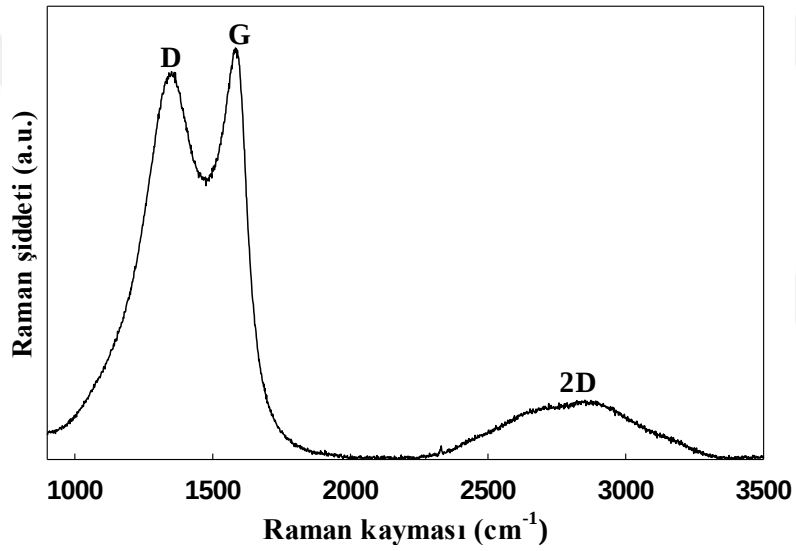
Şekil 4.22 KAK'ye ilişkin Raman spektrum çizimi

KAK, PBK, CBK ve HBK'nin I_D/I_G oranı sırasıyla 0,85; 0,88; 0,94 ve 0,68 olarak hesaplandı. Bu nispeten düşük I_D/I_G oranları, onların yüzeyinde oksijenli fonksiyonel grupların varlığını göstermektedir. Ayrıca, bu I_D/I_G oranları karşılaştırıldığında CBK'nin KAK, PBK ve HBK'ye oranla daha yüksek oranda yapısal kusur ve düzensizliğe sahip olduğu, HBK'nin düşük I_D/I_G oranına sahip olması yüzeyinde oksijenli fonksiyonel grupların miktarının fazla olduğunu ve biyokarbonların genellikle daha düşük aromatikliği ve yüksek amorf alifatik C içeriğini sahip olduğunu göstermektedir (Chen vd., 2018).



Şekil 4.23 PBK'ye ilişkin Raman spektrum çizimi

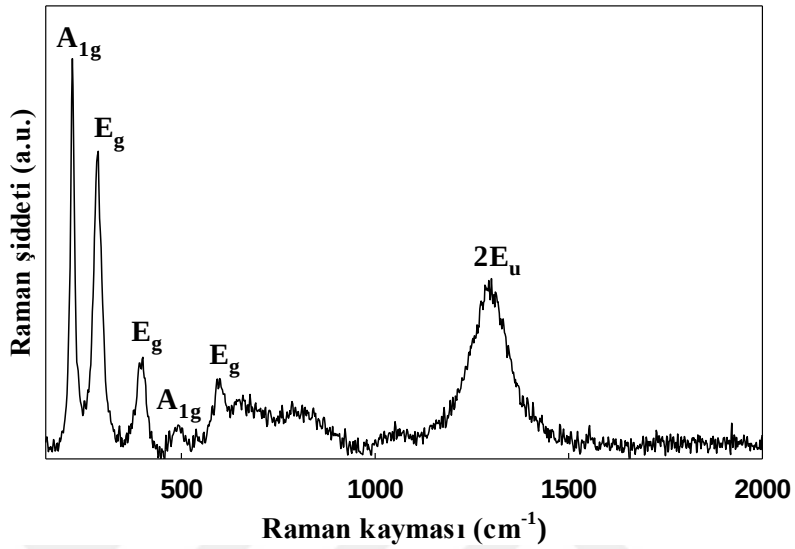
Karbonizasyon sıcaklığı artması ile birlikte yapıdan uzaklaşan uçucu maddelerin miktarında da artış gözlemlenmekte ve yüzeydeki oksijenli fonksiyonel grupların azaldığı bilinmektedir. CBK'nin üretildiği karbonizasyon sıcaklığının diğer karbonlu materyallere kıyasla daha yüksek olması (800 ^{o}C), I_D/I_G oranına bakıldığında bu sonuçlar ile iyi uyum göstermektedir. 2D bandının CBK'de daha belirginleşmesi, amorf karbonun grafit karbona dönüşümünün önemli bir karakteristik sinyali olarak bu durumu destekler niteliktedir (Yu vd., 2019). Ayrıca HBK'nin yapısında 2D bandı neredeyse görülememesi yapının çok az oranda grafit karbon içerdiği anlamına gelmektedir.



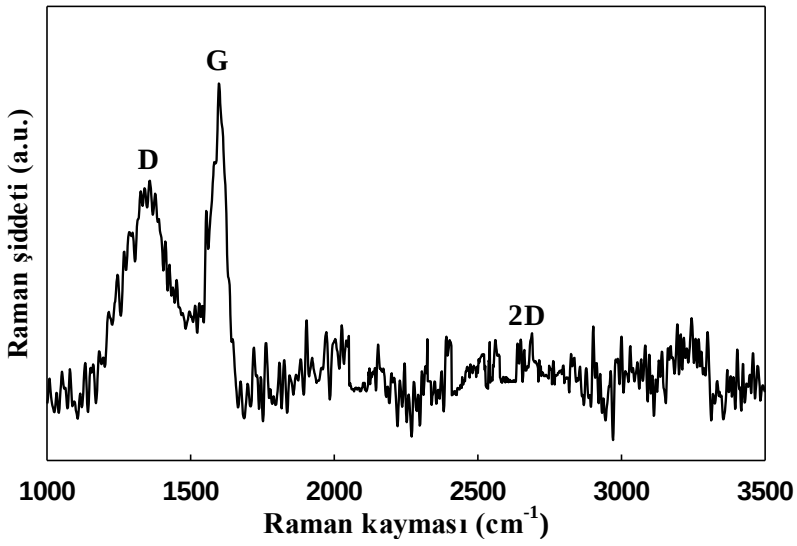
Şekil 4.24 CBK'ye ilişkin Raman spektrum çizimi

MBK'nin 150-2000 cm^{-1} arasındaki Raman spektrumu Şekil 4.25'de verilmiştir. MBK'nin Raman spektrumu, Şekil 4.25'deki VSM çizimlerinde görüleceği gibi yüksek Ms (29,48 emu/g) değerinden dolayı baskın olarak γ-Fe_2O_3/Fe_3O_4 ilişkin pikler Raman spektrumunda görülmektedir. Bu spektrum incelendiğinde sırasıyla A_{1g}, E_g, E_g A_{1g} E_g ve $2E_u$ bantlarına karşılık gelen 218, 285, 400, 491, 598 ve 1310 cm^{-1}'deki pikler γ-Fe_2O_3 ilişkin karakteristik pikleri göstermektedir (El Mendili vd., 2011; Hu vd., 2005; Soler vd., 2007; Varadwaj vd., 2004). Ayrıca daha önceden de bahsedildiği gibi maghemit (γ-Fe_2O_3), manyetit (Fe_3O_4) ve hematit (α-Fe_2O_3) yapı ve bileşimi arasında bir karışımdan oluşur ve bu durum her ikisinin yapıları arasındaki benzerliği yansıtır. Ayrıca maghemit kırmızımsı kahverengi bir renge sahiptir ve manyetit ayrışmasının bir ürünü olarak toprakta oluşur (Wang vd., 2008). Bundan dolayı

MBK'nin Raman spektrumu bu manyetik parçacıkların bir karışımı olarak düşünülmekle birlikte Raman analiz sonuçları baskın olarak γ-Fe_2O_3 olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.25 MBK'ye ilişkin Raman spektrum çizimi

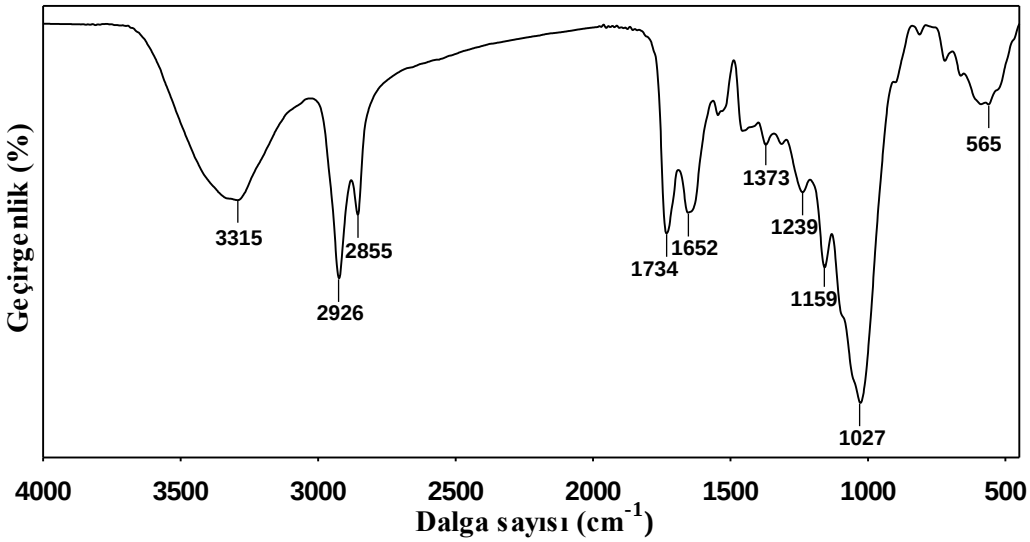


Şekil 4.26 HBK'ye ilişkin Raman spektrum çizimi

4.2.7 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi analizi

Materyallerin yüzey fonksiyonel gruplarının nitel olarak belirlemek için FT-IR analizi yapılmaktadır. KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu materyallerin FT-IR spektrumları Şekil 4.27-4.32'de verilmiştir. KBA lignoselülozik bir malzeme olduğundan ve genel olarak yüzey fonsiyonel grupları selüloz, hemiselüloz ve

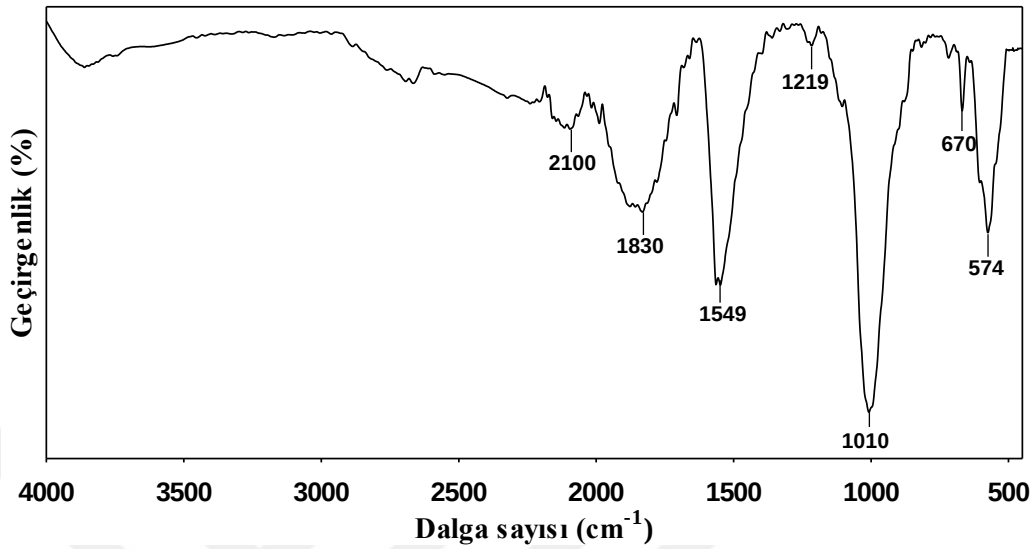
ligninden kaynaklanmaktadır. Şekil 4.27'de KBA'ya ilişkin spektrum incelediğinde 3315 cm^{-1}'de hidroksil gruplarına ilişkin güçlü ve geniş O-H gerilme titreşimi görülmektedir. 2926 ve 2856 cm^{-1}'de, -CH, $-CH_2$ veya $-CH_3$'ten kaynaklanan asimetrik ve simetrik C-H gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır (Özcan vd., 2005). Hemiselüloz ve lignin yapısındaki aldehit, keton ya da karboksil gruplarına ilişkin C=O ve lignin yapısındaki aromatik halkaya ilişkin C=C gerilme titreşimleri sırasıyla 1734 ve 1652 cm^{-1}'de görülmektedir (Asadieraghi ve Daud, 2014; Üner ve Bayrak, 2018). 1373 cm^{-1}'de alifatik düzlem içi eğilmesi ($-CH_3$ için), 1159 cm^{-1}'de lignin yapısında yer alan aromatik C-H düzlem içi eğilme titreşimleri ve 565 cm^{-1}'de düzlem dışı C-H eğilme titreşimleri görülmektedir (Üner ve Bayrak, 2018). 1239 cm^{-1}'deki pik hemiselülozdaki asetil esterlerin gerilme titreşimleri, 1027 cm^{-1}'deki pik ise selüloz ve hemiselülozdaki C–O gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Carpio vd., 2022).



Şekil 4.27 KBA'ya ilişkin FT-IR spektrum çizimi

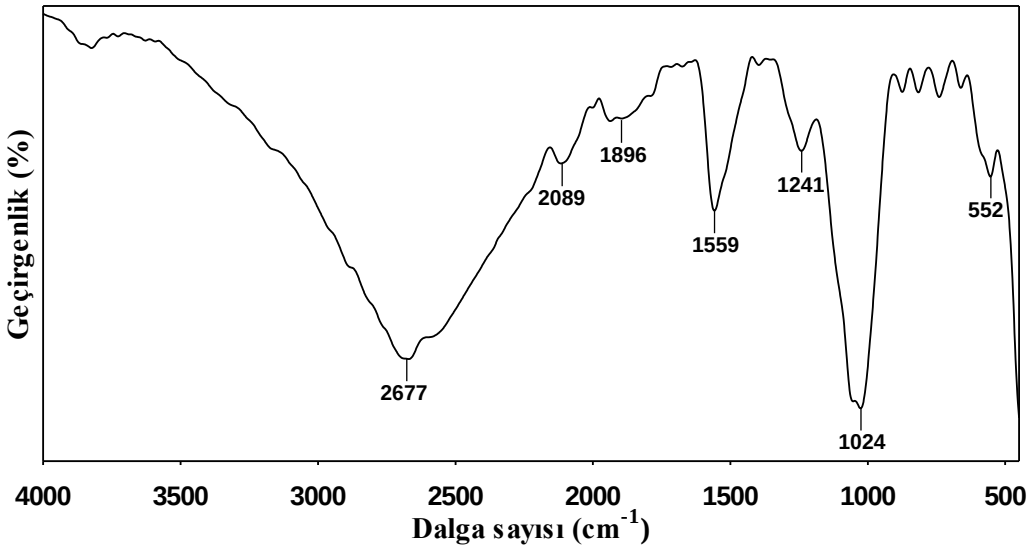
Şekil 4.28'de KAK'nin FT-IR spektrumu incelendiğinde karbonizasyon işlemi sonrasında genel olarak bazı piklerin kaybolduğu ve yeni piklerin ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. Spektrum incelendiğinde 2100 cm^{-1}'de zayıf C≡C gerilme titreşimi, 1830 cm^{-1}'de C-H eğilme titreşimi ve 1549 cm^{-1}'de polar fonksiyonel gruplar tarafından geliştirilmiş aromatik halka gerilme titreşimlerinden kaynaklı C=C gerilme titreşimi görülmektedir. 1219 cm^{-1}'de karboksilik asit, eter, alkol ve ester kaynaklanan C-O gerilme, 1010 cm^{-1}'de eter ya da ester yapısında bulunan C-O-C asimetrik gerilme

titreşimleri görülmektedir (Puziy vd., 2002). 670 ve 574 cm^{-1}'de düzlem dışı C-H eğilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.



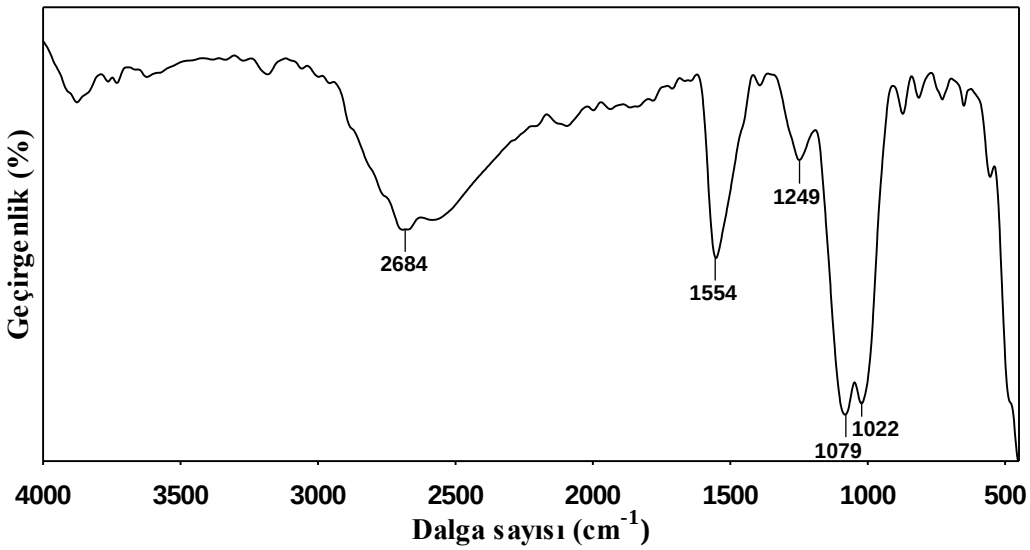
Şekil 4.28 KAK'ye ilişkin FT-IR spektrum çizimi

Şekil 4.29'deki PBK'nin FT-IR spektrumu incelendiğinde, KBA'nın karbonizasyon işlemi sonrasında bazı piklerin kaybolduğu ve yeni piklerin oluştuğu görülmektedir. KAK'nin spektrumunda olduğu gibi 2089 cm^{-1}'de zayıf C≡C gerilme titreşimi, 1896 cm^{-1}'de C-H eğilme titreşimi ve 1559 cm^{-1}'de polar fonksiyonel gruplar tarafından geliştirilmiş aromatik halka gerilme titreşimlerinden kaynaklı C=C gerilme titreşimi görülmektedir. 1241 cm^{-1}'de karboksilik asit, eter, alkol ve ester kaynaklanan C-O gerilme, 1024 cm^{-1}'de eter ya da ester yapısında bulunan C-O-C asimetrik gerilme titreşimi görülmektedir (Puziy vd., 2002). 554 cm^{-1}'de düzlem dışı C-H eğilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte 2677 cm^{-1}'de görülen yayvan ve geniş pik uzun zincirli polimerik yapıdan dolayı alifatik C-H grupları kaynaklanmaktadır (Karadeniz ve Güzel, 2022).



Şekil 4.29 PBK'ye ilişkin FT-IR spektrum çizimi

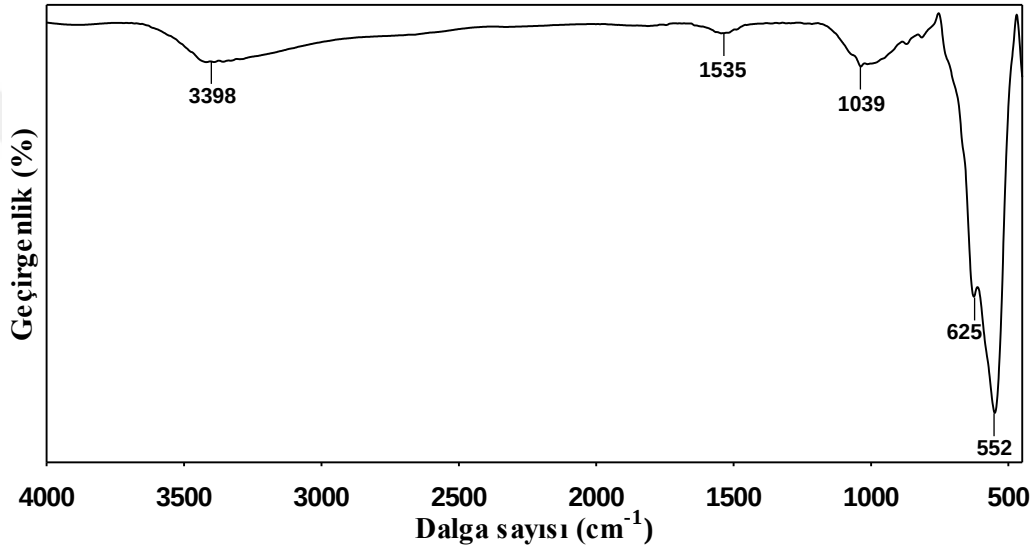
Şekil 4.30'deki CBK'nin FT-IR spektrumu incelendiğinde artan karbonizasyon sıcaklığı ile birlikte PBK'den farklı olarak bazı piklerin kaybolduğu ve 1079 cm^{-1}'de bir pikin belirginleştiği görülmektedir. Bu pik yapı bulunan eterden kaynaklı C-O-C asimetrik gerilme titreşimine karşılık gelmektedir. Bununla birlikte genel olarak pik şiddetlerinde azalma olduğu görülmektedir.



Şekil 4.30 CBK'ye ilişkin FT-IR spektrum çizimi

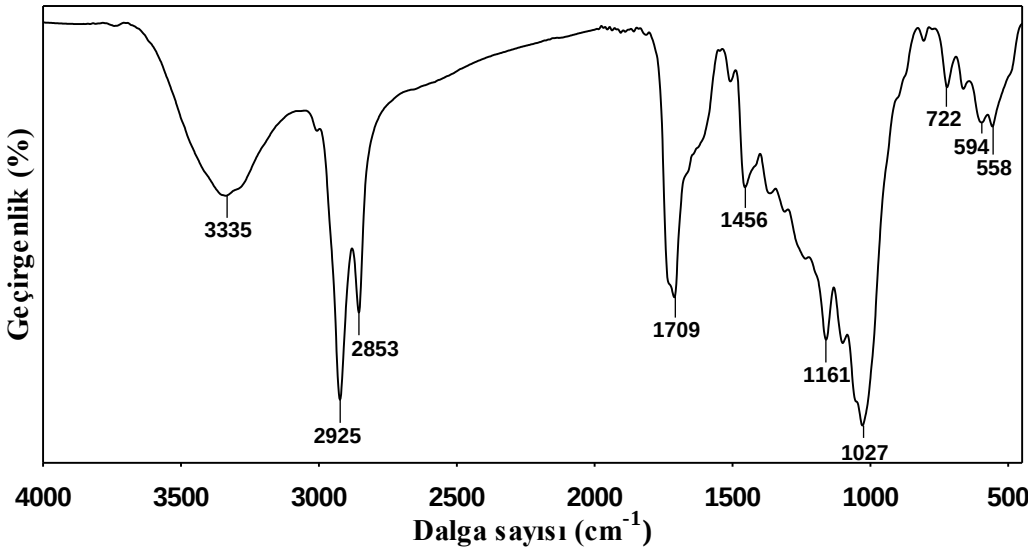
Şekil 4.31'deki MBK'nin FT-IR spektrumu incelediğinde, yapılan üretim işlemleri sonucunda PBK'ye ilişkin bazı piklerin kaybolduğu ve yeni piklerin oluştuğu görülmektedir. 3398 cm^{-1}'de hidroksil gruplarına ilişkin zayıf ve geniş O-H gerilme titreşimi ilişkin piklerdir. 1535 cm^{-1}'de polar fonksiyonel gruplar tarafından

geliştirilmiş aromatik halka gerilme titreşimlerinden kaynaklı C=C gerilme titreşimi ve 1010 cm^{-1}'de eter ya da ester yapısında bulunan C-O-C asimetrik gerilme titreşimi görülmektedir (Özcan vd., 2005; Puziy vd., 2002). Spektrumda 1535 ve 1039 cm^{-1}'deki pikler genel olarak PBK'de var olan pikler olmakla beraber MBK üretimi ile birlikte pik konumlarında kaymalar meydana gelmiştir. 625 ve 552 cm^{-1}'deki keskin pikler Fe-O bağının gerilme titreşimine karşılık gelmektedir. Bu pikler γ-Fe_2O_3 ilişkin karakteristik piklerdir (Soler vd., 2007). MBK'nin XRD sonucunda bahsedildiği gibi manyetik yoğunluğu fazla olduğundan dolayı pikler oldukça keskindir.



Şekil 4.31 MBK'ye ilişkin FT-IR spektrum çizimi

Şekil 4.32'deki HBK'nin FT-IR spektrumu incelendiğine, 3335, 2925 ve 2853 cm^{-1}'deki görülen pikler KBA'da görüldüğü gibi sırasıyla hidroksil gruplarına ilişkin güçlü ve geniş O-H gerilme titreşimi -CH, $-CH_2$ veya $-CH_3$'ten kaynaklanan asimetrik ve simetrik C-H gerilme titreşimidir (Özcan vd., 2005). 1709, 1161 ve 1027 cm^{-1}'deki pikler sırasıyla hemiselüloz ve lignin yapısındaki aldehit, keton ya da karboksil gruplarına ilişkin C=O, lignin yapısında yer alan aromatik C-H düzlem içi eğilme titreşimleri görülmekte ve selüloz ve hemiselülozdaki C-O gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Asadieraghi ve Daud, 2014; Carpio vd., 2022; Üner ve Bayrak, 2018). 558 cm^{-1} düzlem dışı C-H eğilme titreşimleri görülmektedir. Bununla birlikte 1456, 722 ve 594 cm^{-1}'de yeni pikler gözlemlenmiştir. 1456 cm^{-1}'deki pik ligninin yapısında yer alan aromatik C=C gerilme titreşimlerinden (Ameen vd., 2022) ve 722 ve 594 cm^{-1}'deki pikler düzlem dışı C-H eğilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.32 HBK'ye ilişkin FT-IR spektrum çizimi

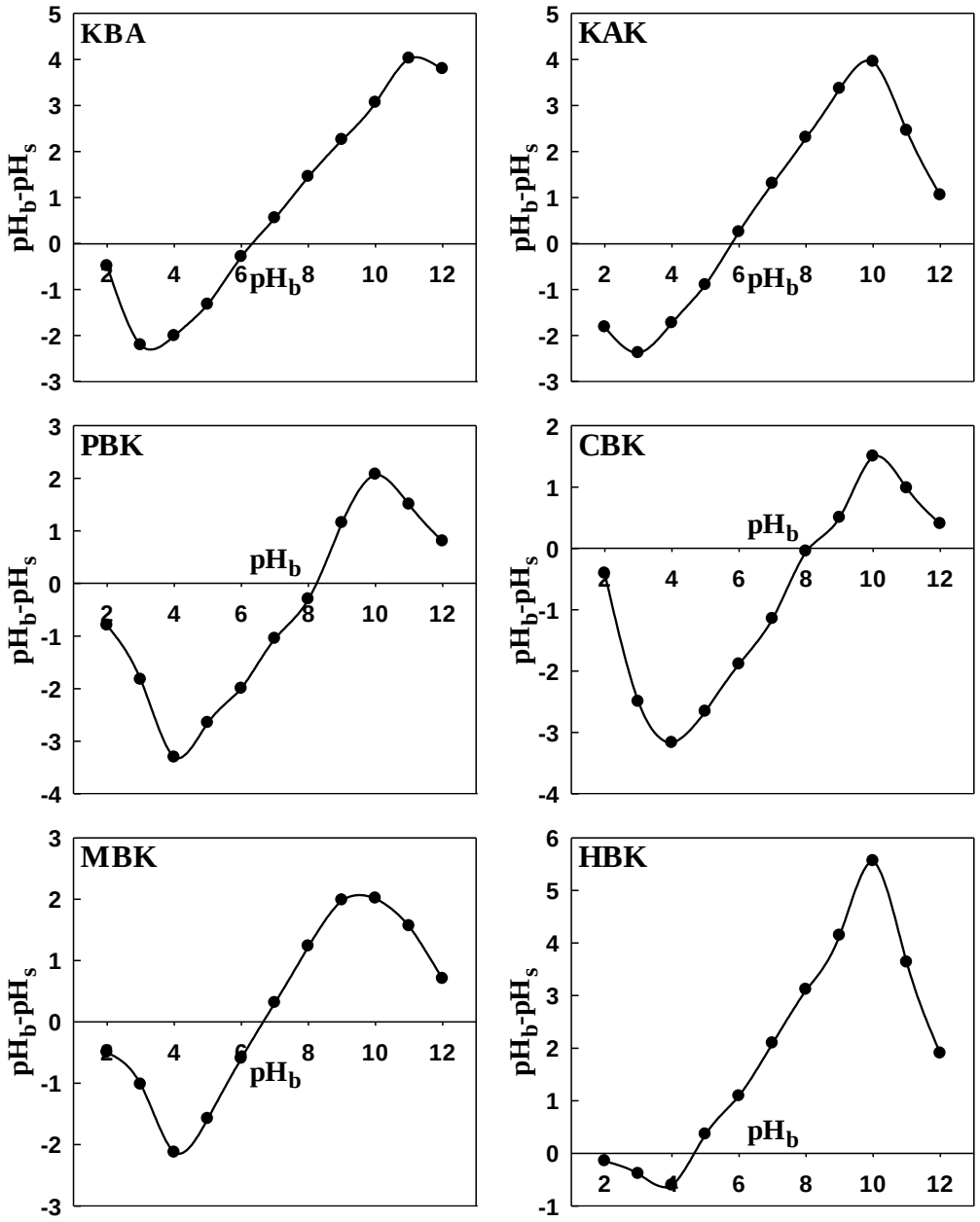
4.2.8 Boehm titrasyon ve pH_{YSY} analizleri

KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu materyallerin yüzey fonksiyonel gruplarının nicel analizi Boehm titrasyonu yapılarak belirlendi. Karboksilik, laktonik ve fenolik grupların (asidik yüzey grupları) miktarları $NaHCO_3$, Na_2CO_3 ve NaOH çözeltileriyle ve toplam bazik grup miktarı HCl çözeltisiyle titrasyon sonucunda belirlendi. KBA ve karbonlu materyallere ilişkin Boehm titrasyon ve pH_{YSY} analizlerinin sonuçları Tablo 4.10'de verilmiştir. Bu tablodan, KBA'nın Boehm titrasyonu sonuçları incelendiğinde, 0,55 mEq/g'ı karboksilik, 0,11 mEq/g'ı fenolik ve 0,51 mEq/g'ı laktonik grupları içermek üzere 1,17 mEq/g toplam asitliğe ve 0,91 meq/g toplam bazlığa sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar, KBA'nın yüzeyinin zayıf asidik olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, KBA'nın pH_{YSY} değeri de (5,23) bunu teyit etmektedir. KAK'ye ilişkin sonuçlar incelendiğinde 0,48 mEq/g'ı karboksilik, 0,18 mEq/g'ı fenolik ve 0,42 mEq/g'ı laktonik grupları içermek üzere 1,08 mEq/g toplam asitliğe ve 1,05 mEq/g toplam bazlığa sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar, KAK'nin yüzeyinin KBA'dan daha asidik olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, KAK'nin pH_{YSY} değeri de (5,78) bunu teyit etmektedir. PBK'ye ilişkin sonuçlar incelendiğinde 0,47 mEq/g'ı karboksilik, 0,08 mEq/g'ı fenolik ve 0,44 mEq/g'ı laktonik grupları içermek üzere 0,99 mEq/g toplam asitliğe ve 1,13 mEq/g toplam bazlığa sahip olduğu görülmektedir. Bununla birlikte CBK'e 0,45 mEq/g'ı karboksilik, 0,04 mEq/g'ı fenolik ve 0,44 mEq/g'ı laktonik

grupları içermek üzere 0,93 mEq/g toplam asitliğe ve 1,05 mEq/g toplam bazlığa sahiptir. PBK ve CBK'nin yüzeyinin bazik olduğunu görülmekte ve pH_{YSY} değerleri (8,21 ve 8,09) bu durumu desteklemektedir. Biyokarbon üretiminde karbonizasyon sıcaklığı arttıkça toplam asidik fonksiyonel grupların yüzey derişimi azaldığını açıkça görülmektedir. Düşük karbonizasyon sıcaklığında biyokarbonların hava ile oksitlenmesi daha kolay olmaktadır. Karbonizasyon sıcaklığı arttıkça biyokarbonların hava ile oksidasyona karşı duyarlılığının azaldığı görülmektedir (Suliman vd., 2016). CBK'nin daha yüksek (800 ^{o}C) karbonizasyon sıcaklığında üretilmesi ve toplam asidik gruplarının daha düşük olması bu durumu desteklemektedir. MBK'ye ilişkin sonuçlar incelendiğinde 0,55 mEq/g'ı karboksilik, 0,02 mEq/g'ı fenolik ve 0,52 mEq/g'ı laktonik grupları içermek üzere 1,09 mEq/g toplam asitliğe ve 0,93 mEq/g toplam bazlığa sahip olduğu görülmektedir. MBK'nin yüzeyinin asidik olduğu görülmekte ve bunu pH_{YSY} değeri (6,66) de desteklemektedir. HBK'ye ilişkin sonuçlar incelendiğinde 0,58 mEq/g'ı karboksilik, 0,26 mEq/g'ı fenolik ve 0,39 mEq/g'ı laktonik grupları içermek üzere 1,23 mEq/g toplam asitliğe ve 1,01 mEq/g toplam bazlığa sahip olduğu görülmektedir. HBK'nin yüzeyinin asidik olduğu görülmekte ve pH_{YSY} değeri (4.23) bu durumu desteklemektedir. HBK'nin üretim koşulları göz önüne alındığında sahip olduğu asidik ve bazik fonksiyonel grupların yüksek olduğu görülmektedir.

Tablo 4.10 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu materyallerin yüzey nicel analiz sonuçları

	Fonksiyonel gruplar (mEq/g)			**Toplam asitlik (mEq/g)**	**Toplam baziklik (mEq/g)**	**pH_{YSY}**
	Karboksilik	**Fenolik**	**Laktonik**			
KBA	0,55	0,11	0,51	1,17	0,91	6,34
KAK	0,48	0,18	0,42	1,08	1,05	5,78
PBK	0,47	0,08	0,44	0,99	1,13	8,21
CBK	0,45	0,04	0,44	0,93	1,05	8,09
MBK	0,55	0,02	0,52	1,09	0,93	6,66
HBK	0,58	0,26	0,39	1,23	1,01	4,63

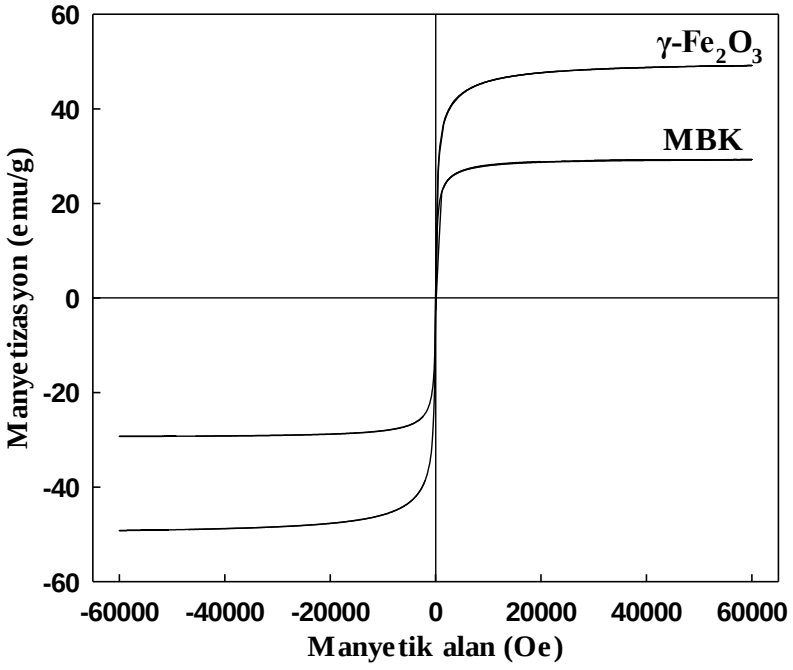


Şekil 4.33 Kırmızıbiber atığı ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu materyallerin pH_{YSY} çizimleri

4.2.9 Titreşimli numune manyetometre analizi

MBK'nin üretimi sonrası manyetik özelliklerinin değişimi ve histerezis döngüleri VSM analizi ile karakterize edilir. MBK ve γ-Fe_2O_3'e ilişkin -60.000 ve 60.000 Oe arasında ve oda sıcaklığında alınan VSM analiz sonuçlarına ilişkin çizimler Şekil 4.32'de verilmiştir. MBK ve γ-Fe_2O_3'ün sırasıyla Ms değeri 29,48 ve 49,38 emu/g, Mr değeri 4,71 ve 7,40 emu/g ve Hc değerleri 133,33 ve 160,01 Oe olarak bulundu. MBK, γ-Fe_2O_3'e kıyasla daha düşük Ms, Mr ve Hc değerlerine sahiptir. MBK'nin

düşük Hc değerine sahip olması, bir mıknatıs veya uygulanan bir manyetik alan ile kolayca ayrılabileceği anlamına gelmektedir. Ayrıca ayrıldıktan sonra, düşük Mr değerleri nedeniyle yeniden kullanım için bir çözelti içinde kolayca dağılabilirliğini göstermektedir (Nguyen vd., 2011). Bununla birlikte saf haldeki γ-Fe_2O_3 için elde edilen Ms değeri 49,38 emu/g'dir. Bu değerin onun yığın değerinden daha küçük olması, daha küçük parçacık boyutlarına bağlanabilir. Parçacık boyutundaki azalma ne kadar fazlaysa, yüzey dönüş eğriliği o kadar büyük olmakta ve doygunluk manyetizasyon değerinde önemli bir azalma elde edilmektedir (Aliakbari vd., 2015). Bu sonuçlar, MBK'nin bir mıknatıs gibi harici bir manyetik alan tarafından kontrol edilebileceğini, böylece ayırma, geri kazanım ve yeniden kullanım için potansiyel bir avantaj sağladığını göstermektedir. Ayrıca VSM analiz sonuçları SEM-EDX'de yoğun olarak görülen manyetik nanoparçacık tabakası, XRD ve Raman spektrumlarında yer alan manyetik nanoparçacıkların karakteristik pikleri ile iyi uyum göstermektedir.



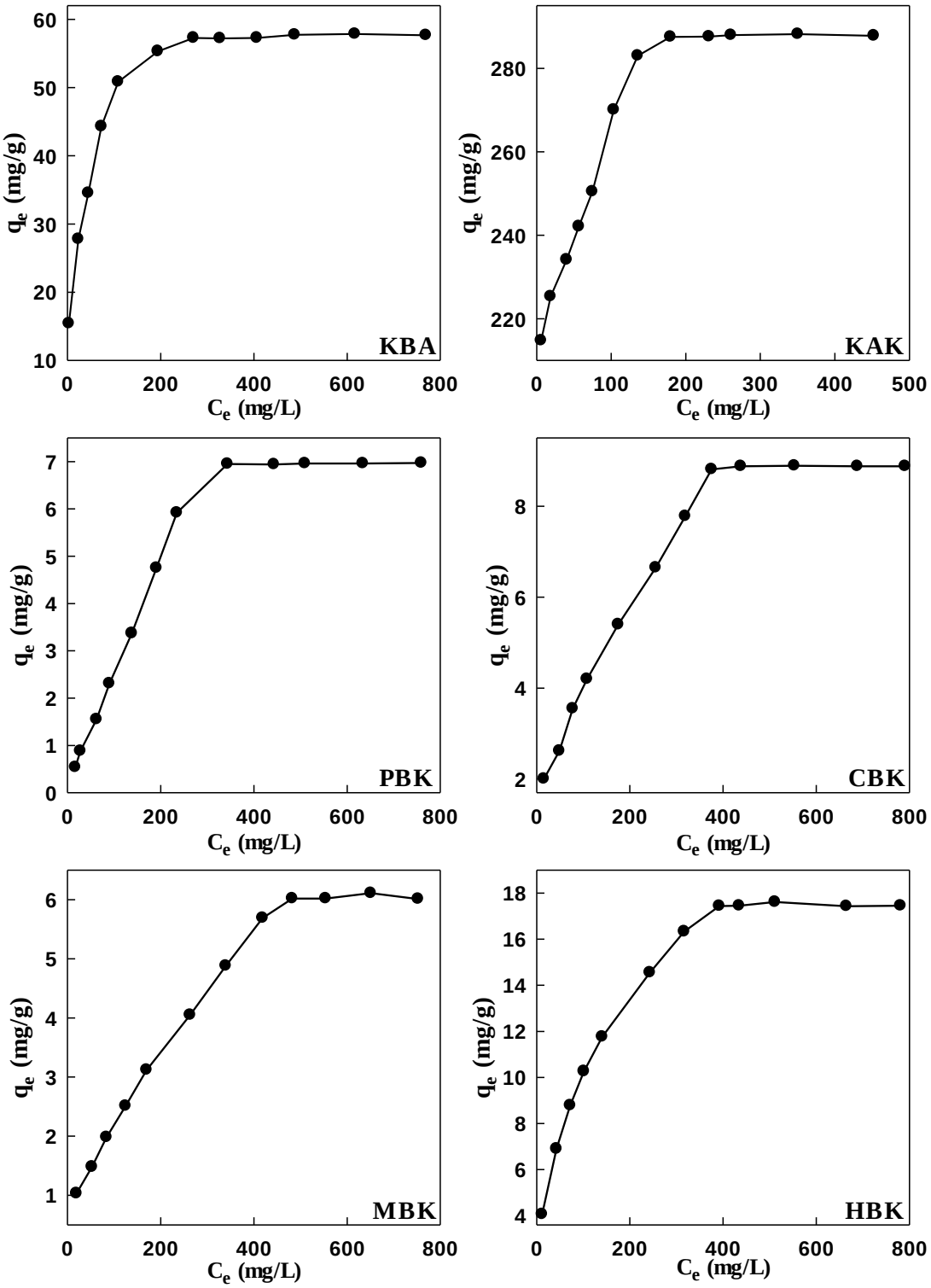
Şekil 4.34 γ-Fe_2O_3 ve MBK'ye ilişkin VSM çizimleri

4.3 Kırmızıbiber Atığı ve Ondan Üretilen Değişik Nanogözenekli Karbonlu Adsorplayıcılarla İlgili Bazı Su Kirleticilerinin Adsorpsiyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi

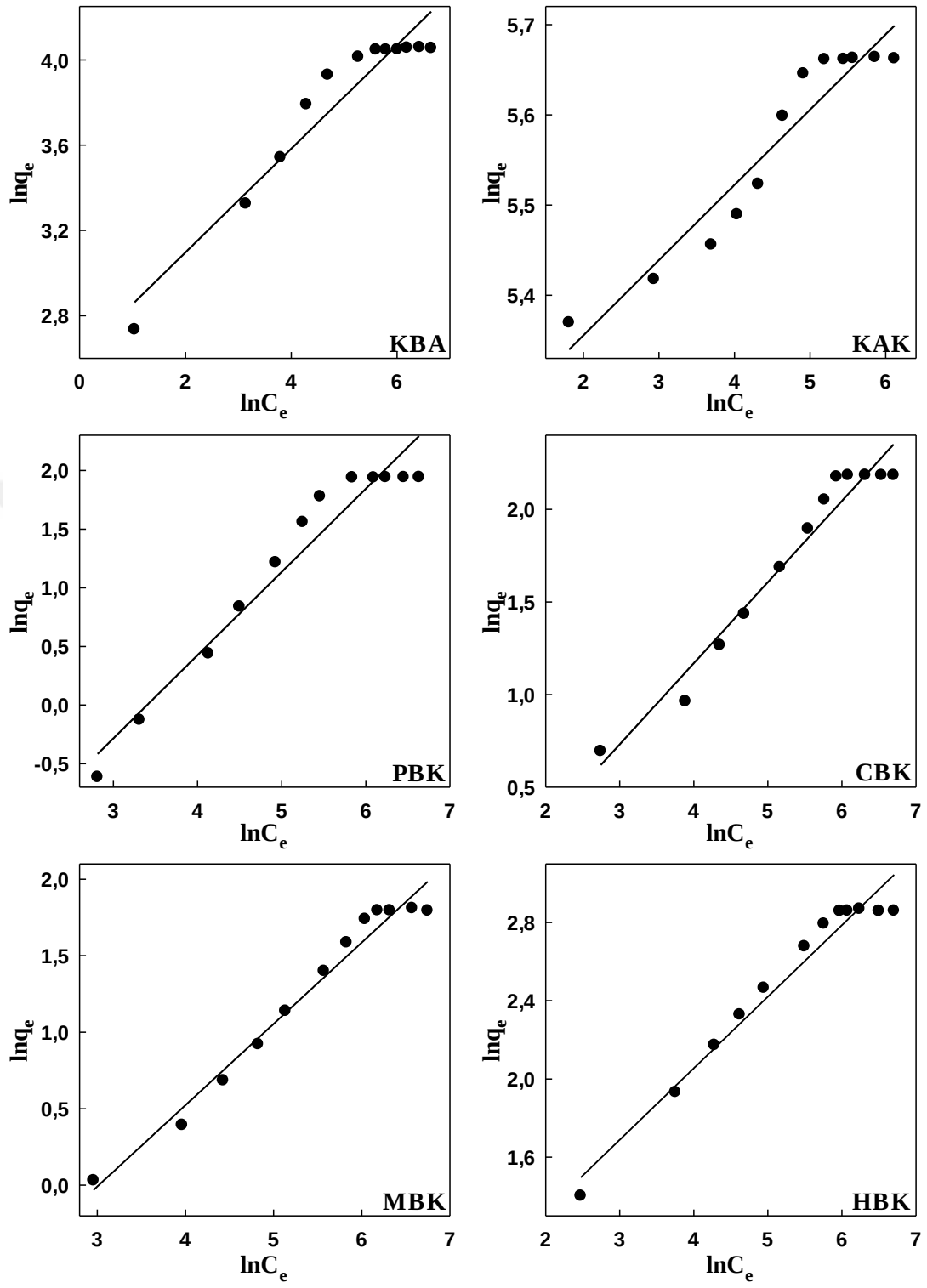
4.3.1 Metilen mavisi adsorpsiyonu

KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların sulu çözeltiden MM adsorpsiyonuna ilişkin 25 ^{o}C sıcaklıkta ve onun sulu çözeltideki doğal pH değerinde (5,55) adsorpsiyon izotermleri Şekil 4.35'te gösterilmiştir. Bu şekildeki izoterm verileri, Freundlich ve Langmuir izoterm modellerinin çizgisel denklemlerinde (Denklem 1.4 ve 1.5) değerlendirilerek çizilen çizgisel izotermlerin (Şekil 4.36 ve Şekil 4.37) MM adsorpsiyonu için izoterm parametreleri hesaplanarak Tablo 4.11'de verilmiştir. KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcılar üzerinde MM adsorpsiyonlarına ilişkin izoterm çizimleri (Şekil 4.35) incelendiğinde Giles'in çözeltiden adsorpsiyona ilişkin izoterm sınıflandırmasında H(2)-tipi ile uyumlu olduğu görülmektedir. Bu izoterm tipinde adsorplanan moleküllerin adsorplayıcı yüzeyine yüksek ilgisi olduğunu işaret etmektedir. Tablo 4.11'deki adsorpsiyon verileri incelendiğinde, R^2 değerlerinden PBK ve MBK-MB adsorpsiyon sistemlerinin Freundlich izoterm modeline ve KBA, KAK, CBK ve HBK-MB adsorpsiyon sistemlerinin Langmuir izoterm modeline en iyi uyumu gösterdiği görülmektedir. Denklem (1.6)'ya göre hesaplanarak Tablo 4.11'de verilen R_L değerleri incelenen adsorplayıcılar-MB adsorpsiyon sistemleri için 0 ile 1 arasında yer almaktadır. Bu incelenen adsorpsiyon olaylarının istemli gerçekleştiğini ifade etmektedir. Ayrıca, Tablo 4.11'deki 1/n Freundlich'in boyutsuz üs değerleri incelenen adsorpsiyon sistemleri için 1'den küçük olduğu görülmekte ve bu adsorpsiyonun fiziksel bir süreç olduğu ve adsorpsiyon sürecinin elverişli olduğunu ifade etmektedir. Bundan başka, aynı tablodan, KBA, KAK, PBK, CBK, MBK ve HBK-MM adsorpsiyon sistemlerine ilişkin Langmuir çizgisel izoterminden belirlenen maksimum adsorplama kapasitelerini ifade eden q_m değerleri için sırasıyla 59,52; 294,12; 10,27; 10,67; 7,94 ve 14,49 mg/g olarak belirlendi. MM eni 0,9 nm ve uzunluğu 1,8 nm'dir (Güzel 1996). Bu verilere göre, MM molekülünün incelenen adsorplayıcıların gözeneklerine kolay girebilecek boyutta olduğunu belirtmektedir. KAK'nin maksimum adsorplama kapasitesinin diğer adsorplayıcılara göre oldukça yüksek olmasının nedeni, yüksek S_{BET} (1564 m^2/g), oldukça gelişmiş $\%V_m$ (90,2) ve D_P (1,80 nm) sahip olmasından kaynaklanmaktadır. PBK, CBK ve MBK'nin S_{BET} değerleri sırasıyla 66,09; 40,24 ve 53,38 m^2/g, $\%V_m$ değerleri sırsıyla 39,53; 50,97 ve 9,40 ve

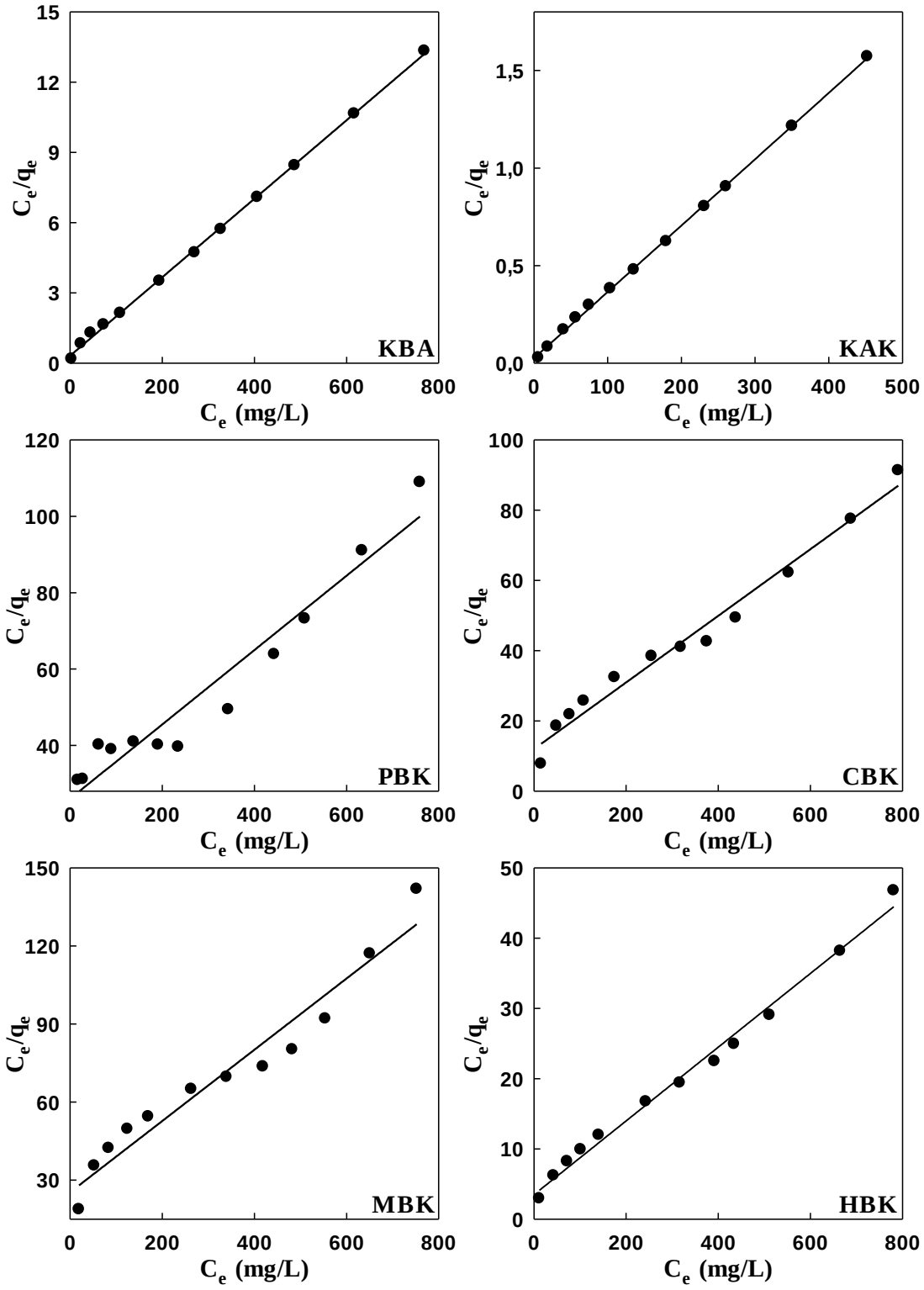
D_P değerleri sırasıyla 2,60; 2,71 ve 7,21 nm'dir. Bu adsorplayıcıların nispeten benzer gözenek karakteristiğine sahip olmaları ile birlikte adsorplama kapasitesileri de birbirine yakın değerlere sahiptirler. Adsorplayıcılara ilişkin pH_{YSY} değerleri Tablo 4.10'da verilmiştir. KBA ve HBK neredeyse gözeneksiz olduklarını daha önce belirtmiştik. Buna göre, bunlarda MM adsorpsiyonu yüzey yükleri tarafından kontrol edildiği söylenebilir. Adsorplayıcılar üzerinde MM adsorpsiyon mekanizmasını adsorplayıcıların pH_{YSY} ile ortam pH değeri arasındaki ilişkiye bağlı olarak da açıklanabilir. $pH>pH_{YSY}$ ise yüzey negatif, aksine $pH<pH_{YSY}$ ise yüzey pozitif olmaktadır (Al-Degs vd., 2000). Sulu çözeltide katyonik formda olan MM'nin sulu çözeltideki doğal pH değeri (5,55) HBK'nin pH_{YSY} değerinden büyük olduğundan yüzeyi negatiftir ve dolayısıyla pozitif yüklü olan MM'yi PBK, CBK ve MBK oranla daha fazla adsorplamaktadır. Bununla birlikte KBA'nın sahip olduğu toplam asidik gruplar adsorpsiyon sürecinde bazik olan MM'yi adsorplama kapasitesinin daha yüksek olmasına katkı sağlamaktadır. KBA ve HBK'nin adsorplananları adsorplama kapasitesi genel olarak diğer karbonlu adsorplayıcılara (KAK hariç) oranla daha yüksektir. KBA'nın herhangi bir termal işleme uğramaması ve HBK'nin ise düşük karbonizasyon sıcaklığında üretilmesinden dolayı yapılarında var olan selüloz, hemiselüloz ve uçucu maddelerin kaybı az olmaktadır. Bu durum daha fazla fonksiyonel gruplara sahip olduğunu göstermektedir. Fonksiyonel gruplar FT-IR analiz sonuçlarında görülmekle birlikte adsorpsiyon sürecinde aktif rol oynarlar. Bu durum yüksek adsorplama kapasitelerini açıklamaktadır.



Şekil 4.35 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların MM adsorpsiyonuna ilişkin izoterm çizimleri



Şekil 4.36 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların MM adsorpsiyonuna ilişkin çizgisel Freundlich izoterm çizimleri



Şekil 4.37 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların MM adsorpsiyonuna ilişkin çizgisel Langmuir izoterm çizimleri

Tablo 4.11 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların MM adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich ve Langmuir izoterm parametreleri

	Freundlich			Langmuir			
	K_F (mg/g) $(L/mg)^{-(1/n)}$	1/n	R^2	q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2	R_L
KBA	13,62	0,243	0,9265	59,52	0,052	0,9992	0,056
KAK	179,27	0,083	0,9176	294,12	0,130	0,9994	0,018
PBK	0,90	0,710	0,9491	10,27	0,004	0,9375	0,436
CBK	0,56	0,438	0,9608	10,67	0,008	0,9808	0,253
MBK	0,20	0,532	0,9748	7,94	0,005	0,9681	0,291
HBK	1,81	0,366	0,9643	19,49	0,014	0,9945	0,150

KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların, bazı bitkisel atıklardan üretilen değişik adsorplayıcılar ile sulu çözeltiden MM adsorplama kapasitelerinin karşılaştırılması Tablo 4.12'de verilmiştir. Bu tablo incelendiğinde üretilen adsorplayıcıların MM adsorpsiyonu için üstün bir adsorplama kapasitesitelerine sahip oldukları sonucuna varılmıştır.

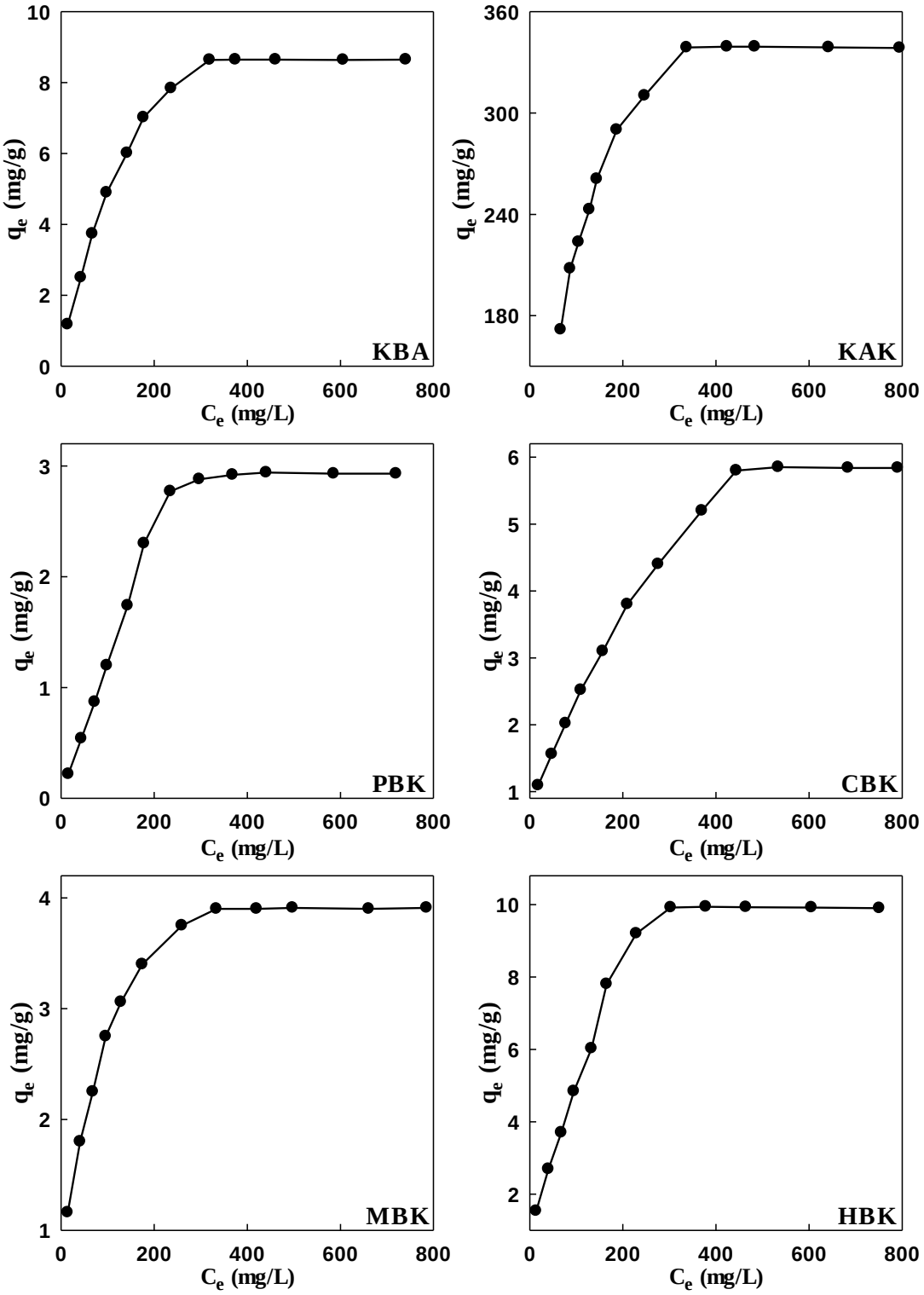
Tablo 4.12 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların, bazı bitkisel atıklardan üretilen değişik adsorplayıcılar ile MM adsorplama kapasitelerinin karşılaştırılması

Hammadde	**q_{MM} (mg/g)**	**Kaynaklar**
Demirhindi kabuğu	1,72	(Saha, 2010)
Şeker kamışı küspesi	9,41	(Siqueira vd., 2020)
Kırmızıbiber atığı	59,52	(Bu çalışma)
Tropik badem ağacı kabuğu	88,62	(Hevira vd., 2021)
Hindistan cevizi yaprağı-KAK	151,50	(Rashid vd., 2016)
Kırmızıbiber atığı-KAK	294,12	(Bu çalışma)
Mısır koçanı-KAK	216,60	(Jawad vd., 2018)
Çay atığı-KAK	357,14	(Tuli vd., 2020)
Palmiye kabuğu-PBK	2,95	(Sun vd., 2013)
Çam ağacı-PBK	3,99	(Lonappan vd., 2016)
Kırmızıbiber atığı-PBK	10,27	(Bu çalışma)
Buğday samanı-PBK	12,03	(Liu vd., 2012)
Kırmızıbiber atığı-CBK	10,67	(Bu çalışma)
Pirinç kabuğu-CBK	56,40	(Franco vd., 2017)
Mısır koşanı-CBK	92,00	(Reddy vd., 2016)
Bira atığı-CBK	161,00	(Franciski vd., 2018)
Kağıt çamur atığı-MBK	5,92	(Manoko vd., 2022)
Kırmızıbiber atığı-MBK	7,94	(Bu çalışma)
Palmiye boş meyve salkımı-MBK	31,25	(Mubarak vd., 2015)
Mangotan kabuğu-MBK	46,30	(Ruthiraan vd., 2017)
Saman mantarı-HBK	1,88	(Zulfajri vd., 2021)
Barbados kirazı atığı-HBK	7,57	(Nogueira vd., 2019)
Kırmızıbiber atığı-HBK	19,49	(Bu çalışma)
Kahve kabuğu-HBK	34,85	(Ronix vd., 2017)

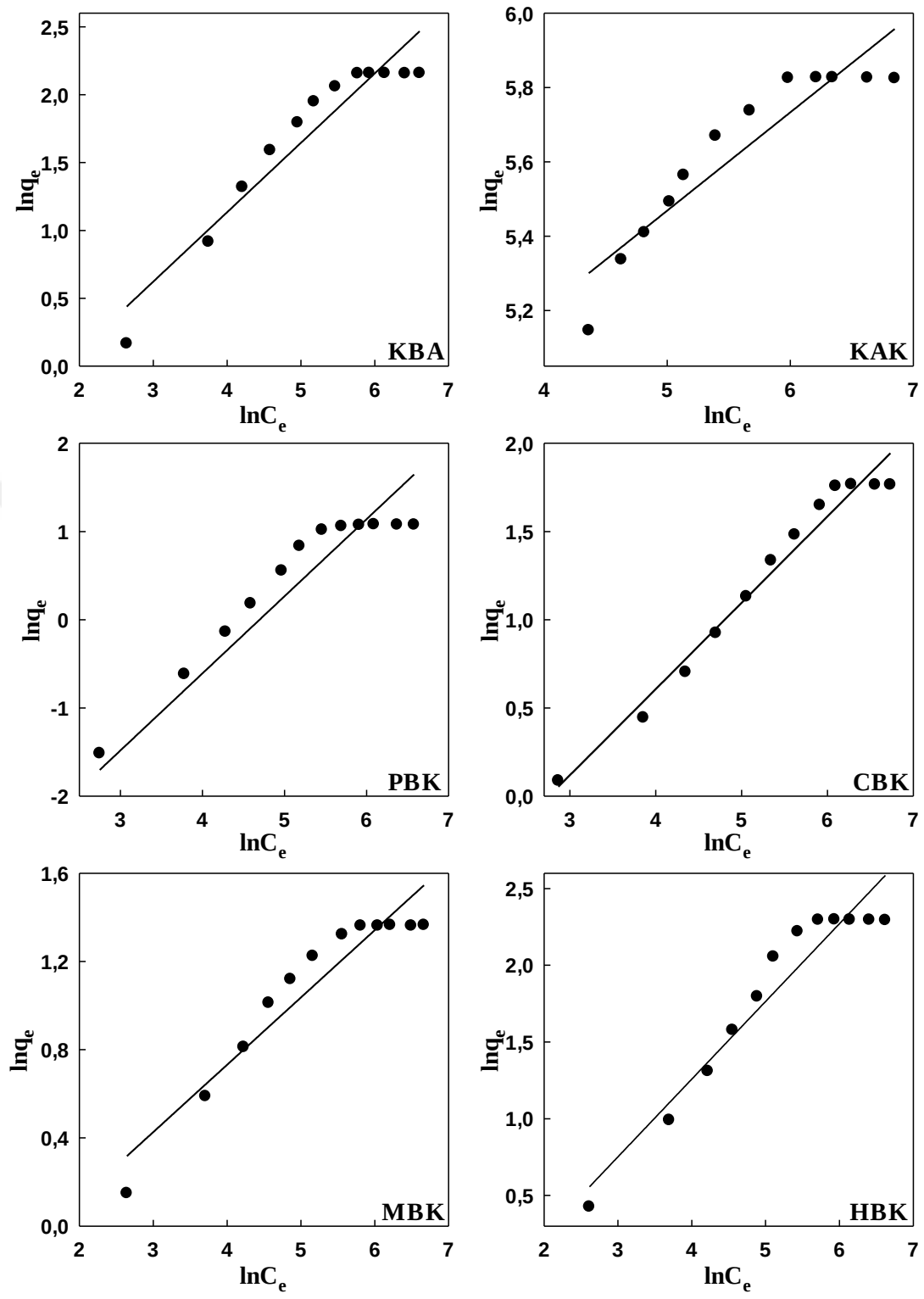
4.3.2 Metanil sarısı adsorpsiyonu

KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların sulu çözeltiden MS adsorpsiyonuna ilişkin 25 ^{o}C sıcaklıkta ve sulu çözeltideki doğal pH değerinde (5,07) adsorpsiyon izotermleri Şekil 4.38'de gösterilmiştir. Bu şekildeki izoterm verileri, Freundlich ve Langmuir izoterm modellerinin çizgisel denklemlerinde (Denklem 1.4 ve 1.5) değerlendirilerek çizilen çizgisel izotermlerinin (Şekil 4.39 ve Şekil 4.40) eğim ve kayma değerlerinden izoterm parametreleri hesaplandı ve Tablo 4.13'de verildi. KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcılar üzerinde MS, adsorpsiyonlarına ilişkin izoterm çizimleri (Şekil 4.38) incelendiğinde Giles'in çözeltiden adsorpsiyona ilişkin izoterm sınıflandırmasında H(2)-tipine benzediği görülmektedir. Bu izoterm tipi adsorplanan

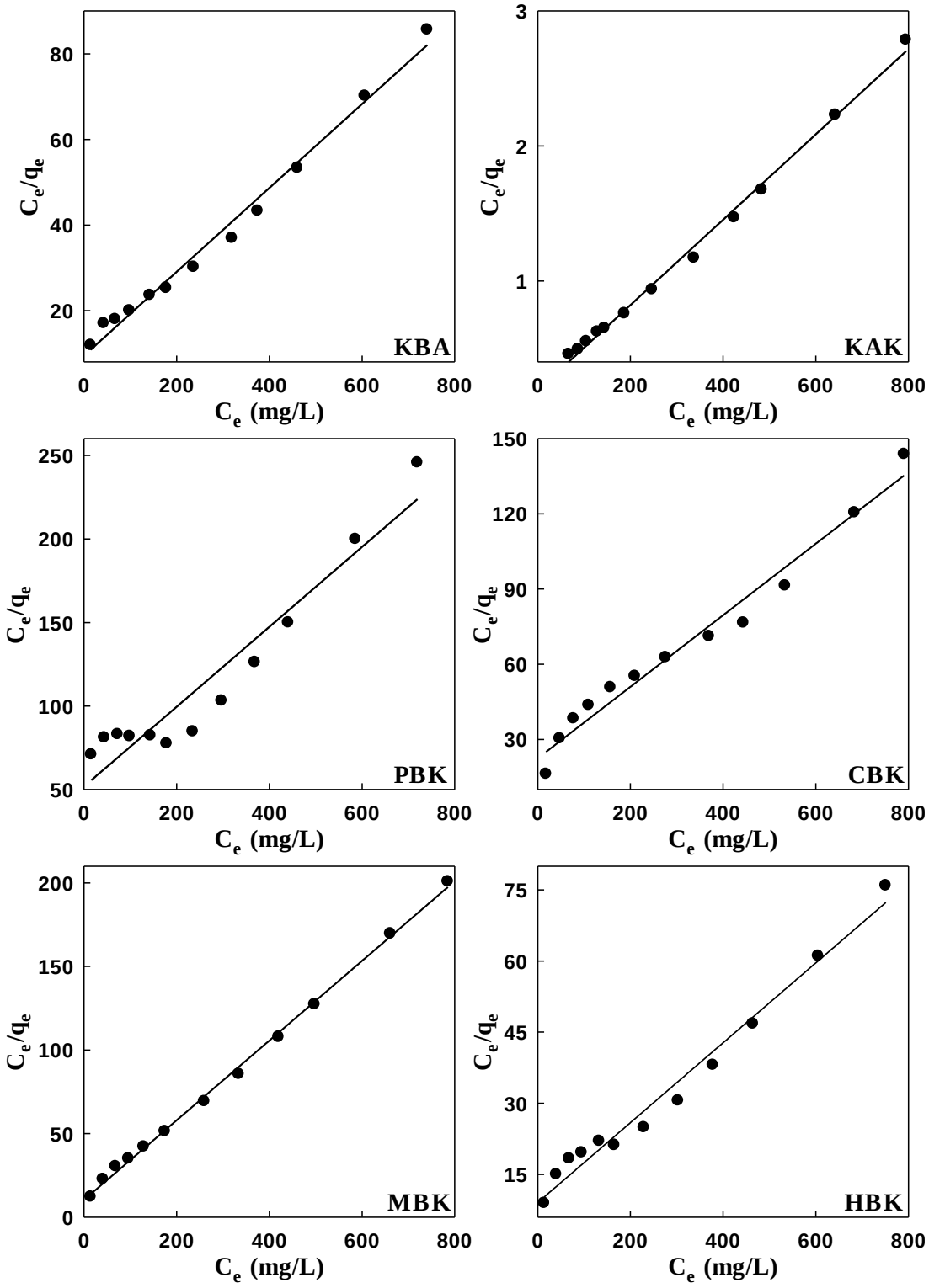
moleküllerin adsorplayıcı yüzeyine yüksek ilgisi olduğunu belirtmektedir. Tablo 4.13'deki adsorpsiyon verileri incelendiğinde, R^2 değerlerinden incelenen adsorplayıcı-MS adsorpsiyon sistemlerinin Langmuir izoterm modeline en iyi uyduğu görülmektedir. Tablo 4.13'deki R_L değerlerine bakıldığında incelenen adsorpsiyonlar için bu değer 0 ile 1 arasında yer almakta ve bu adsorpsiyon olaylarının kendiliğinden gerçekleştiğini işaret etmektedir. Şekil 4.39'deki Freundlich çizgisel izotermlerinin eğim değerlerinden 1/n hesaplandı. Tablo 4.13'deki 1/n değerlerinin 1'den küçük olduğu görülmektedir. Bu incelenen adsorpsiyon olaylarının fiziksel olduğu ve istemli olarak gerçekleştiğini ifade etmektedir. Ayrıca aynı çizelgeden KBA, KAK, PBK, CBK, MBK ve HBK-MS adsorpsiyon sistemlerine ilişkin Langmuir çizgisel izoterminden belirlenen q_m değerleri sırasıyla 10,20; 370,37; 5,23; 7,29; 4,20 ve 11,88 mg/g olarak belirlendi. MS'nin eni 0.9 nm ve uzunluğu 1.8 nm'dir (Güzel 1996). Bu verilere göre, MS molekülünün incelenen adsorplayıcıların gözeneklerine kolay girebilecek boyutta olduğunu belirtmektedir. KAK'nin maksimum adsorplama kapasitesinin diğer adsorplayıcılara göre oldukça yüksek olması, yüksek S_{BET} (1564 m^2/g), oldukça gelişmiş $\%V_m$ (90,2) ve D_P (1,80 nm) gözenek karakteristiklerine sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Bundan başka, sulu çözeltide anyonik bir boyar madde olan MS'nin pH değeri KAK'nin pH_{YSY} değerinden (Tablo 4.10) küçüktür ve dolayısıyla yüzeyi pozitif yüklü olan KAK negatif yüklü MS'yi MM'den daha fazla adsorpladığı görülmektedir. KBA, PBK, CBK ve MBK'nin pH_{YSY} değerleri (Tablo 4.10) MS'nin sulu çözeltideki doğal pH değerinden büyük olduğundan yüzeyleri pozitiftir. Ayrıca HBK'nin pH değeri pH_{YSY} değerinden küçük olduğundan yüzeyleri negatiftir. Bundan dolayı HBK'nin MS adsorplama kapasitesi KBA, PBK, CBK ve MBK'nin adsorplama kapasitesi daha büyüktür.



Şekil 4.38 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların MS adsorpsiyonuna ilişkin izoterm çizimleri



Şekil 4.39 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların MS adsorpsiyonuna ilişkin çizgisel Freundlich izoterm çizimleri



Şekil 4.40 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların MS adsorpsiyonuna ilişkin çizgisel Langmuir izoterm çizimleri

Tablo 4.13 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların MS adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich ve Langmuir izoterm parametreleri

	Freundlich			Langmuir			
	K_F (mg/g) (L/mg)$^{-(1/n)}$	1/n	R^2	q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2	R_L
KBA	0,40	0,511	0,9133	10,20	0,010	0,9889	0,229
KAK	63,18	0,265	0,8649	370,37	0,014	0,9962	0,089
PBK	0,04	0,712	0,8757	5,23	0,005	0,9175	0,420
CBK	0,26	0,489	0,9737	7,29	0,006	0,9796	0,274
MBK	0,61	0,305	0,9105	4,20	0,023	0,9980	0,114
HBK	0,46	0,507	0,9285	11,88	0,009	0,9808	0,258

KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların, bazı bitkisel atıklardan üretilen değişik adsorplayıcıların sulu çözeltiden MS adsorplama kapasitelerinin karşılaştırılması Tablo 4.14'de verilmiştir. Bu tablo incelendiğinde üretilen adsorplayıcıların MS adsorpsiyonu için üstün bir adsorplama kapasitesitelerine sahip oldukları sonucuna varılmıştır.

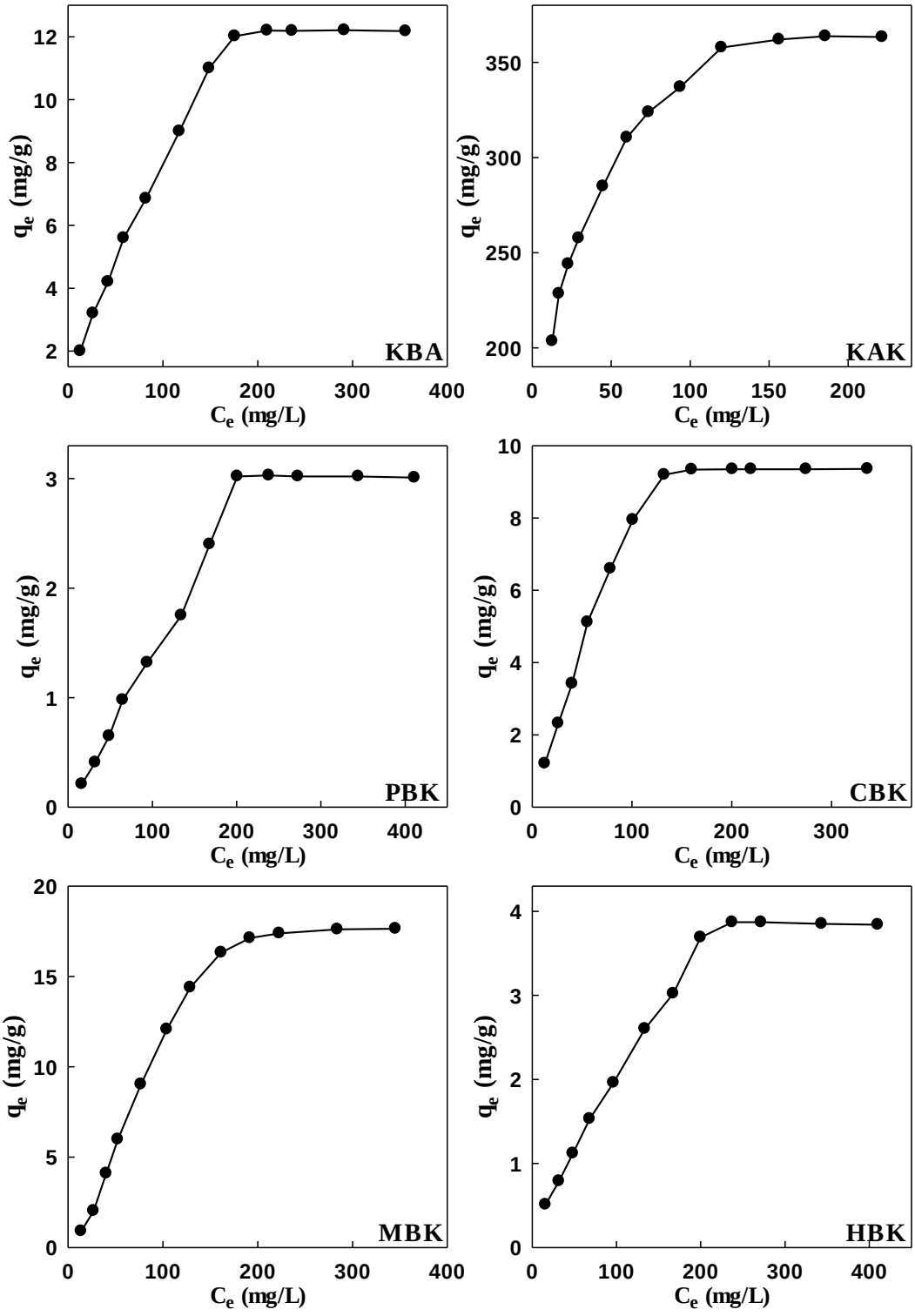
Tablo 4.14 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların, bazı bitkisel atıklardan üretilen değişik adsorplayıcılar ile MS adsorplama kapasitelerinin karşılaştırılması

Hammadde	q_{MS} (mg/g)	Kaynaklar
Nar posası	$9{,}50 \times 10^{-3}$	(Aksoy, 2012)
Su otu	9,91	(Sivashankar vd., 2013)
Kırmızıbiber atığı	10,20	(Bu çalışma)
Pirinç kabuğu-KAK	65,96	(Santra vd., 2008)
Hindistan cevizi kabuğu-KAK	66,70	(Garg d., 2019)
Kırmızıbiber atığı-KAK	370,37	(Bu çalışma)
Mandalina kabuğu-KAK	454,60	(Koyuncu ve Güzel, 2021)
Kırmızıbiber atığı-PBK	5,23	(Bu çalışma)
Pirinç kabuğu-PBK	86,90	(Malik, 2003)
Maun talaşı-PBK	183,80	(Malik, 2003)
Kırmızıbiber atığı-CBK	7,29	(Bu çalışma)
Kırmızıbiber atığı-MBK	4,20	(Bu çalışma)
Kırmızıbiber atığı-HBK	11,88	(Bu çalışma)

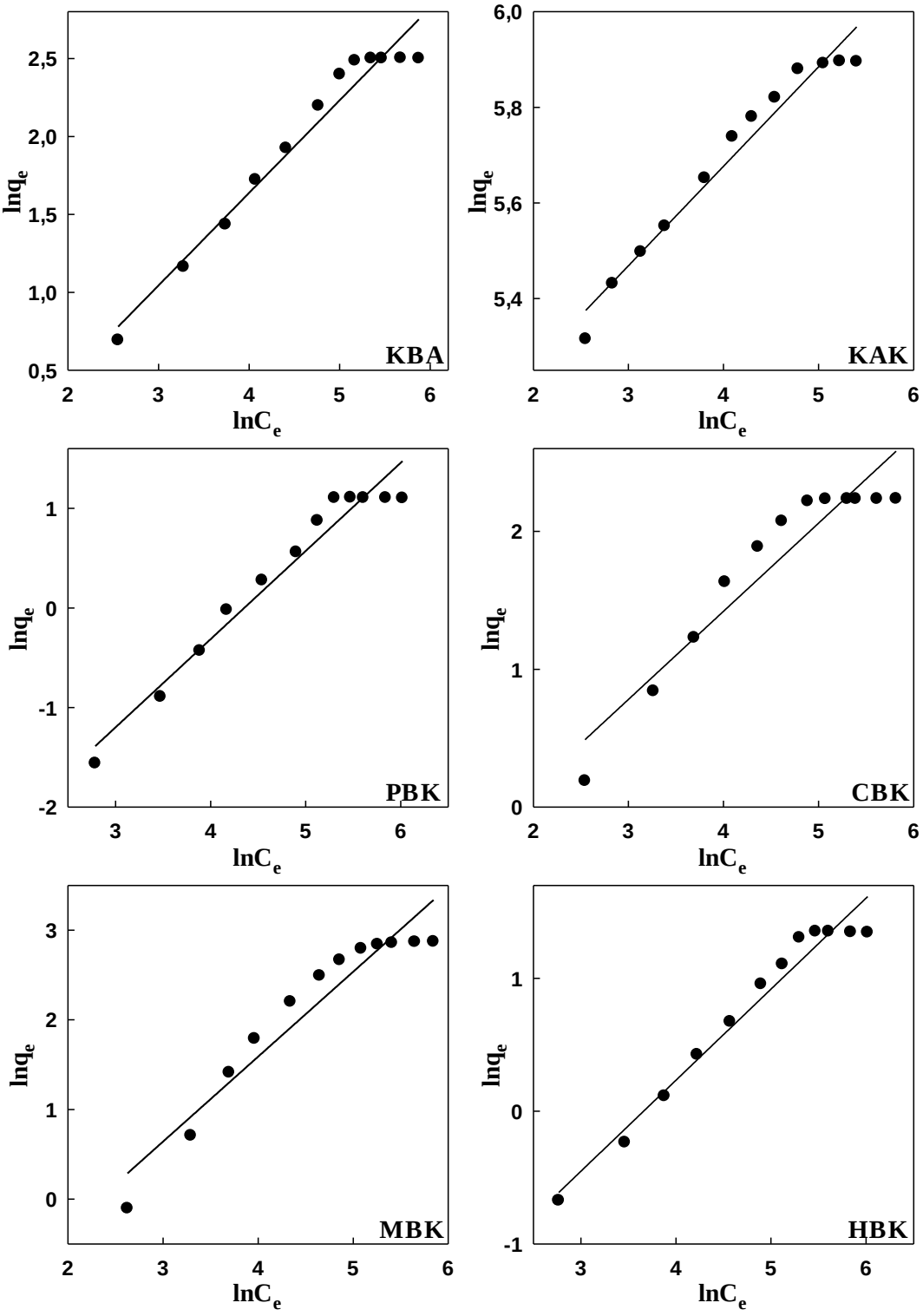
4.3.3 2,4-Diklorofenoksiasetik asit adsorpsiyonu

KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların sulu çözeltiden 2,4-D adsorpsiyonuna ilişkin 25 ^{o}C sıcaklıkta ve onların sulu çözeltideki doğal pH değerinde (3,48) adsorpsiyon izotermleri Şekil 4.41'te gösterilmiştir. Bu şekildeki izoterm verileri, Freundlich ve Langmuir izoterm modellerinin çizgisel denklemlerinde (Denklem 1.4 ve 1.5) değerlendirilip kullanılan adsorplanan için izoterm parametreleri hesaplandı (Tablo 4.15). KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcılar üzerinde 2,4-D adsorpsiyonlarına ilişkin izoterm çizimleri incelendiğinde Giles'in çözeltiden adsorpsiyona ilişkin izoterm sınıflandırmasında H(2)-tipine benzediği görülmektedir. Bu, adsorplanan moleküllerin adsorplayıcı yüzeyine yüksek ilgisi olduğunu ifade etmektedir. Tablo 4.15'deki adsorpsiyon verileri incelendiğinde, R^2 değerlerinden PBK, MBK ve HBK-2,4-D adsorpsiyon sistemlerinin Freundlich izoterm modeline ve KBA, KAK ve CBK-2,4-D adsorpsiyon sistemlerinin Langmuir izoterm modeline en iyi uyumu gösterdiği görülmektedir. Ayrıca Tablo 4.15'deki R_L değerleri incelendiğinde tüm incelenen adsorplayıcılar-2,4-D adsorpsiyon sistemleri için bu değer 0 ile 1 arasında yer almaktadır. Bu, incelenen adsorpsiyon olaylarının istemli gerçekleştiğini ifade etmektedir. Bundan başka, Tablo 4.15'deki 1/n değerlerinin 1'den küçük olduğu görülmektedir. Bu da incelenen adsorpsiyon süreçlerinin fiziksel ve kendiliğinden olduğunu ifade etmektedir. Ayrıca aynı çizelgeden KBA, KAK, PBK, CBK, MBK ve HBK-2,4-D adsorpsiyon sistemlerine ilişkin Langmuir çizgisel izoterminden belirlenen q_m değerleri sırasıyla 16,92; 384,62; 7,62; 12,85; 51,02 ve 6,12 mg/g olarak belirlendi. KAK'nin maksimum adsorplama kapasitesinin diğer incelenen adsorplayıcılara göre oldukça yüksek olması, yüksek S_{BET} (1564 m^2/g), oldukça gelişmiş $\%V_m$ (90,2) ve Dp (1,80 nm) gözenek karakteristiklerine sahip olmasından kaynaklanmaktadır. 2,4-D'nin pKa değeri 2,73 ve bundan daha yüksek pH değerlerinde 2,4-D molekülü ağırlıklı olarak 2,4-D anyonu olarak bulunur. Çözeltinin pH değeri arttıkça, 2,4-D'nin ayrışma derecesi artar, böylece daha negatif yüklü hale gelir (Salman vd., 2011). 2,4-D adsorpsiyon çalışmaları diğer tüm adsorplananlar gibi doğal pH (3,48) değerinde çalışıldı. Tüm incelenen adsorplayıcılar için pH değeri pH_{YSY} (Tablo 4.10) değerinden küçük yani yüzey pozitif yüklüdür. Sulu çözeltide anyonik formda olan 2,4-D'yi iyi adsorplamaktadır. HBK'nin pH_{YSY} değeri pKa

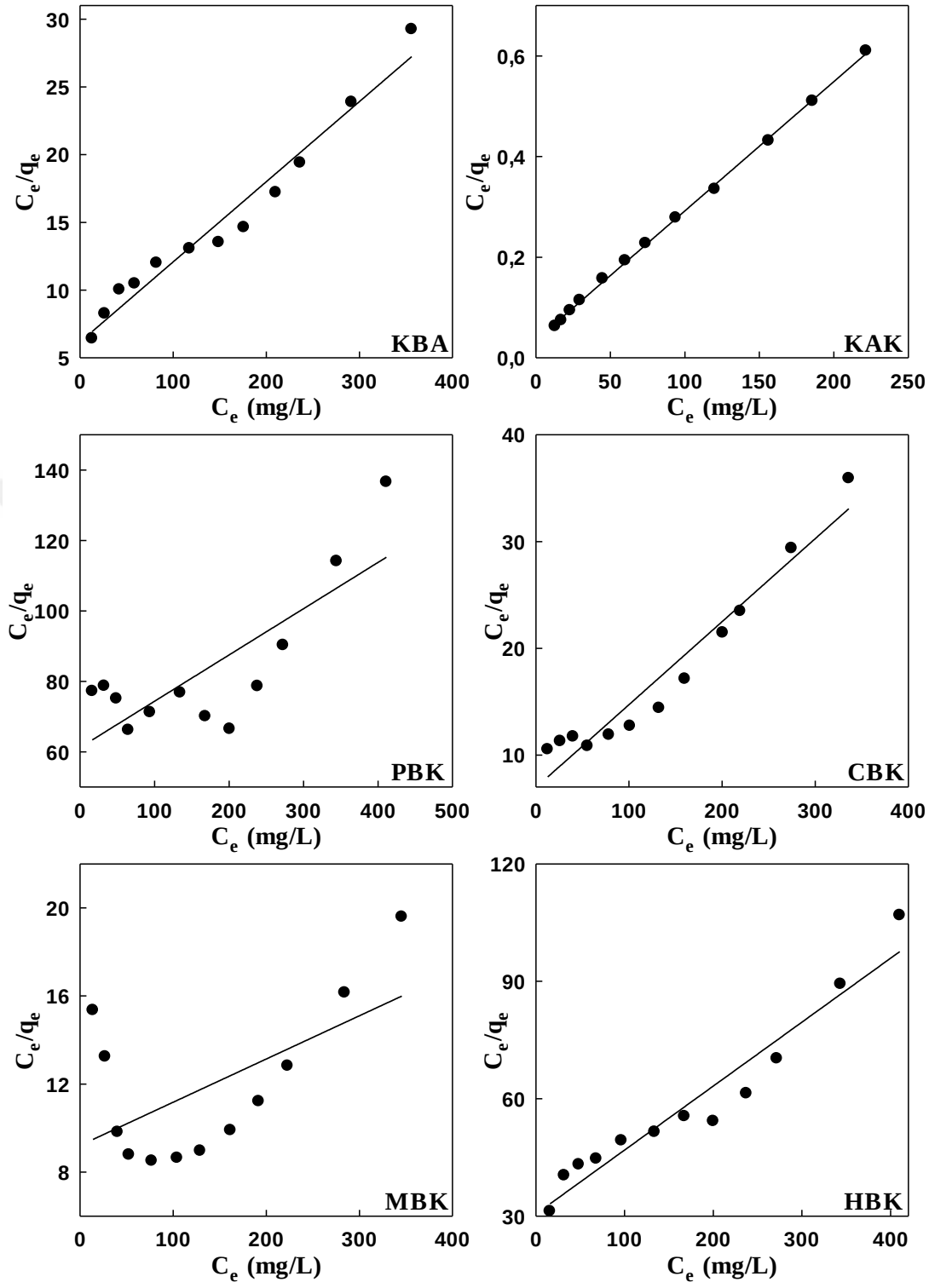
değerine yakın olduğundan 2,4-D'nin bu pH'da yüzeyindeki pozitif yük yoğunluğu fazla olduğunda diğer adsorplayıcılara göre adsorplama kapasitesi daha azdır.



Şekil 4.41 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların 2,4-D adsorpsiyonuna ilişkin izoterm çizimleri



Şekil 4.42 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların 2,4-D adsorpsiyonuna ilişkin çizgisel Freundlich izoterm çizimleri



Şekil 4.43 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların 2,4-D adsorpsiyonuna ilişkin çizgisel Langmuir izoterm çizimleri

Tablo 4.15 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların 2,4-D adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich ve Langmuir izoterm parametreleri

	Freundlich			Langmuir			
	K_F (mg/g) $(L/mg)^{-(1/n)}$	1/n	R^2	q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2	R_L
KBA	0,48	0,594	0,9620	16,92	0,010	0,9658	0,357
KAK	127,07	0,208	0,9639	384,62	0,074	0,9993	0,025
PBK	0,02	0,885	0,9576	7,62	0,002	0,6306	0,700
CBK	0,32	0,639	0,8997	12,85	0,011	0,9416	0,387
MBK	0,11	0,947	0,9210	51,02	0,002	0,3406	0,705
HBK	0,08	0,686	0,9665	6,12	0,005	0,9350	0,476

KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların, bazı bitkisel atıklardan üretilen değişik adsorplayıcılar ile sulu çözeltiden 2,4-D adsorplama kapasitelerinin karşılaştırılması Tablo 4.16'da verilmiştir. Bu tablo incelendiğinde üretilen adsorplayıcıların 2,4-D adsorpsiyonu için üstün bir adsorplama kapasitesitelerine sahip oldukları sonucuna varılmıştır.

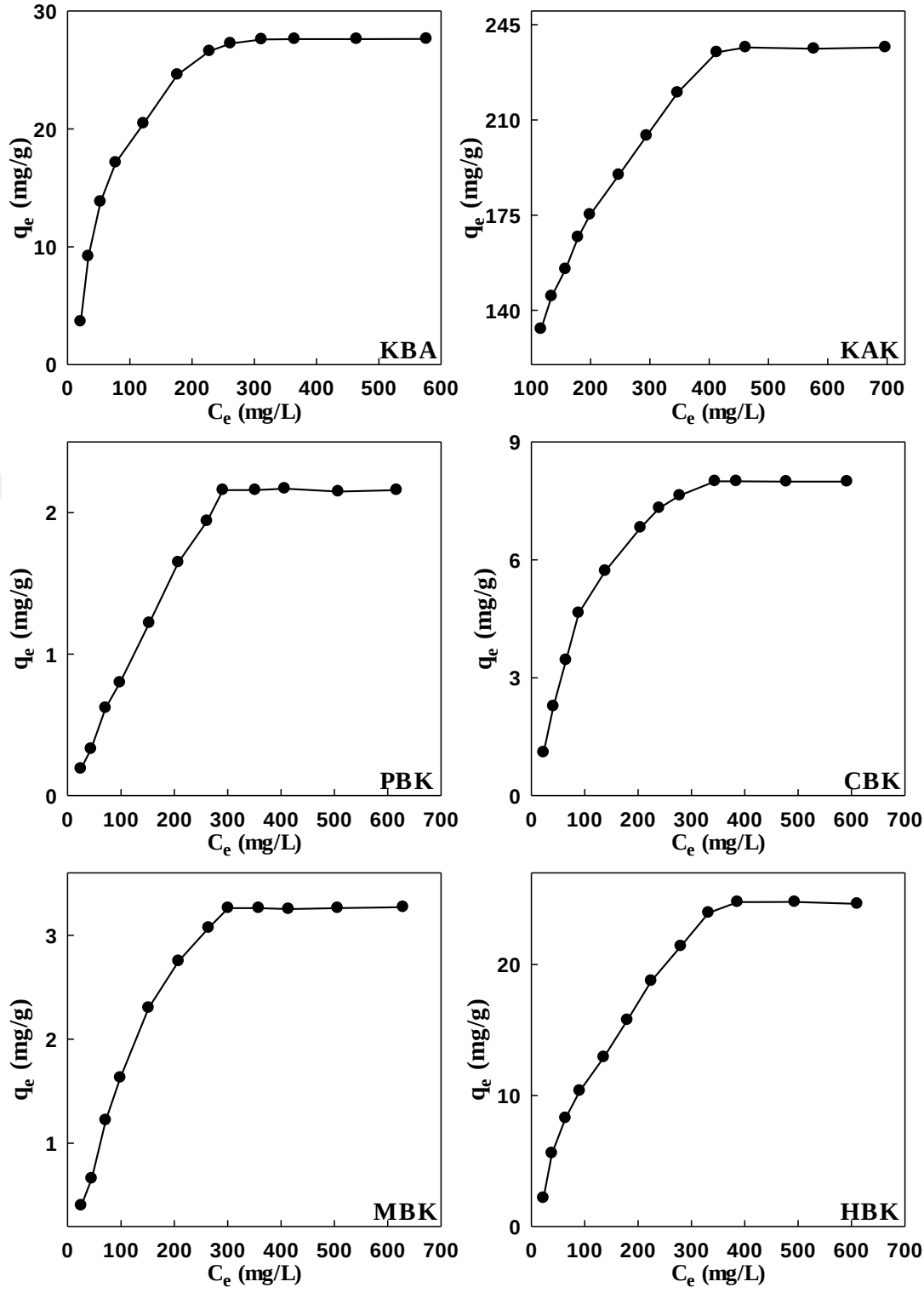
Tablo 4.16 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların, bazı bitkisel atıklardan üretilen değişik adsorplayıcılar ile 2,4-D adsorplama kapasitelerinin karşılaştırılması

Hammadde	$q_{2,4\text{-}D}$ (mg/g)	Kaynaklar
Jüt lifleri	16,10	(Manna vd., 2016)
Kırmızıbiber atığı	16,92	(Bu çalışma)
Pirinç kabuğu	24,75	(Abigail vd., 2016)
Sümbül kökü tozu	40,00	(Aswani ve Kumar, 2019)
Hurma çekirdeği-KAK	238,10	(Hameed vd., 2009)
Mantar-KAK	241,70	(Lazarotto vd., 2021)
Kırmızıbiber atığı-KAK	384,62	(Bu çalışma)
Palmiye kabuğu-KAK	420,43	(Hazrin vd., 2022)
Yer fıstığı kabuğu-PBK	3,02	(Trivedi vd., 2019)
Kırmızıbiber atığı-PBK	7,62	(Bu çalışma)
Mısır sapı-PBK	8,54	(Zhu vd., 2018)
Mısır koçan-PBK	37,40	(Binh ve Nguyen, 2022)
Kırmızıbiber atığı-CBK	12,85	(Bu çalışma)
Kırmızıbiber atığı-MBK	51,02	(Bu çalışma)
Kırmızıbiber atığı-HBK	6,12	(Bu çalışma)
Taro-HBK	35,50	(Liu vd., 2021)
Marul-HBK	77,40	(Liu vd., 2021)
Karpuz kabuğu-HBK	88,40	(Liu vd., 2021)

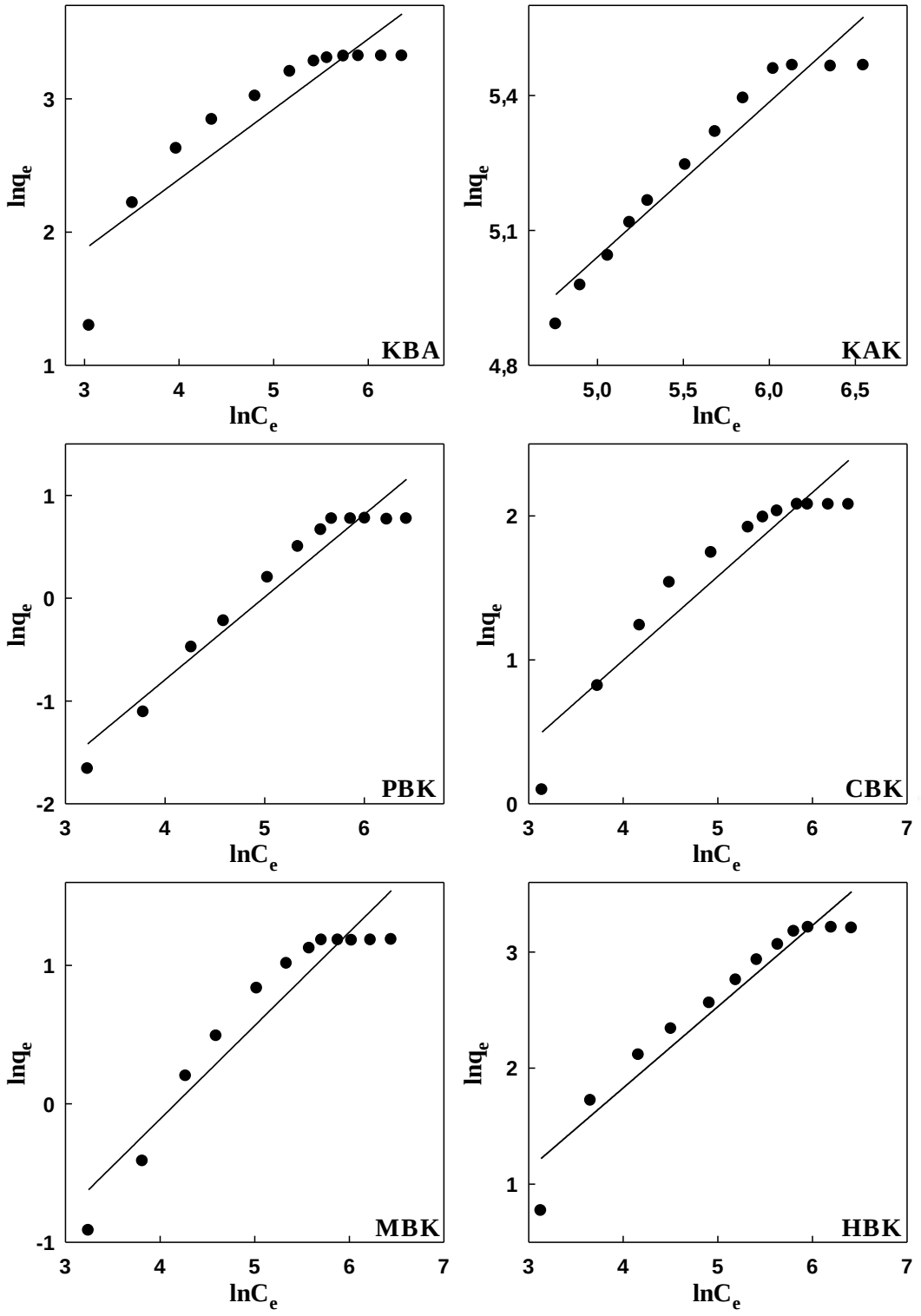
4.3.4 Diklofenak sodyum adsorpsiyonu

KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların sulu çözeltiden DKF adsorpsiyonuna ilişkin 25 ^{o}C sıcaklıkta ve onun sulu çözeltideki doğal pH değerinde (5,87) adsorpsiyon izotermleri Şekil 4.44'te gösterilmiştir. Bu şekildeki izoterm verileri, Freundlich ve Langmuir izoterm modellerinin çizgisel denklemlerinde (Denklem 1.4 ve 1.5) değerlendirilip kullanılan adsorplanan için izoterm parametreleri hesaplandı (Tablo 4.17). Şekil 4.44'deki izoterm çizimlerinin Giles'in çözeltiden adsorpsiyona ilişkin izoterm sınıflandırmasında H(2)-tipine benzediği görülmektedir. Bu izoterm tipine benzemesi DKF'nin incelenen adsorplayıcılar yüzeyine yüksek ilgisi olduğunu ifade etmektedir. Tablo 4.17'deki adsorpsiyon verileri incelendiğinde, R^2 değerlerinden PBK-DKF adsorpsiyon sisteminin Freundlich izoterm modeline ve KBA, KAK, CBK, MBK ve HBK-DKF adsorpsiyon sistemlerinin Langmuir izoterm modeline en iyi uyumu gösterdiği görülmektedir. Tablo 4.17'deki R_L değerleri, incelenen adsorplayıcılar için 0 ile 1 arasında yer almaktadır. Bu, incelenen adsorpsiyon olaylarının kendiliğinden gerçekleştiği anlamına gelmektedir. Ayrıca Tablo 4.17'deki incelenen adsorplayıcılar-DKF adsorpsiyon sistemleri için 1/n değerleri, 1'den küçük olduğu, adsorpsiyon süreçlerinin fiziksel ve elverişli olduğunu ifade etmektedir. Bundan başka, aynı çizelgeden KBA, KAK, PBK, CBK, MBK ve HBK-DKF adsorpsiyon sistemlerine ilişkin Langmuir çizgisel izoterminden belirlenen q_m değerleri sırasıyla 33,56; 294,12; 4,00; 10,35; 4,72 ve 37,88 mg/g olarak belirlendi. KAK'nin maksimum adsorplama kapasitesinin diğer adsorplayıcılara göre oldukça yüksek olması, yüksek S_{BET} (1564 m^2/g), oldukça gelişmiş $\%V_m$ (90,2) ve D_P (1,80 nm) sahip olmasından kaynaklanmaktadır. DKF'nin diğer incelenen adsorplayıcılar üzerine adsorpsiyonu için, olası üç mekanizma vardır. İlk mekanizma, protonsuz (negatif yüklü) DKF molekülleri ile adsorplayıcıların yüzey yükleri arasındaki elektrostatik etkileşim, ikinci mekanizma, bir dipol-dipol etkileşimi şekli olan hidrojen bağı ve üçüncü mekanizma hidrofobik etkileşimlerdir (Suriyanon vd., 2013). Buna göre, DKF'nin sulu çözeltideki doğal pH değeri KBA'nın pH_{YSY} değerinden (Tablo 4.10) küçük olduğundan KBA'nın yüzeyi pozitif yüklü olacağından negatif yüklü olan DKF molekülleri ile elektrostatik etkileşimi sonucu daha yüksek adsorplama kapasitesine sahip olmasına neden olur. PBK, CBK ve MBK için durum doğal pH değeri (5,87) pH_{YSY} değerlerinden (Tablo 4.10) küçüktür, bununla birlikte DKF molekülleri negatif

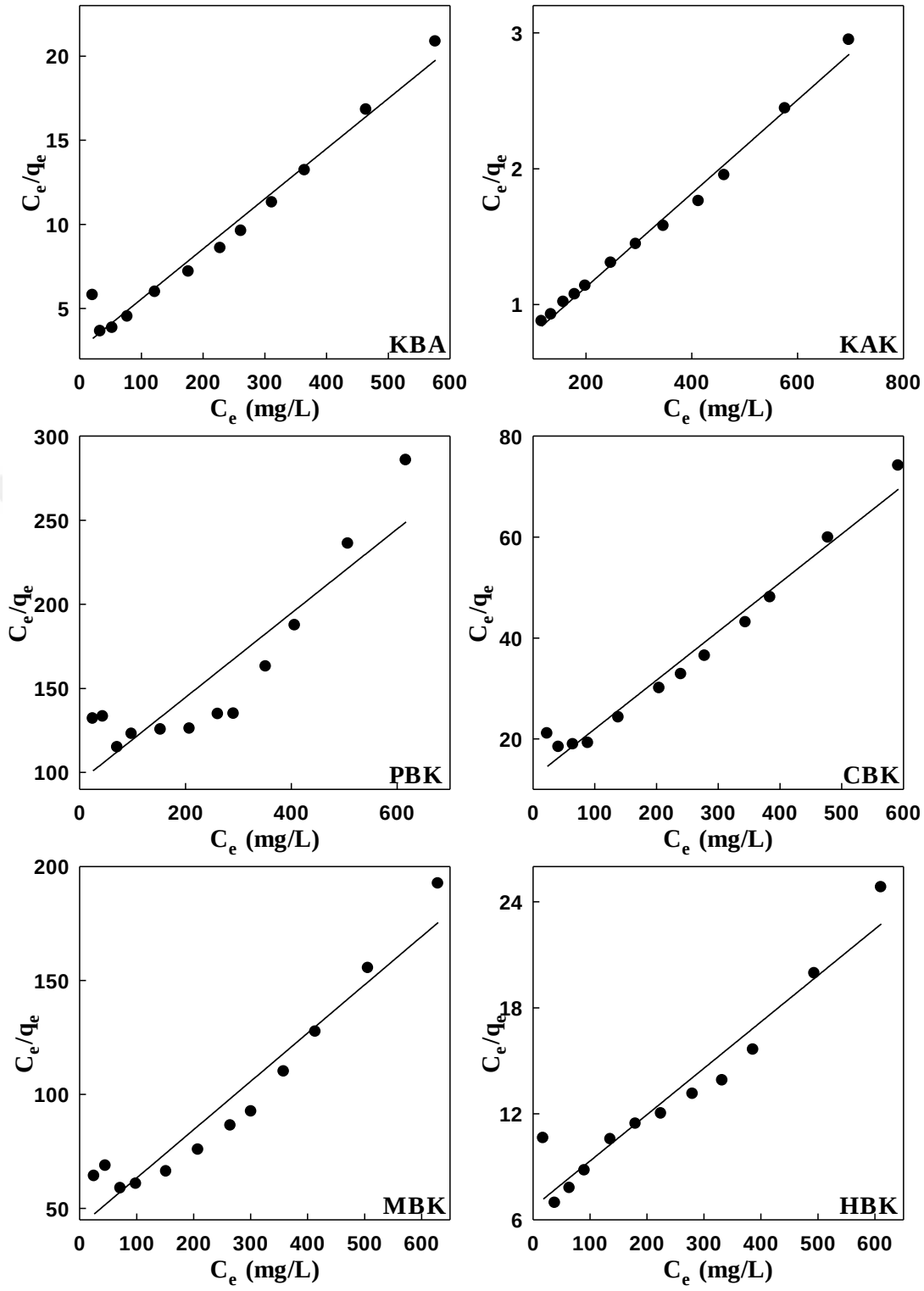
yüklü adsorplayıcı yüzeyi pozitif yüklü olduğundan adsorplayıcılar ve adsorplanan arasında elektrostatik bir çekme olması ve yüksek bir adsorplama kapasitesi beklenir. Fakat tam ters bir durum söz konusudur. DKF'nin doğal pH değeri HBK'nin pH_{YSY} değerinden (4,63) büyük olduğundan negatif yüklü olan DKF molekülleri ile HBK yüzeyi arasında elektrostatik bir itme olması ve daha düşük adsorplama kapasitesine sahip olması beklenirken tam tersine daha yüksek adsorplama kapasitesi göstermektedir. HBK'nin fenolik fonksiyonel grupları diğer adsorplayıcılara oranla daha yüksektir. Fenolik -OH grupları ile DKF'nin karboksilik asit grupları arasındaki aromatik π–π istifleme ve hidrojen bağı yoluyla etkileşimi, muhtemelen yüksek adsorplama kapasitesine neden olmaktadır (Kimbi Yaah vd., 2021).



Şekil 4.44 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların DKF adsorpsiyonuna ilişkin izoterm çizimleri



Şekil 4.45 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların DKF adsorpsiyonuna ilişkin çizgisel Freundlich izoterm çizimleri



Şekil 4.46 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların DKF adsorpsiyonuna ilişkin çizgisel Langmuir izoterm çizimleri

Tablo 4.17 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların DKF adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich ve Langmuir izoterm parametreleri

	Freundlich			Langmuir			
	K_F (mg/g) $(L/mg)^{-(1/n)}$	1/n	R^2	q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2	R_L
KBA	1,34	0,526	0,8241	33,56	0,012	0,9680	0,231
KAK	27,57	0,345	0,8527	294,12	0,008	0,9923	0,170
PBK	0,02	0,804	0,9391	4,00	0,003	0,8066	0,567
CBK	0,26	0,582	0,8932	10,35	0,008	0,9708	0,267
MBK	0,06	0,675	0,9089	4,72	0,005	0,9259	0,397
HBK	0,38	0,700	0,9502	37,88	0,004	0,9644	0,378

Kırmızıbiber atığı ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların, bazı bitkisel atıklardan üretilen değişik adsorplayıcılar ile sulu çözeltiden DKF adsorplama kapasitelerinin karşılaştırılması Tablo 4.18 verilmiştir. Bu tablo incelendiğinde üretilen materyallaerin DKF adsorpsiyonu için üstün bir adsorplama kapasitesitelerine sahip oldukları sonucuna varılmıştır.

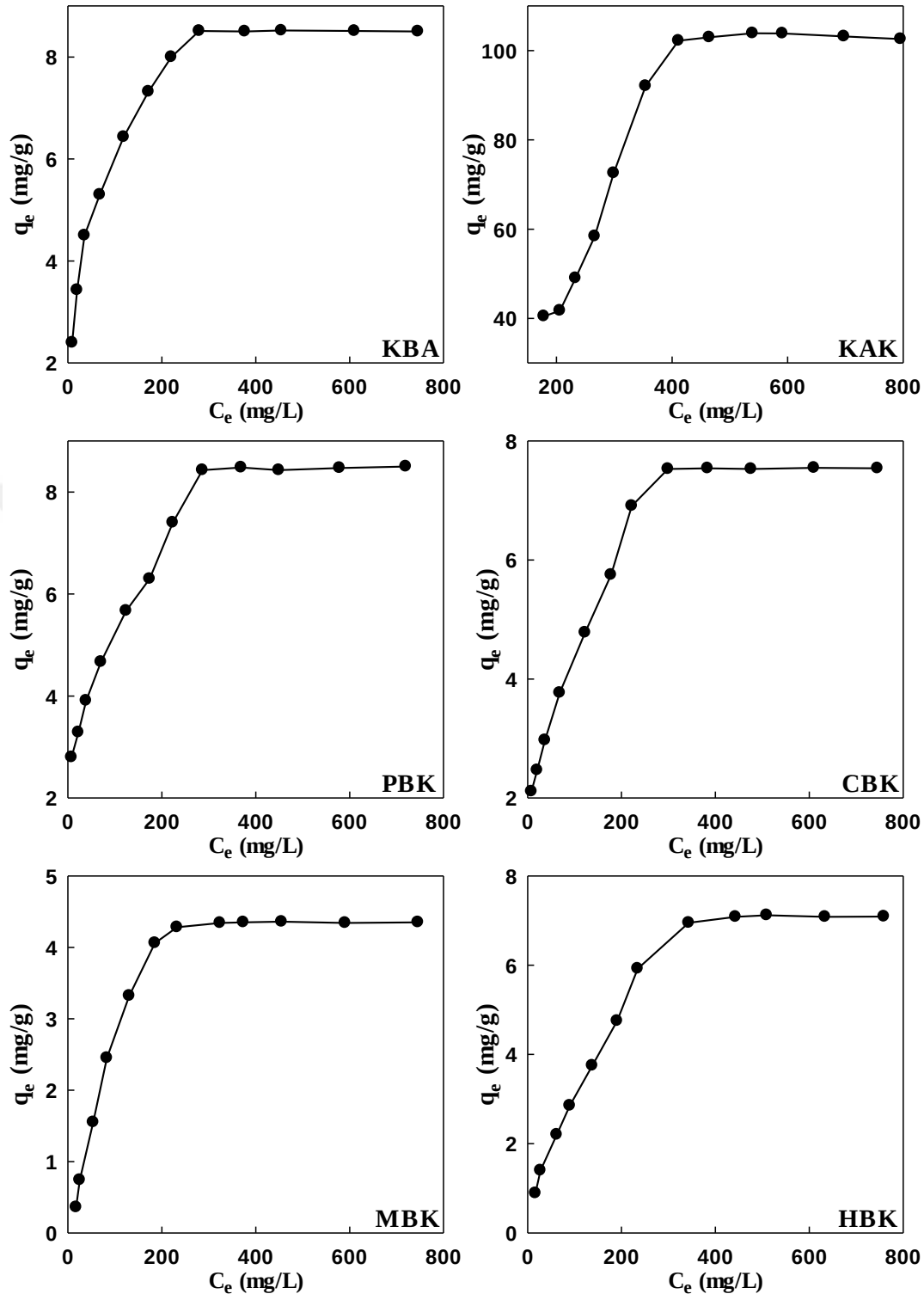
Tablo 4.18 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların, bazı bitkisel atıklardan üretilen değişik adsorplayıcılar ile DKF adsorplama kapasitelerinin karşılaştırılması

Hammadde	**q_{DKF} (mg/g)**	**Kaynaklar**
Defne sediri meyvesi	27,80	(Araujo vd., 2021)
Moringa oleifera çekirdeği	32,05	(Damásio vd., 2022)
Kırmızıbiber atığı	33,56	(Bu çalışma)
Moringa oleifera bakla	60,81	(Viotti vd., 2019)
Zeytin çekirdeği-KAK	30,67	(Cherik ve Louhab, 2018)
Çam ağacı-KAK	54,67	(Naghipour vd., 2018)
Kırmızıbiber atığı-KAK	294,12	(Bu çalışma)
Astragalus Mongholicus-KAK	60,24	(Mirzaee vd., 2021)
Çamur/yaprak karışımı-PBK	0,47	(Zhang vd., 2020)
Çam ağacı-PBK	0,53	(Lonappan vd., 2018)
Kırmızıbiber atığı-PBK	4,00	(Bu çalışma)
Siklamen yumruları-PBK	22,22	(Jodeh vd., 2016)
Ahşap-CBK	1,20	(Kozyatnyk vd., 2021)
Şeftali çekirdeği-CBK	4,30	(Kozyatnyk vd., 2021)
Buğday samanı-CBK	6,10	(Kozyatnyk vd., 2021)
Kırmızıbiber atığı-CBK	10,35	(Bu çalışma)
Kırmızıbiber atığı-MBK	4,72	(Bu çalışma)
Fique küspesi-MBK	14,50	(Navarro vd., 2021)
Zeytin çekirdeği-HBK	11,00	(Moreno vd., 2021)
Kırmızıbiber atığı-HBK	37,88	(Bu çalışma)
Şeker kamışı-HBK	103,40	(Sachan ve Das, 2021)
Kuzgun otu-HBK	230,04	(Sachan ve Das, 2021)

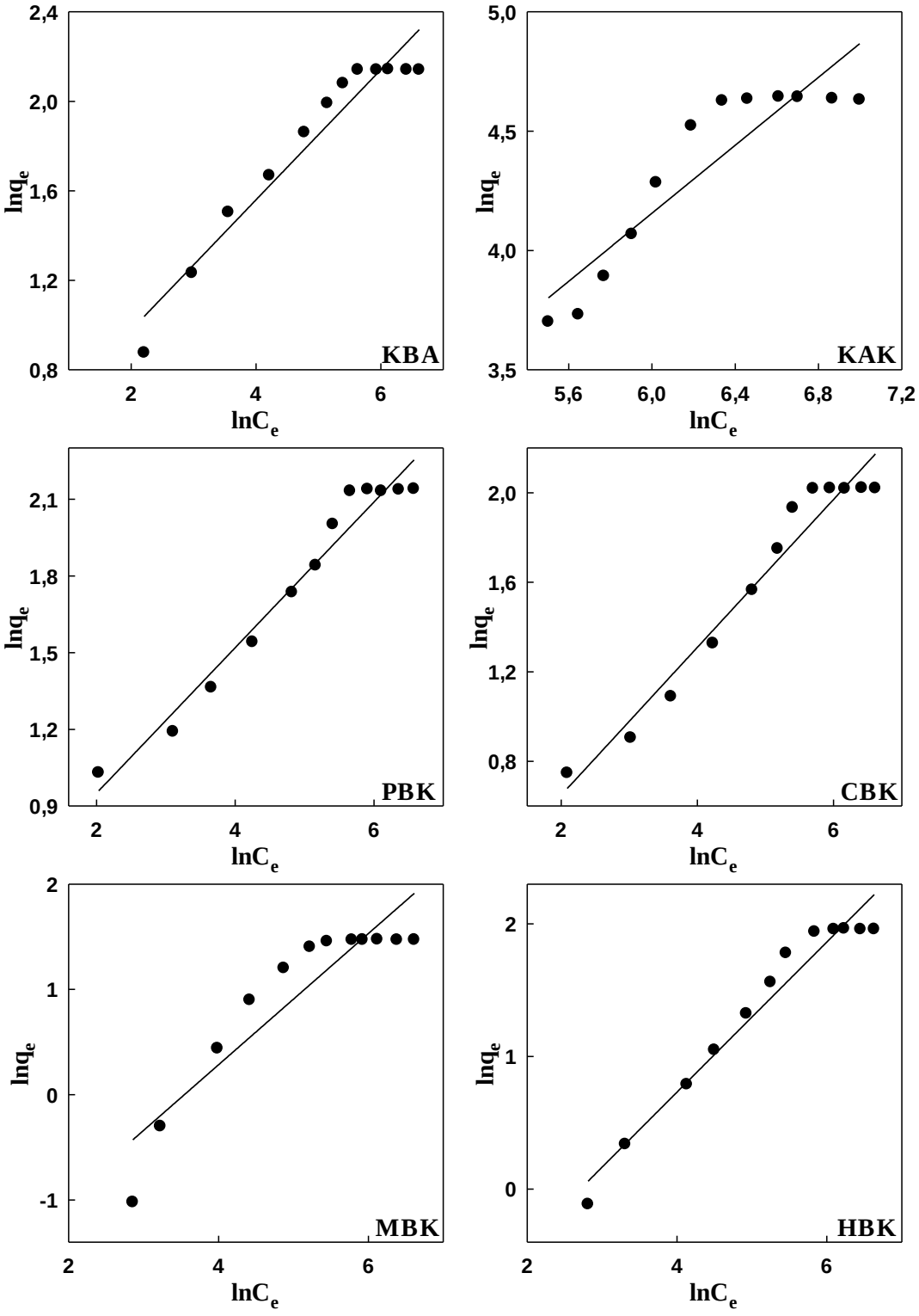
4.3.5 Bakır adsorpsiyonu

KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların sulu çözeltiden Cu(II) adsorpsiyonuna ilişkin 25 ^{o}C sıcaklıkta ve sulu çözeltideki doğal pH değerinde adsorpsiyon izotermleri Şekil 4.47'de gösterilmiştir. Bu şekildeki izoterm verileri, Freundlich ve Langmuir izoterm modellerinin çizgisel denklemlerinde (Denklem 1.4 ve 1.5) değerlendirilip kullanılan adsorplanan için izoterm parametreleri hesaplandı (Tablo 4.19). Şekil 4.47'deki incelenen adsorplayıcılar üzerinde Cu(II), adsorpsiyonlarına ilişkin izoterm çizimlerinin Giles'in çözeltiden adsorpsiyona ilişkin izoterm sınıflandırmasında H(2)-tipine benzediği görülmektedir. Bu izoterm tipinde adsorplanan moleküllerin adsorplayıcı yüzeyine yüksek ilgisi olduğunu ifade etmektedir. Tablo 4.15'deki adsorpsiyon verileri incelendiğinde, R^2 değerlerinden incelenen adsorplayıcılar-Cu(II) adsorpsiyon sistemlerinin Langmuir izoterm

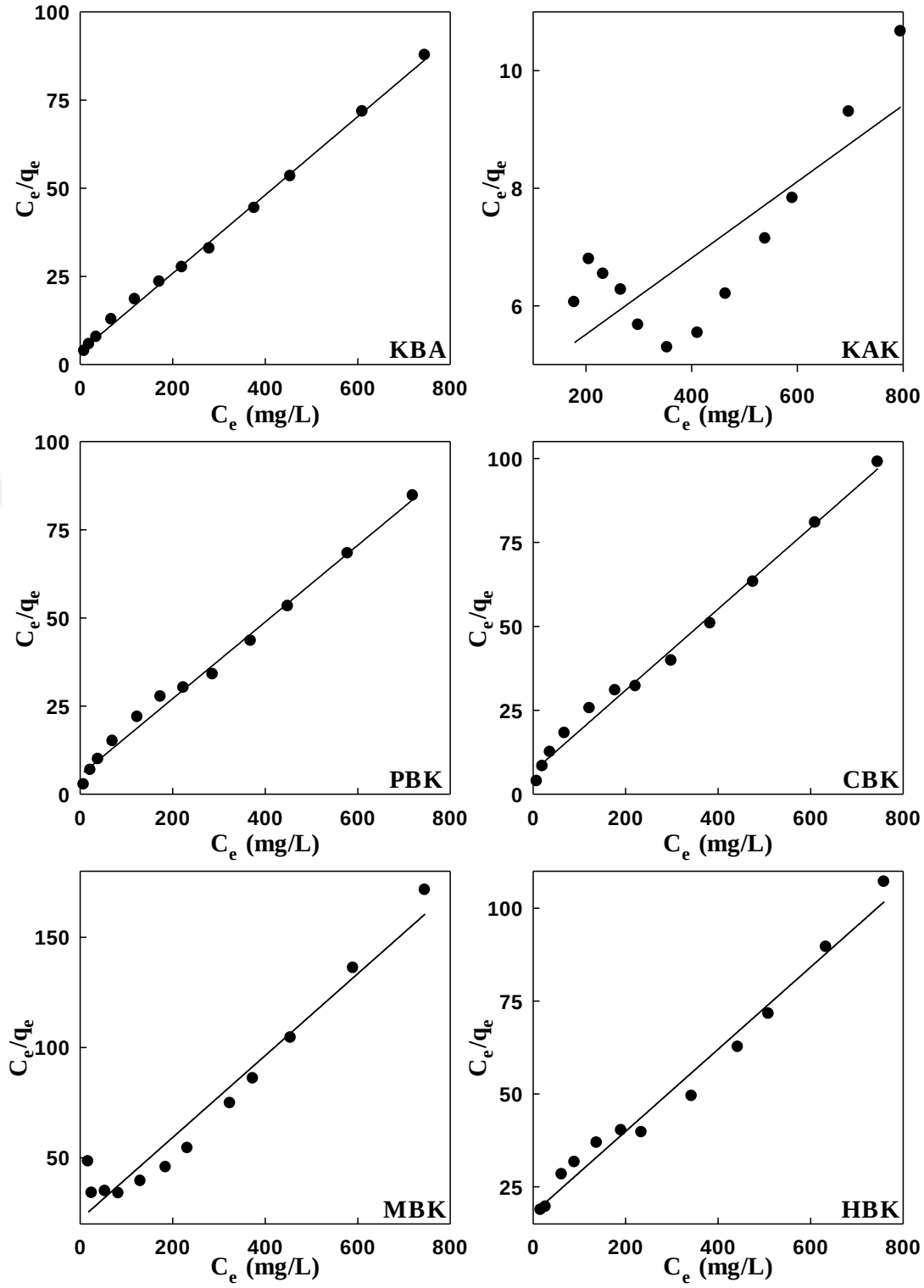
modeline en iyi uyumu gösterdiği görülmektedir. Tablo 4.19'deki incelenen adsorplayıcılar-Cu(II) adsorpsiyon sistemleri için R_L değerleri 0 ile 1 arasında yer aldığı görülmektedir. Bu, incelenen adsorpsiyon olaylarının kendiliğinden gerçekleştiği anlamına gelmektedir. Ayrıca, Tablo 4.19'deki 1/n değerlerinin incelenen adsorpsiyon sistemleri için 1'den küçük olduğu görülmekte ve bu adsorpsiyon süreçlerinin fiziksel ve istemli gerçekleştiğini belirtmektedir. Bundan başka, aynı çizelgeden KBA, KAK, PBK, CBK, MBK ve HBK-2,4-D adsorpsiyon sistemlerine ilişkin Langmuir çizgisel izoterminden belirlenen q_m değerleri sırasıyla 9,00; 212,77; 9,20; 8,27; 5,39 ve 9,04 mg/g olarak belirlendi. Cu(II) elektronegatifliği 1,90; hidratlı yarıçapı 0,419 nm ve iyonik yarıçapı 0,073 nm'dir (Arshadi vd., 2014). Bu özelliklerinden dolayı Cu(II) iyonu incelenen adsorplayıcıların gözeneklerine kolaylıkla girebilecek boyutta olduğunu göstermektedir. Daha önceden bahsedildiği gibi KAK'nin maksimum adsorplama kapasitesinin diğer adsorplayıcılara göre oldukça yüksek olmasının nedeni, yüksek S_{BET} (1564 m^2/g), oldukça gelişmiş $\%V_m$ (90,2) ve D_P (1,80 nm) gözenek karakteristiklerine sahip olmasından kaynaklanmaktadır. MBK'nin diğer adsorplayıcılara kıyasla daha düşük adsorplama kapasitesine sahip olması ya Fe^{2+}/Fe^{3+} iyonlarının gözenekleri kısmi olarak bloke etmesi nedeniyle Cu(II) iyonlarının gözeneklere girememesi ya da yüzeyde tutunmuş Fe^{2+}/Fe^{3+} iyonlarından dolayı yüzeydeki olası aktif adsorpsiyon bölgelerin azalmasından olabilir. Cu(II)'nin sulu çözeltideki doğal pH değeri (5,02) incelenen adsorplayıcıların pH_{YSY} değerinden (Tablo 4.10) küçük olduğundan adsorplayıcıların yüzeyi pozitif yüke sahip olmaktadır. Cu(II) iyonlarının ve adsorplayıcı iyonların pozitif yüklü olmasından dolayı adsorplayıcı ve adsorplanan arasında elektrostatik bir itme meydana gelmektedir. Bu durum KBA, PBK, CBK ve HBK'nin düşük adsorplama kapasitelerini açıklamaktadır.



Şekil 4.47 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların Cu(II) adsorpsiyonuna ilişkin izoterm çizimleri



Şekil 4.48 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların Cu(II) adsorpsiyonuna ilişkin çizgisel Freundlich izoterm çizimleri



Şekil 4.49 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların Cu(II) adsorpsiyonuna ilişkin çizgisel Langmuir izoterm çizimleri

Tablo 4.19 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların Cu(II) adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich ve Langmuir izoterm parametreleri

	Freundlich			Langmuir			
	K_F (mg/g) $(L/mg)^{-(1/n)}$	1/n	R^2	q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2	R_L
KBA	1,49	0,291	0,9377	9,00	0,030	0,9983	0,103
KAK	0,89	0,712	0,7325	212,77	0,001	0,7591	0,600
PBK	1,46	0,285	0,9646	9,20	0,020	0,9926	0,145
CBK	0,99	0,331	0,9575	8,27	0,018	0,9924	0,155
MBK	0,11	0,623	0,8474	5,39	0,008	0,9496	0,276
HBK	0,22	0,566	0,9599	9,04	0,006	0,9814	0,264

KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların, bazı bitkisel atıklardan üretilen değişik adsorplayıcılar ile sulu çözeltiden Cu(II) adsorplama kapasitelerinin karşılaştırılması Tablo 4.20 verilmiştir. Bu tablo incelendiğinde üretilen adsorplayıcıların Cu(II) adsorpsiyonu için üstün bir adsorplama kapasitesitelerine sahip oldukları sonucuna varılmıştır.

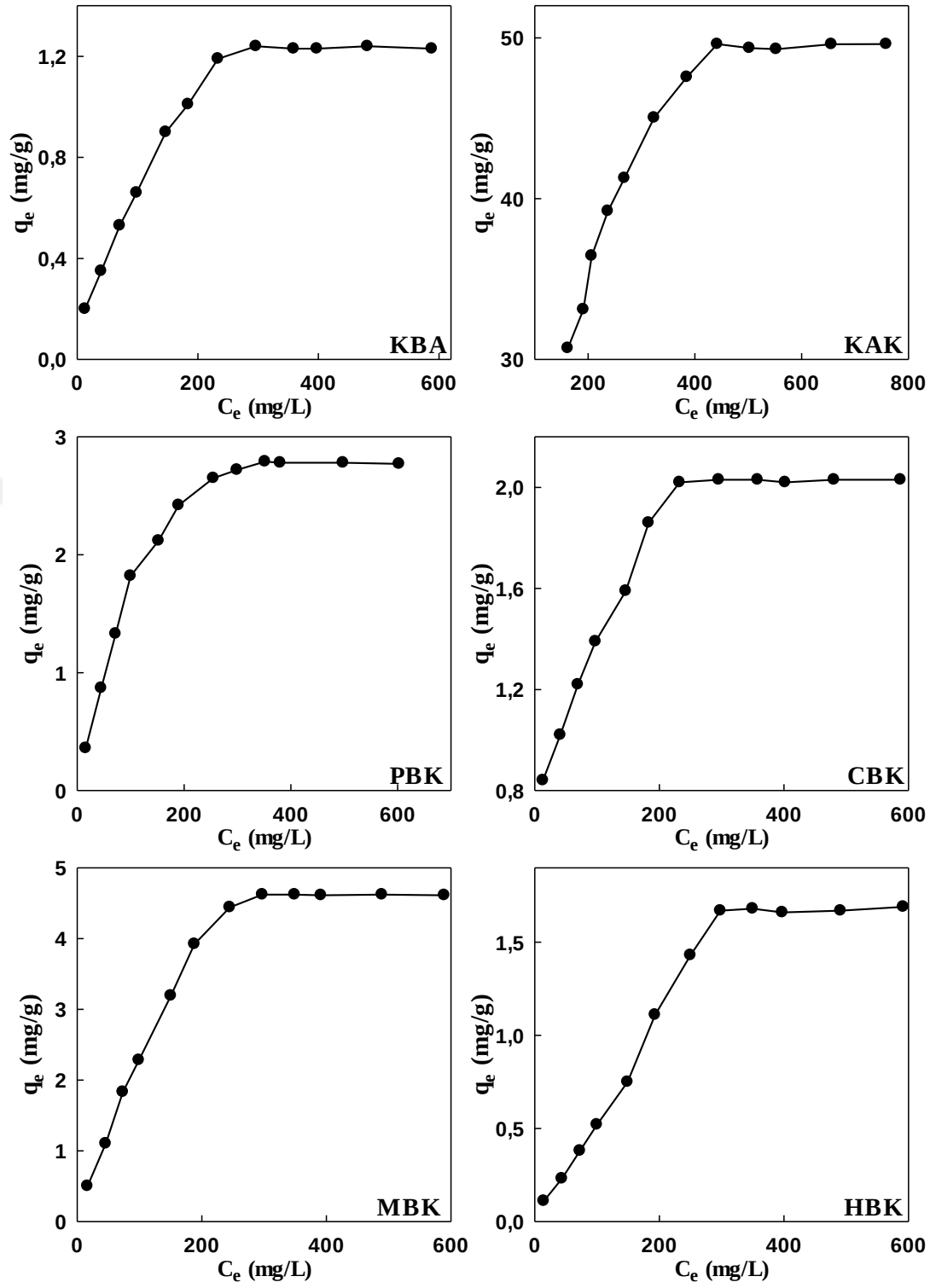
Tablo 4.20 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların, bazı bitkisel atıklardan üretilen değişik adsorplayıcılar ile Cu(II) adsorplama kapasitelerinin karşılaştırılması

Hammadde	**$q_{Cu(II)}$ (mg/g)**	**Kaynaklar**
Şeker kamışı küspesi	0,10	(Teodoro vd., 2022)
Tatlı sorgum atığı	2,32	(Wu vd., 2022)
Kırmızıbiber atığı	9,00	(Bu çalışma)
Yaban kekiği	12,66	(Kováčová vd., 2022)
Bira atığı-KAK	11,60	(Trakal vd., 2014)
Kırmızıbiber samanı-KAK	21,93	(Shou ve Qiu, 2016)
Üzüm küspesi-KAK	43,47	(Demiral ve Güngör, 2016)
Kırmızıbiber atığı-KAK	212,77	(Bu çalışma)
Pirinç kabuğu-PBK	0,27	(Pellera vd., 2012)
Bira atığı-PBK	8,77	(Trakal vd., 2014)
Kırmızıbiber atığı-PBK	9,20	(Bu çalışma)
Fıstık kabuğu-PBK	10,43	(Lee vd., 2019)
Kırmızıbiber atığı-CBK	8,27	(Bu çalışma)
Ceviz kabuğu-CBK	32,30	(Wu vd., 2018)
Siyah ladin ağacı-CBK	102,00	(Braghiroli vd., 2019)
Beyaz huş ağacı-CBK	127,00	(Braghiroli vd., 2019)
Kırmızıbiber atığı-MBK	5,39	(Bu çalışma)
Mısır kabuğu-MBK	23,60	(Isaac ve Siddiqui, 2022)
Selüloz-MBK	42,24	(Neeli vd., 2020)
Muz kabuğu-MBK	75,90	(Oladipo vd., 2019)
Zeytin posası-HBK	1,44	(Pellera vd., 2012)
Pirinç kabuğu-HBK	3,49	(Pellera vd., 2012)
Kırmızıbiber atığı-HBK	9,04	(Bu çalışma)
Fil çimeni-HBK	310,00	(Georgiou vd., 2021)

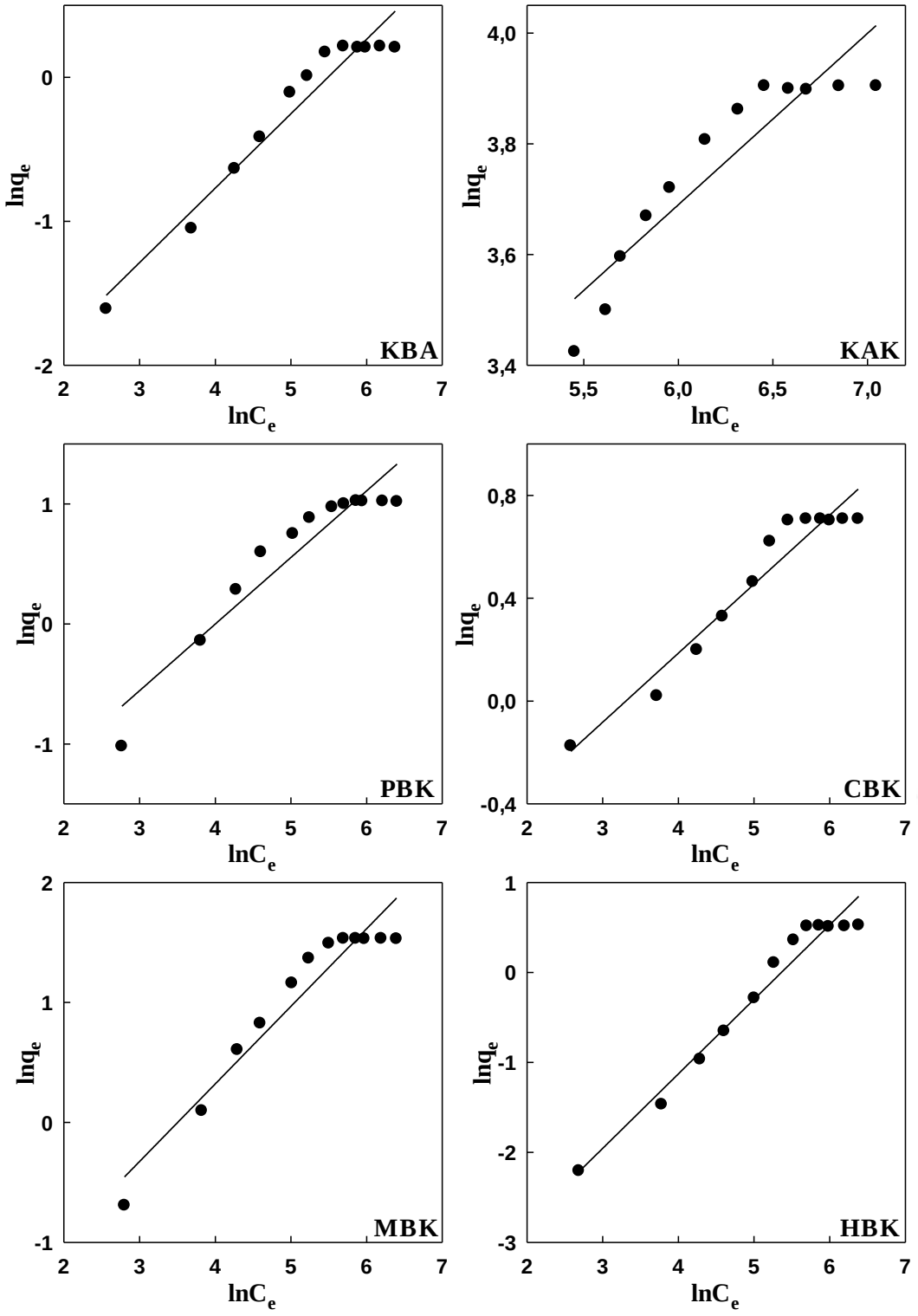
4.3.6 Nitrat adsorpsiyonu

KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların sulu çözeltiden NO_3^- adsorpsiyonuna ilişkin 25 ^oC sıcaklıkta ve sulu çözeltideki doğal pH değerinde adsorpsiyon izotermleri Şekil 4.50'de gösterilmiştir. Bu şekildeki izoterm verileri, Freundlich ve Langmuir izoterm modellerinin çizgisel denklemlerinde (Denklem 1.4 ve 1.5) değerlendirilip kullanılan adsorplanan için izoterm parametreleri hesaplandı (Tablo 4.21). Şekil 4.50'deki NO_3^-, adsorpsiyonlarına ilişkin izoterm çizimleri incelendiğinde Giles'in çözeltiden adsorpsiyona ilişkin izoterm sınıflandırmasında H(2)-tipine benzediği görülmektedir. Bu, adsorplanan moleküllerin adsorplayıcı yüzeyine yüksek ilgisi olduğunu belirtmektedir. Tablo 4.21'deki

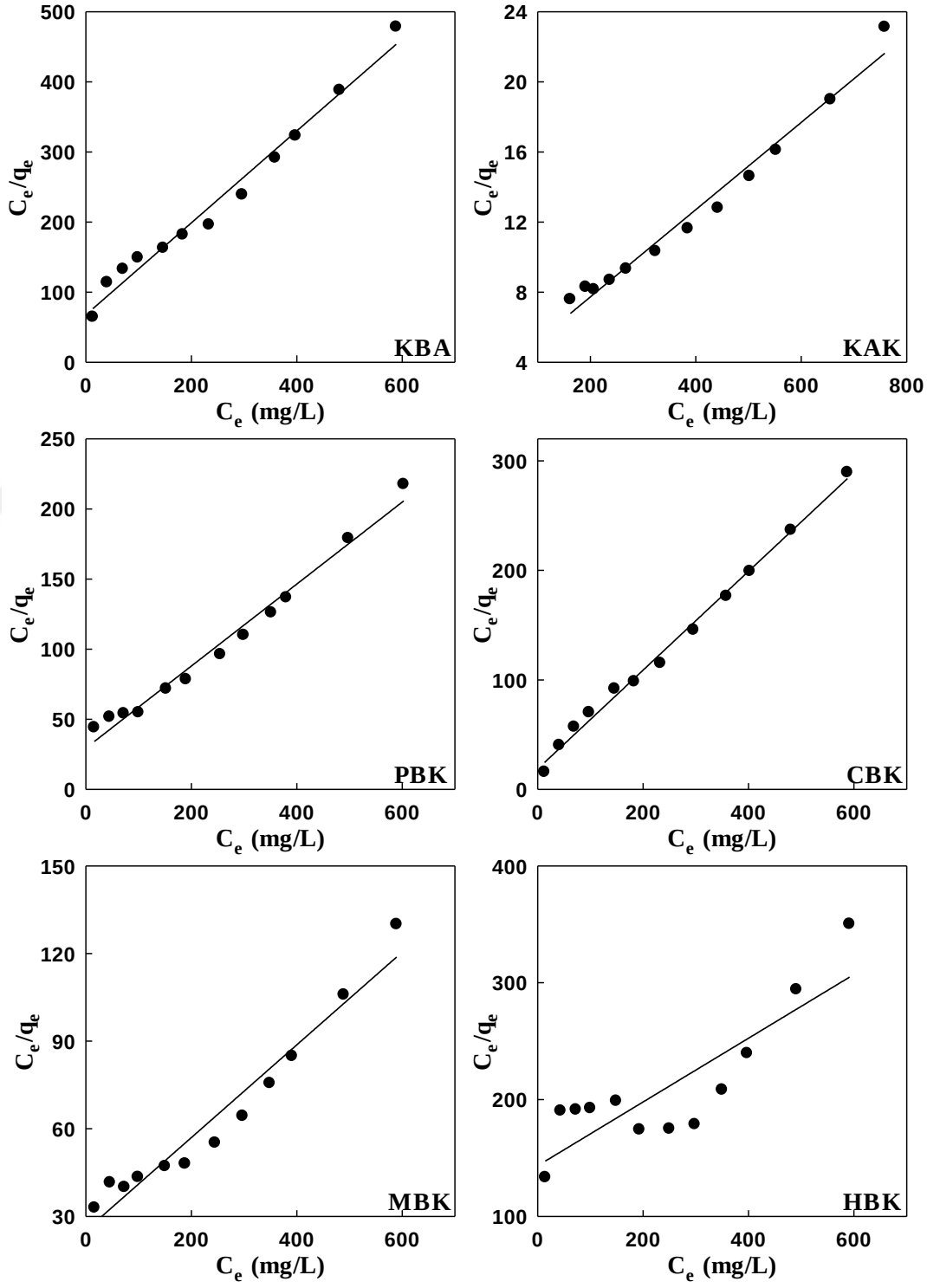
adsorpsiyon verileri incelendiğinde, R^2 değerlerinden incelenen tüm adsorplayıcı-NO_3^- adsorpsiyon sisitemlerinin Langmuir izoterm modeline en iyi uyumu gösterdiği görülmektedir. Ayrıca Tablo 4.21'de R_L değerlerine bakıldığında incelenen adsorpsiyon sistemleri için 0 ile 1 arasında yer aldığı görülmektedir. Bu, adsorpsiyon süreçlerinin kendiliğinden gerçekleştiğini belirtmektedir. Bundan başka, Tablo 4.21'deki 1/n değerlerinin, incelenen adsorpsiyon sistemlerine ilişkin 1/n değerlerinin 1'den olduğu görülmektedir. Bu adsorpsiyon süreçlerinin fiziksel istemli olduğunu belirtmektedir. Bundan başka, aynı çizelgeden KBA, KAK, PBK, CBK, MBK ve HBK- NO_3^-adsorpsiyon sistemlerine ilişkin Langmuir çizgisel izoterminden belirlenen q_m değerleri sırasıyla 1,53; 59,52; 3,42; 2,22; 6,35 ve 3,66 mg/g olarak belirlendi. NO_3^-'ün hidratlı yarıçapı 0,340 nm ve iyonik yarıçapı 0,179 nm'dir (Volkov vd., 1997). Bu özelliklerinden dolayı NO_3^- iyonu incelenen adsorplayıcıların gözeneklerine kolaylıkla girebilecek boyutta olduğunu göstermektedir. NO_3^- adsorpsiyonu incelenen tüm adsorplayıcılar için diğer tüm adsorplananlara kıyaslandığında adsorplama kapasitesi daha düşüktür. Çözelti ortamında su iyonlarına ayrıştığında H_3O^+ ve OH^- iyonları oluşmaktadır. NO_3^-'ın sulu çözeltideki doğal pH değeri (4,58) adsorplayıcıların pH_{YSY} değerinden (Tablo 4.10) küçük olduğundan adsorplayıcıların yüzeyi pozitif yüke sahip olmaktadır. NO_3^- negatif yüke sahip olmasından dolayı daha yüksek adsorplama kapatesinin olması beklenir. Ancak, burada beklenilenin tam tersi bir adsorpsiyon mekanizması üzerinden gerçekleşmektedir. Şöyle ki, NO_3^- iyonlarının H_3O^+ tarafından sarılması nedeniyle adsorplayıcıyla olan elekrostatik etkileşimi azaltması düşük adsorplama kapasitesine sahip kılmaktadır.



Şekil 4.50 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların NO_3^- adsorpsiyonuna ilişkin izoterm çizimleri



Şekil 4.51 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların NO_3^- adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich izoterm çizimleri



Şekil 4.52 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların NO_3^- adsorpsiyonuna ilişkin çizgisel Langmuir izoterm çizimleri

Tablo 4.21 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların NO_3^- adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich ve Langmuir izoterm parametreleri

	Freundlich			Langmuir			
	K_F (mg/g) (L/mg)$^{-(1/n)}$	1/n	R^2	q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2	R_L
KBA	0,06	0,517	0,9480	1,53	0,010	0,9808	0,307
KAK	6,27	0,310	0,8527	59,52	0,006	0,9870	0,200
PBK	0,11	0,555	0,9014	3,42	0,010	0,9825	0,249
CBK	0,41	0,269	0,9414	2,22	0,002	0,9945	0,640
MBK	0,10	0,646	0,9286	6,35	0,006	0,9533	0,356
HBK	0,01	0,828	0,9661	3,66	0,002	0,7306	0,637

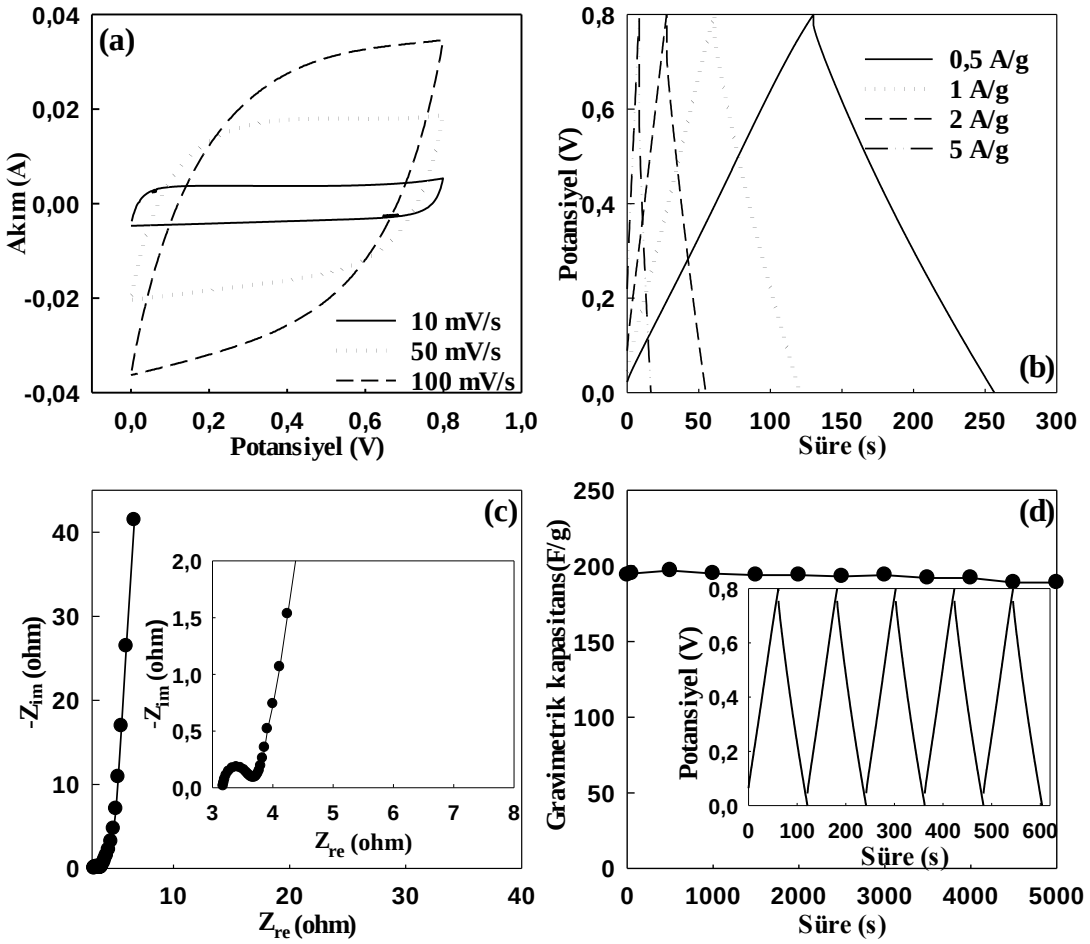
KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların, bazı bitkisel atıklardan üretilen değişik adsorplayıcılar ile sulu çözeltiden NO_3^- adsorplama kapasitelerinin karşılaştırılması Tablo 4.22'de verilmiştir. Bu tablo incelendiğinde üretilen materyallerin NO_3^- adsorpsiyonu için üstün bir adsorplama kapasitesitelerine sahip oldukları sonucuna varılmıştır.

Tablo 4.22 KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların, bazı bitkisel atıklardan üretilen değişik adsorplayıcılar ile NO_3^- adsorplama kapasitelerinin karşılaştırılması

Hammadde	$q_{NO_3^-}$ (mg/g)	Kaynaklar
Buğday kalıntısı	1,24	(Wang vd., 2007)
Kırmızıbiber atığı	1,53	(Bu çalışma)
Hindistan cevizi tozu	1,70	(Bhatnagar vd., 2008)
Zebra ağacı yaprağı	5,97	(Ruwaya vd., 2021)
Hindistan cevizi tozu -KAK	10,20	(Bhatnagar vd., 2008)
Yağlı çay kabukları-KAK	22,06	(Mehmood vd., 2022)
Kırmızıbiber atığı-KAK	59,52	(Bu çalışma)
Pirinç kabuğu-KAK	86,20	(Zhang vd., 2014)
Huş ağacı-PBK	0,49	(Sanford vd., 2019)
Buğday samanı-PBK	1,10	(Mishra ve Patel, 2009)
Kırmızıbiber atığı-PBK	3,42	(Bu çalışma)
Odun kalıntısı-PBK	14,60	(Kilpimaa vd., 2015)
Kırmızıbiber atığı-CBK	2,22	(Bu çalışma)
Odun kalıntısı-CBK	11,20	(Kilpimaa vd., 2015)
Mısır samanı-MBK	6,31	(Tan vd., 2020)
Kırmızıbiber atığı-MBK	6,35	(Bu çalışma)
Köknar-MBK	15,50	(Dewage vd., 2018)
Kırmızıbiber-MBK	3,66	(Bu çalışma)

4.4 Kırmızıbiber Atığından Üretilen Değişik Nanogözenekli Karbonlu Materyallerin Elektrot Malzemesi Olarak Süperkapasitör Performansının İncelenmesi

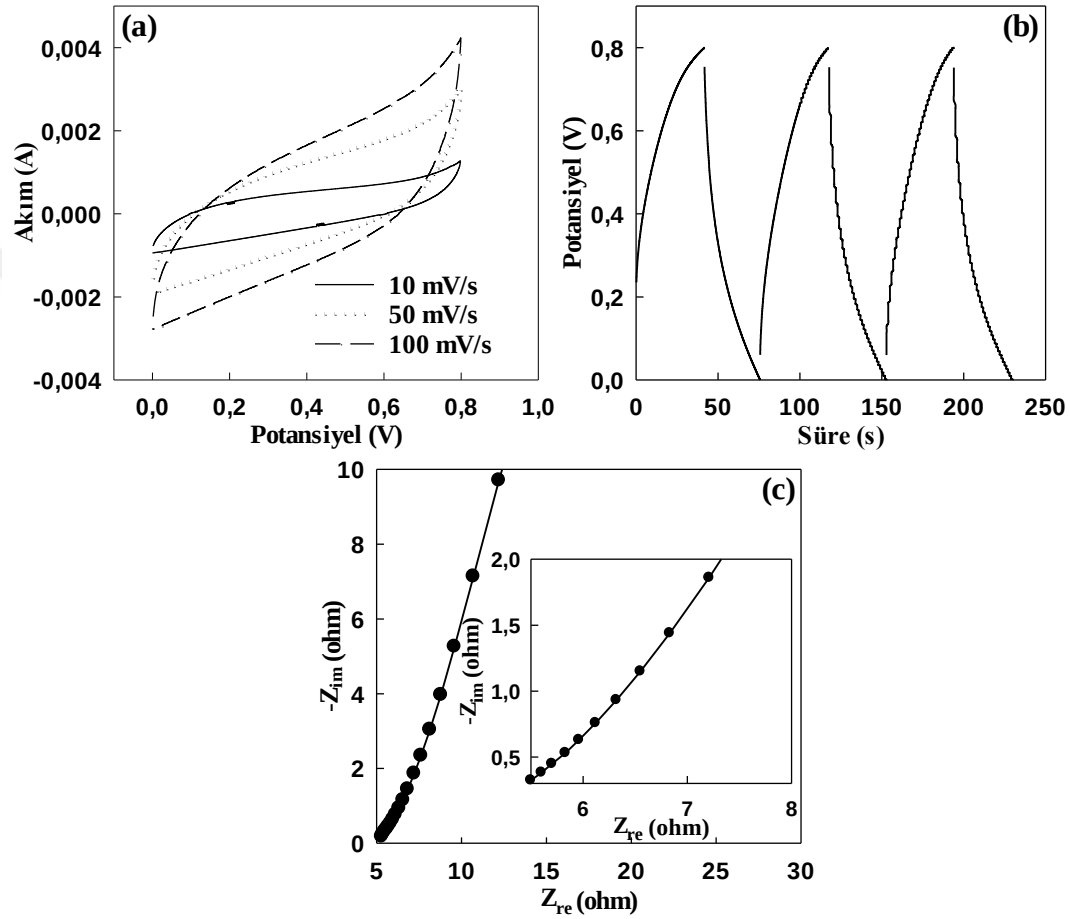
KAK kullanılarak hazırlanan elektrotların 6 M KOH elektrolitinde CV, GCD, EIS (Nyquist grafiği olarak) ve döngüsel stabilite eğrileri Şekil 4.53(a-d)'te gösterilmiştir. Elektrotların CV eğrileri (Şekil 4.53(a)), gözenekli yapı içinde hızlı yük yayılımını ve elektrot malzemesinin yük depolama mekanizmasının tersine çevrilebilir yapısını gösteren, neredeyse dikdörtgen bir şekli temsil etmektedir. GCD eğrileri (Şekil 4.53(b)), tüm akım yoğunluklarında ihmal edilebilir voltaj düşüşü ile neredeyse simetrik davranış göstermekte ve elektrolit iyonlarının elektrotların gözenekli yapısına iyi bir şekilde erişilebilir olduğunu kanıtlamaktadır (İnal vd., 2015; Mathis vd., 2019). KAK elektrotların gravimetrik kapasitans değerleri 0,5; 1,0; 2,0 ve 5,0 A/g akım yoğunluklarında sırasıyla 198 F/g, 196 F/g, 183 F/g ve 160 F/g olarak hesaplanmıştır. Artan akım yoğunluğunun bir sonucu olarak karbonlu materyalin gözenekli ağı içindeki iyon hareketlerinin kısıtlanması nedeniyle karbon bazlı elektrotlar için artan akım yoğunluğu ile ilk kapasitansının bir kısmını kaybetmesi yaygındır (İnal ve Aktaş, 2020). Elektrotların empedans eğrileri Şekil 4.53(c)'de Nyquist grafiği olarak verilmiştir. Bir süperkapasitör elektrotunun eşdeğer seri direnci (ESR), elektrodun kapasitansı ile seri olarak oluşan iç dirençtir. Elektrot şarj ve deşarj işlemleri sırasında güç kaybının ana nedenidir (İnal vd., 2015; Mei vd., 2018). ESR, Nyquist grafiğindeki Z_{re} ekseninde eğrinin kesişen noktasına karşılık gelmektedir. ESR'nin 3,12 Ω olduğu bulunmuştur. Grafikte kaydedilen yarım daire, akım toplayıcı/elektrot materyali arayüzü arasındaki yük transfer işlemlerine veya arayüz empedansına katkıda bulunan elektrot malzemesinin yüzeyinde oksijen işlevselliğinin varlığından dolayı olabilir (Mathis vd., 2019). Düşük frekans bölgesindeki eğrinin eğimi neredeyse dikey ve elektrotların iyi iyon difüzyonunu ve kapasitif davranışını desteklemektedir. Elektrotların döngüsel performansı, 5.000 döngü için 1 A/g sabit akım yoğunluğunda GCD tekniği ile incelenmiştir. Döngü numarası ile gravimetrik kapasitansın değişimi Şekil 4.53(d)'de gösterilmiştir. Elektrot malzemesinin tersinir yük depolama mekanizması sayesinde elektrotların kapasitans tutma oranı %95'in üzerindedir. Bu KAK'nin bir süperkapasitör elektrot malzemesi olarak etkin bir şekilde kullanılabileceği göstermektedir.



Şekil 4.53 KAK'den hazırlanan elektrotların 6 M KOH içinde CV (a), GCD (b), EIS (Nyquist grafiği olarak) (c) ve döngüsel kararlılık (d) çizimleri

PBK kullanılarak hazırlanan elektrotların 6 M KOH elektrolitinde CV, GCD, EIS (Nyquist grafiği olarak) eğrileri Şekil 4.54(a-c)'te gösterilmiştir. İdeal ve tersinir bir süperkapasitör elektrotun döngüsel voltametri eğrisi simetrik ve dikdörtgendir (İnal, 2016). Elektrotların Şekil 4.54(a)'daki CV eğrileri incelendiğinde, ideal davranışa yakın simetrik ve dikdörtgen davranış sergilemektedir. Tarama hızının artmasıyla elektrot yüzeyindeki akım yoğunluğunun artması ideal davranıştan uzaklaşması beklenen bir sonuçtur. İdeal bir kapasitörün GCD eğrisi ikizkenar üçgen şeklinde olmalıdır. Elektrotların Şekil 4.54(b)'deki GCD eğrisi incelendiğinde, 0,5 A/g'daki akım yoğunluğunda KAK'ye kıyasla artan bir potansiyel düşüşü ile simetrik davranıştan sapma göstermektedir. Potansiyel düşmesi (Ohmic drop veya IR drop), zıt yüklü iyonların deşarj işlemi sırasında ayırıcıdan geçerken karşılaştıkları iç direnci temsil etmektedir (Shieh vd., 2017). PBK elektrotun gravimetrik kapasitans değerleri 0,5 A/g akım yoğunluğunda 50 F/g olarak hesaplanmıştır. PBK elektrotu daha yüksek

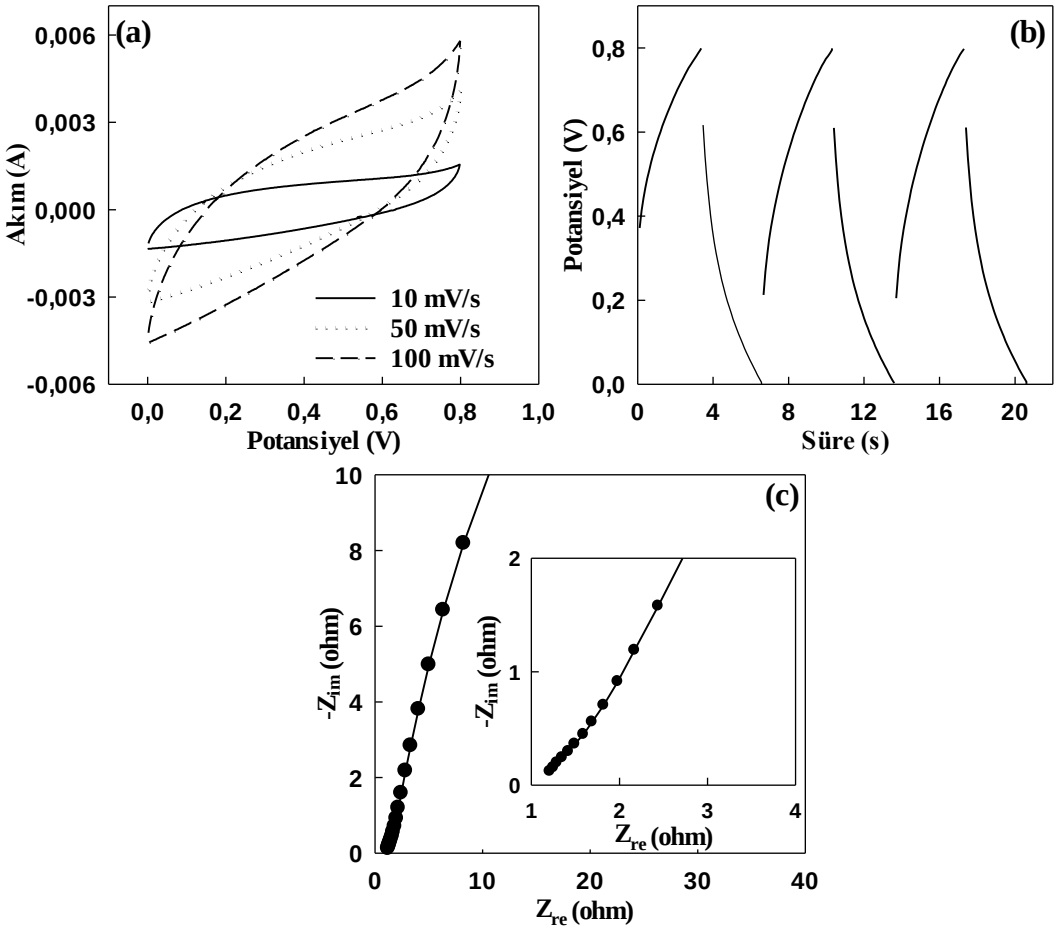
akım yoğunluklarında şarj-desarj yapamadığından ölçümü gerçekleştirilmedi. İdeal bir süperkapasitörün Nyquist grafiğinin yarım daire şeklinde ve düşük frekans noktasında ise kapasitans değeri ile ilgili bilgi veren lineer bir doğru olması gerekmektedir. PBK elektrotların empedans eğrileri Şekil 4.54(c)'de Nyquist grafiği verilmiştir. Bu grafik incelendiğinde PBK elektrotlarının nispeten benzer özellik gösterdiği görülmektdir.



Şekil 4.54 PBK'den hazırlanan elektrotların 6 M KOH içinde CV (a), GCD (b), EIS (Nyquist grafiği olarak) (c)

CBK, MBK ve HBK ayrı ayrı kullanılarak hazırlanan elektrotların 6 M KOH elektrolitinde CV, GCD, EIS (Nyquist grafiği olarak) eğrileri sırasıyla Şekil 4.55(a-c), Şekil 4.56(a-c) ve Şekil 4.57(a-c)'de gösterilmiştir. Elektrotların Şekil 4.55(a), Şekil 4.56(a) ve Şekil 4.57(a)'daki CV eğrileri incelendiğinde, ideal davranıştan uzak simetrik ve dikdörtgen davranış sergilemektedir. Elektrotların Şekil 4.55(b), Şekil 4.56(b) ve Şekil 4.57(b)'deki GCD eğrisi incelendiğinde, 0,5 A/g'daki akım yoğunluğunda KAK ve PBK elektrotlarına kıyasla yüksek potansiyel düşmesi meydana geldiği görülmektedir. CBK, MBK ve HBK'nin gravimetrik kapasitans

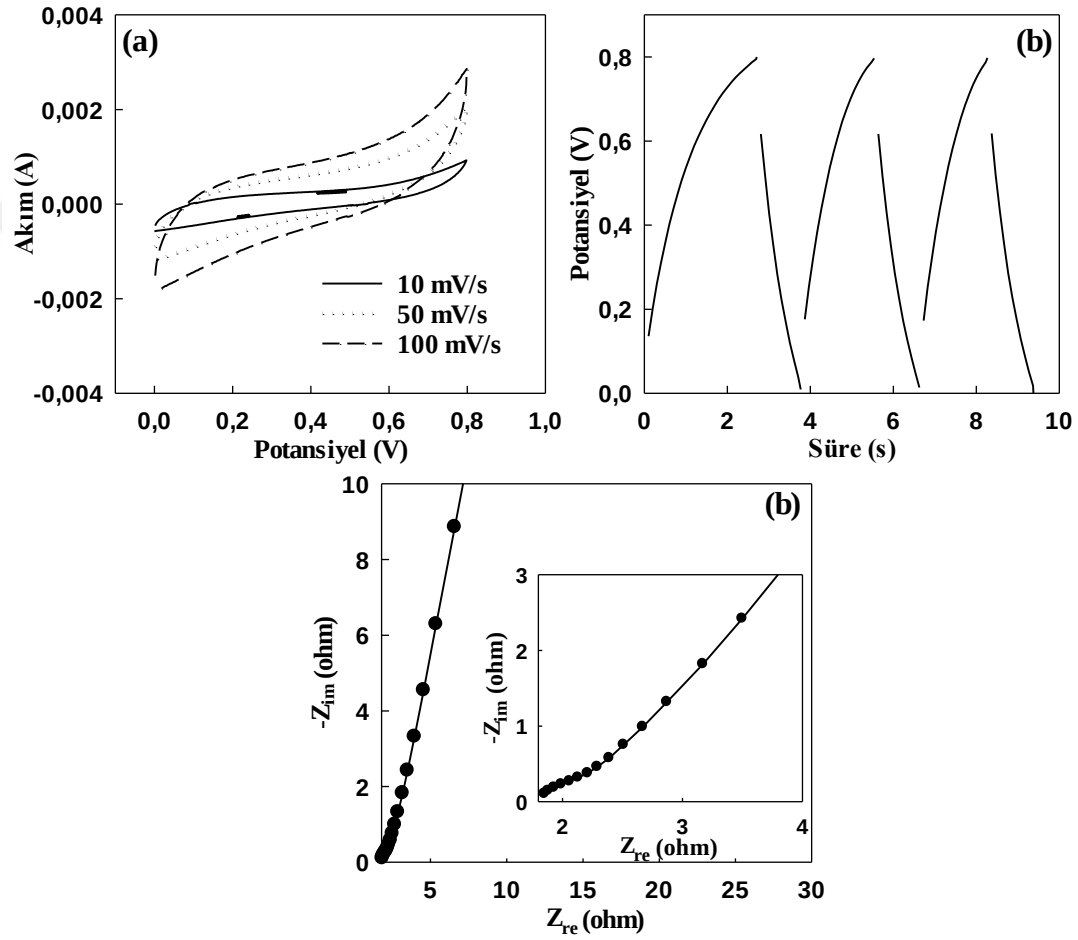
değerleri 0,5A/g akım yoğunluğunda sırasıyla 5,0; 2,0 ve 0,2 F/g olarak hesaplanmıştır. CBK, MBK ve HBK elektrotları daha yüksek akım yoğunluklarında şarj-desarj yapamadığından ölçümü gerçekleştirilmedi. CBK, MBK ve HBK elektrotlarının empedans eğrileri Şekil 4.55(c), Şekil 4.56 (c) ve Şekil 4.57(c)'de Nyquist grafiği verilmiştir. Bu grafik incelendiğinde CBK, MBK ve HBK elektrotlarının ideal süperkapasitöre benzer özellik göstermediği görülmektedir.



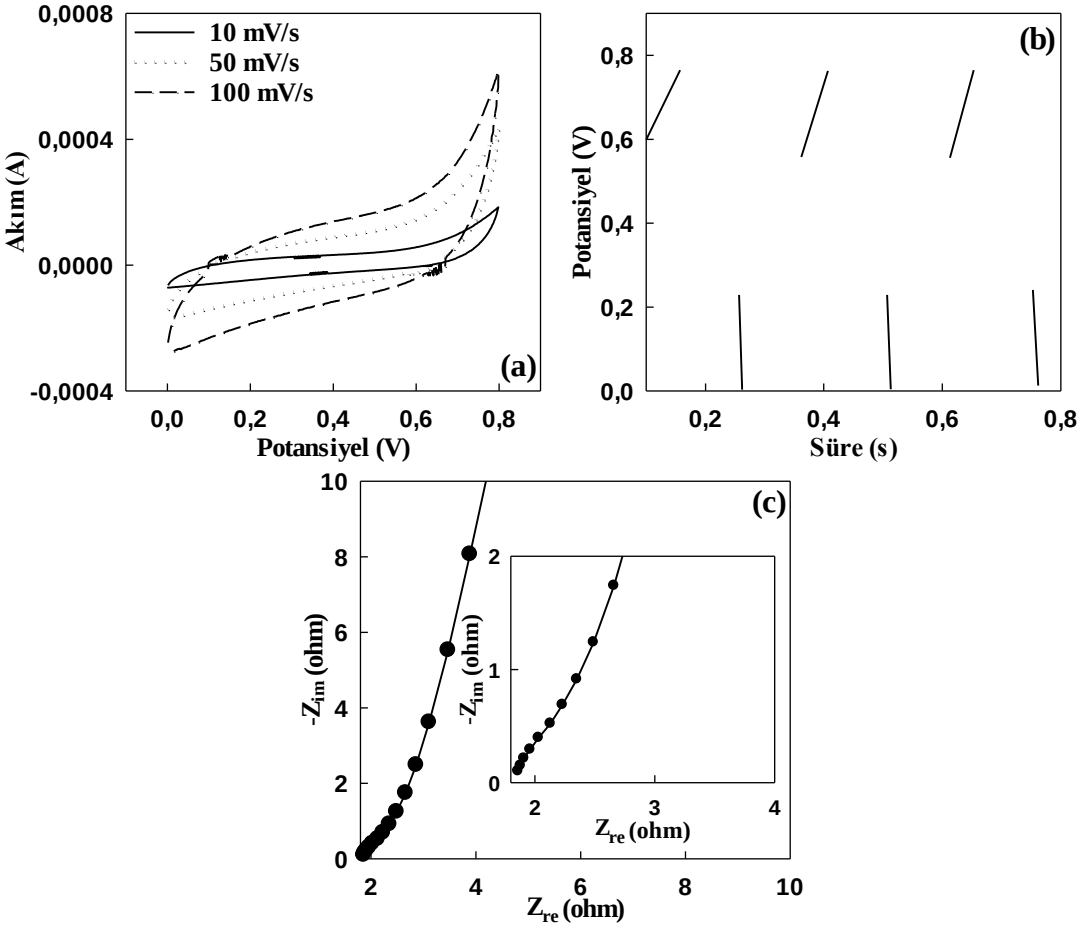
Şekil 4.55 CBK'den hazırlanan elektrotların 6 M KOH içinde CV (a), GCD (b), EIS (Nyquist grafiği olarak) (c)

KAK kullanılarak hazırlanan elektrotlar en yüksek kapasitans performansı göstermektedir. Bunun nedeni KAK'nin yüksek (1564 m^2/g), oldukça gelişmiş $\%V_m$ (90,2) ve D_P (1,80 nm) gözenek karakteristiklerine sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte PBK, CBK ve MBK'nin değerleri sırasıyla, 66,09; 44,24; 53,38 m^2/g, $\%V_m$ değerleri sırasıyla, 39,53; 50,97; 9,4 ve D_P değerleri sırasıyla, 2,60; 2,71; 7,21 nm'dir. PBK'nin CBK ve MBK'ye oranla daha yüksek kapasitans değerine sahip olması daha yüksek S_{BET} değerine ve daha küçük D_P

değerine sahip olmasından kaynaklanmaktadır. MBK'nin CBK'ye oranla daha yüksek S_{BET} değerine sahip olmasına karşın daha gelişmiş mezogözenekli yapısı (7,21 nm) ve yüzeyin manyetik nanoparçaçıklarla yoğun olarak kaplı olması daha düşük kapasitans değerine sahip olmasının açıklamaktadır. Bununla birlikte HBK'nin neredeyse gözeneksiz yapısı ve yüksek yüzey fonksiyonel gruplara sahip olması en düşük kapasitans performansı göstermesine neden olmaktadır.



Şekil 4.56 MBK'den hazırlanan elektrotların 6 M KOH içinde CV (a), GCD (b), EIS (Nyquist grafiği olarak) (c)



Şekil 4.57 HBK'den hazırlanan elektrotların 6 M KOH içinde CV (a), GCD (b), EIS (Nyquist grafiği olarak) (c)

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- TG/DT analizlerinden, nanogözenekli karbonlu materyallerin (HBK hariç) üretilmesinde minumum karbonizasyon sıcaklığı 700 ^{o}C olarak belirlenmiştir. Bu sonuç ile kırmızıbiber atığının yüksek sıcaklığa dayanıklı ve nanogözenekli karbonlu materyallerin üretilmesi için uygun bir hammadde olduğu sonucuna varılmıştır.

- Kırmızıbiber atığının bileşen, proksimate ve ultimate analizlerinden, nispeten yüksek lignin miktarı, lignoselülozik yapısı, yüksek uçucu madde miktarı düşük kül miktarı ile nanogözenekli karbonlu materyallerin üretimi için uygun bir hammaddedir. Üretilen nanogözenekli karbonlu materyallerin düşük nem, kül, uçucu madde miktarı, (HBK hariç) yüksek sabit karbon miktarı ve düşük O/C, H/C miktarı ile başarılı bir şekilde üretildikleri sonucuna varılmıştır.

- Kırmızıbiber atığından AK üretim koşullarının optimizasyonu için, değişik KOH emdirme oranları, karbonizasyon sıcaklıkları ve karbonizasyon sürelerinde üretilen AK'lere ilişkin 77 K sıcaklıktaki azot gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermlerinden belirlenen S_{BET}, V_T, ve D_P değerlerinden, optimum emdirme oranının 1,5:1,0 g_{KOH}:g_{KBA} karbonizasyon sıcaklığının 700 ^{o}C ve karbonizason süresi ise 1 saat olduğu belirlenmiştir. PBK, 700 ^{o}C karbonizasyon sıcaklığı ve 1 saat karbonizasyon süresinde; CBK, üretilen pirolitik biyokarbonun 800 ^{o}C karbonizasyon sıcaklığı ve 1 saat karbonizasyon süresinde; MBK, üretilen pirolitik biyokarbon ile $FeSO_4$ ve $FeCl_3$ nanoparçacıklarının bazik ortamda birlikte çöktürülmesiyle; HBK, otojenik basınçta 5,0:1,0 g_{su}:g_{KBA} emdirme oranı, 250 ^{o}C karbonizasyon sıcaklığı ve 10 saat karbonizasyon süresinde başarılı bir şekilde üretildi.

- Üretilen nanogözenekli karbonlu materyallerin, S_{BET}, V_T, ve D_p değerleri karşılaştırıldığında S_{BET} değerleri için KAK>PBK>MBK>CBK>HBK, V_T, değerleri için KAK>MBK>PBK>CBK>HBK ve D_P değerleri için MBK>HBK>CBK>PBK>KAK olarak belirlendi ve literatürlerde verilen bazı bitkisel kökenli hammaddelerden üretilen değişik karbonlu materyallerin gözenek karakteristiklerinin karşılaştırılması Tablo 5.1'de verilmiştir. Bu tablodan KBA, KAK,

PBK, CBK, MBK ve HBK'nin S_{BET}, V_T, ve D_p değerlerinden çözelti fazından kirleticilerin uzaklaştırılmasında yüksek bir verime sahip olacakları sonucuna varılmıştır.

Tablo 5.1 KBA'dan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu materyaller ile bazı bitkisel kökenli hammaddelerden üretilen karbonlu materyallerin gözenek karakteristiklerinin karşılaştırılması

Hammadde	**S_{BET} (m^2/g)**	**V_T (cm^3/g)**	**D_P (nm)**	**Kaynaklar**
Çay atığı-AK	306	0,235	3,07	(Tuli vd., 2020)
Portakal kabuğu-AK	904	0,554	2,19	(Ajay vd., 2021)
Sarımsak kabuğu-AK	1262	0,700	2,21	(Huang vd., 2019)
Kırmızıbiber atığı-AK	1564	0,623	1,80	(Bu çalışma)
Pirinç kabuğu-AK	2138	1,170	2,30	(Fu vd, 2019)
Saman atığı-PBK	1,67	0,001	12,37	(Dudziak vd., 2022)
Pirinç kabuğu-PBK	4,01	0,010	13,31	(Yang vd., 2022)
Okaliptüs talaşı-PBK	32,80	0,018	2,23	(Wan vd., 2016)
Kırmızıbiber atığı-PBK	66,09	0,043	2,60	(Bu çalışma)
Teak talaşı-PBK	253,72	0,103	2,99	(Gupta vd., 2019)
Gıda atıkları-CBK	38,08	0,057	6,00	(Wang vd., 2021)
Kırmızıbiber atığı-CBK	44,24	0,027	2,71	(Bu çalışma)
Bira atığı-CBK	80,50	0,047	1,60	(Franciski vd., 2018)
Üzüm posası-CBK	151,25	0,095	2,50	(Saygılı, 2015)
Portakal kabuğu-CBK	158,50	0,050	1,30	(Yek vd., 2020)
Su Sümbülü-MBK	21,10	-	-	(Yi vd., 2021)
Köknar ağacı-MBK	7,00	0,016	8,90	(Dong vd., 2022)
Hindistan cevizi-MBK	26,59	0,031	4,65	(An vd., 2022)
Kırmızıbiber atığı-MBK	53,38	0,139	7,21	(Bu çalışma)
Fique küspesi-MBK	90,00	0,268	8,92	(Navarro vd., 2021)
Salix bitkisi-HBK	0,37	-	-	(Zhu vd., 2017)
Kırmızıbiber atığı-HBK	0,56	$7,29x10^{-4}$	5,16	(Bu çalışma)
Taro-HBK	0,68	-	31,70	(Liu vd., 2021)
Bambu-HBK	1,30	-	-	(Sun vd., 2014)
Bambu-HBK	2,90	0,010	12,71	(Zhang vd., 2021)

- Kırmızıbiber atığı ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu materyallerin, iyot ve metilen mavisi indisi sonuçları KAK, PBK, CBK, HBK ve MBK'nin mikro ve mezogözenek yapısına sahip olduklarını göstermektedir.
- SEM-EDX görüntüleri KBA ve HBK'nin nispeten gözeneksiz, KAK, PBK, CBK ve MBK yüzeyinin gözenekli olduğunu ve ayrıca MBK yüzeyinin manyetik nanoparçaçıklar ile kaplı olduğu göstermiştir.

- XRD spektrumlarında KBA ve HBK'nin yapısını oluşturan lignoselülozik pikler, KAK, PBK ve CBK'nin grafitik yapısına ve MBK'nin manyetik yapısına ilişkin pikler görülmüştür.

- Raman spektrumları XRD sonuçlarını desteklemekle birlikte KAK, PBK, CBK ve HBK'nin grafitizasyon dereceleri ve MBK'nin manyetik yapısına ait pikler görülmektedir.

- Kırmızıbiber atığı ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu materyallerin FT-IR spektrumları her materyalin doğasına uygun pikleri içerdiği gözlemlenmiştir.

- Boehm titrasyon sonuçları KBA, KAK, MBK ve HBK'nin asidik yüzey özelliklerine, PBK ve CBK'nin bazik yüzey özelliklerine sahip olduklarını göstermekle birlikte pH_{YSY} değerleri bu durumu desteklediği görülmektedir.

- MBK ve γ-Fe_2O_3'nin VSM analiz sonuçları, manyetik nanoparçacıkların biyokarbon yüzeyine başarılı bir şekilde bağlandığının göstermektedir.

- KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların, sulu çözeltiden MM adsorpsiyon sonuçları karşılaştırıldığında, maksimum adsorplama kapasitelerini KAK>KBA>HBK>CBK>PBK>MBK olarak belirlendi ve literatürlerde verilen bazı bitkisel kökenli atıklardan ve ondan üretilen değişik adsorplayıcılar ile MM adsorplama kapasitelerinin karşılaştırılması Tablo 4.12'de verilmiştir.

- KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların, sulu çözeltiden MS adsorpsiyon sonuçları karşılaştırıldığında, maksimum adsorplama kapasitelerini KAK>HBK>KBA>CBK>PBK>MBK olarak belirlendi ve literatürlerde verilen bazı bitkisel kökenli atıklardan ve ondan üretilen değişik adsorplayıcılar ile MS adsorplama kapasitelerinin karşılaştırılması Tablo 4.14'te verilmiştir.

- KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların, sulu çözeltiden 2,4-D adsorpsiyon sonuçları karşılaştırıldığında, maksimum adsorplama kapasitelerini KAK>MBK>KBA>CBK>PBK>HBK olarak belirlendi ve literatürlerde verilen bazı bitkisel kökenli atıklardan ve ondan üretilen değişik adsorplayıcılar ile 2,4-D adsorplama kapasitelerinin karşılaştırılması Tablo 4.16'da verilmiştir.

- KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların, sulu çözeltiden DKF adsorpsiyon sonuçları karşılaştırıldığında, maksimum adsorplama kapasitelerini KAK>HBK>KBA>CBK>MBK>PBK olarak belirlendi ve literatürlerde verilen bazı bitkisel kökenli atıklardan ve ondan üretilen değişik adsorplayıcılar ile DKF adsorplama kapasitelerinin karşılaştırılması Tablo 4.18'de verilmiştir.

- KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların, sulu çözeltiden Cu(II) adsorpsiyon sonuçları karşılaştırıldığında, maksimum adsorplama kapasitelerini KAK>PBK>HBK>KBA>CBK>MBK olarak belirlendi ve literatürlerde verilen bazı bitkisel kökenli atıklardan ve ondan üretilen değişik adsorplayıcılar ile MS adsorplama kapasitelerinin karşılaştırılması Tablo 4.20'de verilmiştir.

- KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların, sulu çözeltiden NO_3^- adsorpsiyon sonuçları karşılaştırıldığında, maksimum adsorplama kapasitelerini KAK>HBK>KBA>CBK>MBK>PBK olarak belirlendi ve literatürlerde verilen bazı bitkisel kökenli atıklardan ve ondan üretilen değişik adsorplayıcılar ile NO_3^- adsorplama kapasitelerinin karşılaştırılması Tablo 4.22'de verilmiştir. Bu tablolardan kırmızıbiber atığı ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu adsorplayıcıların, sulu çözeltiden MM, MS, 2,4-D, DKF, Cu(II) ve NO_3^- adsorpsiyonlarında üstün bir adsorplama kapasitesitelerine sahip oldukları sonucuna varılmıştır.

- Nanogözenekli karbonlu materyallerin, gravimetrik kapasitans değerleri karşılaştırıldığında KAK>PBK>CBK>MBK>HBK olarak belirlendi. Genel olarak

KAK ve PBK'de hazırlanan elektrotların süperkapasitör davranışı sergilediği ve CBK, MBK ve HBK'den hazırlanan elektrotların süperkapasitör davranışı sergilemediği tespit edilmiştir. Literatürlerde KAK için verilen bazı bitkisel kökenli hammaddelerden üretilen çeşitli aktif karbonların gravimetrik kapasitans değerlerinin karşılaştırılması Tablo 5.2'de verilmiştir. Bu tablodan KAK süperkapasitör elektrot materyali olarak üstün bir performansa sahip olduğu görülmektedir.

Tablo 5.2 KAK ve bazı bitkisel kökenli hammaddelerden üretilen çeşitli AK'lerin 6 M KOH içinde kapasitans performanslarının karşılaştırılması

Hammadde	**S_{BET} (m^2/g)**	**Akım Yoğunluğu /Tarama hızı**	**Kapasitans (F/g)**	**Kaynaklar**
Çürük havuç	1155	10 mV/s	135	(Ahmed vd., 2018)
Çay atığı	923	0,1 A/g	140	(İnal ve Aktaş, 2020)
Mısır şurubu	1473	0,2 A/g	168	(Cao ve Yang, 2018)
Ceviz kabuğu	1016	0,5 A/g	169	(Lan vd., 2020)
Kırmızıbiber atığı	1564	0,5 A/g	198	(Bu çalışma)
Portakal kabuğu	1802	5 mV/s	221	(Wei vd., 2019)
Mısır koçanı	2998	0,5 A/g	258	(Zhang vd., 2022)

- KBA ve ondan üretilen değişik nanogözenekli karbonlu materyallerin, kilogram başına yaklaşık üretim maliyetleri Tablo 5.3-Tablo 5.8'de gösterilmiştir. Bu sonuçlar karşılaştırıldığında materyallerin yaklaşık üretim maliyetleri MBK>KAK>CBK>PBK>HBK>KBA olarak belirlendi. Üretilen nanogözenekli karbonlu materyallerden MBK en yüksek maliyete sahip olması yanı sıra genel olarak en düşük adsorplama kapasitesine ve düşük gravimetrik kapasitans değerine sahiptir. Ayrıca KAK maliyeti yüksek olmasına rağmen diğerleri ile kıyaslandığında çok yüksek adsorplama kapasitesine ve gravimetrik kapasitans değerine sahip olması, onun daha çok tercih edilmesini sağlamaktadır.

Tablo 5.3 KBA'nın yaklaşık üretim maliyeti

Alt bölümler	Maliyet dağılımı	Maliyet (US$)
Toplama maliyeti	Ücretsiz	0,0*
Boyutlandırma maliyeti	El ile	0,0*
Kaba temizlik maliyeti	Musluk suyu	0,0*
Durulama maliyeti	Damıtılmış su için enerji tüketimi	0,109
Kurutma maliyeti	Oda sıcaklığında	0,0*
Boyutlandırma maliyeti	Enerji tüketimi	0,022
	Net maliyet	= 0,131
	Diğer genel giderler*	= 0,013
	Toplam maliyet	= 0,144

*Ticari üretim olması durumunda, toplam maliyete %10 ek ücret eklenmelidir.

Tablo 5.4 KAK'nin yaklaşık üretim maliyeti

Alt bölümler	Maliyet dağılımı	Maliyet (US$)
Hammadde işleme		
Toplama maliyeti	Ücretsiz	0,0*
Boyutlandırma maliyeti	El ile	0,0*
Kaba temizlik maliyeti	Musluk suyu	0,0*
Durulama maliyeti	Damıtılmış su için enerji tüketimi	0,109
Kurutma maliyeti	Oda sıcaklığında	0,0*
Karbonizasyon işlemi		
Kimyasal aktivasyon maliyeti	KOH tüketimi	0,110
Isıtma maliyeti	Enerji tüketimi	1,002
Gaz maliyeti	N_2 gazı tüketimi	0,040
Nötralizasyon maliyeti	HCl tüketimi	0,062
Damıtılmış su yıkama/ kurutma maliyeti	Enerji tüketimi	0,725
Boyutlandırma maliyeti	Enerji tüketimi	0,022
	Net maliyet	= 2,070
	Diğer genel giderler*	= 0,207
	Toplam maliyet	= 2,277

*Ticari üretim olması durumunda, toplam maliyete %10 ek ücret eklenmelidir.

Tablo 5.5 PBK'nin yaklaşık üretim maliyeti

Alt bölümler	Maliyet dağılımı	Maliyet (US$)
Hammadde işleme		
Toplama maliyeti	Ücretsiz	0,0*
Boyutlandırma maliyeti	El ile	0,0*
Kaba temizlik maliyeti	Musluk suyu	0,0*
Durulama maliyeti	Damıtılmış su için enerji tüketimi	0,109
Kurutma maliyeti	Oda sıcaklığında	0,0*
Karbonizasyon işlemi		
Isıtma maliyeti	Enerji tüketimi	1,002
Gaz maliyeti	N_2 gazı tüketimi	0,040
Nötralizasyon maliyeti	HCl tüketimi	0,062
Damıtılmış su yıkama/ kurutma maliyeti	Enerji tüketimi	0,725
Boyutlandırma maliyeti	Enerji tüketimi	0,022
	Net maliyet	= 1,960
	Diğer genel giderler*	= 0,196
	Toplam maliyet	= 2,156

*Ticari üretim olması durumunda, toplam maliyete %10 ek ücret eklenmelidir.

Tablo 5.6 CBK'nin yaklaşık üretim maliyeti

Alt bölümler	Maliyet dağılımı	Maliyet (US$)
Hammadde işleme		
Toplama maliyeti	Ücretsiz	0,0*
Boyutlandırma maliyeti	El ile	0,0*
Kaba temizlik maliyeti	Musluk suyu	0,0*
Durulama maliyeti	Damıtılmış su için enerji tüketimi	0,109
Kurutma maliyeti	Oda sıcaklığında	0,0*
Karbonizasyon işlemi		
Isıtma maliyeti	Enerji tüketimi	1,002
Gaz maliyeti	N_2 gazı tüketimi	0,040
Gaz maliyeti	CO_2 gaz tüketimi	0,024
Nötralizasyon maliyeti	HCl tüketimi	0,062
Damıtılmış su yıkama/ kurutma maliyeti	Enerji tüketimi	0,725
Boyutlandırma maliyeti	Enerji tüketimi	0,022
	Net maliyet	= 1,984
	Diğer genel giderler*	= 0,198
	Toplam maliyet	= 2,182

*Ticari üretim olması durumunda, toplam maliyete %10 ek ücret eklenmelidir.

Tablo 5.7 MBK'nin yaklaşık üretim maliyeti

Alt bölümler	Maliyet dağılımı	Maliyet (US$)
Hammadde işleme		
Toplama maliyeti	Ücretsiz	0,0*
Boyutlandırma maliyeti	El ile	0,0*
Kaba temizlik maliyeti	Musluk suyu	0,0*
Durulama maliyeti	Damıtılmış su için enerji tüketimi	0,109
Kurutma maliyeti	Oda sıcaklığında	0,0*
Karbonizasyon işlemi		
Kimyasal maliyeti	$FeSO_4/FeCl_3/NH_4OH$ tüketimi	0,821
Isıtma maliyeti	Enerji tüketimi	1,002
Gaz maliyeti	N_2 gazı tüketimi	0,040
Nötralizasyon maliyeti	HCl tüketimi	0,062
Damıtılmış su yıkama/ kurutma maliyeti	Enerji tüketimi	0,725
Boyutlandırma maliyeti	Enerji tüketimi	0,022
	Net maliyet	= 2,781
	Diğer genel giderler*	= 0,278
	Toplam maliyet	= 3,059

*Ticari üretim olması durumunda, toplam maliyete %10 ek ücret eklenmelidir.

Tablo 5.8 HBK'nin yaklaşık üretim maliyeti

Alt bölümler	Maliyet dağılımı	Maliyet (US$)
Hammadde işleme		
Toplama maliyeti	Ücretsiz	0,0*
Nakliye maliyeti	Ücretsiz	0,0*
Boyutlandırma maliyeti	El ile	0,0*
Kaba temizlik maliyeti	Musluk suyu	0,0*
Durulama maliyeti	Damıtılmış su için enerji tüketimi	0,109
Kurutma maliyeti	Oda sıcaklığında	0,0*
Boyutlandırma maliyeti	Enerji tüketimi	0,022
Karbonizasyon işlemi		
Isıtma maliyeti	Enerji tüketimi	1,002
Damıtılmış su yıkama/ kurutma maliyeti	Enerji tüketimi	0,725
	Net maliyet	= 1,858
	Diğer genel giderler*	= 0,186
	Toplam maliyet	= 2,044

*Ticari üretim olması durumunda, toplam maliyete %10 ek ücret eklenmelidir.

KAYNAKLAR

Abbaci, F., vd., (2022). Bio/KOH ratio effect on activated biochar and their dye based wastewater depollution. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *162*, 105452.

Abdullah, A. Z., Ling, P. Y. (2010). Heat treatment effects on the characteristics and sonocatalytic performance of TiO_2 in the degradation of organic dyes in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, *173*(1-3), 159-167.

Abigail M, E. A., Chidambaram, R. (2016). Rice husk as a low cost nanosorbent for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid removal from aqueous solutions. *Ecological Engineering*, *92*, 97-105.

Abigail, M. E. A., vd., (2016). Application of rice husk nanosorbents containing 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide to control weeds and reduce leaching from soil. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, *63*, 318-326.

Adolfsson, K. H., vd., (2020). Cellulose-derived hydrothermally carbonized materials and their emerging applications. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, *23*, 18-24.

Ahmad, A., vd., (2015). Recent advances in new generation dye removal technologies: novel search for approaches to reprocess wastewater. *RSC advances*, *5*(39), 30801-30818.

Ahmed, M. J., vd., (2019). High-performance porous biochar from the pyrolysis of natural and renewable seaweed (Gelidiella acerosa) and its application for the adsorption of methylene blue. *Bioresource technology*, *278*, 159-164.

Ahmed, S., vd., (2018). Supercapacitor performance of activated carbon derived from rotten carrot in aqueous, organic and ionic liquid based electrolytes. *Journal of Saudi Chemical Society*, *22*(8), 993-1002.

Ajay, K. M., vd., (2021). Electrochemical investigations on low cost KOH activated carbon derived from orange-peel and polyaniline for hybrid supercapacitors. *Inorganic Chemistry Communications*, *127*, 108523.

Aksoy, Ö. (2012). Sulu çözeltiden bazı boyar maddelerin ve bakır metalinin uzaklaştırılmasında yeni bir adsorplayıcı olarak nar posasının değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.

Al-Degs, Y., vd., (2000). Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. *Water Research*, *34*(3), 927-935.

Aliakbari, A., vd., (2015). Influence of different synthesis conditions on properties of oleic acid-coated-FeO nanoparticles. *Materials Science-Poland*, *33*(1), 100-106.

Al-Tohamy, R., vd., (2022). A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *231*, 113160.

Ameen, M., vd., (2022). Effect of acid catalysts on hydrothermal carbonization of Malaysian oil palm residues (leaves, fronds, and shells) for hydrochar production. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 12(1), 103-114.

Ameh, T., Sayes, C. M. (2019). The potential exposure and hazards of copper nanoparticles: A review. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, *71*, 103220.

An, T., vd., (2022). Deciphering physicochemical properties and enhanced microbial electron transfer capacity by magnetic biochar. *Bioresource Technology*, *363*, 127894.

Aquino, A. J. A., vd., (2007). Interaction of the 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide with soil organic matter moieties: a theoretical study. *European Journal of Soil Science*, *58*(4), 889-899.

Arabkhani, S., vd., (2022). Rapid determination of metanil yellow in turmeric using a molecularly imprinted polymer dispersive solid-phase extraction and visible light spectrophotometry. *Food Chemistry*, *380*, 132120.

Araujo, L. A., vd., (2021). Diclofenac adsorption using a low-cost adsorbent derived from Guazuma ulmifolia Lam. fruit via chemical and thermal treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *9*(6), 106629.

Arshadi, M., vd., (2014). Kinetic, equilibrium and thermodynamic investigations of Ni (II), Cd (II), Cu (II) and Co (II) adsorption on barley straw ash. *Water resources and industry*, *6*, 1-17.

Asadieraghi, M., vd., (2014). Characterization of lignocellulosic biomass thermal degradation and physiochemical structure: effects of demineralization by diverse acid solutions. *Energy Conversion and Management*, 82, 71-82.

ASTM. (1983). ASTM D2016-74 Standard test methods for moisture content of wood. Philadelphia, PA: ASTM International, www.astm.org.

ASTM. (2004). ASTM E897-82 Standart test method for volatile matter in the analysis sample of refuse-derived fuel. Massachusetts, PA: ASTM International, www.astm.org.

ASTM. (2006). ASTM D4607-94 Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon. West Conshohocken, PA: ASTM International, www.astm.org.

ASTM. (2021). ASTM D1102-82 Standard test method for ash solubility of wood. West Conshohocken, PA: ASTM International, www.astm.org.

Aswani, M. T., Kumar, M. P. (2019). A novel water hyacinth based biosorbent for 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) removal from aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*, *165*, 163-176.

Avcu, T., vd., (2021). Adsorptive removal of diclofenac sodium from aqueous solution onto sycamore ball activated carbon–isotherms, kinetics, and thermodynamic study. *Surfaces and Interfaces*, *24*, 101097.

Baby, R., vd., (2019). Carbon nanomaterials for the treatment of heavy metal-contaminated water and environmental remediation. *Nanoscale research letters*, *14*(1), 1-17.

Bansal, R. C., Goyal, M. (2005). Activated carbon adsorption. CRC press. https://doi.org/10.1201/9781420028812.

Bhatnagar, A., vd., (2008). Removal of nitrate from water by adsorption onto zinc chloride treated activated carbon. *Separation Science and Technology*, *43*(4), 886-907.

Binh, Q. A., Nguyen, H. H. (2020). Investigation the isotherm and kinetics of adsorption mechanism of herbicide 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) on corn cob biochar. *Bioresource Technology Reports*, *11*, 100520.

Boehm, H. P. 1994. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, 32, 759-769. https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90031-0.

Borenstein, A., vd., (2017). Carbon-based composite materials for supercapacitor electrodes: a review. *Journal of Materials Chemistry A*, *5*(25), 12653-12672.

Borrero-López, A. M., vd., (2018). Modelling the reactions of cellulose, hemicellulose and lignin submitted to hydrothermal treatment. *Industrial Crops and Products*, *124*, 919-930.

Bozkurt, H., Erkmen, O., (2005). Effect of salt, starter culture and production techniques on the quality of hot pepper paste. *Journal of Food Engineering*, 69, 473-479.

Braghiroli, F. L., vd., (2019). Performance of physically and chemically activated biochars in copper removal from contaminated mine effluents. *Water, Air, & Soil Pollution*, *230*(8), 1-14.

Brunauer, S., vd., (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society*, *60*(2), 309-319.

Brunauer, S., vd., (1940). On a theory of the van der Waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical society*, *62*(7), 1723-1732.

Brunauer, S. (1943). The adsorption of gases and vapors. Vol. I Physical Adsorption. J*ournal of Chemical Education*.

Cagnon, B., vd., (2003). The effect of the carbonization/activation procedure on the microporous texture of the subsequent chars and active carbons. *Microporous and Mesoporous Materials*, *57*(3), 273-282.

Cao, W., Yang, F. (2018). Supercapacitors from high fructose corn syrup-derived activated carbons. *Materials today energy*, *9*, 406-415.

Carpio, R. B., vd., (2022). Assessing the effect of K_2CO_3 and aqueous phase recycling on hydrothermal liquefaction of corn stover. *Bioresource Technology Reports*, 18, 101093.

Chaudhry, F. N., Malik, M. F. (2017). Factors affecting water pollution: a review. *Journal of Ecosystem & Ecography*, 7(225), 1-3.

Chen, W., vd., (2018). Sorption of chlorinated hydrocarbons to biochars in aqueous environment: Effects of the amorphous carbon structure of biochars and the molecular properties of adsorbates. *Chemosphere*, *210*, 753-761.

Cheng, D., vd., (2018). Anaerobic membrane bioreactors for antibiotic wastewater treatment: performance and membrane fouling issues. *Bioresource Technology*, *267*, 714-724.

Cherik, D., Louhab, K. (2018). A kinetics, isotherms, and thermodynamic study of diclofenac adsorption using activated carbon prepared from olive stones. *Journal of Dispersion Science and Technology*, *39*(6), 814-825.

Chodankar, N. R., vd., (2020). True meaning of pseudocapacitors and their performance metrics: asymmetric versus hybrid supercapacitors. *Small*, *16*(37), 2002806.

Choudhary, Y. S., vd., (2017). Electrochemical characterization. In *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization* (pp. 19-54). Elsevier.

Chowdhary, P., vd., (2020). *Microorganisms for sustainable environment and health*. Elsevier.

Cornell, R. M., Schwertmann, U. (2003). The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses (Vol. 664). Weinheim: Wiley-vch..

Coromina, H. M., vd., (2016). Biomass-derived activated carbon with simultaneously enhanced CO_2 uptake for both pre and post combustion capture applications. *Journal of Materials Chemistry A*, *4*(1), 280-289.

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

Damásio, F. Q., vd., (2022). Utilization of Moringa oleifera seeds as a biosorbent for diclofenac removal in the contaminated aquatic systems. *Water Practice & Technology*, *17*(8), 1728-1741.

Danish, M., vd., (2014). Optimized preparation for large surface area activated carbon from date (Phoenix dactylifera L.) stone biomass. *Biomass and bioenergy*, *61*, 167-178.

De Gisi, S., vd., (2016). Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: a review. *Sustainable Materials and Technologies*, *9*, 10-40.

De, A. K. (2003). *Capsicum: the genus Capsicum*. CRC Press.

Demiral, H., Güngör, C. (2016). Adsorption of copper(II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from grape bagasse. *Journal of cleaner production*, *124*, 103-113.

Dewage, N. B., vd., (2018). Fast nitrate and fluoride adsorption and magnetic separation from water on α-Fe_2O_3 and Fe_3O_4 dispersed on Douglas fir biochar. *Bioresource technology*, *263*, 258-265.

Dey, S., vd., (2021). Characteristic and biosorption capacities of orange peels biosorbents for removal of ammonia and nitrate from contaminated water. *Cleaner Materials*, *1*, 100001.

Dhakal, G., vd., (2022). High-performance supercapacitors fabricated with activated carbon derived from lotus calyx biowaste. *Renewable Energy*, *189*, 587-600.

Dhakal, S., vd., (2016). Evaluation of turmeric powder adulterated with metanil yellow using FT-Raman and FT-IR spectroscopy. *Foods*, *5*(2), 36.

Dias, J. M., vd., (2007). Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: a review. *Journal of environmental management*, *85*(4), 833-846.

Dong, J., vd., (2022). Optimizing magnetic functionalization conditions for efficient preparation of magnetic biochar and adsorption of Pb(II) from aqueous solution. *Science of the Total Environment*, *806*, 151442.

Dong, X., vd., (2018). Removal of 17β-estradiol by using highly adsorptive magnetic biochar nanoparticles from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, *352*, 371-379.

Dudziak, M., vd., (2022). Comparative assessment of the biomass solar pyrolysis biochars combustion behavior and zinc Zn(II) adsorption. *Energy*, 125360.

El Amri, A., vd., (2022). Adsorption of a cationic dye (Methylene blue) by Typha Latifolia: Equilibrium, kinetic, thermodynamic and DFT calculations. *Chemical Data Collections*, 100834.

El Mendili, Y., vd., (2011). New evidences of in situ laser irradiation effects on γ-Fe_2O_3 nanoparticles: a Raman spectroscopic study. *Journal of Raman Spectroscopy*, *42*(2), 239-242.

Fakkaew, K., vd., (2015). Effects of hydrolysis and carbonization reactions on hydrochar production. *Bioresource technology*, *192*, 328-334.

Fan, L., vd., (2022). Invasive plant-crofton weed as adsorbent for effective removal of copper from aqueous solution. *Environmental Technology Innovation*, 102280.

Fang, J., vd., (2018). Minireview of potential applications of hydrochar derived from hydrothermal carbonization of biomass. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *57*, 15-21. http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2017.08.026.

Feng, Z., vd., (2021). Preparation of magnetic biochar and its application in catalytic degradation of organic pollutants: A review. *Science of The Total Environment*, *765*, 142673.

Foo, K. Y., Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical engineering journal*, *156*(1), 2-10.

Franciski, M. A., vd., (2018). Development of CO_2 activated biochar from solid wastes of a beer industry and its application for methylene blue adsorption. *Waste Management*, *78*, 630-638.

Franco, D. S., vd., L. (2017). Alternative treatments to improve the potential of rice husk as adsorbent for methylene blue. *Water Science and Technology*, *75*(2), 296-

Freundlich, H. M. F. (1906). Over the adsorption in solution. *Journal of Physical Chemistry*, *57*(385471), 1100-1107.

Fu, Y., vd., (2019). Activated bio-chars derived from rice husk via one-and two-step KOH-catalyzed pyrolysis for phenol adsorption. *Science of the Total Environment*, *646*, 1567-1577.

Fuente, E., vd., (2003). Basic surface oxides on carbon materials: a global view. *Langmuir*, *19*(8), 3505-3511.

Ganguli, A., vd., (2014). 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid induced toxicity in lung cells by disruption of the tubulin-microtubule network. *Toxicology Research*, *3*(2), 118-130.

Gao, T., vd., (2022). Preparation of spiramycin fermentation residue derived biochar for effective adsorption of spiramycin from wastewater. *Chemosphere*, *296*, 133902.

Gao, Y., vd., (2020). Insight into activated carbon from different kinds of chemical activating agents: A review. *Science of the Total Environment*, *746*, 141094.

Garg, D., vd., (2019). Application of waste peanut shells to form activated carbon and its utilization for the removal of Acid Yellow 36 from wastewater. *Groundwater for Sustainable Development*, *8*, 512-519.

Gayathiri, M., vd., (2022). Activated carbon from biomass waste precursors: Factors affecting production and adsorption mechanism. *Chemosphere*, 133764.

Georgiou, E., vd., (2021). Single-stage production of miscanthus hydrochar at low severity conditions and application as adsorbent of copper and ammonium ions. *Bioresource Technology*, *337*, 125458.

Ghosh, D., Bhattacharyya, K. G. (2002). Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Applied clay science*, *20*(6), 295-300.

Giles, C. H., vd., (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of colloid and interface science*, *47*(3), 755-765.

Girgis, B. S., El-Hendawy, A. N. A. (2002). Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid. *Microporous and mesoporous materials*, *52*(2), 105-117.

Goel, C., vd., (2021). CO_2 capture by adsorption on biomass-derived activated char: A review. *Science of the Total Environment*, *798*, 149296.

Goel, P. K. (2006). Water pollution: causes, effects and control. New age international.

González, A., vd., (2016). Review on supercapacitors: Technologies and materials. *Renewable and sustainable energy reviews*, *58*, 1189-1206.

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

Goodman, J. E., vd., (2015). 2, 4-Dichlorophenoxyacetic acid and non-Hodgkin's lymphoma, gastric cancer, and prostate cancer: meta-analyses of the published literature. *Annals of epidemiology*, *25*(8), 626-636.

Gregg, S.J., Sing, K.S.W. (1982). Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press, London, New York.

Gupta, G. K., vd., (2019). Experimental process parameters optimization and in-depth product characterizations for teak sawdust pyrolysis. *Waste Management*, *87*, 499-511.

Gupta, V. K. (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal-a review. *Journal of environmental management*, *90*(8), 2313-2342.

Gülser, F., vd., (2014). Gidya ve kimyasal gübre uygulamalarının yetiştirme ortamı ile biber (*Capsicum annuum* L.) bitkisinde meyvelerin pomolojik ve biyokimyasal özelliklerine etkileri. *Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Dergisi*, *2*(1), 1-5.

Güzel, F. (1991). Fındık ve badem kabuklarından çeşitli hazırlama koşullarında aktif karbon üretimi ve bunların adsorpsiyon karakteristiklerinin belirlenmesi. Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.

Güzel, F. (1996). The effect of surface acidity upon the adsorption capacities of activated carbons. *Separation Science and Technology*, *31*(2), 283-290.

Güzel, F., Koyuncu, F. (2021). Adsorptive removal of diclofenac sodium from aqueous solution via industrial processed citrus solid waste-based activated carbon: optimization, kinetics, equilibrium, thermodynamic, and reusability analyses. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-12.

Güzel, F., vd., (2021). Performance of grape (*Vitis vinifera* L.) industrial processing solid waste-derived nanoporous carbon in copper (II) removal. *Biomass Conversion and Biorefinery*, *11*(4), 1363-1373.

Güzel, F., Tez, Z. (1993). The characterization of the micropore structures of some activated carbons of plant origin by N_2 and CO_2 adsorptions. *Separation Science and Yechnology*, *28*(8), 1609-1627.

Hadi, P., vd., (2015). A critical review on preparation, characterization and utilization of sludge-derived activated carbons for wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, *260*, 895-906.

Hameed, B. H., vd., (2009). Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2, 4-D pesticide on activated carbon derived from date stones. *Journal of Hazardous Materials*, *163*(1), 121-126.

Han, D., Currell, M. J. (2017). Persistent organic pollutants in China's surface water systems. *Science of the Total Environment*, *580*, 602-625.

Hasanpour, M., Hatami, M. (2020). Photocatalytic performance of aerogels for organic dyes removal from wastewaters: Review study. *Journal of Molecular Liquids*, *309*, 113094.

Hazrin, H. M. M. N., vd., (2022). Adsorption of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid onto oil palm trunk-derived activated carbon: isotherm and kinetic studies at acidic, ambient condition. *Materials Today: Proceedings*, *64*, 1557-1562.

Heidarinejad, Z., vd., (2020). Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. *Environmental Chemistry Letters*, *18*(2), 393-415.

Hevira, L., vd., (2021). Terminalia catappa shell as low-cost biosorbent for the removal of methylene blue from aqueous solutions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *97*, 188-199.

Holkar, C. R., vd., (2016). A critical review on textile wastewater treatments: possible approaches. *Journal of Environmental Management*, 182, 351-366.

Hu, C. (2008). Fluid Coke Derived Activated Carbon as electrode material for electrochemical double layer capacitor. Master of Applied Science. University of Toronto.

Hu, J., vd., (2005). Removal and recovery of Cr(VI) from wastewater by maghemite nanoparticles. *Water Research*, *39*(18), 4528-4536.

Hu, M., vd., (2022). Adsorption of fulvic acid on mesopore-rich activated carbon with high surface area. *Science of The Total Environment*, 155918.

Huang, G. G., vd., (2019) Activated carbons prepared by the KOH activation of a hydrochar from garlic peel and their CO_2 adsorption performance, New Carbon Mater. 34 247–257,

Huang, Z., vd., (2021). Effect of ionic liquid assisted hydrothermal carbonization on the properties and gasification reactivity of hydrochar derived from eucalyptus. *Journal of Colloid and Interface Science*, *586*, 423-432.

Ioannidou, O., Zabaniotou, A. (2007). Agricultural residues as precursors for activated carbon production-a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *11*(9), 1966-2005.

Iro, Z. S., vd., (2016). A brief review on electrode materials for supercapacitor. *International Journal of Electrochemical Science*, *11*(12), 10628-10643.

Isa, M. H., vd., (2007). Low cost removal of disperse dyes from aqueous solution using palm ash. *Dyes and pigments*, *74*(2), 446-453.

Isaac, R., Siddiqui, S. (2022). Sequestration of Ni(II) and Cu(II) using $FeSO_4$ modified Zea mays husk magnetic biochar: Isotherm, kinetics, thermodynamic studies and RSM. *Journal of Hazardous Materials Advances*, *8*, 100162.

Islam, F., vd., (2018). Potential impact of the herbicide 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid on human and ecosystems. *Environment International*, *111*, 332-351.

İnal, I. I. G., vd., (2015). The performance of supercapacitor electrodes developed from chemically activated carbon produced from waste tea. *Applied Surface Science*, *357*, 696-703.

İnal, I. I. G. (2016). Biyokütle temelli aktif karbonların elektrokimyasal çift tabaka kapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanımı, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

İnal, I. I. G., Aktas, Z. (2020). Enhancing the performance of activated carbon based scalable supercapacitors by heat treatment. *Applied Surface Science*, *514*, 145895.

Jabbar, K. Q., vd., (2022). Iron oxide nanoparticles: Preparation methods, functions, adsorption and coagulation/flocculation in wastewater treatment. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, *17*, 100661.

Jamari, S. S., Howse, J. R. (2012). The effect of the hydrothermal carbonization process on palm oil empty fruit bunch. *Biomass and Bioenergy*, *47*, 82-90.

Janković, B., vd., (2019). Physico-chemical characterization of carbonized apricot kernel shell as precursor for activated carbon preparation in clean technology utilization. *Journal of Cleaner Production*, *236*, 117614.

Jawad, A. H., vd., (2021). High surface area and mesoporous activated carbon from KOH-activated dragon fruit peels for methylene blue dye adsorption: Optimization and mechanism study. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, *32*, 281-290.

Jawad, A. H., vd., (2018). Carbonization of corn (Zea mays) cob agricultural residue by one-step activation with sulfuric acid for methylene blue adsorption. *Desalination and Water Treatment, 118*(3), 342-351.

Jayaswal, K., vd., (2018). Water pollution, human health and remediation. *In Water remediation* (pp. 11-27). Springer, Singapore.

Jiang, Y., vd., (2022). Recent progress in Fenton/Fenton-like reactions for the removal of antibiotics in aqueous environments. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *236*, 113464.

Jodeh, S., vd., (2016). Adsorption of diclofenac from aqueous solution using Cyclamen persicum tubers based activated carbon (CTAC). *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, *20*, 32-38.

Kalyani, D. C., vd., (2009). Ecofriendly biodegradation and detoxification of Reactive Red 2 textile dye by newly isolated Pseudomonas sp. SUK1. *Journal of Hazardous Materials*, *163*(2-3), 735-742.

Kambo, H. S., Dutta, A. (2015). A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *45*, 359-378.

Karadeniz, F., Güzel, F. (2022). Adsorptive performance of Melia Azedarach fruit-derived biochar in removing methylene blue, diclofenac, and copper (II) from aqueous solution. *Biomass Conversion and Biorefinery,* 1-19.

Katiyar, R., vd., (2021). Adsorption of copper (II) in aqueous solution using biochars derived from Ascophyllum nodosum seaweed. *Bioresource Technology*, *328*, 124829.

Keleş, D., 2005 Biber yetiştiriciliği. Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü Alata Bahçe Kültürleri Araştırma İstasyonu, Erdemli-Mersin, 2012.

Khan, I. S., vd., (2020). Genotoxic effect of two commonly used food dyes metanil yellow and carmoisine using Allium cepa L. as indicator. *Toxicology Reports*, *7*, 370-375.

Khan, T. A., vd., (2022). Adsorptive scavenging of cationic dyes from aquatic phase by H_3PO_4 activated indian jujube (*Ziziphus mauritiana*) seeds based activated carbon: Isotherm, kinetics, and thermodynamic study. *Journal of Saudi Chemical Society*, 101417.

Khoshbouy, R., vd., (2019). Preparation of high surface area sludge-based activated hydrochar via hydrothermal carbonization and application in the removal of basic dye. *Environmental Research*, *175*, 457-467.

Kiamahalleh, M. V., vd., (2012). Multiwalled carbon nanotubes based nanocomposites for supercapacitors: a review of electrode materials. *Nano*, *7*(02), 1230002.

Kilpimaa, S., vd., (2015). Physical activation of carbon residue from biomass gasification: Novel sorbent for the removal of phosphates and nitrates from aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *21*, 1354-1364.

Kim, T., vd., (2016). Synthesis and characterization of $NiCo_2O_4$ nanoplates as efficient electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Applied Surface Science*, *370*, 452-458.

Kimbi Yaah, V. B., vd., (2021). Hydrochar-derived adsorbent for the removal of diclofenac from aqueous solution. *Nanotechnology for Environmental Engineering*, *6*(1), 1-12.

Kováčová, M., vd., (2022). *Thymus serpyllum* L.(wild thyme) plant as a promising native biosorbent for the adsorption of Cu(II) and Pb(II) ions.

Koyuncu. F. (2016). Mandalina kabuklarından nano-gözenekli aktif karbon üretilmesi ve sulu fazdan bazı toksik boyar madde ve karışımları için adsorplama yeteneğinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.

Koyuncu, F., Güzel, F. (2021). Use of new nanoporous carbon produced from Mandarin (*Citrus reticulata*) industrial processing waste to remove anionic and cationic dyes. *Separation Science and Technology*, *56*(6), 1001-1013.

Kozyatnyk, I., vd., (2021). Removal of contaminants of emerging concern from multicomponent systems using carbon dioxide activated biochar from lignocellulosic feedstocks. *Bioresource technology*, *340*, 125561.

Köseoğlu, E., Akmil-Başar, C. (2015). Preparation, structural evaluation and adsorptive properties of activated carbon from agricultural waste biomass. *Advanced Powder Technology*, *26*(3), 811-818.

Krishna, I. M., vd., (2017). Environmental management: science and engineering for industry. Butterworth-Heinemann.

Krstić, V., vd., (2018). A review on adsorbents for treatment of water and wastewaters containing copper ions. *Chemical Engineering Science*, *192*, 273-287.

Lan, D., vd., (2020). Preparation and characterization of high value-added activated carbon derived from biowaste walnut shell by KOH activation for supercapacitor electrode. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *31*(21), 18541-18553.

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

Lazarotto, J. S., vd., (2021). Preparation of activated carbon from the residues of the mushroom (*Agaricus bisporus*) production chain for the adsorption of the 2,4-Dichlorophenoxyacetic herbicide. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *9*(6), 106843.

Lee, M. E., vd., (2019). Comparison of the lead and copper adsorption capacities of plant source materials and their biochars. *Journal of Environmental Management*, *236*, 118-124.

Lehmann, J., Joseph, S. (2015). Biochar for environmental management: science, technology and implementation. Routledge.

Lesmana, S. O., vd., (2009). Studies on potential applications of biomass for the separation of heavy metals from water and wastewater. *Biochemical Engineering Journal*, *44*(1), 19-41.

Li, S., vd., (2004). Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas. *Fuel Processing Technology*, *85*(8-10), 1201-1211.

Liu, J., Beckerman, J. (2022). Application of sustainable biosorbents from hemp for remediation copper (II) containing wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *10*(3), 107494.

Liu, W. J., vd., (2015). Development of biochar-based functional materials: toward a sustainable platform carbon material. *Chemical Reviews*, *115*(22), 12251-12285..

Liu, Y., vd., (2021). Tailored design of food waste hydrochar for efficient adsorption and catalytic degradation of refractory organic contaminant. *Journal of Cleaner Production*, *310*, 127482.

Liu, Y., vd., (2012). Characterization of bio-char from pyrolysis of wheat straw and its evaluation on methylene blue adsorption. *Desalination and Water Treatment*, *46*(1-3), 115-123.

Loganathan, P., vd., (2013). Enhanced removal of nitrate from water using surface modification of adsorbents-a review. *Journal of Environmental Management*, *131*, 363-374.

Lonappan, L., vd., (2018). An insight into the adsorption of diclofenac on different biochars: mechanisms, surface chemistry, and thermodynamics. *Bioresource Technology*, *249*, 386-394.

Lonappan, L., vd., (2016). Adsorption of methylene blue on biochar microparticles derived from different waste materials. *Waste Management*, *49*, 537-544.

Lowell, S., vd., (2006). Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density. Springer Science-Business Media.

Lu, Y., vd., (2020). PEI-modified core-shell/bead-like amino silica enhanced poly (vinyl alcohol)/chitosan for diclofenac sodium efficient adsorption. *Carbohydrate Polymers*, *229*, 115459.

Lua, A. C., vd., (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.

Madhav, S., vd., (2020). Water pollutants: sources and impact on the environment and human health. *Sensors in Water Pollutants Monitoring: Role of Material*, 43-62.

Madhav, S., vd., (2018). A review of textile industry: Wet processing, environmental impacts, and effluent treatment methods. *Environmental Quality Management*, *27*(3), 31-41.

Maia, G. S., vd., (2019). Adsorption of diclofenac sodium onto commercial organoclay: kinetic, equilibrium and thermodynamic study. *Powder Technology*, *345*, 140-150.

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

Manna, S., vd., (2016). Removal of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous medium using modified jute. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, *67*, 292-299.

Manoko, M. C., vd., (2022). Non-demineralized paper waste sludge derived magnetic biochar as sorbs for removal of methylene blue, phosphorus, and selenate in wastewater. *Cleaner Chemical Engineering*, *3*, 100048.

Marzbali, M. H., vd., (2021). Wet organic waste treatment via hydrothermal processing: A critical review. *Chemosphere, 279*, 130557.

Masunga, N., vd., (2019). Recent advances in copper ferrite nanoparticles and nanocomposites synthesis, magnetic properties and application in water treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *7*(3), 103179.

Mathis, T. S., vd., (2019). Energy storage data reporting in perspective-guidelines for interpreting the performance of electrochemical energy storage systems. *Advanced Energy Materials*, *9*(39), 1902007.

Mbarki, F., vd., (2022). Low-cost activated carbon preparation from Corn stigmata fibers chemically activated using H_3PO_4, $ZnCl_2$ and KOH: Study of methylene blue adsorption, stochastic isotherm and fractal kinetic. *Industrial Crops and Products*, *178*, 114546.

McHenry, M. E. (2011). Magnetic steels. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 4961-4964.

Medhat, A., vd., (2021). Efficiently activated carbons from corn cob for methylene blue adsorption. *Applied Surface Science Advances*, 3,100037.

Mehmood, T., vd., (2022). Oil tea shell synthesized biochar adsorptive utilization for the nitrate removal from aqueous media. *Chemosphere*, *307*, 136045.

Mei, B. A., vd., (2018). Physical interpretations of Nyquist plots for EDLC electrodes and devices. *The Journal of Physical Chemistry C*, *122*(1), 194-206.

Michael, I., vd., (2013). Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: a review. *Water Research*, *47*(3), 957-995.

Miclescu, A., Wiklund, L. (2010). Methylene blue, an old drug with new indications. *Jurnalul Român de Anestezie Terapie intensivã, 17*(1), 35-41.

Mirzaee, S. A., vd., (2021). Adsorption of diclofenac on mesoporous activated carbons: Physical and chemical activation, modeling with genetic programming and molecular dynamic simulation. *Chemical Engineering Research and Design*, *167*, 116-128.

Mishra, P. C., Patel, R. K. (2009). Use of agricultural waste for the removal of nitrate-nitrogen from aqueous medium. *Journal of Environmental Management*, *90*(1), 519-522.

Misran, E., vd., (2022). Banana stem based activated carbon as a low-cost adsorbent for methylene blue removal: Isotherm, kinetics, and reusability. *Alexandria Engineering Journal*, *61*(3), 1946-1955.

Moralı, U., vd., (2018). Optimization of activated carbon production from sunflower seed extracted meal: Taguchi design of experiment approach and analysis of variance. *Journal of Cleaner Production, 189*, 602-611.

Moreno, L. D., vd., (2021). New insights into the efficient removal of emerging contaminants by biochars and hydrochars derived from olive oil wastes. *Science of The Total Environment*, *752*, 141838.

Mu, Y., vd., (2021). Enhanced adsorption of tetracycline by the modified tea-based biochar with the developed mesoporous and surface alkalinity. *Bioresource Technology*, *342*, 126001.

Mubarak, N. M., vd., (2015). Removal of methylene blue and orange-G from waste water using magnetic biochar. *International Journal of Nanoscience*, *14*(04), 1550009.

Muzaffar, A., vd., (2019). A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *101*, 123-145.

Naghipour, D., vd., (2018). Characterization, kinetic, thermodynamic and isotherm data for diclofenac removal from aqueous solution by activated carbon derived from pine tree. *Data in Brief*, *18*, 1082-1087.

Najib, S., Erdem, E. (2019). Current progress achieved in novel materials for supercapacitor electrodes: mini review. *Nanoscale Advances*, *1*(8), 2817-2827.

Nassar, H., vd., (2020). Aqueous nitrate ion adsorption/desorption by olive solid waste-based carbon activated using $ZnCl_2$. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, *18*, 100335.

Navarro, Y. M. C., vd., (2021). Processing of fique bagasse waste into modified biochars for adsorption of caffeine and sodium diclofenac. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 1-16.

Neeli, S. T., vd., (2020). Removal of Cr(VI), As(V), Cu(II), and Pb(II) using cellulose biochar supported iron nanoparticles: A kinetic and mechanistic study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *8*(5), 103886.

Nguyen, T. D., vd., (2011). Magnetic Fe_2MO_4 (M: Fe, Mn) activated carbons: fabrication, characterization and heterogeneous Fenton oxidation of methyl orange. *Journal of Hazardous Materials*, *185*(2-3), 653-661.

Nogueira, G. D., vd., (2019). Hydrothermal carbonization of acerola (Malphigia emarginata DC) wastes and its application as an adsorbent. *Waste Management*, *95*, 466-475.

Nor, N. M., vd., (2013). Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control-a review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *1*(4), 658-666.

Obreja, V. V. (2008). On the performance of supercapacitors with electrodes based on carbon nanotubes and carbon activated material-A review. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, *40*(7), 2596-2605.

Oladipo, A. A., vd., (2019). High adsorptive potential of calcined magnetic biochar derived from banana peels for Cu^{2+}, Hg^{2+}, and Zn^{2+} ions removal in single and

ternary systems. *Environmental Science and Pollution Research*, *26*(31), 31887-31899.

Oz, M., vd., (2011). Cellular and molecular actions of Methylene Blue in the nervous system. *Medicinal Research Reviews*, *31*(1), 93-117.

Özcan, A., vd., (2005). Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper (II) ions onto seeds of *Capsicum annuum*. *Journal of hazardous materials*, *124*(1-3), 200-208.

Özgen, Ö. 2004. Asetaminofen Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Özkara, A., vd., (2016). Pesticides, environmental pollution, and health. *In Environmental health risk-hazardous factors to living species*. IntechOpen.

Pandolfo, A. G., Hollenkamp, A. F. (2006). Carbon properties and their role in supercapacitors. *Journal of Power Sources*, *157*(1), 11-27.

Pang, Y. L., Abdullah, A. Z. (2013). Current status of textile industry wastewater management and research progress in Malaysia: a review. *Clean-Soil, Air, Water*, *41*(8), 751-764.

Paredes-Laverde, M., vd., (2021). Understanding the removal of an anionic dye in textile wastewaters by adsorption on $ZnCl_2$ activated carbons from rice and coffee husk wastes: A combined experimental and theoretical study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *9*(4), 105685.

Pellera, F. M., vd., (2012). Adsorption of Cu(II) ions from aqueous solutions on biochars prepared from agricultural by-products. *Journal of Environmental Management*, *96*(1), 35-42.

Peng, B., vd., (2016). Adsorption of antibiotics on graphene and biochar in aqueous solutions induced by π-π interactions. *Scientific Reports*, *6*(1), 1-10.

Pimenta, M. A., vd., (2007). Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *9*(11), 1276-1290.

Preethi, S., vd., (2006). Removal of safranin basic dye from aqueous solutions by adsorption onto corncob activated carbon. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *45*(22), 7627-7632.

Puziy, A. M., vd., (2002). Synthetic carbons activated with phosphoric acid: I. Surface chemistry and ion binding properties. *Carbon*, *40*(9), 1493-1505.

Ramadhani, P., vd., (2020). Shrimp shell (*Metapenaeus monoceros*) waste as a low-cost adsorbent for metanil yellow dye removal in aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*, *197*, 413-423.

Rasheed, T. (2022). Covalent organic frameworks as promising adsorbent paradigm for environmental pollutants from aqueous matrices: Perspective and challenges. *Science of The Total Environment*, 155279.

Rashid, R. A., vd., (2016). KOH-activated carbon developed from biomass waste: adsorption equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for Methylene blue uptake. *Desalination and Water Treatment*, *57*(56), 27226-27236.

Reddy, P. M. K., vd., (2016). Bio-waste derived adsorbent material for methylene blue adsorption. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, *58*, 500-508.

Robinson, T., vd., (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, *77*, 247-255.

Rocha, L. S., vd., (2020). Recent advances on the development and application of magnetic activated carbon and char for the removal of pharmaceutical compounds from waters: A review. *Science of The Total Environment*, *718*, 137272.

Reinoso, F. R., Sabio, M. M. (1998). Textural and chemical characterization of microporous carbons. *Advances in Colloid and İnterface Science*, *76*, 271-294.

Rodriguez, J. A., vd., (2020). Influence of pyrolysis temperature and feedstock on the properties of biochars produced from agricultural and industrial wastes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *149*, 104839.

Ronix, A., vd., (2017). Hydrothermal carbonization of coffee husk: Optimization of experimental parameters and adsorption of methylene blue dye. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *5*(5), 4841-4849.

Rosa, S. M., vd., (2012). Chlorine-free extraction of cellulose from rice husk and whisker isolation. *Carbohydrate Polymers*, *87*(2), 1131-1138.

Roushani, M., vd., (2019). Fabrication of novel metanil yellow/multi wall carbon nanotubes-chitosan/modified glassy carbon electrode and its application for sensitive determination of persulfate. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *847*, 113192.

Ruthiraan, M., vd., (2017). A promising route of magnetic based materials for removal of cadmium and methylene blue from waste water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *5*(2), 1447-1455.

Ruwaya, K., vd., (2021). Application of unmodified *Brachystegia spiciformis* leaf biomass in the adsorption of nitrate ıons. *Chemistry Africa*, *4*(4), 1007-1014.

Sachan, D., Das, G. (2021). Selective adsorption of drug micropollutants from synthetic wastewater using hydrochar derived from carbonisation of unused leaves. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1-20.

Saha, P. (2010). Assessment on the removal of methylene blue dye using tamarind fruit shell as biosorbent. *Water, Air, & Soil Pollution*, *213*(1), 287-299.

Saini, R. D. (2017). Textile organic dyes: polluting effects and elimination methods from textile waste water. *International Journal of Chemical Engineering Research*, *9*(1), 121-136.

Sajjia, M., vd., (2022). The introduction of cobalt ferrite nanoparticles as a solution for magnetostrictive applications. *Journal: Encyclopedia of Smart Materials*, 402-411.

Sakhiya, A. K., vd., (2021). Copper (II) removal from aqua solution using rice straw derived biochar. *Materials Today: Proceedings*, *43*, 740-745.

Salman, J. M., vd., (2011). Batch and fixed-bed adsorption of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid onto oil palm frond activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, *174*(1), 33-40.

Samiyammal, P., vd., (2022). Adsorption of brilliant green dye onto activated carbon prepared from cashew nut shell by KOH activation: studies on equilibrium isotherm. *Environmental Research*, *212*, 113497.

Samsami, S., vd., (2020). Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives. *Process Safety and Environmental Protection*, *143*, 138-163.

Sanford, J. R., vd., (2019). Nitrate sorption to biochar following chemical oxidation. *Science of The Total Environment*, *669*, 938-947.

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

Sayğılı, H. (2015). Bazı bitkisel posalardan nano gözenekli aktif karbonlar üretilmesi ve bazı adsorpsiyon uygulamalarında kullanılabilirliğinin incelenmesi. Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.

Selvaraj, A. R., vd., (2022). Bio-waste wood-derived porous activated carbon with tuned microporosity for high performance supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, *52*, 104928.

Selvaraju, G., Bakar, N. K. A. (2017). Production of a new industrially viable green-activated carbon from Artocarpus integer fruit processing waste and evaluation of its chemical, morphological and adsorption properties. *Journal of Cleaner Production*, *141*, 989-999.

Sermyagina, E., vd., (2015). Hydrothermal carbonization of coniferous biomass: Effect of process parameters on mass and energy yields. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *113*, 551-556.

Shabbir, Z., vd., (2020). Copper uptake, essentiality, toxicity, detoxification and risk assessment in soil-plant environment. *Chemosphere*, *259*, 127436.

Shafeeyan, M. S., vd., (2010). A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *89*(2), 143-151.

Shieh, J. Y., vd., (2017). High-performance flexible supercapacitor based on porous array electrodes. *Materials Chemistry and Physics*, *195*, 114-122.

Shimodaira, N., Masui, A. (2002). Raman spectroscopic investigations of activated carbon materials. *Journal of Applied Physics*, *92*(2), 902-909.

Shou, J., Qiu, M. (2016). Adsorption of copper ions onto activated carbon from capsicum straw. *Desalination and Water Treatment*, *57*(1), 353-359.

Sillanpää, M., Shestakova, M. (2017). Electrochemical water treatment methods: Fundamentals, methods and full scale applications. Butterworth-Heinemann.

Simões Dos Reis, G., vd., (2022). A comparative study of chemical treatment by $MgCl_2$, $ZnSO_4$, $ZnCl_2$, and KOH on physicochemical properties and acetaminophen adsorption performance of biobased porous materials from tree bark residues. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,642*, 128626.

Sing, K. S., vd., (1985). Reporting physisorption data for gas/solid system with special reference to the determination of surface area and porosity (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 603-619.

Singh, K. P., vd., (2012). Optimizing removal of ibuprofen from water by magnetic nanocomposite using Box-Behnken design. *Environmental Science and Pollution Research*, *19*(3), 724-738.

Singh, M., vd., (2013). Vapour phase approach for iron oxide nanoparticle synthesis from solid precursors. *Journal of Solid State Chemistry*, *200*, 150-156.

Singh, S., vd., (2022). Nitrates in the environment: A critical review of their distribution, sensing techniques, ecological effects and remediation. *Chemosphere*, *287*, 131996.

Singhal, A., Thakur, I. S. (2009). Decolourization and detoxification of pulp and paper mill effluent by Cryptococcus sp. *Biochemical Engineering Journal*, *46*(1), 21-27.

Siqueira, T. C. A., vd., (2020). Sugarcane bagasse as an efficient biosorbent for methylene blue removal: kinetics, isotherms and thermodynamics. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, *17*(2), 526.

Sivashankar, R., vd., (2013). Biosorption of hazardous azo dye metanil yellow using immobilized aquatic weed. In *Proceedings of the International Conference on Future Trends in Structural, Civil, Environmental and Mechanical Engineering-FTCEM* (pp. 153-157).

Slama, H. B., vd., (2021). Diversity of synthetic dyes from textile industries, discharge impacts and treatment methods. *Applied Sciences*, *11*(14), 6255.

Soler, M. A. G., vd., (2007). Study of molecular surface coating on the stability of maghemite nanoparticles. *Surface Science*, *601*(18), 3921-3925.

Song, M., vd., (2013). The comparison of two activation techniques to prepare activated carbon from corn cob. *Biomass and Bioenergy*, *48*, 250-256.

Soroush, S., vd., (2022). Production of solid hydrochar from waste seaweed by hydrothermal carbonization: effect of process variables. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-15.

Sousa, É., vd., (2021). Optimizing microwave-assisted production of waste-based activated carbons for the removal of antibiotics from water. *Science of The Total Environment, 752*, 141662.

Subratti, A., vd., (2021). Preparation and characterization of biochar derived from the fruit seed of Cedrela odorata L and evaluation of its adsorption capacity with methylene blue. *Sustainable Chemistry and Pharmacy, 21*, 100421.

Suliman, W., H vd., (2016). Modification of biochar surface by air oxidation: Role of pyrolysis temperature. *Biomass and Bioenergy, 85*, 1-11.

Sun, L., vd., (2013). Biochars prepared from anaerobic digestion residue, palm bark, and eucalyptus for adsorption of cationic methylene blue dye: characterization, equilibrium, and kinetic studies. *Bioresource Technology, 140*, 406-413.

Sun, Y., vd., (2014). Effects of feedstock type, production method, and pyrolysis temperature on biochar and hydrochar properties. *Chemical Engineering Journal*, *240*, 574-578.

Suriyanon, N., vd., (2013). Mechanistic study of diclofenac and carbamazepine adsorption on functionalized silica-based porous materials. *Chemical Engineering Journal*, *214*, 208-218.

Talat, M., vd., (2018). Effective removal of fluoride from water by coconut husk activated carbon in fixed bed column: Experimental and breakthrough curves analysis. *Groundwater for Sustainable Development, 7*, 48-55.

Tan, G., vd., (2020). A comparative study of arsenic(V), tetracycline and nitrate ions adsorption onto magnetic biochars and activated carbon. *Chemical Engineering Research and Design*, *159*, 582-591. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.05.011.

Tankiewicz, M., F., J., Biziuk, M. (2010). Determination of organophosphorus and organonitrogen pesticides in water samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, *29*(9), 1050-1063.

Tarimo, D. J., vd., (2022). Waste chicken bone-derived porous carbon materials as high performance electrode for supercapacitor applications. *Journal of Energy Storage*, *51*, 104378.

Tawfeek, S. E., vd., (2021). Metanil yellow promotes oxidative stress, astrogliosis, and apoptosis in the cerebellar cortex of adult male rat with possible protective effect of scutellarin: A histological and immunohistochemical study. *Tissue and Cell*, *73*, 101624.

Tekin, K., vd., (2014). A review of hydrothermal biomass processing. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *40*, 673-687.

Teodoro, F. S., vd., (2022). Batch and continuous adsorption of Cu(II) and Zn(II) ions from aqueous solution on bi-functionalized sugarcane-based biosorbent. *Environmental Science and Pollution Research*, *29*(18), 26425-26448.

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

Thommes, M., vd., (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, *87*(9-10), 1051-1069.

Trakal, L., vd., (2014). Copper removal from aqueous solution using biochar: effect of chemical activation. *Arabian Journal of Chemistry*, *7*(1), 43-52.

Tran, H. N., vd., (2017). Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review. *Water Research*, *120*, 88-116.

Trivedi, N. S., vd., (2019). 2, 4-Dichlorophenoxyacetic acid adsorption on adsorbent prepared from groundnut shell: Effect of preparation conditions on equilibrium adsorption capacity. *Arabian Journal of Chemistry*, *12*(8), 4541-4549.

Tu, W., vd., (2021). A novel activation-hydrochar via hydrothermal carbonization and KOH activation of sewage sludge and coconut shell for biomass wastes: Preparation, characterization and adsorption properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, *593*, 390-407.

Tuli, F. J., vd., (2020). Removal of methylene blue from water by low-cost activated carbon prepared from tea waste: A study of adsorption isotherm and kinetics. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, *14*, 100354.

US EPA. (2012). Edition of the drinking water standards and health advisories. *EPA 822-S-12-001*.

Üner, O., Bayrak, Y. (2018). The effect of carbonization temperature, carbonization time and impregnation ratio on the properties of activated carbon produced from Arundo donax. *Microporous and Mesoporous Materials*, *268*, 225-234.

Varadwaj, K. S. K., vd., (2004). Effect of capping and particle size on Raman laser-induced degradation of γ-Fe_2O_3 nanoparticles. *Journal of Solid State Chemistry*, *177*(11), 4286-4292.

Vassilev, S. V., vd., (2010). An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, *89*(5), 913-933.

Vieira, W. T., vd., (2020). Removal of endocrine disruptors in waters by adsorption, membrane filtration and biodegradation. A review. *Environmental Chemistry Letters*, *18*(4), 1113-1143.

Vieno, N., Sillanpää, M. (2014). Fate of diclofenac in municipal wastewater treatment plant-A review. *Environment international*, *69*, 28-39.

Vijayaraghavan, K., Balasubramanian, R. (2021). Application of pinewood waste-derived biochar for the removal of nitrate and phosphate from single and binary solutions. *Chemosphere*, *278*, 130361.

Viotti, P. V., vd., (2019). Diclofenac removal from water by adsorption on Moringa oleifera pods and activated carbon: Mechanism, kinetic and equilibrium study. *Journal of Cleaner Production*, *219*, 809-817.

Volkov, A. G., vd., (1997). Two mechanisms of permeation of small neutral molecules and hydrated ions across phospholipid bilayers. *Bioelectrochemistry and bioenergetics*, *42*(2), 153-160.

WHO (2012). Guidelines for Drinking-Water Quality, fourth edition.

Wan, S., vd., (2016). Biosorption of nitroimidazole antibiotics onto chemically modified porous biochar prepared by experimental design: Kinetics, thermodynamics, and equilibrium analysis. *Process Safety and Environmental Protection*, *104*, 422-435.

Wang, J., Chen, C. (2009). Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology Advances*, *27*(2), 195-226.

Wang, Q., vd., (2022). Efficient removal of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solutions by mango seed biosorbent. *Chemical Engineering Journal Advances*, *11*, 100295.

Wang, Q., vd., (2021). CO_2 dual roles in food scraps-derived biochar activation to enhance lead adsorption capacity. *Science of The Total Environment*, *784*, 147218.

Wang, W., vd., (2008). Structure and morphology evolution of hematite (α-Fe_2O_3) nanoparticles in forced hydrolysis of ferric chloride. *The Journal of Physical Chemistry C*, *112*(25), 9203-9208.

Wang, Y., vd., (2007). Adsorption kinetics of nitrate from aqueous solutions onto modified wheat residue. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *308*(1-3), 1-5.

Wei, Q., vd., (2019). Preparation and electrochemical performance of orange peel based-activated carbons activated by different activators. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *574*, 221-227.

WHO, Inter Organization Programme for the Sound Management of Chemicals, & World Health Organization. (2010). *Recommended Classification of Pesticides by Hazard and Guidelines to Classification 2009*. World Health Organization.

Wu, J., vd., (2022). Adsorptive removal of Cu(II) from aqueous solution by fermented sweet sorghum residues as a novel biosorbent. *Journal of Molecular Liquids*, 120362.

Wu, L., vd., (2018). Production of activated carbon from walnut shell by CO_2 activation in a fluidized bed reactor and its adsorption performance of copper ion. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, *20*(3), 1676-1688.

Wu, Y. F., vd., (2022). Synthesis of cigarette filter-derived activated carbon using various activating agents for flexible capacitive supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, *54*, 105379.

www.tüik.gov.tr

Xu, X., vd., (2016). Removal of anionic pollutants from liquids by biomass materials: a review. *Journal of Molecular Liquids*, *215*, 565-595.

Yahya, M. A., vd., (2015). Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *46*, 218-235.

Yang, H., vd., (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, *86*(12-13), 1781-1788.

Yang, R., vd., (2022). Fabrication of developed porous carbon derived from bluecoke powder by microwave-assisted KOH activation for simulative organic wastewater treatment. *Diamond and Related Materials*, *124*, 108929.

Yang, Y., vd., (2022). ZnO nanoparticles loaded rice husk biochar as an effective adsorbent for removing reactive red 24 from aqueous solution. *Materials Science in Semiconductor Processing*, *150*, 106960.

Yek, P. N. Y., vd., (2020). Engineered biochar via microwave CO_2 and steam pyrolysis to treat carcinogenic Congo red dye. *Journal of Hazardous Materials*, *395*, 122636.

Yi, Y., vd., (2021). Magnetic biochar derived from Eichhornia crassipes for highly efficient Fenton-like degradation of antibiotics: Mechanism and contributions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *9*(5), 106258.

Yu, J., vd., (2019). Magnetic nitrogen-doped sludge-derived biochar catalysts for persulfate activation: internal electron transfer mechanism. *Chemical Engineering Journal*, *364*, 146-159.

Yuen, F. K., Hameed, B. H. (2009). Recent developments in the preparation and regeneration of activated carbons by microwaves. *Advances in Colloid and Interface Science*, *149*(1-2), 19-27.

Zhang, H., vd., (2020). Production of biochar from waste sludge/leaf for fast and efficient removal of diclofenac. *Journal of Molecular Liquids*, *299*, 112193.

Zhang, S., vd., (2021). Bamboo derived hydrochar microspheres fabricated by acid-assisted hydrothermal carbonization. *Chemosphere*, *263*, 128093.

Zhang, Y., vd., (2014). Adsorption of nitrate ions onto activated carbon prepared from rice husk by NaOH activation. *Desalination and Water Treatment*, *52*(25-27), 4935-4941.

Zhang, Y., vd., (2022). Insights into the KOH activation parameters in the preparation of corncob-based microporous carbon for high-performance supercapacitors. *Diamond and Related Materials*, 109331.

Zhou, L., vd., (2017). Adsorption properties of activated carbon from reed with a high adsorption capacity. *Ecological Engineering, 102,* 443-450.

Zhu, L., vd., (2018). Characterization and evaluation of surface modified materials based on porous biochar and its adsorption properties for 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid. *Chemosphere, 210,* 734-744.

Zhu, X., vd., (2017). Demethanation trend of hydrochar induced by organic solvent washing and its influence on hydrochar activation. *Environmental Science & Technology*, *51*(18), 10756-10764.

Zubrik, A., vd., (2022). The use of microwave irradiation for preparation and fast-acting regeneration of magnetic biochars. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, *178*, 109016.

Zuim, D. R., vd., (2011). Adsorption of two coffee aromas from synthetic aqueous solution onto granular activated carbon derived from coconut husks. *Journal of Food Engineering*, *104*(2), 284-292.

Zulfajri, M., vd., (2021). Retrieve of residual waste of carbon dots derived from straw mushroom as a hydrochar for the removal of organic dyes from aqueous solutions. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, *22*, 100469.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyad, Ad	KOYUNCU Filiz
Web sayfası (Research Gate, Academia, vs.)	https://www.researchgate.net/profile/Filiz-Koyuncu

Eğitim Bilgileri

Derece	Kurum	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü	2016
Lisans	Dicle Üniversitesi Kimya Öğretmenliği	2014
Lise	80. Yıl Cumhuriyet Lisesi	2007

İş Deneyimi

Dönem (Yıl)	Şirket, Kurum	Görev
-		

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. Güzel, F., Sayğılı, H., Sayğılı, G. A., **Koyuncu, F.** (2014). Elimination of anionic dye by using nanoporous carbon prepared from an industrial biowaste. *Journal of Molecular Liquids, 194*, 130-140.

2. Güzel, F., Sayğılı, H., Sayğılı, G. A., **Koyuncu, F.** (2014). Decolorisation of aqueous crystal violet solution by a new nanoporous carbon: Equilibrium and kinetic approach. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 20*(5), 3375-3386.

3. Sayğılı, G. A., Sayğılı, H., **Koyuncu, F.,** Güzel, F. (2015). Development and physicochemical characterization of a new magnetic nanocomposite as an economic antibiotic remover. *Process Safety and Environmental Protection, 94*, 441-451.

4. Güzel, F., Sayğılı, H., Sayğılı, G. A., **Koyuncu, F.** (2015). New low-cost nanoporous carbonaceous adsorbent developed from carob (*Ceratonia siliqua*) processing industry waste for the adsorption of anionic textile dye: characterization, equilibrium and kinetic modeling. *Journal of Molecular Liquids, 206*, 244-255.

5. Güzel, F., Sayğılı, H., Sayğılı, G. A., **Koyuncu, F.,** Yılmaz, C. (2017). Optimal oxidation with nitric acid of biochar derived from pyrolysis of weeds and its application in removal of hazardous dye methylene blue from aqueous solution. *Journal of Cleaner Production, 144*, 260-265.

6. **Koyuncu, F.,** Güzel, F., Sayğılı, H. (2018). Role of optimization parameters in the production of nanoporous carbon from mandarin shells by microwave-assisted chemical activation and utilization as dye adsorbent. *Advanced Powder Technology, 29*(9), 2108-2118.

7. Teymur, Y. A., Güzel, F., **Koyuncu, F.,** Sayğılı, G. A. (2020). Use of a novel bio-magnetic nanocomposite synthesized from industrial tomato processing waste for methylene blue removal: sorption optimization, kinetic and isotherm studies. *Cellulose, 27*(16), 9577-9591.

8. **Koyuncu, F.,** Güzel, F. (2021). Use of new nanoporous carbon produced from Mandarin (*Citrus reticulata*) industrial processing waste to remove anionic and cationic dyes. *Separation Science and Technology, 56*(6), 1001-1013.

9. Güzel, F., **Koyuncu, F.** (2021). Conversion of citrus industrial processing solid residues to well-developed mesoporous powder-activated carbon and its some water pollutant removal performance. *Biomass Conversion and Biorefinery,* 1-12.

10. Güzel, F., Sayğılı, G. A., Sayğılı, H., **Koyuncu, F.,** Kaya, N., Güzel, S. (2021). Performance of grape (Vitis vinifera L.) industrial processing solid waste–derived nanoporous carbon in copper (II) removal. *Biomass Conversion and Biorefinery, 11*(4), 1363-1373.

11. Güzel, F., **Koyuncu, F.** (2021). Adsorptive removal of diclofenac sodium from aqueous solution via industrial processed citrus solid waste–based activated carbon: optimization, kinetics, equilibrium, thermodynamic, and reusability analyses. *Biomass Conversion and Biorefinery,* 1-12.

12. **Koyuncu, F.,** Güzel, F., İnal, İ.I.G., (2022). High surface area and supermicroporous activated carbon from capsicum (*Capsicum annuum* L.) industrial processing pulp via single-step KOH-catalyzed pyrolysis: production optimization, characterization and its some water pollutants removal and supercapacitor performance. *Diamond and Related Materials, 124*-108920.

13. **Koyuncu, F.,** Teymur, Y. A., Güzel, F., (2022). Application of an industrial agricultural waste-based activated carbon in the treatment of water contaminated with Reactive Blue 19 dye: Optimization, kinetic, equilibrium and recyclability analyses. *Journal of Dispersion Science and Technology,* 1-12.

Bildiriler

1. **Koyuncu, F.,** Güzel, F., Sayğılı, H. (2013). The investigation of temperature effect on adsorption of crystal violet on new activated carbon prepared tomato (*Solanum lycopersicum*) pulp, Poster Sunumu, International Porous Powder Meterials, 03 Eylül 2013, 03 Eylül 2013.

2. Sayğılı, H., Sayğılı, G. A., **Koyuncu, F.,** Güzel, F.(2017). Treatment of wastewater containing antibiotic with a new kind of composite via adsorption, Poster Sunumu, 2nd Regional IWA Symposium on Water, Wastewater and Environment, IWA-PPFW 2017, 22 Mart 2017, 24 Mart 2017.

3. Sayğılı, H., Güzel, F., Sayğılı, G. A., **Koyuncu, F.** (2017). Removal of anionic azo dye from wastewater onto mesoporous carbon material at different adsorption temperature, Poster Sunumu, 2nd Regional IWA Symposium on Water, Wastewater and Environment, IWA-PPFW 2017, 22 Mart 2017, 24 Mart 2017.

4. Sayğılı, H., Güzel, F., Sayğılı, G. A., **Koyuncu, F.** (2017). Kinetic studies of basic violet 3 dye adsorption from aqueous media using agro-ındustrial based activated carbon, Poster Sunumu, 2nd Regional IWA Symposium on Water, Wastewater and Environment, IWA-PPFW 2017, 22 Mart 2017, 24 Mart 2017.

5. Sayğılı, H., Güzel, F., Sayğılı, G. A., **Koyuncu, F.,** Yilmaz, C. (2017). Use of nitric acid as an oxidizing agent in the modification process for the generation of weedsbased biochar: process optimization and characterization, Poster Sunumu, International Conference on Advances and Innovations in Engineering (ICAIE), 10 Mayıs 2017, 12 Mayıs 2017.

6. Sayğılı, H., Güzel, F., Sayğılı, G. A., **Koyuncu, F.,** Yilmaz, C. (2017). Performance, kinetics, and equilibrium of methylene blue adsorption from wastewater on herbal-based modified biochar, Sözlü Sunum, International Conference on Advances and Innovations in Engineering (ICAIE), 10 Mayıs 2017, 12 Mayıs 2017.

7. **Koyuncu, F.,** Güzel, F., Sayğılı, H. (2018). Insight ınto the ımpregnation ratio effect on pore characteristics of nanoporous carbon from mandarin (*citrus reticulata*) shells, Sözlü Sunum, 1st Internatıonal Engineering And Technology Symposıum, 03 Mayıs 2018, 05 Mayıs 2018.

8. Sayğılı, G. A., **Koyuncu, F.,** Güzel, F., Sayğılı, H. (2018). Evaluation of diclofenac adsorption kinetics onto activated carbon from citrus shell, Sözlü Sunum,

1st Internatıonal Engineering And Technology Symposıum, 03 Mayıs 2018, 05 Mayıs 2018.

9. Sayğılı, G. A., **Koyuncu, F.,** Güzel, F., Sayğılı, H. (2018). Equilibrium studies related to the adsorption of reactive blue 19 dye by nanoporous activated carbon obtained from citrus shell, Sözlü Sunum, 1st Internatıonal Engineering And Technology Symposıum, 03 Mayıs 2018, 05 Mayıs 2018.

10. **Koyuncu, F.,** Güzel, F., Sayğılı, H. (2018). Application of a novel porous carbon ın two differential ıonic dyes removal from environmental water: a pilot-scale study, Sözlü Sunum, 1st Internatıonal Engineering And Technology Symposıum, 03 Mayıs 2018, 05 Mayıs 2018.

11. **Koyuncu, F.,** Güzel, F. (2020). The effect of impregnation rate on surface area in the preparation of activated carbon from industrial processed red pepper waste, Sözlü Sunum, 2nd International Eurasian Conference on Science, Engineering and Technology (EurasianSciEnTech 2020), 07 Ekim 2020, 09 Ekim 2020

12. **Koyuncu, F.,** Güzel, F. (2020). Investigating the effect of different activation temperature in nanoporous carbon production from industrial processed red pepper waste, Sözlü Sunum, 2nd International Eurasian Conference on Science, Engineering and Technology (EurasianSciEnTech 2020), 07 Ekim 2020, 09 Ekim 2020.

13. İnal, İ.I.G., **Koyuncu, F**. (2022). High performance electrochemical double layer capacitors derived from red pepper pulp-based microporous activated carbons, Sözlü Sunum, ICAENS 2022: 2nd International Conference on Applied Engineering and Natural Sciences, 10 Mart 2022, 13 Mart 2022.

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TEZ BENZERLİK BİLDİRİMİ FORMU

Öğrencinin Adı, Soyadı	Filiz KOYUNCU		
Öğrenci No	16803501		
Ana Bilim Dalı	Kimya		
Program Türü	Proje ☐	Yüksek Lisans ☐	Doktora ☒
Tez Danışmanı (Ünvanı, Adı, Soyadı)	Prof. Dr. Fuat GÜZEL		
(Varsa) II. Tez Danışmanı (Ünvanı, Adı, Soyadı)	-		
Tez Başlığı	Endüstriyel İşlenmiş Kırmızıbiber Atıklarından Değişik Koşullarda Üretilen Nanogözenekli Karbonlu Materyallerin Sulu Fazdan Bazı Su Kirleticilerini Uzaklaştırma ve Süperkapasitör Performanslarının İncelenmesi		
RAPOR BİLGİLERİ			
Raporlama Aşaması	Tez Savunma Sınavı Sonrası		
Sayfa Sayısı	175		
Raporlama Tarihi	25/11/2022		
Benzerlik Oranı (%)	%12		

Yukarıda bilgileri verilen tez çalışmamın toplam 175 sayfalık kısmına ilişkin, 25/11/2022 tarihinde tez danışmanım tarafından iThenticate isimli intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan intihal raporuna göre, tezimin benzerlik oranı %12 olarak tespit edilmiştir.

Uygulanan filtrelemeler:

☐Başlangıç Bölümleri (Kabul ve Onay sayfası, Teşekkür sayfası, Özet/Abstract) hariç

☒Kaynaklar hariç

☐Alıntılar hariç/dâhil

☐Diğer (Açıklayınız)

Tezimin benzerlik oranı, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İntihal Raporu Uygulama Esaslarında belirtilen üst sınır benzerlik oranını aşmamaktadır. Benzerlik oranım üst sınır benzerlik oranının altında olsa dahi aksinin tespit edilmesi durumunda her türlü yasal sorumluğu kabul ettiğimi ve hukuki sonuçlarına razı olduğumu bildirir,
gereğini arz ederim.

Öğrencinin Adı, Soyadı: Filiz KOYUNCU
Tarih:28/11/2022
İmza:

Danışman Adı, Soyadı: Prof. Dr. Fuat GÜZEL Tarih:28/11/2022	İmza:
Ana Bilim Dalı Başkanı Adı, Soyadı: Prof. Dr. Berrin ZİYADANOĞULLARI Tarih:28/11/2022	İmza: