



**T.C.
BURDUR MEHMET AKİF ERSOY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KARAMANLI (BURDUR) BÖLGESİNDE YETİŞEN
CEVİZ KABUĞU ATIĞINDAN BİYOKÖMÜR
ELDESİ VE İLAÇ KALINTISI GİDERİLMESİNDE
KULLANIMI**

Rukiye ŞENSOY

BURDUR, 2021

**T.C.
BURDUR MEHMET AKİF ERSOY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KARAMANLI (BURDUR) BÖLGESİNDE YETİŞEN
CEVİZ KABUĞU ATIĞINDAN BİYOKÖMÜR
ELDESİ VE İLAÇ KALINTISI GİDERİLMESİNDE
KULLANIMI**

Rukiye ŞENSOY

Danışman: Prof. Dr. Erdal KENDÜZLER

BURDUR, 2021

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum **“Karamanlı (Burdur) Bölgesinde Yetişen Ceviz Kabuğu Atığından Biyokömür Eldesi ve İlaç Kalıntısı Giderilmesinde Kullanımı”** başlıklı bu tezin;

- Kendi çalışmam olduğunu,
- Sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi,
- Bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi,
- Kullandığım verilerde değişiklik yapmadığımı,
- Tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını,
- Bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı,
- Bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı,

bildirir, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

25/05/2021

Rukiye ŞENSOY

TEŞEKKÜR

Bu araştırma için beni yönlendiren, karşılaştığım zorlukları bilgi ve tecrübesi ile aşmamda yardımcı olan değerli danışman hocam Prof. Dr. Erdal KENDÜZLER'e ve katkılarından dolayı Prof. Dr. Yasin ARSLAN'a, deneysel verilerin yorumlanmasında her türlü yardımı esirgemeyen değerli hocalarım Prof. Dr. Fatih Mehmet EMEN ve Prof. Dr. Fatma TOMUL'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam sırasında yardımını esirgemeyen değerli arkadaşlarım Burcu KABAK ve Dr. Diğdem TIRAK'a teşekkür ederim.

Eğitim hayatımın her aşamasında beni her anlamda destekleyen aileme sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

0652-YL-20 No`lu Proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederim.

Mayıs, 2021

Rukiye Şensoy

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
TEŞEKKÜR	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİL DİZİNİ.....	v
ÇİZELGE DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ÖZET	x
SUMMARY	xi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1. Farmasötik Bileşiklerin Sınıflandırılması	3
2.2. Yaygın Olarak Kullanılan Farmasötik Bileşikler	3
2.3. Farmasötik Bileşiklerin Atık Sulardan Giderilmesi Yöntemleri.....	5
2.4. Adsorpsiyon.....	7
2.4.1. Adsorpsiyon Türleri.....	7
2.4.2. Fiziksel Adsorpsiyon	7
2.4.3. Kimyasal Adsorpsiyon	7
2.5. Adsorpsiyon İzotermi.....	7
2.5.1. Langmuir İzotermi.....	8
2.5.2. Freundlich İzotermi	8
2.6. Adsorpsiyon Kinetiği	9
2.6.1. Sözde Birinci Derece Kinetik Model (PFO).....	9
2.6.2. Sözde İkinci Derece Kinetik Model (PSD)	9
2.6.3. Elovich Kinetik Modeli	10
2.7. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	10
2.8. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	11
2.9. Adsorbentler	12
2.10. Biyokömür.....	13
2.10.1. Biyokömürün Tanımı	14
2.10.2. Biyokömürün Özellikleri.....	15
2.11. UV-Vis Spektrofotometre	16
2.11.1. Spektroskopi	16
2.11.2. Ultraviyole ve Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisi	16
2.11.3. σ , π ve n tipi moleküler orbitallerdeki elektronların uyarılmaları	17
2.11.4. d ve f elektronları ile ilgili absorpsiyon	18
2.11.5. Lambert-Beer yasası	18
2.11.6. Spektrofotometre cihazının kısımları	20
2.11.7. UV – Vis Spektroskopisinin Uygulamaları.....	23
2.12. Literatür Çalışmaları.....	23
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	27
3.1. Materyal.....	27
3.1.1. Kullanılan Materyaller.....	27
3.1.2. Kullanılan Kimyasallar.....	28
3.2. Metotlar	28
3.2.1. Ceviz Kabuğundan Biyokömür Eldesi	28
3.2.2. Biyokömürün Karakterizasyonu.....	29

3.2.3. Biyokömür Üzerine Naproksen Adsorpsiyonu.....	30
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	32
4.1. Biyokömür Eldesi.....	32
4.2. Biyokömürlerin Karakterizasyonu	32
4.2.1. FT-IR Spektrometre.....	32
4.2.2. TG Analizi	34
4.2.3. SEM Analizi FE SEM+EDS (Nokta ve Alan	35
4.2.4. Elementel Analiz	38
4.2.5. X Işını Kırınım Desenleri (XRD)	39
4.2.6. Azot Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi.....	41
4.2.7. Adsorbentın Sıfır Yük Noktası (pH _{PZC})	42
4.3. Naproksen Adsorpsiyonu	43
4.3.1. Naproksen Giderimine Çözelti pH' sinin Etkisi	44
4.3.2. Naproksen Giderimine Temas Süresinin Etkisi	46
4.3.3. Naproksen Giderimine Adsorbent Miktarı Etkisi.....	47
4.3.4. Naproksen Derişiminin Etkisi	48
4.3.5. Naproksen Giderimine Sıcaklık Etkisi	48
4.3.6. Adsorpsiyon İzotermi.....	49
4.3.7. Adsorpsiyon Kinetiği.....	51
4.3.8. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	53
4.4. Desorpsiyon.....	54
4.5. Gerçek Örneklerde Naproksen Tayini.....	56
5. SONUÇ.....	58
KAYNAKLAR.....	62
TEZ TESLİM KONTROL LİSTESİ.....	71

ŞEKİL DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Naproksen kimyasal yapısı	5
Şekil 2.2. Biyokömür	15
Şekil 2.3. Grafitin Yapısı.....	15
Şekil 2.4. Molekülse orbitalerin elektronik enerji düzeyi diyagramı.....	17
Şekil 2.5. Lambert-Beer yasası.....	19
Şekil 2.6. Tek ışık yollu spektrofotometrenin şematik yapısı	22
Şekil 2.7. Çift ışık yollu spektrofotometrenin şematik yapısı	23
Şekil 3.1. Ceviz kabuğu ve ceviz meyvesi	28
Şekil 4.1. Piroliz sonucu elde edilen biyokömür.....	32
Şekil 4.2. Biyokömürün (A) FT-IR spektrumu ve 500 mg/L naproksene maruz bırakılmış biyokömürün FT-IR spektrumu (B)	33
Şekil 4.3. TG analiz sonuçları biyokömür (A), 500 mg/L naproksene maruz bırakılmış biyokömür (B)	34
Şekil 4.4. Biyokömür (A) ve 500 mg/L naproksene maruz bırakılmış biyokömür (B) SEM görüntüsü	36
Şekil 4.5. Biyokömürün (A) EDX sonuçları	37
Şekil 4.6. 500 mg/L naproksene maruz bırakılmış biyokömürün (B) EDX sonuçları.....	38
Şekil 4.7. Biyokömür (A) ve 500 mg/L naproksene maruz bırakılmış biyokömür (B) örneklerinin XRD desenleri.....	40
Şekil 4.8. A ve B örneklerinin azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermi	41
Şekil 4.9. Adsorbentin sıfır yük noktası (pH_{PZC}).....	43
Şekil 4.10. UV-Vis spektrofotometre cihazı	43
Şekil 4.11. Naproksen (5 mg/L) sulu çözeltisinin spektrumu	44
Şekil 4.12. Naproksen çözeltisi kalibrasyon grafiği.....	44
Şekil 4.13. Naproksen giderimine çözelti pH'sinin etkisi (25 °C, C_0 : 10 mg/L, 1g/L adsorbent, 1 h, 150 rpm).....	45
Şekil 4.14. Naproksen giderimine temas süresinin etkisi (25 °C, C_0 : 10 mg/L, 1g/L adsorbent, pH 6,74, 150 rpm).....	46

Şekil 4.15. Naproksen giderimine adsorbent miktarı etkisi (25 °C, C ₀ : 10 mg/L, 4 h, pH 6,74, 150 rpm)	47
Şekil 4.16. Başlangıç Derişiminin Adsorpsiyon Kapasitesine Etkisi (25 °C, 4 h, 2 g/L adsorbent, pH 6,74, 150 rpm)	48
Şekil 4.17. Naproksen giderimi üzerine sıcaklığın etkisi (C ₀ =25 mg/L, pH 6,74, 150 rpm, 4 h).....	49
Şekil 4.18. Farklı sıcaklıklarda biyokömür üzerine naproksen adsorpsiyon izotermi	50
Şekil 4.19. Biyokömür üzerine naproksen adsorpsiyonun temas süresinin etkisi (25 °C, C ₀ =25 mg/L, pH 6,74, 150 rpm).....	52
Şekil 4.20. Yüzde Desorpsiyon Verimliliği (C ₀ =10 mg/L, pH 6,74, 150 rpm, 4h, 25 °C, 2g/L)	55



ÇİZELGE DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Yaygın kullanılan farmasötik bileşikler	4
Tablo 2.2. Naproksen fiziksel özellikleri (Bakkal, 2006).....	5
Tablo 3.1. Adsorpsiyon süreçlerinde kullanılan parametreler	31
Tablo 4.1. Biyokömür (A) ile 500 mg/L naproksene maruz bırakılmış biyokömür (B) elementel analiz sonuçları	39
Tablo 4.2. A ve B biyokömür örneklerinin azot adsorpsiyon ve desorpsiyon mikro gözenek boyutu ile ortalama gözenek yarıçapları.....	41
Tablo 4.3. Hesaplanan Langmuir Ve Freundlich izoterm sabitleri.....	51
Tablo 4.4. Naproksen adsorpsiyonuna ait kinetik model sabitleri.....	53
Tablo 4.5. Naproksen adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler	54
Tablo 4.6. Gerçek örneklerde naproksen tayini	57

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ΔG°	: Serbest enerji değişimi
ΔH°	: Entalpi
ΔS°	: Entropi
A	: Biyokömür
AC	: Aktif Karbon
B	: 500 mg/L Naproksene Maruz Bırakılmış Biyokömür
BET	: Brunauer, Emmet ve Teller Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı
BJH	: Barrett, Joyner ve Halenda Yöntemi
DIC	: Diklofenak
EA	: Elementel Analiz
EDX	: Enerji Yayımlımlı X-Işını Analizi
FE- SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu
FT- IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GAC	: Granüler Aktif Karbon
GACN	: Aktive Edilmiş Ceviz Kabuğu
GACW	: Aktive Edilmiş Karpuz Kabuğu
IBU	: Ibuprofen
İOP	: İleri Oksidasyon Prosesleri
KET	: Ketoprofen
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
M	: Metal
MB	: Metilen Mavisi
MBR	: Membran Biyoreaktör Sistemleri
NIM	: Nimesulide
NSAID	: Steroid Olmayan Anti-Enflamatuar İlaçlar
PAC	: Toz Aktif Karbon
PET	: Polietilen teraftalat
PFO	: Söзде birinci dereceden
PhAC	: Farmasötik Aktif Bileşikler
pHpzc	: Adsorbent Sıfır Yüzey Yüğü

PSD	: Söзде ikinci dereceden
Q	: Isı
T	: Sıcaklık
TGA	: Termogravimetrik Analiz
THM	: Trihalometan
WWTP	: Atık Su Arıtma Tesisi
XRD	: X –Işını Kırınım Deseni



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Karamanlı (Burdur) Bölgesinde Yetişen Ceviz Kabuğu Atığından Biyokömür Eldesi ve İlaç Kalıntısı Giderilmesinde Kullanımı

Rukiye ŞENSOY

Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Erdal KENDÜZLER

Mayıs, 2021

Günümüzde ilaçların kontrolsüz ve sürekli kullanılması ile özellikle atık sulardaki ilaç kalıntısı görülme sıklığı artmıştır. Buna bağlı olarak atık sulardaki ilaç kalıntısı giderimi için kullanışlı ve ekonomik yöntemler geliştirilmesi zorunluluk haline gelmiştir.

Bu tez çalışmasında, Burdur ilinin Karamanlı ilçesinde yetiştirilen Çetnır cinsindeki (Junglans hindsii) ceviz meyvelerinin kabukları kullanılmıştır. Ceviz kabukları önce 700+700 °C piroliz sıcaklığında 4 h+4 h yakılarak biyokömür elde edilmiştir. Piroliz yöntemi ile elde edilen biyokömürün ve 500 mg/L naproksene maruz bırakılmış biyokömürün karakterizasyonu FTIR, TGA, SEM, EA, BJH ve XRD teknikleri kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen biyokömürler için en yüksek yüzey alanı 649 m²/g olarak belirlenmiştir.

Daha sonra elde edilen biyokömür, sularda kirletici sınıfına giren naproksen gideriminde adsorbent olarak kullanımı araştırılmıştır. Sulu çözeltilerden naproksen gideriminde kesikli adsorpsiyon yöntemi kullanılmıştır. Kesikli adsorpsiyon deneylerinde adsorpsiyonun en uygun olduğu şartları belirlemek üzere; adsorbent miktarı, analit derişimi, pH, zaman ve sıcaklık parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Belirlenen en uygun şartlar; naproksen başlangıç derişimi 10 mg/L, pH=6,74, sıcaklık 25 °C, adsorbent dozu 2 g/L, karıştırma hızı 150 rpm ve temas süresi ise 4 h olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon süreçlerinin daha iyi anlaşılabilmesi için kinetik, izoterm ve termodinamik çalışmaları yapılmıştır. Adsorpsiyon sürecinin yalancı ikinci dereceden kinetik modeline ve Freundlich izotermine uygun olduğu görülmüştür. 25, 40 ve 55 °C'da hesaplanan $\Delta G < 0$ ve $\Delta H < 0$ değerleri biyokömür yüzeyine naproksen adsorpsiyonun kendiliğinden ve ekzotermik olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: adsorpsiyon, biyokömür, naproksen giderimi, ceviz kabuğu

Hazırlanan bu Yüksek Lisans tezi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından 0652-YL-20 proje numarası ile desteklenmiştir.

SUMMARY

M. Sc. Thesis

Obtaining Biochar From Walnut Shell Waste Growing In Karamanlı (Burdur) Region and Its Use For Removing Drug Residue

Rukiye ŞENSOY

**Burdur Mehmet Akif Ersoy University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry**

Supervisor: Prof Dr. Erdal KENDÜZLER

May, 2021

Nowadays, the frequency of drug residue in wastewater has increased with the uncontrolled and continuous use of drugs. Accordingly, it has become a necessity to develop useful and economical methods for the removal of drug residues in wastewater.

In this thesis, the shells of walnut fruits of the *Çetnır* genus (*Junglans hindsi*) grown in the Karamanlı district of Burdur province were used. Biochar was obtained by first burning walnut shells at 700+700 °C pyrolysis temperature for 4 h+4 h. The characterization of biochar obtained by pyrolysis method and biochar exposed to 500 mg / L naproxen was performed using FTIR, TGA, SEM, EA, BJH and XRD techniques. The highest surface area for the obtained biochars was determined as 649 m²/g.

Later, the obtained biochar was investigated as an adsorbent in the removal of naproxen, which is classified as a pollutant in water. Batch adsorption method was used in the removal of naproxen from aqueous solutions. In order to determine the conditions in which the adsorption is optimal in batch adsorption experiments; adsorption amount, naproxen concentration, pH, time and temperature optimizations were examined. Optimum conditions; the initial concentration was found to be 10 mg/L, pH = 6.74, temperature 25 °C, adsorbent dose 2 g/L, mixing speed 150 rpm and contact time 4 h. Kinetic, isotherm and thermodynamic studies have been carried out in order to better understand the adsorption processes. The adsorption process was found to be suitable for pseudo-second order kinetic model and Freundlich isotherm. The negative value of Gibbs free energy change and negative enthalpy change calculated at 25, 40 and 55 °C indicate that naproxen adsorption to the biochar surface is spontaneously and exothermic.

Keywords: adsorption, activated carbon, naproxen removal, walnut shell

The present M.Sc. Thesis was supported by Scientific Research Projects Under the Project number of 0652-YL-20.

1. GİRİŞ

Diklofenak, naproksen, ibuprofen vb. ilaçlarında içinde bulunduğu Steroid Olmayan Antiinflatuar İlaçlar (NSAID), dünyada ağrı ve iltihabı tedavi etmek için yaygın olarak kullanılan ilaç grubudur (Tu vd., 2019). Bu ilaç grubu reçetesiz olarak kolayca temin edilmesinden dolayı çevreyi hızlı ve kontrolsüz bir şekilde kirleten farmasötik bileşiklerin başında gelir (Wieszczycka vd., 2017). NSAID sınıfına ait naproksen, eklem iltihabı, dejeneratif eklem hastalığı, akut gut ve adet ağrıları gibi birçok hastalığın tedavisinde yaygın olarak kullanılmakta olan bir ağrı kesicidir (Afkhami vd., 2015, Madikizelaa vd., 2016). Naproksen gibi farmasötik bileşiklerin, su ve toprakta uzun süreli birikmeleri, zehirli etkilere sebep olmaktadır. Son yıllarda, farmasötikler yeraltı suyu, yüzey suyu ve atık sularda görülmüştür. Bu durum canlılar için tehlikelidir (Kurtulbaş vd., 2017). Bu sebeple naproksen ve diğer ilaç kalıntılarının sulardan uzaklaştırılması önemli bir konudur ve literatürde bu konuyla ilgili farklı metotlar kullanılmaktadır.

Son zamanlarda farmasötik bileşiklerin kullanımlarının giderek artması sonucunda bu bileşikler önemli kirleticiler sınıfına dahil edilmiştir. 1990'lerden itibaren sularda bulunan farmasötik kalıntılarının mg/L ve ng/L düzeyinde tespit ve tayininde kullanılabilecek yeni teknolojiler geliştirilmiştir (Balcı vd., 2010).

Sucul ortamlardaki antibiyotik kalıntılarının nitrifikasyon ve denitrifikasyon yapan bakterileri yok ettiği düşünülmektedir (Sönmez vd., 2012). Mikrokirleticilerin düşük derişimlerinin bile sudaki canlıların sinir sistemlerine zarar verdiği ve büyümelerini engellediği bilinmektedir. Bu kirleticiler sulama yoluyla toprakta birikebilmekte ve bu topraklarda yetişen bitkiler vasıtasıyla insan sağlığını olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Sucul ortamlarda 10 µg/L ile 169 mg/L derişim aralığında bulunan farmasötik bileşiklerden olan ibuprofen toksik maddeler sınıfında yer almaktadır (Eren vd., 2018). Naproksen son zamanlarda atık sularda 0,1-2,6 mg/L, yüzey sularında ise 0,01-0,1 mg/L derişim aralığında tespit edilmiştir (Özcan ve Saloğlu, 2019).

Farmasötik bileşiklerin sucul ortamlardan gideriminde birçok farklı yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemlere biyolojik bozunma, membran biyoreaktör, pıhtılaşma–topaklanma, fotokataliz, elektrokimyasal oksidasyon, ozonlama, biyokatalitik bozunma ve adsorpsiyon örnek olarak verilebilir. Bu yöntemler içinde adsorpsiyon yöntemi, yüksek verimlilik, daha az maliyet ve yan ürünler bakımından üstün bir yöntemdir.

Adsorpsiyon süreçlerinde en önemli noktalardan biri adsorbent seçimidir. Adsorbentler yüksek yüzey alanı, yüksek kimyasal direnç, gözeneklerinin büyüklüğü, düşük maliyet, yenilenebilirlik ve yüksek afinite gibi özelliklere sahip olmalıdır (Niazi ve ark.,2018). Tarımsal atıklar, kolay bulunması, yapısının gözenekli olması ve karbon içeriğinin yüksek olması gibi sebeplerle düşük maliyetli adsorbent kaynaklarıdır (Changmai vd., 2018).

Çeşitli adsorbentler içinde biyokömür farmasötik bileşiklerin adsorpsiyonunda kullanılabilir iyi bir malzeme olduğu bilinmektedir (Tomul vd., 2020). Ancak günümüzde endüstriyel olarak kullanılan ticari biyokömürlerin yüksek maliyetli olmaları bu malzemenin yerine alternatif malzemeler üretilmesi gerekliliğini ortaya çıkarmıştır. Bu nedenle çeşitli tarımsal atık ürünlerden istenilen amaca yönelik farklı özelliklerde biyokömür üretimi hem maliyet açısından hem de atık yönetimi açısından üstünlük sağlamaktadır.

Bu tez kapsamında Burdur ili Karamanlı ilçesinde yetiştirilen Çetnır cinsi ceviz meyvelerinin kabukları kullanılmıştır. Ceviz kabukları önce farklı piroliz sıcaklıklarda yakılarak biyokömür elde edilmiştir. Daha sonra elde edilen biyokömür, sularda kirletici sınıfına giren naproksen gideriminde adsorbent olarak kullanımı araştırılmıştır. Deneysel çalışmalarda sulu çözeltilerden naproksen gideriminde kesikli adsorpsiyon yöntemi kullanılmıştır. Piroliz yöntemi ile elde edilen biyokömürün ve 500 mg/L naproksene maruz bırakılmış biyokömürün karakterizasyonu FTIR, TGA, SEM, EA, BJH ve XRD teknikleri kullanılarak yapılmıştır. Adsorbent miktarı, pH, sıcaklık, temas süresi, karıştırma hızı, analit derişimi gibi değişkenler incelenerek en uygun adsorpsiyon koşulları belirlenmiştir. Belirlen en uygun koşullarda elde edilen denge verilerinin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygunluğu araştırılmıştır. Adsorpsiyon işlemine ait kinetik modelin belirlenebilmesi için deneysel veriler kullanılarak yalancı birinci derece kinetik model, yalancı ikinci derece kinetik model ve Elovich modeli uygulanarak, model sabitleri ve korelasyon katsayıları hesaplanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

Farmasötik aktif bileşikler (PhAC) insan sağlığını iyileştirmek ve refahını arttırmak için oluşturulan kimyasal kararlı bileşiklerdir. Son zamanlarda çok düşük PhAC derişimleri bile çevrede olumsuz sonuçlar göstermektedir. PhAC'lerin hem insanlar hem de hayvanlar tarafından tüketimindeki artış, ekosistemlerdeki varlıklarında bir artışa neden olmuştur.

Spesifik olarak, su ortamlarında PhAC varlığı, atık su arıtma tesislerinden (WWTP'ler) çıkan atıklardan kaynaklanmaktadır (Facundo vd., 2019).

2.1. Farmasötik Bileşiklerin Sınıflandırılması

İlaçlar bitkisel, hayvansal, kimyasal ve mineral kaynaklı olabilir. Farmasötik bileşikler doğal kaynaklardan üretilebildiği gibi kimyasal olarak da sentezlenebilmektedir. Önemli hastalıkların teşhis ve tedavisinde bitkilerden elde edilen farmasötik bileşikler yoğun bir şekilde kullanılsada, bilim dallarının gelişmesiyle birlikte az bulunan etken maddeler laboratuvarlarda sentezlenmektedir. İlaçlar; etken maddelerine, kullanım alanlarına, üretimlerine göre; analjezik, antialarjik ve antibiyotik gibi sınıflara ayrılır. Antibiyotikler, antideprasanlar, analjezikler, antipiretikler, kan lipit regülatörleri, gebeliği önleyici ilaçlar ve kemoterapi ilaçları yaygın olarak kullanılan farmasötik bileşiklerdir (Harputgil, 2018).

2.2. Yaygın Olarak Kullanılan Farmasötik Bileşikler

Yaygın olarak karşımıza çıkan Farmasötik bileşikler Tablo 2.1'de gösterilmiştir (Erdem,2020)

Tablo 2.1. Yaygın kullanılan farmasötik bileşikler

FARMASÖTİK BİLEŞİĞİN GRUBU	FARMASÖTİK BİLEŞİĞİN ADI
ANALJEZİKLER (Steroidal olmayan anti-enflamatuar İlaçlar)	Diklofenak Naproksen Ketoprofen İbuprofen Asetilsalisilik asit Parasetamol/Asetaminofen
ANTİBİYOTİKLER	Eritromisin Siprofloksasin Tetrasiklin Sülfametoksazol Trimetoprim
ANTİEPİLEPTİKLER (Sinir sistemini etkileyen ilaçlar)	Karbamazepin Diazepam Fluoksetin
LİPİD DÜZENLEYİCİLER	Klofibril asit Gemfibrozil Bezafibrat
ANTİHİPERTANSİFLER	Atenolol Metoprolol Propranolol
HORMONLAR	Estron 17β-estradiol Etinilestradiol
X-RAY KONTRAST	Diatrizoat İopamidol İopromid

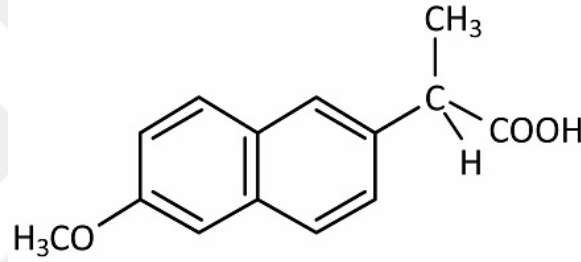
Naproksen (C₁₄H₁₄O₃) iltihap giderici bir ilaçtır. Ağrı kesici ilaçlar içerisinde aspirin, profenler ve asetaminofenden sonra en yaygın kullanılan ilaçlardan biridir. Naproksen

kullanımı sonucunda mide kanaması, baş ağrısı, baş dönmesi, uyuşukluk, terleme, depresyon gibi yan etkiler görülebilmektedir (Bakkal, 2006). Naproksenin fiziksel özellikleri Tablo 2.2’de verilmiştir.

Tablo 2.2. Naproksen fiziksel özellikleri (Bakkal, 2006)

Kaynama noktası	153 °C
Suda çözünürlüğü	15,9 mg/L (25 °C)
Buhar basıncı	$1,89 \times 10^{-6}$ mmHg (25 °C)
pKa	4,15

Naproksenin kimyasal yapısı Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Naproksen kimyasal yapısı

2.3. Farmasötik Bileşiklerin Atık Sulardan Giderilmesi Yöntemleri

Atık su arıtım tesislerinde filtrasyon, çökeltme, biyolojik arıtım gibi yöntemler kullanılmaktadır. Farmasötik bileşiklerin atık sulardan giderimi, ilaçların farklı özellikleri nedeniyle oldukça zordur. Basit arıtım yöntemleriyle farmasötiklerin atık sulardan uzaklaştırma verimi oldukça düşüktür. Bu yüzden farklı arıtım yöntemlerinin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmuştur (Harputgil, 2018). En sık tercih edilen arıtım yöntemleri aşağıda özetlenmiştir.

Son yıllarda gelişen ozonizasyon, pahalı ve daha fazla enerji gerektiren bir yöntemdir. Bu yöntemde atık sulardan farmasötik bileşiklerin gideriminde yüksek verim elde edilsede, yüksek kimyasal oksijen kullanımı dezavantajlarından (Harputgil, 2018).

Fotoliz, ışık ile kimyasal bileşiklerin parçalanmasıdır. Fotoliz, yöntemi pH ve su sertliğine çevresel koşullara göre değişebilir. Özellikle antibiyotikler ışığa duyarlıdır ve ışık etkisiyle kimyasal yapıları bozulur (Şirazi, 2020).

İleri Oksidasyon Proseslerinde (İOP) kirleticilerin sucul ortamdan uzaklaştırılmasında radikaller kullanılır (CH_3 . Radikali, OH. Radikali vb) . Kirleticiler radikal saldırılarıyla parçalanır. Bu yöntem atık sulardan birçok farmasötik bileşiğin gideriminde oldukça yüksek verim göstermiştir. İOP süreçleri bileşiklerin kolaylıkla parçalayabilmesine karşın, yüksek enerji tüketimi ve bozulma sonucu oluşabilecek toksik maddelerden dolayı oksidasyon sonucu ek işlemler gerektirebilmektedir (Arıman vd., 2018).

Farmasötik bileşiklerin, mikroorganizmalar etkisiyle daha basit ve daha az toksik maddelere ayrışması işlemine biodegrasyon denir. Farmasötikler sularda kolayca parçalanamaz. Birçok antibiyotiğin aerobik şartlar altında biyolojik olarak bozulmadığı yapılan testlerde görülmüştür. Tiamfeniko, doksisisiklin, ampisilin ve oksitetrasiklin biyodegrasyonu kayda değer ölçüdeyken, josamisin biyolojik olarak parçalanmaz (Erdem, 2020).

Membran Biyoreaktör Sistemleri (MBR), biyolojik arıtım ile membran prosesler birleştirilerek membran biyoreaktörler elde edilmiştir. Diğer arıtım yöntemlerine göre üstünlüğü olan membran biyoreaktör yöntemi arıtımda önemli bir yere sahiptir. Biyodegrasyon yöntemiyle sucul ortamlardan ayrılamayan birçok atık membran biyoreaktör yöntemi ile yüksek verimde ayrılabilir. Membran biyoreaktör sistemlerinde aktif toz karbon kullanılarak arıtımda çok daha yüksek verim elde edilebilmektedir. Yapılan arıtımlarda atık sularda kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) gideriminde %80-98 verime ulaşılmıştır (Gürel vd., 2011).

Farmasötik bileşiklerin sucul ortamlardan giderilmesinde adsorpsiyon yöntemi sıklıkla kullanılmaktadır. Adsorpsiyon yönteminde kullanılan biyokömür (aktif kömür, AC) birçok mikrokirleticilerin gideriminde %90'dan fazla verim elde edilmiştir. Adsorblanan maddenin (adsorbat) aromatik, alifatik oluşu, fonksiyonel grupları, molekül boyutu ve pKa gibi özelliklerine göre veya adsorbent yüzey kimyası ve alanı, gözenek boyutu gibi özelliklerine göre granüler biyokömür (GAC) ve toz biyokömür (PAC) yaygın olarak kullanılmaktadır. Su arıtımında birçok yöntem bulunmasına rağmen, adsorpsiyon yöntemi, düşük maliyet, atık sulardan farmasötik bileşiklerin gideriminde yüksek verim, bu yöntemin diğer yöntemlere göre uygulanmasının daha basit olması ve toksik maddelerden etkilenmemesi gibi avantajları nedeniyle sucul ortamlardan mikrokirleticilerin giderilmesinde yaygın olarak tercih edilmektedir. Biyolojik olarak parçalanamayan organik bileşiklerin atık sulardan giderilmesinde adsorbent olarak PAC'la, kolay bulunabilirliği ve iz organik maddelerin bulunduğu kullanılabildiği gibi özelliklerinden dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır. GAC'lar, atık su arıtımında, sucul ortamlardaki biyolojik olarak

parçalanması zor olan organik maddelerin giderilmesinde adsorbent olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. GAC'ların yüzey alanının büyük olması nedeniyle adsorpsiyon verimi yüksektir. Bu nedenle ilaç ve gıda endüstrisinin atık sularının arıtımında kullanılır (Şirazi, 2020).

2.4. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, iki madde arasındaki derişimin artması ya da başka bir tanımla moleküllerin çekme kuvvetlerine bağlı olarak yüzeyle birleşmesidir. Yüzeye tutulan maddeye 'adsorbat' denir. Yüzeyinde tutan maddeye 'adsorbent ya da adsorban' denir. Adsorbat sıvı veya gaz olabileceği gibi, adsorbent katı ya da sıvı olabilir. Adsorbentler doğal ve yapay adsorbentler olarak sınıflandırılabilirler (Hamutoğlu vd., 2012).

2.4.1. Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon, adsorbe edilen türün adsorbent yüzeyinde tutulmasını sağlayan kuvvet çeşitlerine göre "fiziksel adsorpsiyon" ve "kimyasal adsorpsiyon" olmak üzere ikiye ayrılır.

2.4.2. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda adsorbatın adsorbente tutunmasını sağlayan zayıf etkileşimlerdir. Adsorbat adsorbent yüzeyinde birikerek bir tabaka oluşturur. Bu tutunmada elektrostatik kuvvetler etki eder. Fiziksel adsorpsiyon düşük sıcaklıklarda olur ve genellikle tersinirdir. Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı ya da tek tabakalı olabilir. (Okuş, 2018).

2.4.3. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda, adsorbat kimyasal bağ ile adsorbente bağlanır. Yüksek sıcaklıkta kimyasal adsorpsiyon daha hızlı olur. Genellikle tersinmezdir. Kimyasal adsorpsiyon tek tabakalıdır. Adsorpsiyon sonucunda adsorplanan maddenin ve adsorbent yapısı değiştiği için desorpsiyonu zordur. Açığa çıkan enerji 10-50 kcal/mol dur. Kimyasal adsorpsiyon hızı fiziksel adsorpsiyona göre daha yavaştır (Balcı, 2018).

2.5. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, sıcaklık sabit tutulduğunda adsorbentlerin denge performansını tanımlar. Adsorbe edilen türlere, adsorbatlara, adsorbentlere ve pH, iyonik güç ve sıcaklık dahil olmak üzere çözeltinin çeşitli fiziksel özelliklerine bağlıdır. Genel olarak adsorpsiyon izotermi, adsorbat ve adsorbent arasında yeterli bir süre temas olduğunda oluşturulur; burada arayüz derişimi, yığın çözeltide bulunan adsorbat derişimi

ile dinamik dengede olmalıdır. Adsorpsiyon izotermi genellikle endüstriyel adsorpsiyon işleminin yanı sıra gözenekli katıların karakterizasyonu için kullanılır. Adsorbent üzerine ne kadar adsorbat adsorbe edildiği ile sabit sıcaklıktaki basınç (gaz durumunda) veya derişim (sıvı olması durumunda) arasındaki bir eğriyi göstermek, izoterm modellerini temsil edebilir. Genel olarak, genel adsorpsiyon davranışının tahmini, izoterm verilerinin alternatif bir matematiksel yaklaşım olarak doğrusal analiz ile modellenmesiyle yapılabilir. Ayrıca adsorpsiyon izoterm modelleri, hem denge verilerini hem de adsorpsiyon özelliklerini dikkate alarak kirleticiler ve adsorbent malzemelerin etkileşim mekanizmalarını tanımlar. Langmuir ve Freundlich, izoterm modelleri yaygın olarak kullanılmaktadır (Mohammad vd., 2020).

2.5.1. Langmuir İzotermi

Langmuir izoterm modeli, adsorpsiyon denge verilerini modellemek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu izoterm, adsorbatın homojen bir adsorbent yüzey üzerine tek tabakalı adsorpsiyonunu ifade eder. Langmuir izoterminin sabitleri, adsorbent maksimum kapasitelerini ve yüzey özelliklerini başarıyla tanımlayabilen belirli fiziksel anlamlara sahiptir (Goa vd., 2018).

Langmuir izotermi Eşitlik 2.1’de gösterilmiştir.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.1)$$

q_e: Adsorbent birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_m: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

K_L: Langmuir sabiti (L/mg)

C_e: Dengede sıvı fazdaki adsorbat derişimi (mg/L)

2.5.2. Freundlich İzotermi

Freundlich izoterm modeli, heterojen yüzeylerde ve çok tabakalı adsorpsiyon için uygun olduğu düşünülmektedir (Yong vd., 2006). Freundlich izotermine göre çözeltilerin adsorpsiyonu için Eşitlik 2.2’de türetilmiştir.

$$q_e = K_F C_e^n \quad (2.2)$$

K_F : Freundlich izoterm sabiti

n: Adsorpsiyon şiddetini gösteren parametre

2.6. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, hem difüzyon kontrollü süreçlerin hem de kimyasal olarak aktive olan etkileşimlerin rol oynayabileceği oldukça karmaşık bir süreçtir. Yığın haldeki difüzyon kontrollü süreçler çok hızlıdır. Bununla birlikte, kimyasal etkileşimlerle ilişkili aktivasyon enerjisi ve desorpsiyon süreçlerinin, film difüzyonunun ve parçacık içi difüzyonun katkıları, adsorpsiyon oranlarını önemli ölçüde yavaşlatabilir. Adsorpsiyon ve adsorpsiyon kinetiğini tanımlayan gerçekçi modeller geliştirmek veya karşılaştırmak için çok sayıda girişimde bulunulmuştur. Ampirik formüller, karmaşık adsorpsiyon işlemlerinin kinetiğini tanımlamak için sıklıkla benimsenmiştir. Kolloid sistemlerde adsorpsiyon kinetiğinin karakterizasyonu için sözde birinci dereceden (PFO) ve sözde ikinci dereceden (PSO) modeller sıklıkla uygulanmaktadır. Prensipten olarak, bu modeller matematiksel olarak birinci ve ikinci derece reaksiyon kinetiğine dayanan standart modellerle aynıdır. 'Sözde' adı modellerin homojen reaksiyonların kinetiğine atıfta bulunmadığını belirtir. Lagergren'in modeli, sıvı-katı ara yüzey sınırındaki kütle transferinin doğrusal bir itici gücünü dikkate alır (Bujdak, 2020).

Burada sözde birinci dereceden (PFO) ve sözde ikinci dereceden (PSO) modeller ve Elovich modelinden bahsedilecektir.

2.6.1. Sözde Birinci Derece Kinetik Model (PFO)

Sözde Birinci Derece Kinetik Model (PFO) Eşitlik 2.3 ile tanımlanır (Tomul vd., 2020).

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.3)$$

q_t : Herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı (mg/g)

k_1 : Birinci derece adsorpsiyon hız sabiti (min^{-1})

2.6.2. Sözde İkinci Derece Kinetik Model (PSD)

Sözde ikinci derece kinetik model Eşitlik 2.4 ile gösterilmiştir (Tomul vd., 2020).

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (2.4)$$

k_2 : Sözde ikinci derece adsorpsiyon hız sabiti ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

q_e : Denge de absorplanan madde miktarı (mg/g)

q_t : Herhangi bir t anında absorplanan madde miktarı (mg/g)

2.6.3. Elovich Kinetik Modeli

Elovich kinetik modelin denklemleri Eşitlik 2.5 ile verilmiştir (Tomul vd., 2020).

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t) \quad (2.5)$$

α : Başlangıç adsorpsiyon hızı ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

β : Desorpsiyon sabiti (g/mg)

q_t : Adsorbent üzerine adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

2.7. Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik, fiziksel ya da kimyasal değişim sırasındaki sistemde iç enerji, entalpi, entropi ve gibbs serbest enerji değişimlerini ve bunların reaksiyon şartlarına nasıl bağlı olduğunu inceler. Özellikle entropi tepkimelerin istemliliği ve denge hakkında bilgi verir. Termodinamik denge halindeki sistemlerle ilgilenmektedir (Kayacan, 2007).

Entalpi (ΔH°), sabit basınçtaki sistemde enerji değişimidir. Sabit basınçta sisteme verilen ısı, iç enerjinin artması ve ortama yapılan işe harcanır. Entalpi termodinamiğin birinci yasasından bağımsızdır. Entalpi fonksiyonu değişkenlerin (sıcaklık ve basınç) değişim sırasına bağlı değildir. Değişkenlerin ilk ve son haline bağlıdır. İlk ve son haldeki entalpi değişimi entalpi ile verilir (Öztürk, 2014).

Entropi (ΔS°), sistemin düzensizliğinin bir ölçüsüdür. Entropi, S ile gösterilir, bir hal fonksiyonudur. İki hal arasındaki entropi değişimi ΔS° ile gösterilmektedir. ΔS° ısı (Q) ve sıcaklık (T) değerine bağlıdır. Entropi mutlak olarak belirlenebilir (Öztürk, 2014). Sistemde düzensizlik arttıkça entropi artar. Adsorpsiyonda daha düzenli bir hale geçiş olduğundan entropi azalır.

Serbest enerji değişimi (ΔG°), sabit sıcaklık ve basınçta entalpi ve entropinin birlikte değiştiği olaylarda entalpi azalırken entropi artıyorsa olay kendiliğinden gerçekteşir. Entropi artı, eksi ve sıfır olabilir. Basıncı ve sıcaklığı sabit tutulan olaylarda entalpi, entropi ve sıcaklığa bağlı olan serbest enerji değişimi, serbest entalpi fonksiyonudur. Josiah Williard Gibbs tarafından tanımlandığı için Gibbs enerjisi olarak da ifade edilmektedir. ΔG° nin işaretinin eksi olması olayın kendiliğinden olma eğiliminin ölçüsüdür (Öztürk, 2014).

Entalpi pozitif ise adsorpsiyon endotermiktir. Gibbs serbest enerjinin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu gösterir. Adsorpsiyonun gerçekteştirilebildiği ΔS° ve ΔG° negatif olması ile mümkündür. Entropinin pozitif değerleri katı-çözelti ara yüzeydeki düzensizliğin artışını gösterir (Öztürk, 2014).

Enerjinin tamamı entalpi (H), kullanılan serbest enerji (G), kullanılmayan enerji entropi (S) ve sistemin sıcaklığı (T) arasındaki ilişki Eşitlik 2.6'da verilmiştir (Kayacan, 2007).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (2.6)$$

ΔG° : Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol)

ΔH° : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS° : Entropi değişimi (kJ. mol⁻¹K⁻¹)

T: Mutlak sıcaklık (K)

R: Gaz sabiti (J.mol⁻¹K⁻¹)

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (2.7)$$

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (2.8)$$

Eşitlik 2.8 denklemini kullanarak, 1/T ye lnK_c karşı grafiğe geçirilirse, doğrunun eğiminden entalpi (ΔH°) ve kaymadan entropi (ΔS°) bulunur (Kayacan, 2007).

2.8. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyona etki eden faktörler bazıları; pH, sıcaklık, nem, modifikasyon, karıştırma hızı, adsorbent tanecik boyutu ve denge süresidir.

pH: Ortamın pH'si adsorplayan ve adsorplanan maddenin yapısını değiştiren en önemli etkidir. Genellikle asidik ortamlarda adsorbent yüzeyi pozitifdir. Bu nedenle negatif yüklü iyonların adsorpsiyonu daha fazla olmaktadır. Yüksek pH lerde ise adsorbent yüzeyi negatif yükükle yüklendiğinden pozitif iyonların adsorpsiyon verimi daha yüksektir. Ayrıca, adsorplanan madde moleküllerinin duyarlı olduğu pH lerde adsorpsiyon verimi en yüksek olduğundan adsorpsiyona etki eden en önemli faktörlerden biri pH dir (Türkyılmaz, 2011).

Sıcaklık: Adsorpsiyon işlemi genellikle ısı veren bir olaydır. Bu sebeple düşük sıcaklıklarda adsorpsiyon verimi yüksektir. Ortaya çıkan ısı genellikle fiziksel adsorpsiyon işleminde kristalizasyon ve yoğunlaşma ısısı seviyesindedir. Kimyasal adsorpsiyonda ise reaksiyon ısısı miktarındadır. (Obay, 2005). Bazen de sıcaklığın artmasıyla yüzey alan artar, bu da adsorpsiyon verimini artırır. Ancak çok yüksek sıcaklıklarda (300 °C ve daha yüksek sıcaklıklar) adsorbent yapısı bozulabilir (Türkyılmaz, 2011).

Nem: Nem adsorbentın yüzeyindeki su molekülleridir ve adsorpsiyon verimini, adsorbentın yüzey alanını azalttığı için düşürür (Türkyılmaz, 2011).

Modifikasyon: Adsorbent yüzeyine farklı maddelerin bağlanmasıyla adsorbent yüzeyinde değişiklik meydana getirilerek, adsorpsiyon verimi artabilir veya azalabilir (Türkyılmaz, 2011).

Karıştırma Hızı: Karıştırma hızı arttıkça adsorbent ile adsorplanan maddenin çarpışma ihtimali artar. Bundan dolayı adsorpsiyon verimi artar (Türkyılmaz, 2011).

Adsorbent Tanecik Boyutu: Adsorpsiyon işlemi yüzey ile ilgili bir olaydır. Adsorbentın tanecik boyutu küçüldükçe yüzey alanı arttırdığı için adsorpsiyon miktarı artar (Demir, 2019).

Denge Süresi: Adsorpsiyonun maksimum verimde gerçekleştiği süre, adsorpsiyon denge zamanı olarak da tanımlanır (Demir, 2019).

2.9. Adsorbentler

Tüm katılar düşük de olsa adsorplama kapasitesine sahiptir. Adsorplama yeteneği fazla olan bazı katılar biyokömür, zeolit, kil, kömür, silika jel, metal oksit, yapay zeolit, karbon nanotüpleridir. Adsorplama gücü yüksek katılar geniş yüzey alanına ve gözenekli yapıya sahiptir. Gözenek boyutu, adsorbent ve aktivasyon şartlarına göre farklılık gösterir (Balcı, 2018). Gözenekler ortalama genişlik ve büyüklüklerine göre sınıflandırılırlar. Ortalama gözenek çapı 2 nm'den küçük olanlara mikrogözenek, 2 ile 50 nm arasında olanlara mezogözenek ve 50 nm'den büyük olanlara makrogözenek denir. Gazlar ve uçucu

bileşiklerin adsorpsiyonunda daha çok mikrogözenekler etkinlik gösterir. Sıvı maddelerde ise mezogözenekler daha fazla etkinlik göstermektedir.

Endüstride farklı amaçlar için çeşitli adsorbentler kullanılmaktadır. Adsorbentler genel olarak ikiye ayrılır. Doğal adsorbentler (kömür, kitosan, zeolit, kil, selüloz gibi) ve sentetik adsorbentler (biyokömür, aktif alümina, silika jel gibi).

Doğal adsorbentler, kolay elde edilebilen düşük maliyetli maddelerdir. Örneğin doğal adsorbent olan kömür, yeraltında bitki ve hayvan atıklarının çok uzun sürede sıcaklık ve basınç etkisiyle değişime uğraması sonucu oluşur. Doğada bol miktarda bulunan kömür, ağır metal gideriminde etkin olan doğal bir adsorbenttir. Biyolojik bir adsorbent olan kitosan ağır metallerin kazanımında kullanılır.

Sentetik adsorbentler, doğal adsorbentlere göre daha maliyetli ve kullanım alanlarına göre istenilen özelliklerde üretilen maddelerdir. Endüstride en yaygın olarak kullanılan sentetik adsorbentlerin başında biyokömür gelir. Silika jellerde endüstride yaygın olarak kullanılan uzun ömürlü bir adsorbenttir. İçme suyu arıtımında kullanılan kuvvetli asidik kation değiştirici özelliği olan reçinelerde başka bir sentetik adsorbent çeşididir (Venedik, 2017).

2.10. Biyokömür

Biyokömür, birçok alanda özellikle adsorpsiyon süreçlerinde yaygın olarak kullanılır. Bu yüzden biyokömür üzerine birçok çalışma mevcuttur (Özçiftçi, 2019). Günümüzdeki biyokömürler biyokütle, kömür, linyit gibi doğal hammaddelerden üretilmektedir. Bu hammaddelerde karbon oranı yüksektir. Biyokömürün adsorpsiyon kapasitesi üretildiği hammaddeye, yapılan modifikasyon işlemlerine bağlı olarak değişmektedir (Yusifli, 2019). Biyokömürün bir kimyasal formülü yoktur. Biyokömür üretiminde daha çok maliyeti az, düşük karbon ve kül oranına sahip biyokütleler tercih edilmektedir (Özkılınç, 2019).

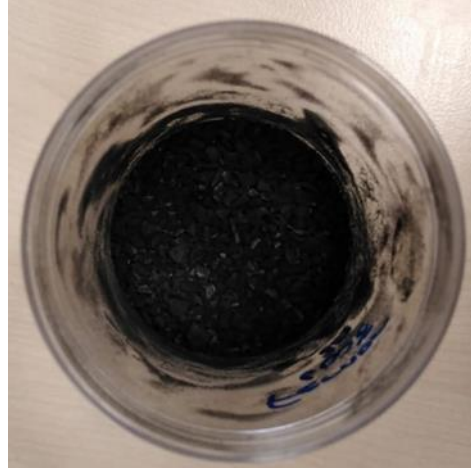
Biyokömürün insanlık tarihindeki varlığı, zaman içinde o kadar geriye uzanır ki, kökenini tam olarak bilinmemektedir. Kaydedilen ilk vaka, hem Mısırlılar hem de Sümerlerin bronz üretiminde bakır, çinko ve kalay cevherlerinin azaltılması için ve ayrıca dumansız yakıt olarak odun kömürü kullandıkları MÖ 3750'ye kadar uzanır. Karbonun tıbbi kullanımının ilk kanıtı, MÖ 1550 tarihli bir papirüs belgesinde Thebes'de (Yunanistan) bulundu. Daha sonra Hipokrat (yaklaşık MÖ 400), kötü tadı ve kokuyu ortadan kaldırmak ve epilepsi, kloroz ve şarbon gibi çeşitli hastalıkları önlemek için tüketimden önce suyun odun kömürü ile filtrelenmesi gerektiğini tavsiye etti. Biyokömürlerin bir gaz fazı adsorbenti

olarak bildirilen ilk uygulaması, Dr. DM Kehl'in kangrenden kaynaklanan kokuları azaltmak için odun kömürü uyguladığı 1793 yılında gerçekleşti. Biyokömürün endüstriyel sektördeki ilk uygulaması, şeker üretim endüstrisinde renk giderici ajan olarak kullanıldığı 1794 yılında İngiltere'de olmuştur. Biyokömürün ilk büyük ölçekli gaz fazı uygulaması 19. yüzyılın ortalarında gerçekleşti. 1854'te Londra Belediye Başkanı, kötü kokuları gidermek için tüm kanalizasyon havalandırma sistemlerine odun kömürü filtrelerinin yerleştirilmesini emretti. 1872'de kimya endüstrisinde cıva buharlarının solunmasını önlemek için karbon filtreli gaz maskeleri kullanıldı.

XX. yüzyıl boyunca modern toplumun hızlı gelişimi, su kaynakları, temiz gaz uygulaması, hava kalitesi kontrolü, enerji depolama ile ilgili daha katı çevresel düzenlemeler nedeniyle, özellikle geçen yüzyılın ikinci yarısında, hızla artan biyokömür üretimini ve kullanımını teşvik etti. Ek olarak, petrolden elde edilen ürünlerin değiştirilmesinin yanı sıra, çeşitli tarımsal endüstriyel atıklar için alternatif bir kullanım arayışı, bu odunsu selüloziklerin kullanımını önermiştir. Bu anlamda, odun ve hindistancevizi kabuklarının, biyokömürün büyük ölçekli sentezinin en yaygın öncüleri olduğu ve yılda 300 000 tondan fazla küresel üretim sağladığı bilinmektedir. Ancak bu, 2015 yılında tüketilen 12 804 000 tonluk biyokömür gibi dünya çapındaki talebin sadece küçük bir kısmıdır (Gonzalez-Garcia, 2018).

2.10.1. Biyokömürün Tanımı

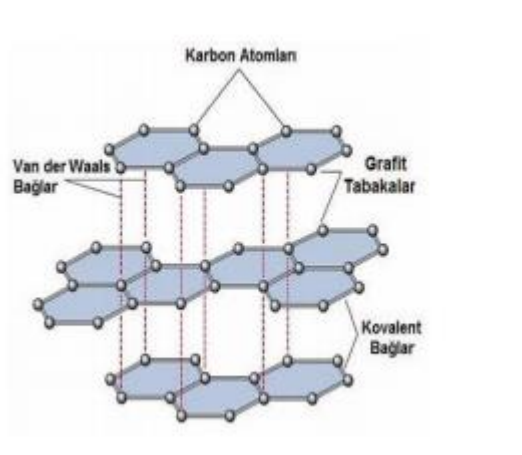
Yüksek karbon içeriğine sahip kömür, polimer ve biyokütle gibi başlangıç maddelerinin fiziksel ya da kimyasal aktivasyon yöntemiyle yüksek sıcaklıklarda karbon içeriğinin artırılmasıyla elde edilen, yüksek yüzey alanı ve gözenekliliğe sahip adsorbent katı maddeye biyokömür denir (Taş, 2017). Biyokömürün geniş yüzey alanı, mikro gözenek yapısından dolayı adsorpsiyon süreçlerinde kullanılır. Biyokömürün gözenek çapı 3 Å ile 1000 Å arasında olabilmektedir. Gözenek hacmi ise 0,2 mL/g dan, iç yüzey alanı 400 m²/g dan büyüktür. Organik temelli biyokömürlerde, %87 ile %97 oranında karbon ve diğer oranlarda oksijen, azot, kükürt ve hidrojen içerebilmektedir. Ayrıca üretildiği hammaddeye ve yapılan modifikasyon işlemlerine göre farklı elementler de barındırabilir (Çetinkaya, 2015).



Şekil 2.2. Biyokömür

2.10.2. Biyokömürün Özellikleri

Biyokömürün yapısı ve fiziksel özellikleriyle grafitte benzerdir. Grafit karbonun hegzogonal geometrik şekline sahip bir allotropudur. Grafitte altıgen tabakalar vardır, tabakalar arasındaki uzaklık $3,35 \text{ \AA}$ dur. Paralel altıgen tabakalar arasında zayıf Van der Waals bağlarından dolayı ısı ve elektriği iyi iletir. Ancak karbon atomları arasındaki güçlü kovalent bağlardan dolayı yüksek mekanik özelliklere sahiptir (Kılıç, 2018). Grafitin yapısı Şekil 2.3 te gösterilmiştir (Çuhadaroğlu vd., 2018).



Şekil 2.3. Grafitin Yapısı

2.11. UV-Vis Spektrofotometre

2.11.1. Spektroskopi

Spektroskopi, bir örnekteki atom, molekül ya da iyonların, bir enerji düzeyinden başka enerji düzeyine geçişi sırasında absorplanan ya da yayılan elektromanyetik ışımının ölçülmesi ve yorumlanması olarak tanımlanır.

2.11.2. Ultraviyole ve Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisi

Ultraviyole, görünür ve infrared ışınlarla dayanan moleküler spektroskopi, çok sayıda inorganik, organik ve biyokimyasal maddenin tayininde kullanılır. Moleküler ultraviyole görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi, birçok kantitatif analizde kullanılmaktadır (Şahin, 2007).

Bir ışın, ışığı geçiren bir katı, sıvı veya gaz katmanından geçirilirse bazı frekanslarda şiddeti azalır. Bu durumda madde soğurma (absorpsiyon) yapar. Bu olay temel haldeki molekül ya da atomların daha yüksek enerjili hale geçmesiyle olur. Bu duruma uyarılmış hal denir. Bu bölgedeki ışınların soğurulmasıyla elektronlar uyarılmaktadır. Soğurma spektrumlarındaki piklerin maksimum seviyelerindeki dalga boyları, moleküldeki bağ tipleriyle ilgilidir.

Uyarma işi 10^{-8} saniye gibi çok kısa bir sürede gerçekleşmektedir. Uyarılan atom ve moleküller bu süre sonunda tekrar eski konumlarına dönerler. Uyarılmış tanecikler enerjilerini çok kısa sürede tekrar geri verirler. Bu şu yollarla olur; soğrulan enerji bir ışın olarak ortaya çıkar (emisyon), enerji diğer atomlara çarparak kinetik ısı enerjisi olarak verilir, kimyasal bir değişimde kullanılır ya da elektronun koparılmasında harcanır. Bu şekilde sürekli soğurma spektrumları elde edilir.

Soğurmada tüketilen toplam enerji şu şekilde hesaplanır:

$$E_{\text{toplam}} = E_{\text{elektronik}} + E_{\text{itme}} + E_{\text{dönme}} \quad (2.9)$$

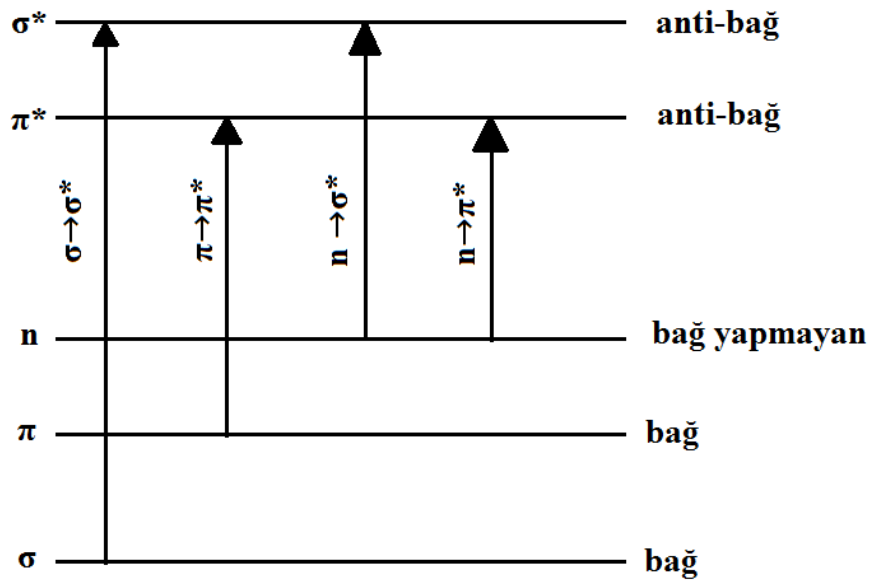
Bu nedenle, moleküler spektrum band biçimindedir.

Organik bileşiklerin birçoğunun spektrofotometrik ölçümleri 180 nm'den daha büyük dalga boyu bölgesindedir. Farklı kromofor grupların bulunduğu moleküllerin ϵ değerleri farklıdır. Bu nedenle görünür bölge ya da mor ötesi spektroskopisi ile kromofor grup içeren bileşik ya da karışımların nitel (kalitatif) ve nicel (kantitatif) analizleri yapılır. Görünür bölge ve ultraviyole spektroskopisinde absorpsiyon dalga boyları, maksimum absorpsiyon dalga boyu (λ_{max}) ve molar soğurma maksimumu (ϵ_{max}) şeklinde verilir.

2.11.3. σ , π ve n tipi molekül orbitallerdeki elektronların uyarılmaları

Bu tür uyarılma organik moleküllerde, iyonlarda ve birçok sayıda anorganik anyonlarda görülmektedir. Moleküldeki elektronik uyarılma ve geçişleri anlayabilmek için molekül orbitalerin bilinmesi gerekir. Molekül orbitalere kimyasal bağlar da denir. Bu bağlar; bağ (bonding), karşı bağ (anti bonding), bağ dışı (non bonding) molekül orbitalerdir. Molekülde bağ molekül orbital düşük enerjili iken karşı bağ molekül orbital daha yüksek enerjilidir. Bağ elektronları temel haldeyken bağ molekül orbitaldedir. Tek bağlı bir molekülde bağ molekül orbitaler σ şeklinde gösterilir. Karşı bağ molekül orbitaler σ^* şeklinde gösterilir. Çift bağlı moleküllerde ise iki tür molekül orbital vardır. Bunlar σ ve π türü molekül orbitalerdir. π ile gösterilen molekül orbitaler, bağ ve karşı bağ molekül orbitaler şeklindedir. Bunlar sırasıyla π ve π^* ile gösterilir.

Molekül orbitaler için Şekil 2.4'te enerji düzey diyagramı verilmiştir. Işınlardan soğrulmasıyla enerji düzeyleri arasında, $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri olabilir. $\sigma \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \sigma^*$ geçişleri yasaklı geçişlerdir.



Şekil 2.4. Molekül orbital elektronik enerji düzeyi diyagramı

a) $\sigma \rightarrow \sigma^*$ Geçişleri

σ tipi molekül orbitallerdeki bir elektron, ışınlarla σ^* tipi molekül orbital düzeyine çıkararak uyarılır. Bu geçiş için gerekli enerji, diğerlerine göre en büyük değerdedir

Ancak vakum UV bölgesindeki ışınlarla gerçekleştirilir. Örneğin CH₄ molekülünde C-H tekli bağdaki elektronlar $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişine uğrarlar. Soğurma spektrumlarında λ_{\max} 125 nm de pik gözlenir. Bu dalga boyu ışın vakum UV bölgesine denk gelir.

b) $n \rightarrow \sigma^*$ Geçişleri

Bu geçişler ortaklanmamış elektron çiftlerine sahip doymamış bileşiklerde görülür. Bu geçişler $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişlerinden daha az enerji gerektirdiğinden dalga boyu 150-250 nm arasında olan ışınlarla sağlanır. Örneğin λ_{\max} , su için 167 nm, CH₃I için 258 nm dir. Bu geçişlerin molar soğurma katsayıları (ϵ), 100-3000 L.mol⁻¹.cm⁻¹ dir. Polar çözücü etkisiyle λ_{\max} ' ları, daha kısa dalga boylarına kayma eğilimi gösterir.

c) $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ Geçişleri

Bu geçişler, daha az enerji gerektirirler, mor ötesi ve görünür bölgede (200-700 nm) oluşur. Bu iki geçiş, molekülde π elektronlarına sahip doymamış fonksiyonel grupların olduğunu gösterir. Bu gruplara kromofor adı verilir. $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait pikleri birbirinden ayırt edebilmek için, bunların molar soğurma katsayılarına, bu geçişlere çözücü etkisine bakılır. $n \rightarrow \pi^*$ pikinin molar soğurma katsayısı genelde 10-100 L.mol⁻¹.cm⁻¹ kadardır. $\pi \rightarrow \pi^*$ pikinin molar soğurma katsayısı 1000-10000 L.mol⁻¹.cm⁻¹ arasındadır. Bu piklerin λ_{\max} ' ları çözücü etkisi ile hipsokromik (daha kısa dalga boylarına) veya batokromik (daha uzun dalga boylarına) kayma gösterir. Çözücü polaritesi arttıkça, $n \rightarrow \pi^*$ piki daha kısa dalga boylarına, $\pi \rightarrow \pi^*$ piki de daha uzun dalga boylarına kayar (Yavaş, 2019).

2.11.4. d ve f elektronları ile ilgili absorpsiyon

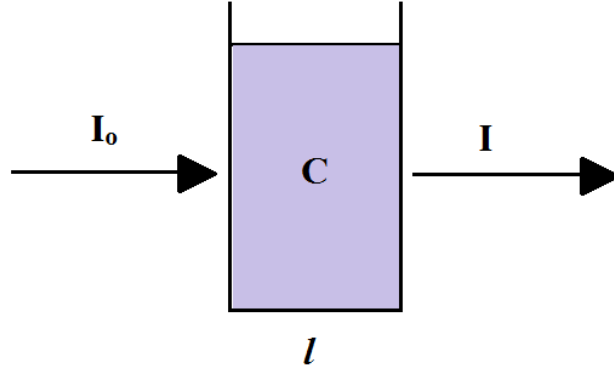
Birçok geçiş metali iyonları spektrumun mor ötesi ya da görünür bölgede absorpsiyon yaparlar. Lantanit ve aktinit grubu metaller için 4f ve 5f elektronlarının elektronik geçişleriyle olur; birinci ve ikinci geçiş metalleri için absorpsiyonu 3d ve 4d elektronları gerçekleştirir. Lantanit ve aktinit iyonlarının birçoğu ultraviyole ve görünür bölgede absorpsiyon yapar. Birçok organik ve anorganik absorblayıcının aksine bu iyonların spektrumları dar, iyi tanımlanmış ve karakteristik absorpsiyon pikleri içerirler.

Geçiş metalleri iyonları ve kompleksleri görünür bölgede soğurma yapar. 3d ve 4d geçişlerinde, d elektronları çevresindeki molekül ve iyonlardan etkilenirler. Bu yüzden bandlar geniştir (Yavaş, 2019).

2.11.5. Lambert-Beer yasası

Maddenin ışığı soğurma (absorblama) derecesini ölçmek ve bundan yararlanarak derişimi hesaplamak için, soğurma ve derişim arasında ilişki hesaplanmalıdır. Monokromatik (tek dalga boylu ışımaya) ve I_0 şiddetindeki bir ışık demeti, kalınlığı l cm olan

bir tüpte bulunan çözeltildeki bir madde tarafından absorblandığında ışığın şiddeti azalır ve ışık tüpü I şiddetinde terk eder (Yavaş, 2019).



Şekil 2.5. Lambert-Beer yasası

Işığın absorpsiyonunun, üzerine düştüğü atom, iyon veya molekülün derişimi ile orantılı olduğunu ilk kez Lambert ve Beer açıklamıştır. Beer'e göre aynı derinlikte bir çözeltilden geçen ve çözeltil tarafından absorblanan monokromatik bir ışın demeti şiddeti çözeltilinin derişimiyle logaritmik, üstel ya da geometrik olarak azalır. Bu şu denklemlle ifade edilir:

$$I=I_0 \cdot 10^{-aC} \quad (2.10)$$

I₀: Gelen ışının şiddeti

I: Çözeltili terk eden ışının şiddeti

a: Çözeltilinin türüne ve monokromatik ışının dalga boyuna bağlı bir sabit

C: Absorpsiyon yapan analitin derişimi

Lambert'e göre, bir çözeltilden geçen monokromatik bir ışın demetinin şiddeti, çözeltil içinde aldığı yolla logaritmik, üstel ya da geometrik olarak azalır. Bu formül:

$$I = I_0 \cdot 10^{-al} \quad (2.11)$$

l: Işığın numune içerisinde aldığı yol (cm)

İki kanun birleştirilerek aşağıdaki denklem elde edilir:

$$I=I_0 \cdot 10^{-\epsilon \cdot l \cdot C} \quad (2.12)$$

ϵ : Molar absorpsiyon katsayısı

Eşitliğin eksi logaritması alınırsa şu formül elde edilir:

$$\log I_0/I = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (2.13)$$

Log I_0/I absorbans olarak tanımlanır ve A ile ifade edilir. ϵ ise absorbtivite katsayısıdır. Bu katsayı seçilen dalga boyuna göre değişir.

$$A = \log I_0/I = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (2.14)$$

Bu eşitlik aşağıdaki şekilde verilebilir:

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (2.15)$$

Bu eşitlikten derişim (C) hesaplanabilir. A değeri C'ye karşı grafiğe geçirildiğinde eğimi $l \cdot \epsilon$ olan bir doğru elde edilir (Kaba, 2015).

Beer Kanunundan Sapmalar

1) Cihazdan kaynaklanan sapmalar: Cihazdan kaynaklanan hatalar şunlar olabilir: Cihaza gelen potansiyelin düzgün olmaması, ışın kaynağının ve dedektör sisteminin iyi çalışmaması, kaçak ışınların varlığı, monokromatörün hatalı olması, slit ayarının iyi yapılmaması.

2) Kimyasal maddelerden kaynaklanan sapmalar: Ölçüm yapılacak çözeltide oluşan iyonlaşma, birleşme, kompleks oluşması, fosforesans ve floresans olayları, çözeltilinin pH'sı, ortam ısısı nedeniyle Beer yasasından sapmalar gözlenir.

3) Analizci hatasından ileri gelen sapmalar: Analizi yapan kişinin dikkatsizliği ve bilgisizliği, uygun olmayan çözücülerle çalışmak, yüksek soğurma derişimlerinde çalışmak, çözelti içindeki kabarcıklar ve asılı parçacıklar, çözeltilinin ölçüldüğü kaptaki kirlilik ve çizik olmasından dolayı sapmalar olabilir (Kaba, 2015).

2.11.6. Spektrofotometre cihazının kısımları

UV-Vis spektrofotometre cihazının temel bileşenleri şunlardır:

1. Işın kaynağı,
2. Işınları dalga boyuna göre ayıran dalga boyu ayırıcı (monokromatör),

3. Çözelti ve çözücüyü koymaya yarayan şeffaf kaplar ve bu kapları hareket ettiren düzenek,
4. Işın enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren dedektör,
5. Dedektörde dönüştürülen enerjinin şiddetini gösteren bir sinyal çıktı cihazı (Karaca, 2014).

1. Işık Kaynakları

UV-Vis bölgede H₂, D₂, W ve Xe gibi sürekli ışık kaynakları kullanılır. Tungsten flaman lambası görünür ve yakın IR bölgesinde ışık yayar. Elektrik akımı ile ısıtılan tungstenden yayılan bu ışık, siyah cisim ışımasıdır. 320 nm ile 3000 nm arasında bölgeyi kapsar. 3000 K'de çalışan bir tungsten lambasının yaydığı enerjinin sadece %15'i görünür bölgededir. Tungsten lambasının içinde bir miktar iyot veya brom buharı bulunursa lambanın ömrü artar. Bu lambaya tungsten-halojen lambası denir. Ultraviyole bölgede en yaygın kullanılan lambalar, hidrojen ya da döteryum elektriksel boşalım lambalarıdır. Düşük basınçta (5 mm Hg) H₂ ya da D₂ gazı içeren bu lambalarda 40 voltluk doğru akım uygulandığında elektriksel boşalım elde edilir ve bu lambalar, 180 nm ile 380 nm'de ışık yayarlar. Daha pahalı ve aynı zamanda daha uzun ömürlü olan D₂ lambasının yaydığı ışığın şiddeti H₂ lambasına göre daha fazladır. UV-Vis bölgede (150-700 nm) kullanılan diğer bir sürekli ışık kaynağı, Xe-ark lambasıdır. Bunun dışında cıva buhar lambası da her iki bölgede ısıya yapabilen bir ışık kaynağıdır. Cıva buhar lambası, sürekli spektrum dışında kesikli hatlar da içerir. Xe ve Hg lambaları, luminesans spektroskopisi yönteminde ışık kaynağı olarak kullanılır (Kılıçkaya Selvi E., 2011).

2. Dalga boyu seçicisi

Gelen ışın demeti, geniş bir dalga boyu aralığında ışınlar içerir. Nicel spektrofotometrik ölçümlerde dar bir bant genişliği istenir. Dalga boyu aralığı ne kadar dar ise analiz de o kadar sağlıklı olur. Bu dalga boylu ışınları elde etmek için iki yol vardır.

a) Soğurma ya da girişim filtreleri

b) Monokromatörler

a) Filtreler belli bölgedeki ışınları geçirirken, başka bölgelerdeki ışınları geçirmeyen maddelerdir. Örnek olarak renkli camlar soğurma filtreleri olarak kullanılır. Girişim filtreleri, yarı saydam iki metalik levha arasına ışık geçirici dielektrik maddelerin yerleştirilmesi ile yapılır.

b) Monokromatörler, ışınları dalga boylarına göre dağıtan bileşenlerdir. Bunlar prizmalar ya da optik ağlardır. Prizmalarda ayırma işlemi, ışınların prizmada kırınma indislerine bağlıdır (Kuru, 2012).

3. Örnek kabı

Kullanılan kaplar hücre veya küvet olarak adlandırılır. Küvetler ışının çalışılan bölgesinde soğurma yapmayan türden saydam maddelerden yapılır. 350 nm altındaki ölçümler için kuartzdan yapılmış küvetler kullanılır. Silikat camları 350 nm'den 2 µm'ye kadar kullanılır (Kuru, 2012).

4. Dedektörler

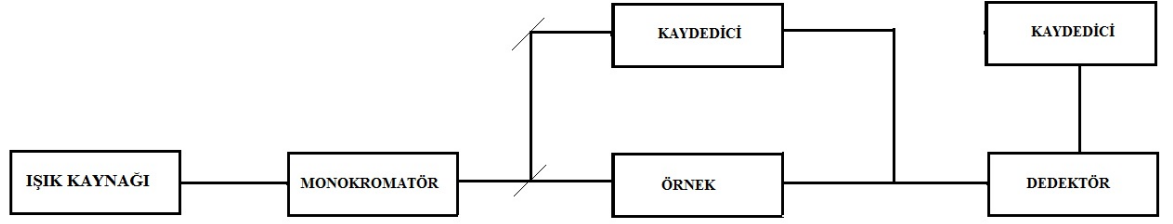
Maddenin ışığı absorpladığını anlamak için, ışık kaynağından gelen ışığın şiddetinin ölçülmesi için spektrofotometrelerde kullanılan bileşene dedektör denir. Bir dedektörün ışığa duyarlı olması, ışık şiddetiyle orantılı bir sinyal üretmesi, üzerine düşen ışığa cevap vermesi, sinyal üretme süresinin kısa olması, kararlı olması ve üretilen elektriksel sinyalin yardımcı devrelerle çoğaltılabilmesi gerekir. Bir absorpsiyon spektrumundaki, absorbans ölçümünün yapıldığı her dalga boyunda kaynaktan yayılan ışığın eşit şiddette ve dedektörün duyarlılığının her dalga boyunda aynı olması beklenir. Bu nedenle kaynağın şiddetinin az ve dedektörün duyarlılığının düşük olduğu dalga boylarında ışığın geçtiği aralık geniş tutulur. Bu şekilde daha şiddetli ışık elde edilir (Kılıçkaya Selvi E., 2011).

Tek ve çift ışın yollu olmak üzere iki tür spektrofotometre cihazı vardır: Tek ışın yollu spektrofotometrede kaynaktan çıkan ışık, bir mercekle toplanarak monokromatöre gönderilir. Dalga boyu seçildikten sonra bir aralıktan geçirilir. Örnek üzerine düşürülür. Örneğin ışığı absorplama miktarı uygun bir dedektörle ölçülür. Bu sinyal elektronik olarak çoğaltılır ve okunur. Bu bileşenlerin tümünün aynı ışık yoluna yerleştirildiği böyle spektrofotometreye tek ışık yollu spektrofotometre denir.



Şekil 2.6. Tek ışık yollu spektrofotometrenin şematik yapısı

Çift ışın yollu spektrofotometrede, monokromatörden çıkan ışığın eşit şiddette iki demete bölünerek birinin örneğe, diğerinin çözücünün bulunduğu kaba gönderilir. Bu şekilde örnekteki geçirgenlik değeri sürekli olarak çözücü ile karşılaştırılır. İkiye ayrılan ışık, dedektörde ayrı ayrı algılanır. Dedektörde oluşan sinyaller ölçülür. Bunlara çift ışın yollu spektrofotometreler adı verilir (Kılıçkaya Selvi E., 2011).



Şekil 2.7. Çift ışık yollu spektrofotometrenin şematik yapısı

2.11.7. UV – Vis Spektroskopisinin Uygulamaları

Bu yöntemin uygulama alanları şunlardır:

Nitel analiz: Analizi yapılacak olan bilinmeyen maddenin saflaştırma işleminden sonra uygun bir çözücüde çözülerek spektrumu alınır. Bu spektrum bilinen bileşiklerin spektrumlarıyla karşılaştırılır. Bu yöntemde moleküllerin absorpsiyon bantları oldukça geniştir. Bazı kromoforların absorpsiyon bantları birbiri ile örtüşebilir. Moleküllerin UV ve görünür bölge absorpsiyon spektrumlarıyla az sayıda bant bulunur. Az sayıda bandın birbiriyle karşılaştırılarak karar verilmesi zordur, hatalı sonuçlara neden olabilir (Pekcan Ertokuş, 2011).

Nicel analiz: Işının absorplama ilkesine dayanan analiz yöntemleri nicel analizlerde yararlı ve güçlü yöntemlerdendir. Bu yöntemler klasik yöntemlere göre önemli üstünlükleri vardır. Bunlar:

- Analiz süresi kısa olması ve çabuk sonuç alınmasıdır.
- Doğruluk derecesi oldukça yüksektir. Analizlerde hata binde bir-iki civarındadır.
- Duyarlı bir yöntemdir. 10^{-8} M seyreltik çözeltilerin bile analizleri yapılabilmektedir.
- Her maddenin kendine özgü bir absorpsiyon spektrumu olduğundan seçicilik yüksektir. Bir karışımdaki maddeler herhangi bir ön ayırma işlemine gerek kalmadan analizleri yapılabilir.
- Organik ve inorganik birçok molekül UV ve görünür bölge ışınları absorpladığından uygulama alanı fazladır.

2.12. Literatür Çalışmaları

Literatür incelendiğinde adsorpsiyon yönteminde, polimerik adsorbentler (Wieszycka ve ark., 2017), ticari biyokömür (Baccar ve ark., 2012), kil (Khazri ve ark., 2017) ve biyokömür (Reynal-Avila ve ark., 2015) gibi malzemeler adsorbent olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda bu malzemeler içerisinde özellikle ekonomik oluşu ve atık

yönetimine sağladığı katkı nedeni ile biyokömür göze çarpan bir adsorbent türüdür (Solanki ve ark., 2019). Biyokömür, organik maddelerin oksijensiz bir atmosferde termokimyasal dönüşümü ile elde edilen gözenekli yapılar olarak tanımlanabilir (Ahmad ve ark., 2014). Diğer karbon bazlı malzemeler ile benzerlik gösteren biyokömür, genellikle yüzeyde yüksek yüzey alanına sahip gözenekli bir yapı sergiler (Yin ve ark., 2019). Biyokömür, boyaların, fenolik bileşiklerin, pestisitlerin ve farmasötik bileşenler gibi organik kirleticilerin yanı sıra anyonlar ve katyonlar gibi inorganik kirleticilerin uzaklaştırılması için de başarıyla kullanılabilir (Mohan ve ark., 2014).

Ghasemi ve ark. (2015), tarımsal katı atıklardan olan ceviz kabuğunu, çinko klorür ile iki adımda kimyasal olarak aktive ederek, termal piroliz işlemi yoluyla yüksek performanslı aktif biyokömür elde etmişlerdir. Karakterizasyon çalışmaları sonucu elde edilen yüksek BET yüzey alanı ($1223 \text{ m}^2/\text{g}$) ve yüksek toplam gözenek hacmi ($0,85 \text{ cm}^3/\text{g}$) değerleri üretilen biyokömürün çok iyi dokusal özelliklere sahip, gözenekli yapısını ortaya koymuştur.

Changmai ve ark. (2018), havuç, domates ve polietilen tereftalat (PET) atıklarının karbonizasyonu ile elde ettikleri ve potansiyel bir adsorbent olarak kullandıkları 3 farklı biyokömür malzeme ile sulu çözeltiden Co(II) giderimini gerçekleştirmişler ve adsorpsiyon prosesi için kinetik ve denge çalışmaları yapmışlardır. Adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için sentezledikleri PET katkılı kompozit adsorbent ile havuç ve domates atıklarından elde ettikleri biyokömür örneklerini, FT-IR, XRD, Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskopu (FE-SEM), Elektron Dispersiyonlu X-ışını (EDX) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) kullanarak, karakterize etmişlerdir. Adsorpsiyon prosesi üzerine temas süresi, adsorbent dozu ve pH gibi farklı parametrelerin etkisinin araştırıldığı çalışmada, Co(II)'nin giderimine yönelik sentezlenen üç farklı adsorbentin kinetik davranışı incelenmiş ve Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygunlukları araştırılmıştır. Havuç ve domates atıklarının karbonizasyonu ile elde edilen biyokömürler ve PET katkılı kompozit biyokömür kullanılarak yapılan adsorpsiyon çalışmasında Co(II) giderimi, sırasıyla %24, 37 ve 67'dir. PET katkılı kompozit adsorbent $312,5 \text{ mg/g}$ adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Yapılan kinetik çalışmalar Co(II) gideriminde en uygun izotermin Langmuir modeli olduğunu göstermiştir.

Dawood ve ark. (2017), çam kozalağının yavaş pirolizi ile elde ettikleri biyokömür yardımıyla sulu çözeltiden organik ve inorganik kirleticilerin adsorpsiyonla uzaklaştırılmasını incelemişlerdir. Çam kozalağı biyokömürü, $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de yavaş piroliz ile hazırlanıp, karakterize edilmiş ve organik yapıda metilen mavi (MB) boya ile inorganik

yapıda nikel Ni(II) iyonlarının sulu fazdan uzaklaştırılmasında etkili bir adsorbent olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon işleminde çözelti pH'si, boya derişimi ve sıcaklık değiştirilerek, kinetik çalışma gerçekleştirilmiştir. Deneysel sonuçlar adsorplanan her iki maddenin çam kozalağından elde edilen biyokömür ile uzaklaştırılması işleminin esasen kimyasal adsorpsiyonla gerçekleştiğini ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin metilen mavi boya ve nikel iyonları için sırasıyla 106,4 mg/g ve 117,7 mg/g olduğunu göstermiştir.

Gonçalves ve ark. (2016), çalışmalarında şeker kamışı küspesi ve melasının pirolizi ve CO₂ ile aktivasyonu ile bioyağ ve biyokömür elde etmişlerdir. Piroliz işlemi sonucu sırasıyla ağırlıkça %25,90 biyokömür, %41,11 biyoyağ ve %32,99 gaz ürün açığa çıkmıştır. Elde edilen biyoyağın özellikleri ve karakteristiği, çeşitli piroliz işlemleri sonucu elde edilen yağ sınıfları için önerilen spesifikasyonlar ile karşılaştırılabilir nitelikte çıkmıştır. 4,5 h etkinleştirme süresi ve CO₂ ile aktivasyon işlemi, 900 m²/g' dan daha yüksek yüzey alanına sahip, mikro ve mezo gözeneklerin baskın olduğu biyokömür elde etmenin mümkün olduğunu göstermiştir. Şeker üretiminde ham şerbet arıtımında koyu renkli şurubun rengini gidermede ticari aktifleştirilmiş karbon yerine üretilen biyokömürün etkin bir şekilde kullanılabilmesi bu nedenle de daha düşük maliyetli alternatif bir adsorbent olduğu tespit edilmiştir.

Shen ve ark. (2017), atık çaydan elde ettikleri biyokömürü NH₄Cl ile modifiye ederek, elementel cıvanın (Hg⁰) adsorpsiyonunda kullanmışlardır. Biyokömür azot gazı altında 500 °C' de piroliz işlemiyle elde edilmiş ve 700 °C' de N₂ ve su buharı atmosferinde aktifleştirilmiştir. Elementel cıva giderimi üzerine NH₄Cl yükleme miktarının, ultrasonik muamele yönteminin, boşluk hızının, tepkime sıcaklığının ve baca gazı bileşiminin etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmada NH₄Cl'ün optimum yüklenmesi ağırlıkça %5 olarak bulunmuştur.

Barbosa ve ark. (2013), ağırlıkça % 40'lık fosforik asit ile kimyasal olarak aktive ettikleri ceviz kabuğu (GACN) ve karpuz kabuğundan (GACW) ürettikleri biyokömürü, sulu çözeltilerden Pb²⁺ ve Zn²⁺ iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanmışlardır. Biyokömür üretim verimi GACW ve GACN için sırasıyla %85 ve %80 olarak bulunmuştur. Her iki biyokömür örneği BET, SEM, FT-IR, TGA, Boehm titrasyonu ve PZC analiz teknikleri kullanılarak, karakterize edilmiştir. GACN, GACW' a göre %10 daha fazla yüzey alanına (BET yüzey alanı GACN için 789 m²/g, GACW için 710 m²/g) ve %13 daha fazla gözenek hacmine sahiptir. Bununla birlikte GACN, yüksek sıcaklıklara karşı daha dirençlidir (GACN için 900 °C' deki kütle kaybı %20 iken GACW için %31' dir). Çalışmada Pb²⁺ ve Zn²⁺ iyonlarının başlangıç derişiminin adsorpsiyon işlemi üzerine etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon izoterm

verileri, Langmuir modeli ile uyumlu çıkmıştır. Deneysel sonuçlar, gözenek dağılımının adsorpsiyon sürecinde önemli bir değişken olduğunu ve hem mezo hem de mikro gözeneklere sahip GACW kullanılarak yapılan adsorpsiyon işleminde gram adsorbent başına adsorbe edilen Pb^{2+} ve Zn^{2+} miktarının yalnızca mikro gözeneklere sahip GACN kullanılarak yapılan adsorpsiyon işleminden daha fazla olduğunu göstermiştir. GACW' ın Pb^{2+} ve Zn^{2+} için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 40,984 mg/g ve 11,312 mg/g iken, GACN için bu değerler 32,362 mg/g ve 6,079 mg/g olarak bulunmuştur. Bununla birlikte yüzey kimyasının adsorpsiyon sürecinde önemli bir değişken olduğu da GACN'a kıyasla daha düşük bir pH_{PZC} değerine (GACW için 3,05 ve GACN için 4,5) sahip olan GACW kullanılan adsorpsiyon çalışmalarında daha net gözlemlenmiştir. pH 4,5'in üzerinde ağır metal iyonları ile karbon yüzeyi arasında elektrostatik etkileşimlerin artabileceği düşüncesiyle her bir ağır metalin giderimi sabit pH'da (pH=4,5) gerçekleştirilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Önerilen bu tez projesi kapsamında, Burdur İline bağlı Karamanlı ilçesinde yetiştirilen Çetnır cinsi ceviz meyvelerinin kabukları bazı kirleticilerin uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Bu amaçla öncelikle ceviz kabukları piroliz edilerek biyokömür elde edilmiştir. Daha sonra elde edilen biyokömür, sularda kirletici sınıfına giren naproksenin gideriminde adsorbent olarak kullanımı araştırılmıştır.

Bu bölümde ceviz kabuğundan biyokömür elde edilirken kullanılan deneysel süreçler, ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün karakterizasyonunda kullanılan yöntemler açıklanmıştır. Elde edilen biyokömür kullanılarak, farmasötik bileşik olan naproksenin adsorpsiyon süreçleriyle yapılan kesikli deneyle sulardan giderimi, deneylerde kullanılan materyaller ve yöntemler açıklanmıştır.

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Materyaller

- Etüv (Memmert UN 110)
- Hassas terazi (Kern Acs 220-4)
- Porselen kroze
- Kül fırını (Protherm PLF 120/ 7)
- pH metre (Thermo Orion 3 Star)
- UV/Vis spektrofotometresi (PG Instruments T60)
- Sıcaklık kontrollü çalkalama banyosu (Memmert WNB 14)
- Saf su cihazı (Nüve ND 12)
- Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR Spektrometre) (Perkin Elmer Frontier)
- TGA/ DTA analiz cihazı (Seiko SII TG/DTA 7200)
- X Işını kırınım desen çekimi cihazı, (BRUKER AXS D8 ADVANCE MODEL)
- Çok noktalı BJH analizi+ Mezo gözenek boyutu cihazı (Quantachrome Quadrasorb SI)
- SEM analizi FE SEM- EDS cihazı (FEI QUANTA FEG 250)
- Elemental analiz cihazı (LECO marka, CHNS-932 (mikro))
- Manyetik Karıştırıcı (DAIHAN Scientific MHS-20D)

3.1.2. Kullanılan Kimyasallar

Tezin deneysel çalışmalarında çeşitli kimyasallar kullanılmıştır. Adsorpsiyon süreçlerinde naproksen sodyum ($C_4H_9NaO_3$), pH çalışmalarında 0,1 M hidroklorik asit (HCl) ve 0,1 M sodyum hidroksit (NaOH), adsorbentin sıfır yük noktası tayininde 0,1 M sodyum klorür (NaCl), desorpsiyon çalışmalarında aseton (C_3H_6O), metanol (CH_3OH), etanol (C_2H_5OH), asetonitril (C_2H_3N), 0,1 M nitrik asit (HNO_3) kullanılmıştır.

3.2. Metotlar

3.2.1. Ceviz Kabuğundan Biyokömür Eldesi

5 Ekim 2019 tarihinde Burdur Karamanlı ilçesinden toplanmış, kurutulmuş ve çuvallarda saklanmış olan, Çetnır (*Junglans hindsii*) ceviz meyveleri 3 Şubat 2019 da temin edildi. Ceviz cinsi hakkında bilgi Karamanlı Tarım İlçe Müdürlüğü personeli ziraat mühendisinden öğrenilmiştir. 100x100 mm çeneli kırıcı kullanılarak öğütülen ceviz kabukları elekten geçirilerek aynı boyutta olması sağlandı. Musluk suyuyla birkaç kez yıkandı böylece yabancı maddelerden arındırıldı. Ceviz kabukları daha sonra saf su ile birkaç kez yıkandı. Memmert marka UN 110 model etüvde 60 °C'da 24 h boyunca kurumaya bırakıldı. Daha sonra Çetnır (*Junglans hindsii*) ve Fernor (*Junglans regia L.*) ceviz kabukları Protherm marka PLF 120/7 model kül fırınında kapaklı bir kroze ile 600 °C 3 h ve 4 h, 700 °C 3 h ve 4 h, 800 °C 3 h ve 4 h ve 700+700 °C 4 h+ 4 h süreyle yakılarak biyokömürler elde edildi. Elde edilen biyokömürler porselen havanda el ile öğütülerek toz hale getirildi.



Şekil 3.1. Ceviz kabuğu ve ceviz meyvesi

3.2.2. Biyokömürün Karakterizasyonu

Ceviz kabuklarının pirolizi ile elde edilen biyokömürün (A) ve 500 mL 500 mg/L naproksene maruz bırakılmış biyokömürün (B) karakterizasyonu için FT-IR Spektrometre, TG Analizi, SEM Analizi FE SEM+ EDS (Nokta ve Alan), Elementel Analiz (C, H, N, S), X Işını Kırınım Analizi ve Azot Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzoterm Ölçümleri yapılmıştır. Karakterizasyon için yapılan uygulamalar aşağıda başlıklar halinde verilmiştir.

FT-IR Spektrometre: Ceviz kabuklarının karbonizasyonu ile elde edilen biyokömürün ve 500 mL 500 mg/L naproksene maruz bırakılmış biyokömürün yüzey fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla örnekler Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Bilimsel ve Teknoloji Uygulama Merkezindeki (MAKÜ BİLTEKMER) Perkin Elmer Frontier cihazıyla analizi yapılmıştır. FT-IR spektrumlarında x ekseninde cm^{-1} cinsinden ışının dalga sayısı, y ekseninde geçen ışının şiddetiyle ilgili olarak %T (% geçirgenlik) yazılmıştır. FT-IR çekimleri $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ aralığında uygulanmıştır

TG Analizi: Termogravimetrik analiz (TGA), sıklıkla kullanılan termal bir analiz yöntemidir. Termal analiz yöntemleri şu şekilde açıklanabilir. Termal analizi yapılacak maddeye kontrollü bir şekilde sıcaklık uygulandığında maddenin fiziksel özelliğini sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçen tekniklerdir (Yurtbay, 2020). A ve B örneklerinin TG analizleri MAKÜ BİLTEKMER laboratuvarında bulunan Seiko SII TG/DTA 7200 marka cihazında gerçekleştirilmiştir.

SEM Analizi FE SEM+ EDS (Nokta ve Alan): SEM analizinde anorganik ve organik maddeler, mikrometre ve nanometre düzeyinde gözlenebilir. SEM analizde maddelerin yüzeylerinin üç boyutlu görüntüleri elde edilir (Şirazi, 2020). Bu tez kapsamında A ve B biyokömürlerinin yüzey morfolojisini belirlemek için SEM görüntüleri Süleyman Demirel Üniversitesi YETEM- Yenilikçi Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezinde (Isparta) FEI QUANTA FEG 250 model Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak elde edilmiştir.

Elementel Analiz: Biyokömür örneklerinin (A ve B) elementel analizleri Süleyman Demirel Üniversitesi YETEM- Yenilikçi Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezinde LECO marka, CHNS-932 (mikro) model Elementel Analiz Cihazı ile yapılmıştır. Bu cihazla organik maddelerdeki karbon, azot ve kükürt elementleri tespit edilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda ($950\text{--}1300\text{ }^{\circ}\text{C}$) yakma işlemleri yapılarak C, N ve S içeren organik madde oksijenli ortamda parçalanarak gaz halindeki bileşiklerine dönüşür. Cihaz bu gazların miktarlarından C, N ve S miktarlarını yüzde olarak tayin eder.

X Işını Kırınım Analizi (XRD): Biyokömürlerin kristal yapıları arasındaki farklılıkları belirlemek amacıyla Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Bilimsel ve Teknoloji

Uygulama ve Merkezinde (MAKÜ BİLTEKMER) bulunan BRUKER AXS D8 ADVANCE MODEL X-Işını kırınım desen çekim cihazı kullanılmıştır.

Azot Adsorpsiyon – Desorpsiyon İzoterm Ölçümleri: Ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürlerin yüzey özelliklerini belirlemek amacıyla Azot Adsorpsiyon–Desorpsiyon İzoterm Ölçümleri, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde (ÇOBİLTUM) bulunan Quantachrome Quadrasorb SI model ile yapılmıştır. Azot Adsorpsiyon – Desorpsiyon İzoterm Ölçümleri toz örneklerde yüzey alanı ölçümleri ve nano, mezo ve makro por boyutu analizlerinde kullanılır. Azot Adsorpsiyon – Desorpsiyon İzoterm Ölçümleri analizi, katı haldeki maddelerin yüzeydeki enerjileri ile atmosferdeki gaz haldeki molekülleri adsorplama ilkesi üzerine kurulmuştur. Azot Adsorpsiyon – Desorpsiyon İzoterm Ölçümleri analizinde kullanılan cihaz, yüzey alanını tek moleküler tabaka ile kaplayan gazın miktarını belirler. Barret-Joyner-Halenda (BJH) yöntemiyle yüzey alanını hesaplar (Çiftçi Yavuzarslan, 2019).

3.2.3. Biyokömür Üzerine Naproksen Adsorpsiyonu

Adsorpsiyon çalışmalarında ceviz kabuklarının kül fırınında 700+ 700 °C de 4 h+ 4 h süreyle yakılması sonucu elde edilen biyokömür kullanılarak, kesikli adsorpsiyon süreçleriyle sulu çözeltilerden naproksen giderimi gerçekleştirilmiştir.

Deneysel çalışmalarda öncelikle naproksenin 1000 mg/L ana stok çözeltisi hazırlanmıştır. Bunun için 0,111 g sodyum naproksen tartıldı, bir miktar saf suda çözülüp, 100 mL'lik ölçülü balonda saf su ile 100 mL'ye tamamlandı. Ana stok çözeltileri saf su ile seyreltilerek 500-100-50-25-10-5 mg/L ara standart çözeltiler hazırlandı. Naproksen için dalga boyu taraması PG Instruments T60 Model UV-vis spektrofotometre (UV-Vis) cihazı ile yapıldı. Naproksenin maksimum absorbans yaptığı dalga boyu 232 nm olarak bulundu. Bu dalga boyu literatür ile uyumludur (Tomul vd., 2019). Bundan sonraki naproksen adsorpsiyon süreçlerinde 232 nm dalga boyunda deneyler gerçekleştirilmiştir.

Adsorpsiyon süreçlerindeki diğer en uygun şartları belirlemek için deneyler yapıldı. Optimizasyon çalışmalarına pH (5-6-7-8) taramasıyla başlandı. Bunun için 25 mL'lik erlenler kullanıldı. 10 mg/L 10 mL naproksen çözeltilerinin pH si 5, 6, 7 ve 8 e 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltileri kullanılarak ayarlandı. 1 g/L olacak şekilde her birine adsorbent eklendi, 25 °C de 150 rpm de 1 h süreyle karıştırıldı. Daha sonra mavi bant süzgeç kağıdı ile süzülen çözeltilerin 232 nm dalga boyunda UV-Vis cihazı ile absorpsiyon okumaları yapıldı. Okunan değer sonucunda naproksenin maksimum q_e değeri olan orijinal pH sinde (6,74) çalışıldı. pH belirlendikten sonra kinetik çalışmalar için 10-420 min arasında adsorbent ile

analit içeren çözeltiler karıştırıldı. Bunun için 500 mL 10 mg/L naproksen çözeltisi orijinal pH de 25 °C de 1 g/L adsorbent miktarında çalışıldı. En yüksek adsorpsiyon 4 h karıştırma süresinde okundu. Adsorbent miktarını belirlemek için 0,25; 0,5; 0,75; 1; 1,5; 2 ve 4 g/L biyokömür 25 mL 10 mg/L naproksen çözeltisi 25 °C de, 150 rpm de 4 h karıştırılmıştır. Hazırlanan 10-25-50-100-200-400 mg/L naproksen ve 2 g/L adsorbent içeren çözeltilerinin her biri için, giderim verimine sıcaklık etkisini incelemek için 25, 40 ve 55 °C de adsorpsiyon çalışmaları yapıldı. Kesikli adsorpsiyon süreçlerinde kullanılan parametreler Tablo 3.1’de gösterilmiştir.

Tablo 3.1. Adsorpsiyon süreçlerinde kullanılan parametreler

PARAMETRELER	NAPROKSEN
Dalga Boyu (nm)	232
pH	5-6-7-8
Temas Süresi (min)	10-420
Adsorbent miktarı (g/L)	0.25-0.50-0.75-1-1.5-2-4
Sıcaklık (°C)	25-40-55
Başlangıç Derişimi (mg/L)	0-5-10-25-50-100-200-400

Adsorpsiyon sürecinde elde edilen adsorpsiyon denge verileri kullanılarak adsorpsiyon izotermi (Langmuir ve Freundlich) incelendi. Adsorpsiyon kinetiği Sözde Birinci Derece Kinetik Model, Sözde İkinci Derece Kinetik Model ve Elovich Modeli uygulanarak araştırıldı. Sonuçlar literatür taranarak, literatürdeki bilgilere göre değerlendirildi.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Biyokömür Eldesi

Naproksenin sucul ortamlardan giderimi için yapılan kesikli adsorpsiyon desorpsiyon süreçlerinde iki farklı cins ceviz kabuğu farklı sıcaklık ve farklı sürelerde piroliz edildi. Bu ceviz kabukları naproksen adsorpsiyonunda adsorbent olarak denendi. Yapılan ön çalışmalar neticesinde en yüksek naproksen gideriminin çetnır (Junglans hindsii) cinsi ceviz kabuğunun 700 °C da 4 h piroliz edildikten sonra tekrar 700 °C 4 h pirolizi (700 °C 4 h + 700 °C 4 h) ile elde edilen biyokömürde ulaşılmıştır. Daha sonraki çalışmalarda 700 °C 4 h + 700 °C 4 h de piroliz edilmiş biyokömür kullanılmıştır.

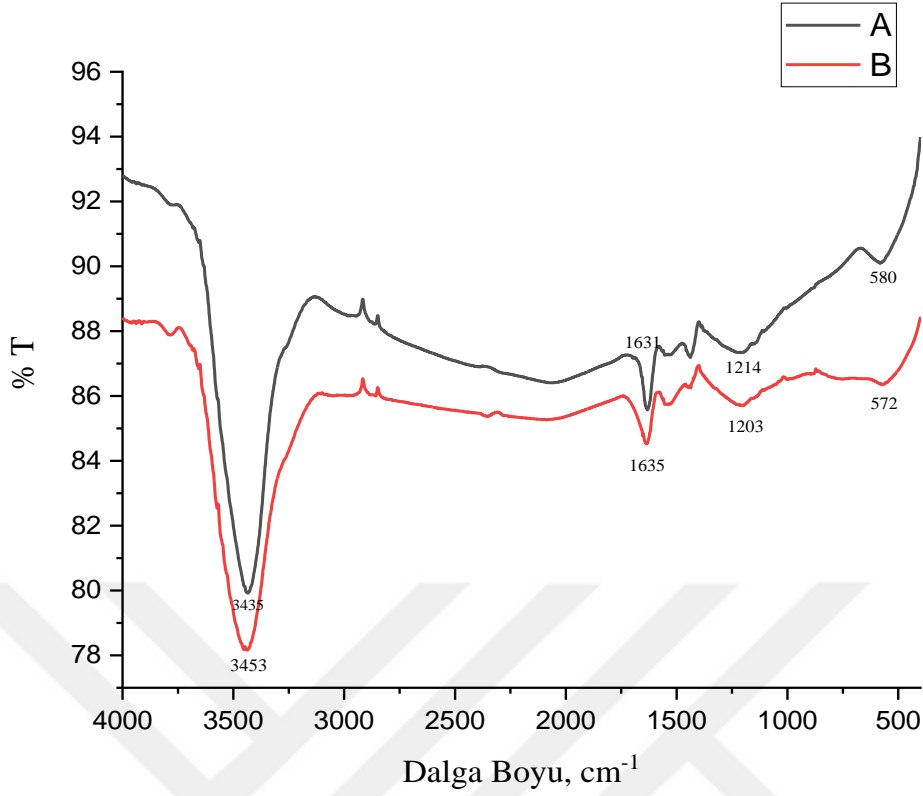


Şekil 4.1. Piroliz sonucu elde edilen biyokömür

4.2. Biyokömürlerin Karakterizasyonu

4.2.1. FT-IR Spektrometre

Ceviz meyvelerinin kabuklarından elde edilen biyokömür (A) ve 500 mg/L naproksene maruz bırakılmış biyokömür (B) örneklerin sahip olduğu fonksiyonel grupları araştırmak için FT-IR analizi yapılmıştır. FT-IR spektrumları Şekil 4.2’de gösterilmiş.

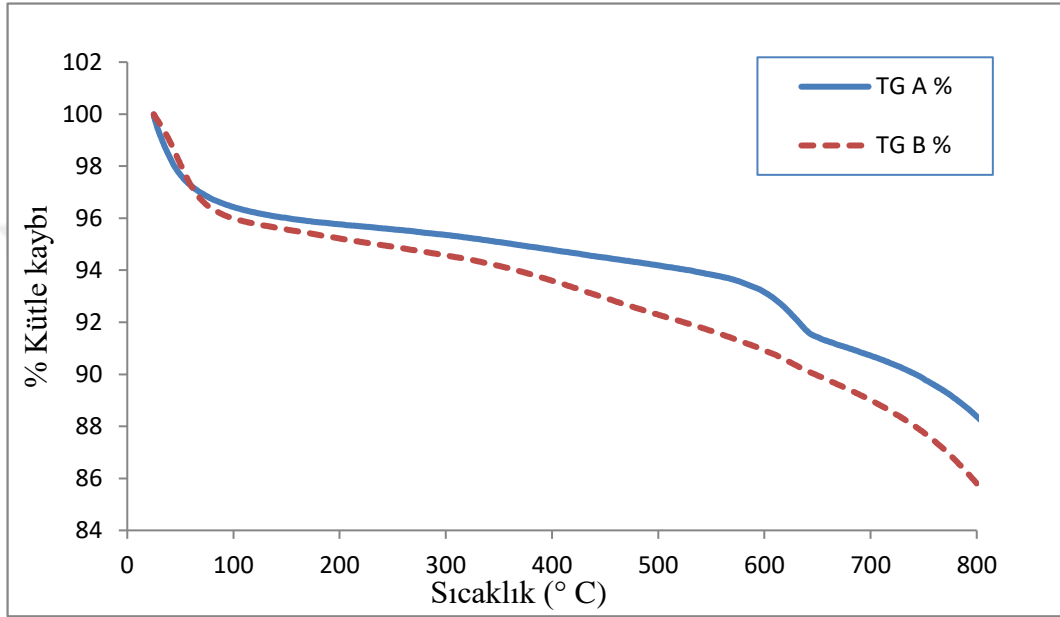


Şekil 4.2. Biyokömürün (A) FT-IR spektrumu ve 500 mg/L naproksene maruz bırakılmış biyokömürün FT-IR spektrumu (B)

FT-IR spektrumları yüzeyde bulunan fonksiyonel grupların belirlenmesinde kullanılan önemli bir yöntemdir (Yavuzarslan, 2019). Karbonizasyon işlemi biyokömür yüzeyinde, hidroksil (OH), karbonil (CO) ve karboksil (COOH) gibi bazı fonksiyonel grupların oluşumunu teşvik eder. Bu nedenle, biyokömürün FT-IR spektrumu bu organik grupların karakteristik bantlarını gösterir. Şekil 4.2’ de gösterilen FT-IR spektrumları incelendiğinde analite maruz kalmayan biyokömür (A) ve 500 mg/L naproksene maruz bırakılmış biyokömürde (B) sırasıyla 3435 ve 3453 cm^{-1} de O-H bantları gözlemlenmektedir (Lopes vd., 2021). Biyokömür (A)’da 1631 cm^{-1} de ve biyokömür (B)’ de 1635 cm^{-1} de gözlenen bantlar C=C bağına karşılık gelmektedir (Zhou vd., 2020). Biyokömür (A) ve biyokömürde (B)’de 1214-1203 cm^{-1} de gözlemlenen bantlar ise aromatik CO bağını göstermektedir (Harzand, 2018).

4.2.2. TG Analizi

Ceviz meyvelerinin kabuklarından elde edilen biyokömürün (A) ve 500 mg/L naproksene maruz bırakılmış biyokömürün (B) termal kararlılığı, termogravimetrik analiz kullanılarak değerlendirilmiştir. Termogravimetrik analiz (TGA), karbon içeren maddelerin termal davranışlarını incelemek için en fazla kullanılan termal analiz yöntemlerinden biridir. A ve B örneklerine ait TG analiz sonuçları Şekil 4.3' te gösterilmiştir.



Şekil 4.3. TG analiz sonuçları biyokömür (A), 500 mg/L naproksene maruz bırakılmış biyokömür (B)

Şekil 4.3'te verilen analiz sonuçları incelendiğinde TG eğrilerinde görülen ağırlık kayıpları örneklerdeki uçucu maddelerden kaynaklanmaktadır (Şirazi, 2020). A ve B numunelerinde 100-800 °C sıcaklık aralığında elde edilen TG analizlerinde hızlı bir kütle kaybı görülmektedir. 0-100 °C sıcaklıkları arası kütle kaybının nem kaybından kaynaklandığı düşünülmektedir (Çiftci vd., 2015). Biyokömür (A)'da 100 °C'ye kadar görülen kütle kaybı biyokömürdeki nemin uçucu hale geldiğini gösterir. 100-800 °C'de gözlenen kütle kaybı ise yapıdaki organik yapıların bozunmasından kaynaklanmaktadır (Nasir vd., 2019).

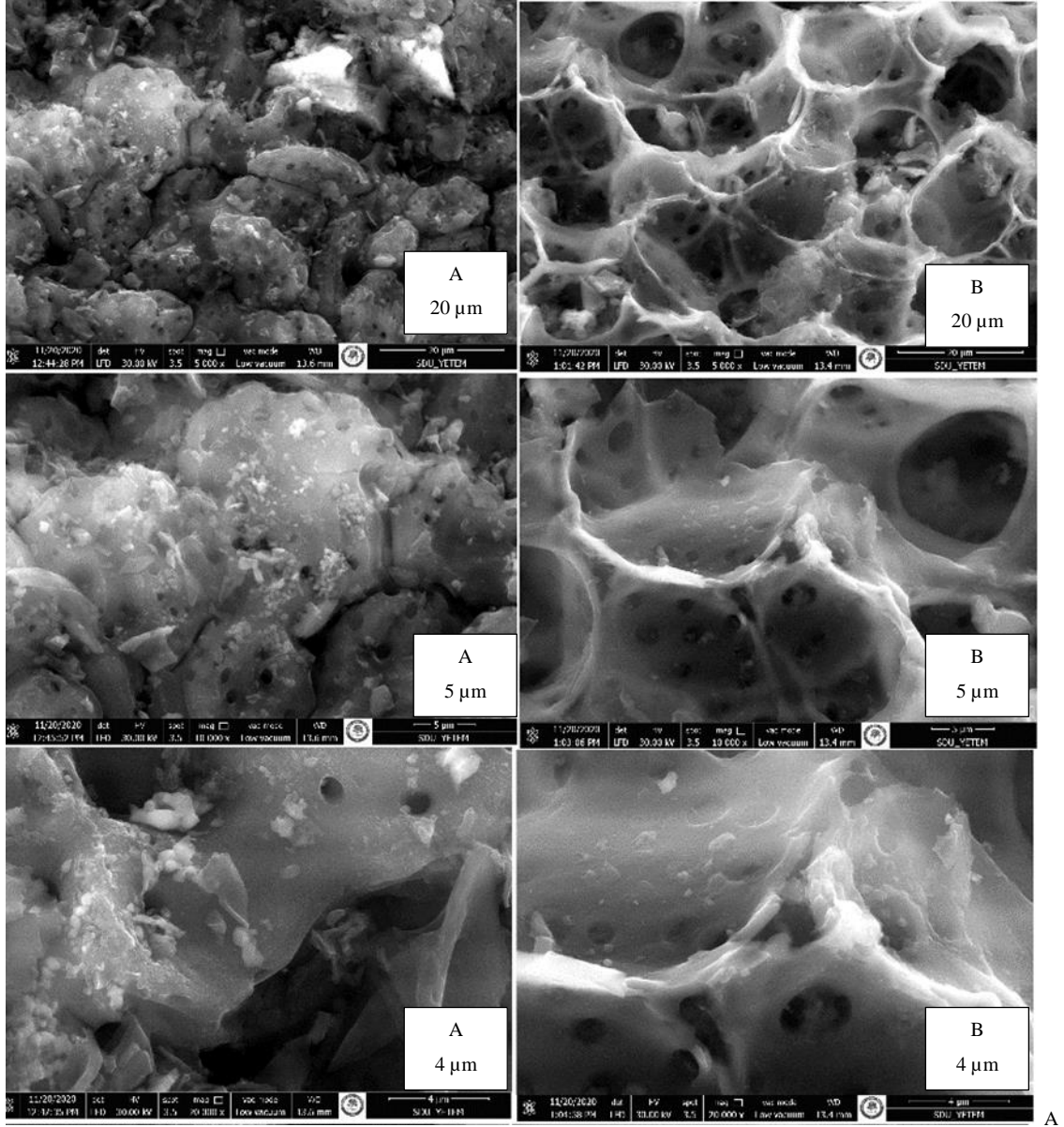
500 mg/L naproksene maruz bırakılmış biyokömürün (B) TG analizi incelendiğinde termal bozunmaya 100 °C'de başladığı görülmüştür. 100 °C'ye kadar gözlenen kütle kaybı,

yapıda bulunan suyun uzaklaştığını göstermektedir. 100-800 °C arasındaki hızlı kütle kaybı ise yapıdaki uç grupların bozunmasından kaynaklanmaktadır (Saloğlu, 2019).

Biyokömürlerde 25-100 °C'de % 4 kadar gözeneklerde absorplanmış su uzaklaşır. 100-650 °C arasında biyokömür % 14 kütle kaybıyla bozunur. 300 °C den itibaren gözlenen hızlı kütle kaybının naproksenin bozunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Sovizi, 2010). TG eğrilerinin 650 °C' deki % bozunma değerleri arasındaki fark biyokömüre naproksen yüklendiğini gösterir.

4.2.3. SEM Analizi FE SEM+EDS (Nokta ve Alan

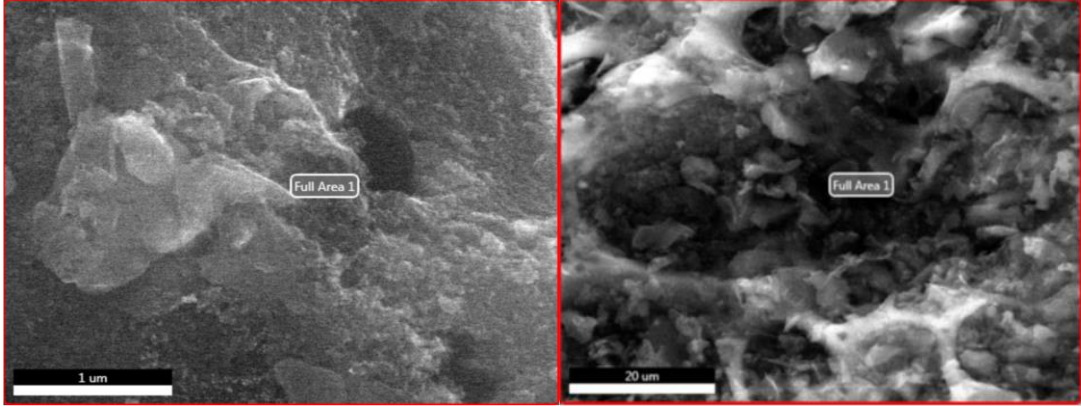
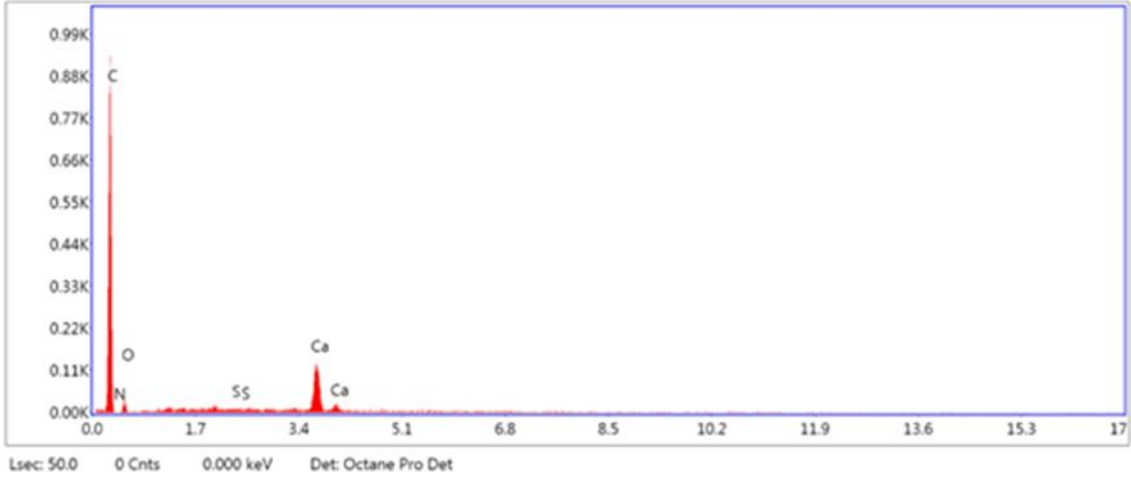
Elde edilen biyokömürün (A) ve 500 mg/L naproksene maruz bırakılmış biyokömür (B) SEM görüntüleri Şekil 4.4'te verilmiştir. SEM görüntüleri biyokömürlerin yüzey yapısındaki değişimler hakkında bilgi vermesi açısından önemlidir.



Şekil 4.4. Biyokömür (A) ve 500 mg/L naproksene maruz bırakılmış biyokömür (B) SEM görüntüsü

Şekil 4.4'te yüzey morfolojisinin incelenmesi amacıyla biyokömürlerin SEM görüntüleri incelenmiştir. Biyokömürlerin yüzey morfolojisi incelendiğinde farklı büyütme SEM görüntülerinde yüzeyin pürüzlü olduğu, yüzeyde çatlakların ve küre şeklinde boşlukların olduğu gözlemlenmektedir (Saloğlu, 2019).

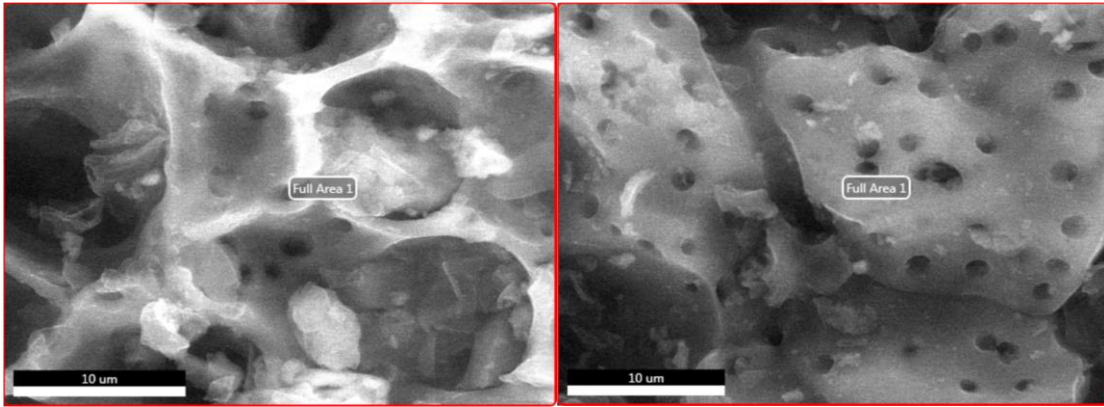
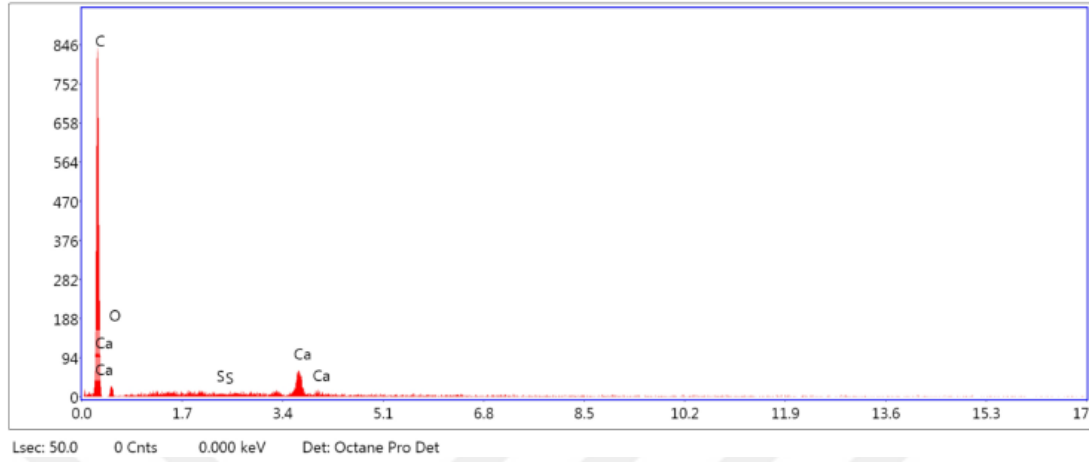
Biyokömürün (A) EDX sonuçları Şekil 4.5' te verilmiştir..



Şekil 4.5. Biyokömürün (A) EDX sonuçları

Şekil 4.5'te verilen EDX sonuçları incelendiğinde biyokömürde Ca, C, N, O ve S elementlerinin varlığı tespit edilmiştir.

500 mg/L naproksene maruz bırakılmış biyokömürün (B) EDX sonuçları Şekil 4.6’da verilmiştir.



Şekil 4.6. 500 mg/L naproksene maruz bırakılmış biyokömürün (B) EDX sonuçları

Şekil 4.6’da verilen EDX sonuçlarına göre 500 mg/L naproksene maruz bırakılmış biyokömürde (B) Ca, C, N, O ve S elementleri görülmektedir.

4.2.4. Elementel Analiz

Tablo 4.1’de biyokömür (A) ile 500 mg/L naproksene maruz bırakılmış biyokömür (B) elementel analiz sonuçları verilmiştir.

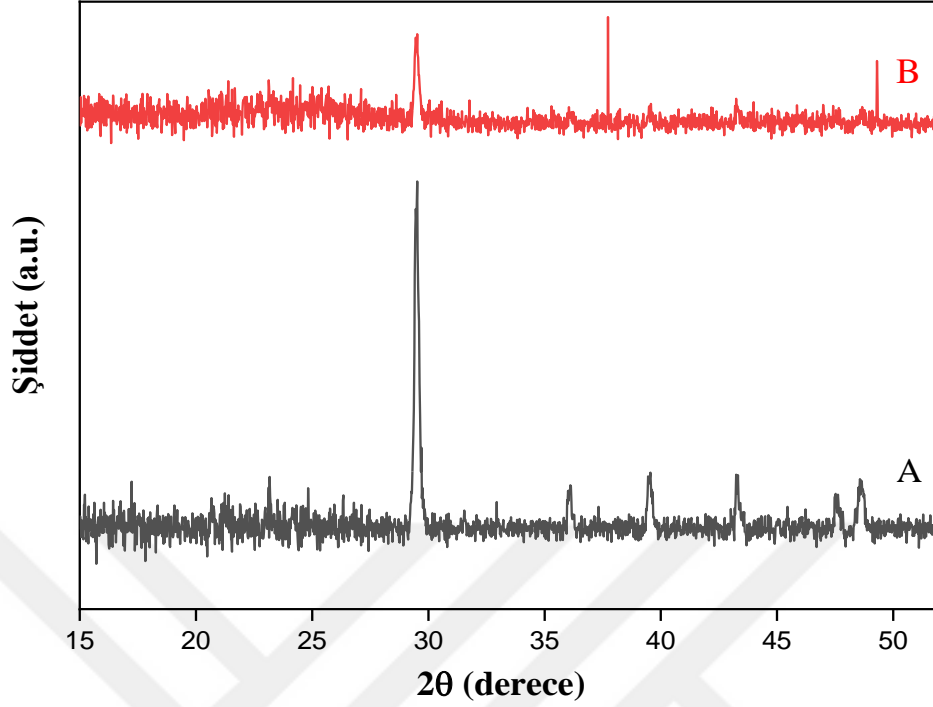
Tablo 4.1. Biyokömür (A) ile 500 mg/L naproksene maruz bırakılmış biyokömür (B) elementel analiz sonuçları

% Element	A (Biyokömür)	B (500 mg/L naproksene maruz bırakılmış biyokömür)
C	90,44	84,08
N	0,25	1,87
O	8,49	13,45
S	0,03	0,03
Ca	0,80	0,57

Tablo 4.1’de verilen elementel analiz sonuçlarına göre A (biyokömür) da B (500 mg/L naproksene maruz bırakılmış) ye oranla daha fazla C ve Ca içeriğine sahip olduğu görülmektedir. B’ deki N ve O miktarının, A örneğine göre artış gösterdiği görülmektedir. Elementel analiz sonuçlarına göre S miktarında bir değişiklik olmadığı tespit edilmiştir.

4.2.5. X Işını Kırınım Desenleri (XRD)

Şekil 4.7’de biyokömür (A) ve 500 mg/L naproksene maruz bırakılmış biyokömür (B) numunelerine ait XRD spektrumları verilmiştir. XRD grafiği örneklerin karbon yapısındaki düzen ya da düzensizlikleri hakkında bilgi vermektedir (Şirazi, 2020).



Şekil 4.7. Biyokömür (A) ve 500 mg/L naproksene maruz bırakılmış biyokömür (B) örneklerinin XRD desenleri

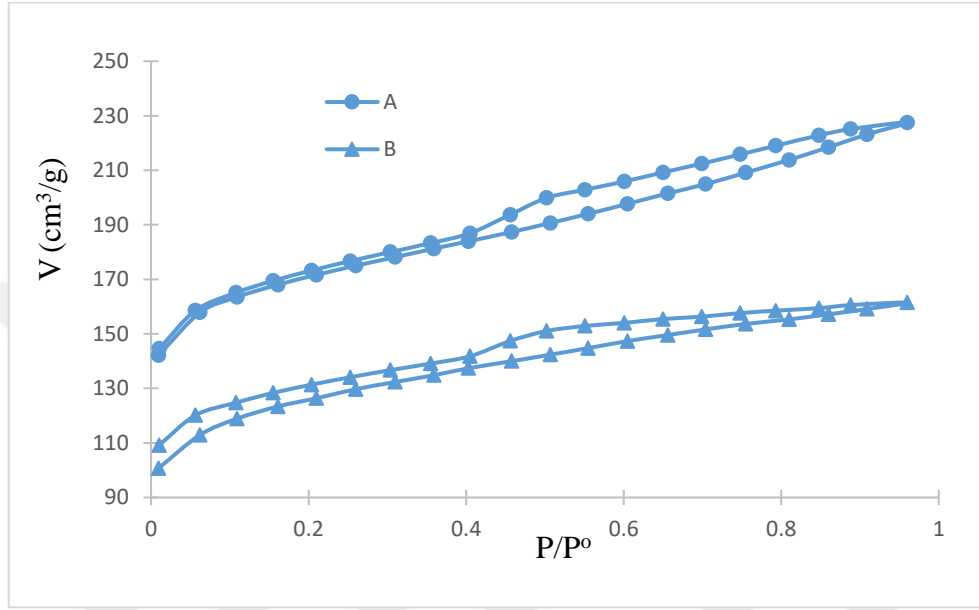
Biyokömür (A) için toz XRD desenleri Şekil 4.7’de gösterilmiştir. Şekil 4.7 aromatik tabakaların (grafit) istiflenme yapısına işaret etmektedir. Biyokömürdeki keskin pikler çeşitli inorganik bileşiklerin özelliklerini göstermektedir. Bu pikler CaO içeriği ile tutarlıdır (Liu vd., 2012). Bu sonucu elementel analiz sonuçları da doğrulamaktadır. Biyokömürün (A) XRD toz deseninde biyokömürün amorf yapıda olduğu ve kristalin piklerinin varlığı biyokömürün heterojen bir yüzeye sahip olduğunu göstermektedir (Zhang vd., 2013).

500 mg/L naproksene maruz bırakılmış biyokömürün (B) XRD toz deseninde $2\theta=30^\circ$ deki şiddetin azaldığı gözlemlenmektedir. $2\theta=30^\circ$, 38° ve 50° deki bantlar naproksen amorf formda dağıldığını gösterir. Naproksenin kristalin durumu Şekil 4.7’de verilen XRD grafiğinde kanıtlanmıştır (Mello vd., 2011).

A ve B numunelerinde 36° , 43° , 56° ve 76° ’deki konumların sırasıyla (110), (202), (220), (211) ve (220) düzlemlerine karşılık gelmektedir.

4.2.6. Azot Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzoterminin

Biyokömürlerin sulu çözeltilerden naproksen giderim veriminde yüzey alan önemli bir parametredir. Bu çalışmada biyokömür (A) ve 500 mg/L naproksene maruz bırakılmış biyokömür (B) gözenek boyut dağılımları Barret-Joyner-Halenda (BJH) yöntemine göre çizilerek yüzey alan sonuçları Şekil 4.8’de verilmiştir.



Şekil 4.8. A ve B örneklerinin azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermi

A ve B biyokömür örneklerinin BJH yöntemiyle azot adsorpsiyon ve desorpsiyon izoterminden hesaplanan yüzey özellikleri Tablo 4.2’de gösterilmiştir

Tablo 4.2. A ve B biyokömür örneklerinin BJH yöntemiyle azot adsorpsiyon ve desorpsiyon izoterminden hesaplanan yüzey özellikleri

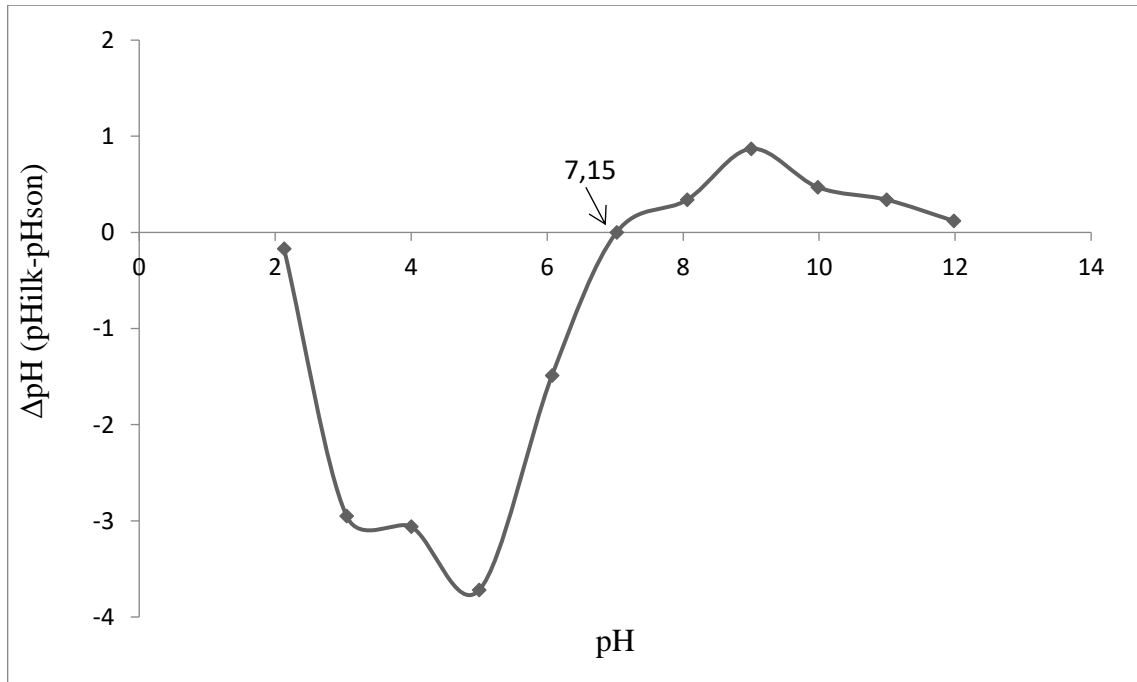
	Birimi	A	B
S_{BJH}	m^2/g	649	469
V_{Mezo} adsorpsiyon	cm^3/g	0.104	0.064
V_{Mezo} desorpsiyon	cm^3/g	0.110	0.060
S_{Mezo} adsorpsiyon	m^2/g	67	48
S_{Mezo} desorpsiyon	m^2/g	88	56
Ortalama gözenek yarıçapı	nm	1.083	1.064

Tablo 4.2’de 500 mg/L naproksene maruz bırakılmış biyokömürün (B) yüzey alanı, mezo gözenek hacmi ve ortalama gözenek yarıçapının biyokömüre (A) göre azaldığı gözlenmektedir. 500 mg/L naproksene maruz bırakılmış biyokömürün (B) düşük yüzey alanı, biyokömürde (A) bulunan gözeneklerin bir kısmının naproksen moleküllerinin yerleşmesine bağlı olduğu düşünülmektedir (Shariff vd., 2014).

4.2.7. Adsorbentin Sıfır Yük Noktası (pH_{PZC})

Adsorbentin izoelektrik noktasındaki pH değeri (pH_{PZC}) adsorbentin net yüzey yükünün sıfır olduğu noktadır. Adsorbentin Sıfır Yük Noktası asidik ya da bazik özelliğini ve çözeltildeki adsorbentin net yüzey yükünü gösterdiği için önemli bir özelliktir. Bu nedenle adsorbentin sıfır yük noktasının pH’si belirlenmelidir. $pH > pH_{PZC}$ olduğunda adsorbentin yüzeyi negatif yüklüdür, katyonik adsorbatın adsorpsiyonu yüksektir. $pH < pH_{PZC}$ olduğunda adsorbent pozitif yüklenir, anyonların adsorpsiyonu tercih edilir (Şentürk vd., 2020).

Adsorbentin sıfır yük noktası (pH_{PZC}) belirlenmiştir. Bunun için, erlenlere 25 mL 0,1 M’lık NaCl çözeltisi ve 0,05 g biyokömür konuldu. Bu erlenlerdeki her birinin başlangıç pH değeri 2-12 arasında olacak şekilde 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltileri kullanılarak ayarlandı. Ayarlanan karışımlar, 24 h 150 rpm’de manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Daha sonra, her bir erlendeki karışımın son pH değerleri ölçüldü ve başlangıçtaki pH değeri farkına karşı (ΔpH) karşı grafiğe geçirildi. Adsorbentin sıfır yük noktası (pH_{PZC}) Şekil 4.9’da gösterilmektedir.

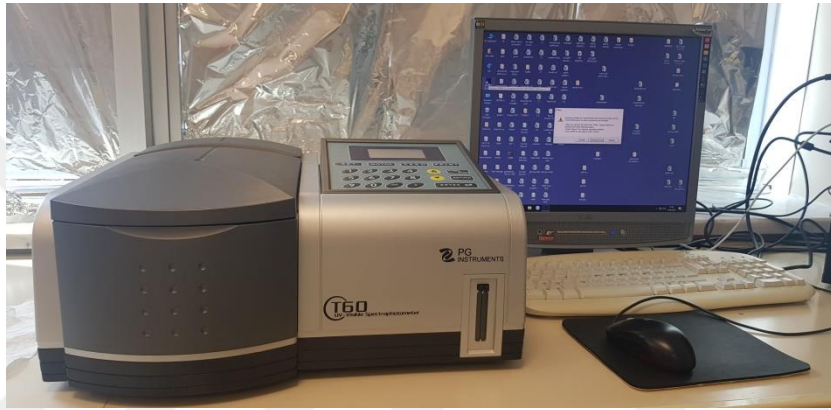


Şekil 4.9. Adsorbentin sıfır yük noktası (pH_{PZC})

Şekil 4.9 incelendiğinde biyokömürün sıfır yük noktasının pH değerinin 7,15 olduğu görülmektedir. Biyokömürün sıfır yük noktasının (pH_{PZC}) pH'ı, yüzeyindeki fonksiyonel grupların kimyasal ve elektronik özelliklerine bağlıdır.

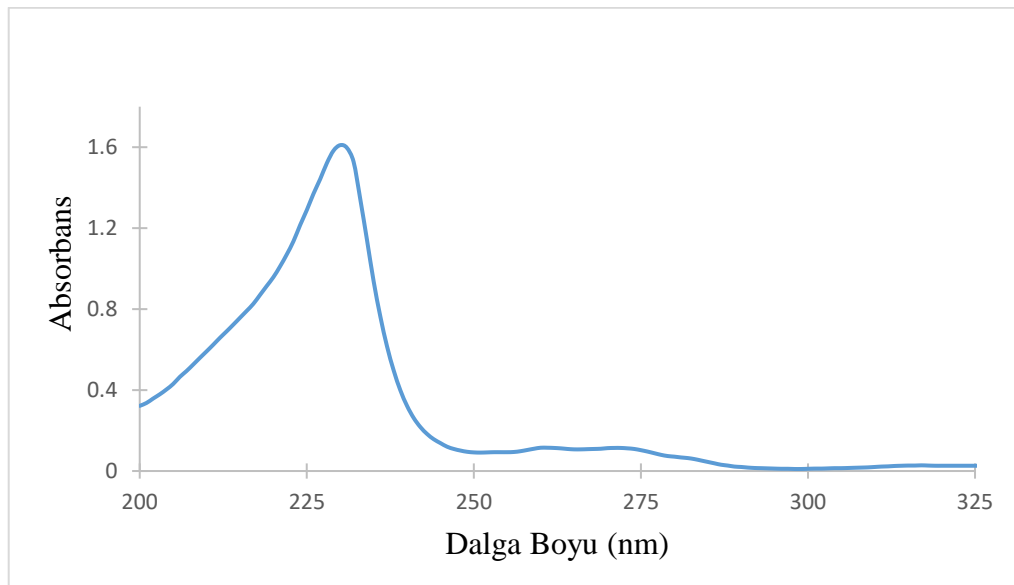
4.3. Naproksen Absorpsiyonu

Absorpsiyon ölçümleri Şekil 4.10'da verilen PG Instruments T60 marka UV-Vis spektrofotometre cihazı ile yapılmıştır.



Şekil 4.10. UV-Vis spektrofotometre cihazı

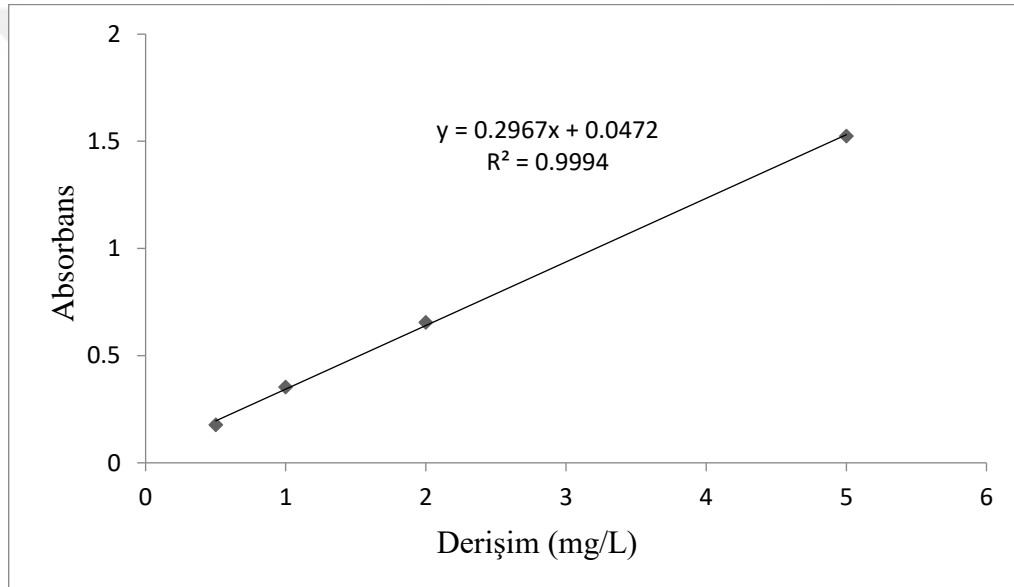
5 mg/L naproksen içeren sulu çözeltinin UV-Vis Spektrofotometre cihazı ile alınan spektrumu Şekil 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.11. Naproksen (5 mg/L) sulu çözeltisinin spektrumu

Şekil 4.11’de 5 mg/L naproksen içeren sulu çözeltinin spektrumu gösterilmiştir. Bu spektrum sonucuna göre naproksene ait bant 232 nm dalga boyunda maksimuma ulaşmaktadır. Bu sonuç literatür ile uyumludur (Tomul vd., 2020). Bu dalga boyu naproksen adsorpsiyon ölçümlerinde kullanılmıştır.

Naproksen adsorpsiyonu için başlangıçta 100 mg/L stok naproksen çözeltisi hazırlandı. Bu stok çözeltisinden ultra saf su ile seyreltme yapılarak çalışılacak derişimlerde standart naproksen çözeltileri hazırlandı. Bu standart çözeltilerin 232 nm dalga boyunda PG Instruments T60 marka UV-Vis spektrofotometre cihazında absorbans değerleri ölçülerek kalibrasyon grafiği çizildi. Çizilen kalibrasyon grafiği Şekil 4.12’de gösterilmiştir.



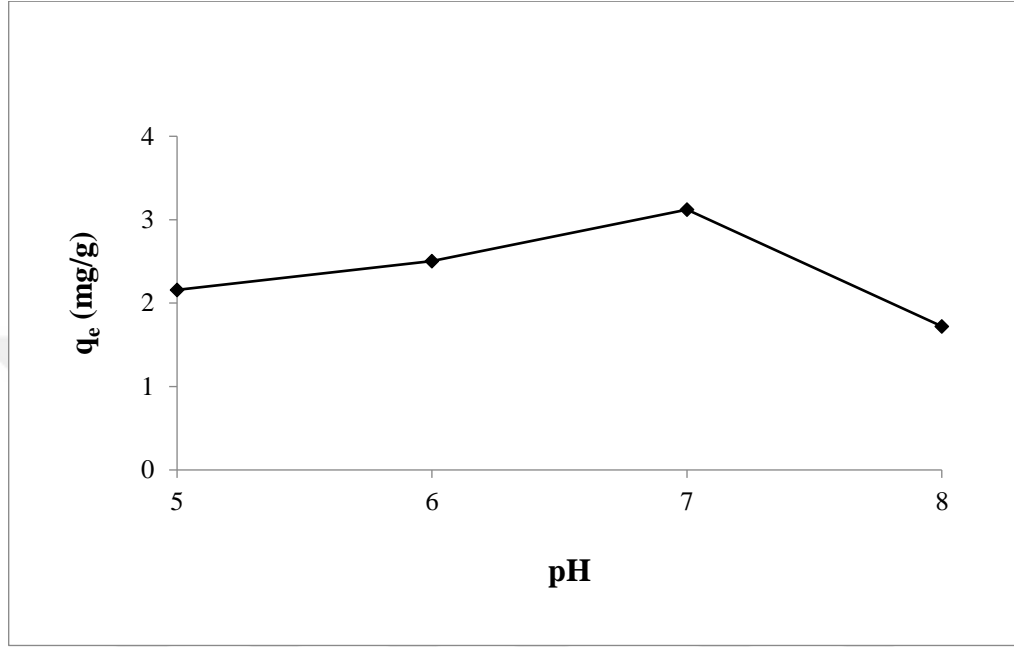
Şekil 4.12. Naproksen çözeltisi kalibrasyon grafiği

Şekil 4.12’ de verilen grafikte doğru denklemi $A = 0,2967.C + 0,0472$, korelasyon katsayısı $R^2 = 0,9994$ olarak bulunmuştur.

4.3.1. Naproksen Giderimine Çözelti pH' sinin Etkisi

Çözelti pH’sı hem adsorbentin kimyasal yapısını hem de biyokömür yüzey yük yoğunluğunu etkiler. Bu nedenle adsorpsiyon çalışmalarında genellikle en önemli değişken adsorpsiyonunun gerçekleştiği çözelti pH’sidir. Bu nedenle optimizasyon çalışmasına naproksen giderimine çözelti pH değerinin etkisi araştırılarak başlandı. Bunun için 25 mL’lik erlen kapların her birine 10 mg/L derişim olacak şekilde naproksen çözeltisi konuldu. Her bir erlendeki çözeltinin ayrı ayrı pH’sı 5, 6, 7 ve 8 olacak şekilde 0,1 M HCl ve 0,1 M

NaOH çözeltileri kullanılarak ayarlandı ve son hacim 25 mL' ye tamamlandı. Her bir erlene 25 mg (1 g/L adsorbent 700+700 °Cda 4 h+4 h sürede piroliz edilmiş çetnır) adsorbent eklendi. Karışımlar, oda koşullarında 150 rpm de 1 h süreyle karıştırıldı. Daha sonra karışımlar mavi bant süzgeç kağıdı ile süzöldü. Süzöntöler UV kabına alındı ve 232 nm dalga boyunda UV-Vis ile analiz edildi. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.13'te gösterilmiştir.



Şekil 4.13. Naproksen giderimine çözelti pH'sinin etkisi (25 °C, C₀: 10 mg/L, 1g/L adsorbent, 1 h, 150 rpm)

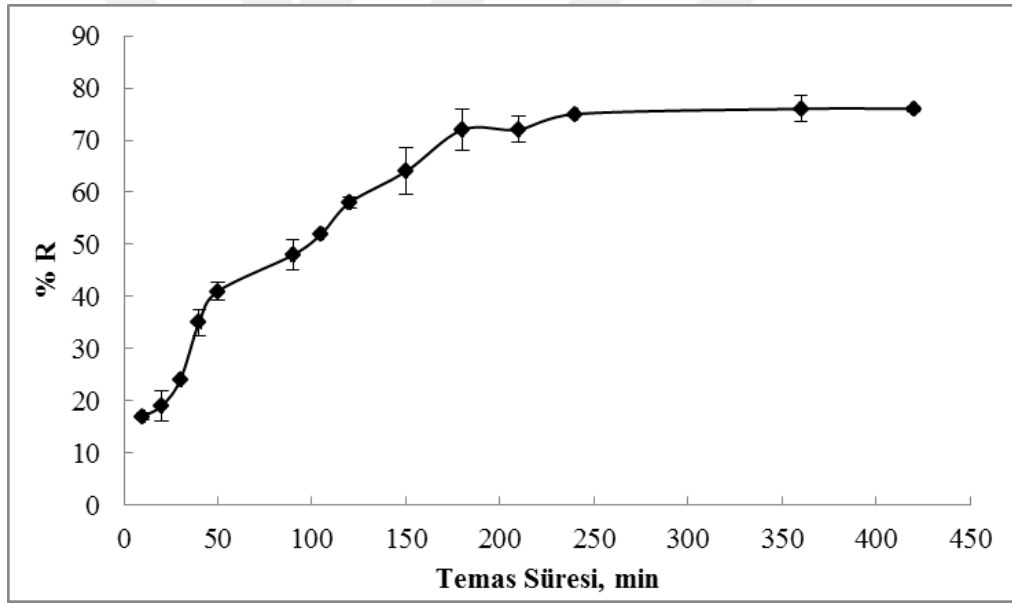
Şekil 4.13 incelendiğinde 700+700 °C da 4 h+ 4 h sürede piroliz edilen çetnır adsorbenti kullanıldığında çalışılan pH aralığında naproksen için en yüksek giderim pH 7'de gerçekleşmiştir. Bu pH değeri de ana stok çözeltiden ultra saf su ile seyreltilerek hazırlanan 10 mg/L derişimli naproksen çözeltisinin pH değerine oldukça yakındır. Hazırlanan naproksen çözeltisinin pH değeri 6,74 olarak ölçölmüştür. Bu pH değerinde (herhangi bir asit ya da baz ilavesi olmadan) de naproksen adsorpsiyon deneyi aynı şartlarda tekrarlanmıştır. Bulunan sonuçların pH 7'de bulunan sonuçlar ile benzer olduğu, anlamlı bir fark olmadığı bulunmuştur. Bu nedenle en uygun çalışma pH değeri 6,74 olarak belirlenmiş ve daha sonraki adsorpsiyon çalışmalarında bu değer kullanılmıştır.

Şekil 4.13'e göre pH 5-7 arasında q_e artmaktadır. pH 7-8 atasında q_e nin azaldığı görölmektedir. Adsorbentin sıfır yük noktası pH_{pzc} 7,15 olarak bulunmuştur. Buna göre pH>pH_{pzc} olduğunda adsorbent yüzeyi negatif yük ile kaplandığından negatif yüklerin birbirini itmesinden dolayı anyonik türlerde düşük bir adsorpsiyon işlemi gerçekleşir. pH 7-

8 arasında q_e değerinin dūşmesi bu şekilde açıklanabilir. Elde edilen sonuçlar literatürle uyumludur (Şentürk vd., 2020).

4.3.2. Naproksen Giderimine Temas Süresinin Etkisi

Adsorpsiyon süreçlerinde analitin adsorbent ile yeteri kadar temas etmesi yani adsorpsiyon denge süresi önemlidir. Adsorpsiyon süresinin belirlenmesi için 500 mL'lik bir behere 250 mL 10 mg/L naproksen çözeltisi, üzerine 250 mg adsorbent ilave edilmiştir. Karışım oda koşullarında 150 rpm karıştırılmaya bırakılmıştır. Karışımından 5 mL belirli zaman aralıklarında pipet yardımıyla alınmış ve hemen süzme işlemine tabi tutulup süzöntü UV kabına aktarılmıştır. Süzöntü 232 nm dalga boyunda UV-Vis ile analiz edilmiştir. Bu arada erlendendeki karışma işlemi bir sonraki temas süreleri boyunca aynı hızda devam etmiştir. Farklı temas sürelerinde adsorbent tarafından çözülden adsorplanan naproksenin yüzde kazanımı Şekil 4.14'te gösterilmiştir.



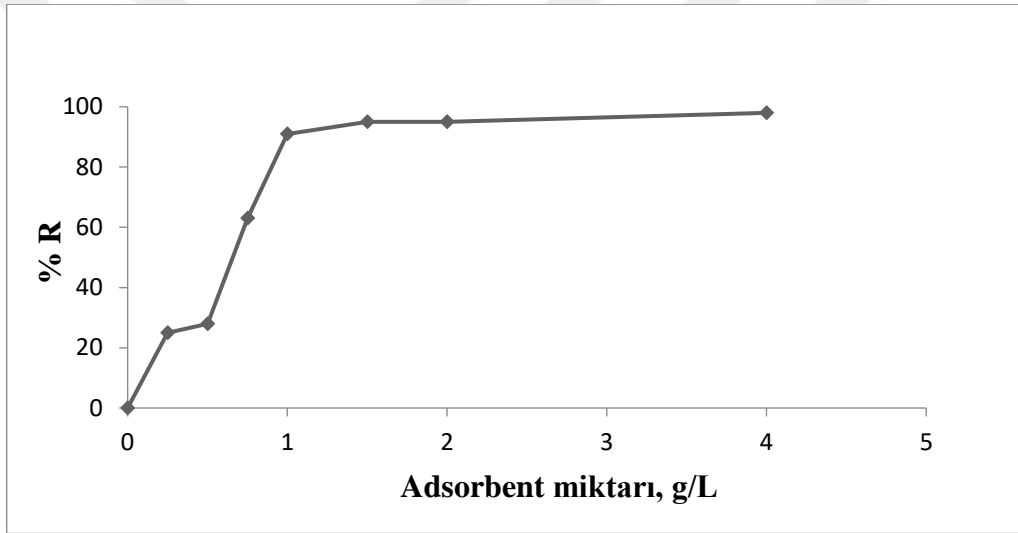
Şekil 4.14. Naproksen giderimine temas süresinin etkisi (25 °C, C_0 : 10 mg/L, 1g/L adsorbent, pH 6,74, 150 rpm)

Şekil 4.14'teki sonuçlar incelendiğinde; 10-180 min temas süresi aralığında giderim sürekli hızla, 200-240 min temas süresi aralığında giderim daha yavaş artmaktadır. 240 min üzerindeki temas süresinde ise giderimde bir değişiklik gözlenmemiştir. Bu sonuçlara göre

adsorpsiyon denge süresinin 240 min olduğu tespit edilmiş ve bu temas süresi daha sonraki çalışmalarda kullanılmıştır.

4.3.3. Naproksen Giderimine Adsorbent Miktarı Etkisi

Giderim için gerekli olan adsorbent miktarının belirlenmesi için 25 mL'lik erlenlere 10 mL 10 mg/L naproksen çözeltisi ve üzerine artan miktarlarda (0-4 g/L olacak şekilde) adsorbent ilave edilmiştir. Karışım, oda koşullarında 150 rpm karıştırma hızında 240 min süre ile karıştırılmıştır. Temas süresi sonrası karışımlar mavi bant süzgeç kağıdı ile süzülmüştür. Süzüntüler UV kabına alınmış ve 232 nm dalga boyunda UV-Vis ile analiz edilmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda, adsorbent derişiminin yüzde naproksen giderim verimi üzerine etkisi Şekil 4.15'te gösterilmiştir.

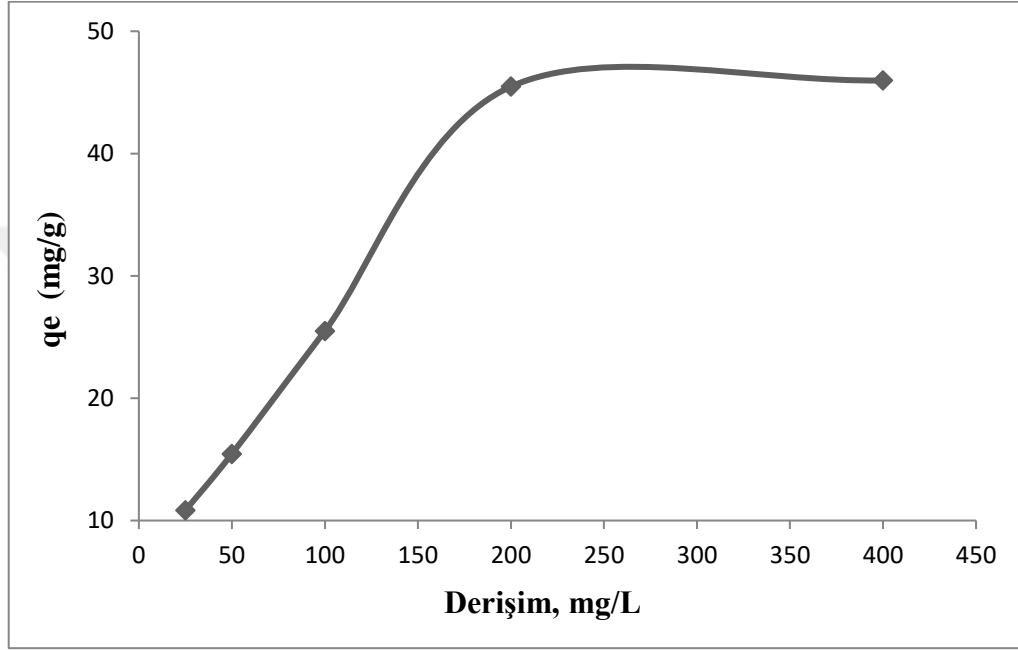


Şekil 4.15. Naproksen giderimine adsorbent miktarı etkisi (25 °C, C₀: 10 mg/L, 4 h, pH 6,74, 150 rpm)

Şekil 4.15'teki sonuçlar incelendiğinde; 0-1 g/L adsorbent derişiminde giderim hızla artmaktadır. 1-2 g/L aralığında giderim çok az artmıştır. 2-4 g/L adsorbent derişimi aralığında naproksen giderimde dikkate değer bir değişiklik gözlenmemiştir Bu sonuçlara göre 0,1 mg naproksen için 2 g/L adsorbent derişiminin (20 mg adsorbent) giderim için yeterli olduğuna ve daha sonraki çalışmalarda kullanılmasına karar verilmiştir.

4.3.4. Naproksen Derişiminin Etkisi

Naproksenin adsorpsiyonunda başlangıç derişiminin etkisini araştırmak için başlangıç derişimi 10, 25, 50, 100, 200 ve 400 mg/L ve pH'ı 6,74 olan standart naproksen çözeltileriyle 150 rpm karıştırma hızında, 2 g/L adsorbent varlığında, 25 °C'de, 4 h sürede deneyler yapılmıştır. Şekil 4.16' da biyokömür üzerinde naproksen adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkilerini göstermektedir.



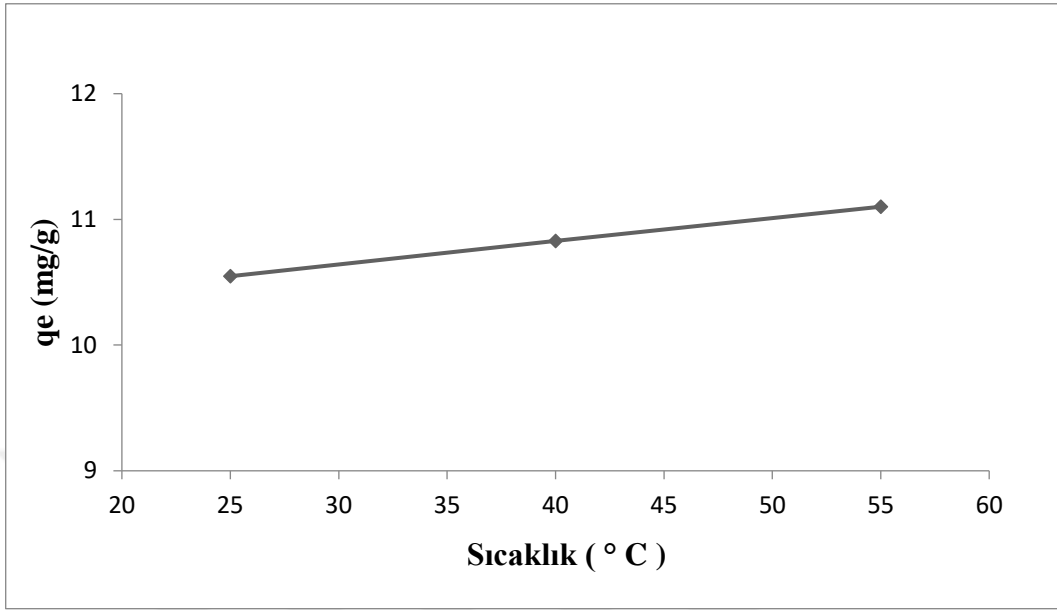
Şekil 4.16. Başlangıç Derişiminin Adsorpsiyon Kapasitesine Etkisi (25 °C, 4 h, 2 g/L adsorbent, pH 6,74, 150 rpm)

Şekil 4.16' da 25, 50, 100, 200 ve 400 mg/L derişimlerdeki naproksen çözeltilerinin biyokömür üzerine etkilerini görölmektedir. Adsorplanan naproksen miktarı, çözeltiler derişimi arttıkça artmaktadır. Düşük derişimlerdeki naproksen çözeltilerinin adsorpsiyon kapasitelerinin düşük olmasının nedeni, adsorbent yüzeyindeki aktif bölgelerin doygunluğa ulaşmamasıdır.(Zeybek, 2019).

4.3.5 Naproksen Giderimine Sıcaklık Etkisi

Naproksen giderimine adsorpsiyon ortam sıcaklığının etkisi, başlangıç derişimi 25 mg/L ve pH'ı 6,74 olan standart naproksen çözeltileriyle 150 rpm karıştırma hızında, 2 g/L adsorbent varlığında, 4 h boyunca yapılan adsorpsiyon işlemleri 25-40-55 °C sıcaklıklarda

gerçekleştirilerek belirlenmiştir. Naproksen giderimi üzerine sıcaklığın etkisi Şekil 4.17’ de gösterilmiştir.

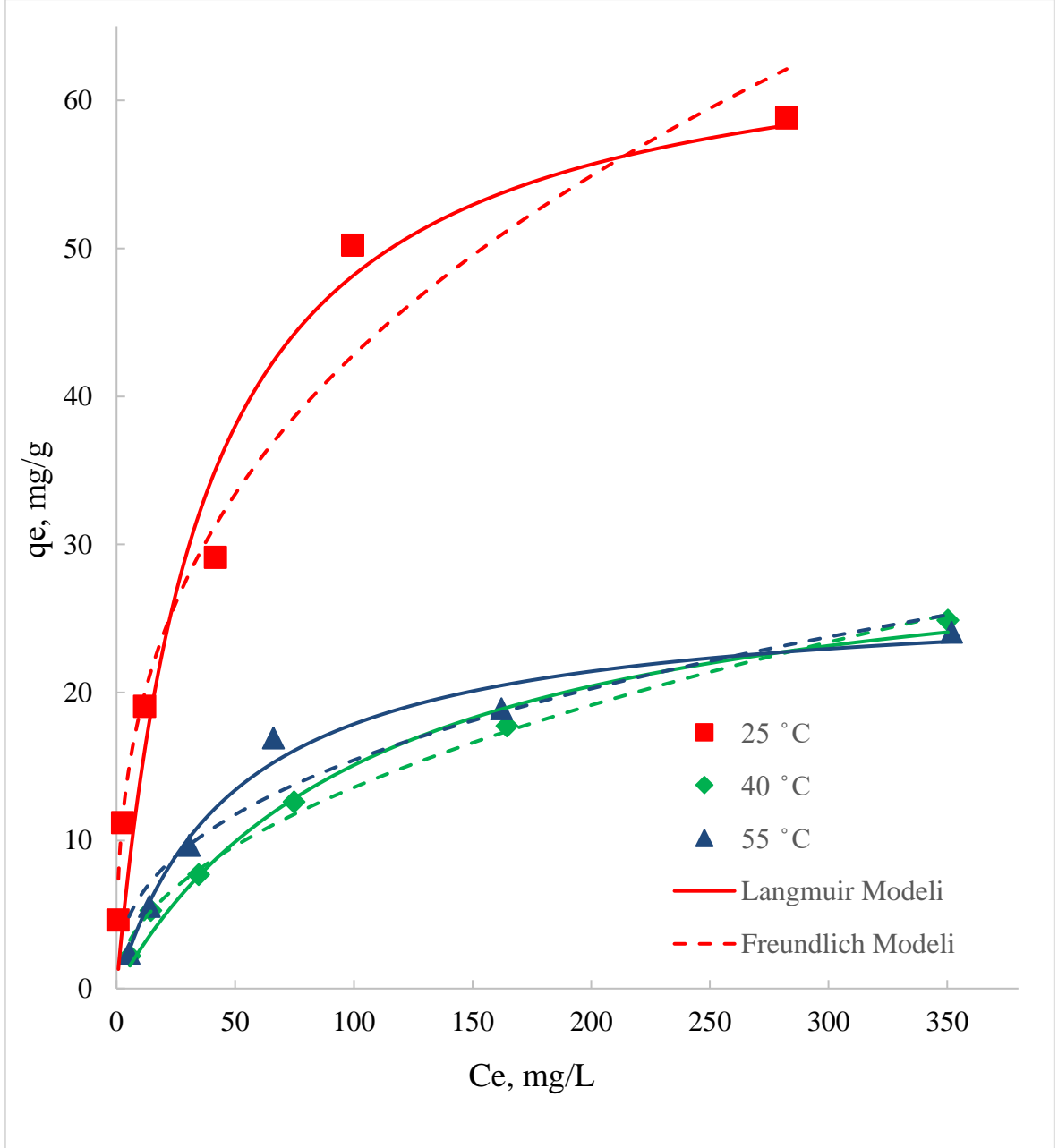


Şekil 4.17. Naproksen giderimi üzerine sıcaklığın etkisi ($C_0=25$ mg/L, pH 6,74, 150 rpm, 4 h)

Şekil 4.17’de sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesi (q_e) değerinin az da olsa arttığı görülmektedir. 25 mg/L naproksen çözeltisinin 25 °C’de q_e değeri 10,548; 40 °C de q_e 10,83 ve 55 °C’de q_e 11,101 olarak hesaplanmıştır.

4.3.6. Adsorpsiyon İzotermi

Naproksen moleküllerinin biyokömür yüzeyine bağlanma mekanizmasını açıklayan adsorpsiyon izotermi ve hesaplanan sabitler oldukça önemlidir. Bunun için farklı derişimlerde (10-25-50-100-200-400 mg/L) naproksen çözeltileri 25, 40 ve 55 °C’de 4 h, pH 6,74 ve 2 g/L adsorbent miktarı kullanılarak gerçekleştirilen deney verileri kullanılarak biyokömürün naproksen adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich izotermeri ve sabitleri doğrusal olmayan model parametrelerin regrasyon analizi ile hesaplanmıştır. Çizilen Langmuir ve Freundlich izoterm grafikleri Şekil 4.18’ de verilmiştir.



Şekil 4.18. Farklı sıcaklıklarda biyokömür üzerine naproksen adsorpsiyon izotermi

Şekil 4.18'de çözeltilerdeki denge derişiminin adsorpsiyon üzerindeki etkisi (adsorpsiyon izotermi) gösterilmiştir. Farklı derişimlerdeki naproksen çözeltilerinin biyokömür ile adsorpsiyonunda yaygın olarak kullanılan Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi 25, 40 ve 55 °C'de incelenmiştir. Langmuir modeli, homojen yüzeydeki tek tabakalı adsorpsiyonu tanımlar. Freundlich modeli adsorpsiyonun heterojen bir yüzeyle gerçekleşeceğini gösterir (Jang vd., 2018).

Hesaplanan Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm sabitleri. Tablo 4.3’de verilmiştir.

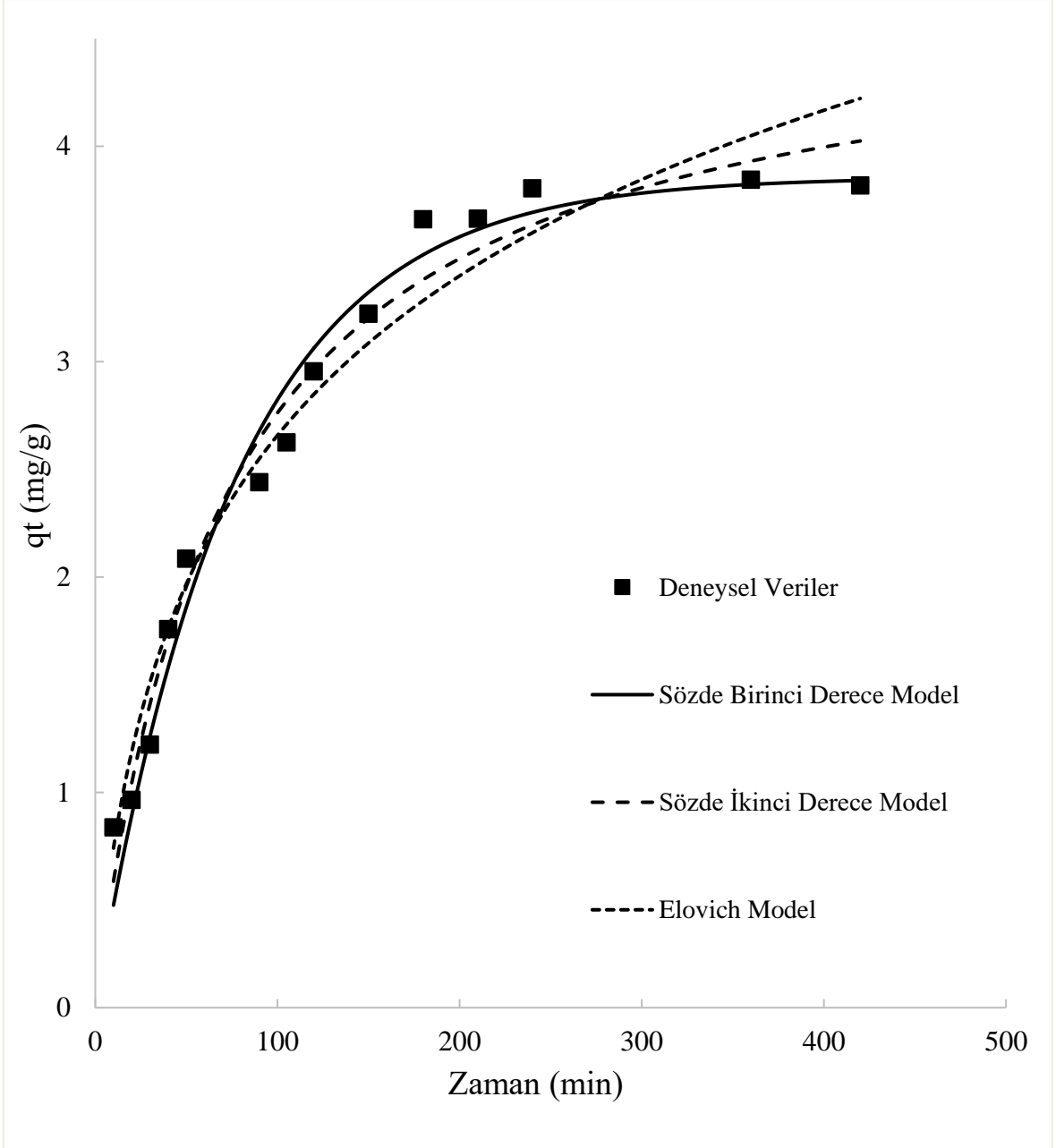
Tablo 4.3. Biyokömür üzerine naproksen adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izotermelerinden elde edilen model parametreleri

Sıcaklık	Langmuir Parametreleri				Freundlich Parametreleri			
	Q_{max}	K_L	R^2	χ^2	K_F	n	R^2	χ^2
25 °C	65.87	0.027	0.954	26.587	8.225	0.358	0.966	19.970
40 °C	31.59	0.020	0.985	1.295	1.391	0.495	0.993	0.566
55 °C	26.76	0.009	0.982	1.507	2.528	0.392	0.930	6.178

Tablo 4.3’ te verilen sabitlere göre bu çalışmada 40 °C’de Freundlich izoterm modeline daha uygun olduğu görülmektedir (40 °C’de $R^2:0.993$ $\chi^2:2.267$). Freundlich model, adsorpsiyonun heterojen bir yüzeyle gerçekleşeceğini göstermektedir. Heterojenlik faktörü olarak tanımlanan n değeri (0.495), yüksek heterojenlik derecesi sunmaktadır. Biyokömür yüzeyindeki naproksen adsorpsiyonunun heterojen gözeneklerden kaynaklandığı görülmektedir (Jang vd., 2018).

4.3.7. Adsorpsiyon Kinetiği

Elde edilen biyokömür ile naproksen adsorpsiyonuna etki eden hız basamaklarını incelemek için kinetik çalışmalar yapılmıştır. Adsorpsiyon sürecinin kinetiğini belirlemek için sözde birinci derece kinetik model (PFO), sözde ikinci derece kinetik model (PSO) ve Elovich kinetik modelleri uygulanmıştır. sözde birinci derece kinetik model, sözde ikinci derece kinetik model ve Elovich kinetik modelin sabitlerini bulabilmek için zamanın q_t (mg/g) ye karşı doğrusal olmayan grafiği çizilmiş ve sonuçlar Şekil 4.19’da verilmiştir.



Şekil 4.19. Biyokömür üzerine naproksen adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi
(25 °C, $C_0=25$ mg/L, pH 6,74, 150 rpm)

Şekil 4.19’da naproksen adsorbatının adsorpsiyon sürecinin biyokömür üzerine temas süresinin etkisi gösterilmiştir. Modelleme sonuçları, deneysel verilerin Elovich modeline kıyasla sözde birinci dereceden ve sözde ikinci dereceden modellerine daha iyi uyduğunu göstermiştir (Tomul vd., 2020).

Hesaplanan sözde birinci denge kinetik model, sözde ikinci derece kinetik model ve Elovich kinetik model sabitleri Tablo 4.4'te verilmiştir.

Tablo 4.4. Naproksen adsorpsiyonuna ait kinetik parametreler

SÖZDE BİRİNCİ DERECE MODEL				SÖZDE İKİNCİ DERECE MODEL				ELOVİCH MODEL			
q _e	K ₁	R ²	χ ²	q _e	K ₂	R ²	χ ²	α	β	R ²	χ ²
3.856	0.0131	0.972	0.034	4.695	0.00304	0.976	0.0315	0.1039	0.866	0.95	0.053

Tablo 4.4'te verilen korelasyon katsayıları, sözde birinci dereceden (R²= 0.972 ve χ²=0.034) ve sözde ikinci dereceden (R²=0.976 ve χ²=0.0315) modellerin kinetik adsorpsiyon sürecini daha iyi tanımladığını göstermiştir (Fan vd., 2017). Deneysel veriler ve hesaplanan kinetik model sabitleri değerlendirildiğinde belirlenen en uygun şartlarda biyokömür üzerinde naproksen adsorpsiyonun sözde ikinci dereceden kinetik model (R²=0.976 ve χ²=0.0315)>sözde birinci dereceden kinetik model (R²=0.972 ve χ²=0.034) > Elovich kinetik model (R²=0.1039 ve χ²=0.053) şeklinde uyumlu olduğu görülmüştür.

4.3.8. Adsorpsiyon Termodinamiği

Deneyler 25 mg/L derişimde 25 mL hacimde, 298, 313 ve 328 °K'de, pH 6,74, 2 g/L adsorbent miktarı, 4 h 150 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Gibbs Van't Hoff denkleminden serbest enerji (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) hesaplandı.

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K_c \quad (4.1)$$

(ΔG°), (ΔH°) ve (ΔS°) arasındaki ilişki şu şekilde tanımlanır;

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (4.2)$$

(4.1) ve (4.2) denklemleri kullanılarak Van't Hoff denklemi elde edilir.

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (4.3)$$

$$K_c \cong K_L \times M_{\text{Naprosken}} \times C^\circ \times 10^3 \quad (4.4)$$

Burada K_L (L/mg) Langmuir sabitidir. $M_{\text{Naprosken}}$ naprosken molar kütesidir ve C° standart durumdur ($C^\circ=1$ mol/L). 10^3 faktörü birimin gramdan miligrama dönüşmesini sağlar. R , evrensel gaz sabitidir (0,00831 kJ/mol.K); ve T , Kelvin cinsinden mutlak sıcaklıktır (Tomul vd., 2020). Farklı sıcaklıklarda naprosken adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri Tablo 4.5'te verilmiştir. Langmuir izoterminden elde edilen K_L değerleri (4.4) denkleminde K_c değerlerine dönüştürülmüş ve hesaplamalar bu veriler kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.5. Naprosken adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

Sıcaklık (K)	K_c	Van't Hoff denklemi	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (j/mol×K)
298	6263	$y=3540.3x - 3.0534$	-21.85	-29.42	-25.38
313	4605		-21.47		
328	2095		-21.12		

Tablo 4.5'te negatif ΔG° değerleri, adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Negatif ΔH° değeri, naproskenin biyokömür üzerine adsorpsiyonunun ekzotermik bir süreç olduğunu gösterir. Negatif ΔS° değerleri, adsorpsiyon işlemi sırasında düzensizliğin azaldığını ifade etmektedir (Tomul vd.,2020).

4.4. Desorpsiyon

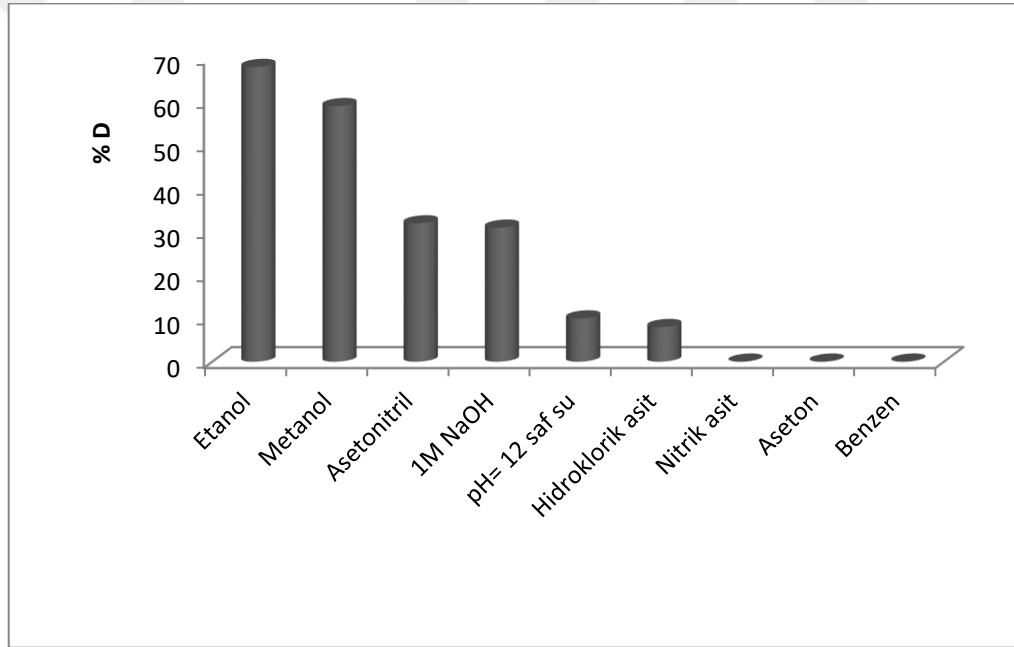
Desorpsiyon, adsorbentlerin yeniden kullanılabilirliklerini değerlendirmek için gerekli bir döngüdür. Desorpsiyon, adsorbentlerin kullanım ömrünü uzatmak için gereklidir, böylece prosesin ekonomik, sürdürülebilirlik ve teknik potansiyellerini artırır. Desorpsiyon işlemi kimyasal veya termal teknikler ile gerçekleştirilebilir. Distile su, sodyum hidroksit, sodyum klorür, hidrojen klorür, alkoller, borik asit, kimyasal desorpsiyon sürecinde kullanılan yaygın kimyasallardır. Termal desorpsiyon basitleştirilmiş bir işlemdir, ancak yalnızca yüksek termal dirençli adsorbentler için uygundur (Mohammad vd., 2020)

Desorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere optimum adsorpsiyon şartlarında pH 6,74 ve 150 rpm karıştırma hızı, 25 °C ortam sıcaklığı, 2 g/L adsorbent miktarı, 4 h temas süresi ve başlangıç derişimi 10 mg/L olan naprosken çözeltisinin biyokömür üzerine adsorpsiyonu gerçekleştirildi. Naprosken çözeltisinin biyokömür üzerine adsorpsiyonu gerçekleştirildikten sonra biyokömür süzülerek çözeltiden ayrıldı. Çözeltiden süzülerek ayrılan naprosken yüklü biyokömler etüde 65 °C' da 24 h kurutuldu. Kurutulan

biyokömürlerden 500 mg'lık kısımlar hazırlandı. Bunlar ayrı ayrı 25'er mL'lik aseton, etanol, metanol, asetonitril, hidroklorik asit ve nitrik asit içerisine ilave edildi. 25 °C ortam sıcaklığında 4 h süreyle karıştırıldı. Biyokömür, çözeltilerden süzüldü ve süzüntülere geçen naproksen tayin edildi. Böylelikle aseton, etanol, metanol, asetonitril, hidroklorik asit ve nitrik asit içerisine desorbe olan naproksen miktarı belirlendi. Desorpsiyon verimliliği formül (4.1) kullanılarak hesaplandı.

$$\% D = \frac{q_e \text{ desorpsiyon}}{q_e \text{ adsorpsiyon}} \times 100 \quad (4.1)$$

Elde edilen sonuçlar şekil 4.20'de verilmiştir.



Şekil 4.20. Yüzde Desorpsiyon Verimliliği ($C_0 = 10$ mg/L, pH 6,74, 150 rpm, 4h, 25 °C, 2g/L)

Şekil 4.20'de desorpsiyonda kullanılan kimyasalların yüzde desorpsiyon verimleri (% D) gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre en yüksek desorpsiyon verimi %68 ile etanolde gerçekleşmiştir. Metanol desorpsiyon verimi %59, asetonitril %32, 1 M NaOH %31, pH=12 saf su %10, 1 M HCl %8 olarak bulunmuştur. Nitrik asit, aseton ve benzende ölçülebilir miktarda desorpsiyon gözlenmemiştir.

4.5. Gerçek Örneklerde Naproksen Tayini

İçme suyu, Burdur çeşme suyu, Burdur belediye atık su ve Kayseri tekstil endüstrisi atık sularında ceviz kabuğu atığından elde edilen biyokömürün naproksen gideriminde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bunun için 0-5.0 mg/L naproksen içeren standart çözeltiler hazırlandı. Hazırlanan bu çözeltilerin absorbans ölçümleri UV-Vis spektrofotometre ile gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar ile çizilen kalibrasyon grafiği şekil 4.12’de daha önce verilmiştir. Daha sonra gerçek örneklerin absorbans değerleri belirlenen en uygun koşullarda okundu. Burdur belediye atık suyu ve Kayseri tekstil endüstrisi atık suyunun zemin değerlerinin çok yüksek olması nedeniyle bu örnekler on kat saf su ile seyreltildikten sonra UV-Vis Spektrofotometre cihazında absorbansları okundu.

Yöntemin doğruluğunu saptamak için içme suyu, Burdur çeşme suyu, Burdur belediye atık su ve Kayseri tekstil endüstrisi atık sularına 1 ve 2 mg/L naproksen ilave edilerek absorbans okumaları yapıldı. Bulunan sonuçlar Tablo 4.6’ da verilmiştir.

Tablo 4.6. Gerçek örneklerde naproksen tayini

Örnek	Katılan, mg/L	Bulunan, mg/L $X \pm \frac{t.s}{\sqrt{N}}$	% R
İçme suyu	-	-	-
	1	0,23 ± 0,08	77
	2	0,44 ± 0,10	78
Burdur çeşme suyu	-	-	-
	1	0,25 ± 0,03	75
	2	0,45 ± 0,15	78
Burdur belediye atık su	-	-	-
	1	0,24 ± 0,02	76
	2	0,43 ± 0,05	79
Kayseri tekstil endüstrisi atık su	-	-	-
	1	0,39 ± 0,05	61
	2	0,81 ± 0,17	60

%95 güven seviyesinde, N=3

5. SONUÇ

Bu tez çalışmasında, Burdur ilinin Karamanlı ilçesinde yetiştirilen Çetnır cinsindeki (*Junglans hindsii*) ceviz meyvelerinin kabukları piroliz edildikten sonra sulu çözeltiden naproksen gideriminde kullanılmıştır. Ceviz kabukları önce 700+700 °C piroliz sıcaklığında 4 h+4 h yakılarak biyokömür elde edilmiştir. Daha sonra elde edilen biyokömür, sularda kirletici sınıfına giren naproksen gideriminde adsorbent olarak kullanımı araştırılmıştır.

Piroliz yöntemi ile elde edilen biyokömürün ve 500 mg/L naproksene maruz bırakılmış biyokömürün karakterizasyonu FTIR, TGA, SEM, EA, BJH ve XRD teknikleri kullanılarak yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda sulu çözeltilerden naproksen gideriminde kesikli adsorpsiyon yöntemi kullanılmıştır. Kesikli adsorpsiyon deneylerinde adsorpsiyonun en yüksek olduğu şartları belirlemek için; adsorbent miktarı, analit derişimi, pH, zaman ve sıcaklık optimizasyonları incelenmiştir. Belirlenen en uygun koşullarda elde edilen denge verilerinin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygunluğu araştırılmıştır. Adsorpsiyon işlemine ait kinetik modelin belirlenebilmesi için deneysel veriler kullanılarak sözde birinci derece kinetik model, sözde ikinci derece kinetik model ve Elovich modeli uygulanarak, model sabitleri ve korelasyon katsayıları hesaplanmıştır.

- Biyokömürlerin FTIR spektrofotometresinden elde edilen sonuçlara göre analite maruz kalmayan biyokömür (A) ve 500 mg/L naproksene maruz bırakılmış biyokömürde (B) sırasıyla 3435 ve 3453 cm^{-1} de O-H bantları gözlenmiştir. Biyokömür (A)'da 1631 cm^{-1} de ve biyokömür (B)'de 1635 cm^{-1} de gözlenen bantlar C=C bağına karşılık gelmektedir. Biyokömür (A) ve biyokömürde (B)'de 1214-1203 cm^{-1} de gözlemlenen bantlar ise aromatik CO bağı göstermektedir.
- Ceviz meyvelerinin kabuklarından elde edilen biyokömür ve bu biyokömürle 500 mg/L naproksen çözeltisi ile adsorpsiyon süreçleri gerçekleştirilmiştir. Her iki numunenin termal kararlılığı, TGA kullanılarak değerlendirilmiştir. TGA eğrilerinde görülen ağırlık kayıpları yorumlanmıştır. 100 °C'ye kadar gözlenen kütle kaybı, yapıda bulunan suyun uzaklaştığını göstermektedir. 100-800 °C arasındaki hızlı kütle kaybı ise yapıdaki uç grupların bozunmasından kaynaklanmaktadır. Biyokömür(B)'nin termal bozunmasında 0-100 °C' de %4'lük kütle kaybı gözlemlenirken, 100-800 °C arasında %9'luk bir kütle kaybı görülmüştür.
- Biyokömürlerin adsorpsiyondan önce ve sonra SEM görüntüleri incelendiğinde gözenekli yapının kısmen de olsa küçüldüğü görülmüştür.

- EA sonuçlarına göre A (Biyokömür) da B' ye (500 mg/L naproksene maruz bırakılmış biyokömür) oranla daha fazla C ve Ca içeriğine sahip olduğu görülmüştür. B numunesindeki N ve O miktarının, A örneğine göre artış göstermiştir. Elementel analiz sonuçlarına göre S miktarında bir değişiklik olmadığı tespit edilmiştir.
- A ve B biyokömür örneklerinin adsorpsiyon ve desorpsiyon mezo gözenek hacmi ile ortalama gözenek yarıçapları BJH yöntemiyle bulunmuştur. V_{Mezo} adsorpsiyon A: 0.104 cm³/g ve B: 0.064 cm³/g, V_{Mezo} desorpsiyon A: 0.110 cm³/g B: 0.060 cm³/g, ortalama gözenek yarıçapı A: 1,083 nm, B: 1,064 nm, S_{BJH} A: 649 m²/g ve B: 469 m²/g olduğu görülmüştür. A numunesindeki biyokömüre göre, B numunesindeki biyokömürün adsorpsiyon ve desorpsiyon mezo gözenek hacminde ve ortalama gözenek yarıçapında azalma olduğu tespit edilmiştir.
- A ve B numunelerine ait XRD analizi gerçekleştirilmiştir. X-ışını kırınım deseni sonuçlarına göre XRD toz deseninde biyokömürün amorf yapıda olduğu ve heterojen bir yüzeye sahip olduğu görülmüştür.
- Adsorbentin sıfır yük noktası (pH_{PZC}) belirlenmiştir. Biyokömürün sıfır yük noktası 7,15 olarak belirlenmiştir.
- Naproksen giderimi üzerine pH'ın etkisinin belirlenmesi için pH 5, 6, 7 ve 8' de çalışılmıştır. En yüksek giderim pH 7'de gerçekleşmiştir Bu pH değeri de hazırlanan naproksen çözeltisinin pH değerine (6,74) oldukça yakındır. Bu nedenle en uygun pH değeri 6,74 olarak belirlenmiş ve daha sonraki çalışmalarda bu değer kullanılmıştır.
- 10-420 min arasında temas süresinin etkisi incelendiğinde 200 ile 240 min de naproksen giderim veriminin yakın olduğu bulunmuştur. 4 h üzerindeki temas süresinde ise giderimde bir değişiklik gözlenmemiştir. Bu sonuçlara göre adsorpsiyon denge süresinin 4 h olduğu tespit edilmiştir.
- Naproksen giderimi üzerine adsorbent miktarının etkisinin belirlenmesi için 0-4 g/L olacak şekilde adsorbent kullanılmıştır. 0-2 g/L adsorbent derişiminde giderim hızla artmaktadır. 2-4 g/L adsorbent derişimi aralığında naproksen giderimde dikkate değer bir değişiklik gözlenmemiştir. Bu sonuçlara göre 2 g/L adsorbent derişiminin giderim için yeterli olduğu sonucuna varılmıştır.
- Naproksen giderimi üzerine sıcaklığın etkisi 25-40-55 °C sıcaklıklarında incelenmiştir Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesi (q_e) değerlerinin arttığı

görülmüştür. 25 mg/L naproksen çözeltisinin 25, 40 ve 55 °C’de sırası ile q_e değerleri 10,548; 10,83 ve 11,101 olarak hesaplanmıştır.

- Naproksenin adsorpsiyonunda başlangıç derişimi etkisini araştırılmıştır. 10, 25, 50, 100, 200 ve 400 mg/L derişimlerdeki naproksen çözeltilerinin biyokömür üzerine etkileri incelenmiştir. Adsorplanan naproksen miktarı, çözeltili derişimi arttıkça artmıştır. Düşük derişimlerdeki naproksen çözeltilerinin düşük adsorpsiyon kapasitelerinin nedeni, adsorbent yüzeyindeki aktif bölgelerin doygunluğa ulaşmadığını göstermiştir.
- Çetnır cinsi (*Junglans hindii*) ceviz meyvelerinin 700+700 °C piroliz sıcaklığında 4 h+4 h yakılarak elde edilen biyokömür üzerine naproksen adsorpsiyonunda; 10 mg/L naproksen çözeltisi başlangıç derişimi, 240 min temas süresi, 2 g/L adsorbent miktarı, oda sıcaklığı ve pH 6,74 koşullarında % 95 giderim verimi elde edilmiştir.
- Bu çalışmada elde edilen verilerin Langmuir ve Freundlich, adsorpsiyon izotermine uygunluğu incelenmiştir. Naproksenin biyokömür üzerinde adsorpsiyonunun Freundlich izoterm modeline uygunluk gösterdiği görülmüştür. Freundlich model, adsorpsiyonun heterojen bir yüzeyle gerçekleşeceğini göstermektedir.
- Naproksen adsorpsiyonunun kinetik incelemesi sözde birinci derece kinetik model, sözde ikinci derece kinetik model ve Elovich kinetik modeline göre yapılmıştır. Deneysel veriler ve hesaplanan kinetik model sabitlerine göre adsorpsiyonun, sözde ikinci dereceden kinetik model ($R^2=0.976$ ve $X^2=0.0315$)> sözde birinci dereceden kinetik model ($R^2=0.972$ ve $X^2=0.034$)> Elovich kinetik model ($R^2=0.1039$ ve $X^2=0.053$) şeklinde uyumlu olduğu görülmüştür.
- 25, 40 ve 55 °C (298, 313, 328 °K) da hesaplanan Gibbs serbest enerji değişiminin (ΔG) negatif değeri naproksenin biyokömür yüzeyinde adsorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleşen bir olay olduğunu, standart entalpi değişiminin (ΔH°) negatif olması biyokömür üzerine naproksen adsorpsiyonunun ekzotermik olduğunu göstermiştir.
- Biyokömür üzerine adsorbe olan naproksenin desorpsiyonu incelenmiştir. Etenol içerisinde % 68 oranında desorpsiyonun gerçekleştiği tespit edilmiştir. Desorpsiyon verimi metanolde % 59, asetonitrilde % 32, 1 M NaOH de % 31, pH=12 saf suda % 10, 1 M HCl % 8 olarak bulunmuştur.

- İçme suyu, Burdur eme suyu, Burdur belediye atık su ve Kayseri tekstil endüstri atık sularında ceviz kabuğu atığından elde edilen biyokömrün naproksen giderimin kullanılabilirliği araştırılmıştır. 1 mg/L Naproksen ilaveli ve 2 g/L adsorbent içeren içme suyunda % 77, Burdur eme suyunda %75, Burdur belediye atık suyunda %76 ve Kayseri tekstil endüstri atık suyunda %61 giderim yapılabil-diği bulunmuştur. 2 mg/L naproksen ilaveli ve 2 g/L adsorbent içeren içme suyunda % 78, Burdur eme suyunda % 78, Burdur belediye atık suyunda % 79 ve Kayseri tekstil endüstri atık suyunda % 60 naproksen giderimi gerçekleşmiştir.



KAYNAKLAR

- Afkhami A., Kafrahi F., Ahmadi M., Madrakian T., 2015. A new chiral electrochemical sensor for the enantioselective recognition of naproxen enantiomers using L-Cysteine self-assembled over gold nanoparticles at gold electrode: *RSC Advances*, 5: 58609-58615.
- Ahmad M., Rajapaksha A.U., Lim, J.E., Zhang M., Bolan N., Mohan D., Vithanage M., Lee S.S., Ok Y.S., 2014. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water. A review. *Chemosphere*, 99, 19–33.
- Akgül G., 2017. Biyokömür Üretimi Ve Kullanım Alanları. *Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim ve Teknoloji Dergisi*, v.5, n.4, 485-499.
- Arıman S., Kara A., 2018. Endokrin Bozucu Kirleticilerin Giderim Yöntemleri. *International Symposium on Urban Water and Wastewater Management*, October 25-27, 2018, Denizli.
- Arslan F., 2018. Fındık kabuğu ve ceviz kabuğunun pirolizi ile biyokömür üretimi ve sulu çözeltilerden ağır metal gideriminde adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çorum, Türkiye.
- Avcu T., 2019. Biyokömür Eldesi Ve Atık Sulardan Antibiyotik Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi. Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne, Türkiye.
- Baccar R., Sarrà M., Bouzid J., Feki M., Blánquez P., 2012. Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. *Chemical Engineering Journal*, 211-212, 310-317.
- Baccar R., Sarrà M., Bouzid J., Feki M., Blánquez P., 2012. Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. *Chemical Engineering Journal*, 211-212:310-317.
- Bakkal M., 2006 . Tutuklanmış Candida Rugosa Lipazı İle Rasemik Naproksen Metil Esterden (S)-Naproksen Üretiminde Proses Parametrelerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye.
- Balcı A., 2018. Astrazon Kırmızısı Ve Astrazon Mavisinin Ticari Biyokömür Üzerine Adsorpsiyonu Ve Adsorpsiyon Prosesinin Optimizasyonu , Yüksek Lisans Tezi . Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis, Türkiye.
- Balcı B., Erkuş E., Erkuş F., 2010. Farmasötik Bileşiklerin Sucul Ortamda Bulunuşu ve Etkileri. *Biyoloji Bilimleri Araştırma Dergisi*, 3 (2),13-19.
- Baytar O., 2018. Antideprasan ilaçların etken maddelerinin adsorpsiyonu: kinetik ve izotermi. *Uluslararası Mühendislik Araştırma ve Geliştirme Dergisi*, Vol, 10, Sayı, 1.

- Boudraa I., Bougherara H., Cheurfi W., Kebabi B., 2017. Characterization of the sludge of Batna (Algeria) waste water treatment plant for its valorization. *Journal of New Technology and Materials*, Vol. 07, 64-68.
- Bujdak J., 2020. Adsorption kinetics models in clay systems. The critical analysis of pseudo-second order mechanism. *Applied Clay Science*, 191, 105630.
- Cao W., Hong Y., Wu J., Wei L., 2020. Adsorption of sulfate ion from water by zirconium oxide-modified biochar derived from pomelo peel. *Science of the Total Environment*, 708, 135092.
- Cesur Özcan E.N., 2019. Çevre Dostu Ve Düşük Maliyetli Adsorbent Kullanılarak Atıksulardan Boya Giderimi, Yüksek Lisans Tezi. Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, Türkiye.
- Changmai M., Banerjee P., Nahar, K., Purkait, M.K., 2018. A novel adsorbent from carrot, tomato and polyethylene terephthalate waste as a potential adsorbent for Co (II) from aqueous solution: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 246–257.
- Coles C. A., Yong R. N., 2006. Use of equilibrium and initial metal concentrations in determining Freundlich isotherms for soils and sediments. *Engineering Geology*, 85, 19-25.
- Çetinbaş K., 2014. Rhizopus Arrhizus, Biyokömür Ve Amberlyst Kullanılarak Eriochrome Black T'nin Sulu Çözeltilerden Gideriminin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi. Bilecik Şeyh Edabali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bilecik, Türkiye.
- Çetinkaya M. Ş., 2015. Badem Kabuğu Ve Çam Fıstığı Kabuğundan Kimyasal Yöntem İle Biyokömür Üretimi Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş, Türkiye.
- Çiftçi Ş., Özek S., Aksoy S. A., Aksoy K., Göde F., 2015. Nanokil Katkılı PVA/Kitosan Nanolif Sentezi ve Karakterizasyonu. *SDU Journal of Science (E-Journal)*, 10 (1), 118-128.
- Çiftçi Yavuzarslan M. Z., 2019. Nar Kabuğundan Elde Edilen Biyokömür İle Meyve Suyundan Pestisit Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, Türkiye.
- Çuhadaroğlu A.D., Kara E., 2018. Grafit: Bir Genel Değerlendirme. *SDU Teknik Bilimler Dergisi*, 8 (1), 15-33.
- Dawood S., Sen T.K., Phan C., 2017. Synthesis and characterization of slow pyrolysis pine cone bio-char in the removal of organic and inorganic pollutants from aqueous solution by adsorption: Kinetic, equilibrium, mechanism and thermodynamic. *Bioresource Technology*, 246,76-81.
- Demir Ö., 2019 . Naproksen Sodyum Giderimi, Yüksek Lisans Tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.

- Erdem H., 2020. Biyokömür Destekli Heterojen Katalitik Sistemlerde Sülfat Radikalleriyle Farmasötik Grubu Bazı Organik Kirleticilerin Kimyasal Oksidasyonu, Doktora Tezi. Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, Türkiye.
- Eren Z., 2018. Su Kaynaklarındaki İlaç Kalıntılarının İleri Oksidasyon Yöntemleri ile Arıtılabilirliğinin İncelenmesi. *Academic Platform Journal of Engineering and Science*, 6-3, 153-163.
- Facunda M.J., Iborr-Clar M.I., Mendoza-Roca J.A., Alcaina –Miranda M.I., 2019. Pharmaceutical compounds removal by adsorption with commercial and reused carbon coming from a drinking water treatment plant. *Journal of Cleaner Production*, 238, 117866.
- Fan H., Ma Y., Wan J., Wang Y., Li Z., Chen Y., 2020. Adsorption properties and mechanisms of novel biomaterials from banyan aerial roots via simple modification for ciprofloxacin removal. *Science of the Total Environment*, 708, 134630.
- Fan S., Wang Y., Wang Z., Tang J., Li X., 2017. Removal of methylene blue from aqueous solution by sewage sludge-derived biochar: Adsorption kinetics, equilibrium, thermodynamics and mechanism. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol.5, 601-611.
- Gonzalez-Garcia 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.
- Gua X., Wang J., 2019. Comparison of linearization methods for modeling the Langmuir adsorption isotherm. *Journal of Molecular Liquids*, 296, 111250.
- Gürel L., Büyükgüngör H., 2011. Atıksu arıtımında membran biyoreaktörler. *İTÜ Dergisi/E Su Kirlenmesi Kontrolü*, 21: 1, 13-23.
- Hamutoğlu R, Dinçsoy AB, Cansaran-Duman D, Aras S., 2012. Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları. *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 69(4): 235-53.
- Harputgil L., 2018. Tarımsal Atık Karışımlarından Hazırlanan Aktif Karbonla Sulu Ortamlardan Farmasötik Bileşiklerin Giderimi , Yüksek Lisans Tezi: Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, Türkiye.
- Harzand S., 2018. Carbon Dioxide Capture by Adsorption on a Biomass Based Activated Carbon, M.Sc. Thesis. Sabancı University Materials Science and Engineering, İstanbul, Turkey.
- Jang H. M., Yoob S., Keun Y.C., Parkb S., Kan E., 2018. Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of tetracycline on Pinus taeda-derived activated biochar. *Bioresource Technology*, 259, 24-31.
- Kaba A., 2015. Çeşitli Ligandları Kullanarak Fe³⁺, Al³⁺ ve Cu²⁺ Bir Arada Spektrofotometrik Tayini İçin Yöntem Geliştirilmesi ve Elde Edilen Verilerin En Küçük Kareler

Kalibrasyon Yöntemi (Pls) ve Temel Bileşen Regresyon (Pcr) Yöntemi İle Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, Türkiye.

Kabak H., Başbüyük M., 2009. Kullanılan Bazı Tıbbi İlaçların Canlı Aktif Çamur Biyokütlesi Tarafından Adsorplanma Özelliğinin İncelenmesi. *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Cilt:20-2.

Karaca G., 2014. Çay Ve Bazı Kuruyemiş Türlerinde Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi-Uv/Vis İle Fitik Asit Tayini, Yüksek Lisans Tezi. Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa, Türkiye.

Karapınar H.S., 2018. Yenidünya (Eriobotrya Japonica) Çekirdeğinden Biyokömür Üretimi Ve Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi. Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Karaman, Türkiye.

Kayacan S., 2007. Kömür Ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye.

Khazri H., Ghorbel-Abid I., Kalfat R., Trabelsi-Ayadi M., 2017. Removal of ibuprofen, naproxen and carbamazepine in aqueous solution onto natural clay: equilibrium, kinetics, and thermodynamic study. *Applied Water Science*, 7(6):3031-3040.

Khazri H., Ghorbel-Abid I., Kalfat R., Trabelsi-Ayadi M., 2017. Removal of ibuprofen, naproxen and carbamazepine in aqueous solution onto natural clay: equilibrium, kinetics, and thermodynamic study. *Applied Water Science*, 7(6):3031-3040.

Kılıç A., 2018. Kayısı Çekirdeği Ve Badem Kabuğu Karışımından Biyokömür Üretimi ve Sulu Ortamlardan Boyar Madde Giderimi, Yüksek Lisans Tezi. Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, Türkiye.

Kılıçkaya Selvi E., 2011. Diyaliz Çözeltilerinde Alüminyum Tayini, Yüksek Lisans Tezi. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, Türkiye.

Korkut İ., 2018. İğde Çekirdeğinden Biyokömür Üretimi Ve Boyar Madde Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi. Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü, Van, Türkiye.

Kurtulbaş E., Bilgin M., Şahin S., Bayazit, Ş.S., 2017. Comparison of different polymeric resins for naproxen removal from wastewater. *Journal of Molecular Liquids*, 241: 633–637.

Kuru Y. F., 2012. Farklı Kompleksleyici Reaktiflerin Uranyum Saptanmasında Kullanılabilirliklerinin Uv-Gb Spektrofotometri Ve Türevleme Yöntemleri İle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, Türkiye.

Lancher J.C., Madera-Parra C.A., Caselles-Osorio A., Torres-López W.A., Vargas-Ramírez X, M., 2019. Ibuprofen and naproxen removal from domestic wastewater using a

horizontal subsurface flow constructed wetland coupled to ozonation. *Ecological Engineering*, 135: 89-97.

- Liu X., Yang L., Zhao H., Wang W., 2020. Pyrolytic production of zerovalent iron nanoparticles supported on rice husk-derived biochar: simple, in situ synthesis and use for remediation of Cr(VI)-polluted soils. *Science of the Total Environment*, 708, 134479.
- Liu Y., Zhao X., Li J., Ma D., Han R., 2012. Characterization of bio-char from pyrolysis of wheat straw and its evaluation on methylene blue adsorption. *Desalination and Water Treatment*, 46, 115-123.
- Lopes R. P., Astruc D., 2021. Biochar as a support for nanocatalysts and other reagents: Recent advances and applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 426, 213585.
- Madikizelaa L.M., Chimuka,L.,2016. Synthesis, adsorption and selectivity studies of a polymer imprinted with naproxen, ibuprofen and diclofenac. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4: 4029–4037.
- Meili L., Lins P.V.S., Costa M.T., Almeida R.L., Abud A.K.S., Soletti J.I., Dotto, G.L., Tanabe E.H., Sellaoui L., Carvalho S.H.V., Erto A., 2019. Adsorption of methylene blue on agroindustrial wastes: Experimental investigation and phenomenological modelling. *Progress in Biophysics and Molecular Biology*, 141, 60-71.
- Mello V. A. D., Ricci-Júnior E., 2011. Encapsulation Of Naproxen In Nanostructured System: Structural Characterization And *In Vitro* Release Studies. *Química Nova*, Vol. 34, 933-939.
- Mezzalani M., Daniele F., Gorbi S., Nigro M., Regoli F., 2020. Human pharmaceuticals in marine mussels: Evidence of sneaky environmental hazard along Italian coasts. *Marine Environmental Research*, 162, 105137.
- Mohammad A., Al-Ghouti, Dana A. Da'ana , 2020. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models, A review. *Journal of Hazardous Materials*, 393, 122383.
- Mohan D., Sarswat A., Ok Y.S., Pittman Jr, C.U., 2014. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent—A critical review. *Bioresource Technology*, 160, 191–202.
- Naderi M., 2015. Progress in Filtration and Speration, Chapter Fourteen-Surface Area. *Brunauer–Emmett–Teller (BET)*, 585- 608.
- Nasir M., Rahmawati T., Dara F.,2018. Synthesis and Characterization of Biochar from Crab Shell by Pyrolysis. *Materials Science and Engineering*, 553, 012031.
- Niazi L., Lashanizadegan A.,Sharififard H., 2018. Chestnut oak shells activated carbon: Preparation, characterization and application for Cr (VI) removal from dilute aqueous solutions. *Journal of Cleaner Production*, 185, 554-561.

- Obay F., 2005. Alüminyum İle Modifiye Edilmiş Kil Yüzeyinde Asit Boyaların Ve Karışımlarının Tutulması, Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- Okumuş Z. Ç., Doğan T. H., 2019. Biyodizeldeki Suyun Reçine ile Uzaklaştırılması: Adsorpsiyon İzotermi, Kinetiği ve Termodinamik İncelemesi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (15), 561-570.
- Okuş F., 2018. Biyokömür İle Sulu Çözeltilerden Myclobutanil Tarım İlacının Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye.
- Orbak İ., 2009. Biyokömür İle Çevre Kirletici Bazı Unsurların Giderilmesi, Doktora Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- Öçsoy K., 2019. Bazı Boyar Maddelerin Bittim Kabuğundan Elde Edilen Biyokömür Üzerindeki Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi. Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Van, Türkiye.
- Özcan N., Saloğlu D., 2019. Sulu Çözeltilerden Naproksen Gideriminde Biyokömür İçeren Aljinat Kompozitleri: 4 th International Symposium on Innovative Approaches in Engineering and Natural Sciences. *SETSCI Conference Proceedings*, 4 (6), 12-15.
- Özçiftçi Z., 2019. Fosforik Asitle Kimyasal Aktive Edilmiş Atık Çay Çalısından Biyokömür Üretimi, Yüksek Lisans Tezi. Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Rize, Türkiye.
- Özdemir T., 2006. Nitratın Çeşitli Topraklardaki Adsorpsiyon ve Taşınımının İncelenmesi, Doktora Tezi. Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, Türkiye.
- Özkılınç M. A., 2019. Nohuttan Elde Edilen Biyokömür Üzerine Basic Yellow 28 Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi. Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, Türkiye.
- Özsoy M., 2019. Adsorbsiyon Yöntemi İle Sulu Ortamlarda Cu(II) Ve Cr(III) İyonlarının Gideriminde Adsorban Olarak Midye (*Mytilus Edulis*) Kabuğu Kullanımının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bilecik, Türkiye.
- Öztürk M., 2014. Kitosanların Metal Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi. *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, Türkiye.
- Pekcan Ertokuş G., 2011. Gıda Ürünlerindeki Renk Maddelerinin Uygörünür Alan Spektroskopisi, Potansiyometri Ve Yüksek Performans Sıvı Kromatografisi İle İncelenmesi Ve Elde Edilen Verilerin Çoklu Kemometrik Yöntemlerle Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, Türkiye.
- Phasuphan W., Praphairaksit N., Imyim A., 2019. Removal of ibuprofen, diclofenac, and naproxen from water using chitosan-modified waste tire crumb rubber. *Journal of Molecular Liquids*, 294,111554.

- Reynel-Avila H.E., Mendoza-Castillo D.I., Bonilla-Petriciolet A., Silvestre-Albero J., 2015. Assessment of naproxen adsorption on bone char in aqueous solutions using batch and fixed-bed processes. *Journal of Molecular Liquids*, 209, 187-195.
- Reynel-Avila H.E., Mendoza-Castillo D.I., Bonilla-Petriciolet A., Silvestre-Albero J., 2015. Assessment of naproxen adsorption on bone char in aqueous solutions using batch and fixed-bed processes. *Journal of Molecular Liquids*, 209:187-195.
- Saloğlu D., 2019. Mikro Kirlenici Naproksenin Atık Sulardan Spirulina platensis ile Modifiye Edilmiş Kitosan-Polivinilalkol Biyokompozitleri ile Adsorpsiyonu. *Bülent Ecevit Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 8 (2), 506-520.
- Shariff A., Syairah N., Aziz M., Abdullah N., 2014. Slow Pyrolysis of Oil Palm Empty Fruit Bunches for Biochar Production and Characterisation. *Journal of Physical Science*, Vol. 25(2), 97–112.
- Shen B., Tian L., Li F., Zhang X., Xu H., Singh S., 2017. Elemental mercury removal by the modified bio-char from waste tea. *Fuel*, 189-196.
- Solanki A., Boyer T.H., 2019. Physical-chemical interactions between pharmaceuticals and biochar in synthetic and real urine. *Chemosphere*, 218, 818-826.
- Song J.Y., Jung S.H., 2017. Adsorption of pharmaceuticals and personal care products over metalorganic frameworks functionalized with hydroxyl groups. Quantitative analyses of H-bonding in adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 322, 366–374.
- Sovazi M. R., 2010. Thermal behavior of drugs: Investigation on decomposition kinetic of naproxen and celecoxib. *Journal of Thermal Analysis Calorimetry*, 102:285-289.
- Sönmez G., Işık M., 2012. Sulardaki İlaç Kalıntılarının İleri Oksidasyon Yöntemleri İle Giderimi. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 6 (1), 68-73.
- Supong A., Bhomick P., Baruah M., Pongener C., Sinha U., Sinha D., 2019. Adsorptive removal of Bisphenol A by biomass activated carbon and insights into the adsorption mechanism through density functional theory calculations. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 13,100159.
- Şahin Ü., 2007. Çeşitli Örnek Ve Matrislerde Alüminyumun Spektrofotometrik Tayinleri, Yüksek Lisans Tezi. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, Türkiye.
- Şentürk İ., Yıldız M. R., 2020. Doğal Ve Aktive Edilen Çam Talaşı İle Sucul Çözümlerden Adsorpsiyonla Bazik Sarı 28 Giderimi. *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 9(2): 746-759.
- Şirazi M., 2020. Zeytin Posası (Pirina) Kullanılarak Üretilen Biyokömür İle Sulu Çözümlerden Sülfadiazin Giderimi , Yüksek Lisans Tezi. Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, Türkiye.

- Taş R., 2017. Mikrodalga Enerji İle Kimyon Bitkisinden Biyokömür Üretimi Ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye.
- Tomul F., Arslan Y., Kabak B., Tırak D., Kendüzler E., 2020. Peanut shells-derived biochars prepared from different carbonization processes. Comparison of characterization and mechanism of naproxen adsorption in water. *Science of the Total Environment*, 726, 137828.
- Tu N., Liu Y., Li R., Lv W., Liu, G., Ma D., 2019. Experimental and theoretical investigation on photodegradation mechanisms of naproxen and its photoproducts. *Chemosphere*, 227, 142-150.
- Türkyılmaz H., 2011. Kurşun İyonlarının Kesikli Adsorpsiyon Prosesi İle Gideriminin Cevap Yüzey Yöntemiyle Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, Türkiye.
- Uheida A., Mohamed, A., Belaqqiz M., Nasser W.S., 2019. Photocatalytic degradation of ibuprofen, naproxen, and cetirizine using PAN-MWCNT nanofibers crosslinked TiO₂-NH₂ nanoparticles under visible light irradiation. *Separation and Purification Technology*, 212: 110-118.
- Üstün Odabaşı S., Maryam B., Büyükgüngör H., 2018. Comparison of Diclofenac Pharmaceutical Residue Removal Methods Using UV and UV/ H₂O₂. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 21(3), 272-279.
- Venedik K. 2017. Fenolün Biyokömüre Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi. Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, Türkiye.
- Wieszczycka K., Zembruska J., Bornikowska J., Wojciechowska A., Wojciechowska I., 2017. Removal of naproxen from water by ionic liquid-modified polymer sorbents. *Chemical Engineering Research and Design*, 117, 698–705.
- Xu L., Ma X., Niu J., Chen J., Zhou C., 2019. Removal of trace naproxen from aqueous solution using a laboratory-scale reactive flow-through membrane electrode. *Journal of Hazardous Materials*, 379, 120692.
- Yavaş U., 2019. Yüksek Tansiyon Tedavisinde Kullanılan Bazı İlaç Etken Maddelerinin Uv/Vıs Spektrofotometrik ve Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografik (Hplc) Yöntemlerle İncelenmesi ve Elde Edilen Verilerin Kemometrik Yöntemlerle Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, Türkiye.
- Yin L., Hu Q., Mondal S., Xu J., Ouyang G., 2019. Peanut shell-derived biochar materials for effective solid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental waters. *Talanta*, 202, 90–95.

- Yurtbay A., 2020. Ani (Flaş) Isıtma Yöntemi İle Biyokömür Üretimi, Karakterizasyonu ve Antibiyotik Gideriminde Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye.
- Yusifli Y., 2019. Sambucus Ebulus Saplarından Biyokömür Üretimi Ve Boyarmadde Giderimi Uygulaması, Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye.
- Zhang T., Li P., Fang C., Jiang R., Wu S., Nie H., 2013. Ammonium nitrogen removal from wastewater by biochar adsorption. *Advanced Materials Research*, Vols. 726-731, 1679-1682.
- Zhaoa Y., Xingc C., Shaoa C., Chena G., Sunb S., Chena G., Zhanga L., Peia j., Qiub P., Guod S., 2020. Impacts of intrinsic alkali and alkaline earth metals on chemical structure of low-rank coal char: Semi-quantitative results based on FT-IR structureParameters. *Fuel*, 278, 118229.
- Zhou X., Zeng Z., Zeng G., Laia C., Xiaob R., Liua S., Huanga D., Qina L., Liua X., Lia B., Yia H., Fua Y., Lia L., Wanga Z., 2020. Persulfate activation by swine bone char-derived hierarchical porous carbon: Multiple mechanism system for organic pollutant degradation in aqueous media. *Chemical Engineering Journal*, 383, 123091.