



T.C.

**ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ENDÜSTRİYEL LİGNOSELÜLOZİK ATIKLARIN KIRMIZI ÇAMUR İLE
BİRLİKTE PİROLİZİ YOLUYLA BİYO-MANYETİK ADSORBAN ÜRETİMİ,
KARAKTERİZASYONU VE GİDERME ÇALIŞMALARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SEMANUR SAĞLAM

TEZ DANIŞMANI

**DOÇ. DR. HASAN ARSLANOĞLU
ÖĞR. GÖR. DR. FERİDE N. TÜRK**

ÇANAKKALE – 2024



T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ENDÜSTRİYEL LİGNOSELÜLOZİK ATIKLARIN KIRMIZI ÇAMUR İLE
BİRLİKTE PİROLİZİ YOLUYLA BİYO-MANYETİK ADSORBAN ÜRETİMİ,
KARAKTERİZASYONU VE GİDERME ÇALIŞMALARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SEMANUR SAĞLAM

TEZ DANIŞMANI

DOÇ. DR. HASAN ARSLANOĞLU

ÖĞR. GÖR. DR. FERİDE N. TÜRK

ÇANAKKALE – 2024



T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



Semanur SAĞLAM tarafından Doç. Dr. Hasan ARSLANOĞLU yönetiminde ve Öğr. Gör. Dr. Feride Naime Türk ikinci danışmanlığında hazırlanan ve **13/11/2024** tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan **“Endüstriyel Lignoselülozik Atıkların Kırmızı Çamur ile Birlikte Pirolizi Yoluyla Biyo-manyetik Adsorban Üretimi, Karakterizasyonu ve Giderme Çalışmaları”** başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü **Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Doç. Dr. Hasan ARSLANOĞLU

.....

(Danışman)

Doç. Dr. Ercan AYDOĞMUŞ

.....

Dr.Öğr. Üyesi Hanife Erden

.....

Tez No : 10601932

Tez Savunma Tarihi : 13/11/2024

Doç. Dr. Melis ULU DOĞRU

Enstitü Müdürü

../../2024

ETİK BEYAN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Yönergesi'ne uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu, bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi taahhüt ve beyan ederim.

(İmza)

Semanur SAĞLAM

13/11/2024

TEŞEKKÜR

Bu tezin gerçekleştirilmesinde, çalışmam boyunca benden bir an olsun yardımlarını esirgemeyen saygı değer danışman hocam Doç. Dr. Hasan ARSLANOĞLU ve Öğr. Gör. Dr. Feride N. TÜRK'e teşekkürlerimi sunarım. Çalışma süresince desteklerini esirgemeyen sevgili arkadaşlarım Sena EREN ve Muhammet Şakir Abdullah EREN'e ve hayatımın her evresinde bana destek olan değerli aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Semanur SAĞLAM

Çanakkale, Kasım 2024

ÖZET

ENDÜSTRİYEL LİGNOSELÜLOZİK ATIKLARIN KIRMIZI ÇAMUR İLE BİRLİKTE PİROLİZİ YOLUYLA BİYO-MANYETİK ADSORBAN ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE GİDERME ÇALIŞMALARI

Semanur SAĞLAM

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Hasan ARSLANOĞLU

İkinci Danışman: Öğr. Gör. Feride Naime TÜRK

13/11/2024, 212

Bu çalışmada, zengin demir içeriği ile tanınan bu KÇ'nin lignoselülozik atık ile ko-pirolizinden manyetik aktif karbon (MAC) eldesi sağlanmıştır. Elde edilen MAC, çalışmamızda elde ettiğimiz aktif karbon (AC) ile karşılaştırılmış ve avantaj ve dezavantajlarından bahsedilmiştir. Hammadde, MAC ve AC'nin fizikokimyasal özelliklerini belirlemek adına SEM-EDX, FT-IR, XRD, DSC, BET, pH_{ZPC} analizleri uygulanmıştır. MAC'in manyetik özelliğinin tespiti için aynı zamanda VSM analizi de yapılmıştır. L¹⁶ Taguchi ortogonal dizilimine göre 4 faktör 4 seviyeden oluşan deney seti uygulanarak elde edilen her bir MAC için analizler yorumlanmıştır. İstatiksel analizler incelendiğinde en uygun manyetik aktif karbonun 16 numaralı deneyde (MAC-16) elde edildiği tespit edilmiştir. Bu sonuçlar deneysel yöntemlerle karşılaştırılarak kanıtlanmıştır. Optimum MAC için çözeltilerden bazık sarı 5GL giderimi kapsamında çalışma yürütülmüştür.

Elde edilen sonuçlarda, KÇ için 8,59 m²/g, MAC için 405,4 m²/g ve AC için 820,3 m²/g spesifik yüzey alanı tespit edilmiştir. Burada manyetitin gözenekleri tıkaması sonucunda MAC'in daha küçük bir yüzey alanına sahip olduğu belirlenmiştir. MAC'in iyot sayısı 514,9 iken AC'nin 1041,8 mg/g olduğu gözlemlenmiştir. Yürütülen çalışmalar sonucunda atık sulardan Bazik Sarı 5GL gideriminde MAC'in uygun maliyetli ve çevreci bir adsorbent olarak başarılı olduğu gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Manyetik Aktif Karbon, Aktif Karbon, Kırmızı Çamur, Bazik Sarı 5GL, Birlikte Piroliz, Atık Su Arıtımı



ABSTRACT

BIO-MAGNETIC ADSORBENT PRODUCTION, CHARACTERIZATION AND REMOVAL STUDIES BY PYROLYSIS OF INDUSTRIAL LIGNOCELLULOSIC WASTES WITH RED MUD

Semanur SAĞLAM

Çanakkale Onsekiz Mart University

School of Graduate Studies

Chemical Engineering Department Master's Thesis

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Hasan ARSLANOĞLU

Co-Advisor: Lect. Feride Naime TÜRK

13/11/2024, 212

In this study, magnetic activated carbon (MAC) was obtained from the co-prolysis of this RD, which is known for its rich iron content, with lignocellulosic waste. The obtained MAC is compared with the activated carbon (AC) obtained in our study and its advantages and disadvantages are discussed. SEM-EDX, FT-IR, XRD, DSC, BET, pH_{ZPC} analyses were performed to determine the physicochemical properties of the raw material, MAC and AC. VSM analysis was also performed to determine the magnetic property of MAC. Statistical analyses were utilized to obtain the MAC. Analyses were interpreted for each MAC obtained by applying an experimental set consisting of 4 factors and 4 levels according to the L^{16} Taguchi orthogonal arrangement. Statistical analysis revealed that the most suitable magnetic activated carbon was obtained in experiment number 16 (MAC-16). These results were proved by comparing with experimental methods. For the optimum MAC, the study was carried out within the scope of basic yellow 5GL removal from solutions.

In the results obtained, a specific surface area of $8,59 \text{ m}^2/\text{g}$ was determined for the RD, $405,4 \text{ m}^2/\text{g}$ for MAC and $820,3 \text{ m}^2/\text{g}$ for AC. Here, it is determined that MAC has a

smaller surface area as a result of magnetite clogging the pores. The iodine number of MAC was 514,9 while that of AC was 1041,8 mg/g. As a result of the studies carried out, it was observed that MAC was successful as a cost-effective and environmentally friendly adsorbent in the removal of Basic Yellow 5GL from wastewater.

Keywords: Magnetic Activated Carbon, Activated Carbon, Red Mud, Basic Yellow 5GL, Co-Pyrolysis, Wastewater Treatment



İÇİNDEKİLER

Sayfa No

JÜRİ ONAY SAYFASI.....	i
ETİK BEYAN.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZET.	iv
ABSTRACT.	vi
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	xi
TABLolar DİZİNİ.....	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xvi

BİRİNCİ BÖLÜM

GİRİŞ

1

1.1. Adsorpsiyon Teknolojisi.....	4
1.1.1. Adsorpsiyon Kinetikleri.....	27
1.1.2. Adsorpsiyon İzotermeleri.....	29
1.1.3. Adsorpsiyon Termodinamikleri.....	32
1.2. Lignoselülozik Biyokütle (LB).....	33
1.3. Kırmızı Çamur.....	34
1.4. İstatiksel Analizlerde Kullanılan Faktörler Ve Seviyeleri	48
1.5. Boyaların Biyolojik Adsorbanlar Üzerinde Boya Emilim Mekanizmaları.....	53

İKİNCİ BÖLÜM

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

58

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

61

3.1. Materyal.....	62
3.2. Yöntem.....	62
3.2.1. İstatiksel Analiz Yöntemleri	62

3.2.2.	Hammaddelere Uygulanan Ön İşlem.....	64
3.2.3.	Azot Akış Hızı Denemeleri.....	65
3.2.4.	Aktif Karbon Hazırlanması.....	66
3.2.5.	Manyetik Aktif Karbon Hazırlanması.....	67
3.2.6.	Boya Çözeltilerinin Hazırlanması.....	69
3.2.7.	Boya Giderim Çalışmaları.....	69
3.2.8.	Çözeltilerin Analizleri.....	71
3.2.9.	Manyetik Aktif Karbonun Ve Hammaddenin Karakterizasyonları.....	72
3.2.10.	Kül Tayini.....	72
3.2.11.	Nem İçeriğinin Tespit Edilmesi.....	73
3.2.12.	BET Yüzey Alanı Ve Gözenek Boyutu Tayin Analizleri.....	73
3.2.13.	SEM-EDX Analizi.....	74
3.2.14.	FT-IR Analizi.....	74
3.2.15.	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi.....	75
3.2.16.	Zeta Potansiyel Ölçümleri (pH _{ZPC}).....	75

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

ARAŞTIRMA BULGULARI

77

4.1.	Verim Analizi.....	77
4.2.	Kırmızı Çamur Elementel Analiz.....	79
4.3.	Kırmızı Çamurun Sem-Edx Analiz Sonuçları.....	81
4.4.	Kırmızı Çamur Ftır Sonuçları.....	83
4.5.	Kırmızı Çamur Xrd Sonuçları.....	87
4.6.	Kırmızı Çamur Dsc Sonuçları.....	87
4.7.	Mac Elementel Analiz Sonuçları.....	88
4.8.	MAC SEM-EDX Analiz Sonuçları.....	91
4.9.	MAC Ft-Ir Analiz Sonuçları.....	105
4.10.	MAC Dsc Analiz Sonuçları.....	115
4.11.	Mac Vsm Ve Xrd Analiz Sonuçları.....	122
4.12.	MAC N ₂ Adsorpsiyon Desorpsiyon Sonuçları.....	125
4.13.	Piroliz Çalışmaları Sonucu Aktif Karbon/Manyetik Karbon Eldesi.....	126
4.14.	Azot Akış Hızının Mac Eldesine Etkisi.....	130
4.15.	İstatiksel Analizlerden Elde Edilen Sonuçlar.....	137

4.16.	Boyar Madde Giderim Çalışmaları.....	145
4.16.1.	Boyar Madde Gideriminde Adsorbent Konsantrasyonunun Etkisi.....	145
4.16.2.	Boyar Madde Gideriminde Başlangıç Ph'sının Etkisi.....	147
4.16.3.	Boya Rmadde Gideriminde Sıcaklığın Etkisi.....	150
4.16.4.	Boyar Madde Gideriminde Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonu Ve Temas Sürenin Etkisi.....	152
4.17	Kinetik Sonuçları.....	155
4.18.	MAC İle Boyar Madde Giderim Mekanizması.....	168
4.19.	Gelecek Çalışmalarda Neler Yapılabilir?.....	172

BEŞİNCİ BÖLÜM

SONUÇ ve ÖNERİLER	174
-------------------	-----

KAYNAKÇA	177
EKLER	I
EK 1. Deney Sonuçlarına Ait Sayısal Değerler	I

SİMGELER VE KISALTMALAR

KÇ	Kırmızı Çamur
MAC	Manyetik Aktif Karbon
AC	Aktif Karbon
BS5GL	Bazık Sarı 5GL
mg	Miligram
m ²	Metrekare
g	Gram
%	Yüzde oranı
TÜİK	Türkiye İstatistik Kurumu
SDG	Sürdürülebilir Kalkınma Hedefleri
XRD	X-Işını Kırınımı
VSM	Titreşimli Örnek Manyetometresi
BET	Branauer Emmet- Teler
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
FT-IR	Fourier Kızılötesi Spektrometresi
DSC	Dinamik Stabilite Kontrolü
RSM	Cevap Yüzey Bölgesi
CNT	Karbon Nanotüp
TGA	Termal Gravimetrik Analiz
SDG	Sürdürülebilir Kalkınma Hedefleri
LPE	Sıvı faz Katman Kalkması
M.Ö.	Milattan Önce
st	Saat
°C	Santigrat
dk	Dakika
M	Molarite
LB	Lignoselülozik Biyokütle
C	Karbon
O	Oksijen
H	Hidrojen

MB	Metilen Mavisi
GRL	Maxilon Mavisi
DY 12	Doğrudan Sarı
MO	Metilen Turuncusu
SY	Gün Batımı Sarısı
BB41	Bazik Mavi
AR	Allura Kırmızısı
TA	Tartrazin
BB	Parlak Siyah
RhB	Rodamin B
ŞPK	Şeker Pancarı Küspesi
bkz.	Bakınız
ppm	Milyonda bir
MG	Metilen Mavisi
SAF	Safranin
GV	Yılan Otu Menekşesi

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo No	Tablo Adı	Sayfa No
Tablo 1	Granül aktif karbon ve toz aktif karbon karşılaştırılması	18
Tablo 2	Literatürde biyokütleden elde edilen aktif karbonlar	20
Tablo 3	Boyar madde giderimi adına yürütülen çalışmalar	23
Tablo 4	Manyetik aktif karbon üretim teknikleri ve adsorpsiyon kapasiteleri	26
Tablo 5	Adsorpsiyon kinetik modellerinde kullanılan denklemler	28
Tablo 6	Adsorpsiyon izotermi	31
Tablo 7	Kırmızı çamurun ana kimyasal bileşimi (%)	36
Tablo 8	Kırmızı çamurun mineral bileşimi (%)	36
Tablo 9	Kırmızı çamur kullanılarak elde edilen malzemeler	41
Tablo 10	Manyetik aktif karbon eldesinde piroliz sıcaklığı ve süresinin adsorbente etkisi	45
Tablo 11	MAC eldesinde aktivasyonun etkisi	47
Tablo 12	Farklı çalışmalara ait çeşitli istatistiksel analizlerin faktör ve seviyeleri	52
Tablo 13	Boyaların biyolojik adsorbanlar üzerindeki boya emilim mekanizmaları	57
Tablo 14	Kırmızı çamur ile manyetik adsorbent eldesi adına yürütülen çalışmalar	58
Tablo 15	İstatistiksel analizlerde kullanılan faktörler ve seviyeleri	63

Tablo 16	Taguchi analizi sonucunda elde edilen deney seti	64
Tablo 17	Azot akış hızı deney seti (15°C/dk, 5:5:5 g, 2st, 600°C)	65
Tablo 18	Verim sonuçları	78
Tablo 19	Kırmızı çamurun elementel içeriği	80
Tablo 20	Kırmızı çamurun yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek yarıçapı	80
Tablo 21	FT-IR örnek pik yorumları	85
Tablo 22	MAC'lerin yüzey özellikleri	88
Tablo 23	Manyetik aktif karbon eldesinde kullanılan deney setinden elde edilen MAC'lerin elementel analiz sonuçları	90
Tablo 24	Örnek FT-IR pikleri ve yorumlanması	107
Tablo 25	Literatürde çalışılan manyetik adsorbentlerin manyetizasyon değerleri	123
Tablo 26	Aktif karbonun elementel analizi (15°C/dk; 800°C piroliz sıcaklığı; 2 st piroliz süresi; 4 L/dk N ₂ akış hızı; AC için 0/10/5 g sırasıyla KÇ, biyokütle ve potasyum karbonat)	127
Tablo 27	AC'nin yüzey özellikleri	127
Tablo 28	AC için FT-IR pik okumaları	129
Tablo 29	Azot akış hızı denemelerinde elementel analiz sonuçları	131
Tablo 30	Azot akış hızı denemelerinin yüzey özellikleri	132
Tablo 31	Taguchi deney seti sonuçları	137
Tablo 32	Model denklemi	138

Tablo 33	Yüzey alanı ve iyot sayısı için SN oranları	138
Tablo 34	Taguchi L ¹⁶ ortogonal diziliminden elde edilen S/N oranları için varyans analizleri	139
Tablo 35	S/N oranları için yanıt tablosu	140
Tablo 36	Bazik sarı 5GL gideriminde kullanılan adsorbanların çalışma pH'ları	150
Tablo 37	Literatürde yürütülen boya giderimi adına çalışmaların çalışma şartları	154
Tablo 38	Adsorpsiyon kinetik modelleri sonuçları	158
Tablo 39	Langmuir Freundlich ve D-R izotermelerinden elde edilen izoterm parametreleri ve regresyon katsayıları	161
Tablo 40	Eşitlik 1.13'den hesaplanan boyutsuz r değerleri	162
Tablo 41	% 99 giderimin elde edilebilmesi için eşitlik 10'dan hesaplanan doz değerleri	162
Tablo 42	Hesaplanan termodinamik parametreler	163
Tablo 43	Basit ikinci dereceden kinetik model ve Langmuir izoterminde uygun olan çeşitli adsorbentlerin termodinamik parametreleri ve boya giderim kapasiteleri	164

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 1	Atık su arıtım teknikleri	2
Şekil 2	Adsorpsiyon ve absorpsiyon farkı	4
Şekil 3	Adsorpsiyon teknolojisi	6
Şekil 4	Adsorpsiyon teknolojisinin avantajları	7
Şekil 5	Adsorbent türleri	8
Şekil 6	Zeolitin kafes yapısı	11
Şekil 7	Grafenin özellikleri	12
Şekil 8	Grafen kimyasal yapısı	13
Şekil 9	Perlit	14
Şekil 10	Karbon nanotüpler	15
Şekil 11	Langmuir izotermi	29
Şekil 12	Freundlich izotermi	30
Şekil 13	LB'nin yapısı	33
Şekil 14	Biyokütle kaynakları	34
Şekil 15	Bayer prosesi	35
Şekil 16	Kırmızı çamur kullanım alanları	37

Şekil 17	Biyolojik adsorbentler ile boyar madde gideriminde adsorpsiyon mekanizması	53
Şekil 18	Yürütülen çalışmanın genel hatları	61
Şekil 19	Kırmızı çamur ve lignoselülozik atık (a: KÇ; b: LB	65
Şekil 20	Aktif karbon	66
Şekil 21	AC hazırlanması	67
Şekil 22	Deney setinden elde edilen manyetik aktif karbonlar	68
Şekil 23	MAC üretim yöntemi	68
Şekil 24	Bazık Sarı 5GL'nin açık formülü	69
Şekil 25	Manyetik aktif karbon ile BS 5GL giderim çalışmaları	70
Şekil 26	Kırmızı Çamurun SEM görüntüsü	81
Şekil 27	Kırmızı Çamurun SEM-EDX analiz sonuçları	81
Şekil 28	SEM-EDX haritalama	82
Şekil 29	Kırmızı çamurun FT-IR spektrumları	83
Şekil 30	Kırmızı çamurun XRD analiz sonuçları	87
Şekil 31	KÇ'nin DSC analiz sonuçları	88
Şekil 32	MAC-1, MAC-2, MAC-3 ve MAC-4 için SEM görüntüleri (a) 200°C, 30 dk, KÇ/Bio/ K ₂ CO ₃ = 10/5/10 g; b) 400°C; 60 dk, KÇ/Bio/ K ₂ CO ₃ = 10/5/5; c) 600°C'de 120 dk, KÇ/Bio/ K ₂ CO ₃ =10/5/2 g; d) 800°C'de 180 dk, KÇ/Bio/ K ₂ CO ₃ = 10/5/1; 4 L/dk N ₂ akış hızı, 15°C/dk)	93
Şekil 33	MAC eldesinde deney seti 1, 2, 3 ve 4 için EDX görüntüleri. ((a) MAC-1; (b) MAC-2; (c) MAC-3 (d) MAC-4)	94

	MAC-5, MAC-6, MAC-7 ve MAC-8 için SEM görüntüleri (a) 200°C, 120 dk, KÇ/Bio/ K ₂ CO ₃ =5/5/5 g; (b) 400°C, 180 dk, KÇ/Bio/ K ₂ CO ₃ = 5/5/10 g; (c) 600°C, 30 dk, KÇ/Bio/ K ₂ CO ₃ =5/5/1 g; d) 800°C, 60 dk, KÇ/Bio/ K ₂ CO ₃ =5/5/2 g; 4 L/dk N ₂ akış hızı; 15°C/dk)	96
Şekil 34		
	MAC eldesinde deney seti MAC-5, MAC-6, MAC-7 ve MAC-8 için SEM görüntüleri. ((a) MAC-5; (b) MAC-6; (c) MAC-7;(d) MAC-8)	97
Şekil 35		
	MAC-9, MAC-10, MAC-11 ve MAC-12 için SEM görüntüsü (a) 200°C, 180 dk, KÇ/Bio/ K ₂ CO ₃ = 2,5/5/2 g; b) 400°C, 120 dk, KÇ/Bio/ K ₂ CO ₃ = 2,5/5/1 g; c) 600°C, 60 dk, KÇ/Bio/ K ₂ CO ₃ = 2,5/5/10 g; d) 800°C, 30 dk, KÇ/Bio/ K ₂ CO ₃ = 2,5/5/5 g)	99
Şekil 36		
	MAC eldesinde deney seti MAC-9, MAC-10, MAC-11 ve MAC-12 için EDX görüntüleri ((a) MAC-9; b) MAC-10 ; c) MAC-11; d) MAC-12)	100
Şekil 37		
	MAC-13, MAC-14, MAC-15 ve MAC-16 için SEM görüntüleri (a) 200°C, 60 dk, KÇ/Bio/ K ₂ CO ₃ = 1/5/5 g; b) 400°C, 30 dk, KÇ/Bio/ K ₂ CO ₃ = 1/5/2 g; c) 600 oC, 180 dk, KÇ/Bio/ K ₂ CO ₃ = 1/5/5 g; d) 800°C; 120 dk, KÇ/Bio/ K ₂ CO ₃ = 1/5/10 g)	102
Şekil 38		
	MAC eldesinde deney seti MAC-13, MAC-14, MAC-15 ve MAC-16 için SEM görüntüleri((a) MAC-13; b) MAC-14; c) MAC-15; d) MAC-16)	103
Şekil 39		
	MAC-1 ve MAC-2 için FT-IR analiz sonuçları (a: MAC-1; b: MAC-2)	108
Şekil 40		
	MAC-3 ve MAC-4 için FT-IR analiz sonuçları (a: MAC-3; b: MAC-4)	109
Şekil 41		

Şekil 42	MAC-5 ve MAC-6 için FT-IR analiz sonuçları (a: MAC-5; b: MAC-6)	110
Şekil 43	AC-7 ve MAC-8 için FT-IR analiz sonuçları (a: MAC-7; b: MAC-8)	111
Şekil 44	MAC-9 ve MAC-10 için FT-IR analiz sonuçları (a: MAC-9; b: MAC-10)	112
Şekil 45	MAC-11 ve MAC-12 için FT-IR analiz sonuçları (a: MAC-11; b: MAC-12)	113
Şekil 46	MAC-13 ve MAC-14 için FT-IR analiz sonuçları (a: MAC-13; b: MAC-14)	114
Şekil 47	MAC-15 ve MAC-16 için FT-IR analiz sonuçları (a: MAC-15; b: MAC-16)	115
Şekil 48	MAC-1, MAC-2, MAC-3 ve MAC-4 için DSC analiz sonuçları	118
Şekil 49	MAC 5, MAC-6, MAC-7 ve MAC-8 için DSC analiz sonuçları	119
Şekil 50	MAC-9, MAC-10, MAC-11 ve MAC-12 için DSC analiz sonuçları	120
Şekil 51	MAC-13, MAC-14 , MAC-15 ve MAC-16 için DSC analiz sonuçları	121
Şekil 52	a) MAC'ın VSM sonuçları. b) MAC'ın XRD sonuçları	124
Şekil 53	İzoterm tipleri	125
Şekil 54	Optimize edilmiş 16 nolu örnek bet yüzey alanından elde edilen izoterm	126
Şekil 55	Aktif karbon için FT-IR analiz sonuçları	128
Şekil 56	AC'nin SEM-EDX görüntülemesi	130

Şekil 57	AC'nin DSC analiz sonucu.	130
Şekil 58	Azot kış hızı denemelerinden elde edilen MAC'lerin SEM görüntüleri. a) MAC-18, b)MAC-19, c)MAC-20	133
Şekil 59	Azot akış hızı denemelerinden elde edilen MAC'lerin EDX sonuçları (a) MAC-18, b) MAC-19, c) MAC-20)	134
Şekil 60	Azot akış hızı denemelerinde elde edilen manyetik aktif karbonların FT-IR analiz sonuçları (a) MAC-18, b) MAC-19, c) MAC-20)	135
Şekil 61	MAC-18, MAC-19 ve MAC-20 için DSC analiz sonuçları (a) MAC-18, b) MAC-19, c) MAC-20)	136
Şekil 62	SN oranlarının temel etkisi	140
Şekil 63	Yüzey alanı için faktörlerin etkileşim sonuçları	142
Şekil 64	İyot sayısı için etkileşim sonuçları	143
Şekil 65	Emprenye oranı, bio/K ₂ CO ₃ ve sıcaklık (°C) için etkileşim grafiği	1433
Şekil 66	Emprenye oranı, piroliz süresi (dk) ve sıcaklık (°C) arasındaki etkileşim grafiği	144
Şekil 67	Emprenye oranı, piroliz süresi (dk) ve Bio/ K ₂ CO ₃ arasındaki etkileşim grafiği	144
Şekil 68	Bio/ K ₂ CO ₃ , sıcaklık (°C) ve piroliz süresi (dk) arasındaki etkileşim grafiği	145
Şekil 69	a) MAC dozunun Sarı 5GL giderimi üzerine etkisi, b) farklı dozajlardaki MAC'ın adsorpsiyon sonrasındaki çözelti pH'larının değeri.	146
Şekil 70	Başlangıç pH'sının % boyar madde giderimine etkisi	148

Şekil 71	Boyar madde gideriminde başlangıç pH'sı (pH _b) ve Bazik Sarı 5GL giderimi sonrasındaki pH'sı (pH _s) arasındaki değişim	149
Şekil 72	Sıcaklığın boyar madde giderimine etkisi.	151
Şekil 73	Başlangıç konsantrasyonunun sıcaklık ve temas süresinin BS 5GL giderimine etkisi.	152
Şekil 74	Bazik Sarı 51 20°C sabit sıcaklıkta başlangıç konsantrasyonu ve temas süresinin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi	153
Şekil 75	Basit I. Mertebeden kinetik model sonuçları	156
Şekil 76	Basit II. Mertebeden kinetik model sonuçları	156
Şekil 77	Partikül içi difüzyon.	167
Şekil 78	Lineer olmayan adsorpsiyon izoterm sonuçları	169
Şekil 79	Freundlich izoterm sonuçları	160
Şekil 80	Langmuir izoterm sonuçları	160
Şekil 81	D-R izoterm sonuçları	161
Şekil 82	MAC ile BS5GL sorpsiyonu için 1/T-lnb grafiği.	163
Şekil 83	MAC ile boyar madde giderim mekanizması	172

BİRİNCİ BÖLÜM

GİRİŞ

Su hayatımızın vazgeçilmez bir kaynağıdır. Ancak geçmişten günümüze artan su tüketimi sonucunda su kaynaklarımızdaki azalış endişe uyandırmaktadır. Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) istatistiksel verilerine göre, termik santraller, maden işletmeciliği, kentsel kullanım ve imalat sanayi tarafından sadece 2020 yılından 18,2 milyar m³ su çekilirken, 2022 yılındaysa 19,2 milyar m³ su çekildiği bildirilmiştir. 2022 yılında doğrudan alıcı ortama 16,4 m³ atık su deşarj edildiği bildirilmiştir (TÜİK, 2023). Bu veriler ışığında diyebiliriz ki Türkiye’de kullanılan mevcut suyun yaklaşık %85’i atık su olarak ortaya çıkmaktadır ve doğrudan ortama deşarjı sağlanmaktadır. Qadir ve arkadaşlarının yaptığı çalışmaya göre atık su miktarının global olarak bakıldığında 2020 yılında 380 milyar m³ (m³ = 1.000 L) olduğunu bildirmişlerdir. Ancak bu değerin 2030 yılına kadar %24, 2050 yılına kadar ise %51 oranında artacağı tahmin edilmektedir (Qadir vd., 2020). Her türlü kullanım alanından ortaya çıkan atık suların geri dönüşümünün sağlanması ve mevcut su kaynaklarının korunması, besin ve enerji türlerinin verimli bir şekilde kullanılmasına yönelik artan bir ihtiyaç doğurmaktadır. Aynı zamanda Sürdürülebilir Kalkınma Hedefleri (SDG) 6, 7 ve 12 maddeleri gerekliliklerini de sağlayabilmesi kapsamında çalışmalar yürütülmektedir ve bu bağlamda atık su arıtım teknikleri araştırmacılar tarafından geliştirilmektedir (Damanian vd., 2017; Qadir vd., 2020).

Genel olarak atık suların arıtılmasında biyolojik, kimyasal ve fizikokimyasal arıtma teknikleri kullanılmaktadır. Araştırmacılar atık suların arıtılmasında, adsorpsiyon teknolojisi (Sarı ve Özmen, 2018), ileri oksidasyon (Martini vd., 2018), membran ayırma, fotokataliz ve sıralı kesikli reaktör birleşik teknolojisi (X. Xu vd., 2012) gibi atık su arıtım teknolojilerini kullanmaktadırlar (bkz. şekil 1). Arıtılması planlanan atık suda kullanılacak olan arıtma teknolojisi, atık suyun içeriğine göre değişmektedir. Atık sularda kullanım alanına bağlı olarak boyar madde (Kanekar vd., 1996), ağır metaller (Ramalingam vd., 2018), askıda katı madde (Gholizadeh vd., 2024), antibiyotikler (Baquero vd., 2008) gibi kirleticiler mevcuttur. Örneğin tekstil atık sularında boyar madde kullanımına bağlı olarak atık sulara azo boyaların karıştığını bildirmişlerdir (Khajuria vd., 2024). Kömür kaynaklı enerji üretimi yapan termik santrallerde ise hammaddenin yakılması sonucunda uçucu

organik bileşikler, nitrojen oksitler (NO ve NO₂), kükürt oksitler (SO₂ ve SO₃), partikül madde ve uçucu kül gibi birçok toksik madde açığa çıkmaktadır ve bunların bir kısmı atık suya karışmaktadır (Koornneef vd., 2007). Bu örnekler suyun gerek kentsel gerekse endüstriyel bazlı kullanımına bağlı olarak çoğaltılabilmektedir. Önemli olan tüketilen suyun sürdürülebilirlik ve çevre açısından geri kazanımının sağlanmasıdır.

Şekil 1’de atık su arıtım teknolojileri verilmiştir.



Şekil 1. Atık su arıtım teknikleri (Sağlam vd., 2023).

Atık suların arıtımında etkili birçok teknik olmasına rağmen uygun maliyetli olması, etkili adsorpsiyon kapasitesi sağlaması ve kolay elde edilebilir olması gibi avantajlı yönleri ile en etkili yöntemlerden biri olan adsorpsiyon teknolojisi dikkat çekmektedir. Adsorpsiyon

teknolojisinde aktif karbon, manyetik aktif karbon, zeolit, grafen gibi çeşitli adsorbentler kullanılmaktadır. Genel olarak adsorbentlerin yüzeyine kirleticilerin tutunması ile atık sulardan kirleticilerin uzaklaştırılması prensibine dayanan adsorpsiyon teknolojisinde, lignoselülozik atıklardan elde edilen aktif karbonlar (AC) dikkat çekmektedir.

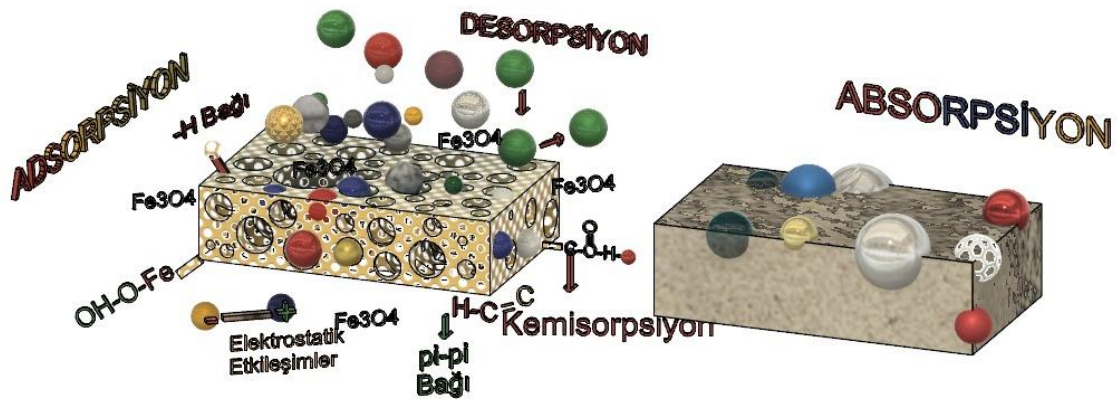
Geçmişten günümüze kadar boyar madde kullanımı gerek estetik görünüm açısından gerekse koruma amaçlı ihtiyaç duyulmaktadır. İran gibi çeşitli ülkelerde çevre dostu olması nedeniyle hala geleneksel yöntemler ve tasarımlar kullanılmaktadır (Koochakzaei vd., 2023). Ancak geleneksel yöntemlerle elde edilen boyaların renklerinin solması ve sürdürülebilirlik zorlukları nedeniyle çok tercih edilmemektedir. Bu bağlamda global olarak daha çok sentetik boyalar tercih edildiği söylenebilir (Sağlam vd., 2023). Sentetik boyaların renk skalasının daha geniş olması, arazi ihtiyacının daha az olması, uygun maliyetli ve sürdürülebilir olması gibi etkenler tercih edilmesinde büyük katkı sağlamaktadır. Ancak muhteşem avantajlarının yanı sıra yüksek toksisitesi nedeniyle sentetik boyalar endişe uyandırmaktadır (Mahbubul Bashar ve Khan, 2013). Özellikle tekstil atık sularında kullanılan ve sentetik boyar maddelerden biri olan dispers boya, azo sınıfına ait bir boyar maddedir ve alerjik kontakt dermatitin en yaygın nedeni olduğu bilinmektedir (Malinauskiene vd., 2012).

Bu çalışmada lignoselülozik atık ile kırmızı çamurun pirolizinden manyetik aktif karbon (MAC) elde edilmiştir. Ek olarak lignoselülozik kaynaklı aktif karbon eldesi sağlanmıştır. Elde edilen MAC'in Bazik Sarı 5GL (BS5GL) boyar maddesinin giderimi incelenmiştir. X-Işını Kırınımı (XRD) yöntemi ile MAC'in yüzeyine entegre olmuş manyetit kanıtlanmış ve AC ile karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. Titreşimli Örnek Manyetometresi (VSM) kullanılarak, MAC'in manyetik doygunluk değeri ölçülmüştür. Branauer Emmet-Teler (BET) yöntemi ile de hem MAC hem de AC'nin spesifik yüzey alanları tespit edilmiştir. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile KÇ, MAC ve AC'nin yüzey morfolojisi incelenmiştir. Fourier Kızılötesi Spektrometresi (FT-IR) ve Dinamik Stabilitate Kontrolü (DSC) kullanılmıştır. MAC'in eldesinde istatistiksel analizler ve cevap yüzey bölgesi (RSM) analizleri uygulanmıştır. Adsorpsiyon izoterm ve kinetikleri ile boyar madde giderim kapasitesi değerlendirilmiştir.

1.1. Adsorpsiyon Teknolojisi

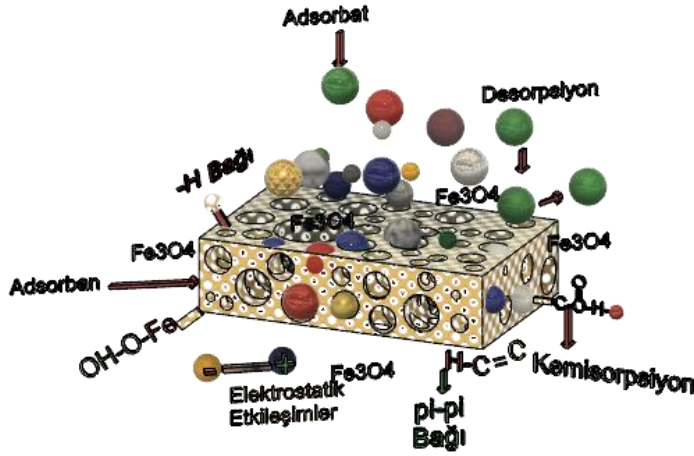
Adsorpsiyon teknolojisi özellikle son yıllarda atık su arıtım teknolojilerinde kullanılan ve bu bağlamda öne çıkan bir teknolojidir. Özellikle artan kentleşme ve sanayileşme sonucunda ortaya çıkan atık suların arıtılmasında etkili olan adsorpsiyon teknolojisi, bu bağlamda büyük bir rol oynamaktadır. Yüksek adsorpsiyon kapasitesi göstermesi, uygun maliyetli olması, işletme kolaylığı ve esnekliği gibi avantajları da eklendiğinde araştırmacılar tarafından temelinde adsorpsiyon teknolojisini barındıran birçok çalışma yürütülmüştür (H. Arslanoğlu, 2019; M. Eren vd., 2023; W. Li vd., 2019; Sarı ve Özmen, 2018).

Adsorpsiyon terimi çoğu zaman absorpsiyon ile karıştırılmaktadır. Ancak ikisi birbirinden tamamen farklı terimlerdir. En spesifik tanımıyla adsorpsiyon bir katı fazın, yüzeyine gaz veya sıvı moleküllerin teması sonucunda etkileşime girmesidir. Bu katı faz ile diğer moleküllerin fiziksel veya kimyasal etkileşimler sonucunda ortamdan uzaklaştırılması prensibine dayanmaktadır. Ancak absorpsiyon ise emilme olarak bilinmektedir. Şekil 2’de adsorpsiyon ile absorpsiyonun farkı görülmektedir.



Şekil 2. Adsorpsiyon ve absorpsiyon farkı.

Adsorpsiyon teknolojisinde, kirleticinin gideriminde etkin rol oynayan katı faza adsorbat (soğuran) denirken, yüzeyde tutunan kirletici faza ise adsorban (soğurulan) denilmektedir. Şekil 3’de adsorpsiyon teknolojisi, adsorbat ve adsorban arasındaki ilişkiyi anlatmaktadır. Adsorbant ve adsorban arasındaki etkileşimde fiziksel ve kimyasal bağlar etkin rol oynamaktadır. Adsorbent ile adsorban arasında hidrojen bağı, van der Waals bağları gibi zayıf etkileşimlerin olduğu sürece fiziksel adsorpsiyon denilmektedir. Fiziksel adsorpsiyon olarak da bilinen fiziksel adsorpsiyonda, adsorbentin tekrar kullanımı kolay ve mevcuttur. Fiziksel adsorpsiyon bazen adsorptifin yoğunlaşması işlemi ile karıştırılabilmektedir. Ancak birbirinden tamamen farklıdır (Dąbrowski, 2001). Diğer bir adsorpsiyon çeşidi de kimyasal adsorpsiyondur. Kovalent bağ ve iyonik bağ gibi kimyasal etkileşimlerin bulunduğu süreçlerde kemisorpsiyon olarak da bilinen kimyasal adsorpsiyon gözlemlenmektedir (Adamson vd., 1967). Diğer yandan kimyasal adsorpsiyon ve fiziksel adsorpsiyonun farkı, süreç tek tabakada gerçekleşir ve malzemenin yeniden kullanımı zordur. Çünkü kimyasal adsorpsiyon sonrasında adsorbantın yüzeyinde bozunmalar gözlemlenebilmektedir. Kemisorpsiyona örnek olarak Garcia ve arkadaşlarının zeytin çekirdeklerinden elde ettikleri aktif karbonlar ile metaklorefenolün ve ortoklorofenol uzaklaştırılmasında adını yürüttükleri çalışma verilebilir. Yürüttükleri çalışmada, rejenerasyon için aseton, metanol, etanol ve benzen gibi organik çözücülerden faydalandıklarını ve en verimli rejenerasyonun etanolde sağlandığını bildirmişlerdir. Ayrıca çalışmalarında düşük sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyon gözlemlenirken yüksek sıcaklıklarda kimyasal adsorpsiyonun gözlemlendiğini ve kimyasal adsorpsiyon sonucunda yüzeydeki bazı fonksiyonel grupların bozunma reaksiyonlarına maruz kaldığını gözlemlemişlerdir (Ferro-García vd., 1993).



Şekil 3. Adsorpsiyon teknolojisi.

Adsorpsiyon süreci, adsorbant ile adsorban arasındaki etkileşim yüzeydeki doymamış ve dengesiz moleküler kuvvetlerden kaynaklanmaktadır. Yüzeydeki bu denkleşmemiş moleküller, adsorpsiyona yol açmaktadır. Adsorpsiyonda etkili olan diğer bir parametre ise derişim farkıdır. Sıvı-sıvı, sıvı-gaz, katı-sıvı ve katı-gaz fazların ara yüzeyinde gerçekleşen derişim farkı adsorpsiyona yol açmaktadır (Dąbrowski, 2001). Ara yüzeyde meydana gelen derişim farkındaki artış, pozitif adsorpsiyon olarak isimlendirilirken derişim farkındaki azalış, negatif adsorpsiyon olarak bilinmektedir (Demir ve Yalçın, 2014; Mahramanlioğlu, 2011). Her ara yüzeyde meydana gelebilen ve derişim farkından kaynaklanan bu süreçte sıcaklık, adsorbent miktarı, adsorban miktarı ve adsorbent / adsorbanın fizikokimyasal özellikleri adsorpsiyon sürecini etkileyen önemli parametrelerdir. Bu nedenle adsorbent seçimi giderimi istenen kirletici için büyük önem arz etmektedir.

Adsorbentın pH_{ZPC} testi, katı yüzeydeki baskın bölgelerin doğası hakkında bilgi vermesi ve yüzey yüklerinin tespit edilmesinde kullanılan önemli bir testtir (Dehmani ve Abouarnadasse, 2020). Diğer yandan adsorpsiyon sürecinin hangi pH aralığında yürütülmesi gerektiği hakkında bilgi sağlamaktadır. Adsorbentın yüzey yükü ile adsorbanın yüzey yükü aynı ise itme kuvvetleri nedeniyle adsorpsiyon kapasitesinde bir azalışa yol açarken zıt yüzey yüküne sahip olmaları durumunda adsorpsiyon kapasitesi artırmaktadır (Demir ve Yalçın, 2014).

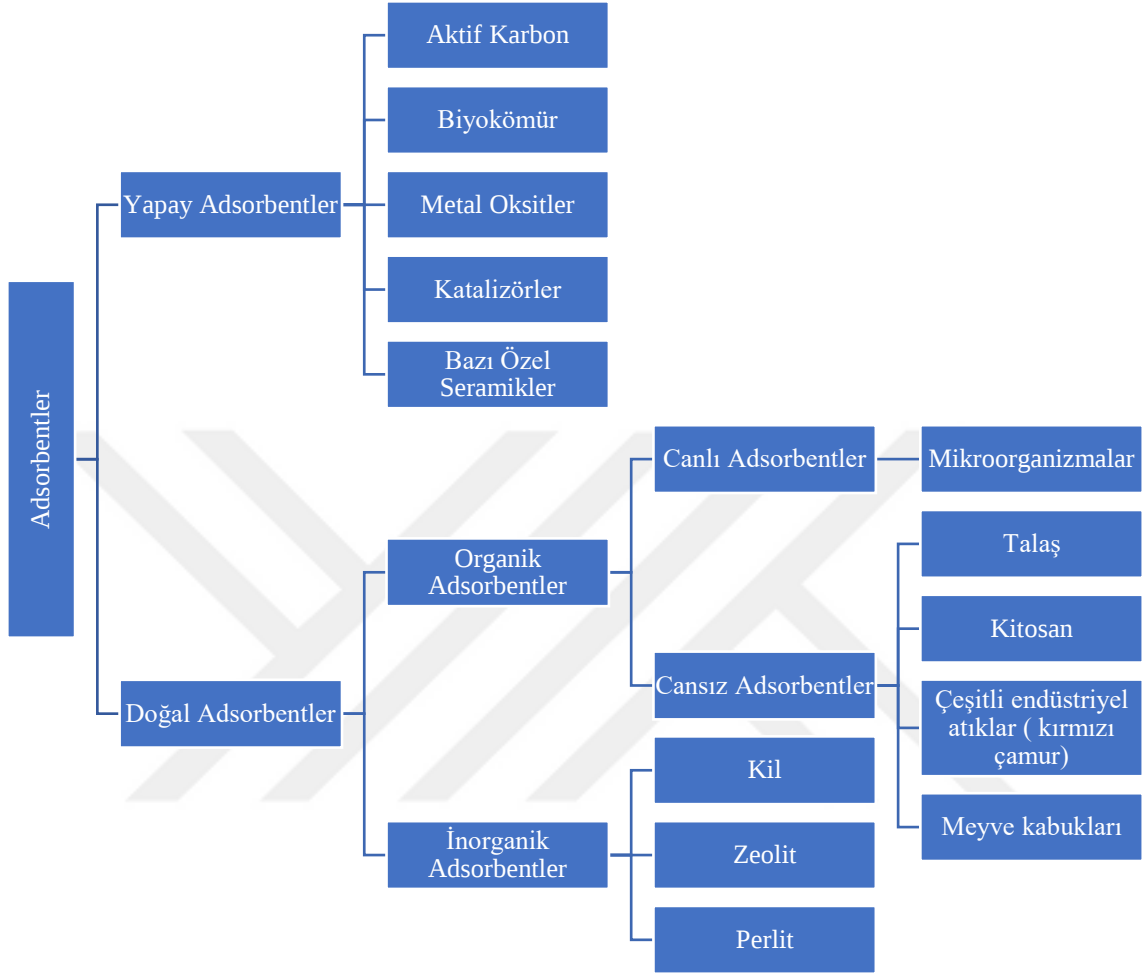
Adsorpsiyon teknolojisinin üstünlükleri şekil 4’de verilmiştir.



Şekil 4. Adsorpsiyon teknolojisinin avantajları.

Literatürde karşımıza yapay ve doğal olmak üzere iki tip adsorbent çıkmaktadır (bkz. şekil 5). Adsorbent türlerinden biri olan doğal adsorbentler ise ikiye ayrılmaktadır. Bunlardan birincisi organik adsorbentlerdir. Mikroorganizmalar gibi canlı organik adsorbentlerin yanı sıra talaş, kitosan, çeşitli endüstriyel atıklar (kırmızı çamur, çelik üretiminde yüksek sıcaklıktaki fırın cürufu) ve meyve kabukları gibi cansız doğal organik adsorbentler vardır. İkinci doğal adsorbent türü ise inorganik adsorbentlerdir. İnorganik adsorbentlere killi zeolitler, silika jeller, metal oksitler, perlit ve metal filizler örnek verilebilir (Uçan, 2002). Bu adsorbentler yüksek yüzey alanları ve gözenekli yapıları sayesinde verimli bir atık su arıtımı sağlamaktadır. Şekil 5’de bütün adsorbent türleri özetlenmiştir.

Şekil 5’de adsorbent türleri verilmiştir.



Şekil 5. Adsorbent türleri.

Adsorbent türlerinden bir kısmı incelenecek olursa en yaygın kullanılan adsorbentlerden biri de killerdir. Antik çağlardan beri bilinmekte olan killer, geçmişten günümüze kadar gelen süreçte kullanılmaktaydı. Ancak gerek analitik ve enstrümental tekniklerin gelişmesi gerekse kil üretiminin artması ile kullanım alanları gelişmiş ve kilin tanımı da bu süreçte değişmiştir. Kilin tanımlanması adına geçmişte birçok tartışma ortaya çıkmıştır (Bergaya vd., 2006). Killer, 1600 yıllarında topraktaki ince taneli malzemeye verilen bir isimdir. Ancak 19. yüzyılın başlarında seramik üretiminde kullanılması ile killer, mineral bir tür olarak tanımı değişmiştir. İlerleyen süreçlerde kilin tanımı tartışılmaya başlanmış ve Bailey tarafından 1980 yıllarında killer, ince taneli fillosilikatlar olarak tanımlanmıştır. 1995 yılında ise Guggenheim ve Martin, killerin, malzemelere hidrasyondan

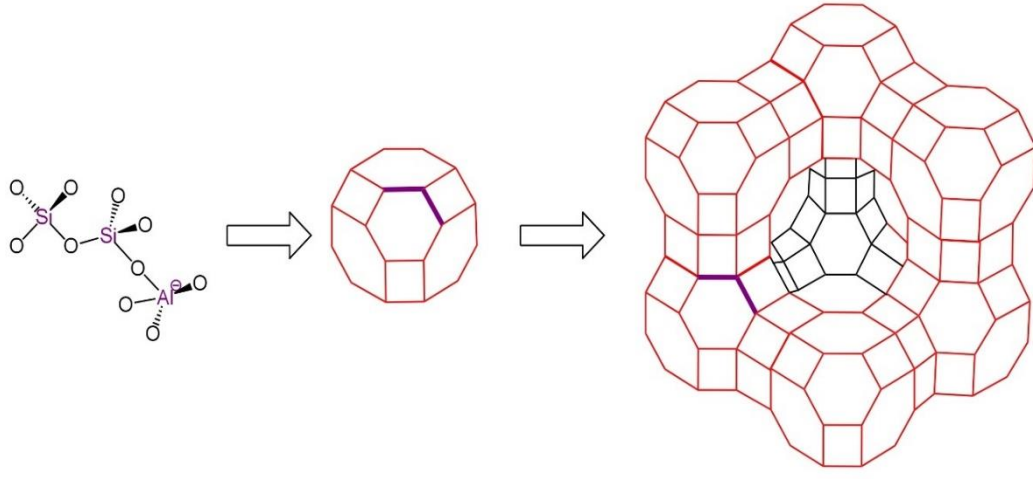
sonra plastisite özelliği veren ince taneli mineral bileşenleri olduğunu düşünmüşlerdir. Bu tanıma göre killerin sadece ince taneli olmasına vurgu yapılmış ve kilin filikosilikatlardan başka herhangi bir bileşen içerebileceğine vurgu yapılmıştır (Velde ve Meunier, 2008). Günümüzde ise killeri; plastik olabilen, kurutulduğunda veya pişirildiğinde sertleşebilen, uygun su içeriğine sahip ince taneli mineraller olarak tanımlanmaktadır. Yüksek oranda filikosilikat içeriği ile dikkat çeken killeri, mineralojik ve boyut farklılıkları ile ince taneli topraktan ayırt edilebilmektedir (Kausar vd., 2018). Kilin konsolide olmamış haline su eklendiğinde yapışkan plastik haline geçer. Kurutulduğunda sertleşirken yakıldığında ise en sert haline geçmektedir. Kile plastisite özelliği kazandırıldıktan sonra kurutulması veya yakılması ile kaolinit, montmorillonit, vermikülit, paly gorskit gibi formları elde edilir (Mukherjee ve Ghosh, 2013). Saat ve Hamza'nın (2014) yılında yürüttükleri araştırmaya göre kil, kütlece %30 silisyum (Si), %13,5 alüminyum (Al), %0,16 demir (Fe), %1,13 titanyum (Ti) ve %3,4 potasyum (K), major ve eser miktarda kalsiyum ve fosfat elementlerini içerdiğini bildirmişlerdir (Saat ve Hamzah, 2014). Yürütülen bir başka çalışmada ise 5 farklı bölgedeki kilin elementel içeriği değerlendirildiği raporlamışlardır. Bu çalışmaya göre kütlece %18,43-32,40 SiO₂, %4,40-15,40 Al₂O₃, %7,12-4,56 Fe₂O₃, %0,06-1,87 MgO, %0,13-0,27 Na₂O ve %0,71-1,01 oranında K₂O tespit edildiği bildirilmiştir (Agwu vd., 2015). Kilin elementel içeriğinin yanı sıra araştırmacılar mineralojik yapısı hakkında da bilgi sahibi olmak adına çeşitli çalışmalar yürütmüşlerdir. Bu bağlamda kilin ısıtma işlemi ile yüzey morfolojisinin incelenmesi adına yürütülen çalışma örnek verilebilir. Sun ve arkadaşları (2016) yürüttükleri çalışmada kilin yüksek sıcaklıklarda ısıtma işlemi tabi tutulması sonucunda kilin fiziksel özelliklerindeki değişimi gözlemlemişlerdir. 20-800°C sıcaklıklarda çalışmayı yürüttüklerini bildirmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlarda 20 ile 200°C'de kilin yüzeyindeki nemin ve su moleküllerinin uzaklaştırıldığını ve 300-500°C'de ise kilin kaoline geçerek en belirgin değişimini gözlemlemişlerdir. Diğer yandan 500-600°C'de ise kilin yüzeyinde belirgin bir kimyasal değişiklik oluştuğunu ifade etmişlerdir (Sun vd., 2016). Yüzeydeki bu değişiklik kilin yüzey gözenekliliğini artırdığı için adsorpsiyon kapasitesini de arttıracaktır. Böylece elde edilen malzeme ile atık sulardan kirleticilerin uzaklaştırılması daha etkili olacağı söylenebilir. Diğer yandan bazı çalışmalarda kili aktivasyon işlemine tabi tutarak adsorpsiyon kapasitesini artırmışlardır. Özellikle bu tip araştırmalarda kilin adsorpsiyon için daha iyi bir formuna ulaştığı söylenebilir. Djebbar ve arkadaşlarının (2012) yürütmüş oldukları bu çalışmada organik maddelerin aktivasyon sürecinde çeşitli kimyasallar kullanarak tamamen uzaklaştırıldığı

iddia edilmektedir. Elde ettikleri XRD analiz sonuçlarına göre kilin yüzeyindeki fazla halde bulunan iki ve üç değerlikli katyonik demirin uzaklaştırılmasında aktivasyon sürecinin etkili olduğunu gözlemlemişlerdir. Doğal kil ile aktifleştirilmiş kilin TGA eğrilerini kıyasladıklarında yüzeydeki organik bileşiklerin uzaklaştırıldığını ortaya koymuşlardır. Deneyin kalan sürecinde aktive hale getirilen kil ile fenol giderimi kapsamında çalışmışlar ve pH 5’de, 5 saatlik temas süresinde neredeyse %100’e yakın adsorpsiyon gözlemlediklerini bildirmişlerdir. Sonuç olarak aktif kilin doğal kile oranla daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi gösterdiğini gözlemlemişlerdir (Djebbar vd., 2012). Kilin termolojik ve fiziksel özelliklerinin geliştirilmesini içeren bu iki çalışma dışında da kilin kompozit ve membran yapımı gibi birçok çalışmada kullanıldığı gözlemlenmiştir. Bunlara kil-Fe-Mn kompoziti (Foroutan vd., 2019), polipropilen/ kil membranı (Villaluenga vd., 2007), polisülfon/ kil kompozit membranı (Monticelli vd., 2007), polipropilen/ kil kompoziti (Sarkar vd., 2008) gibi daha birçok çalışma örnek olarak verilebilir.

Diğer bir adsorbent türü ise zeolitlerdir. Zeolitler hem doğal olarak bulunur hem de yapay olarak sentezlenebilir (Turp vd., 2020). Zeolitler ilk defa 1756 yılında Freiherr Axel Fredrick Cronstedt tarafından keşfedilmiştir. 40 milyondan fazla türü olduğu bilinen zeolitler doğada volkanik kayaç ve küllerin suyla değişmesiyle oluşmuştur (Oğuz, 2023). Aynı zamanda zeolitler değişik kil gruplarıyla da ilişkilendirilebilmektedir. Katyonik gruplara sahip olan zeolitler, hidratlı alüminosilikatlardan oluşmaktadır. İskelet yapısında genel olarak silisyum, alüminyum gibi elementleri içermektedir (Rzayeva, 2023). Zeolitler tetrahedral olarak koordine edilmiş Si ve Al atomlarından T atomlarının oluşması ile şekillenmektedir (bkz. şekil 6). Silikatların yüzeyindeki katyonik gruplar veya geçiş metal iyonları ve gözenekli yapıları nedeniyle sektörde özellikle iyon değiştirici ve adsorban olarak kullanımı karşımıza çıkmaktadır (Boruntea vd., 2019). Alkali ve toprak alkali grupları içeren kristal yapıdaki zeolitlerin kimyasal yapısının genel formülü, denklem 1.1’de verilmiştir (Hashimoto, 2003).



Burada M^+ alkali metal iyonlarını temsil etmektedir. Gözenekli yapıları, kanalları ve kafesleri oluşturmak için zeolitler üç boyutlu yapılara sahiptir. Bu yapı şekil 6’da verilmiştir (Özyağci, 2015).

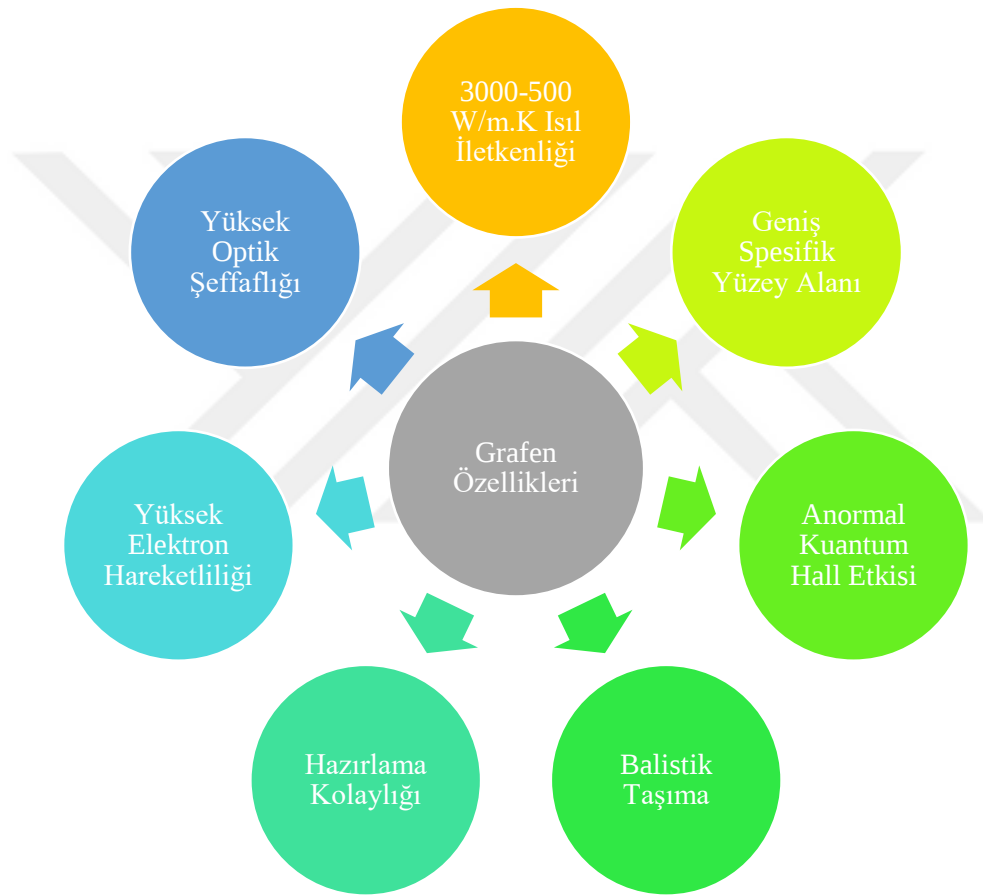


Şekil 6. Zeolit kafes yapısı.

Her bir zeolitin kendine özgü spesifik aktivite, seçicilik, kimyasal bileşimi ve topolojik özellikleri vardır. Molekülleri kafes yapısındaki boşluklara hapsetmesi ve yüzey adsorpsiyon bölgesinin katalitik aktivitesi zeolitlere özgün ürün dağılımlarında ayırt edici bir özelliktir (Hashimoto, 2003). Tekstil atık sularının arıtılmasında (Hammood vd., 2021; Hurem vd., 1992), ağır metal (Pitcher vd., 2004) ve yağın (Mahmodi vd., 2020) atık sulardan gideriminde zeolitler kullanılmaktadır. Örneğin Ojstrsek ve Fakin (2011) tekstil atık sularını gidermek için biyofiltre yapımında zeolit kullanmışlardır. Çeşitli boyar madde giderimini incelediklerinde %80’ne kadar verim elde ettiklerini bildirmişlerdir (Ojstrsek ve Fakin, 2011).

Grafen 2004 yılında keşfedilmiş tek atomlu sp^2 karbon katmanlarına sahip olan iki boyutlu (2D) bir karbon malzemedir (Novoselov vd., 2004, 2012). Özellikle adsorpsiyon teknolojisinde dikkat çeken grafenin hafif kompozitler, adsorbanlar, membranlar, süperkapasitörler, fonksiyonel kaplamalar, elektronikler vb., birçok uygulama alanı mevcuttur (Farivar vd., 2021; Shen vd., 2023). Grafenin 3000-500 W/m.K ısııl

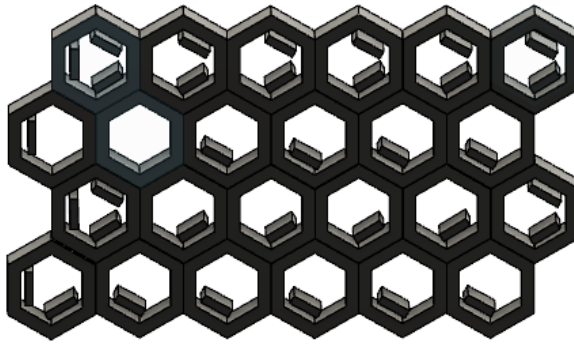
iletkenliği, balistik taşıma, anormal kuantum Hall etkisi, geniş spesifik yüzey alanı, hazırlama kolaylığı, düşük arıtım maliyeti, yüksek optik şeffaflığı (%97,7), yüksek elektron hareketliliği gibi muhteşem özelliklere sahiptir (bkz. şekil 7) (Nair vd., 2008; J. Xu vd., 2013; Yazdi vd., 2019). Bu avantajlarına ek olarak grafenin yüzeyindeki güçlü sp^2 bağları grafene yüksek mekanik stabilite sağlamaktadır. Bu yönüyle grafen elektronikte elektrot malzemesi olarak da kullanılmaktadır.



Şekil 7. Grafenin özellikleri.

Grafen tabakası karbon atomlarının s^2sp^1 sp^1 $sp^12p_z^1$ konfigürasyonu ile düzenlenmektedir (bkz. şekil 8). Her bir karbonun 3 sigma bağı ve bir pi-pi etkileşimi vardır. Bu bağlar ve etkileşimleri grafenin elektriksel ve mekanik özelliklerine büyük bir katkı sağlamaktadır. Grafen aynı zamanda karbon bağları veya pi pi etkileşimleri sayesinde grafen elektrotlara bağlanmak için işlevselleştirilebilir (Bergvall vd., 2011; Candini vd., 2015; García-Suárez vd., 2013; Karaman, 2020; Ryndyk vd., 2012). Diğer yandan grafen

yüzeyinde çeşitli fonksiyonel grupları barındırmaktadır. Bu fonksiyonel gruplar grafene herhangi bir malzemenin empenye edilmesinde veya adsorban olarak kullanıldığında adsorpsiyon sürecine etkinliğinde önem teşkil etmektedir. Yükseltgenme ve indirgenme tepkileri sayesinde grafenin yüzeyindeki bu fonksiyonel gruplar ile yük taşıyıcılarının mükemmel immobilizasyonu sayesinde atık sulardan kirleticilerin gideriminde olağanüstü bir yetenek sergilemektedir (Khai vd., 2013). Bu yüzden bu fonksiyonel grupların da ayarlanması grafenin kalitesini de etkilemektedir. Örneğin, Budak (2023) yürütmüş olduğu çalışmada, grafen/grafen oksiti epoksiye empenye etmiştir. Bu çalışmada grafenin oksijen içeren fonksiyonel gruplarının epoksi matrisi ile hidrojen bağlarının etkileşimi açısından önemli derecede etkiye sahip olduğunu belirtmiştir. Aynı zamanda yüzeydeki artan oksijen gruplarının ve azalan amin grupları sayesinde epoksi ile grafenin homojen dağılımına imkan tanıdığını bildirmiştir (Budak, 2023). Nekooi vd., yürütmüş olduğu bir çalışmada ise (2023), farmasötik kirleticilerin atık sudan dekontaminasyonu için adsorban olarak selüloza sarılı grafen oksitler sentezlemişlerdir. Grafen oksit fonksiyonel gruplarının aralığı ve geri dönüş olmayan kusurları nedeniyle bozulmamış grafenden daha düşük iletkenliğe sahiptir (Nekooei vd., 2023). Grafenin bir formu olan grafen oksitin hidrofilik doğası, kirlenme önleyici özelliği ve farklı fonksiyonel grupları sayesinde başarılı bir adsorpsiyon sağladığını bildirmişlerdir. Ayrıca adsorbanların atık sularda topaklanması ve birikmesi istenmeyen bir durumdur. Tek başına kullanıldığında grafen oksitin de topaklanma gibi bir dezavantajı olması nedeniyle grafen oksitin çeşitli modifikasyonları geliştirilmiştir (Nekooei vd., 2023).



Şekil 8. Grafen kimyasal yapısı (Yuan vd., 2024)

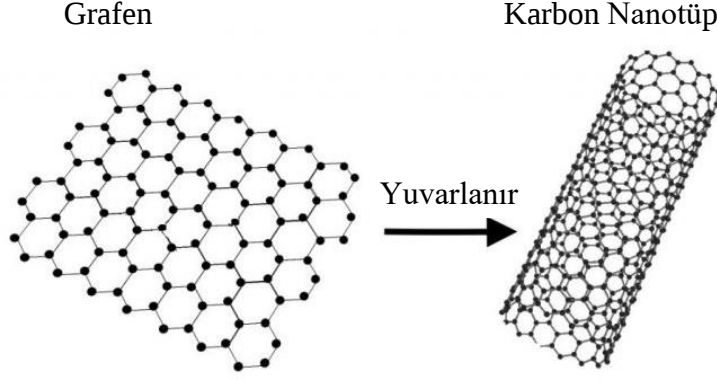
Grafen bu büyük avantajları sayesinde, keşfinden bu yana hem akademik anlamda hem de sanayi bazında üretimi için büyük ilgi görmüştür. Üretimi bağlamında kaliteli, maliyet açısından uygun ve çevre dostu grafen eldesi adına birçok çalışma yürütülmüştür ve genel olarak grafen eldesinde iki yaklaşım uygulanmaktadır. Bunlardan birincisi aşağıdan yukarı (Kimyasal buhar biriktirme (CVD), SiC'nin Isıl Bozunması (Epitaksiyel Yöntem), Solvotermal Yöntem, Diğer Üretim Yöntemleri) diğeri ise yukarıdan aşağı (Mikro-mekanik katman kalkması (Eksfoliasyon), Sıvı faz Katman Kalkması (LPE), Hummers Yöntemi, Elektrokimyasal Yöntem, Mekanokimyasal Yöntem) yöntemlerdir (Karaman, 2020). Aşağıdan yukarı yöntemlerle yukarıdan aşağı yöntemler genel olarak kıyaslandığında düşük maliyetli olması, basitlikleri nedeniyle yukarıdan aşağı yöntemler daha avantajlıdır (Parvez vd., 2015).

Perlit özellikle Kuzey Amerika'da çok bulunan ve ucuz bir volkanik malzeme olup doğal olarak oluşur. Uygun maliyeti ile bir çok proseste tercih edilen perlit yalıtım, çeşitli proseslerde ve malzemelerde filtre yardımcısı ve dolgu maddesi olarak, bahçecilikte katalizör ve ağır metal (kadmiyum(II), molibden(VI), kobalt(II) bakır(II) ve krom(III) vb.,) gideriminde adsorban olarak kullanılmaktadır (Babas vd., 2021; Ahmed vd., 2020; Mathialagan ve Viraraghavan, 2002). Perlitin bu adsorpsiyon teknolojisi yapısındaki Si-OH (silanol grubu)'dan kaynaklanmaktadır. Camsı roylitik bir bileşime sahip camsı volkanik bir kayadır (Silber vd., 2012). Esas olarak silika ve alüminadan oluşur ve yüksek gözeneklilik, yüksek yüzey alanı, düşük yoğunluk, toksik olmayan ve çevre dostu kullanım ile karakterize edilir (I. M. Ahmed vd., 2020). Perlitin görüntüsü şekil 9'da verilmiştir.



Şekil 9. Perlit (“Rashad”, 2016)

Karbon nanotüpler (CNTs) grafitin fulleren uçlarından döndürülmesi ile elde edilen silindirik yapılardır (bkz. şekil 10). CNT grafit katmanlarından oluşan düz karbon yapıda oluşan ve sonrasında dallanmış ve sarmal karbon nanoyapılar keşfedilmiştir (Biró vd., 2002).



Şekil 10. Karbon nanotüpler (“NANOKAR”, 2024)

Grafitin bilinen ilk karbon nanotüp tesadüfen keşfedilmiştir ve bu bağlamda yürütülen ilk çalışma 1991 yılında Iijima tarafından sentezlenmiştir. O zamandan bu yana yaklaşık 30 yıldır karbon nanotüpler bilim camiasında ilgi görmekte ve araştırılmaktadır (Harris, 2004; Iijima, 1991). İlk üretilen CNT’ler çok duvarlı ve yaklaşık 0,34 nm kabuk ayırımına sahip olan yaklaşık 1 nm çaplı grafit kabuktan oluşmaktadır (Popov, 2004). C60 ilk 1985 yılında keşfi sonrasında hem fizik hem de kimya dalında büyük ilgi görmüştür (Bansal vd., 1988). Fulleren olarak da bilinen bu yapılar, 60 ya da daha fazla karbon atomunun birleşmesiyle oluşan ve bu yapıların moleküller veya atomlarla yaptığı bileşiklerdir (Loiseau vd., 2005; Murzakasumova Airjamal, 2008). Tek tabakalı bir CNT bir grafen tabakasının grafen düzlemindeki (n,m) endeksleri bir nanotüpün temel parametrelerinden olan çapı belirler. Altıgen ve tüp eksenindeki kiral açı olan kiraliteye bağlı olarak tek tabakalı CNT ‘ler (SWNT) metal veya yarı iletken olabilir. 21. Yüzyılda CNT’ler yüksek adsorpsiyon kapasitesi, geniş yüzey alanı, kolay kullanımı, etkili ve verimi atık su arıtımı, termal ve kimyasal kararlılıkları ve elektriksel olmak üzere benzersiz şaşırtıcı özellikleriyle atık su arıtımında dikkat çekmektedir (Adamska ve Narkiewicz, 2017). CNT’ler adsorban olarak kullanımında, dizel ile kirlenmiş (Aigbe vd., 2023), boyar madde, yağ (Pandey vd., 2024), çeşitli antibiyotikler (Y. Wu vd., 2023) ve ağır metaller (Krishna

vd., 2023) gibi çeşitli kirleticilerin atık sulardan gideriminin yanı sıra CO₂ gibi çeşitli gazların adsorplanmasında da etkinliği kanıtlanmıştır (Yapici vd., 2023).

CNT'lerin belirli bir amaca yönelik spesifik olarak üretimi kapsamında çeşitli modifikasyonları vardır. Bu modifikasyonlar mekanik direnç, çözünürlük gibi çeşitli özelliklerini geliştirir (Adamska ve Narkiewicz, 2017). Gaidamvichute (2023) yaptıkları çalışmalarında, tek duvarı karbon nanotüplerini tolüen molekülleri ile bir araya getirerek daha yüksek metanın adsorpsiyonu için mikrogözenkli bir adsorban elde ettiklerini bildirmişlerdir (Gaidamavichute vd., 2023). CNT'lerin üretiminde, genel olarak, kimyasal buhar yöntemindeyse (CVD), Lazer ablasyonu, ark deşarjı olmak üzere toplamda 3 temel prosedür kullanılmaktadır (Colomer vd., 2000). 1993 yılında geliştirilen tek katmanlı CNT de karbon ark yöntemi kullanılmıştır. 1996 yılında daha büyük miktarda CNT üretimi için lazer ablasyonu yöntemi kullanılmıştır (Murzakasumova Airjamal, 2008). CNT üretiminde düşük konsantrasyonlarda yüksek derecede reaktif karbon beslemesi ile gerçekleşirken karbon beslemesi olarak kullanılacak olan karbon hammaddeler oldukça önemlidir. Bu bağlamda tipik olarak bir kimyasal buharlaştırma yönteminde kullanılan hidrokarbonlarda oldukça elde edilecek CNT'nin yapısını etkilemektedir (Kimura vd., 2013).

Adsorpsiyon teknolojisine dayanan ve en yaygın kullanılan adsorbentlerden biri de aktif karbondur. Aktif karbonlar kristal yapıları ve iç gözenek yapıları ile bilinen karbonlu adsorban ailesini tanımlamak için kullanılmaktadır (De La Torre ve Guijarro, 2010). Üretiminde kullanılan en yaygın hammaddeler turba, linyit, kömür ve odun olarak bilinmektedir. Ancak günümüzde çok çeşitli aktif karbonlar lignoselülozik biyokütleden de elde edilmektedir. Aktif kömürün bilinen en eski keşfi M.Ö. 1500'lü yıllara dayanmaktadır O zamanlarda Antik Mısır'da hem suyun arıtılmasında hem de tıbbi uygulamalarda odun kömürü kullanılmıştır (Bubanale ve Shivashankar, 2017). 1773 yılında Scheele tarafından gazların odun kömürü üzerine adsorpsiyon özelliği keşfedilmesiyle kullanım alanları da artmıştır (Muzarpar vd., 2020). 1936 yılında Chicago'da et paketleme endüstrileri atık sudaki hoş olmayan kokuyu gidermek için aktif karbon kullanmışlardır (LeChevallier ve McFeters, 1990). Ticari olarak aktif karbon üretimi ise 20. Yüzyılda Almanya'da şeker rafinerisinde kullanılmak üzere tesis açılmasıyla olmuştur. 1900'lü yıllarda atık sulardan renk giderimi için kullanılan aktif karbonlar birinci dünya savaşında da gaz ve buharlardan

korunmak amacıyla gaz maskelerinin içine yerleştirilmiştir (Leimkuehler vd., 2010). Geçmişten günümüze giderek kullanım alanları artan aktif karbonlar atık sulardan boyar madde (Jedynak ve Charmas, 2024), ağır metal (Park vd., 2016), antibiyotik (Yu vd., 2016) gibi kirleticilerin gideriminde, tıp, tarım ve daha birçok sektörde uygulama alanları bulunmaktadır. Örneğin Okoniewska (2021) iki farklı aktif karbon ile anyonik ve katyonik boyar maddelerin giderimi üzerine etkisini incelediklerini ve 669-706 mg/g aralığında adsorpsiyon sağladığını bildirmiştir (Okoniewska vd., 2021). Kakom ve diğerleri (2023) ise atık sulardan ağır metal gideriminde lignoselülozik kaynak olan şeker pancarı küspesinden elde ettikleri aktif karbonunun %80 giderim sağladığını bildirmiştir (Kakom vd., 2023). Diğer yandan aktif karbonların kök hücre yetiştiriciliğinde de kullanılmaktadır. Örneğin *Arthrospira Patensis* kültür ortamının sağlanması için granül aktif karbon kullanılmıştır (Morocho-Jácome vd., 2015). Kullanım alanı oldukça geniş olan aktif karbonların, başta atık su arıtımı olmak üzere, belediye atık su arıtımı, PCMI ve süperkapasitörlerde enerji depolamak için ve ayrıca bazı değerli metallerin geri dönüşümünde kullanılmaktadır (Aktas ve Morcali, 2011; Chiramba vd., 2019; Manocha vd., 2013; C. S. Yang vd., 2014).

Aktif karbonlar (AC) morfolojik yapısına göre; granül aktif karbon, toz aktif karbon, küresel aktif karbon, lif ve kumaş formunda aktif karbonlar bulunmaktadır (Lan vd., 2023). Çok sık kullanılmamakla birlikte kullanım alanına özel lif ve kumaş formunda da aktif karbonlar tercih edilmektedir. Bu tip AC'ler toz aktif karbonlara göre de daha büyük gözenek çapına ve spesifik yüzey alanına sahiptir. AC'lerin en yaygın kullanılan formları granül ve toz halde bulunanlardır. Toz aktif karbonlar granül aktif karbonlara kıyasla daha yüksek yüzey alanı ve adsorpsiyon kapasitesine sahiptir (Alslaibi vd., 2013). Bununla birlikte aktif karbonların küçük parçacıkları granül aktif karbona kıyasla daha yavaş çökme ve uzaklaştırma eğilimi gösterir. Yüksek adsorpsiyon kapasitelerine rağmen AC'ler granül aktif karbonlara kıyasla daha zor sulu çözeltilerden ayrılmaktadır (Dias vd., 2007). Ayrıca AC'lerin potansiyel toz kirlilikleri nedeniyle çözeltilerden ayrılmaları nispeten daha zordur (Z. Cai vd., 2020). Bu zorluklar nedeniyle sürekli kolonlu su arıtmalarında granül formdaki aktif karbonlar tercih edilmektedir. Bunun nedeni granül aktif karbonu toplu sıvıdan ayırmaya gerek olmaması ve yüksek rejenerasyon yetenekleridir. Egirani ve diğerleri (2021) yürüttükleri çalışmada toz haldeki aktif karbon ile granül haldeki aktif karbonun Hg(II) iyonlarını adsorbe etme kapasitelerini incelemişlerdir. Toz haldeki aktif karbonun %87,5,

granül haldeki aktif karbonun ise %81,25 ile maksimum giderim verimi sağladığını bildirmişlerdir (Egirani vd., 2021). Aktif karbonların spesifik yüzey özellikleri tablo 1’de verilmiştir. Burada literatürden derleme çeşitli aktif karbonların avantaj ve dezavantajları gözlemlenmiştir.

Tablo 1.

Granül aktif karbon ve toz aktif karbon karşılaştırılması.

Adsorban	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Hacmi	Gözenek Boyutu (nm)	Kullanım Alanı	Kaynaklar
Granül Aktif karbon	1674	0,42	2	Biyodizel eldesinde kullanılmıştır.	(Egirani vd., 2021).
Bira fabrikasında kullanılmış tahıldan elde edilen granül aktif karbon	353,3	0,095	1,435	-	(Gonçalves vd., 2017)
Kullanılmış kahve atıklarından elde edilen aktif karbon	704,23	0,293	2,20	Sulu çözeltilerden asit turuncusu 7 ve metilen mavisi gideriminde kullanıldığı bildirilmiştir.	(Jung vd., 2016)
Pirinç samanından elde edilen aktif karbon	86,54	0,107	6,48	Sulu çözeltilerden metilen mavisinin giderimi	(Su vd., 2024)
Elde ettikleri granül aktif karbonun ticari aktif karbondan daha yüksek yüzey alanına sahip olduğunu bildirmişlerdir. GAC, AC’ye kıyasla daha kolay çözeltilerden geri kazanılabilir. GAC sürekli kolon tasarımlarında tercih edilmektedir. AC’ler görece daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağlamasına rağmen tozdukları için sulu çözeltilerden geri kazanımları daha zordur.					

Aktif karbonlar yüksek sıcaklıklarda inert ortamda ısıtılmasına tabi tutulması ile elde edilen amorf malzemelerdir. Yüzey gözeneklilikleri ile dikkat çeken AC’lerin en önemli özelliklerinden biri de gözenek çapıdır. Aktif karbonlar sahip oldukları gözenek boyutuna göre 3 kategoride toplanmaktadır. Bunlar mikro, mezo ve makro gözenek yapılarıdır. 2 nm küçük gözenek yapılarına mikro, 2-50 nm aralığındaki gözenek yapılarına mezo ve 50 nm’den büyük gözenek yapılarına makro gözenek denilmektedir.

Gelişmiş gözenek yapısı, gözenek hacmi ve spesifik yüzey alanı ile aktif karbonlar fizikosorpsiyon/ kemisorpsiyon gibi adsorpsiyon mekanizmaları sayesinde atık sulardan ve/veya çözeltilerden kirleticilerin gideriminde etkin rol oynamaktadır. AC'lerin gelişmiş saflaştırma uygulaması ve nispeten yüksek adsorpsiyon kapasitesi ile atık su arıtım teknolojilerinde potansiyel bir kaynak olarak değerlendirilmektedir (Jagwe vd., 2021; D. Liu vd., 2020). Ancak ticari aktif karbonlar daha önce de bahsedildiği üzere kömür gibi fosil kaynaklardan elde edilmektedir. Günümüzde ise bilim insanları yeşil teknolojiyi benimsemektedir. Yeşil teknolojiye göre, yeşil kimyanın on iki temel ilkesine dayanılarak yenilenebilir hammaddelerden malzeme sentezleme ilkesine dayanmaktadır (Ullah vd., 2024). Bu sayede atık olarak nitelendirilen biyokütlelerden katma değerli ürün eldesi sağlanması amaçlanmaktadır. Gerek üretiminde gerekse malzemenin kullanım alanında tamamen çevreyi korumaya yönelik olan bu hedefler doğrultusunda elde edilen aktif karbonlar, ticari aktif karbonlara göre çok daha uygun maliyetli olmaktadır. Mevcut literatürde, biyokütle kaynaklı birçok aktif karbon üretildiğine dair araştırmalar vardır (Bknz Tablo 2). Daha önce yürütülen çalışmalarda aktif karbon eldesinde, ceviz kabuğu (Jiang, 2017), fındık küspesi (Demiral vd., 2008), fındık kabuğu (Ozer ve Imamoglu, 2017), pirinç samanı (Sarker ve Fakhruddin, 2017), şeker pancarı küspesi (Mudoga vd., 2008), şarap taşı (H. Arslanoğlu, 2019), üzüm posası (Sağlam vd., 2024), kullanılmış kahve atıkları (Palanisami vd., 2021) ve daha birçok karbon oranı yüksek olan atıktan aktif karbon eldesi sağlanmıştır. Tablo 2'de literatürde biyokütleden elde edilen aktif karbonlar özetlenmiştir.

Literatürde biyokütleden elde edilen aktif karbonlar.

[illegible]

Ticari aktif karbonların maliyetli olması alternatif bir AC üretimi arayışına itmiştir. Bu kapsamda yapılan bir çalışmada, kestane endüstrisinden alınan kestane kabukları ile 1792 m²/g gibi yüksek bir BET yüzey alanına sahip AC üretilmiştir (B. Ruiz vd., 2017) . Diğer bir çalışmada ise pirinç samanı kullanılarak 997 m²/g yüzey alanına sahip bir AC üretilmiştir (S. Hu ve Hsieh, 2014). Biyokütlenin değerlendirilmesi kapsamında zeytin çekirdeği (Zabaniotou vd., 2008), fındık kabuğu (Demiral vd., 2008), şilempe (E. Arslanoğlu vd., 2023), üzüm posasından (H. Arslanoğlu vd., 2019) aktif karbon eldesi sağlanmıştır. Ayrıca, alüminyum fabrikası atığı olan kırmızı çamur (Tor ve Cengelöglu, 2006), yağ ve termik santral atığı olan ağır yağ ve kömür uçucu küllerinden (Azhar Uddin vd., 2007) AC üretimi literatürde mevcuttur. Çeşitli atıklardan elde edilebilen bu AC'ler, ağır metal içeren atık su, boyalı atık su ve antibiyotikli atık su gideriminde verimli bir etkinlik göstermiştir.

Biyokömür, biyolojik hammaddenin anoksik veya hipoksik koşullar altında düşük sıcaklıklarda (300-700°C) pirolizi ile elde edilir (Tan vd., 2017). Biyokömür, yüksek yüzey alanı ve yüksek karbon içeriğine sahip gözenekli bir malzeme olarak bilinir. Çeşitli biyokütlelerden elde edilen biyokömürün karbon içeriği analiz edildiğinde, ham gıda atıklarından elde edilen biyokömür için yaklaşık %56,3 olarak bulunmuştur (Wambugu vd., 2020), Tyhpha latifolia'dan elde edilen biyokömür için %59,11'lik bir karbon içeriği buldular (Q. Xu vd., 2019). Pirinç samanından elde edilen biyokömürün %57 C içeriğine sahip olduğu bulunmuştur (W. Wu vd., 2012). Bu sonuçlara göre, karbon içeriği biyokütleye bağlı olmasına rağmen, biyokömürün toplam kütlesinin %50'den fazlasının karbon bileşenini içerdiği söylenebilir. Bunun yanında çeşitli minör bileşenleri de içermektedir (N, P gibi).

Biyokömür yüzey yapısı karboksil grupları, oksijence zengin fonksiyonel gruplar, alifatik hidrokarbonlar ve aromatik halkalardan oluşur. Bu yüzey kimyası, biyokömüre ayrıştırılması zor yüzey yapısını verir (W. Yang vd., 2019). Öte yandan piroliz koşulları (kalma süresi, pH, piroliz sıcaklığı), hammadde biyokütlesi ve reaksiyon koşulları da yüksek gözenekli yapısı ve gözenekliliği ile dikkat çeken biyokömürün yüzey kimyasal özelliklerini etkilemektedir. Biochar, düşük maliyeti, çevre dostu olması, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, bol aktif fonksiyonel grupları ve yüksek yüzey alanı ve gözenek çapı nedeniyle birçok alanda kullanılmıştır (Pan vd., 2021). Bunlar, çeşitli kirleticileri (boyar maddeler, antibiyotikler, ağır metaller vb.) uzaklaştırmak için atık su arıtımında biyokömür kullanımını, enerji

depolamayı ve toprak verimliliğini artırmayı içerir (Huang vd., 2020; J. Liu vd., 2018; Rawat vd., 2023; X. Zhang, Zhou, vd., 2021).

Shen ve ark. (2014) araştırmalarında toprağa biyokömür katılarak sera gazı emisyonlarını (CO_2 , CH_4 , N_2O) azaltmak için saman ve saman benzeri biyokütleden elde edilen yüksek oranlarda biyokömürün toprağa salınmasıyla topraktaki metan emisyonlarının önemli ölçüde azaltıldığını bildirmişlerdir (Shen vd., 2014). Başka bir çalışmada, Jio vd. (2023) ceviz kabuğu atığından $914,01 \text{ m}^2/\text{g}$ yüksek özgül yüzey alanına sahip manyetik bir biyokömür elde etti. Manyetik biyokömüre, biyokömür üzerine çeşitli işlemlerden geçirilerek manyetit emdirilerek manyetik özellikler kazandırıldı ve daha sonra bu manyetik malzeme ile $230,63 \text{ mg.g}^{-1}$ adsorpsiyon kapasitesi ile atık sudan verimli Cr(IV) giderimi gerçekleştirdiklerini bildirdiler (Jiao vd., 2023).

Yaygın olarak Endonezya, Malezya, Tayland gibi ülkelerde bulunan Sago palmiye atıkları, yüksek mukavemet, granül yapısı ve kimyasal stabilitesi ile bilinmektedir. Bu nedenle çeşitli araştırmalarda adsorban olarak değerlendirilmektedir. Amode ve arkadaşları sago hampas olarak da bilinen bu atık ile sulardan boya giderimi adına çalışma yürüttüğünü bildirmiştir. Atığın öncelikle bol su ile yıkandığı sonrasında kurutularak öğütüldüğü ve alkali/asitle muamele edildiği bildirilmiştir. İşlenmiş sago hampisin (SW) $83,48 \text{ mg/g}$, alkali ile işlenmiş halinin (SKOH) $212,8 \text{ mg/g}$ ve asitle işlenmiş haline (SHP) $36,8 \text{ mg/g}$ boyar madde adsorbe ettiği bildirmiştir. SW, SKOH ve SHP için çalışma pH'sı sırasıyla 5,61, 7,29 ve 4,08 olduğu bildirilmiştir (Amode vd., 2016).

Diğer bir çalışmada ise Oliveira ve arkadaşları (2008) işlenmemiş kahve kabuğu atıklarını (CH) adsorbent olarak değerlendirmişlerdir. Çalışmalarında katyonik boyaların gideriminde etkili olduğunu iddia ettikleri CH adsorbentinin metilen mavisi giderimini incelemişlerdir. 400 mg/L boyar madde için 12 saatte dengeye ulaştığını ve 30°C sıcaklıkta ve pH 8'de %90 ila %96 arasında giderim verim elde ettiklerini bildirmişlerdir (L. S. Oliveira vd., 2008).

Errais ve arkadaşları (2011) işlenmemiş kilin boyar madde adsorpsiyon gideriminde etkinliğini incelemişlerdir. İçerik olarak kalsit ve alçı taşı bakımından fakir olan X'in kaolinit ve illit bakımından zengin olduğu bildirilmiştir. Krom giderim çalışmalarında 80-100 dakikada genel olarak dengeye ulaştıklarını ve 29,94 mg/g reaktif kırmızı 20 boyasını adsorbe ettiklerini bildirmişlerdir (Errais vd., 2011). Tablo 3'de boyar madde giderimi adına yürütülen çalışmalara birkaç örnek verilmiştir.

Tablo 3.

Boyar madde giderimi adına yürütülen çalışmalar.

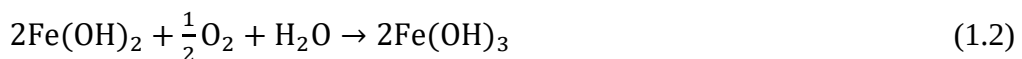
Adsorbent	pH	Yüzey Alanı (m ² /g)	Adsorpsiyon (mg/g)	Kaynaklar
SW	5,61	246,4	83,48	(Amode vd., 2016)
SKOH	7,29	549,4	212,8	
SHP	4,08	75,6	36,8	
CH	8	-	90,09	(L. S. Oliveira vd., 2008)
Kil	4	80	29,94	(Errais vd., 2011)

Adsorpsiyon sürecini tamamladıktan sonra aktif karbonun geri kazanım süreci hala bir zorluktur. Aktif karbonların sulu çözeltilerden / atık sulardan geri kazanımı için ekstra santrifüjleme ve filtrasyon gibi aşamalar gerekmektedir. Bu aşamalar ekstra maliyet ve zaman kaybına neden olmaktadır. Aynı zamanda filtrelerin tıkanması gibi sorunlara da neden olmaktadır. Diğer yandan aktif karbonların çözeltilerde kullanımı sonrasında topaklanması ve geri kazanımında kaybolması büyük dezavantaj sağlamaktadır (X. Zhang vd., 2022). Bu gibi dezavantajların önüne geçebilmek adına araştırmacılar manyetik aktif karbonları keşfetmişlerdir. Manyetik aktif karbonlar sağladığı harici manyetik alan sayesinde atık sulardan bir mıknatıs yardımıyla kolayca geri kazanılabilmektedir. Bu yönüyle MAC, hızlı ve etkili adsorpsiyon sağlamaları, biyouyumlulukları ve kolay geri kazanımları ile dikkat çekmektedir (de Dios ve Díaz-García, 2010).

Atık sulardan kirleticilerin gideriminde ilk manyetik adsorbent kullanımı 2002 yılına dayanmaktadır (Oliveira vd., 2002). Daha sonrasında bu konu kapsamında yapılan

alışmalar ile çeşitli adsorbentler üretilmiştir. Adsorbanın içerisine demir, nikel ve kobalt gibi metallerin emprenye edilmesiyle manyetik adsorban elde edilmektedir. Hematit (Fe₂O₃) ve manyetit (Fe₃O₄) bazlı manyetik demir oksit nanopartikülleri içsel süper manyetik özelliklere sahiptir. Manyetik adsorbanlarda en çok tercih edilen manyetik demir türü sıfır değerlikli demir olan manyetit (Fe₃O₄) ve magnetit (γ-Fe₂O₃) malzemeleridir (Y. Li vd., 2020). Manyetit ve magnetit arasında ise termal kararlılığı nedeniyle en çok manyetit tercih edilmektedir. Ayrıca süper manyetik demiroksit (Fe₃O₄) küçük boyutları, süper manyetizma ve düşük toksisite gibi işlevsel özellikleriyle de dikkat çekmektedir (Willner ve Katz, 2003). Bu malzemelerin sağladığı manyetik alan sayesinde adsorbantın kirletici ortamdan kolayca geri kazanımı sağlanabilir. Manyetik demir oksitler doğal olarak meydana gelebildiği gibi bu demir oksitler laboratuvar şartlarında da elde edilebilir (Phouthavong vd., 2022). Manyetitin yüzeyinde bulunan hidroksil grupları sayesinde pozitif veya negatif yükleri oluşturmak için protonlayabilmesi onun iyi bir adsorban yapmaktadır. Elektronca zengin gruplar veya negatif yükler ile kompleks oluşturmak için bir adsorpsiyon bölgesi sağlamaktadır. Sağladığı manyetik alan sayesinde de geri kazanımı hızlı ve kolay olmasında bir etkindir.

Manyetik adsorbent üretiminde ko-piroliz (birlikte piroliz) ve hidrotermal piroliz gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Hidrotermal yöntemle manyetik aktif karbon eldesine Mohan ve arkadaşlarının (2011) yürüttükleri çalışma örnek verilebilir. Burada araştırmacılar hazırlamış oldukları aktif karbonu (ASAC) damıtılmış suda süspanse ettikten sonra taze demir klorür (FeCl₃) zeltisi hazırladıklarını bildirmişlerdir. Daha sonrasında saf suya FeSO₄ ekleyerek demir sülfat çözeltisi eklemişlerdir. Hazırladıkları her iki çözeltiyi birleştirerek 60-70°C’de kuvvetlice karıştırdıklarını bildirmişlerdir. Oluşan süspansiyon çözelti oda sıcaklığına doğal şartlar ile geldikten sonra bir miktar ASAC’ı eklediklerini ve 30 dk karıştırdıklarını bildirmişlerdir. Süspansiyon çözeltinin pH ayarını yaptıktan sonra su ve etanol ile yıkamışlardır. Son olarak Manyetik aktif karbonu vakumlu filtre ederek 50°C’de bir gün kurutulduğunu bildirmişlerdir. Burada manyetik aktif karbon eldesinin hidroliz ve çökelme süreçlerinin bir parçası sonucunda oluştuğunu bildirmişlerdir (Mohan vd., 2011). Manyetitin eldesini aşağıdaki denklem 1.2 ve 1.3 ile açıklamışlardır.





Manyetik adsorbent eldesinde benzer hidrotermal metodu kullanan diğer bir yöntemse Nakahira ve diğerleri (2006) yürüttükleri çalışmadır. Demir sülfat ve ferrik sülfat çözeltilerini manyetik karıştırıcıda karıştırdıktan sonra aktif karbonu çözelti üzerine eklediklerini ve oda sıcaklığında 30 dk boyunca yavaşça karıştırdıklarını bildirmişlerdir. Daha sonrasında 10 M NaOH ile pH 10-11 aralığına gelecek kadar ayarlama yapıldığını ve 1 st boyunca karıştırdıklarını bildirmişlerdir. Hazırladıkları süspansiyon çözeltiyi 24 st oda sıcaklığında bekletildikten sonra vakum ile filtre edilerek su ve etanol ile yıkandığını ve 323 K sıcaklıkta kurutularak manyetik aktif karbon eldesini sağladıklarını bildirmişlerdir (Nakahira vd., 2006).

Manyetik aktif karbon eldesinde kullanılan diğer bir yöntem ise birlikte pirolizdir. Örnek olarak Zhang ve arkadaşlarının yürüttüğü çalışma örnek verilebilir. Zhang ve arkadaşları linyit ile kavak yapraklarının birlikte pirolizinden elde ettikleri manyetik aktif karbonun kok atıksuyu arıtımı için kullanmışlardır. MAC hazırlamak için hammaddeler 8:2, 7:3, 6:4 ve 5:5 oranlarında karıştırılarak sabit yataklı bir reaktöre yerleştirilmiştir. Reaktörde karbonize olan malzemenin uçucu bileşenleri sistemde yoğunlaştırılarak ayrı bir alana alınırken kömürleşmiş madde ayrı alındığı bildirilmiştir. Kömürleşmiş maddenin külünü gidermek için HCl-HF ile iki aşamalı işlendiği ve kütlece %30 oranında $ZnCl_2$ çözeltisine eklendiği bildirildi. Son aşamada 80°C’de kurutulan kömürleşmiş malzemeden 5 gram alınarak $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ çözeltisi ile fiziksel olarak karıştırılmıştır (Z. Zhang vd., 2021).

Manyetik adsorbent hazırlanmasında kullanılan diğer bir yöntem ise kimyasal eş çöktürme metodudur. Kavaz ve arkadaşları (2024) ön hazırlığını tamamlamış Hindistan cevizi kabuklarının 500 gramını ağırlıkça %35 oranında fosforik asit standardize çözeltisi ile emprenye edildiği ve 12 saat boyunca aktivasyonu gerçekleşmesi için 80°C bir fırında bekletildiği bildirilmiştir. Aktifleştirilen numuneler süzülerek pH nötr oluncaya kadar distile su ile birkaç kez yıkamışlardır. Daha sonra 350°C’de bir fırında 20 dk pirolize tabi tutmuşlardır ve 24 st fırında bekletmişlerdir. Ertesi gün karbür öğütücü kullanılarak öğütme makinasında toz haline getirilen manyetik aktif karbonlar kapalı bir kavanozda muhafaza

edildiği bildirilmiştir. Kimyasal ön çöktürme işlemi için ise FeSO_4 çözeltisi ve FeCl_3 çözeltisi hazırlanmış 100°C sıcaklık altında NaOH çözeltisi kullanılarak manyetik aktif karbon sentezlenmiştir (Kavaz vd., 2024).

Tablo 4’de literatürde elde edilen aktif karbon ve manyetik aktif karbonların özellikleri verilmiştir. Burada birbirinden farklı biyokütlenin kullanıldığı ve kullanılan hammaddeye göre elde edilen AC ve MAC’lerin spesifik özelliklerinin değiştiği görülmektedir. Elde edilen sonuçlarda AC ve MAC karşılaştırıldığında, AC’lerin spesifik yüzey alanının MAC’e kıyasla daha büyük olduğu gözlemlenmiştir. Yüzey alanındaki bu düşüşün nedeninin manyetitin gözeneklere tutunarak yüzey alanını küçülttüğü düşünülmektedir. Diğer yandan MAC’lerin gözenek hacimlerindeki büyümenin adsorpsiyon kapasitesinde büyük bir değişime yol açmayacağı düşünülmektedir. Normalde yüzey alanındaki artışın adsorpsiyon kapasitesinde de artışa yol açacağı bilinmektedir. Ancak burada gerek gözenek hacmindeki büyüme gerekse aktif bölgelerin artması ile adsorpsiyon kapasitesindeki düşüşün önüne geçilmiştir.

Tablo 4.

Manyetik aktif karbon üretim teknikleri ve adsorpsiyon kapasiteleri.

Adsorban	Hammadde	Sentez Metodu	Spesifik Yüzey Alanı (m^2/g)	Gözenek hacmi (cm^3/g)	Adsorpsiyon kapasitesi	Kaynaklar
MAC	Kolza samanı tozu	Hidrotermal yöntem	699,9	-	Pb için 253,2 Cd(II) için 73,3 mg/g	(Z. Zhang vd., 2021)
AC	Badem kabukları	Hidrotermal yöntem	733	0,95	-	(Mohan vd., 2011)
MAC	Ticari aktif karbon	Hidrotermal Yöntem	527	0,97	-	(Mahramanlioglu vd., 2010)
AC			1040	0,308	130 mg/L Fenol için 5,34 mg/L	
MAC			868	0,202	130 mg/L Fenol için 3,83	
MAC	Linyit ve kavak yaprakları	Birlikte piroliz	657,14	0,23	Kok atık suyu için 65 mg/g	(X. Zhang vd., 2022)
MAC	Hindistan cevizi kabuğu	Kimyasal eş çöktürme tekniği	856,6	0,3719	Kirlenmiş sudan dizel yakıt gideriminde %93 COD azalmasına yol açmıştır.	(Kavaz vd., 2024)

1.1.1. Adsorpsiyon Kinetikleri

Katı-sıvı fazlı sistemlerde adsorpsiyon sürecine dayalı proseslerin incelenmesi adına çeşitli kinetikler kullanılmaktadır. İlk defa Lagergren tarafından ortaya atılan ve günümüzde de çokça tercih edilen Lagergren denklemi adını da buradan almıştır (Lagergren, 1898). Lagergren denkleminde katı faz konsantrasyonuna dayanan ve adsorpsiyonu birinci dereceden hız ifadesi baz alınarak türetilmiş bir denklemdir. Bu denkleme göre çözeltideki adsorpsiyon işlemi için denklem 1.4 kullanılmaktadır (Arslanoglu, 2021).

$$\ln(q_e - q) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (1.4)$$

Lagergren denkleminde q_e (mg/g) denge anında adsorplanan madde miktarını gösterirken, q (mg/g) ise herhangi bir t anındaki adsorplanan madde miktarını vermektedir. k_1 (1/dk) ise birinci dereceden hız sabitidir. Burada $\log(q_e - q)$ 'ya karşı t grafiği çizilir ve eğiminde korelasyon katsayısı, R_1^2 , hesaplanır. Korelasyon katsayısının bire yakın olması eğimin doğruluğunu göstermektedir.

Basit ikinci mertebeden kinetik modeli denklem 5 ile hesaplanmaktadır (Ho ve McKay, 1999).

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (1.5)$$

Denklem 1.5'de q (mg/g), t anında adsorbe edilen maddenin konsantrasyonunu gösterirken k_2 (g/mg) basit ikinci mertebeden hız sabitini göstermektedir. Adsorpsiyon sürecine elde edilen veriler doğrultusunda $\ln(q_e - q_t)$ 'ye karşılık t grafiği çizilerek doğrunun eğiminden k_2 hesaplanmaktadır. Bu denklemde doğrunun korelasyon katsayısı, R_2^2 , 1'e yakın olması istenmektedir.

Adsorpsiyon mekanizmasının kinetik modellerinden biri de difüzyon modelidir. Denklem 1.6’da partikül içi difüzyon modelinin denklemi verilmektedir (Arslanoglu, 2021; WeberJr. ve Morris, 1963).

$$q = k_3 t^{1/2} + I \quad (1.6)$$

Denklem 1.6’da q (mg/g): t zamanında adsorbe edilen maddenin konsantrasyonu; k_3 (mg/gdk^{1/2}): difüzyon hız sabitini; t (dk): zamanı vermektedir. Deneysel veriler sonucunda elde edilen hesaplamalar sonucunda elde edilen q ile $t^{1/2}$ arasında bir doğru denklemi elde edilir. Doğrunun eğimi difüzyon hız sabitini (k_3) verirken kayma ise I ’yı vermektedir.

Kinetik modeller hesaplandıktan sonra en uygun hız modeli seçilir ve hız sabitine k_{ad} denir. Çeşitli sıcaklıklarda konsantrasyonlar için k_{ad} değeri ile sıcaklık arasındaki bağıntının eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanabilmektedir (M. S. A. Eren vd., 2020).

$$k_{ad} = A(e^{-E_a/RT}) \quad (1.7)$$

Denklem 1.7’da k_{ad} : hız sabiti; A : frekans faktörü; E_a : aktivasyon enerjisidir. $\ln(k_{ad})$ ’ye karşılık $1/T$ grafiği çizilerek elde edilen grafikten hesaplamalar yapılır. Burada yapılan hesaplamalardan adsorpsiyon sürecinin fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi vermektedir. Tablo 5’de kinetik model denklemleri özetlenmiştir.

Tablo 5.

Adsorpsiyon kinetik modellemelerinde kullanılan denklemler.

	Denklem	Elde edilen grafik	No.
Basit I. Dereceden model	$\ln(q_e - q) = \ln(q_e) - k_1 t$	$\ln(q_e - q_t)$ ’ye karşılık t grafiği çizilir	1.4
Basit II: Dereceden Model	$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	t/q_t ’ye karşı t grafiği çizilir.	1.5

“Tablo 5’in devamı”

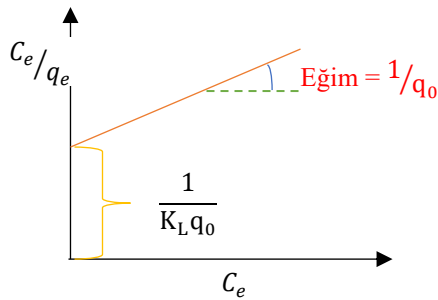
Partikül İçi Difüzyon	$q = k_3 t^{1/2} + I$	Q’ya karşı $t^{1/2}$ grafığı çizilir	1.6
Aktivasyon Enerjisi	$k_{ad} = A(e^{-E_a/RT})$	$\ln(k_{ad})$ ’ye karşılık $1/T$ grafığı çizilir	1.7

q_e (mg/g): denge anında adsorplanan madde miktarı; (mg/g): herhangi bir t anındaki adsorplanan madde miktarı; k_1 (1/dk): birinci dereceden hız sabiti; k_2 (g/mg): basit ikinci mertebeden hız sabiti; R^2 : korelasyon katsayısı; k_{ad} : hız sabiti; k_3 (mg/gdk^{1/2}): difüzyon hız sabiti, A: frekans faktörü; E_a : aktivasyon enerjisidir.

1.1.2. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon süreçlerinde Langmuir, Ferundlich ve Dubinin Radushkevich (D-R) izotermlerinden yararlanıldı. Adsorpsiyon dengesini belirlemede önemli olan bu izotermi en yaygın Langmuir izotermidir. Langmuir izotermi adsorpsiyonun tek tabakada olduğunu ve homojen bir yüzeyde gerçekleştiğini yani tüm adsorpsiyon bölgelerinin eşdeğer olduğunu varsaymaktadır (Guo ve Wang, 2019). Denklem 1.8’de Langmuir izotermi verilmiştir. Langmuir izotermi ile elde edilen grafik ise şekil 11’de gösterilmiştir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1.8)$$



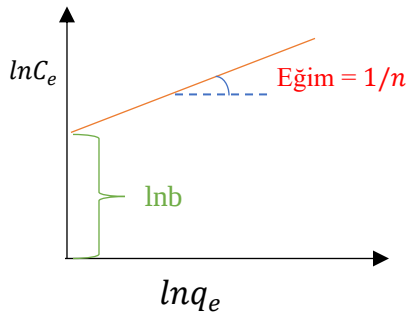
Şekil 11. Langmuir izotermi.

Ferundlich modeli adsorbentin adsorpsiyon bölgelerinin farklı enerjilere sahip olduğunu ve tek tabakada adsorpsiyonun gerçekleştiğini varsayan bir izotermdir. Klasik Freundlich denklem 1.9’de lineerleştirilmiş formu ise denklem 1.10’de verilmiştir (Zhao vd., 2013):

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (1.9)$$

$$\ln(q_e) = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_f \quad (1.10)$$

Burada $\log q_e$ ’ye karşı $\log C_e$ ’nin doğrusal grafiğinin çizilmesi ile elde edilen doğrunun eğimi n , kesimi ise K_f elde edilir (bkz. şekil 12). Freundlich izotermindeki n değeri 0 ile 10 aralığındayken $1/n$ değeri ise 0 ile 1 aralığındayken uygun adsorpsiyon koşullarını sağlamaktadır (H. Arslanoğlu, 2019).



Şekil 12. Freundlich izoterminin.

D-R izoterm modeli adsorpsiyonun mikro gözenek hacmini doldurduğunu varsayan bir izotermdir. Adsorpsiyon potansiyelini tanımlamak için kullanılan D-R izoterminin, adsorpsiyonun fiziksel mi yoksa kimyasal mı olduğunu anlamlandırmak için kullanılmaktadır (Weber Jr. ve Morris, 1963). D-R izoterminde adsorpsiyon enerjisi 1-8 kJ/mol arasındaysa fiziksel adsorpsiyon, 9-16 kJ/mol arasındaysa kemisorpsiyon olduğunu göstermektedir. Denklem 1.11 ve 1.12’de D-R izoterm modelinin denklemleri verilmiştir.

$$q_e = (q_m)^{-\beta \varepsilon^2} \quad (1.11)$$

$$\ln(q_e) = \ln(q_m) - \beta \varepsilon^2 \quad (1.12)$$

Burada q_m (mg/g) maksimum adsorpsiyon kapasitesi, b , adsorpsiyon enerjisi (ml^2/kJ^2) ile ilgili sabit ve e ise $\ln RT$ 'ye eşit olan Polanyi sabitidir.

Adsorpsiyon sürecinin uygunluğunu tanımlamak için 1966 yılında Hall ve arkadaşları tarafından denge sabiti, r , tanımlanmıştır. Langmuir tipi adsorpsiyon için denklem 1.13 ile hesaplanabilir.

$$r = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (1.13)$$

Tablo 6'de adsorpsiyon izotermi hakkında bilgiler özetlenmiştir.

Tablo 6.

Adsorpsiyon izotermi.

İzoterm Ve Ayırma Faktörü	Genel Formül	Lineerleştirilmiş	Ek Bilgi	Denklem
Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_m} + \frac{C_e}{q_m}$		$\frac{C_e}{q_e}$ ye karşı C_e	1.8
Freundlich	$q_e = K_f C_e^{1/n}$	$\ln(q_e) = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_f$	$\ln q_e$ 'ye karşı $\ln C_e$	1.9 ve 1.10
D-R	$q_e = (q_m)^{-\beta \varepsilon^2}$	$\ln(q_e) = \ln(q_m) - \beta \varepsilon^2$	$\ln q_e$ 'ye karşı ε^2	1.11 ve 1.12
Ayırma faktörü	$r = \frac{1}{1 + bC_0}$	$R_L > 1$: Olumsuz $R_L = 1$: Doğrusal $0 < R_L < 1$: olumlu R_L : Tersinmez		1.13

“Tablo 6’nın devamı”

K_f : Freundlich sabiti (mg/g)
C_e : boyar madde konsantrasyonu (mg/L)
Q_m : maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
Q_m : herhangi bir zamanda adsorbe edilen boyar madde konsantrasyonu (mg/g)
E : Palonyi sabiti
B : adsorpsiyon enerjisi (ml ² /kJ ²)
r : denge sabiti
C_o : Adsorbat başlangıç konsantrasyonu (mg/L)
b : Langmuir sabiti (L/mg)

1.1.3. Adsorpsiyon Termodinamikleri

Serbest gibbs enerjisi, entalpi ve entropi gibi termodinamik ifadelerin hesaplamaları için denklem 1.14, 1.15, 1.16’dan yararlanılır.

$$\ln \left(\frac{1}{b} \right) = \frac{\Delta G^0}{RT} \quad (1.14)$$

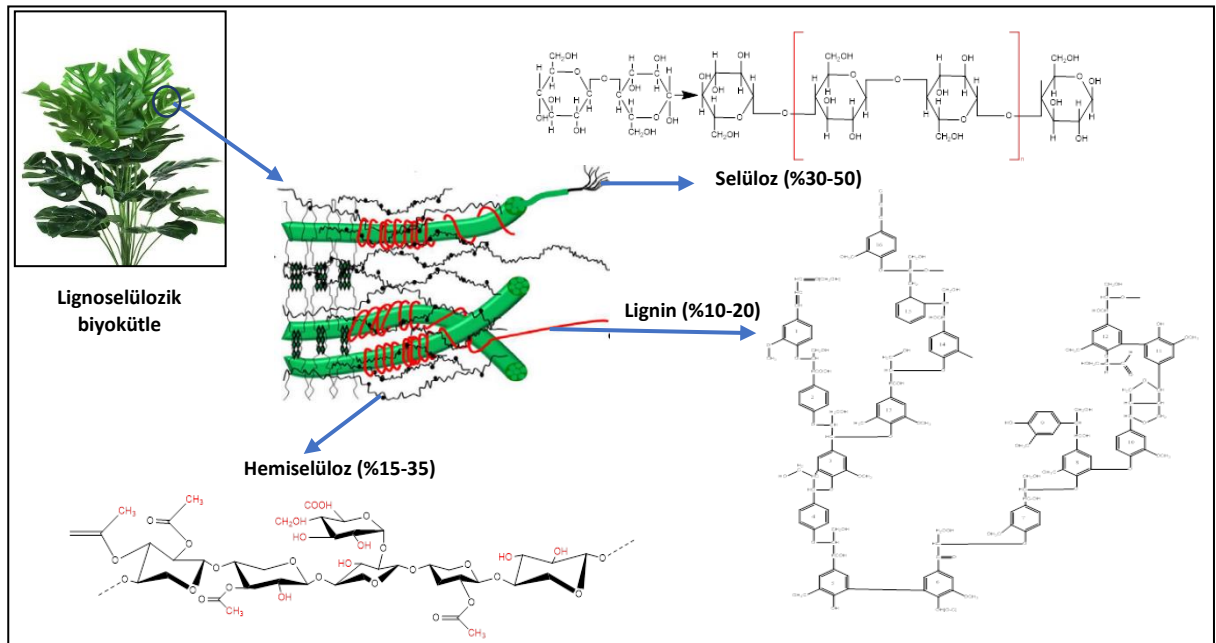
$$\ln b = \ln b_0 - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (1.15)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (1.16)$$

T : mutlak sıcaklık, R : ideal gaz sabiti, b : Langmuir sabitidir. $\ln b$ ’ye karşı $1/T$ grafiği çizilerek eğimden adsorpsiyon sürecinin entalpi değişimi elde edilir. Entalpinin pozitif olması prosesin ekzotermik olduğunu, negatif olması ise endotermik olduğunu gösterir. Tipik olarak fiziksel adsorpsiyonda 80 kJ/mol’dan küçük bir entalpi gözlemlenir ve endotermiktir (H. Arslanoğlu vd., 2019).

1.2. Lignoselülozik Biyokütle (LB)

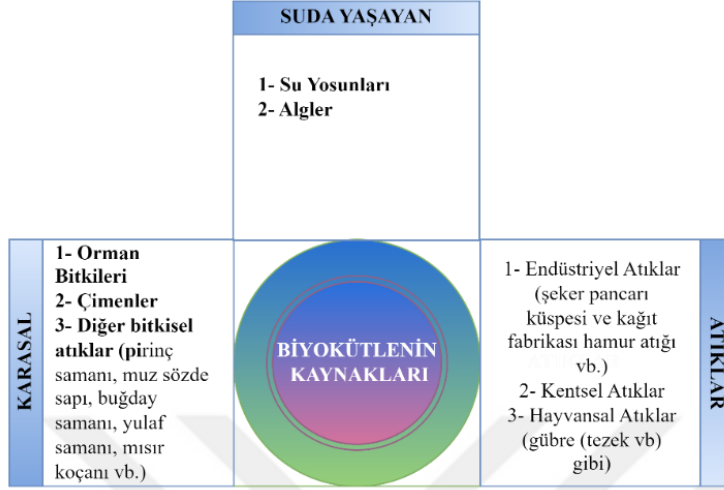
Lignoselülozik biyokütle (LB) yapısında temel olarak %30-50 selüloz ($(C_6H_{10}O_5)_n$), %15-35 hemiselülozlar ($(C_5H_8O_4)_n$) ve %10-20 lignin içeren atıklardır (Gürten, 2003). Doğal veya çeşitli prosesler sonucunda elde edilen LB elde edilmektedir (Hassan vd., 2018). LB, bitkisel, hayvansal veya evsel ve endüstriyel kaynaklı olabilmektedir (bakınız şekil 11) (O. A. Ali, 2012). Şekil 13’de LB’nin yapısı verilmiştir.



Şekil 13. LB'nin yapısı (Demirbas, 2009; L. Hu vd., 2020; Lin ve Dence, 1992; T.C. Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı, 2020).

Biyokütlenin madde kaynaklarını detaylandırarak olursak, karasal, suda yaşayan canlılar ve çeşitli prosesler sonucunda ortaya çıkan atıklardır (bakınız şekil 14). Karasal kaynaklı atıklara, orman bitkileri, çimenler, enerji bitkileri ve diğer bitki atıkları (mısır koçanı, buğday samanı, pirinç samanı, muz sözde sapı gibi) örnek olabilir. Diğer yandan suda yaşayan, su yosunları ve alglerde biyokütle kaynağıdır. Endüstriyel atıklar (şeker kamışı küspesi, kâğıt fabrikası çamuru gibi), şehir atıkları ve hayvansal atıklar (hayvan gübreleri – tezek gibi-) biyokütleyle örnek verilebilir (Karagöz, 2013; Periyasamy, Karthik, Senthil Kumar, Isabel, Temesgen, Hunegnaw, Melese, Badr, vd., 2022; Sharma vd., 2019).

Şekil 14’de biyokütle kaynakları verilmiştir.



Şekil 14. Biyokütle kaynakları.

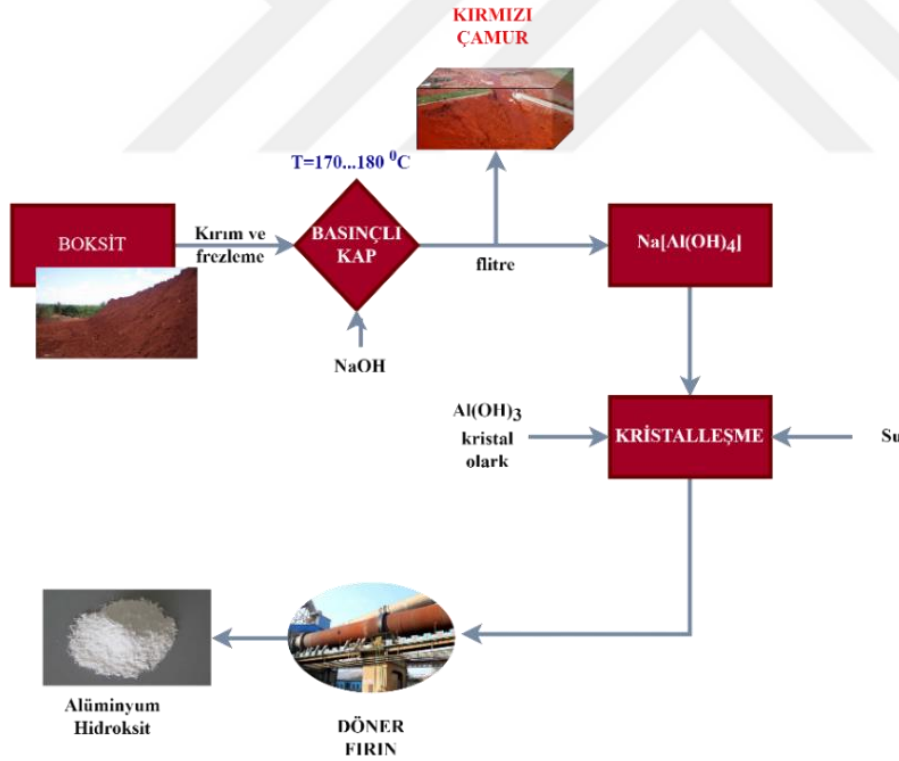
Global olarak biyokütlenin %50’sini oluşturan LB, her yıl yaklaşık olarak 10-50 milyon ton üretildiği tahmin edilmektedir (Periyasamy, Karthik, Senthil Kumar, Isabel, Temesgen, Hunegnaw, Melese, Mohamed, vd., 2022). Türkiye’de ise bu değerin her yıl yaklaşık 39,2-52,3 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir (Çalışkan vd., 2019). Kütlesel olarak çok olan bu atığın sadece 8,1 milyon tonu değerlendirilmektedir (Çalışkan vd., 2019). Bu denli büyük bir atığın bertarafı zor olduğu için sürdürülebilirlik kapsamında değerlendirilmesi bir zorunluluk haline gelmiştir. LB, büyük miktarda selüloz kaynağı olması ve kütlesel olarak çok olması nedeniyle biyoyakıt olarak değerlendirilmesi büyük ilgi görmüştür (Srivastava vd., 2017). Lignoselülozik biyokütlenin kullanılmasıyla elde edilen biyoyakıt üretimi son zamanlara dikkat çekmektedir. Bu kapsamda değerlendirildiğinde LB, fosil yakıtlara alternatif olarak umut verici bir kaynaktır (Sharma vd., 2019).

1.3. Kırmızı Çamur

1881 yılında Carl Josef Bayer, alümina üretim prosesini geliştirmiş ve boksit cevherinin işlenmesinde yeni bir süreç geliştirmiştir (Hosny ve Hargreaves, 2024). Bayer prosesi olarak isimlendirilen bu süreç günümüzde de halen tercih edilmektedir. En büyük

alümina üretim sağlayan Çin’de 82000 ton olan alümina üretimi gerçekleştirilmiştir. Bunun yanı sıra Avustralya (19000 ton/yıl), Brezilya (10000 ton/yıl), Hindistan (73000 ton/yıl), Türkiye (290 ton/yıl) ve diğer ülkeler de dahil olmak üzere sadece 2023 yılında 83 milyon ton alümina üretimi gerçekleştirildiği bildirilmiştir (Jaganmohan, 2024).

Kırmızı çamur alümina fabrikalarında elde edilen bir artık/atıktır. Alümina üretiminde kullanılan süreçte, yüksek sıcaklık, basınç ve yüksek konsantrasyondaki sodyum hidroksit boksit cevheri ile kalsinasyonu sonucunda oluşmaktadır (bkz. şekil 15). KÇ’nin pH’ı 11,7-12,5 aralığında bazik bir malzemedir. Boksit cevherinin içeriğine bağlı olarak değişmekle birlikte içerisinde çeşitli safsızlıkları bulundurmaktadır. KÇ’nin sıvı kısmında önemli miktarda soda ve alümina mevcutken katı kısmındaysa boksit kaynaklı ve üretim esasından geçen safsızlıklar mevcuttur (CaO , Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 ve Na_2O gibi).



Şekil 15. Bayer prosesi (Hind vd., 1999).

Tablo 7’da bayer prosesi sonucunda ortaya çıkan RD’nin elementel bileşimi KÇ’nin demir, alümina ve kalsiyum oksit içeriği hakkında bilgiler verilmiştir. Bu tabloda da gördüğümüz gibi KÇ yüksek demir içeriği ile dikkat çekmektedir.

Tablo 7.

Kırmızı çamurun ana kimyasal bileşimi (%) (D. Y. Liu ve Wu, 2012).

Kimyasal Bileşen	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	TiO ₂	K ₂ O	MgO	Sk ₂ O ₃	Not ₂ O ₅	TREO	Kayıp
Bayer Süreci	28,3	17,67	8,34	20,88	2,29	7,34	0,059	0,65	-	-	-	13,88
Birleşik Süreç	10,97	7,68	22,67	40,78	2,93	3,26	0,38	1,77	-	-	-	11,77
Sinterleme İşlemi	6,66	9,18	18,1	38,09	4	6,71	-	-	0,02	0,0193	0,25	16,96

Boksitin işlenmesi sonucunda elde edilen kırmızı çamur içerisindeki yüksek sodyum hidroksit (NaOH) nedeniyle bazik bir atıktır (pH≈ 11,7-12,5). Kırmızı çamurun sıvı kısmında önemli miktarda alümina ve soda mevcuttur. Kuru kütlede ise daha çok boksit kaynaklı ve üretim esnasında geçen safsızlıklar mevcuttur. Bu safsızlıklar esas olarak CaO, Al₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃ ve Na₂O’dan oluşmaktadır. Bunun yanında boksitin içerisinde eser miktarda bulunan minör bileşenlerde (Zn, Pb, Cd, Ti vd.,) kırmızı çamura geçmektedir (Ma vd., 2022). Tablo 8’de kırmızı çamurun minör bileşimi verilmiştir.

Tablo 8.

Kırmızı çamurun mineral bileşimi (% w) (D. Y. Liu ve Wu, 2012)

Mineral bileşimi (kimyasal formül)	Sinterleme İşlemi	Birleşik Süreç	Bayer Süreci
β-2CaO-SiO ₂	46	43	-
Sodyum alüminosilikat	4	4	20
Anortit	5	2	20
Kalsit	14	10	19
Limonit	7	4	4
Boehmit	-	1	21
Perovskit	4	12	15
4Ca.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	6	12	-
Na ₂ O.Al ₂ O ₃ .2SiO ₂	7	8	-
FeS ₂	1	-	-

“Tablo 8’in devamı”

Diğerleri	1	-	1
Toplam	95	96	100

Kırmızı çamurun özelliği elde edildiği minerale ve yöntemine göre değişir. Ancak ortalama olarak partikül boyutu 10 µm'den azdır ve ince bir malzemedir. Büyük bir spesifik yüzey alanına sahiptir (BET/ 64–187 m².g⁻¹). Yüksek yüzey alanına sahip olması, kırmızı çamurun yüksek mineral çeşitliliğini göstermektedir. İçerisindeki su miktarı toplam ağırlığının %79-93'üne tekabül eder. Ancak kırmızı çamur şoklandığında, içerisindeki su da çamur tarafından emilecektir. Bu da kırmızı çamurun mekanik özelliklerinin azalmasına neden olabilir. Düşük kayma mukavemeti ve yüksek sıkıştırılabilirliğe sahip bir gözenekli yapısı vardır (D. Y. Liu ve Wu, 2012). Literatür taramaları sonucunda elde edilen malzemeler şekil 16'de gösterilmektedir.



Şekil 16. Kırmızı çamur kullanım alanları.

Li vd. (2019) yapmış olduğu araştırmada, evsel katı atık yakma uçucu külü (MSWIFA) ve demir dışı üretim endüstrisinin atığı olan kırmızı çamuru kullanarak polimerizasyon yoluyla üç boyutlu bir çimento malzeme ağı yapmışlardır. Sonuç olarak kırmızı çamur bazlı bir jeopolimer malzeme üretmişlerdir. Genel olarak jeopolimer malzemelerin üretiminde uçucu kül ve kırmızı çamur gibi endüstriyel atıklardan faydalanılır (Duxson vd., 2005; Lancellotti vd., 2010). Yapmış oldukları bu çalışmadaki MSWIFA, yüksek kalsiyumlu içeren atık olması nedeniyle ve silikon alüminyum bileşiklerinin kısmi ikameleri olarak da kırmızı çamuru kullanmışlardır. Kırmızı çamur düşük basınç dayanımı ve zayıf dayanıklılık sergileyen bir malzemedir. Bu iki malzemenin katılaştırma/stabilizasyon teknolojisi ile bir araya gelmesiyle mükemmel bir tuğla ve çimento malzemesi elde etmişlerdir. RGM'nin iyi bir dayanıklılığa ve uzun vadeli kararlılığa sahip olduğunu bildirmişlerdir (Y. Li vd., 2019).

Polimer malzemeler genellikle termal iletkenliğı düşük malzemelerdir. Bu yüzden C, Al, Ag, Si, Cu gibi inorganik dolgu maddeleri eklenerek, gelişmiş kompozitler üretmekte kullanılır. Bu inorganik malzemeler iyi ısı iletkenlik gösterdiği için polimer kompozitte de iletkenliğı arttırmak için iyi bir alternatiftir. Tipik olarak kırmızı çamur, oluşumu sırasında boksitteki eser elementleri ve demir, titanyum gibi nadir elementleri tutar. Bu kapsamda Duarte ve Reis yapmış oldukları çalışmada (2014), ısı iletkenliğı yüksek olan elementlere sahip kırmızı çamurun, ısı iletkenliğı düşük olan epoksi ve doymamış polyester reçine matrislerine eklenmesi durumundaki davranışlarını incelemişlerdir. Kırmızı çamur yüksek hematit (Fe_2O_3) ve geotit ($FeOOH$) içeriğı nedeniyle ısı iletkenliğı arttırmaktadır. Bu kapsamda değerlendirildiğinde kırmızı çamur içeriğinin artmasıyla termal iletkenliğinin de arttığını belirtmişlerdir (Duarte ve Reis, 2014).

Pietrantonio vd. (2021) ise yapmış oldukları araştırmada, kırmızı çamurun içerisindeki titanyumu geri kazanmak için hidrometalurjik bir süreç geliştirmiştir (Pietrantonio vd., 2021). Kırmızı çamurun değerlendirildiğı diğeri bir çalışmada ise propant eldesi adına olmuştur. Cai vd. (2023) yapmış oldukları araştırmada, petrol bazlı sondaj kesimleri piroliz kalıntılarından (ODPR) ve kırmızı çamurdan propant üretiminin fizibilitesini değerlendirmeyi amaçlamışlardır (B. Cai vd., 2022). Propant, hidrolik kırma işlemleri sırasında yüzey altı kayayı kırmak için yüksek basınçla enjekte edilir ve kırılma oluştuktan

sonra kırığı açık tutmak için gereklidir. Birçok çalışmada, propant elde için Al_2O_3 ve SiO_2 ana bileşenlerine sahip boksit ve kalıntıları kullanıldığı bildirilmiştir. Fe_2O_3 , yüksek sıcaklıklarda gaz üretebilen inorganik bir köpürtücü ajandır. Bu nedenle kırmızı çamur gaz üreten bir yardımcı ajan olarak kullanılabilir. Diğer yandan ODPR ise propantların yoğunluğunu azaltan bir malzeme olduğu literatürdeki çalışmalarda görülmüştür. Bu çalışmada yüksek mukavemetli ve düşük yoğunlukta propant üretimini gerçekleştirmeyi amaçlamışlardır.

Florokinonlar (FQ), tıpta bakteri enfeksiyonlarının tedavisinde kullanılan antibiyotiklerdir. FQ'ların üçüncü kuşak antibiyotiği olan levofloksasin (LVF)'de bu FQ'ların en sık kullanılanıdır. İlaç endüstrisinde, üretim esnasında ne yazık ki bir miktar antibiyotik atık sulara karışmaktadır. Bu atık suların arıtımında çözüm olarak Li ve ark. (2023), en etkili yöntem olarak gelişmiş oksidasyonun sülfat radikali (SO_4^-) bazlı ileri oksidasyon prosesini önermektedir. Bu prosesin normal ileri oksidasyon prosesinden farkı, hidroksil radikalleri yerine, sülfat radikalleri kullanmasıdır. Böylece dayanıklı organik maddeleri atık sudan daha kolay bir şekilde giderilebileceğini savunmaktadırlar. Peroksimonosülfat önemli bir sülfat kaynağıdır ve aktivasyonu için en etkili katalizör kobalttır (Co_3O_4). Bu katalizörün katalitik performansını arttırmak için kırmızı çamurdan faydalanmışlardır. Ayrıca kırmızı çamur içeriğindeki kalsiyum oksit, nanokatalizörlerin topaklanmasını önlemektedir (Q. Li vd., 2023).

Song ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada (2023), kanalizasyon çamuru, kırmızı çamur ve metanın değerlendirildiği kapsamlı bir yöntem önermektedir. Yapmış oldukları çalışmada, hematit (Fe_2O_3) ve alümina (Al_2O_3) içeren kırmızı çamur iyi bir oksijen taşıyıcı olarak ve lağım atığı çamurunun içerdiği organik maddede de yakıt olarak kullanmışlardır. Ayrıca sistemde ısı dengesini sağlamak için metan gazı beslemesi yapmışlardır. Akışkan yataklı reaktörde deneylerini gerçekleştirdiklerini bildirmişlerdir. Ayrıca gelecekte bu çalışmanın kömürle harmanlanabileceğini belirtmişlerdir (C. Song vd., 2023).

Miao ve diğerkleri yapmış oldukları çalışmada (2023), kırmızı çamurun N_2O emisyonunu azaltması üzerine bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Kırmızı çamurda bulunan farklı oksitler N_2O ve NO indirgenmesinde etkili olduğunu belirtmişlerdir. Dolgu yataklı akışkan reaktörde yatak malzemesi olarak kullandıkları kırmızı çamurun N_2O ayrışması için katalitik aktivite sırası yandaki gibidir: Kırmızı çamur > CaO > Al_2O_3 > Fe_2O_3 > SiO_2 > MgO $\approx$ TiO_2 . Diğerk malzemelerle karşılaştırıldığında, kırmızı çamur daha güçlü N_2O ayrışma kabiliyetine, daha düşük geri kazanım oranına ve daha iyi ekonomik performansa sahip olduğunu bildirmişlerdir (Miao vd., 2023).

Doğada skandiyum çok nadir bulunmaktadır. Bu yüzden genelde ikincil kaynaklardan elde edilir. Bu kapsamda kırmızı çamurun içerisindeki skandiyum (Sc) eldesi üzerine Ding ve arkadaşları (2022) bir çalışma gerçekleştirmişlerdir ve kırmızı çamur sülfasyon-kavurma süreci ile maksimum %91,98 oranında Sc liç verimi elde ettiklerini raporlamışlardır (Ding vd., 2022).

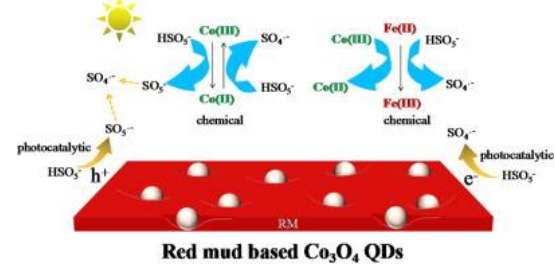
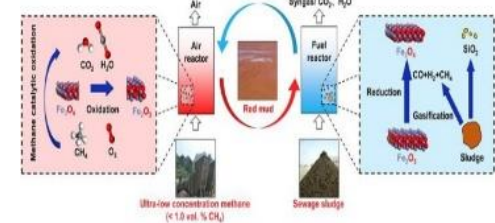
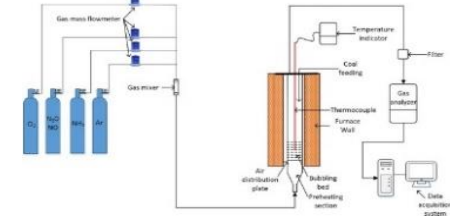
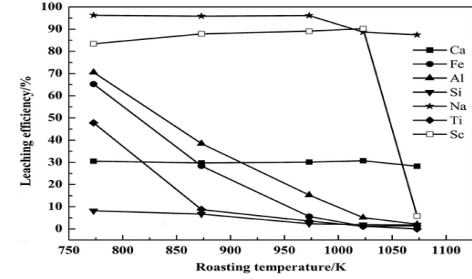
Choudhary ve arkadaşları (2022), kırmızı çamuru asfaltın mineral dolgu malzemesi olarak kullanmışlardır. Bu kapsamda hem kırmızı çamur hem de asfalt tozu dolgu maddeleri içeren karışımları incelemişlerdir. Kırmızı çamurun asfaltta dolgu malzemesi olarak kullanılması ince taneli yapısı sayesinde tekerlek direncini arttırdığı ve daha düşük uzun vadeli yaşlanma direncine sahip olmasını sağladığını bildirmişlerdir. Ayrıca kırmızı çamur, yüksek optimum bağlayıcı içeriğine sahip olduğunu da belirtmişlerdir (Choudhary vd., 2022). Tablo 9’de kırmızı çamur kullanılarak elde edilen malzemeler verilmiştir.

Tablo 9.

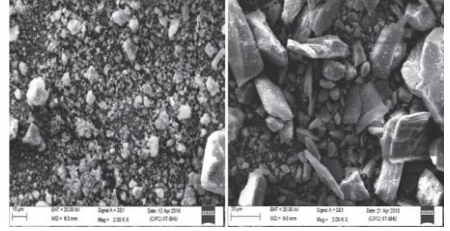
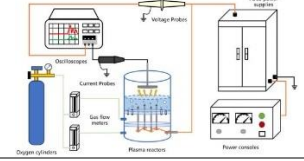
Kırmızı çamur kullanılarak elde edilen malzemeler.

No	Malzeme	Makaleden Kısa Bilgiler	Kırmızı Çamurun Kattığı Özellik	Yapısı	Kaynaklar
1	Jeopolimer	Evsel katı atık yakma uçucu külü ve demir dışı üretim endüstrisinin atığı olan kırmızı çamuru kullanarak polimerizasyon yoluyla üç boyutlu bir çimento malzeme ağı yapmışlardır.	Silikon alüminyum bileşiklerinin kısmi ikameleri olarak kırmızı çamuru kullanmışlardır.		(Y. Li vd., 2019)
2	Kompozit	Matris olarak epoksi ve doymamış polyester reçine kullanılarak kırmızı çamurdan kompozit üretimi gerçekleştirmişlerdir. Kırmızı çamur konsantrasyonu ve sıcaklık arttıkça etkili termal iletkenlikte önemli bir artış göstermiştir.	İçerisindeki (Fe_2O_3), goetit (FeOOH) gibi demir parçacıkları sayesinde kompozitin termal iletkenliğinin arttığını belirtmişlerdir.		(Duarte ve Reis, 2014)
3	Ti Eldesi	Bayer prosesinin katı atığı olan kırmızı çamurdan Ti eldesini amaçlamışlardır.	Kırmızı çamur içerisinde değerli metalleri içermektedir. Bunlardan biri de Titanyumdur.		(Pietrantonio vd., 2021)
4	Propant Üretimi	Petrol bazlı sondaj kesimleri piroliz kalıntılarında (ODPR) ve kırmızı çamurdan propant üretiminin fizibilitesini değerlendirmeyi amaçlamışlardır.	Kırmızı çamur, içeriğindeki F_2O_3 sayesinde gaz üreten bir yardımcı ajan olarak kullanılabilir.		(B. Cai vd., 2022)

“Tablo 9’un devamı”

5	Co ₃ O ₄ /RM kompoziti	Atık sulardeki antibiyotik olan levofloksasin’nin bozunması için ilk kez bir dizi Co ₃ O ₄ / kırmızı çamur (RM) kompoziti sentezleyerek ve daha sonra görünür ışık altında LVF’yi parçalamak için PMS aktivasyonu için kullanmışlardır.	Kırmızı çamurun yüksek hematit (Fe ₂ O ₃) içeriği sayesinde aktif oksit olarak kullanılabilir. Ayrıca içerisindeki kalsiyum oksit minerali nanokatalizörlerin topaklanmasını önlemek ve desteklenen katalizörlerin katalitik performansını arttırmada destek malzemesi olarak kullanılabilir.	 Red mud based Co₃O₄ QDs	(Q. Li vd., 2023)
6	Kimyasal döngülü katalitik oksidasyona dayalı arıtma çamuru ve kırmızı çamurun atık kullanımı	Lağım atığı çamurunun içerdiği organik maddede yakıt olarak kullanılabilir. Bu çalışma, tek bir işlemde verimli bir şekilde geri dönüştürülecek olan kanalizasyon çamuru, kırmızı çamur ve düşük konsantrasyonlu metanın yeniden kullanılması için yeni ve kapsamlı bir yöntem önermektedir.	Alümina (Al ₂ O ₃) içeren kırmızı çamur iyi bir oksijen taşıyıcı olarak kullanılabilir	 Ultra-low concentration methane (< 1.0 vol. % CH₄) Sewage sludge	(C. Song vd., 2023)
7	N ₂ O İndirgenmesi	N ₂ Kırmızı çamurun yatak malzemesi olarak üstünlüğünü ve uygulanabilirliğini gösteren bozunma oranı ve geri kazanım oranı ölçüldü. Bu çalışmada kırmızı çamurda bulunan farklı oksitlerin N ₂ O ve NO üzerindeki indirgeme etkileri ve görünür aktivasyon enerjileri ölçülmüştür	Kırmızı çamur ve çeşitli oksitler, N ₂ O emisyonunu farklı derecelerde azaltabilir, ancak NO üzerindeki etkisi belirgin değildir.		(Miao vd., 2023)
8	Sc Eldesi	Bu çalışmada da bu mineralin ekstraksiyonu için bir metot sunmaktadır. Bu çalışmada, sülfasyon-kavurma-su liç işleminin birleşik üç adımında gerçekleştirilmişlerdir. Kırmızı çamurdaki elementlerin çoğu, sülfatlaşma sırasında ilgili sülfatlarına dönüştüğünü ve sonraki kavurma aşamasında çözünmeyen metal oksitlere ayrıştığını ve daha sonra liç suyu ile ayrıldığını belirtmişlerdir.	Kırmızı çamurun içerisinde, boksit kaynağına bağlı olarak yaklaşık 15-170 ppm aralığında scandium (Sc) mevcuttur.	 Leaching efficiency/% Roasting temperature/K	(Ding vd., 2022)

“Tablo 9’un devamı”

9	Asfalta Dolgu Maddesi	Asfaltın dolgu maddesi olarak kırmızı çamur ve geleneksel taş tozu içeren asfalt karışımlarının tekerlek izi direncini karşılaştırmışlardır. Kırmızı çamurun özgül yüzey alanı daha küçük olduğu için daha üstün direnç gösterdiğini ve daha ince olan kırmızı çamur taneleri tekerlek izi direncini arttırdığını belirtmişlerdir.	Kırmızı çamurun alkali ve hidrofobik doğası, neme dayanıklı tatmin edici bir karışım ürettiğini belirtmişlerdir. Ayrıca kırmızı çamurun gözenekli doğasına atfedilen daha yüksek optimum bağlayıcı içeriğine ve daha düşük uzun vadeli yaşlanma direncine sahip olduğu belirtilmiştir.		(Choudhary vd., 2022)
10	Katalizör	Kristal menekşe (CV) atık suyunun arıtılması için bir LTP sistemine yeni bir katalizör olarak endüstriyel katı atık kırmızı çamur eklenmiştir.	Kırmızı çamur iyi bir katalizördür.		(W. Zhang vd., 2022)

Aktif karbon sentezinde iki farklı ana adım söz konusudur. Bunlardan ilki piroliz, ikincisi ise aktivasyon aşamasıdır. Aktif karbon üretiminin ilk aşamasında, karbonlu malzemenin yanmasını önlemek için inert ortamda, genellikle 700-900°C, yüksek sıcaklıkta pirolize tabi tutulur (Bedia vd., 2020). Piroliz sırasında uçucu olan bileşenler ve hetero atomlar uzaklaşması sonucunda yüksek karbon içeriğine sahip karbonlu malzeme elde edilir. Bu sürece karbonizasyon süreci de denilmektedir. Karbonizasyon sırasında, karbon olmayan elementlerin uçucu gaz halinde uzaklaşması sağlanır. Karbonizasyon sonrasında malzemenin oluşturduğu aromatik halkalar sayesinde yüzeyde gözenekler oluşmaktadır. Ancak gözenek yapısı henüz gelişmiş olmadığı için pratik etkisi zayıftır.

Lignoselülozik atıkları içerisinde bulundurduğu selüloz, lignin, pektin ve hemiselüloz gibi bileşenler sayesinde içeriğinde oksijence zengin gruplar barındıran bir hammadde kaynağı olup bitkisel biyokütle olarak da bilinmektedir. Bu gruplar piroliz sürecinde, dehidrasyon, dekarboksilasyon, aromatisasyon, polikondenzasyon gibi çeşitli reaksiyonlara uğrar. Oluşan bu tepkimeler sonucunda yüksek sıcaklıklarda malzeme içerisindeki oksijen (O) ve hidrojen (H) değerinde azalma ve karbon değerinde artış gözlemlenir.

Pirolizin sıcaklığı yüzeydeki fonksiyonel grupların, kül ve buhar gibi özelliklerinin gaz formunda malzemeden uzaklaştırılmasının büyük etkisi vardır. Piroliz şartları kadar kullanılacak olan biyokütlenin hammaddesi de büyük önem arz etmektedir. Biyokütlenin barındırdığı fonksiyonel gruplar ve C içeriği biyokütlenin kimyasal kompozisyonunu ve elementel kompozisyonunu etkileyeceği için aktif karbonun da spesifik yüzey alanı ve gözenekliliği gibi önemli özelliklerini etkiler. Bu nedenle her biyokütleden elde edilen aktif karbonlar aynı özelliklere sahip değildir.

Aktif karbonlar genellikle lignoselülozik biyokütlenin (LB) yüksek sıcaklıklarda oksijence az veya oksijensiz ortamlarda inert gazların varlığında yüksek sıcaklıkta pirolize tabi tutulmasıyla gerçekleşmektedir. Piroliz süresi ve sıcaklığı aktif karbon eldesinde önemli bir parametredir. Piroliz sıcaklığı, süresine göre üç ana türe ayrılır. Bunlardan ilki yavaş piroliz. Yavaş piroliz genellikle birkaç güne kadar uzun bir süre gerçekleşen ve 500°C

sıcaklığı aşmayan ve 0,1-2°C arasında yavaş ısıtma ile gerçekleşen pirolizlerdir (Fahmy vd., 2020).

İkinci piroliz türü ise flaş pirolizdir. Flaş pirolizde saniyede 2500°C'ye ulaşabilen ısıtma hızlarında çalışılır. 400-600°C arasında değişen ve kısa sürede 1000 °C'ye ulaşabilen bir tekniktir. Flaş pirolizde ana ürün sıvıdır, yani biyo-yağdır (Fahmy vd., 2020).

Üçüncü piroliz türü olan hızlı piroliz ise flaş pirolize nispeten yakındır. Ancak daha yavaş ısıtma hızlarında gerçekleşir. Flaş pirolizde ana bileşen sıvı ve gaz fazlardır. Genel olarak 10-200°C/s ısıtma hızlarında çalışır (Fahmy vd., 2020).

Tablo 10'da birbirinden farklı malzemelerden elde edilen AC ve MAC'in yüzey alanları ve adsorpsiyon kapasiteleri verilmiştir.

Tablo 10.

Manyetik aktif karbon eldesinde piroliz sıcaklığı ve süresinin adsorbente etkisi.

Adsorbent	Adsorbent hammaddesi	Üretim tekniği	Piroliz Sıcaklığı	Piroliz Süresi	Ms (emu/g)	Yüzey alanı (m ² /g)	Adsorban	Adsorban ve Giderim kapasitesi	Kaynaklar
Manyetik aktif karbon	Linyit ve kavak yapraklarından	Ko-piroliz	600	2 st	13,83	657,14	kok atık suyu	%78,57	(X. Zhang vd., 2022)
Aktif karbon	Kanalizasyon çamuru ve Hindistan cevizi kabuklarından	Ko-piroliz	500	45 dk	-	683,82	Metilen mavisi	602,80 mg/g	(B. Yang vd., 2019)
Manyetik aktif karbon	Şeftali Taşı	Kimyasal birlikte çöktürme	880	2 st	5	327	-	-	(S. Ruiz, 2019)

Aktif karbon eldesinde tek aşamalı ve iki aşamalı piroliz yöntemi kullanılmaktadır. Tek aşamalı pirolizde bütün aktivasyon süreci için tekrar piroliz gerçekleştirilmezken iki aşamalı pirolizde hem aktivasyon hem de karbonizasyon için iki aşama vardır. Tek aşamalı yöntem için hazırlama yaklaşımı, tek aşamalı yöntemin karbonizasyon işlemini içermemesi dışında, iki aşamalı yöntem ile aynıdır. Ancak tek aşamalı piroliz ile elde edilen aktif karbonu daha yüksek yüzey alanına sahip olmaktadır. Diğer yandan tek aşamalı piroliz ile

elde edilen aktif karbon, iki aşamalı piroliz ile elde edilen aktif karbondan daha yüksek adsorpsiyon sağlamaktadır. Örneğin Yang ve arkadaşları tek aşamalı piroliz ile elde ettiği aktif karbonun 469,223 mg/g iyot değerine sahipken iki aşamada üretilen aktif karbonun 798,31 mg/g adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu bildirmiştir (B. Yang vd., 2019).

Siyah karbon, aktif karbon, manyetik aktif karbon veya karbon nanotüp gibi malzemelerin üretiminde ya piroliz sürecinde ya da pirolizden ayrı bir proseste üretilen aktif karbonların aktivasyonu, adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini arttırmak adına yürütülen önemli bir süreçtir. Bu nedenle yürütülen çalışmalarda çeşitli aktivasyon ajanları kullanımı literatürde karşımıza çıkmaktadır. Gerek AC'den gerekse LB türevli üretilen AC'lerin aktivasyonunda fiziksel aktivasyon ve sülfirik asit, çinko klorür potasyum hidroksit ve sodyum hidroksit gibi kimyasal aktivasyon ajanlarının kullanımı ile aktivasyonun gerçekleştirildiği iki farklı süreç karşımıza çıkmaktadır (Kiliç vd., 2012). Aktivasyon türünün seçimi hammaddenin boyutu, durumu ve yoğunluğu gibi özelliklerine bağlıdır (Mohammad-Khah ve Ansari, 2009).

Kimyasal aktivasyon tek aşamada piroliz ile gerçekleşebilmektedir (M. Ali ve El-Sai, 2014). Kimyasal reaktif türler, emdirme oranları, aktivasyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi kimyasal aktivasyonu etkileyen nemli parametrelerdir (Ayinla vd., 2019). Ancak optimum şartlarda çalışılması kimyasal aktivasyon süresince istenmeyen türlerin bastırılmasında rol oynadığı için önemlidir. Kimyasal aktivasyonda reaktif olarak H_3PO_4 , NaOH, K_2CO_4 , $ZnCl_2$ ve KOH yaygın olarak kullanılan kimyasallardır (D. Duan vd., 2021; Lv vd., 2020). Kimyasal aktivasyon ile aktive olan aktif karbonlar, daha az enerji tüketmesi, daha ekonomik olması ve Aktif karbonların yüzeyinde daha iyi bir gelişme göstermesi nedeniyle fiziksel aktivasyona göre daha çok tercih edilmektedir (Santos-Clotas vd., 2019; Yahya vd., 2015). Literatürde buna örnek olarak şu verilebilir, Bagheri ve Abedinin yapmış olduğu araştırmada (2009), lignoselülozik bir atık olan mısır koçanı (CC) dan kimyasal aktivasyon ile aktif karbon üretmişlerdir (Bagheri ve Abedi, 2009). Diğer bir araştırma olan Colombo ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada (2022) zeytin kalıntıları (OR) lardan fiziksel aktivasyon ile aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir (Colomba vd., 2022). Bu iki çalışma karşılaştırıldığında spesifik yüzey alanları CC ve OR için sırasıyla 1320 m²/g ve 1300 m²/g elde edildiği bildirilmiştir. Bu sonuçlara göre diyebiliriz ki kimyasal aktivasyon

ile elde edilen aktif karbonların daha yüksek spesifik yüzey alanına ve adsorpsiyon kapasitesine sahiptir.

Fiziksel aktivasyon süreci, kimyasal aktivasyonun aksine iki aşama da gerçekleşir. Fiziksel aktivasyonunun ilk aşamasında karbonizasyon gerçekleştirilmektedir. Karbonizasyon süreci (300-800 °C) nispeten aktivasyon sürecine (700-1100 °C) kıyasla daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir (Ioannidou ve Zabaniotou, 2007). İlk aşamada, karbonizasyon sürecinde, hammadde içerisindeki oksijence zengin olan gruplar gaz formunda uzaklaştırılır. Karbonizasyon sonrasında malzeme içerisindeki H, O içeren grupların uzaklaşması ile yüksek oranda karbon içeren gözenekli bir aromatik yapı kalmaktadır. Aktivasyon sürecinde oluşan uçucular depolimerizasyon ve yoğunlaşma reaksiyonları yoluyla gözeneklerin tıkanmasına veya donmasına yol açabilir. Bu nedenle ilk aşama olarak karbonizasyon gerçekleştirilir (D. Duan vd., 2021). Tablo 11’de kimyasal aktivasyon ile elde edilen MAC’ler verilmiştir.

Tablo 11.

MAC eldesinde aktivasyon etkisi.

Lignoselülozik atık	Aktivasyon Yöntemi	Piroliz Sıcaklığı	Spesifik Yüzey alanı (m ² /g)	C, (%)	H, (%)	N, (%)	O, (%)	Kaynaklar
Mısır koçanı	Kimyasal aktivasyon	550°C, 1 st	1320	46	5,8	2,4	44	(Bagheri ve Abedi, 2009)
Odunsu biyokütle	Kimyasal aktivasyon	600°C, 30 dk	-	47,5	6,47	0,17	45,9	(Hatori vd., 2017)
Hindistan cevizi kabuğu	Kimyasal aktivasyon	300-500°C	308	45,20-50,50	-	1,04-1,14	46,61-52,71	(Samsudin vd., 2019)
Mısır sapı	Kimyasal aktivasyon (KOH)	700-900°C	2464	71,41	3,87	0,40	24,32	(You vd., 2020)
Küspe			2580	73,23	3,92	0,33	22,52	
Çam Gücü			2243	85,87	4,13	0,19	9,81	
Palmiye kabukları	Kimyasal aktivasyon	400°C, 5 st	3520	75,00	1,88	,54	22,48	(Egirani vd., 2021)
Meşe ağacı	Kimyasal aktivasyon	800°C	1238,44	78,04	3,65	-	18,31	(Bag vd., 2020)

Kimyasal aktivasyon ile aktive olan aktif karbonlar, daha az enerji tüketmesi, daha ekonomik olması ve aktif karbonların yüzeyinde daha iyi bir gelişme göstermesi nedeniyle fiziksel aktivasyona göre daha çok tercih edilmektedir. Literatürde buna örnek olarak şu verilebilir, Bagheri ve Abedinin yapmış olduğu araştırmada (2009), lignoselülozik bir atık olan mısır koçanı (CC) dan kimyasal aktivasyon ile aktif karbon üretmişlerdir (Bagheri ve Abedi, 2009). Diğer bir araştırma olan Colombo ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada (2022) olive residues (OR) lardan fiziksel aktivasyon ile aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir (Colomba vd., 2022). Bu iki çalışma karşılaştırıldığında spesifik yüzey alanları CC ve OR için sırasıyla 1320 m²/g ve 1300 m²/g elde edildiği bildirilmiştir. Bu sonuçlara göre diyebiliriz ki kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların daha yüksek spesifik yüzey alanına ve adsorpsiyon kapasitesine sahiptir.

1.4. İstatiksel Analizlerde Kullanılan Faktörler ve Seviyeleri

Jung ve arkadaşları manyetik aktif karbon üretim sürecinde proses parametrelerinin etkinliğini Box Benhkan dizaynı ile incelemişlerdir. Üretmiş oldukları manyetik aktif karbonların optimum şartlarına karar verebilmek için bağımsız değişkenler olarak emprenye oranı, aktivasyon sıcaklığı ve aktivasyon süresi ve iki yanıt değişkeni olarak da üretim verimi ve adsorpsiyon kapasitesini kullanmışlardır (Jung vd., 2019).

Benzer diğer bir çalışmada da gene Box-Benhkan dizaynı kullanılmıştır. Ancak bu sefer istatistiksel analiz verileri adsorpsiyon sürecini optimize etmek için kullanılmıştır. Azari ve diğerleri (2015) çalışmasında, manyetik aktif karbonun Ni²⁺, Co²⁺ ve Cd²⁺ iyonlarının sulu çözeltilerden giderim kapasitesinin incelemişlerdir. İstatiksel analizlerde pH, sıcaklık, başlangıç konsantrasyonu, adsorbent dozajı ve etkileşim süresi gibi parametreleri ele almışlardır. Elde ettikleri istatistiksel veriler sonucunda en etkili adsorpsiyonun pH 8,3, etkileşim süresi 105,4 dakika, adsorbent dozajının 1,17 g/L, başlangıç konsantrasyonunun 281,5 mg/L ve sıcaklığın 45 °C olduğu zaman elde edildiğini bildirmişlerdir (Azari vd., 2015).

Adio ve diğerleri ise (2019) poly (amidoxime) (PAMC) ile modifiye edilmiş olan atık kauçuk denemelerinden elde ettikleri AC'nin krom ve talyum adsorpsiyonunda etkinliğini incelemişlerdir. Adsorpsiyon değerlendirmede giderim sürecinde optimum şartları belirlemek için faktöriyel tasarım analizini kullanmışlardır. Değişen koşullar arasında; pH, adsorbanın başlangıç konsantrasyonu, çalkalayıcı hızı, temas süresi ve adsorban dozunu kullandıklarını bildirmişlerdir (Adio vd., 2019)

Yapılan bir diğer çalışmada, Cr (IV) gideriminde AC etkinliğini incelemek için son kırk yılda yapılmış adsorpsiyon çalışmalarının 236 tane adsorpsiyon sürecini incelemişlerdir. İncelemelerde AC'lerin, yüzey alanı, sıcaklık, mikro gözenek hacmi ve mezogözenek hacmi gibi parametreleri baz almışlardır. Elde ettikleri istatistiksel analizler sonucunda, spesifik yüzey alanı ile mikro gözenek hacminin adsorpsiyon kapasitesinde güçlü bir korelasyon gösterirken mezogözenek, sıcaklık ve pH'ın küçük bir korelasyon gösterdiğini bildirmişlerdir (Frescura vd., 2022).

Bir diğer çalışmada, Karimi vd. (2018) manyetit emprenye edilmiş olan AC'nin Cr(IV) giderimindeki etkinliğini incelemişlerdir. ANOVA istatistiksel analiz ile Cr(IV) konsantrasyonu, manyetit dozajı, pH ve adsorpsiyon süresi gibi parametreler vasıtasıyla yanıt yüzey metodolijisini optimize etmişlerdir. En etkili parametrenin pH olduğunu bildirmişlerdir (Karimi vd., 2018).

Abdel-Ghani ve arkadaşlarının çalışmasında Commassie parlak mavi boyasının gideriminde ürettikleri manyetik aktif karbon nanokompozitini kullanmışlardır. Adsorpsiyon deneylerinde dört değişkeni (çözeltinin başlangıç pH'ı, başlangıç boya konsantrasyonu, temas süresi ve adsorban kütlesi) optimize etmek için 24 faktöriyel tasarımını kullanmışlardır. İstatistiksel analiz sonucunda pH, başlangıç boya konsantrasyonu ve adsorban kütlesinin optimizasyonunda temel faktörler olduğunu bildirmişlerdir (Abdel-Ghani vd., 2019)

Bhowmik ve diğerleri çalışmasında CaFe_2O_4 ve MnFe_2O_4 manyetik nanokompozitten oluşan yeni bir manyetik malzeme sentezlemişlerdir. Sentezledikleri

manyetik malzemeyi metilen mavisi giderimi için incelemiştir. Adsorpsiyon deneylerinin optimizasyonunda tepki yüzeyi morfolojisi (RSM) kapsamında DOE analizini ve yapay sınır ağları modellemeleri ile incelemiştir (Bhowmik vd., 2020b).

Akbarnezhad çalışmasında üretmiş oldukları biyokömür bazlı nanokompozitin Eriokrom Siyahı T'nin giderim çalışmalarını optimize etmek için Box-Benhan deney tasarımını kullanmışlardır. Deney parametrelerinde çözelti pH'ı, adsorban dozajı, temas süresi ve iyonik kuvvet olmak üzere 4 değişkeni değerlendirmişlerdir (Akbarnezhad ve Safa, 2018).

İstatiksel analiz ile deneylerini optimize eden bir diğer çalışma ise Yılmaz ve arkadaşlarının 2013 yılında gerçekleştirdiği çalışmadır. Çalışmada manyetik adsorbent üretiminde cevap yüzey değişkeni (RSM) proses faktörlerinin etkilerini değerlendirmek için kullanıldığı bildirilmiştir. Aynı zamanda RSM analizlerini malzeme sentezinin yanı sıra adsorpsiyon çalışmalarının optimizasyonunda da kullandıklarını rapor etmişlerdir. Elde ettikleri ANOVA sonuçlarının uzaklaştırma performansının en iyi tahminin yapılmasında etkili olduğu sonucuna vardıklarını bildirmişlerdir (Yılmaz vd., 2023).

Bowmik ve arkadaşları 2020 yılında hazırladıkları manyetik nanokompozitin tetrasiklin giderim sürecinde adsorpsiyon şartlarını optimize etmek için cevap yüzey değişkeni analizini kullanmışlardır. İstatiksel analiz sonuçlarından 60 dakika temas süresi, pH 6, 4,0 g/L adsorbent dozajında ve 40,0 mg/L TC konsantrasyonunda 98,14% maksimum adsorpsiyon kapasitesinin elde edildiğini bildirmişlerdir (Bhowmik vd., 2020a).

Son olarak Saini ve arkadaşları ise 2022 yılında şeker kamışı küspesinden elde ettikleri biyokömürü fenol giderimi prosesini optimize etmek için Box-Benhan deney tasarımını kullanmışlardır. Adsorpsiyon sürecinde etkili olan pH, adsorbent dozajı ve etkileşim süresi olmak üzere 3 parametrenin sürece etkisini incelediklerini bildirmişlerdir (Saini vd., 2022).

Yukarıda bahsi geçen manyetik adsorbentlerin gerek üretiminde gerekse adsorpsiyon sürecinde etkin olan bazı parametrelerin optimize edilmesi adına literatürde birçok çalışma mevcuttur. Sürecin hızlandırılması ve elde edilen verilerin daha az deney ile istenen sonuca varması için istatistiksel analizlerin önemi oldukça büyüktür. Bu bağlamda gerçekleştirilen çalışmaların hem inceledikleri parametreleri hem de seviyelerini içeren bir özet tablosu derlenmiştir. Tablo 12’de bu değerler verilmiştir.



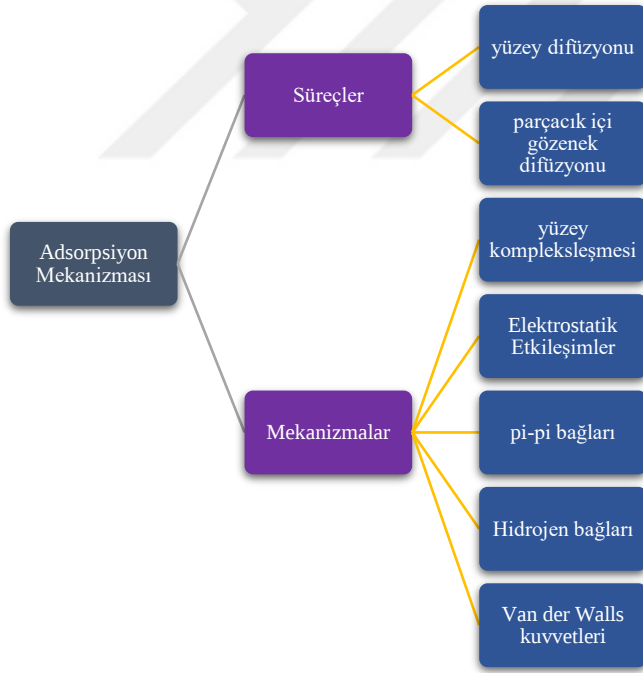
Tablo 12.

Farklı çalışmalara ait çeşitli istatistiksel analizlerin faktör ve seviyeleri.

No	Faktörler	Seviyeleri	Kaynaklar	No	Faktörler	Seviyeleri	Kaynaklar
1	Emprenye Oranı	2:1 / 3:1 / 1:1	(Jung vd., 2019)	6	Adsorbent Dozajı (g/L)	0,5/ 0,75/ 1	(Bhowmik vd., 2020a)
	Aktivasyon Sıcaklığı (°C)	600 / 700 / 800			Başlangıç MO Konsantrasyonu (mg/L)	40/ 60/ 80	
	Aktivasyon Süresi (dk)	60 / 120 / 180			Temas Süresi (dk)	10/ 15/ 20	
2	pH	3-11	(Adio vd., 2019)	7	pH	3/6/9	(Azari vd., 2015)
	Adsorbanın Başlangıç Konsantrasyonu (g/L)	1-5			Temas Süresi (dk)	10 / 65 / 120	
	Çalkalayıcı Hızı (rpm)	100-200			Adsorbent Dozajı (g/L)	0,1 / 1.05 / 2	
	Temas Süresi (dk)	10-120			Sıcaklık (°C)	25 / 35 /45	
	Adsorban Dozajı (ppm)	1-20			Metal İyonlarının Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	50 / 175 / 300	
3	pH	3/6/9	(Karimi vd., 2018)	8	Adsorbent Dozajı (g/L)	0,4/ 1,4/ 2,4	(Yılmaz vd., 2023)
	Adsorpsiyon Zamanı (dk)	20/ 40 60			pH	3/6/9	
	Cr (IV) Konsantrasyonu	3 / 7,5 / 12			Temas Süresi (dk)	30 / 40 / 50	
	Manyetit Dozajı	0,75 / 1,5 / 2,25			İyonik Mukavemet (M)	0,02 / 0,06/ 0,10	
4	pH	2/5/8	(Yılmaz vd., 2023)	9	Adsorbent Dozajı (g/L)	0,03-0,09	(Saini vd., 2022)
	Adsorbent Konsantrasyonu (g/L)	0,5 / 1,25 / 2			Başlangıç Konsantrasyonu (ppm)	50-330	
	Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	20/ 50/ 80			Temas Süresi (dk)	5-140	
	Temas Süresi (dk)	30/ 105/ 180		10	pH	6/7/8	(Anyika vd., 2017)
Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	10-100	Başlangıç Konsantrasyonu (µg/L)	5 / 52,5/ 100				
Adsorbent Dozajı (g/L)	1-10	Sıcaklık (°C)	20/ 30/ 40				
Temas Süresi (dk)	10-150	Temas Süresi (dk)	5 / 362,5 / 720				
5	pH	2-8	(Ebrahimpour ve Kazemi, 2023)				

1.5. Boyaların Biyolojik Adsorbanlar Üzerinde Boya Emilim Mekanizmaları

Boyar maddelerin adsorpsiyon sürecinde hem yüzey kompleksleşmesi, elektrostatik etkileşimler, pi-pi bağları, hidrojen bağları, Van der Walls Kuvvetleri gibi olası mekanizmalar hem de yüzey difüzyonu ve parçacık içi gözenek difüzyonu gibi süreçler etkili olmaktadır (bkz. şekil 17). Adsorpsiyon sürecinde etkili olan bu parametreler boyar maddenin anyonik veya katyonik yükler taşımasından adsorbentin yüzey yüklerine kadar birçok etken vasıtasıyla da şekillenmektedir (Dutta vd., 2021; S ve P, 2019). Bu amaç doğrultusunda üretilmiş olan biyolojik adsorbentlerin, boyar madde giderim mekanizmalarının incelenmesinde, yüzey morfolojisi ve yük dağılımının tespiti büyük önem arz etmektedir. Bu bağlamda zeta potansiyel analizleri, FT-IR, SEM, adsorpsiyon izoterm ve kinetikleri gibi çeşitli analizler uygulanmaktadır (Kadam vd., 2013).



Şekil 17. Biyolojik adsorbentler ile boyar madde gideriminde adsorpsiyon mekanizması (Dutta vd., 2021; S ve P, 2019).

pH zeta potansiyeli ile biyosorbentlerin boyar madde adsorpsiyonu incelenebilir (Y. Xu vd., 2016). pH'ın zeta potansiyel değeri, yüzeydeki fonksiyonel grupların protonlanması

ve deprotonlanması vasıtasıyla yüzey yüklerinin tespit edilmesi esasına dayanmaktadır. Elektrostatik etkileşimler ile iyonlar, katmanlarda heterojen bir dağılım sergileyecekleri için parçacığın yüzey yükünü değiştirmez (S. Chen vd., 2019; Park vd., 2016; R. kou Xu vd., 2011). Örneğin Fan ve ark. (2020) çalışmasında GV ve RhB giderimi için zeta potansiyel etkisini ölçerek elektro negatifliğini incelemişlerdir. pH arttıkça zeta potansiyelinin azaldığını bildirmişlerdir. Ayrıca yüzey yüklerinin negatif olduğu pH değerinde, süspansiyondaki parçacıklar arasındaki elektrostatik etkileşimler nedeniyle itme kuvvetinin güçlü olduğunu ve sulu sistemlerde dağılma stabilitesini arttırdığını belirtmişlerdir (H. Fan vd., 2020). Diğer bir örnekteyse MB ve RR4 gideriminde CAI (2009) çalışmasında, pH'ın 1,7'den 6,9'a arttırılması ile adsorpsiyon kapasitesinin 18,8 mg/g'dan 0 mg/g'a düştüğünü bildirmişlerdir. RR4 negatif yüklü 4 sülfonat grubuna sahip olduğu için pozitif amin grupları adsorpsiyonundan sorumluyken MB sulu çözeltielerde pozitif hale geldiği için ve karboksil ve fosfonat grupları gibi negatif yüklü bölgelerde MB için bağlanma bölgelerine atfetmişlerdir (CAI vd., 2009).

Elektrostatik etkileşimlerin yanı sıra pi-pi etkileşimleri ve hidrojen bağları da adsorpsiyon sürecinde etkilidir. Biyokömürün yüzeyindeki fenolik hidroksillerin varlığı (karbonil (-CO=), hidroksil (-OH), karboksilat arttıkça boya molekülleri ile biyokömürün grafen katmanları arasındaki pi-pi etkileşimlerinin artmasına yol açar ve bu da adsorpsiyon sonucunda gözlemlenmektedir (Qiu vd., 2009; S ve P, 2019; Zuo vd., 2016). Diğer yandan Yang vd. yapmış oldukları çalışmada *retinervus luffae* biyokömürü ile çinko klorürü ön işleme tabi tutarak adsorbent elde etmişlerdir. Elde ettikleri biyokömürü gün batımı sarısı (SY) ve bazik kırmızı 46 (BR46) gideriminde etkinliğini incelemişlerdir. Adsorbentin XPS spektrum sonuçlarına göre C-C, C-OH ve C=O bağlarının adsorpsiyon sonrasındaki konum ve alanlarında bir değişim gözlemlendiğini ve bunun boyar madde ile biyokömürün etkileşimi sonrasında oluşan pi-pi bağları veya hidrojen bağları ile boyaların moleküler yapısından kaynaklandığını bildirmişlerdir (X. Yang vd., 2023). Xiao (2019) yürüttüğü çalışmada ise kullanılan Ti_2O_3 @karbon esnek elyaf FTIR spektrum verilerine göre, kontrol kırmızısının bozunma sürecinde azo bağlarının ortadan kalkmasını sağlamasının yanı sıra boyar maddenin desülfonasyonu ve klorsuzlaşması ile boyanın toksisitesinde bir azalış gözlemlendiğini bildirmişlerdir (F. Xiao vd., 2019).

Adsorpsiyon sürecinde etkili olan mekanizmaların, zamanla adsorbanın yüzeyindeki gözeneklerin dolmasıyla adsorpsiyonda bir düşüş eğilimine yol açmaktadır (Jang ve Kan, 2019). Tohumlardan elde ettikleri aktif karbonların (ACF) boyar madde giderimini incelemişlerdir. Heterojen bir yüzeye sahip olan ACF'lerin yüzeyindeki farklı gözenek boyutları ile etkileşime girebilen boya moleküllerinin boyutu ile de ilişkilendirilmiştir (Hwang vd., 2015). Figueiredo vd., (2005) ürettikleri biyoadsorbente ise boyar madde moleküllerinin adsorbende göre daha küçük moleküler boyutu olması nedeniyle doğrudan boyar maddesi için reaktif boya maddesine göre daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağladığı bildirilmiştir (Figueiredo vd., 2005b). Bunun diğer bir nedeni olarak da malzeme ile boyar madde arasındaki büyük afinite ile ilişkilendirmişlerdir (Agboh ve Qin, 1997; Figueiredo vd., 2005b).

Adsorbentin üretim sürecinde H/C ve O/C oranlarının miktarı adsorbentin hidrofilliğinde önemli bir etkiye sahiptir. H/C oranının azalması, aromatik yapılara sahip ve daha fazla karbonlaşmış biyokömürü temsil eder. Yani sıcaklık artışıyla hidrojen bağlarının kırılması nedeniyle, H/C oranında düşüş gözlemlenir. Diğer yandan karbonizasyon sürecinde oksijen moleküllerinin uzaklaşması ile O/C molar oranında azalış gösterir ve bu da daha yüksek sıcaklıklarda elde edilen biyokömürün yüzeyi daha az hidrofilik hale geldiğini işaret etmektedir. Düşük piroliz sıcaklığında sentezlenen biyokömür, amorf karbondan oluşan biyokömür üretir esas olarak hızlı adsorpsiyon sürecinde yer alır (I. Ahmed ve Jhung, 2017; Sarici-Özdemir ve Önal, 2010).

Biyosorpsiyon sürecinde, adsorbanın konsantrasyonu büyüktür. Farklı konsantrasyonlarda biyokütle üzerine boyar madde gideriminde zamana karşı artış gözlemlenirken bir süre sonra, adsorbanın doygunluğa ulaşmasıyla denge haline gelir ve süreç sonlanır. Adsorban konsantrasyonunun boyar madde giderimindeki etkinliğinin incelenmesi bağlamında Özmihçi ve Kargı (2006), toz atık çamurdan elde edilen aktif karbonun (PWS) tekstil boyar maddelerinin giderimi adına çalışmışlardır. Düşük PWS konsantrasyonlarda, boyar madde moleküllerinin adsorban yüzeyinde bağlanma bölgesinin fazla olması sonucunda yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağlarken yüksek konsantrasyon bölgelerinde adsorpsiyonun verimi düşmüştür. Bunun nedeni ise adsorbanın yüzeyindeki

bağlanma bölgeleri fazlalığından dolayı düşük boyar madde emilimine yol açmış olabileceği yönünde yorumlanmıştır (Ozmihci ve Kargi, 2006).

Tablo 13’de boyar madde gideriminde, biyolojik adsorbentlere örnekler vererek adsorpsiyon mekanizmaları özetlenmiştir.



Tablo 13.

Boyaların biyolojik adsorbanlar üzerindeki boya emilim mekanizmaları.

Biyoadsorban	Boyar madde	Boyar maddenin konsantrasyonu, Co	Maksimum adsorpsiyon gözlemlenen pH	Adsorpsiyon Kapasitesi	Adsorpsiyon İzotermi ve Kinetiği	Adsorpsiyon Mekanizması	Kaynaklar
Çam kozalağı	Metil Oranj	100 mg/L	2	109,5 mg/g (%93,98)	Freundlich ve yalancı ikinci dereceden modelleri	Elektrostatik etkileşimler	(Kaya ve Uzun, 2021)
Banyan hava kökleri	Yılan otu menekşesi (GV) ve rodmin B (RhB)	150 mg/L GV için 80 mg/L RhB için	Ph=6 GV için Ph= 3 RhB için	427,63 mg/g (%97,61) GV için 107,85 mg/g (%99,55) RhB için	Yalancı birinci dereceden ve ikinci dereceden modeller	Elektrostatik etkileşimler Elektron donör- alıcı (EDA) etkileşimleri Hidrojen bağı OH-pi zayıf etkileşimleri	(H. Fan vd., 2020)
Liken (Pseudoevernina furfuracea)	Allura kırmızısı (AR)	1000 mg/L	8	%87	Langmuir modeli Yalancı birinci dereceden ve ikinci dereceden modeller	Elektrostatik etkileşimler Parçık içi difüzyon	(Şenol, 2022)
Kakao kabuğu (CS)	Bazık mavi (BB41)	10 mg/L	6	%90,04	Yalancı birinci dereceden ve ikinci dereceden kinetik modeller Elovich kinetik modeli	elektrostatik etkileşim, π - π istifleme etkileşimi, hidrojen bağı, kovalent bağ ve fiziksel mekanizma Kimyasal adsorpsiyon	(Hamadi vd., 2021)
Mısır koçanı	Tartrazin (TA) ve gün batımı sarısı (SSY)	100 mg/L	2	Tartrazin içi %93,73 Gün batımı için %92,06	Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich(D-R) modelleri Yalancı birinci dereceden ve ikinci dereceden modeller Parikül içi difüzyon Elovich kinetic modelleri	Yüzey difüzyonu ve parçacık içi gözenek difüzyonu Elektrostatik etkileşimler	(Mahmoud vd., 2020)
Aktif çam ağacı	Tartrazin (TA), Parlak Siyah (BB), Allura Kırmızısı (AR) ve Gün Batımı Sarısı (SY)	-	2	SY için 7,1 mg/g AR için 4,8 mg/g TA için 3,4 mg/g BB için 2,5 mg/g	Langmuir ve Freundlich modeli Yalancı birinci dereceden ve ikinci dereceden modeller	H bağları temel kontrol mekanizmasıdır Tek tabaka desorpsiyonu	(Al-Ghouti vd., 2016)

İKİNCİ BÖLÜM

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Kırmızı çamurdan manyetik adsorbent eldesi kapsamında literatürde çalışmalar yürütülmüştür. Burada yürütülen çalışmaya benzer olduğunu düşündüğümüz bazı araştırma makalelerine bu bölümde yer verilmiştir. Tablo 14’de bu çalışmalar özet olarak verilmiştir.

Tablo 14.

Kırmızı çamur ile manyetik adsorbent eldesi adına yürütülen çalışmalar.

Adsorbent	Piroliz şartları	Spesifik yüzey alanı (m ² /g)	Kirletici	Giderim deneylerinde çalışılan pH	Adsorpsiyon kapasitesi	Kaynaklar
MAC-500	500°C, 180 mL/dk N ₂ akış hızında, 1 st	351		-	-	
MAC-750	750°C, 180 mL/dk N ₂ akış hızında, 1 st	428	Cr(VI) giderimi	2,10+-0,005	10 mg/L Cr(VI)’da 3,250 mg/g	(Kazak, 2021a)
MAC-1000	1000°C, 180 mL/dk N ₂ akış hızında, 1 st	114		-	-	
Kırmızı çamur katkı polisulfon boncukları hazırlandığı bildirilmiş	600°C, 200 mL/dk, 2°C/dk, 1 st.	284	Zeytin yağı	-	2,018 ± 0,162 g/g	(Kazak vd., 2020)
Kırmızı çamur ve ligninin ko-pirolizinde elde edilen MMBC	700°C,	100,8	ağır metaller, boyanın (metilen mavisi) ve farmasötik/kişisel bakım ürünleri	-	-	(Cho vd., 2019)

“Tablo 14’ün devamı”

Etanol ile kırmızı çamurdan manyetik kompozit sentezi	950°C, 30 ml/dk, N ₂ akış hızı 5°C/dk, 1-3 st	185	Metilen mavisi	6	%90-100	(A. A. S. Oliveira vd., 2011)
PET ve KÇ ile kompozit malzeme eldesi	300°C 1 st piroliz, 800°C’de 1 st CO ₂ aktivasyon	78-84	Metilen mavisi, parasetamol (PRC)	-	PRC için %97, MM için %25-%40	(Sousa vd., 2019)
Kırmızı çamur nanopartikülleri	Birlikte çöktürme	23	Antibiyotik	6	104,25	(Aydın vd., 2019)

Kazak (2021) atık sulardan krom gidermek için kırmızı çamur ile sakarozun birlikte pirolizi ile manyetik aktif karbon elde etmiştir. Manyetik aktif karbon üretimi için öncelikle sakaroz sülfürik asit çözeltisi ile dehidratasyonu sonucunda karbonlu malzeme elde etmiştir. Elde ettiği karbonlu malzemeyi deiyonize su ile yıkadıktan sonra 105°C’de kuruttuğunu bildirmişlerdir. 2 gram karbonlu malzemeye 1 gram kırmızı çamur karıştırıldıktan sonra 500, 750 ve 1000°C’de pirolize tabi tutulmuştur. Piroliz deneylerini 5°C/dk sıcaklık artış hızında, 180 mL/dk azot akış hızında paslanmaz çelik reaktörde gerçekleştirildiğini bildirmiştir. Piroliz sonrasında MAC’i deiyonize su ve sonrasında 0,1 M HCl asit ile yıkamıştır. Son olarak 105°C’de malzemeyi kurutarak manyetik aktif karbon elde ettiğini bildirmiştir (Kazak, 2021a).

Kazak ve diğerleri (2020) benzin, dizel yağı, mineral yağ ve zeytinyağı dahil olmak üzere çeşitli yağların giderimini incelemişlerdir. Bu bağlamda manyetik gözenekli boncuklar (MPC) elde etmişlerdir. Kırmızı çamur ile karbon kaynağı olan polisülfonu çeşitli işlemlere tabi tuttukten sonra 600°C’de 1 st pirolize tabi tuttıklarını bildirmişlerdir (Kazak vd., 2020).

Dong-Wan ve diğerleri (2019) kırmızı çamur ve ligninin ko-pirolizinden metal biyokömür kompozitleri (MMBC) elde ettiklerini bildirmişlerdir. MMBC’yi ağır metallerin, boyanın, oksoanyonların ve farmasötik ürünlerin giderilmesinde potansiyel uygulamasını araştırmışlardır (Cho vd., 2019).

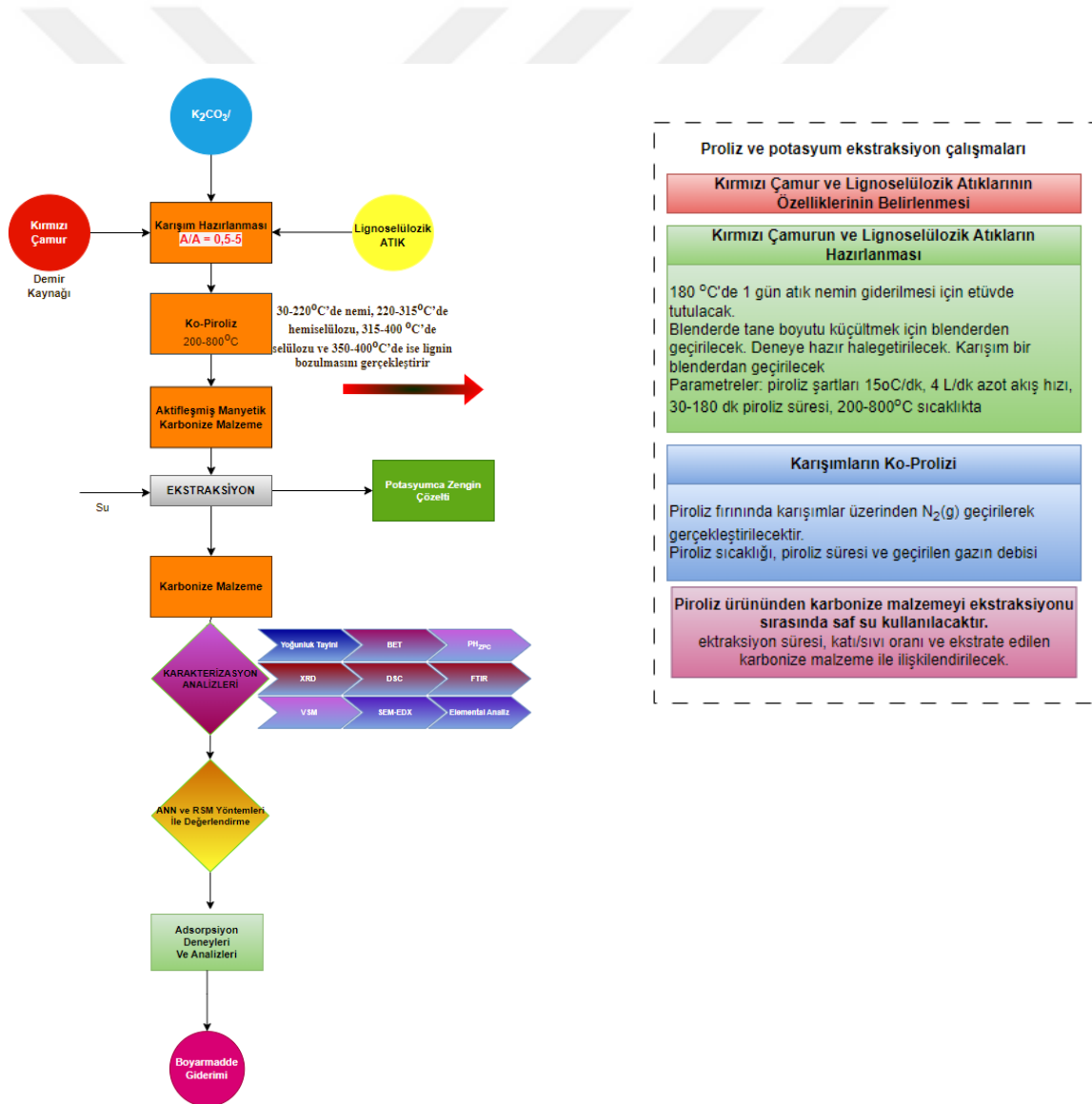
Olievria ve arkadaşlarının yürüttükleri çalışmada ise karbon kaynağı olarak etanol ve demir kaynağı olarak kırmızı çamurun kullanılması ile manyetik bir kompozit elde ettiklerini bildirmişlerdir. Yürüttükleri çalışmada KÇ'yi kullanmadan önce yüzeyindeki NaOH arınması için bol su ile yıkayarak ve 80°C'de kurutmuşlardır. Sıcaklık programlı kimyasal buhar biriktirme deneylerini %6 etanol ve yaklaşık 7 mm çapındaki kuartz tüpte 50 mg KÇ yerleştirilmesi ile 5 °C/dk hızında 950°C'de 3 st süre ile gerçekleştirdiklerini bildirmişlerdir. Elde ettikleri adsorbenti metilen mavisi gideriminde kullanmışlardır (A. A. S. Oliveira vd., 2011).

Literatürde kırmızı çamur kaynaklı yürütülen deneylerde benzer çalışmalara denk gelinmiştir. Ancak hiçbirinde bu kapsamda ve bu kadar detaylı bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Bu bağlamda yürütülen çalışmanın özgün olduğu düşünülmektedir.

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

Tez kapsamında üretilen MAC için uygulanan analizler ve üretim tekniği şekil 18’de özetlenmiştir. İlerleyen bölümlerde MAC üretimi ve bu kapsamda yürütülen analizlere daha detaylı değinilmiştir. Ancak uygulanan kantitatif ve kalitatif analizlere kısaca değinilecek olursa, bunlar; SEM-EDX, VSM, XRD, FT-IR, DSC, elementel analiz, pH_{ZPC} , BET yüzey alanı tayini ve yoğunluk tayini analizleridir. MAC’ın üretiminde optimum şartları belirlemek için istatistiksel analizlerden yararlanılmıştır.



Şekil 18. Yürütülen çalışmanın genel hatları.

3.1. Materyal

Manyetik aktif karbon eldesinde lignoselülozik atık, potasyum karbonat ve kırmızı çamur kullanılmıştır. Kırmızı çamur Seydişehir alüminyum fabrikasından 2023 yılında temin edilmiştir. Lignoselülozik kaynak olarak şeker pancarı küspesi kullanılmıştır. Şeker pancarı küspesi (ŞPK) Susurluk Şeker Fabrikasından temin edilmiştir. Temin edilen ŞPK'nın ön hazırlık süreçleri tamamlandıktan sonra belirlenen oranlarda deneylerde kullanılmıştır. Kırmızı çamur ise Konya'dan Seydi Şehir Alüminyum Fabrikasından temin edilmiştir.

3.2. Yöntem

3.2.1. İstatiksel Analiz Yöntemleri

Deney tasarımı, nispeten az sayıda deney uygulanarak adsorbanlar için optimum şartların belirlenmesinde kullanılan bir araçtır (Oemar ve Chang, 2020). Özellikle son yıllarda araştırmacılar, MAC eldesi kapsamında veya adsorpsiyon kısmında optimum şartların belirlenmesinde istatiksel analizlerden yararlanmaktadır.

Taguchi analizi en yaygın kullanılan istatiksel yöntemlerden biridir. Bu analiz kapsamında öncelikle faktörler ve seviyeler belirlenerek sisteme tanımlanır. Burada kontrol edilemeyen (bağımlı) faktörlere karşı kontrol edilebilen (bağımsız) faktörlerin seviyeler arasında uygun kombinasyon seçilmektedir. Sisteme tanımlanan bağımlı ve bağımsız değişkenler doğrultusunda program bu kombinasyonlardan bir deney seti oluşturmaktadır.

Analizin devam eden sürecinde amaç öncelikle bir yanıt değişkeni belirlemektir. Devam eden süreçte ortogonal bir dizi deney setinin, faktör seviyelerine duyarlılığı incelenmektedir. Bunun için son olarak en küçük en iyi (smaller is better), hedef değer en iyi (nominal is best) ve en büyük en iyi (larger is better) gibi programın size sunduğu değişkenlerden çalışmaya en uygun olanı seçilir.

Taguchi yöntemi devam sağladığı ortogonal dizi yardımıyla minimum sayıda deneyden gerekli bilgileri elde edebilir ve bir yanıt değişkeni ile optimum şartları belirler. Burada her faktörün önem derecesini sunulur ve her bir faktör için en uygun seviyenin ne olduğu hakkında bilgi edinilir.

Bu çalışmada MAC eldesi kapsamında optimum deney şartlarını belirlemek için deneysel tasarımdan yararlanılmıştır. Bunun için Minitab programında Taguchi analizi uygulanıldı.

Bu tezde 4 faktör 4 seviyeden oluşan L^{16} ortogonal dizilimi seçilmiştir. Kontrol edilebilir değişkenler olarak KÇ/Bio, sıcaklık, bio/ K_2CO_3 oranı ve piroliz süresi seçilmiştir. Yanıt değişkenleri olarak ise yüzey alanı ve iyot sayısı olmak üzere iki tane değişken seçilmiştir. Tablo 15’de seçilen faktörler ve seviyeleri verilmiştir.

Tablo 15.

İstatiksel analizlerde kullanılan faktörler ve seviyeleri.

KÇ/ Bio	Sıcaklık (°C)	Biyokütle/ K_2CO_3	Piroliz Süresi (dk)
0,5	200	0,5	30
1	400	1	60
2	600	2,5	120
5	800	5	180

Tablo 16’da verilen faktörler ve seviyeleri için Taguchi deney tasarımında göre 16 adet deney seti elde edilmiştir. Tablo 16’da elde edilen deney seti verilmiştir. Bundan sonraki süreçlerde yanıt değişkeni olarak N_2 adsorpsiyon ve BET yüzey alanları incelenmiştir. En büyük en iyi uygulanarak değerlendirildi.

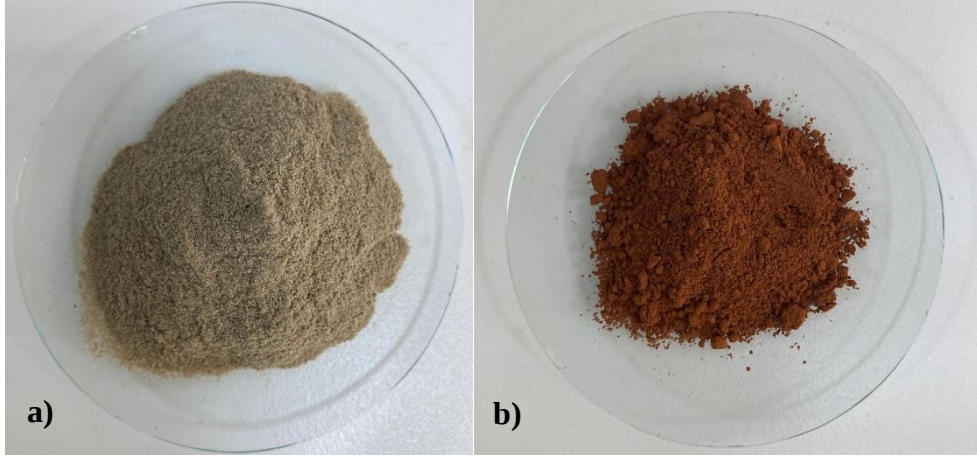
Tablo 16.

Taguchi analizi sonucunda elde edilen deney seti.

Deney No	Emprenye oranı	Sıcaklık (°C)	Biyokütle/ K ₂ CO ₃	Piroliz süresi (dk)
1	0,5	200	0,5	30
2	0,5	400	1	60
3	0,5	600	2	120
4	0,5	800	5	180
5	1	200	1	120
6	1	400	0,5	180
7	1	600	5	30
8	1	800	2	60
9	2	200	2	180
10	2	400	5	120
11	2	600	0,5	60
12	2	800	1	30
13	5	200	5	60
14	5	400	2	30
15	5	600	1	180
16	5	800	0,5	120

3.2.2. Hammaddelere Uygulanan Ön İşlem

Şeker fabrikasının yan ürünü olan ŞPK öncelikle 80°C’de 24 st boyunca Nüve markalı etüvde kurutulmuştur. Daha sonra mikserde partikül boyutu 100 mesh olana kadar öğütülmüştür. Ön hazırlığı tamamlanan şeker pancarı küspesi ŞPK olarak adlandırılarak piroliz sürecinde kullanılmak üzere kapalı kaplarda muhafaza edilmiştir. Manyetik özellik sağlaması için alüminyum fabrikasının atığı/artığı olan kırmızı çamur kullanılmıştır. Kırmızı çamur Seydişehir Alüminyum Üretim Fabrikası’ndan 2023 yılında temin edilmiştir. Kırmızı çamur formunda görünen bu atık öncelikle 80°C sıcaklıkta 24 st etüvde kurutulmuştur. Daha sonra mikser yardımıyla 10 mesh <150 mikron partikül boyutuna gelinceye kadar öğütülmüştür. Ön hazırlık süreci biten kırmızı çamur her bir piroliz için belirlenen oranlarda kullanılmıştır. Şekil 19’da ön hazırlığı tamamlanmış olan KÇ ve ŞPK’nın görseli verilmiştir.



Şekil 19. Kırmızı çamur ve lignoselülozik atık (a: KÇ; b: LB).

Manyetik karbon eldesinde %99,9'luk Potasyum karbonat manyetik aktif karbonda aktivasyon ajanı olarak kullanılmıştır. %37'lik HCl asitten 5M hazırlanmıştır.

3.2.3. Azot Akış Hızı Denemeleri

Manyetik aktif karbon eldesinde piroliz sırasında ortama verilecek olan azot akış hızının etkisi incelenmiştir. Bu kapsamda 600°C'de, 15°C/dk sıcaklık artış hızında, 2 saat boyunca sırasıyla 4, 8 ve 10 L/dk azot akış hızları denenmiştir. Elde edilen manyetik aktif karbonlara 2, 4 ve 10 L/dk azot akış hızları için sırasıyla MAC-18, MAC-19 ve MAC-20 olacak şekilde isimlendirilmiştir. Tablo 17'de verilmiştir.

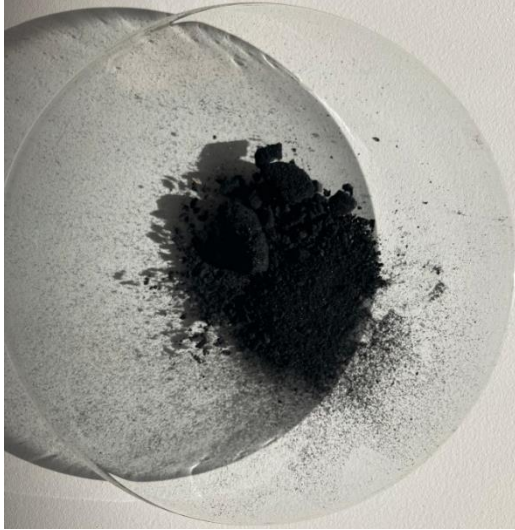
Tablo 17.

Azot akış hızı deney seti (15°C/dk, 5:5:5 gram, 2 st, 600°C).

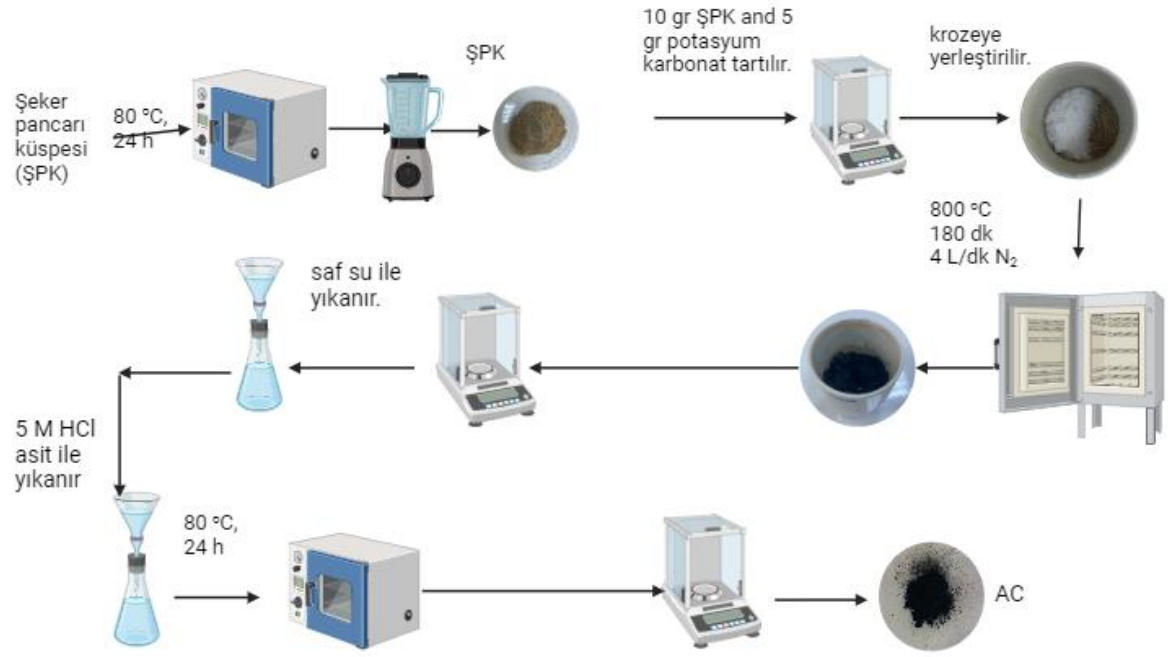
N ₂ AKIŞ (L/dk)		
MAC-18	MAC-19	MAC-20
4	8	10

3.2.4. Aktif Karbon Hazırlanması

Lignozelülozik bir atık olan ŞPK'dan aktif karbon elde edilmiştir (AC). 10 gram ŞPK ve 5 gram potasyum karbonat tartılarak krozeye alınmıştır. 800 °C sıcaklıkta 2 st boyunca 15 °C/dk sıcaklık artışında ve 4 L/dk azot akış hızında pirolize tabi tutulmuştur. Piroliz sonrasında AC tartılmıştır ve 10 katı kadar saf su ile Miprolab markalı çalkalamalı karıştırıcıda, 25 °C'de 2 st boyunca karıştırılmıştır. Su ile yıkandıktan sonra süzülen AC 10 katı kadar 5 M HCl asit ile aynı sürede ve cihazda karıştırıldı. Daha sonra süzüldü ve 80°C'de 24 st etüvde kurutuldu. Hazırlanan AC tartıldı, AC olarak isimlendirildi ve kapalı kaplarda muhafaza edildi (bknz şekil 20). Aktif karbonun sentezinde kullanılan prosedür şekil 21'de verilmiştir.



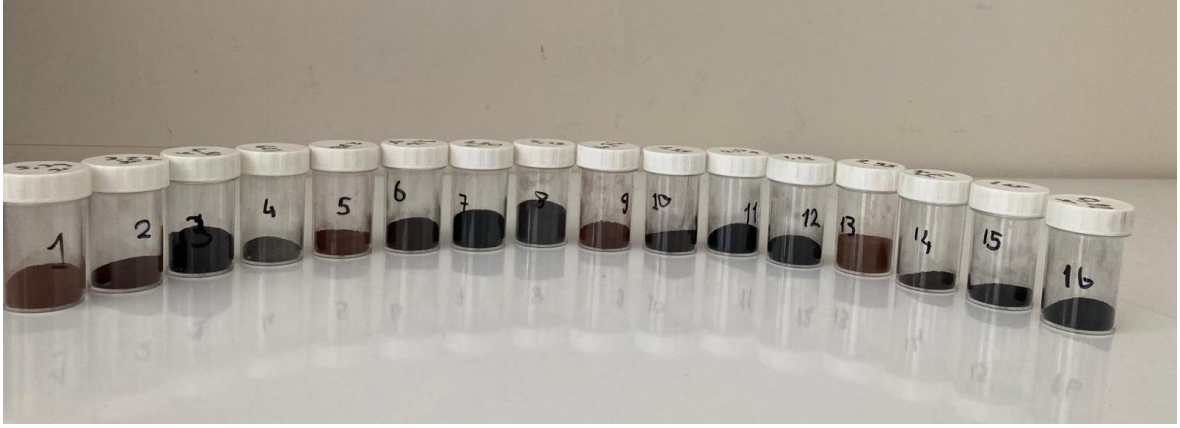
Şekil 20. Aktif karbon.



Şekil 21. AC hazırlanması.

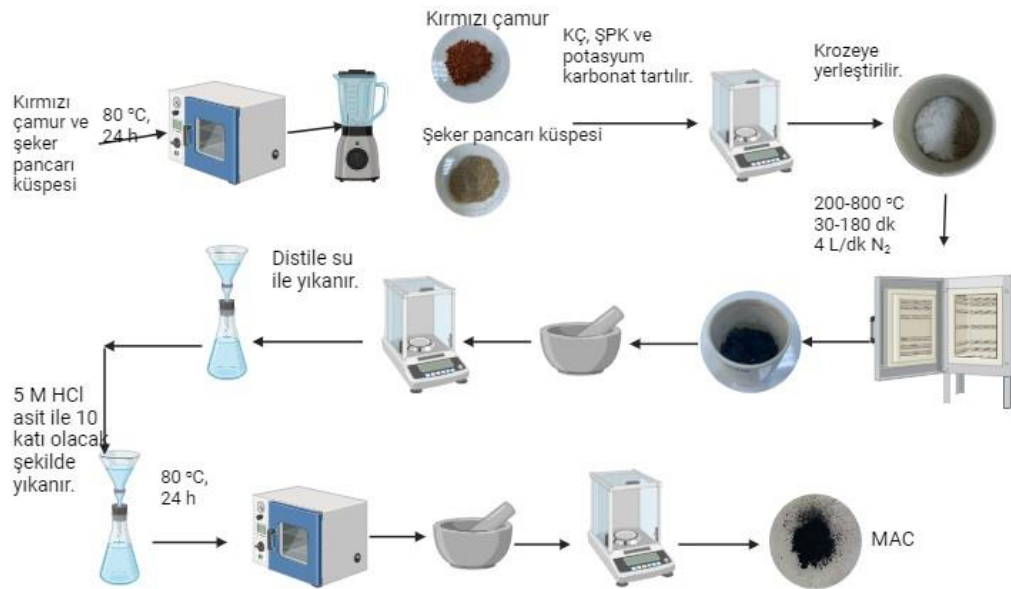
3.2.5. Manyetik Aktif Karbon Hazırlanması

Manyetik aktif karbon (MAC) eldesinde istatistiksel analizlerden yararlanılmıştır. Minitab 21 programı kullanılmıştır. Taguchi L16 ortogonal dizilimine göre elde edilen deney setindeki oralara göre 16 tane deney seti elde edilmiştir. Deney setindeki oranlara göre ŞPK, KÇ ve potasyum karbonat bir krozeyle konulmuştur. Belirlenen oranlarda hammaddeleri krozeyle ekledikten sonra krozedeki malzemeler iyice karıştırılmıştır. Daha sonra her bir deney seti için belirlenen sıcaklık ve sürede 4 L/dk azot akış hızında pirolize tabi tutulmuştur. Piroliz sonrasında hassas terazide tartılmıştır. Daha sonrasında 10 katı kadar saf su ilave edilerek erlenlere konmuştur ve Mikrolab marka çalkalamalı karıştırıcıda 25°C sıcaklıkta 200 rpm hızında 1 st boyunca bekletilmiştir. Demineralizasyon işlemi MAC yapısındaki istenmeyen minerallerin giderilmesi için uygulanan bir süreçtir. Bu süreçte su ile yıkama işlemi sonrasında süzülen malzeme 10 katı kadar olacak şekilde 5 M HCl asit ilave edilerek 250 mL'lik erlenlere alınmıştır. 25°C'de 1 st boyunca çalkalamalı cihazda karıştırıldıktan sonra süzölmüştür. Sabit tartıma gelmesi için etüvde 100°C'de 1 st boyunca tutulmuştur. Etüvden alınan malzeme hassas terazide tartılmıştır. Deney sayısına göre (örneğin birinci deney için MAC-1) isimlendirildikten sonra muhafaza edilmiştir (bkz. şekil 22).



Şekil 22. Deney setinden elde edilen manyetik aktif karbonlar.

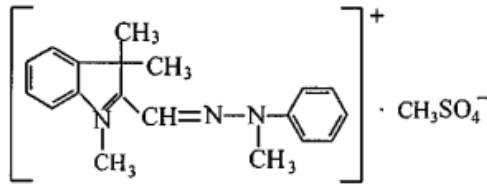
MAC eldesinde aynı zamanda azot akış hızlarının pirolize etki edip etmediğini incelemek adına, bahsedildiği üzere, 3 farklı deney yürütülmüştür. Yürütülen deneyler bölüm 3.1’de bulunan tablo 16’da özetlenmiştir. Azot akış hızı deneyleri ve Taguchi deney setinden elde edilen paraemtreler doğrultusunda MAC’ler, şekil 23’de verilen yöntemi ile üretilmiştir.



Şekil 23. MAC üretim yöntemi.

3.2.6. Boya Çözeltilerinin Hazırlanması

Çalışmada, $C_{27}H_{18}N_6Na_2O_7$ kapalı formülüne sahip ($584,54 \text{ g.gmol}^{-1}$) Bazik Sarı 5GL (BS5GL) boyar maddesi kullanılmıştır. IUPAC adı 1-(2-hidroksietilamino)-4-(metilamino) antrasen-9,10-dion olan BS5GL boyar maddesinin kimyasal yapısı şekil 24’de verilmiştir.



(b) $\lambda=424\text{nm}$

Şekil 24. Bazik Sarı 5GL’nin açık formülü (“Liu vd.”, 2001).

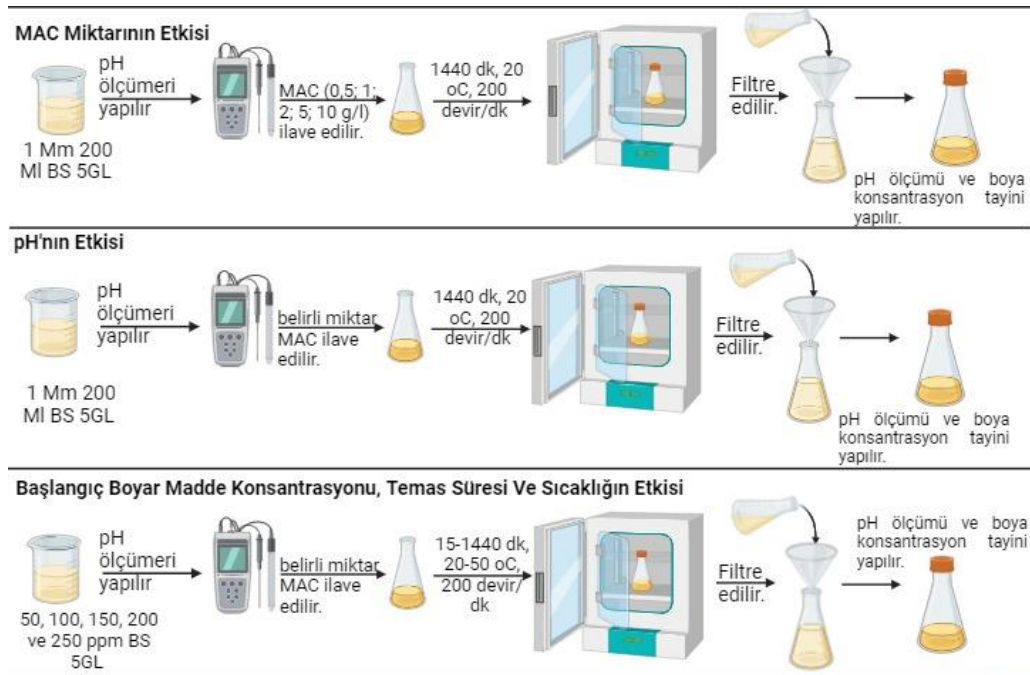
BS5GL giderimi için 5 adet farklı konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlandı. Çözeltilerin hazırlanmasında yapılan hesaplamalara göre boyar madde tartımları alınarak belirli bir hacme gelinceye kadar su ile çözdürülmüştür. Hazırlanan stok çözeltiler uygun oranlarda seyreltilerek 50; 100; 150; 200; 250 mg/L boyar madde çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan çözeltilerin uygun analizleri yapıldı.

3.2.7. Boya Giderim Çalışmaları

MAC’den boya giderimi kapsamında yürütülen deneyler 300 mL’lik kapaklı erlenlerde ve hızı, sıcaklığı ayarlanabilen bir Selecta marka çalkalamalı inkübatörde yürütülmüştür. Deneylerde boyar madde içeren çeşitli konsantrasyondaki çözeltilerin pH değerleri ölçüldü. pH ayarı yapılan çözeltiler erlenlere alınarak belirli miktarlarda MAC ilavesi yapıldı ve karışımlar öngörülen süre ve sıcaklıklarda 200 devir/dk karıştırma hızında çalkalandı. Karışımlar bir süzgeç yardımıyla süzüldü ve pH ölçümü ile boyar madde konsantrasyonları tespit edildi.

50 mg/L konsantrasyonundaki BS5GL boyar madde çözeltilerinin hazırlanmasında 200 mL erlenlere 0,5; 1; 2; 5; 10 g/L MAC eklenerek 1 gün süreyle çalkalandı. Daha sonrasında süzülen çözeltilerin gerekli tayinleri yapılarak adsorpsiyon çalışmaları yürütüldü. Yürütülen adsorpsiyon deneylerinde MAC dozunun BS5GL boyar maddesini giderimi incelendi ve başlangıç adsorban dozajının boyar madde giderimine etkinliği değerlendirildi. Daha sonrasında pH'nın boyar madde giderimine etkinliğini incelemek adına değişik başlangıç pH'larında 50 mg/L konsantrasyonlarındaki BS5GL çözeltilerine 1 g/L MAC eklenmiştir. Deneyler 24 saat çalkalandıktan sonra süzülerek gerekli tayinler ve hesaplamalar yapılmıştır.

Sabit 1 g/L MAC adsorbanı kullanılarak farklı başlangıç boyar madde, değişen sıcaklıklar ve 24 saatlik temas süresi boyunca deneyler yürütüldü. Yürütülen deneylerde 20, 30, 40 ve 50°C sıcaklıklar kullanıldı. Boyar madde konsantrasyonları ise 50-250 mg/L aralığında yürütüldü. Yapılan bu deneylerde elde edilen sonuçlar karşılaştırılmasıyla sıcaklık ve sürenin sulu çözeltilerdeki BS5GL giderilmesi üzerine etkisi incelendi. Yürütülen boyar madde giderim çalışmaları şekil 25'de gösterilmektedir.



Şekil 25. Manyetik aktif karbon ile BS 5GL giderim çalışmaları.

3.2.8. Çözeltilerin Analizleri

Çözeltilerdeki boyar madde giderimini hesaplamak adına Shimadzu marka (UV 1201 Model) görünür bölge spektrofotometresi kullanıldı. Spektrofotometrik analizlerde 425 nm dalga boyundaki absorbans ölçümlerine dayalı hesaplamalar yapıldı. Ölçümlerin uygunluğunu ve doğruluğunu arttırabilmek adına cihaza kör denemeler tanımlandı.

MAC'ın boyar madde adsorbsiyonu sonucunda çözeltilerdeki boyar madde konsantrasyonu tespit edildikten sonra giderim etkinliği ve gram adsorbent başına tutulan boyar madde miktarını belirlemek için denklem 3.1 kullanıldı.

$$\% \text{ Giderme etkinliği} = (C_0 - C_s) \frac{100}{C_0} \quad (3.1)$$

$$q = \frac{(C_0 - C_s)V}{m} \quad (3.2)$$

Denklem 3.2 sayesinde elde edilen MAC'ın giderim etkinliği yüzde olarak hesaplandı. Birim adsorbent başın adsorplanan boyar madde miktarı q (mg/g) ile gösterildi. Deneylerin yürütüldüğü çözeltilerin başlangıç konsantrasyonu C_0 (mg/L) ve adsorpsiyon sürecinden sonraki boyar madde konsantrasyonu ise C_s (mg/L) olarak gösterilmektedir. V çözeltinin hacmini m ise adsorbentin kütlesini ifade etmektedir.

İlgili deneyler yürütülürken çözeltilerde yapılan pH ölçümleri Melter Delta 350 pH metre kullanılarak gerçekleştirildi ve çözeltinin pH ayarı seyreltik NaOH ile HCl çözeltileri ile ayarlandı. Deneyler iki paralel örnekte gerçekleştirildi ve sonuçlar en fazla %5 hata olacak şekilde iki paralel deneyin ortalaması alınarak hesaplamalar yürütüldü. %5'den daha fazla hata gözlemlenmesi durumunda deneylere 3. bir deney yapılarak hesaplamalara birbirine yakın olan iki deneyin ortalaması dikkate alındı.

3.2.9. Manyetik Aktif Karbon ve Hammaddenin Karakterizasyonları

Aktif karbon ve manyetik aktif karbonların sentezinden sonra üretilen adsorbentlerin yüzey özelliklerinin tespiti edilmesi gerekmektedir. Bu bağlamda yürütülen çalışmalarda istatistiksel analizler sonucunda elde edilen 16 adet manyetik aktif karbonun ve azot akış hızları için üretilen 3 adet diğer manyetik aktif karbonların karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Örneklerle ASTM D 2866-94'e göre kül tayini analizleri uygulanmıştır. Uçucu madde tayininde ASTM D 5832-98'e göre uçucu madde tayini uygulanmıştır. Sabit karbon tayini için kül ve uçucu madde toplamının 100'den çıkarılması ile hesaplanmıştır. Her bir örneğin pH_{ZPC} analizleri aktif karbonun değişik pH'lardaki NaCl çözeltilerinde dengelenmesi ve son karışımlarda pH ölçülmesi ile tespit edilmiştir. Ek olarak her bir örneğin iyot sayısı tayini yapılarak tek tabloda veriler verilmiştir. Elde edilen MAC'lerin elementel analizleri, FT-IR, SEM-EDX, DSC, XRD, VSM, yüzey alanı ve toplam gözenek analizleri uygulanmıştır. Elde edilen analiz sonuçlarına göre optimum MAC seçilmiş ve boyar madde giderim çalışmaları yürütülmüştür.

Yürütülen deneylerde kullanılacak olan hammaddeye ise elementel analizleri, FT-IR, SEM-EDX, DSC, XRD, yüzey alanı ve toplam gözenek analizleri uygulanmıştır.

3.2.10. Kül Tayini

Bu çalışmada kullanılan şeker pancarı küspesi kırmızı çamur ve manyetik aktif karbonun kül tayini ASTM D 2866-94 standartlarına göre gerçekleştirilmiştir. Kül tayini malzemenin organik içeriğini belirlemede kullanıldığı gibi içerisindeki mineral miktarını belirlemede kullanılmaktadır.

Kül içeriğini belirlemek için neminden uzaklaştırılmış sabit tartıma getirilmiş porselen krozedeki numuneler kül fırınına alınmış organiklerin yanması için atmosfere açık ortamda 750°C dereceye kademeli olarak getirilmiştir. 750°C derecede 1 saat bekletildikten

sonra kademeli olarak soğutulup desikatöre alındı ve ortam sıcaklığına düştüğü zaman tartımı alınarak kül yüzdesi denklem 3.3 ile belirlendi.

$$K\ddot{u}l\ y\ddot{u}zdesi\ (\%) = \left(\frac{Nemsiz\ kuru\ ilk\ numune - yakma\ sonrasi\ kalan\ miktar}{Nemsiz\ kuru\ ilk\ numune} \right) * 100 \quad (3.3)$$

3.2.11. Nem İçeriğinin Tespit Edilmesi

Yapılan çalışmalarda verim hesabı, kül tayini gibi hesaplamalar için kullanılan hammadde olan lignoselülozik atık ve kırmızı çamur ile son ürün olan manyetik aktif karbonun nem içeriğinin bilinmesi gerekmektedir. Lignoselülozik atık ve kırmızı çamur ile manyetik aktif karbonun nem içeriği etüvde 80°C de neminden uzaklaştırılması ile hesaplanmıştır. Hammaddeler etüve tartımı kaydedilmiş boş krozelere konularak belirli gramajlardaki ürünlerin belirli sürelerde bekletilip düzenli aralıklar ile yapılan tartımlarda son tartımların eşitlenmesi ile sonlandırılır. Son tartımdan sonra 6-12 aralığında bekletilerek oluşabilecek hesaplama hatalarının önüne geçilip sabit tartıma getirilmiştir. Yapılan ölçümlerle denklem 3.4 kullanılarak % nem içeriği belirlenmiştir.

$$Nem\ ieriğ i\ (\%) = \left(\frac{Başlangı\ ağırlığı - son\ ağırlık}{Başlangı\ ağırlığı} \right) * 100 \quad (3.4)$$

3.2.12. BET Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutu Tayin Analizleri

Brunauer-Emmett-Teller (BET) analizi gözenekli katı malzemelerin yüzey alanı ve gözenek boyutu hakkında bilgi sahibi olmak için uygulanan bir analiz türüdür. Adsorban malzeme numune ölçüm hücresine yerleşirilir ve vakum altında belirli bir sıcaklığa gaz uzaklaştırma işlemi yapılır. Böylece katı yüzeyinde bulunan nem ve kirlilikler uzaklaştırılır. Açılan gözeneklerde adsorpsiyon kapasitesi incelenmesi için adsorbanın yerleştirileceği azot kabı 77 K sıcaklıkta bulunan sıvı azot ile doldurulur. Malzemenin adsorpsiyon/desorpsiyon

kapasitesini incelemek için cihaza yerleştirilen adsorban için 0,1-0,35 bağıl basınç aralığında ölçümler alınır. Bağıl basınca (P/Po) bağlı N₂ adsorpsiyon verileri ile BJH ve DFT yöntemleri ile gözenek boyutu dağılımları elde edilir (BTÜ, 2010).

3.2.13. SEM-EDX Analizi

Manyetik aktif karbonlar ve aktif karbonların yüzey morfolojisinin belirlenmesinde SEM görüntüleri incelenmektedir (Iwanow vd., 2020). Enerji dağılımı X-ışını dedektörü, EDX haritalaması yoluyla malzemelerin bileşimini ve elementel içeriğini tespit etmede kullanılmaktadır (M. Song vd., 2013).

3.2.14. FT-IR Analizi

İnfrared spektroskopisi maddenin infrared ışınlarını absorplaması üzerine kurulmuş bir spektroskopi dalıdır. Daha çok kimyasal bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılır. Homonükleer moleküller (N₂, O₂, C₁₂ gibi) hariç tüm moleküller infrared ışınlarını absorblar ve bir karakteristik spektrum verirler. İnfrared cihazı beş temel kısımdan oluşmaktadır: ışın kaynağı, monokromatör, dedektör, ışın demeti kesici, ışın demeti şiddetini ayarlayıcı (Bal, 20017).

FTIR analizleri genellikle gözenekli yapıya sahip olan maddelerin (aktif karbon, zeolit vs.) yüzey fonksiyonlarını belirlemede tercih edilmektedir. Yapılan iki farklı çalışmanın FTIR analizleri aşağıda verilmiştir ve yorumlamalarının FTIR pikleri üzerinden yapıldığı gözlemlenmiştir. Aromatik gruplar (C=C), karboksilatlar (C-O), C-C ve C=O grupları gibi yüzeyi oluşturan gruplar değerlendirilir.

3.2.15. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi

Sıcaklık modülasyonu DSC ile salınımlı bir sıcaklık programı kullanılarak termal iletkenlik elde edilebilir (Palacios vd., 2019). Bu analizin temel prensibi, numune faz geçişleri gibi bir dönüşüm geçirdiğinde, her ikisini de aynı sıcaklıkta tutmak için daha az ya da fazla ısı akışının sağlanmasıdır. Bu da sürecin ekzotermik ya da endotermik olmasına bağlıdır. Numune ve referans arasındaki ısı akışındaki fark gözlemlenir ve emilen veya salınan ısı miktarı ölçülebilir (Palacios vd., 2019).

3.2.16. Zeta Potansiyel Ölçümleri (pH_{ZPC})

Zeta Potansiyeli, parçacık ile parçacığın içinde bulunduğu sıvı arasında oluşur. Parçacıklar arasında itme ve çekme kuvvetleri oluşmasına neden olur. Bir sıvı içerisindeki aynı yükteki parçacıklar birbirlerini iter, farklı yükteki parçacıklar ise çeker. Bu çekme ve itme kuvveti parçacığın zeta potansiyel değerine bağlıdır.

Birçok sistemde H⁺ iyonu potansiyel belirleyici iyon olduğu için zeta potansiyeli pH'a bağlıdır. Zeta potansiyel parçacığın içinde bulunduğu sıvının pH değeri ile değişir. Değişimin sıfır eksenini kestiği pH değeri “izoelektrik nokta” olarak adlandırılır. Zeta potansiyeli düşük pH değerleri için pozitif ve yüksek pH değerleri için negatiftir. Zeta Potansiyelinin büyüklüğü parçacık kararlılığı hakkında bilgi sağlar, daha yüksek büyüklükteki potansiyeller artan elektrostatik itme ve dolayısıyla artan kararlılığı göstermektedir.

Zeta potansiyeli iki altın elektrot içeren bir hücreye bir çözelti eklenerek ölçülür. Elektrota bir voltaj uygulandığında, parçacıklar zıt yüklü elektrota doğru hareket ederler. Voltajın bir fonksiyonu olarak parçacık hızını ölçmek için bir Doppler tekniği kullanılır. Hücre içinden lazer geçer ve parçacıklar lazer demeti içinden hareket ederken, saçılmış ışığın yoğunluğu parçacığın hızıyla orantılı bir frekansta dalgalanır. Çoklu voltajlardaki parçacık

hızı ölçülür ve bu veri zeta potansiyelini ölçmek için kullanılır. Zeta potansiyeli için standart analiz yöntemi esas alınarak DLS analizleri için hazırlanılan solüsyonlarda (Ateş, 2018).

Bambu aktif karbon süspansiyonlarının zeta potansiyeli bakılmaktadır. Lo ve arkadaşları (2012) yapmış oldukları AC'da, zeta potansiyeli ölçümleri için denge pH'ının bir fonksiyonu olarak gerçekleştirmişlerdir. Süspansiyonun pH'ı, HCl ve NaOH ilave edilerek ayarlamışlardır. İstenen pH değerlerini içeren 30 ml deiyonize suda 0,1 g bambu aktif karbon numunesi bir orbital çalkalayıcı inkübatörüne ilave etmişlerdir ve 24 saat 25 °C'de durulamışlardır. Parçacıkların yerleşmesine izin vermek için numuneler 5 dakika bekleterek zeta potansiyelini ölçmek için süpernatandan alınan bir kısım kullanmışlardır (Lo vd., 2012).

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu bölümde tez çalışmasında üretilen manyetik aktif karbonlara ve hammaddeye uygulanan karakterizasyon işlemlerinin sonuçları verilmiştir. İlk aşamada hammadde olarak kullanılan kırmızı çamura uygulanan SEM-EDX, FT-IR, XRD ve elementel analiz gibi karakterizasyon testlerinin sonuçları verilmiştir.

Tezin ikinci aşamasında İstatiksel analizler sonucunda elde edilen manyetik aktif karbonlara değinilmiştir. Bu bölümde toplam 16 adet olan MAC'ler birbirleriyle kıyaslanmıştır ve optimum koşulu sağlayan MAC bulunmuştur. Bu bölümde de adsorbana uygulanan SEM-EDX, FT-IR, XRD ve elementel analizler değerlendirilmiştir. MAC'ler arasından değerlendirmeler sonucunda en uygun adsorban seçilmiş ve bir sonraki bölümlerde incelenmiştir.

Dördüncü aşamada elde edilen aktif karbona uygulanan analizlerin sonuçları ve MAC'den farkı verilmiştir. Beşinci aşamada manyetik aktif karbon eldesinde uygulanan azot akış hızı deneylere uygulanan testler ve sonuçları verilmiştir. Altıncı aşamada ise manyetik aktif karbonlara uygulanan karakterizasyon testlerinin sonuçları verilmiştir. Yedinci aşamada ise elde edilen optimum manyetik aktif karbon için boyar madde giderim çalışmaları ve adsorpsiyon sonuçları verilmiştir. Beşinci adımda da uygulanan istatistiksel analizler ve sonuçları verilmiştir.

4.1. Verim Analizi

Yürütülen tez çalışmalarında manyetik aktif karbon ve aktif karbon eldesinde verim hesabı yapılmıştır. Burada ek olarak azot akış hızları denemelerinin adsorbent üretiminde verime olan etkisi de tartışılmıştır.

Tablo 18’de azot akış hızları, AC ve MAC’ler için %verim sonuçları verilmiştir. Burada ilk 4 deney için %verim değerlerinde dikkat çekici bir artış görülmektedir. MAC-1’de %76,84 olan değer MAC-4’de %95,64 gibi yüksek bir değere çıktığı gözlemlenmiştir. Burada en önemli faktör sıcaklıktır. Yürütülen bu deney grubunda emprenye oranları hepsi için aynıydı. Ancak Bio/K₂CO₃, sıcaklık ve sürelerde farklılıklar mevcuttu. Artan sıcaklık değerleri ve piroliz sürelerinde verimin de %95’e varan değerlerde arttığı gözlemlenmiştir. Burada 800°C’de ve 5 g Bio/K₂CO₃ ilavesinde en yüksek verimin elde edildiği sonucuna varılmıştır.

Tablo 18.

Verim sonuçları.

Deney No	Başlangıç Kütlesi (g)	Son kütlesi (g)	%verim
1	25	5,79	76,84
2	25	3,22	87,12
3	25	4,5	82,00
4	25	1,09	95,64
5	15	2,86	80,93
6	15	3,14	79,07
7	15	3,2	78,67
8	15	5,15	65,67
9	9,5	4,74	50,11
10	9,5	2,35	75,26
11	9,5	2	78,95
12	9,5	1,13	88,11
13	7	2,95	57,86
14	7	1,43	79,57
15	7	1,68	76,00
16	7	0,92	86,86
AC	15	0,54	96,40
18	15	3,09	79,40
19	15	2,34	84,40
20	15	2,75	81,67

Deney seti 5 ile 8 aralığında sıcaklık artışının etkisi o kadar önemli olmamıştır. Çünkü sıcaklık değerleri artmasına karşın verimde azalış gözlemlenmiştir. Bunun nedenin sürenin ve Bio/K₂CO₃ miktarındaki farklılık olduğu düşünülmektedir. Çünkü deney 5, 1 g Bio/K₂CO₃ ile 120 dk pirolize tabi tutulurken deney 2, 0,5 g ile 180 dk pirolize tabi

tutulmuştur. Elde edilen verim sonuçlarında yaklaşık %1 gibi oldukça küçük bir değer ile karşılaşılmıştır. Buradan piroliz süresindeki artışın yanı sıra hammaddenin içeriğinin de oldukça önemli olduğu sonucuna varılmıştır. Piroliz süreleri incelendiğinde aradaki 1 saatlik değerlerin neredeyse hiçbir etkiye sahip olmadığı sonucuna varılmıştır. Çünkü piroliz aslında 120 dk'lık süre sonunda tamamlanmıştır.

Deney seti 9 ile 15 aralığında yürütülen çalışmalarda sıcaklık 200'den 800'e çıkmıştır. Burada tekrardan sıcaklığın etkisi gözlemlenmiştir. 200 derece yürütülen yürütülen deney 9 için verim %50 gibi çok düşük bir değere sahiptir. Deney 12'de ise en yüksek değer ile %88,11 verim elde edilmiştir. Buradaki farkın en büyük nedeni sıcaklık olduğu düşünülmektedir.

İstatiksel analizler sonucunda elde edilen MAC'lerin için son olarak deney 1 ile 16 aralığındaki set incelenmiştir. Burada ise en iyi verim MAC-16'da elde edilmiştir.

Azot akış hızları için deney 18, 19 ve 20 incelenecek olursa sonuçların çok büyük farklar doğurmadığı gözlemlenmiştir. Bu nedenle verim adına azot akış hızlarının etkisinin düşük olması nedeniyle ihmal edilebileceği düşünülmüştür.

Aktif karbon için verilen verim sonucuna bakıldığında üretilen MAC'lerin aksine %96,40 gibi çok yüksek bir değer hesaplanmıştır. Burada MAC'ler ile kıyaslandığında AC'nin üretiminin daha yüksek verime sahip olduğu gözlemlendi. MAC-16 için %verim 86,86 iken AC için bu değer %96,40'dır. Bu farkın nedeninin kırmızı çamurdan kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.2. Kırmızı Çamur Elementel Analiz

Kırmızı çamurun elementel içeriği tablo 19'da verilmiştir. Burada kırmızı çamurun ağırlıkça %32,4 hematit içerdiği gözlemlenmiştir. Kırmızı çamurun içeriğindeki hematit yüksek sıcaklıklarda manyetit formuna dönüşmektedir. Manyetik aktif karbon eldesinde manyetit, malzemeye manyetik alan sağladığı için önemlidir. Bu bağlamda yüksek demir

içeriği sağlamaktadır. Literatürdeki kullanılan kırmızı çamurların elementel içerikleri incelendiğinde yakın değerler gözlemlenmiştir. Elementel içerik olarak aynı olan kırmızı çamurlar, hammadde kaynaklı demir içeriklerinde farklılık göstermektedir. Kırmızı çamurun içeriğinde majör olarak demir, alüminyum, kalsiyum ve silisyum elementi içermektedir. Aynı zamanda kırmızın çamur titanyum gibi nadir toprak elementlerini minör element olarak içermektedir.

Tablo 19.

Kırmızı çamurun elementel içeriği.

Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	TiO ₂	CaO	Diğer	Kaynaklar
33,1	18,2	8,8	5,8	19,6	2,7	-	(M. Singh vd., 1996)
39,70±0,67	18,71±0,59	14,52 ±0,37	8,82±0,96	4,90±0,54	4,47±0,56	-	(Çengelöglü vd., 2002)
34,05	25,45	17,06	2,74	4,90	3,69	-	(Genç vd., 2003)
26,41	18,94	8,52	4,75	7,40	21,84	-	(Wang ve Liu, 2012)
39,7±0,7	18,7±0,6	14,5±0,4	8,8±0,9	4,9±0,5	4,5±0,6	-	(Cengelöglü vd., 2006)
35,04	20,20	17,29	9,40	4,00	5,30	-	(Nadaroglu vd., 2010)
39,84	20,24	15,24	9,43	4,15	1,80	0,48	(Atasoy, 2005)
26,62	15,00	4,98	1,02	15,76	22,21	-	(Pera vd., 1997)
32,4	20,2	13,01	9,8	3,4	3,2	0,1	Bu çalışma

Kırmızı çamurun fiziksel özellikleri incelendiğinde 8,59 m²/g BET yüzey alanına sahip olduğu tespit edilmiştir. Aynı zamanda 0,067 cm³/g gözenek hacmi ve 3,95 nm gözenek çapına sahip olduğu belirlendi. Tablo 20’de kırmızı çamurun fiziksel özellikleri verilmiştir

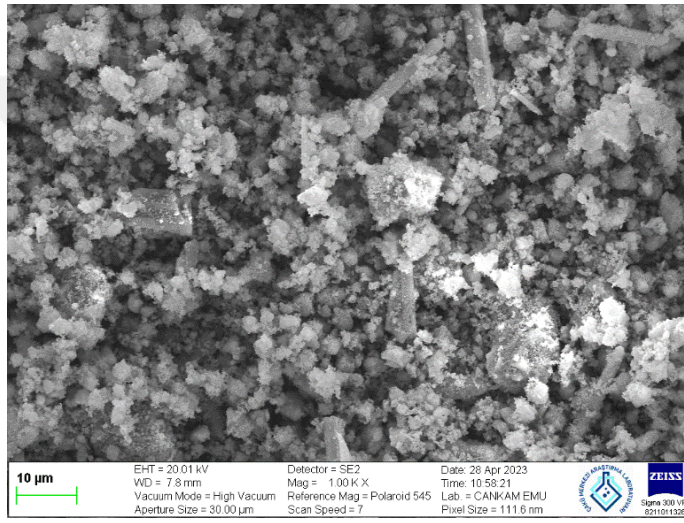
Tablo 20.

Kırmızı çamurun yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek yarıçapı.

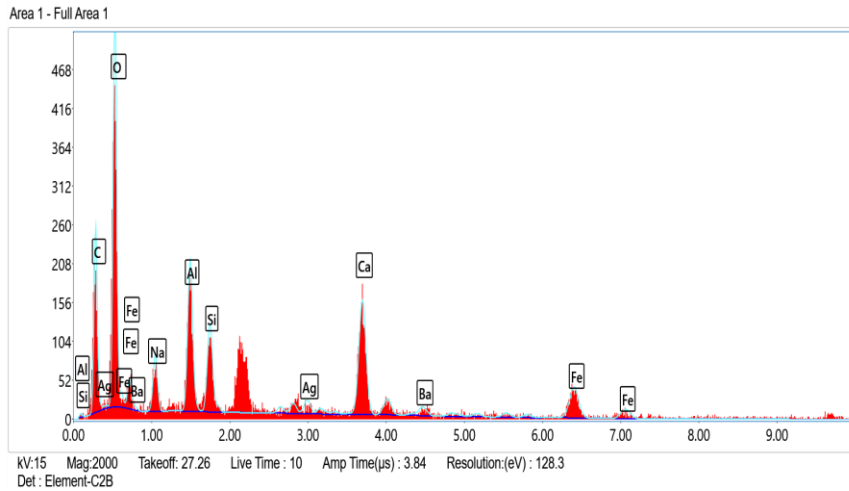
BET (m ² g ⁻¹)	Gözenek hacmi (cm ³ g ⁻¹)	Gözenek yarıçapı (nm)
8,59	0,067	3,95

4.3. Kırmızı Çamurun SEM-EDX Analiz Sonuçları

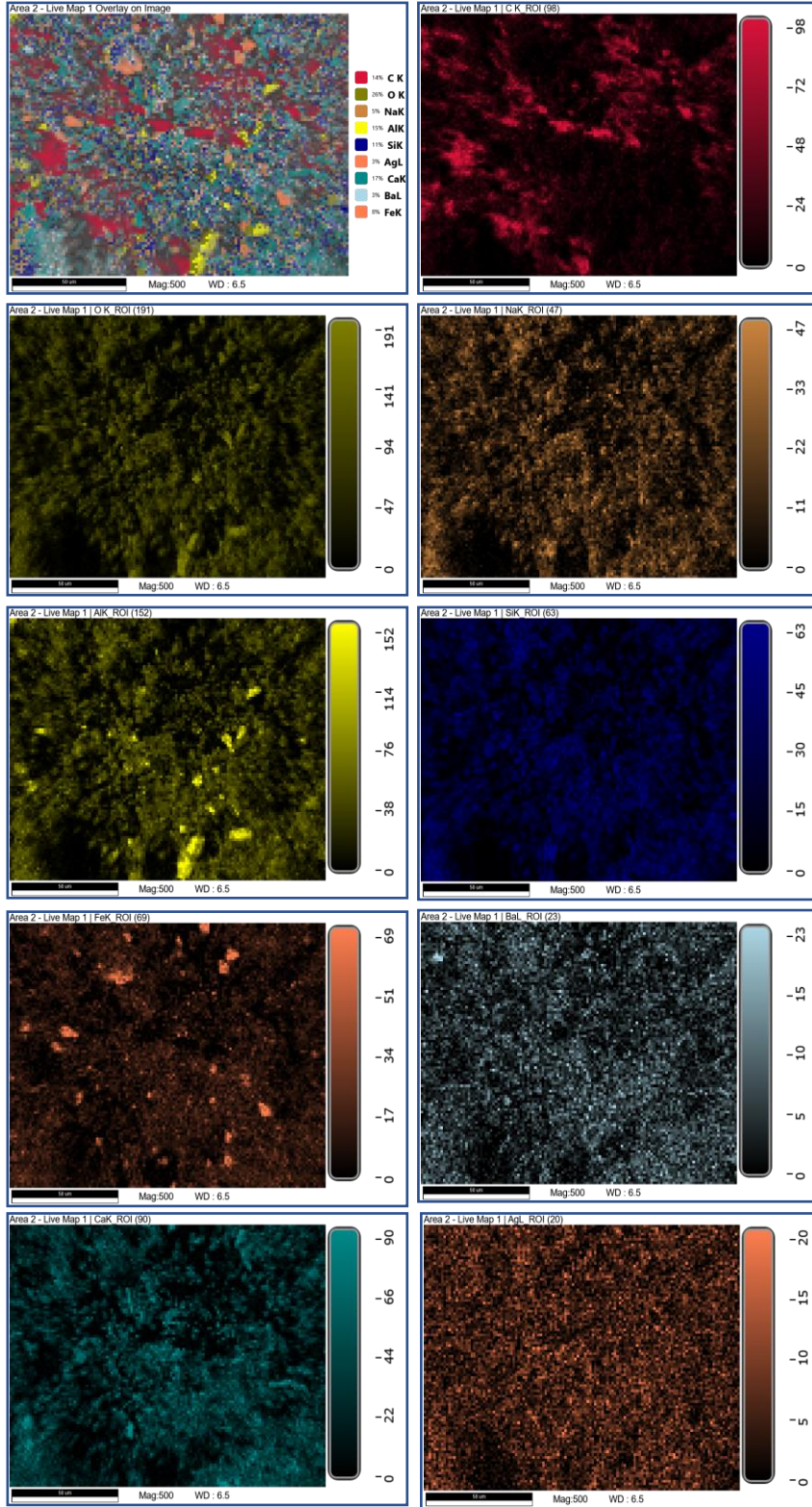
Şekil 26’da kırmızı çamurun SEM sonuçları verilmiştir. SEM görüntüsünde KÇ’nin yüzey partikül yapısı görülmektedir. Şekil 27’de ise KÇ’nin EDX görüntüleri verilmiştir. EDX analizlerinde ise KÇ’nin yüzeyindeki Ca, Al, Si, C, O, Fe gibi elementlerin varlığı kanıtlanmıştır. SEM-EDX elementel içeriğinin dağılımı incelendiğinde %8 demi içeriği dikkat çekmektedir. Şekil 28’de KÇ’nin SEM-EDX haritalama sonuçları verilmiştir.



Şekil 26. Kırmızı çamurun SEM görüntüsü.



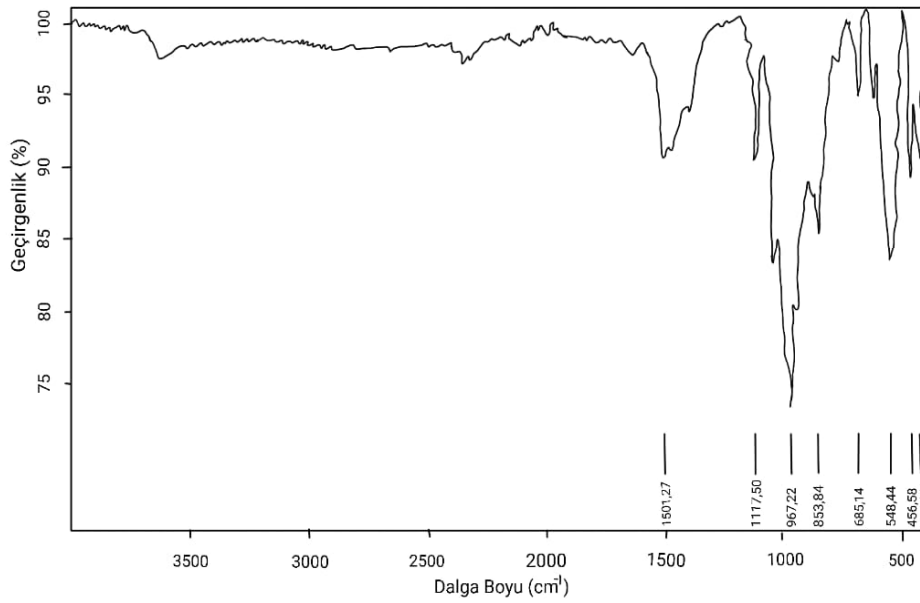
Şekil 27. Kırmızı çamurun SEM-EDX analiz sonuçları.



Şekil 28. SEM-EDX haritalama.

4.4. Kırmızı Çamur FTIR Sonuçları

Alüminyum fabrikasının bir atık/artığı olan kırmızı çamurun yüzey fonksiyonel gruplarının tespiti için FT-IR analizlerinden faydalanılmıştır. FT-IR analizleri XRD kadar kesin sonuçlar ortaya koymamakla birlikte malzemenin yüzeyinde etkili olan grupların hakkında bilgi edinilmesinde önemlidir. Şekil 29’de kırmızı çamurun FT-IR spektrumları verilmiştir.



Şekil 29. Kırmızı çamurun FT-IR spektrumları.

FT-IR spektrumları incelendiği zaman kırmızı çamurda alifatik C-H, konjuge $C\equiv C$, aromatik C-H, tetrahedron fonksiyonel gruplar, karboksilik ve/veya karbonil gruplardan kaynaklı C=O, silikat gruplar, hematit kaynaklı Fe-O grupları gözlemlenmiştir.

Kırmızı çamurun FT-IR analiz sonuçlarında 1501,27, 1117,50, 967,22, 853,84, 685,14, 548,44, 456,58, 421,93 olmak üzere toplamda 8 tane pik elde edildi. Elde edilen piklerin değerlendirilmesinde literatürdeki kırmızı çamur veya kırmızı çamur içerikli çalışmalar tablo 19’da derlenmiştir. Bu derleme bilgilerden yola çıkılarak çalışmamızda kullandığımız kırmızı çamurun FT-IR spektrumları değerlendirilmiştir. 1501,27 bandında

elde geniş pik KÇ'deki karboksilik veya karbonil gruplardan gelen karbon oksijen çift bağlarına (C=O) atfedildi. 1117,50 piki ise KÇ'nin Si-O-Si (SiO₂) bağ gerilmesinden kaynaklanmaktadır. 967,22 cm⁻¹ bandında geniş ve keskin bir pik gözlemlenmiştir ve bu piki silikat grupların (Si-O ve/veya Si(Al)-O) bağ gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. 800-875 cm⁻¹ pik dağılımı kırmızı çamurdaki karbonat (CO₃²⁻) bileşiklerindeki C=O gerilmelerinden kaynaklandığı bilinmektedir (Sanwani vd., 2022). Dolayısıyla 853,84 cm⁻¹'de gözlemlenen pik KÇ'deki karbonattan kaynaklandığı düşünülmektedir. 685,14 ve 548,44 cm⁻¹ bantlarında gözlemlenen hafif pik ise tetrahedron fonksiyonel grupların SiO ve Al-O bağlarından kaynaklanmaktadır. 456,58 ve 421,93 KÇ'deki hematitten kaynaklı Fe-O bağ gerilmelerine atfedilmiştir.

Literatürde yürütülen çalışmaların FT-IR yorumlamaları tablo 21'de derlenmiştir.

Tablo 21.

FT-IR örnek pik yorumlamaları.

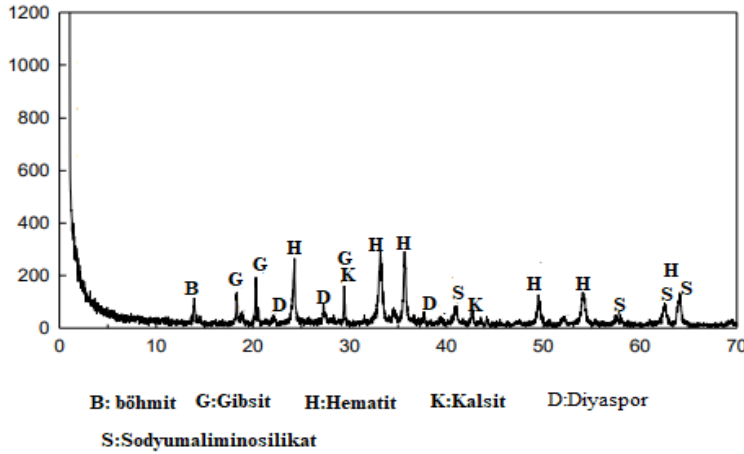
Malzeme	Pikler (cm ⁻¹)	Göstergeleri	Kaynakça	Malzeme	Pikler (cm ⁻¹)	Göstergeleri	Kaynaklar
CEF	3300	: O-H grupları	(Hosny ve Hargreaves, 2024)	KIRMIZI ÇAMUR	3456	O-H	(Lyu vd., 2021)
	1650	: C=O karbonil grupları			573, 619, 669	Si-O ve/veya Al-O tetrahedron fonksiyonel gruptan kaynaklı	
	1075	: Ti-O			1421, 873, 1425, 877	CO ₃ ²⁻ (Karbonat)	
RSF	3670	: -OH	(Cui vd., 2024)	RM	3437	: OH	(S. Singh vd., 2019)
	1605	: HOH			2360	: H-OH (zayıf su moleküllerinden kaynaklı)	
	757	: CO			1751, 1747	: C=O	
	1110	: SO			1639	: H-O-H (alüminasilikat malzemenin yapısal suyundan bağ bükülmesine karşılık gelir.)	
	986	: CSH veya Si-OT			1452, 1458	: kalsitten gelen karbonat bileşiği	
	574	: Al-O veya Mg-O			999-1008, 549-540, 462-468	: kuvars ve hematit faz.	
RCM	1631	H-O-H bağı (su molekülleri)	(Y. C. Li vd., 2018)	KIRMIZI ÇAMUR	3530	-OH (kırmızı çamurdaki hidroksil grupları)	(J. Xiao vd., 2023)
	1433, 712	O-C-O (karbonatların asimetric gerilmelerinden kaynaklanmaktadır.)			956	Si-O	
	1112	Si-O-Si			1400	C-O	
	997	Si-O asimetric gerilmesi			1630, 1330, 780	-OH, Karbonat bileşikleri, alüminyum oksit	
	873	Al(Fe)-O			2920-2850	CH simetric gerilme titreşimi	

“Tablo 21’in devamı”

RGPB	3640	X-OH (yapısal sudan kaynaklı)	(Du vd., 2023)	KIRMIZI ÇAMUR	3200-3450	O-H (numunedeki suda bulunan bağ)	(Sanwani vd., 2022)
	1446	CO ₃ ²⁻ karakteristik piki			1630-1650	C=O ve/veya COO bağlarıyla konjuge C=C bağları	
	1300-1000	Si-O-T asimetrik gerilme titreşimleri			1410-1430	C=O (karboksilik veya karbonil gruplar)	
	1129, 1117, 1106, 1082	Si-O (SiO ₂ bağ titreşimi)			990	Si-O (silikaya karşılık gelir)	
	873	C-S-H ve kalsiyum alüminasilikat			800-875	CO ₃ ²⁻ bağları	
	805	Al-O			450 veya civarı	Fe-O (KÇ'deki demir oksit kaynaklı) veya Al-O (gibsit kaynaklı)	
	558'e yakın pik	Al (Fe)-O'nun metal oksijen bağını temsil eder					
	457'ye yakın pik	Si-O					
Kırmızı Çamur	3419,12 ve 1632,91	-OH	(Ahmadi vd., 2022)		991	Silikat gruplarını (Si-O ve i(Al)-O)	(Jha vd., 2020)
	1094,40	Si-O (asimetrik geniş özellikli bant titreşimi)			1440	Karbonat grupunu	
	798,79	Al-O (metakaolin içerisindeki tetrahedradaki gerilme titreşimi)			2800	O-H, H-H-H (su moleküllerini temsil eder)	
	472,96	Al-O-Si (alüminasilikatlardan kaynaklanır)					

4.5. Kırmızı Çamur XRD Sonuçları

Kırmızı çamurun faz analizi için uygulanan XRD sonuçları şekil 30’da verilmiştir. Kırmızı çamurun karakteristik pikleri incelendiğinde %32,4 oranında hematit (Fe_2O_3), %20,2 oranında alüminyum oksit (Al_2O_3), %13,01 oranında silikon dioksit (SiO_2), %9,8 oranında sodyum oksit (Na_2O), %3,4 oranında titanyum dioksit (TiO_2) %3,2 oranında kalsiyum oksit (CaO) ve %0,1 oranında diğer bileşenleri (P_2O_5 , SO_3 , K_2O , Cl , F , MgO , Cr_2O_3 , MnO , NiO , SrO , Y_2O_3 , ZrO_2 , BaO , CeO_2 , Nd_2O_3 ve kurşun monoksit (PbO) içerdiği tespit edildi. KÇ’nin XRD analizinde hematitin keskin piklerle ve geniş bir aralıkta yayıldığı gözlemlendi. XR sonuçları, kırmızı çamurun yüksek alkaliteli bir alüminasilikat hammadde olduğunu ve içerik olarak Al, Si ve Fe elementlerini içerdiği belirlendi.

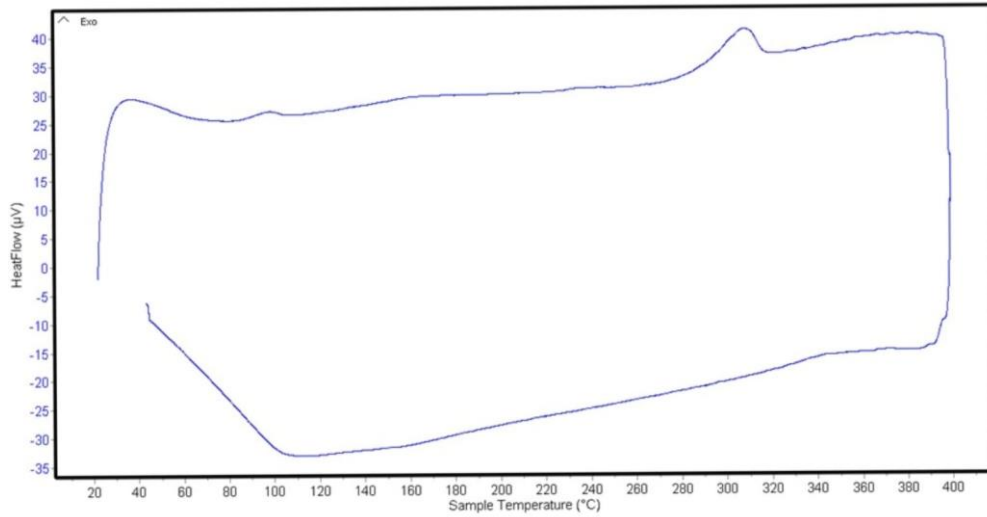


Şekil 30. Kırmızı çamurun XRD analiz sonuçları.

4.6. Kırmızı Çamur DSC Analiz Sonuçları

Şekil 31’de KÇ için DSC analiz sonuçları verilmiştir. Kırmızı çamurun DSC grafiğine göre 40°C civarında başlayan endotermik pik 340°C civarında bitmiştir. Bu süreçte aktif karbonun nemi ve yüzeyinde tutunmuş adsorbe olmuş malzemeler uzaklaşmıştır. Kırmızı çamur DSC analizinde ısıtma ve soğutma aynı art arda yapılmış ve grafik oluşturulmuştur. Isıtma esnasında endotermik pik gözlemlenirken soğutma esnasında 340°C civarlarında ekzotermik pik gözlemlenmektedir. Bu pik ile kimyasal reaksiyon meydana gelmiş

olabileceği gibi yüzey fonksiyonel grupların oksidasyonu ya da karbon yapısında daha fazla yoğunlaşma ya da yeniden düzenleme olabilir.



Şekil 31. KÇ'nin DSC analiz sonuçları.

4.7. MAC Elementel Analiz Sonuçları

Elde edilen manyetik aktif karbonların yüzey alanı, toplam gözenek hacmi, ortalama gözenek çapı, yüzde kül ve uçucu madde içeriği, sabit karbon miktarı, pH_{ZPC} testi ve iyot sayıları tablo 22'de verilmiştir.

Tablo 22.

MAC'lerin yüzey özellikleri.

Deney No	Yüzey alanı (m ² /g)	Toplam gözenek hacmi (cm ³ /g)	Ortalama gözenek çapı (Å)	Kül ⁽¹⁾ (%)	Uçucu Madde ⁽²⁾ (%)	Sabit karbon ⁽³⁾ (%)	pH_{ZPC} ⁽⁴⁾	İyot Sayısı ⁽⁵⁾ (mg/g)
1	12,7	0,0148	35,6	9,7	64,4	25,9	3,1	15,2
2	60,2	0,2587	30,1	12,6	55,2	32,2	3,5	72,2
3	20,8	0,5667	28,0	13,0	41,4	45,6	4,3	25,0
4	320,5	0,5896	24,1	13,8	28,9	57,3	4,8	384,6

“Tablo 22’nin devamı”

5	20,9	0,0174	33,2	9,0	60,9	30,1	3,1	25,1
6	78,2	0,2463	29,7	10,1	41,4	48,5	3,5	96,2
7	270,4	0,5458	26,8	10,5	29,3	60,2	3,9	332,6
8	350,6	0,5562	23,1	11,6	13,4	75,0	4,6	431,2
9	22,9	0,0247	31,6	8,1	59,8	32,1	3,2	28,2
10	60,3	0,1593	26,9	9,2	40,1	50,7	4,1	74,2
11	254,2	0,4872	24,9	10,2	26,4	63,4	4,7	317,8
12	385,4	0,4936	22,1	10,6	9,1	80,3	5,4	481,8
13	25,4	0,0147	30,8	7,1	53,5	39,4	3,8	31,8
14	80,3	0,1093	26,2	7,6	38,3	54,1	4,3	100,4
15	280,1	0,3472	24,3	8,2	26,5	65,3	5,1	355,7
16	405,4	0,3956	21,8	8,9	10	81,1	5,7	514,9

(¹) Kül tayini: ASTM D 2866-94’e göre yapıldı,
(²) Uçucu madde tayini: ASTM D 5832-98’e göre yapıldı,
(³) Sabit karbon tayini: Kül ve uçucu madde toplamının 100’den çıkarılmasıyla bulundu,
(⁴) pH_{zpc} tayini: Manyetik aktif karbonların değişik pH’lardaki NaCl çözeltilerinde dengelenmesi ve son karışımlarda pH ölçülmesi ile yapıldı (Rivera-Utrilla ve diğ., 2001; Orfao ve diğ., 2006),
(⁵) İyot sayısı tayini: ASTM D 4607’ye göre yapıldı,

Tablo 22’de 16 adet deney ve numaraları verilmiştir. Bunlar Taguchi analizi ile elde edilen deney setinin numarasıdır (bakınız tablo 16). Burada deney 1 için 12,7 m²/g BET yüzey alanı gözlemlenirken deney 4’de bu değer 320,3 m²/g’a birden yükseldiği görülmektedir. Bunun nedeni sıcaklıktaki artıştır. Artan sıcaklık değerlerinde gözeneklerin açılması ve organik maddelerin uçuşması sonucunda yüzey alanında artış gözlemlenmiştir. 200’den 800’e çıkan piroliz sıcaklıklarında karbon içeriğindeki artış, organik maddelerin uçtuğunu gösteren diğer bir parametredir. Ancak ortalama gözenek çapında bir düşüş görülmektedir. Bunun nedeninin yüzeydeki demir parçacıklarıdır. Örneğin Mohan ve diğerleri (2011), MASAC’ın yüzey alanı 733 m²/g iken ASAC’ın yüzey alanı 527 m²/g olduğunu bildirmişlerdir. Manyetik aktif karbonun yüzey alanındaki bu düşüşü MASAC’ın yüzeyinde bulunan ağırlıkça %17 demir oksitte atfedilmiştir (Mohan vd., 2011a).

MAC’lerin sabit karbon içeriği incelendiğinde MAC-1’de 25,9 olan değer MAC-2’de 32,2 olduğu görülmektedir. Tablo 23 incelendiğinde %C içeriğinin MAC-4’e kadar arttığı sonra tekrar düşüş gösterdiği görülmektedir. Burada piroliz sıcaklığındaki artışın C

içeriğine etki ettiği görülmektedir. MAC-4, MAC-8, MAC-12 ve MAC-16 için sırasıyla karbon içeriği %57,3, %75,0, %80,3 ve %81,1'dir. Burada her biri 800°C'de pirolize tabi tutulan MAC'lerin içerisinde en yüksek karbon içeriği ile MAC-16 dikkat çekmektedir. Bu yüzde karbon oranındaki farklılığın sebebi manyetik adsorbentlerin aynı sıcaklıkta üretilmiş olmalarına rağmen emprenye oranlarının farklı olmasıdır.

MAC'lerin adsorpsiyon kapasitesini değerlendirmek adına iyot sayım deneyi uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlarda 200°C'de gerçekleştirilen MAC-13'ün 31,8 adsorpsiyon kapasitesine sahipken MAC-16'nın 514,9 adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür.

Adsorbentlerin adsorpsiyon mekanizmasını pH_{ZPC} değerleri H_3O^+ ve OH^- adsorpsiyonundan kaynaklanan net yüzey yükünün sıfır olduğu noktayı temsil eder. pH_{ZPC} değeri ne kadar küçükse, yüzey asitliği o kadar büyüktür. Aynı zamanda karbon parçacıklarının yüzeyinin pozitif olduğunu gösterir (Mohan vd., 2011a). Tablo 21'de optimum olarak kabul edilen MAC-16'nın pH_{ZPC} değeri 5,7 olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 23'de manyetik karbonların elementel analiz sonuçları verilmiştir. Burada en yüksek karbon içeriği ile MAC-16 dikkat çekmektedir. İstatiksel analizlerle elde edilen deneysel analizler karşılaştırıldığında, MAC-16'nın MAC'ler arasında en uygun adsorbent olduğu görülmektedir. Örneğin MAC-16 ile MAC-8 karşılaştırılacak olursa, sırasıyla %C içeriği %89,21 ve %82,50 olduğu görülmektedir. Burada en yüksek karbon içeriği ile MAC-16 öne çıkmaktadır.

Tablo 23.

Manyetik aktif karbon eldesinde kullanılan deney setinden elde edilen MAC'lerin elementel analiz sonuçları.

Deney No	Elementel Analiz, (%)					Fonksiyonel gruplar ^(****) (meş/g)					Bazik gruplar	Toplam
						Asidik gruplar						
	C	H	N	S	O**	Karboksilik	Fenolik	Laktonik	Toplam			

“Tablo 23’ün devamı”

1	28,49	1,42	0,57	0,14	69,37	0,918	0,351	0,783	2,052	0,729	2,781
2	35,42	1,77	0,71	0,18	61,92	0,873	0,234	0,405	1,512	0,495	2,007
3	50,16	2,51	1,00	0,25	46,08	0,666	0,252	0,369	1,287	0,342	1,629
4	63,03	3,15	1,26	0,32	32,24	0,648	0,234	0,351	1,233	0,315	1,548
5	33,11	1,66	0,66	0,17	64,41	1,206	0,423	0,594	2,223	0,864	3,087
6	53,35	2,67	1,07	0,27	42,65	1,017	0,27	0,351	1,638	0,648	2,286
7	66,22	3,31	1,32	0,33	28,81	0,549	0,225	0,468	1,242	0,549	1,791
8	82,50	4,13	1,65	0,41	11,31	0,531	0,207	0,45	1,188	0,522	1,71
9	35,31	1,77	0,71	0,18	62,04	1,152	0,351	0,657	2,16	0,972	3,132
10	55,77	2,79	1,12	0,28	40,05	0,873	0,306	0,351	1,53	0,666	2,196
11	69,74	3,49	1,39	0,35	25,03	0,585	0,27	0,243	1,098	0,801	1,899
12	88,33	4,42	1,77	0,44	5,05	0,567	0,261	0,225	1,053	0,765	1,818
13	43,34	2,17	0,87	0,22	53,41	0,918	0,351	0,783	2,052	0,729	2,781
14	59,51	2,98	1,19	0,30	36,03	0,873	0,234	0,405	1,512	0,495	2,007
15	71,83	3,59	1,44	0,36	22,78	0,666	0,252	0,369	1,287	0,342	1,629
16	89,21	4,46	1,78	0,45	4,10	0,648	0,234	0,351	1,233	0,315	1,548

** % Ağırlıkça C,H,N,S değerleri toplamının (100 - %kül) değerinden çıkarılmasıyla hesaplandı.
**** Fonksiyonel grupların tayini: Boehm titrasyonu yöntemine göre yapıldı (Boehm, 1994; Boehm, 2002).

4.8. MAC SEM-EDX Analiz Sonuçları

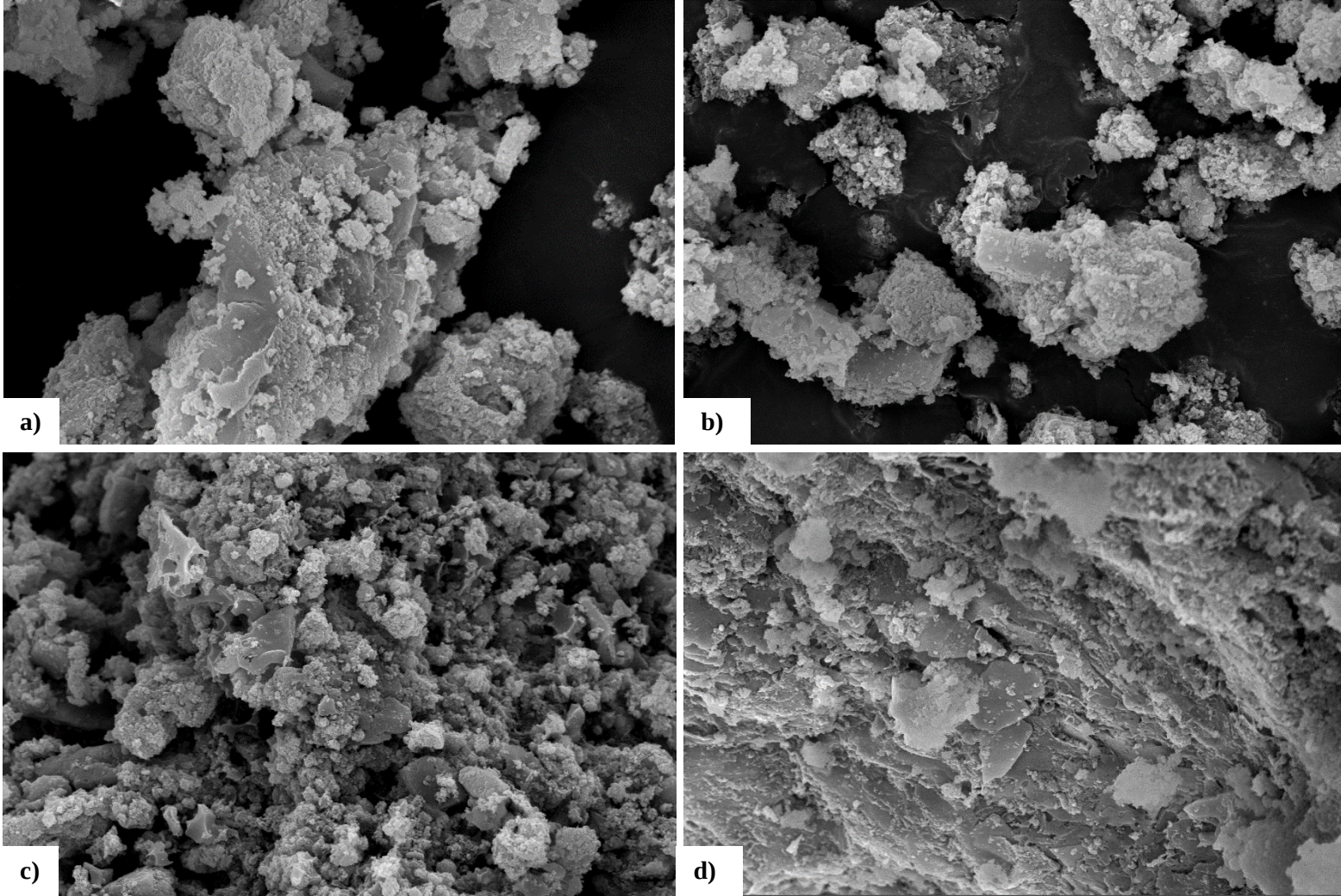
İstatiksel analizler sonucunda elde edilen deney setinin her biri için SEM-EDX analizleri uygulanmıştır. Uygulanan istatiksel analizler sonucunda, daha önce de bahsedildiği üzere, elde edilen toplamda 16 adet birbirinden farklı manyetik aktif karbonların SEM-EDX analizleri incelenmiştir. Bu bölümde incelenen SEM-EDX analizlerinin yorumlanmalarına yer verilmiştir.

SEM-EDX sonuçları ile MAC ve AC için yüzey morfolojik özelliklerin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda öncelikle MAC eldesinde sıcaklığın etkisi değerlendirildi. Şekil 32’de MAC-1, MAC-2, MAC-3 ve MAC-4 için elde edilen SEM görüntüleri verilmiştir. Adsorbanlar için sırasıyla 200-800°C aralığında çalışılmıştır ve piroliz sıcaklığın etkisi gözlemlenmiştir. Şekil 32 incelendiğinde elde edilen SEM görüntülerinde yüzey partikül yapısının ve gözenekliliğin artan piroliz sıcaklıklarında artış gösterdiği gözlemlendi. Sıcaklık artışıyla karbonizasyonun daha iyi gerçekleşmesi sonucunda yüzeydeki oksitli gruplar uzaklaşmış ve aromatik yapı oluşmaya başlamıştır. Malzemenin bu yapısı sayesinde

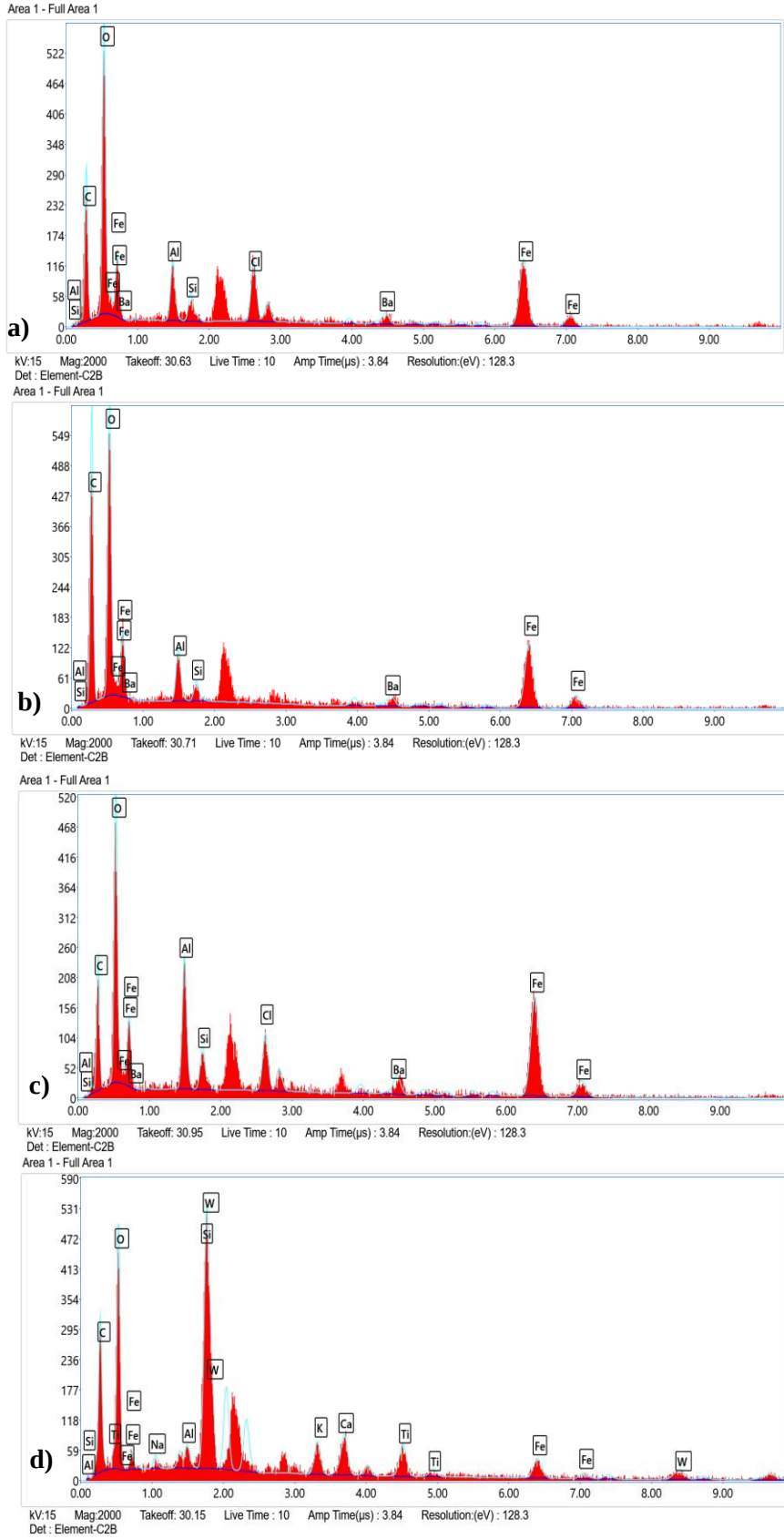
aktif karbonun yüzeyindeki kanallar ve boşluklar oluşmuştur. MAC'in yüzeyinde oluşan bu gözenekli yapılar sayesinde adsorpsiyon kapasitesinde de artış olmaktadır.

Adsorbanlara etki eden diğer parametre ise piroliz süresidir. MAC-1'den MAC-4'e kadar sırasıyla artan piroliz sürelerinde çalışılmıştır. Burada görüldüğü üzere gözenekler 120 dk ila 180 dk da çalışılan MAC-3 ve MAC-4'de belirginleşmiştir. Ancak 800°C piroliz sıcaklığına çıkıldığı için MAC-4, MAC-3'e kıyasla daha gözenekli bir yapı sergilemektedir.

EDX analizleri bir numunede bulunan elementlerin ve bunların uzamsal dağılımının kalitatif olarak tanımlanmasını mümkün kılmaktadır. Şekil 33'de MAC-1, MAC-2, MAC-3 ve MAC-4 için EDX görüntüleri verilmiştir. Burada her bir MAC analiz sonuçları için benzer pik dağılımı gözlemlenmiştir. Ancak bazı noktalarda pikler daha keskindir. Bu pik dağılımlarındaki farklılıklar hammaddelerin impregnasyon oranından kaynaklanmaktadır. EDX haritalama sonucunda elde edilen kantitatif analizler incelendiğinde malzemelerin yüzeyinde demir elementlerinin başarılı bir şekilde emprenye edildiği sonucuna varılmıştır.



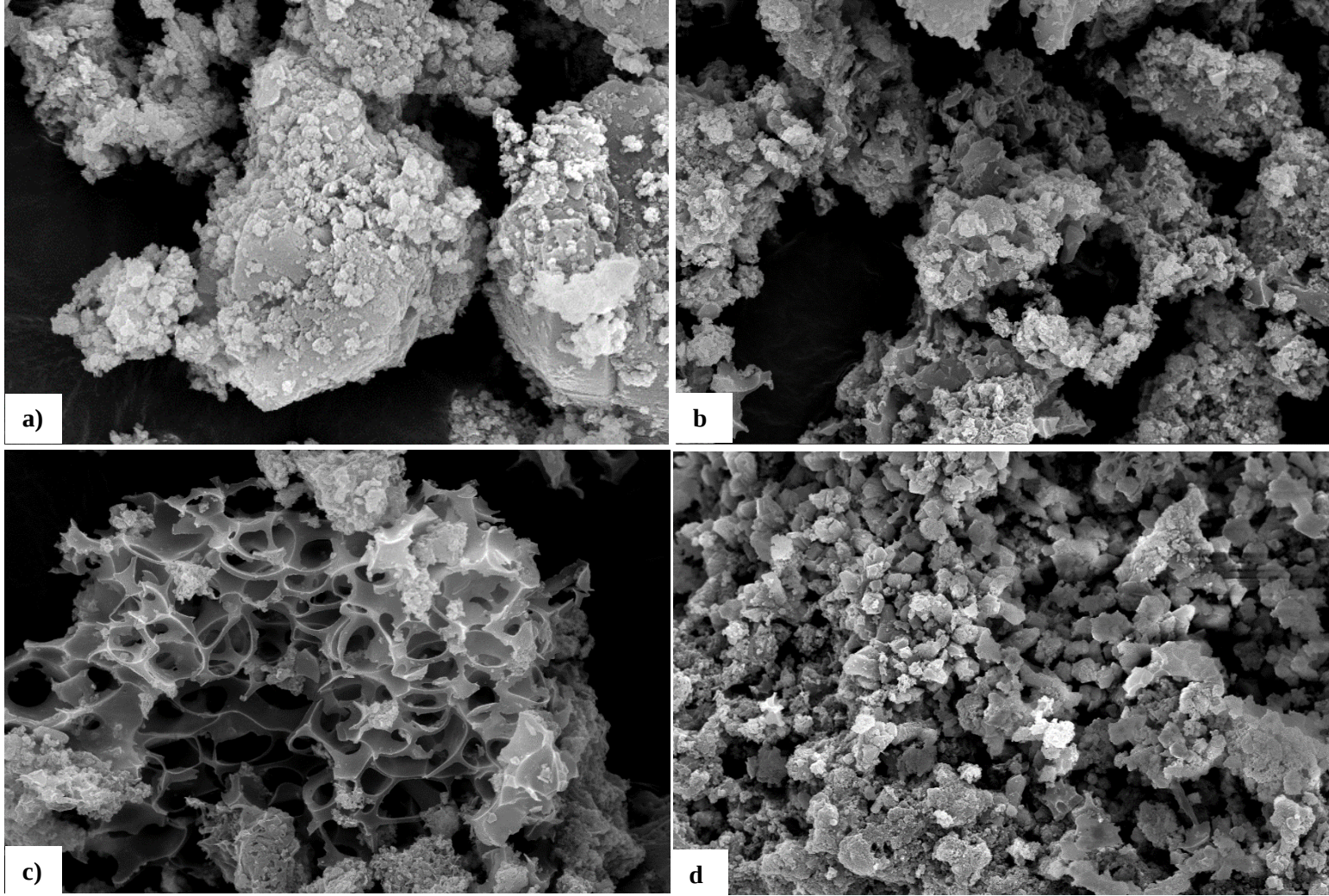
Şekil 32. MAC-1, MAC-2, MAC-3 ve MAC-4 için SEM görüntüleri (a) 200°C, 30 dk, KÇ/Bio/ K₂CO₃= 10/5/10 g; b) 400°C; 60 dk, KÇ/Bio/ K₂CO₃= 10/5/5; c) 600°C'de 120 dk, KÇ/Bio/ K₂CO₃=10/5/2 g; d) 800°C'de 180 dk, KÇ/Bio/ K₂CO₃= 10/5/1; 4 L/dk N₂ akış hızı, 15°C/dk).



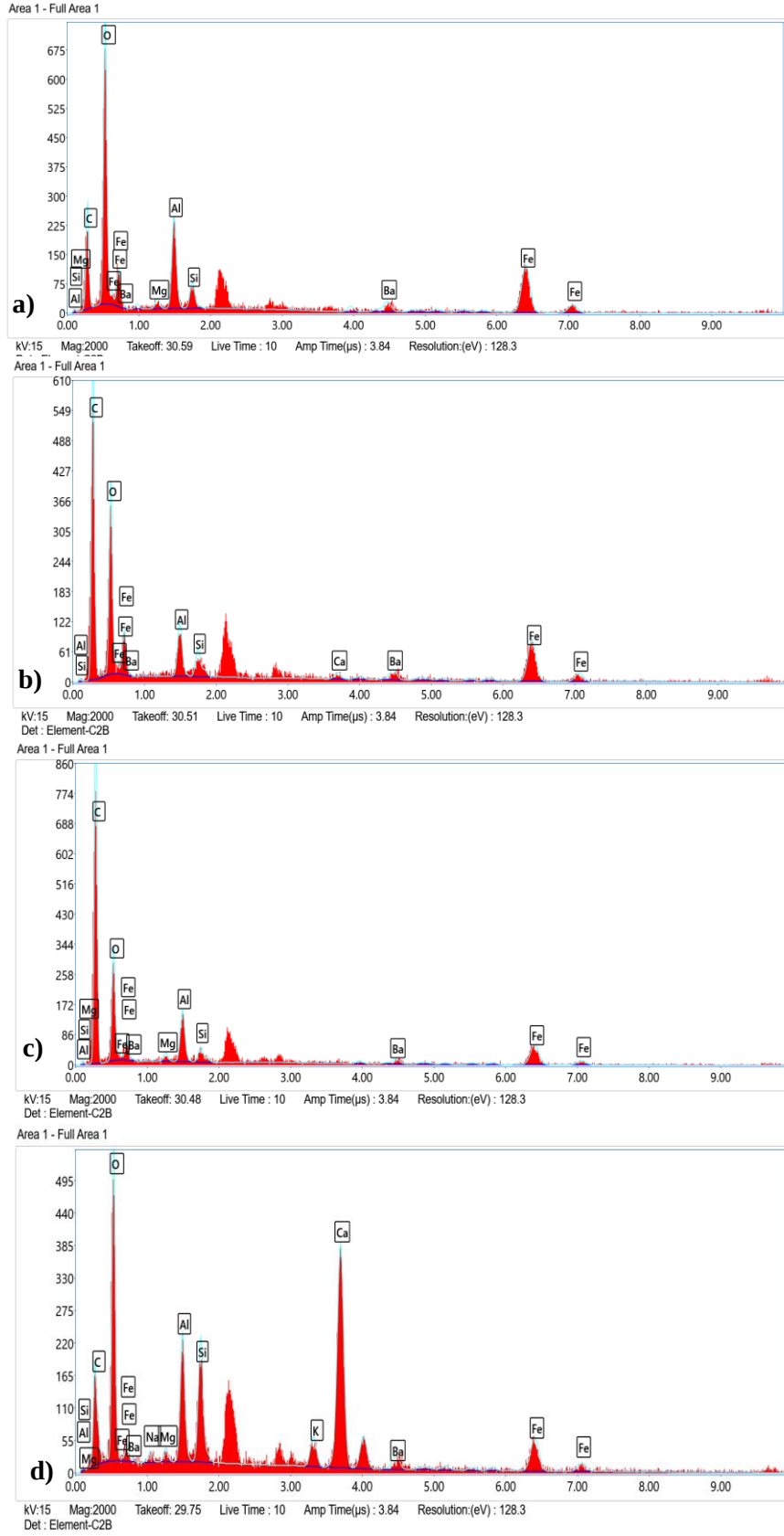
Şekil 33. MAC eldesinde deney seti 1, 2, 3 ve 4 için EDX görüntüleri. ((a) MAC-1; (b) MAC-2; (c) MAC-3 (d) MAC-4).

Şekil 34.a’da MAC-5 için SEM görüntüsü verilmiştir. 200°C sıcaklıkta ve 120 dk’da çalışılan bu deneyde yüzey gözeneklerinin henüz açılmadığı gözlemlenmiştir. Şekil 34.b’de 180 dk ve 400°C piroliz sıcaklığında karbonizasyona tabi tutulmasına rağmen sıcaklığın yetersiz kalması sonucunda karbonizasyonun tamamlanamadığı gözlemlenmiştir. Burada 200-400°C sıcaklığın gözenekleri açmak ve karbonizasyonu tamamlamak için yetersiz olduğu sonucuna varılmıştır. Diğer yandan şekil 34.c’de MAC-7 için yüksek sıcaklıklarda çalışılmasına rağmen piroliz süresinin yetersiz kaldığı görülmüştür. Şekil 33.4’de ise piroliz sıcaklığı 800°C’ye arttırılması ile yüzey gözenekliliğinde artış gözlemlenmiştir.

Şekil 35’de deney MAC-5, 6, 7 ve 8 için EDX görüntüleri verilmiştir. Burada her bir deney seti için benzer pik dağılımları gözlemlenmiştir. Ancak pik yaptıkları yer ve elementel içerikleri farklıdır. Örneğin şekil 35(a’)da oksijen pik yaparken şekil 35(b)’de Ca pik yapmıştır. Bu pik dağılımlarındaki farkın karbonizasyon süresi, sıcaklığı ve hammadde karışım oranlarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çünkü piroliz süresi yetersiz kaldığında yüzeydeki oksijenli gruplar ve gazlar uzaklaşmadığı için gözenekler tam olarak açılmaz. Dolayısıyla daha düşük yüzey alanına sahip bir malzeme elde edilmiş olur. Aynı karbonizasyon için gerekli sıcaklıklara çıkılmadığı için malzemenin yüzeyinde bulunan organik ve inorganik maddeler adsorbanın kalitesini oldukça düşürmektedir.



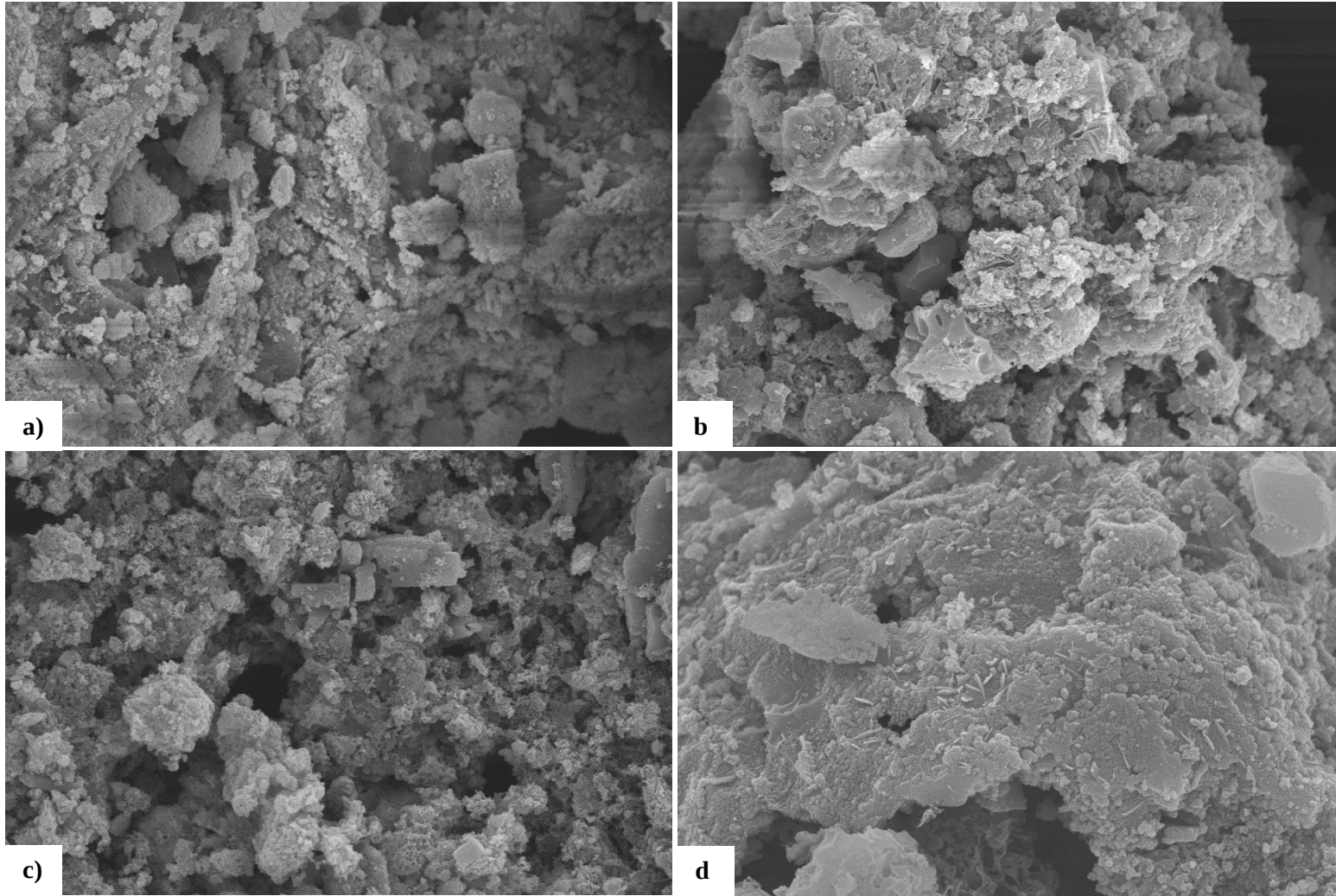
Şekil 34. MAC-5, MAC-6, MAC-7 ve MAC-8 için SEM görüntüleri (a) 200°C, 120 dk, KÇ/Bio/ K_2CO_3 =5/5/5 g; (b) 400°C, 180 dk, KÇ/Bio/ K_2CO_3 = 5/5/10 g; (c) 600°C, 30 dk, KÇ/Bio/ K_2CO_3 =5/5/1 g; d) 800°C, 60 dk, KÇ/Bio/ K_2CO_3 =5/5/2 g; 4 L/dk N_2 akış hızı; 15°C/dk).



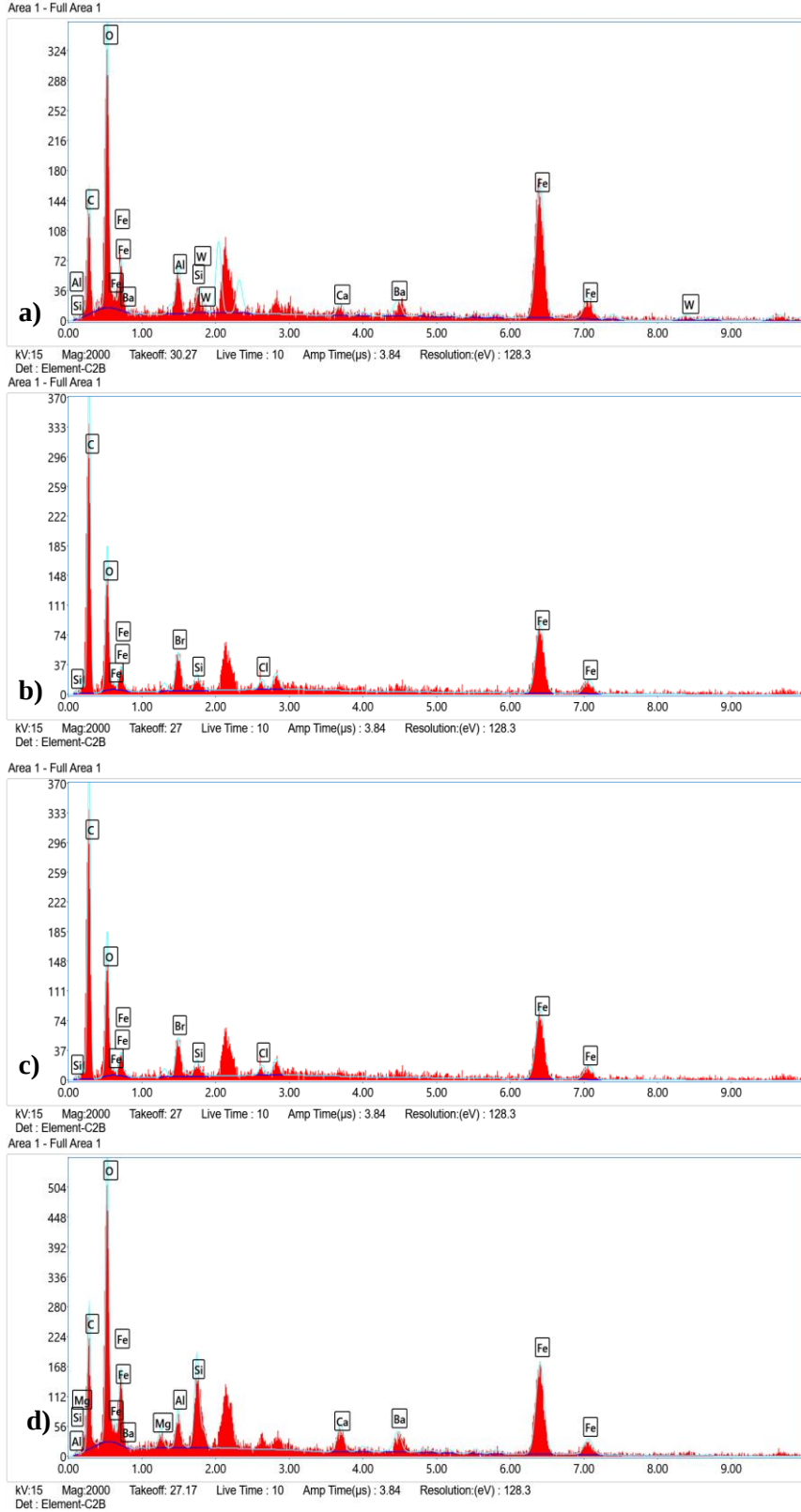
Şekil 35. MAC eldesinde deney seti MAC-5, MAC-6, MAC-7 ve MAC-8 için SEM görüntüleri. ((a) MAC-5; (b) MAC-6; (c) MAC-7;(d) MAC-8).

Şekil 36’da MAC-9, MAC-10, MAC-11 ve MAC-12 numaralı deney setinden elde edilen MAC’lerin SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 36.a’da 200°C’de elde edilen MAC-9’ın SEM görüntüsünde, yüzeyinde hafif partiküllü bir yapı gözlemlenmektedir. Sıcaklık artışıyla yüzey morfolojisinin geliştiği ve gözenekliliğin arttığı gözlemlenmiştir. MAC-12’de sıcaklığın 2 kat artmasıyla oksijence zengin grupların uzaklaştırıldığı ve aromatik yapının oluşmaya başladığı gözlemlenmiştir. Ancak gözeneklerin tamamen açılmamasının nedeni karbonizasyon için sıcaklığın yetersiz kalmış olabileceği düşünülmektedir. Şekil 36.c incelendiğinde ise sıcaklığın 600°C çıkması ile yüzey partikül yapısının arttığı ancak gözenekli yapının henüz tam oluşmadığı görülmektedir. Bunun nedeninin piroliz süresinin 60 dk olmasıdır. Şekil 35.d’de ise sıcaklığın 800°C’ye ulaşması ile daha net bir gözenek yapının elde edildiği ve gözeneklerin açıldığı görülmektedir. MAC-12’de gözlemlenen yüzeydeki heteroatomlar karbonizasyon sıcaklık ve süresinin yetersiz kalması sonucunda oluştuğu düşünülmektedir.

Şekil 37’de deney 9, 10, 11 ve 12 için EDX görüntüleme sonuçları verilmiştir. Burada 4 deney seti içinde benzer pik dağılımları gözlemlenmiştir. Ancak her birinin taban yaptığı pik değerleri farklıdır. Şekil 36(a)’da oksijen elementi, şekil 37(b)’de C, şekil 37(c)’de C ve şekil 37(d)’de O elementleri keskin bir pikle ayrılmaktadır. Bu pik dağılımının sebebi sıcaklık, piroliz süresi ve potasyum karbonat miktarıdır.



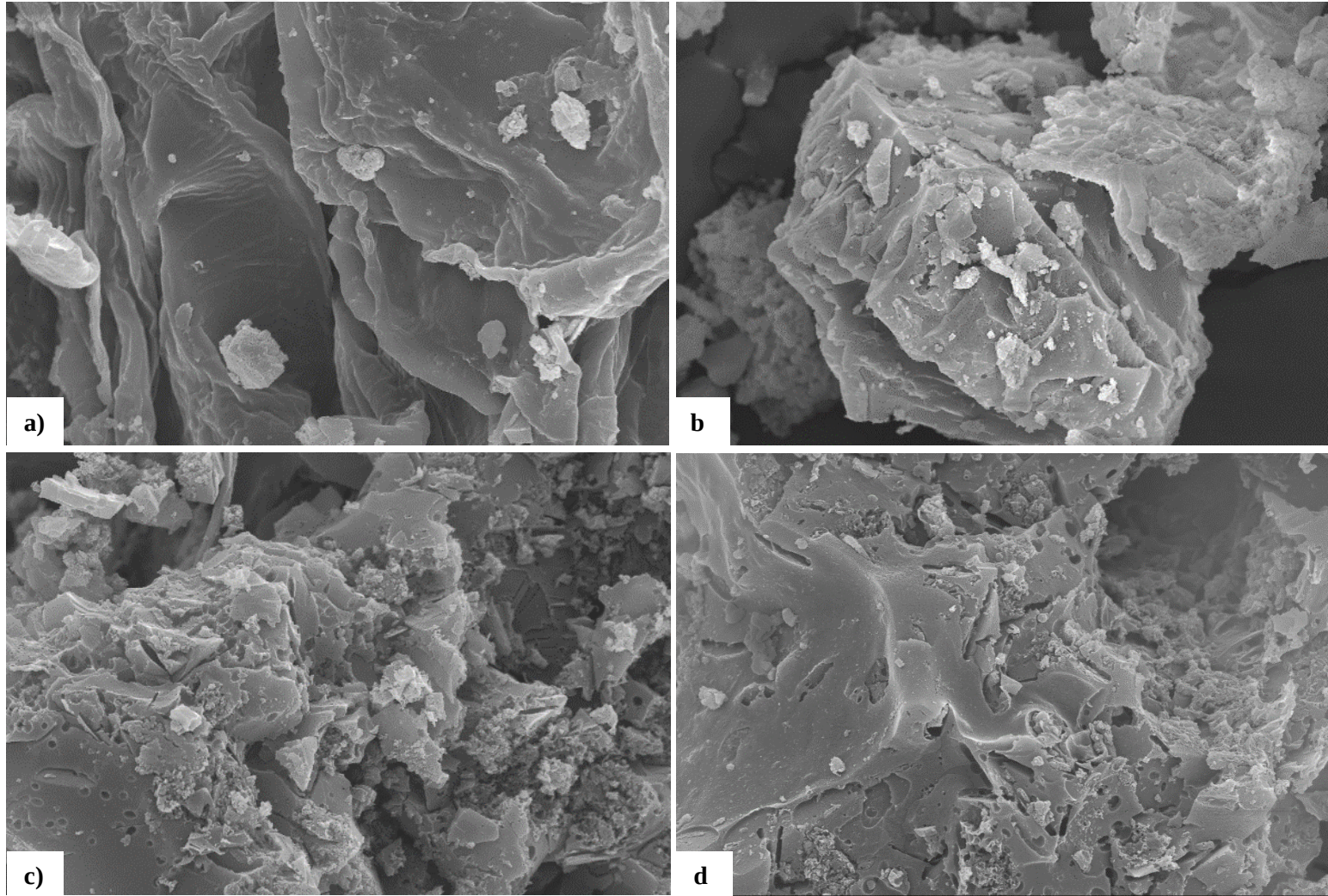
Şekil 36. MAC-9, MAC-10, MAC-11 ve MAC-12 için SEM görüntüsü (a) 200°C, 180 dk, KÇ/Bio/ K₂CO₃ = 2,5/5/2 g; b) 400°C, 120 dk, KÇ/Bio/ K₂CO₃ = 2,5/5/1 g; c) 600°C, 60 dk, KÇ/Bio/ K₂CO₃ = 2,5/5/10 g; d) 800°C, 30 dk, KÇ/Bio/ K₂CO₃ = 2,5/5/5 g).



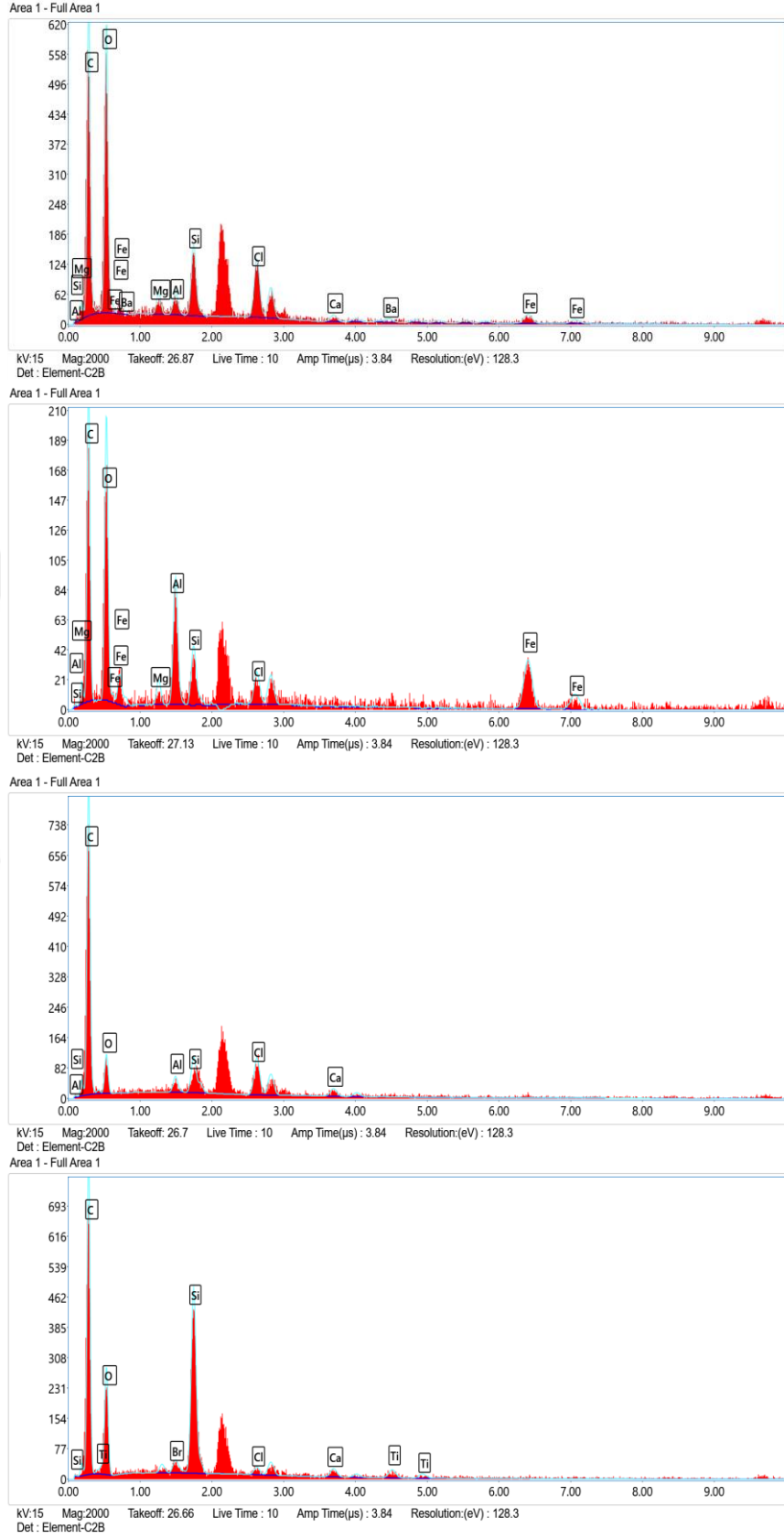
Şekil 37. MAC eldesinde deney seti MAC-9, MAC-10, MAC-11 ve MAC-12 için EDX görüntüleri ((a) MAC-9; b) MAC-10 ; c) MAC-11; d) MAC-12).

Şekil 38’de MAC-13 için SEM görüntüleri verilmiştir. Elde edilen SEM sonuçlarında gözeneklerin az olduğu görülmektedir. Burada MAC-14, MAC-15 ve MAC-16 incelendiğinde artan gözenek yapılarının gittikçe belirginleştiği gözlemlenmektedir. Şekle göre artan sıcaklıklarda yüzey gözenekliliği ve partikül yapısında artış gözlemlenmiştir. Şekil 39 incelendiğinde ise MAC’lerin benzer pik dağılımlarına sahip olduğu gözlemlenmiştir. Burada yüzeyde manyetit in en iyi tutunduğu ve en uygun MAC’in MAC-16 olduğu belirlenmiştir.





Şekil 38. MAC-13, MAC-14, MAC-15 ve MAC-16 için SEM görüntüleri (a) 200°C, 60 dk, KÇ/Bio/ K_2CO_3 = 1/5/5 g; b) 400°C, 30 dk, KÇ/Bio/ K_2CO_3 = 1/5/2 g; c) 600 °C, 180 dk, KÇ/Bio/ K_2CO_3 = 1/5/5 g; d) 800°C; 120 dk, KÇ/Bio/ K_2CO_3 = 1/5/10 g).



Şekil 39. MAC eldesinde deney seti MAC-13, MAC-14, MAC-15 ve MAC-16 için SEM görüntüleri((a) MAC-13; b) MAC-14; c) MAC-15; d) MAC-16).

Elde edilen SEM-EDX analiz sonuçları genel olarak piroliz sıcaklığının, süresinin ve hammadde karışım oranlarının MAC eldesini etkilediği gözlemlenmiştir. En uygun manyetik aktif karbon 800°C’de 120 dk boyunca gerçekleştirilen deney 16’dır (MAC-16). Sıcaklık artışı ile karbonizasyonun sağlanması sonucunda yüzey gözeneklerinin açılıp yüzey alanının büyüdüğü gözlemlenmiştir.

Bu bölümde elde edilen SEM-EDX analiz sonuçlarında, kısaca bahsedilecek olursa, piroliz sıcaklığı, piroliz süresi ve emprenye oranının manyetik aktif karbon sentezinde büyük bir etkisi olduğu gözlemlenmiştir. Piroliz sıcaklığının 200-400 °C’de olduğu deney setlerinde, karbonizasyon için yeterli sıcaklığa ulaşamaması sonucunda gözeneklerin tam olarak açılmadığı gözlemlenmiştir. Ancak piroliz sıcaklığı 600-800 °C’ye çıkartıldığında uçucu bileşenlerin uzaklaşması sonucunda daha iyi gözenekler oluştuğu ve en iyi gözenekli yapının ise 800 °C sıcaklıkta elde edildiği sonucuna varılmıştır.

MAC eldesinde önemli olan diğer bir parametre ise piroliz süresiydi. Sıcaklığın 800 derece olduğu deney setlerinde piroliz süresinin arttırılması ile karbonlaşmanın arttığı gözlemlenmiştir. 30 dk ila 180 dk aralığında yürütülen deneyler için 120-180 dk piroliz süresinin karbonizasyon için yeterli olurken 30 ve 60 dk piroliz süresinde yetersiz olmuştur. Bunun sebebi, organik maddelerin giderilmesi için yeterli sürenin olmamasıdır. Bu nedenle DEM-EDX görüntülerinde yüzeydeki gözeneklerin tamamen açılmadığı gözlemlenmiştir.

Son olarak MAC’lerin emprenye oranları değerlendirilmiştir. Bu kapsamda yürütülen deneylerin yüzeyindeki organik bileşenlerin ve elementel içeriği adına yürütülen deneyler de göz önüne alınmıştır. En iyi karışım oranı emprenye oranı 5, Bio/K₂CO₃ oranı 0,5 olduğu durumdur.

4.9. MAC FT-IR Analiz Sonuçları

Alüminyum fabrikasının bir atığı/artığı olan kırmızı çamur ve şeker pancarı küspesinin birlikte pirolizinden elde edilen manyetik aktif karbonun karakterizasyonu için FT-IR analizlerinden faydalanılmıştır. FT-IR analizleri sayesinde manyetik aktif karbonların yüzeyindeki etkin fonksiyonel gruplar hakkında bilgi sağlanmıştır. FT-IR analizi net bilgiler vermemekle birlikte yüzeyde etkin olan fonksiyonel grupların tespit edilmesinde büyük öneme sahiptir. Karbonlu malzemelerin yüzey fonksiyonel gruplarının tanımlanması ve fizikokimyasal özelliklerinin tanımlanması için FT-IR analizleri büyük önem taşımaktadır (Tian vd., 2018). Bu yüzden adsorbentin yüzey şekillerinden sonra radikallerin ve grupların tespit edilmesi önemlidir. FT-IR analizi sonucunda elde edilen grafik pikleri dağılımlarına göre adsorbentin yüzeyi tanımlanmaktadır. Bu çalışmada yürütülen FT-IR analizlerinde $4000-400\text{ cm}^{-1}$ aralığında çalışılmıştır.

Elde edilen MAC-1'den MAC-16'ya kadar olan adsorbentler için benzer pik dağılımları gözlemlenmiştir. Örneğin MAC-1 incelendiğinde $3339,3$ 'te gözlemlenen pikin adsorbentin yüzeyindeki hidroksil iyonlarının kırılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 3437 ve 3445 cm^{-1} dalga sayılarındaki pikin yüzeydeki su moleküllerinden veya hidrojen bağlı yüzey OH gruplarının oluşturduğu bir bağa ithaf edilebileceği bildirilmiştir. Diğer yandan kırmızı çamurda hidrokarbon bileşiklerine karşılık gelen CH_2 simetrik veya asimetrik gerilmesine karşılık gerebilir (Cudennec ve Lecerf, 2006). H-OH bağları ise zayıf su moleküllerinden kaynaklı deformasyon titreşimi olabileceği bilinmektedir (S. Singh vd., 2019). MWNSC adsorbentinin 3425 'de O-H bantlarının gerilmesinden kaynaklanan önemli bir pik olduğunu bildirmişlerdir. Karbonizasyon sürecinde selüloz, lignin, pektin ve hemiselüloz gibi yapıların yüksek sıcaklıklarda karbonize olmalarından kaynaklandığını bildirmişlerdir (Souza vd., 2008). Benzer pik değerleri diğer MAC türlerinde de gözlemlenmektedir. MAC-8, MAC-9, MAC-13, MAC-14, MAC-15, MAC-16'da sırasıyla $3230,95$, $3337,30$, $3333,49$, $3654,85$, $3655,31$ ve $3655,04$ olmak üzere zayıf pikler okunmuştur. Bu pikler için MAC-1'de olduğu gibi karbonizasyon nedeniyle yüzeydeki hidroksil iyonlarının gerilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

2918 cm^{-1} alifatik grupların ($-\text{CH}_3$ veya $-\text{CH}_2$) C-H bağ titreşimine atfedilmektedir (Souza vd., 2008). Üretilen aktif karbonların 2926,06-2887,16 aralığındaki pikleri asimetric ve simetrik C-H bağlarından kaynaklandığı düşünülmektedir. MAC'ın yüzeydeki $-\text{CH}_3$ ve $-\text{CH}_2$ bağlarının titreşimine atfedilmiştir. 1630-1400 aralığındaki bağ titreşimleri $\text{C}=\text{O}$ bağlarına atfedilmektedir. Bu çalışmada yürütölen MAC'ler için 1617,69-1600,35 aralığındaki pikler büyük bir yapıdaki halka titreşimine veya aromatik halka yapısındaki $\text{C}=\text{O}$ bağlarına atfedilmiştir (Hao vd., 2018). 1398 cm^{-1} $-\text{COO}-$ gruplarının simetrik gerilme titreşimlerinden kaynaklanabilmektedir (Souza vd., 2008) . Manyetik aktif karbonların 1381,14-1383,30 aralığındaki pikleri $-\text{COO}-$ gruplarına atfedilmiştir. 999,66-953,71 arasındaki pik dağılımları ise Si-O bağlarına atfedilmiştir.

MAC'lerin 1378,69- 1384,10 aralığındaki pik dağılımları $-\text{CH}_2$ bükölme titreşimine atfedilmiştir. 1020,04-1073,40 aralığındaki pik dağılımı ise C-O bağlarına atfedilmiştir.

757 cm^{-1} pikinde ise kalsiyum oksitteki CO bağlarından kaynaklı bir pik elde ettiklerini bildirmişlerdir (Cui vd., 2024). 617,69'da zayıf bir pik gözlemlenmiştir. Buradaki pikin $\text{C}=\text{O}$ bağlarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çünkü 1800-1500 cm^{-1} arasındaki bölge esas olarak karboksil grupların $\text{C}=\text{O}$ germe titreşiminden kaynaklanmaktadır (Souza vd., 2008) . 574 cm^{-1} Fe-O gruplarının gerilme titreşimine atfedilmektedir. Elde edilen MAC'lerin 439,9-565,25 civarındaki pikleri manyetit kaynaklı Fe-O bağ gerilmelerine atfedilmiştir.

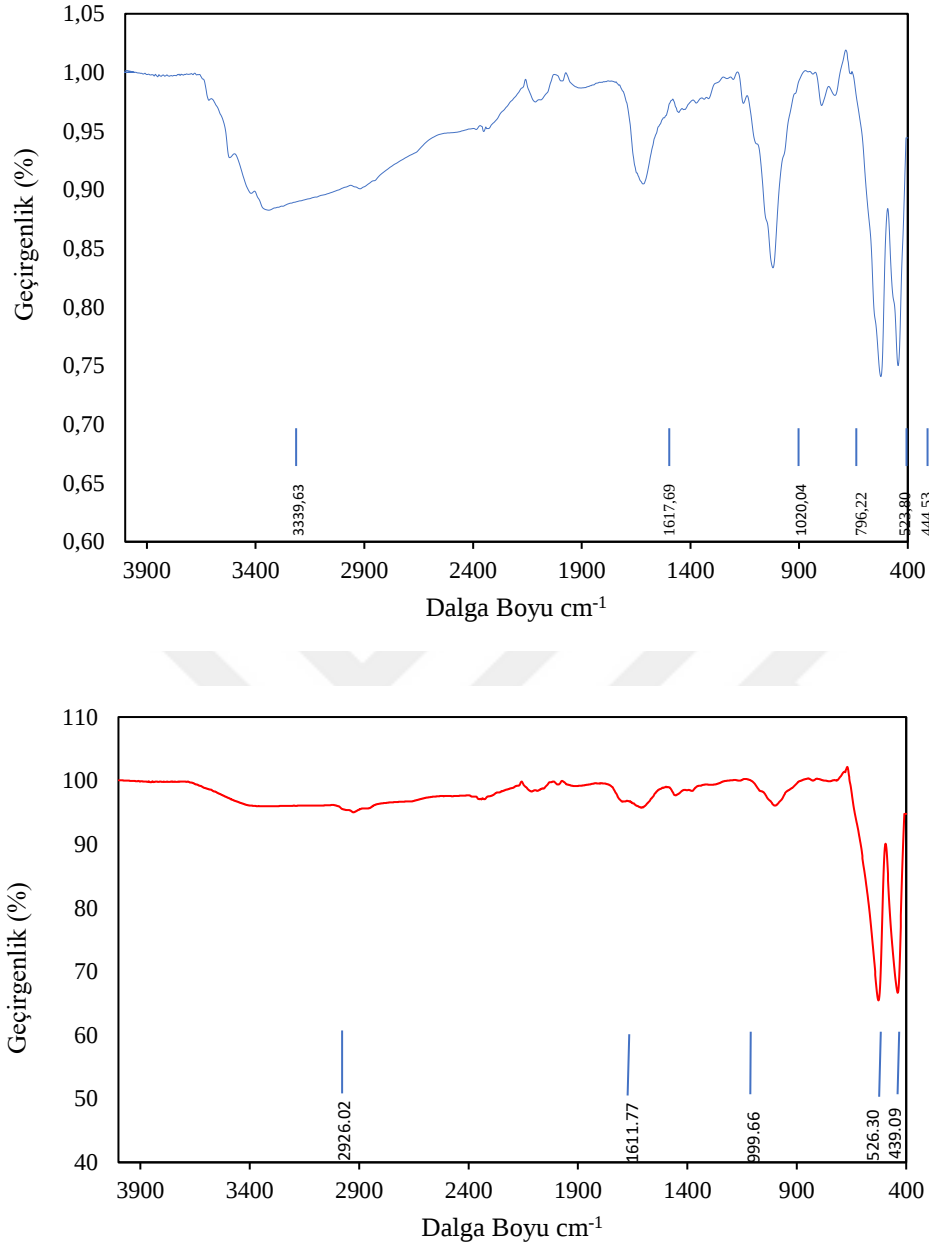
Yürütölen deneyler ve elde edilen istatiksöl veriler sonucunda 16 numaralı deney setinin (120 dk, 800 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta, emprenye oranı 5, biyokötle/potasyum karbonat oranı 0,5) en uygun deney olduğuna karar verilmiştir. Tablo 24'de literatürde çalışılan örnek çalışmaların FT-IR yorumlamalarına yer verilmiştir.

Tablo 24.

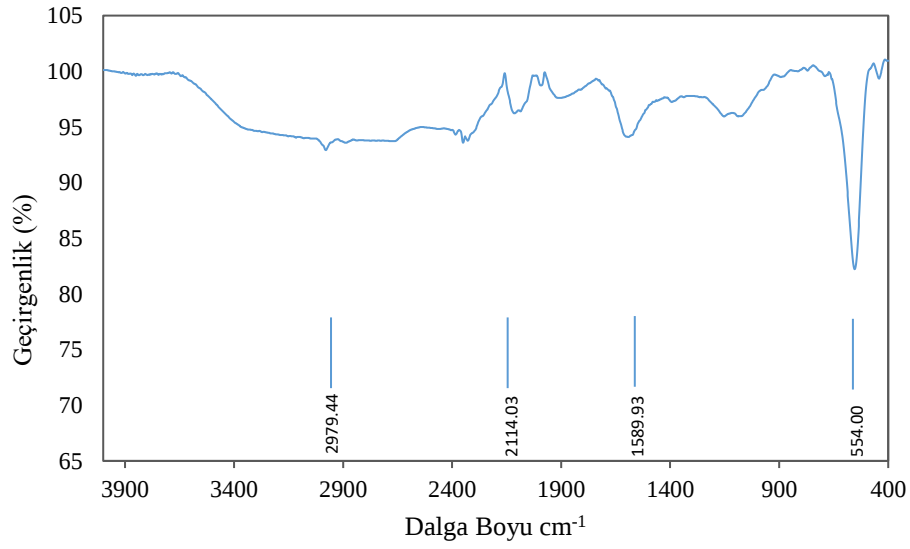
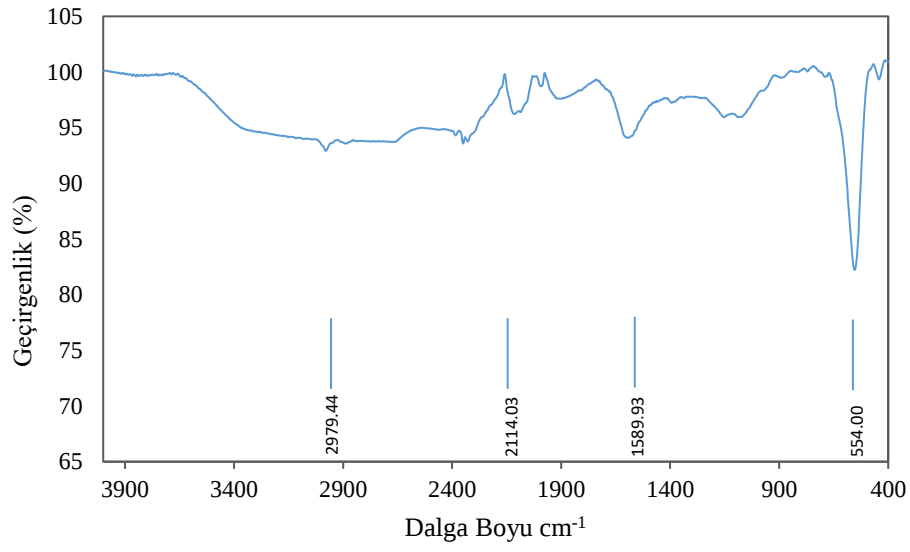
Örnek FT-IR pikleri ve yorumlanması.

Adsorbent	Pik (cm ⁻¹)	Yorum	Kaynaklar
Sükroz ile kırmızı çamurun ko-pirolizinden aktif karbon eldesi	3425	-OH gerilmesi. Adsorbe edilen nemden kaynaklanır.	(Kazak, 2021a).
	1704	C=O karboksilik asit gerilme titreşimleri	
	1598	C=C aromatik halkalar	
	1031	C-O	
	970	Si-O bağı SiO ₂ 'den gelir	
	521	F-O bağı Fe ₂ O ₃ 'den kaynaklanır.	
Manyetik bambu bazlı aktif karbon	3452,71	O-H gerilim titreşimi	(Yang vd., 2023)
	1637,98	C=O	
	1528,68	C=C, C-H ve N-H bükülmesini temsil eder.	
	1528,68	C-H veya N-H	
	1391,47	-CH ₂ bükülme titreşimi	
	560,54	Fe-O gerilme titreşimi	
Hindistan cevizi kabuğundan elde edilen manyetik aktif karbon	3380	Hidroksil gruplarının O-H gerilmeleri	(Hao vd., 2018)
	1630-1400	Büyük bir yapıdaki halka titreşimine ve aromatik halka yapısındaki C=O bağlarına atfedilmiştir.	
	1000	C-O-C	
	1270	Manyetik karbon yapısındaki fenol yapısının -OH gerilmesine atfedildi.	
	560	Manyetit yapısındaki tetrahedral ve octahedral bölgelerdeki Fe-O gerilme titreşimine atfedilir.	
Kiraz defnesi taşından manyetik aktif karbon eldesi	3436	Yüzeydeki hidroksil gruplarının O-H bağ gerilmelerine atfedilmiştir.	(Yıldız vd., 2022)
	2923-2853	Asimetrik ve simetrik C-H bağlarına atfedilmiştir.	
	1635-1384	Aromatik C=C bağları ve alifatik C-H bağlarına atfedilmiştir.	
	560	Manyetit nanopartiküllerinin Fe-O bağ titreşimine atfedilmiştir.	

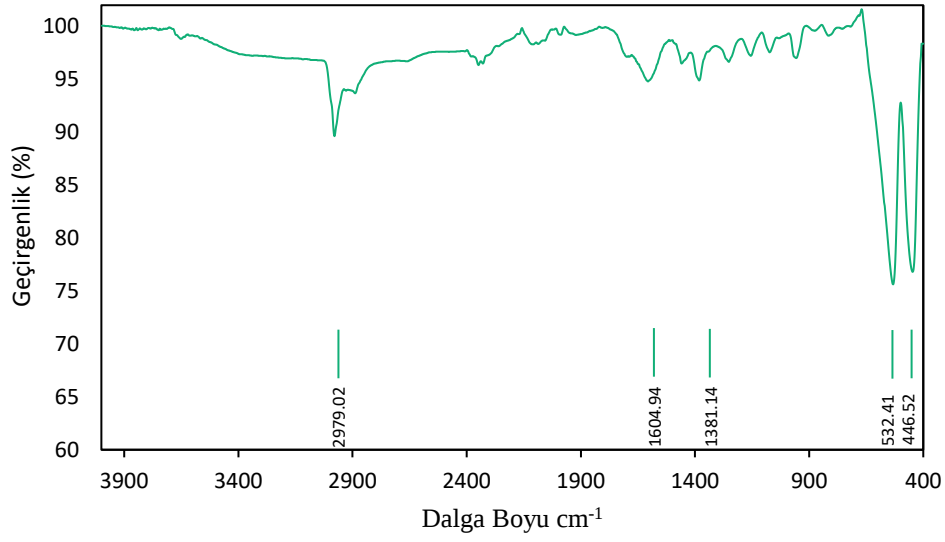
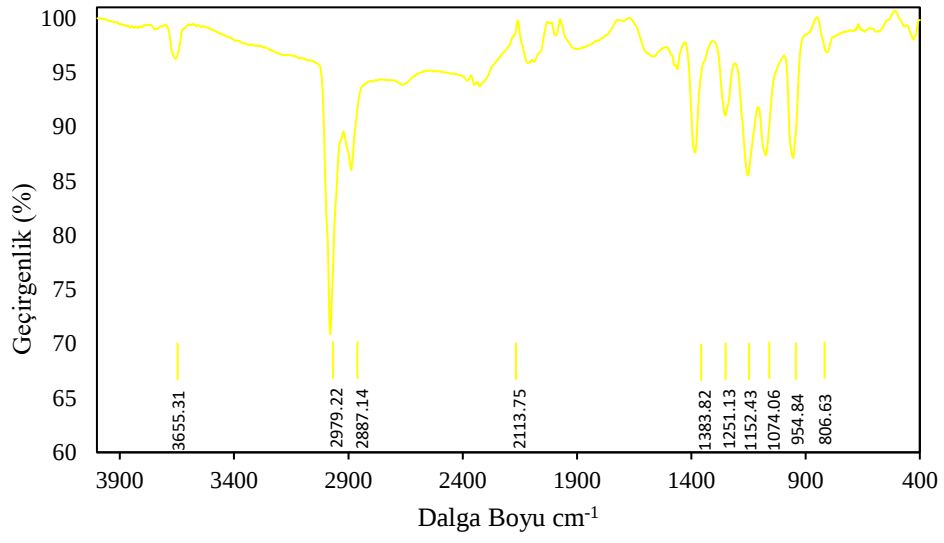
Şekil 40'da MAC-1 ve MAC-2, şekil 41'de MAC-3 ve MAC-4, şekil 42'de MAC-5 ve MAC-6, şekil 43'de MAC-7 ve MAC-8, şekil 44'de MAC-9 ve MAC-10, şekil 45'de MAC-9 ve MAC-10, şekil 46'da MAC-11 ve MAC-12, şekil 47'de MAC-13 ve MAC-14, şekil 48'de MAC-15 ve MAC-16 için FT-IR analiz sonuçlarına yer verilmiştir.



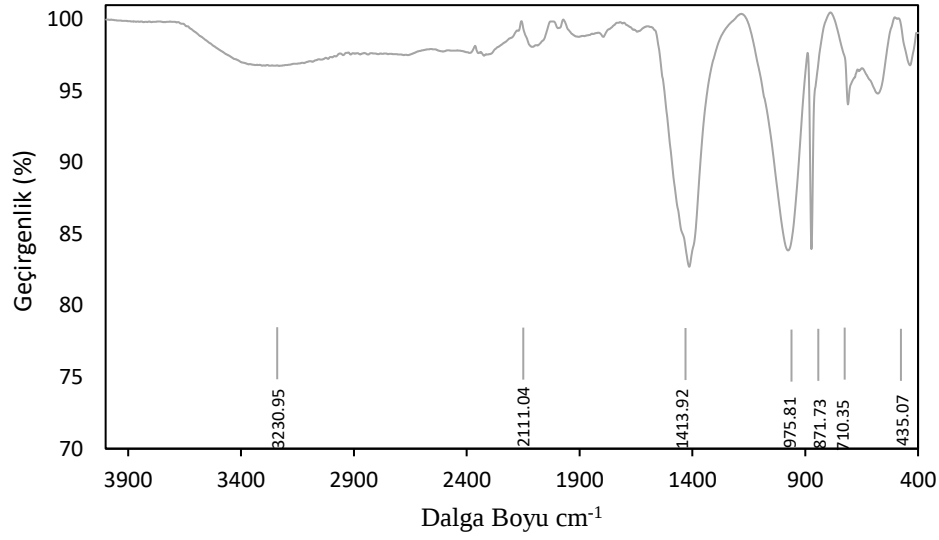
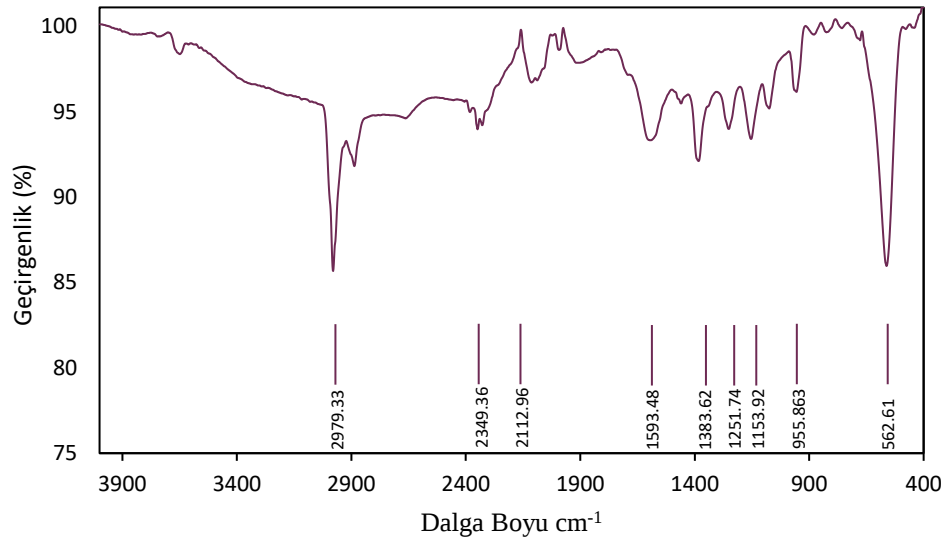
Şekil 40. MAC-1 ve MAC-2 için FT-IR analiz sonuçları (a: MAC-1; b: MAC-2).



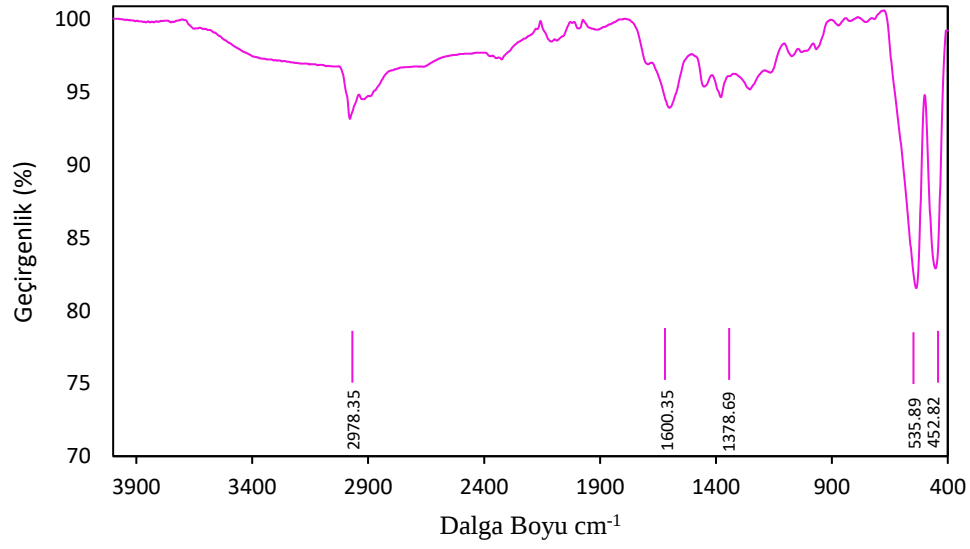
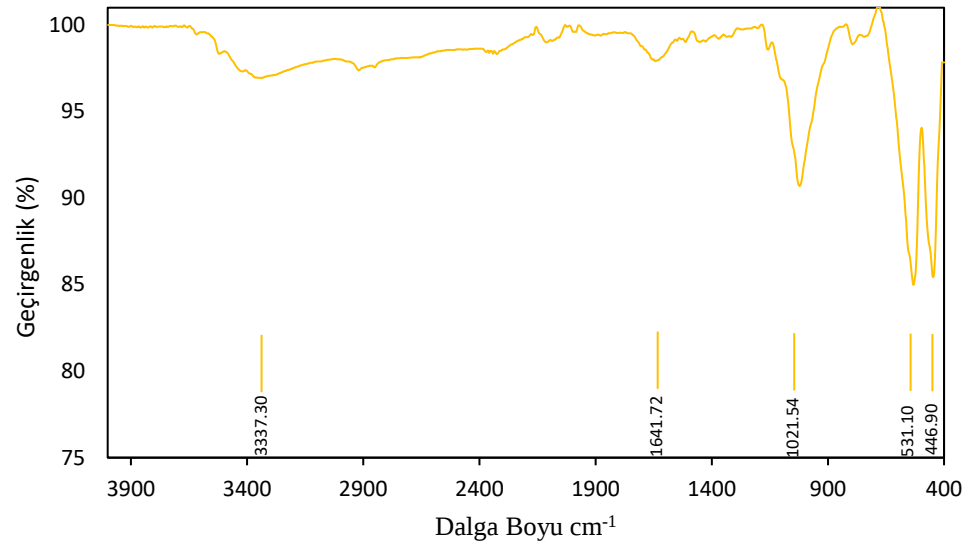
Şekil 41. MAC-3 ve MAC-4 için FT-IR analiz sonuçları (a: MAC-3; b: MAC-4).



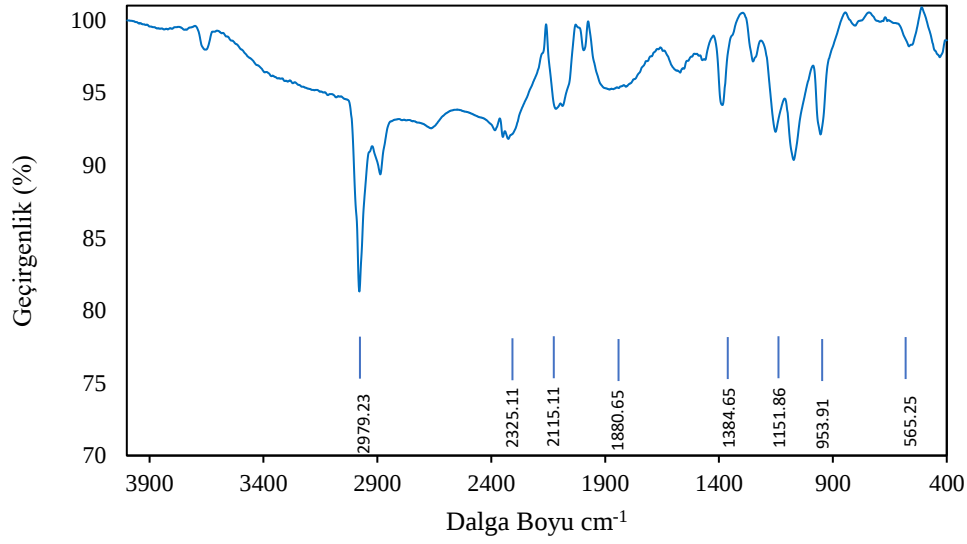
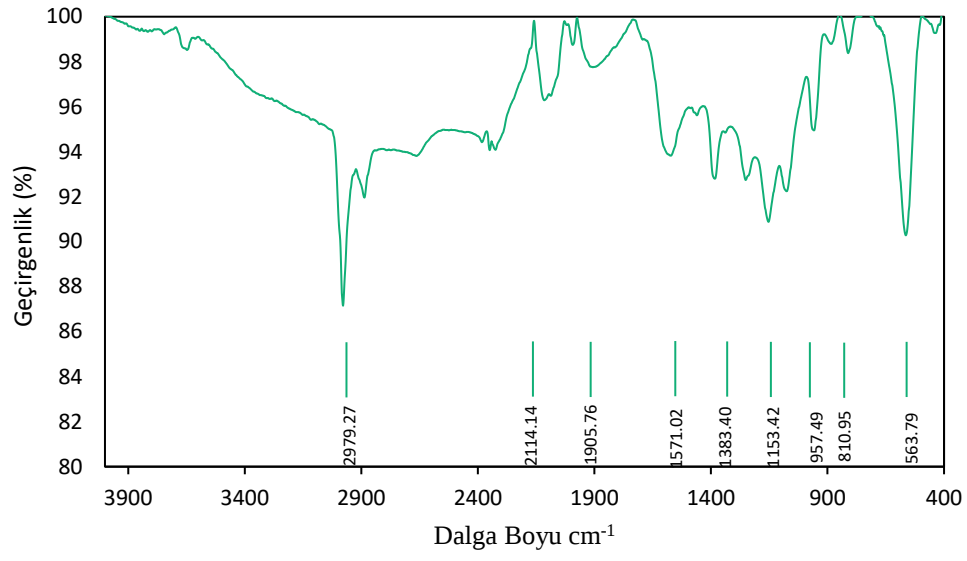
Şekil 42. MAC-5 ve MAC-6 için FT-IR analiz sonuçları (a: MAC-5; b: MAC-6).



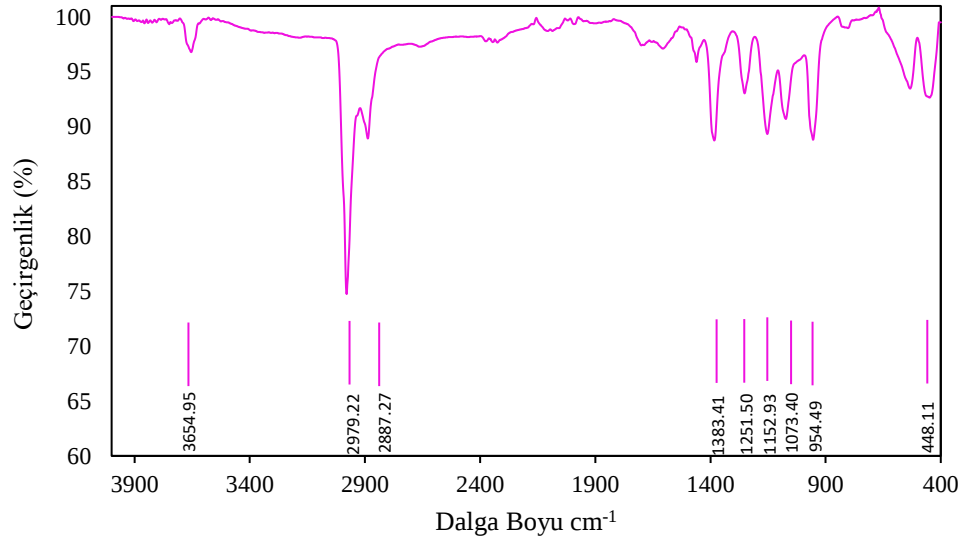
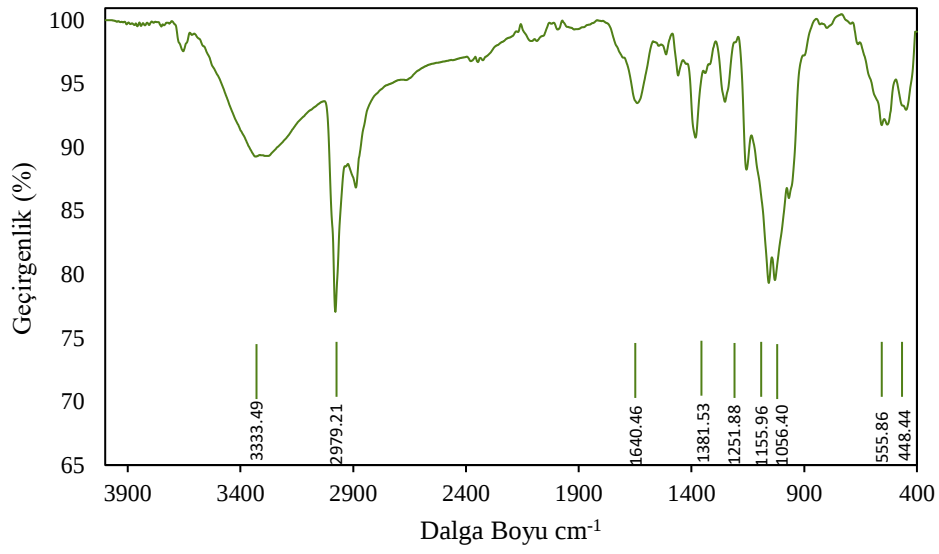
Şekil 43. MAC-7 ve MAC-8 için FT-IR analiz sonuçları (a: MAC-7; b: MAC-8).



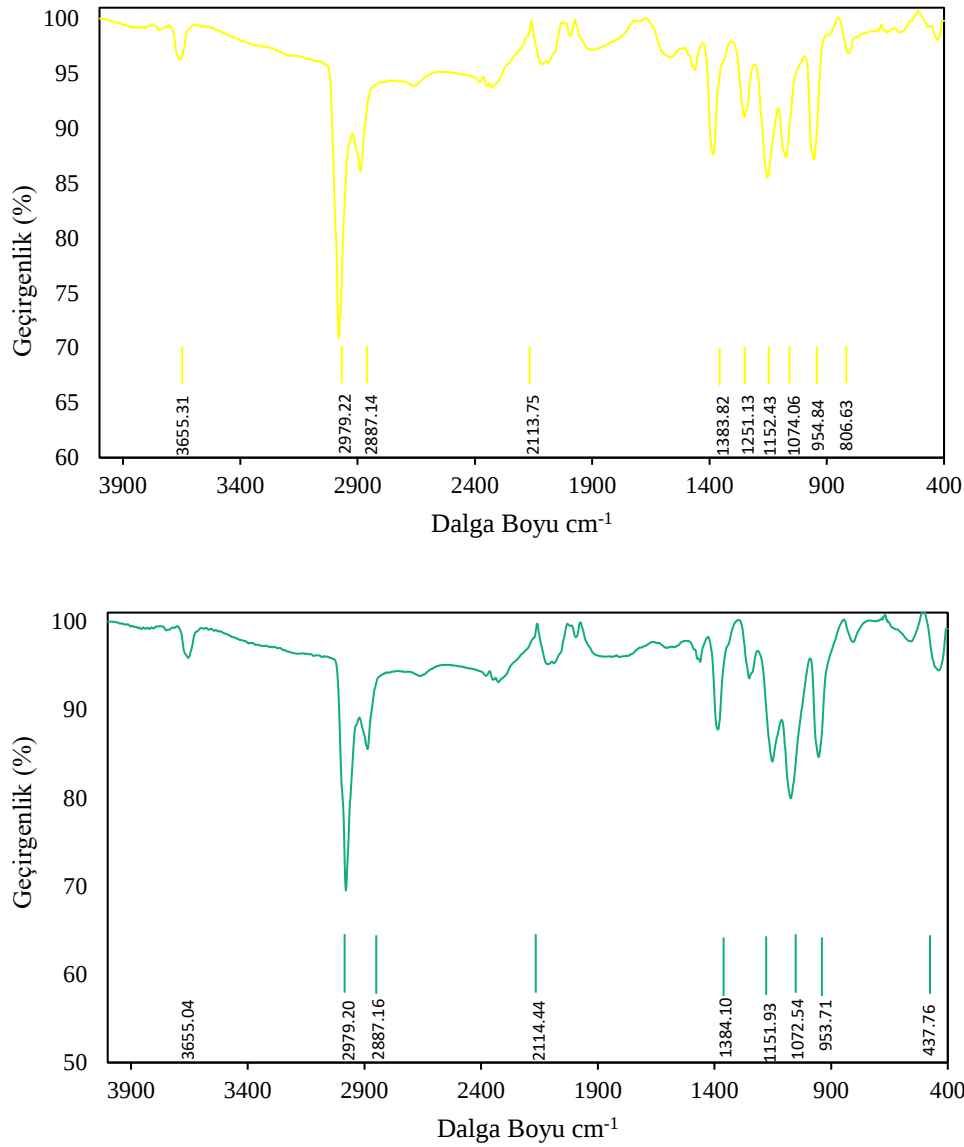
Şekil 44. MAC-9 ve MAC-10 için FT-IR analiz sonuçları (a: MAC-9; b: MAC-10).



Şekil 45. MAC-11 ve MAC-12 için FT-IR analiz sonuçları (a: MAC-11; b: MAC-12).



Şekil 46. MAC-13 ve MAC-14 için FT-IR analiz sonuçları (a: MAC-13; b: MAC-14).



Şekil 47. MAC-15 ve MAC-16 için FT-IR analiz sonuçları (a: MAC-15; b: MAC-16).

4.10. MAC DSC Analiz Sonuçları

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) analizinin temel uygulama alanları ekzotermik ve endotermik ayrışma gibi faz değişimleri üzerindeki çalışmaları içermektedir ve faz ve hal değişimi ısısı, faz değişimi sıcaklığı, öz ısı ve tepkime ısısı gibi termal değişikliklerin ölçümünde kullanılmaktadır. DSC analizi esasında, incelenen numuneye ait bir fiziksel özelliğin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçmek veya bir tepkimede soğurulan ya da açığa çıkan ısıнын izlendiği yöntemleri içeren bir analiz tekniğidir (İbiş, 2020). Şekil 48’de

MAC-1,MAC-2, MAC-3 ve MAC-4 İÇİN DSC analiz sonuçları verilmiştir. Şekil 48.a’da 100°C civarında endotermik pik görülmektedir. bu pik malzemenin neminden uzaklaştığını su kaybettiğini göstermektedir. 200°C civarındaki küçük pik de endotermik olup faz geçişini veya bir erime olayını göstermektedir. 300°C’de gözlemlenen ekzotermik pik ise malzemenin kristalleşme sıcaklığını veya reaksiyonun başladığını ifade etmektedir. 300°C’den sonra stabil gittiği ve herhangi bir termal olayın gerçekleşmediği görülmektedir.

Şekil 49’da MAC-5, MAC-6, MAC-7 ve MAC-8 için DSC analiz sonuçları verilmiştir. Burada ise sıcaklık artışı ile oluşan kristalleşme buharlaşma ve faz değişimi gibi termal olayların net bir şekilde gözlemlenmemektedir. 100°C civarında hafif oluşan dalgalanma nemin uzaklaştırıldığını kalan eğrinin stabil gitmesi ise herhangi bir termon olayın gerçekleşmediğini göstermektedir.

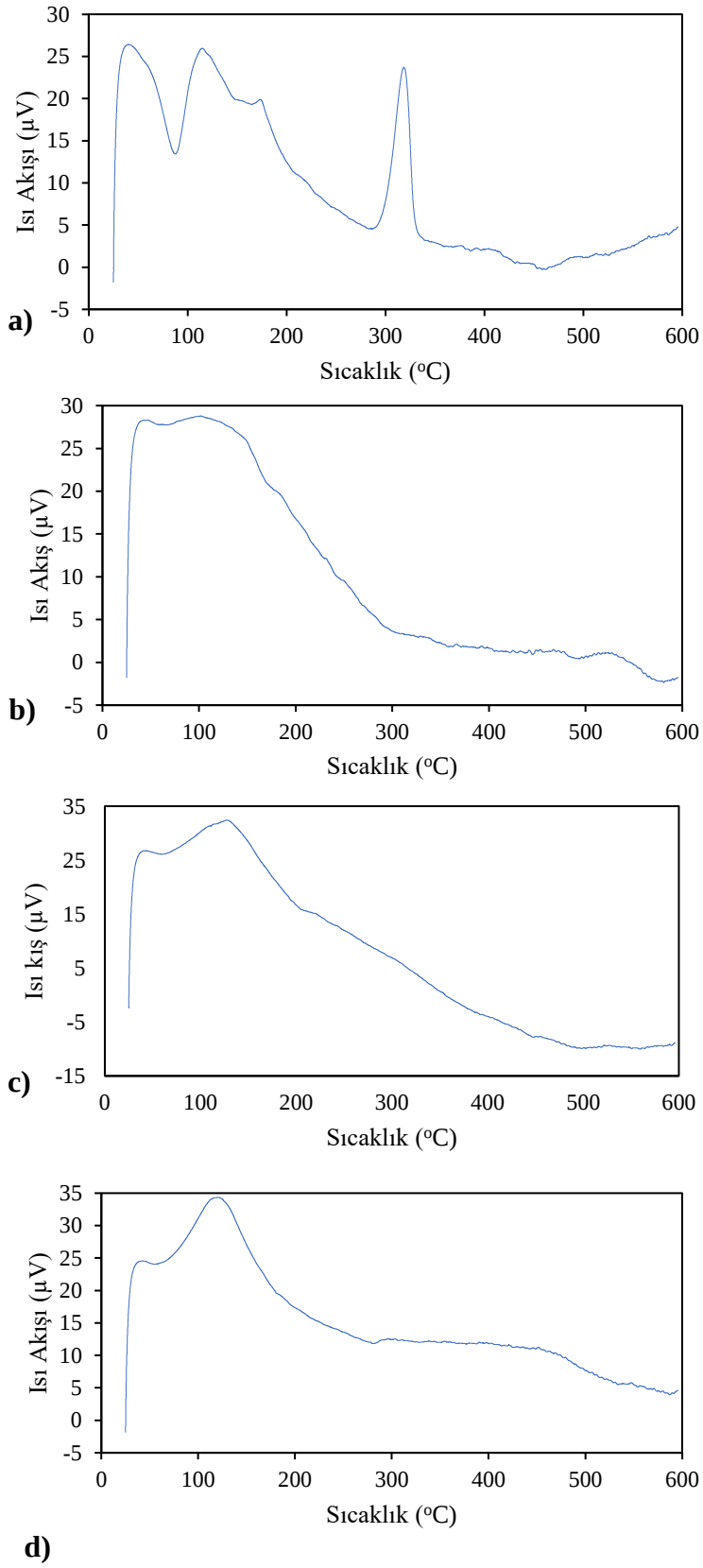
Şekil 50’de MAC-9, MAC-10, MAC-11 ve MAC-12 DSC analiz sonuçları verilmiştir. 100°C de görülen endotermik ilk pik uçucu bileşen olarak nemin uzaklaştığını göstermektedir. Şekil 50.a’da 300°C de oluşan ekzotermik pik ise reaksiyonun başladığını enerji salarak kararlı hale geçmeye başladığını göstermektedir. Şekil 50.b,c,d’de görülen 400°C ye kadar grafiğin azalması malzemenin termal olarak kararlı hale geçmesine işaret eder.

Şekil 51’de MAC-13, MAC-14, MAC-15 ve MAC-16 DSC analiz sonuçları verilmiştir önceki grafiklerdeki kadar keskin olmasada buharlaşma meydana gelen endotermik pik gözlemlenmektedir. 300°C deki ekzotermik pik malzemenin kristallenmeye başladığını göstermektedir. Diğer üç grafikte ise endotermik pik gözlenmemekte ve termal kararlılık oldukça güçlü olduğu için grafik yavaş bir eğimle azalmaktadır. Endotermik pikin gözlemlenmemesi başlangıçta kullanılan karışımın miktarına bağlı olan nemle alakalı olduğunu söyleyebiliriz.

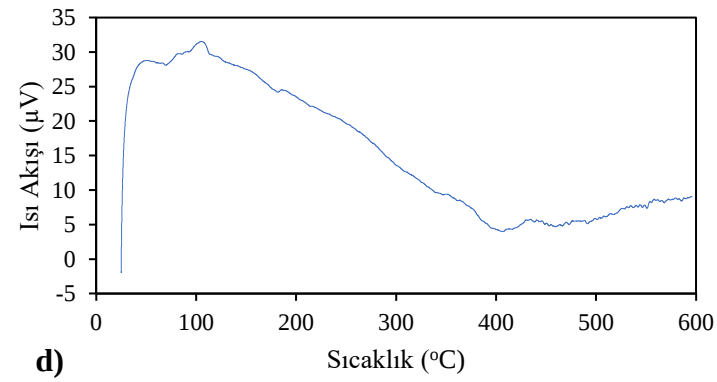
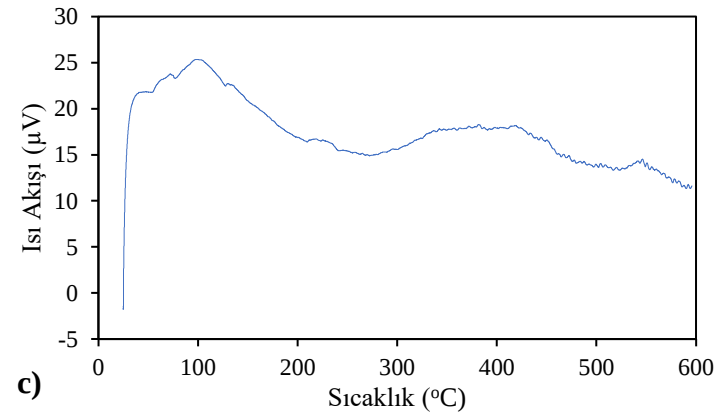
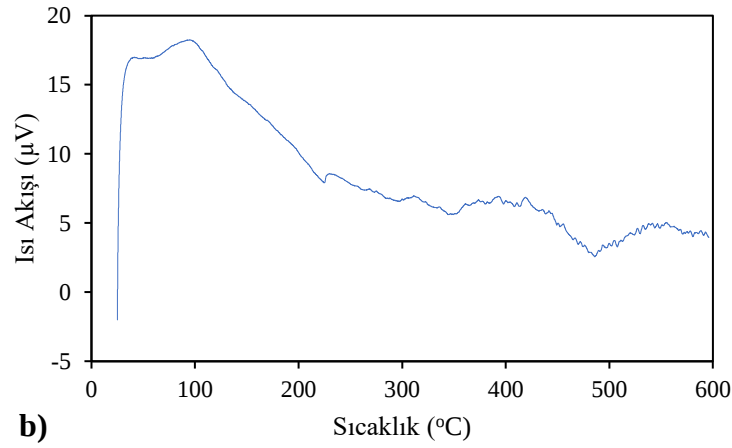
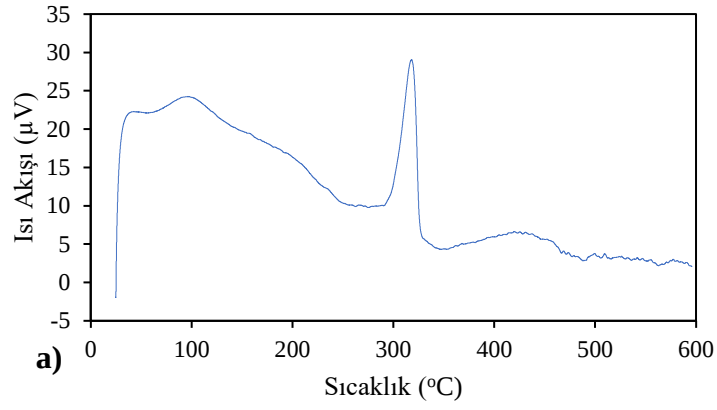
Genel olarak tüm grafikleri değerlendirecek olursak 200°C de piroliz sıcaklığı olan deneyler dışında ekzotermik pik gözlemlenmemektedir. Ekzotermik pikin 300°C de gözlemlenmesinin sebebi 200°Cde gerçekleştirilmeye çalışılan aktivasyon sıcaklığının

yeterli gelmemesi ve aktivasyon işlemi sonucunda malzemenin içerisinde tam karbonize olmamış parçaların bulunmasından ve 200°C nin üstünde bir sıcaklığa çıkıldığı zaman termal olarak bozunmasından yada oksidasyona uğramasından kaynaklanmaktadır. Ancak endotermik pik 200°C de yapılan aktivasyonlarda 100°C de belirgin bir şekilde görülmektedir. Bunun sebebi olarak yüzeye adsorbe olmuş su ve uçucu bileşenler buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. 400, 600 ve 800°C de yapılan deneylerde gözlemlenen yavaş azalma termal kararlılığın devam ettiğini göstermektedir.

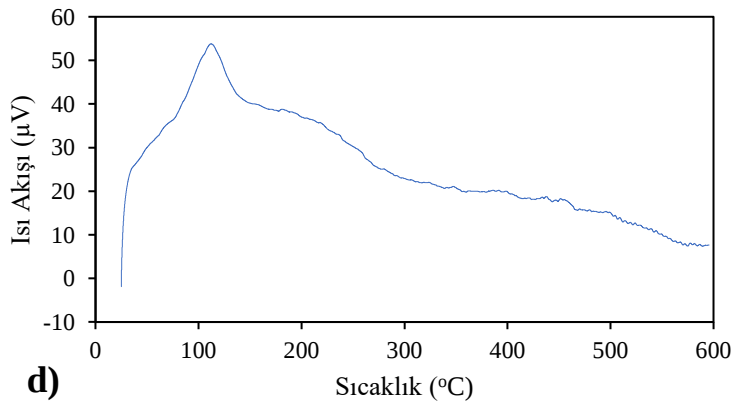
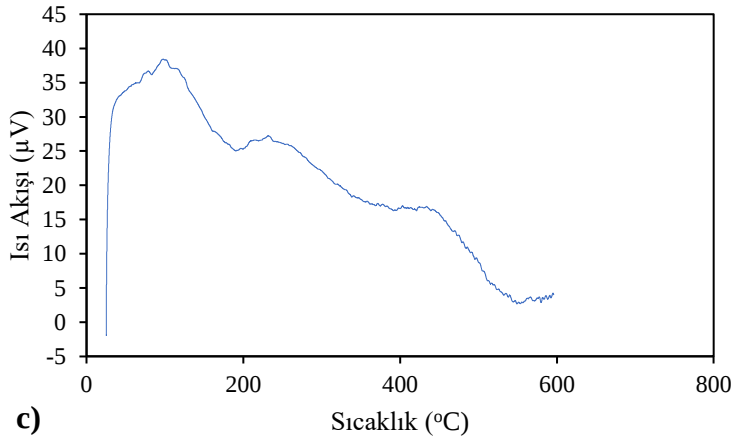
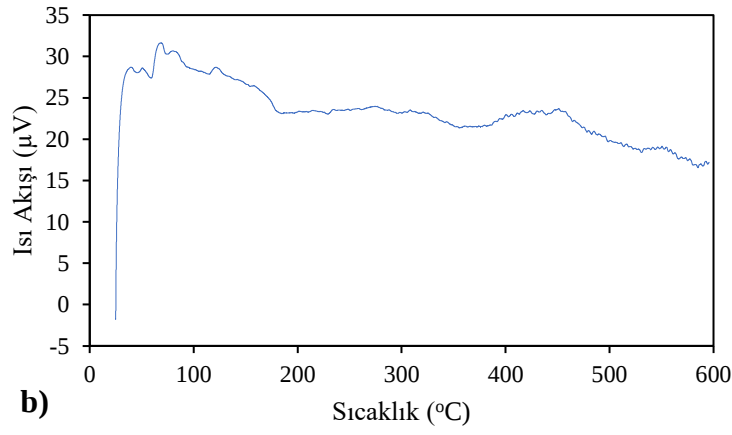
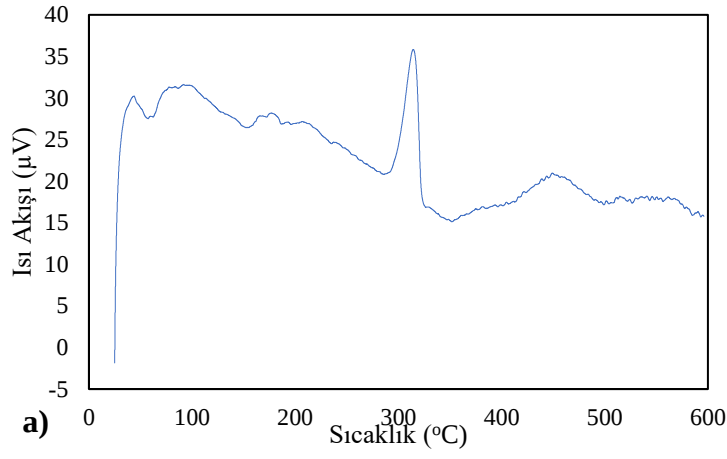




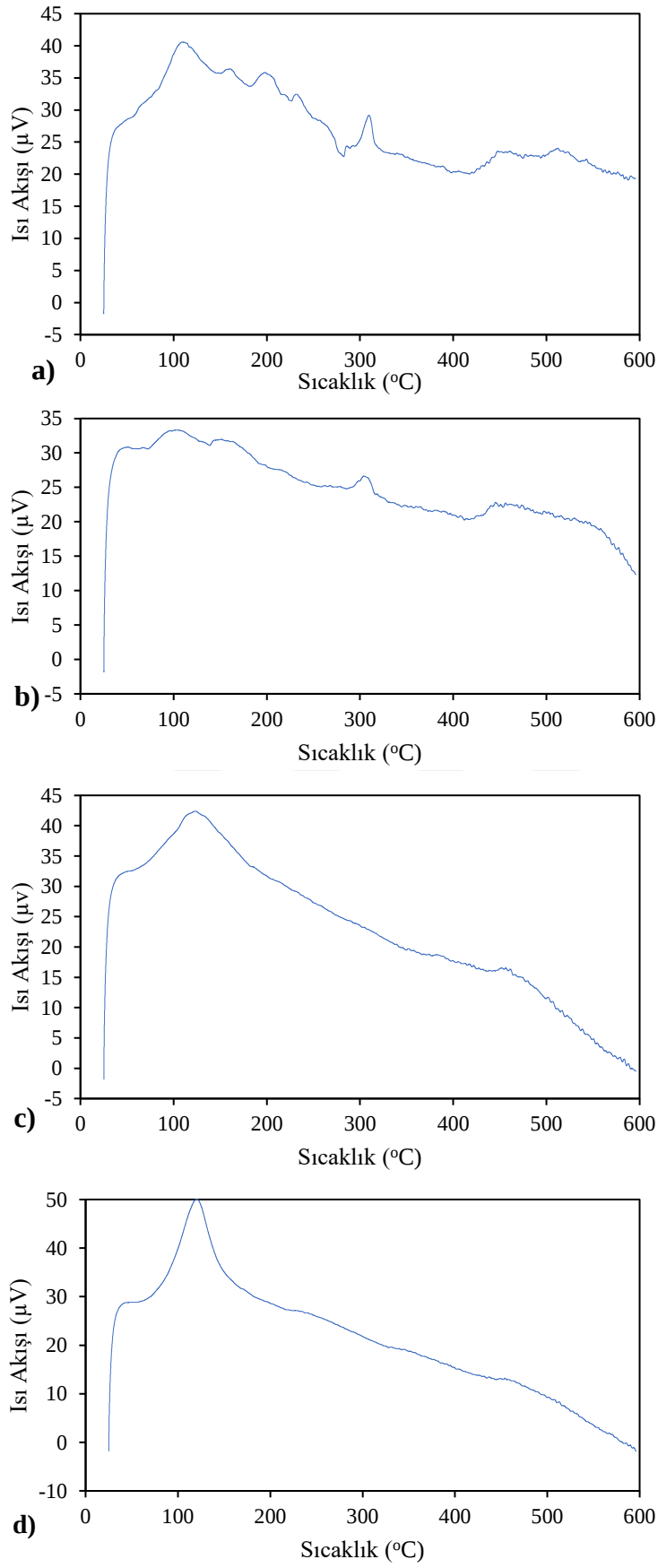
Şekil 48. MAC-1, MAC-2, MAC-3 ve MAC-4 için DSC analiz sonuçları.



Şekil 49. MAC 5, MAC-6, MAC-7 ve MAC-8 için DSC analiz sonuçları



Şekil 50. MAC-9, MAC-10, MAC-11 ve MAC-12 için DSC analiz sonuçları.



Şekil 51. MAC-13, MAC-14 , MAC-15 ve MAC-16 için DSC analiz sonuçları.

Genel olarak tüm grafikleri değerlendirecek olursak 200°C de piroliz sıcaklığı olan deneyler dışında ekzotermik pik gözlemlenmemektedir. Ekzotermik pikin 300°C de gözlemlenmesinin sebebi 200°Cde gerçekleştirilmeye çalışılan aktivasyon sıcaklığının yeterli gelmemesi ve aktivasyon işlemi sonucunda malzemenin içerisinde tam karbonize olmamış parçaların bulunmasından ve 200°C'nin üstünde bir sıcaklığa çıkıldığı zaman termal olarak bozunmasından ya da oksidasyona uğramasından kaynaklanmaktadır. Ancak endotermik pik 200°C de yapılan aktivasyonlarda 100°C de belirgin bir şekilde görülmektedir. Bunun sebebi olarak yüzeye adsorbe olmuş su ve uçucu bileşenler buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. 400, 600 ve 800°C de yapılan deneylerde gözlemlenen yavaş azalma termal kararlılığın devam ettiğini göstermektedir.

4.11. MAC VSM Ve XRD Analiz Sonuçları

Elde edilen manyetik aktif karbonun (MAC-16) VSM ve XRD analizleri şekil 52'de verilmiştir. Şekil 52.a'da MAC-16 için VSM analiz sonucu verilmiştir. VSM analizi sonucunda MAC'de 46,11 emu/g maksimum manyetizasyon sonucu elde edilmiştir. Şekilde kalıntı manyetizasyon veya koersivite olarak da bilinen tipik bir S histerizis döngüsü görülmektedir (M. Ahmadi vd., 2017). Bu MAC'ın süperpar manyetik olduğunu göstermektedir. Histerizis döngüsünü partikül boyutu gibi çeşitli faktörler etki etmektedir (Kahani vd., 2007). Mıknatıslanma değerinin artmasında manyetik parçacıklarının yüzeye güçlü olarak bağlanması gerektirmektedir. Bu nedenle Ms değerinin büyük olması manyetizmadaki artışa atfedilir. Manyetik parçacıklar için boyut, manyetik özellikler üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Parçacıkların, alan duvarlarının hareketinden kaynaklanan manyetizasyonun ortadan kalkması ile zorlayıcı kuvvetin arttığı raporlanmıştır. Bu nedenle kritik yarıçapın altında kalan parçacıkların tek alanlı bir yapı oluşturduğu ifade edilmiştir (Briceño vd., 2014). Burada manyetizasyona parçacık boyutunun etkisinin oldukça büyük olduğu görülmektedir. Bu nedenle literatürde çalışılan manyetik adsorbentlerin VCM analizi sonucunda elde edilen Ms değerleri incelenmiştir. Tablo 25'de bu değerler özetlenmiştir.

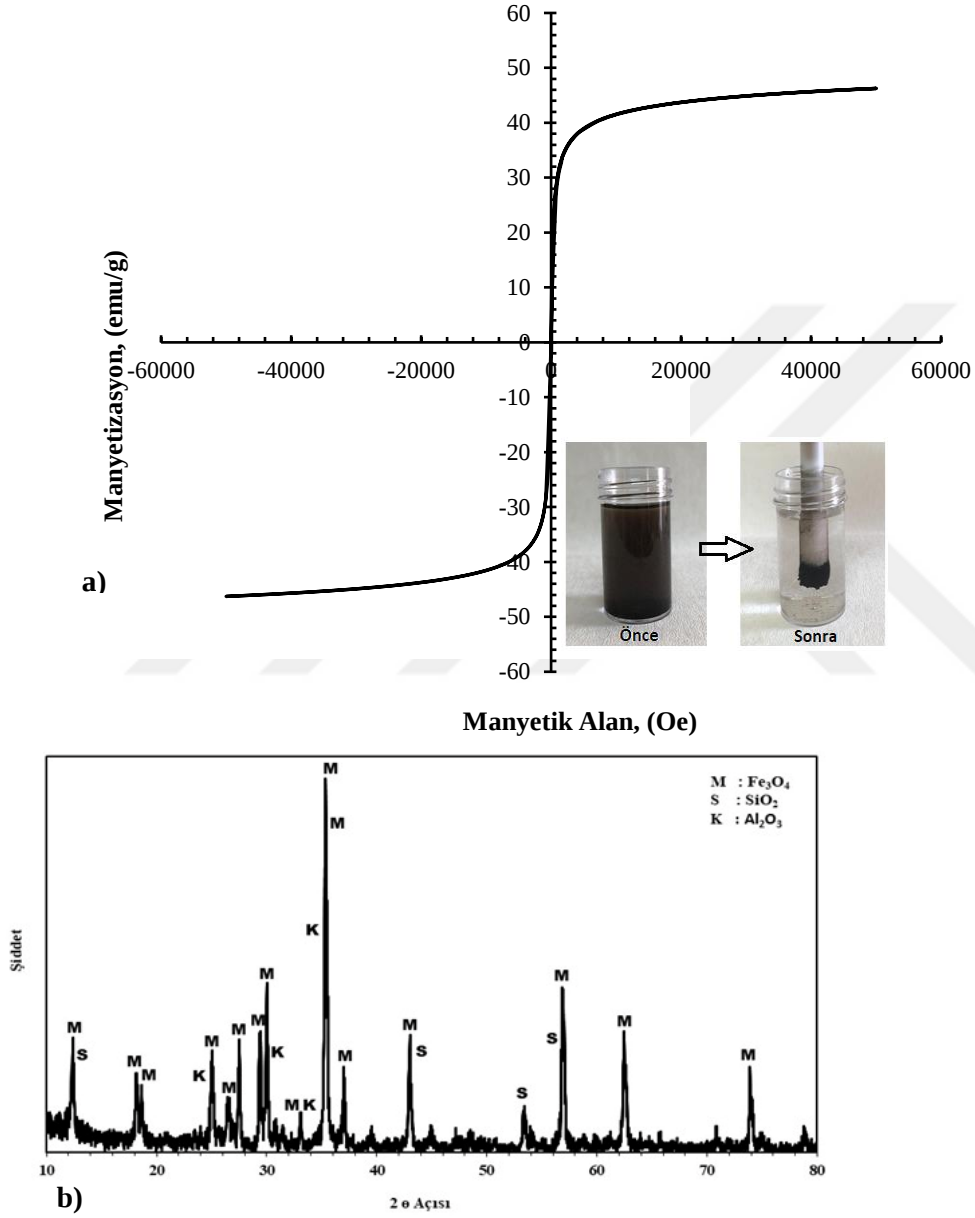
Tablo 25.

Literatürde çalışılan manyetik adsorbentlerin manyetizasyon değerleri.

No:	Adsorbentin Adı	Manyetizasyon değeri, Ms (emu/g)	Kaynaklar	No:	Adsorbentin Adı	Manyetizasyon değeri, Ms (emu/g)	Kaynaklar
1	M1	50,27	(Kahani vd., 2007)	23	MnFe ₂ O ₄ /aktif karbon (1:2)	4,1	(Shao vd., 2012)
2	M2	72,20		24	MnFe ₂ O ₄ /aktif karbon (1:1,5)	10,5	
3	MAC ₁	28,33		25	MnFe ₂ O ₄ /aktif karbon (1:1)	22,2	
4	MAC ₂	15,45	(Briceño vd., 2014)	26	Fe ₃ O ₄	22,6	(Yu vd., 2021)
5	NiFe ₂ O ₄	1,97		27	PAC-1-1	13,7	
6	NiFe ₂ O ₄ 500	61,80		28	PAC-1-2	3,8	
7	NiFe ₂ O ₄ /AC	66,10	(Kazak, 2021a)	29	PAC-1-3	4,8	
8	MAC-500	3,9		30	MnFe ₂ O ₄	77,2	
9	MAC-750	15,4		31	PAC-2-1	72,6	
10	MAC-1000	17	(de Oliveira Pereira vd., 2019)	32	PAC-2-2	33,9	
11	20Ti/Fe/Ac	5,8		33	PAC-2-3	27,2	(C. Fan vd., 2019)
12	γ -Fe ₂ O ₃	40,23		34	MAC	0,13	
13	γ -Fe ₂ O ₃ /AC (1:5)	2,21	(Ao vd., 2008)	35	MBAC	12,4	(Y. Liu vd., 2019)
14	γ -Fe ₂ O ₃ /AC (1:7)	1,22		36	MZF	3,96	(B. B. Zhang vd., 2015)
15	MACs	15,02	(S. Gao vd., 2016)	37	MDBAC	0,35	(F. Yang vd., 2023)
16	MPSAC-750-1,5	5,61	(S. Zhang vd., 2015)	38	LMAC	35,63	(Q. Wu vd., 2020)
17	MPSAC-800-1	8,64		39	AC/Fe ₃ O ₄	28,5	(Yıldız vd., 2022)
18	MACC (298 K)	1,95	(Wan vd., 2014)	40	Saf kobalt ferrit	26,3	(Gonçalves Júnior vd., 2022)
19	MACC (343K)	9,90		41	MAC	15,0	
20	MACC (423K)	14,76	(X. Zhang, Ou, vd., 2021)				
21	MAC-1	58,94					
22	MAC-2	7,0					

XRD analizi 25°C’de 10 ila 80° arasındaki 2 θ aralığında gerçekleştirilmiştir. MAC-16 için uygulanan XRD analizinde, karbon amorf yapısındaki karakteristik yansımasına ait olan 2 θ =25°C’de birçok tepe noktası görülmektedir. MAC yüzeyinde geniş bir aralıkta ve birden fazla noktada saf manyetitin yüzeye başarılı bir şekilde emprenye edildiği

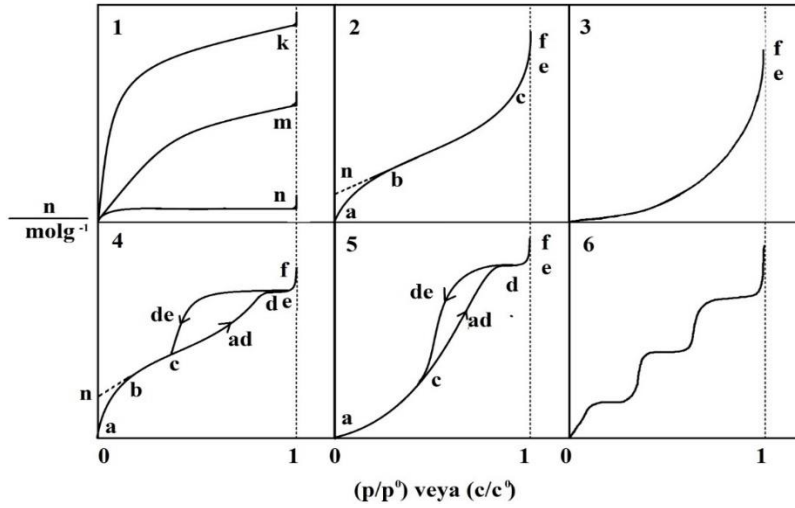
gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda yüzeyde ayrıca kırmızı çamur kaynaklı olduğu düşünülen silisyum dioksit (SiO_2) ve alüminyum dioksit (Al_2O_3) rastlanılmıştır.



Şekil 52. a) MAC'in VSM sonuçları. b) MAC'in XRD sonuçları.

4.12. MAC N₂ Adsorpsiyon Desorpsiyon Sonuçları

Deneysel yollarla belirlenen adsorpsiyon izoterm eğrileri birbirlerine çok benzemekle birlikte hepsi farklı anlamlara gelmektedir. Toplamda 7 tip izoterm eğrisi elde edilmektedir (şekil 53). Her biri adsorpsiyon mekanizmasını anlamlandırmada birbirinden farklı anlamalara gelmektedir. BET N₂ adsorpsiyon izotermi genellikle buhar fazın buharlaşmasına dayanan adsorpsiyon türlerini açıklamada kullanılmaktadır. Bağlı basınca (P/P_0) ya da Bağlı denge eğrisine (C/C_0) karşı birim adsorban başına adsorplanan madde miktarının çizilmesi ile elde edilmektedir (Kayman, 2009; Sipahi, 2019).

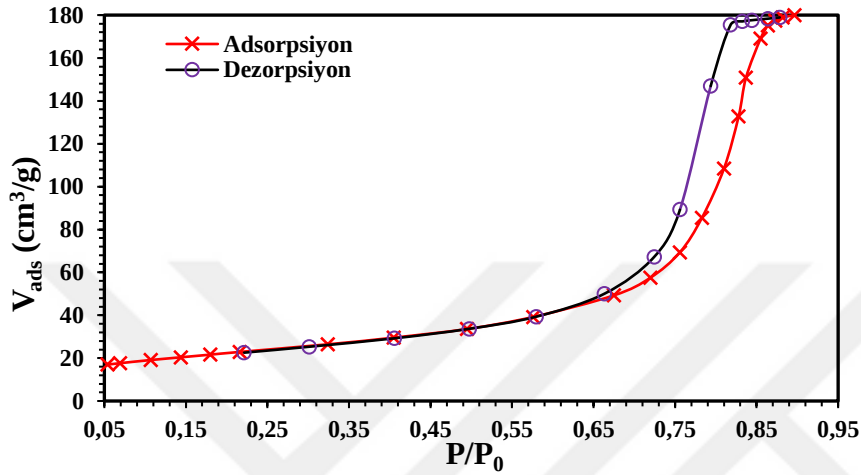


Şekil 53. İzoterm tipleri (Günhan, 2006)

Tip bir eğrisi mikrogözenekli adsorbentler için kullanılmaktadır. Bu tip izotermde adsorpsiyonun tek tabakada Langmuir izotermine uygun olarak gerçekleştiği varsayılmaktadır. Tip II izotermi ise tip I'e benzerdir ancak hem tek tabaka hem de çok tabakada adsorpsiyonun gerçekleştiğini varsayar. Tip II izoterminde adsorpsiyon çok tabakada fiziksel adsorpsiyonu gerçekleştirmektedir.

Manyetik aktif karbon için nitrojen adsorpsiyon izotermi şekil 54'de verilmiştir. Burada N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi incelendiğinde Tip-VI izotermi ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Sonuçlar MAC-16'nın kimyasal aktivasyon sonrasında $405,4 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına sahipken AC $820,3 \text{ m}^2/\text{g}$ spesifik yüzey alanına sahip olduğu tespit edilmiştir. Briceño ve arkadaşları elde ettikleri aktif karbonun $842,4 \text{ m}^2/\text{g}$ BET yüzey alanı ile tip I izotermine uyduğunu bildirmişlerdir (Briceño vd., 2014).



Şekil 54. Optimize edilmiş 16 nolu örnek bet yüzey alanından elde edilen izoterm.

4.13. Piroliz Çalışmaları Sonucu Aktif Karbon/Manyetik Karbon Eldesi

Kırmızı çamur ile lignoselülozik atığın ko-pirolizinden elde edilen manyetik aktif karbon ile aktif karbonun birbirinden farklarına bu kısımda yer verilmiştir. Tablo 26'da aktif karbonun elementel analizi verilmiştir. Elde edilen aktif karbon ve manyetik aktif karbon karşılaştırıldığında AC'in karbon ve heteroatom içeriğinin daha yüksek olduğu gözlemlendi. Aktif karbonun toplamda $1,57 \text{ mes/g}$ heteroatom içeriğine sahipken manyetik aktif karbon $1,548 \text{ mes/g}$ 'dır. Bunun nedeni aktif karbon eldesinde 10 gram biyokütle kullanılırken manyetik aktif karbon eldesinde 5 gram biyokütleden faydalanılması olduğu düşünülmektedir.

Tablo 26.

Aktif karbonun elementel analizi (15°C/dk; 800 °C piroliz sıcaklığı; 2 st piroliz süresi; 4 L/dk N₂ akış hızı; AC için 0/10/5 g sırasıyla KÇ, biyokütle ve potasyum karbonat).

Deney No	Elementel Analiz, (%)					Fonksiyonel gruplar ^(****) (meş/g)					Toplam
						Asidik gruplar				Bazik gruplar	
	C	H	N	S	O**	Karboksilik	Fenolik	Laktonik	Toplam		
AC	93,72	4,69	0,94	0,47	0,19	0,669	0,253	0,342	1,264	0,306	1,57

** % Ağırlıkça C,H,N,S değerleri toplamının (100 - %kül) değerinden çıkarılmasıyla hesaplandı.

**** Fonksiyonel grupların tayini: Boehm titrasyonu yöntemine göre yapıldı (Boehm, 1994; Boehm, 2002).

Tablo 27’de AC’nin yüzey özellikleri verilmiştir. AC’nin BET yüzey alanı 820,3 m²/g’dır. MAC-16 ile karşılaştırıldığında, AC’nin bet yüzey alanı neredeyse iki kat daha fazladır. Yüzey alanın büyümesiyle iyot adsorpsiyon testlerinde de artış gözlemlenmiştir. AC için 1041,8 mg/g iyot sayısı hesaplanırken MAC için 514,9 mg/g iyot sayısı hesaplanmıştır. Buradaki büyük farkın yüzey alanından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo 27.

AC’nin yüzey özellikleri.

Deney No	Yüzey alanı (m ² /g)	Toplam por hacmi (cm ³ /g)	Ort. por çapı (Å)	Kül ⁽¹⁾ (%)	Uçucu Madde ⁽²⁾ (%)	Sabit karbon ⁽³⁾ (%)	pH _{zpc} ⁽⁴⁾	İyot Sayısı ⁽⁵⁾ (mg/g)
17	820,3	0.3589	20.1	3,1	11,7	85,2	5.2	1041,8

⁽¹⁾ Kül tayini: ASTM D 2866-94’e göre yapıldı.

⁽²⁾ Uçucu madde tayini: ASTM D 5832-98’e göre yapıldı.

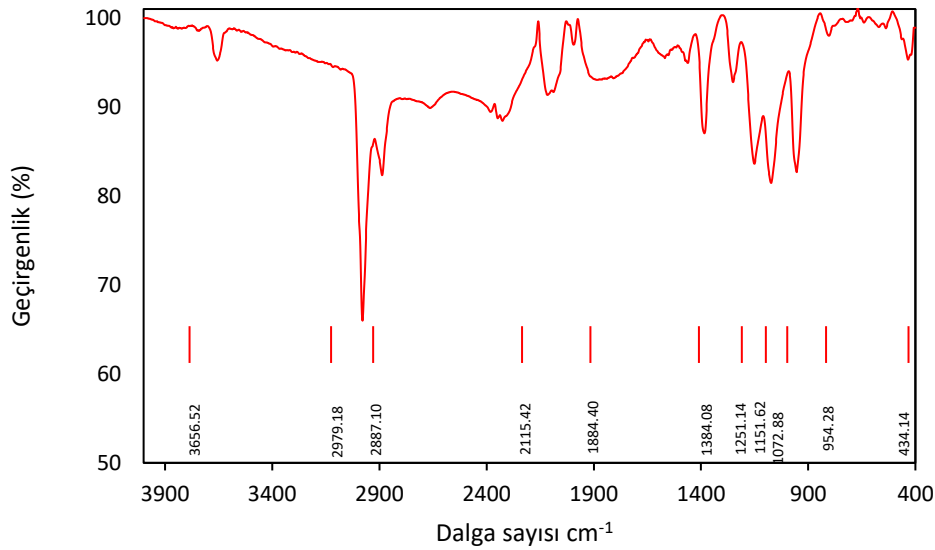
⁽³⁾ Sabit karbon tayini: Kül ve uçucu madde toplamının 100’den çıkarılmasıyla bulundu.

⁽⁴⁾ pH_{zpc} tayini: Aktif karbonların değişik pH’lardaki NaCl çözeltilerinde dengelenmesi ve son karışımlarda pH ölçülmesi ile yapıldı (Rivera-Utrilla ve diğ., 2001; Orfao ve diğ., 2006).

⁽⁵⁾ İyot sayısı tayini: ASTM D 4607’ye göre yapıldı.

Aktif karbonun FT-IR analiz sonuçları şekil 55’de verilmiştir. Elde edilen FT-IR analiz sonuçlarında hem MAC-16 hemde AC için de benzer pik dağılımı gözlemlenmiştir. Şekil 39.d’de MAC için 365,04, 2979,20, 2887,16, 2114,44, 1384,10, 1151,93, 1072,54, 953,71 ve 437,76 olmak üzere 9 adet pik gözlemlenmiştir. Şekil 49’da ise 3655,31, 2979,22,

2887,14, 2113,75, 1383,82, 1251,13, 1151,43, 1074,06, 954,84 ve 806,63 olmak üzere 10 adet pik gözlemlenmiştir. MAC için 3665,04 ve AC için 3655,31'de zayıf bir pik gözlemlenmiştir. 3600-3900 cm^{-1} arasındaki pik dağılımı hidroksil bağlarının O-H gruplarına atfedilir. Bu pik aralığında karbonizasyon sonucunda malzemedeki nemin uzaklaştırılması sonucunda ulaşıldığı düşünülmektedir. MAC ve AC için sırasıyla 2979,20 ve 2979,22 olmak üzere neredeyse aynı değerde keskin pik değerleri gözlemlenmiştir. Bu pik dağılımlar asimetrik ve simetrik C-H bağlarına atfedilmiştir. Burada karbonizasyon sürecinde C-H arasındaki bağ kırılımlarını kanıtlanmıştır. Diğer pik değeri incelendiğinde gene MAC ve AC için neredeyse aynı pik dağılımı gözlemlenmiştir. MAC için 2887,16 olan pik değeri AC için 2887,14 okunmuştur. Burada C-H bağları gözlemlenmiştir. MAC ile AC'nin farklı olduğu nokta, MAC'de kırmızı çamurun ilave edilmesidir Bu bağlamda 437,76 numaralı pikte manyetik aktif karbonun yüzeyindeki manyetitten kaynaklanan Fe-O bağ gerilmeleri mevcuttur.



Şekil 55. Aktif karbon için FT-IR analiz sonuçları.

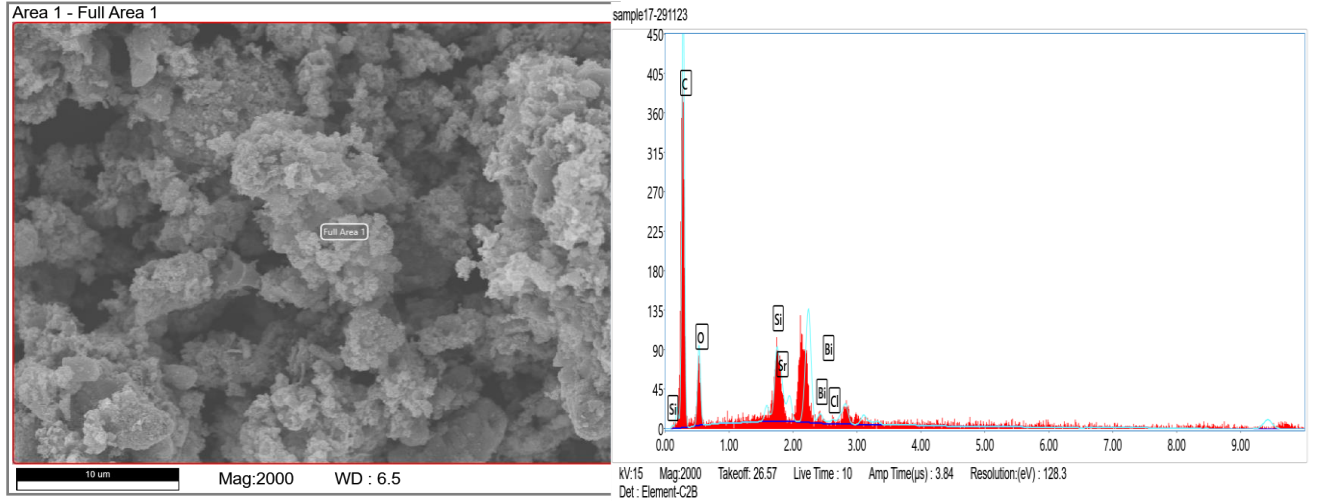
AC için FT-IR yorumlamalarının özeti tablo 28’de verilmiştir.

Tablo 28.

AC için FT-IR pik okumaları.

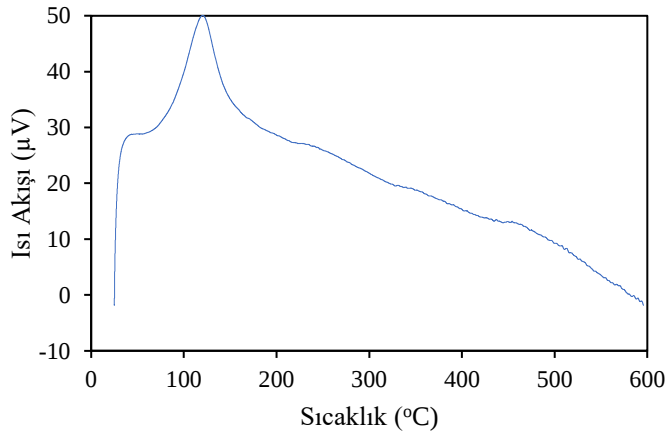
Adsorbent	Okunan Pik (cm ⁻¹)	Yorumlama
AC	3655,31	-OH bağı
	2979,22	Asimetrik ve simetrik C-H bağı
	2887,14	C-H
	2113,75	HOH gerilme titreşimleri
	1383,82	-CH ₂ bükülme titreşimi
	1251,13	Si-O-T asimetrik titreşimleri (SiO ₂)
	1151,43	$\delta(C-H)+\pi(C-H)$
	1074,06	$\gamma C(OH)$
	954,84	$\gamma(CC)$
	806,63	Si-O bağı

Şekil 56’da AC’nin SEM-EDX görüntüsü verilmiştir. Burada yüzey partikül yapısının ve gözeneklerin olduğu görülmektedir. MAC-16 ile kıyaslandığında AC’nin yüzeyinin daha gözenekli olduğu gözlemlenmiştir. Bunun nedeni MAC’in yüzeyinin demir oksitler ile kaplanmış olması olduğu düşünülmektedir. EDX görüntülemelerinde, MAC-16 için yüzeydeki demir elementleri kanıtlanmıştır.



Şekil 56. AC'nin SEM-EDX görüntülemesi.

Şekil 57'de AC için DSC analiz sonucu verilmiştir. MAC 16 ve aktif karbon için yapılan karşılaştırmada termal olarak herhangi bir fark görülmemiştir.



Şekil 57. AC'nin DSC analiz sonucu.

4.14. Azot Akış Hızının MAC Eldesine Etkisi

MAC eldesinde piroliz sırasında azot akış hızının etkisini incelemek adına üç adet deney yürütülmüştür. Deneylerde 4, 8 ve 10 L/dk azot akış hızlarında çalışılmıştır. Elde edilen manyetik aktif karbonlar için elementel analiz sonuçları tablo 29'da verilmiştir.

Sonuçlar incelendiğinde azot akış hızındaki artış manyetik aktif karbonun yüzdesini etkilediği gözlemlenmiştir. MAC-17 için %33,11, MAC-18 için %53,35, MAC-19 için ise %66,22 karbon içeriği gözlemlenmiştir. Diğer yandan her üç malzemenin de benzer fonksiyonel gruplara sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Tablo 29.

Azot akış hızı denemelerinde elementel analiz sonuçları (Boehm, 1994; Boehm, 2002).

Deney No	Elementel Analiz, (%)					Fonksiyonel gruplar ^(****) (meş/g)					
						Asidik gruplar				Bazik gruplar	Toplam
	C	H	N	S	O**	Karboksilik	Fenolik	Laktonik	Toplam		
MAC-18	33,11	1,66	0,66	0,17	64,41	1,0854	0,3807	0,5346	2,0007	0,729	2,7297
MAC-19	53,35	2,67	1,07	0,27	42,65	0,9153	0,243	0,3159	1,4742	0,495	1,9692
MAC-20	66,22	3,31	1,32	0,33	28,81	0,4941	0,2025	0,4212	1,1178	0,342	1,4598

** % Ağırlıkça C, H, N, S değerleri toplamının (100 - %kül) değerinden çıkarılmasıyla hesaplandı.

**** Fonksiyonel grupların tayini: Boehm titrasyonu yöntemine göre yapıldı (Boehm, 1994; Boehm, 2002).

Manyetik aktif karbonların spesifik yüzey alanları değerlendirildiğinde MAC-18, MAC-19 ve MAC-20 için sırasıyla 22,3, 100,9 ve 240,6 m²/g yüzey alanları elde edilmiştir. Burada azot akış hızının 10 L/dk çıkarılmasıyla yüzey alanlarında bir artış gözlemlenmiştir. Aynı zamanda toplam gözenek hacimlerinin de 4 L/dk azot akış hızında 0,0185 iken 10 L/dk azot akış hızında 0,5238 olarak arttığı gözlemlenmiştir. Ek olarak ortalama gözenek çaplarında da bir artış gözlemlenmiştir. Toplam gözenek hacimleri, ortalama gözenek çapı ve yüzey alanları, diğerlerine kıyasla, 10 L/dk akış hızında arttığı gözlemlenmiştir. İyi bir adsorbentin yüksek yüzey alanı ve gözenekliliğe sahip olması beklenmektedir. Bu bağlamda incelendiğinde azot akış hızlarındaki artışın adsorbentin özelliklerini geliştirdiği düşünülmektedir. Tablo 30’da manyetik adsorbentlerin yüzey özellikleri verilmiştir.

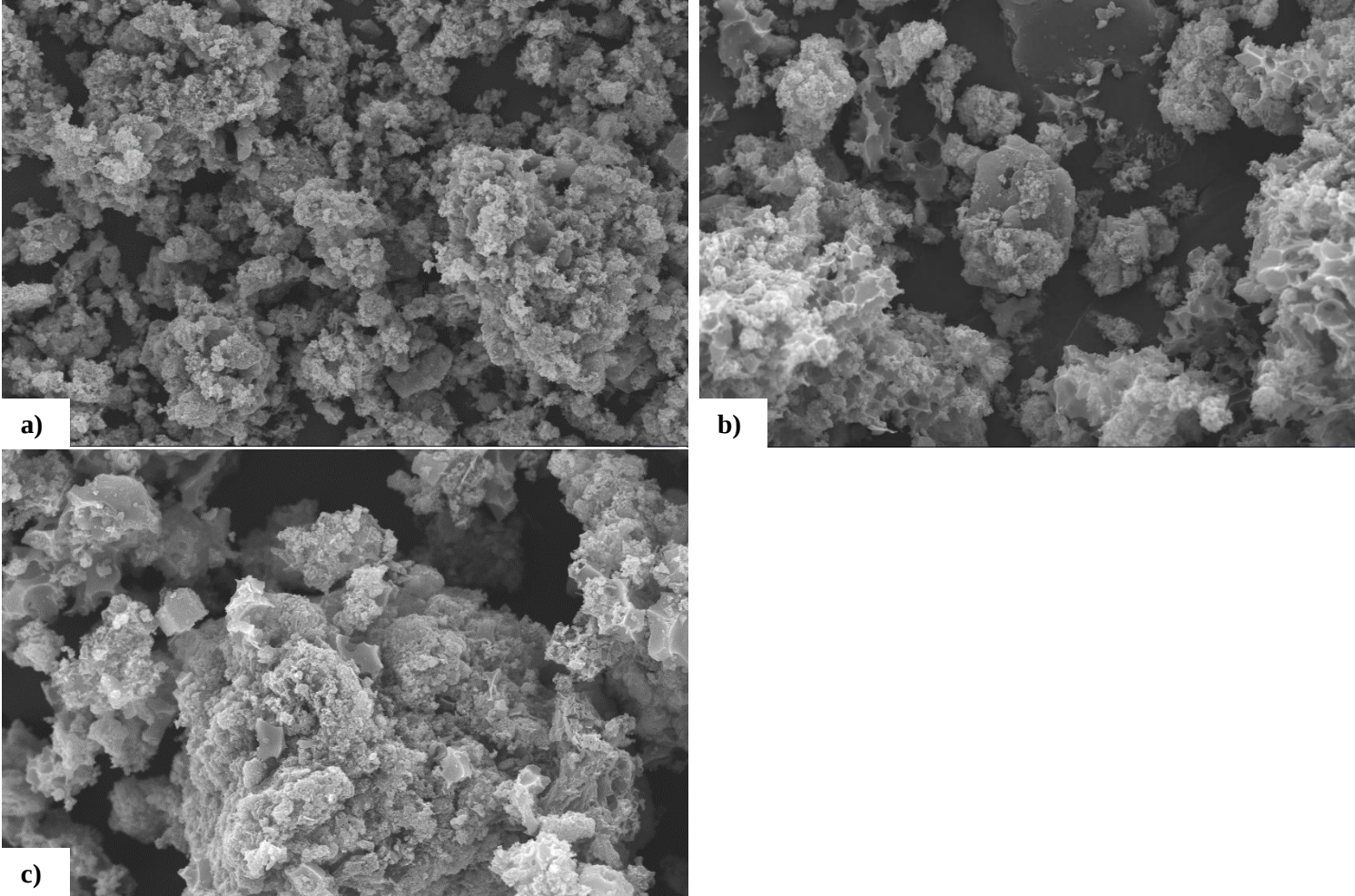
Tablo 30.

Azot akış hızı denemelerinin yüzey özellikleri (Rivera-Utrilla ve diğ., 2001; Orfao ve diğ., 2006).

Deney No	Yüzey alanı (m ² /g)	Toplam gözenek hacmi (cm ³ /g)	Ort. gözenek çapı (Å)	Kül ⁽¹⁾ (%)	Uçucu Madde ⁽²⁾ (%)	Sabit karbon ⁽³⁾ (%)	pH _{zpc} ⁽⁴⁾	İyot Sayısı ⁽⁵⁾ (mg/g)
MAC-18	22,3	0.0185	33.5	8,9	61	30,1	3.1	29,0
MAC-19	100,9	0.2893	29.4	10,2	41,3	48,5	3.5	131,2
MAC-20	240,6	0.5238	26.3	10,4	29,4	60,2	3.9	312,8

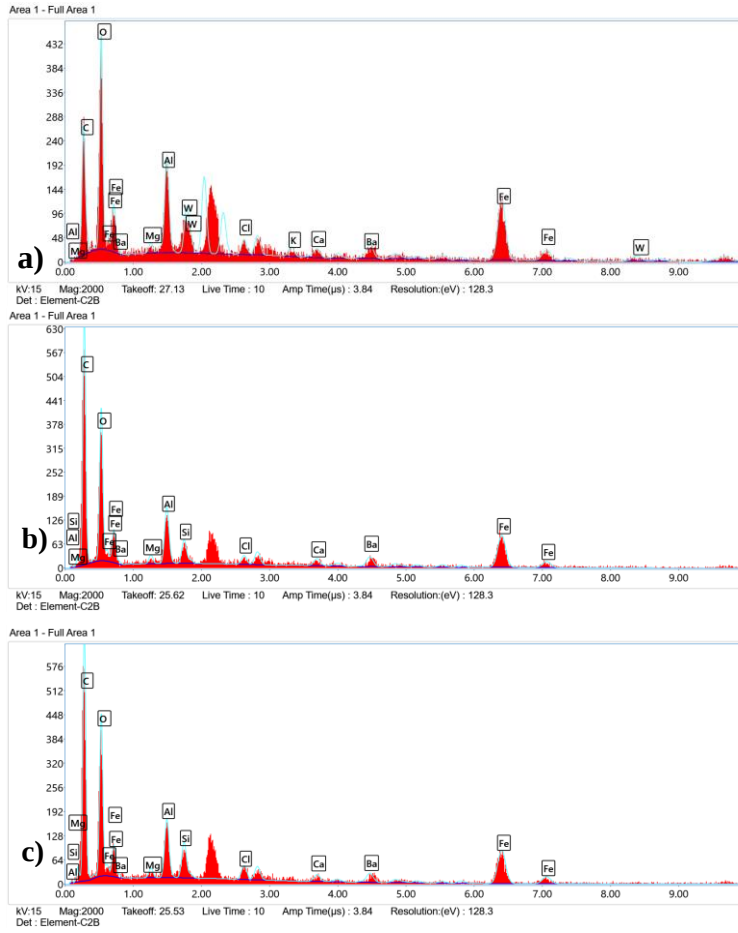
⁽¹⁾ Kül tayini: ASTM D 2866-94'e göre yapıldı.
⁽²⁾ Uçucu madde tayini: ASTM D 5832-98'e göre yapıldı.
⁽³⁾ Sabit karbon tayini: Kül ve uçucu madde toplamının 100'den çıkarılmasıyla bulundu.
⁽⁴⁾ pH_{zpc} tayini: Aktif karbonların değişik pH'lardaki NaCl çözeltilerinde dengelenmesi ve son karışımlarda pH ölçülmesi ile yapıldı (Rivera-Utrilla ve diğ., 2001; Orfao ve diğ., 2006).
⁽⁵⁾ İyot sayısı tayini: ASTM D 4607'ye göre yapıldı.

Elde edilen manyetik aktif karbonlara azot akış hızının etkisini daha iyi anlayabilmek ve yüzey morfolojisini incelemek adına SEM-EDX analizleri uygulandı. Şekil 58'de manyetik aktif karbonları karşılaştırıldığında SEM görüntüleri hepsinde birbirine çok bezer çıkmıştır. Azot akış hızı deneylerinde elde edilen her üç manyetik adsorbent için de yüzey partikül yapısı ve gözenekliliği olduğu gözlemlenmiştir. Yüzeylerdeki dağınık ve değişik boyutlarda oluşan gözeneklerin olduğu sonucuna varılmıştır. SEM görüntülerine göre üç adsorbent için de oldukça benzer görüntüler elde edildiği söylenebilir.

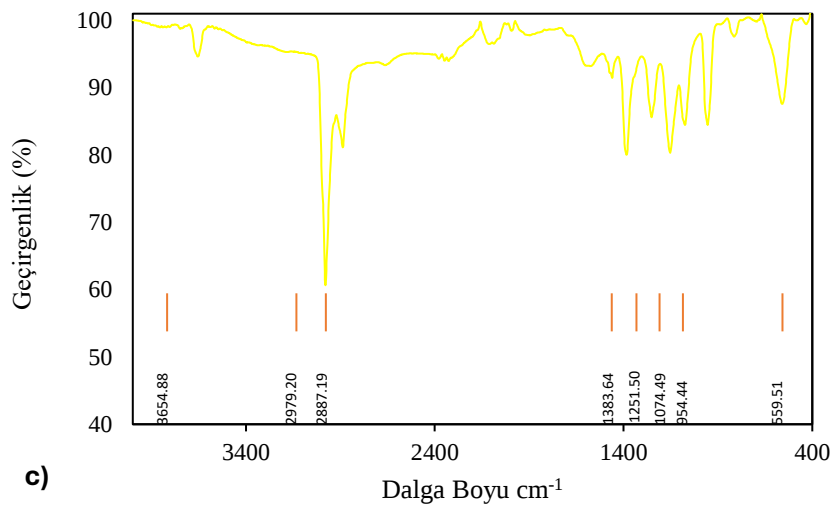
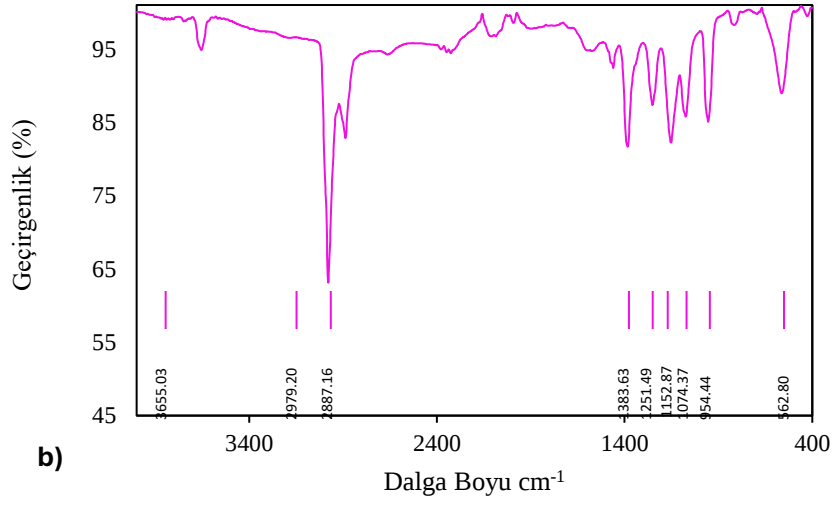
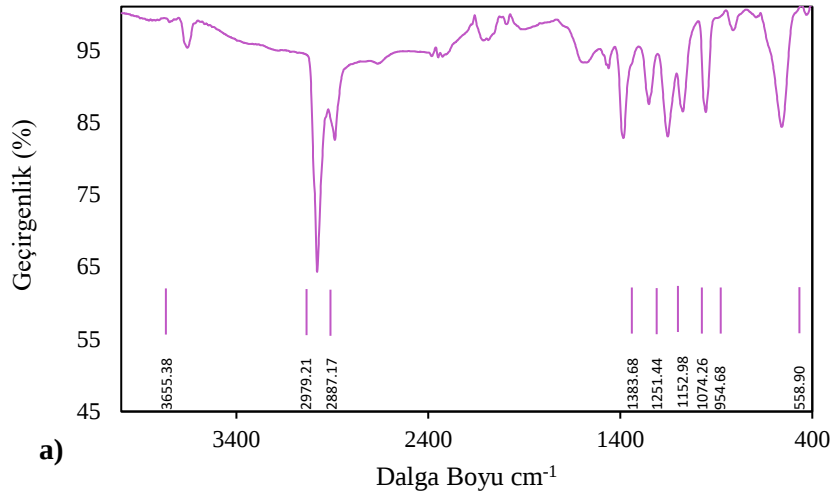


Şekil 58. Azot kış hızı denemelerinden elde edilen MAC'lerin SEM görüntüleri. a) MAC-18, b)MAC-19, c)MAC-20.

Elde edilen manyetik aktif karbonlar için EDX analiz sonuçları şekil 55’de verilmiştir. Şekil 59(a)’da 4 L/dk da elde edilen manyetik aktif karbon için analizler görülmektedir. Şekle göre demirin yüzeye başarılı bir şekilde emprenye edildiği ve keskin bir pik elde edildiği gözlemlenmiştir. Aynı şekilde MAC-19 için şekil 59(b) ve MAC-20 için şekil 59(c) incelendiğinde benzer sonuçlar elde edildiği gözlemlenmiştir. EDX ile manyetik aktif karbonların kantitatif analizleri uygulanmış ve sonuç olarak üç akış hızı içinde manyetitin etkili bir şekilde adsorbente emprenye edildiği gözlemlenmiştir. Şekil 60’da FTIR analiz sonuçları verilmiştir.

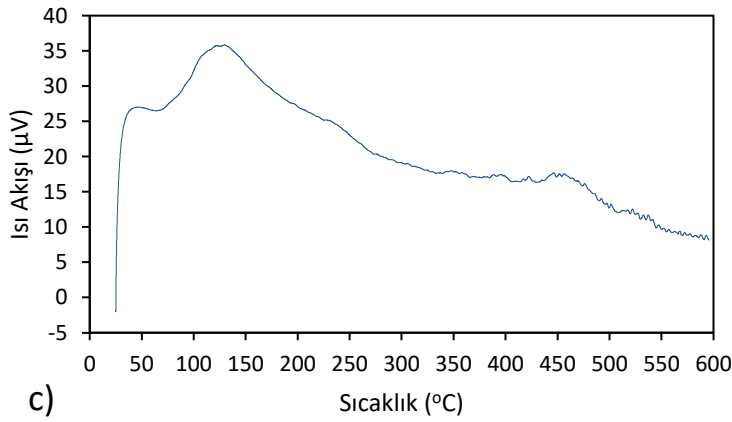
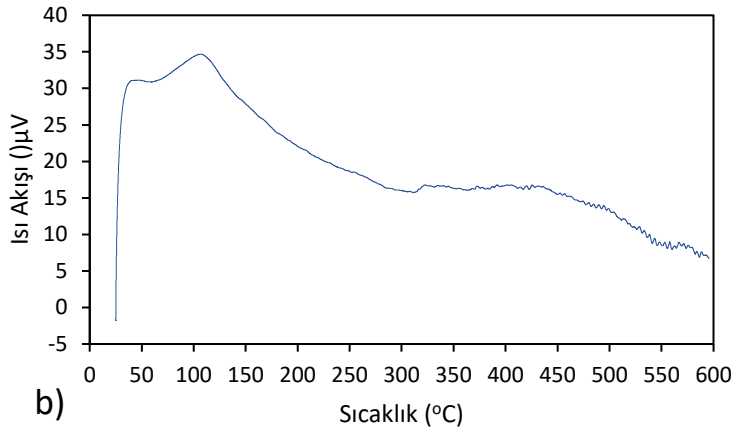
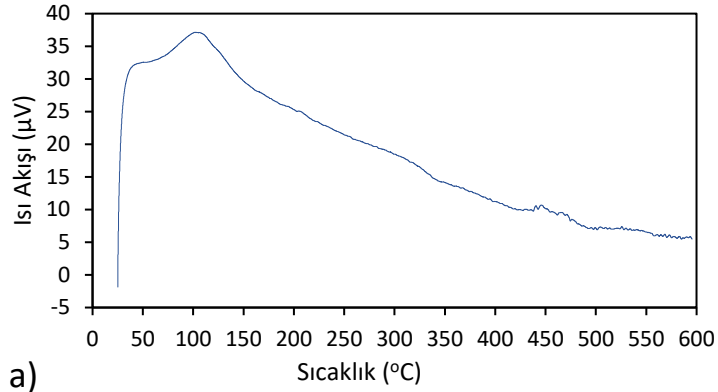


Şekil 59. Azot akış hızı denemelerinden elde edilen MAC'lerin EDX sonuçları (a) MAC-18, b) MAC-19, c) MAC-20).



Şekil 60. Azot akış hızı denemelerinde elde edilen manyetik aktif karbonların FT-IR analiz sonuçları (a) MAC-18, b) MAC-19, c) MAC-20).

Şekil 61’de azot akış hızları için DSC analiz sonuçları verilmiştir. Azot akış hızları artırılarak yapılan bu 3 denemede ise azot akış hızı arttıkça endotermik pik belirginleşmeye yani camsı geçiş sıcaklığı net olarak belirlenmeye başlamış ancak termal stabilitesi azot akış hızı arttıkça bozulmaya başlamıştır.



Şekil 61. MAC-18, MAC-19 ve MAC-20 için DSC analiz sonuçları (a) MAC-18, b) MAC-19, c) MAC-20).

4.15. İstatiksel Analizlerden Elde Edilen Sonuçlar

Manyetik aktif karbon sentezinde optimum şartların belirlenebilmesi ve deney sayısının azaltılması için Taguchi istatiksel analizi kullanılmıştır. Minitab programında Taguchi analizinden elde edilen 16 adet deney seti uygulanmıştır. Elde edilen deney seti yüzey alanı ve iyot sayısı analizlerine tabi tutulmuştur. Sonuçlar tablo 31’da gösterilmektedir. Burada elde edilen veriler doğrultusunda istatiksel analizler uygulanmıştır.

Genel olarak değerlendirildiğinde 800 °C’de yüzey alanlarında bariz bir artış gözlemlenmiştir. 200°C pirolize tabi tutulan MAC-1, MA5, MAC-9 ve MAC-13 için karbonizasyonun tamamlanamadığı için çok küçük değerlerde yüzey alanları elde edilmiştir. Düşük yüzey alanlarına bağlı olarak da iyot adsorpsiyonlarının da az olduğu gözlemlenmiştir. Hammaddenin emprenye oranları incelendiğinde ise KÇ/Bio oranlarındaki artış, bariz bir şekilde hem yüzey alanlarında hem de iyot sayılarında bir artışa yol açmıştır. Pirolize etki eden diğer bir parametre, piroliz süresi, incelendiğinde ise 120 ila 180 dakikalarda oldukça yüksek yüzey alanları görülmektedir.

Tablo 31.

Taguchi deney seti sonuçları.

No	KÇ/Bio	Sıcaklık	Bio/ K ₂ CO ₃	Piroliz Süresi (dk)	Yüzey Alanı (m ² /g)	İyot Sayısı (mg/g)
1	0,5	200	0,5	30	12,7	15,2
2	0,5	400	1	60	60,2	72,2
3	0,5	600	2	120	20,8	25
4	0,5	800	5	180	320,5	384,6
5	1	200	1	120	20,9	25,1
6	1	400	0,5	180	78,2	96,2
7	1	600	5	30	270,4	332,6
8	1	800	2	60	350,6	431,2
9	2	200	2	180	22,9	28,2
10	2	400	5	120	60,3	74,2
11	2	600	0,5	60	254,2	317,8
12	2	800	1	30	385,4	481,8

“Tablo 31’in devamı”

13	5	200	5	60	25,4	31,8
14	5	400	2	30	80,3	100,4
15	5	600	1	180	280,1	355,7
16	5	800	0,5	120	405,4	514,9

Taguchi analizi daha önce verilen iyot sayısı ve yüzey alanlarına göre uygulanmıştır. İstatiksel analizler uygulanırken en büyük en iyi seçilmiştir ve %95 güven seviyesinde çalıştırılmıştır. Tablo 32’de model denklemi ve R^2 değeri gözlemlenmektedir. Yürütülen istatiksel analizlerin doğruluk değerini belirten R-Sq %96,58’dir. Burada istatiksel analizler için güvenli olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 32.

Model denklemi.

S	R-Sq	R-Sq(adj)
4,5004	96,58%	82,88%

Tablo 33’de kontrol edilebilir faktörlerin yüzey alanı ve iyot sayısı üzerindeki etkisi S/N oranı ile gösterilmiştir. Her bir parametre için en yüksek S/N oranı, en iyi seviyeyi göstermektedir (Oemar ve Chang, 2020). Bu nedenle maksimum ürün verimi KÇ/Bio 5, 800°C piroliz sıcaklığında, Bio/K₂CO₃ oranı 5 ve 120 dk, 16 numaralı deney setinde, elde edilecektir. Her bir faktör için S/N oranları incelendiğinde en yüksek oranın 53 ile 16 numaralı deneye ait olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 33.

Yüzey alanı ve iyot sayısı için S/N oranları.

No	KÇ/Bio	Sıcaklık	Bio/ K ₂ CO ₃	Piroliz Süresi (dk)	SN
1	0,5	200	0,5	30	22,79
2	0,5	400	1	60	36,31

“Tablo 33’ün devamı”

3	0,5	600	2	120	27,09
4	0,5	800	5	180	50,84
5	1	200	1	120	27,13
6	1	400	0,5	180	38,67
7	1	600	5	30	49,45
8	1	800	2	60	51,70
9	2	200	2	180	28,007
10	2	400	5	120	36,42
11	2	600	0,5	60	48,97
12	2	800	1	30	52,58
13	5	200	5	60	28,96
14	5	400	2	30	38,96
15	5	600	1	180	49,86
16	5	800	0,5	120	53,07

L¹⁶ ortogonal dizilimine göre elde edilen sinyal gürültü oranları (S/N) tablo 34’de verilmiştir. Burada dikkat edilmesi gereken değer P değeridir. Çalışmada %95 güven seviyesi kullanıldığı için $p < 0,5$ olması beklenmektedir. Tablo 34’deki p değerlerinin hepsinin bu şartı sağladığı gözlemlenmiştir.

Tablo 34.

Taguchi L¹⁶ ortogonal diziliminden elde edilen S/N oranları için varyans analizleri.

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
KÇ/Bio	3	182,40	182,40	60,80	3,00	0,195
Sıcaklık	3	1368,19	1368,19	456,06	22,52	0,015
Bio/ K ₂ CO ₃	3	70,41	70,41	23,47	1,16	0,453
Piroliz	3	92,37	92,37	30,79	1,52	0,370
Kalıntı Hata	3	60,76	60,76	20,25		
Toplam	15	1774,12				

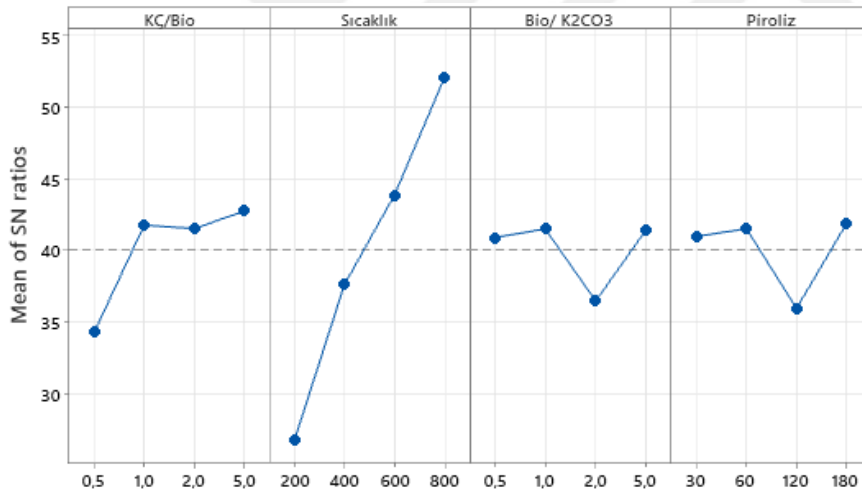
Tablo 35’de sinyal gürültü oranlarının yanıt değerleri verilmiştir. Burada parametrelerin pirolize etki değerleri gözlemlenmektedir. En etkili parametrenin sıcaklık olduğu tespit edilmiştir. İkinci parametre KÇ/Bio oranı, üçüncü parametre piroliz süresi ve son olarak da dördüncü parametrenin ise Bi/K₂CO₃ oranı olduğu sonucuna varılmıştır.

Tablo 35.

S/N oranları için yanıt tablosu.

Level	KÇ/Bio	Sıcaklık	Bio/ K ₂ CO ₃	Piroliz Süresi (dk)
1	34,26	26,72	40,87	40,94
2	41,74	37,59	41,47	41,49
3	41,49	43,84	36,44	35,93
4	42,71	52,05	41,42	41,84
Delta	8,46	25,33	5,03	5,92
Sıralama	2	1	4	3

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda Taguchi analizinde son olarak S/N oranları için temel etki gözlemlenmiştir. Şekil 62’de KÇ/Bio oranı için en etkili oranın 5 olduğu görülmektedir.



Şekil 62. SN oranlarının temel etkisi.

Şekil 62’de 1 ve 2 oranlarında stabil bir durum varken 5 oranına geldiğinde en etkili sonucun gözlemlendiği sonucuna varılmıştır. Sıcaklık için 800°C’de pik yaptığını görmekteyiz. Bu sonuçlar yürütülen aletli analiz deneyleri ile de kanıtlanmıştır. Bio/ K₂CO₃ oranı için ise 0,5 ile 5 oranının uygun olduğu görülmektedir. Bu bağlamda yürütülen deneysel sonuçlara yönelinmiş ve 0,5 gramın uygun olduğu gözlemlenmiştir. Ancak piroliz süresinde stabil bir artış olduğu görülmektedir. Bu bağlamda yürütülen deneysel çalışmalar ile de karşılaştırıldığında 120 dakikalık piroliz sürecinin yeterli olacağı sonucuna varılmıştır.

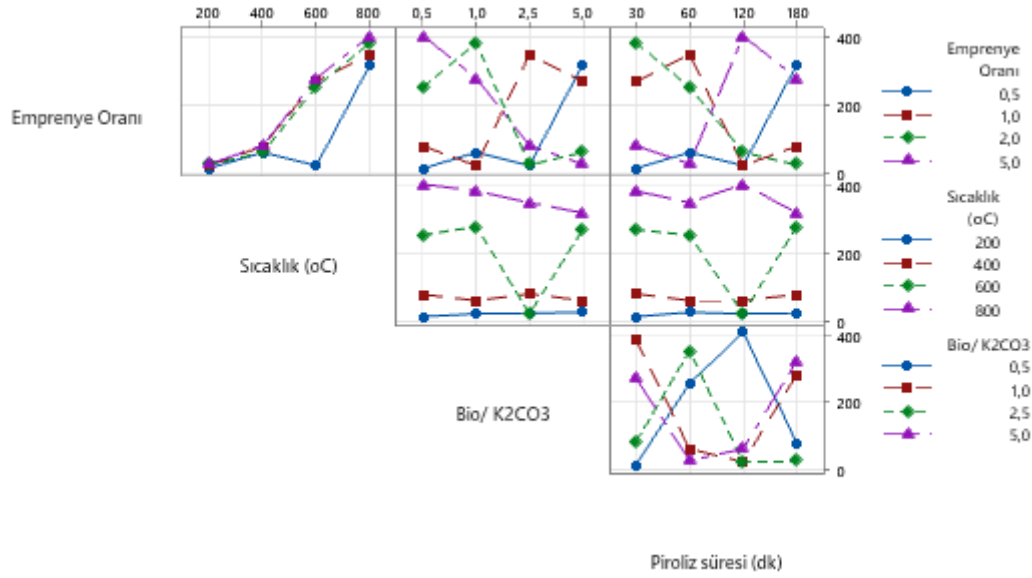
Son olarak regresyon analizi sonucunda regresyon denklemleri elde edilmiştir. Bunlardan ilki iyot sayısı analizi ikincisi ise yüzey alanı analizi için elde edilen denklemler aşağıda verilmiştir.

$$\begin{aligned}
 \text{İyot Sayısı} &= -15 + 11 \text{ KÇ/Bio} + 0,414 \text{ Sıcaklık} - 352 \text{ Bio/ K}_2\text{CO}_3 \\
 (\text{mg/g}) &+ 3,52 \text{ Piroliz Süresi} + 13,3 \text{ KÇ/Bio} * \text{KÇ/Bio} \\
 &+ 0,000803 \text{ Sıcaklık} * \text{Sıcaklık} + 40,7 \text{ Bio/ K}_2\text{CO}_3 * \text{Bio/ K}_2\text{CO}_3 \\
 &- 0,00689 \text{ Piroliz Süresi} * \text{Piroliz Süresi} - 0,123 \text{ KÇ/Bio} * \text{Sıcaklık} \\
 &- 3,1 \text{ KÇ/Bio} * \text{Bio/ K}_2\text{CO}_3 + 0,452 \text{ KÇ/Bio} * \text{Piroliz Süresi} \\
 &+ 0,206 \text{ Sıcaklık} * \text{Bio/ K}_2\text{CO}_3 - 0,00760 \text{ Sıcaklık} * \text{Piroliz Süresi} \\
 &+ 0,185 \text{ Bio/ K}_2\text{CO}_3 * \text{Piroliz Süresi}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Yüzey Alanı} &= -12 + 5 \text{ KÇ/Bio} + 0,349 \text{ Sıcaklık} - 292 \text{ Bio/ K}_2\text{CO}_3 \\
 (\text{m}^2/\text{g}) &+ 2,94 \text{ Piroliz Süresi} + 11,5 \text{ KÇ/Bio} * \text{KÇ/Bio} \\
 &+ 0,000640 \text{ Sıcaklık} * \text{Sıcaklık} + 33,2 \text{ Bio/ K}_2\text{CO}_3 * \text{Bio/ K}_2\text{CO}_3 \\
 &- 0,00577 \text{ Piroliz Süresi} * \text{Piroliz Süresi} - 0,103 \text{ KÇ/Bio} * \text{Sıcaklık} \\
 &- 2,1 \text{ KÇ/Bio} * \text{Bio/ K}_2\text{CO}_3 + 0,364 \text{ KÇ/Bio} * \text{Piroliz Süresi} \\
 &+ 0,174 \text{ Sıcaklık} * \text{Bio/ K}_2\text{CO}_3 - 0,00629 \text{ Sıcaklık} * \text{Piroliz Süresi} \\
 &+ 0,163 \text{ Bio/ K}_2\text{CO}_3 * \text{Piroliz Süresi}
 \end{aligned}$$

Şekil 63’de faktörlerin yüzey alanı cevap değişkenine göre etkileşim sonuçları verilmiştir. Burada Her bir faktörün birbiri ile etkileşimi incelenmektedir. Emprenye oranının manyetik adsorbent üretiminde etkinliği incelendiğinde genel olarak en az etkiye sahip olduğu gözlemlenmiştir. Birinci dereceden etki eden parametrenin ise sıcaklık olduğu görülmektedir. Yüzey alanına etki eden parametreler incelendiğinde 800°C piroliz sıcaklığı, 0,5 Bio/K₂CO₃, 120 dk piroliz süresi ve 5 emprenye oranında pik yaptığı gözlemlenmiştir. Elde edilen istatistiksel değerler incelendiğinde deneysel değerler ile uyumlu olduğu görülmektedir. Şekil 64’da iyot sayısı yanıt değişkenine göre elde edilen sonuçlar ile şekil

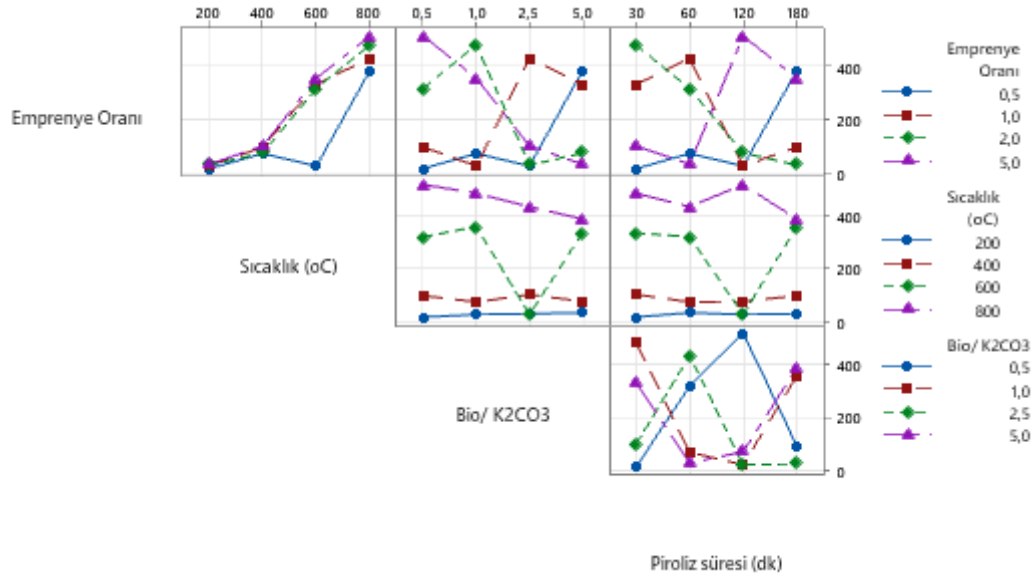
63'deki sonuçlar neredeyse aynıdır. Yüzey alanı büyük olan adsorbentin daha iyi adsorpsiyon kapasitesi sergilemesi etkileşimleri benzer kılmıştır.



Şekil 63. Yüzey alanı için faktörlerin etkileşim sonuçları.

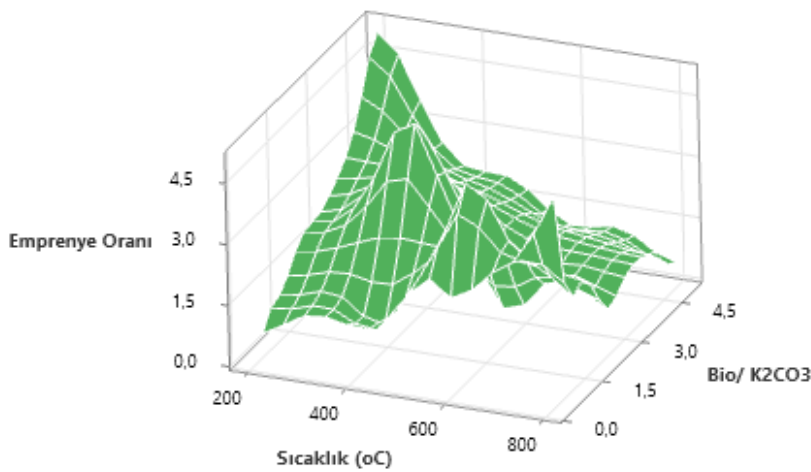
Yüzey alanı ve iyot sayısı yanıt değişkenler için de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda sıcaklığın emprenye oranı ile ilişkisi incelendiğinde, artan impregnasyon oranlarında daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Ancak bio/K₂CO₃ faktörü ile sıcaklık ters orantılı olduğu gözlemlenmiştir. Bio/K₂CO₃ oranı ne kadar az ise o kadar iyi sonuçlar elde edilmiştir. Piroliz süresi incelendiğinde ise 800°C için en iyi sonucun 120 dk piroliz süresinde elde edildiği gözlemlenmiştir.

Şekil 64'de iyot sayısı için etkileşim sonuçları verilmiştir.

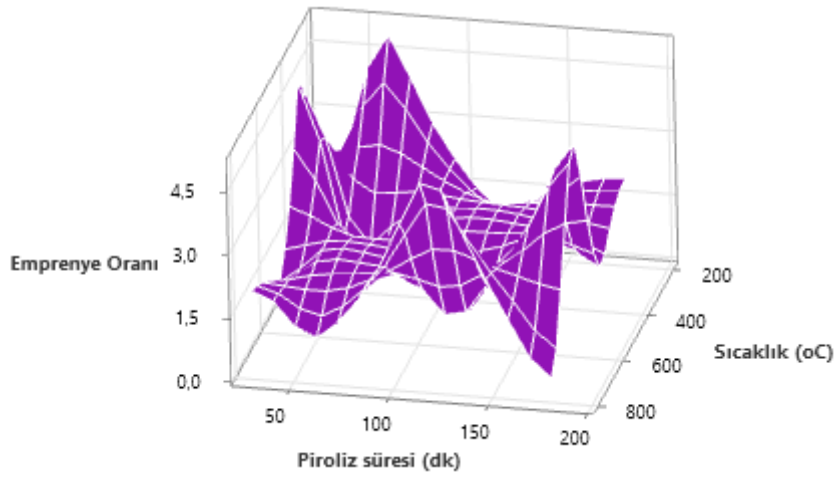


Şekil 64. İyot sayısı için etkileşim sonuçları.

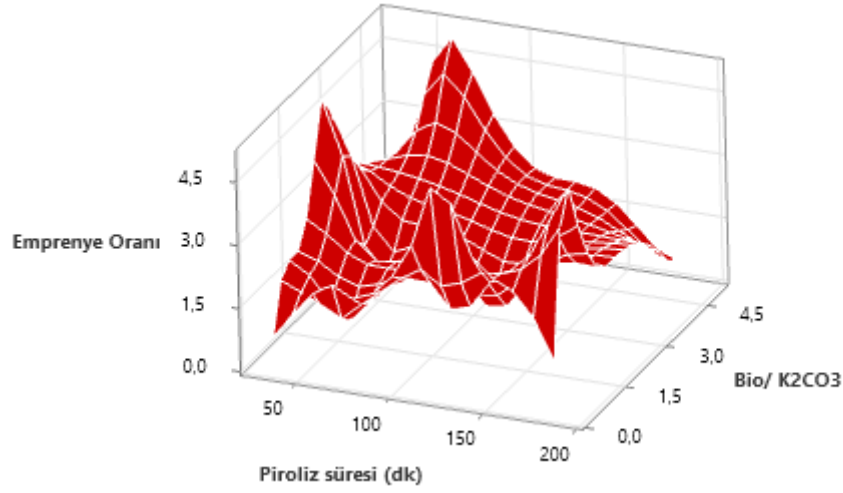
Şekil 65’de emprenye oranı, sıcaklık ve piroliz süresi faktörlerin birbiri üzerinde etkisini gösteren grafik verilmiştir. Burada dalgalı bir grafik görülmektedir. Bunun nedeni faktörlerin farklı değerlerde pik yapmalarıdır. Şekil 66, 67 ve 68’de diğer faktörlerin birbirleri içerisinde etkileşimleri verilmiştir.



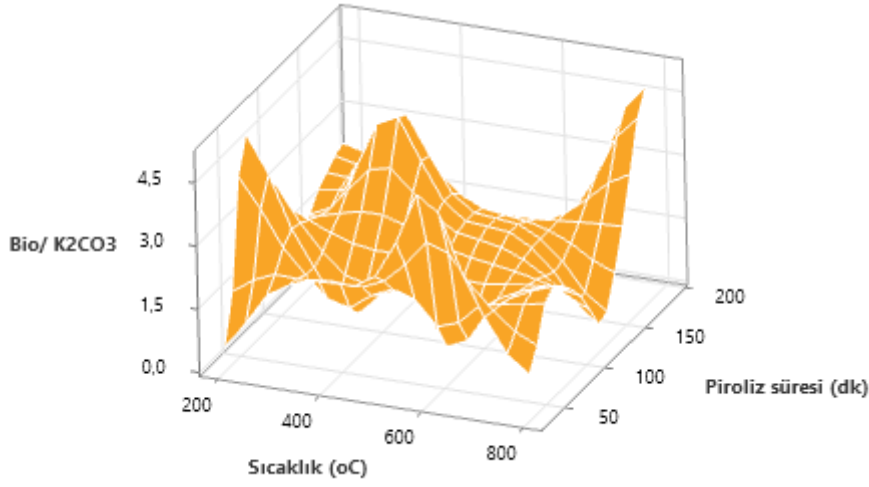
Şekil 65. Emprenye oranı, bio/K₂CO₃ ve sıcaklık (°C) için etkileşim grafiği.



Şekil 66. Emprenye oranı, piroliz süresi (dk) ve sıcaklık (°C) arasındaki etkileşim grafiği.



Şekil 67. Emprenye oranı, piroliz süresi (dk) ve Bio/ K₂CO₃ arasındaki etkileşim grafiği.

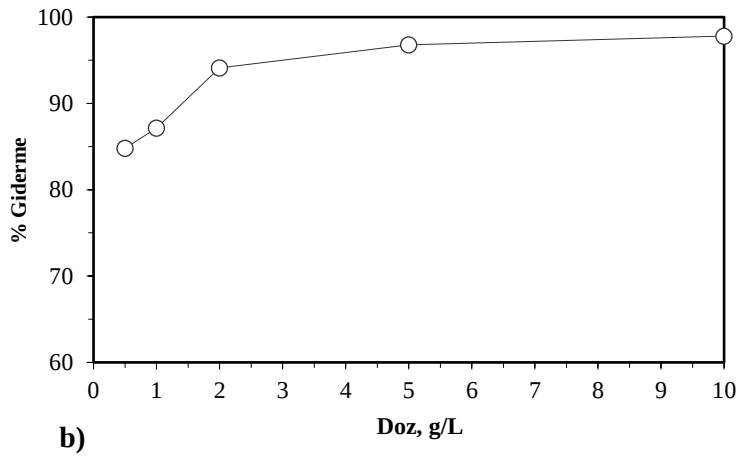
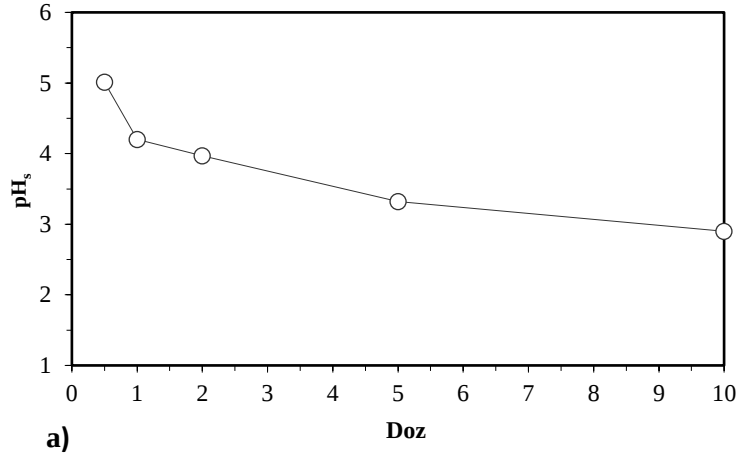


Şekil 68. Bio/ K₂CO₃, sıcaklık (°C) ve piroliz süresi (dk) arasındaki etkileşim grafiği.

4.16. Boyar Madde Giderim Çalışmaları

4.16.1. Boyar Madde Gideriminde Adsorbent Konsantrasyonunun Etkisi

Alüminyum fabrikasının bir atığı olan kırmızı çamur ve şeker fabrikasının bir atığı olan şeker pancarı küspesinden (ŞPK) elde edilen manyetik aktif karbonun (MAC)'in Bazik Sarı 5GL (BS5GL) boyar maddesi giderimi adına yürütülen ön çalışma şekil 69'da verilmiştir. Burada adsorbent konsantrasyonunun boyar madde giderimine etkisi incelenmiştir. 1440 dk temas süresi boyunca yürütülen boyar madde giderim deneylerinde, adsorbent miktarının boyar madde giderimine etkisini şekil 69(a)'da görmekteyiz. 0,5 g/L başlangıç konsantrasyonundaki MAC'de BS5GL giderilmesinde, beklenildiği gibi adsorbentin doz miktarı arttıkça giderim oranının da artış görüldü. Şekil 69(a)'da görüldüğü gibi 0,5-2 g/L başlangıç konsantrasyonlarında hızlı bir artış görülürken 2-5 g/L başlangıç konsantrasyonlarında çok küçük bir değişim okundu. 0,5 g/L başlangıç dozajında %84,4 boyar madde giderilirken 2 g/L başlangıç dozajında %94,1 boyar madde giderildi. Diğer yandan 5 g/L adsorban dozajında %96,8, 10 g/L dozajdaysa %97,8 boyar madde giderildi. Burada adsorban dozajı 2 kat artarken boyar madde giderim yüzdesi % 1 gibi çok küçük bir değere sahip olduğu gözlemlenildi. Bütün bunlar göz önüne alındığında 5 g/L'den sonra boyar madde giderim verim azaldığı için bu adsorban dozajı denge adsorban değeri olarak seçildi.



Şekil 69. a) MAC dozunun Sarı 5GL giderimi üzerine etkisi, b) farklı dozajlardaki MAC'ın adsorpsiyon sonrasındaki çözelti pH'larının değeri.

24 saatlik inkübasyon periyotlarında 100 mg/L BS5GL boyar maddesinin değişen dozajlarda MAC ilavesi ile giderilmesi sonucunda çözeltideki son pH değerleri şekil 69(b) de verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere 0,5 g/L ile 5 g/L MAC dozajları arasında pH değerlerinde keskin bir azalış vardır. Ancak 5 -10 g/L arasında pH değerlerindeki azalış çok küçük bir değerdir. 0,5 g/L MAC dozajında boyar madde giderimi sonrasında çözelti son pH'sı 5,01 iken 5 g/L MAC eklendiğindeyse son pH 3,32 olduğu hesaplandı. 0,5-5 g/L arasında son pH değerleri hızla azalırken 5-10 g/L arasında adsorban dozlandığında ise son pH 2,90 gibi küçük bir değere düştü. MAC'ın dozaj miktarı hem son pH değeri hem de boyar madde giderim miktarı incelendiğinde en uygun adsorban miktarını 5 g/L olduğuna karar

verildi. Aynı zamanda ortalama 7 pH çözelti değerlerinde yürütülen çalışmaların adsorpsiyon sonucunda pH değerlerinin gittikçe düştüğü gözlemlendi.

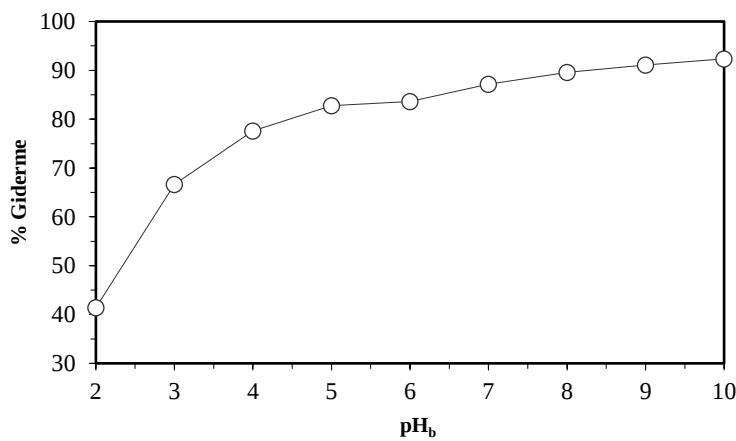
Literatürde çeşitli boyar madde giderimi adına çalışmalar yürütülmüş ve bazılarında bu çalışmaya yakın sonuçlar gözlemlenmiştir. Örneğin Çifçi (2023) nane yaprağına manyetit kaplaması ile elde ettiği adsorbanı (MMC) bazik mor 7 gideriminde kullanmıştır. Yürüttüğü çalışmaya göre 5 g/L MMC kullanarak pH 11’de %98,6 boyar madde giderimi sağladığını ve artan adsorban dozajlarında adsorpsiyon veriminin arttığını bildirmiştir (Çifçi, 2023). Diğer bir çalışmada ise Adnan vd. (2022) fıstık kabuğundan elde ettikleri adsorbana manyetit emprenye ederek manyetik nanopartiküller (CPSMNP) elde etmişlerdir. Çalışmalarında adsorban dozajının etkisini incelemişler ve 0,1-8 g arasında 40 dakika temas süresinde, oda sıcaklığında ve başlangıç boya konsantrasyonunda (10 mL, 100 mg/L) adsorpsiyon çalışmalarını yürütmüşlerdir. Elde ettikleri sonuçlarda adsorbanın dozajının artmasıyla adsorpsiyon veriminde artış gözlemlediklerini bildirmişlerdir. CPSMNP ile metanil sarısının adsorpsiyonunda 1,6 g adsorban ile %94,83 boya giderimi sağladıklarını raporlamışlardır (Adnan vd., 2022).

4.16.2. Boyar Madde Gideriminde Başlangıç pH’sının Etkisi

Boya içeren çözeltilerin adsorpsiyonunda pH önemli bir parametredir. Çünkü yüzey kompleksleşme reaksiyonlarının yüzey yükü ile çözünmüş iyonlar arasında elektrostatik çekim kuvvetleri pH’dan etkilenmektedir. Bu nedenle araştırmacılar çözeltilerden ve /veya atık sulardan kirleticilerin uzaklaştırılmasında öncelikle pH’a bakarlar (Abollino vd., 2003). Doz çalışması sonuçlarına göre 5 g/L manyetik aktif karbon dozu seçilerek pH’nın etkisi incelendi. Şeker pancarı küspesi ile kırmızı çamurun birlikte pirolizinden elde edilen manyetik aktif karbonun Bazik Sarı 5GL boyası renk giderme yüzdesinin pH ile değişimi şekil 70’te verilmiştir.

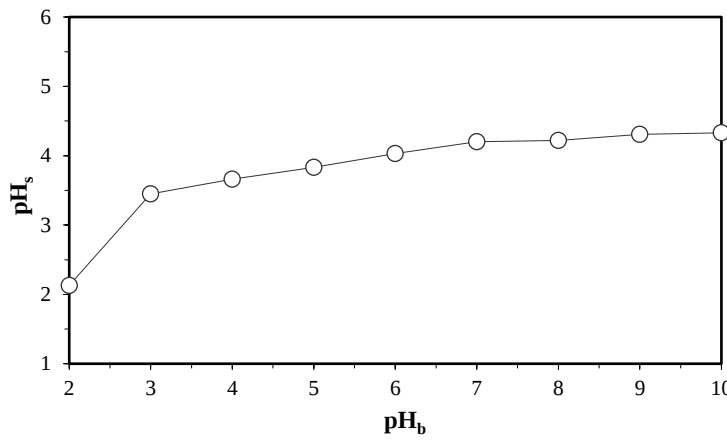
Başlangıç pH’sı 2-10 arasında değişen deneylerde BS5GL giderim yüzdesinde pH artışıyla yükselme gözlemlendi. Şekilde de görüldüğü üzere pH 3-4 aralığına kadar adsorpsiyon hızla artmaktadır. Başlangıç pH’sı 2 olduğu zaman BS5GL giderim % 41,40 gibi küçük bir değerken pH= 4 olduğunda %72,40’a çıktığı belirlendi. Diğer yandan

pH=7’de 87,15 olan giderim yüzdesi pH= 8’de çok değişmediği ve %89,50 olduğu hesaplandı. BS5GL boyar maddesi için maksimum renk giderme yüzdesinin ise pH=10’da %92,36 olduğu dikkat çekmektedir. Giderim yüzdeleri incelendiğinde BS5GL giderim ana mekanizmasında demir hidroksit ($\text{Fe}(\text{OH})$) üzerine adsorpsiyonun da etkin olması nedeniyle artan pH’larda giderim yüzdelерinde de artışa yol açtığı düşünülmektedir. Çünkü demir hidroksit artan pH’larda daha az çözüneceği için giderim yüzdesinde artış görülmektedir (Mohammed vd., 2014). pH’nın 10 olduğu değerde adsorpsiyon kapasitesi maksimum olmakla birlikte işletim zorlukları nedeniyle en uygun pH’nın 7-8 aralığında olduğu tespit edildi. Bu bağlamda değerlendirildiğinde manyetik aktif karbonun nötral şartlarda bazik BS5GL boyasını giderdiği söylenebilir. Literatürde yürütölen çalışmalarda BS5GL İle çalışılan giderim süreçlerinde de pH bu aralıkta çalışılmaktadır (bkz. tablo 36). Çünkü pH >10 olduğu zaman tekrar düşürölmesi gerekmektedir. Ancak asidik boyalarda ise düşük pH’larda daha etkili adsorpsiyon sağlandığı bilinmektedir. Örneğın Sivakumar vd.(2019) yürüttükleri çalışmada katyonik Sarı 5GL kullandıkları için pH=3’de maksimum adsorpsiyon gözlemlediklerini bildirmişlerdir. Elektrostatik etkileşimlerinde önemli rol oynadığı adsorpsiyon sürecinde tek tabakada kimyasal adsorpsiyonun gerçekleştiğini bildirmişlerdir (Sivakumar vd., 2019). Diğer yandan bazik bir boyanın gideriminde ise nötral şartlarda ya da yüksek pH’larda çalışıldığı gözlemlendi. Şekil 70’de başlangıç pH’sının boyar madde giderimine etkisi şekil 70’de verilmiştir.



Şekil 70. Başlangıç pH’sının % boyar madde giderimine etkisi.

MAC ile BS5GL giderimi kapsamında başlangıç pH'sı ile son pH'sı arasındaki değişim 71'de verilmiştir. Şekle göre pH 2-6 arasındaki başlangıç pH'ları ile yapılan deneylerde son pH'larında küçükte olsa bir değişme gözlemlenirken başlangıç pH'sı 6-10 arasındaki çalışmalarda son pH'larda değişim neredeyse yoktur. Başlangıç pH'sı 2'den 6'ya yükselirken son pH'sı 2,13 ve 4,03 olduğu görüldü. Diğer yandan başlangıç pH'sı 6'da son pH 4,20 iken başlangıç pH'sı 10'da son pH 4,33'tür. Şekli bütününe bakıldığında MAC'den BS5GL gideriminde nötral şartlarda optimum giderimin sağlandı.



Şekil 71. Boyar madde gideriminde başlangıç pH'sı (pH_b) ve Bazik Sarı 5GL giderimi sonrasındaki pH'sı (pH_s) arasındaki değişim.

Düşük pH değerlerinde boyar madde gideriminin düşük olma sebebi yüzeydeki H⁺ iyonları ile boya katyonları arasındaki rekabet kuvvetidir. Alkali ortamda MAC yüzeyi COOH grubu ile tamamen iyonize edilmiştir böylece MAC ile boyar madde arasındaki elektrostatik etkileşim artmıştır. Elektrostatik etkileşimlerinde sayesinde pH arttığında adsorpsiyon kapasitesinde bir artış gözlemlenildi (Y. Y. Xu vd., 2012)

Tablo 36 literatürde yürütülen Bazik Sarı 5GL giderimi adına yürütülen çalışmaların pH değerleri ve giderim yüzdeleri hakkında bilgiler verilmiştir. Burada bazik boyar maddelerin giderim pH'ları 6-9,34 aralığında seyrederken katyonik Sarı 5GL boyar maddesinin ise daha düşük bir pH olan 3'de gideriminin sağlandığı gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon sürecinde boyar maddenin bazik ya da anyonik olmasının giderim sürecinde

pH'yı etkilediği sonucuna varılmıştır. Tablo 36'da BS5GL gideriminde kullanılan adsorban çeşitleri ve çalışma pH değerleri verilmiştir.

Tablo 36.

Bazık sarı 5GL gideriminde kullanılan adsorbanların çalışma pH'ları.

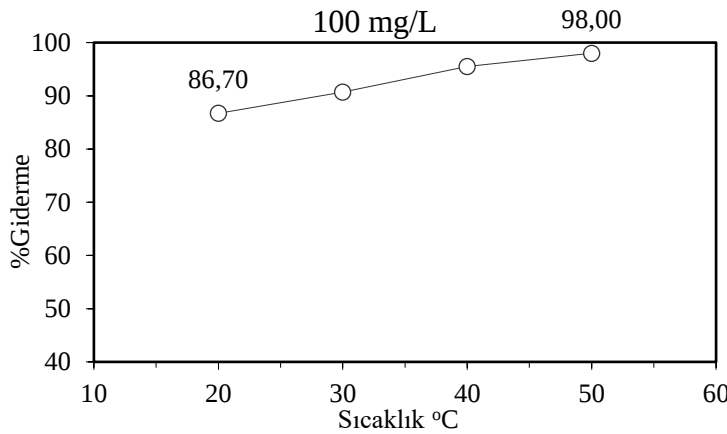
Adsorban	Boyar madde adı	Başlangıç Boyar madde Kons. (mg/L)	pH	Etkileşim Süresi	Giderim	Kaynaklar
Elektrotlar	S5GL	100	8	10-12 dk	%95,45	(Mohammed vd., 2014)
Tortu	Temel Sarı X-5GL, C.I. Temel Kırmızı 13, C.I. Doğrudan Mavi 86, C.I. Vat Sarı 2 C.I. Mordant Siyah 11	25-100	6-7	12 st	%80-90	(R. Liu vd., 2001)
Aktif karbon	Katyonik SY5GL	50	3	120 dk	%80-90	(Sivakumar vd., 2019)
Aktif karbon	Bazık Sarı 5GL	50	8	180 dk	65,38 mg/g	(Bayrak Tezcan vd., 2019)
Manyetik Aktif Karbon	Bazık Sarı 5GL	234	9,34	-	181,4 mg/g	(Tanyıldızı vd., 2018)

S5GL: Sarı 5GL boyar maddesi

4.16.3. Boyar Madde Gideriminde Sıcaklığın Etkisi

BS5GL giderimi için 1 g/L MAC dozunda yürütülen deneylerin 100 mg/L başlangıç boya konsantrasyonunda, 25°C sıcaklıkta, 200 rpm çalkalama hızında ve 24 st temas süresinde elde edilen boyar madde giderim yüzdesi şekil 72'de verilmiştir.

Artan sıcaklık değerlerinde boyarmadde giderim yüzdesinin arttığı görülmektedir. Sıcaklık artışı ile adsorpsiyonun artmasının nedeni endotermik bir süreç olmasından kaynaklanmaktadır. 20°C sıcaklıkta %86,70 BS5GL giderimi gözlemlenirken 55°C’de %98 giderim gözlemlenmiştir. İşletme şartları da göz önüne alındığında adsorpsiyonun 55oC’de adsorpsiyonun maksimum olmasına karşın 20°C’de optimum kabul edilmiştir. Şekil 72’de boyar madde giderim yüzdesinin sıcaklık ile değişimi verilmiştir.

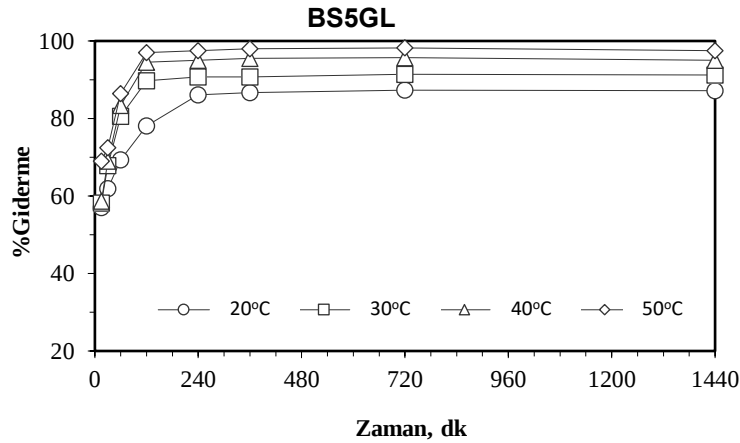


Şekil 72. Sıcaklığın boyar madde giderimine etkisi.

MAC ile BS5GL boyar maddesinin giderimi 20-50°C aralığında, beklenildiği üzere, doğrusal bir şekilde artış gözlemlendi. Şekle göre 20°C’de %86,70 boyar madde giderimi sağlanırken 50°C’de %98 boyar madde giderildiği görülmektedir. Değişik sıcaklıklarda 24 st süreye bağlı gerçekleştirilen deney sonuçları ise şekil 73’de verilmiştir.

Şekil 73’de her 4 sıcaklık için de süreye bağlı olarak, 120 dakikaya kadar hızlı, bundan sonra ise 360 dakikaya kadar yavaş bir artış görülmektedir. 1440 dakika sonra artık adsorpsiyonda bir düşüş görülmektedir. 240 dakika sonra 20°C sıcaklıkta %86,10 boyar madde giderimi gözlemlenirken 720 dakika sonra %87,30’a arttığı ve 1440 dakika sonra ise %87,15’e düştüğü hesaplanmıştır. Başlangıçtaki hızlı artışın sebebi yüzeydeki aktif bölgelere atfedilmiştir. Ancak yüzey aktif grupların bitmesi ve adsorpsiyon kapasitesinin dolması ile 1440 dakika sonra boyar madde gideriminde düşüş gözlemlenmeye başlamıştır.

Şekil 73’de teknik olarak 720 dakikaya kadar BS5GL giderimi artmıştır ancak 240 dakikadan sonra yavaşladığı ve büyük ölçüde tamamlandığı ifade edilebilir. Denge verilerinin izotermelere uygulanmasında 1440 dakikaya kadar ve kinetik hesaplamalara karşılaştırılmasında ise 360 dakikadaki değerler kullanılmıştır.

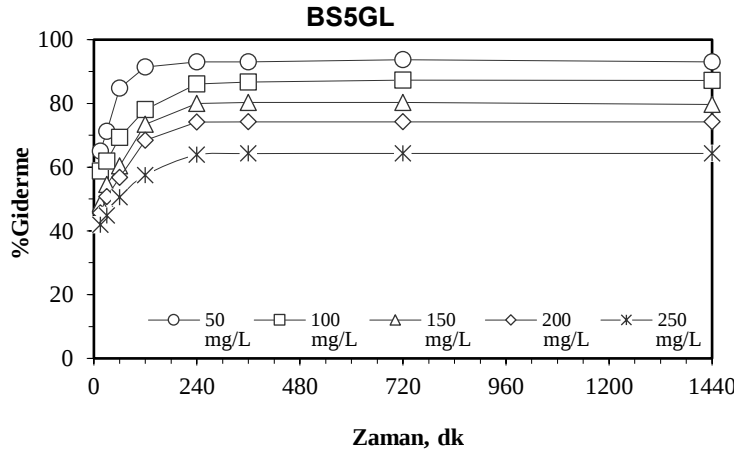


Şekil 73. Başlangıç konsantrasyonunun sıcaklık ve temas süresinin BS 5GL giderimine etkisi.

4.16.4. Boyar Madde Gideriminde Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonu Ve Temas Sürenin Etkisi

MAC’in çözeltilerden BS5GL gideriminde adsorpsiyon süresi önemlidir. Şekil 74’de sürenin farklı sıcaklıklardaki 100 mg/L boyar madde giderim yüzdesini görmekteyiz. Şekle göre 24 saatlik adsorpsiyon sürecinde, beklenildiği üzere, zaman geçtikçe adsorpsiyonda artış gözlemlendi. 0-240 dk aralığında adsorpsiyon hızla artarken 240 dakikadan sonra oldukça yavaşladı. 1440 dakika sonunda ise artık adsorpsiyonda düşüş görüldü. Burada boya konsantrasyonları ile giderim yüzdeleri incelendiğinde benzer sonuçlar bulundu. 240 dakika sonunda adsorpsiyon neredeyse dengeye ulaştığı ve bu süreçten sonra ancak çok küçük artışlar olduğu tespit edildi. 50, 100, 150, 200 ve 250 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında giderim ve temas süresi karşılaştırmıştır ve her bir boya konsantrasyonlarının dengeye gelme süresi 240 dk olarak bulunmuştur. Aynı zamanda deney sonuçlarında benzer eğriler elde edilmiş ve 240. dakikaya kadar adsorpsiyonda hızlı

bir artış gözlemlenmiştir. Bu adsorpsiyondaki hızlı artışın sebebi ise aktif yüzey alanlarına atfedilmiştir. Zamanla adsorpsiyonun yavaşlaması ise aktif gözeneklerin dolması ve dengeye ulaşmasıdır. Boya konsantrasyonlarındaki artış ile adsorpsiyon veriminde azalma gözlemlenmiştir. Örneğin 720 dk temas süresi sonunda 50 mg/L boyar madde için %91,02 giderim sağlanırken 250 mg/L için %64,30 boyar madde giderimi sağlanmıştır (şekil 74).



Şekil 74. Bazık Sarı 51 20 °C sabit sıcaklıkta başlangıç konsantrasyonu ve temas süresinin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi.

Yezid ve arkadaşları çalışmalarında, 25°C sıcaklıkta 10-50 mg/L boyar madde giderimi için temas süresini incelediklerinde uzun temas süresiyle alıkonma yüzdesinin arttığını bildirmişlerdir. Artan boyar madde konsantrasyonunun da düşük boyar madde konsantrasyonuna kıyasla daha az aktif bölge olacağı için adsorpsiyon veriminde düşüş gözlemlenmiştir (Yazid vd., 2024).

Yezid ve arkadaşları (2024) ürettikleri AC-W için 25°C’de 10-50 mg/L arasında başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında boya giderimi çalışmışlardır. 60 dakikada adsorpsiyonun dengeye geldiğini ve sonraki süreçlerde sabit kaldığını bildirmişlerdir (Yazid vd., 2024).

Bellaj ve arkadaşları (2024) çalışmalarında, 1 saat temas süresinde ve sırasıyla 10, 20, 30 ve 40 mg/L konsantrasyonlarda boyar madde giderimi için kitosan bazlı kompozit sentezlemişlerdir. Çözelti konsantrasyonu ve adsorbent arasındaki kütle transferi nedeniyle boya konsantrasyonunun itici gücüne dikkat çeken bu çalışmada araştırmacılar, daha yüksek boya konsantrasyonlarının bir raddeye kadar, itici gücü de arttırmasıyla, daha büyük adsorpsiyon sağladığını belirtmişlerdir. Ancak artan boya madde konsantrasyonlarında adsorpsiyon bölgelerindeki doygunluk nedeniyle giderimin yavaşladığını gözlemlemişlerdir. En uygun giderim yüzdesini ise 25 dakikada elde ettiklerini bildirmişlerdir (Bellaj vd., 2024).

Süreye bağlı çalışmada elde edilen veriler, basit birinci mertebeden (denklem 1.4), basit ikinci mertebeden (denklem 1.5) ve partikül içi difüzyon modellerinin eşitliklerine (denklem 1.6) sırasıyla uygulandı. Özetlenecek olursa adsorpsiyonda sürenin etkisini incelemek adına yürütülen çalışmalarda 50-250 mg/L arasında boya konsantrasyonlarında çözeltilerin giderimi incelenmiştir. Tablo 37’de literatürde yürütülen benzer boya madde giderimi adına yürütülmüş çalışmalar ve çalıştıkları temas süreleri ve adsorpsiyon şartları hakkında bilgi verilmiştir. Genel olarak çalışmalarda boya giderim süreçleri 1 saat ila 3 gün aralığında değişen temas sürelerinde gerçekleştiği görülmektedir.

Tablo 37.

Literatürde yürütülen boya giderimi adına çalışmaların çalışma şartları.

Adsorbent	Adsorban	Süre	Çalışma Sıcaklığı (°C)	pH	Giderim (%)	Karbon konsantrasyonu	Başlangıç Boya Konsantrasyonu	Kaynaklar
COP	Direkt Sarı 12	2 st	27+- 2	1,5	%96	5 g/L	25 g/L	(Khaled vd., 2009)
BW	Bazik Sarı 28	60 dk	25	9	%99,77	2 g/L	150 mg/L	(Olgun ve Atar, 2009)
XAD-4	Bazik Sarı 28	4320 dk	20	6-6,5	%41,4	0,27 g/L	14 mg/L	(Yener vd., 2006)
NC	Bazik Sarı 21	120 dk	25	5,12	99	0,1	300	(Öztürk ve Malkoc, 2014)

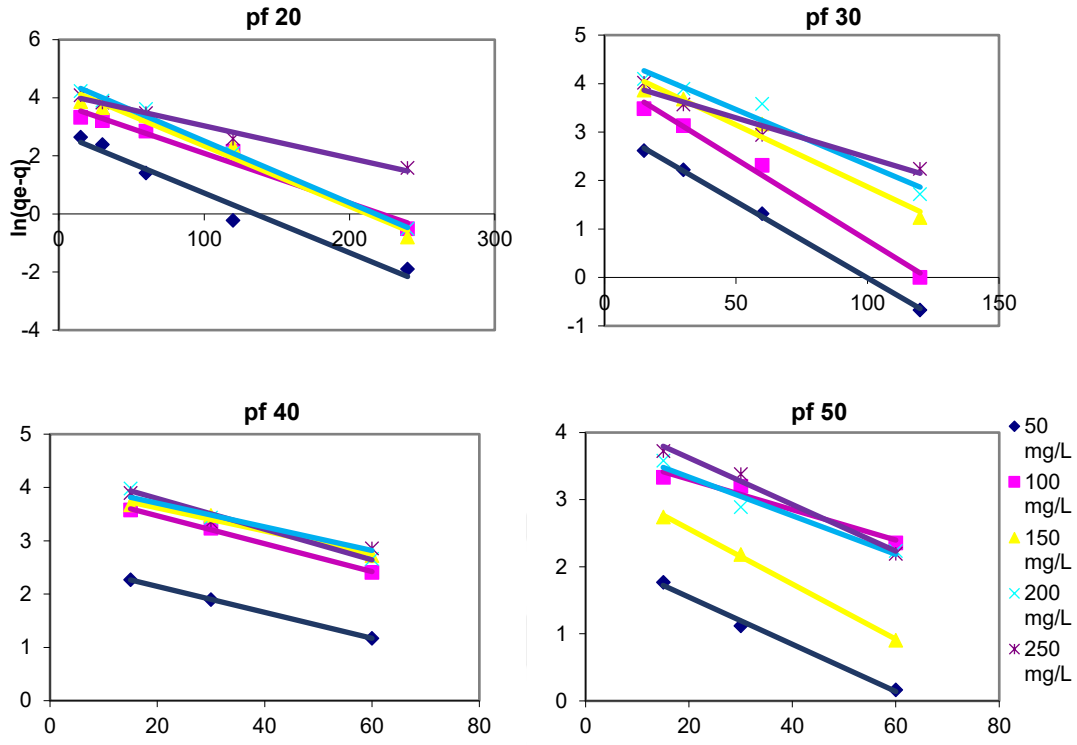
“Tablo 37’nin devamı”

Modifiye zeolit	Astrazon Sarı 7GLL	180 dk	25	-	95	0,5	50	(Çalışkan vd., 2019)
Kitosan bazlı kompozit	Metilen mavisi ve Kongo kırmızısı	1 st	40	MB: 4 CR: 2	MB: 97,08 mg/g CR: 80,9 mg/g	-	20	(Bellaj vd., 2024)

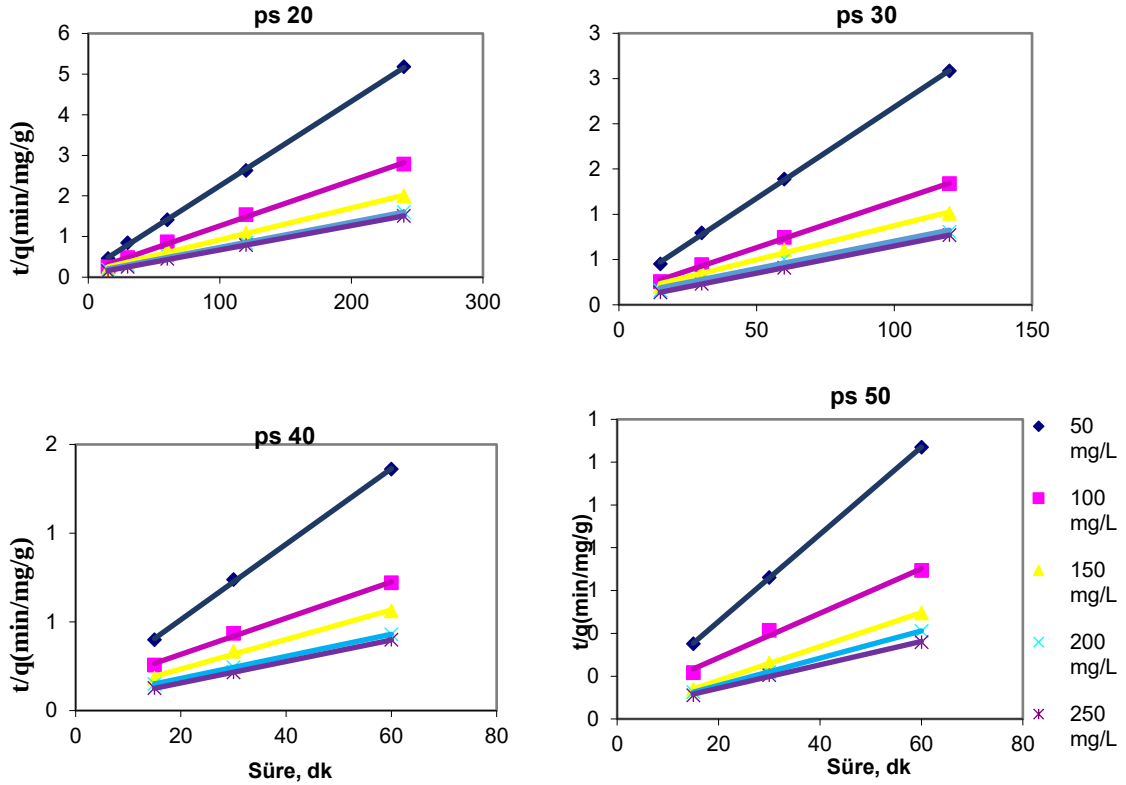
4.17. Kinetik Sonuçları

Verilen kinetik modeller incelendiğinde tablo 38’de her biri model için korelasyon değerleri görülmektedir. 20°C sıcaklıkta, 50 mg/L başlangıç BS5GL çözeltisinin 360 dk temas süresi sonucunda elde edilen kinetik modellerin, korelasyon sabitleri incelendiğinde basit birinci mertebeden, basit ikinci mertebeden kinetik modeller ve difüzyon katsayısı için korelasyon sabitleri sırasıyla 0,9641, 0,9997 ve 0,8253 olarak hesaplandı. Elde edilen deneysel veriler sonucunda korelasyon katsayısının 1’e en yakın olması nedeniyle basit ikinci dereceden kinetik modele uygun olduğu tespit edildi. Verilen basit II. Mertebe Kinetik Modeline uygun olması nedeniyle 50; 100; 150; 200; 250 mg/L başlangıç BS5GL boyar madde konsantrasyonlarında ve çeşitli sıcaklıklarda deneyler yürütülmüştür. Elde edilen deneysel sonuçlar bu modele uygun hız sabitlerinin logaritmalarıyla 1/T arasında lineer grafiklerin eğiminden aktivasyon enerjisi bulunmuştur.

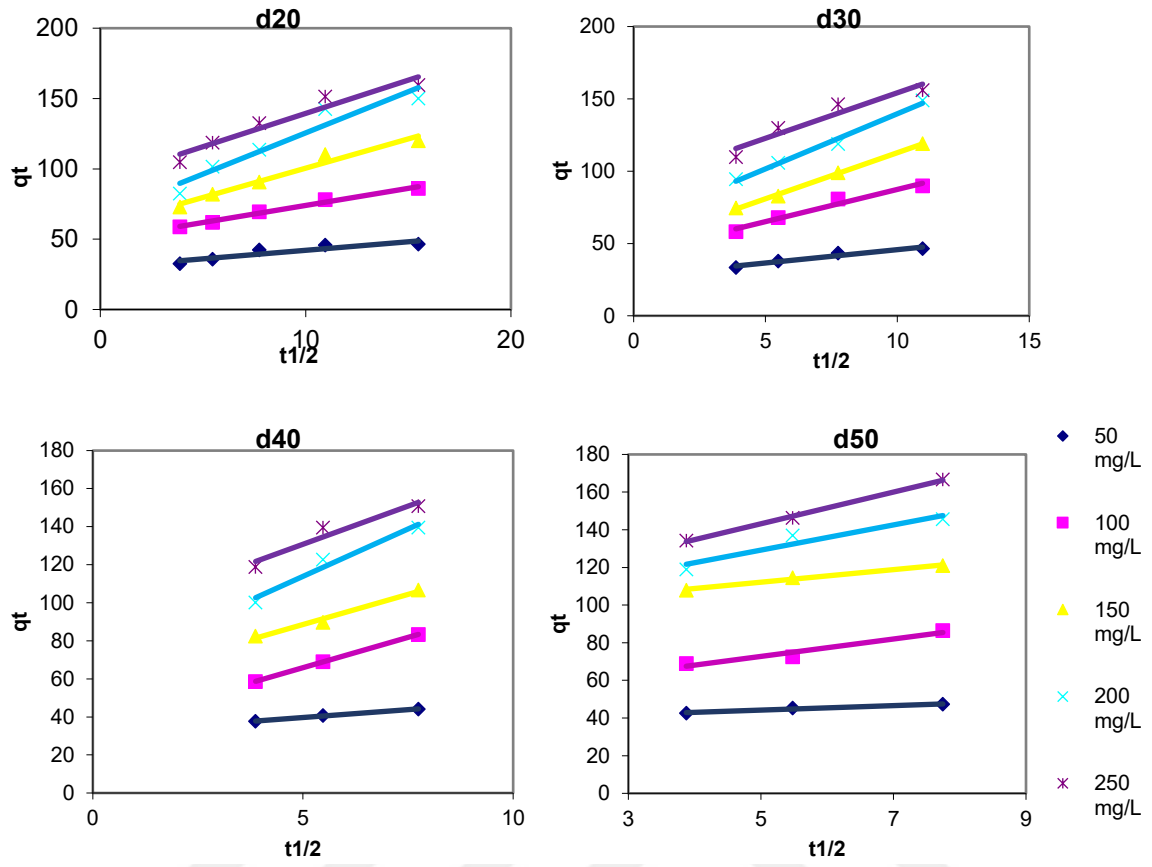
Daha önce MAC’ın BS5GL gideriminde 360 dakikada dengeye geldiğini ve yavaş yavaş adsorpsiyonun arttığı söz edilmişti. Dengeleme süresi 240 dk seçilmek suretiyle elde edilen deneysel veriler izotermelerde de kullanılmıştır.



Şekil 75. Basit I. mertebeden kinetik model sonuçları.



Şekil 76. Basit II. Mertebeden kinetik model sonuçları.



Şekil 77. Partikül içi difüzyon sonuçları.

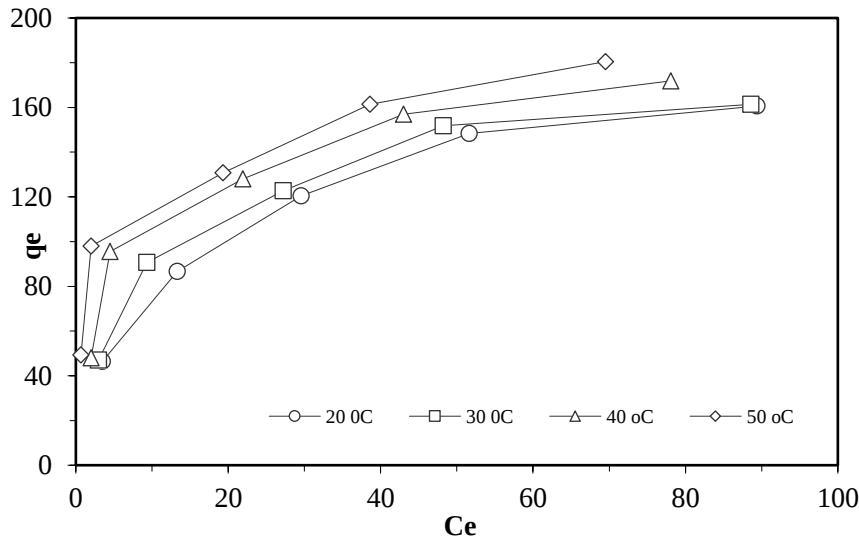
Tablo 38.

Adsorpsiyon kinetik modelleri sonuçları.

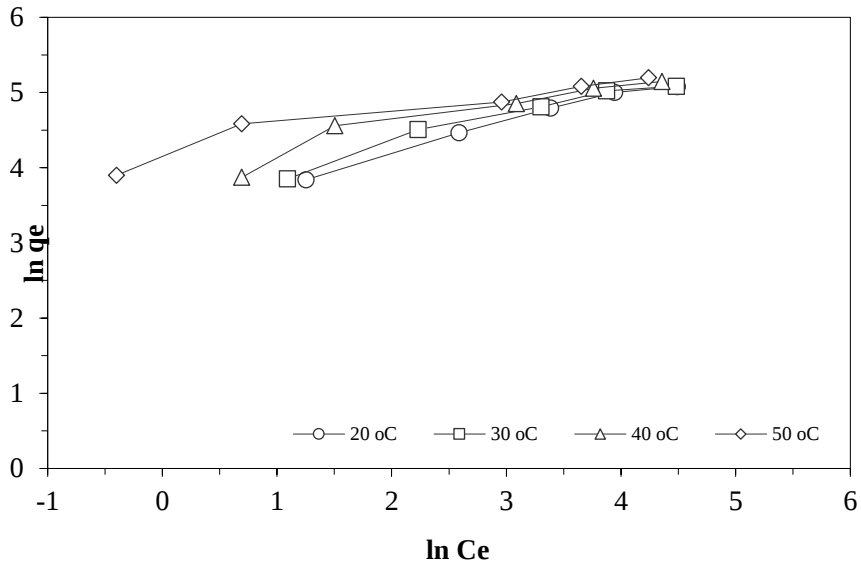
Sıcaklık °C	C ₀ (mg/L)	Basit Birinci Dereceden Kinetik Model				Basit İkinci Dereceden Kinetik Model				Partikül İçi Difüzyon		
		q _{eq,exp} (mg/g)	k ₁ (min ⁻¹)	q _{eq,cal} (mg/g)	R ²	k ₂ (gmg ⁻¹ min ⁻¹)	q _{eq,cal} (mg/g)	R ²	K(gmg ⁻¹ min ^{-0.5})	R ²	Q	
20	50	46,5	0,0205	16,0001	0,9691	0,0025	48,0769	0,9997	1,2126	0,8253	48,2474	
	100	86,7	0,0171	44,5881	0,9738	0,0008	90,0901	0,9976	2,4297	0,987	90,2421	
	150	120,45	0,0208	83,5697	0,9763	0,0004	128,2051	0,9971	4,1646	0,9687	128,341	
	200	148,4	0,0213	103,3426	0,9945	0,0003	161,2903	0,9979	5,8567	0,9214	161,4031	
	250	160,625	0,0111	62,9509	0,9819	0,0005	166,6667	0,9993	4,9975	0,9565	166,7394	
30	50	46,98	0,0315	23,1032	0,9986	0,0024	49,505	0,9996	1,8442	0,9486	49,6741	
	100	90,7	0,0336	61,416	0,9906	0,0008	98,0392	0,999	4,4541	0,9682	98,1625	
	150	122,4	0,0256	83,3611	0,9726	0,0005	133,3333	0,9925	6,3707	0,9979	133,4543	
	200	150,14	0,0229	100,05	0,9529	0,0004	163,9344	0,9867	7,6243	0,9877	164,0316	
	250	156,15	0,0163	60,7384	0,9612	0,0007	166,6667	1	6,2892	0,9096	166,7153	
40	50	47,35	0,0243	13,8625	0,9999	0,0052	46,9484	0,9995	1,6528	0,9963	47,0352	
	100	94,5	0,0578	87,8253	0,9887	0,0009	98,0392	0,9966	7,844	0,9926	98,1524	
	150	122	0,0222	63,1588	0,9552	0,001	120,4819	0,994	6,3309	0,9819	120,5498	
	200	153,88	0,0288	78,7924	0,9919	0,0007	161,2903	1	9,9644	0,9668	161,3471	
	250	168,21	0,0222	63,1588	0,9552	0,001	166,6667	1	8,0178	0,931	166,7014	
50	50	48,43	0,0351	9,4708	0,9935	0,0086	49,0196	1	1,1883	0,956	49,0679	
	100	97	0,0226	42,6614	0,9573	0,0014	96,1538	0,992	4,6233	0,9455	96,2313	
	150	123,46	0,0411	29,4332	0,999	0,0028	126,5823	0,9999	3,4333	0,988	126,6043	
	200	155,01	0,0288	49,8988	0,9582	0,0014	156,25	0,9999	6,6852	0,9137	156,2796	

Başlangıç BS5GL çözelti konsantrasyonlarına karşı adsorplanan madde miktarı (q_e) grafiğe geçirilerek değişen sıcaklıklarda adsorpsiyon verimi incelendi. Şekil 78’de 20-50 °C arası sıcaklıklarda, 360 dakika temas süresi, 0,5 g/L adsorbent dozajında, başlangıç boyar madde miktarı 50 mg/L’de ve 220 rpm çalkalama hızında adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlardan artan sıcaklıklarda birim adsorban başına adsorbe olan boyar madde konsantrasyonunun arttığını gözlemlendi. Değişen sıcaklıklarda gerçekleşen benzer eğriler elde edildi.

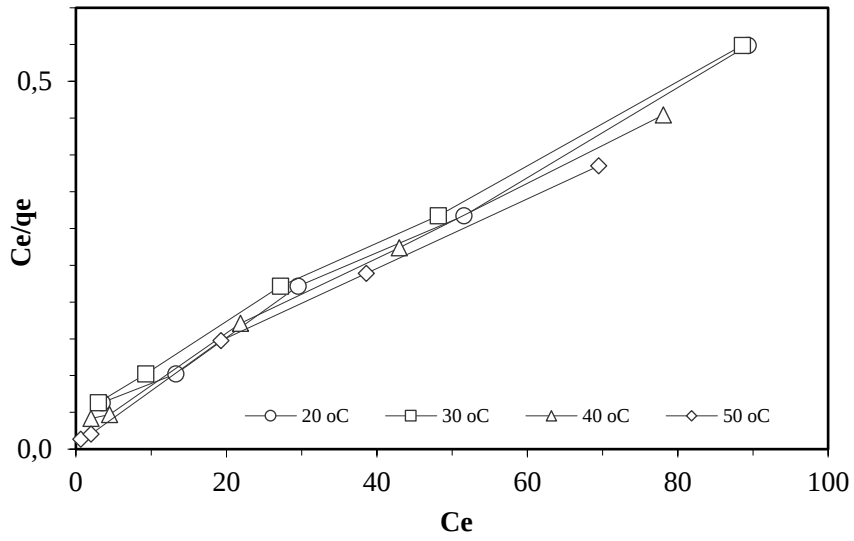
Buradaki veriler kullanılarak lineer olmayan izoterm grafiği elde edildi (şekil 79, 80 ve 81). Elde edilen grafik sonucunda adsorpsiyonun neredeyse dengeye ulaştığı söylenebilir. Adsorpsiyon çalışmaları sonucunda genel olarak 360 dakikada dengeye ulaştığı gözlemlendi.



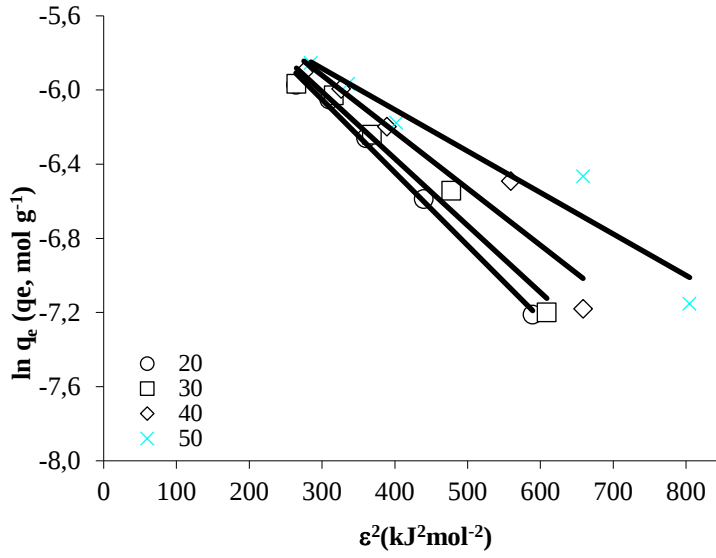
Şekil 78. Lineer olmayan adsorpsiyon izoterm sonuçları.



Şekil 79. Freundlich izoterm sonuçları.



Şekil 80. Langmuir izoterm sonuçları.



Şekil 81. D-R izoterm.

Freundlich, Langmuir ve D-R izotermeleri çalışmaları sonucunda sırasıyla şekil 79, 80 ve 81 grafikleri elde edildi. Bu izoterm eşitliklerine göre karşılaştırma regresyon katsayıları tablo 39’da özetlenmiştir. Tabloda görüldüğü üzere 20 °C’de Langmuir için 0,9961, Freundlich için 0,9819 ve D-R için 0,9950 korelasyon katsayıları elde edildi. Buradan yola çıkarak en uygun izotermin Langmuir izotermi olduğu söylenebilir. Langmuir izotermine uygunluğu tespit edildiğine göre, adsorpsiyon prosesine elverişli olup olmadığına bakıldı. Langmuir izotermi (b) ile başlangıç B5GL boyar madde konsantrasyonları kullanılarak r değeri hesaplandı.

Tablo 39.

Langmuir Freundlich ve D-R izotermelerinden elde edilen izoterm parametreleri ve regresyon katsayıları.

Sıcaklık	Langmuir İzotermi			Freundlich İzotermi			D-R İzotermi			
	Q _o (mg/g)	b(L/mg)	R ²	K _f	1/n	R ²	q _m (mg/g)	B	E	R ²
20	175,4386	0,1481	0,9961	29,8151	0,3950	0,9819	513,7030	0,0040	11,1803	0,9950
30	178,5714	0,1059	0,9978	35,2516	0,3638	0,9540	495,8963	0,0037	11,6248	0,9766
40	181,8182	0,1608	0,9958	46,7091	0,3175	0,9041	408,7426	0,0030	12,9099	0,9203
50	185,1852	2,6471	0,9900	64,6920	0,2490	0,9160	315,4010	0,0021	15,4303	0,9250

Tablo 40’da hesaplanan boyutsuz r değerlerinde her bir sıcaklık için $r < 1$ olduğu gözlemlendi. R ’nin $0 < r < 1$ olması bize tüm durumlar için Langmuir eşitliğine adsorpsiyonun uyduğunu gösterdi.

Tablo 40.

Eşitlik 1.13’den hesaplanan boyutsuz r değerleri.

Sıcaklık	r				
	50 mg/L	100 mg/L	150 mg/L	200 mg/L	250 mg/L
20	0,1190	0,0633	0,0431	0,0327	0,0263
30	0,1589	0,0863	0,0592	0,0451	0,0364
40	0,1106	0,0585	0,0398	0,0302	0,0243
50	0,0075	0,0038	0,0025	0,0019	0,0015

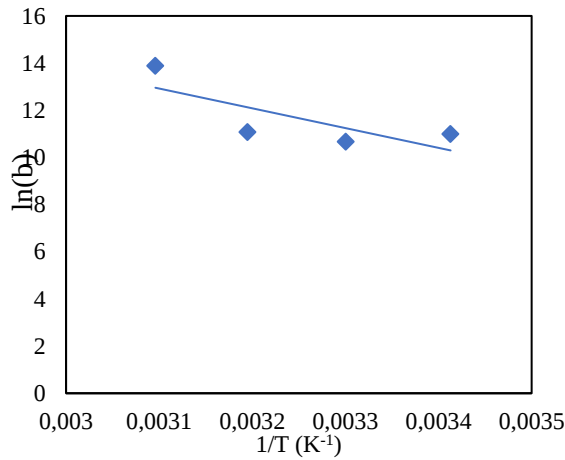
Langmuir eşitliğine uygunluğu kanıtlanan çalışmalarda, belirli bir etkinlikteki gidermeyi gerçekleştirecek teorik doz miktarını kullanarak hesaplandı. %99 BS5GL adsorplayabilmesi için değişen başlangıç boyar madde konsantrasyonları ve sıcaklıklarda gerekli teorik adsorban dozu tablo 41’de verildi. Verilere göre aynı başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında ve artan sıcaklıklarda gerekli olan adsorban miktarının azaldığı gösterdi. Aynı konsantrasyondaki çözeltiyi yüksek sıcaklıklarda daha az adsorban kullanılarak giderilebileceği fikrini ortaya koymaktadır.

Tablo 41.

% 99 gidermenin elde edilebilmesi hesaplanan doz değerleri.

Sıcaklık	m/v				
	50 mg/l	100 mg/l	150 mg/l	200 mg/l	250 mg/l
20	4,0937	4,3758	4,6580	4,9401	5,2223
30	5,5143	5,7915	6,0687	6,3459	6,6231
40	3,6581	3,9303	4,2026	4,4748	4,7471
50	0,4693	0,7366	1,0039	1,2712	1,5385

Şekil 82’de $1/T$ ’ye karşılık $\ln b$ değerleri grafiğe geçirilmiştir. Eşitlik 1.15’den yararlanılarak adsorpsiyon sürecinin entalpisi hesaplandı. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda manyetik adsorbent ile krom giderimi sürecinin entalpisi 69,7187 kJ/mol olarak hesaplandı. Entalpinin pozitif değeri sürecin endotermik bir proses olduğunu kanıtladı. Artan sıcaklıklarda adsorpsiyondaki artışın gözlemlenmesi de bu hesaplamayı doğrular niteliktedir. Adsorpsiyon sürecinin serbest entalpi değeri (ΔG°) ve entropisi (ΔS°) sırasıyla denklem 1.14 ve denklem 1.16 kullanılarak hesaplandı ve elde edilen sonuçlar tablo 42’de verildi. DG ’nin negatif olması durumunda adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği bilinmektedir. Örneğin Chen ve arkadaşlarının (2020) yürüttükleri çalışmada DG değerini 20°C için -30,46, 30°C için -29,34 ve 40°C için -29,22 kJ/mol bulduklarını ve sürecin kendiliğinden gerçekleştiğini bildirmişlerdir. Ek olarak negatif entalpi değeri endotermik bir sürece atfederken negatif entropi değerini adsorpsiyonun katı/sıvı ara yüzeyinde rastgele dağıldığını gösterdiğini bildirmişlerdir (B. Chen vd., 2020).



Şekil 82. MAC ile BS5GL sorpsiyonu için $1/T$ - $\ln b$ grafiği.

Tablo 42.

Hesaplanan termodinamik parametreler.

Sıcaklık	Termodinamik Parametreler		
	H (kJ/mol)	G (kJ/mol)	S (kJ/mol)
20	69,7187	-5,8405	0,2579
30		-5,9618	0,2498
40		-6,2587	0,2427
50		-7,0639	0,2377

Tablo 43.

Basit ikinci dereceden kinetik model ve Langmuir izotermine uygun olan çeşitli adsorbentlerin termodinamik parametreleri ve boya giderim kapasiteleri.

Manyetik adsorbent	Ek bilgi	Boyar madde	Giderim kapasitesi (mg/g)	Termodinamik parametreler hakkındaki değerlendirmeler	(ΔH°)	(ΔS°)	(ΔG°)	Kaynaklar
ΔG°							293 K: -30,46	
Fe ₃ O ₄ -CS	Manyetik kitosan kompoziti	MO ve MB	MO: 638,6	- ΔG° değeri sürecin kendiliğinden gerçekleştiğini ve zamanla azalmasının artan sıcaklıklarda adsorpsiyonu arttıracağını gösterir.	-48,72	-62,88	303 K: -29,34	(B. Chen vd., 2020)
ΔS°							313 K: -29,22	

“Tablo 43’ün devamı”

Fe-AC	Meşe palamudu kabuğunun ZnCl ₂ ile aktivasyonundan elde edilen manyetik adsorban	MB	MB: 537,1	-DS° değeri sürecin katı/sıvı ara yüzeyinde rastgele dağıldığını gösterir. Özetle boyar madde ile adsorban arasındaki yapısal değişikliği gösterir. +DS°’nin pozitif değerleri adsorbentin katı/çözelti ara yüzeyindeki artan rastgeleliği temsil eder.	15,87	298 K: 43,050;	298 K: 3,404;	(Altıntığ vd., 2017)
				ΔH°		308K: 41,710	308K: 3,021	
						318 K:41,850	318 K:2,560	

Tablo 43'ün devamı”

Tablo 43'ün devamı”

“Tablo 43’ün devamı”

					SY: -18,6		<u>SY için:</u>	
					Tar: -64,5		283’de -55,4; 293 K’de -56,7; 303’de -58,; 313’de -59,3; 323’de -60,6	
MGO-Se	Manyetik grafen oksit semikarbazit	SY ve Tar	50			SY: 0,13, Tar: 0,3	<u>Tar için:</u>	(Qaed Amini Farsani ve Elhami, 2024)
							283’de -149,4; 293 K’de -152,4; 303’de -155,4,; 313’de -158,4; 323’de -161,4	
MAGO-CTAB	Manyetik nanokompozit	SY	44		3,91 ± 0,3	49,4 ± 0,6	288 K: -10,3 ± 0,7 298 K: -10,8 ± 0,5 308 K: -11,3 ± 0,9 318 K:-11,8 ± 0,9	(Yakout ve Mahmoud, 2018)
Maxilon mavisi (GRL), doğrudan sarı 12 (DY 12), Metilen turuncusu (MO), Metilen mavisi (MB), Gün batımı sarısı (SY)								

Özellikle geçtiğimiz yüzyıllarda biyosorbentleri geliştirmek adına yürütülen çalışmalarda manyetik adsorbentlere geçilmiştir. Bunun nedeni manyetik adsorbentlerin geri kazanımının kolay olması ve etkili adsorpsiyon kapasitesidir. Özellikle günümüzde azalan su kaynaklarının da korunması gerektiği bu günlerde, manyetik adsorbentler hayat kurtarıcı olmuştur. Bu bağlamda yürütülen bir çok çalışma mevcuttur. Serbest gibbs enerjisi (ΔG°) ve entropisi (ΔS°) incelenmiştir.

4.18. MAC İle Boyar Madde Giderim Mekanizması

MAC ile boyar madde gideriminde elektrostatik çekim, kompleksleşme ve çökeltme gibi birçok mekanizma etkindir (Kazak, 2021b). MAC ile BS5GL gideriminde etkili olan mekanizmaların tespit edilmesi için SEM-EDX, FT-IR, XRD, VSM gibi çeşitli teknikler kullanılmaktadır.

MAC boyar madde giderim mekanizmasını anlamlandırmak için ilk olarak MAC'in yüzey morfolojisi incelenmiştir. Yürütülen analizler sonucunda optimum şartlarda en uygun adsorbentin MAC-16 olduğuna karar verilmiştir. MAC-16'nın SEM görüntüleri değerlendirildiğinde yüksek sıcaklıkta yüzeydeki oksijenli grupların uzaklaşması sonucunda gözeneklerin açıldığı ve yüzeyin partikül yapısının geliştiği gözlemlenmiştir. Bu gözenekli yapısı sayesinde BS5GL gideriminde başarılı olduğu tespit edilmiştir. MAC-16'nın SEM-EDX analizleri ile kantitatif analizleri yürütülmüş ve sonucunda karbonizasyonun başarıyla gerçekleştiği ve manyetitin yüzeye emprenye edildiği gözlemlenmiştir.

İkinci olarak FT-IR analizleri uygulanmıştır. FT-IR analizleri ile adsorbentin yüzeyindeki demir kanıtlanmıştır. Karbonizasyon sonrasında yüzeydeki mıknatıslanma sürecinin C=O bağının yer değiştirmesi nedeniyle pi-pi etkileşimlerine sahip olan benzen halka grubu sayesinde C-N bağının arttığı gözlemlenmiştir. FT-IR spektrumlarında Fe-O bağlarının karakteristik titreşimleri gözlemlenmiştir. Bu yüzey fonksiyonel gruplarının kompleksleşmesi ile BS5GL giderimine katkıda bulunmaktadır.

Pi-pi bağı boyar madde gideriminde etkili itici güçlerden biridir. FT-IR analizlerinde de gözlemlendiği üzere malzemenin yüzeyindeki aromatik halkaların artması ile pi-pi etkileşimleri de artmıştır.

MAC-16'nın BS5GL gideriminde kırmızı çamur kaynaklı yüzeyde mevcut olan metallere kaynaklı elektrostatik etkileşimler beklenirken biyokütle kaynaklı da adsorpsiyonun gerçekleşmesi beklenmektedir. Bu bağlamda adsorpsiyon mekanizmasını daha iyi anlayabilmek için kırmızı çamur ile biyokütlenin birlikte termal bozunması incelenmiştir. Bu sayede manyetik aktif karbonun yüzey grupları hakkında bilgi edinilmiştir.

Kırmızı çamur ile lignoselülozik atığın ko-prolizi incelendiğinde kırmızı çamurun adsorbente dahil edilmesi, kırmızı çamurda bulunan demirin katalitik etkisi nedeniyle nedeniyle organik bileşiklerin termal bozulmasını önemli ölçüde iyileştirmektedir (Cho vd., 2019). Termal bozunma 3 aşamada gerçekleşmektedir. Bunlardan ilki ortalama 200°C sıcaklıkta nemin uzaklaştırılmasıdır. İkinci aşamada ise 200 -500°C sıcaklıklarda yüzeydeki uçucu bileşenlerin buharlaşması ile büyük miktarda meydana gelen ağırlık kaybıdır. Son olarak 500°C ve daha yüksek sıcaklıklarda ise biyokömür oluşur. Biyokütleden piroliz yoluyla karbon oluşumu aşağıdaki denklemlerde verilmiştir (Özyurtkan, 2006).

Denklem 4.1'de biyokütlenen genel karbonizasyon süreci verilmiştir.



Karbonizasyonun ana ürünü yüksek karbon içeriği ile dikkat çekmektedir. Gerçekleşen piroliz süreci denklem 4.2 ile devam etmektedir.



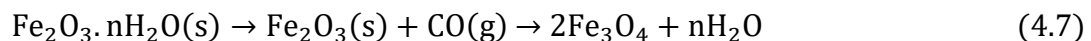
Bu tepkime piroliz gazının yüksek sıcaklıklarda organik moleküllerinin uçması ile karbonizasyon süreci tamamlanmaktadır. Bu süreçte etkin olan diğer ikincil tepkimelere denklem 4.3 ve 4.4’de verilmiştir.

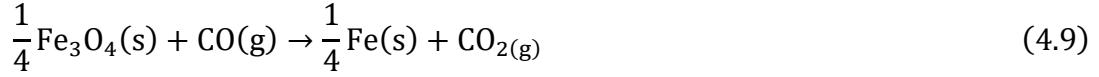


KÇ’deki kalsiyum oksit (CaO)in yüzeyi zayıf asidik (M^+) ve birincil bölgelere sahiptir ($-\text{OH}$, O^{2-}). CaO’deki bu bölgeler bir yüzey ketonizasyon sürecine girebilir. Biyokütle piroliz gazının ketonizasyon sürecinde alkoller $\rightarrow$ aldehitler $\rightarrow$ asitler $\rightarrow$ ketonlar şeklinde bir zincir yolu olduğu bilinmektedir. Karboksilik asidin ketonlaşma reaksiyonu aşağıdaki denklemde verilmiştir (Aslam vd., 2024; Y. Yang vd., 2024).



Katalitik piroliz sırasında 380°C ’ye kadar H_2 gazı üretilirken $380\text{-}650^\circ\text{C}$ arasında CO üretilmektedir (Kazak vd., 2020). Kırmızı çamurun içerisindeki hematit termal bozunuma ile manyetite dönüşmektedir (X. Liu vd., 2020). MAC’in yüzeyindeki manyetit XRD ve VSM analizleri ile kanıtlanmıştır. Sonuç olarak kırmızı çamurdaki hematitin manyetite dönüşme mekanizması aşağıdaki denklemlerde verilmiştir.



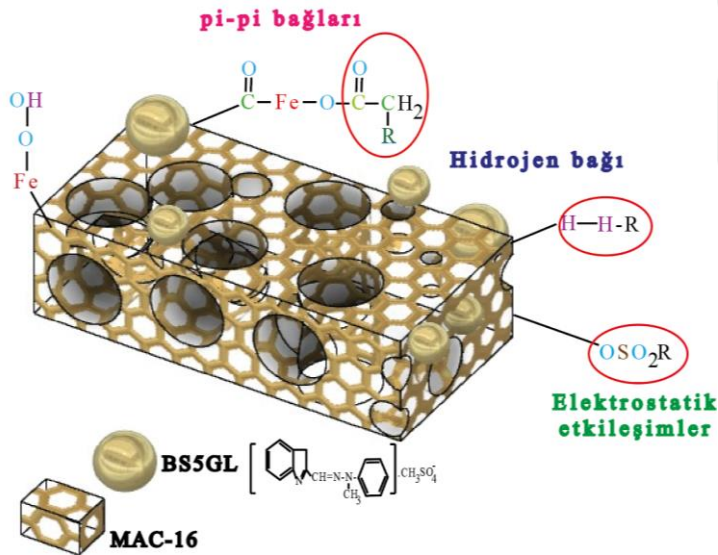


MAC-16'nın BS5GL gideriminde adsorpsiyon mekanizmasını anlamlandırmak için uygulanan diğer bir analiz ise pH_{zpc}'dir. Bu analiz sayesinde karbonlu malzemenin yüzey yükünün sıfır olduğu nokta belirlenmiştir. Çalışmada kullanılan MAC-16 adsorbentinin pH_{ZPC}'si 5,7 olarak bulunmuştur. Bu demektir ki MAC-16 pH 5,7'de yüzey yükü nötrdür. pH<5,7 olduğu zaman adsorbentin yüzeyi pozitif yükler ile yüklenecektir. pH>5,7 olduğu zaman ise MAC-16 yüzeyindeki negatif yükler artacaktır. Çalışmamızda artan pH değerlerinde BS5GL için adsorpsiyonun arttığı gözlemlenmiştir. Bunun nedeni düşük pH değerlerinde MAC-16'nın çözeltideki anyonları çekmesi sonucunda düşük BS5GL giderimi sağlamasıdır. Aynı zamanda düşük pH değerlerinde boya moleküllerinin yüzeyindeki artan pozitif yük yoğunluğu nedeniyle düşük adsorpsiyon kapasitesi ile karşılaşılacağı bilinmektedir (Olgun ve Atar, 2009). Benzer sonuçlar literatürde gözlemlenmiştir. pH_{zpc} değeri 4,82 olduğunu ve artan pH değerlerinde adsorpsiyonun arttığını bildirmişlerdir. Bunun nedenini pH>4,81 değerlerinde adsorbentin yüzeyinin negatif yüklendiğini ve bazik boyanın yüzeyindeki pozitif yüklü fonksiyonel gruplar ile artan elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi olduğunu bildirmişlerdir. Artan elektrostatik çekim kuvvetleri sayesinde boya gideriminde de artış gözlemlenmiştir (X. Wu vd., 2012). Fatima ve arkadaşları (2022), pH>pH_{ZPC} için, organik killerin yüzeyindeki negatif yüklerinin artması ile boyanın katyonik grupları ile arasındaki elektrostatik etkileşimler arttığını bildirmiştir. Artan elektrostatik etkileşimler sayesinde adsorpsiyon kapasitesinde de bir artış gözlemlenmiştir (Fatima vd., 2022).

MAC-16 için ≡XOH'nin OH⁻ ile iyon değişim reaksiyonun denklem 4.12'deki gibi verilmiştir (R. Liu vd., 2001).



MAC-16 adsorbentinin yapısında bulunan C=O, CO, Fe-O ve -OH gibi fonksiyonel grupların BS5GL boyasının adsorpsiyonunda etkili bir şekilde kullanılabileceği gözlemlenmiştir. Negatif yüklü olan katı yüzeyindeki hidroksil grupları $-\text{OH}$, $-\text{OH}_2^+$ ve $-\text{O}^-$ ile BS5GL boyar maddesinin yüzeyindeki $-\text{CH}_3^{2+}$ gibi fonksiyonel gruplar arasında hidrojen bağı oluşmaktadır (Wiśniewska vd., 2021). Artan pH değerlerinde adsorbentin yüzeyindeki hidroksil, ester gibi oksijence zengin fonksiyonel grupların elektron veren endüktif ve rezonans etkileri yoluyla aromatik yüzeyin elektron yoğunluğunu arttırmaktadır (Kang vd., 2022).



Şekil 83. MAC ile boyar madde giderim mekanizması.

4.19. Gelecek Çalışmalarda Neler Yapılabilir?

Çelik endüstrisi, endüstriyel sektörde önemli bir sütun olarak, özellikle karbondioksit emisyonları konusunda çevre üzerinde uzun zamandır önemli bir etkiye sahiptir. İklim değişikliği ve çevre korumaya yönelik küresel odaklanmanın artmasıyla, çelik endüstrisi karbon emisyonlarını azaltmak ve sürdürülebilir kalkınmayı sağlamak için acil bir dönüşüm ve yükseltme ihtiyacıyla karşı karşıyadır. Yüksek fırın yöntemiyle karşılaştırıldığında,

VTM'nin doğrudan indirgeme yöntemi daha fazla enerji verimliliği, çevre dostu olma ve verimlilik sunarak onu gelecekteki kalkınma için birincil yön haline getirir. Kömür bazlı yöntemlerin aksine gaz bazlı indirgeme, daha geniş kalkınma beklentileri sunar. Temiz bir enerji kaynağı olan hidrojen, yanma sırasında karbondioksit emisyonu üretmez. Bu nedenle, hidrojen indirgeme teknolojisinde indirgeyici madde olarak hidrojen kullanmak, çelik endüstrisindeki karbon emisyonlarını önemli ölçüde azaltabilir.

Hidrojen indirgeme teknolojisinin sayısız avantajına rağmen, yaygın uygulamasında hala bazı sınırlayıcı faktörler vardır. Birincisi, hidrojenin üretim maliyeti yüksektir ve önemli altyapı gereksinimleri çelik endüstrisinde yaygın kullanımını kısıtlayabilir. İkincisi, güvenlik ve verimlilik dahil olmak üzere hidrojen depolama ve nakliyesindeki zorlukların ele alınması gerekir. Sonuç olarak, hidrojen indirgeme teknolojisi çelik endüstrisinde karbon azaltımı için uygulanabilir bir yol sağlasa da, geniş ölçekli uygulamasını desteklemek için daha fazla teknik araştırma ve altyapı geliştirmeye ihtiyaç vardır. Karbon nötrlüğüne yönelik acil küresel taleple birlikte, hidrojen indirgeme teknolojisinin gelecekteki çelik üretiminde önemli bir rol oynaması ve VTM endüstrisinin sürdürülebilir gelişimine katkıda bulunması beklenmektedir.



CO₂ emisimini azaltmak, asfalt erime sıcaklığını düşürmek ve asfaltta meydana gelebilecek çatlakların ve çukurların önüne geçebilmek adına son zamanlarda bir arayış içerisine girilmiştir. Bu bağlamda Gao vd. (2016) yapmış oldukları çalışmada aktif karbonu asfalta dop etmeyi önermektedir (Karimi vd., 2018). Sunduğu raporda çeşitli çalışmalardan örnekler vasıtasıyla bitümün UV emisimini azaltarak yaşlanma ömrünü düşürmekle birlikte (L. Gao vd., 2016) asfaltın sıcaklığının azaltılmasında ve kayma ömrünün de uzatılmasında da etkili olduğunu (Walters vd., 2014) vurgulamışlardır. Aynı zamanda asfalta betonun ısıtılmasını kolaylaştırmak için metal parçacıkların eklendiği bilinmektedir (L. Gao vd., 2016). Bu bağlamda kırmızı çamurdan ürettiğimiz manyetik adsorbent asfaltın iyileştirilmesi kapsamında değerlendirilebilir.

BEŞİNCİ BÖLÜM

SONUÇ ve ÖNERİLER

Alüminyum fabrikası atığı olan kırmızı çamur ile lignoselülozik atığın (şeker pancarı) birlikte pirolizinden manyetik aktif karbon elde edilmiştir. Elde edilen manyetik aktif karbonun çözeltilerden Bazik Sarı 5GL giderimi kapsamında yürütülen deneyler ve elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

1. Manyetik aktif karbon eldesinde istatistiksel analizler sonucunda emprenye oranı 5, sıcaklık 800 °C, Biyokütle/K₂CO₃ oranı 0,5 ve piroliz süresi 120 dk olan 16 numaralı deney setinde optimum adsorbent elde edilmiştir. İstatistiksel analizler ile deneysel analizler karşılaştırıldığında aynı sonuçlar ile karşılaşılmıştır.
2. MAC eldesinde sıcaklık, piroliz süresi ve hammaddelerin karışım oranlarının etkili olduğu gözlemlenmiştir. Artan piroliz sıcaklığında adsorbentin yüzey özelliklerinin geliştiği ve karbonizasyon sürecinin tamamlanması sonucunda daha yüksek yüzey alanına sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bu nedenle 200-800 oC piroliz sıcaklığında yürütülen deneylerde optimum sıcaklık 800 oC olarak alınmıştır. 30-180 dk piroliz süresinde gerçekleştirilen deneylerde 120 dk sonunda piroliz tamamlanmıştır. Hammaddelerin karışım oranlarında ise optimum şartların 5 ve 0,5 oranlarında olduğu sonucuna varılmıştır.
3. MAC-16'nın 405 m²/ g yüzey alanı, 0,3956 cm³/g toplam gözenek hacmi, 21,8 Å ortalama gözenek çapı ve 5,7 pHzpc değerlerine sahip olduğu bulunmuştur. MAC-16'nın iyot sayısı ise 514,9 mg/g'dır.
4. Aktif karbonun yüzey alanı, toplam gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapı sırasıyla 820,3 m²/g 0,3589 m²/g ve 20,1 Å olarak bulundu. Aktif karbonun MAC-16'dan daha yüksek bir yüzey alanına sahip olmasına karşın daha düşük gözenek hacmi ve çapına sahip olduğu görülmektedir. Bu farklılığın nedeni manyetik aktif karbonun yüzeyinde, manyetik parçacıklarının gözenekleri kaplaması sonucunda yüzey alanında düşüş gözlemlenmesidir.

5. MAC-16'nın pH_{zpc} 'si 5,7 olarak bulunmuştur. $pH > 5,7$ olduğu zaman adsorbentin yüzeyi negatif yükler ile yüklenirken $pH < 5,7$ olduğu zaman yüzey pozitif yükler ile yüklenmektedir. Boyar madde gideriminde optimum pH 7 olarak bulunmuştur. Boyar maddenin negatif yükleri ile adsorbanın pozitif yükleri arasında gerçekleşen elektrostatik etkileşim sayesinde adsorpsiyon gerçekleşmektedir.
6. Başlangıç çözelti pH'sı incelendiğinde artan pH değerlerinde adsorpsiyon artmaktadır. pH değerinin 2-10 arası yürütüldüğü deneylerde optimum pH değerinin nötral şartlarda olduğu tespit edilmiştir. pH değerinin 2-7 aralığında keskin bir artış gözlemlenirken 7-10 aralığında adsorpsiyonun yavaşladığı gözlemlenmektedir.
7. MAC'in dozunun 0,5'den 5 g/L'ye artması ile adsorpsiyonun veriminde %84,4'den %96,8'e keskin bir artış görülmektedir. Bu değerden sonra adsorpsiyon doygunluğa ulaşması sonucunda gitgide yavaşlamaktadır ve 10 g/L'ye çıkarılmasıyla %97,8 dolayında gerçekleşmektedir.
8. Başlangıç boya konsantrasyonu, temas süresi ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Başlangıç boya konsantrasyonunun 50-250 mg/L arasında değişen çözeltiler için yaklaşık 360 dakika içerisinde dengelendiği belirlendi. Beklenildiği üzere başlangıç boya konsantrasyonu arttıkça BS5GL adsorpsiyon giderim veriminde düşüş gözlemlenmektedir. Bazik Sarı 5GL gideriminde sıcaklık yükseldikçe adsorpsiyon veriminde de artış tespit edilmiştir.
9. Başlangıç konsantrasyonları 50-250 mg/L olan çözeltilerde 20, 30, 40 ve 50°C'de gerçekleştirilen deneylerin kinetik modelleri uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlarda en uygun kinetik modelin Basit İkinci Dereceden kinetik model olduğu tespit edilmiştir. Bu modelden hesaplanan q_m değerleriyle, deneysel olarak hesaplanan değerlerin birbirlerine oldukça yakın olduğu gözlemlenmiştir. İlgili değerlendirmeler regresyon katsayılarının incelenmesi ile de teyit edilmiştir.
10. Basit II. Mertebe kinetik modelin, 50-250 mg/L boyar madde başlangıç konsantrasyonları için 20-50°C sıcaklıkları için bulunan hız sabitlerinden aktivasyon

enerjileri hesaplandı. 50, 100, 150, 200 ve 250 mg/L başlangıç konsantrasyonları için aktivasyon enerjileri sırasıyla 37.39, 8.04, 57.97, 31.85, 36.29 kJ olarak hesaplanmıştır.

11. Denge sonuçlarının Langmuir, Freundlich ve D-R izotermlerine uygulanması sonucunda en uygun adsorpsiyon izoterminin Langmuir modeli olduğuna karar verilmiştir. Yapılan hesaplamalar Langmuir adsorpsiyon kapasitesinin 20, 30, 40, 50 °C sıcaklıklar için sırasıyla 175. 44, 178.57, 181,82, 185.19 mg/g olduğu hesaplanmıştır.
12. Langmuir sabiti b'den hesaplanarak bulunan r değerinin $0 < r < 1$ aralığında olduğunu ve buna göre adsorpsiyona uygun olduğu tespit edilmiştir.
13. Yürütülen termodinamik çalışmalar sonucunda adsorpsiyonun endotermik olduğu tespit edilmiştir. Adsorpsiyon entalpi değişimi 69.72 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Serbest enerji değişimlerinin hesaplanmasını ile sürecin kendiliğinden gerçekleştiği ve artan sıcaklıklarda adsorpsiyonun artacağı sonucuna varıldı. Entropi değişimi pozitif olarak hesaplanmıştır. Bu da katı-çözelti ara yüzeyindeki düzensizliğin artması anlamına gelmektedir.

Nihai bir sonuç olarak alüminyum fabrikasının bir atığı olan kırmızı çamurun manyetik aktif karbon eldesinde aktif karbonlara manyetit empenye edilmesinde piroliz sonrasında başarılı olduğu gözlemlenmiştir. Piroliz sonrasında kırmızı çamurun içerisindeki hematitin manyetit formuna dönüşmesi ile aktif karbonun yüzeyinde manyetitin etkili bir şekilde empresyonunun gerçekleşeceği görülmektedir. Tekstil atık sularda büyük endişe uyandıran boyar maddenin giderilmesinde üretilen manyetik aktif karbonun kullanılabileceği söylenebilir.

KAYNAKÇA

- Abdel-Ghani, N. T., El-Chaghaby, G. A., Rawash, E. S. A. ve Lima, E. C. (2019). “Magnetic activated carbon nanocomposite from *Nigella sativa* L. waste (MNSA) for the removal of Coomassie brilliant blue dye from aqueous solution: Statistical design of experiments for optimization of the adsorption condition”. *Journal of Advanced Research*, 17, 55-63.
- Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Sarzanini, C. ve Mentasti, E. (2003). “Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances”. *Water Research*, 37(7), 1619-1627.
- Adamska, M. ve Narkiewicz, U. (2017). “Fluorination of Carbon Nanotubes – A Review”. *Journal of Fluorine Chemistry*, 200, 179-189.
- Adamson, A. W., & Gast, A. P. (1967). “Physical chemistry of surfaces”.150, *Interscience publishers: New York*. 180.
- Adio, S. O., Asif, M., Mohammed, A. R. I., Baig, N., Al-Arfaj, A. A. ve Saleh, T. A. (2019). “Poly (amidoxime) modified magnetic activated carbon for chromium and thallium adsorption: Statistical analysis and regeneration”. *Process Safety and Environmental Protection*, 121, 254-262.
- Adnan, Omer, M., Khan, B., Khan, I., Alamzeb, M., Zada, F. M., Ullah, I., Shah, R., Alqarni, M. ve Simal-Gandara, J. (2022). “Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies for the Adsorption of Metanil Yellow Using Carbonized Pistachio Shell-Magnetic Nanoparticles”. *Water*, 14(24), 4139.
- Agboh, O. C. ve Qin, Y. (1997). “Chitin and chitosan fibers”. *Polymers for Advanced Technologies*, 8(6), 355-365.
- Agwu, O., Okon, A. N. ve Akpabio, M. G. (2015). “Determination of major elemental contents of some bentonitic clay in Akwa Ibom State”, Nigeria. *Petroleum Engineering*, 80, 30870-30873.

- Ahmadi, H., Khalaj, G., Najafi, A., Abbasi, S. M. ve Safari, M. (2022). "Metakaolin-red mud/carbon nanotubes geopolymer nanocomposite: mechanical properties and structural studies". *Materials Research Express*, 9(2), 025011.
- Ahmadi, M., Kakavandi, B., Jaafarzadeh, N. ve Akbar Babaei, A. (2017). "Catalytic ozonation of high saline petrochemical wastewater using PAC@FeII/Fe2III/O4: Optimization, mechanisms and biodegradability studies". *Separation and Purification Technology*, 177, 293-303.
- Ahmed, I. ve Jhung, S. H. (2017). "Applications of metal-organic frameworks in adsorption/separation processes via hydrogen bonding interactions". *Chemical Engineering Journal*, 310, 197-215.
- Ahmed, I. M., Hamed, M. M. ve Metwally, S. S. (2020). "Experimental and mathematical modeling of Cr(VI) removal using nano-magnetic Fe₃O₄-coated perlite from the liquid phase". *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 28(6), 1582-1590.
- Aigbe, O., Ukhurebor, K. E., Onyancha, R. B., Kusuma, H. S., De Luca, P., Siciliano, C., Nagy, J. B. ve Macario, A. (2023). "Treatment of Water Contaminated with Diesel Using Carbon Nanotubes". *Applied Sciences*, 13(10), 6226.
- Akbarnezhad, A. A. ve Safa, F. (2018). "Biochar-Based Magnetic Nanocomposite for Dye Removal from Aqueous Solutions: Response Surface Modeling and Kinetic Study". *Russian Journal of Applied Chemistry*, 91(11), 1856-1866.
- Aktas, S. ve Morcali, M. H. (2011). "Platinum recovery from dilute platinum solutions using activated carbon". *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 21(11), 2554-2558.
- Al-Ghouti, M. A., Issa, A. A., Al-Saqarat, B. S., Al-Reyahi, A. Y. ve Al-Degs, Y. S. (2016). "Multivariate analysis of competitive adsorption of food dyes by activated pine wood". *Desalination and Water Treatment*, 57(57), 27651-27662.
- Ali, M. ve El-Sai, N. (2014). "Evaluation and modeling of high surface area activated carbon from date frond and application on some pollutants". *International Journal of Computational Engineering Research*, 4(1), 70-78.

- Ali, O. A. (2012). Kimyasal ön-işlemlerden geçirilmiş lignoselülozik atıkların *Streptomyces* sp. AOA40 enzimleriyle şeker şurubuna dönüştürülmesi. *Yüksek Lisans Tezi*. Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.
- Aljeboree, A. M., Alshirifi, A. N. ve Alkaim, A. F. (2017).” Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon”. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S3381-S3393.
- Alslaibi, T. M., Abustan, I., Ahmad, M. A. ve Foul, A. A. (2013). “A review: Production of activated carbon from agricultural byproducts via conventional and microwave heating”. *Journal of Chemical Technology Biotechnology*, 88(7), 1183-1190.
- Altıntığ, E., Altundag, H., Tuzen, M. ve Sarı, A. (2017). “Effective removal of methylene blue from aqueous solutions using magnetic loaded activated carbon as novel adsorbent”. *Chemical Engineering Research and Design*, 122, 151-163.
- Amode, J. O., Santos, J. H., Md. Alam, Z., Mirza, A. H. ve Mei, C. C. (2016).” Adsorption of methylene blue from aqueous solution using untreated and treated (Metroxylon spp.) waste adsorbent: equilibrium and kinetics studies”. *International Journal of Industrial Chemistry*, 7(3), 333-345.
- Anyika, C., Asri, N. A. M., Majid, Z. A., Jaafar, J. ve Yahya, A. (2017). “Batch sorption–desorption of As(III) from waste water by magnetic palm kernel shell activated carbon using optimized Box–Behnken design”. *Applied Water Science*, 7(8), 4573-4591.
- Ao, Y., Xu, J., Fu, D., Shen, X. ve Yuan, C. (2008). “A novel magnetically separable composite photocatalyst: Titania-coated magnetic activated carbon”. *Separation and Purification Technology*, 61(3), 436-441.
- Arslanoglu, H. (2021). “Production of low-cost adsorbent with small particle size from calcium carbonate rich residue carbonatation cake and their high performance phosphate adsorption applications”. *Journal of Materials Research and Technology*, 11, 428-447.
- Arslanoğlu, E., Eren, M. Ş. A., Arslanoğlu, H. ve Çiftçi, H. (2023). “Fabrication, characterization, and adsorption applications of low-cost hybride activated carbons

- from peanut shell-vinasse mixtures by one-step pyrolysis”. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 13(3), 2321-2335.
- Arslanoğlu, H. (2019). “Direct and facile synthesis of highly porous low cost carbon from potassium-rich wine stone and their application for high-performance removal”. *Journal of Hazardous Materials*, 374, 238-247.
- Arslanoğlu, H., Kaya, S. ve Tümen, F. (2019). “Cr(VI) adsorption on low-cost activated carbon developed from grape marc-vinasse mixture”. *Particulate Science and Technology*, 38(6), 768-781.
- Aslam, M. M. A., Sun, T., Dai, M., Xu, W., Ye, Y., Ali, I., Gao, F. ve Peng, C. (2024). “Technologies for recovery of iron from red mud: Processes, challenges and opportunities”. *Sustainable Materials and Technologies*, 41, 1053.
- Atasoy, A. (2005). “An investigation on characterization and thermal analysis of the Aughinish red mud”. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 81(2), 357-361.
- Aydin, S., Aydin, M. E., Beduk, F. ve Ulvi, A. (2019). “Removal of antibiotics from aqueous solution by using magnetic Fe₃O₄/red mud-nanoparticles”. *Science of The Total Environment*, 670, 539-546.
- Ayinla, R. T., Dennis, J. O., Zaid, H. M., Sanusi, Y. K., Usman, F. ve Adebayo, L. L. (2019). “A review of technical advances of recent palm bio-waste conversion to activated carbon for energy storage”. *Journal of Cleaner Production*, 229, 1427-1442.
- Azari, A., Kakavandi, B., Kalantary, R. R., Ahmadi, E., Gholami, M., Torkshavand, Z. ve Azizi, M. (2015). “Rapid and efficient magnetically removal of heavy metals by magnetite-activated carbon composite: a statistical design approach”. *Journal of Porous Materials*, 22(4), 1083-1096.
- Azhar Uddin, M., Shinozaki, Y., Furusawa, N., Yamada, T., Yamaji, Y. ve Sasaoka, E. (2007). “Preparation of activated carbon from asphalt and heavy oil fly ash and coal fly ash by pyrolysis”. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 78(2), 337-342.
- Babas, H., Kaichouh, G., Khachani, M., Karbane, M. E., Chakir, A., Guenbour, A., Bellaouchou, A., Warad, I. ve Zarrouk, A. (2021). “Equilibrium and kinetic studies for removal of antiviral sofosbuvir from aqueous solution by adsorption on expanded

- perlite: Experimental, modelling and optimization”. *Surfaces and Interfaces*, 23, 100962.
- Bag, O., Tekin, K. ve Karagoz, S. (2020). “Microporous activated carbons from lignocellulosic biomass by KOH activation”, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 28(12), 1030-1037.
- Bagheri, N. ve Abedi, J. (2009). “Preparation of high surface area activated carbon from corn by chemical activation using potassium hydroxide”. *Chemical Engineering Research and Design*, 87(8), 1059-1064.
- Bansal, R. C., Donnet, J.-B. ve Stoeckli, F., 1988. *Active Carbons*. New York: Marcel Dekker. <https://libra.unine.ch/handle/123456789/13055> (Erişim Tarihi: 7.10.2023)
- Baquero, F., Martínez, J. L. ve Cantón, R. (2008). “Antibiotics and antibiotic resistance in water environments”. *Current Opinion in Biotechnology*, 19(3), 260-265.
- Bayrak Tezcan, E., Ceylan, Z. ve Nuran Acar, F. (2019). “Bazik Yellow 51 Boyar Maddesinin Pirinç Kabuğu ve Yanmış Pirinç Kabuğu Kullanılarak Adsorpsiyonunun Kinetik, İzoterm ve Termodinamik İncelemeleri”. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 9(4), 1977-1988.
- Bedia, J., Peñas-Garzón, M., Gómez-Avilés, A., Rodriguez, J. J. ve Belver, C. (2020). “Review on Activated Carbons by Chemical Activation with FeCl₃”. *Journal of Carbon of Research*, 6(2), 21.
- Bellaj, M., Aziz, K., El Achaby, M., El Haddad, M., Gebrati, L., Kurniawan, T. A., Chen, Z., Yap, P. S. ve Aziz, F. (2024). “Cationic and anionic dyes adsorption from wastewater by clay-chitosan composite: An integrated experimental and modeling stud”. *Chemical Engineering Science*, 285, 119615.
- Bergaya, F., Lagaly, G. ve Beneke, K. (2006). “History of clay science: a young discipline”. *Developments in Clay Science*, 1, 1163-1181.
- Bergvall, A., Berland, K., Hyldgaard, P., Kubatkin, S. ve Löfwander, T. (2011). “Graphene nanogap for gate-tunable quantum-coherent single-molecule electronics”. *Condensed Matter and Materials Physics*, 84(15), 155451.

- Bhowmik, M., Debnath, A. ve Saha, B. (2020a). "Effective Remediation of an Antibacterial Drug from Aqua Matrix Using $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{ZrO}_2$ Nanocomposite Derived via Inorganic Chemical Pathway: Statistical Modelling by Response Surface Methodology". *Arabian Journal for Science and Engineering*, 45(9), 7289-7303.
- Bhowmik, M., Debnath, A. ve Saha, B. (2020b). "Fabrication of mixed phase CaFe_2O_4 and MnFe_2O_4 magnetic nanocomposite for enhanced and rapid adsorption of methyl orange dye: statistical modeling by neural network and response surface methodology". *Journal of Dispersion Science and Technology*, 41(13), 1937-1948.
- Biró, L. P., Ehlich, R., Osváth, Z., Koós, A., Horváth, Z. E., Gyulai, J. ve Nagy, J. B. (2002). "From straight carbon nanotubes to Y-branched and coiled carbon nanotubes". *Diamond and Related Materials*, 11(3-6), 1081-1085.
- Boruntea, C. R., Lundegaard, L. F., Corma, A. ve Vennestrøm, P. N. R. (2019). "Crystallization of AEI and AFX zeolites through zeolite-to-zeolite transformations". *Microporous and Mesoporous Materials*, 278, 105-114.
- Briceño, S., Brämer-Escamilla, W., Silva, P., García, J., Del Castillo, H., Villarroel, M., Rodríguez, J. P., Ramos, M. A., Morales, R. ve Diaz, Y. (2014). "NiFe₂O₄/activated carbon nanocomposite as magnetic material from petcoke". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 360, 67-72.
- Bubanale, S. ve Shivashankar, M. (2017). "History, Method of Production, Structure and Applications of Activated Carbon". *IJERT*, 6(6), p.495-498.
- Budak, D. (2023). Enhancement Of Physical And Mechanical Properties Of Epoxy Resins By Graphene/Graphene Oxide Additives, *Yüksek Lisans Tezi*, ODTÜ, Ankara.
- Cai, B., Gao, R., He, C., Chen, J., Cheng, N., Liang, T., Duan, G., Meng, C., Fu, H. ve Zhang, H. (2022). "Effective Stress Factor Analysis of Proppant for Multi-stage Fracturing in Horizontal Wells". *Geofluids*, 1.
- Cai, J., Cui, L., Wang, Y. ve Liu, C. (2009). "Effect of functional groups on sludge for biosorption of reactive dyes". *Journal of Environmental Sciences*, 21(4), 534-538.

- Cai, Z., Deng, X., Wang, Q., Lai, J., Xie, H., Chen, Y. ve Huang, B., Lin, G. (2020). “Core-shell granular activated carbon and its adsorption of trypan blue”. *Journal of Cleaner Production*, 242, 118496.
- Candini, A., Richter, N., Convertino, D., Coletti, C., Balestro, F., Wernsdorfer, W. ve Kläui, M., “Affronte, M. (2015). Electroburning of few-layer graphene flakes, epitaxial graphene, and turbostratic graphene discs in air and under vacuum”. *Beilstein Journal of Nanotechnology* 6:72, 6(1).
- Cengeloglu, Y., Tor, A., Ersoz, M. ve Arslan, G. (2006). “Removal of nitrate from aqueous solution by using red mud”. *Separation and Purification Technology*, 51(3), 374-378.
- Chen, B., Long, F., Chen, S., Cao, Y. ve Pan, X. (2020). “Magnetic chitosan biopolymer as a versatile adsorbent for simultaneous and synergistic removal of different sorts of dyestuffs from simulated wastewater”. *Chemical Engineering Journal*, 385, 123926.
- Chen, S., Qin, C., Wang, T., Chen, F., Li, X., Hou, H. ve Zhou, M. (2019). “Study on the adsorption of dyestuffs with different properties by sludge-rice husk biochar: Adsorption capacity, isotherm, kinetic, thermodynamics and mechanism”. *Journal of Molecular Liquids*, 285, 62-74.
- Chiramba, R., Charis, G., Fungura, N., Danha, G. ve Mamvura, T. (2019). “Production of activated carbon from poultry feathers for waste water treatment”. *Water Science and Technology*, 80(8), 1407-1412.
- Cho, D. W., Yoon, K., Ahn, Y., Sun, Y., Tsang, D. C. W., Hou, D., Ok, Y. S. ve Song, H. (2019). “Fabrication and environmental applications of multifunctional mixed metal-biochar composites (MMBC) from red mud and lignin wastes”. *Journal of Hazardous Materials*, 374, 412-419.
- Choudhary, A. J., In, J. C., Brind Kumar, P., Gupta, A. A., Choudhary, J., Kumar, B. ve Gupta, A. (2022). “Bauxite Residue: A viable filler for asphalt mix”. *Gradevinar*, 481-489.
- Colomba, A., Berruti, F. ve Briens, C. (2022). “Model for the physical activation of biochar to activated carbon”. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 168, 105769.

- Colomer, J. F., Stephan, C., Lefrant, S., Van Tendeloo, G., Willems, I., Kónya, Z., Fonseca, A., Laurent, C. ve Nagy, J. B. (2000). "Large-scale synthesis of single-wall carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition (CCVD) method". *Chemical Physics Letters*, 317(1-2), 83-89.
- Cudennec, Y. ve Lecerf, A. (2006). "The transformation of ferrihydrite into goethite or hematite, revisited". 179(3), 716-722.
- Cui, W., Dong, X., Duan, W., Liu, J., Zhao, R. ve He, G. (2024). "Design of all solid waste red mud-based cementitious materials based on the simplex centroid method". *Construction and Building Materials*, 418, 135439.
- Çalışkan, Y., Harbeck, S. ve Bektaş, N. (2019). "Adsorptive Removal of Basic Yellow Dye Using Bigadiç Zeolites: FTIR Analysis, Kinetics, and Isotherms Modeling". *Environmental Progress Sustainable Energy*, 38(1), 185-S195.
- Çalışkan, R., Yağci, S., Sutay Kocabaş, D. (2019). "Lignoselülozik Biyokütlenin Ekstrüzyon ile Ön işleme ve Enzimatik Yolla Ksilooligosakkarit Üretimi". *Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi*, 1(1), 156-171.
- Çengeloğlu, Y., Kir, E., Ersöz, M. (2002). "Removal of fluoride from aqueous solution by using red mud". *Separation and Purification Technology*, 28(1), 81-86.
- Çifçi, D. İ. (2023). "Green synthesis of magnetic iron-coated mint leaves based carbon adsorbent for acid and basic dye adsorption". *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 31(1), 18-25.
- Dąbrowski, A. (2001). "Adsorption from theory to practice". *Advances in Colloid and Interface Science*, 93(1-3), 135-224.
- Damania, R., Desbureaux, S., Hyland, M., Islam, A., Rodella, A.-S., Russ, J. ve Zaveri, E. (2017). "Uncharted Waters: The New Economics of Water Scarcity and Variability". *The New Economics of Water Scarcity and Variability*. World Bank Yayınları.
- de Dios, A. S. ve Díaz-García, M. E. (2010). "Multifunctional nanoparticles: analytical prospects". *Analytica chimica acta*, 666(1-2), 1-22.
<https://doi.org/10.1016/J.ACA.2010.03.038>

- De La Torre, M. D. L. ve Guijarro, M. M. (2010). "Covalent Bonds on Activated Carbon". *European Journal of Organic Chemistry*, 2010(27), 5147-5154.
- de Oliveira Pereira, L., Marques Sales, I., Pereira Zampiere, L., Silveira Vieira, S., do Rosário Guimarães, I. ve Magalhães, F. (2019). "Preparation of magnetic photocatalysts from TiO₂, activated carbon and iron nitrate for environmental remediation". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 382, 111907.
- Dehmani, Y. ve Abouarnadasse, S. (2020). "Study of the adsorbent properties of nickel oxide for phenol depollution". *Arabian Journal of Chemistry*, 13(5), 5312-5325.
- Demir, E. ve Yalçın, H. (2014). "Adsorbentler: Sınıflandırma, Özellikler, Kullanım ve Öngörüler". *Turkish Journal of Scientific Reviews*, 2, 70-79.
- Demiral, H., Demiral, I., Tümsek, F. ve Karabacakoglu, B. (2008). "Pore structure of activated carbon prepared from hazelnut bagasse by chemical activation". *Surface and Interface Analysis*, 40(3-4), 616-619.
- Demirbas, A. (2009). "Biofuels Green Energy and Technology". *Biofuels*, 45-85.
- Dias, J. M., Alvim-Ferraz, M. C. M., Almeida, M. F., Rivera-Utrilla, J. ve Sánchez-Polo, M. (2007). "Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review". *Journal of Environmental Management*, 85(4), 833-846.
- Ding, W., Bao, S., Zhang, Y. ve Xiao, J. (2022). "Efficient Selective Extraction of Scandium from Red Mud". *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*.
- Djebbar, M., Djafri, F., Bouchekara, M. ve Djafri, A. (2012). "Adsorption of phenol on natural clay". *Applied Water Science*, 2(2), 77-86.
- Du, Z., Sheng, S. ve Guo, J. (2023). "Effect of composite activators on mechanical properties, hydration activity and microstructure of red mud-based geopolymer". *Journal of Materials Research and Technology*, 24, 8077-8085.
- Duan, D., Chen, D., Huang, L., Zhang, Y., Zhang, Y., Wang, Q., Xiao, G., Zhang, W., Lei, H. ve Ruan, R. (2021). "Activated carbon from lignocellulosic biomass as catalyst:

- A review of the applications in fast pyrolysis process”. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 158, 105246.
- Duan, Q., Yan, P., Feng, Y., Wan, Q. ve Zhu, X. (2024). “Machine learning assisted adsorption performance evaluation of biochar on heavy metal”. *Frontiers of Environmental Science and Engineering*, 18(5), 1-14.
- Duarte, T. M. ve Reis, J.M.L. (2014). “Experimental Investigation of Heat Conduction in Red Mud/Epoxy and Red Mud/Polyester Composites”. *Int J Thermophys*, 35, 1590-1600.
- Dutta, S., Gupta, B., Srivastava, S. K. ve Gupta, A. K. (2021). “Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: a critical review”. *Materials Advances*, 2(14), 4497-4531.
- Duxson, P., Provis, J. L., Lukey, G. C., Mallicoat, S. W., Kriven, W. M. ve van Deventer, J. S. J. (2005). “Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties”. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 269(1-3), 47-58.
- Ebrahimpour, E. ve Kazemi, A. (2023). “Mercury(II) and lead(II) ions removal using a novel thiol-rich hydrogel adsorbent; PHPAm/Fe₃O₄@SiO₂-SH polymer nanocomposite”. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(5), 13605-13623.
- Egirani, D., Latif, M. T., Wessey, N., Poyi, N. R. ve Shehata, N. (2021). “Preparation and characterization of powdered and granular activated carbon from Palmae biomass for mercury removal”. *Applied Water Science*, 11(1), 1-11.
- Eren, M. S. A., Arslanoglu, H. ve Çiftçi, H. (2020). “Production of microporous Cu-doped BTC (Cu-BTC) metal-organic framework composite materials, superior adsorbents for the removal of methylene blue (Basic Blue 9)”. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104247.
- Eren, M., Tanaydın, E., Arslanoğlu, H. ve Çiftçi, H. (2023). “Adsorpsiyon ile Virüslerin Giderilmesine İlişkin Bir İnceleme”. *Politeknik Dergisi*, 26(1), 257-266.

- Errais, E., Duplay, J., Darragi, F., M'Rabet, I., Aubert, A., Huber, F. ve Morvan, G. (2011). "Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters". *Desalination*, 275(1-3), 74-81.
- Fahmy, T. Y. A., Fahmy, Y., Mobarak, F., El-Sakhawy, M. ve Abou-Zeid, R. E. (2020). "Biomass pyrolysis: past, present, and future". *Environment, Development and Sustainability*, 22(1), 17-32.
- Fan, C., Zhang, J. ve Zang, L. (2019). "Improving Biohydrogen Evolution from Glucose with Magnetic Activated Carbon". *Water, Air, and Soil Pollution*, 230(5), 1-14.
- Fan, H., Ma, Y., Wan, J. ve Wang, Y. (2020). "Removal of gentian violet and rhodamine B using banyan aerial roots after modification and mechanism studies of differential adsorption behaviors". *Environmental Science and Pollution Research*, 27(9), 9152-9166.
- Farivar, F., Yap, P. L., Karunagaran, R. U. ve Losic, D. (2021). "Thermogravimetric Analysis (TGA) of Graphene Materials: Effect of Particle Size of Graphene, Graphene Oxide and Graphite on Thermal Parameters". *Journal of Carbon Research*, 7(2), 41.
- Fatima, H., Kadi, S., Lellou, S., Marouf, R. ve Benhebal, H. (2022). "Synthesis, characterization and application of intercalated and tubular kaolinite for the removal of basic yellow 28". *Journal of the Iranian Chemical Society*, 19(12), 4687-4697.
- Feiyan, W., Yali, Z., Siling, L., Zhiqin, C., Shanshan, L. ve Wenkui, L. (2024). "Biochar from de-oiled *Chlorella vulgaris* and its adsorption on antibiotics". *Open Chemistry*, 22(1), 20230178.
- Ferro-García, M. A., Utrera-Hidalgo, E., Rivera-Utrilla, J., Moreno-Castilla, C. ve Joly, J. P. (1993). "Regeneration of activated carbons exhausted with chlorophenols". *Carbon*, 31(6), 857-863.
- Figueiredo, S. A., Loureiro, J. M. ve Boaventura, R. A. (2005). "Natural waste materials containing chitin as adsorbents for textile dyestuffs: Batch and continuous studies". *Water Research*, 39(17), 4142-4152.

- Foroutan, R., Mohammadi, R., Adeleye, A. S., Farjadfard, S., Esvandi, Z., Arfaeinia, H., Sorial, G. A., Ramavandi, B. ve Sahebi, S. (2019). "Efficient arsenic(V) removal from contaminated water using natural clay and clay composite adsorbents". *Environmental Science and Pollution Research*, 26(29), 29748-29762.
- Frescura, L. M., de Menezes, B. B., Lütke, S. F., Funari Junior, R. A., Dotto, G. L. ve da Rosa, M. B. (2022). "Reviewing variables and their implications affecting adsorption of Cr(VI) onto activated carbon: an in-depth statistical case study". *Environmental Science and Pollution Research*, 29(33), 49832-49849.
- Gaidamavichute, V. V., Shkolin, A. V., Men'shchikov, I. E., Khozina, E. V. ve Fomkin, A. A. (2023). "A novel type microporous adsorbent based on single-walled carbon nanotubes assembled by toluene molecules for methane storage". *Adsorption*, 29(5-6), 183-198.
- Gao, L., Yu, J., Wu, M. ve Xue, L. (2016). "Investigation of UV Absorber Residue Improving Aging Properties of Bitumen". *Materials Science Forum*, 847, 413-417.
- Gao, S., Liu, L., Tang, Y., Jia, D., Zhao, Z. ve Wang, Y. (2016). "Coal based magnetic activated carbon as a high performance adsorbent for methylene blue". *Journal of Porous Materials*, 23(4), 877-884.
- García-Suárez, V. M., Ferradás, R., Carrascal, D. ve Ferrer, J. (2013). "Universality in the low-voltage transport response of molecular wires physisorbed onto graphene electrodes". *Condensed Matter and Materials Physics*, 87(23), 235425.
- Genç, H., Tjell, J. C., McConchie, D. ve Schuiling, O. (2003). "Adsorption of arsenate from water using neutralized red mud". *Journal of Colloid and Interface Science*, 264(2), 327-334.
- Gholizadeh, M., Saeedi, R., Bagheri, A. ve Paezi, M. (2024). "Machine learning-based prediction of effluent total suspended solids in a wastewater treatment plant using different feature selection approaches: A comparative study". *Environmental Research*, 246, 118146.
- Gonçalves, G. da C., Nakamura, P. K., Furtado, D. F. ve Veit, M. T. (2017). "Utilization of brewery residues to produces granular activated carbon and bio-oil". *Journal of Cleaner Production*, 168(1), 908-916.

- Gonçalves Júnior, D. R., de Araújo, P. C. C., Simões, A. L. G., Voll, F. A. P., Parizi, M. P. S., de Oliveira, L. H., Ferreira-Pinto, L., Cardozo-Filho, L. ve de Jesus Santos, E. (2022). "Assessment of the adsorption capacity of phenol on magnetic activated carbon". *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 17(1), 2725.
- Guo, X. ve Wang, J. (2019). "Comparison of linearization methods for modeling the Langmuir adsorption isotherm". *Journal of Molecular Liquids*, 296, 111850.
- Günhan, G. (2006). Bazı Boyarmaddelerin Sepiyolü Üzerindeki Adsorpsiyonunun İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Hamadi, A., Yeddou-Mezenner, N., Lounis, A., Ali, R. M. ve Hamad, H. (2021). "Upgrading of agro-industrial green biomass residues from chocolate industry for adsorption process: diffusion and mechanistic insights". *Journal of Food Science and Technology*, 58(3), 1081-1092.
- Hammood, Z. A., Chyad, T. F. ve Al-Saedi, R. (2021). "Adsorption Performance of Dyes over Zeolite for Textile Wastewater Treatment". *Ecological Chemistry and Engineering S*, 28(3), 329-337.
- Hao, Z., Wang, C., Yan, Z., Jiang, H. ve Xu, H. (2018). "Magnetic particles modification of coconut shell-derived activated carbon and biochar for effective removal of phenol from water". *Chemosphere*, 211, 962-969.
- Harris, P. J. F. (2004). "Carbon nanotube composites". *International Materials Reviews*, 49(1), 31-43.
- Hashimoto, S. (2003). "Zeolite photochemistry: impact of zeolites on photochemistry and feedback from photochemistry to zeolite science". *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 4(1), 19-49.
- Hassan, S. S., Williams, G. A. ve Jaiswal, A. K. (2018). "Emerging technologies for the pretreatment of lignocellulosic biomass". *Bioresource Technology*, 262, 310-318.
- Hatori, T., Morishita, K., Kannari, N. ve Takarada, T. (2017). "Study of Nickel Adsorption Properties of Chemically Treated Woody Biomass". *Journal of the Japan Institute of Energy*, 96(5), 139-143.

- Hind, A. R., Bhargava, S. K. ve Grocott, S. C. (1999). "The surface chemistry of Bayer process solids: a review". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 146(1-3), 359-374.
- Ho, Y. S. ve McKay, G. (1999). "Pseudo-second order model for sorption processes". *Process Biochemistry*, 34(5), 451-465.
- Hosny, M. ve Hargreaves, J. S. J. (2024). "Towards sustainable environmental remediation: Ceftriaxone adsorption by titania derived from red mud". *Catalysis Today*, 430, 114539.
- Hu, L., Fang, X., Du, M., Luo, F., Guo, S., Hu, L., Fang, X., Du, M., Luo, F. ve Guo, S. (2020). "Hemicellulose-Based Polymers Processing and Application". *American Journal of Plant Sciences*, 11(12), 2066-2079.
- Hu, S. ve Hsieh, Y. Lo. (2014). "Preparation of activated carbon and silica particles from rice straw". *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2(4), 726-734.
- Huang, J., Zimmerman, A. R., Chen, H. ve Gao, B. (2020). "Ball milled biochar effectively removes sulfamethoxazole and sulfapyridine antibiotics from water and wastewater". *Environmental Pollution*, 258, 113809.
- Hurem, Z., Vučelić, D. ve Hajman, D. (1992). "Determination of Zeolite Contents Deposits on Textiles During Washing". *Spectroscopy Letters*, 25(7), 901-909.
- Hwang, K. J., Park, J. Y., Kim, Y. J., Kim, G., Choi, C., Jin, S., Kim, N., Lee, J. W. ve Shim, W. G. (2015). "Adsorption Behavior of Dyestuffs on Hollow Activated Carbon Fiber from Biomass". *Separation Science and Technology*, 50(12), 1757-1767.
- İbiş, H. (2020). "Ti-Niötektik alaşımlarının termal ve mekanik özelliklerinin incelenmesi". *Yüksek Lisans Tezi*. Bozok Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yozgat.
- Iijima, S. (1991). "Helical microtubules of graphitic carbon". *Nature*, 354, 56-58.
- Ioannidou, O. ve Zabaniotou, A. (2007). "Agricultural residues as precursors for activated carbon production-A review". 11(9), 1966-2005.

- Iwanow, M., Gärtner, T., Sieber, V. ve König, B. (2020). “Activated carbon as catalyst support: precursors, preparation, modification and characterization”. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 16(1), 1188-1202.
- Jaganmohan, M., 2024. “Global alumina production by country 2023”. <https://www.statista.com/statistics/264963/global-alumina-production-by-country/> (Erişim Tarihi: 2.05.2024)
- Jang, H. M. ve Kan, E. (2019). “Engineered biochar from agricultural waste for removal of tetracycline in water”. *Bioresource Technology*, 284, 437-447.
- Jedynak, K. ve Charmas, B. (2024). “Application of Activated Carbons Obtained from Polymer Waste for the Adsorption of Dyes from Aqueous Solutions”. *Materials*, 17(3), 748.
- Jha, A. K., Kumar, D. ve Sivapullaiah, P. V. (2020). “Influence of Fly Ash on Geotechnical Behaviour of Red Mud: A Micro-mechanistic Study”. *Geotechnical and Geological Engineering*, 38(6), 6157-6176.
- Jiang, Y. (2017). “Preparation of activated carbon from walnut shell and its application in industrial wastewater”. *AIP Conference Proceedings*, 1839(1), 54.
- Jiao, Y., Xu, Q., Hu, Y., Wu, J. ve Su, X. (2023). “Pyrolysis co-activation synthesized magnetic biochar for efficient removal of Cr(VI) from aqueous solution”. *Materials Chemistry and Physics*, 295, 127080.
- Jjagwe, J., Olupot, P. W., Menya, E. ve Kalibbala, H. M. (2021). “Synthesis and Application of Granular Activated Carbon from Biomass Waste Materials for Water Treatment: A Review”. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 6(4), 292-322.
- Jung, K. W., Choi, B. H., Hwang, M. J., Jeong, T. U. ve Ahn, K. H. (2016). “Fabrication of granular activated carbons derived from spent coffee grounds by entrapment in calcium alginate beads for adsorption of acid orange 7 and methylene blue”. *Bioresource Technology*, 219, 185-195.
- Jung, K. W., Choi, B. H., Song, K. G. ve Choi, J. W. (2019). “Statistical optimization of preparing marine macroalgae derived activated carbon/iron oxide magnetic

- composites for sequestering acetylsalicylic acid from aqueous media using response surface methodologies”. *Chemosphere*, 215, 432-443.
- Kadam, A. A., Kamatkar, J. D., Khandare, R. V., Jadhav, J. P. ve Govindwar, S. P. (2013). “Solid-state fermentation: Tool for bioremediation of adsorbed textile dyestuff on distillery industry waste-yeast biomass using isolated *Bacillus cereus* strain EBT1”. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(2), 1009-1020.
- Kahani, S. A., Hamadani, M. ve Vandadi, O. (2007). “Deposition of Magnetite Nanoparticles in Activated Carbons and Preparation of Magnetic Activated Carbons”. *AIP Konerans*, 2007, 183-188.
- Kakom, S. M., Abdelmonem, N. M., Ismail, I. M. ve Refaat, A. A. (2023). “Activated Carbon from Sugarcane Bagasse Pyrolysis for Heavy Metals Adsorption”. *Sugar Tech*, 25(3), 619-629.
- Kanekar, P., Sarnaik, S. ve Kelkar, A. (1996). “Microbial technology for management of phenol bearing dyestuff wastewater”. *Water Science and Technology*, 33(8), 47-51.
- Kang, K., Loeb sack, G., Sarchami, T., Klinghoffer, N. B., Papari, S. ve Yeung, K. K. C., Berruti, F. (2022). “Production of a bio-magnetic adsorbent via co-pyrolysis of pine wood waste and red mud”. *Waste Management*, 149, 124-133.
- Karagöz, P. (2013). Lignoselülozik atıkların ko-fermentasyonla biyoetanole dönüştürülmesi: Ön arıtım ve fermentasyon proseslerinin incelenmesi ve iyileştirilmesi. *Doktora Tezi*, Gebze Teknik Üniversitesi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kocaeli.
- Karaman, C. (2020). Yüksek Enerji Yoğunluğu Gerekiren Uygulamalar İçin Grafen Temelli Monolit Elektrotların Üretilmesi, Karakterizasyonu Ve Potansiyel Uygulama Alanlarının İncelenmesi. *Doktora Tezi*, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Karimi, M. M., Jahanbakhsh, H., Jahangiri, B. ve Moghadas Nejad, F. (2018). “Induced heating-healing characterization of activated carbon modified asphalt concrete under microwave radiation”. *Construction and Building Materials*, 178, 254-271.

- Kausar, A., Iqbal, M., Javed, A., Aftab, K., Nazli, Z. i. H., Bhatti, H. N. ve Nouren, S. (2018). "Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. *Journal of Molecular Liquids*", 256, 395-407.
- Kavaz, D., Ezeaniekwe, C. ve Akhayere, E. (2024). "Efficient COD removal of diesel-contaminated wastewater using coconut shell-based magnetic activated carbon". *Chemical Engineering Communications*, 211(6), 809-830.
- Kaya, N. ve Uzun, Z. Y. (2021). "Investigation of effectiveness of pine cone biochar activated with KOH for methyl orange adsorption and CO₂ capture". *Biomass Conversion and Biorefinery*, 11(3), 1067-1083.
- Kayman, E. (2009). Sulu Çözeltilerdeki Kurun İyonlarının Kestane Kabuğu Ve Kayısı Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbonlar İle Adsorpsiyonu. *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kazak, O. (2021). "Fabrication of in situ magnetic activated carbon by co-pyrolysis of sucrose with waste red mud for removal of Cr(VI) from waters". *Environmental Technology Innovation*, 24, 101856.
- Kazak, O., Eker, Y. R. ve Tor, A. (2020). "In-situ magnetization of porous carbon beads by pyrolysis of waste red mud doped polysulfone beads for efficient oil sorption". *Chemical Engineering and Processing Process Intensification*, 158, 108190.
- Khai, T. Van, Kwak, D. S., Kwon, Y. J., Cho, H. Y., Huan, T. N., Chung, H., Ham, H., Lee, C., Dan, N. Van, Tung, N. T. ve Kim, H. W. (2013). "Direct production of highly conductive graphene with a low oxygen content by a microwave-assisted solvothermal method". *Chemical Engineering Journal*, 232, 346-355.
- Khajuria, A., Kaushal, J. ve Sudan, S. (2024). "Encapsulated cobalt-doped coconut husk biochar (Co@CHBc) for the remediation of anionic dye from wastewater". *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-18.
- Khaled, A., Nemr, A. El, El-Sikaily, A. ve Abdelwahab, O. (2009). "Treatment of artificial textile dye effluent containing Direct Yellow 12 by orange peel carbon". *Desalination*, 238, 210-232.

- Kiliç, M., Apaydin-Varol, E. ve Pütün, A. E. (2012). "Preparation and surface characterization of activated carbons from *Euphorbia rigida* by chemical activation with $ZnCl_2$, K_2CO_3 , $NaOH$ and H_3PO_4 ". *Applied Surface Science*, 261, 247-254.
- Kimura, H., Goto, J., Yasuda, S., Sakurai, S., Yumura, M., Futaba, D. N., Hata, K. (2013). "Unexpectedly high yield carbon nanotube synthesis from low-activity carbon feedstocks at high concentrations". *ACS Nano*, 7(4), 3150-3157.
- Koochakzaei, A., Sarhaddi-Dadian, H., Oudbashi, O., Achachluei, M. M. ve Moradi, H. (2023). "Parthian dyed fabric discovered from Kuh-e Khwaja archaeological site, Sistan, Iran: A multi-analytical study for dye identification". *Journal of Archaeological Science: Reports*, 52, 104288.
- Koornneef, J., Junginger, M. ve Faaij, A. (2007). "Development of fluidized bed combustion—An overview of trends, performance and cost". *Progress in Energy and Combustion Science*, 33(1), 19-55.
- Krishna, R. H., Chandrababha, M. N., Samrat, K., Krishna Murthy, T. P., Manjunatha, C. ve Kumar, S. G. (2023). "Carbon nanotubes and graphene-based materials for adsorptive removal of metal ions – A review on surface functionalization and related adsorption mechanism". *Applied Surface Science Advances*, 16, 100431.
- Lagergren, S. (1898). "Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens". *Handlingar*, 24, 1-39.
- Lan, J., Wang, B., Bo, C., Gong, B. ve Ou, J. (2023). "Progress on fabrication and application of activated carbon sphere in recent decade". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 120, 47-72.
- Lancellotti, I., Kamseu, E., Michelazzi, M., Barbieri, L., Corradi, A. ve Leonelli, C. (2010). "Chemical stability of geopolymers containing municipal solid waste incinerator fly ash". *Waste Management*, 30(4), 673-679.
- LeChevallier, M. W. ve McFeters, G. A. (1990). "Microbiology of Activated Carbon". *Drinking Water Microbiology*, 104-119.

- Leimkuehler, E. P., Suppes, G. J. ve Supervisor, T. (2010). "Production, Characterization, and Applications of Activated Carbon". *Yüksek Lisans Tezi*, Missouri Üniversitesi, Columbia.
- Li, Q., Wei, G., Zhang, L., Li, Z. ve Li, J. (2023). Activation of peroxymonosulfate by a waste red mud-supported Co₃O₄ quantum dots under visible light for the degradation of levofloxacin". *Chemical Engineering Journal*, 452, 139382.
- Li, W., Mu, B. ve Yang, Y. (2019). "Feasibility of industrial-scale treatment of dye wastewater via bio-adsorption technology". *Bioresource Technology*, 277, 157-170.
- Li, Y. C., Min, X. B., Ke, Y., Chai, L. Y., Shi, M. Q., Tang, C. J., Wang, Q. W., Liang, Y. J., Lei, J. ve Liu, D. G. (2018). "Utilization of red mud and Pb/Zn smelter waste for the synthesis of a red mud-based cementitious material". *Journal of Hazardous Materials*, 344, 343-349.
- Li, Y., Min, X., Ke, Y., Liu, D. ve Tang, C. (2019). "Preparation of red mud-based geopolymer materials from MSWI fly ash and red mud by mechanical activation". *Waste Management*, 83, 202-208.
- Li, Y., Wang, B., Shang, H., Cao, Y., Yang, C., Hu, W., Feng, Y. ve Yu, Y. (2023). "Influence of adsorption sites of biochar on its adsorption performance for sulfamethoxazole". *Chemosphere*, 326, 138408.
- Li, Y., Zhang, X., Zhang, P., Liu, X. ve Han, L. (2020). "Facile fabrication of magnetic bio-derived chars by co-mixing with Fe₃O₄ nanoparticles for effective Pb²⁺ adsorption: Properties and mechanism". *Journal of Cleaner Production*, 262, 121350.
- Lin, S. Y. ve Dence, W. C. (1992). "Methods in Lignin Chemistry". *Springer Series in Wood Science*.
- Liu, D., Xie, Q., Huang, X., Wan, C., Deng, F., Liang, D. ve Liu, J. (2020). "Backwashing behavior and hydrodynamic performances of granular activated carbon blends". *Environmental Research*, 184, 109302.
- Liu, D. Y. ve Wu, C. S. (2012). "Stockpiling and Comprehensive Utilization of Red Mud Research Progress". *Materials*, 5(7), 1232-1246.

- Liu, J., Li, J., Bing, X., Ng, D. H. L., Cui, X., Ji, F. ve Kionga, D. D. (2018). ZnCr-LDH/N-doped graphitic carbon-incorporated g-C₃N₄ 2D/2D nanosheet heterojunction with enhanced charge transfer for photocatalysis. *Materials Research Bulletin*, 102, 379-390.
- Liu, R., Liu, X., Tang, H. ve Su, Y. (2001). "Sorption Behavior of Dye Compounds onto Natural Sediment of Qinghe River". *Journal of Colloid and Interface Science*, 239(2), 475-482.
- Liu, X., Gao, P., Yuan, S., Lv, Y. ve Han, Y. (2020). "Clean utilization of high-iron red mud by suspension magnetization roasting". *Minerals Engineering*, 157, 106553.
- Liu, Y., Huo, Z., Song, Z., Zhang, C., Ren, D., Zhong, H. ve Jin, F. (2019). "Preparing a magnetic activated carbon with expired beverage as carbon source and KOH as activator". *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 96, 575-587.
- Loiseau, A., Launois, P., Petit, P., Roche, S. ve Salvétat, J.-P. (2005). "Understanding Carbon Nanotubes ". *From Basics to Application*.
- Lv, X., Zhang, T., Luo, Y., Zhang, Y., Wang, Y. ve Zhang, G. (2020)." Study on carbon nanotubes and activated carbon hybrids by pyrolysis of coal". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 146, 104717.
- Lyu, F., Niu, S., Wang, L., Liu, R., Sun, W. ve He, D. (2021). "Efficient removal of Pb(II) ions from aqueous solution by modified red mud". *Journal of Hazardous Materials*, 406, 124678.
- Ma, S., Zhang, Z., Liu, X., Li, Y., Zeng, Q. ve Zhang, W. (2022). "Reuse of red mud in magnesium potassium phosphate cement: Reaction mechanism and performance optimization". *Journal of Building Engineering*, 61, 105290.
- Mahbubul Bashar, M. ve Khan, M. A. (2013). "An Overview on Surface Modification of Cotton Fiber for Apparel Use". *Journal of Polymers and the Environment*, 21(1), 181-190.
- Mahmodi, G., Dangwal, S., Zarrintaj, P., Zhu, M., Mao, Y., McIlroy, D. N., Reza Saeb, M., Vatanpour, V., Ramsey, J. D. ve Kim, S. J. (2020). "NaA zeolite-coated meshes with

- tunable hydrophilicity for oil-water separation”. *Separation and Purification Technology*, 240, 116630.
- Mahmoud, M. E., Abdelfattah, A. M., Tharwat, R. M. ve Nabil, G. M. (2020). “Adsorption of negatively charged food tartrazine and sunset yellow dyes onto positively charged triethylenetetramine biochar: Optimization, kinetics and thermodynamic study”. *Journal of Molecular Liquids*, 318, 114297.
- Mahramanlioglu, M., Al, M., Zahoor, M., Cinarli, A. ve Kizilcikli, I. (2010). “Removal of phenol red by activated carbon and magnetic activated carbons”. *Fresenius Environmental Bulletin*, 19.
- Mahramanlioğlu, M. (2011). Bazı İlaç Etken Maddelerden Sulu Ortamda Ve Yüzey Aktif Maddeler Varlığında Adsorpsiyonun İncelenmesi. *Doktora Tezi*, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Malinauskiene, L., Zimerson, E., Bruze, M., Ryberg, K. ve Isaksson, M. (2012). “Are allergenic disperse dyes used for dyeing textiles?”. *Contact Dermatitis*, 67(3), 141-148.
- Manocha, S., Manocha, L. M., Joshi, P., Patel, B., Dangi, G. ve Verma, N. (2013). “Activated carbon from biomass”. *AIP Conference Proceedings*, 1538(1), 120. <https://doi.org/10.1063/1.4810041>
- Martini, J., Orge, C. A., Faria, J. L., Pereira, M. F. R. ve Soares, O. S. G. P. (2018). “Sulfamethoxazole degradation by combination of advanced oxidation processes”. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 4054-4060.
- Miao, M., Zhou, T., Hu, X., Zhang, M. ve Yang, H. (2023). “Analysis of N₂O reduction by components of red mud in bubbling fluidized bed”. *Fuel*, 333, 126476.
- Mohammad-Khah, A. ve Ansari, R. (2009). “Activated charcoal: Preparation, characterization and applications: A review article”. *ChemTech*, 1(4), 859-864.
- Mohammed, G. R., Zewail, T. M. ve El-Tawail, Y. A. (2014). “Optimization of color removal from two types of anionic dyes by electrocoagulation/flotation in a batch agitated vessel”. *Desalination and Water Treatment*, 52(34-36), 6684-6693.

- Mohan, D., Sarswat, A., Singh, V. K., Alexandre-Franco, M. ve Pittman, C. U. (2011). "Development of magnetic activated carbon from almond shells for trinitrophenol removal from water". *Chemical Engineering Journal*, 172(2-3), 1111-1125.
- Monticelli, O., Bottino, A., Scandale, I., Capannelli, G. ve Russo, S. (2007). "Preparation and properties of polysulfone-clay composite membranes". *Journal of Applied Polymer Science*, 103(6), 3637-3644.
- Morocho-Jácome, A. L., Mascioli, G. F., Sato, S. ve de Carvalho, J. C. M. (2015). "Continuous cultivation of *Arthrospira platensis* using exhausted medium treated with granular activated carbon". *Journal of Hydrology*, 522, 467-474.
- Mudoga, H. L., Yucel, H. ve Kincal, N. S. (2008). "Decolorization of sugar syrups using commercial and sugar beet pulp based activated carbons". *Bioresource Technology*, 99(9), 3528-3533.
- Mukherjee, S. ve Ghosh, B. (2013). "The science of clays: Applications in industry, engineering and environment". *The Science of Clays: Applications in Industry, Engineering and Environment*, 1-355.
- Murzakasumova Airjamal. (2008). Karbon Nanotüplerin Elektronik Yapısına Sıcaklığın Etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Muzarpar, M. S., Leman, A. M., Rahman, K. A., Shayfull, Z. ve Irfan, A. R. (2020). "Exploration Sustainable Base Material for Activated Carbon Production Using Agriculture Waste as Raw Materials: A Review". *Materials Science and Engineering*, 864(1), 012022.
- Nadaroglu, H., Kalkan, E. ve Demir, N. (2010). "Removal of copper from aqueous solution using red mud". *Desalination*, 251(1-3), 90-95.
- Nair, R. R., Blake, P., Grigorenko, A. N., Novoselov, K. S., Booth, T. J., Stauber, T., Peres, N. M. R. ve Geim, A. K. (2008). "Fine structure constant defines visual transparency of graphene". *Science*, 320(5881), 1308.

- Nakahira, A., Nishida, S. ve Fukunishi, K. (2006). "Synthesis of magnetic activated carbons for removal of environmental endocrine disrupter using magnetic vector". *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 114(1325), 135-137.
- NANOKAR,2024. Karbon Nanotüp (CNT) Sentezinin En Etkili İki Yöntemi. <https://www.nanokar.com.tr/blog/karbon-nanotup-cnt-sentezinin-en-etkili-iki-yontemi> (Erişim Tarihi: 5.03.2024)
- Nekooei, A., Miroliaei, M. R., Shahabi-Nejad, M., Sheibani, G. ve Sheibani, H. (2023). "Cellulose-wrapped graphene oxide as efficient adsorbents for pharmaceutical contaminants". *Inorganic Chemistry Communications*, 154, 110997.
- Novoselov, K. S., Fal'Ko, V. I., Colombo, L., Gellert, P. R., Schwab, M. G. ve Kim, K. (2012). "A roadmap for graphene". *Nature*, 490(7419), 192-200.
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V. ve Firsov, A. A. (2004). "Electric field in atomically thin carbon films". *Science*, 306(5696), 666-669.
- Oemar, B., Chang ve W. C. (2020). "Taguchi method for optimizing process parameters in the production of activated carbon from rubber seed Shell". *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 107(11-12), 4609-4620.
- Oğuz, M. (2023). Yavaş Salınlı Zeolit Bazlı Gübre Hazırlanması Ve Karakterizasyonu, *Doktora tezi*, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.
- Ojstrsek, A. ve Fakin, D. (2011). "Colour and TOC reduction using biofilter packed with natural zeolite for the treatment of textile wastewaters". *Desalination and Water Treatment*, 33(1-3), 147-155.
- Okoniewska, E., Włodarczyk-Makuła, M., Duda, J., Hermann, L. ve Rosen, M. A. (2021). "Removal of Selected Dyes on Activated Carbons". *Sustainability*, 13(8), 4300.
- Olgun, A. ve Atar, N. (2009). "Equilibrium and kinetic adsorption study of Basic Yellow 28 and Basic Red 46 by a boron industry waste". *Journal of Hazardous Materials*, 161(1), 148-156.
- Oliveira, A. A. S., Tristão, J. C., Ardisson, J. D., Dias, A. ve Lago, R. M. (2011). "Production of nanostructured magnetic composites based on Fe₀ nuclei coated with

- carbon nanofibers and nanotubes from red mud waste and ethanol”. *Applied Catalysis B: Environmental*, 105(1-2), 163-170.
- Oliveira, L. C. A., Rios, R. V. R. A., Fabris, J. D., Garg, V., Sapag, K. ve Lago, R. M. (2002). “Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water”. *Carbon*, 40(12), 2177-2183.
- Oliveira, L. S., Franca, A. S., Alves, T. M. ve Rocha, S. D. F. (2008). “Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters”. *Journal of Hazardous Materials*, 155(3), 507-512.
- Ozer, C. ve Imamoglu, M. (2017). “Adsorptive transfer of methylene blue from aqueous solutions to hazelnut husk carbon activated with potassium carbonate”. *Desalination and Water Treatment*, 94, 236-243.
- Ozmihci, S. ve Kargi, F. (2006). “Utilization of powdered waste sludge (PWS) for removal of textile dyestuffs from wastewater by adsorption”. *Journal of Environmental Management*, 81(3), 307-314.
- Öztürk, A. ve Malkoc, E. (2014). “Adsorptive potential of cationic Basic Yellow 2 (BY2) dye onto natural untreated clay (NUC) from aqueous phase: Mass transfer analysis, kinetic and equilibrium profile”. *Applied Surface Science*, 299, 105-115.
- Özyağci, B. (2015). Organosilan Bileşikleri İle Modifiye Edilmiş Doğal Zeolitin Terpenlerin Dimerleşme Reaksiyonundaki Katalitik Aktivitesinin Araştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Özyurtkan, M. H. (2006). Melez Kavağın Karbonizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü, İstanbul.
- Palacios, A., Cong, L., Navarro, M. E., Ding, Y. ve Barreneche, C. (2019). “Thermal conductivity measurement techniques for characterizing thermal energy storage materials – A review”. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 108, 32-52.
- Palanisami, H., Azmi, M. R. M., Zaini, M. A. A., Zakaria, Z. A., Alam, M. N. H. Z. ve Yunus, M. A. C. (2021). “Coffee residue-based activated carbons for phenol removal”. *Water Practice and Technology*, 16(3), 793-805.

- Pan, X., Gu, Z., Chen, W. ve Li, Q. (2021). "Preparation of biochar and biochar composites and their application in a Fenton-like process for wastewater decontamination: A review". *Science of The Total Environment*, 754, 142104.
- Pandey, A., Qamar, S. F., Das, S., Basu, S., Kesarwani, H., Saxena, A., Sharma, S. ve Sarkar, J. (2024). "Advanced multi-wall carbon nanotube-optimized surfactant-polymer flooding for enhanced oil recovery". *Fuel*, 355, 129463.
- Park, J. H., Ok, Y. S., Kim, S. H., Cho, J. S., Heo, J. S., Delaune, R. D., Seo, D. C. (2016). "Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions". *Chemosphere*, 142, 77-83.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.05.093>
- Parvez, K., Yang, S., Feng, X., Müllen, K. (2015). "Exfoliation of graphene via wet chemical routes". *Synthetic Metals*, 210, 123-132.
- Pera, J., Boumaza, R., Ambroise, J. (1997). "Development of a pozzolanic pigment from red mud". *Cement and Concrete Research*, 27(10), 1513-1522.
- Periyasamy, S., Karthik, V., Senthil Kumar, P, Isabel, J Beula, Temesgen, T., Hunegnaw, B M, Melese, B B, Badr, Mohamed, A., Dai-Viet, ve Vo, N. (2022). "Chemical, physical and biological methods to convert lignocellulosic waste into value-added products. A review". *Environmental Chemistry Letters*, 20, 1129-1152.
- Periyasamy, S., Karthik, V., Senthil Kumar, P., Isabel, J. B., Temesgen, T., Hunegnaw, B. M., Melese, B. B., Mohamed, B. A. ve Vo, D. V. N. (2022). "Chemical, physical and biological methods to convert lignocellulosic waste into value-added products. A review". *Environmental Chemistry Letter*, 20(2), 1129-1152.
- Phouthavong, V., Yan, R., Nijpanich, S., Hagio, T., Ichino, R., Kong, L. ve Li, L. (2022). "Magnetic Adsorbents for Wastewater Treatment: Advancements in Their Synthesis Methods". *Materials*, 15(3), 1053.
- Pietrantonio, M., Pucciarmati, S., Torelli, G. N., D'Aria, G., Forte, F. ve Fontana, D. (2021). "Towards an integrated approach for red mud valorisation: a focus on titanium". *International Journal of Environmental Science and Technology*, 18(2), 455-462.

- Pitcher, S. K., Slade, R. C. T. ve Ward, N. I. (2004). "Heavy metal removal from motorway stormwater using zeolites". *Science of The Total Environment*, 334-335, 161-166.
- Popov, V. N. (2004). "Carbon nanotubes: Properties and application". *Materials Science and Engineering R: Reports*, 43(3), 61-102.
- Qadir, M., Drechsel, P., Jiménez Cisneros, B., Kim, Y., Pramanik, A., Mehta, P. ve Olaniyan, O. (2020). "Global and regional potential of wastewater as a water, nutrient and energy source". *Natural Resources Forum*, 44(1), 40-51.
- Qaed Amini Farsani, M. ve Elhami, S. (2024). "Modified graphene oxide as an efficient magnetic adsorbent for the simultaneous removal of Sunset Yellow and Tartrazine dyes". *Desalination and Water Treatment*, 317, 100280.
- Qiu, Y., Zheng, Z., Zhou, Z. ve Sheng, G. D. (2009). "Effectiveness and mechanisms of dye adsorption on a straw-based biochar". *Bioresource Technology*, 100(21), 5348-5351.
- Ramalingam, B., Parandhaman, T., Choudhary, P. ve Das, S. K. (2018). "Biomaterial Functionalized Graphene-Magnetite Nanocomposite: A Novel Approach for Simultaneous Removal of Anionic Dyes and Heavy-Metal Ions". *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 6(5), 6328-6341.
- Ranjithkumar, V., Sangeetha, S. ve Vairam, S. (2014). "Synthesis of magnetic activated carbon/ α -Fe₂O₃ nanocomposite and its application in the removal of acid yellow 17 dye from water". *Journal of Hazardous Materials*, 273, 127-135.
- Rashad, A. M. (2016). "A synopsis about perlite as building material – A best practice guide for Civil Engineer". *Construction and Building Materials*, 121, 338-353.
- Rawat, S., Wang, C.-T., Lay, C.-H., Hotha ve S., Bhaskar, T. (2023). "Sustainable biochar for advanced electrochemical/energy storage applications". *Journal of Energy Storage*, 63, 107115.
- Ruiz, B., Ferrera-Lorenzo, N. ve Fuente, E. (2017). "Valorisation of lignocellulosic wastes from the candied chestnut industry. Sustainable activated carbons for environmental applications". *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(2), 1504-1515.

- Ruiz, S. (2019). “Synthesis of magnetic activated carbons from industrial waste”. *Latin American Applied Research*, 49, 77-81.
- Ryndyk, D. A., Bundesmann, J., Liu, M. H. ve Richter, K. (2012). “Edge state effects in junctions with graphene electrodes”. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 86(19), 195425.
- Rzayeva, Z. (2023). Klinoptilolit-Zsm5-Beta Üçlü Zeolit Katalizörü Üzerinde 1,2,4-Trimetilbenzen-Toluen Transalkilasyonuna Zeolit Oranlarının Etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Rangabhashiyam, S. ve Balasubramanian, P. (2019). “The potential of lignocellulosic biomass precursors for biochar production: Performance, mechanism and wastewater application—A review”. *Industrial Crops and Products*, 128, 405-423.
- Saat, A. ve Hamzah, Z. (2014). XRF Determination Of Major Elemental Contents Of Clay Samples From North-West Peninsular Malaysia. *INTEC*, <https://www.researchgate.net/publication/251296839>
- Sağlam, S., Türk, F. N. ve Arslanoğlu, H. (2023). “Use and applications of metal-organic frameworks (MOF) in dye adsorption: Review”. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(5), 110568.
- Sağlam, S., Türk, F. N. ve Arslanoğlu, H. (2024). “Tetracycline (TC) removal from wastewater with activated carbon (AC) obtained from waste grape marc: activated carbon characterization and adsorption mechanism”. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-20.
- Saini, K., Biswas, B., Kumar, A., Sahoo, A., Kumar, J. ve Bhaskar, T. (2022). “Screening of sugarcane bagasse-derived biochar for phenol adsorption: optimization study using response surface methodology”. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 19(9), 8797-8810.
- Samsudin, M. H., Hassan, M. A., Idris, J., Ramli, N., Mohd Yusoff, M. Z., Ibrahim, I., Othman, M. R., Mohd Ali, A. A. ve Shirai, Y. (2019). “A one-step self-sustained low temperature carbonization of coconut shell biomass produced a high specific surface area biochar-derived nano-adsorbent”. *Waste Management and Research*, 37(5), 551-555.

- Santos-Clotas, E., Cabrera-Codony, A., Ruiz, B., Fuente, E. ve Martín, M. J. (2019). "Sewage biogas efficient purification by means of lignocellulosic waste-based activated carbons". *Bioresource Technology*, 275, 207-215.
- Sanwani, E., Jeremy, E., Chaerun, S. K., Mufakhir, F. R. ve Astuti, W. (2022). "Use of Mixotrophic Bacteria as Flocculating Agents to Separate Iron from Red Mud (Alumina Refinery Residue)". *Journal of Sustainable Metallurgy*, 8(1), 443-457.
- Sarı, S. K. ve Özmen, D. (2018). "Design of optimum response surface experiments for the adsorption of acetic, butyric, and oxalic acids on Amberlyst A21". *Journal of Dispersion Science and Technology*, 39(2), 305-309.
- Sarici-Özdemir, Ç. ve Önal, Y. (2010). "Equilibrium, kinetic and thermodynamic adsorptions of the environmental pollutant tannic acid onto activated carbon". *Desalination*, 251(1-3), 146-152.
- Sarkar, M., Dana, K., Ghatak, S. ve Banerjee, A. (2008). "Polypropylene-clay composite prepared from Indian bentonite". *Bulletion of Material Science*, 31(1), 23-28.
- Sarker, N. ve Fakhruddin, A. N. M. (2017). "Removal of phenol from aqueous solution using rice straw as adsorbent". *Applied Water Science*, 7(3), 1459-1465.
- Shao, L., Ren, Z., Zhang, G. ve Chen, L. (2012). "Facile synthesis, characterization of a MnFe₂O₄/activated carbon magnetic composite and its effectiveness in tetracycline removal". *Materials Chemistry and Physics*, 135(1), 16-24.
- Sharma, H. K., Xu, C. ve Qin, W. (2019). "Biological Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Biofuels and Bioproducts: An Overview". *Waste and Biomass Valorization*, 10(2), 235-251.
- Shen, J., Dai, Y., Xia, F. ve Zhang, X. (2023). "Polyacrylamide/EDTA-modified chitosan/graphene oxide hydrogels as an adsorbent and supercapacitor for sustainable applications". *Sustainable Materials and Technologies*, 36, 586.
- Shen, J., Tang, H., Liu, J., Wang, C., Li, Y., Ge, T., Jones, D. L., Wu, J. (2014). "Contrasting effects of straw and straw-derived biochar amendments on greenhouse gas emissions within double rice cropping systems". *Agriculture, Ecosystems Environment*, 188,

- Silber, A., Bar-Yosef, B., Suryano, S. ve Levkovitch, I. (2012). “Zinc adsorption by perlite: Effects of pH, ionic strength, temperature, and pre-use as growth substrate”. *Geoderma*, 170, 159-167.
- Singh, M., Upadhyay, S. N. ve Prasad, P. M. (1996). “Preparation of special cements from red mud”. *Waste Management*, 16(8), 665-670.
- Singh, S., Aswath, M. U., Das Biswas, R., Ranganath, R. V., Choudhary, H. K., Kumar, R. ve Sahoo, B. (2019). “Role of iron in the enhanced reactivity of pulverized Red mud: Analysis by Mössbauer spectroscopy and FTIR spectroscopy”. *Case Studies in Construction Materials*, 11, 266.
- Sipahi, K. (2019). Tetraetilen Penta Amin(Tepa) Poliüre-Poliamin Polimeri İle Pd(II) İyonlarının Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyonla Gideriminin İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Sivakumar, R., Renganathan, P. S., Helan, H. M. ve Rajachandrasekar, T. (2019). Adsorption Of Yellow 5 GI Dye Using Activated Carbon Prepared From The Seeds Of Sugar Apple (*Annona Squamosa* L.). *RJLBPCS*. 5(4), 169.
- Song, C., Li, C., Zhu, D., Chen, W., Ai, L., Huang, N., Yang, L., Guo, C. ve Liu, F. (2023). “Waste utilization of sewage sludge and red mud based on chemical looping catalytic oxidation. *Fuel*”, 332, 125990.
- Song, M., Jin, B., Xiao, R., Yang, L., Wu, Y., Zhong, Z. ve Huang, Y. (2013). “The comparison of two activation techniques to prepare activated carbon from corn cob”. *Biomass and Bioenergy*, 48, 250-256.
- Sousa, L. S., Chagas, P., Oliveira, L. C. A. de ve Castro, C. S. de. (2019). “Carbon/Fe₃O₄ magnetic composites obtained from PET and red mud residues: paracetamol and dye oxidation”. *Environmental Technology*, 40(21), 2840-2852.
- Souza, L. D', Devi, P., Shridhar, D. ve Naik, C. G. (2008). “Use of Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy to Study Cadmium-Induced Changes in *Padina Tetrastomatica* (Hauck)”. *Analytical Chemistry Insights*, 3-135.

- Srivastava, N., Srivastava, M., Manikanta, A., Singh, P., Ramteke, P. W. ve Mishra, P. K. (2017). "Nanomaterials for biofuel production using lignocellulosic waste". *Environmental Chemistry Letters*, 15(2), 179-184.
- Su, X., Wang, X., Ge, Z., Bao, Z., Lin, L., Chen, Y., Dai, W., Sun, Y., Yuan, H., Yang, W., Meng, J., Wang, H. ve Pillai, S. C. (2024). "KOH-activated biochar and chitosan composites for efficient adsorption of industrial dye pollutants". *Chemical Engineering Journal*, 486, 150387.
- Sun, Q., Zhang, W. ve Qian, H. (2016). "Effects of high temperature thermal treatment on the physical properties of clay". *Environmental Earth Sciences*, 75(7), 1-8.
- Şenol, Z. M. (2022). "Effective biosorption of Allura red dye from aqueous solutions by the dried-lichen (*Pseudoevernia furfuracea*) biomass". *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 102(16), 4550-4564.
- Tan, Z., Lin, C. S. K., Ji, X. ve Rainey, T. J. (2017). "Returning biochar to fields: A review". *Applied Soil Ecology*, 116, 1-11.
- Tanyildizi, M., Demirci, Y. ve Altundogan, H. S. (2018). "Removal of basic dye by magnetically modified activated carbon". *Fresenius Environmental Bulletin*, 27.
- T.C. Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı, 2020. Kocaeli Selüloz Üretimi Ön fizibilite Raporu. <https://www.yatirimadestek.gov.tr/pdf/assets/upload/fizibilite/asetat-uretim-on-fizibilite-raporu-2020.pdf>. (Erişim Tarihi: 20.08.2024)
- Tian, C., Feng, C., Wei, M. ve Wu, Y. (2018). "Enhanced adsorption of anionic toxic contaminant Congo Red by activated carbon with electropositive amine modification". *Chemosphere*, 208, 476-483.
- Tor, A. ve Cengeloglu, Y. (2006). "Removal of congo red from aqueous solution by adsorption onto acid activated red mud". *Journal of Hazardous Materials*, 138(2), 409-415.
- Turp, S. M., Turp, G. A., Ekinici, N. ve Özdemir, S. (2020). "Enhanced adsorption of methylene blue from textile wastewater by using natural and artificial zeolite". *Water Science and Technology*, 82(3), 513-523.

- TÜİK., 2023. Su ve Atıksu İstatistikleri, 2022. <https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Water-and-Wastewater-Statistics-2022-49607> (Erişim Tarihi: 7.04.2023)
- Ullah, S., Shah, S. S. A., Altaf, M., Hossain, I., El Sayed, M. E., Kallel, M., El-Bahy, Z. M., Rehman, A. ur, Najam, T. ve Nazir, M. A. (2024). “Activated carbon derived from biomass for wastewater treatment: Synthesis, application and future challenges”. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 179, 106480.
- Velde, B. ve Meunier, A. (2008). “Fundamentals of Clay Mineral Crystal Structure and Physicochemical Properties”. *The Origin of Clay Minerals in Soils and Weathered Rocks*, 3-73.
- Villaluenga, J. P. G., Khayet, M., López-Manchado, M. A., Valentin, J. L. ve Seoane, B., Mengual, J. I. (2007). “Gas transport properties of polypropylene/clay composite membranes”. *European Polymer Journal*, 43(4), 1132-1143.
- Walters, R. C., Fini, E. H. ve Abu-Lebdeh, T. (2014). “Enhancing Asphalt Rheological Behavior And Aging Susceptibility Using Bio-Char And Nano-Clay”. *American Journal of Engineering and Applied Sciences*, 7(1), 66-76.
- Wambugu, C. W., Rene, E. R., Van de Vossenberg, J., Dupont, C. ve Van Hullebusch, E. D. (2020). “Biochar from various lignocellulosic biomass wastes as an additive in biogas production from food waste”. *Waste Biorefinery: Integrating Biorefineries for Waste Valorisation*, 199-217.
- Wan, J., Deng, H. P., Shi, J., Zhou, L. ve Su, T. (2014). “Synthesized Magnetic Manganese Ferrite Nanoparticles on Activated Carbon for Sulfamethoxazole Removal”. *Clean Soil Air Water*, 42(9). 1199-1207.
- Wang, P. ve Liu, D. Y. (2012). “Physical and Chemical Properties of Sintering Red Mud and Bayer Red Mud and the Implications for Beneficial Utilization”. *Materials* 2012, 5(10), 1800-1810.
- Weber Jr., W. J. ve Morris, J. C. (1963). “Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution”. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89(2), 31-59.

- Willner, I. ve Katz, E. (2003). "Magnetic Control of Electrocatalytic and Bioelectrocatalytic Processes". *Angewandte Chemie International Edition*, 42(38), 4576-4588.
- Wiśniewska, M., Wawrzekiewicz, M., Onyszko, M., Medykowska, M., Nosal-wiercińska, A. ve Bogatyrov, V. (2021). "Carbon-Silica Composite as Adsorbent for Removal of Hazardous C.I. Basic Yellow 2 and C.I. Basic Blue 3 Dyes". *Materials* 2021, 14(12), 3245.
- Wu, Q., Ye, X., Lv, Y., Pei, R., Wu, M. ve Liu, M. (2020). "Lignin-based magnetic activated carbon for p-arsanilic acid removal: Applications and absorption mechanisms". *Chemosphere*, 258, 127276.
- Wu, W., Yang, M., Feng, Q., McGrouther, K., Wang, H., Lu, H. ve Chen, Y. (2012). "Chemical characterization of rice straw-derived biochar for soil amendment". *Biomass and Bioenergy*, 47, 268-276.
- Wu, X., Hui, K. N., Hui, K. S., Lee, S. K., Zhou, W., Chen, R., Hwang, D. H., Cho, Y. R. ve Son, Y. G. (2012). "Adsorption of basic yellow 87 from aqueous solution onto two different mesoporous adsorbents". *Chemical Engineering Journal*, 180, 91-98.
- Wu, Y., Liu, S. S., Huang, K. Y., Yang, Q. H., Zheng, Y. ve Li, L. cai. (2023). "Adsorption characteristics of sulfonamide antibiotic molecules on carbon nanotube and the effects of environment". *Journal of Molecular Modeling*, 29(5), 1-9.
- Xiao, F., Guo, X., Li, J., Sun, H., Zhang, H. ve Wang, W. (2019). "Electrospinning preparation and dye adsorption capacity of TiO₂@Carbon flexible fiber". *Ceramics International*, 45(9), 11856-11860.
- Xiao, J., Zhang, J., Zhang, H., Bi, Y., Yue, H. ve Xu, R. (2023). "Preparation and characterization of organic red mud and its application in asphalt modification". *Construction and Building Materials*, 367, 130269.
- Xu, J., Lv, H., Yang, S. T. ve Luo, J. (2013). "Preparation of graphene adsorbents and their applications in water purification". *Reviews in Inorganic Chemistry*, 33(2-3), 139-160.

- Xu, Q., Chen, Z., Wu, Z., Xu, F., Yang, D., He, Q., Li, G. ve Chen, Y. (2019). “Novel lanthanum doped biochars derived from lignocellulosic wastes for efficient phosphate removal and regeneration”. *Bioresource Technology*, 289, 121600.
- Xu, R. kou, Xiao, S. cheng, Yuan, J. hua, Zhao ve A. zhen. (2011). “Adsorption of methyl violet from aqueous solutions by the biochars derived from crop residues”. *Bioresource Technology*, 102(22), 10293-10298.
- Xu, X., Ji, F. Y., Fan, Z. H., He, L., Hu, X. Bin ve Zhang, K. (2012). “Dyestuff wastewater treatment by combined SDS-CuO/TiO₂ photocatalysis and sequencing batch reactor”. *Journal of Central South University of Technology (English Edition)*, 19(6), 1685-1692.
- Xu, Y., Liu, Y., Liu, S., Tan, X., Zeng, G., Zeng, W., Ding, Y., Cao, W. ve Zheng, B. (2016). “Enhanced adsorption of methylene blue by citric acid modification of biochar derived from water hyacinth (*Eichornia crassipes*)”. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(23), 23606-23618.
- Xu, Y. Y., Zhou, M., Geng, H. J., Hao, J. J., Ou, Q. Q., Qi, S. Da, Chen, H. L. ve Chen, X. G. (2012). “A simplified method for synthesis of Fe₃O₄@PAA nanoparticles and its application for the removal of basic dyes”. *Applied Surface Science*, 258(8), 3897-3902.
- Yahya, M. A., Al-Qodah, Z. ve Ngah, C. W. Z. (2015). “Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review”. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 46, 218-235.
- Yakout, A. A. ve Mahmoud, M. E. (2018). “Fabrication of magnetite-functionalized-graphene oxide and hexadecyltrimethyl ammonium bromide nanocomposite for efficient nanosorption of sunset yellow”. *Materials Science and Engineering: C*, 92, 287-296.
- Yang, B., Liu, Y., Liang, Q., Chen, M., Ma, L., Li, L., Liu, Q., Tu, W., Lan, D. ve Chen, Y. (2019). “Evaluation of activated carbon synthesized by one-stage and two-stage co-pyrolysis from sludge and coconut Shell”. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 170, 722-731.

- Yang, C. S., Jang, Y. S. ve Jeong, H. K. (2014). "Bamboo-based activated carbon for supercapacitor applications". *Current Applied Physics*, 14(12), 1616-1620.
- Yang, F., Jin, C., Wang, S., Wang, Y., Wei, L., Zheng, L., Gu, H., Lam, S. S., Naushad, M., Li, C. ve Sonne, C. (2023). "Bamboo-based magnetic activated carbon for efficient removal of sulfadiazine: Application and adsorption mechanism". *Chemosphere*, 323, 138245.
- Yang, W., Shang, J., Li, B. ve Flury, M. (2019). "Surface and colloid properties of biochar and implications for transport in porous media". *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 50(23), 2484-2522.
- Yang, X., Zhu, W., Chen, F., Song, Y., Yu, Y. ve Zhuang, H. (2023). "Modified biochar prepared from *Retinervus luffae fructus* for dyes adsorption and aerobic sludge granulation". *Chemosphere*, 322, 138088.
- Yang, Y., Xiao, P., Wen, M., Liu, T., Yang, J., Dai, S., Zhao, Y., Huang, Q., Liu, Z. ve Li, B. (2024). "A review on the modified red mud for biomass catalytic pyrolysis: Preparation, mechanisms and perspectives". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 178, 106430.
- Yapici, E., Akgün, H., Özkan, A., Günkaya ve Z. ve Banar, M. (2023). "An evaluation of carbon-based adsorbents for post-combustion CO₂ capture". *International Journal of Global Warming*, 29(3), 265-277.
- Yazdi, G. R., Akhtar, F., Ivanov, I. G., Schmidt, S., Shtepliuk, I., Zakharov, A. ve Iakimov, T., Yakimova, R. (2019). "Effect of epitaxial graphene morphology on adsorption of ambient species". *Applied Surface Science*, 486, 239-248.
- Yazid, H., Bouzid, T., Regti, A., El Himri, M. ve El Haddad, M. (2024). "Experimental and DFT insights into the adsorption competition of two cationic dyes on activated carbon derived from walnut shells in aqueous solutions". *Environmental Nanotechnology, Monitoring Management*, 21, 100940.
- Yener, J., Kopac, T., Dogu, G. ve Dogu, T. (2006). "Adsorption of Basic Yellow 28 from aqueous solutions with clinoptilolite and amberlite". *Journal of Colloid and Interface Science*, 294(2), 255-264.

- Yıldız, E., Toprak, A. ve Çabuk, H. (2022). “Biomass-derived magnetic porous activated carbon for magnetic solid-phase extraction of herbicides from water samples”. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*.
- Yılmaz, Ş., Zengin, A., Şahan, T. ve Gübbük, İ. H. (2023). “Efficient Removal of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid from Aqueous Medium Using Polydopamine/Polyacrylamide Co-deposited Magnetic Sporopollenin and Optimization with Response Surface Methodology Approach”. *Journal of Polymers and the Environment*, 31(1), 36-49.
- You, D., Shi, H., Xi, Y., Shao, P., Yang, L., Yu, K., Han, K. ve Luo, X. (2020). “Simultaneous heavy metals removal via in situ construction of multivariate metal-organic gels in actual wastewater and the reutilization for Sb(V) capture”. *Chemical Engineering Journal*, 400, 125359.
- Yu, F., Li, Y., Han, S. ve Ma, J. (2016). “Adsorptive removal of antibiotics from aqueous solution using carbon materials”. *Chemosphere*, 153, 365-385.
- Yuan, X., Bai, H., Li, Q., Sun, C. ve Shi, L. (2024). “Experimental and Theoretical Investigation of the Mechanical Behavior of RC Beams Strengthened with Anchored Carbon–Glass-Fiber-Reinforced Polymer Plates”. *Structural Engineering International*, 34(1), 114-127.
- Zabaniotou, A., Stavropoulos, G. ve Skoulou, V. (2008). “Activated carbon from olive kernels in a two-stage process: Industrial improvement”. *Bioresource Technology*, 99(2), 320-326.
- Zhang, B. B., Xu, J. C., Xin, P. H., Han, Y. B., Hong, B., Jin, H. X., Jin, D. F., Peng, X. L., Li, J., Gong, J., Ge, H. L., Zhu, Z. W. ve Wang, X. Q. (2015). “Magnetic properties and adsorptive performance of manganese–zinc ferrites/activated carbon nanocomposites”. *Journal of Solid State Chemistry*, 221, 302-305.
- Zhang, S., Tao, L., Jiang, M., Gou, G. ve Zhou, Z. (2015). “Single-step synthesis of magnetic activated carbon from peanut Shell”. *Materials Letters*, 157, 281-284.
- Zhang, W., Wu, H., Sun, Y., Wu, Q., Bi, J., Jin, J., Fang, M. ve Shi, Z. (2022). “Crystalline Violet Wastewater Treatment by Low-Temperature Plasma Combined with Industrial Solid Waste Red Mud”. *Catalysts* 2022, 12(8), 908.

- Zhang, X., Li, Y., He, Y., Kong, D., Klein, B., Yin, S. ve Zhao, H. (2022). “Co-pyrolysis characteristics of lignite and biomass and efficient adsorption of magnetic activated carbon prepared by co-pyrolysis char activation and modification for coking wastewater”. *Fuel*, 324, 124816. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124816>
- Zhang, X., Ou, Z., Xiang, J. (2021). “Fabrication of magnetic activated carbon from waste macroporous resin via Fenton’s reagent impregnation”. *Journal of Porous Materials*, 28(1), 165-170.
- Zhang, X., Zhou, X., Moghaddam, T. B., Zhang, F. ve Otto, F. (2021). “Synergistic effects of iron (Fe) and biochar on light-weight geopolymers when used in wastewater treatment applications”. *Journal of Cleaner Production*, 322, 129033.
- Zhang, Z., Wang, T., Zhang, H., Liu, Y. ve Xing, B. (2021). Adsorption of Pb(II) and Cd(II) by magnetic activated carbon and its mechanism. *Science of The Total Environment*, 757, 143910.
- Zhao, L. X., Song, S. E., Du, N. ve Hou, W. G. (2013). “A sorbent concentration-dependent Freundlich isotherm”. *Colloid and Polymer Science*, 291(3), 541-550.
- Zhuang, Z., Liu, Y., Wei, W., Shi, J. ve Jin, H. (2024). “Preparation of biochar adsorption material from walnut shell by supercritical CO₂ pretreatment”. *Biochar*, 6(1), 1-18.
- Zuo, X. J., Liu, Z. ve Chen, M. D. (2016). “Effect of H₂O₂ concentrations on copper removal using the modified hydrothermal biochar”. *Bioresource Technology*, 207, 262-267.

EKLER

EK 1. Deney Sonuçlarına Ait Sayısal Değerler

Ek Tablo 1

Çözelti başlangıç pH'sının Bazik Sarı 5GL giderilmesi ve çözelti son pH'sı üzerine etkisi.

Baş.pH	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Son pH	2,13	3,45	3,66	3,83	4,03	4,2	4,22	4,31	4,33
% Giderme	41,4	66,61	77,6	82,8	83,6	87,15	89,57	91,09	92,36

Ek Tablo 2

Sorbent dozunun Bazik Sarı 51 giderilmesi ve çözelti son pH'sı üzerine etkisi.

Doz g/L	0,5	1	2	5	10
son pH	5,01	4,2	3,97	3,32	2,9
% Giderim	84,8	87,15	94,1	96,8	97,8

Ek Tablo 3

Bazik Sarı 5GL başlangıç konsantrasyonunun (100 mg/L) sıcaklık ve temas süresinin giderme üzerine etkisi.

Süre (dk)	20	30	40	50
15	57,02	58,15	58,65	68,97
30	61,89	67,80	69,02	72,45
60	69,30	80,60	83,35	86,45
120	78,10	89,70	94,50	97,00
240	86,10	90,70	95,00	97,50
360	86,70	90,70	95,50	98,00
720	87,30	91,4	95,7	98,2
1440	87,15	91,20	95,00	97,50

Ek Tablo 4

Bazık Sarı 51 20 °C sabit sıcaklıkta başlangıç konsantrasyonu ve temas süresinin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi.

	25	50	100	150	200	250
15	62,15	65,00	58,79	48,54	45,65	41,88
30	67,93	71,20	61,89	54,60	50,72	44,86
60	68,68	84,80	69,30	60,40	56,80	50,50
120	81,07	91,40	78,10	73,40	68,40	57,50
240	86,45	93,00	86,10	80,00	74,18	63,85
360	90,54	93,00	86,70	80,30	74,20	64,25
720	91,02	93,7	87,3	80,3	74,2	64,3
1440	91,57	93,00	87,15	79,70	74,20	64,30

Ek Tablo 5

Langmuir ve Freundlich izoterm grafiklerinin çizilmesinde kullanılan deneysel veriler.

20°C					
C _o (mg/L)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	C _e /q _e (g/L)	lnC _e	lnq _e
50	3,50	46,50	0,08	1,25	3,84
100	13,30	86,70	0,15	2,59	4,46
150	29,55	120,45	0,25	3,39	4,79
200	51,60	148,40	0,35	3,94	5,00
250	89,38	160,63	0,56	4,49	5,08
30°C					
C _o (mg/L)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	C _e /q _e (g/L)	lnC _e	lnq _e
50	2,98	47,02	0,06	1,09	3,85
100	9,3	90,7	0,10	2,23	4,51
150	27,2	122,8	0,22	3,3	4,81
200	48,2	151,8	0,32	3,88	5,02
250	88,6	161,4	0,55	4,48	5,08
40°C					
C _o (mg/L)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	C _e /q _e (g/L)	lnC _e	lnq _e
50	2	48	0,04	0,69	3,87
100	4,5	95,5	0,05	1,5	4,56
150	21,9	128,1	0,17	3,09	4,85
200	43	157	0,27	3,76	5,06
250	78,1	171,9	0,45	4,36	5,15
50°C					
C _o (mg/L)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	C _e /q _e (g/L)	lnC _e	lnq _e
50	0,67	49,33	0,01	-0,4	3,9
100	2	98	0,02	0,69	4,58
150	19,3	130,7	0,15	2,96	4,87
200	38,6	161,4	0,24	3,65	5,08
250	69,5	180,5	0,39	4,24	5,2

Ek Tablo 6

Entalpinin hesaplanmasında kullanılan deneysel veriler.

T (K)	1/T (K ⁻¹)	b	ln(b)	ln(1/b)
293	0,003413	59664,94	10,9965	- 2,39758
303	0,0033	42661,63	10,66106	-2,3666
313	0,003195	64809,94	11,07921	- 2,40507
323	0,003096	1066765	13,88014	- 2,63046

Ek Tablo 7

Lagergren 1.mertebe kinetik hesaplanmasında kullanılan deneysel veriler.

ln(qe-qt)					
20°C					
Süre, dk.	50	100	150	200	250
15	2,6390573	3,328985	3,8636745	4,2239098	4,090826
30	2,3887628	3,2112468	3,6519347	3,8949525	3,8297278
60	1,410987	2,8564702	3,3961848	3,6109179	3,4672972
120	-0,2231436	2,1517622	2,3369865	2,0856721	2,5839976
240	-1,89712	-0,5108256	-0,7985077	-0,5108256	1,5841201
30°C					
Süre, dk.	50	100	150	200	250
15	2,6130067	3,4827774	3,8678621	4,0975062	4,0176435
30	2,2170272	3,1311369	3,681603	3,8891637	3,5652984
60	1,3164082	2,3125354	3,1633631	3,5790646	2,9412761
120	-0,6733446	0	1,2383742	1,7209793	2,2375131
40°C					
Süre, dk.	50	100	150	200	250
15	2,2690283	3,5793436	3,6747805	3,9824815	3,8987351
30	1,8961195	3,2378938	3,4759956	3,4378507	3,3582899
60	1,1724821	2,4114395	2,7245795	2,6637499	2,8593396
50°C					
Süre, dk.	50	100	150	200	250
15	1,7715568	3,3332754	2,745346	3,5846294	3,7242466
30	1,1216776	3,2007119	2,1860513	2,892037	3,3820146
60	0,1655144	2,3561259	0,9082586	2,2364453	2,1961128

Ek Tablo 8

Lagergren 2.mertebe kinetik hesaplanmasında kullanılan deneysel veriler

t/q					
20°C					
Süre, dk	50	100	150	200	250
15	0,462	0,255	0,206	0,182	0,143
30	0,843	0,485	0,366	0,296	0,253
60	1,415	0,866	0,662	0,528	0,453
120	2,626	1,536	1,090	0,842	0,793
240	5,178	2,787	2,000	1,600	1,504
30°C					
Süre, dk	50	100	150	200	250
15	0,450	0,258	0,201	0,159	0,137
30	0,794	0,442	0,363	0,284	0,231
60	1,387	0,744	0,608	0,505	0,410
120	2,582	1,338	1,009	0,806	0,770
40°C					
Süre, dk	50	100	150	200	250
15	0,398	0,256	0,182	0,150	0,126
30	0,737	0,435	0,335	0,244	0,215
60	1,360	0,720	0,562	0,430	0,398
50°C					
Süre, dk	50	100	150	200	250
15	0,353	0,217	0,139	0,126	0,112
30	0,661	0,414	0,262	0,219	0,205
60	1,270	0,694	0,496	0,412	0,360

Ek Tablo 9

Partikül içi difüzyon modeli kinetik hesaplanmasında kullanılan deneysel veriler.

20°C					
t1/2	50	100	150	200	250
3,873	32,500	58,790	72,810	82,300	104,711
5,477	35,600	61,890	81,901	101,446	118,450
7,746	42,400	69,300	90,600	113,600	132,450
10,954	45,700	78,100	110,100	142,550	151,250
15,492	46,350	86,100	120,000	150,000	159,625
30°C					
t1/2	50	100	150	200	250
3,873	33,340	58,150	74,560	94,370	109,650
5,477	37,800	67,800	82,690	105,690	129,870
7,746	43,250	80,600	98,750	118,720	146,280
10,954	46,470	89,700	118,950	148,970	155,850
15,492	46,980	90,700	122,400	150,140	156,150

“Ek Tablo 9 devamı”

40 °C					
t1/2	50	100	150	200	250
3,873	37,680	58,650	82,560	100,230	118,870
5,477	40,690	69,020	89,670	122,760	139,470
7,746	44,120	83,350	106,750	139,530	150,760
10,954	47,350	94,500	122,000	153,880	168,210
15,492	47,660	95,000	122,450	154,690	169,050
50 °C					
t1/2	50	100	150	200	250
3,873	42,550	68,970	107,890	118,970	134,240
5,477	45,360	72,450	114,560	136,980	146,250
7,746	47,250	86,450	120,980	145,650	166,690
10,954	48,430	97,000	123,460	155,010	179,820
15,492	48,780	97,500	124,020	155,420	180,250