



**HURMA ÇEKİRDEĞİ TEMELLİ
AKTİF KARBON/POLİANİLİN
KOMPOZİTLERİNİN ÜRETİMİ
VE DEĞERLENDİRİLMESİ**

Yüksek Lisans Tezi

Abdul Aziz ABDUL RAHİM

Eskişehir 2024

**HURMA ÇEKİRDEĞİ TEMELLİ AKTİF KARBON/POLİANİLİN
KOMPOZİTLERİNİN ÜRETİMİ VE DEĞERLENDİRİLMESİ**

Abdul Aziz ABDUL RAHİM

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Funda ATEŞ

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Ocak 2024

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Abdul Aziz ABDUL RAHİM'in HURMA ÇEKİRDEĞİ TEMELLİ AKTİF KARBON/POLİANİLİN KOMPOZİTLERİNİN ÜRETİMİ VE DEĞERLENDİRİLMESİ başlıklı çalışması 19/01/2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Kimya Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Unvan Adı Soyadı

İmza

Üye (Tez Danışmanı)

: Prof. Dr. Funda ATEŞ

Üye

: Prof. Dr. Alime ÇITAK

Üye

: Prof. Dr. Elif ÖDEŞ AKBAY

Prof. Dr. Semra KURAMA

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

DANIşMAN ONAYI

Danişmanlığını yürüttüğüm Yüksek Lisans ğrencisi Abdul Aziz ABDUL RAHİM, HURMA EKİRDEğİ TEMELLİ AKTİF KARBON/POLİANİLİN KOMPOZİTLERİNİN ÜRETİMİ VE DEğERLENDİRİLMESİ başlıklı tez çalışmasını tamamlamıştır. Hazırlamış olduğu tez tarafımca incelenmiş ve öğrencinin tez savunma sınavına alınması bilimsel ve etik açıdan uygun görülmüştür.

Tez Danişmanı

Prof. Dr. Funda ATEş

ÖZET

HURMA ÇEKİRDEĞİ TEMELLİ AKTİF KARBON/POLİANİLİN KOMPOZİTLERİNİN ÜRETİMİ VE DEĞERLENDİRİLMESİ

Abdul Aziz ABDUL RAHİM

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Ocak 2024

Danışman: Prof. Dr. Funda ATEŞ

Bu çalışmada, aktif karbon üretimi amacı ile hammadde olarak Hurma çekirdeği seçilmiştir. Hurma çekirdeğinden aktif karbon, kimyasal aktivasyon yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Bu amaçla ilk aşamada, hurma çekirdeğinden, $ZnCl_2$ kullanılarak iki farklı sıcaklıkta (550 ve 650°C) ve 1:1 doyurma oranında aktif karbonlar elde edilmiştir. Bu aşamada üretilen aktif karbonların karakterizasyonu yapılarak en yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon belirlenmiştir. Çalışmaların ikinci aşamasında, yüksek yüzey alanlı aktif karbonlar kullanılarak değişik yüzdelerde (%5, %10 ve %20) AC/PANI (Aktif Karbon/Polianilin) kompozitleri üretilmiştir. Çalışmaların son aşamasında ise elde edilen aktif karbonların, bir pestisit olan Karbofuran (Carbofuran) adsorpsiyon kapasitesi incelenmiştir. Elde edilen aktif karbon ve kompozitler FT-IR, SEM ve BET gibi analiz yöntemleri ile analiz edilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında ise adsorpsiyon kinetikleri değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, en yüksek karbofuran gideriminin 120.Dakikada, %98,5 olduğu; maksimum adsorpsiyon değerinin ise (q_{max}) 327,6 mg/g olan Langmuir model ile AC/%5 PANI kompozitleri kullanılarak elde edildiği saptanmıştır. Yapılan bu çalışmada, Hurma çekirdeğinden elde edilen aktif karbonların özelliklerinin proses koşulları ve üretim yönteminden güçlü bir şekilde etkilendiği ve uygun koşullarda elde edilen aktif karbonlar kullanılarak sulu çözeltilerden karbofuran gideriminde etkin şekilde kullanılabileceğini saptanmıştır.

Anahtar Sözcükler: Hurma çekirdeği, Kimyasal aktivasyon, Aktif Karbon, Karbofuran, Adsorpsiyon kinetiği.

ABSTRACT

PRODUCTION AND EVALUATION OF THE COMPOSITES OF ACTIVATED CARBON/ POLYANILINE BASED ON DATE PALM STONE

Abdul Aziz ABDUL RAHIM

Department of Chemical Engineering

Programme in Chemical Technologies

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, January 2024

Supervisor: Prof. Dr. Funda ATEŞ

In this study, date palm stone was chosen as the raw material for the production of activated carbon. Activated carbon from date palm stone was prepared using the chemical activation method. For this purpose, in the first stage, activated carbons were obtained from date palm stone using ZnCl_2 at two different temperatures (550 and 650°C) and a saturation ratio of 1:1. At this stage, the activated carbons produced were characterized and the activated carbon with the highest surface area was determined. In the second stage of the studies, AC/PANI (Activated Carbon/Polyaniline) composites were produced in different percentages (5%, 10% and 20%) using high surface area activated carbons. In the final stage of the studies, the adsorption capacity of the obtained activated carbons, Carbofuran, a pesticide, was examined. The obtained activated carbon and composites were analyzed by analysis methods such as FT-IR, SEM and BET. In adsorption studies, adsorption kinetics were evaluated. According to the results obtained, the highest carbofuran removal was 98.5% at the 120th minute; It was determined that the maximum adsorption value (q_{max}) of 327.6 mg/g was obtained by using AC/5% PANI composites with the Langmuir model. In this study, it was determined that activated carbons obtained from date palm stone can be used effectively in the removal of carbofuran from aqueous solutions. Additionally, it has been determined that the properties of activated carbon are strongly affected by the process conditions and production method during the activated carbon preparation stage.

Keywords: Date Palm Stone, Chemical Activation, Activated Carbon, Carbofuran, Adsorption kinetics.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmam boyunca; fikir aşamasından sonuçların değerlendirilmesine kadar tüm bilgi ve birikimlerini benimle paylaşan, başım her sıkıştığında yanına çekinmeden gidebildiğim, her zaman bıkmadan güler yüzüyle beni dinleyen ve tüm sorunlarımı zamanını ayırıp sabırla cevaplayan, akademik çalışma ve bilimsel araştırma konularında çok şey öğrendiğim, çalışmalar sırasında her türlü olanağı sağlayıp bana yol gösteren, görüşleri ile katkıda bulunan ve desteği ile her zaman yanımda olan değerli hocam Prof. Dr. Funda ATEŞ'e,

Deneysel çalışmalar sırasında yardımlarını esirgemeyen saygıdeğer hocalarım Dr. Öğr. Üyesi Murat KILIÇ , Araş. Gör. Dr. Murat TAMER, Araş. Gör. Agah YILDIZ, Araş. Gör. Alattin ÇAKAN'a ve bölümümüzün değerli öğretim üyeleri ve çalışanlarına,

Deneysel çalışmalara başladığım ilk günden itibaren dostluklarıyla ve güzel enerjileriyle bana destek olan, keyifle deney yaparak laboratuvarında çalışmayı eğlenceli hale getiren, arkadaşım Zeynep Nur KELEP'a,

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca yanımda olmasını ve beraber çalışmayı çok istediğim, laboratuvarında deneyleri yaparken sıkça andığım, aramızdaki uzun mesafelere rağmen her zaman kalbini ve desteğini yanımda hissettiğim yakın arkadaşlarım; AbdulBasit HAFİZ, rahmetli arkadaşım İbrahim GARBA MUHAMMAD, değerli Ulvi AMİRJANOV, Halmyrat AMANMUHAMMEDOV, Alaudın UMAR SIDDIQ , Ismael MOUSSA MANOU, Mustafa ABBAS'a ve yüksek lisansa devam etmek için bana destek veren değerli Musleh ALSULAMİ'e

Yaşamım boyunca maddi ve manevi hiçbir fedakarlıktan kaçınmadan büyük bir özveriyle beni yetiştiren, üzerimde sonsuz emeği olan, güzel kalbiyle her zaman yanımda olan hayatını kaybeden rahmetli annem Sharafat BABA KHAN'a, istediklerimi yapmam konusunda beni cesaretlendirip verdiğim kararlarda hayattaki en büyük şansım olan babam Abdul Rahim MÜSLİM 'e ve abilerim Mohmammed MÜSLİM, Hasan MÜSLİM, Majed MÜSLİM'e ve ablalarım Habibe TÜRKMEN, Rasheeda UZUN'a sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Abdul Aziz ABDUL RAHİM

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Abdul Aziz ABDUL RAHİM

İÇİNDEKİLER

Sayfa

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	II
DANIŞMAN ONAYI	III
ÖZET	IV
ABSTRACT.....	V
TEŞEKKÜR	VI
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	VII
İÇİNDEKİLER	VIII
ÇİZELGELER DİZİNİ	XIV
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XVII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XXIII
1. GİRİŞ	1
2. SU KİRLİLİĞİ.....	3
2.1. Kirliliğin Tanımı	3
2.1.1. Su kirliliği kavramı	3
2.1.2. Su kirliliğin türleri ve durumları	4
2.1.2.1. Fiziksel kirlilik	4
2.1.2.2. Kimyasal kirlilik.....	4
2.1.3. Suyun kirliliği kaynakları ve kirliliğe neden olan maddeler	6
2.2. Atık Su Arıtımı	7
2.2.1. Fiziksel yöntemler.....	8
2.2.2. Kimyasal yöntemler	9
2.2.3. Biyolojik yöntemler	10
3. BİYOKÜTLE	11
3.1. Biyokütlenin Sınıflandırması	11
3.2. Atık Biyokütle ve Potansiyeli	12
3.3. Piroliz	14
3.4. Karbonizasyon.....	15
3.4.1. Prolizi/Karbonizasyonu etkileyen faktörler.....	16

3.4.1.1. <i>Biyokütle bileşimi</i>	16
3.4.1.2. <i>Parçacık boyutu</i>	17
3.4.1.3. <i>Sıcaklık</i>	17
3.4.1.4. <i>Isıtma hızı</i>	17
3.4.1.5. <i>Buhar alıkonma süresi</i>	17
3.4.1.6. <i>Reaksiyon atmosferi</i>	18
4. AKTİF KARBON	19
4.1. Aktif Karbonun Özellikleri	21
4.1.1. Aktif karbonun fiziksel özellikleri	22
4.1.1.1. <i>Moleküler yapı</i>	23
4.1.1.2. <i>Yüzey alanı</i>	25
4.1.2. Aktif Karbonun kimyasal özellikleri	27
4.2. Aktif Karbonun Sınıflandırılması.....	28
4.2.1. Toz aktif karbon	28
4.2.2. Granül aktif karbon	28
4.2.3. Pellet aktif karbon	29
4.3. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler	30
4.3.1. Ön işlemler	30
4.4. Aktif Karbon Üretimi	31
Su buharı ile fiziksel aktivasyon.....	33
CO ₂ ile fiziksel aktivasyon	34
Aktivasyon araçları	35
ZnCl ₂ ile kimyasal aktivasyon.....	36
4.5. Aktif Karbonun Uygulama Alanları	37
4.6. Aktif Karbonun Yenilemesi	38
5. PESTİSİTLER	39
5.1. Pestisitlerin Tarihçesi.....	40
5.2. Pestisitlerin Genel Özellikleri.....	41
5.3. Pestisitlerin Sınıflandırılması.....	41
5.4. Pestisitlerin Kullanım Alanları	42
5.5. Pestisitlerin Etkileri	43
5.5.1. Pestisitlerin çevresel etkileri	43
5.5.2. Pestisitlerin sağlık üzerine akut etkileri	44

5.5.3. Pestisitlerin sağlık üzerine kronik etkileri	44
5.5.4. Pestisit kalıntı sorunu ve nedenleri	45
5.6. Karbofuran	46
6. ADSORPSİYON	47
6.1. Adsorpsiyonun Temel Tanımı.....	47
6.2. Adsorpsiyonun nemi	47
6.3. Adsorpsiyon Türleri.....	47
6.3.1. Fiziksel adsorpsiyon	48
6.3.2. Kimyasal adsorpsiyon	48
6.3.3. Fiziksel ile kimyasal adsorpsiyon arasındaki karşılaştırma.....	49
6.4. Adsorpsiyon Mekanizması	49
6.5. Adsorbanlar	50
6.6. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	50
6.6.1. Sıcaklık	51
6.6.2. pH.....	51
6.6.3. pH_{PZC}	51
6.6.4. Yüzey alanı.....	52
6.6.5. Adsorban miktarı	52
6.6.6. Basınç.....	52
6.7. Adsorpsiyon İzotermi.....	53
6.7.1. Langmuir izotermi	54
6.7.2. Freundlich izotermi.....	56
6.7.3. BET izotermi.....	57
6.8. Adsorbsiyon Kinetiğinin Modellenmesi	58
6.8.1. Yalancı birinci dereceden kinetik model.....	58
6.8.2. Yalancı ikinci dereceden kinetik model.....	59
6.8.3. Partikül i difüzyon modeli	60
6.9. Adsorpsiyon Termodinamiği	60
7. DENEYSEL ALIşMALARDA KULLANILAN ALETSEL YÖNTEMLER VE KULLANILAN KİMYASALLAR MALZEMELER.....	62
7.1. DeneySEL alışmalarda Kullanılan Aletsel Yöntemler	62
7.1.1. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR).....	62
7.1.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	64

7.1.3. BET (Brunauer, Emmett, Teller) Yüzey alanı ve gözenek boyutu analiz cihazı.....	65
7.1.4. UV Spektrofotometresi	66
7.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasallar Malzemeler	69
8. LİTERATÜR ÖZETİ.....	70
8.1. Hurma Çekirdeklerinden Elde Edilen Aktif Karbon Temelli Çalışmalar.....	70
8.2. Polianilin Esaslı Kompozitlerle Yapılan Bazı Çalışmalar	74
9. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	77
9.1. Kullanılan Hammaddenin Özellikleri: Hurma Çekirdeği	77
9.1.1. Dünyada ve Türkiye'de hurma üretimi.....	78
9.1.2. Türkiye'de hurma.....	81
9.1.3. Hurma çekirdeği.....	82
9.1.3.1. Hurma çekirdeğinin kimyasal bileşimi.....	82
9.1.3.2. Hurma çekirdekleri uygulama alanı	83
9.2. Anilin ve Polianilin (PANI)	84
9.2.1. PANI'nin özellikleri.....	87
9.2.2. PANI hazırlanması	88
9.2.2.1. AC/PANI kompozitleri.....	90
9.2.3. PANI uygulamaları	93
9.3. Aktif Karbonun Üretimi.....	97
9.4. Hammaddelere Uygulanan Analizler	99
9.4.1. Boyut küçültme ve elek analizi.....	99
9.4.2. Yığın yoğunluğu tayini.....	100
9.4.3. Nem madde miktar tayini.....	100
9.4.4. Kül miktar tayini.....	100
9.4.5. Uçucu madde miktar tayini	101
9.4.6. Sabit karbon miktarı.....	102
9.4.7. Ekstraktif miktar tayini.....	102
9.4.8. Hemiselüloz miktar tayini.....	102
9.4.9. Lignin miktar tayini	103
9.4.10. Selüloz miktar tayini	103
9.5. Aktif Karbonların Karakterizasyonu	104
9.5.1. FT-IR analizi.....	104

9.5.2. SEM analizi.....	104
9.5.3. BET analizi.....	104
9.6. Adsorpsiyon Çalışmaları	105
9.6.1. Karbofuran (Carbofuran) adsorpsiyonu	105
10. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	108
10.1. Hammaddenin Ön Analiz Sonuçları	108
10.2. Hammaddenin FT-IR Spektrumu	109
10.3. Elde Edilen Aktif Karbonların ve Kompozitlerin Karakterizasyon Sonuçları	110
10.3.1. Adsorpsiyon/Desorpsiyon izotermi	110
10.3.2. Elde edilen aktif karbonlar ve kompozitlerin BET sonuçları	113
10.3.2.1. <i>ZnCl₂ kimyasal aktivasyonla elde edilen aktif karbonların yüzey alanları</i>	113
10.3.2.2. <i>AC/PANI elde edilen kompozitlerin yüzey alanları</i>	114
10.3.3. Elde edilen aktif karbonların FT-IR spektrumları	114
10.3.4. SEM analiz sonuçlarının değerlendirilmesi	121
10.3.4.1. <i>AC SEM analizi</i>	121
10.3.4.2. <i>AC/%5 PANI SEM analizi</i>	122
10.3.4.3. <i>AC/%20 PANI SEM analizi</i>	123
10.4. CF Adsorpsiyonundan Elde Edilen Sonuçlar	124
10.4.1. pH'ın CF adsorpsiyonu üzerine etkisinin incelenmesi	124
10.4.2. CF'nın sıfır yük noktası tayini (zero point of charge).....	126
10.4.3. Adsorban miktarının CF adsorpsiyonu üzerine olan etkisinin incelenmesi	128
10.4.4. Başlangıç çözelti derişiminin CF adsorpsiyonu üzerine olan etkisinin İncelenmesi	130
10.4.5. Temas süresinin CF adsorpsiyonu üzerine olan etkisinin incelenmesi	131
10.4.6. CF adsorpsiyon kinetiği	135
10.4.7. CF adsorpsiyon izotermi	143
10.4.8. CF adsorpsiyon termodinamiği.....	147
11. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	150
KAYNAKÇA.....	153

ÖZGEÇMİŞ



ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 3.1. Karbonizasyon sürecinde oluşan fazlar	15
Çizelge 4.1. Aktif karbon için gözenek boyutlarının sınıflandırılması	26
Çizelge 4.2. Aktif karbonların yüzey alanları, çeşitli hammaddelerden fiziksel aktivasyon yoluyla elde edilmektedir	32
Çizelge 4.3. Kimyasal aktivasyon işleminde kullanılan kimyasal maddeler.....	36
Çizelge 4.4. Çinko klorürün bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	36
Çizelge 6.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması	49
Çizelge 6.2. Adsorpsiyon prosesinin performansını etkileyen faktörler	53
Çizelge 7.1. Quantachrome NOVA Touch LX ⁴ özellikleri	66
Çizelge 7.2. Kullanılan cihazlar, marka/model bilgileri ve kullanım amaçları.....	68
Çizelge 7.3. Kullanılan kimyasal malzemeler, özellikleri ve kullanım amaçları	69
Çizelge 9.1. Yıllara göre dünya hurma üretim alanları (Hektar Cinsinden).....	79
Çizelge 9.2. Yıllara göre dünya hurma üretim alanları (Ton Cinsinden)	80
Çizelge 9.3. 100 gram hurma çekirdeğinde bulunan besin maddelerin bileşen oranı	82
Çizelge 9.4. 100 gram hurma çekirdeğinde bulunan besin maddelerin inorganik miktarı	83
Çizelge 9.5. Polianilinin (PANI) özellikleri	85
Çizelge 10.1. Hurma çekirdeğinin kısa analiz sonuçları.....	108
Çizelge 10.2. Hurma çekirdeğinin bileşen analiz sonuçları.....	109
Çizelge 10.3. Elde edilen aktif karbonların ve kompozitlerin yüzey alanları	114
Çizelge 10.4. Farklı koşullarda üretilen aktif karbonlarının fonksiyonel grupları	116
Çizelge 10.5. FTIR spektrumuna göre üretilen PANI fonksiyonel grupları	118
Çizelge 10.6. pH'ın adsorpsiyon kapasitesine ve CF giderimine etkisi (adsorpsiyon miktarı 0,1 g; başlangıç çözelti derişimi 25 mg/L; T = 45°C ve 400 rpm karıştırma hızı).....	125
Çizelge 10.7. Aktif karbonlar ile gerçekleşen CF adsorpsiyonunun sıfır yük noktası tayini.....	127
Çizelge 10.8. (pH=7, başlangıç çözelti derişimi=25 mg/L, sıcaklık=45 °C ve 400 rpm karıştırma hızı) adsorpsiyon kapasitesi ve CF giderim verimine etkisi.....	128

Çizelge 10.9. Başlangıç çözelti derişiminin adsorpsiyon kapasitesi ve CF giderim verimine etkisi (pH=7; sıcaklık=45°C; 400 rpm karıştırma hızı; adsorban miktarı=0,1 g)	130
Çizelge 10.10. Temas süresinin adsorpsiyon kapasitesi ve CF giderim verimine etkisi AC için (pH=7; başlangıç çözelti derişimi=25 mg/L; adsorban miktarı=0,1g; T=45°C; 400 rpm karıştırma hızı).....	132
Çizelge 10.11. Temas süresinin adsorpsiyon kapasitesi ve CF giderim verimine etkisi AC/%5 PANI için (pH=7; başlangıç çözelti derişimi=25 mg/L; adsorban miktarı=0,1g; T=45°C; 400 rpm karıştırma hızı)	132
Çizelge 10.12. Temas süresinin adsorpsiyon kapasitesi ve CF giderim verimine etkisi AC/%10 PANI için (pH=7; başlangıç çözelti derişimi=25 mg/L; adsorban miktarı=0,1g; T=45°C; 400 rpm karıştırma hızı)	133
Çizelge 10.13. Temas süresinin adsorpsiyon kapasitesi ve CF giderim verimine etkisi AC/%20 PANI için (pH=7; başlangıç çözelti derişimi=25 mg/L; adsorban miktarı=0,1g; T=45°C; 400 rpm karıştırma hızı)	133
Çizelge 10.14. 25 mg/L CF'nın AC, AC/%5 PANI, AC/%10 PANI ve AC/%20 PANI kompozitleri ile adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik, yalancı ikinci derece kinetik ve partikül içi difüzyon model eğrileri verileri	135
Çizelge 10.15. 50 mg/L CF'nın AC, AC/%5 PANI, AC/%10 PANI ve AC/%20 PANI kompozitleri ile adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik, yalancı ikinci derece kinetik ve partikül içi difüzyon model eğrileri verileri	136
Çizelge 10.16. 100 mg/L CF'nın AC, AC/%5 PANI, AC/%10 PANI ve AC/%20 PANI kompozitleri ile adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik, yalancı ikinci derece kinetik ve partikül içi difüzyon model eğrileri verileri	137
Çizelge 10.17. AC, AC/%5 PANI, AC/%10 PANI ve AC/%20 PANI kompozitleri ile CF adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izotermilerin denklem parametreleri (pH=7, adsorban miktarı = 0,1 g, T=45°C ve 400 rpm karıştırma hızı).....	145
Çizelge 10.18. CF maksimum tek tabakalı adsorpsiyon kapasitelerinin çeşitli adsorbanlar üzerine karşılaştırılması.....	146

Çizelge 10.19. AC, AC/%5 PANI, AC/%10 PANI ve AC/%20 PANI kompozitleri
ile CF adsorpsiyonunda hesaplanan termodinamik parametreler(pH=7,
adsorban miktarı = 0,1 g , C_0 =25 mg/L ve 400 rpm karıştırma hızı) 149



ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 3.1. Biyokütleden katı ürün oluşumu	16
Şekil 3.2. Biyokütle pirolizi reaksiyon mekanizması	17
Şekil 4.1. Aktif karbon ve gözenek yapısı.....	20
Şekil 4.2. Aktif karbon görünümü	21
Şekil 4.3. Grafit kristalindeki karbon atomlarının düzeni	23
Şekil 4.4. (a) Grafitleşmeyen ve şematik gösterimi (b) Karbonun grafitleşme yapısı	23
Şekil 4.5. Aktif karbonun mikro yapısı	24
Şekil 4.6. Kristal yapı: (a) Grafit, (b) Aktif karbon	24
Şekil 4.7. Bir karbon adsorbanının gözenek yapısı şeması	25
Şekil 4.8. Toz aktif karbon görüntüsü	28
Şekil 4.9. Granül aktif karbon görüntüsü.....	29
Şekil 4.10. Pellet aktif karbon görüntüsü.....	29
Şekil 4.11. Fiziksel ve kimyasal aktivasyon ile aktif karbon hazırlama akış şeması	31
Şekil 4.12. Fiziksel yöntemle üretilen aktif karbon üretim prosesi.....	32
Şekil 4.13. Çinko klorür ($ZnCl_2$) görüntüsü	37
Şekil 5.1. Karbofuran (CF) pestisitinin formülünün açık gösterimi	46
Şekil 6.1. Fiziksel adsorpsiyon işlemi	48
Şekil 6.2. Kimyasal adsorpsiyon işlemi.....	49
Şekil 6.3. Adsorban üzerinde adsorpsiyon sırasında adsorbanın var olduğu alanlar	50
Şekil 6.4. a) Fiziksel adsorpsiyon üzerindeki sıcaklık etkisi , b) kimyasal adsorpsiyon üzerindeki sıcaklık etkisi	51
Şekil 6.5. Adsorpsiyon sürecinde basıncın etkisine dayanarak adsorpsiyon kapasitesi.....	52
Şekil 6.6. Langmuir adsorpsiyon izoterminin lineer şekli.....	55
Şekil 6.7. Freundlich adsorpsiyon izoterminin lineer şekli	57
Şekil 7.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan Thermo Scientific Nicolet iS10 FT-IR Spektrometre cihazıgörüntüsü	63
Şekil 7.2. Elektromanyetik spektrumun görünen kısmı, tüm spektrumunsadece küçük bir kısmıdır	63
Şekil 7.3. SEM kurulumunun şematik diyagramı.....	64
Şekil 7.4. JEOL JSM-5600LV SEM analiz cihazı.....	64

Şekil 7.5. BET şematik diyagramı	65
Şekil 7.6. Deneysel çalışmalarda kullanılan Quantachrome NOVA Touch LX ⁴ marka cihazı görüntüsü	66
Şekil 7.7. UV-vis spektrofotometre şematik enstrüman	67
Şekil 7.8. Deneysel çalışmalarda kullanılan RFID teknolojili DR6000 TM HACH, UV-Visspektrofotometre	68
Şekil 9.1. Yetişen tipik bir hurma (Date Palm Stone) ağacı	77
Şekil 9.2. Hurma (Date Palm Stone) meyvesi görüntüsü	77
Şekil 9.3. 2014-2018 Yılları arasında dünya'da hurma üretiminde ilk 10 ülke	80
Şekil 9.4. Bölgelere göre hurma üretimi (2014-2018 Yılları)	81
Şekil 9.5. Hurma'nın (Phoenix dactylifera) Türkiye üzerinde dağılımı	81
Şekil 9.6. Hurma çekirdeklerinin örnekleri	82
Şekil 9.7. PANI'nin farklı oksidasyon durumları ve birbirleri ile ilişkileri (a) Polilökomeraldin baz (b) Poliemberaldin tuzu (c) Poliemberaldin baz	86
Şekil 9.8. Kimyasal oksidasyon polimerizasyonu	88
Şekil 9.9. PANI üretim şeması	89
Şekil 9.10. Anilin ve Amonyum persülfat çözeltilerinin karıştırma aşaması	89
Şekil 9.11. Polimerin su ve metanol ile yıkanıp filtrelenmesi	90
Şekil 9.12. AC/PANI kompozit üretim şeması	90
Şekil 9.13. AC kompozit PANI çözeltisi	91
Şekil 9.14. AC/ %5 PANI kompozit üretim şeması	91
Şekil 9.15. AC/ %10 PANI kompozit üretim şeması	92
Şekil 9.16. AC/ %20 PANI kompozit üretim şeması	92
Şekil 9.17. PANI kullanım alanları	93
Şekil 9.18. PANI'nın farklı kullanım alanları	94
Şekil 9.19. Aktif karbon üretimi için akış şeması	98
Şekil 9.20. (a) Deney düzeneği, (b) UNITERM yüksek sıcaklık reaktörü görüntüsü	98
Şekil 9.21. Reaktör düzeneği deney şeması	99
Şekil 9.22. 0,60 -1,25 mm arasında boyutlara sahip örnekler	99
Şekil 9.23. Karbofuran'nın molekül yapısı	105
Şekil 9.24. Adsorpsiyon çalışmaların laboratuvar görselleri	107
Şekil 9.25. Numunelerin giderim görünümleri: (a) giderim öncesi, (b) giderim sonrası	107

Şekil 10.1. Hammaddenin FT-IR spekturumu	110
Şekil 10.2. (ZnCl ₂ : Hurma çekirdek, 1:1, 550 °C) için Adsorpsiyon-Desorpsiyon izotermi	110
Şekil 10.3. (ZnCl ₂ : Hurma çekirdek, 1:1, 650 °C) için Adsorpsiyon-Desorpsiyon izotermi	111
Şekil 10.4. (ZnCl ₂ : Hurma Çekirdek, 2:1, 550 °C) için Adsorpsiyon-Desorpsiyon izotermi	111
Şekil 10.5. (AC/%5 PANI, 1:0,05, AC: PANI) için Adsorpsiyon-Desorpsiyon izotermi	112
Şekil 10.6. (AC/%10 PANI, 1:0,1 , AC: PANI) için Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi	112
Şekil 10.7. (AC/%20 PANI, 1:0,2 , AC: PANI) için Adsorpsiyon-Desorpsiyon izotermi	113
Şekil 10.8. 1/1 doyurma oranı ve 550 °C elde edilen AC FT-IR Spektrumları	115
Şekil 10.9. 1/1 doyurma oranı ve 650 °C’de elde edilen AC FT-IR Spektrumları.....	115
Şekil 10.10. 2/1 doyurma oranı ve 550 °C elde edilen AC FT-IR Spektrumları	116
Şekil 10.11. Elde edilen PANI’yı FT-IR Spektrumları	117
Şekil 10.12. Elde edilen AC/%5 PANI’yı FT-IR Spektrumları	118
Şekil 10.13. Elde edilen AC/%10 PANI’yı FT-IR Spektrumları.....	119
Şekil 10.14. Elde edilen AC/%20 PANI’yı FT-IR Spektrumları	119
Şekil 10.15. Elde edilen AC, AC/%5 PANI , AC/%10 PANI ve AC/%20 PANI’yı FT-IR Spektrumları	120
Şekil 10.16. Elde edilen PANI, AC/%5 PANI , AC/%10 PANI ve AC/%20 PANI’yı FT-IR Spektrumları.....	121
Şekil 10.17. ZnCl ₂ aktivasyon aracı ile 1:1 doyurma oranında üretilen aktif karbonun farklı büyütmelerde SEM görüntüsü (a) x250 (b) x500.....	121
Şekil 10.18. ZnCl ₂ aktivasyon aracı ile 1:1 oranda üretilen aktif karbonun EDX analizi	122
Şekil 10.19. AC/%5 PANI üretilen kompozitin farklı büyütmelerde SEM görüntüsü (a) x250 (b) x500	122
Şekil 10.20. AC/%5 PANI üretilen kompozitin EDX analizi	123
Şekil 10.21. AC/%20 PANI üretilen kompozitin farklı büyütmelerde SEM görüntüsü (a) x250 (b) x500	123

Şekil 10.22. AC/%20 PANI üretilen kompozitin EDX analizi	124
Şekil 10.23. Farklı pH ortamında AC, AC/%5 PANI, AC/%10 PANI ve AC/%20 PANI kompozitleri ile CF giderimini etkilemesi ($C_0=25\text{mg/L}$, $T=45^\circ\text{C}$ ve 400 rpm karıştırma hızı).....	125
Şekil 10.24. Farklı pH ortamında AC, AC/%5 PANI, AC/%10 PANI ve AC/%20 PANI kompozitleri ile CF adsorpsiyon kapasitesine pH'ın etkisi ($C_0=25\text{ mg/L}$, $T=45^\circ\text{C}$ ve 400 rpm karıştırma hızı)	126
Şekil 10.25. Aktif karbonlar ile gerçekleşen CF adsorpsiyonunun sıfır yük noktası tayini	127
Şekil 10.26. Aktif karbon ile CF giderim verimine adsorban miktarının etkisi ($\text{pH}=7$, $C_0=25\text{mg/L}$, $T=45^\circ\text{C}$ ve 400 rpm karıştırma hızı).....	128
Şekil 10.27. Aktif karbon ile CF adsorpsiyon kapasitesine adsorban miktarının etkisi ($\text{pH}=7$, $C_0=25\text{mg/L}$, $T=45^\circ\text{C}$ ve 400 rpm karıştırma hızı)	129
Şekil 10.28. Aktif karbonlar ile CF adsorpsiyon kapasitesi ve giderim yüzdesine adsorban miktarının etkisi ($\text{pH}=7$, $C_0=25\text{mg/L}$, $T=45^\circ\text{C}$ ve 400 rpm karıştırma hızı)	129
Şekil 10.29. AC, AC/%5 PANI, AC/%10 PANI ve AC/%20 PANI kompozitleri ile CF giderim verimine başlangıç çözelti derişiminin etkisi ($\text{pH}=7$, adsorban miktarı = 0,1 g, $T=45^\circ\text{C}$, temas süresi=1470 dk ve 400 rpm karıştırma hızı)	130
Şekil 10.30. AC, AC/%5 PANI, AC/%10 PANI ve AC/%20 PANI kompozitleri ile adsorpsiyon kapasitesine başlangıç çözelti derişiminin etkisi ($\text{pH}=7$, adsorban miktarı = 0,1 g, $T=45^\circ\text{C}$, temas süre=1470 dk ve 400 rpm karıştırma hızı).....	131
Şekil 10.31. AC, AC/%5 PANI, AC/%10 PANI ve AC/%20 PANI kompozitleri ile CF adsorpsiyon giderim verimine temas süresinin etkisi ($\text{pH}=7$, $C_0=25\text{ mg/L}$, adsorban miktarı = 0,1 g, $T=45^\circ\text{C}$ ve 400 rpm karıştırma hızı)	134
Şekil 10.32. AC, AC/%5 PANI, AC/%10 PANI ve AC/%20 PANI kompozitleri ile CF adsorpsiyon kapasitesine temas süresinin etkisi ($\text{pH}=7$, $C_0=25\text{ mg/L}$, adsorban miktarı = 0,1 g, $T=45^\circ\text{C}$ ve 400 rpm karıştırma hızı)	134
Şekil 10.33. Aktif karbonları ile CF adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik model eğrileri ($\text{pH}=7$, $C_0=25\text{ mg/L}$, $C_0=50\text{ mg/L}$, $C_0=100\text{ mg/L}$, adsorban miktarı = 0,1 g, $T=45^\circ\text{C}$ ve 400 rpm karıştırma hızı)	137

Şekil 10.34. Aktif karbonları ile CF adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik model eğrileri (pH=7, $C_0=25$ mg/L , $C_0=50$ mg/L, $C_0=100$ mg/L, adsorban miktarı = 0,1 g, T=45°C ve 400 rpm karıştırma hızı)	138
Şekil 10.35. Aktif karbonları ile CF adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon model eğrileri (pH=7, $C_0=25$ mg/L , $C_0=50$ mg/L, $C_0=100$ mg/L, adsorban miktarı = 0,1 g, T=45°C ve 400 rpm karıştırma hızı)	138
Şekil 10.36. AC/%5 PANI kompozitleri ile CF adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik model eğrileri (pH=7, $C_0=25$ mg/L , $C_0=50$ mg/L, $C_0=100$ mg/L, adsorban miktarı = 0,1 g, T=45°C ve 400 rpm karıştırma hızı)	139
Şekil 10.37. AC/%5 PANI kompozitleri ile CF adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik model eğrileri (pH=7, $C_0=25$ mg/L , $C_0=50$ mg/L, $C_0=100$ mg/L, adsorban miktarı = 0,1 g, T=45°C ve 400 rpm karıştırma hızı)	139
Şekil 10.38. AC/%5 PANI kompozitleri ile CF adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon model eğrileri (pH=7, $C_0=25$ mg/L , $C_0=50$ mg/L, $C_0=100$ mg/L, adsorban miktarı = 0,1 g, T=45°C ve 400 rpm karıştırma hızı)	140
Şekil 10.39. AC/%10 PANI kompozitleri ile CF adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik model eğrileri (pH=7, $C_0=25$ mg/L , $C_0=50$ mg/L, $C_0=100$ mg/L, adsorban miktarı = 0,1 g, T=45°C ve 400 rpm karıştırma hızı)	140
Şekil 10.40. AC/%10 PANI kompozitleri ile CF adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik model eğrileri (pH=7, $C_0=25$ mg/L , $C_0=50$ mg/L, $C_0=100$ mg/L, adsorban miktarı = 0,1 g, T=45°C ve 400 rpm karıştırma hızı)	141
Şekil 10.41. AC/%10 PANI kompozitleri ile CF adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon model eğrileri (pH=7, $C_0=25$ mg/L , $C_0=50$ mg/L, $C_0=100$ mg/L, adsorban miktarı = 0,1 g, T=45°C ve 400 rpm karıştırma hızı)	141
Şekil 10.42. AC/%20 PANI kompozitleri ile CF adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik model eğrileri (pH=7, $C_0=25$ mg/L , $C_0=50$ mg/L, $C_0=100$ mg/L, adsorban miktarı = 0,1 g, T=45°C ve 400 rpm karıştırma hızı)	142

Şekil 10.43. AC/%20 PANI kompozitleri ile CF adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik model eğrileri (pH=7, C_0 =25 mg/L , C_0 =50 mg/L, C_0 =100 mg/L, adsorban miktarı = 0,1 g, T=45°C ve 400 rpm karıştırma hızı)	142
Şekil 10.44. AC/%20 PANI kompozitleri ile CF adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon model eğrileri (pH=7, C_0 =25 mg/L , C_0 =50 mg/L, C_0 =100 mg/L, adsorban miktarı = 0,1 g, T=45°C ve 400 rpm karıştırma hızı)	143
Şekil 10.45. AC, AC/%5 PANI, AC/%10 PANI ve AC/%20 PANI kompozitleri ile CF adsorpsiyonunun Langmuir izoterm model eğrileri (pH=7, adsorban miktarı = 0,1 g, T=45°C ve 400 rpm karıştırma hızı)	144
Şekil 10.46. AC, AC/%5 PANI, AC/%10 PANI ve AC/%20 PANI kompozitleri ile CF adsorpsiyonunun Freundlich izoterm model eğrileri (pH=7, adsorban miktarı = 0,1 g, T=45°C ve 400 rpm karıştırma hızı)	144
Şekil 10.47. AC, AC/%5 PANI, AC/%10 PANI ve AC/%20 PANI kompozitleri ile CF giderim verimine sıcaklığın etkisi (pH=7, adsorban miktarı = 0,1 g , C_0 =25 mg/L ve 400 rpm karıştırma hızı).....	147
Şekil 10.48. AC, AC/%5 PANI, AC/%10 PANI ve AC/%20 PANI kompozitleri ile CF kapasitesine sıcaklığın etkisi (pH=7, adsorban miktarı = 0,1 g , C_0 =25 mg/L ve 400 rpm karıştırma hızı)	148
Şekil 10.49. AC, AC/%5 PANI, AC/%10 PANI ve AC/%20 PANI kompozitleri ile CF adsorpsiyonunun $1/T$ 'ye karşı $\ln k_c$ grafiği.....	148

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AK (AC)	: Aktif Karbon
ASTM	: (Amerikan Test ve Malzeme Kurumu) American Society for Testing and Materials
BET	: Brunauer Emmett Teller
C_0	: Çözeltinin başlangıç pestisit madde konsantrasyonu
C_e	: Adsorpsiyon sonrası dengede çözeltide kalan pestisit madde konsantrasyonu
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy
K_F	: Freundlich izoterm sabiti
b	: Langmuir izoterm sabiti
S	: Spesifik yüzey alanı
SEM	: (Taramalı Elektron Mikroskobu) Scanning Electron Microscopy
UV	: Ultraviyole-Görünür (Ultraviyole-Visible)
q_e	: Birim adsorbent üzerine toplanan dengede madde miktarı
q_{max}	: Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasitesi
PCM	: Faz değişim malzemeler
CF	: Karbofuran
FAOSTAT	: Food and Agriculture Statistics (Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgüt İstatistikleri)

1. GİRİŞ

Küresel enerji talebi artmaya devam ederken, fosil yakıtlardan kaynaklanan çevresel etkiler de artmaktadır. Fosil yakıtlar, yakıldığında karbondioksit, metan ve diğer sera gazı emisyonlarını atmosfere salmaktadır. Küresel ısınma, deniz seviyesinin yükselmesi, buzulların erimesi ve daha ileri hava olayları gibi bir dizi çevresel etkiyle sonuçlanmaktadır. Küresel enerji talebini karşılamak için yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımını artırmak gerekmektedir. Yenilenebilir enerji kaynakları, fosil yakıtlara göre daha temiz ve sürdürülebilirdir. Yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı, çevresel etkileri azaltmanın yanı sıra, ekonomiye de fayda sağlayacaktır. Küresel enerji talebini karşılamak için yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımını artırmak hem çevre hem de ekonomi için önemlidir (Sankaran ve ark., 2019).

Son yıllarda biyokütle kaynaklı karbon malzemeler, çeşitli hazırlama prosedürleri ve aktivasyon yöntemleriyle özelleştirilebilen yapısal çeşitlilikleri ve çekici özellikleri nedeniyle geniş çapta araştırılmaktadır (Pang, 2019). Kimyasal stabilitesi, üstün elektriksel iletkenliği, yüksek yüzey alanı, geniş gözenek hacmi ve gözenek yapısı nedeniyle aktif karbon (AC) içeren gözenekli karbonlu malzemeler birçok uygulamada kullanılmaktadır: Fotokimyasal bozunma, katalizör taşıma, adsorpsiyon, yapı malzemeleri ve yakıt hücreleri, enerji dönüşümü ve depolamada uygulamaya yönelik Faz Değişim Malzemelerinin (PCM'ler) taşıması. İlerleyen zamanlarda da biyokütleyi, çevre dostu, kolay erişilebilir, düşük maliyetli ve yenilenebilir bir karbon öncüsü olarak yeniden kullanmak amaçlanmaktadır (Rooney P. & Mazinani M., 2017).

Aktif karbon, yüksek iletkenlik, geniş spesifik yüzey alanı, uygun gözenek boyutu ve dayanıklılık gibi fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı yüksek gözenekli aktif karbon çeşitli uygulamalarda kullanılmıştır (Ahmed, Ahmed ve Rafat, 2019). Aktif karbon, tıbbi uygulamalar, gaz depolama, kirletici maddelerin ve kokuların giderilmesi, gazların ayrılması, reaksiyonların katalize edilmesi, maddelerin saflaştırılması ve atık suyun arıtılması gibi amaçlarla çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca farmasötiklerde, elektrokimyasal cihazlarda ve çeşitli endüstriyel işlemlerde yaygın kullanılmaktadır (Ahmed ve ark., 2019; Saygılı, Güzel, & Önal, 2015).

Su, dünyanın yüzeyinin yaklaşık %70'ini oluşturur ve hayatın var olabilmesi için hayati önem taşır. Su, insanların, hayvanların ve bitkilerin metabolik süreçlerini

sürdürmek, vücut sıcaklığını kontrol etmek, besinleri sindirmek ve hücresel aktivitelerini gerçekleştirmek için gereklidir. Bu nedenle, tüm canlıların yaşamlarının sürekliliğini sağlamak için temiz ve erişilebilir su kaynaklarına ihtiyaç vardır (Selvanathan N., 2015).

Gıdaların üretiminden tüketimine kadar her aşamada denetlenmesi, insanların pestisit kalıntılarının zararlı etkilerinden korunmasını sağlar. Özellikle gelişmiş ülkeler, kendi ürünlerinde ve ithal ürünlerde bulunabilecek en yüksek pestisit miktarlarını belirlemiş ve ilgili yönetmeliklerle sıkı denetim uygulamıştır (Bekbolet, 1991).

Bu çalışmada, aktif karbon üretimi amacı ile hammadde olarak Hurma çekirdeği (Date Palm Stone) seçilmiştir. Hurma çekirdeğinden aktif karbon, kimyasal aktivasyon yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Bu amaçla ilk aşamada, hurma çekirdeği, $ZnCl_2$ kullanılarak iki farklı sıcaklıkta (550 ve 650°C) ve 1:1 doyurma oranında karbonlaştırılmıştır. Bu aşamada üretilen aktif karbonların karakterizasyonu yapılarak en yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon belirlenmiştir. Çalışmaların ikinci aşamasında, yüksek yüzey alanlı aktif karbonlar kullanılarak değişik yüzdelerde (%5, 10 ve 20) AC/PANI (Polianilin) kompozitleri üretilmiştir. Çalışmaların son aşamasında ise elde edilen aktif karbonların, Karbofuran (pestisit) adsorpsiyon kapasitesi incelenmiştir. Elde edilen aktif karbon ve kompozitler FT-IR, SEM ve BET gibi analiz yöntemleri ile analiz edilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında ise adsorpsiyon kinetikleri değerlendirilmiştir.

2. SU KİRLİLİĞİ

Su, hayatın temelidir ve zamanla, kentsel ve kırsal alanlardaki su kirliliğinin evsel ve endüstriyel atıklardan kaynaklandığı tespit edilmiştir. Bu atıklar, nehirler, denizler ve göllere atılarak bertaraf edilen organik ve organik olmayan çözünmüş maddeleri içerir. Bu maddeler arasında karbonhidratlar, organik asitler, mineral ve endüstriyel temizlik maddeleri, tarım ilaçları ile boyalar bulunur. Ayrıca, bakteriler, algler ve parazitler gibi mikroorganizmaları da içerir (Omar, 2009). Bu maddelerden herhangi birinin su içinde, düşük miktarlarda bile bulunması, çevre, gıda ve insanlar için sorunlara neden olabilir ve canlılara zarar verebilir. Bu nedenle, çevreyi korumak için suyun bu kimyasal bileşiklerle kirlenmesinin giderilmesi gereklidir (Abbas, 2015).

2.1. Kirliliğin Tanımı

Kirlilik, çevreyi ve canlıları olumsuz etkileyen fiziksel, kimyasal ve biyolojik değişiklikler olarak tanımlanır (Abdul Karim, 2013). Ekosistemlerin bu tür değişikliklere karşı toleransı sınırlıdır, çünkü bu değişiklikler, bileşenlerinin miktarında veya niteliğindeki değişiklikler nedeniyle bir bozulmaya yol açabilir (Bouzgaia, 2008). Kirlilik türleri çeşitlidir. Bunlardan biri hava kirliliğidir, bu da zehirli gazlar ve kimyasal maddelerle havanın kirlenmesidir, örneğin karbon dioksit gazı. Genellikle endüstriyel gelişmenin bir sonucudur. Diğer bir tür kirlilik ise toprak kirliliğidir, bu da kimyasal maddeler nedeniyle toprağın bazı özelliklerinin değişmesidir. Ayrıca su kirliliği de mevcuttur ve suyun kirlenmesi olarak bilinir (Abbas, 2015).

2.1.1. Su kirliliği kavramı

Dünya Sağlık Örgütü, 1961 yılında su kirliliğini şu şekilde tanımlamıştır: "Suyun doğal, kimyasal ve biyolojik özelliklerinde meydana gelen herhangi bir değişiklik, suyun durumunda doğrudan veya dolaylı bir değişikliğe neden olarak, suyun doğal kullanımlar için daha az uygun hale gelmesine yol açar. Bu kullanımlar içme, evsel, tarımsal veya diğer kullanımları içerebilir (El-Abed, 2015)". Ayrıca, su kalitesinin bozulması ya da çürümesi olarak da tanımlanır ve bu durum su ekosistemlerinde bozulmalara neden olarak, suyun doğal rolünü yerine getirme yeteneğini azaltır ve insanlar, hayvanlar, bitkiler veya su ekosistemlerinde yaşayan organizmalar için kullanılamaz hale getirir (Moselhy, 2008).

2.1.2. Su kirliliğın türleri ve durumları

2.1.2.1. Fiziksel kirlilik

A) Termal kirlilik

Bu tür kirlilikler suyun endüstriyel tesislerde, su arıtma tesislerinde ve elektrik santrallerinde soğutma amacıyla kullanılması sonucunda ortaya çıkar. Sıcak suyun göllere, nehir ve su kanallarına deşarj edilmesi suyun sıcaklığının yükselmesine neden olur, bu da çevresel dengenin bozulmasına ve bitki ve hayvan yaşamına zarar verir (Naguib & Ibrahim, 2000).

B) Radyasyon kirlilik

Bu tür kirlilik, çeşitli madenlerin, endüstriyel atıkların ve nükleer patlamaların radyoaktif faaliyetleri nedeniyle ortaya çıkar. Nükleer santraller, araştırma merkezleri, tıp merkezleri, elektrik sanayi ve kömür veya petrolle çalışan jeneratörler bu kirlilik kaynaklarının önemli örnekleridir. Doğal olarak, yüzey suları doğal olarak radyyum ve uranyum gibi radyoaktif elementleri içerebilir (Bonavigo L., 2009). Bu kirlilik, radyoaktif maddelerin suya sızmasıyla ortaya çıkar. Bu maddeler canlı organizmalara ve bitkilere geçerek sonunda insanlara, besin zinciri aracılığıyla zarar verir. Bu kirliliğın tehlikesi, su, hava veya toprakta ortaya çıkabilir (Al-Jassim, 2016).

2.1.2.2. Kimyasal kirlilik

A) Endüstriyel kirlilik

Bu tür kirlilik, endüstriyel tesislerin atıklarını ve yan ürünlerini arıtma işlemi yapmadan su kıyılarına boşaltması sonucunda ortaya çıkar. Bu durum, çevrenin tüm unsurları için gerçek bir tehlike oluşturur, çünkü tehlikeli kimyasal bileşikler içerir. Ayrıca, çoğu bu bileşikler yüksek stabiliteye sahiptir ve uzun süre etkili olabilir (El-Abed Ibrahim, 2015). Bu maddeler arasında güçlü asitler, bazlar, boyalar, endüstriyel temizlik maddeleri, bazı fosfor bileşikleri ve cıva, kurşun gibi toksik ağır metaller önemli örneklerdir. Bu maddeler su kaynaklarında ciddi kirliliklere neden olabilir (Al-Saadani, 2007).

B) Tarım ilaçları ve gübre kirliliği

Tarımsal zararlılarla mücadelede kullanılan tarım ilaçları, en tehlikeli ve yaygın kirlilik kaynaklarından biridir. Bu ilaçların aşırı kullanımı toprağın kirlenmesine yol açar. Bitkiler doğrudan bu ilaçları kullanır ve bu da otçul hayvanlara ve diğer canlılara zarar verir. Yağışlar bu ilaçları su kanallarına sürükleyerek su ekosistemlerindeki tüm canlılara zarar verebilir. Aynısı tarım gübreleri için de geçerlidir (Muhammad Naguib & Ibrahim, 2000).

C) Petrol atıkları kaynaklı kirlilik

Petrol, bir su kirliliği kaynağı olarak kabul edilir ve denizlerde veya okyanuslarda yaşayan su organizmaları üzerinde ciddi etkilere sahiptir. Petrol, içerdiği zehirler nedeniyle su bitkilerinin ölümüne neden olabilir ve hava ile su arasındaki gaz alışverişini engelleyen bir izolasyon tabakası oluşturur. Ayrıca kıyıların kirlenmesine ve insan sağlığı ile turizme zarar verir. Bu tür kirlilik, dev gemiler arasındaki deniz kazaları, rafineri atıkları, gemiler ve petrol kuyuları ve boru hatlarından kaynaklanabilir (Abdel-Fattah, 2007).

D) Asit yağmurlu kirlilik

Asidik gazlar, sülfür dioksit ve azot dioksit gibi asidik gazlarla kirlenmiş yağmurlardır. Bu gazlar volkanlardan ve yakıt yanmasından kaynaklanan sülfürik asit ve nitrik asite dönüşebilir. Bu yağmurlar toprağa ve doğadaki diğer su kaynaklarına geri döner ve özellikle kapalı su kütlesine zarar verir. Suyun asidik hale gelmesine neden olarak içinde yaşayan canlılar üzerinde etkili olabilir. Ayrıca, bu yağmurların bazı ağır metalleri çözmesi ve göller, nehirler ve yeraltı sularına taşınması, canlılara doğrudan veya dolaylı olarak zarar verebilir (Ramade, 1982).

E) Organik kirleticiler

Bunların çoğu, insan faaliyetlerinden kaynaklanan sentetik ürünlerden oluşur. Bunlara örnek olarak çok halkalı aromatik hidrokarbonlar (PAH), poliklorlu bifeniller, klorlu çözücüler, böcek ilaçları, benzin türevleri, fenol ve türevleri, sentetik boyalar gibi maddeler verilebilir (Jamal, 2018).

F) Biyolojik kirlilik

Atık suların içilebilir ve içilemez su kaynakları gibi temiz su ortamlarına boşaltılması sonucunda ortaya çıkar. Bu atık sular, hastalık taşıyan bakteri ve primer hayvanlar (virüsler) içerir. Bu durum suyun oksijen seviyesinin düşmesine, balıkların ölümüne ve suyun çürümmesine neden olabilir. Ayrıca, bu atık sularda bulunan organik maddelerle beslenen algler, yayılım ve yoğunluklarını artırarak atık suları gübre olarak kullanabilir. Bu durum da su kirliliğine yol açar (Belhassen, 2016).

2.1.3. Suyun kirliliği kaynakları ve kirliliğe neden olan maddeler

Su kirliliğinin kaynakları çeşitlidir ve aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir

- **Doğal Kaynaklar:** Atmosfer yoluyla yağmur suları, hayvan ve bitki atıkları, organik atıklar ve mineral maddeler gibi doğal kaynaklar su kirliliğine neden olabilir (Belhassen, 2016).
- **Tarımsal Kaynaklar:** Toprak erozyonu, hayvan atıkları (hayvancılık ve kümes hayvanları çiftlikleri), kimyasal gübreler, tarım ilaçları ve sulama suları gibi tarımsal faaliyetler su kirliliğine sebep olabilir (Belhassen, 2016).
- **Kanalizasyon Suları:** Evsel ve endüstriyel faaliyetlerin atıkları, hayvan atıkları, ölü organik maddeler, sabun ve endüstriyel temizlik maddeleri, bazı zararlı bakteri ve mikroplar gibi kanalizasyon suları su kirliliğine sebep olabilir (Maher, 2007).
- **Petrol ve Türevlerinden Kaynaklanan Kirlilik:** Petrol ve petrol ürünlerinin su kaynaklarına sızması, kazalar, keşif, çıkarma ve taşıma süreçlerindeki hatalar gibi durumlar su kirliliğine neden olabilir (Abul-Naga, 2012).
- **Endüstriyel Kaynaklar:** Kimya endüstrisi, madencilik, dönüştürücü ve imalat endüstrileri, gıda endüstrisi gibi endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan atıklar su kirliliğine sebep olabilir (Ghazi, 2014).
- **Diğer Çeşitli Kaynaklar:** Bakteri, temizlik maddeleri ve mineral tuzları gibi organik ve kimyasal maddeler içeren şehir kanalizasyon sistemleri de su kirliliğine neden olabilir (Belhassen, 2016).
- **Kanalizasyon Sistemleri:** Bakteri, temizlik maddeleri ve mineral tuzları gibi organik ve kimyasal maddeler içeren şehir kanalizasyon sistemleri de su kirliliğine neden olabilir (Belhassen, 2016).

- **Toksik Maddeler:** Kurşun, arsenik gibi zehirli maddeler ve böcek ilaçları, temizlik maddeleri, yağlar ve yağlar gibi çeşitli organik kimyasallar içerir (Abul-Naga, 2012).
- **Asılı Katı Maddeler:** Toprak ve çözünmeyen maddeler gibi çözültide askıda kalan katı maddeleri içerir (Maher, 2007).
- **Radyoaktif Maddeler:** Uranyum, radyum gibi radyoaktif maddeleri içerir (Ziyad, 1987).
- **Oksijenin Çözünme Isısı:** Suyun içindeki oksijenin çözünme yeteneğine sıcaklık bağlıdır (Abul-Naga, 2012).
- **Suda Çözünen Kimyasallar:** Tuzlar, asitler ve ağır metal iyonları gibi su içinde çözünebilen kimyasal maddeleri içerir (Maher, 2007).
- **Hastalık Yapan Biyolojik Maddeler:** Kolera gibi hastalıklara neden olan insan sağlığını etkileyen zararlı bakterileri içerir (Maher, 2007).
- **Organik Besinler:** Gübrelerin tarım arazilerine eklenmesiyle ortaya çıkan azot ve fosfor gibi organik besinleri içerir (Ziyad, 1987).
- **Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOİ) Tüketen Atıklar:** Organik maddelerden oluşan ve su içindeki canlı organizmalar tarafından tüketilen atıkları içerir (Ziyad, 1987).

2.2. Atık Su Arıtımı

Son yıllarda, atık su arıtımı ve kirlilik giderme için birçok fizikokimyasal teknik geliştirilmiştir. Bu teknikler arasında fotokataliz, elektrokimyasal koagülasyon, iyon değişimi adsorpsiyon ve membran filtrasyonu bulunmaktadır. Bu yöntemler, maliyet, tasarım ve ayrışma verimliliği açısından uygulama sınırlamalarına sahiptir, ancak adsorpsiyon yöntemi, boya maddeleri ve diğer kirleticilerden kaynaklanan su kirliliğinin giderilmesi için en iyi ve en etkili yöntemdir (Somasekhara, 2011). Su arıtma işlemi, suyun insan kullanımına uygun hale getirilmesi amacıyla suya uygulanan yöntemleri ifade eder. Bu yöntemler içme suyu arıtması, tıbbi ve endüstriyel arıtmalar gibi birçok farklı uygulamayı kapsar. Su arıtma işlemlerinin temel amacı, suda bulunan ve kirliliğe neden olan kirleticilerden kurtulmak veya konsantrasyonunu azaltmaktır. Bu işlemler aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir.

2.2.1. Fiziksel yöntemler

- **Adsorpsiyon işlemi:** Yüzey olayı olan adsorpsiyon, katı veya sıvı maddelerin gazları veya sıvı çözeltileri çekme veya adsorbe etme yeteneğini ifade eder. "Adsorban" terimi, gazları veya çözülmüş maddeleri adsorbe etmek için kullanılan katı veya sıvı maddeleri ifade ederken, "adsorbatlar" terimi çekilen moleküllere atıfta bulunur. Örneğin, gaz maskelerinde kullanılan aktif Karbon, havadaki toksik maddeleri ve kirleticileri uzaklaştırma yeteneğiyle bir adsorban olarak kullanılır (Hassan Z., 2017).

- **Çökeltme işlemi:** Çökeltme işlemi, yerçekimi prensibine dayanan su arıtma yöntemidir. Bu yöntemde su, hareketsiz ve sakin bir ortamda bırakılır. Yüksek yoğunluğa sahip partiküller (suyun yoğunluğundan daha yüksek) zamanla havuzun veya tankın tabanında yavaşça çöker. Su arıtma tesislerinde stabilizasyon çökeltme tankları inşa edilerek bu işlem normal çökeltme olarak adlandırılır. Bu tanklar genellikle üç metre derinliğe sahip dikdörtgen veya dairesel şekillere sahiptir. Su arıtma işlemi sırasında, su tipik olarak çökeltme havuzlarından geçerken büyük kirleticilerin temizlenmesini sağlayan setlerden geçer. Çamur, tankın tabanında biriken katı maddeler tabakasını ifade eder. Modern çökeltme tankları, çamuru bir başka biriktirme tankına iterken kullanılan mekanik kazıyıcılara sahiptir. Çökeltme tankının etkinliği, hacimden ve derinlikten daha fazla yüzey alanına bağlıdır. Tankın derin ancak geniş bir yüzey alanına sahip olması, tankın sık ve geniş yüzey alanına sahip olmasına rağmen daha etkilidir. Bununla birlikte, çoğu çökeltme tankının derinliği 3 metreden daha fazladır, çünkü katı atık için yeterli alan sağlar (Aussel H., 2004).

- **Pıhtılaşma işlemi:** Pıhtılaşma, çökeltme işlemiyle uzaklaştırılamayan çok ince partiküllerin bir araya getirilmesi için kullanılan bir işlemdir. Büyük ve ağır partiküller kolaylıkla tabana çökerken, daha küçük partiküllerin çökmesi çok uzun zaman alabilir veya hiç çökmez. Bu nedenle, çökeltme işlemi öncesinde çökeltme ajanları olarak bilinen kimyasalların suya eklenmesiyle kimyasal bir işlem olan çökeltme gerçekleştirilir ve bu işlemde olgunlaşmamış partiküller bir araya getirilerek daha büyük katı kümeler oluşturulur. Alüminyum sülfat, su arıtma için en yaygın olarak kullanılan çökeltme maddelerinden biridir. Demir sülfat veya sodyum alüminat gibi

diğer kimyasal maddeler de su arıtma sürecinde kullanılabilir. Genellikle çöktürme işlemi iki aşamada gerçekleştirilir: Hızlı karıştırma ve yavaş karıştırma. Hızlı karıştırma aşamasında çöktürme maddeleri suyun içinde homojen ve düzenli bir şekilde dağıtılır, böylece kimyasal reaksiyonun tam olarak gerçekleşmesi sağlanır. Ardından yavaş karıştırma aşamasına geçilir, burada daha uzun bir süre beklenir ve partikül çarpışmalarını artırarak katı kümelerin büyümesini teşvik eder (Aussel H., 2004).

-Filtrasyon ve Süzme işlemi: Pıhtılaşma işleminden sonra gerçekleşir. Bu işlem, süzme işlemi olarak adlandırılan fiziksel bir işlemle suyun içinden kirleticilerin uzaklaştırılmasıyla gerçekleştirilir. Bu işlem, suyun aşağıya doğru püskürtülerek ve taneli malzemeler (örneğin kum gibi) bir tabakadan geçirilerek yapılır. Böylece, süzme ortamındaki gözenekler içine hapsedilen askıda kalan partiküller oluşur. Ayrıca, bu işlem zararlı organik maddeleri ve doğal renkleri de uzaklaştırır. Genellikle süzme işlemi, çöktürme ve çöktürme adımlarından sonra kirlenmiş yüzey suları için gerçekleştirilir.

2.2.2. Kimyasal yöntemler

- Kimyasal oksidasyon, Hidrojen Peroksit (H_2O_2), Klor (Cl), Ozon, Hidroklorik Asit ve Sodyum Bikarbonat ile gerçekleştirilir (Hassan Z., 2017).

- Alüminyum sülfat, sudaki kirletici maddelerin pıhtılaşmasına yardımcı olmak için kullanılan ana maddedir. Ayrıca, suyun pH'ını ayarlamak ve pıhtılaşmadan sonra en iyi sonuçları elde etmek için sönmüş kireç eklenir. Polielektrolit, pıhtılaşmaya yardımcı olmak için kullanılır. Klor, bakteri ve virüsleri öldürmek için eklenir. Amonyak, serbest klor içeren suları işlemek için kullanılır ve suda stabil klor çökelmeleri oluşturmaya yardımcı olur. Aktif karbon, sudan herhangi bir tat veya kokuyu gidermek için kullanılır. Su, dış çürümesini önlemek için kullanılan flor ile de işlenebilir (Hassan Z., 2017).

- Kireçlenme inhibitörleri, çözeltideki metal miktarı aşıldığında yüzey aktif negatif yüklü polimerlerdir. Metal iyonlarıyla etkileşime girerek polimerler bağlanır, amorf yapı bozulur ve kireçlenme oluşumu engellenir. İnhibitörler, fosfat esterleri,

fosforik asit ve düşük moleküler ağırlıklı çözeltiler gibi dispersiyon oluşturan maddelerle birlikte kullanılır (Hassan Z., 2017).

2.2.3. Biyolojik yöntemler

Endüstriyel sıvı atıkların heterojen bileşimlerinden dolayı, farklı kirleticilerin ardışık aşamalarda ortadan kaldırılmasını sağlayan bir işleme dizisi tasarlanması her zaman gerekmektedir. İlk adım, elekten geçirme, çakıl giderme, yağ giderme vb. gibi ön işleme yöntemleriyle çözünmeyen kirleticilerin ortadan kaldırılmasıdır (Hassan Z., 2017). En yaygın kullanılan biyolojik arıtma teknikleri şunlardır

- Aktif çamur
- Sabit yataklı bakteriler
- Sabit yataklı biyofiltreler
- Bazı durumlarda membran işlemleri de kullanılmıştır.

3. BİYOKÜTLE

Çeşitli hammadde türlerini içeren atıklar arasında yer alan biyokütle; orman artıkları, tarımsal atıklar, meyve işleme atıkları gibi atıklardan oluşur (Cho ve ark., 2019). Biyokütle, hızla yenilenebilen ve dünya genelinde bol miktarda bulunan bir yenilenebilir enerji kaynağıdır. Sürdürülebilir enerji olması nedeniyle enerji piyasasının gelişiminde önemli bir rol oynar. Aynı zamanda besin kaynağı ve yenilenebilir hammadde olmasının yanı sıra enerji üretimi, karbon tutumu, hidrokarbon ve aktive edilmiş karbon üretimi gibi alanlarda temel bir kaynak olarak kullanılabilir (Jain, Balasubramanian ve Srinivasan, 2016). Biyokütle, gelecekte umut vaat eden bir enerji kaynağı olarak kabul edilir. Bitkisel kaynaklı biyokütle, yenilenebilir bir kaynak olup, büyüme sürecinde CO₂'yi absorbe ettiği için çevreye net CO₂ salınımı oldukça düşüktür. Günümüzde küresel enerji ve kimyasal ihtiyaçlarının büyük bir kısmı fosil yakıtlardan karşılandığı için enerji açığı ve sera gazı emisyonları artmaktadır. Bu sorunları hafifletmek için fosil yakıtların alternatif kaynakları araştırılmış ve güneş, rüzgâr, jeotermal ve biyokütle gibi çeşitli yenilenebilir kaynaklar ön plana çıkmıştır (Pang, 2019).

Son yıllarda, biyokütle enerjisi dünya enerji tüketiminin yaklaşık %14'ünü oluşturmaktadır. Bu durum, fosil yakıtlara olan enerji bağımlılığını önemli ölçüde azaltmaktadır. Bu nedenle, biyokütle enerjisi, sürdürülebilir enerji üretimi ve enerji bağımsızlığı hedeflerine ulaşmada önemli bir rol oynamaktadır (Yang ve ark., 2019).

3.1. Biyokütlenin Sınıflandırması

Biyokütle genel olarak birincil, ikincil ve üçüncül biyokütle olarak sınıflandırılabilir.

Birincil biyokütle: Doğrudan fotosentez yoluyla üretilen bitkisel materyalleri içerir. Bu, orman ağaçları, tarımsal bitkiler (mısır, buğday vb.) gibi bitkisel kaynaklı biyoküteller olabilir. Birincil biyokütle, doğal olarak büyüyen bitkilerden elde edilen biyokütle kaynaklarını temsil eder (Demirbas, 2010).

İkincil biyokütle: Birincil biyokütlenin işlenmesi, dönüşümü veya rafine edilmesi sonucunda elde edilen ürünleri içerir. Talaş (fiziksel işlem), siyah likör (kimyasal işlem) veya hayvan gübresi üretimi gibi temel biyokütlenin işlenmesiyle (biyolojik

işlem) ortaya çıkar. Örnek olarak odun atıklarının pellet haline getirilmesi veya biyokütle bazlı yakıtların üretimi gösterilebilir. İkincil biyokütle, birincil biyokütlelerin daha kullanışlı veya taşınabilir bir formda depolanmasını sağlar (Demirbas, 2010).

Üçüncül biyokütle: Organik atıkların (gıda işleme atıkları, organik çöpler, hayvansal atıklar vb.) geri dönüştürülmesiyle elde edilen biyokütledir. Bu tür biyokütle genellikle biyogaz üretimi, biyokütle tabanlı gübre üretimi veya kompostlama gibi süreçlerde kullanılır (Osman, Abdelkader, Farrell, Rooney ve Morgan, 2019).

3.2. Atık Biyokütle ve Potansiyeli

Dünyada her yıl büyük miktarlarda atık biyokütle meydana gelmektedir. Geçmişte, uygun koşullar altında biyokütle atıklar yakılmış ya da doğal olarak organik gübrelere dönüştürülmüştür. Bu tür atıkların büyük bir kısmı çöplüklere atılarak metan ve karbondioksit emisyonları, yüzey suyu kirliliği, yer altı suyu kirliliği, koku ve toprak kirlenmesine yol açmaktadır. Bu nedenle, biyokütle atığı, ciddi kirlilik sorunlarına ve bu kirliliğin birikmesi, bozulması ve arıtılmasıyla ilişkili çevresel etkilere de neden olabilmektedir (Cho ve ark., 2019).

Biyokütle atığı, dünya genelinde her yıl büyük miktarlarda oluşan bir sorundur. Geçmişte, biyokütle atıklarının bazıları uygun koşullar altında yakılarak enerji elde edilmiş veya doğal olarak organik gübre haline dönüştürülmüştür. Ancak, birçok atık biyokütle hala çöplüklere atılmakta ve çevresel sorunlara yol açmaktadır. Biyokütle atıklarının çöplüklere atılması, metan ve karbondioksit gibi sera gazlarının salınımına neden olur. Metan, atmosferde güçlü bir sera gazıdır ve iklim değişikliğine katkıda bulunur. Ayrıca, çöplüklerde biriken biyokütle atıkları yüzey suyu ve yer altı suyu kirliliğine katkıda bulunabilir. Yağmurlarla birlikte çöplüklerden sızan sular, toksik maddelerin ve besin maddelerinin su kaynaklarına karışmasına yol açarak çevre için potansiyel bir tehdit oluşturur. Biyokütle atıklarının çöplüklerde bozulması sürecinde koku oluşabilir. Bu, çevrede yaşayan insanlar için rahatsızlık verici olabilir ve yaşam kalitesini olumsuz etkileyebilir. Ayrıca, çöplüklerde biriken biyokütle atıkları toprağı kirlitebilir, bitki örtüsünün büyümesini engelleyebilir ve ekosistemlere zarar verebilir. Bu nedenlerle, biyokütle atığı çevresel etkilere ve önemli kirlilik sorunlarına neden

olabilir. Atık yönetiminin ve geri dönüşümünün önemi burada ortaya çıkmaktadır. Biyokütle atıklarının doğru şekilde yönetilmesi, enerji üretimi, biyogaz üretimi, kompostlama gibi yöntemlerle geri dönüştürülmesi veya kullanılması çevresel etkileri azaltmak ve kaynakları verimli bir şekilde kullanmak açısından önemlidir (Pandey, 2017).

Atık biyokütle, organik atıkların enerji üretimi veya diğer kullanımlar için geri dönüştürülmesiyle elde edilen biyokütle kaynağıdır. Bu atıklar genellikle tarımsal, endüstriyel ve evsel kaynaklardan gelir ve enerji üretimi, biyogaz üretimi, biyokütle tabanlı yakıtların üretimi, gübre üretimi ve diğer biyokimyasal işlemler için kullanılabilir (Alves., 2017).

Atık biyokütle potansiyeli oldukça yüksektir çünkü birçok sektörde büyük miktarlarda organik atık üretilmektedir. Örneğin, tarım sektöründe hasat artıkları, hayvansal atıklar, bitkisel atıklar ve gübreler atık biyokütle kaynakları olarak kullanılabilir. Endüstriyel sektörde ise gıda işleme atıkları, ahşap atıklar, kâğıt atıkları, talaşlar ve diğer organik yan ürünler atık biyokütle olarak değerlendirilebilir. Organik atık ayrıştırıldığında ve geri dönüştürüldüğünde, evsel atıklar da biyokütle potansiyeline sahiptir (Chavez R., 2012).

Atık biyokütlenin kullanımı birkaç fayda sağlar. Birincil olarak, bu atıkların enerji üretimi veya biyogaz üretimi gibi süreçlerle geri dönüştürülmesi, çevresel açıdan sürdürülebilir bir yaklaşım sağlar. Organik atıkların doğrudan çöpe gitmesi yerine enerjiye dönüştürülmesi, atık miktarını azaltır ve sera gazı emisyonlarını ve çevresel etkileri azaltmaya yardımcı olur. Aynı zamanda enerji açısından verimli bir kaynak olarak görülmektedir, çünkü atık biyokütle kaynakları genellikle yenilenebilir ve sürekli bir kaynaktır. Atık biyokütlenin potansiyelini belirlemek için, yerel atık üretimi miktarı, kaynakların türü ve bileşimi, geri dönüşüm ve enerji üretimi için uygun teknolojilerin değerlendirilmesi gerekmektedir. Bu değerlendirme, atık biyokütlenin nasıl kullanılabileceği ve enerji açısından ne kadar değerli olduğu konusunda bilgi sağlayacaktır (Garg, 2016).

Biyokütlelerin yenilenebilir enerji kaynağı olarak kullanımı hem zengin hem de gelişmekte olan ülkeler için büyük bir potansiyele sahiptir. Yenilenebilir enerji kaynağı olarak biyokütle, yenilenebilir tek sabit karbon kaynağı olduğu için son yıllarda büyük ilgi görmektedir. Diğer enerji türlerinin aksine, biyokütle enerjisi daha

ucuzdur ve daha fazla enerji sağlar (Balat & Ayar, 2005).

Biyokütlenin sahip olduğu enerji potansiyelinin faydalı ürünlere dönüştürülerek elde edilmesi gerekmektedir. Bu amaçla kullanılan pekçok farklı dönüşüm yöntemi bulunmaktadır. Ana başlık altında dönüşüm yöntemleri arasında; Fiziksel Dönüşüm Yöntemleri, Termokimyasal Dönüşüm Yöntemleri ve Biyokimyasal Dönüşüm Yöntemleri sayılabilir. Kurutma, nem giderme, boyut küçültme, pelletleme gibi Fiziksel dönüşüm yöntemleri biyokütleyi ileri dönüşüm yöntemlerine hazırlamayı amaçlar. Biyokimyasal dönüşüm süreçleri ise Havasız ortamda metanlaştırma ve fermentasyon gibi yöntemleri içerir. En önemli dönüşüm yöntemi Termokimyasal dönüşüm yöntemleri sayılabilir ki bunlar Yanma, Gazlaştırma, Sıvılaştırma ve Piroliz işlemlerini içermektedir. Geleneksel yöntemlerden biri olan yanma, biyokütleden ısı enerjisi eldesinde kullanılır. Gazlaştırma yönteminde daha çok gaz, sıvılaştırmada sıvı ürün edilirken pirolizle sıvı, katı ve gaz ürünlerin her birini aynı anda elde etmek mümkündür (Ateş & Yaşar, 2023).

3.3. Piroliz

Katı, sıvı veya gaz ürün elde etmek için oksijensiz ortamda organik maddenin doğrudan termal bozunması piroliz olarak bilinir. Pirolizin, hammaddeyi kimyasallara ve daha değerli yakıtlara dönüştürmenin bir yöntemi olarak büyük bir geleceği olduğu düşünülmektedir (Balat M., 2008).

Piroliz, hammaddenin hem kimyasal bileşimini hem de fiziksel fazını aynı anda değiştiren geri dönüşü olmayan bir süreçtir. Pirolizde en önemli parametre sıcaklıktır. Alıkonma süresi, ısıtma hızı ve piroliz ortamının sıcaklığa etkisi olmaktadır (Tadda & Daud, 2016). Heidari, Khaki, Younesi ve Lu'ya (2019) göre, piroliz işlemi yavaş, geleneksel, hızlı ve flaş olarak sınıflandırmaktadır. Pirolizden sıvı ve gaz ürün eldesinde hızlı ve flaş piroliz, katı ürün eldesinde ise yavaş piroliz yöntemleri tercih edilmektedir. Piroliz ve karbonizasyon terimleri genellikle birbirinden ayırt edilmez çünkü neredeyse aynı şeydir. Ancak her sürecin farklı hedefleri vardır. Aktif karbon üretiminde kullanılan yöntem karbonizasyondur (Ateş & Özcan, 2018; Ateş & Yaşar, 2023; Derakhshandeh ve ark., 2021).

3.4. Karbonizasyon

Karbonizasyon, havasız bir ortamda hammaddeden yüksek sıcaklık ve inert bir gaz ortamında (N₂, Ar gibi) uçucu organik maddeleri (CO₂, CO, H₂O veya yoğunlaştırılmış sıvılar gibi) uzaklaştırarak geriye kalan gözenekli bir malzemenin ürün olarak elde edildiği bir yöntemdir. Elde edilen ürün, saf karbon yapısına sahip, az miktarda azot ve hidrojen içeren bir kömürdür. Daha basit bir ifadeyle, organik maddenin karbonizasyonu, inert bir ortamda piroliz yoluyla karbon (element) içeren katı bir tortu oluşturur. Karbonizasyonda üretilen katı ürünün uygulanması, karbonizasyon sıcaklığını belirler. Karbonizasyon, genel olarak daha iyi iletkenlik, boyutsal stabilite ve yüksek termal ve kimyasal direnç sağlar (Hassan ve ark., 2019).

Karbonizasyon, uçucu madde içeriğini azaltarak hammadde içindeki çapraz bağın parçalanmasıyla yüksek sabit karbon içerikli katı bir ürün oluşturur. Düşük moleküler ağırlıklı uçucu maddeler genellikle hafif aromatikler ve hidrojen gazıyla başlar. Aynı anda gözenek yapıları büyür ve açığa çıkan katranlar gözenek yapılarını doldurur. Çizelge 3.1, her bir kademenin sıcaklığına bağlı olarak karbonizasyon sürecini dört faza ayırır (Yahya ve ark., 2018).

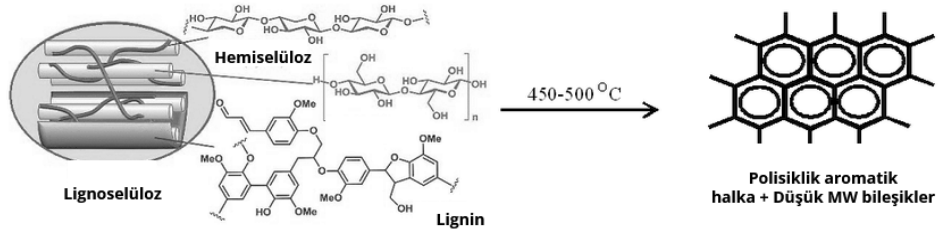
Çizelge 3.1. Karbonizasyon sürecinde oluşan fazlar (Yahya ve ark., 2018)

Faz	Sıcaklık °C	Süreç
1	≤ 200°C	Hammaddenin ilk kurutulması.
2	170°C - 300°C	Ön karbonizasyon aşaması: Bir miktar piroliz sıvısı ve yoğunlaşmayan gaz üretilir.
3	250°C - 300°C	İkinci aşamada pirolitik sıvılar ve katranın büyük oranda açığa çıkması ve odun kömürü üretimi.
4	>300°C	Uçucu maddelerden uzaklaştırılarak çarın karbon içeriğini artırmak.

Karbonizasyon basamağından çıkan ürün sadece yeni bir gözenekli yapıya sahiptir ve bu gözenekli yapı arttırılmadığı veya "aktive edilmediği" sürece adsorban olarak kullanılamaz. Fiziksel aktivasyon, kömürü buhar, karbon dioksit veya hava ile oksitlemektir. Bu gazlar karbon atomları ile tepkimeye girer ve katılan iç mikro gözeneklerin bir kısmını oluşturur. Ek olarak, dahili olarak tıkanmış bazı mikrogözeneklere erişilebilir hale gelebilir. Aktivatör araçlarının özellikleri ile

aktivasyon hızı ayarlanabilir. Oksijen en reaktif madde iken karbon dioksit en düşük reaktiftir (Menendez-Diaz & Martín-Gullón, 2006).

Hammaddenin özellikleri (yapısı, temel bileşimi ve nemi), sıcaklık, ısıtma hızı, basınç ve atmosfer, karbonizasyon işlemini belirler. Sıvı ve gaz ürünler genellikle yüksek ısıtma hızları ve kısa karbonizasyon süreleri ile üretilir. Öte yandan, düşük ısıtma hızları karbonizasyon verimini artırırken, sıvı ve gaz ürünler daha fazla karbonizasyon üretir. Sonuç olarak, aktif karbon üretimi, karbonizasyon sırasında uygulanan düşük ısıtma hızları kullanılarak gerçekleştirilebilir. Karbonizasyon ürünü, düşük adsorpsiyon kapasitesi ve zayıf gelişmiş gözenekli yapısı nedeniyle adsorpsiyon işlemlerinin çoğunda kullanılamaz hale gelir. Bu nedenle, istenilen düzeyde gelişme elde etmek için katı ürün fiziksel veya kimyasal aktivasyona uğrar (Kwiatkowski & Broniek, 2017).



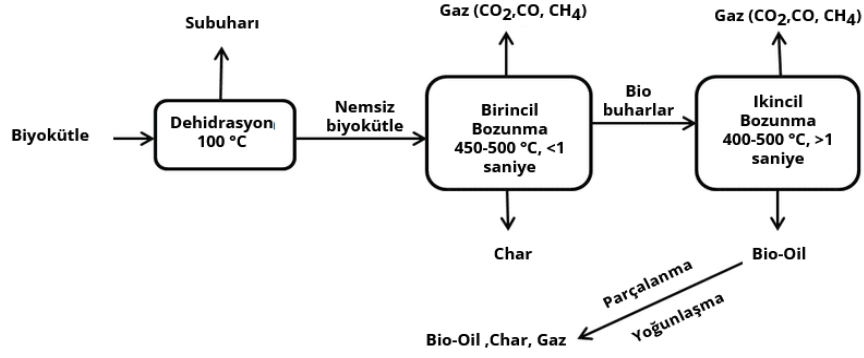
Şekil 3.1. Biyokütleden katı ürün oluşumu (Bamboriya, Thakur ve ark., 2019)

3.4.1. Prolizi/Karbonizasyonu etkileyen faktörler

Reaktörde alıkonma süresi, biyokütle bileşimi, partikül boyutu, sıcaklık, ısıtma hızı ve piroliz reaksiyonlarının performansı bu faktörlerden etkilenir.

3.4.1.1. Biyokütle bileşimi

Fiziksel ve kimyasal özellikleri her bir biyokütleden farklı olduğundan, biyokütle hammaddelerinin bileşimi, ürünü daha spesifik hale getirmek için dikkate alınmalıdır. Yüksek uçucu madde, yüksek gaz ve bio-oil üretimini desteklerken, sabit karbon, char üretimini destekler. Ek olarak, sıvıdaki nem içeriği, aşındırıcılığını, stabilitesini, viskozitesini ve pH değerini etkiler (Bamboriya, Thakur ve ark., 2019). Biyokütlenin pirolizi için reaksiyon mekanizması Şekil 3.2.'de gösterilmiştir. Biyokütlenin pirolizi için reaksiyon mekanizması gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Biyokütle pirolizi reaksiyon mekanizması (Bamboriya, Thakur ve ark., 2019)

3.4.1.2. Parçacık boyutu

Piroliz, biyokütlenin parçacık boyutuna bağlıdır. Parçacık boyutundaki değişim, ürünlerin verimini etkiler. Genel olarak, büyük boyutlu hammaddeler, küçük boyutlu parçacıklı char biyokütlesini oluştururken, uçucu gazlar ve bio-oil yüksek verimlilikle üretebilir (Bamboriya, Thakur ve ark., 2019).

3.4.1.3. Sıcaklık

Piroliz sıcaklığı, bio-oil verimini büyük ölçüde etkiler. Çok sayıda araştırma, orta piroliz sıcaklığının biodizel kalitesini artırmak için ideal olduğunu göstermiştir. Sonuç olarak, sıcaklık arttıkça, bio-yakıt ikincil reaksiyonlar nedeniyle parçalanır ve gaz üretmeye başlar (Igliński ve ark., 2023).

3.4.1.4. Isıtma hızı

Piroliz işleminin başarısı, ısıtma hızına bağlıdır. Piroliz; yavaş, hızlı ve flaş olarak sınıflandırılabilir (Panchasara & Ashwath, 2021).

3.4.1.5. Buhar alıkonma süresi

Buhar alıkonma süresi, bio-oil üretme yeteneğini etkiler. Düşük alıkonma süresi, yüksek miktarda biodizel üretir, ancak yüksek alıkonma süresi piroliz sırasında yüksek miktarda gaz üretir, bu da biodizel verimini düşürür. Daha kısa alıkonma süresi, yüksek bio-oil oluşumuna neden olan ikincil reaksiyonu azaltır (Yaashikaa ve ark., 2020).

3.4.1.6. Reaksiyon atmosferi

Piroliz, reaktif olmayan N_2 gibi gazlardan oluşan ortamlarda gerçekleşir. Reaktör bu gazları belirli bir akış hızıyla alır. Amaç, piroliz ortamında ikincil reaksiyonların ortaya çıkmasını önlemektir. Uçucu parçaların hemen ortamdan temizlenmesi gerekir (Zhang ve ark., 2011).

.



4. AKTİF KARBON

Aktif karbon, atık suyun arıtılmasında en çok kullanılan adsorbanlardan biri olarak kabul edilir. Aynı zamanda tarihsel olarak, M.Ö. 2000 yılından beri Mısır'da kullanılan ilk adsorban maddesi olarak bilinir. Aktif karbon, tıbbi özellikleri nedeniyle o dönemde kullanılmıştır (El Manar 2015, Gestion 2006). Aktif karbonun önemi, Birinci Dünya Savaşı sırasında zehirli gazlara karşı koruyucu maskelerin üretiminde kullanılmasıyla ortaya çıkmıştır. Endüstri devrimi, suya dökülen kimyasalların artmasına neden olmuş ve bu da aktif karbonun sulu çözeltilerden birçok kirleticiyi adsorplama yeteneğine olan ilgiyi artırmıştır. Bu materyallerin düşük maliyetli ve yüksek kapasiteli bir adsorban haline getirilebileceği çeşitli ve bol miktarda atık bulunmaktadır (Aladham, 2012).

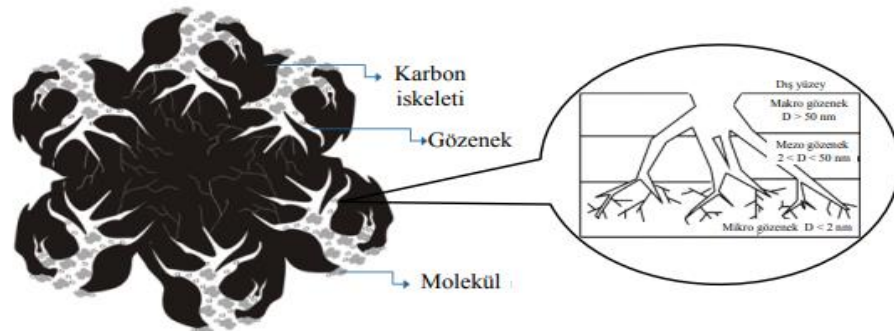
Aktif karbon, büyük iç yüzey alanına ve gelişmiş bir gözenekli yapıya sahip olan, gözenekli bir katı madde olarak tanımlanır. Aktif karbonun bu özellikleri, gaz ve sıvı halindeki birçok kimyasal madde için yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olmasını sağlar (Jabit B., 2007). Aktif karbonun sulu çözeltilerden boyar maddeleri uzaklaştırma yeteneği, 15. yüzyıldan itibaren bilinmektedir. İngiltere'de şeker endüstrisinde renklerin giderilmesi amacıyla kullanılmıştır (Al-Dabouni A., 1991). Aktif karbonun üretimi, 20. yüzyılın başında Hindistan cevizi kabuklarından başlamıştır. Ancak talebin artması ve bu kabukların sınırlı miktarlarda bulunması, üreticileri başka organik malzemelerden aktif karbon üretmeye yönlendirmiştir. Kömür, kömür katranı, çeşitli ağaç türleri, polimerler ve asfalt gibi farklı malzemeler kullanılmıştır (Parakash S., 1974). Aktif karbon, benzersiz özellikleri ve uygun fiyatıyla küresel piyasada zeolit gibi inorganik maddelere kıyasla rekabetçi bir konuma sahiptir. Ayrıca, gözenekler ve geniş yüzey alanı, aktif karbonu önemli bir adsorbent madde yapmaktadır. Aktif karbon araştırmalarının %30'dan fazlası, yeni kaynakların elde edilmesi, modern üretim süreçleri ve gelecekteki uygulamaların araştırılması açısından aktif karbonun geliştirilmesine odaklanmaktadır (Deridder J., 2012).

CEFIC (Avrupa Kimyasal Sanayi Federasyonları Konseyi), aktif karbonu şu şekilde tanımlar: "Karbondan oluşan siyah, çözünmez, kokusuz ve tatsız bir üründür. İç yüzeyinde büyük bir temas alanına sahip olan gözenekli bir yapıya sahiptir. Bu ürün, geniş bir yelpazedeki maddeleri iç yüzeyinde adsorbe edebilme yeteneğine

sahiptir ve bu maddeler "adsorban" olarak adlandırılır (Boughaita, 2018). Genel anlamıyla, geniş anlamda aktif karbon, kristalize olmayan gözenekli bir karbon malzemesi olarak tanımlanır ve büyük iç ve dış yüzey alanına sahiptir. Bu özellikleri, kimyasal maddeleri çevrelerinden adsorbe etme konusunda etkili bir malzeme yapar (Al-Badrani, 2013).

Aktif karbon, genellikle %85 ila %95 arasında değişen oranlarda karbon içeren bir malzemedir. Hidrojen, azot, kükürt ve oksijen gibi diğer elementler de aktif karbon içinde bulunabilir. Aktif karbonun oksijen içeriği, kaynak malzemesine ve uygulanan aktivasyon yöntemine bağlı olarak %1 ila %20 arasında değişebilir. Gözenek yapısı açısından, aktif karbondaki gözenekler üç kategoriye ayrılabilir. Bunlar, 2 nm'den daha küçük çaplı mikrogözenekler, 2 nm ile 50 nm arasında değişen mezogözenekler ve 50 nm'den daha büyük çaplı makrogözeneklerdir (Bansal ve Goyal, 2005).

Aktif karbon, yüksek karbon içeriğine sahip kömür, polimer veya biyokütle gibi başlangıç materyallerinin fiziksel veya kimyasal aktivasyon yöntemleriyle, yüksek sıcaklıklarda karbon içeriğinin artırılarak elde edilen ve geniş iç gözenek yapısıyla karakterize edilen adsorbanlar ailesini ifade eden genel bir terimdir. Aktif karbonlar, yüksek yüzey alanına ve gözenekliliğe sahip adsorbentler olarak kullanılır (Sarıkaya Y., 2011). Aktif karbon, içerisindeki gözenekler aracılığıyla çözültedeki molekül ve iyonları adsorbe edebilme özelliği nedeniyle etkili bir adsorban olarak kullanılır. Aktif karbonun yapısını ifade eden spesifik bir kimyasal formül bulunmamaktadır (Deridder J., 2012).



Şekil 4.1. Aktif karbon ve gözenek yapısı (Deridder J., 2012)

Aktif karbon, diğer adsorbentlerden farklı özelliklere sahiptir. Mikro gözenekli yapısı, genişletilmiş yüzey alanı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve yüzey reaktivitesi

sayesinde etkili bir şekilde kullanılabilir. Tipik olarak 0,2 ml/g'dan daha fazla gözenek hacmi vardır ve iç yüzey alanı 400 m²'den daha büyüktür. Gözenek çapı ise 100 Å'dan 3 Å'a kadar değişebilir. Aktif karbon, su arıtma, hava filtreleme, kimyasal işlemler ve ilaç endüstrisi gibi birçok alanda bu özellikleri sayesinde etkili bir şekilde kullanılmaktadır.



Şekil 4.2. Aktif karbon görünümü (<http-1>)

4.1. Aktif Karbonun Özellikleri

En geniş anlamda, aktif karbon, yüksek yoğunluklu gözeneklilik ve genişletilmiş yüzey alanlı birçok amorf karbonlu malzemeyi içerir. Bunları elde etmek için çeşitli karbonlu maddelerin yanması, kısmi yanması veya ısıl ayrışması gerekir. Aktif karbonlar hem granül hem de toz olarak bulunabilir. Bazı özel amaçlarla birlikte, fiber formlarda da üretilebilir. İnce toz form, daha büyük gözenek çapları ve daha küçük bir iç yüzey alanı ile ilişkilidir, ancak granüler form büyük bir iç yüzey alanı ve küçük gözeneklere sahiptir (Bansal & Goyal, 2005).

Aktive edilmiş bir karbonun adsorpsiyon performansı, yalnızca yüzey alanı ve gözenek büyüklüğü dağılımı ile anlaşılamaz. Aktif karbonlar aynı yüzey alanına sahip olsa da, farklı aktivasyon işlemleri uygulanarak veya farklı yöntemlerle üretilirler. Bu nedenle, aktif karbon adsorbanlarında adsorpsiyon için doğru bir model bulmak zor bir sorundur. Bu adsorbanların kimyasal yapıları karmaşıktır. Yüzeydeki kimyasal grupların türü ve konsantrasyonu, yüzey polaritesi, yüzey alanı ve gözenek büyüklüğü dağılımının yanı sıra karbonun kimyasal ve gözenekli yapısı uygun bir modelde dikkate alınmalıdır (Bansal & Goyal, 2005).

Aktif karbon, kömür, hurma çekirdeği veya Hindistan cevizi kabuğu gibi yüksek karbon içeriğine sahip herhangi bir organik maddeden oluşan çok gözenekli karbonlu bir maddedir. Aktif karbon olarak bilinen bu maddeler genellikle kimyasal analiz veya yapısal formül kullanılarak tanımlanmazlar. Bu bileşimin % 53-96'sı karbondur. Diğer bileşenler kükürt, azot, oksijen ve hidrojen olmaktadır (Thcoboglanous, 1991). Kullanmadan önce, aktif karbonda 5-20 zararlı madde bulunabilir. Adsorbent olarak kullanılırken, kül içeriği % 0,1-0,2 arasında olması gerekmektedir (Choma ve Jaroniec, 1987).

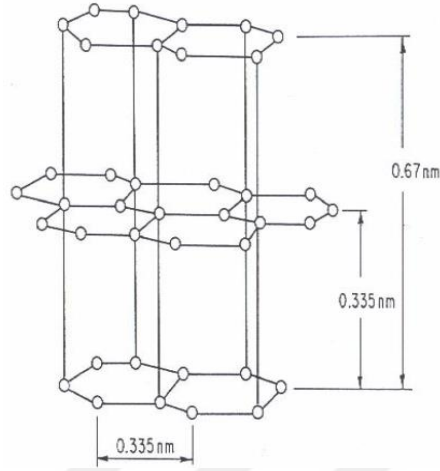
Aktif karbon, sıvı veya gaz fazında farklı maddelerin adsorpsiyonunu sağlar. İç yüzeyinde birçok farklı molekülü adsorplayabilmektedir (Jaroniec ve Choma, 1986). İdeal bir yapıya sahip bir aktif karbonda gözenekler yaklaşık $0,2-1,0 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Yüzey alanı $400-1000 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ arasında değişse de özel üretimlerde bu sınır aşılabılır (Morgan ve Fink, 1997).

4.1.1. Aktif karbonun fiziksel özellikleri

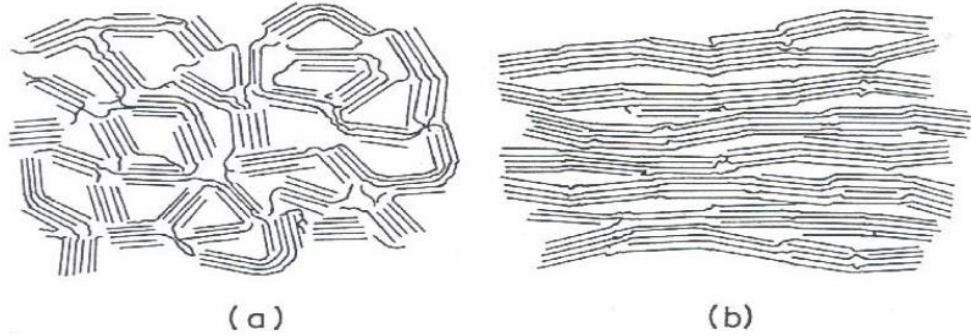
Aktif karbonun yapısı ve özellikleri, grafit ile çok benzerdir. Grafit, aromatik organik bileşiklerde bulunanlara benzer ve karbon altıgen atomlarının birkaç tabakasından oluşur. Grafitin tek katmanı yaklaşık $0,142 \text{ nm}$ 'dir ve paralel katmanlar yaklaşık $0,335 \text{ nm}$ 'dir şekil 4.3'te göstermiştir. Ancak aktif karbonun ve grafitin yapılarında küçük bir fark var. Aktif karbon oluşumu sırasında, karbon düzlemleri arasındaki mesafe yaklaşık $0,36 \text{ nm}$ 'ye ulaşır. Ayrıca, altıgen halkalar karbon atomlarıyla birleşerek tek bir yapı oluşturur, bu nedenle karbon, birbirine bağlı bir dizi mikrokristalitten oluşan bir malzeme olarak kabul edilebilir ve her bir mikrokristalit birkaç grafit tabakasını içerir (Smisek ve Cerny, 1970). Yapılan çalışmalarda, aktif karbonun iki farklı yapıya sahip olabileceğini göstermiştir (Franklin, 1951):

- **Grafitleşmeyen Karbon:** karbon, yüksek oksijen oranı ve düşük hidrojen seviyelerine sahip başlangıç koşullarında oluşur. Bu durumda, düşük sıcaklıklarda gözenekli bir yapı oluşur ve çapraz bağlı kristal yapıları güçlü bir yapı oluşturur şekil 4.4' te göstermiştir (Smisek ve Cerny, 1970 ; Balcı, 1992).
- **Grafitleşen Karbon:** Hidrojen oranı yüksek olan başlangıç koşullarında oluşur. Karbon yapısı ve kristaller arasındaki bağlar zayıflar, gözenekliğin azalmasına

neden olur, şekil 4.4.' te göstermiştir (Smisek ve Cerny, 1970 ; Balcı, 1992).



Şekil 4.3. Grafit kristalindeki karbon atomlarının düzeni (Smisek ve Cerny, 1970 ; Balcı, 1992)



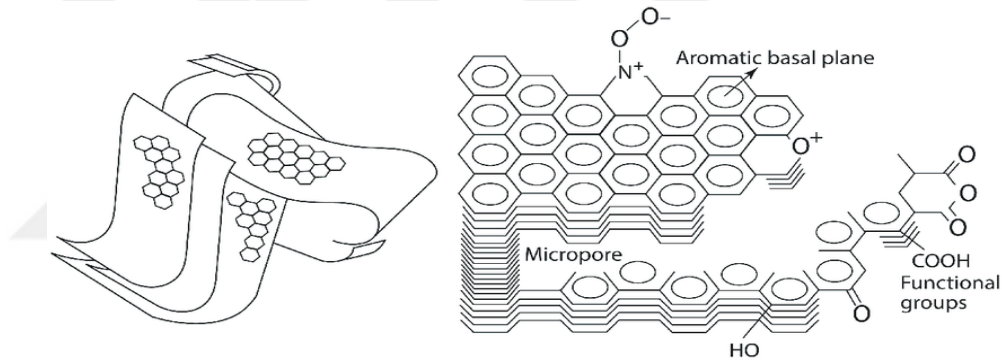
Şekil 4.4. (a) Grafitileşmeyen ve şematik gösterimi (b) Karbonun grafitileşme yapısı (Smisek ve Cerny, 1970 ; Balcı, 1992)

4.1.1.1. Moleküler yapı

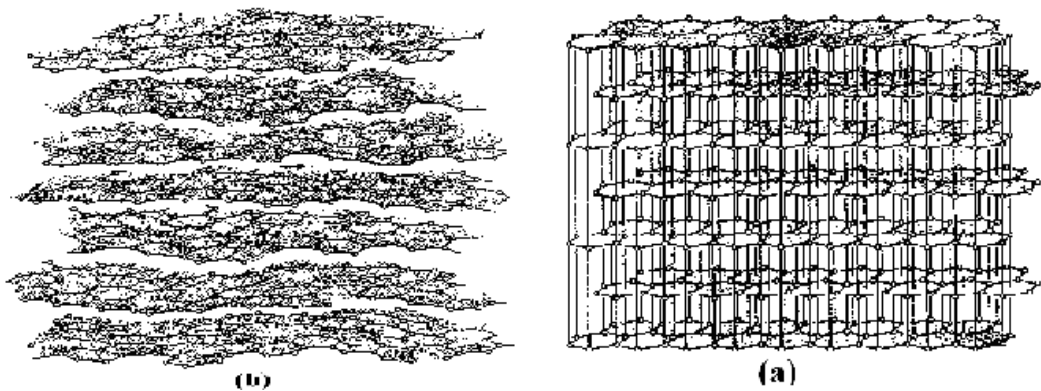
Moleküler yapı, meydana gelebilecek adsorpsiyon seviyesini belirlemede çok önemlidir. Dallı zincirli bileşikler genellikle düz zincirli bileşiklerden daha iyi adsorbe olurlar. Adsorbilite, fonksiyonel grubun türü ve konumundan etkilenir. Polaritesi ve çözünürlüğü düşük moleküller daha iyi adsorbe olur (Liu & Liptak, 1999). Büyük moleküller, karbon gözeneklerinin adsorptivitesi gerçekten engellenmediği sürece, benzer kimyasal yapılarda küçük moleküllerden daha fazla tutulur (Liu & Liptak, 1999; Llopis, 1992).

Aktif karbon, kristal yapısız ve gözenekli mikro yapıya sahiptir. Saf grafitten türetilmiş birimler, temel yapı birimlerine çok benzer. Aslında, bu yapıların kristal yapıları, karbon atomlarının düzlemsel tabakalarından oluşan aromatik halkalara benzerdir (Gueye, 2015).

X-Işını analizine göre, aktif karbonun yapısının grafitte benzediğini, ancak bazı farklılıkların olduğunu ortaya koyar. Özellikle, düzlemsel karbon atomlarının düzensiz bir şekilde sıralandığı ve şekil işlev gruplarının olduğu bir düzenleme olduğunu gösterir şekil 4.5.'te gösterilmektedir. Ayrıca, aktif karbon yüzeyi, içerdikleri işlevsel grupların türü ve miktarına bağlı olarak asidik, bazik veya nötr olabilir. Bu işlevsel grupların çoğunlukla oksijen (O) atomları içerdiği, ancak hidrojen (H), azot (N) ve kükürt (S) atomlarının da kristal yapısında bulunabileceği belirtilmektedir (Ziati, 2012).



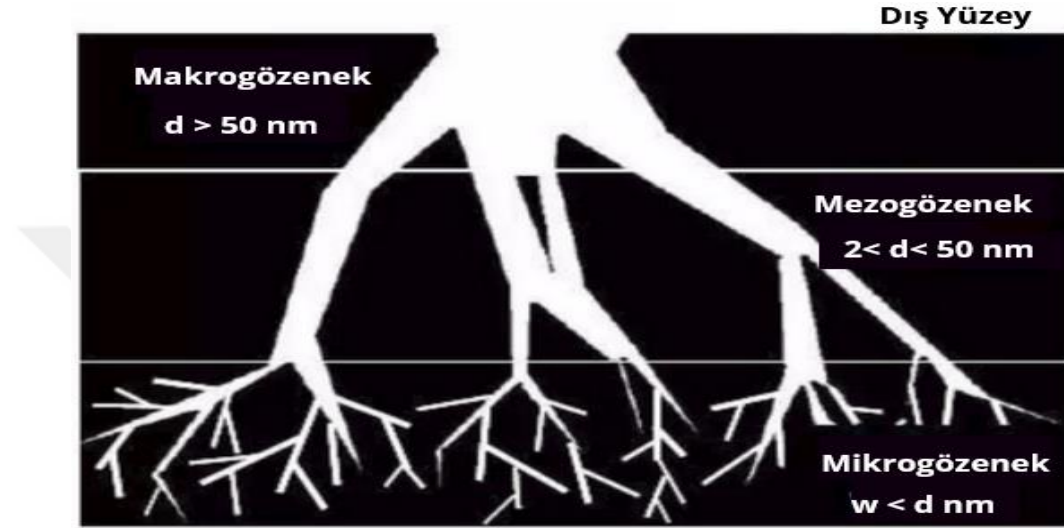
Şekil 4.5. Aktif karbonun mikro yapısı (Ziati, 2012)



Şekil 4.6. Kristal yapı: (a) Grafit, (b) Aktif karbon (Ziati, 2012)

4.1.1.2. Yüzey alanı

Yüksek spesifik yüzey alanları ve yüksek gözeneklilik, aktive edilmiş karbonların yaygın kullanımını sağlar. Genellikle 500 m²/g'den 3000 m²/g'ye kadar değişen yüzey alanları, mikro gözenekli yapı ile açıklanabilir (Saleem, Shahid, Hijab, Mackey, & McKay, 2019). Bir karbon adsorbanının gözenek yapısı şekil 4.7'de gösterilmektedir.



Şekil 4.7. Bir karbon adsorbanının gözenek yapısı şeması (Menendez-Diaz & Martín-Gullón, 2006)

Gözeneklilik, adsorbat yüklemesini ve yüksek kütle transfer hızlarını kolaylaştırdığından, adsorbanların daha iyi performans göstermesi için çok önemlidir (Jain ve ark., 2016).

Adsorbanın gözenekliliği ve iç yüzeye erişilebilirliği, adsorpsiyonun ne kadar iyi çalıştığını belirler. Gözenek yapısı, adsorban malzemelerin belirleyici özelliklerinden biridir. Adsorpsiyon kapasitesini ve hatta adsorpsiyon hızını belirleyen toplam gözenek sayısı, şekli ve büyüklüğüdür. Katı adsorbanların çoğu karmaşık yapıya sahip gözeneklerden oluşur. Makro gözeneklerde ve düz yüzeylerde adsorpsiyon mekanizması aynı değildir. Makro gözenekli adsorbanların yüzey alanı oldukça küçüktür. Bu nedenle, bu yüzeyde adsorpsiyon sıklıkla göz ardı edilir. Makrogözenekler, küçük molekülleri hacimle değil, yüzeyleriyle adsorbe eder. Örneğin, makro gözeneklerde fenol adsorpsiyonu mezo ve mikro gözeneklerdekinden daha az önemlidir (Çeçen & Aktaş, 2011).

Mezogözenekli adsorban yüzey alanı, fiziksel olarak önemlidir. Mezogözeneklerin yüzeyinde tek ve çok katmanlı adsorpsiyon gerçekleşir. Adsorpsiyon, kılcal adsorbat yoğunlaşma mekanizmasına göre ilerler. Mezogözenekleri ayıran temel özellikler, özel yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımıdır. Adsorbat moleküllerinin mikro gözenekler boyunca taşınmasında makro ve meso gözenekler önemli bir rol oynar. Adsorbat moleküllerinin boyutları mikro gözeneklerin boyutlarıyla karşılaştırılabilir.

Adsorbentin herhangi bir atomu veya molekülü, adsorbat türüyle etkileşime girebilir. Mikro gözenekli adsorpsiyon, makro ve mezo gözenekler gibi daha büyük gözeneklerle nasıl farklılaştığını göstermektedir. Bu nedenle, mikro gözeneklerde adsorpsiyon esas olarak bir gözenek doldurma sürecidir. Sonuç olarak, mikro gözeneklerde adsorpsiyon, hacim tarafından kontrol edilir. Ek olarak, mikro gözeneklerin yüzey alanının çoğunu oluşturduğu ve makro gözeneklerin toplam yüzey alanına katkısının çok az olduğu düşünüldüğünde, mikro gözeneklerin adsorpsiyona katkısının daha yüksek olması beklenmektedir. Ek olarak, mikro gözenekler daha yüksek adsorpsiyon enerjisi nedeniyle daha düşük molekül ağırlıklı organikler için daha iyi adsorpsiyon yerleridir.

Aktif karbonun gözenekliliği, mikro gözeneklerden mezo ve makro gözeneklerden daha kolay desorpsiyonu nedeniyle biyorejenerasyon kapasitesini etkiler (Çeçen & Aktaş, 2011). IUPAC tanımına göre gözeneklilik üç alana ayrılmaktadır (Ziati, 2012).

Çizelge 4.1. *Aktif karbon için gözenek boyutlarının sınıflandırılması (Ziati, 2012)*

	Büyük Çap °A	Ortalama Çap °A	Hacim (mg/L)	Yüzey Alan (m²/g)
Makro gözenekler	20000	> 500 - 1000	2 – 0,5	2 - 0,5
Mezo gözenekler	1000	500 - 1000	0,1 – 0,02	75 -25 (%5)
Mikro gözenekler	20	< 18 - 20	0,5 – 0,15	1425 - 475 (%95)

4.1.2. Aktif Karbonun kimyasal özellikleri

Aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için elde edilen numunenin gözenekli yapısının ve kimyasal özelliklerinin incelenmesi gerekir. Aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi, Van der Waals kuvvetlerinin dağılım derecesine bağlıdır. Aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesini etkileyen serbest elektronlar, karbon yapısındaki elektronik düzenin değişmesi, doymamışlık veya uyumsuzluk gibi durumlarda ortaya çıkabilir (Smisek & Cerny, 1970).

Aktif karbonun tipik olarak iki ana bileşeni vardır.

- **Birinci bileşik:** Karbon yapısının bileşimine giren hidrojen ve oksijen gibi kimyasal elementleri temsil eder. Bu bileşen, primer karbonizasyon veya kimyasal aktivasyon işlemleri sonucunda oluşur ve karbon işlem sürecinin başından itibaren yapısal bir bileşendir (Smisek and Cerny, 1970).

- **İkinci bileşik:** Cüruf, aktif karbonun inorganik (kül) bileşenidir. Aktif karbonun türü, cürufun içeriğini ve yapısını etkiler. Bununla birlikte, aktivasyon işlemi sonucunda ortaya çıkan bileşiklerin adsorpsiyon özellikleri üzerinde bir etkisi vardır (Smisek and Cerny, 1970). Aktif karbonun kimyasal bileşimi genellikle (%85-90 C), (%0,5 H), (%0,5 N), (%5 O) ve (%1 S). Kalan %5-6 oranında inorganik (kül) bileşenler bulunur (Smisek & Cerny, 1970).

Karbon yüzeyi benzersizdir. Polar olmayan adsorpsiyon ile etkileşimini etkileyen kimyasal bir yapıya ve adsorpsiyon kapasitesini belirleyen gözenekli bir yapıya sahiptir. Çıkıntılar gibi aktif bölgeler, diğer atomlarla kimyasal reaksiyonlarını tanımlayan kenarlarda bulunur (Bansal & Goyal, 2005).

Bir karbon kristalin yapısı, kimyasal reaktivitesini büyük ölçüde etkiler. Bazal düzlem bölgelerinde kimyasal reaktivite, kenar bölgelerinde oldukça düşüktür. Aktif karbon yüzeyi, kristal ve gözenekli yapının yanı sıra kimyasal bir yapıya sahiptir. Aktif karbonların adsorpsiyon kapasitesi, fiziksel veya gözenekli yapılarına bağlıdır, ancak kimyasal yapı da aktif karbonların adsorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde etkiler (Bansal & Goyal, 2005).

4.2. Aktif Karbonun Sınıflandırılması

Aktif karbonların yüzey özelliklerine göre sınıflandırılması karmaşıktır. Fiziksel özellikler sınıflandırmayı kolaylaştırabilir.

4.2.1. Toz aktif karbon

Toz aktif karbon, %100'ünün belirli bir elekten geçebileceği şekilde ezilmiş veya öğütülmüş karbon parçacıklarından oluşur. Bu, Amerikan Su İşleri Birliği Standardına göre 0,297 mm veya ASTM D5158'e göre 0,177 mm'lik bir elekten geçebilir. Toz aktif karbon, genellikle ahşap talaşı olarak üretilir ve tipik olarak 15 ila 25 mm büyüklüğünde parçacıklardan oluşur. Toz aktif karbon (Şekil 4.8), içme suyu ve atık su arıtımında geniş bir uygulama alanına sahiptir. Atık su arıtma sisteminde aktif çamura karıştırılır veya atık su ile ayrı bir birimde karışır. Toz aktif karbon ayrıca sıvı fazdaki koloidal fraksiyonları pıhtılaştırabilir. Rejenerasyondan önce koloidal partiküllerin sudan ayrılması gerektiği için toz aktif karbon rejenerasyonu oldukça zor olabilir (Çeçen ve Aktaş, 2011).



Şekil 4.8. Toz aktif karbon görüntüsü (<http-2>)

4.2.2. Granül aktif karbon

Granül aktif karbon tipik olarak kömür veya kabuk granülleridir. Kömür katranı zifti gibi bağlayıcılar kullanılarak toz haline getirilmiş tozlar granüleştirdikten sonra granül aktif karbon üretilebilir. Sıvı fazdan granül aktif karbon adsorpsiyonu, sıvı fazdan toz aktif karbon adsorpsiyonundan farklı olarak, sıklıkla partikül arası difüzyonu ile sonuçlanır. Granül aktif karbon parçacıklarının boyutu 0,2 ila 5 mm arasındadır. İçme suyu, yeraltı suyu ve atık su arıtma işlemlerinde, granül aktif karbon filtreleri, özellikle toksik organik bileşiklerin giderilmesi için ileri

bir arıtma aşaması olarak kullanılır (Şekil 4.9). Granül aktif karbon kullanan içme suyu ve atık su arıtma uygulamalarında, parçacıklar üzerinde mikrobiyolojik bir film oluşabilir. Böylece granül aktif karbon adsorpsiyonu, kirleticilerin biyolojik olarak uzaklaştırılmasına yardımcı olur (Çeçen & Aktaş, 2011).



Şekil 4.9. Granül aktif karbon görüntüsü (<http-3>)

4.2.3. Pellet aktif karbon

Üçüncü Aktif karbonun 0,8 ile 5 mm çapları arasında değişen silindirik şekilli yapılara ekstrüzyonu, peletlenmiş aktif karbonun oluşturulmasına yol açar (Şekil 4.10). Çok sayıda buhar fazı uygulaması için yüksek aktiviteleri ve yüzey alanları idealdir. Özellikle düşük basınç düşüşünün dikkate alındığı uygulamalarda, şeklin tek oluşumu faydalıdır. Pellet karbonun adsorptif kapasitesi hem hava hem de gaz akımlarından gelen çeşitli kirleticileri gidermek için mükemmeldir. Peletler ısı yolla tekrar aktif hale getirilebilir ve aynı amaçlarla tekrar kullanılabilir. Pelet aktif Karbon'un başlıca uygulamaları (<http-4>):

- i. Çözümleyici geri kazanımı,
- ii. Gaz temizleme ve işleme ,
- iii. Uçucu Organik Maddelerin Kontrolü,
- iv. Katalizör yardımı,
- v. Klima, havalandırma ve ısıtma,



Şekil 4.10. Pellet aktif karbon görüntüsü (<http-4>)

4.3. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Daha önce de belirtildiği gibi, elde edilen aktif karbonların özellikleri hem üretim sürecinin ve koşullarının hem de hammaddenin kendi doğasının bir sonucudur (Kwiatkowski & Broniek, 2017). Aktif karbon, geniş bir oksijenli fonksiyonel grup spektrumu, yüksek yüzey alanı ve gelişmiş gözenekli bir yapıya sahip (çeşitli boyut dağılımına sahip gözeneklerden oluşan) karbon bazlı malzemeleri tanımlamak için kullanılan yaygın bir terimdir. Otsu, zirai ve endüstriyel biyokütle atıklarından oluşan çok çeşitli biyokütle atıklarından oluşan odunsu biyokütle üretilebilir. González-García'ya (2018) göre, aktif karbon üretiminde çiçek, meyve, tohum, yaprak, çekirdek, gövde, kabuk ve çok çeşitli hammaddeler kullanılabilir.

Lignoselülozik biyokütleden aktif karbon üretmenin birçok avantajı vardır. Bunlar şunlardır: hammaddeler çok çeşitli, bol ve yenilenebilirdir; yöntem nispeten basittir çünkü biyokütlenin yüksek reaktivitesine sahiptir ve atık bertaraf maliyetlerinin düşürülmesine ve çevreye zararlı etkilerinin azaltılmasına yardımcı olur (Foo & Hameed, 2009; González-García, 2018). Son on yılda, tarımsal atık biyokütle kaynağı en çok tartışılan konulardan biri olmuştur (Foo & Hameed, 2009).

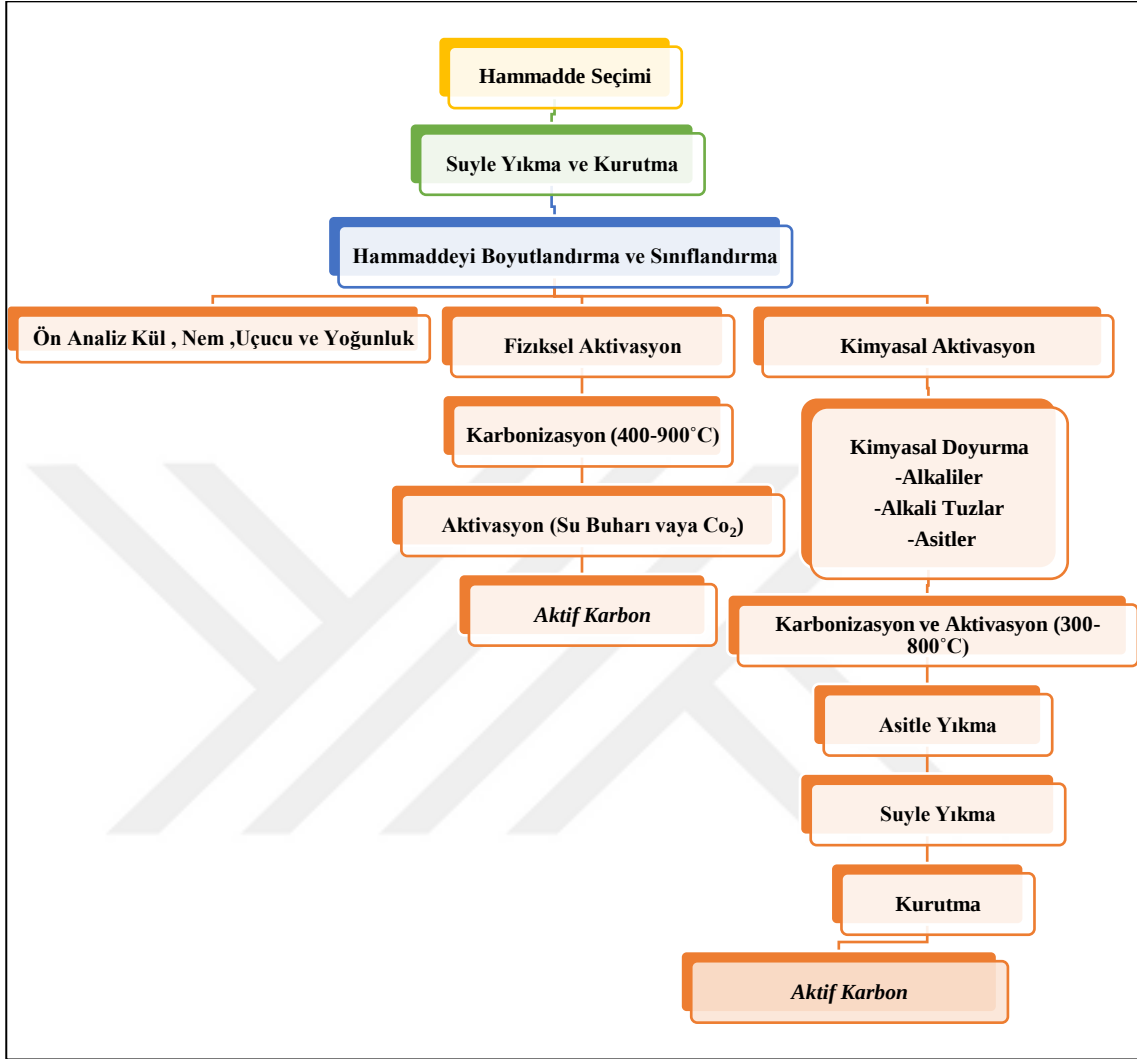
Genel olarak, hammadde seçimi yedi önemli kritere bağlıdır:

- i. Yüksek karbon içeriği.
- ii. Düşük inorganik madde içeriği ve düşük kül miktarı.
- iii. Yüksek yoğunluklu uçucu maddeler içermesi.
- iv. Çok fazla miktarda hammadde bulunması.
- v. Potansiyel aktivasyon.
- vi. Depolama sırasında düşük bozulma oranı.
- vii. Yüksek verimli aktif karbon üretme Potansiyeli.

4.3.1. Ön işlemler

Araştırmacılar, karbonizasyondan ve aktivasyondan önce (i) yıkama, (ii) kurutma, (iii) boyutlandırma ve (iv) eleme gibi çeşitli ön işlem adımları önermektedir. Hammaddelerin nemi, külü ve uçucu bileşiklerini ön yıkama işlevini azaltır. Bununla birlikte, yıkamadan sonra numunelerin sabit karbon bileşimi artmaktadır. Hammadde yıkandıktan sonra kurutma işlemi yapılır. Bir fırın veya güneş ışığı kullanılabilir. Hem haşıl sökmeyi hem de kalorifik değeri azaltan nem, kurutma aşamasında serbest

bırakılır (Aydın ve ark., 2019). Fiziksel ve kimyasal aktivasyon ile aktif karbon hazırlama akış şeması şekil 4.11'da gösterilmiştir.



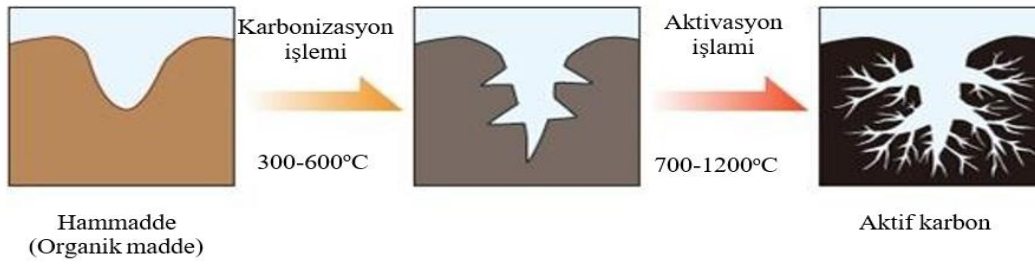
Şekil 4.11. Fiziksel ve kimyasal aktivasyon ile aktif karbon hazırlama akış şeması (Aydın ve ark., 2019)

4.4. Aktif Karbon Üretimi

Aktif karbon, temel olarak iki şekilde üretilir:

i. **Fiziksel aktivasyon:** Hammaddenin karbonizasyonu, yalnızca oksijenin varlığında ve inert gazların varlığında gerçekleşir. Aktivasyon, buhar, hava, karbondioksit veya bunların bir kombinasyonu kullanılarak gerçekleştirilir.

Kısacası, bir aktif karbonun üretimi, iki önemli aşamadan oluşur: karbonizasyon ve aktivasyon (Yahya ve ark., 2018). Fiziksel aktivasyon yöntemiyle üretilen aktif karbon üretim aşaması şekil 4.12'de gösterilmiştir.



Şekil 4.12. Fiziksel yöntemle üretilen aktif karbon üretim prosesi (<http-5>)

Çizelge 4.2, farklı hammaddelerden fiziksel yöntemle elde edilen aktif karbonların yüzey alanı değerlerini göstermektedir.

Çizelge 4.2. Aktif karbonların yüzey alanları, çeşitli hammaddelerden fiziksel aktivasyon yoluyla elde edilmektedir (González-García, 2018)

Hammadde	Aktivasyon aracı	Yüzey alanı (m ² / g)
Antep fıstığı kabukları	CO ₂	1014
Kenevir	Buhar	877
Keten	Buhar	776
Bambu	Termal	2169
Kenaf	CO ₂	1352
Kolza Tohumu	CO ₂	1036
Yastık Pamuğu	CO ₂	1474
Pirinç	Buhar	1122
Badem Kabuğu	Buhar	601
Badem Ağacı Budama	Buhar	1080
Zeytin Taşı	Buhar	813
Kakao Kabuğu	CO ₂	558
Ayçiçeği Sapı	CO ₂	438
Ceviz Kabukları ve Zeytin Taşı	CO ₂	379

Fiziksel aktivasyonun önemli avantajları arasında, aktif karbon üretimini mümkün kılan hammaddenin şeklini ve dokusunu koruma olasılığı ve aktif karbon üretiminin nispeten düşük maliyeti yapılması yer almaktadır. Yine de fiziksel aktivasyon, 2000 m²/g'den daha küçük bir yüzey alanına sahip aktif karbonlar üretir. Ek olarak, iki farklı yüksek sıcaklıkta karbonizasyon süreci yüksek enerji maliyeti sağlar ve hammaddenin kütlesi %70'e kadar azalır (Kwiatkowski & Broniek, 2017).

Aktif karbon üretmek için fiziksel işlem iki aşamadan oluşur (Şentorun-Shalaby, Uçak-Astarlıoğlu, Artok ve Sarıcı, 2006). Karbonizasyondan sonra elde

edilen katı ürün, gözenek yapılarını güçlendirmek ve geliştirmek için gaz halinde oksitleyici kullanılarak aktifleştirilir. Oksitleyici gaz, gözenekleri ve daha reaktif karbon türlerini temizler. Son aşamada yüksek gözenekliliğe sahip aktif karbon üretilir. Gazın aktive ederek oluşturduğu gözenekler, önceden erişilemeyen gözeneklerin açılması, yeni gözenek oluşumu ve son olarak mevcut gözeneklerin genişlemesi olarak bilinen üç aşamadan oluşur.

Su buharı ile fiziksel aktivasyon

Buhar aktivasyonu reaksiyonu, yanması gibi karbonu da "yakar", ancak endotermik bir yol izler.



Bu reaksiyon (4.1), karbonları aktive etmek için değil, aynı zamanda su değişimi veya su değişimi ana reaksiyonu olduğu için kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Bu, endotermik bir reaksiyondur. Gaz halindeki ürünler hem heterojen reaksiyona hem de gaz fazındaki reaksiyona karışır, bu da reaksiyonun sonucunu aşağıdaki şekilde tamamlar (Menendez-Diaz & Martín-Gullón, 2006):



İç gözenekliliğin char parçacıklarının içinde gelişmesine izin vermek için su buharlı aktivasyonun kimyasal kontrol altında ilerlemesi gerekir. Bu, aktif karbon üretmek için gereklidir. Aksi takdirde reaksiyon sadece partikül dışında gerçekleşir. Buhar aktivasyonun özel özellikleri nedeniyle, nispeten yüksek sıcaklıklarda kimyasal kontrol sağlanır. Bu nedenle, buhar iyi bir aktifleştirici madde olarak düşünülür. Hammaddelerin çoğunda bulunan mineraller, buharla aktivasyonu katalize edebilir. Gözenekliliğin gelişimi, bu kataliz tarafından biraz etkilenebilir. Aktif karbon üretmek için dünya çapında en yaygın teknik buhar aktivasyonudur. Adsorpsiyon kapasitesi nedeniyle, başlangıçtaki kül içeriği %10'un altında olan kabul edilebilir bir hammadde kullanıldığında, aktivasyon dönüşüm derecesinin %50'sinde (karbonizasyon verimine bakılmaksızın) 1000 m²g⁻¹ spesifik yüzey alanlarına kolayca ulaşır. Buharla aktive

olan karbonlar mikro gözenekli bir malzemedir. Aktive etme derecesi ile artar, ancak mezopor gelişimi olmaz (Menendez-Diaz & Martín-Gullón, 2006).

CO₂ ile fiziksel aktivasyon

CO₂ aktivasyonu ile geliştirilmiş mikro gözenekli ve yüksek yüzey alanlı aktif karbonlar üretilebilir (Zhang ve ark., 2004). Karbon ve karbondioksit arasındaki heterojen reaksiyon karbon monoksiti verir:



Düşük aktivasyon derecesi mikro gözenekliliğe neden olur ve daha yüksek yanmalar mikro gözenekli malzemeler oluşturur (Menendez-Diaz & Martín-Gullón, 2006).

ii. **Kimyasal aktivasyon:** Azot atmosferi altında H₃PO₄, ZnCl₂, KOH, K₂CO₃ ve NaOH gibi güçlü dehidre edici ve oksitleyici ajanlarla aktif hale getirilmiş hammaddenin karbonlaşmasını içerir. Bitkisel kökene sahip birincil madde olduğunda, kimyasal aktivasyon yöntemi tercih edilir. Kimyasal aktivasyon yöntemi son zamanlarda büyük ilgi görmektedir, çünkü fiziksel aktivasyondan farklı olarak birkaç avantaja sahiptir:

1. Isıl işlem aşaması daha kısa süre ve düşük sıcaklık gerektirir.
2. Karbon verimi, fiziksel aktivasyona göre yaklaşık %30 daha yüksektir.
3. İyi bir gözenek yapısı geliştirir.

Aktivasyon sonrasında, aktif karbon çoklu gözenekli bir yapı kazanır. Bu gözenekler farklı şekillerde ve boyutlarda olabilir. Gözenek dağılımı, hammaddenin özelliğine, aktivasyon maddesinin özelliğine, reaksiyon koşullarına ve sıcaklık derecesine bağlıdır (MmeManole, 2007)

Kimyasal aktivasyon sırasında gözenekli yapı oluşumu, hammaddenin cinsi, aktivasyon işleminin gerçekleştiği atmosfer ve doyurma oranı tarafından etkilenir. Gözenek kalitesi ve boyutu dağılımı, doyurma oranı tarafından önemli ölçüde etkilenir. Daha yüksek bir doyurma oranı, tipik olarak daha yüksek bir gözenek kapasitesi ve yüzey alanı sağlar. Fiziksel aktivasyon ile kimyasal aktivasyon arasında

çok sayıda avantaj vardır. Bunlardan biri, kimyasal aktivasyonun üretim sürecinin etkinliğini artırdığı ve piroliz sırasında katran üretimini azalttığıdır. Ek olarak, kimyasal aktivasyon fiziksel aktivasyondan daha kısa sürede ve daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilir, böylece işlemde daha büyük bir gözenekli yapı elde edilebilir; Bu nedenle, işlem için daha az enerji kullanılır, bu da daha düşük üretim maliyetleri anlamına gelir. Kimyasal aktivasyon da gözeneklilik gelişimini daha etkili bir şekilde kontrol eder. Kimyasal aktivasyon, aşırı aktifleştirici aracının giderilmesi için ek bir durulama aşaması gerektirmesi, aktifleştirici maddeden kaynaklanan safsızlıkların malzemede kalması ve kimyasal reaktiflerin daha fazla paraya mal olması gibi bazı dezavantajlara sahiptir. Aktif karbon üretmek için günümüz teknolojilerinde fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemlerinin bir kombinasyonu da giderek daha sık kullanılmaktadır (Kwiatkowski & Broniek, 2017).

Aktivasyon araçları

Karbon aktivasyonu için H_3PO_4 , $ZnCl_2$, K_2CO_3 , KOH ve diğerleri kullanılır. Aktifleştirici maddelerin kullanımı, alkol, asitler, aldehit gibi istenmeyen maddeleri ortadan kaldırır ve gözenek çapı ve adsorbanın yüzeyi daha geniş bir alan alır. Aktive edici araçlar kullanılarak karbonun aktivasyonuna ek olarak, yüzey aktif madde ile değiştirilerek karbonun performansı artırılabilir. Bu modifikasyon, aktif karbonun yüzey özelliklerini daha hidrofilik hale getirerek ıslanabilirliğini ve adsorpsiyon etkinliğini artırır (Arneli & Astuti, 2017).

Aktif karbon üretmek için üç farklı aktifleştirici madde kullanılır:

- i. Alkaliler (KOH , K_2CO_3 , $NaOH$, ve Na_2CO_3)
- ii. Alkali Toprak Metal Tuzlar ($AlCl_3$ ve $ZnCl_2$)
- iii. Asitler (H_3PO_4 ve H_2SO_4)

Doyurma sürecinde aktive edici araç oksitleme veya dehidrasyon sağlar. Lignoselülozik malzemelerin ayrışmasını teşvik eder ve uçucu madde ve katran içeriğinin birikmesini önler. Bu, üretilen aktif karbon miktarını artırır. Karbonizasyon tamamlandıktan sonra, aktif karbon, aktivasyon işleminde kullanılan aktifleştirici madde türlerine bağlı olarak asit veya alkali ile yıkanmaktadır. Aktif karbondaki

gözenek yapısının işgal ettiği kimyasal maddeleri uzaklaştırmak için bu yıkama aşaması çok önemlidir. Bu, adsorpsiyon kapasitesini artırmak için gereklidir (Yahya ve ark., 2018). Çizelge 4.3, kimyasal aktivasyon işleminde kullanılan çeşitli kimyasal maddeleri göstermektedir (Saman, 2009).

Çizelge 4.3. Kimyasal aktivasyon işleminde kullanılan kimyasal maddeler (Saman, 2009)

Kimyasal Aktivasyon İşleminde Kullanılan Kimyasal Maddeler		
Borik Asit	Demir Klorür	Klor
Kalsiyum Hidroksit	Potasyum Permanganat	Siyanitler
Kalsiyum Fosfat	Potasyum Hidroksit	Fosforik Asit
Dolomit	Potasyum Tiyosiyandır	Kükürt Dioksit
Mangan Kömür	Sodyum Klorür	Sülfirik Asit
Mangan Dioksit	Sodyum Fosfat	Çinko Klorür

ZnCl₂ ile kimyasal aktivasyon

Bir kimyasal aracı olarak yaygın olarak Çinko Klorür (ZnCl₂) kullanılır (Şekil 4.13). Çinko klorürün dehidratasyon reaksiyonunu hızlandırdığını göstermiştir. Bu reaksiyon, hidrojen ve oksijen atomlarının su molekülleri şeklinde kaybolmasına neden olur. Ayrıca, aktif karbon hazırlama sürecinde karbon verimini artırabilir ve karbonun aromatize edilmesini tetikleyebilir (Zhao ve ark., 2018). Çinko Klorürün bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri çizelge 4.4'de gösterilmektedir. ZnCl₂, katran oluşumunu sınırlar ve böylece partiküllerin çekmesini önler. Bu, geniş ve açık mikro gözenekliliğe neden olur. Bu, termal aktivasyondan biraz daha fazla adsorpsiyon kapasitesi ve daha fazla gözeneklilik sağlar (Menendez-Diaz & Martín-Gullón, 2006). Çinko Klorürün Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri:

Çizelge 4.4. Çinko klorürün bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri (Menendez-Diaz & Martín-Gullón, 2006)

Kapalı formülü	ZnCl ₂
Molekül Ağırlığı	136,28 g/mol
Erime Noktası	290 °C
Kaynama Noktası	732 °C
Yoğunluğu	2,91 g/cm ³



Şekil 4.13. Çinko klorür ($ZnCl_2$) görüntüsü (<http-6>)

Aktivasyon, aktif karbonun özelliklerini çeşitli kimyasal maddeler ve Doyurma oranları kullanılarak önemli ölçüde etkiler. Deneysel koşullar altında $ZnCl_2$, KOH ve K_2CO_3 ile karşılaştırıldığında en iyi aktivasyon performansına sahiptir. $ZnCl_2$ 'nin artan miktarı, mevcut gözeneklerin genişlemesini ve yeni gözeneklerin oluşumunu teşvik eder. (Chen ve ark., 2017).

4.5. Aktif Karbonun Uygulama Alanları

Aktif karbon, yüksek özel yüzeye, gözenekli yapıya, adsorpsiyon özelliklerine ve yüksek yüzey reaktivitesine sahip benzersiz bir malzemedir. Aktif karbonun endüstriyel uygulamaları arasında şunlar bulunur (Manocha, 2003):

- Su Arıtma: Evsel ve endüstriyel su arıtma işlemlerinden kaynaklanan istenmeyen organik kirleticilerin, kokuların, renklerin ve tatların giderilmesi.
- Çözücü geri kazanımı.
- Yoğun Nüfuslu alanlarda hava arıtma, örneğin restoranlar ve hastaneler.
- Hava kirliliğinin kontrolü: Zararlı gazlar, buharlar ve böcek ilaçları, fenoller, mineral yağlar gibi bazı karmaşık kirleticilerin giderilmesi.
- Etkili bir şekilde yalıtım amacıyla kullanım.
- Aktif karbon, asetik asitten amonyumu uzaklaştırmak için kullanılır.
- Kömürle çalışan enerji santralleri ve tıbbi atık yakma tesislerinden cıva emisyonlarını gidermek için yaygın olarak kullanılır.
- Kuru Temizleme, boya odaları gibi ortamlardan uçucu organik bileşiklerin giderilmesi ve kirli sitelerin temizlenmesi ve yeniden düzenlenmesinde kullanılır.

4.6. Aktif Karbonun Yenilemesi

Aktif karbonun yüzeyinin adsorpsiyonla doymuş hale gelmesi, kullanım süresini kısıtlar. Bu durumda, ya aktif karbonun tamamen veya kısmen yeniden aktive edilmesi için termal, kimyasal, biyolojik veya elektrokimyasal işlemlerden biriyle işlem görmesi gerekir. Yenileme, aktif karbon arıtma işlemlerinin işletme maliyetinin önemli bir parçasıdır ve aşağıdaki şekilde gerçekleştirilir (Ziati, 2012):

1- Termal yenileme: Genellikle karbonizasyon ve aktivasyon aşamalarından oluşur Aktif karbon, yüksek sıcaklıklarda 600 °C gibi yeniden aktive edilir. Bu işlemde, karbon üzerinde biriken emilmiş maddeler yüksek sıcaklıkta yakılır ve karbonun adsorpsiyon yeteneği geri kazanılır. Bu yenileme yöntemi verimli bir şekilde %100 çalışır ve günümüzde en yaygın kullanılan yöntemdir. Ancak, çok miktarda enerji tüketir ve her yenileme döngüsünde kütle kaybı (%5-10) meydana gelir, bu da daha ekonomik olan diğer yöntemlerin kullanılmasının nedenidir.

2- Kimyasal yenileme: Aktif karbon, belirli kimyasal maddelerin kullanıldığı bir işlemle yenilenir. Örneğin %22 yoğunlukta seyreltilmiş hidroklorik asit çözeltisi 100 °C sıcaklıkta kullanılarak karbon yüzeyinde biriken maddelerin temizlenmesi sağlanır, termal yenilemeye göre daha ekonomiktir. Karbon kaybı oranı genellikle (%0,5) civarındadır.

3- Biyolojik yenileme: Bu yöntemde, mikroorganizmalar kullanılarak aktif karbon yüzeyindeki adsorplanmış maddelerin biyolojik olarak parçalanması ve temizlenmesi sağlanır. Biyolojik yenilemenin avantajları arasında kirlilik transferi olmaması, enerji tasarrufu ve düşük Aktif Karbon kaybı bulunur. Bununla birlikte, biyolojik yenileme kısmi ve yavaş olduğu için sadece ekonomik olarak iyileştirilmesi gerekmektedir.

4- Elektrokimyasal yenileme: Aktif karbondan doymuş olan kirleticilerin uzaklaştırılması için karbondan elektriksel bir gerilim uygulamasını içerir. Kömür bir sütuna yerleştirilerek anot veya katot potansiyeli uygulanır. Elektrolit doğası ve konsantrasyonu, elektrik akımının değeri, potansiyel uygulama süresi ve pH değeri yenileme hızını değiştirmede önemli bir rol oynar.

5. PESTİSİTLER

Dünya nüfusunun hızla artması açlık tehlikesi ile birlikte gıda talebini artırmaktadır. Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü'nün (FAO) raporlarına göre, dünya nüfusunun %40'ı yeterli derecede beslenememekte ve her yıl 20 milyon insan açlıktan ölmektedir. FAO, başta tahıl olmak üzere bu insanlara her yıl 10 ila 20 milyon ton gıda maddesi gerektiğini belirtiyor. Bu ihtiyacı karşılayacak üretim için yeni tarım alanlarının açılması, dünyanın yüzölçümü nedeniyle mümkün değildir. Bu nedenle, birim alandan elde edilecek ürün miktarını artırmak gerekir (Dağ ve ark., 2004). Tarımsal ilaçlama, bitkileri hastalık ve zararlılardan ekonomik olarak korumak ve ürün kalitesini artırmak için kullanılır. Bu amaçla çeşitli yöntemler kullanılır. Tarım ilaçları olarak da bilinen pestisitlerin kullanılması, bu yöntemlerden biridir.

Pestisitler, tarımsal üretimi olumsuz etkileyen haşereler, kemiriciler, mantarlar ve yabani otlar gibi zararlılara karşı kullanılan fiziksel, kimyasal veya biyolojik ajanlardır. Tüm dünyada ürün artışı sağlamak için bugün "pestisit" olarak bilinen kimyasallar kullanılmaktadır. Bu maddelerin kullanılmasıyla ürün miktarı önemli ölçüde artmıştır. Bununla birlikte, bu tarım ilaçları suda, toprakta ve meyve ve sebzeler üzerinde uzun süre kalarak çevre kirliliğine neden olur (Klaassen, 2001).

Pestisitler, su içinde veya kenarındaki bitkilerle veya böceklerle savaşıırken ilaçların doğrudan doğruya uygulanması, yağmur suları ile ilaçlanmış bitki ve toprak yüzeylerinin yıkanması, ilaç endüstri artıklarının akar ve durgun sulara ya da toprağa boşaltılması, uygulama aletlerinin ve ambalaj kaplarının su kaynaklarında yıkanması yoluyla sulara erişebilir. Ayrıca, atmosferde bulunan katı ve sıvı ilaç zerreciklerinin su kaynaklarına ulaşmasıyla sular da etkilenir. Pestisitlerin su kütlelerine karışması imkansızdır, bu nedenle bu kimyasallar diğer kirleticiler arasında su ekosistemlerine en kolay girenlerdir (Klaassen, 2001). Dünya Sağlık Örgütü (WHO, 1989), pestisitlerin neden olduğu hastalıklardan yılda 20 000 kişinin öldüğünü bildirmiştir.

Ülkemizde tarım ilaçları kullanılmadığı takdirde ürün kaybı oranının ortalama %65 olacağı tahmin etmektedir. Tarım ilaçları kullanılmasına rağmen ürün kaybı %35 olarak devam etmektedir (Öztürk, 1997). Son yıllarda bazı hastalık ve zararlılara karşı geliştirilen dayanıklı pestisit çeşitleri yine de yeterince etkili olmamıştır. Ayrıca, gübreleme, sulama, toprak işleme ve diğer kültürel verim artırma teknikleri, bazı bitkilerde hastalık ve zararlıların artmasına neden olmuştur. Bu nedenle, tarım ilaçları

dünya çapında yaygın olarak kullanılan vazgeçilmez bir madde olarak kabul edilmektedir (Dağ ve ark., 2004).

5.1. Pestisitlerin Tarihçesi

Pestisitler, Antik Yunan ve Roma döneminde kullanılmıştır. M.Ö. 1500'lere ait bir papirüs üzerinde bit, pire ve eşek arılarına karşı insektisitlerin hazırlandığına dair kayıtlar bulunmuştur. İkinci dünya savaşı sonrasında, hastalık, zararlı ve yabancı otların kimyasal ilaçlama önemli ölçüde gelişmiştir. Fungusit ve insektisit olarak kullanılan kükürt ve arsenik, bakır ve demirin basit tuzları ilk pestisitlerdir. Botanik maddeler, örneğin nikotin, daha sonra kullanılmaya başlanmıştır. 19. yüzyıldan itibaren krizantemden elde edilen pyrethrum kullanılmıştır. Pestisitler, 1940 lı yılların ortalarında böceklere karşı savaşta kullanılmaya başlanmıştır. 1939 yılında İsviçreli kimyacı Paul Mueller tarafından pestisit özellikleri belirlenen diklorodifeniltrikloroetan (DDT), 1942 yılında piyasaya çıkarıldığında yaygın olarak kullanılmış, 1940 lı yılların başında ise fenoksi herbisitler yeniden kullanılmıştır. 1950'lerde aldrin ve dieldrin gibi böcek öldürücüler onları izlenmiştir. Amerika Birleşik Devletleri'nde ilk pestisit yasası 1947'de çıkarılmış ve 1970'te ABD çevre koruma örgütü (EPA) kurulmuştur.

Günümüzde kullanılan pestisitlerin birçoğu yüzyıllar önce kullanılmıştır. Örneğin, 3000 yıl önce kükürtün fungusit ve insektisit özellikleri olduğu biliniyordu. DDT veya diklorofeniltrikloroetan, Amerika Birleşik Devletleri'nde ilk kez 1943'te antimalaryal bir kampanya sırasında pestisit olarak kullanılmıştır (Falck ve ark., 1992 ; Hunter ve Kelsey 1993; Wolff ve ark., 1993). Bu tarihten itibaren, pestisit endüstrisi art arda yeni pestisitlerle doludur. Krieger ve ark. (1994), DDT'nin 1945'te hayvan sütünde bulunduğunu, 1948 ve 1951 yıllarında ise meme sütünde ve insan adipoz dokusunda bulunduğunu keşfettiler. diklorodifenil trikloroetan (DDT), fare ve sıçanlarda akciğer, karaciğer ve lenf kanserine neden olabilir (Kolayanova ve Tarkowski, 1981). DDT'nin 1993-1995 yıllarında meme kanseri riskini artırdığı gösterilmiştir. DDT ve izomerleri, östrojenik etkileri nedeniyle östrojen reseptörüne bağlanabilir (Hunter ve Kelsey 1993, Wolff ve ark. 1993, Safe 1995).

5.2. Pestisitlerin Genel Özellikleri

Toksik özelliklere sahip bir maddenin pestisit olarak kullanılabilmesi için belirli özelliklere sahip olması gerekir. Biyolojik olarak aktif, etkili, ucuz, güvenilir, kolay uygulanabilen, yeterince kararlı (stabil), kullanıcılar, tüketiciler ve besi hayvanları açısından güvenilirdir. Hedef canlıya spesifik olarak toksik değildir ve çevre için kabul edilebilirdir. Yanıcı, korozif, patlayıcı, boyayıcı veya yaban hayatına zararlı olmamalıdır. Kolayca toksik olmayan maddelere dönüşebilmelidir (Erdoğan, 2010).

5.3. Pestisitlerin Sınıflandırılması

Bugüne kadar 6000'den fazla sentetik bileşik için patent almasına rağmen, bunlardan 600'ü ticari olarak kullanılabilir. Tüketimimizde en sık kullanılan pestisit grupları herbisitler, insektisitler ve fungusitler olup, toplam üretim miktarı yaklaşık 30.000 ton olarak belirtilmektedir (Yücel, 2006).

Pestisitler, çeşitli özellikleri nedeniyle çeşitli şekillerde kategorize edilebilir. Bunlar, toz ilaçlar (dust), ıslanabilir toz ilaçlar (WP), suda çözünen toz ilaçlar (SP), yağlar (GS), granüller, peletler, tabletler, toz ve sıvı tohum ilaçları, aerosoller (AE), zehri içeren yemler (RB), kapsül formülasyonları ve akıcı konsantre ilaçlar (FC) gibi formülasyon şeklindedir (Erdoğan, 2010).

Pestisitler, çeşitli şekillerde kategorize edilebilir: Bunlar, Böcek öldürücüler, İnsektisit Mantar öldürücüler (Fungusit), Fungusların faaliyetini durduranlar (Fungustatik), Yabancı ot öldürücüler (Herbisit), Örümcek öldürücüler (Akarisit), Bakteri öldürücüler (Bakterisit), Yaprak biti öldürücüler (Afisit), Kemirgen öldürücüler (Rodentisit), Nematod öldürücüler (Nematosit), Salyangoz öldürücüler (Mollussisit), Alg öldürücüler (Algisit), Kuş öldürücü , kaçırılar (Auensit), Kaçırıcılar (Repellent) ve Çekiciler (Atrakant) gibi etkiledikleri zararlı gruplara göre sınıflandırılabilirler (Erdoğan, 2010).

Pestisitler ayrıca şu şekilde de kategorize edilebilir. Bunlar, Bitkilerde sistemikler, yarı sistemikler, sistemik olmayanlar ve zararlılarda mide zehiri, temas zehiri ve solunum zehiri gibi etki madde grubuna göre (Erdoğan, 2010).

5.4. Pestisitlerin Kullanım Alanları

Pestisitler, böcekleri, bitkileri veya diğer zararlı organizmaları öldürmek için sıklıkla kullanılan kimyasallardır (Yazgan, 1997).

1. Tarımsal üretim: Pestisitler, tarımsal ürünleri böcekler, mantarlar, yabancı otlar ve diğer zararlı organizmalar tarafından zarar görmekten korur.

2. Bahçecilik: Pestisitler, çiçekleri, bitkileri ve bahçe bitkilerini zararlı böceklerden korur.

3. Balık yetiştiriciliği: Sucul zararlı organizmalar balık çiftliklerinde pestisitlerle kontrol edilebilir.

4. Ormancılık: Orman zararlıları ile mücadele etmek ve ağaçların sağlığını korumak için pestisitler kullanılabilir.

5. Süs alanları: Parklar, bahçeler, oyun alanları ve diğer süs alanlarında zararlı böcekleri kontrol etmek için pestisitler kullanılabilir.

6. Tütsüleme ve kereste korumacılığı: Odunun zararlı böceklerden korunması için pestisitler kullanılabilir. Ayrıca, kereste endüstrisinde de kullanılabilir.

7. Endüstriyel böcek kontrolü: Endüstriyel tesislerde ve depolarda zararlı böcekler pestisitlerle kontrol edilebilir.

8. İnşaat: Duvar kâğıdı yapıştırıcıları, boyalar ve sıvacılık gibi bazı malzemelerde zararlı organizmaların önlenmesi için pestisitler kullanılabilir.

9. Ev ve Bahçeler: Evlerde ve bahçelerde zararlı böcekler için pestisitler kullanılır.

10. Deniz böceklerinin kontrolü: Balıkçılık sektöründe deniz böceklerini kontrol etmek için pestisitler kullanılabilir.

11. Sucul böceklerin kontrolü: Sucul ortamlarda zararlı böcekler, pestisitler kullanılarak kontrol edilebilir.

12. Gıda saklanması: Gıda ürünlerinin depolarda zararlı böceklerden korunması için pestisitler kullanılabilir.

13. Hayvancılık: Hayvan çiftliklerinde zararlı böcekler için pestisitler kullanılabilir.

5.5. Pestisitlerin Etkileri

5.5.1. Pestisitlerin çevresel etkileri

Pestisitlerin çevresel etkileri, uygulama şekillerine, formülasyonlarına ve zamanlarına bağlı olarak değişir. Pestisitlerin çevresel etkileri ile ilgili ilk toplumsal tepkiler, 1962'de Rachel Carlson tarafından yayınlanan "Silent Spring" adlı kitabın yayınlanmasıyla başlamıştır. Kitap, DDT (diklorodifeniltrikloroetan) ve klorlu hidrokarbonların çevre dayanıklılığını, insan ve hayvanların yağ dokularında birikmesini, hedef olmayan veya olmaması gereken türler üzerindeki zararlı etkilerini ve ekolojik ve insan sağlığını tehdit ettiğini belirtmektedir (ÇED, 1996).Günümüzde tarım ilaçları yaygın olarak kullanılmaktadır ve çoğu üretildikleri yerlerden çeşitli şekillerde başka yerlere taşınabilir. Belirli bir bölgeye uygulanan pestisitler, böcek ve mikroorganizmalardan, bitkilerden veya buharlaşarak elde edilebilir (ÇED, 1996).

Dar alanlarda yoğun pestisit kirliliği, uygulama araçlarının yıkanması, kazayla oluşan dökülmeler ve yetersiz ve hatalı tarımsal uygulamalardan kaynaklanmaktadır. Hedef organizma olmayan pestisitlerin çoğu kullanılır. Çok sayıda pestisit, hedef dışı organizmalara doğrudan zarar vermese de ekosistemde yayılır ve zarar verebilir. Hedef organizmaya pestisit kullanımının %0,1'den az kısmı ulaşır, kalan kısmı ekosisteme karışır. Pestisitler, yüzey ve yeraltı sularına direkt bulaşma yoluyla, toprağa bulaşma yoluyla, hedef dışı organizmalara doğrudan bulaşma yoluyla ve kalıntılar ya da kalıcı bileşikler yoluyla kirletebilir (Yıldız ve ark., 2005).

Belirli pestisitlerin sürekli olarak kullanılması, tehlikeli organizmalarda seleksiyona yol açmaktadır. Üreticiler, dirençli popülasyonlar için daha sık ve daha yüksek dozda ilaçlama yapmak zorunda kalıyor, bu da daha fazla direnç sorununa ve çevre kirliliğine neden olmaktadır (ÇED, 1996).

Zirai mücadele ilaçlarının çevredeki sirkülasyonu karmaşık bir şekilde gerçekleşir. Örneğin, tarla, bahçe veya orman ağaçlarının hastalık veya zararlılara karşı ilaçlanması sırasında ilaç zerrelere havaya, toprağa ve toprağa yağmurlarla karışabilir ve sonuç olarak su ekosistemine karışabilir. Bitkiler üzerinde kalan pestisit kalıntıları ise bazen besin yoluyla insanlara ve hayvanlara geçebilir ve ani zehirlenmelere, hatta genetik yapıyı değiştirmeye ve kansere neden olabilecek kadar tehlikeli olabilmektedir (ÇED, 1996).

DDT'nin (diklorodifeniltri-kloroetan) bulunması, bazı tarım ilaçlarının dünya çapında nasıl yaygın olduğunu göstermektedir. Penguenler, ayı balıkları ve Eskimolar, hiç pestisit kullanılmayan kutuplarda bulunmaktadır (Anonim, 1999).

Pestisitlerin %14-80'inin toprakta bulunduğu bilinmektedir. Bitkinin gereksinimleri ve sıklığı buna bağlıdır. Toprağın mikro florasını oluşturan algler, aktinomisetler, funguslar, toprak solucanları ve örümcekler gibi canlı organizmaların temel görevleri, toprak fiziksel özelliklerini iyileştirmek ve nitrifikasyonu gerçekleştirmektir. Bununla birlikte, pestisitler bu mikroflorayı etkilediğinde, topraktaki döngülerin de bozulması söz konusudur. Pestisitler, kullanılan ilaç grubu, formülasyon şekli, ilacın adsorbe edilme durumu ve toprak nemine ve sıcaklığına bağlı olarak toprakta kalıcı olarak bilinmektedir (Coushee, 1960; Cilgi and Jepson, 1992).

Su ekosisteminde pestisitler çeşitli yollarla kendini göstermektedir. Örneğin, sulama ve drenaj kanalları içinde ve çevresinde bataklıklara doğrudan pestisit uygulanması ve suya çeşitli ilaçlar karıştırılması, yabancı otlara veya sivrisinek gibi böcekleri yok etmek için kullanılabilir. Pestisitlerin kullanıldığı yerlerden yağmur sularına, yeraltı sularına ve ırmaklara karışan çeşitli pestisitler, sucul bitki ve böceklerle zarar vermektedir (Gündüz, 1994).

5.5.2. Pestisitlerin sağlık üzerine akut etkileri

Pestisitlerin akut etkisi, deri veya mukozada tahriş, egzema ve sistemik emilime neden olabilir. Belirler belirsizdir ve nezle, soğuk algınlığı gibi hastalıklarla karıştırılabilir. İşyeri toksisitesi yüksek olan pestisitler, işyeri ölümlerinin büyük bir kısmını oluşturur. Tarımsal işçiler, diğer endüstriyel işçilerden daha risklidir. Astım, solunum yolu hastalıkları, şiddetli alerjiler ve kalp hastalıkları, pestisitler tarafından daha fazla etkilenen kişilerdir (Sharp ve ark., 1986).

5.5.3. Pestisitlerin sağlık üzerine kronik etkileri

Kronik etkiler, önceden sağlık sorunları olmadan ortaya çıkabilir. Yaşam boyu pestisitlere maruz kalan çok sayıda çalışanın uzun süreli etkilenme riskiyle karşı karşıya kaldığı söylenebilir. Bu nedenle, pestisitlere maruz kalan kişilerde doğum defektleri, nörotoksisite ve nörodavranışsal bozukluklar gibi birçok hastalık oluşmaktadır.

- **Kanser:** Mesleki ve çevresel olarak pestisitlere maruz kalan insanlarda kanser riski artmıştır. Bu nedenle, kan, karaciğer, testis ve akciğer kanserine yakalanma riski istatistiksel olarak önemli ölçüde artışa sebep olmaktadır (Moses, 1989).
- **Doğum Defektleri:** Gebeliğin sorunu, gebeliğin ilk üç ayında pestisitlere mesleki olarak maruz kalmanın bir sonucu olarak artmaktadır. Pestisit embriyotoksitesi veya fetotoksitesi bunun nedeni olabilir (Rita ve ark., 1987).
- **Nörotoksite:** Sinir hastalığı, uzun ve geniş çaplı lifleri tutan bazı organik fosforlu pestisitlerden kaynaklanabilir. Bu durum, sinir liflerinin etrafını saran miyelin tabakasının kaybına bağlı olarak kasların zayıflaması veya alt ekstremitelerin felci ile sonuçlanabilir (Sharp ve ark., 1986).
- **Nörodavranışsal Bozukluklar:** Organik fosforlu pestisitlerle uzun süre çalışan birçok insan, ruhsal ve psikolojik sorunlara neden olan organik fosforlu pestisitlere maruz kalmıştır. Düşük pestisit dozları, zihinsel hastaların psikoz semptomlarında önemli bir artışa yol açtı. Bununla ilgili araştırmalar, ağır psikolojik bozuklukların görüldüğü sonucuna varmıştır. Zehirlenen kişilerde bellek, psikolojik durum ve düşünme yeteneği önemli ölçüde azalmıştır (Sharp ve ark., 1986).

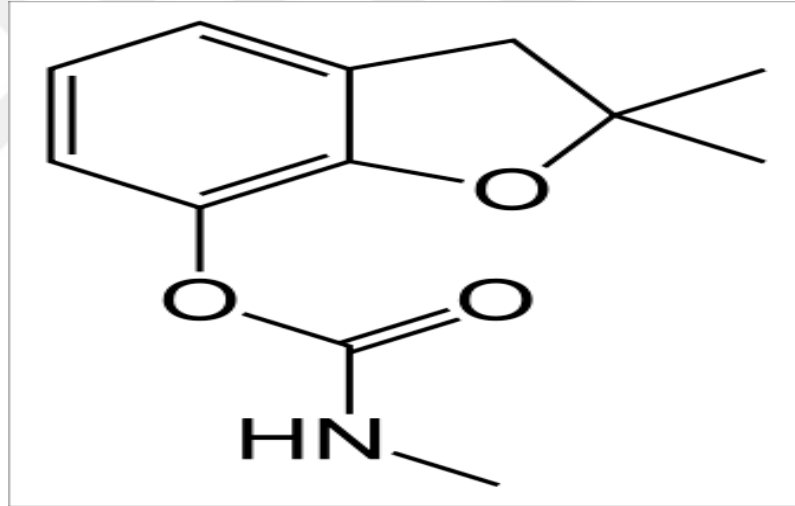
5.5.4. Pestisit kalıntı sorunu ve nedenleri

Üreticiler ve tüketiciler, ülkemizde yetiştirilen tarımsal ürünlerdeki pestisit kalıntı sorununu çözmek için yeterince eğitilmemişlerdir. Kalıntı sorununa çözüm getirebilmek için sorunun kaynağı bilinmelidir. Aşırı doz kullanımı, amaç dışı pestisit kullanımı, ilaçlama ve hasat tarihlerine uymama ve ilaçlama aletlerinin yetersiz olması, ilaçlama kalıntılarının meydana gelmesine neden olabilir. İlaçlama aletlerindeki yetersizlik, eğitim ve denetim çalışmaları ile çözülebilirken, ilaçlama aletlerindeki yetersizlik, yeni ilaçlama tekniklerinin ülkemize tanıtılması ve bu konuda yapılacak ülkemize kazandırılması ile çözümlenebilir (Duru, 2002).

5.6. Karbofuran

Karabamat grubunda yer alan pestisit, böcek ilacı olarak kullanılır ve beyaz renkli, kristal bir formda ve benzersiz bir kokusu vardır. Mısır, soya fasülyesi ve patates gibi tarla ürünlerinde böcekleri kontrol etmek için kullanılır. İnsanlar için en yüksek akut toksisiteden birine sahiptir. Bu, diğer insektisitler arasında en yüksek akut toksisite sahiptir (Regulation, 1991; Lu, 2011). Bazı ülkelerde yasalarla engellenmiştir. Şekil 5.1, karbonfuran (CF) kimyasal yapısını göstermektedir (Fan ve Alexeeff, 2000).

$C_{12}H_{15}NO_3$ karbofuranın kimyasal bileşenidir. Karbofuran çok zehirli, kokusuz olup, molekül ağırlığı 221,3 g/mol , erime noktası 153-154 °C , 20 °C’de suda çözünürlüğü 320 ppm, ve yoğunluğu 1,18 g/cm³tür. Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC), metilkarbamat'ı 2,2-dimetil-2,3-dihidro-1-enzofuran-7-il olarak tanımlanmıştır.



Şekil 5.1. Karbofuran (CF) pestisitinin formülünün açık gösterimi (Fan ve Alexeeff, 2000)

6. ADSORPSİYON

6.1. Adsorpsiyonun Temel Tanımı

Adsorpsiyon, genellikle bir sıvı veya gaz maddenin bir katı yüzeyle etkileşime girdiği fizikokimyasal bir olaydır. Yüzeyde adsorbe olan maddeye "adsorbat" denirken, adsorpsiyonun gerçekleştiği yüzeye ise "adsorbent" adı verilir (İbtisam, 2019). Adsorpsiyon, yüzey kimyasının (Surface Chemistry) en önemli alanlarından biridir ve günümüzdeki birçok endüstrinin gelişiminde kullanılır. Petrol, yağ, süt ürünleri ve boya endüstrileri, adsorpsiyonun büyümesindeki önemini gösteren iyi örneklerdir. Adsorpsiyon uygulamalarından elde edilen faydalar sadece endüstriyel alana sınırlı değildir, aynı zamanda çevresel kirlilik kontrolü, tıbbi uygulamalar ve zehirlenme durumlarının gidermesi gibi diğer önemli alanları da kapsar (El-Eid, 2021).

6.2. Adsorpsiyonun Önemi

Adsorpsiyon, eski bir teknik olmasına rağmen, günümüzde endüstriyel uygulamalarda vazgeçilmez bir öneme sahiptir. Petrol, boya ve gıda endüstrilerinde (yağlar, süt ürünleri vb.) olduğu gibi, sayısız endüstrinin adsorpsiyonu kullanması mümkündür. Adsorpsiyon işlemi, distilasyon veya absorpsiyon gibi geleneksel yöntemlerle zor veya pratik olmayan birçok ayırım işleminin gerçekleştirilmesinde kullanılır. Ayrıca, adsorpsiyonun yaygın olarak bilinen uygulamalarından biri, suyun işlenmesi ve arıtılmasıdır. Özellikle endüstriyel işlemlerden kaynaklanan ve atık suyunun, çevre ve toplum üzerinde büyük toksik etkiye sahip kirleticilerden arındırılması ve renk, tat ve koku gibi kirlilik kaynaklı etkilerin giderilmesi amacıyla adsorpsiyon süreci kullanılır (El-Eid, 2021).

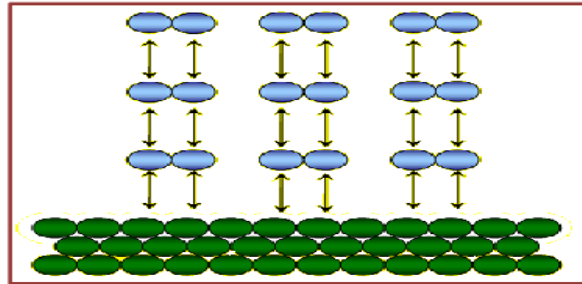
6.3. Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon, adsorban maddenin parçacıklarını veya atomlarını adsorpsiyon yüzeyine bağlayan kuvvetlerin türüne ve doğasına bağlı olarak sınıflandırılır. Bu kuvvetler, adsorban madde ve adsorpsiyon yüzeyinin elektronik aktivitesi ve doygunluk durumu gibi faktörlere bağlı olarak oluşur. Bu nedenle, adsorpsiyon iki türde sınıflandırılabilir.

6.3.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon doğal adsorpsiyon veya Van der Waals adsorpsiyonu olarak da bilinir. Bu, adsorpsiyon yüzeyi ile adsorpsiyon yapılacak moleküller veya iyonlar arasında doğal çekim kuvvetleridir. Adsorban yüzeyi, atomlarının bağlandığı ve adsorpsiyon yüzeyinde kısmi moleküler tabakaların oluştuğu bağlar sayesinde pasif hale gelir (İbtisam, 2019).

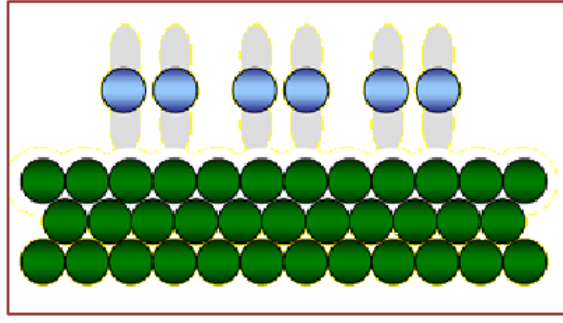
Fiziksel adsorpsiyonda, adsorban maddenin yüzeyine adsorbe olan moleküllerin fraksiyonları veya atomları, Van der Waals kuvvetleri ve elektrostatik polarizasyon kuvvetleri tarafından tutulurlar. Ayrıca, iyonik yapılarla çift kutuplu ve dört kutuplu olmayan adsorpsiyon reaksiyonları da dahildir. Fiziksel adsorpsiyon, moleküler yapıyı değiştirmeden gerçekleşir ve basınç düşmesi veya katı fazda sıcaklık artışı gibi kolaylıkla tersine çevrilebilir (Bilal, 2017). Bu tür adsorpsiyon genellikle polar olmayan sistemlerde meydana gelir ve normal koşullarda ve düşük sıcaklıklarda yüksek verimlilikle gerçekleşir. Bu nedenle, aktivasyon enerjisi düşüktür (Babaa, 2004).



Şekil 6.1. Fiziksel adsorpsiyon işlemi (Babaa, 2004)

6.3.2. Kimyasal adsorpsiyon

Bu tür adsorpsiyon, elektronik olarak doyurulmamış aktif yüzeylerde meydana gelir. Bu yüzeyler, yüzeye adsorbe olan atomlar, moleküller veya iyonlarla bağlar oluşturma eğilimindedir. Kimyasal reaksiyonlar, katı yüzeylerde kimyasal bileşiklerin oluşmasına yol açar. Bu tür adsorpsiyon, adsorban ve adsorbe edilen madde arasında elektron alışverişi veya paylaşımını içerebilir. Bazı durumlarda, elektronların tamamen transferi gerçekleşir; yani atom yüzeyine elektronlarını kaybeder ve pozitif bir iyon haline gelir veya adsorban yüzeyi elektronlarını adsorbe eden maddeye kaybeder ve pozitif bir iyon haline gelir. Bu durumda, büyük bir aktivasyon enerjisi gereklidir (Babaa, 2004).



Şekil 6.2. Kimyasal adsorpsiyon işlemi (Babaa, 2004)

6.3.3. Fiziksel ile kimyasal adsorpsiyon arasındaki karşılaştırma

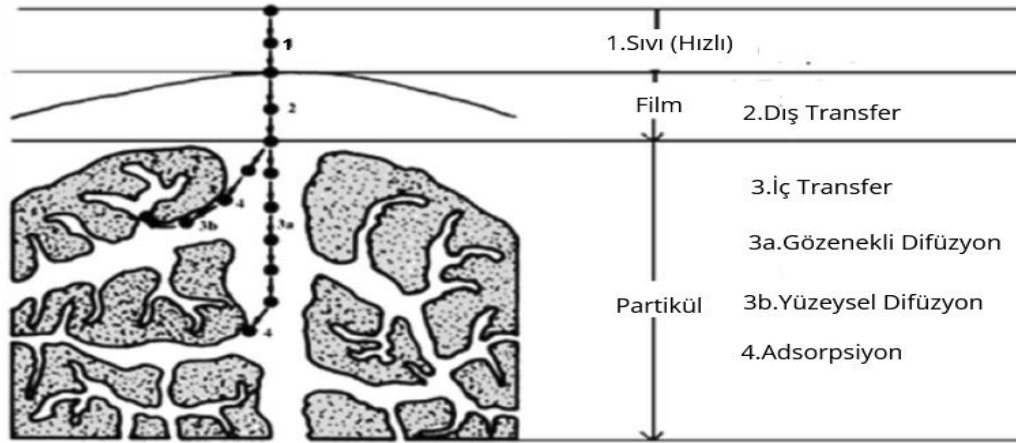
Çizelge 6.1’de fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki temel farklardan bahsedilmiştir (Babaa, 2004).

Çizelge 6.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması (Babaa, 2004)

Özellikler	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Bağlantı Türleri	Van der Waals bağlar	Kimyasal bağlar
Çalışma Sıcaklığı	Adsorbanın kaynama noktasına kıyasla nispeten zayıf	Adsorbanın kaynama noktasına kıyasla çok yüksek
Kinetik	Hızlı ve sıcaklıktan bağımsız	Çok yavaş
Aktivasyon Enerjisi	Aktivasyona ihtiyaç duymaz	Etkinleştirilmesi gerekiyor
Adsorpsiyon Isısı	10 kcal/mol'den az zayıf	10 kcal/mol'den büyük
Uygulanan Enerji	Zayıf	Çok Yüksek
Yapılandırma Türü	Tek ve çok katmanlı konfigürasyon	Tek katmanlı konfigürasyon

6.4. Adsorpsiyon Mekanizması

Adsorpsiyon, adsorban moleküllerinin adsorban yüzeyi ile etkileşime girdiği bir yüzey olgusudur. Organik veya inorganik moleküllerinde bulunabilen farklı alanlara sahip adsorbanlar katıyla etkileşime girmesi muhtemeldir (Chaouch N., 2014).



Şekil 6.3. Adsorban üzerinde adsorpsiyon sırasında adsorbanın var olduğu alanlar (Chaouch N., 2014)

Adsorpsiyon işleminden önce, adsorban maddesi dört aşamadan geçer şekil 6.3'e göre :

1. Adsorbatın, dış sıvı fazından adsorbanın alanına difüzyonu.
2. Adsorbat parçacıkları için dış difüzyon (sıvı bandından parçacık yüzeyine adsorbatın geçişi).
3. Adsorbatın iç difüzyonu, yani adsorbatın parçacık yüzeyinin gözenekli yapısında aktif sitelere doğru hareket etmesi.
4. Aktif bölgelerle temas halinde adsorpsiyon reaksiyonu; Bir kez absorbe edildiğinde molekülün hareketsiz olduğu kabul edilir (Chaouch N., 2014).

6.5. Adsorbanlar

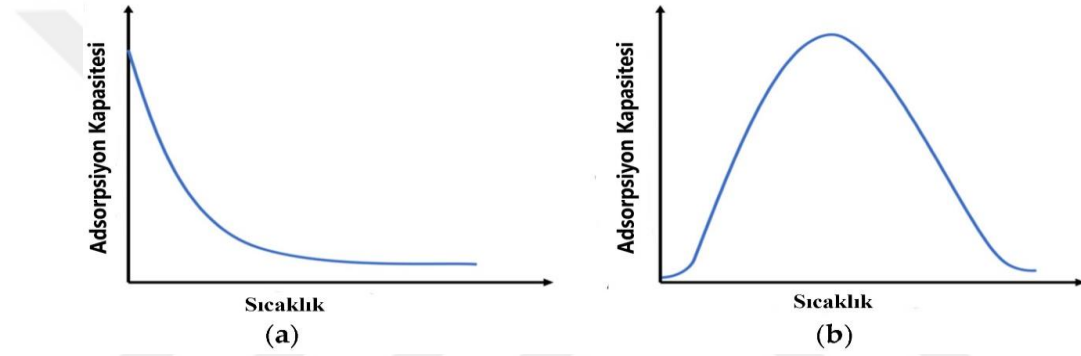
Genel olarak, adsorbentler karışımın bileşenlerini, karışımındaki moleküllerin doğasına göre değişen yoğunluktaki bağlar yoluyla tutmalarına veya daha az tutmalarına izin verir. Bu nedenle, tüm katı maddeler adsorbenttir. (IUPAC) sınıflandırmasına göre en yaygın endüstriyel adsorbentler şunlardır: aktif karbon, zeolit, silika jel, kil ve aktif alüminyum (Trifi, 2012).

6.6. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Bir bütün olarak, adsorpsiyon sürecinin başarısı, pH'ın, sıfır yük noktası (pH_{PZC}) potansiyelindeki pH'ın, adsorbat derişiminin, sıcaklığın, basıncın ve yüzey alanının yanı sıra diğer önemli faktörlerin bir sonucudur (Patterson, 2009).

6.6.1. Sıcaklık

Adsorpsiyon sürecini etkileyen önemli bir faktördür. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon yükselir ve sıcaklık düştüğünde azalır. Bununla birlikte, adsorpsiyon ekzotermik bir süreçtir ve sıcaklık düşerken adsorpsiyonun boyutu artacaktır. Sıcaklık, kesikli adsorpsiyon sürecinde adsorbatın özelliklerini, stabilitesini ve adsorbat-adsorban etkileşimini değiştirir. Sıcaklık arttıkça çözeltinin viskozitesi azalır, bu da kirleticilerin çözeltiden maddenin yüzeyine ulaşmasına yardımcı olur. Şekil 6.4, Le Chatelier prensibini kullanarak hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyon için adsorpsiyonun büyüklüğünü açıklamak için kullanılan sıcaklığı göstermektedir (Zou vd., 2021).



Şekil 6.4. a) Fiziksel adsorpsiyon üzerindeki sıcaklık etkisi , b) kimyasal adsorpsiyon üzerindeki sıcaklık etkisi (Aktar, 2021)

6.6.2. pH

Kirleticiler ve adsorbanların adsorbat giderimini etkileyen en önemli parametrelerden biri pH'dır. pH, adsorbanın aktif bölgesindeki hidrojen iyonlarının (H^+) ve hidroksit iyonlarının (OH^-) etkileşimi nedeniyle, adsorbatın iyonlaşması ve yüzey yapısı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir (Patterson, 2009).

6.6.3. pH_{PZC}

Sıfır yük Noktası potansiyelindeki pH, adsorpsiyon sürecini etkileyen diğer önemli bir faktördür. Adsorban yüzey yükü, bu durumda adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılmasına yardımcı olmak için önemli bir rol oynar. pH_{PZC} olarak bilinen pH değeri, adsorbanın yüzey yükünün sıfıra eşit olduğu pH değeridir. Bu durumda, sıfır yük noktasının altında malzeme yüzeyi pozitif ve negatif yüklü kirleticiler adsorbe

edilir. Elektrostatik çekim, zıt yüklü adsorban türleri arasındaki adsorpsiyon oranını artırarak adsorpsiyon verimliliğini artırır. pH_{PZC} 'yi belirlemek için iki yöntem kullanılır, Kütle ve daldırma teknikleri (Aktar, 2021).

6.6.4. Yüzey alanı

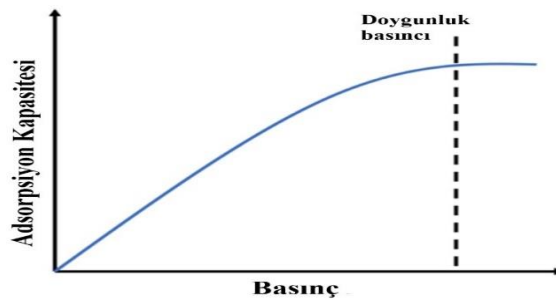
Genel adsorpsiyon süreci yüzey alanına büyük ölçüde bağlıdır. Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğu için, daha küçük partiküller tarafından daha büyük partiküllere kıyasla daha iyi adsorpsiyon gerçekleştiği için yüzey alanı önemlidir. Sonuç olarak, büyük parçacıkların daha küçük parçacıklara ayrılması, yüzey alanlarının adsorpsiyon için genişlemesini sağlayacaktır (Anastopoulos ve ark., 2020).

6.6.5. Adsorban miktarı

Adsorpsiyon gerçekleşmesi için aktif bir alan gerektirdiğinden, daha yüksek bir adsorban miktarı kirleticileri uzaklaştırmada daha etkili olacaktır (Eldridge, 2000). Daha yüksek adsorban miktarı daha fazla aktif bölge oluşturmaya rağmen, işlemde doymamış bölgeler de mevcuttur, bu nedenle dolaylı olarak bir adsorbanın birim kütlesi başına toplam kirletici alımını (q_e) azaltacaktır (Sahyoun ve ark., 2019).

6.6.6. Basınç

Basınç prensibini içeren adsorpsiyon izotermi, adsorban doymun hale gelene kadar adsorpsiyon sürecini daha fazla yoğunlaştıracaktır. Ancak, adsorpsiyon denge seviyesine ulaştığında, proses üzerine ne kadar basınç uygulanırsa uygulansın, basınç artık adsorpsiyon sürecini daha etkili hale getirmede önemli bir rol oynamayacaktır (Patterson, 2009). Şekil 6.5, basınç grafiği adsorpsiyon kapasitesinin bir fonksiyonu olarak göstermektedir.



Şekil 6.5. Adsorpsiyon sürecinde basıncın etkisine dayanarak adsorpsiyon kapasitesi (Aktar, 2021)

Çizelge 6.2. Adsorpsiyon prosesinin performansını etkileyen faktörler (Aktar, 2021)

Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	Adsorpsiyon Prosesine Etkisi
pH	Adsorbanın aktif bölgesi, hidrojen iyonlarının (H^+) ve hidroksit iyonlarının (OH^-) varlığı nedeniyle reaksiyona girer. Bu reaksiyon, pH değerine bağlıdır.
pH_{Pzc}	Adsorbanın sıfır yük noktasının altında pozitif olduğu varsayıldığında, negatif yüklü kirleticilerin adsorbe edilmesi mümkündür.
Sıcaklık	Kirleticilerin çözüldüğü maddenin yüzeyine ulaşmasına yardımcı olmak için gerekir, ayrıca sıcaklığın yükselmesi viskoziteyi azaltır.
Adsorban miktarı	Kirleticilerin uzaklaştırılmasında etkindir, ancak çok fazla miktarı, kirleticilerin toplam adsorpsiyon kapasitesini (q_e) azaltacaktır. Bununla birlikte, aktif adsorpsiyon sitelerinin artırılması daha etkili olacaktır.
Basınç	Basınç, adsorpsiyon denge seviyesine ulaştığında adsorpsiyon sürecini etkilemeye başlar.
Yüzey alanı	Daha büyük partiküllere kıyasla daha küçük partiküller daha geniş bir yüzey alanına sahiptir, bu da daha fazla adsorpsiyona izin verir.

6.7. Adsorpsiyon İzotermi

Sıvı fazda çözünür maddelerin yüzeye veya katı adsorbanın kütlesine aktarılması adsorpsiyon işlemi olarak bilinir. Adsorpsiyon dengesinin analizi, en iyi adsorpsiyon proseslerinin geliştirilmesi için gereklidir (Guo & Wang, 2019). Adsorpsiyon prosesi araştırmalarında en yaygın değerlendirme, adsorpsiyon denge verilerinin izoterm modelleri ile karşılaştırıldığında uygunluğunun tespiti. Literatür, adsorbat ve adsorban arasındaki denge ilişkisini tanımlamak için çok sayıda ifade kullanır. Bu denge ifadeleri izoterm olarak bilinir ve sabit bir sıcaklıkta adsorbe edilen çözünür madde miktarını ölçerler. İzoterm profilleri oluşturmak için deneysel veriler kullanılır, bu da bir adsorpsiyon prosesini belirlemek için bir model seçmek için kullanılır.

Adsorpsiyon prosesinin dengesini göstermek için en iyi izoterm modeli seçilir. Literatürde en yaygın olarak kullanılan izoterm modelleri Langmuir, Freundlich ve BET izotermi gibi izotermiyle değerlendirilmektedir.

Adsorplanacak madde miktarı, bir adsorbanın en önemli özelliklerinden biridir (Ashok, 2016). Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta birim adsorbanın adsorplanan miktarı ile çözelti derişimi veya basıncı arasındaki dengeyi ifade eder. Adsorpsiyon, bir denge süreci olduğundan, çözeltide kalan madde derişimi ve adsorban yüzeyinde biriken madde derişimi arasında denge sağlanana kadar devam eder. Bir adsorbanın ne kadar iyi adsorbe edebileceğini ve ideal adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için adsorpsiyon izotermi çok önemlidir (Musah ve ark., 2021).

6.7.1. Langmuir izotermi

1916 yılında Amerikalı kimyager Irving Langmuir tarafından oluşturulan Langmuir modeli, çeşitli lokalize adsorpsiyon bölgelerinde tek tabakalı sorpsiyonu açıklar. Bu, yüzeylerin düzleminde adsorbatın transmigrasyonunun olmadığını gösterir ve sorbentin yüzeyine tek bir tabaka soğurulmasının tekdüze enerjilerini varsayar. Katılar üzerindeki gaz adsorpsiyonunu tanımlamak için, gaz teorisine dayanan Langmuir denklemi yaygın olarak kullanılır (Ehiomogue ve ark., 2021). Çok sayıda sistemin denge adsorpsiyon davranışını değerlendirmek ve katı yüzeylerinin toplam yüzey alanını hesaplamak için Langmuir izotermi etkili bir şekilde kullanılmaktadır (Fil, 2007).

Teorik olarak, Langmuir izoterm denklemi ilk adsorpsiyon izotermidir. Langmuir izoterm modeli, daha sonra önerilen adsorpsiyon izoterm denklemlerinin çoğunun oluşturulmasında kullanılmıştır ve çok çeşitli deneysel sonuçlar için uygundur. Sonuç olarak, Langmuir denklemi hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyon teorilerinde hayati önem taşımaktadır. Bu adsorpsiyon izotermi, Langmuir tarafından belirli varsayımlara dayanarak türetilmiştir. Aşağıda, bu varsayımlardan en önemlileri sıralanmıştır.

1. Adsorbatlar (atomlar, moleküller veya iyonlar) aktif bölgelere kesin olarak lokalize edilmiş yerlerde bağlanır;
2. Her sitede yalnızca bir adsorbe edilmiş madde vardır;

3. Adsorbanlar (atomlar, moleküller veya iyonlar) yalnızca bir adsorbe edilmiş madde içerir. Adsorbe edilen maddenin enerji düzeyi yüzeyin her yerinde aynıdır. Lokalize model olarak da bilinen Langmuir modeli, yüzeyin homojen ve pürüzsüz olduğunu ve adsorbe edilen taraf arasındaki yanıl etkileşimlerin ihmal edilebilir düzeyde olduğunu iddia ediyor (Ehiomogue ve ark., 2021).

Langmuir adsorpsiyon izotermi Eşitlik 6.1 ile gösterilir:

$$q_e = \frac{m}{x} = \frac{q_{max} b * C_e}{1 + b * C_e} \quad (6.1)$$

Burada,

m: Adsorban kütlesi (g/L),

C_e: Çözününin denge derişimi (mg/L),

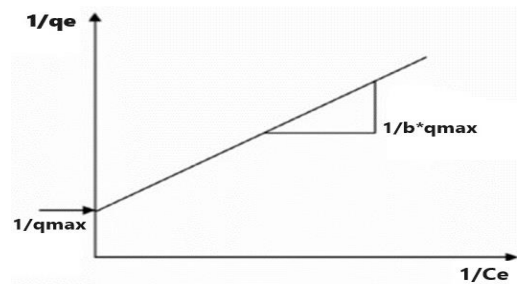
b: Adsorpsiyon enerjisini gösteren Langmuir sabiti (L/mg),

q_{max}: adsorbanın birim kütlesini tamamen doyurmaya yetecek miktarda adsorbat madde (mg/g).

Aşağıdaki ifade Langmuir izotermin lineer edilmiş halidir:

$$\frac{1}{q_e} = \left(\left(\frac{1}{b * q_{max}} \right) * \frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{q_{max}} \quad (6.2)$$

Şekil 6.6' de ise bu ifadenin grafiksel hali görölmektedir. 1/C_e' ye karşı 1 / q_e değeri grafiğe geçirilerek, grafik yardımıyla q_{max} ve b sabitleri bulunur. 1/q_{max} grafikteki kesme noktasından, 1/b*q_{max} ise doğrunun x eksenini doğrunun eğiminden hesaplanır.



Şekil 6.6. Langmuir adsorpsiyon izoterminin lineer şekli (Ehiomogue ve ark., 2021)

Langmuir izoterminin temel özelliklerini değerlendirmek ve ayırma faktörü veya denge parametresi olarak adlandırılan R_L boyutsuz faktörü Eşitlik (6.3) kullanarak adsorpsiyon sisteminin istemli ve istemli olmayan olduğunu hesaplamak mümkündür (Çizelge 6.3). $R_L > 1$ ise, rekabetçi olmayan bir adsorpsiyon sistemi için adsorpsiyon izotermi uygun değildir; $R_L = 1$ ise, doğrusal bir izotermdir; $0 < R_L < 1$ ise, izoterm modeli uygundur veya $R_L = 0$ ise, izoterm tersinmezdir (Baytar ve ark., 2018).

$$R_L = \frac{1}{1 + b * C_0} \quad (6.3)$$

Burada,

R_L : Boyutsuz Faktörü,

C_0 : Başlangıç derişimi (mg/L),

b : Adsorpsiyon enerjisini gösteren Langmuir sabiti (L/mg),

6.7.2. Freundlich izotermi

Çok katmanlı adsorpsiyonda ve dengeye dayalı farklı enerjilere sahip heterojen yüzeylerde ve aktif bölgelerde meydana gelen adsorpsiyon süreçlerini tanımlamak için Freundlich izotermi kullanılır. Freundlich izotermi, tersinmez ve ideal olmayan adsorpsiyon için bilinen en eski korelasyonlardan biridir (Şeker, 2007). Freundlich, bir adsorbanın yüzeyindeki adsorbe etme alanının heterojen olduğunu savunur. Bu ampirik ilişkiye göre, adsorban yüzeyinde afinite (bağlanma) ve adsorpsiyon ısısı eşit olarak dağılmaz. Bu izoterm, tek katmanlı adsorpsiyon yerine çok katmanlı adsorpsiyon için kullanılabilir. Freundlich, sulu adsorpsiyon süreçlerini açıklamak için aşağıdaki denklemi türetmiştir.

$$q_e = (K_F) * (C_e)^{\frac{1}{n}} \quad (6.4)$$

Burada;

C_e : Adsorpsiyondan sonra çözeltide bulunan maddenin miktarı (mg/l)

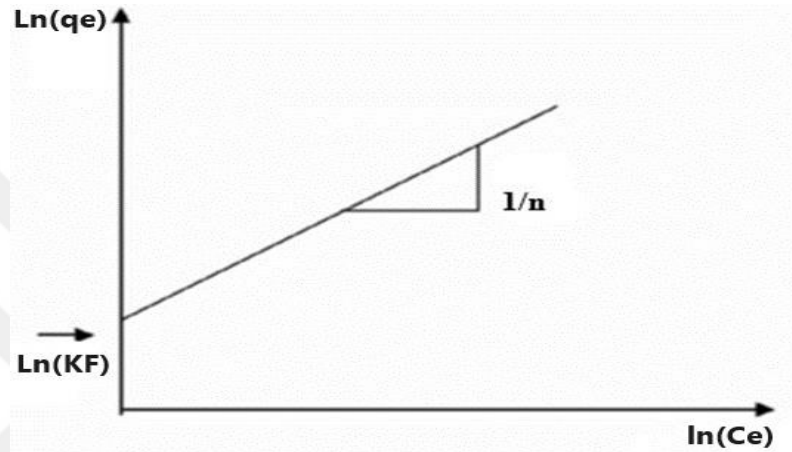
q_e : Birim adsorban üzerinde adsorbe edilen maddenin miktarı (mg/g)

K_F : Freundlich Sabiti (mg/g)(L/mg)^{1/n}

1/n: Yüzey heterojenliğini gösteren bir sabit

Adsorbat madde ve adsorban, F ve n sıcaklığa bağlı sabitlerdir. Eşitlik 6.5, Freundlich bağıntısının lineer edilmiş şeklini gösterir. Bir doğru dekleme olan Freundlich eşitliğinin $\ln(C_e)$ eğimi $1/n$ ve kesim noktası $\ln(K_F)$ dir (Hutson ve Yang, 1997). $1/n$ değerleri, izoterm tipinin tersinmez ($1/n = 0$), uygun ($0 < 1/n < 1$), olumsuz ($1/n > 1$) olduğunu göstermektedir.

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} * (\ln(C_e)) \quad (6.5)$$



Şekil 6.7. Freundlich adsorpsiyon izotermine lineer şekli (Şeker, 2007)

6.7.3. BET izotermi

Katı bir nesnenin dış yüzey alanı, en iyi gözeneklere atfedilebilen alanı ifade eder. Gaz adsorpsiyonu, partikül ölçümü ve karakterizasyonu için birçok klasik modelin gözenekliliği dikkate almadığı için önemli bir avantaj sağlar. Fiziksel adsorpsiyon tipik olarak zayıf ve tersinirdir, bu nedenle katı soğutulmalı ve yüzey alanının tahmin edilebileceği tek tabakalı kapsama alanını bulmak için uygun bir teknik kullanılmalıdır. Kapsanan alan, tek tabakayı oluşturmak için kullanılan gaz veya buhar miktarı ve moleküllerin boyutları ve sayısı kullanılarak bulunabilir (Naderi, 2015).

Katı bir yüzeye gaz adsorpsiyonu için BET yöntemi, izotermine tamamını veya bir kısmını dikkate alan çok sayıda yöntemden biridir. Aşağıdaki BET denklemi, çeşitli fizikokimyasal alanlardaki tek katmanlı ve spesifik alan değerlerini belirlemek için en yaygın yöntemdir.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C_{BET}} + \frac{C - 1}{V_m C_{BET}} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (6.6)$$

Bu durumda, V adsorbe edilmiş moleküllerin hacmidir, V_m tek tabakalı hacimdir, C_{BET} BET sabitidir ve (P/P_0) bağıl basınçtır (Naderi, 2015).

6.8. Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi

Zamanın adsorpsiyon üzerindeki etkisi, adsorbatların adsorbanlar üzerindeki kinetik davranışını inceler. Adsorpsiyon verilerinin analizi için uygun modellerin seçimi, geniş kinetik model çeşitliliği nedeniyle oldukça zordur. Adsorpsiyon sistemlerinin reaksiyon derecelerini belirlemek için çok sayıda kinetik model kullanılır. Yalancı birinci dereceden kinetik model, yalancı ikinci dereceden kinetik model ve partikül içi difüzyon modeli en yaygın olarak kullanılan modellerdir. Adsorpsiyon hızını etkileyen basamakların araştırılması çok önemlidir (Largitte ve Pasquier, 2016).

Adsorpsiyon kinetiği, adsorbe edilmiş türler ile akışkan serbest fazı arasındaki ilişkiyi açıklayan termodinamik bir yaklaşımdır. Adsorpsiyon hızı, birim zamanda yüzeye çarpan parçacık sayısına ve asıl parçacığın substrata gerçekten yapışma olasılığı olan yapışma katsayısına bağlıdır (Lüth, 2010).

Adsorpsiyonun kinetik analizi, adsorpsiyonun tamamlanması için gereken ikamet süresini belirleyen çözücü alım hızını belirleyebilir. Kinetik bilgiler ayrıca bir adsorpsiyon cihazının ölçeğini de verebilir. Genel olarak, adsorpsiyon kinetiği, sabit yatak veya herhangi bir akış-through sisteminin performansını belirlemek için temel oluşturur (Qiu, 2009).

6.8.1. Yalancı birinci dereceden kinetik model

Yalancı birinci dereceden kinetik model, adsorbanların adsorpsiyon bölgelerinin doluluk oranı ile boş bölgelerin sayısı arasındaki ilişkiyi açıklar. Lagergren, birinci dereceden bir reaksiyon denkleminin kinetik modelini geliştirmiştir. Genel olarak, yalancı birinci dereceden kinetik model aşağıdaki gibi gösterilir:

$$\frac{dq_t}{dt} = (k_1) * (q_e - q_t) \quad (6.7)$$

Burada,

q_e : denge anında adsorbanın gramı başına adsorbat madde miktarı (mg/g),

q_t : herhangi bir t anında adsorbanın gramı başına adsorbat madde miktarı (mg/g),

k_1 : Hız Sabiti (dak^{-1}),

t : Temas Süresidir.

(6.7) eşitliğinin integrali, $t=0$ ila $t=t$ ve $q_t=0$ ila $q_t=q_e$ sınır koşullarıyla alındığında birinci derece Lagergren eşitliğine dönüşür. Hız sabiti k_1 , t'ye karşı çizilen grafiğin eğiminden ve teorik q_e değeri grafiğin kesim noktasından bulunur (Bozkan, 2012).

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}(q_e) - \frac{k_1 * t}{2,303} \quad (6.8)$$

6.8.2. Yalancı ikinci dereceden kinetik model

Ho'nun 1995'te yarattığı yalancı ikinci dereceden hız denklemi, adsorbanın adsorpsiyon kapasitesinin zamana bağımlılığını ifade eder. Denge adsorpsiyonu, bir adsorbanın yüzeyine adsorbe edilen adsorbat miktarına ve dengede adsorbe edilen adsorbat miktarına bağlıdır (Ho ve ark., 1996). Bu model, adsorpsiyon kapasitesinin değerlendirilmesini kolaylaştırır ve adsorpsiyon işleminin sırasını tahmin eder (Wankasi, 2013). İkinci dereceden yalancı reaksiyon hız eşitliği:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 * q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6.9)$$

Burada,

q_e : denge anında adsorbanın gramı başına adsorbat madde miktarı (mg/g),

q_t : herhangi bir t anında adsorbanın gramı başına adsorbat madde miktarı (mg/g),

k_2 : yalancı ikinci derece kinetik model hız sabitidir (g/mg.dk).

İlk adsorpsiyon hızı ise $h = k_2 \times q_e^2$ 'dir. Hız sabiti k_2 ve teorik q_e değerleri, t/q_t grafiğinin t'ye karşı çizilen kesişim noktasından ve eğiminden bulunur.

6.8.3. Partikül içi difüzyon modeli

Webber-Morris, çoğu adsorpsiyon sürecinde adsorbatların alımının zaman karekökü ($t^{1/2}$) ile orantılı olduğunu keşfetti (Hamissa ve ark., 2014). Partikül içi difüzyon hız modeli, kademeli denge sistemlerinde meydana gelen hız değişimini tanımlamak için geliştirilmiştir. Lazaridi ve Asouhidou'ya (2003) göre, bu model, partikül içi difüzyon katsayılarını ve etkili adsorpsiyon mekanizmalarını belirlemek için geliştirilmiştir. Partikül içi difüzyon modeli eşitliği eşitlik (6.10)'da verilmiştir.

$$q_t = k_i * t^{\frac{1}{2}} + C \quad (6.10)$$

Burada,

k_i : partikül içi difüzyon hız sabiti ($\text{mg/g.dk}^{1/2}$),

C : adsorbat ve adsorban arasında oluşan tabakanın kalınlığını ölçen sabittir.

Hız sabiti, q_t 'nin $t^{1/2}$ 'ye karşı grafiğin eğiminden bulunur, kesişim değeri ise C 'dir.

6.9. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon, sıcaklığa bağlı bir süreç olduğu için, bu süreçlerin termodinamik parametrelerini kolayca değerlendirmek mümkündür. Adsorpsiyon deneylerinin fizibilitesini belirlemek ve bu tür süreçlerin kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmediğini belirlemek için termodinamik unsurlar çok önemlidir. Termodinamik çalışmalar, ekzotermik veya endotermik kesikli adsorpsiyon işleminin özelliklerini tahmin etmeye yardımcı olur ve uygun sıcaklıktaki kesikli adsorpsiyon sürecini önerir. Gibbs serbest enerjisinin (G°) negatif değerleri, adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Entalpi (ΔH°), ister ekzotermik ister endotermik olsun, faz ilkesini temsil eder. Koçer (2013), Eşitlik (6.11) 'ye göre prosesin standart molar Gibbs serbest enerjisi bulunur.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (6.11)$$

Burada,

ΔG° : Gibbs Serbest Enerji Miktarındaki Değişim (kJ/mol)

ΔH° : Entalpi Miktarındaki Değişimi (kJ/mol)

ΔS° : Entropi Miktarındaki Değişimi (kJ/mol.K)

T : Mutlak Sıcaklık (Kelvin)

R : İdeal Gaz Sabiti (8,314 J/mol.K)

Belirli bir sıcaklıkta gerçekleştirilen adsorpsiyon sürecinin Gibbs Serbest Enerjisini elde etmek için:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (6.12)$$

Adsorpsiyon Gibbs serbest enerjisi, Eşitlik 6.13 yardımıyla K_c Denklem 6.12'te yerine konur ise (Balcı, 2007).

$$K_c = \frac{q_e}{C_e} \quad (6.13)$$

Burada,

K_c : Denge sabiti

q_e : Birim adsorban üzerinde adsorbat madde miktarı(mg/g)

C_e : adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin miktarı(mg/L)

$\ln(K_c)$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle (Van't Hoff), doğrunun eğimi ΔH° ve kesişim noktası ΔS° 'a eşit olacaktır (Tok, 2009).

$$\ln(K_c) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (6.14)$$

7. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN ALETSEL YÖNTEMLER VE KULLANILAN KİMYASALLAR MALZEMELER

7.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Aletsel Yöntemler

7.1.1. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR)

FT-IR analizi, kızılötesi radyasyona (IR) maruz kalan bir numunenin elektromanyetik radyasyon spektrumunun kızılötesi bölgesini ölçer. Bu spektrum, görünür ışıktan daha uzun bir dalga boyu ve daha düşük bir frekansa sahiptir. Genel olarak, çeşitli bileşenler arasındaki bağlantılar, ışığı farklı frekanslarda absorbe eder (Smith, 2011).

Her malzemede farklı bir atom kombinasyonu vardır, bu nedenle hiçbir bileşik tamamen aynı kızılötesi spektrum üretemez. Bu nedenle, kızılötesi spektroskopi, nitel analiz olarak bilinen her türlü malzemenin pozitif bir şekilde tanımlanmasını sağlar. Ek olarak, spektrumdaki piklerin boyutu, orada bulunan malzemenin miktarını doğrudan göstergesidir (ThermoNicoletCorporation, 2001).

FT-IR şu bilgileri sağlamaktadır:

- Bilinmeyen materyalleri ayırt edebilir.
- Bir örneğin kalitesini veya tutarlılığını kontrol edebilir.
- Karışımdaki bileşenlerin miktarını ayarlayabilir.

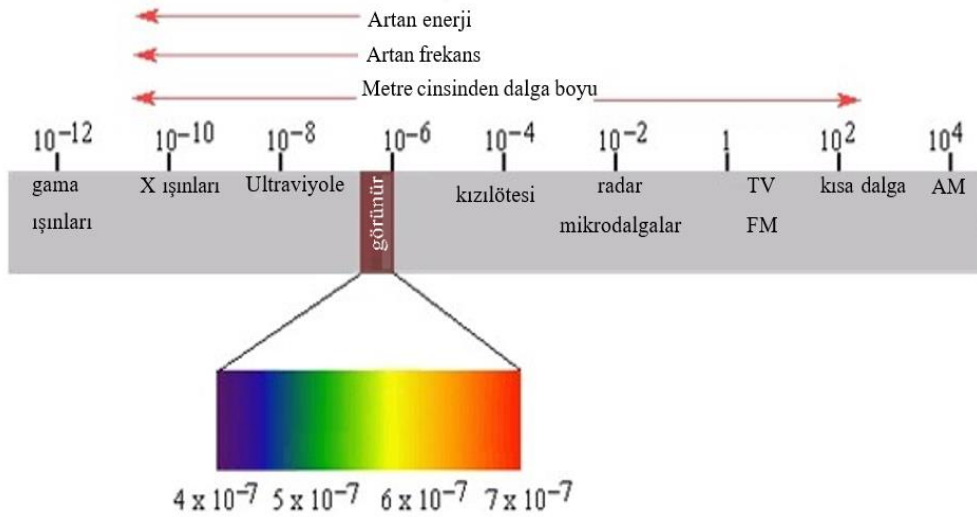
Kızılötesi spektroskopide tercih edilen yöntem Fourier Transform InfraRed'dir. FT-IR kısaltması olarak bilinir. Kızılötesi spektroskopi kullanılarak bir numuneden infrared radyasyonu geçirilir, numune Kızılötesi radyasyonu emer ve içinden geçirir (ThermoNicoletCorporation, 2001).

Numunenin moleküler parmak izini oluşturarak moleküler emilimi ve iletimi spektrumda gösterilir. Bir parmak izi gibi, iki farklı moleküler yapı aynı kızılötesi spektruma sahip değildir. Bu, kızılötesi spektroskopiyi çok çeşitli analizler için kullanmayı kolaylaştırır (Pradhan, Rajamani, Agrawal, Dash ve Samal, 2017; ThermoNicolet Corporation, 2001). Deney çalışmalarında kullanılan Thermo Scientific Nicolet iS10 FT-IR Spektrometre cihazı şekil 7.1'de gösterilmiştir.



Şekil 7.1. Deneyisel çalışmalarda kullanılan Thermo Scientific Nicolet iS10 FT-IR Spektrometre cihazı görüntüsü

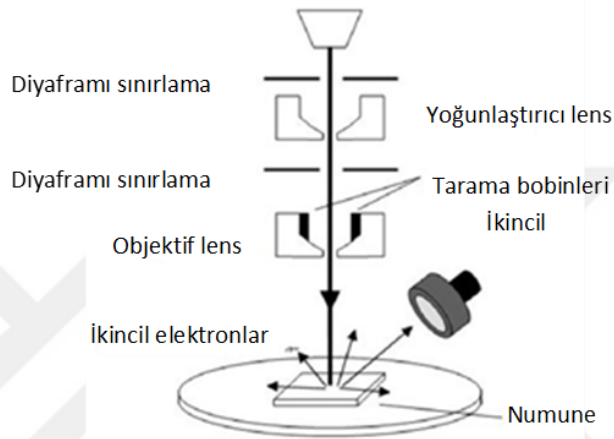
10^4 m dalga boyuna sahip radyo dalgalarından 10^{-12} m dalga boyuna sahip gama dalgalarına kadar geniş bir elektromanyetik radyasyon aralığı Şekil 7.2'de gösterilmektedir. Bu spektrum, elektromanyetik spektrumdur. 4×10^{-7} ve 7×10^{-7} m dalga boylarına sahip elektromanyetik radyasyon, elektromanyetik spektrumun yalnızca küçük bir bölümünü oluşturur (http-7).



Şekil 7.2. Elektromanyetik spektrumun görünen kısmı, tüm spektrumunsadece küçük bir kısımdır (http-7)

7.1.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron ışını kullanarak mikroyapısal görüntüler üreten bir araçtır. SEM yönteminde, numunenin yüzey alanı üzerinde birkaç kez küçük bir elektron ışını noktası (genellikle yaklaşık 1 μm) taranması gerekir. SEM, büyük ölçekli bir parçanın düzensiz yüzeyinin görsel bir görüntüsünü oluşturmak için kullanılır (Mokhtar, Hassan, Rahmat, & Samat, 2005). Şekil 7.3, SEM kurulumunun şematik diyagramını ve Şekil 7.4, JEOL JSM-5600LV SEM analiz cihazını göstermektedir.



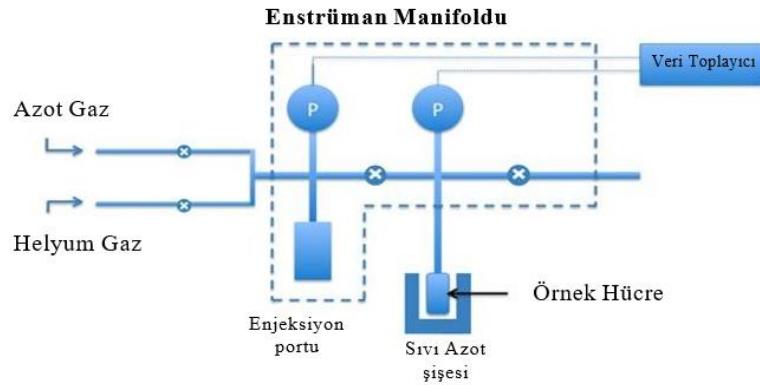
Şekil 7.3. SEM kurulumunun şematik diyagramı ([http-8](http://8))



Şekil 7.4. JEOL JSM-5600LV SEM analiz cihazı

7.1.3. BET (Brunauer, Emmett, Teller) Yüzey alanı ve gözenek boyutu analiz cihazı

Stephen Brunauer, Paul Emmett ve Edward Teller, 1938'de BET teorisini geliştirilmişlerdir. Her araştırmacıların soyadının ilk harfi bu teoriyi adlandırmak için kullanılmıştır. Degazing yapılacak örnekler cam hücrelere yerleştirilir. Hücredeki boşluğu azaltmak için cam çubuklar hücre içine yerleştirilir. Örnek hücreler genellikle farklı şekillerde ve 6, 9 ve 12 mm boyutlarındadır. 6 mm hücreler genellikle ince tozlar için kullanılır; 9 mm hücreler daha büyük partiküller ve küçük peletler için; ve 12 mm hücreler ise daha fazla indirgenemeyen büyük parçalar için kullanılır. Hücreler ısıtıcı mantolara yerleştirilir ve cihazın çıkış gazı portuna bağlanır. Numunenin gazı, alındıktan sonra hücre analiz portuna taşınır. Numuneyi sabit bir sıcaklıkta tutmak ve soğutmak için sıvı nitrojen dewarları kullanılır. Numunenin yüzeyi ile gaz molekülleri arasında etkileşimin ölçülebilir miktarlarda adsorpsiyon meydana gelmesi için yeterince güçlü olması için düşük bir sıcaklık muhafaza edilmelidir (sıvı N₂ gazı 77 K sıcaklıktadır). Bu durumda, numune hücresine kalibre edilmiş bir piston kullanılarak adsorbat nitrojen gazı enjekte edilir (Raja & Barron, 2019). Deneyde kullanılan BET cihazı için şematik diyagram Şekil 7.5'da gösterilmektedir. Çizelge 7.1 ve Şekil 7.6, Quantachrome NOVA Touch LX⁴ marka cihazın özellikleri görülmektedir.



Şekil 7.5. BET şematik diyagramı (Raja & Barron, 2019)



Şekil 7.6. Deneysel çalışmalarda kullanılan Quantachrome NOVA Touch LX⁴ marka cihazı görüntüsü

Çizelge 7.1. Quantachrome NOVA Touch LX⁴ özellikleri (<http-9>)

Özellikler	Yetenek
Ölçüm Türleri	BET., STSA, adsorpsiyon izotermi, desorpsiyon izotermi
Yüzey Alanı Aralığı	0,01 m ² /g olarak bilinen üst sınır yok
Gözenek Boyutu Aralığı	0,35 ıla > 400 nm (3,5 ıla > 4000 Å)
Minimum Gözenek Hacmi (Sıvı)	2,2 x 10 ⁻⁶ ml/g
Minimum Gözenek Hacmi (STP)	0,0001 cc/g

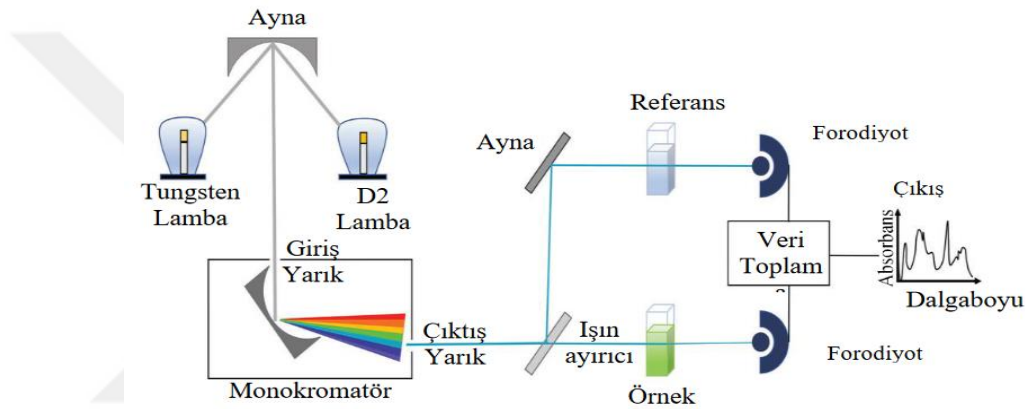
7.1.4. UV Spektrofotometresi

Görünür absorpsiyon spektrofotometrisi ve ultraviyole spektrofotometrisi, emici bir maddenin elektromanyetik radyasyon miktarını azalttığı bir tekniktir. Bu radyasyonun spektral aralığı yaklaşık 190-800 nm'dir ve enerji aralıkları ve diğer ilgili bölgelerden uyarma türüne göre değişir. Bu yansıma, emilim, saçılma veya etkileşimlerden gelir. Bununla birlikte, absorbansı kaydetmek zayıflamanın doğru ölçümünü sağlar (L.C. Passos & M.F.S. Saraiva, 2019).

Bir numunedeki renkli bileşenlerin konsantrasyonunu belirlemek için yaygın olarak kullanılan bir teknik absorpsiyon spektroskopisidir. UV-vis spektroskopisi, konsantrasyon ile absorbe edilen ışık miktarı arasındaki basit ilişki nedeniyle klinik

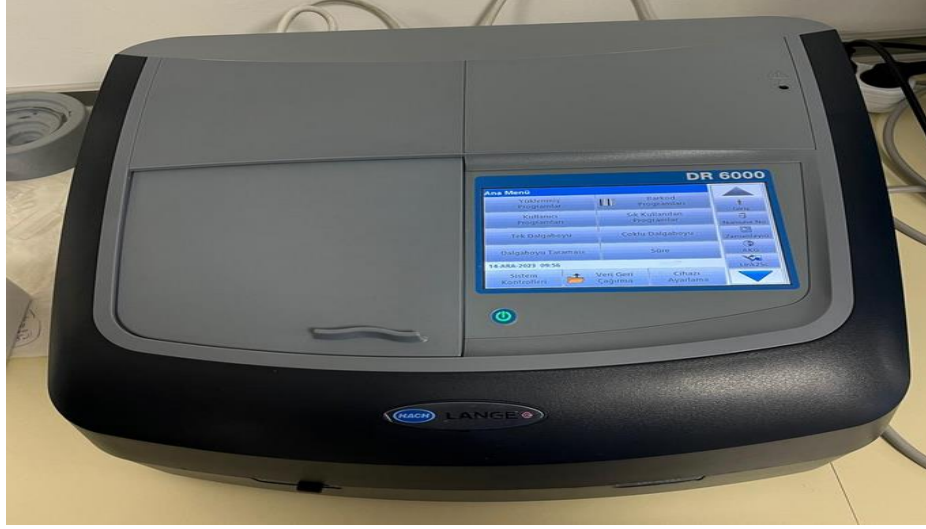
teşhislerde, biyomedikal araştırmalarda ve temel kimya laboratuvarlarında kullanılır (Grasse, Torcasio & Smith, 2015).

Bir UV-vis spektrofotometre, bir ışık kaynağını bir numuneden yönlendirir ve iletilen ışığı karşı taraftaki bir dedektöre kaydeder (Şekil 7.7). Verilerin grafikleri genellikle bir taban çizgisine sahiptir, tepe noktaları yukarı bakmaktadır ve dalga boyunu absorbans (A) cinsinden x ekseninde nanometre (nm) ve y ekseninde birim yoktur. Geçirgenlik, her dalga boyunda emilen ışığın miktarını gösterir. En yüksek tepe -max olarak bilinir (Rocha, Gomes, Lunardi, Kaliaguine ve Patience, 2018).



Şekil 7.7. UV-vis spektrofotometre şematik enstrüman (Rocha ve ark., 2018)

DR6000™ laboratuvar spektrofotometresi, su testleri için sektördeki en gelişmiş modeldir. UV ve görünür spektrumda yüksek hızlı dalga boyu taraması sağlar. Su ve çevresel test yöntemleri de dahil olmak üzere 250'den fazla önceden programlanmış yöntemle birlikte geliştirilmiştir. Bu cihaz, çok çeşitli su testi ihtiyaçları karşılamaktadır. Optik fark hatalarını ortadan kaldıran bir numune iletim sistemi ve atlıkarınca örnek değiştirici aracılığıyla yüksek hacimli testler yapmak için artırılmış hassasiyete sahip isteğe bağlı aksesuarlar. Çözelti, UV-görünür (vis) spektrofotometre (DR6000, HACH, ABD) kullanılarak analiz edildi (http-10). Deneysel çalışmalarda kullanılan DR6000™ HACH UV-vis spektrofotometre cihazı Şekil 7.8'da gösterilmiştir.



Şekil 7.8. Deneysel çalışmalarda kullanılan RFID teknolojili DR6000 TM HACH, UV -Vis spektrofotometre

Çizelge 7.2, deneylerde kullanılan ekipmanları, marka/model bilgilerini ve kullanım amacını göstermektedir.

Çizelge 7.2. Kullanılan cihazlar, marka/model bilgileri ve kullanım amaçları

Cihaz	Marka/Model	Kullanım Amaçları	Ek bilgiler
Hassas terazi	OHAUS	Kimyasal Tartımı	Terazi kalibrasyonu, önceden belirlenmiş kalibrasyon ağırlığı kullanılarak terazinin doğruluğunu değerlendirme süreci ve kontrol etme işlemi yapılmıştır.
pH ölçüm	Seven Compact pH metre	Karbofuran çözeltisinin pH ölçümü	Prob günlük olarak pH 2 ve pH 12 tampon çözeltileri ile kalibre edilmiştir.
Mekanik öğütücü	Retsch-Vibra SK-1	Hurma Çekirdeğin öğütülmesi	Bu makine 1000 Watt çıkış ve 3000 rpm'den 20.000 rpm'ye kadar değişken dönüş hızları sağlar.
Mekanik elek	Retsch-Vibra AS 200 temel ASTM	Hurma Çekirdeğin boyut dağılımının belirlenmesi	Her eleme işleminden sonra mekanik elekler saf su ile temizlenir.
Etüv	Memmert	i) AC , PANI ve Kompozit kurutulması ii) Hammaddelerin kurutulması	Bu cihaz, iki kat saç levhadan oluşan ve 60 dereceden 300 dereceye kadar sıcaklıkları ayarlayabilen analog veya dijital bir termostattır.

Isıtcılı çoklu karıştırıcı	STUART SB 162-3	Adsorpsiyon deneyi	Karbofuran çözeltisinin numuneleri farklı adsorbanlarla aynı koşullar altında teması için üç bölmeye sahip bir manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.
UV-Vis Spektrofotometre cihazı	DR 6000 HACH	Adsorpsiyon deneyi	Bu araç, 190 ila 1100 nm arasında değişen dalga boyları üreterek istenilen sıvıda ya da gazda çözünmüş herhangi bir maddenin derişimini ölçebilir.
Santrifüj cihazı	SIGMA	Adsorpsiyon deneyi	Karbofuran çözeltisinin çeşitli numuneleri, 5500 rpm'de 10 dakika boyunca santrifüj tüplerine dönecek şekilde ayarlanmış bir cihazda santrifüjlenmişlerdir.
SEM analiz cihazı	JEOL JSM-5600LV	AC ve AC/PANI mikro yapısının belirlenmesi	SEM, büyük ölçekli bir parçanın düzensiz yüzeyinin görsel bir görüntüsünü oluşturmak için kullanılır
Sıcaklık Ölçüm	BOROX	Sıcaklığı ölçer	
BET Yüzey alan Ölçüm	Quantachrome NOVA Touch LX ⁴		AC ,AC/PANI BET yüzey alanları ölçümü için kullanılmıştır.
FTIR analiz cihazı	Thermo Scientific Nicolet iS10	Fonksiyonel grupların belirlenmesi	Çeşitli bileşenler arasındaki bağlantılar, ışığı farklı frekanslarda absorbe eder.

7.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasallar Malzemeler

Çizelge 7.3, deney için kullanılan kimyasal malzemeler, kullanım amaçları ve firma bilgilerini göstermektedir.

Çizelge 7.3. Kullanılan kimyasal malzemeler, özellikleri ve kullanım amaçları

Kimysal Madde	Kimyasal Formülü	Cas No	Firma	Kullanım Amaçları
Sodyum Hidroksit	NaOH	1310-73-2	SigmaAldrich	pH ayarı
Hidroklorik Asit	HCl	7647-01-0	Sigma Aldrich	pH ayarı
Çinko Klorür	ZnCl ₂	7646-85-7	Sigma Aldrich	Aktivasyon Doyurması
Karbofuran	C ₁₂ H ₁₅ NO ₃	1563-66-2	Sigma Aldrich	Çözelti hazırlama
Amonyum Persülfat (APS)	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	7727-54-0	Sigma Aldrich	PANI ve Kompozit hazırlama
Anilin Hidroklorür (AH)	C ₆ H ₇ N.HCl	142-04-1	Thermo Scientific	PANI ve Kompozit hazırlama

8. LİTERATÜR ÖZETİ

8.1. Hurma Çekirdeklerinden Elde Edilen Aktif Karbon Temelli Çalışmalar

Son yıllarda, düşük maliyetli ve bol miktarda bulunan doğal malzemeler, endüstriyel yan ürünler ve az işleme gerektiren atıklar gibi adsorban malzemelerin üretimi ve kullanımı için yeni alternatifler üzerine birçok araştırma yapılmıştır. Literatürde sunulan çalışmalardan bazılarında, aktif karbon gibi malzemeler kullanılmıştır. Aktif karbon, su arıtma için kullanılmaktadır ve atıksulardan birçok kirletici ve boyar maddenin giderilmesinde etkin olduğu gösterilmiştir. Aşağıdaki çalışmalarda, bazı kirleticiler ve boyar maddelerin aktif karbon üzerinde adsorpsiyon örnekleri verilmiştir. Aktif karbonun hazırlanmasında kullanılan hammaddeye bağlı olarak, adsorbe edilen madde değişebilmektedir. Ayrıca, aynı adsorbe edilen madde, farklı hammaddelerden üretilen aktif karbonlar üzerinde adsorbe edilebilir.

Al-Balushi ve ark. (2017) yaptıkları çalışmada, hurma çekirdeklerinden elde edilen aktif karbonun fosforik asit (%60) ile kimyasal aktivasyonu ve ardından 500°C'de 4 saat karbonizasyon işlemi kullanılarak metilen mavisi (MB) giderme kapasitesini değerlendirmişlerdir. Hurma çekirdeklerinden elde edilen aktif karbon, ticari aktif karbonla karşılaştırılmıştır. Adsorpsiyon işlemleri yoluyla metilen mavisi giderme sonuçları elde edilmiş ve hurma çekirdeklerinden elde edilen aktif karbonun metilen mavisi giderim verimi ve kirleticileri adsorbe etme yeteneği açısından olumlu sonuçlar verdiği bulunmuştur (Al-Balushi, 2017).

Al-Baidhany ve ark. (2009) yaptıkları çalışmada, ticari aktif karbon ile hurma çekirdeklerinden elde edilen aktif karbonun metilen mavisi (MB) giderme yeteneğini test etmişlerdir. Aktif karbon, fosforik asit (%85) ile 12 saat ve 24 saat kimyasal işleme tabi tutulduktan sonra 600°C'de 3 saat boyunca karbonizasyon işlemine tabi tutularak hazırlanmıştır. Sonuçlar, hurma çekirdeklerinden elde edilen aktif karbonun kirleticilerin giderilmesinde etkili olduğunu göstermiş ve metilen mavisi adsorpsiyon denge ilişkisinin Langmuir modeliyle iyi bir uyum gösterdiğini ortaya koymuştur (Al-Baidhany, 2009).

Gherbia ve ark. (2019) yaptıkları çalışmada, hurma çekirdeklerinden elde edilen aktif karbonun yüzeyinde metilen mavisi (MB) giderimi incelenmiştir. Hurma çekirdekleri, kimyasal aktivasyonla sodyum hidroksit (0,5 M) ile 4 saat boyunca muamele edildikten sonra 600°C'de 1 saat boyunca termal olarak işlem görmüştür. Bu

süreçte pH değeri, aktif karbon miktarının incelenmiştir. Sonuçlar, başlangıçta sulu çözeltisinin pH değerinin artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin arttığını ve hazırlanan aktif karbon miktarının artmasıyla adsorpsiyon verimliliğinin arttığını göstermiştir. Maksimum metilen mavisi giderim kapasitesi 163,67 mg/g olarak bulunmuştur. Ayrıca, çalışma, yalancı ikinci dereceden kinetik model ve Freundlich modeli ile uyumlu sonuçlar vermiştir (Gherbia A, 2019).

Banat ve ark. (2003) yaptıkları çalışmada, hurma çekirdeklerinden elde edilen aktif karbonun kimyasal aktivasyonunu KOH kimyasalı ile yapmışlar, ardından 600°C'de 2 saat süreyle karbonizasyon işlemini gerçekleştirmişlerdir. Hurma çekirdeklerinden elde edilen aktif karbonun metilen mavisi (MB) adsorpsiyon kapasitesinin Hamhurma çekirdeklerine göre daha yüksek olduğu bulunmuştur. Aktivasyon işlemi ile adsorpsiyon kapasitesi 80,3 mg/g'den 123,1 mg/g'ye yükselmiştir. Kinetik ve izoterm modelleri, deney sonuçlarının yalancı birinci mertebe kinetik modeli ve Langmuir izoterm modeliyle uyumlu olduğunu göstermiştir (Banat F., 2003).

Aboudi ve ark. (2017) yaptıkları çalışmada, hurma çekirdeklerinden elde edilen aktif karbonun metilen mavisi adsorpsiyon performansını ve kapasitesini değerlendirmek amacıyla yapılmıştır. Aktif karbon, fosforik asit (%60) ile farklı oranlarda (1/1, 2/1 ve 1,5/1) kimyasal aktivasyona tabi tutulduktan sonra 2 saat boyunca 450°C'de karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Metilen mavisi giderimi için bu işlemler uygulanmıştır. Yüzey alanı ölçümü yapılmış ve en yüksek belirlenen yüzey alanı 766 m²/g olarak tespit edilmiştir, bu değer 2/1 oranında aktivasyon için elde edilmiştir. Deney koşullarına göre, metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesinin en yüksek olduğu değer 21 mg/g olarak bulunmuştur. Deneysel sonuçlar, Freundlich modeliyle uyumlu olduğunu göstermiştir (Aboudi, 2017).

Sedira ve ark. (2013) yaptıkları çalışmada, hurma çekirdeklerinden elde edilen aktif karbonun sulu çözeltiden kurşun iyonlarını uzaklaştırma performansını değerlendirmek amacıyla adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirmişlerdir. Aktif karbon, nitrik asit (10 N) ile kimyasal olarak aktive edilmiş ve ardından 800°C'de 1 saat karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Ticari aktif karbonla karşılaştırılarak performansı değerlendirilmiştir. Adsorpsiyon sonuçları, hurma çekirdeklerinden elde edilen aktif karbonun yüksek etkinlik ve verimlilik gösterdiğini göstermiştir. Hurma

çekirdeklerinden elde edilen aktif karbonun kurşun iyonlarını %96 oranında uzaklaştırma kapasitesi sergilediği bulunmuştur. Bu sonuçlar, Pb^{+2} ; $C=300ppm$; $V=75ml$; $m(\text{Hurma Çekirdeklerinden Elde Edilen Aktif Karbon})=0,7g$; $T=30^{\circ}C$; $pH=6$; karıştırma hızı 500 rpm/dk ; temas süresi 3 saat koşullarında elde edilmiştir. Adsorpsiyon modellemesi sonuçları, Langmuir izoterm tipine uyumlu olduğunu göstermiştir (Sedira, 2013).

El-Hendawy ve ark. (2009) yaptıkları çalışmada, hurma çekirdeklerinden elde edilen aktif karbonun, çözeltilerin pH değeri 3-5,9 aralığında Pb^{+2} ve Cd^{+2} iyonlarını önemli ölçüde uzaklaştırdığını saptamışlardır. HNO_3 ile aktivasyon ve $700^{\circ}C$ 'de 3 saatlik karbonizasyon süresi, incelenen karbonların adsorpsiyon kapasitesini artırdığı tespit edilmiştir. Bulgular, nitrik asit tarafından yüzeyde oluşturulan bir kimyasal değişiklikle yüzeydeki çok sayıda fonksiyonel oksijenli grupların oluşumuna yol açabileceğini göstermiştir (Haimour, 2006).

Sekirifa ve ark. (2013) yaptıkları çalışmada, 4-klorofenolün bir adsorbat olarak kullanılması amacıyla, hurma çekirdeklerini fiziksel aktivasyon yoluyla aktif karbon üretmek için kullanmışlardır. Aktif karbonun BET yüzey alanı $502-604 \text{ m}^2/g$ arasında değişmekte olup, mikropor hacminin toplam gözenek hacmine oranını 0,76 ila 0,85 arasında saptamışlardır. Ayrıca, $ZnCl_2$, KOH ve $CaCl_2$ gibi kimyasallar aktivasyon aracı olarak kullanılmış, adsorpsiyon kapasitesinin $23,25-28,57 \text{ mg/g}$ arasında olduğu saptanmıştır. Bu nedenle, elde edilen aktif karbonun, heterojen katalizörlere destek olarak kullanılabileceği sonucuna ulaşılmıştır (Bouhamed F., 2012).

Bouhamed ve ark. (2012) yaptıkları çalışmada, Tunus hurma çekirdeklerinden hazırlanan aktif karbonun sulu çözeltilerden bakırın (II) adsorplanarak uzaklaştırılması sürecinde kinetik, termodinamik ve denge mekanizmalarını incelemiştir. En verimli aktif karbon; 1,75 doyurma oranı, % 60 H_3PO_4 konsantrasyonu ve $450^{\circ}C$ piroliz sıcaklığında elde edilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_{max}) $31,25 \text{ mg/g}$ 'dir. Bu araştırma, hurma çekirdeklerinden bu koşullar altında hazırlanmış aktif karbonun ucuz olduğundan, atıksudan bakır (II) iyonlarının giderilmesi için etkili bir şekilde kullanılabileceği sonucuna varılmıştır (Bouhamed F., 2012).

Ghayaz ve ark. (2012) yaptıkları çalışmada, hurma çekirdeklerinden elde edilen aktif karbonun kadmiyum iyonlarını uzaklaştırma kapasitesini incelenmiştir. Aktif karbon, çinko klorür ($ZnCl_2$) kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemiyle

hazırlanmıştır. Aktivasyon işlemi için %20 lik ZnCl_2 çözeltisi kullanılmış ve 72 saat boyunca etkileşime sokulmuştur. Ardından, karbonizasyon işlemi 450°C 'de 4 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Aktif karbon verimi %54,1 olarak elde edilmiştir. Hurma çekirdeklerinden elde edilen aktif karbonun yüzey alanı $560,35 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçülmüştür. Farklı kadmiyum konsantrasyonlarında hurma çekirdeklerinden elde edilen aktif karbon üzerinde kadmiyum adsorpsiyonu çalışılmış ve sonuçlar hem Langmuir hem de Freundlich izoterm denklemleriyle uyumlu olduğunu göstermiştir. Bu bulgular, kadmiyumun sulu çözeltilerden adsorpsiyon yoluyla başarılı bir şekilde uzaklaştırılabildiğini ve adsorpsiyon verimliliğinin yüksek olduğunu göstermektedir (Ghayaz, 2012).

Ziati ve ark. (2012) yaptıkları çalışmada, hurma çekirdeklerinden elde edilen aktif karbonun arsenik iyonlarını sulu çözeltilerden uzaklaştırma potansiyelini incelenmişlerdir. Hurma çekirdeklerinden elde edilen aktif karbon iki farklı yöntemle hazırlanmıştır: İlk yöntemde hurma çekirdekleri 900°C 'de termal işlem görerek aktif karbon elde edilmiştir. İkinci yöntemde ise hurma çekirdekleri demir oksit ile kimyasal olarak aktive edilmiş ve ardından 600°C 'de karbonize edilmiştir. Elde edilen aktif karbonun özelliklerinin incelenmesi sonucunda, Ticari aktif karbona göre elde edilen aktif karbonun benzer özelliklere sahip olduğu tespit edilmiştir. Deneyler, maksimum adsorpsiyon kapasitesinin ((pH=7, T= 20°C), başlangıç arsenik iyon konsantrasyonu 150 mg/l, 24 saat süre şartlarında) kimyasal olarak aktive edilen aktif karbon için 25 mg/g, termal olarak aktive edilen aktif karbon için ise 21 mg/g olduğunu göstermiştir. pH ve sıcaklık etkisinin incelenmesi, adsorpsiyonun Langmuir ve Freundlich modellerine uygun olduğunu ortaya koymuştur (Ziati, 2012).

Kamershou ve ark. (2017) yaptıkları çalışmada, hurma çekirdeklerinden aktif karbon elde etmek için kimyasal aktivasyon yöntemini kullanılmışlardır. Çekirdekler önce konsantre fosforik asitle işlenmiş ve ardından 300°C 'de 1 saat, 350°C 'de 15 dakika ve 450°C 'de 15 dakika karbonize edilmiştir. Hurma çekirdeklerinden elde edilen aktif karbonun özellikleri: Yüzey alanı $125,86 \text{ m}^2/\text{g}$, metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi 13,6 mg/g olarak tespit edilmiştir. pH, karıştırma hızı, başlangıç konsantrasyonu ve temas süresi gibi koşulların incelendiği çalışmada, organik kirleticilerin %87,55 BOD5 ve %86,9 COD oranında giderilmesinde olumlu sonuçlar vermiştir. Bu koşullar, pH değerinin 5-8 arasında, temas süresinin 5-60

dakika arasında ve karıştırma hızının 300-200 rpm/dk arasında olduğunu göstermiştir (Kamershou, 2017).

8.2. Polianilin Esaslı Kompozitlerle Yapılan Bazı Çalışmalar

Polimerik adsorbanlar, gözenek büyüklüğü, rejenerasyon, geniş adsorpsiyon yüzeyi, değişken yüzey kimyası ve güçlü mekanik özellikleri nedeniyle geleneksel adsorbanlara karşı potansiyel bir alternatiftir. Polimerik malzemeler genellikle birçok kirletici için iyi bir adsorpsiyon verimine sahiptir (Zare ve ark., 2018). Yapılan araştırmalar, kompozit veya diğer metal oksitler ile kompozit oluşturmak yoluyla polianilin (PANI) kullanımını genişletmiştir. PANI, atıksudan boyar maddelerin giderimi için bir alternatif adsorban olarak öne çıkmaktadır. Bunun nedeni, basit sentez avantajları, düşük monomer maliyeti, iyi çevresel kararlılığı ve yüksek miktarda amin fonksiyonel gruplarıdır (Yang ve ark., 2004). Gözenekli yapıya ve bu nedenle yüksek yüzey alanına sahip PANI esaslı kompozitler, yüksek seçicilik ve adsorbe kapasitesi ile iyi bir adsorban adayı olabilir (Zarrini ve ark., 2017).

Pandimurugan ve ark. (2016) yaptıkları çalışmada, farklı takviye maddeleri kullanarak PANI/Silika, PANI/Demir Oksit, PANI/Sentetik Polimerler, PANI/doğal malzemeler ve diğer kompozitler üretmişlerdir. Araştırmacılar, kimyasal ve termal kararlılıkları yüksek olan kompozitlerin, saf organik veya inorganik malzemelere kıyasla metal ve boyar maddeleri uzaklaştırmada daha iyi performansa sahip olduklarını göstermişlerdir (Pandimurugan ve Thambidurai, 2016).

Ansari ve ark. (2011) yaptıkları çalışmada, sulu çözeltilerden Metil Turuncusunu (MO) uzaklaştırmak için PANI/ Saf Talaş (PANI/SD) nanokompozitlerini kullanmışlardır. Adsorpsiyon deneyleri, PANI/SD ile, ticari granüle aktif karbon (GAC) ve saf talaşı (SD) karşılaştırarak gerçekleştirilmiştir. PANI/SD'nin, Metil Turuncusu (MO) gibi azo boyalarının sulu çözeltilerden giderilmesi için etkili bir adsorban olduğu sonucuna varılmıştır. Deneylerde, adsorbat konsantrasyonu, adsorban miktarı, çözelti pH değeri ve karıştırma hızı gibi parametrelerin işlem üzerindeki etkisi araştırılmıştır. 298 K sıcaklıkta 1,37 mg/g adsorpsiyon kapasitesi ve pH 6'da yaklaşık %89 adsorpsiyon verimi bulunmuştur (Ansari ve Mosayebzadeh, 2011).

Agarwal ve ark. (2016), yaptıkları çalışmada, Polianilin/Zirkonyum Oksit (PANI/ZrO₂) nanokompozit adsorbanını sentezlemiştir. Başlangıç konsantrasyonu,

sıcaklık ve temas süresini içeren çeşitli değişkenlerin, sulu çözeltilerden Metilen Mavisinin (MB) giderim potansiyeli araştırılmıştır. Sonuçlar; temas süresi ve sıcaklık arttıkça boyanın adsorpsiyon verimliliğinin arttığını göstermiştir. ZrO_2 ile muamele edilmiş polianilinin, sulu çözeltiden metilen mavisini gidermek için büyük potansiyele sahip olduğu saptanmıştır. ZrO_2 ile modifiye edilmiş polianilinin (PANI/ ZrO_2) Metilen Mavisini (MB) için maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_{max}) 77,51 mg/g olarak bulunmuştur (Agarwal ve ark., 2016).

Mahanta ve ark. (2008) yaptıkları çalışmada, kimyasal oksidasyon yoluyla sentezlenen PANI tuzunu sülfonatlı boyar maddeyi gidermek için adsorban olarak kullanmışlardır. Turuncu-G boya yapısındaki sülfonat grupları ile PANI arasındaki etkileşim, adsorpsiyon mekanizmasını tamamladığını belirtmişlerdir. Turuncu-G boyasının %100 giderimi düşük konsantrasyonlarda (100 ppm'nin altında) ve pH 3,39'da tamamlanmıştır (Mahanta ve ark., 2008).

Xia ve ark. (2013) yaptıkları çalışmada, Metil Turuncusu (MO) boyar maddesini gidermek için PANI/Poliamid 6 (PANI/PAM) fiber kompozit sentezledi. Oksidasyon polimerizasyon tekniği kullanılarak sentezlenen kompozitin, kinetikleri ve izotermelerinin sırasıyla ikinci mertebe ve Langmuir modellerine uygun olduğu saptanmıştır. Yüksek sıcaklık ile daha yüksek adsorpsiyon verimi ve daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiş, organik boyaların atıksudan giderilmesi için etkili bir adsorban olduğunu göstermiştir. 40 °C'da kompozitin, 81,9 mg/g'lik bir Metil Turuncusu (MO) boyası adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu saptanmıştır (Xia ve ark., 2013).

Ai ve ark. (2010) yaptıkları çalışmada, polimerizasyon yöntemiyle PANI mikrokürelerini sentezlemişlerdir. Adsorbat olarak kullanılan Metil Turuncusu (MO), PANI mikrokürelerinin adsorpsiyon özelliklerini incelemek için kullanılmıştır. Adsorpsiyon dengesi araştırmaları, ikinci-mertebe ve Freundlich modelinin MO adsorpsiyonunu izlediğini göstermiştir. Araştırmacılar, PANI mikrokürelerin boya giderimi için yeni, etkili ve ucuz bir adsorban olarak kullanılabileceğini göstermiştir (Ai ve ark., 2010).

Ayad ve ark. (2010) yaptıkları çalışmada, sulu çözeltiden Metilen Mavisini (MB) adsorpsiyonu için Polianilin Nanotüp (PANI/NT) esaslı bir silika kompoziti kullanılmıştır. Deneysel çalışmada, Metilen Mavisini (MB) giderimi üzerine başlangıç konsantrasyon ve denge temas süresi incelenmiştir. 120 dakikalık bir temas süresinden

sonra araştırmacılar, başlangıç boya konsantrasyonu artışı ile adsorpsiyon veriminin azaldığını keşfetmişlerdir. (PANI NT/ Silika) kompozitinin Metilen Mavisini (MB) en yüksek adsorplama kapasitesi 10,3 mg/g olarak saptanmıştır. Kinetik veriler ikinci mertebe Langmuir izoterm modellerine uyum sağlamıştır (Ayad ve ark., 2010).

Ayad ve ark. (2013) yaptıkları çalışmada, Metilen Mavisini (MB) uzaklaştırmak için Polianilin Nanopartiküllerini ve polianilin nanotüplerini (PANI/NT) kullanmışlardır. Herhangi bir asidin yardımı olmadan sulu ortamda anilin ve amonyum peroksodisülfat oksidatif polimerizasyona uğratılmıştır. Sonuçları tamamen saf bir PANI ile karşılaştırmak için kullanılmıştır. Kinetik sonuçları, ikinci mertebe kinetik modeli ile uyumlu olup 20°C'de adsorban kapasitesi 6,13 mg/g olarak bulunmuştur (Ayad ve ark., 2013).

Pandimurugan ve ark. (2016) yaptıkları çalışmada, yosun, çinko oksit ve polianilin kullanılarak sulu çözeltilerden metilen mavisini (MB) boyasının adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Çalışmada, boyar madde konsantrasyonu, çözeltinin pH değeri, sıcaklık ve temas süresi gibi faktörlerin adsorpsiyon sürecine nasıl katkıda bulunduğu incelenmiştir. Denge ve sıcaklık çalışmaları, verilerin Langmuir modeline uygun olduğunu göstermiştir. Metilen Mavisinin (MB), 20,55 mg/g'de en iyi şekilde adsorplanabilir olduğu bulunmuştur (Pandimurugan ve Thambidurai, 2016).

Debnath ve ark. (2015), PANI/Lignoselüloz (PANI/LC) nanokompozisyonları sentezleyerek sulu çözeltilerden Kongo Kırmızısı (CR) adsorpsiyonu çalışmalarında kullanmışlardır. Bu nanokompozisyonların çapı yaklaşık 500 ila 1000 nm arasındadır. Araştırmacılar, (PANI/LC) adsorbanın, Kongo Kırmızısının (CR) atıksulardan uzaklaştırılması için etkili bir adsorban olduğunu ortaya koymuşlardır. Kongo Kırmızısı (CR) adsorpsiyonu için optimum koşulların; pH 4, adsorban miktarı 0,69 g/L olduğu şartlarda maksimum adsorpsiyon veriminin yaklaşık %99,89 olduğunu saptamışlardır (Debnath ve ark., 2015).

Gupta ve ark. (2014), Polianilin/Zirkonyum (IV) Silikofosfat Nanokompoziti (PANI/ZSP) hazırlayarak adsorpsiyon özelliklerini araştırmışlardır. İkinci mertebe kinetik modelinin uygun bir model olduğu koymuşlardır. Metilen Mavisinin (MB) PANI/ZSP üzerinde en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin 12 mg/g olduğu tespit edilmiştir. Termodinamik çalışmalarında, ΔH , ΔG , ΔS değerleri sırasıyla 4,42 kJ/mol, 33,18 kJ/mol ve 5,8 kJ/mol.K olarak hesaplanmıştır (Gupta ve ark., 2014).

9. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

9.1. Kullanılan Hammaddenin Özellikleri: Hurma Çekirdeği

Hurma, Palmiye Familyasına ait olan tek çenekli bitkilerin meyvesidir. Hurmanın tarihi, insanlar tarafından bilinen en eski meyvelerden biri olup 7000'den fazla yıla kadar uzanmaktadır. Hurma, Orta Doğu ve Kuzey Afrika'daki insanlar arasında geniş bir popülerliğe sahiptir ve dünya genelindeki çöl ve yarı çöl bölgelerinde milyonlarca insan için temel bir besin kaynağıdır. Ayrıca, boyut, şekil ve ağırlık açısından binlerce farklı hurma çeşidi bulunduğunu belirtmek gerekir (İbrahim, 2016). Dünya üzerinde 2000'in üzerinde farklı çeşidi olduğu bilinmektedir. Orta Doğu ülkelerinde ve Kuzey Afrika'da yetişen bir meyvedir, bunlar arasında " Barhi" , "Ajwa", " Halawi" , " Medjool" , " Rutab " ve " Sukkari " gibi çeşitler şekil 9.1 ve şekil 9.2 göstermektedir (Gupta, 2009).



Şekil 9.1. Yetişen tipik bir hurma (Date Palm Stone) ağacı (<http-11>)



Şekil 9.2. Hurma (Date Palm Stone) meyvesi görüntüsü (<http-12>)

Hurma meyvesinin toplam şeker oranı %44-88'dir. Ayrıca yağ (%0,2-0,5), protein (%2,3-5,6), vitaminler ve diyet lifi (%6,4-11,5) içerir. Meyve eti %0,2-0,5 yağ içerir ve meyve çekirdeği %7,7-9,7 yağ içerir. Meyve çekirdeği: Meyvelerin ağırlığı %5,6 ila 14,2 arasında değişmektedir (Elleuch ve ark., 2008). Hurma çekirdekleri %41,1-58,8 oleik asit içerir. Bu nedenle hurma çekirdekleri oleik asit kaynağı olarak kullanılabilir görünmektedir (Al-Shahib, 2003). Hurma yağı, hurma şurubu, hurma suyu, hurma macunu, hurma pekmezi ve hurma yağı dahil olmak üzere çeşitli hurma kaynaklı ürünlerden %21'lik bir oranla dünya çapında en çok kullanılan yağ durumundadır (Süleymani A., 2012).

9.1.1. Dünyada ve Türkiye'de hurma üretimi

Latince *Phoenix dactylifera* L. adı verilen hurma, bilinen en eski tarım ürünlerinden biridir. Hurma gıda olarak 6000 yıldır tüketilmektedir ve yöre halkının ekonomik ve sosyal hayatında önemli bir rol oynamaktadır. Dünya çapında 2000'in üzerinde farklı hurma çeşidi, 800.000 hektarlık bir alanda yetiştirilmektedir. Yaşam ağacı da hurma olarak bilinir. Orta Doğu ve Kuzey Afrika bölgelerinde yetiştirilir. Hurma birçok yönden sağlıklı ve besleyicidir. Son 40 yılda hurma üretimi 2,9 kat arttı. Hurma ihracatı son 50 yılda %1,71 arttı. Hurma, beş yaşında meyve vermeye başlar ve altmış yaşına kadar yılda dört yüz ila altmış kilogram meyve vermektedir (Süleymani A., 2012).

Dünya yüzeyinin yaklaşık 1,3 milyon hektarını kaplayan 100 milyondan fazla hurma ağacı bulunmaktadır. Hurmanın tam kökeni, hurma kültürünün uzun tarihine ve hurma çeşitlerinin geniş dağılımına ve değişimine bağlı olarak bilinmemektedir, ancak muhtemelen eski Mezopotamya (güney Irak) veya batı Hindistan'da ortaya çıkmıştır. Mısır şu anda hurma üretiminde liderdir, onu İran, Cezayir, Suudi Arabistan, Irak, Pakistan, Sudan, Umman, BAE ve Tunus izlemektedir. Dünyada hurma üretimi (en büyük 20 ülkeyi içeren) 1990 yılında 3,5 milyon metrik ton iken, 2014 yılında 7,5 milyon metrik tona yükselmiştir (Chao C., 2007).

Hurmanın yetiştirilmesinin birinci amacı, hurmanın üretimidir. Çünkü bu lezzetli meyveler yüksek besin değerine sahiptir ve insan vücudu için önemlidir. Bununla birlikte, üretimin yaklaşık %20'si kadar olan bir oranda, insan tüketimi için uygun

olmayan hurmalar bulunmaktadır. Ayrıca hurma çekirdekleri, hurmanın neden olduğu en önemli atıklardan biridir ve önemli bir ekonomik değere sahip olabilirken, aynı zamanda doğada büyük miktarlarda bir çevre sorunu oluşturabilir (Al-Farsi, 2011).

Türkiye'de hurma ağaçları süs amaçlı olarak yetiştirilir ve meyve vermez. Hurmanın anavatanının, Basra Körfezi civarında ve özellikle Nil ve Fırat Nehirleri arasında olduğu düşünülmektedir. Kuzey Afrika, Mısır, Cezayir ve Sudan'da da yaygındır. Hurma üretimi yapan ülkeler, FAOSTAT'tan alınan verilere göre Çizelge 9.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 9.1. Yıllara göre dünya hurma üretim alanları (Hektar Cinsinden) (**Kaynak:** FAOSTAT)

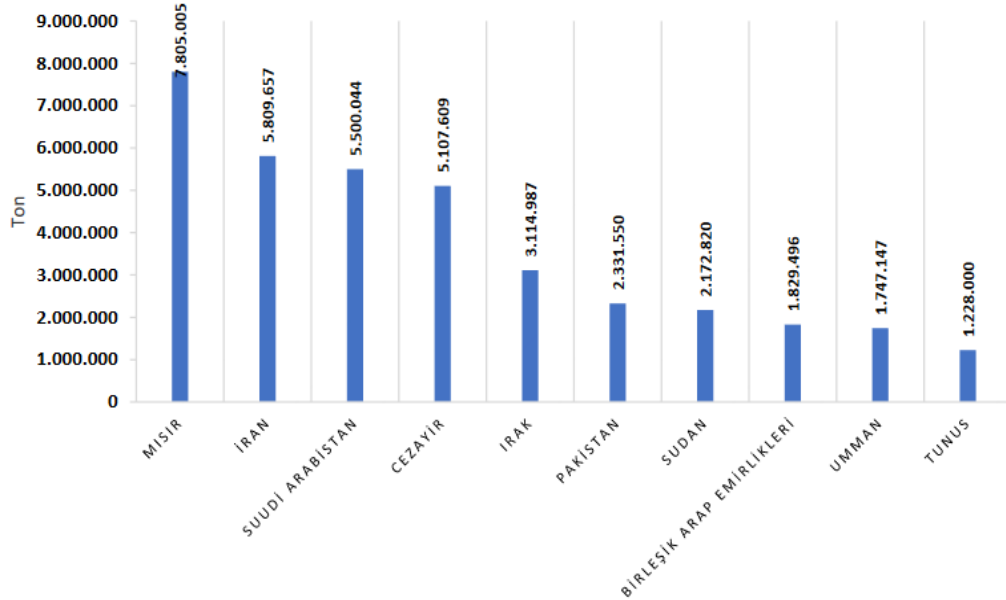
Ülkeler listesi	2018	2017	2016	2015
İran	171.647	169.793	183.177	163.898
Cezayir	168.855	167.643	167.279	166.893
Irak	147.900	146.609	152.642	142.909
Suudi Arabistan	116.125	113.848	111.615	109.427
Pakistan	100.611	98.415	97.713	97.107
Fas	59.127	58.316	58.122	57.859
Tunus	57.329	65.445	61.240	49.150
Mısır	49.184	50.293	49.765	48.576
Birleşik Arap Emirlikleri	38.117	37.997	37.963	37.362
Sudan	37.225	37.126	37.212	37.086
Diğer	159.862	157.155	152.976	149.160
Toplam	1.105.982	1.102.640	1.109.704	1.059.427

FAOSTAT verilerine göre 2018 yılında İran 171.647 hektar, Cezayir 168.855 hektar, Irak ise 147.900 hektar hurma üretim alanına sahiptir.

Çizelge 9.2. Yıllara göre dünya hurma üretim alanları (Ton Cinsinden) (Kaynak: FAOSTAT)

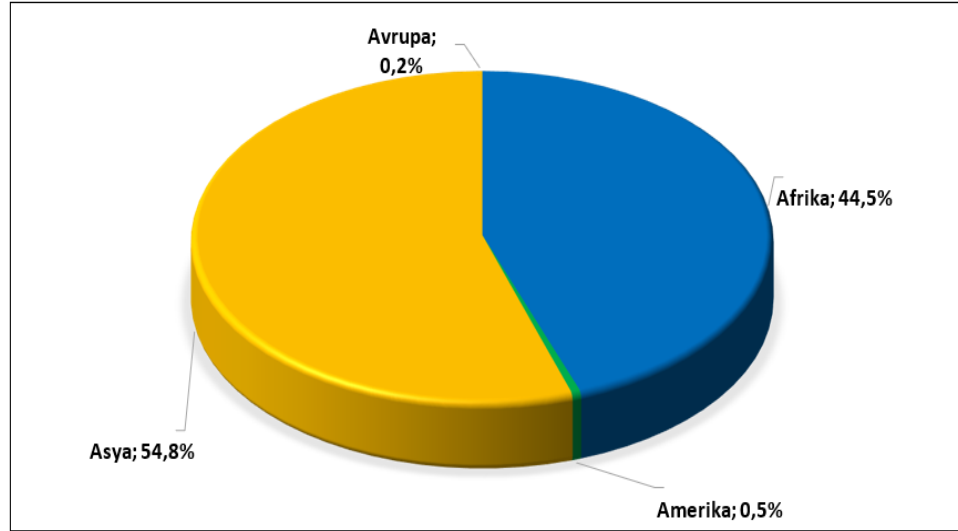
Ülkeler listesi	2018	2017	2016	2015	2014
Mısır	1.562.171	1.542.111	1.549.260	1.684.917	1.465.030
Suudi Arabistan	1.302.859	1.224.192	1.153.009	1.038.530	656.807
İran	1.204.158	1.202.200	1.185.165	1.032.804	1.032.804
Cezayir	1.094.700	1.058.559	1.029.596	990.377	934.377
Irak	614.584	618.818	615.211	602.348	662.447
Pakistan	471.670	440.606	438.989	467.756	537.204
Sudan	440.871	439.355	439.120	439.100	439.000
Umman	368.808	360.917	355.332	344.690	317.400
Tunus	241.333	260.000	241.000	223.000	199.000
Diğer	1.038.239	1.049.444	1.025.560	1.007.458	999.580
Toplam	8.6845.12	8.540.916	8.443.200	8.233.917	7.572.250

FAOSTAT'tan alınan verilere göre 2018 yılında Mısır 1.562.171 ton, Suudi Arabistan 1.302.859 ton, İran 1.204.158 ton, Cezayir 1.094.700 ton, Irak 614.584 ton hurma üretimi gerçekleştirmiştir.



Şekil 9.3. 2014-2018 Yılları arasında dünya'da hurma üretiminde ilk 10 ülke (Kaynak: FAOSTAT)

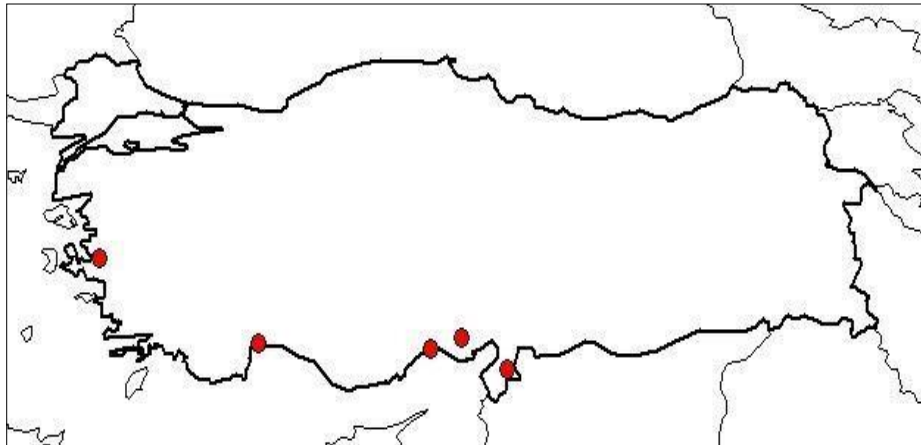
Hurma yetiştirme ve üretiminde Mısır öndedir. 2014-2018 yılları arasında Mısır, FAOSTAT verilerine göre 7.805.005 ton hurma üretti. 2014-2018 yılları arasında Mısır'dan sonra İran, 5.809.657 ton hurma üretimi ile ikinci sırada yer aldı. 2014-2018 yılları arasında Suudi Arabistan 5.500.044 ton hurma ile üçüncü en büyük hurma üreticisiydi. 5.107.609 ton hurma üretimiyle Cezayir dördüncü sırada yer almaktadır.



Şekil 9.4. Bölgelere göre hurma üretimi (2014-2018 Yılları) (**Kaynak:** FAOSTAT)

9.1.2. Türkiye'de hurma

Phoenix canariensis (Yalancı hurma) olarak bilinen palmyegiller familyasından ülkemizde bulunan birçok ağaç, hurma ağaçlarıyla benzer özelliklere sahiptir, ancak bilinen anlamda hurma meyveleri üretmezler. Phoenix dactylifera, Türkiye'de hurma meyvesi yetiştiren bir cinstir (Elinç Z., 2018).



Şekil 9.5. Hurma'nın (*Phoenix dactylifera*) Türkiye üzerinde dağılımı (**Kaynak:** Türkiye Bitkileri Veri Servisi)

9.1.3. Hurma çekirdeği

Hurma çekirdeği, hurmanın içinde ortada yer alan sert yapıdır. Hurma çekirdeği farklı bölgelerde farklı isimlerle anılır, bunlar " Ajama " , "Fasma " gibi adlandırmaktadır. Hurma çekirdeklerinin özellikleri, tür ve çevresel koşullara bağlı olarak büyük ölçüde farklılık gösterir, ancak genellikle dikdörtgen şekilli, koyu kahverengi renkte ve uç kısımları sivridir Şekil 9.6 göstermektedir. Hurma çekirdekleri, tam meyvenin ağırlığının %10-20'sini oluşturur ve ağırlıkları 0,5-4 gram arasında değişir. Boyutları ise 12-20 mm uzunluğunda ve 6-15 mm genişliğindedir (İbrahim, 2016).



Şekil 9.6. Hurma çekirdeklerinin örnekleri (<http-13>)

9.1.3.1. Hurma çekirdeğinin kimyasal bileşimi

Hurma çekirdeği, çeşitli besin maddelerini içerdiği için önemlidir. Bunlar arasında karbonhidratlar, yağlar, proteinler ve lifler gibi temel besin öğeleri bulunur. Ayrıca çeşitli mineraller de içerir. Hurma çekirdeği türlerine bağlı olarak bu besin maddelerinin miktarları değişebilir. İşte hurma çekirdeğinde bulunan bazı önemli besin maddelerin bileşen oranı çizelge 9.3'te, 100 gram başına ortalama miktarlarını çizelge 9.4'te göstermektedir (Al-Farsi, 2011).

Çizelge 9.3. 100 gram hurma çekirdeğinde bulunan besin maddelerin bileşen oranı (Al-Farsi, 2011)

Besin Madde	Bileşen Oranı
Su	%3,1-10,3
Protein	%2,3-6,4
Yağ	%5,0-13,2
Lif	%64,5-80,15

Çizelge 9.4. 100 gram hurma çekirdeğinde bulunan besin maddelerin inorganik miktarı (Al-Farsi, 2011)

Besin Madde	İnorganik Miktarı
Potasyum	459,8-542,2 mg
Sodyum	21,7-26,1 mg
Kalsiyum	6,5-11,3 mg
Magnezyum	61,3-69,5 mg
Demir	2,8-6,0 mg
Manganez	1,3-1,7 mg
Çinko	1,0-1,4 mg
Bakır	0,4-0,6 mg

Dowson ve Aten tarafından 1962 yılında yapılan detaylı kimyasal analiz, hurma çekirdeğinin önemli yağ asitleri bakımından zengin olduğunu ortaya koymuştur. Daha sonra Sawaya tarafından 1986 yılında gerçekleştirilen analizler, hurma çekirdeğinde bulunan toplam yağ asitlerinin içinde oleik asit ve linoleik asitin oranının %52,2-44,3, laurik asitin oranının %24,2-17,4, miristik asitin oranının %11,5-9,3 ve palmitik asitin oranının %10,3-9,9 olduğunu göstermiştir (Nahyan, 2016).

9.1.3.2. Hurma çekirdekleri uygulama alanı

Hurmanın çekirdekleri birçok uygulama alanı da sağlar. Tarih boyunca çeşitli alanlarda kullanılmışlardır. Uygulama alanları şu şekilde sıralanabilir (Nahyan, 2016):

A. Tıbbi alan: Hurma çekirdekleri birçok hastalığa karşı koruma sağlar. Anti-enflamatuvar ve antimikrobiyal etkilere sahiptirler. Eklem ağrıları ve romatizma tedavisinde kullanılırlar. Bağışıklık sistemi fonksiyonunu iyileştirmeye ve vücudun bağışıklık sistemini güçlendirmeye yardımcı olurlar. Şeker hastalığı ve böbrek taşı tedavisinde kullanılabilirler. Ayrıca yüksek tansiyonu önlemeye yardımcı olurlar. Diş ağrılarını hafifletmeye yardımcı olurlar. Hurma çekirdekleri genel olarak tonik, antiseptik ve müshil etkilerine sahiptirler.

B. Gıda endüstrilerinde: Hurma çekirdekleri, kafeinsiz kahve olarak kullanılacak bir alternatif olarak gıda endüstrisinde kullanılır. Ayrıca hurma

çekirdekleri, kakao alternatifi üretiminde de kullanılabilir. Bu alternatif, hurma çekirdeklerinin öğütülerek toz haline getirilmesi ve daha sonra uygun işleme adımlarıyla elde edilir. Bu şekilde elde edilen ürün, kahve ve kakao gibi sıcak içeceklerin hazırlanmasında kullanılabilir. Hurma çekirdekleri, hayvan yemlerinde kullanıldığında hayvanların kilo almasını ve beslenme verimliliğini artırmaya yardımcı olabilir. Bu nedenle hurma çekirdekleri, hayvan yemlerinde pahalı bitkisel proteinlerin bazılarının yerine kullanılabilir. Bu, özellikle sığır ve kümes hayvanlarının yemlerinde hurma çekirdeklerinin ekonomik bir alternatif olarak kullanılabileceği anlamına gelir.

C. Diğer endüstriler: Hurma çekirdekleri, Cilt bakım ürünleri endüstrisinde de kullanılabilir. Ayrıca, bazı farmasötik bileşiklerin çıkarılması için hurma çekirdekleri üzerinde deneyler yapılmıştır. Bu, hurma çekirdeklerinin yüksek antioksidan içeriği nedeniyle hücreleri güneş ışınlarının neden olduğu hasardan koruyabilen özelliklere sahip olmasıyla ilgilidir. Hurma çekirdeklerinin yağ içeriği nedeniyle, sabun üretimi gibi birçok endüstride kullanılabileceği bulunmuştur. Ayrıca, fırınlarda yakıt olarak kullanılabilir ve aktif karbon üretiminde kullanılabilir. Aktif karbon, suyun içinde bulunan toksik maddeleri, ağır metalleri ve organik kirleticileri adsorbe etme kapasitesi yüksek olan bir madde olarak bilinir (örneğin, boyalar).

9.2. Anilin ve Polianilin (PANI)

Anilin, en basit aromatik amindir ve baz özelliği gösterir, bu nedenle asitlerle tuz oluşturur. Taze damıtılmış anilin, renksiz, kokulu ve yağsız bir sıvıdır. Hava ve ışık onu yükseltir ve kahverengileşir. Suda çok az çözünür ve benzen, etanol, kloroform ve temel organik çözücülerle karışır. Polianilin (PANI), çoğu iletken polimer gibi elektrokimyasal veya kimyasal olarak anilinden sentezlenebilir. Polianilin (PANI), iyi bir iletken polimerdir ve biyosensörlerde ve korozyona karşı korumada kullanılabilir (Tahir ve ark., 2005). Antistatik kaplama (Li ve ark., 2010), pil bileşenleri (Ryu ve ark., 2000) ve son zamanlarda adsorpsiyon süreçlerinde adsorplayıcı madde olarak kullanıldığı bilinmektedir. Çizelge 9.5, Polianilin (PANI) özelliklerini göstermektedir. Polimer bazlı adsorbanların özellikleri, düşük maliyetli olması, suda çözünmezlik, gözenek yapısı ve mekanik dayanıklılık nedeniyle son zamanlarda yeni bir araştırma konusu olmuştur (Saçak, 2015).

Çizelge 9.5. Polianilinin (PANI) özellikleri (Saçak, 2015)

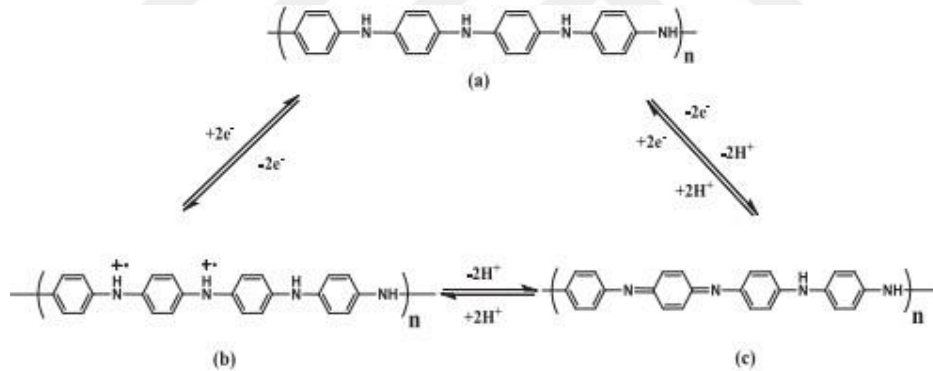
Polianilinin (PANI)	
Görünüş	Toz
Renk	Koyu Yeşil
İletkenlik	5 S/cm
Nem Miktarı	%3-4
Yoğunluk	1,4 g/cm ³

Polianilin uzun süredir kullanılmaktadır ve 1835'te "anilin siyahı" olarak ilk kez literatürde belirtildi. İletken bir toz olan koyu yeşil bir tozdur ve daha yüksek iletkenliğe sahip malzemeler için bir katkı olarak kullanılabilir. Bununla birlikte, sülfürik asit, metan sülfonik asit, formik ve asetik asitler gibi yaygın olarak bilinen çözücülerde zayıf çözünürlüğe sahip olmasıdır. Polianilin, elektrik bileşenlerinde statik enerjinin birikmesini önleyen başarılı bir kaplama malzemesidir (Cherrington et. al., 2016).

Elektriksel olarak iletken polimer ailesinin bir üyesi olan polianilin (PANI), düşük maliyetli, kararlı, katkılama üzerine geniş iletkenlik aralığı ve sentez kolaylığı nedeniyle çekici özelliklere sahiptir (Bhadra ve ark., 2020). PANI, doping ve dedoping özellikleri nedeniyle de birçok araştırmada kullanılır. PANI, elektriksel iletkenlik, pH değişim özellikleri, ucuz, basit sentez ve çevresel kararlılık gösterir. Bununla birlikte, proton asitleri katkılanma özelliğine sahiptir (Beygisangchin ve ark., 2021).

250 °C'ye kadar termal olarak kararlı olan polianilin, kimyasal veya elektrokimyasal olarak oksidatif polimerizasyon yoluyla çeşitli organik çözücülerde veya sulu ortamlarda kolayca sentezlenebilir (Jaymand M., 2013). PANI, doping derecesine göre farklı oksidasyon durumlarına sahiptir. Doping derecesinin y işareti, polimer birimleri için eklenen anyon sayısını gösterir. PANI genellikle üç farklı temel biçime sahiptir: pernigranilin (tamamen oksitlenmiş, $y = 1$), lökoemeraldin (tamamen indirgenmiş, $y = 0$) ve emeraldin (yarı oksitlenmiş, $y = 0,5$). Elektriksel iletkenlik ve renk, bu üç ana form arasındaki geçiş sırasında değişir. Emeraldin ve pernigranilin, pH'a bağlı olarak protonlama veya protonsuzlaştırma yoluyla baz veya tuz olarak bulunabilir. Bunlardan en önemlisi olan koyu yeşil emeraldin tuzu, yüksek iletkenliğe sahiptir ve çeşitli amaçlar için kullanılabilir. Pernigranilin tuzu siyah veya mavi, pernigranilin bazı mor ve Lökoemeraldin baz sarı renktedir (Belgherbi ve ark., 2021). PANI'nin çeşitli oksidasyon durumları vardır:

a-indirgenmiş benzenoid halkalar (Şekil 9.7a) ve b-tamamen oksitlenmiş form, benzenoid ve kinonoid halkayı tekrarlayan birim olarak içerir (Şekil 9.7b). Her iki durumda da, çözeltinin pH'ı azot atomlarının protonlanmasını etkiler. PANI'nin baz ve protonlanmış formu bir amin (A) olarak bilinir ve tuzlar ara sıra proto-emeraldin, nigranilin ara maddesi, oluşturur. Şekil 9.7c'de gösterildiği gibi, tamamen indirgenmiş PANI formu, bir elektron ve protonu çıkararak tamamen oksitlenmiş forma dönüştürülür. Polipernigranilinden poli-emeraldin formuna indirgindikten ve daha sonra alkali bir çözelti ile polilökoemeraldin formuna geri döndükten sonra polilökoemeraldin formu elde edilir. Polilökoemeraldin bazının oksidasyonu sırasında, bir proton serbest bırakılır ve oksidan elektronu amin azot merkezinden uzaklaştırır. Polilökoemeraldin daha sonra poli-emeraldin ve polipernigranilin oksitlenir. Polilökoemeraldin havada kolayca oksitlenir ve polipernigranilin durumu oksitlenir. PANI'nin en yaygın tuz formu poli-emeraldin tuzdur çünkü elektriksel olarak iletkenidir. Bir asitle birleştirilse de polilökoemeraldin ve polipernigranilin zayıf iletkenlerdir (Jangida ve ark., 2020).



Şekil 9.7. PANI'nin farklı oksidasyon durumları ve birbirleri ile ilişkileri (a) Polilökoemeraldin baz (b) Poliemeraldin tuzu (c) Poliemeraldin baz (Mohd ve ark., 2012)

PANI, dört farklı renkte bir polielektrokromik malzemedir. Yarı oksitlenmiş haldeki emeraldin tuzu (ES, yeşil) ve emeraldin baz (EB, mavi), tamamen oksitlenmiş haldeki lökoemeraldin baz (LB, sarı) ve pernigranilin baz (PB, siyah/mor). PANI'nin farklı oksidasyon durumları ve birbirleriyle ilişkileri Şekil 9.7'de gösterilmektedir. ES yeşili, dört farklı şekilde oksidasyona uğradığında en iletken ve kararlı olanıdır. Sarı-yeşil geçiş, sarı form (LB) tam olarak olmasa bile tekrarlayan renk değişikliklerine dayanabilir. İletken polimerlerin organik elektroaktif özellikleri, konjuge polimerlerden kaynaklanır (Mohd ve ark., 2012).

9.2.1. PANI'nin özellikleri

PANI, sensör, manyetik ve korozyon önleyici kapasitif özelliklere sahiptir.

Manyetik özellikler: HCl dopingi nedeniyle PANI iletkeninin elektriksel ve manyetik özellikleri paramanyetikliğe bağlıdır. Lu ve ark., ultrasonik radyoaktivite kullanarak yüksek manyetik davranış sergileyen PANI/Fe₃O₄ kompozit nanotüpler üretti. Polarizasyonun hem metanol hem de PANI yapısındaki H bağından etkilendiği düşünüldüğünde, PANI nanotüplerinde büyük bir ferroelektrik tepki gözlemlenmiştir. PANI'nin elektriksel oksidasyon sırasında kloranil varlığındaki manyetik tepkileri de incelenmiştir. PANI antiferromanyetik özellikler göstermektedir (Beygisangchin ve ark., 2021).

Elektriksel / Dielektrik özellikler: Katkı PANI'nin iletkenliğini geliştirir. Genellikle polikristalin veya amorf olan iletken polimerler bulunur. Bir polimer, safsızlık ve küçük kristalleşme nedeniyle bozulabilmektedir. Polimerin kusurları iletkenliği etkiler. XRD spektroskopisi aracılığıyla polimerlerin düzensizliği ve kristalleşmesi incelenmektedir (Beygisangchin ve ark., 2021).

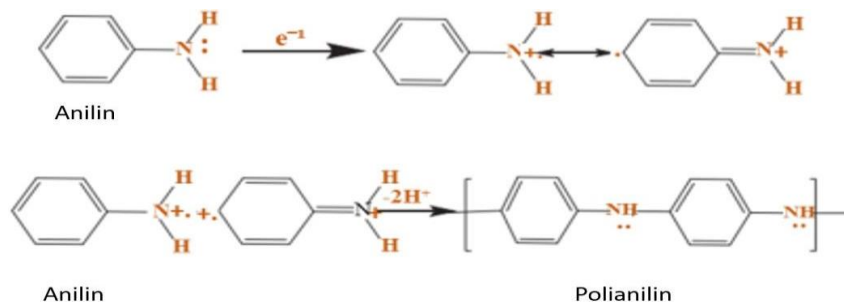
Korozyon önleyici özellikler: 1980'lerde PANI, oksidasyon mekanizması kaplamaları için gerekli bir malzeme olarak kabul edilmesine rağmen, korozyona karşı korunmada da kullanılabileceği bildirildi. PANI, paslanmaz çeliğin yanı sıra proton değişim membranı yakıt hücrelerinin oksitlenmesini etkili bir şekilde korur. PANI, paslanmaz çelik yüzeylerde anottan kaçınmaya yardımcı olur. PANI de çeşitliliği erozyona karşı korumak için önemlidir. Elektrikle sentezlenen PANI kaplamalar da hafif nikel kaplı çeliği korozyona karşı korur (Beygisangchin ve ark., 2021). Son zamanlarda araştırmacılar, polimer kaplamalar kullanarak çeliği korozyona karşı koruma yeteneğine sahip olduğunu göstermiştir. Polimer pigmentli boya kaplamaları ve elektropolimerize kaplamalar korozyona karşı koruma sağlar. Elektropolimerize polianilin kaplamalarının çeşitli şekillerde bahçeleri korozyona karşı koruması, çeşitli araştırmacılar tarafından araştırılmıştır. Polianilin içeren boyaların korozyona dayanıklı kaplamalar sağladığı bildirildi. N-metil pirrolidin içinde %2'lik bir polianilin çözeltisi püskürterek polianilin ile kaplanmış çeliğin korozyona dayanıklılığını araştırdık. Polianilin ile kaplanmış çeliğin, %3 sodyum klorürde yaklaşık 100 mV korozyon potansiyeli gösterdiği ve düşük bir korozyon hızı gösterdiği bulundu. Pasif bir tabaka oluşumu, korozyon potansiyelindeki bu değişikliği açıklar. Bu araştırmalar,

PANI filminin çözelti dışında tutulduğunda su kaybettiğini ve çözelti ile temas ettikten sonra elektriksel ve mekanik özelliklerini kaybetmeden önceki durumuna geri döndüğünü göstermiştir. Bu etki, emraldin oksidasyon durumunda PANI' yi tutan havanın varlığının bir sonucu olarak ortaya çıkıyor. Elektrot kullanarak çeliğin korozyona karşı davranışını incelemek için polianilin kaplama kullanıldı. Kaplamalardaki pim delikleri, polianilin kaplamaların pasifleştirdiğini gösterdi. Polianilin gibi iletken polimerlerin metalin pasif bölgedeki potansiyelini tutarlı hale getirdiği ve üzerinde koruyucu bir oksit tabakası oluşturduğu gösterilmiştir. Polianilinin korozyona dayanıklı kaplama kadar iyi çalıştığı gösterilmiştir. Çalışmalar, polianilin pigmentli çelik kaplamalarının hem nötr hem de asidik ortamlarda korozyona karşı son derece dayanıklı olduğunu göstermiştir. Bu kaplama, asidik ortamda nötr ortamdan daha iyi koruma sağlar. Bu kaplama ayrıca demir yüzeyini pasifleştirir ve koruyucu özelliğini artırır (Sathiyarayanan ve ark., 2005).

Algılama özellikleri: Sensörlerde PANI ince filmler hızlı tepki süreleri nedeniyle kullanılmaktadır. CO, amonyak ve LPG gibi çeşitli gazları bulmak için kullanılırlar (Beygisangchin ve ark., 2021).

9.2.2. PANI hazırlanması

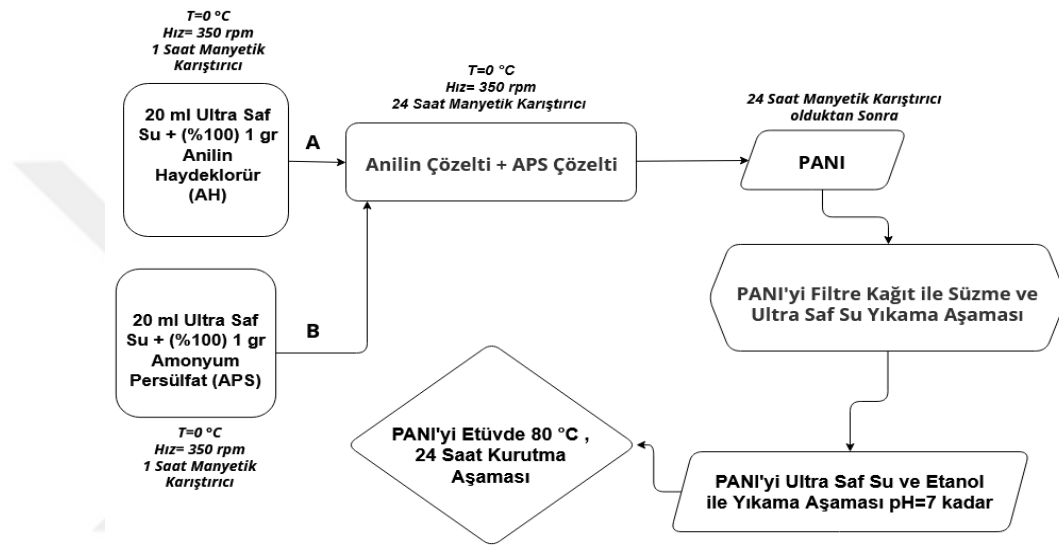
PANI, kimyasal oksidasyon polimerizasyonu tekniği kullanılarak hazırlanabilir.



Şekil 9.8. Kimyasal oksidasyon polimerizasyonu (Beygisangchin ve ark., 2021)

Kimyasal oksidasyon polimerizasyonu Şekil 9.8'de gösterilmektedir. Şekil 9.9'de PANI üretim şeması görülmektedir. PANI kimyasal oksidatif polimerizasyon yöntemi ile hazırlanmıştır. Bu amaçla A beher de 1 gr anilin hidroklorür (AH) 0 °C sıcaklığında 20 ml ultra saf su içerisinde 1 saat 350 rpm hızda karıştırılarak anilinin çözeltisi hazırlanmıştır. Ayrıca farklı B beherde 20 mL ultra saf su ile 1 gr amonyum persülfat (APS) çözeltisi 1 saat karıştırılarak hazırlanmıştır. Şekil 9.10'de görüldüğü

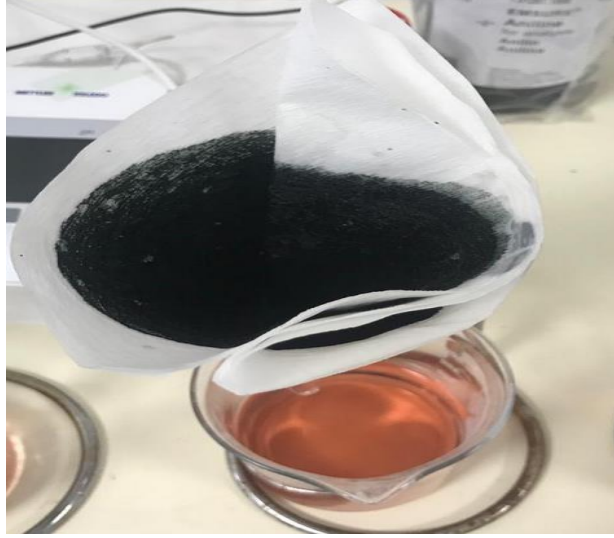
üzere amonyum persülfat (APS) çözeltisi damla damla anilin çözeltisine eklenerek oda sıcaklığında 24 saat 350 rpm hızla karıştırılmıştır. 24 saat sonunda çöken polimer filtre kağıdı ile süzülüp reaksiyona girmeyen reaktifleri uzaklaştırmak için ultra saf su ve metanol ile yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Şekil 9.11’de polimerin ultra saf su ve metanol ile yıkanıp filtrelenmesi işlemi gösterilmektedir. Karışım 80 °C sıcaklığında ve 24 saat etüvde kurtulması için bekletilmiştir. Kurutma aşaması sonrasında PANI tozu elde edilmiştir.



Şekil 9.9. PANI üretim şeması

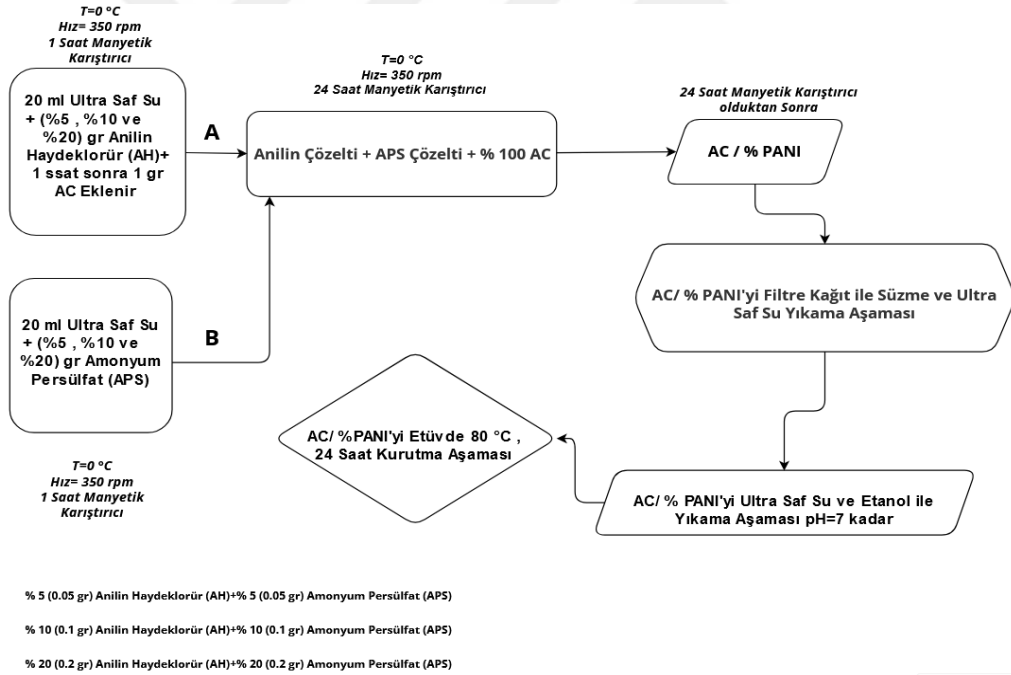


Şekil 9.10. Anilin ve Amonyum persülfat çözeltilerinin karıştırma aşaması



Şekil 9.11. Polimerin su ve metanol ile yıkanıp filtrelendiği

9.2.2.1. AC/PANI kompozitleri



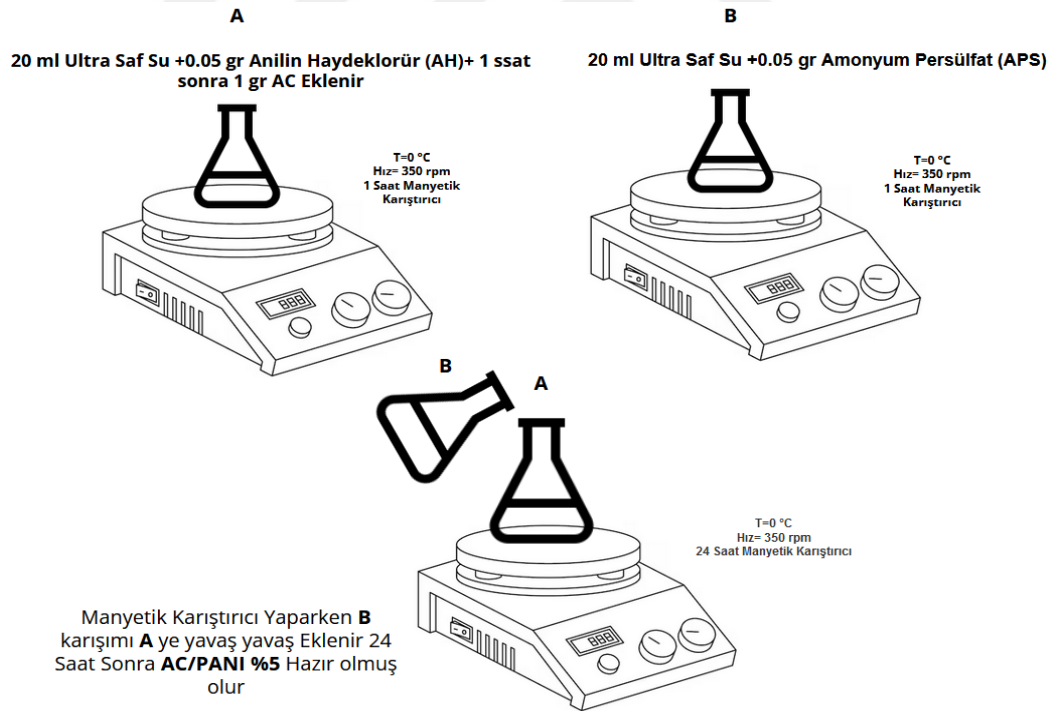
Şekil 9.12. AC/PANI kompozit üretim şeması

Şekil 9.12’te AC/PANI kompozit üretim şeması görülmektedir. Hurma çekirdeklerinden elde edilen aktif karbon (AC) kompozit maddesi olarak, 1 gram (%100) AC sulu çözeltisi hazırlanmıştır ve her birine ayrı ayrı sırası ile 0,05 gram (%5) , 0,1 gram (%10) ve 0,2 gram (%20) PANI ilave edilerek 1 gece boyunca karıştırılmıştır. Şekil.9.13’te AC kompozit PANI çözeltisi gösterilmiştir. Şekil 9.14 ,

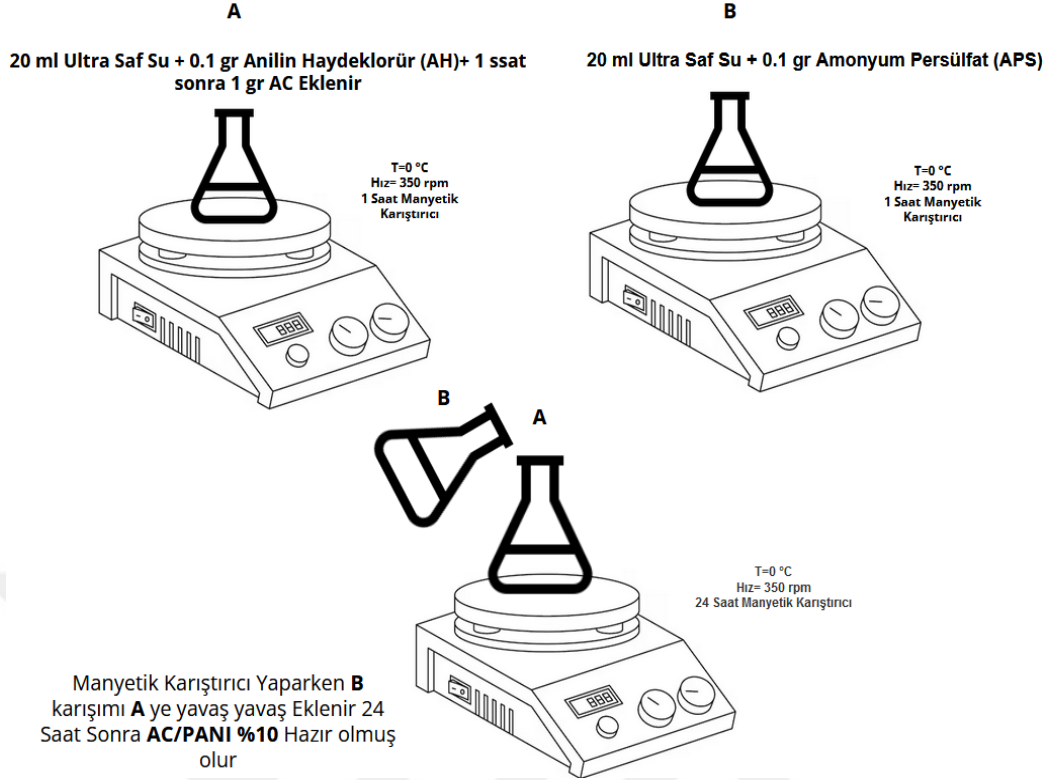
Şekil 9.15 ve Şekil 9.16 ayrı ayrı kompozit AC/PANI kompozit üretim şeması görülmektedir.



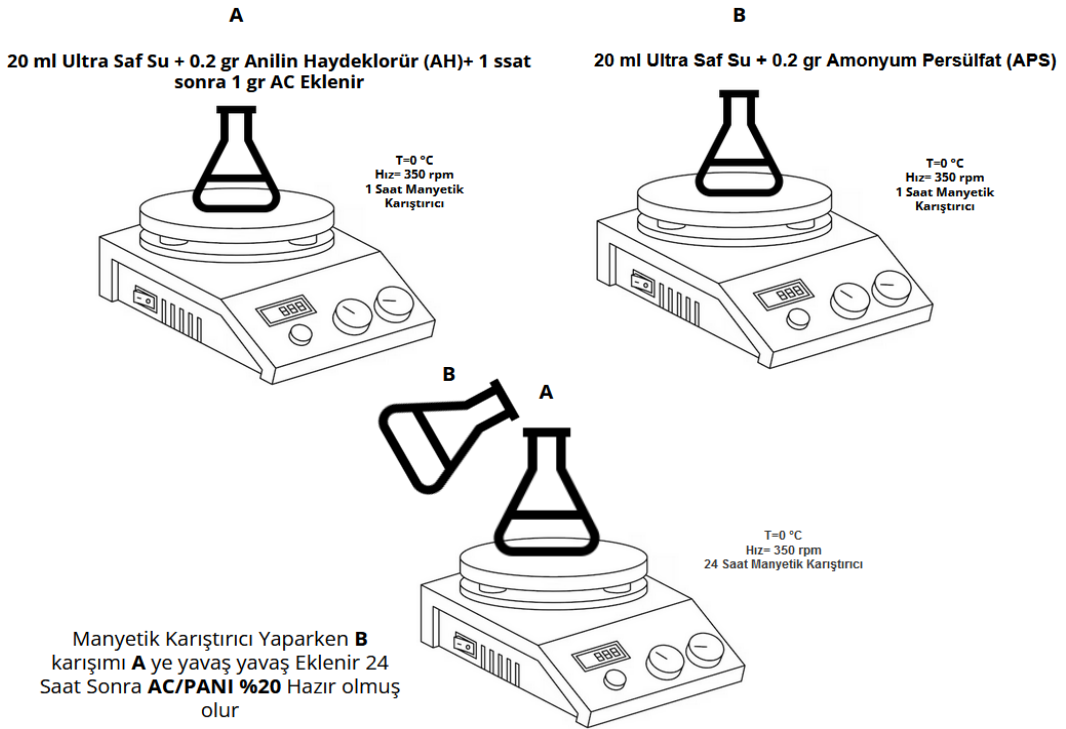
Şekil 9.13. AC kompozit PANI çözeltisi



Şekil 9.14. AC/ %5 PANI kompozit üretim şeması



Şekil 9.15. AC/ %10 PANI kompozit üretim şeması



Şekil 9.16. AC/ %20 PANI kompozit üretim şeması

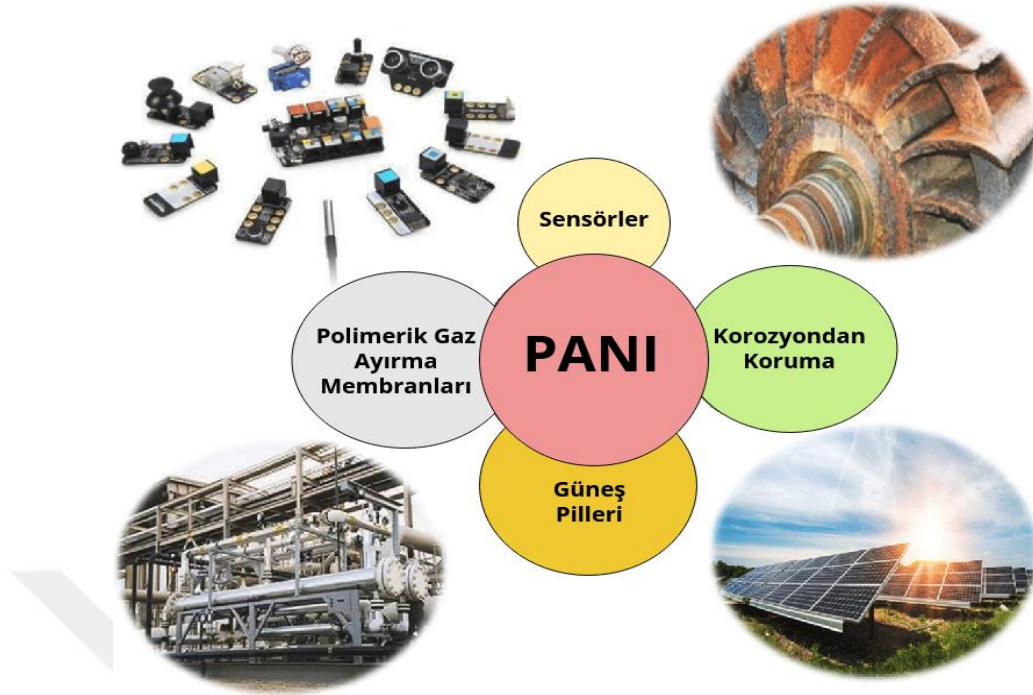
9.2.3. PANI uygulamaları

Elektrokromik camdaki renkler, zincirlerdeki elektrik akımına bağlıdır. LED'ler, PANI elektrolüminesans sistemleri kullanılarak yapılmaktadır. PANI, ucuz güneş pili üretim teknolojisinin ticari kullanımında da güneş pilleri desteklemiştir. PANI bazlı güneş pilleri hem maliyeti hem de enerji verimliliğini artırıyor. Günümüzde, çeşitli uygulamalar için malzeme bulmak zorunludur. Şekil.9.17, PANI kullanım alanları göstermektedir. Süper kapasitörler gibi enerji depolama cihazları, endüstriyel yönlerdeki ve enerji tüketim teknolojisindeki artan gelişmeler nedeniyle geliştirilmiştir. Günümüzde tıp, mühendislikle yakından bağlantılı olduğu için yeni teknolojiler gerektirir. İlaç dağıtım sistemlerinde de PANI uygulamaları büyük ilgi görüyor; elektro-ilaç dağıtım sistemleri gibi dağıtım yapıları araştırmacılar tarafından incelenmektedir (Beygisangchin ve ark., 2021).



Şekil 9.17. PANI kullanım alanları (Beygisangchin ve ark., 2021)

PANI'nin olağanüstü özellikleri, olağanüstü elektriksel özellikler, iyi kimyasal ve çevresel stabilite, düşük maliyet ve kolay hazırlama süreci gibi özellikler nedeniyle organik elektronikler, biyomedikal alanlar ve anti-korozyon malzemeleri gibi çeşitli alanlarda potansiyel uygulamalara sahiptir. Kimyasal sensörler, korozyon Koruma, Güneş Pilleri ve Polimerik gaz ayrıştırma membranları gibi çeşitli uygulamalara sahiptir, Şekil 9,18'de gösterildiği gibi. Yukarıda detaylandırılan olası uygulamaların yanı sıra, PANI mikro tüpleri/nanofiberler, PANI-çok duvarlı karbon nanotüpleri ve nanokompozitler, mikrodalga korumaları ve elektromanyetik kalkan malzemeleri olarak kullanılmaktadır (Beygisangchin ve ark., 2021).



Şekil 9.18. PANI'nın farklı kullanım alanları (Beygisangchin ve ark., 2021)

A. Elektronik uygulamalar

Bir elektrik akımı akıllı veya elektrokromik camda geçtiğinde renk değiştirir. Bir elektrokromik cam üzerindeki voltaj transfer derecesi, camın bulanıklığını ölçer. Akıllı malzemelerin oksidasyon ve redüksiyon durumu, çıplak gözle bile anlaşılabilir. Bu malzemeler, elektrik akımı için kristal ortam gibi maviyi yansıtabilen PANI'ye sahiptir. Renk, yarı saydamlık ve modlar camın opaklığını değiştirir. Bu özellik, iç ve dış kullanım için teknolojilerin geliştirilmesine yol açmaktadır. Örneğin, bir araba penceresinin karanlığı, bir elektrik akımı veya geniş bir potansiyel aralığında akım kullanılarak değiştirilebilir; örneğin, sentetik veya ultraviyole ışıktan korunan antikalar bir müzede sergilenmektedir. Burada, yansıma cihazı için ayna işlevi gören akıllı cam kurulmuştur. PANI'nin akıllı özelliklerini geliştirmek için, kalay (IV), oksit (SnO_2) veya indiyum kalay oksit (ITO) camları bir film oluşturarak kaplanmalıdır. Elektropolimerizasyon, ince filmin kalınlığını ayarlayabilir. Elektrik enerjisi, camın rengini yeşilden sarıya veya daha kristal berraklığına değiştirebilir. PANI, oksidasyon ve elektrik akımı etkisi gibi durumlarda farklı tonları gösterir. Sonuç olarak, renk oksidasyon durumunu etkiler. Ek olarak, kullanılan elektrolit türü ve katkısı, ayrı ayrı veya aynı anda oksidasyon durumunu azaltabilir (Beygisangchin ve ark., 2021).

B. Güneş pilleri

Boyaya duyarlı güneş pilleri (DSSC'ler), bir yarı iletken ve elektrolitten oluşan ucuz ve yüksek performanslı film güneş pilleridir. Bir platin (Pt) karşı elektrot, bir redoks elektrodu ve renk duyarlı bir titanyum dioksit elektrodu içerir. DSSC'lerin değiştirilmesi, Pt olarak bilinen karbon bazlı malzemelerle değiştirilmesi nedeniyle en yüksek maliyetlidir. PANI, DSSC'nin düşük maliyeti, yüksek iletkenliği ve kolay sentezi nedeniyle kullanılır (Beygisangchin ve ark., 2021).

C. Algılayıcılar

PANI'nin farklı morfolojileri nedeniyle sensör olarak kullanılması mümkündür. PANI, kimyasal ve biyolojik sensörler dahil olmak üzere çok sayıda hassas sensör üretmektedir. Olağanüstü yüzey alanı ve gaz emisyon kapasitesi nedeniyle araştırmacılar, nanotüpler, nanoteller ve nanofiberler gibi gaz sensörlerinde farklı nanoyapılara sahip PANI kullanmaya çalıştılar. Gaz PANI ile etkileşimde bulunur. PANI sensörler de H_2S 'yi algılar. 0,1 ppb'ye kadar düşük konsantrasyonlara iyi tekrarlanabilirlik ile tepki verir. PANI nanofiberleri de amonyak, kloroform, hidroklorik asit ve metanolü belirlemek için kullanılmıştır. Ek olarak, maruz kalma süresi tespit yeteneği üzerinde en büyük etkiye sahiptir (Beygisangchin ve ark., 2021).

PANI, çevresel kararlılığı, biyoyumluluğu ve oksidasyon veya enzimatik indirgeme reaksiyonlarının elektron transferi nedeniyle bir biyosensör olarak kullanılabilir. Glikoz diyabetin nedeni olabilir çünkü vücut için çok önemlidir. PANI yapısı biyosensörler için glikoz kontrolü ile ilgilidir. PANI tabanlı biyosensörler, güvenlik sensörleri ve DNA'yı içeren çeşitli gruplara ayrılmıştır. PANI, enzim-polimer yük transferini kolaylaştıran üç redoks oksidasyon moduna sahiptir. Ayrıca bir elektron transfer ortamı olarak da hizmet eder. Sonuç olarak, elektron transferinde diğer ara maddeler kullanılmamalıdır (Beygisangchin ve ark., 2021).

D. Süperkapasitörler

Son yıllarda, teknolojik ilerleme ve enerji depolama ve tüketiminin önemi artmıştır. Yakıt hücreleri, lityum iyon piller ve süperkapasitörler en önemli enerji depolama cihazlarıdır. Elektrolitik kapasitörler ve şarj edilebilir piller arasındaki

boşluk, yüksek kapasiteli kapasitörler tarafından dolduruldu. Elektrolit kapasitörler, geleneksel kapasitörlerden çok daha iyidir çünkü onların enerji depolama kapasitesi on ila yüz kat daha düşüktür. Ek olarak, süper kapasitörler pillerden daha dayanıklı ve daha hızlı şarj edebilirler. Süperkapasitörlerin üç ana gruba ayrılabilir:

- 1- Karbon elektrotlarından oluşan iki katmanlı elektrostatik kapasitörler;
- 2- Metal oksit veya diğer iletken polimerlerle elektrokimyasal pseudo kapasitörler;
- 3- İkisini de içeren hibrit pseudo kapasitörler.

Depolama cihazının etkinliği ve enerji dönüşümü, elektrot malzemeleri tarafından büyük ölçüde etkilenir. Depolama cihazlarının elektrotları genellikle iletken polimerler, metaller ve karbon bazlı malzemeler kullanır. Karbon bazlı malzemeler iyi iletkenlik, güç yoğunluğu ve dayanıklılık gösterse de enerji yoğunluğu genellikle düşüktür. Metallerin elektrokimyasal özellikleri iyidir, ancak pahalıdır ve doğal olarak bol değildir. PANI, yüksek özgül kapasitansı, çeşitli oksidasyon durumları ve yüksek iletkenliği nedeniyle süper kapasitör olarak kullanılabilir. Bu nedenle, PANI, iletkenliği ve esnek elektrokimyasal özellikleri nedeniyle kondansatör üretimi için idealdir. Sentez, katkı ve fiziksel ve kimyasal özellikler, PANI bazlı süperkapasitörlerin özelliklerini belirler (Beygisangchin ve ark., 2021).

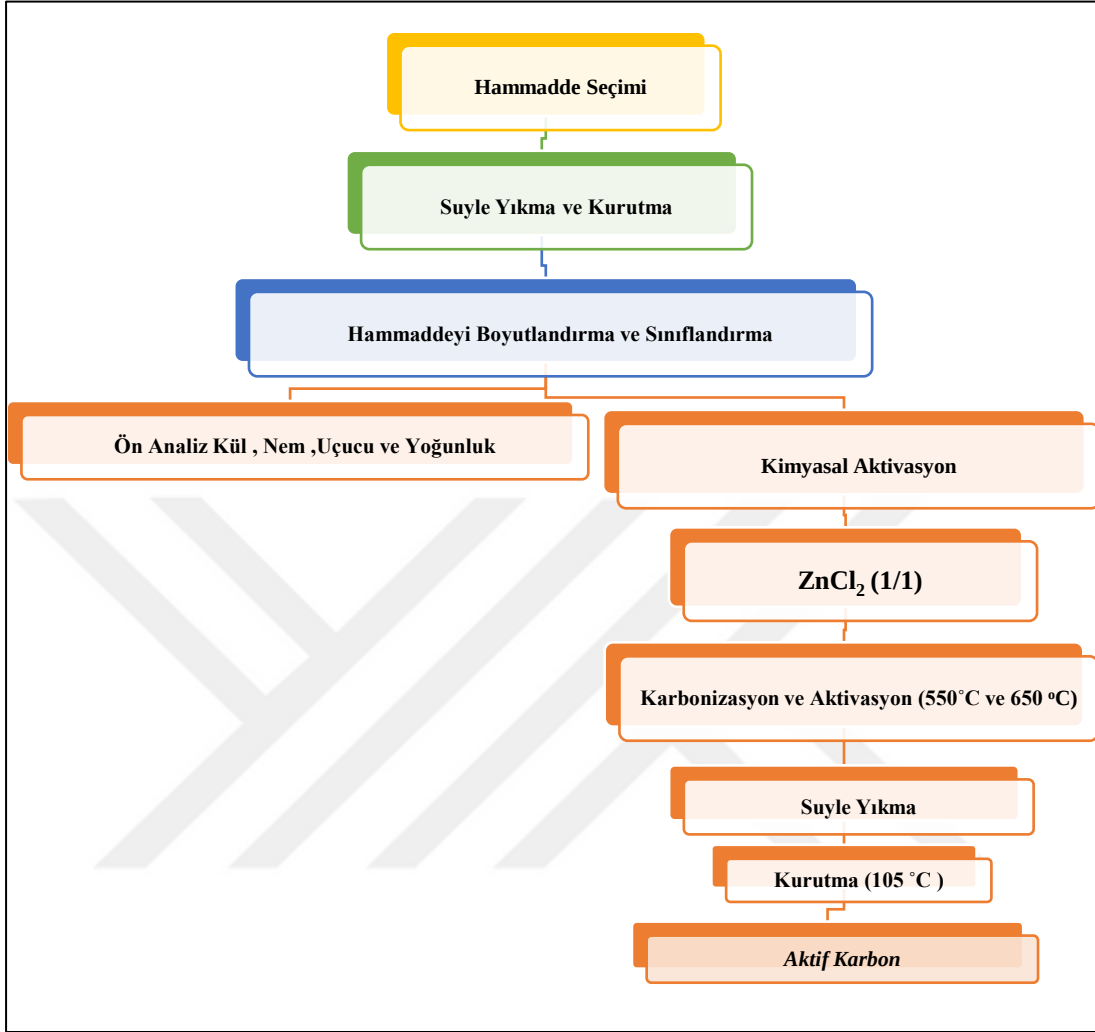
E. Tıbbi uygulamalar

Doku mühendisliği, organların işlevlerini replike etmek için benzersiz materyallerin üretiminde önemli bir rol oynar. Implante edilen maddeler vücutta reddedilme riskini azaltmak için maddeler biyouyumlu olmalıdır biyouyumlu olmalıdır. PANI, bir yapı için gerekli olan antioksidan, antibakteriyel, biyouyumluluk ve hemostatik özelliklere sahiptir ve doku mühendisliğinde kullanılır. PANI-Kitosan enjekte edilebilir ve kendi kendini yenileyen hidrojel iletkenidir. Hemostatik özellikleri nedeniyle antioksidan, yara pansumanlarında kullanılabilir. İletken polimerler hücrelerin morfolojisini etkiler ve hücrelerin büyümesine ve çoğalmasına yardımcı olur (Beygisangchin ve ark., 2021).

9.3. Aktif Karbonun Üretimi

Yapılan çalışmada, Hurma çekirdeği hammaddesinden aktif karbon üretilmiştir. Deneysel çalışmalarda 0,60-1,25 mm arasında değişen parçacık boyutunda hammaddeler kullanılmıştır. Hammaddenin kısa analizi (nem, kül, uçucu madde, sabit karbon), bileşen analizi (ekstraktif, hemiselüloz, lignin, selüloz, holoselüloz) ve diğer bazı analizler (FT-IR ve yoğunluk tayini) yapılarak özellikleri belirlenmiştir. Aktif Karbon üretimi kimyasal yöntemle gerçekleştirilmiştir. $ZnCl_2$, aktif karbonların hazırlanmasında kullanılan kimyasal bir araçtır. 40 gram aktif karbon ile $ZnCl_2$ oda sıcaklığında bir saat karıştırıldıktan sonra, numuneyi iyice emdirmek amacı ile gece boyunca $105^{\circ}C$ 'te kurutulmuştur. 35 g Emdirilmiş numune ile, $10^{\circ}C/dk$ ısıtma hızı ve 100 mL/dk azot akışı hızında bir saat boyunca farklı karbonizasyon sıcaklıklarında ($550^{\circ}C$ ve $650^{\circ}C$) karbonizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir (Şekil 9.19). Üretilen aktif karbonlar gece boyunca sıcak ultra saf su içinde tutulmuştur. Daha sonra, pH nötral olana kadar sıcak ultra saf su ($Ud-H_2O$) ile yıkanıp $105^{\circ}C$ 'te bir etüvde kurutulmuştur. Aktif karbonlar, kapalı bir kutuda oda sıcaklığında saklanmıştır.

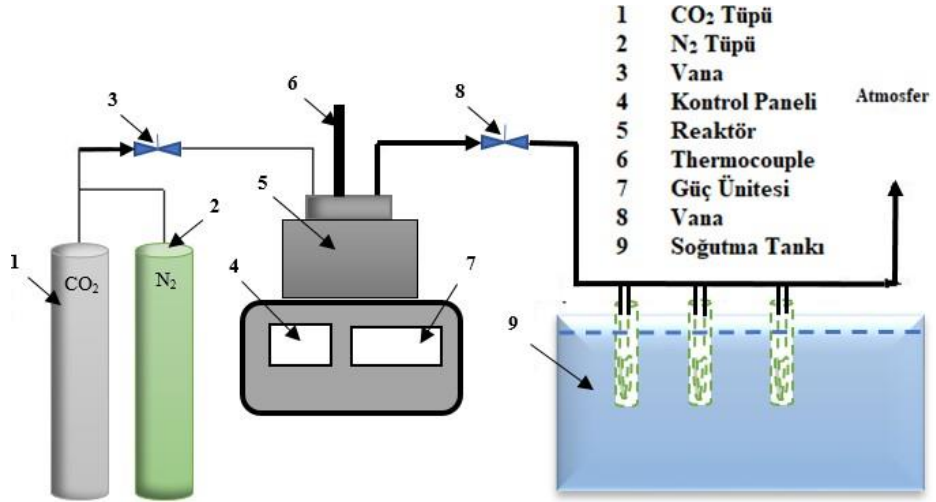
Aktifleştirilmiş karbonların özellikleri Fourier Transform InfraRed (FT-IR), SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) ve BET (Braunauer, Emmet, Teller) analizleri ile incelenmiştir. Ek olarak, karbonfuran adsorpsiyonu için hurma çekirdeğinden elde edilen aktif karbonlar ve AC/PANI kompozitlerinin karakterize edilmesi ve adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Şekil 9.19'da deneysel süreç akım şeması, Şekil 9.20 ve 21'de ise deney düzenekleri görülmektedir.



Şekil 9.19. Aktif karbon üretimi için akış şeması



Şekil 9.20. (a) Deney düzeneği, (b) UNITERM yüksek sıcaklık reaktörü görüntüsü



Şekil 9.21. Reaktör düzeneği deney şeması

9.4. Hammaddelere Uygulanan Analizler

Tez çalışması boyunca ham maddelere uygulanan deneysel işlemler bu bölümde kısaca açıklanacaktır. Çalışmada kullanılan biyokütle örnekleri laboratuvarında kuru ve gölge ortamlarda kurumaya bırakıldıktan sonra öğütülerek depolanmıştır.

9.4.1. Boyut küçültme ve elek analizi

Hammaddeler, Retsch-Vibra SK-1 tipi değirmende öğütüldükten sonra, Retsch-Vibra AS 200 temel ASTM elek setinde yedi farklı parçacık boyutu elde etmek üzere elenmiştir. Deneysel çalışmalarda 0,60-1,25 mm arasında boyutlara sahip parçacıklar kullanılmıştır (Şekil 9.22).



Şekil 9.22. 0,60-1,25 mm arasında boyutlara sahip örnekler

9.4.2. Yığın yoğunluğu tayini

Yoğunluk, bir maddenin birim hacim başına kütlesini ifade eden bir fiziksel ölçüttür. Elenmemiş örnek hacmi ve ağırlığı bilinen bir küp şeklindeki kapaklı kutuya sıkıştırılmadan yerleştirilir. Bu, hammaddenin yığın yoğunluğunu ölçmek için yapılır. Kap ve örnek tartılır. Aşağıdaki eşitlik (9.1), yığın yoğunluğunu hesaplamak için kullanılır (ASTM E 873-83).

$$\text{Yığın yoğunluğu (g/cm}^3\text{)} = \frac{g_2 - g_1}{V} \quad (9.1)$$

Eşitlikte;

g_1 = Kutunun boş ağırlığı, (g)

g_2 = Örneğin ve kutunun toplam ağırlığı, (g)

V = kutunun hacmi, (cm³)

9.4.3. Nem madde miktar tayini

Nem, genel olarak bir ortam veya maddenin içerdiği su buharı miktarını ifade eder. Analiz için hazırlanan örnekte, saat camının üzerine %0,2 duyarlılıkta bir miktar alınarak etüvde 103±2°C'a ayarlanır. İki tartım arasındaki fark eşitleninceye kadar iki saat daha bu sıcaklıkta tutulduktan sonra işlem tekrarlanır. Aşağıdaki eşitlik (9.2), nem miktarının ağırlık yüzdesi olarak hesaplanmasını sağlar (ASTM E 871-82).

$$\text{Nem miktarı (\%)} = \frac{g_1 - g_2}{g_1} \times 100 \quad (9.2)$$

Eşitlikte;

g_1 = Örnek başlangıç ağırlığı başlangıç ağırlığı, (g)

g_2 = Örnek kurutulduktan sonraki ağırlığı, (g)

9.4.4. Kül miktar tayini

Kül, bir yanma veya termal işlem sonucunda geriye kalan katı atık maddedir. Hammaddenin yaklaşık iki gramı tartılır ve sabit bir tartıma getirilmiş krozeyle yerleştirilir. Ardından üzeri örtülür ve tekrar tartılır. Örnek daha sonra sıcaklığı 100-

105 °C olan bir etüvde kurutulur. Bir saat sonra, krozenin kapağı etüvden çıkarılır ve desikatörde tartılır. Etüvdeki kuru örnek ağırlığı bulunur ve iki tartım arasındaki fark 0,1 mg oluncaya kadar devam eder. Hammadde, krozenin kapağı açık olarak tamamen karbondan arındırılınca kadar 580 ila 600 °C'lik bir sıcaklıkta bir fırında yakılır. Örnek ısınırken alev almaması için ısıtma yavaş olmalı. Yakma işlemi tamamlandıktan sonra, krozenin kapağı kapatıldığında desikatörde tartılır ve soğuması sağlanır. Bu prosedür, iki tartım arasında 0,2 mg'lık bir yarım saatlik fark oluncaya kadar tekrarlanır. Aşağıdaki eşitlik (9.3)'e göre, külün ağırlık yüzdesi bulunur (ASTM D 1102-84).

$$\text{Kül miktarı (\%)} = \frac{g_1}{g_2} \times 100 \quad (9.3)$$

Eşitlikte;

g_1 = Külün ağırlığı, (g)

g_2 = Fırındaki kuru örnek ağırlığı, (g)

9.4.5. Uçucu madde miktar tayini

Uçucu, bir maddenin buharlaşma eğilimidir. Havada kurutulmuş örnekten 0,1 mg duyarlılıkta 1,0 g, stabil tartıma getirilmiş kroze içine tartılır. Kroze kapağı üzerine yerleştirildikten sonra 950°C ($\pm 20^\circ\text{C}$) fırına yerleştirilir. Örneğin yanmaması gerekir. Kroze fırında tam olarak yedi dakika bekletildikten sonra çıkarılır ve desikatörde tartılır. Örnekteki uçucu madde miktarının bulunması için aşağıdaki eşitlik (9.4) kullanılır (ASTM E 872–82).

$$\text{Uçucu madde miktarı (\%)} = \left(\frac{g_1 - g_2}{g_1} - M \right) \times 100 \quad (9.4)$$

Eşitlikte;

g_1 = Uygulanan örneğin ağırlığı, (g)

g_2 = Isıtmadan sonraki örneğin ağırlığı, (g)

M = Uygulanan örneğin nem oranı

9.4.6. Sabit karbon miktarı

Hesaplanan bir değer, sabit karbondur. Nem, kül ve uçucu madde yüzdelерinin toplamının yüzden çıkarılması bu değeri hesaplar. Aşağıdaki eşitlik (9.5) kullanılarak ağırlıkça yüzde bulunur (ASTM E 870-82).

$$\text{Sabit karbon miktar oranı (\%)} = 100 - (\% \text{ Nem} + \% \text{ Kül} + \% \text{ Uçucu madde}) \quad (9.5)$$

9.4.7. Ekstraktif miktar tayini

Ekstraktif, bir maddenin çözücüler veya diğer kimyasal işlemler aracılığıyla hedef bileşenlerinin ayrılması veya elde edilmesi sürecidir. Nem içeriği Örnekten, sabit sıcaklıkta 6 ile 8 saat boyunca Tolüen/Etanol (0,427 L/1 L) karışımıyla özütlenir. Özütlenmiş katı havada kuruduktan sonra, 105 ila 110 °C sıcaklığında bir etüvde sabit bir tartıma gelinceye kadar kurutulur. Ardından, oda sıcaklığına gelinceye kadar bir desikatörde soğutulur ve tartılır. Aşağıdaki eşitlik (9.6), ekstraktif miktarının ağırlıkça yüzdesini bulmak için kullanılır (ASTM D 1107-96).

$$\text{Ekstraktif miktarı (\%)} = \frac{g_0 - g_1}{g_0} \times 100 \quad (9.6)$$

Eşitlikte;

g_0 = Örnek başlangıç ağırlığı, (g)

g_1 = Özütleme işleminden sonra kuru örnek ağırlığı, (g)

9.4.8. Hemiselüloz miktar tayini

Örnek bir balona ekstraktiflerin g_1 1 gramını yerleştirdikten sonra, üzerine 20 g/L'lik 150 mL NaOH çözeltisi ilave edilir. Üç buçuk saat boyunca balonun üzerine bir geri soğutucu takılır. Kaynatmadan sonra çözelti süzülür ve saf su ile yıkanır, böylece içerisinde hiç Na^+ iyonu kalmayınca kadar çöker. Örnek açık havada kurutulduktan sonra, kurutma işlemi 105 ile 110 °C arasında bir etüvde sabit bir tartıma gelinceye kadar devam eder. Daha sonra bir desikatörde soğutulur ve oda sıcaklığına gelinceye kadar tartılır. Aşağıdaki eşitlik, ağırlıkça yüzde olarak hemiselüloz miktarını bulmak için kullanılır.

$$\text{Hemiselüloz miktarı (\%)} = \frac{g_1 - g_2}{g_0} \times 100 \quad (9.7)$$

Eşitlikte;

g_0 = Ekstraktif miktar belirlemede örneğin başlangıç ağırlığı, (g)

g_1 = Özütleme sonrası kuru örnek ağırlığı, (g)

g_2 = Son kurutma sonrası kuru örnek ağırlığı, (g)

9.4.9. Lignin miktar tayini

Ekstraktifleri belirlenmiş bir örnekten 1,0 g alınır ve küçük bir behere yerleştirilir. Örnek, sabit bir tartıma gelinceye kadar 105 ila 110 °C arasında bir etüvde kurutulur. Daha sonra bir desikatörde soğutulur ve oda sıcaklığına gelinceye kadar tartılır. 15 mililitre soğuk %72 H₂SO₄ çözeltisi kuru örnek üzerine yavaşça eklenir ve en az bir dakika karıştırılır. Ardından iki saat daha manyetik bir karıştırıcıda karıştırılır. Örnek bir behere veya erlene 560 mililitre saf su eklenir ve dört saat boyunca kaynatılır. Bu karışım süzülür. Çökelek, sülfat iyonu içermeyen saf suyla yıkanmalıdır. Örnek 100-105°C'de kurutulur ve sabit bir tartıma gelinceye kadar etüvde kurutulur. Daha sonra bir desikatörde soğutulur ve oda sıcaklığına gelinceye kadar tartılır. Aşağıdaki eşitlik (9.8), ağırlıkça yüzde olarak lignin miktarını bulmak mümkündür (ASTM D1106-96).

$$\text{Lignin Miktarı (\%)} = \frac{g_4}{g_3} \times 100 \quad (9.8)$$

Eşitlikte;

g_3 = Örnek Ağırlığı, ilk kurutmadan Sonraki Örnek, (g)

g_4 = Son Kurutmadan Sonraki Örnek Ağırlığı, (g)

9.4.10. Selüloz miktar tayini

Aşağıdaki Eşitlik (9.9), selüloz, hemiselüloz, lignin, ekstraktif maddeler ve inorganik maddelerden oluşan bir biyokütlenin selüloz ağırlıkça yüzdesini bulmak için kullanılır.

$$\text{Selüloz miktarı (\%)} = 100 - (\% \text{Ekstraktif madde} + \% \text{Hemiselüloz} + \% \text{Lignin} + \% \text{Kül}) \quad (9.9)$$

Aşağıdaki eşitlik (9.10), Toplam Ağırlıkça Holoselüloz Miktarını Hesaplamak için kullanılır.

$$\text{Holoselüloz miktarı (\%)} = \% \text{ Selüloz} + \% \text{ Hemiselüloz} \quad (9.10)$$

9.5. Aktif Karbonların Karakterizasyonu

9.5.1. FT-IR analizi

FT-IR ile doyurulma ve aktivasyon sırasında meydana gelen yapısal değişiklikler anlaşılabilir. Eskişehir Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Aletli Analiz Laboratuvarlarında bulunan Nicolet iS10 marka ve model FT-IR Spektrometre cihazı kullanılarak, hammadde, polianilin (PANI), aktif karbon ve kompozitlerin içerdiği fonksiyonel grupları belirlemek için spektrumlar alınmıştır. FT-IR spektrumları, önceden kurutulmuş KBr ile % 1 örnek ve % 99 örnek KBr oranlarında karıştırıldı ve pelletler basılarak ve aynı cinsten iki disk arasında çok ince bir film haline getirilerek cihaza yerleştirilmiş ve pikler alınmıştır.

9.5.2. SEM analizi

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi ARUM Merkezi laboratuvarında bulunan JEOL JSM 5600 marka SEM cihazı kullanılarak, elde edilen aktif karbon ve kompozitlerin morfolojisi görüntülenmiştir.

9.5.3. BET analizi

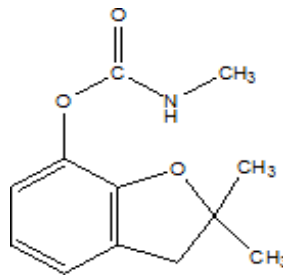
Eskişehir Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Isıl Süreçler Laboratuvarları'nda bulunan Quantachrome'un NOVA Touch LX⁴ serisi marka ve model cihazı, BET analizleri için kullanılmıştır. Aktif karbon ve kompozitlerin yüzey alanının yanı sıra gözenek boyutu da saptanmıştır. Yüzeyi ölçmek için en az 0,1 gram örnek kullanılmıştır. Analizden önce numuneleri ayrı ayrı vakum ortamında 300 °C'de 10 °C/dk (Aktif karbon) ve 140 °C'de 10 °C/dk hızda (AC/PANI) 3 saat degas işlemine tabi tutulmuş ve ardından tartılmıştır. Daha sonra numunelerin BET analizleri gerçekleştirilmiştir.

9.6. Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon, bir ayırma yöntemi olarak sanayide ve günlük yaşamda yaygın bir uygulamadır. Adsorpsiyon reaksiyon hızı ve çözelti ve adsorban yüzeyler arasında bileşenlerin kütle transferi, adsorpsiyon performansını önemli ölçüde etkiler (Tien, 2018). Bu amaçla, pestisitlerin atık sulardan giderilmesi için adsorban olarak kullanılan aktif karbon kullanılmıştır.

9.6.1. Karbofuran (Carbofuran) adsorpsiyonu

Karbofuran, 2,2-dimetil-2,3-dihidro-1-enzofuran-7-il metilkarbamat olarak bilinir; buğday, mısır, yonca, üzüm, soya fasülyesi ve çilek gibi birçok üründe yaygın olarak kullanılır (Şekil 9.23). Beyaz kristalin formülü $C_{12}H_{15}NO_3$ ve kaynama noktası $254\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'dir. Molekül ağırlığı $221,105\text{ g/mol}$ 'dur ve $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 351 mg/L 'de suda çözünür. Cilt ile teması gözleri ve deriyi yakabilir. Isıtıldığında veya aleve maruz kaldığında zehirli azot oksitleri oluşabilir. Çoğu organik çözücünde kolayca çözülebilir. Bunlar alkoller, asetonitril, aseton, benzen, toluen, siklohekzan, diklormetan ve diğerleri dahildir. Karbofuranın omurgalılar için çok zehirli olduğunu gösteren akut LD_{50} değerleri sıçanlarda $8-14\text{ mg/kg}$ ve köpeklerde 19 mg/kg 'dır. Mısır kök kurdu, sivrisinekler, yaprak bitleri, beyaz kurtlar ve kabuk kurtları gibi toprakta yaşayan ve yaprakla beslenen böcekleri kontrol eder. Bitkiler su ve topraktan hızla emer ve ardından yapraklara ulaşır. Karbofuran, tüm karbamat insektisitler gibi böceklerin ve insanların sinir sisteminin çalışması için gerekli olan asetilkolinesterazı inhibe ederek akut toksisiteye neden olur (DPR, 2002).



Şekil 9.23. Karbofuran'ın molekül yapısı (DPR, 2002)

Karbofuranın kullanıldığı alanlardan bazıları şunlardır: Narenciye, patates, mısır, soya fasülyesi, yer fıstığı, ayçiçeği, kahve, tütün, lavanta, muz, şeker pancarı,

çeşitli sebzeler ve pirinç tarlaları; tırtıl, yaprak kurtları, bazı tohum pireleri, buğday biti, kırkayak, ağaçkakan, güve, nematodlar ve bazı böcekler gibi tarım zararlılarına karşı kullanılır (Fan ve Alexeeff , 2000).

Bu çalışmada, Karbofuran (CF) adsorpsiyonu için hurma çekirdeğinden kimyasal aktivasyon yolu ile elde edilen aktif karbon, AC/% 5 PANI, AC/%10 PANI ve AC/%10 PANI elde edilen kompozitleri kullanılmış, karakterize edilmiş ve giderim kapasiteleri araştırılmıştır.

Bu amaçla, 1000 ppm pestisit çözeltisi hazırlandıktan sonra, farklı karbofuran konsantrasyonlarındaki numuneler hazırlanarak hazırlanmış çözeltiler seyreltilmiştir. 25 ppm, 50 ppm ve 100 ppm çözeltiler hazırlanmıştır. Karbofuran dalga boyu UV cihazında ayarlanarak çözeltiler için kalibrasyon yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda sıcaklıklar 25 °C, 35 °C ve 45 °C olarak belirlenmiştir. pH değerleri ise sırasıyla 3, 5, 7, 9 ve 11'dir. Yapılan deneylerde, 100 ml'lik erlenler alınıp her bir erlen içerisine 0,005; 0,01; 0,025; 0,05 ve 0,1 g numune eklenip üzerine hazırlanan Karbofuran çözeltisi eklenmiştir. Erlenler, manyetik karıştırıcılarla 24 saat boyunca 400 rpm hızında çalkalanmış, her 30 dakikada 10 mililitre örnek alınarak, 5500 rpm'deki santrifüj cihazında 10 dakika santrifüjlenmiştir. Daha sonra, UV/Vis spektrofotometre kullanılarak 275 nm'de karbofuran konsantrasyonu (Ce) belirlenmiştir. Dengedeki adsorpsiyon değeri aşağıdaki eşitlik (9.11) ile hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (9.11)$$

Eşitlikte;

C_0 =başlangıç derişimi(mg/L)

C_e =dengedeki derişim(mg/L)

V =çözelti hacmi(L)

W =numune miktarı(mg)

Şekil 9.24'de adsorpsiyon çalışmalarının laboratuvar görüntüleri ve Şekil 9.25'da giderimi yapılan bazı örneklerin görünümüleri verilmiştir. Karbofuran renksiz bir madde olduğu için öncesinde ve sonrasında görsel olarak belirgin bir farklılık bulunmamaktadır.



Şekil 9.24. Adsorpsiyon çalışmaların laboratuvar görselleri



Şekil 9.25. Numunelerin giderim görünüşleri: (a) giderim öncesi, (b) giderim sonrası

10. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde, deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar verilmiştir. Hammadde olarak kullanılan Hurma çekirdeğinin kısa analiz, bileşen analizi ve bazı diğer özellikleri belirenmiş ve sonraki bölümlerde sunulmuştur. $ZnCl_2$ kimyasal aktivasyon ile (550-650°C) üretilen aktif karbonlar, AC/%5 PANI , AC/%10 ve AC/%20 kompozitlerinin karakterizasyonları (BET, SEM ve FT-IR) yorumlanmıştır. Sonrasında bazı seçilen aktif karbon ve AC/PANI kompozitlerinin sulu çözeltiye Karbofuran (CF)'nin giderimi kapasiteleri araştırılmıştır.

10.1. Hammaddenin Ön Analiz Sonuçları

Yapılan çalışmada hammadde olarak seçilen Hurma çekirdeği öğütülmüş ve farklı parçacık boyutlarında elenmiştir. Deneylerde 0,6 - 1,25 mm parçacık boyutu aralığındaki örnekler kullanılmıştır. Hammaddelerde, aktif karbon üretiminde düşük kül içeriği ve yüksek sabit karbon içeriği tercih edilmektedir. Yoğunluk miktarı 0,515 g/ml olarak ölçülmüştür. Çizelge 10.1 ve Çizelge 10.2’de hammaddenin kısa analiz ve bileşen analiz sonuçları gösterilmiştir. Çizelgeye bakıldığında hurma çekirdeğinin, sabit karbon (%20,14) miktarının yüksek olduğu görülmektedir.

Çizelge 10.1. *Hurma çekirdeğinin kısa analiz sonuçları*

Analiz	%
Nem	6,68
Kül	1,43
Uçucu Madde	71,74
Sabit Karbon	20,14

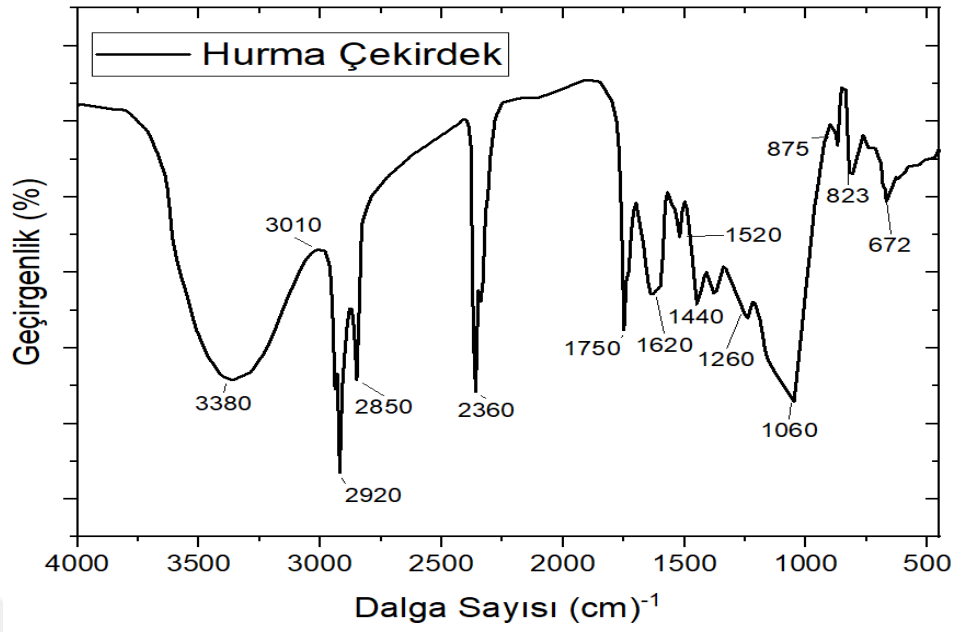
Çizelge 10.2. *Hurma çekirdeğinin bileşen analiz sonuçları*

Analiz	%
Ekstraktif madde miktarı tayini	11,90
Hemiselüloz miktarı tayini	19,50
Selüloz miktarı tayini	56,26
Lignin miktarı tayini	10,90
Holonselüloz miktarı tayini	%75,76

Hammaddenin lignin, selüloz, hemiselüloz ve ekstraktif içerikleri Çizelge 10.2’ de verilmiştir. Buna göre hammaddenin %56,26’i selüloz, %10,90’i lignin, %19,5’i hemiselüloz ve %11,9’i ekstraktif maddeden oluşmaktadır. Ayrıca %75,76’i ise holonselülozden oluşmaktadır. Hurma çekirdeğinin lignin içeriği düşük bulunmuştur. Casoni ve ark.(2015) biyokütle içindeki düşük lignin miktarının daha az karmaşık bir bio-oil’e yol açacağını belirtmişlerdir (Casoni ve ark., 2015).

10.2. Hammaddenin FT-IR Spektrumu

Şekil 10.1’de, hammaddenin FT-IR spektrumunu göstermektedir. 3300-3500 cm^{-1} ’de -OH adsorpsiyon pikleri, alkol, fenol veya karboksilik asitlerin varlığını göstermektedir. 2800-2950 cm^{-1} ’de C-H titreşimleri, alifatik yapıların varlığını göstermektedir. C=C ve C=O titreşimleri, aromatik yapılarda 1600-1750 cm^{-1} civarında görülen piklere neden olur. Lignin aromatik yapıları oluşturur ve spektrumlarında 1070 cm^{-1} civarında görülen C-O titreşim pikleri, ligninin biyokütlerde bulunduğunu göstermektedir.

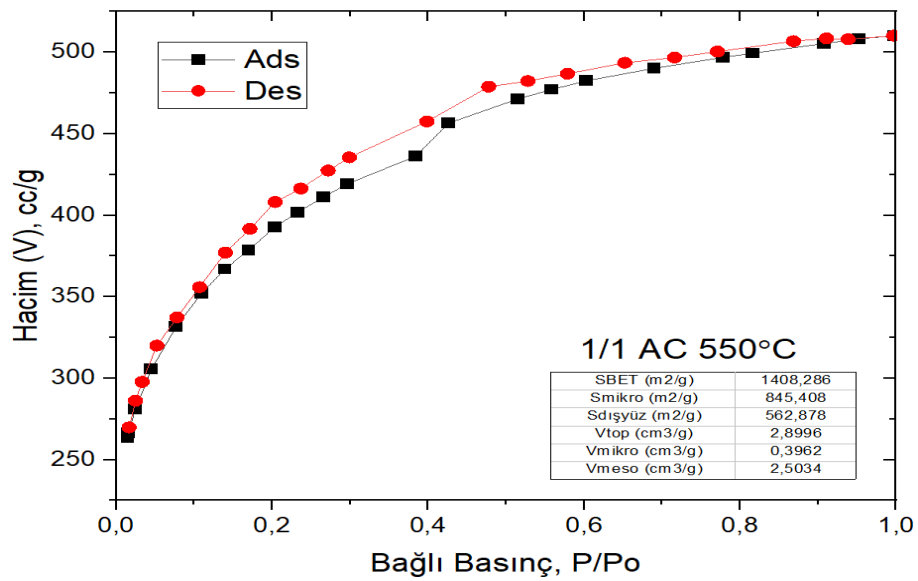


Şekil 10.1. Hammaddenin FT-IR spekturumu

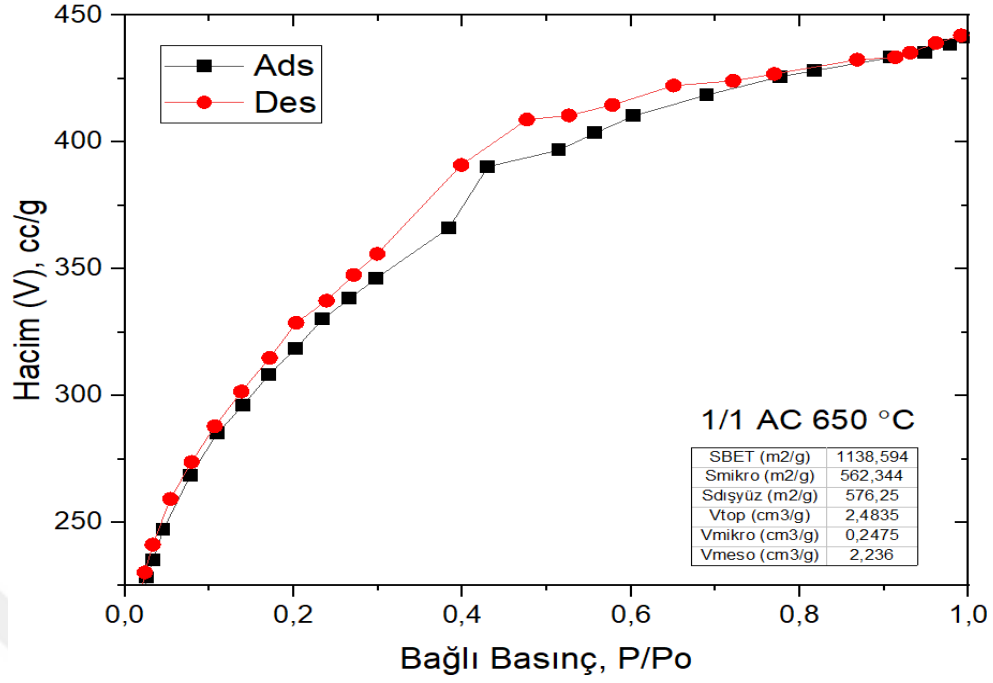
10.3. Elde Edilen Aktif Karbonların ve Kompozitlerin Karakterizasyon Sonuçları

10.3.1. Adsorpsiyon/Desorpsiyon izotermi

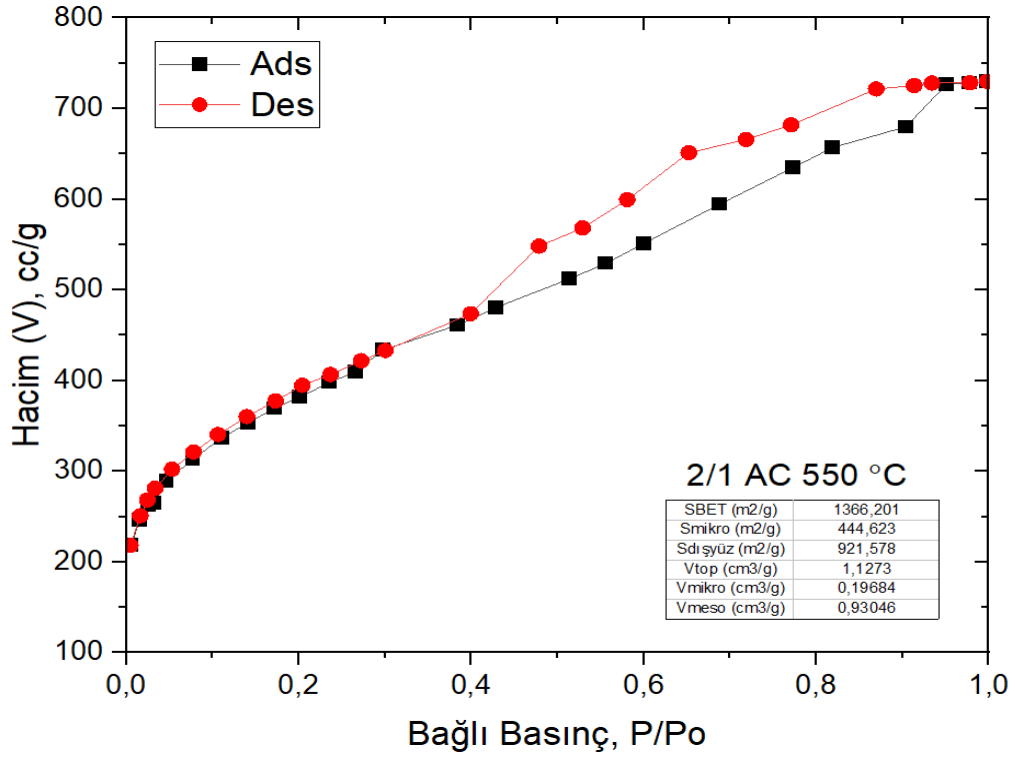
Farklı koşullarda üretilen tüm aktif karbonların ve kompozitlerin BET yüzey alanları hesaplanmış ve adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Şekil 10.2 - Şekil 10.7 arasında sunulmuştur.



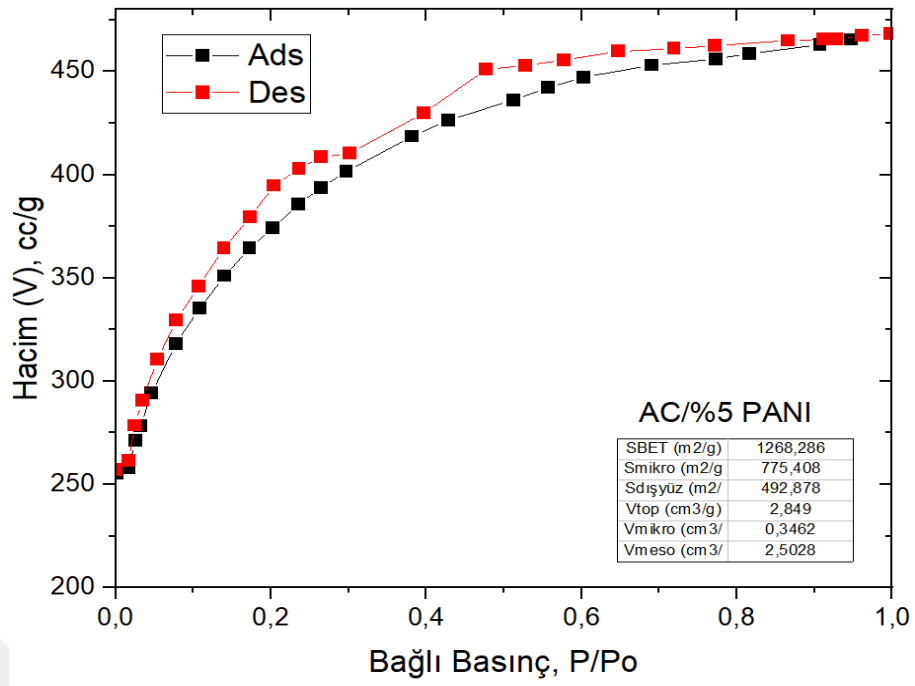
Şekil 10.2. (ZnCl₂: Hurma çekirdek, 1:1, 550 °C) için Adsorpsiyon-Desorpsiyon izotermi



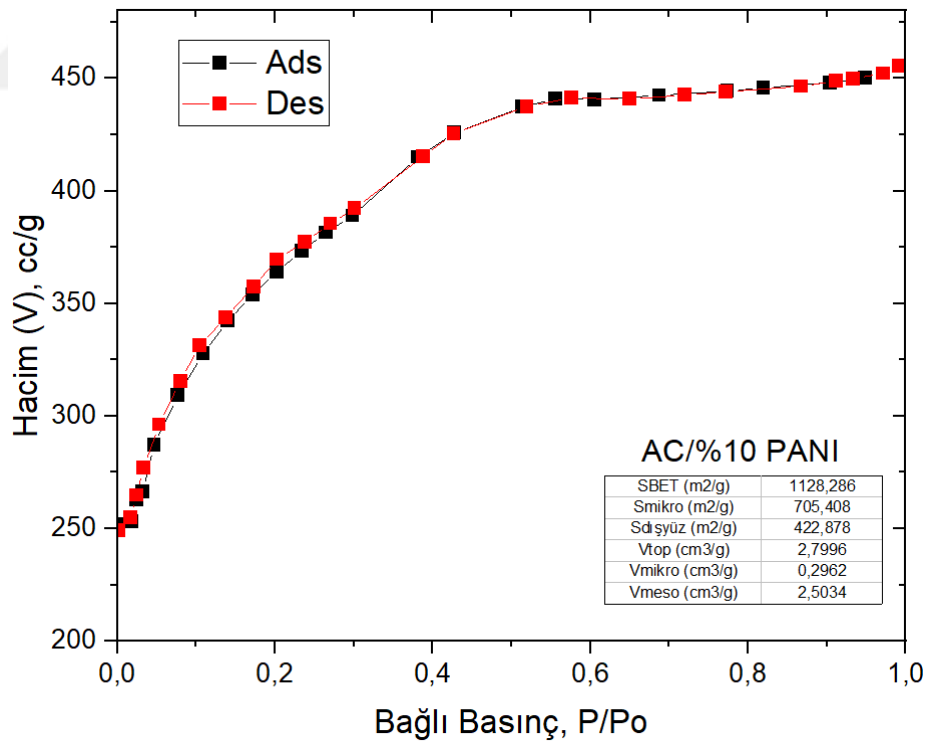
Şekil 10.3. ($ZnCl_2$; Hurma çekirdek, 1:1, 650 °C) için Adsorpsiyon-Desorpsiyon izotermi



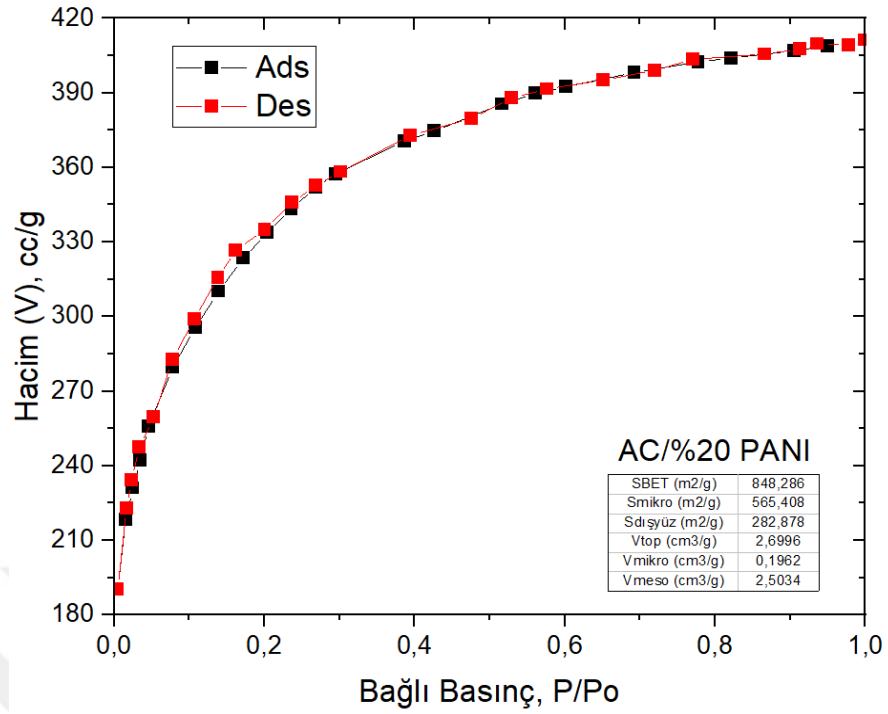
Şekil 10.4. ($ZnCl_2$; Hurma Çekirdek, 2:1, 550 °C) için Adsorpsiyon-Desorpsiyon izotermi



Şekil 10.5. (AC/%5 PANI, 1:0,05, AC: PANI) için Adsorpsiyon-Desorpsiyon izotermi



Şekil 10.6. (AC/%10 PANI, 1:0,1 , AC: PANI) için Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi



Şekil 10.7. (AC/%20 PANI, 1:0,2 , AC: PANI) için Adsorpsiyon-Desorpsiyon izotermi

10.3.2. Elde edilen aktif karbonlar ve kompozitlerin BET sonuçları

10.3.2.1. ZnCl₂ kimyasal aktivasyonla elde edilen aktif karbonların yüzey alanları

Yüksek BET yüzey alanlı aktif karbon (1408,29 m²/g), 550°C karbonizasyon sıcaklığı ve 1/1 (ZnCl₂/ hammadde) doyurma oranında yapılan deneylerde elde edilmiştir. Aktivasyon sıcaklığının 550°C'den 650°C'ye yükselmesiyle aktif karbonlarının yüzey alanı 1408,29 m²/g'dan 1138,59 m²/g'a düşmüştür. Sıcaklığı 650°C'ye yükseltmek, aktif karbonun mikro gözenekliliğini (845,41 m²/g'den 562,34 m²/g'ye) azaltmıştır (Çizelge 10.3). BET yüzey alanı büzülme ve malzemenin oksidasyonu nedeniyle 650°C'den yüksek artan aktivasyon sıcaklıkları ile azalmıştır (1138,59 m²/g) (Çizelge 10.3). 550°C karbonizasyon sıcaklığında, 2/1 (ZnCl₂/hammadde) doyurma oranında ve 1366,20 m²/g BET yüzey alanı elde edilmiştir (Çizelge 10.3). Yorgun ve ark. artan sıcaklıkla yüzey alanında ve gözenek hacminde azalma keşfetmiştir (Yorgun, Vural ve Demiral, 2009). ZnCl₂'nin literatürde genellikle saptanan en yüksek BET yüzey alanı için ideal aktivasyon sıcaklığı yaklaşık 500°C'dir (Wilson, Vijayan ve Prabhakaran, 2017; Ateş & Özcan, 2018 ;Yorgun ve ark., 2009).

10.3.2.2. AC/PANI elde edilen kompozitlerin yüzey alanları

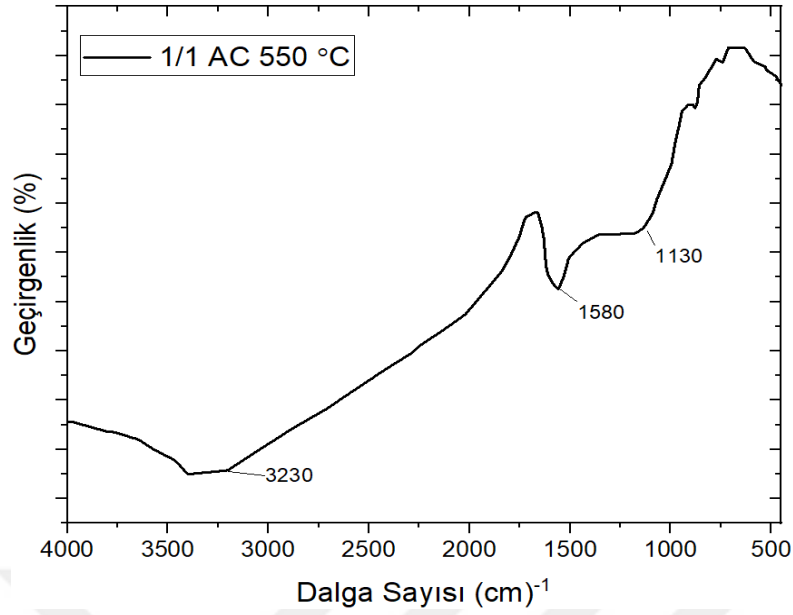
AC/PANI ile elde edilen kompozitlerin AC/%5 PANI, AC/%10 PANI ve AC/%20 PANI yüzey alanlarını geleneksel yöntemle elde edilen aktif karbonlarla karşılaştırılmış ve Çizelge 10.3'de sunulmuştur. En yüksek BET yüzey alanlı aktif karbon 1408,29 m²/g ile, 550°C karbonizasyon sıcaklığı ve 1/1 doyurma oranında elde edilirken, kompozitlerin BET yüzey alanları 1268,29 m²/g AC/%5 PANI, 1128,29 m²/g AC/%10 PANI ve 848,29 m²/g AC/%20 PANI olarak elde edilmiştir. Ayrıca mikrogözenek yüzey alanı sırasıyla AC/%5 PANI, AC/%10 PANI ve AC/%20 PANI ile 775,41 m²/g, 705,41 m²/g ve 565,41 m²/g olarak elde edilmiştir. Geleneksel elde edilen aktif karbonla karşılaştırıldığında, toplam yüzey alanında AC/%5 PANI, AC/%10 PANI ve AC/%20 PANI sırasıyla her kompozit arasında 140 m²/g'lik bir azalma olduğu saptanmıştır.

Çizelge 10.3. Elde edilen aktif karbonların ve kompozitlerin yüzey alanları

Kimyasal Aracı	Katkılama İşlemi	S _{BET} (m ² /g)	S _{mikro} (m ² /g)	S _{dışyüz} (m ² /g)	V _{top} (cm ³ /g)	V _{mikro} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)
ZnCl ₂ 1/1	550 °C	1408,29	845,41	562,88	2,90	0,40	2,50
ZnCl ₂ 1/1	650 °C	1138,59	562,34	576,25	2,48	0,25	2,24
ZnCl ₂ 2/1	550 °C	1366,20	444,62	921,58	1,13	0,20	0,93
AC/%5 PANI	ZnCl ₂ 1/1, 550 °C	1268,29	775,41	492,88	2,85	0,35	2,50
AC/%10 PANI	ZnCl ₂ 1/1, 550 °C	1128,29	705,41	422,88	2,80	0,30	2,50
AC/%20 PANI	ZnCl ₂ 1/1, 550 °C	848,29	565,41	282,88	2,70	0,20	2,50

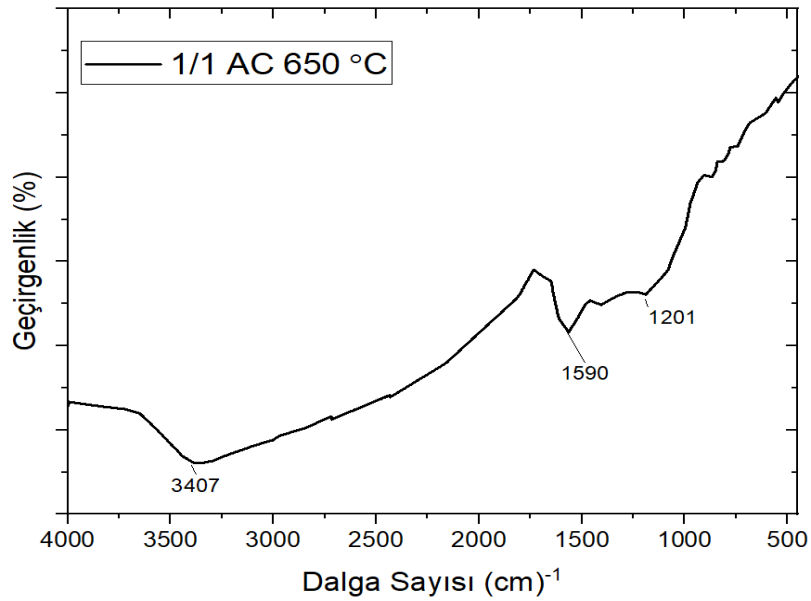
10.3.3. Elde edilen aktif karbonların FT-IR spektrumları

FT-IR spektroskopisi, malzemenin fonksiyonel gruplarını belirlemek için güçlü ve önemli bir tekniktir. Yüzeydeki fonksiyonel grupların tipini ve yoğunluğunu belirlemek için aktif karbonların temel spektrumlarını sağlar (Kılıç ve ark., 2012). Kimyasal yöntemle elde edilen aktif karbonların FTIR görüntüleri Şekil 10.8 ile Şekil 10.10 arasında gösterilmektedir.

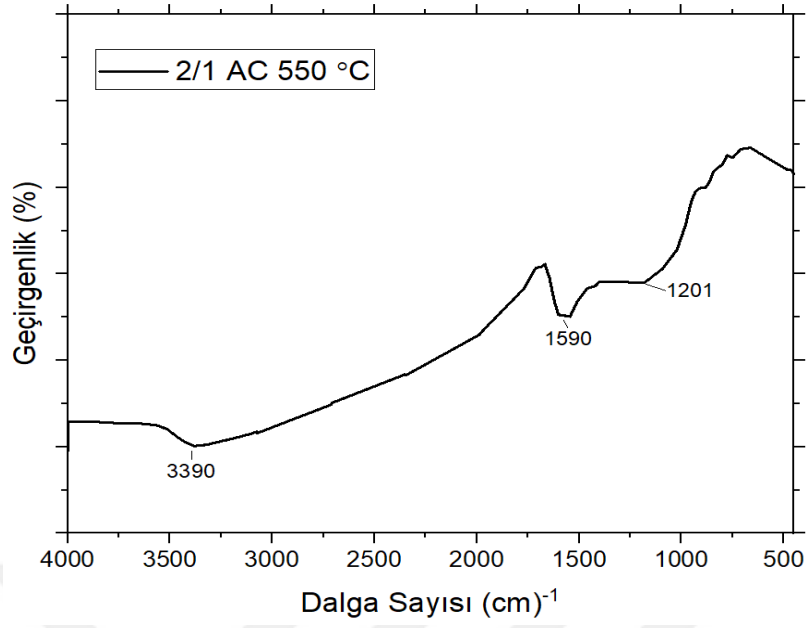


Şekil 10.8. 1/1 doyurma oranı ve 550 °C elde edilen AC FT-IR Spektrumları

3000-3600 cm^{-1} arası OH grubu içeren fonksiyonel gruplar farklı koşullarda üretilen AC bünyesinde 3230 cm^{-1} ve 3407 cm^{-1} ve 3390 cm^{-1} 'de belirlenmiştir. 1590 cm^{-1} civarında gözlenen pik ise karbonil grubuna işaret etmektedir. 2923 ve 2855 cm^{-1} civarında beklenen alifatik bantlar AC bünyesinde tanımlanmamıştır. 1130-1200 cm^{-1} civarında göreceli yoğun bir IR bandı, asitlerde, alkolde, fenollerde, eterlerde ve esterlerde C-O gerilmesine karşılık gelmektedir (Lua & Yang, 2005; Pradhan & Sandle, 1999).



Şekil 10.9. 1/1 doyurma oranı ve 650 °C'de elde edilen AC FT-IR Spektrumları



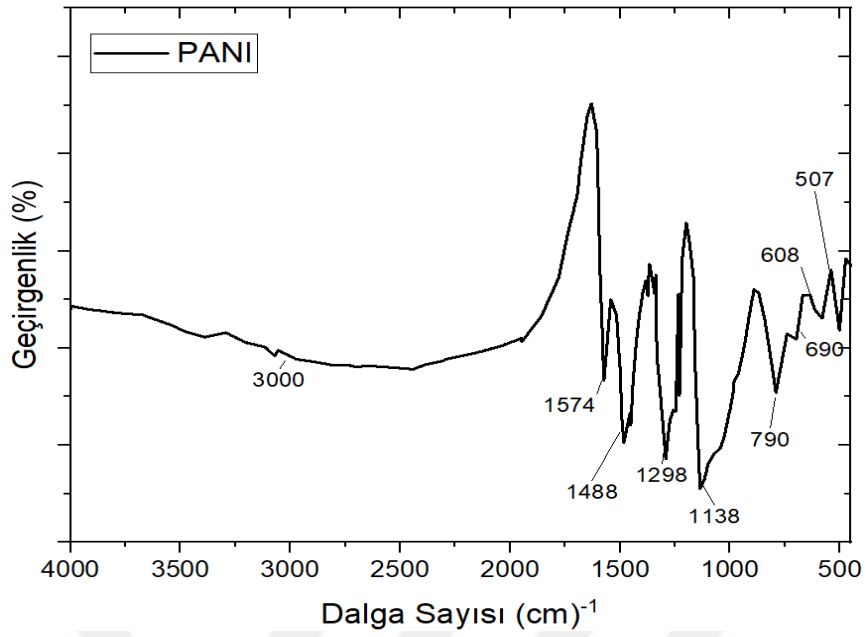
Şekil 10.10. 2/1 doyurma oranı ve 550 °C elde edilen AC FT-IR Spektrumları

Çizelge 10.4’te, farklı koşullarda üretilen aktif karbonlarının FT-IR spektrumunda piklerin karşılığı fonksiyonel gruplar gösterilmektedir.

Çizelge 10.4. Farklı koşullarda üretilen aktif karbonlarının fonksiyonel grupları

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel gruplar	Bileşik Sınıfı	ZnCl ₂		
			1/1 AC 550 °C	2/1 AC 550 °C	1/1 AC 650 °C
3500-3200	O-H gerilim bandı	Polimerik OH	√	√	√
2000-1550	C=O gerilim bandı	Karbonil	√	√	√
1130-1200	C-O gerilim bandı	Karbonat	√	√	√

Kimyasal aktivasyon yöntemi ile elde edilen aktif karbonlara PANI modifikasyonu yapılmadan önce üretilen PANI’nin FTIR spektrumu alınmış ve Şekil 10.11’de gösterilmiştir.



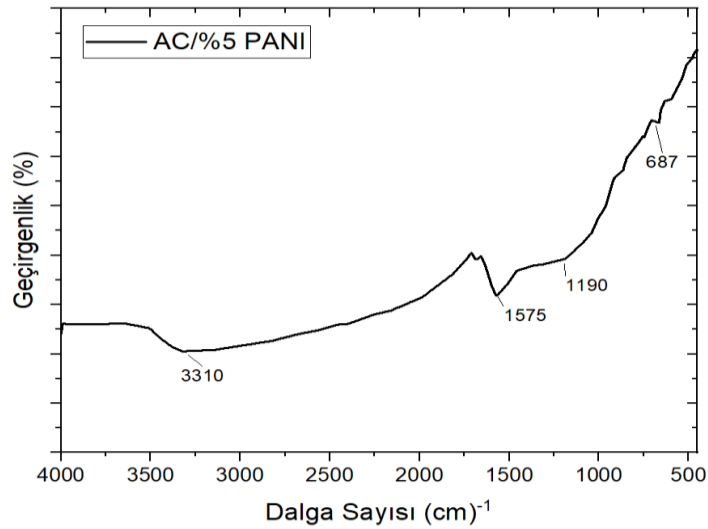
Şekil 10.11. Elde edilen PANI'yı FT-IR Spektrumları

PANI'nin FTIR spektrumu, moleküldeki farklı bağ türlerine ve fonksiyonel gruplara ilişkin bilgileri sağlar. Şekil 10.11'e göre, PANI'nin FTIR spektrumu çeşitli piklerden oluşur. Örneğin, 1300-1000 cm⁻¹ aralığındaki pikler, PANI'deki karbon-azot (C-N) bağlarını temsil etmektedir. Bu pikler, PANI'nin polimer zincirindeki bağ yapısını yansıtır. Aynı şekilde, 1600-1575 cm⁻¹ aralığındaki pikler, PANI'deki aromatik bileşiklerde bulunan (C-C=C, C=O ve C=N) bağları temsil etmektedir. Bu pikler, PANI'nin aromatik halkalarındaki keton, amin ve amid gibi fonksiyonel gruplarla ilişkilidir. 1000-1300 cm⁻¹ aralığındaki pikler, PANI'deki aromatik C-H ve C-N bağlarının yanı sıra alifatik bileşiklerdeki karbon-hidrojen bağlarını bükülme titreşimlerini yansıtmaktadır. Bu pikler, PANI'nin moleküler yapısındaki farklı bağların varlığını göstermektedir. Diğer pikler arasında, 3000-3500 cm⁻¹ aralığındaki pikler hidroksil gruplarının bükülme titreşimlerini, 1400-1600 cm⁻¹ aralığındaki pikler aromatik yapıları, ve 650-900 cm⁻¹ aralığındaki pikler ise C-H bağlarının düzlem dışı bükülme titreşimlerini temsil etmektedir. Bu bilgiler, PANI'nin FTIR spektrumu ve çizelge 10.5'teki FTIR sonuçlarına dayanarak PANI'nin yapısal özelliklerini ve moleküler yapısını anlamamızı sağlamaktadır. FTIR analizi, organik bileşiklerin moleküler tanısında yaygın olarak kullanılan bir tekniktir ve PANI gibi polimerlerin karakterizasyonunda önemli bir araçtır.

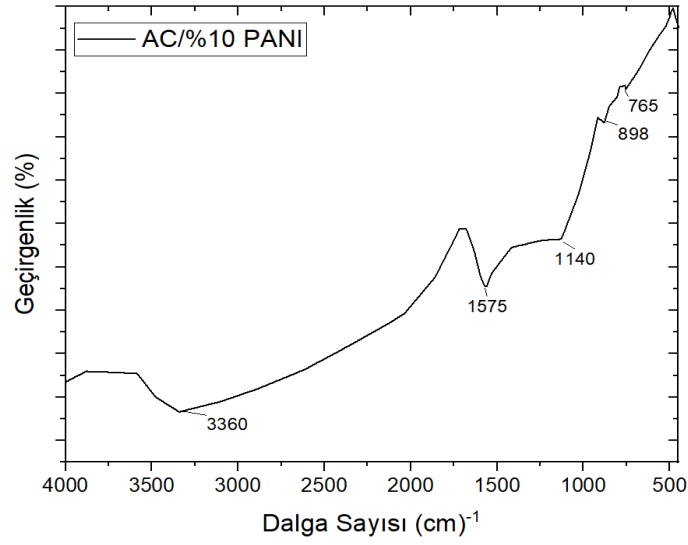
Çizelge 10.5. FTIR spektrumuna göre üretilen PANI fonksiyonel grupları

Fonksiyonel grup	Titreşim bölgesi (cm ⁻¹)	Fonksiyonel gruplar
C-N	1300-1000	PANI'deki karbon-azot bağları
C-C=C		
C=O	1600-1575	Keton, amin ve amidler içeren aromatik bileşikler
C=N		
C-H	1000-1300	PANI'nin aromatik yapılarındaki karbon-hidrojen
C-N		
O-H	3000-3500	Hidroksil gruplarının bükülme titreşimleri
C-C	1400-1600	Aromatik yapılar
C-H	650-900	Düzlem dışı bükülme titreşimleri

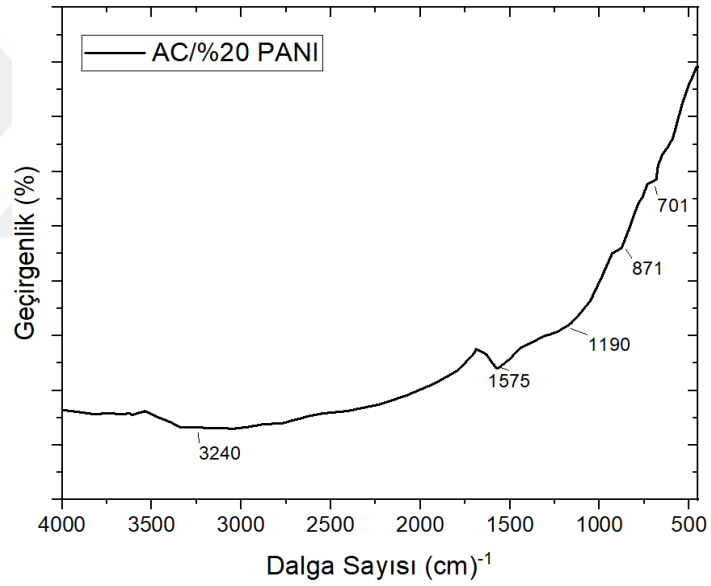
Kompozitlerin fonksiyonel grupların değerlendirilmesi kompozitlerde 3000-3500 cm⁻¹ civarında saptanan pikler OH titreşim bantlarında ve OH gruplarını göstermektedir. 1575 cm⁻¹ de saptanan pik ise PANI'de de saptanan piktir ve C=N bağlı yapıları göstermektedir. Yani katılan aralığını burarda görebiliriz. Ayrıca 1140 ve 1190 cm⁻¹ de kompozitlerin yapısında gözlenen C-H ve C-N karbon-hidrojen ve karbon-azot bağları titreşimleri de PANI katkılamaasının izlenin göstermektedir. Katkılamadaki 650-900 cm⁻¹ de saptanan pikler ise C-H düzlem dışı bükülme titreşimlerine vurgulanmaktadır. Şekil 10.12 ile Şekil 10.14 arasında, kompozitlerin fonksiyonel grupların FTIR spektrumu çeşitli piklerden oluşuğu gösterilmektedir.



Şekil 10.12. Elde edilen AC/%5 PANI'yı FT-IR Spektrumları



Şekil 10.13. Elde edilen AC/%10 PANI'yi FT-IR Spektrumları

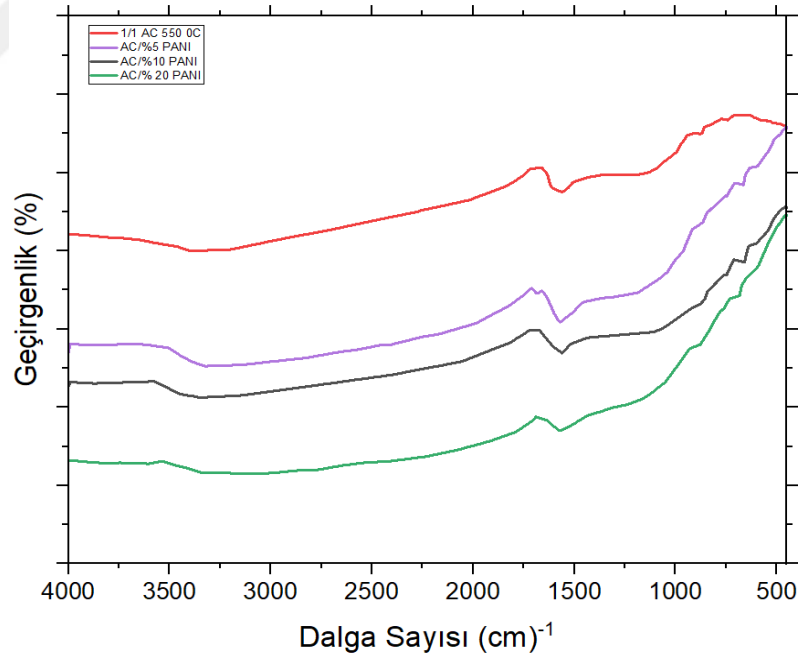


Şekil 10.14. Elde edilen AC/%20 PANI'yi FT-IR Spektrumları

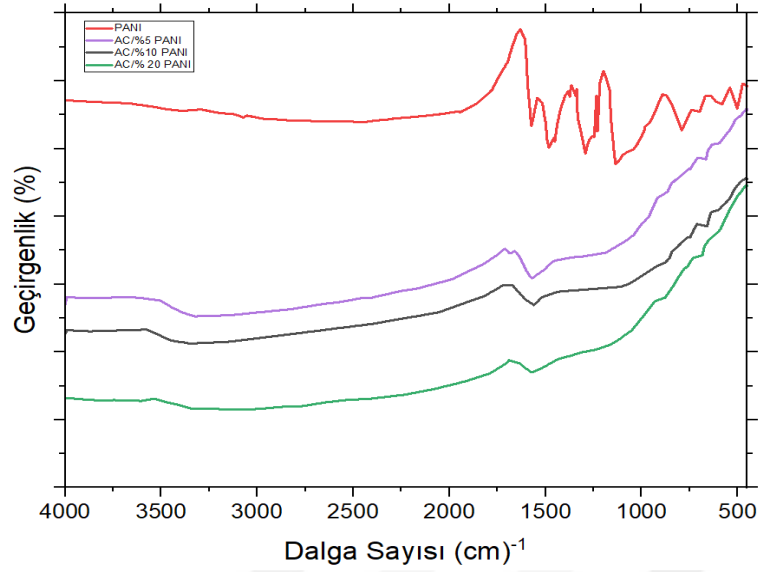
Şekil 10.15 - Şekil 10.16 'e göre aktif karbonları, aktif karbon (AC) ve PANI içeren bir kompozit malzemeyle ifadelri görünmektedir. Bu, kompozitlerin bir sonucu olarak ortaya çıkarmaktadır

1. C-N Fonksiyonelgruplar: PANI'deki karbon-azot bağlarının sürtünme titreşimlerini gösteren zirveler yaklaşık 1300 ile 1000 cm⁻¹ arasında bulunmaktadır.

2. C=C (Aromatik) fonksiyonel gruplar: Aromatik gruplarla ilişkili tipik olarak 1600-1575 cm^{-1} civarında karbon-karbon çift bağlarla ilişkili titreşimlerin varlığını göstermektedir.
3. C-H bantları (Aromatik) fonksiyonel gruplar: PANI'nin aromatik yapılarında karbon-hidrojen bağlarının eğimsel titreşimleri tipik olarak 650 ile 900 cm^{-1} arasında görülmektedir.
4. O-H Fonksiyonel gruplar: Sentezin koşullarına bağlı olarak hidroksil gruplarının 3600-3200 cm^{-1} arasında eğilme olasılığın varlığını göstermektedir.
5. C=O (Karbonil) fonksiyonel gruplar: keton , amin, amid içeren aromatikler titreşimleri, ve 1750-1650 cm^{-1} civarında göstermektedir.
6. C-O (Ether veya Hidroksil) Fonksiyonel gruplar: Eter veya hidroksil gruplardaki karbon-oksijen bağlarının titreşimlerini gösteren pikler yaklaşık 1200 ile 1130 cm^{-1} arasında bulunmaktadır.



Şekil 10.15. Elde edilen AC, AC/%5 PANI , AC/%10 PANI ve AC/%20 PANI'yi FT-IR Spektrumları



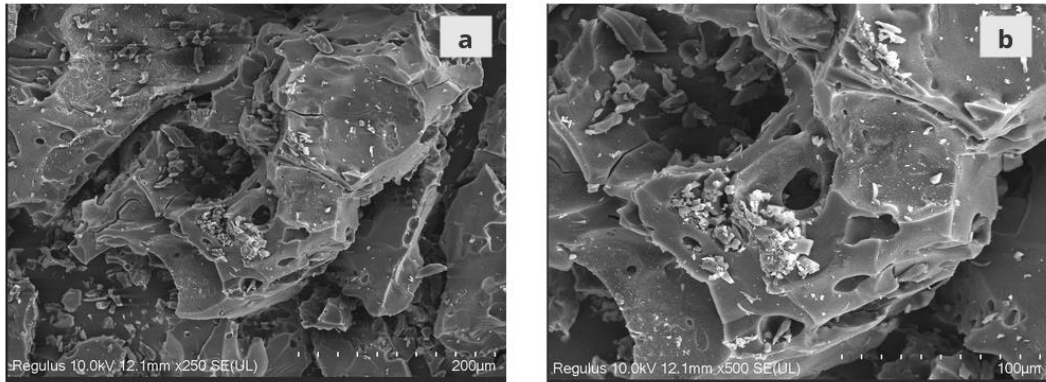
Şekil 10.16. Elde edilen PANI, AC/%5 PANI , AC/%10 PANI ve AC/%20 PANI'yi FT-IR Spektrumları

10.3.4. SEM analiz sonuçlarının değerlendirilmesi

Elde edilen aktif karbonların ve kompozitlerin SEM ile farklı büyütme oranları kullanılarak (x250 ve x500) gözenek yapıları incelenmiştir. Örneklerin kimyasal bileşimi EDX ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. Materyalin performansındaki farklılıklar, örnek yüzey morfolojisindeki değişikliklerden kaynaklanmaktadır (Dai vd., 2018).

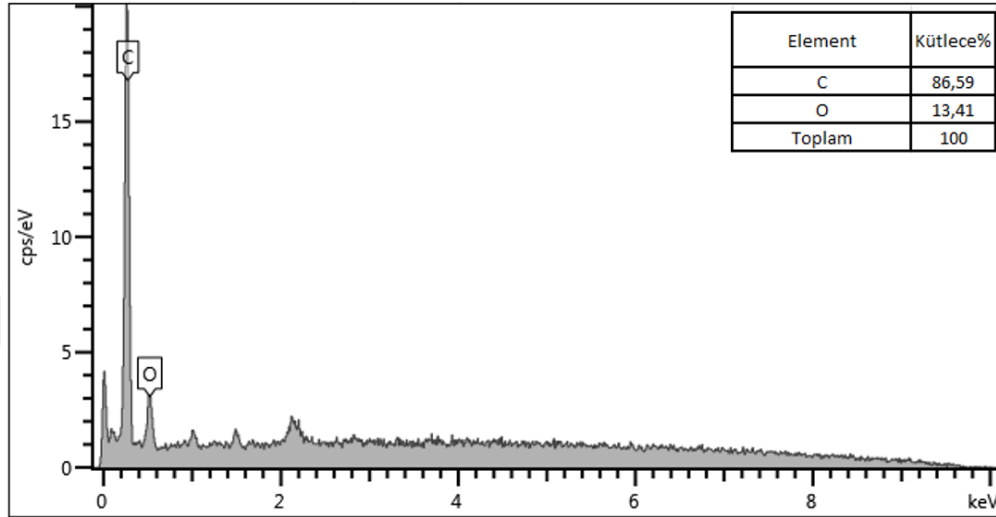
10.3.4.1. AC SEM analizi

Şekil 10.17'de, $ZnCl_2$ aktivasyon aracı ile 1:1 doyurma oranında ile 550 °C sıcaklıkta üretilen aktif karbon örneklerinin SEM görüntüleri ve Şekil 10.18 ise EDX sonuçları göstermektedir.



Şekil 10.17. $ZnCl_2$ aktivasyon aracı ile 1:1 doyurma oranında üretilen aktif karbonun farklı büyütmelerde SEM görüntüsü (a) x250 (b) x500

Hammaddenin kimyasal aktivasyon ve karbonizasyon işlemlerinin ardından sıcaklığın artması, uçucu bileşenlerin hammaddeden ayrılmasına neden olur ve gözenekler oluşur. Örneğin, SEM görüntülerinde düzensiz ve farklı boyutlarda oyuklardan oluşan pürüzlü bir yüzeyi görülmektedir. Aktif karbon örneğinin hem mikro hem de mezo gözenekleri olduğu açıktır.

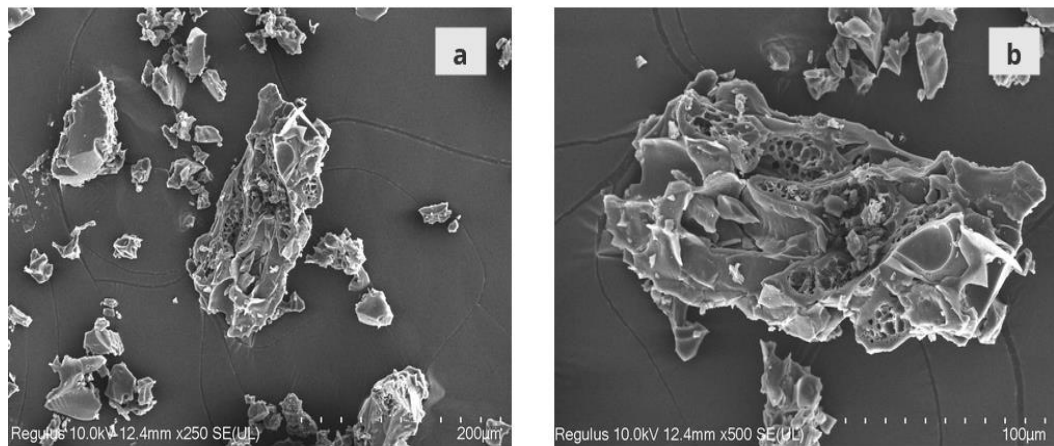


Şekil 10.18. $ZnCl_2$ aktivasyon aracı ile 1:1 oranda üretilen aktif karbonun EDX analizi

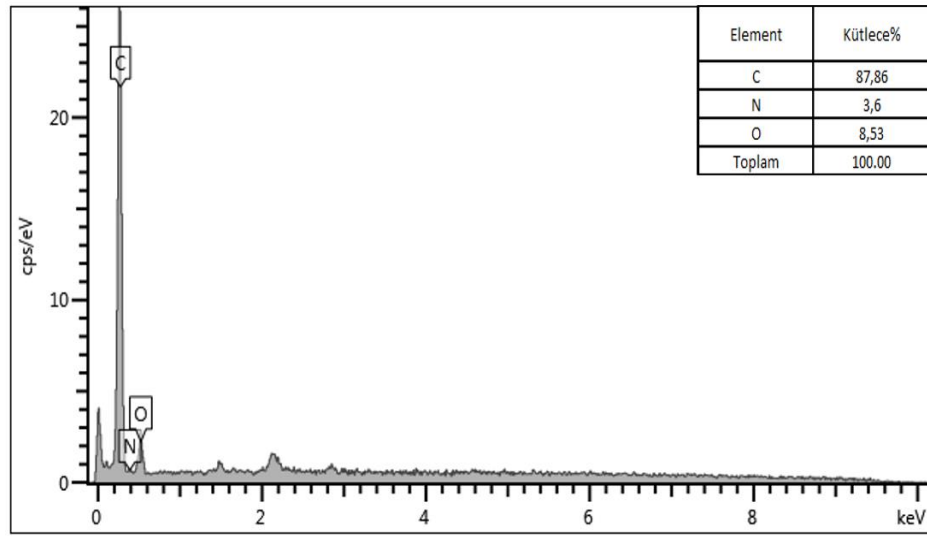
EDX analizinin sonuçları ise Şekil 10.18'de gösterilmektedir. Aktif karbonun büyük yüzdelikle oksijen ve karbondan oluştuğu söylenebilir.

10.3.4.2. AC/%5 PANI SEM analizi

AC/%5 PANI üretilen kompozit örneklerinin SEM görüntüleri Şekil 10.19'de ve EDX sonuçları ise Şekil 10.20 görülmektedir.



Şekil 10.19. AC/%5 PANI üretilen kompozitin farklı büyütmelerde SEM görüntüsü (a) x250 (b) x500

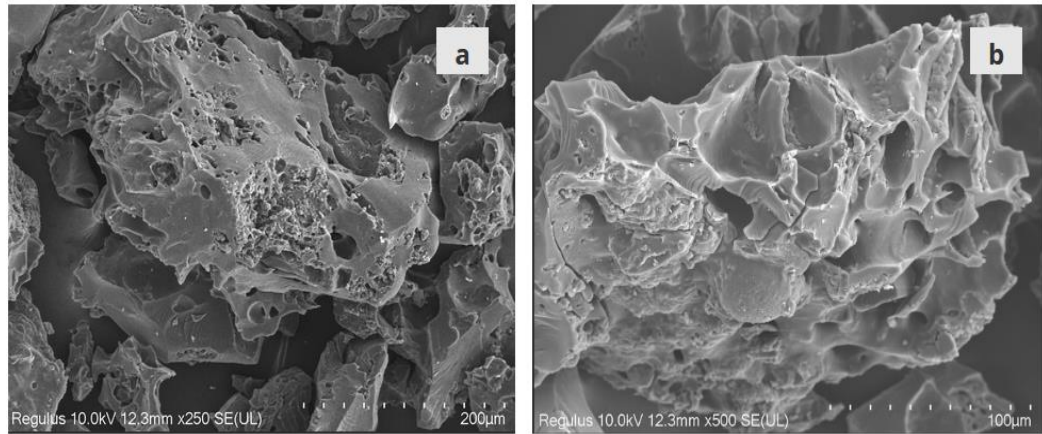


Şekil 10.20. AC/%5 PANI üretilen kompozitin EDX analizi

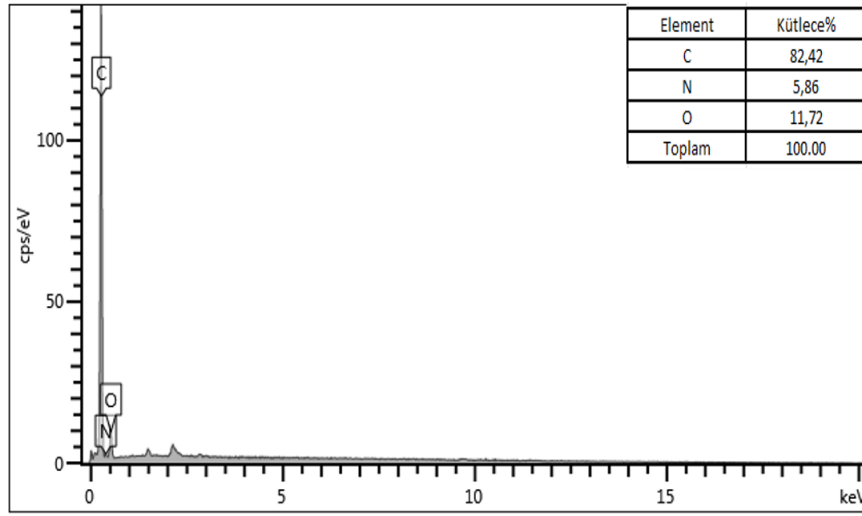
EDX analizinin sonuçları ise Şekil 10.20'de gösterilmektedir. Kompozitin; oksijen, karbon ve azot piklerinden oluştuğu görülmektedir.

10.3.4.3. AC/%20 PANI SEM analizi

AC/%20 PANI üretilen kompozit örneklerinin SEM görüntüleri Şekil 10.21'de, EDX sonuçları ise Şekil 10.22 göstermektedir.



Şekil 10.21. AC/%20 PANI üretilen kompozitin farklı büyütmelerde SEM görüntüsü (a) x250 (b) x500



Şekil 10.22. AC/%20 PANI üretilen kompozitin EDX analizi

EDX analizinin sonuçları ise Şekil 10.22'de gösterilmektedir. Aktif karbonda; oksijen , karbon ve AC/%5 PANI'e göre daha fazla azot piklerini görülmektedir.

10.4. CF Adsorpsiyonundan Elde Edilen Sonuçlar

Bu çalışmanın ilk aşamasında AC , AC/%5 PANI , AC/%10 PANI ve AC/%20 PANI kompozitlerin numuneleri farklı derişim sırası ile 25 mg/L, 50 mg/L ve 100 mg/L kullanılarak CF (Karbofuran) giderimi amaçlanmıştır.

10.4.1. pH'ın CF adsorpsiyonu üzerine etkisinin incelenmesi

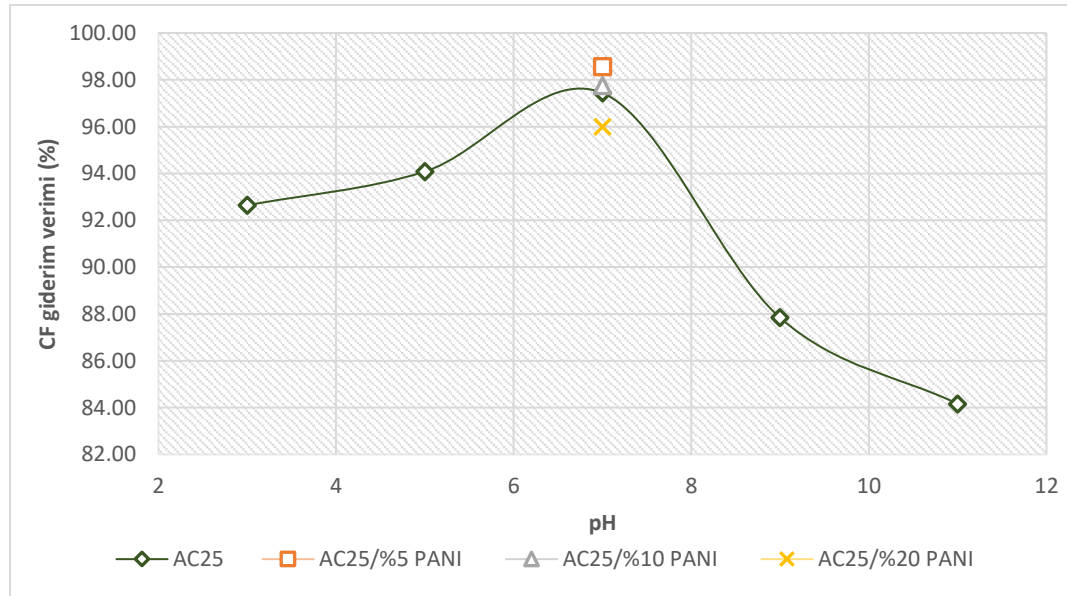
Çözeltilerin pH değeri değıştiğinde, CF moleküllerinin özellikleri değışmiş ve bu da adsorpsiyon kapasitesini etkilemiştir. Ek olarak, adsorbanın yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplar da adsorpsiyon sürecini etkilemektedirler.

İlk aşamada 25 mg/L başlangıç konsantrasyonu, 45°C sıcaklık ve 0,1 gram adsorban miktarı sabit tutularak pH değerini 3 ila 11 arasında değıştirerek karbofuran adsorpsiyonu üzerinde pH'ın etkisi incelenmiştir. Temas süresi 24 saat olarak belirlenmiştir. Çözeltilerin pH'larını ayarlamak için 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH ile kullanılmıştır. Şekil 10.23, hurma çekirdeklerinden elde edilen aktif karbonun karbofuranın denge adsorpsiyonu üzerindeki pH değışikliğini göstermektedir.

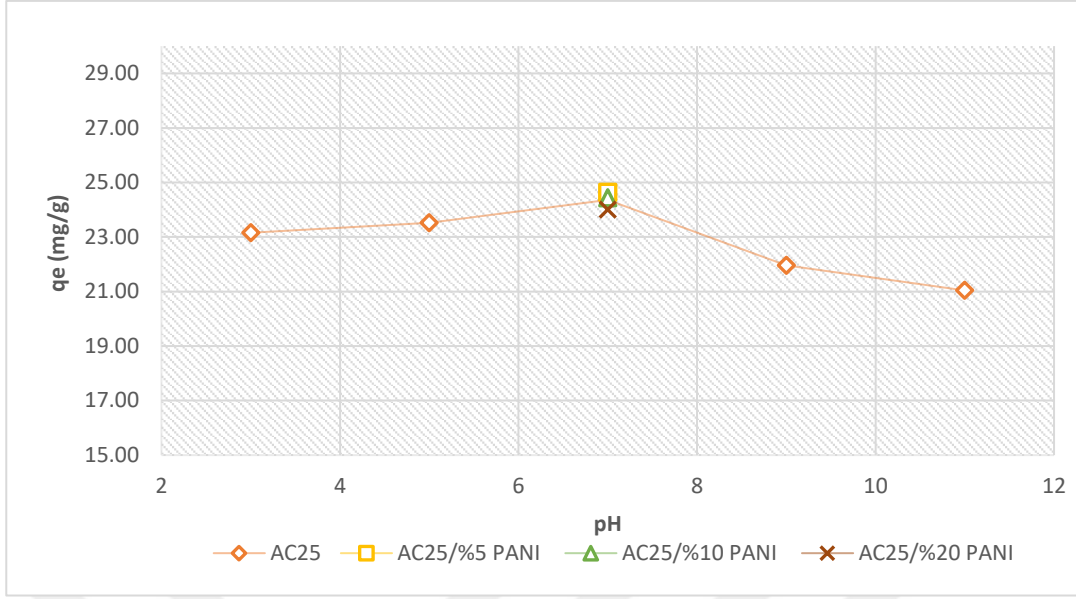
Sulu çözeltinin pH'ı 3'ten 11'e yükseltildiğinde karbofuranın denge adsorpsiyonu hafifçe azaldı ve 24,36 ila 21,04 mg/g arasında değişmiştir. Sulu çözeltideki fazla H⁺ iyonlarının, karbofuranın OH anyonu ile hızlandırılmış bir şekilde uzaklaştırılması nedeniyle meydana gelebileceği düşünülmektedir. Çözeltinin pH değeri, aktif karbonun yüzey özelliklerini değiştirebilir. Gupta ve arkadaşları pH düşük olduğunda karbofuran adsorpsiyonunun kapasitesinin daha yüksek olduğunu vurgulamışlardır.

Çizelge 10.6. pH'ın adsorpsiyon kapasitesine ve CF giderimine etkisi (adsorpsiyon miktarı 0,1 g; başlangıç çözelti derişimi 25 mg/L; T = 45°C ve 400 rpm karıştırma hızı)

Adsorban Türü	pH	qe (mg/g)	Giderim Verimi (%)
AC	3	23,16	92,64
	5	23,52	94,08
	7	24,36	97,44
	9	21,96	87,84
	11	21,04	84,16
AC/%5 PANI	7	24,64	98,56
AC/%10 PANI	7	24,44	97,76
AC/%20 PANI	7	24,00	96,00



Şekil 10.23. Farklı pH ortamında AC, AC/%5 PANI, AC/%10 PANI ve AC/%20 PANI kompozitleri ile CF giderimini etkilemesi (C₀=25mg/L, T=45°C ve 400 rpm karıştırma hızı)



Şekil 10.24. Farklı pH ortamında AC, AC/%5 PANI, AC/%10 PANI ve AC/%20 PANI kompozitleri ile CF adsorpsiyon kapasitesine pH'nın etkisi ($C_0 = 25 \text{ mg/L}$, $T = 45^\circ\text{C}$ ve 400 rpm karıştırma hızı)

Şekil 10.23 ve 10.24'de görüleceği üzere pH 7 değerine dek arttıkça AC, AC/%5 PANI, AC/%10 PANI ve AC/%20 PANI kompozitleri adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimi artmıştır. Optimum olarak pH = 7'de CF yaklaşık olarak giderim verimi %97,44 ve adsorpsiyon kapasitesi 24,36 mg/g bulunmuştur. Optimum pH = 7'de AC/%5 PANI, AC/%10 PANI ve AC/%20 PANI kompozitler kullanılarak CF giderim verimi sırasıyla %98,56; %97,76 ve %96,00 değerlerine düşmektedir. CF giderim verimi ile pH arasında ters bir orantı vardır ve pH düştükçe adsorplanan CF miktarında artış gözlenmiştir.

10.4.2. CF'nın sıfır yük noktası tayini (zero point of charge)

Sıfır yük noktası analizi, aktif karbonların yüzey yükünün sıfır olduğu durumda çözeltinin pH değerlerini incelenmiştir. Bunun için AC aktif karbonları, başlangıç pH değerlerine sahip çözeltilerde 24 saat bekletilmiş ve denge pHd değerleri ölçülmüştür. Ardından pH değerleri ($\text{pH} = \text{pH}_f - \text{pH}_i$) bulunarak pH-pH_i grafikleri çizilmiştir. Doğruların X eksenini kestiği nokta Sıfır Yük Noktası (SYN) veya Nötral Yük Noktası (pH_{PZC}) olarak adlandırılmıştır (Aslan, 2015), ikisi de Şekil 10.25'te gösterilmektedir. Adsorpsiyon mekanizmaları ortamın yük dengesinden etkileneceği için bu değeri bilmek çok önemlidir. Çözelti pH'ı pH_{PZC}'den daha düşük olduğunda toplam yük

genellikle pozitif olur, ancak pH_{PZC} 'den daha yüksek olduğunda genellikle negatif olur (Güngördü, 2018).

Aktif karbonlarının CF adsorpsiyonu için sıfır yük noktalarının Çizelge 10.7'de 7,3 olarak bulunan sıfır yük noktalarının nötr pH değerine yakın olduğu saptanmıştır. Roudani ve ark. (2014) yaptıkları çalışmada hayvan kemiğinden aktif karbon üretilen ile karbofuran adsorpsiyonunda sıfır yük noktası nötr pH değerini 8,4 olarak bulmuşlardır(Roudani ve ark., 2014). Deneysel çalışmada, sıfır yük noktasının altında olan pH, AC aktif karbonların yüzeyinde pozitif bir yük gösterdiğini göstermiştir. Ayrıca, $pH < pH_{pzc}$ çözeltilerinde pozitif yüklü metal iyonlarının iyon değiştirme yoluyla daha iyi adsorplanacağını belirtmektedir (Aslan, 2015).

Çizelge 10.7. Aktif karbonlar ile gerçekleşen CF adsorpsiyonunun sıfır yük noktası tayini

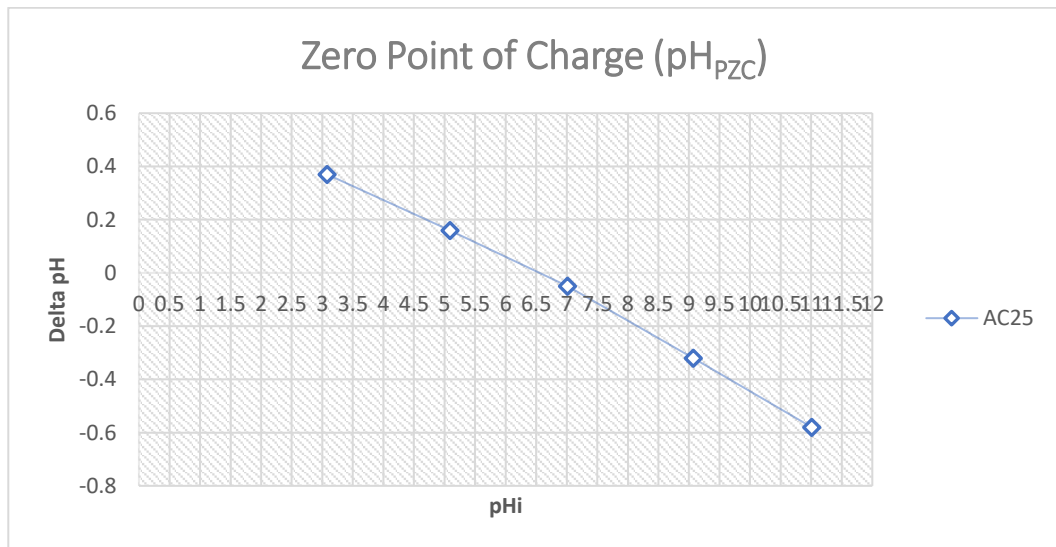
Adsorban Türü	SYN Noktası	pH_i	pH_f	$\Delta pH (pH_f - pH_i)$
AC	7,3	3,08	3,45	0,37
		5,09	5,25	0,16
		7,01	6,96	-0,05
		9,07	8,75	-0,32
		11,01	10,43	-0,58

pH_i : Başlangıç pH_i

pH_f : Denge pH_f değeri

ΔpH : $pH_f - pH_i$ arasındaki farkı

SYN Noktası: Sıfır Yük Noktası



Şekil 10.25. Aktif karbonlar ile gerçekleşen CF adsorpsiyonunun sıfır yük noktası tayini

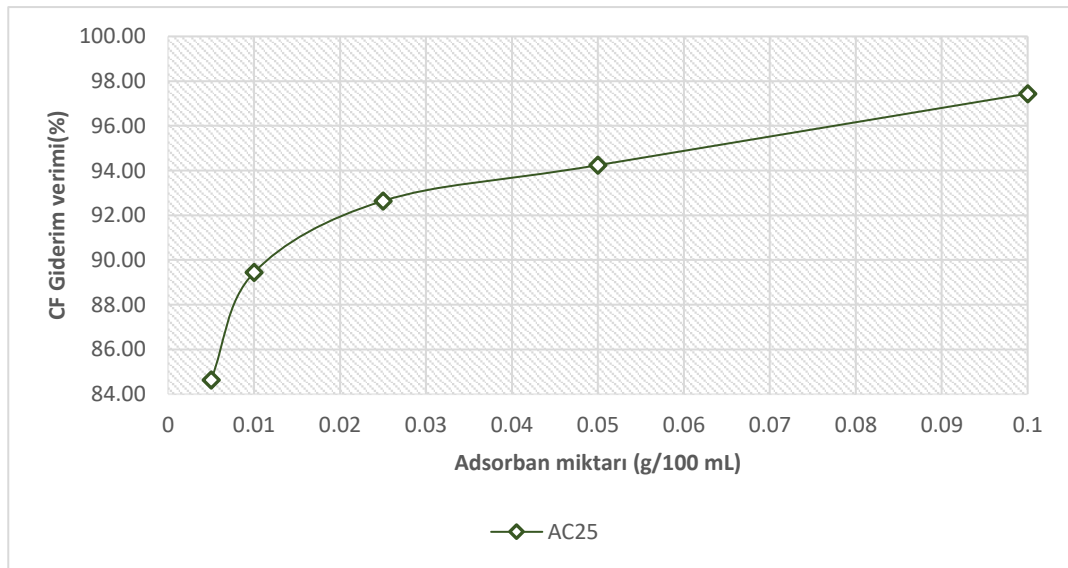
10.4.3. Adsorban miktarının CF adsorpsiyonu üzerine olan etkisinin incelenmesi

Adsorpsiyon sürecinde doğru adsorban miktarının seçilmesi hem işlevsellik hem de etkinlik açısından kritik öneme sahiptir (Kahraman ve Edebali, 2016). Adsorbat derişimi için adsorban kapasitesinin belirlenmesinde bu parametre çok önemlidir (Aslan vd., 2020).

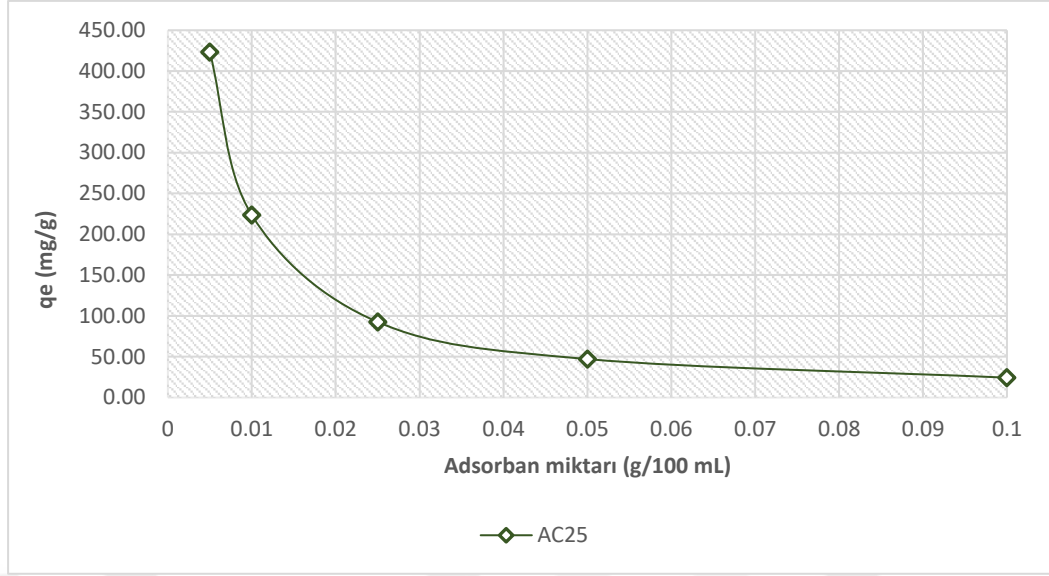
Yapılan çalışmada 25 mg/L derişimindeki CF çözeltisi sabit tutularak farklı adsorban miktarları (0,005; 0,01; 0,025; 0,05; 0,1) ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Bulgular, değişen adsorban miktarının CF giderimini ve adsorpsiyon kapasitesini etkilediğini göstermiştir. Şekil 10.26-10.28 ve Çizelge 10.8, elde edilen sonuçları göstermektedir. Deneyler sonucunda görüldüğü üzere adsorban miktarı arttıkça adsorpsiyonunda yüzdesinin arttığı gözlemlenmiştir.

Çizelge 10.8. ($pH=7$, başlangıç çözelti derişimi=25 mg/L, sıcaklık=45 °C ve 400 rpm karıştırma hızı) adsorpsiyon kapasitesi ve CF giderim verimine etkisi

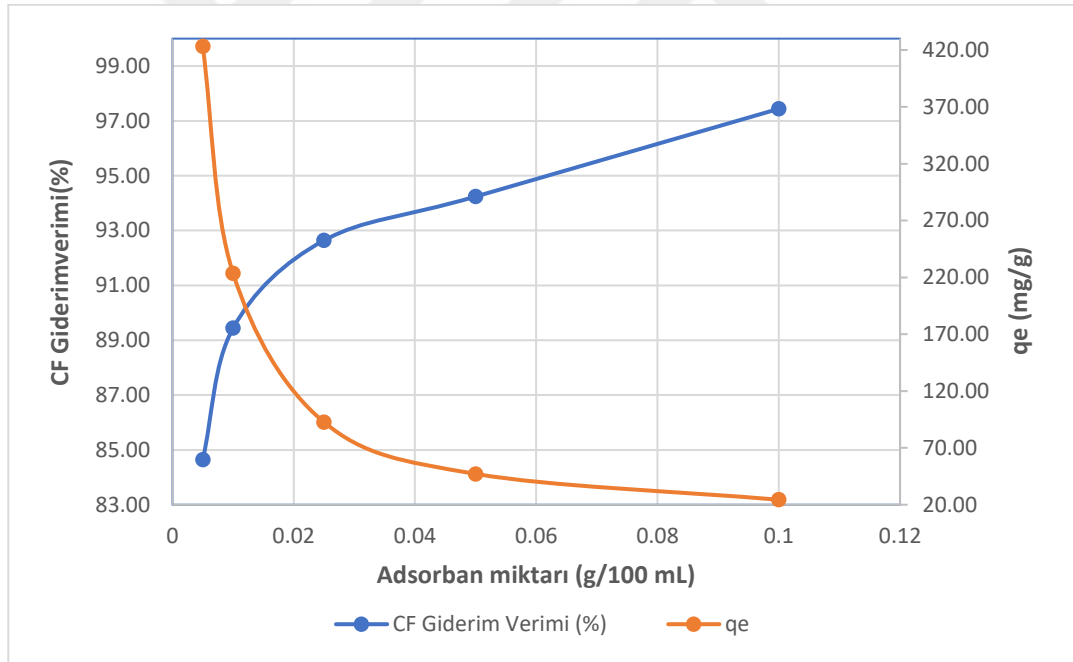
Adsorban Türü	Adsorban Miktarı (g)	qe (mg/g)	Giderim Verimi (%)
AC	0,005	423,20	84,64
	0,010	223,60	89,44
	0,025	92,64	92,64
	0,050	47,12	94,24
	0,100	24,36	97,44



Şekil 10.26. Aktif karbon ile CF giderim verimine adsorban miktarının etkisi ($pH=7$, $C_o = 25\text{mg/L}$, $T=45^\circ\text{C}$ ve 400 rpm karıştırma hızı)



Şekil 10.27. Aktif karbon ile CF adsorpsiyon kapasitesine adsorban miktarının etkisi ($pH=7$, $C_0=25\text{mg/L}$, $T=45^\circ\text{C}$ ve 400 rpm karıştırma hızı)



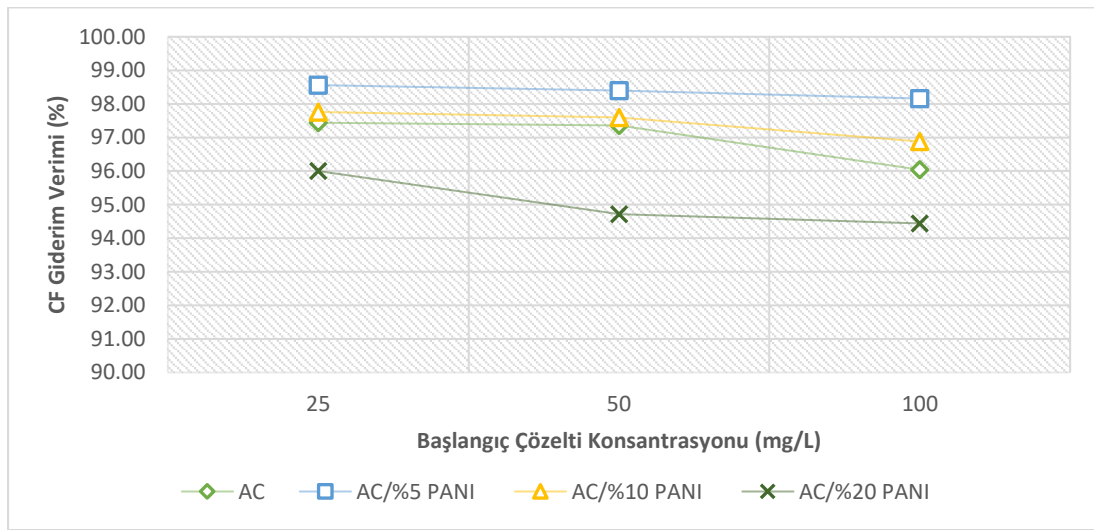
Şekil 10.28. Aktif karbonlar ile CF adsorpsiyon kapasitesi ve giderim yüzdesine adsorban miktarının etkisi ($pH=7$, $C_0=25\text{mg/L}$, $T=45^\circ\text{C}$ ve 400 rpm karıştırma hızı)

10.4.4. Başlangıç çözelti derişiminin CF adsorpsiyonu üzerine olan etkisinin İncelenmesi

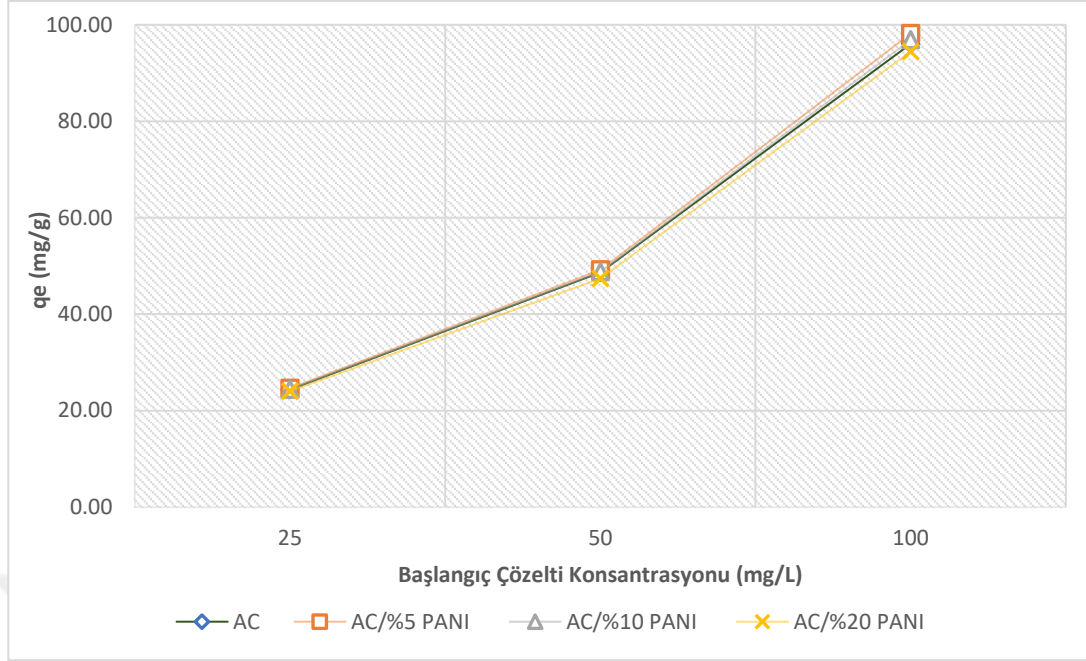
CF adsorpsiyonuna başlangıç çözelti derişiminin etkisi 25-100 mg/L çözelti derişimi aralığında diğerk tüm parametreler sabit tutularak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 10.9 ve Şekil 10.29-10.30'de gösterilmiştir. Çizelge 10.9'de görüldüğü gibi, en iyi CF giderim verimi 25 mg/L derişimi AC/%5 PANI (%98,56) ile elde edilmiştir. 50, ve 100 mg/L başlangıç derişimlerinde CF gideriminin düştüğü gözlemlenmiştir.

Çizelge 10.9. Başlangıç çözelti derişiminin adsorpsiyon kapasitesi ve CF giderim verimine etkisi (pH=7; sıcaklık=45°C; 400 rpm karıştırma hızı; adsorban miktarı=0,1g)

Adsorban Türü	Başlangıç Çözelti Derişimi (mg/L)	qe (mg/g)	Giderim Verimi (%)
AC	25	24,36	97,44
	50	48,68	97,36
	100	96,04	96,04
AC/%5 PANI	25	24,64	98,56
	50	49,20	98,40
	100	98,16	98,16
AC/%10 PANI	25	24,44	97,76
	50	48,80	97,60
	100	96,88	96,88
AC/%20 PANI	25	24,00	96,00
	50	47,36	94,72
	100	94,44	94,44



Şekil 10.29. AC, AC/%5 PANI, AC/%10 PANI ve AC/%20 PANI kompozitleri ile CF giderim verimine başlangıç çözelti derişiminin etkisi (pH=7, adsorban miktarı = 0,1 g, T=45°C, temas süresi=1470 dk ve 400 rpm karıştırma hızı)



Şekil 10.30. AC, AC/%5 PANI, AC/%10 PANI ve AC/%20 PANI kompozitleri ile adsorpsiyon kapasitesine başlangıç çözelti derişiminin etkisi (pH=7, adsorban miktarı = 0,1 g, T=45°C , temas süre=1470 dk ve 400 rpm karıştırma hızı)

10.4.5. Temas süresinin CF adsorpsiyonu üzerine olan etkisinin incelenmesi

Adsorpsiyon verimini değerlendirmek ve işletme maliyetlerini azaltmak için ideal temas süresini belirlemek çok önemlidir. Adsorpsiyon bir denge reaksiyonu olduğu için, adsorban ile adsorbatın ilk teması sırasında yüksek bir adsorpsiyon hızı vardır. Ancak zamanla bu hız azalır ve dengelenir (Okumuş ve Doğan, 2019).

CF adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi 30-1470 dk zaman aralığında diğer tüm parametreler sabit tutularak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 10.10 - 10.13 ve Şekil 10.31-10.32’de verilmiştir. CF’nın, AC, AC/%5 PANI, AC/%10 PANI ve AC/%20 PANI kompozitlerine adsorpsiyonu hızla gerçekleşmiştir. 30 dakika’da alınan örnekte giderim verimi sırasıyla % 54,08; % 67,68; % 59,20; % 51,04 olarak belirlenirken temas süresi arttıkça, CF giderim verimi kademeli olarak yükselmiş verimi sırasıyla AC için 240.Dakikada % 97,44; AC/%5 PANI için 120.Dakikada % 98,56; AC/%10 PANI için 210.Dakikada % 97,76 ve AC/%20 için 390. Dakikada % 96,00’a ulaşmıştır (Çizelge 10.10-10.13).

Çizelge 10.10. Temas süresinin adsorpsiyon kapasitesi ve CF giderim verimine etkisi AC için (pH=7; başlangıç çözelti derişimi=25 mg/L; adsorban miktarı=0,1g; T=45°C; 400 rpm karıştırma hızı)

Adsorban Türü	Temas Süresi (dk)	q _t (mg/g)	Giderim Verimi (%)
AC	30	13,52	54,08
	60	18,40	73,60
	90	20,44	81,76
	120	21,72	86,88
	150	22,04	88,16
	180	22,40	89,60
	210	22,56	90,24
	240	24,36	97,44
	270	24,36	97,44
	300	24,36	97,44
	600	24,36	97,44
	1320	24,36	97,44
	1440	24,36	97,44
	1470	24,36	97,44

Çizelge 10.11. Temas süresinin adsorpsiyon kapasitesi ve CF giderim verimine etkisi AC/%5 PANI için (pH=7; başlangıç çözelti derişimi=25 mg/L; adsorban miktarı=0,1g; T=45°C; 400 rpm karıştırma hızı)

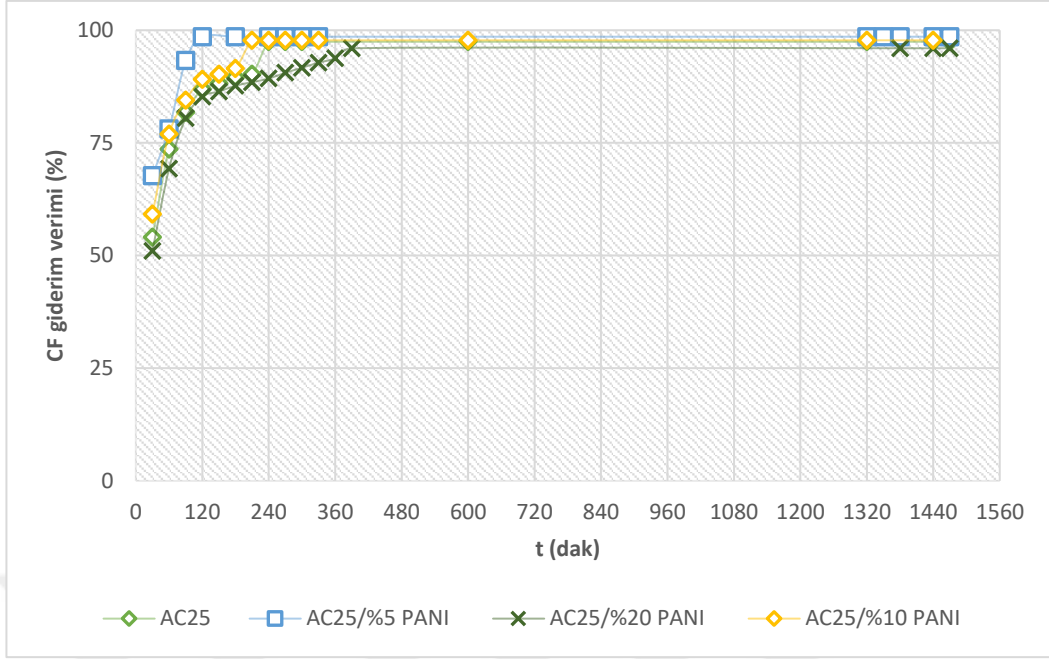
Adsorban Türü	Temas Süresi (dk)	q _t (mg/g)	Giderim Verimi (%)
AC%5 PANI	30	16,92	67,68
	60	19,52	78,08
	90	23,32	93,28
	120	24,64	98,56
	150	24,64	98,56
	180	24,64	98,56
	210	24,64	98,56
	240	24,64	98,56
	270	24,64	98,56
	300	24,64	98,56
	600	24,64	98,56
	1440	24,64	98,56
	1470	24,64	98,56

Çizelge 10.12. Temas süresinin adsorpsiyon kapasitesi ve CF giderim verimine etkisi AC/%10 PANI için
(pH=7; başlangıç çözelti derişimi=25 mg/L; adsorban miktarı=0,1g; T=45°C; 400 rpm karıştırma hızı)

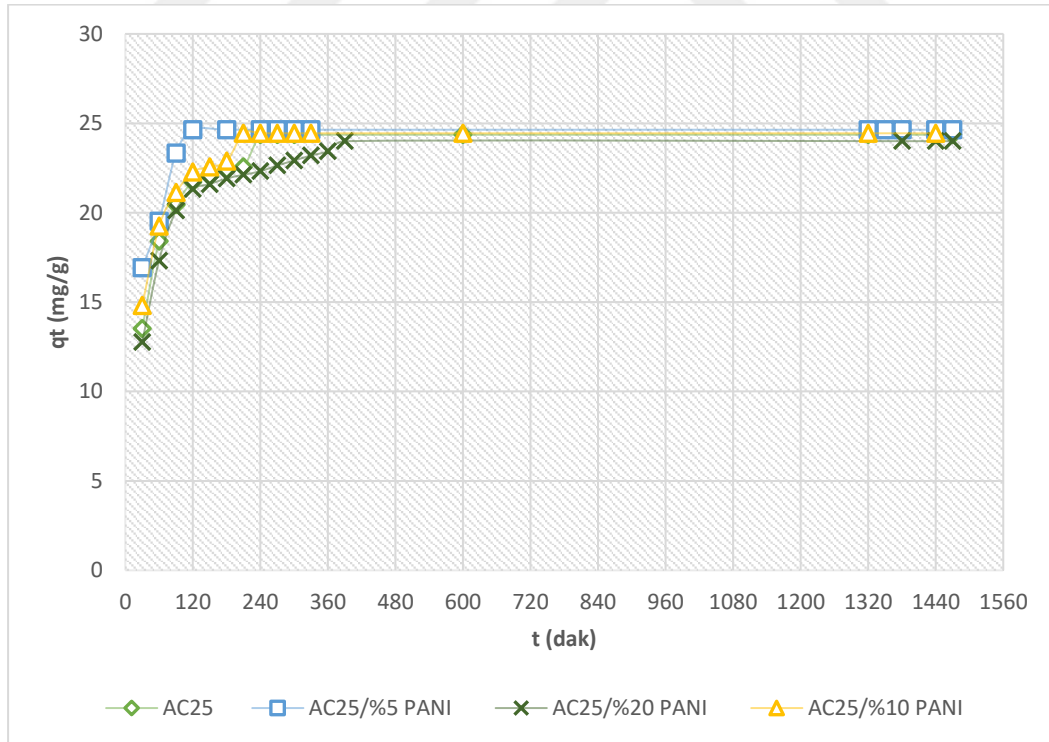
Adsorban Türü	Temas Süresi (dk)	q _t (mg/g)	Giderim Verimi (%)
AC%10 PANI	30	14,80	59,20
	60	19,24	76,96
	90	21,12	84,48
	120	22,28	89,12
	150	22,56	90,24
	180	22,88	91,52
	210	24,44	97,76
	240	24,44	97,76
	270	24,44	97,76
	300	24,44	97,76
	600	24,44	97,76
	1320	24,44	97,76
	1440	24,44	97,76
	1470	24,44	97,76

Çizelge 10.13. Temas süresinin adsorpsiyon kapasitesi ve CF giderim verimine etkisi AC/%20 PANI için
(pH=7; başlangıç çözelti derişimi=25 mg/L; adsorban miktarı=0,1g; T=45°C; 400 rpm karıştırma hızı)

Adsorban Türü	Temas Süresi (dk)	q _t (mg/g)	Giderim Verimi (%)
AC%20 PANI	30	12,76	51,04
	60	17,32	69,28
	90	20,12	80,48
	120	21,32	85,28
	150	21,60	86,40
	180	21,92	87,68
	210	22,12	88,48
	330	23,20	92,80
	360	23,44	93,76
	390	24,00	96,00
	1440	24,00	96,00
	1470	24,00	96,00



Şekil 10.31. AC, AC/%5 PANI, AC/%10 PANI ve AC/%20 PANI kompozitleri ile CF adsorpsiyon giderim verimine temas süresinin etkisi ($pH=7$, $C_o=25$ mg/L, adsorban miktarı = 0,1 g, $T=45^\circ C$ ve 400 rpm karıştırma hızı)



Şekil 10.32. AC, AC/%5 PANI, AC/%10 PANI ve AC/%20 PANI kompozitleri ile CF adsorpsiyon kapasitesine temas süresinin etkisi ($pH=7$, $C_o=25$ mg/L, adsorban miktarı = 0,1 g, $T=45^\circ C$ ve 400 rpm karıştırma hızı)

10.4.6. CF adsorpsiyon kinetiği

Adsorbat-adsorban temas süresi, yani alıkonma süresi, adsorpsiyon kinetiğinin oluşturulması ile belirlenir. Kinetik, adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için kritik bir aşamadır (Aydın, 2010).

Adsorpsiyon kinetiğini belirlemek için, eşitlik (6.8), eşitlik (6.9) ve eşitlik (6.10), yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon modellerini içeren çeşitli temas sürelerinde toplanan deneysel verilere uygulanmıştır. Kinetik model sabitleri ve korelasyon katsayıları (R^2) değerleri çizelge 10.14, 10.15 ve 10.16'te gösterilmiştir ve Şekil 10.33-10.44 çizilmiştir. Çizelge 10.14-10.16'de bulunan veriler, CF adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik modele uyum sağladığını göstermektedir. AC, AC/%5 PANI, AC/%10 PANI ve AC/%20 PANI kompozitleri, üç kinetik modelin korelasyon katsayılarını karşılaştırılarak sunulmuştur.

Çizelge 10.14. 25 mg/L CF'nin AC, AC/%5 PANI, AC/%10 PANI ve AC/%20 PANI kompozitleri ile adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik, yalancı ikinci derece kinetik ve partikül içi difüzyon model eğrileri verileri

25 mg/L						
Yalancı 1.Derece	a	c	k_1 ,1/dk	qe ,mg/g	R^2	qeDe ,mg/g
AC	-0,004	1,039	0,010	10,933	0,910	24,360
AC/%5 PANI	-0,013	1,340	0,029	21,854	0,913	24,640
AC/%10 PANI	-0,005	1,051	0,012	11,234	0,941	24,440
AC/%20 PANI	-0,003	0,973	0,008	9,403	0,943	24,000

Yalancı 2.Derece	a	c	k_2 ,g/mg.dk	qe ,mg/g	R^2	qeDe ,mg/g
AC	0,038	1,041	0,001	26,291	0,996	24,360
AC/%5 PANI	0,034	0,875	0,001	29,771	0,991	24,640
AC/%10 PANI	0,038	0,903	0,002	26,598	0,997	24,440
AC/%20 PANI	0,040	1,061	0,001	25,190	0,999	24,000

Partikül içi difüzyon	a	c	k_{ff} ,mg/g.dk ^{1/2}	cc	R^2	qeDe ,mg/g
AC	0,919	10,419	0,919	10,419	0,881	24,360
AC/%5 PANI	1,482	8,631	1,482	8,631	0,978	24,640
AC/%10 PANI	0,949	11,040	0,949	11,040	0,908	24,440
AC/%20 PANI	0,613	12,722	0,613	12,722	0,801	24,000

Çizelge 10.15. 50 mg/L CF'nın AC, AC/%5 PANI, AC/%10 PANI ve AC/%20 PANI kompozitleri ile adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik, yalancı ikinci derece kinetik ve partikül içi difüzyon model eğrileri verileri

50 mg/L						
Yalancı 1.Derece	a	c	k_1 ,1/dk	qe ,mg/g	R ²	qeDe ,mg/g
AC	-0,001	0,836	0,001	6,860	0,649	48,680
AC/%5 PANI	-0,001	0,820	0,002	6,609	0,745	49,200
AC/%10 PANI	-0,001	0,815	0,002	6,524	0,719	48,800
AC/%20 PANI	-0,001	0,817	0,002	6,558	0,742	47,360

Yalancı 2.Derece	a	c	k_2 ,g/mg.dk	qe ,mg/g	R ²	qeDe ,mg/g
AC	0,021	0,364	0,001	48,416	1,000	48,680
AC/%5 PANI	0,020	0,326	0,001	49,423	1,000	49,200
AC/%10 PANI	0,020	0,340	0,001	48,889	1,000	48,800
AC/%20 PANI	0,021	0,357	0,001	47,563	1,000	47,360

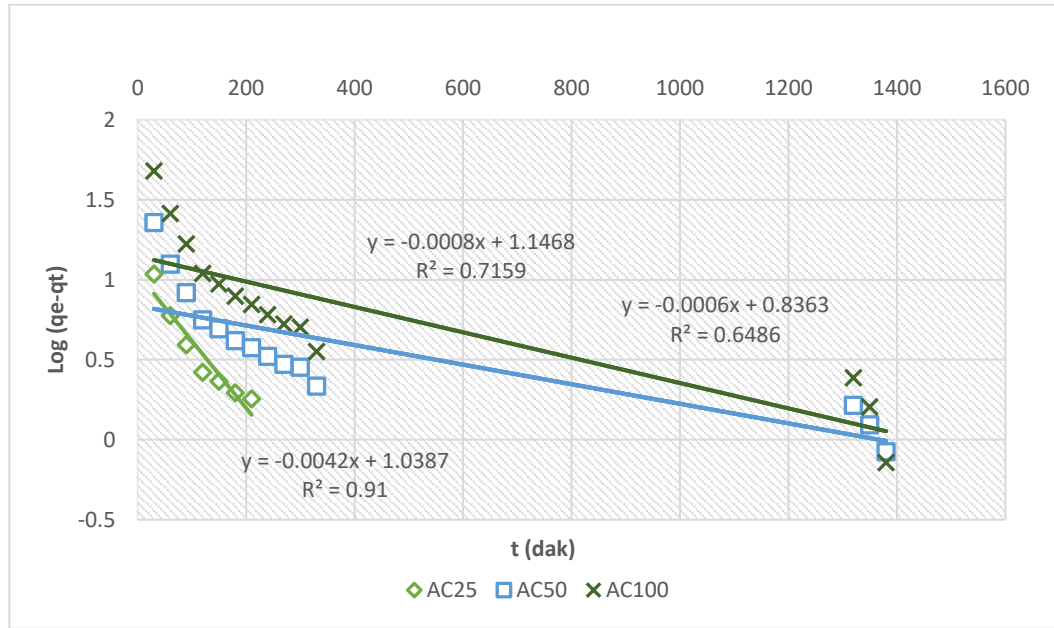
Partikül içi difüzyon	a	c	k_{ff} ,mg/g.dk ^{1/2}	cc	R ²	qeDe ,mg/g
AC	0,333	37,118	0,333	37,118	0,443	48,680
AC/%5 PANI	0,326	38,439	0,326	38,439	0,430	49,200
AC/%10 PANI	0,328	37,822	0,328	37,822	0,434	48,800
AC/%20 PANI	0,327	36,562	0,327	36,562	0,432	47,360

Çizelge 10.16. 100 mg/L CF'nin AC, AC/%5 PANI, AC/%10 PANI ve AC/%20 PANI kompozitleri ile adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik, yalancı ikinci derece kinetik ve partikül içi difüzyon model eğrileri verileri

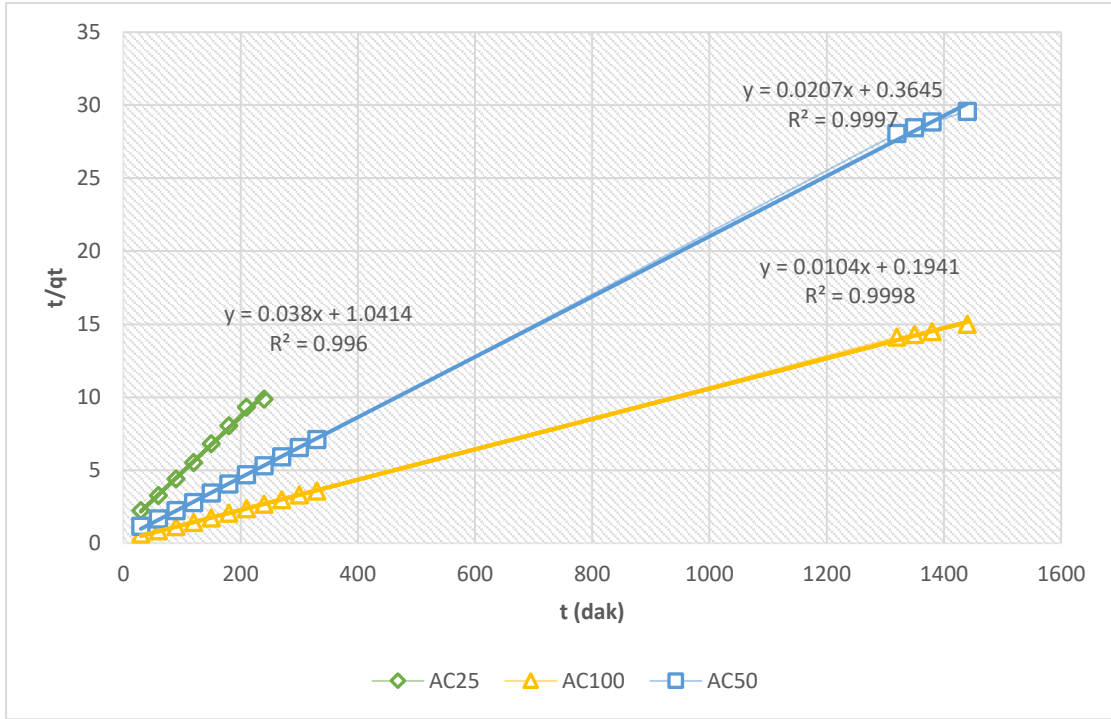
100 mg/L						
Yalancı 1.Derece	a	c	k_1 ,1/dk	qe ,mg/g	R ²	qe _{De} ,mg/g
AC	-0,001	1,147	0,002	14,022	0,716	96,040
AC/%5 PANI	-0,001	1,175	0,003	14,976	0,740	98,160
AC/%10 PANI	-0,001	1,158	0,002	14,383	0,738	96,880
AC/%20 PANI	-0,001	1,144	0,002	13,944	0,747	94,440

Yalancı 2.Derece	a	c	k_2 ,g/mg.dk	qe ,mg/g	R ²	qe _{De} ,mg/g
AC	0,010	0,194	0,001	96,241	1,000	96,040
AC/%5 PANI	0,010	0,184	0,001	98,790	1,000	98,160
AC/%10 PANI	0,010	0,193	0,001	97,301	1,000	96,880
AC/%20 PANI	0,011	0,191	0,001	94,956	1,000	94,440

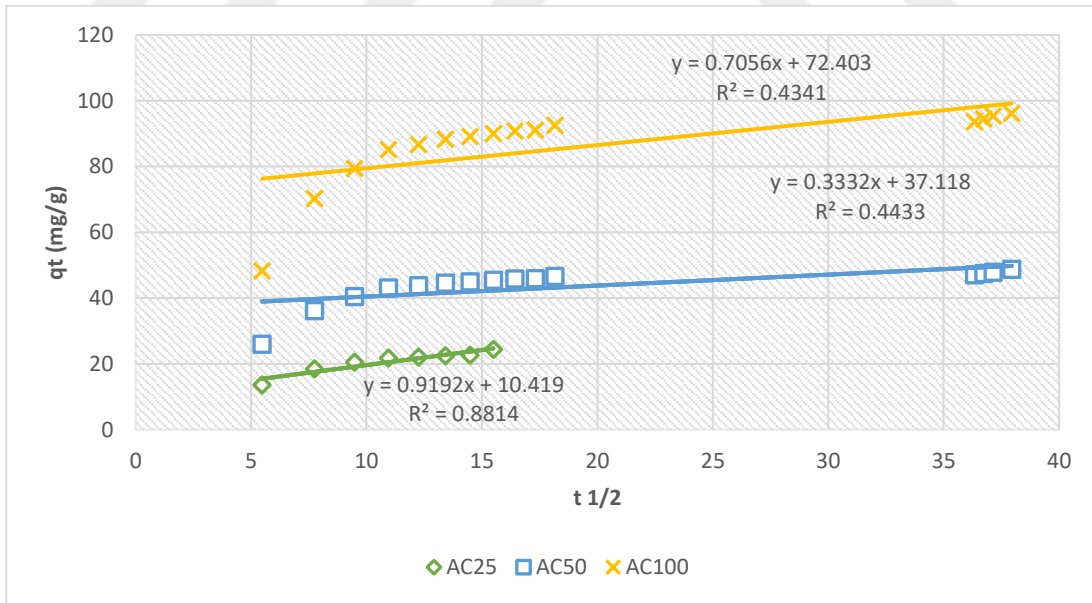
Partikül içi difüzyon	a	c	k_{ff} ,mg/g.dk ^{1/2}	cc	R ²	qe _{De} ,mg/g
AC	0,706	72,403	0,706	72,403	0,434	96,040
AC/%5 PANI	0,717	74,646	0,717	74,646	0,429	98,160
AC/%10 PANI	0,720	73,006	0,720	73,006	0,432	96,880
AC/%20 PANI	0,685	71,842	0,685	71,842	0,432	94,440



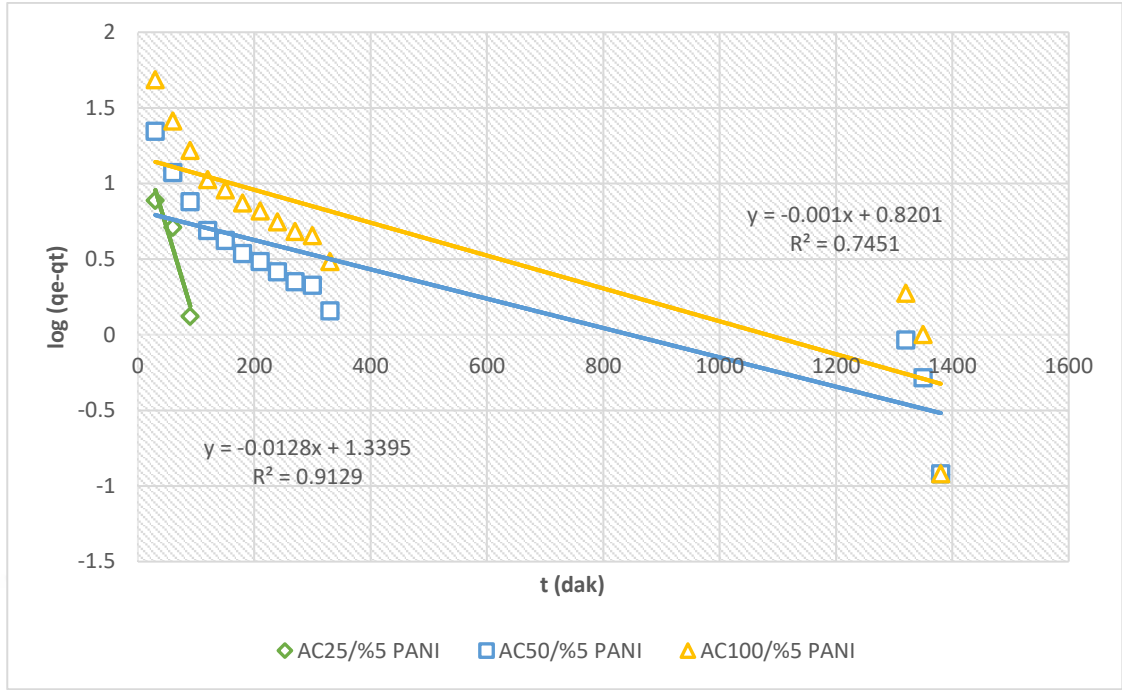
Şekil 10.33. Aktif karbonları ile CF adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik model eğrileri (pH=7, C_o=25 mg/L, C_o=50 mg/L, C_o=100 mg/L, adsorban miktarı = 0,1 g, T=45°C ve 400 rpm karıştırma hızı)



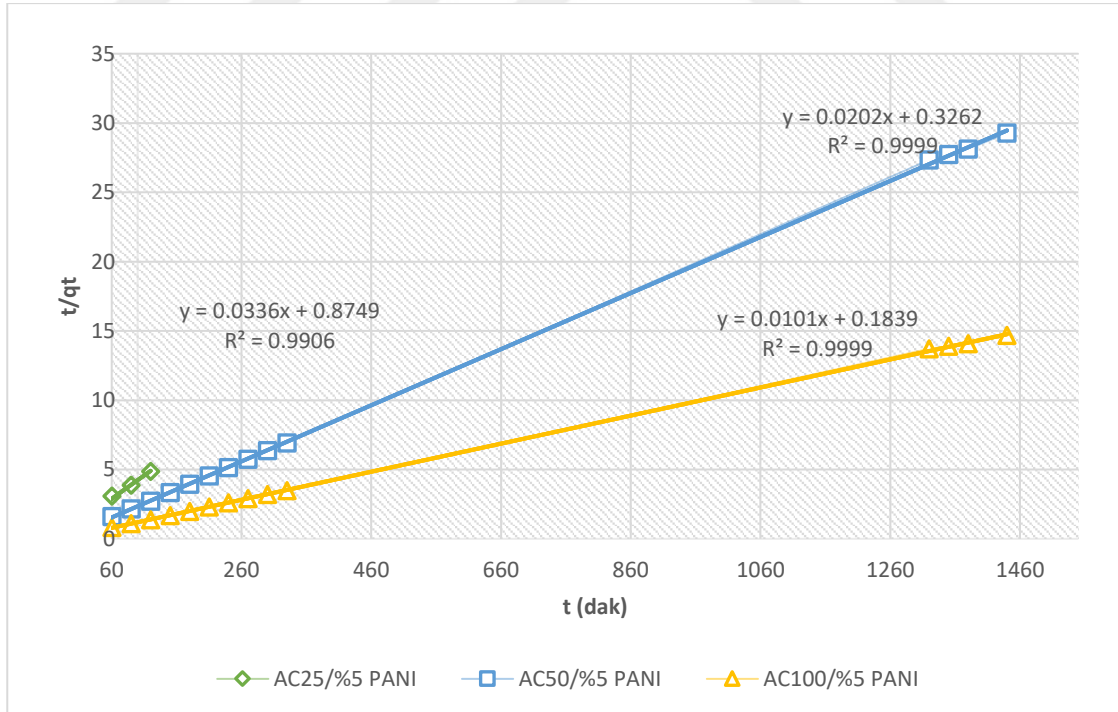
Şekil 10.34. Aktif karbonları ile CF adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik model eğrileri ($pH=7$, $C_o=25$ mg/L, $C_o=50$ mg/L, $C_o=100$ mg/L, adsorban miktarı = 0,1 g, $T=45^\circ C$ ve 400 rpm karıştırma hızı)



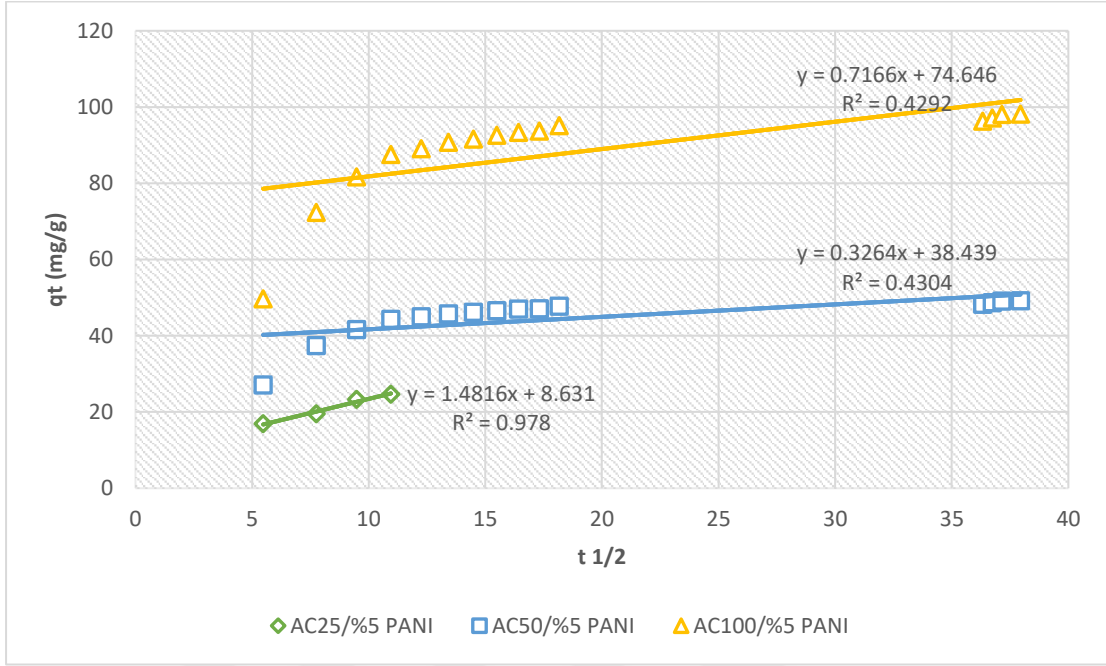
Şekil 10.35. Aktif karbonları ile CF adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon model eğrileri ($pH=7$, $C_o=25$ mg/L, $C_o=50$ mg/L, $C_o=100$ mg/L, adsorban miktarı = 0,1 g, $T=45^\circ C$ ve 400 rpm karıştırma hızı)



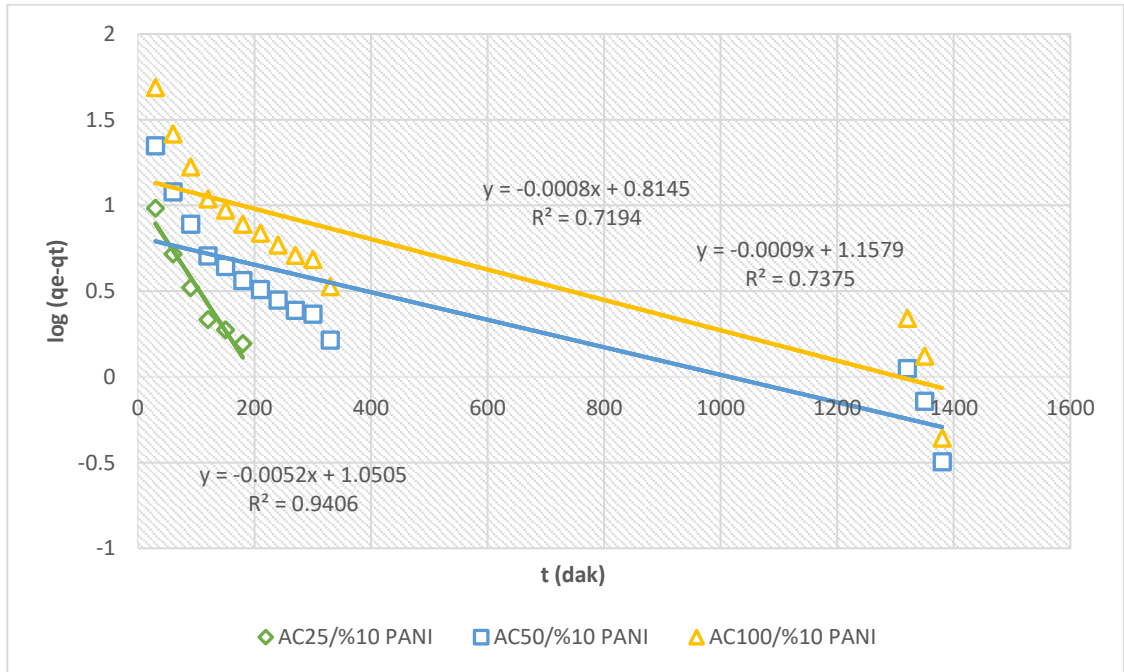
Şekil 10.36. AC/%5 PANI kompozitleri ile CF adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik model eğrileri ($pH=7$, $C_o = 25$ mg/L, $C_o = 50$ mg/L, $C_o = 100$ mg/L, adsorban miktarı = 0,1 g, $T=45^\circ C$ ve 400 rpm karıştırma hızı)



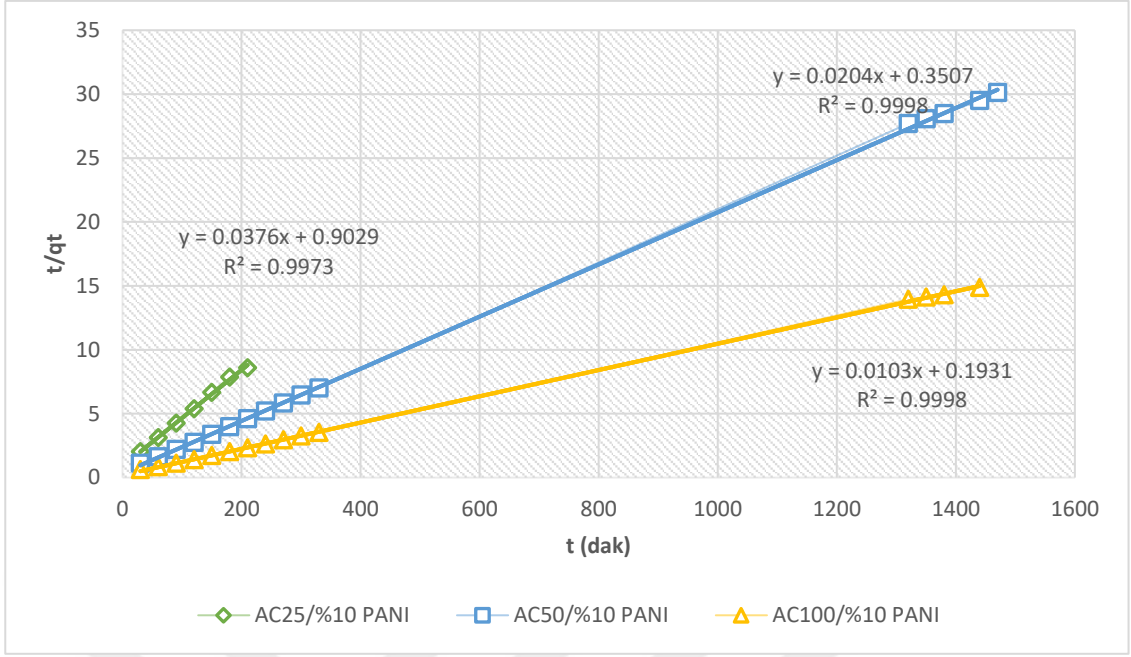
Şekil 10.37. AC/%5 PANI kompozitleri ile CF adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik model eğrileri ($pH=7$, $C_o = 25$ mg/L, $C_o = 50$ mg/L, $C_o = 100$ mg/L, adsorban miktarı = 0,1 g, $T=45^\circ C$ ve 400 rpm karıştırma hızı)



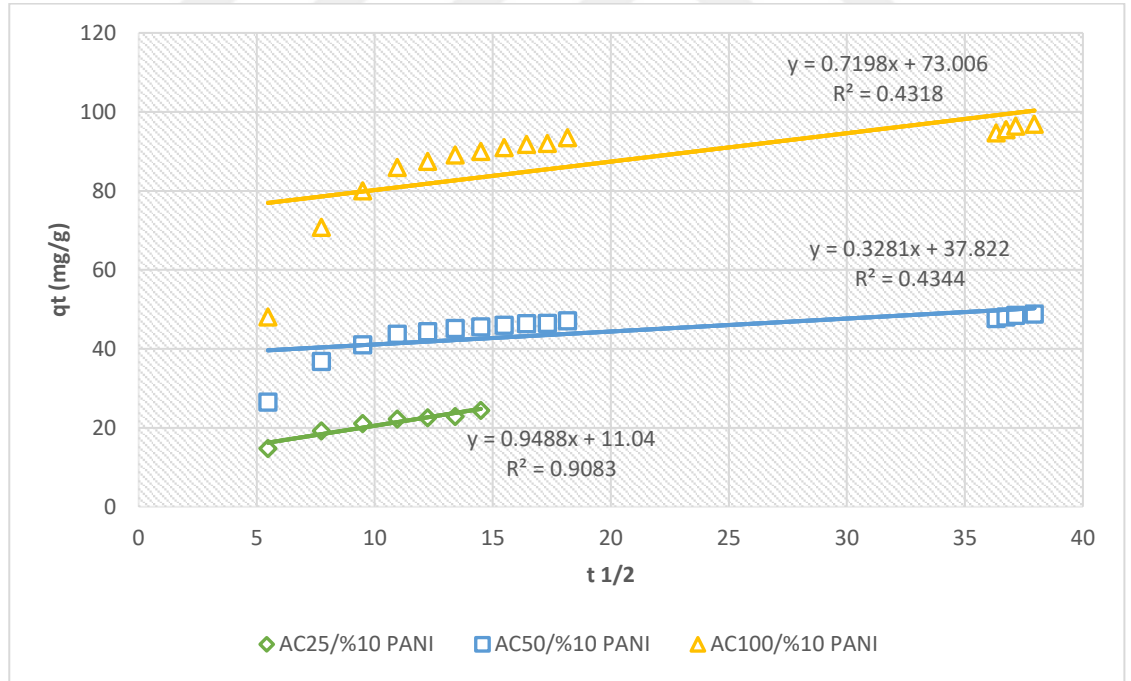
Şekil 10.38. AC/%5 PANI kompozitleri ile CF adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon model eğrileri ($pH=7$, $C_o = 25$ mg/L, $C_o = 50$ mg/L, $C_o = 100$ mg/L, adsorban miktarı = 0,1 g, $T=45^\circ C$ ve 400 rpm karıştırma hızı)



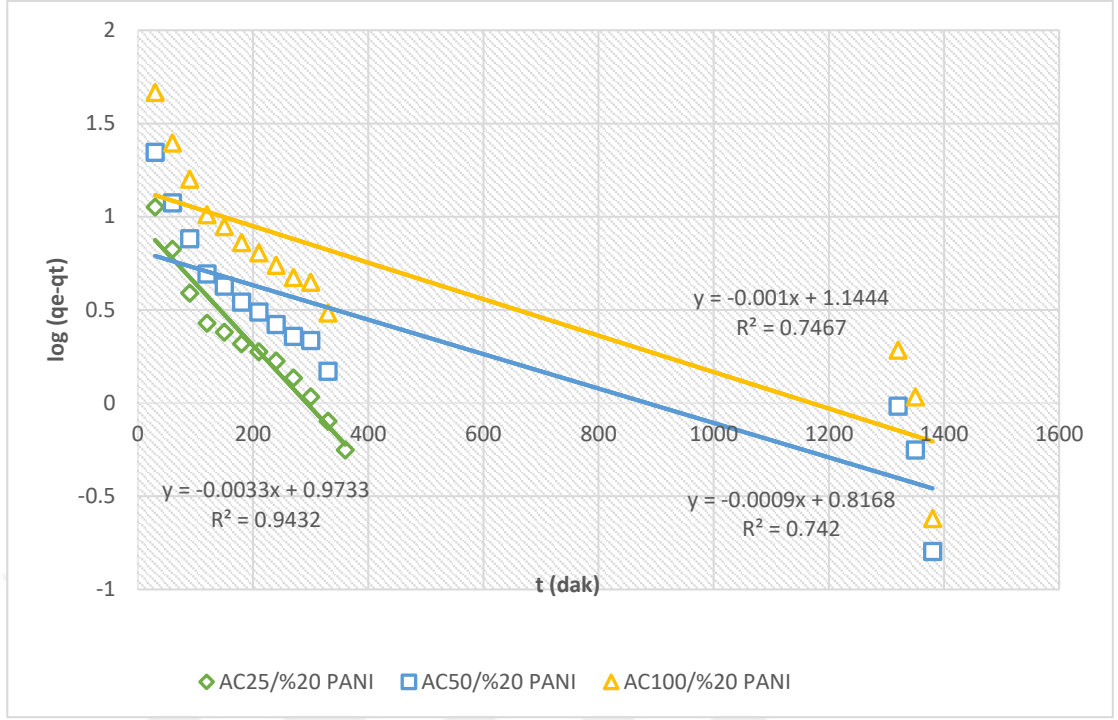
Şekil 10.39. AC/%10 PANI kompozitleri ile CF adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik model eğrileri ($pH=7$, $C_o = 25$ mg/L, $C_o = 50$ mg/L, $C_o = 100$ mg/L, adsorban miktarı = 0,1 g, $T=45^\circ C$ ve 400 rpm karıştırma hızı)



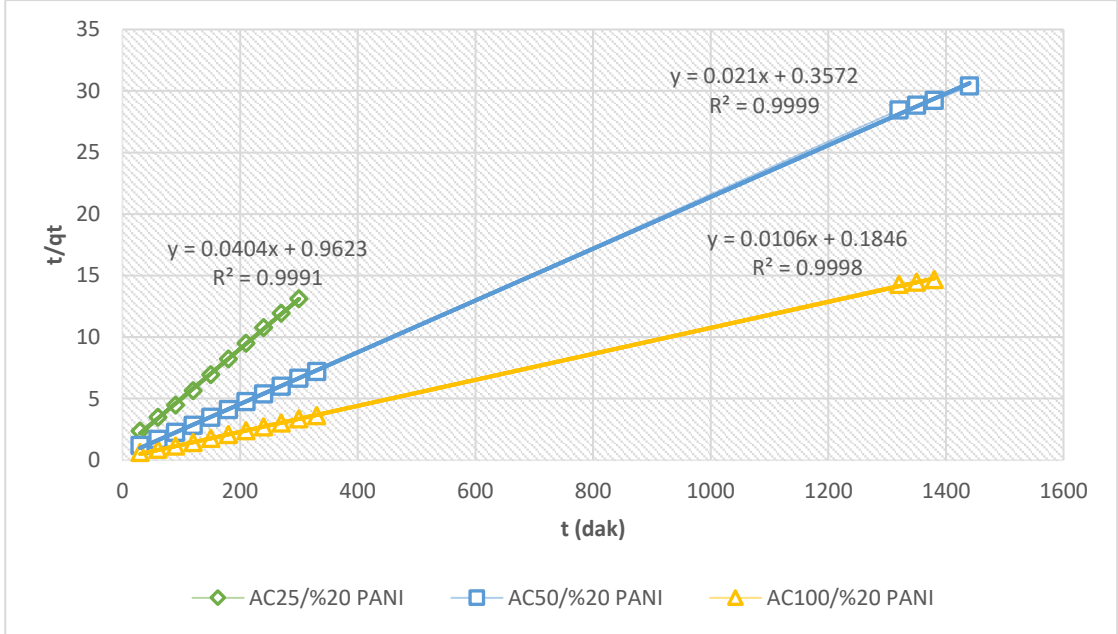
Şekil 10.40. AC/%10 PANI kompozitleri ile CF adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik model eğrileri ($pH=7$, $C_o = 25$ mg/L, $C_o = 50$ mg/L, $C_o = 100$ mg/L, adsorban miktarı = 0,1 g, $T=45^\circ C$ ve 400 rpm karıştırma hızı)



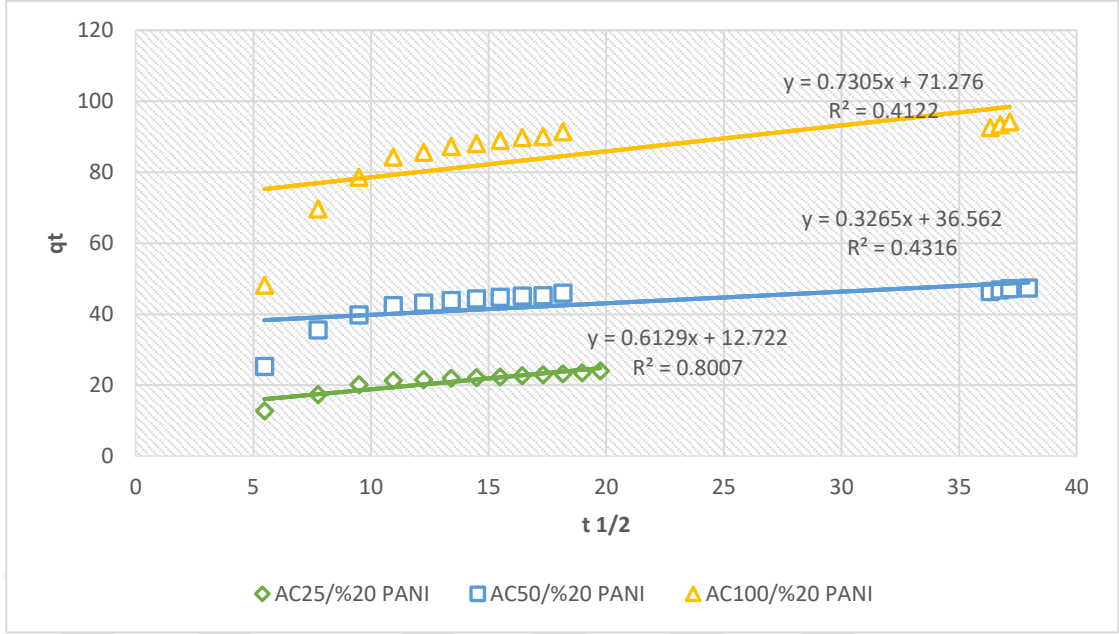
Şekil 10.41. AC/%10 PANI kompozitleri ile CF adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon model eğrileri ($pH=7$, $C_o = 25$ mg/L, $C_o = 50$ mg/L, $C_o = 100$ mg/L, adsorban miktarı = 0,1 g, $T=45^\circ C$ ve 400 rpm karıştırma hızı)



Şekil 10.42. AC/%20 PANI kompozitleri ile CF adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik model eğrileri ($pH=7$, $C_o = 25$ mg/L, $C_o = 50$ mg/L, $C_o = 100$ mg/L, adsorban miktarı = 0,1 g, $T=45^\circ C$ ve 400 rpm karıştırma hızı)



Şekil 10.43. AC/%20 PANI kompozitleri ile CF adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik model eğrileri ($pH=7$, $C_o = 25$ mg/L, $C_o = 50$ mg/L, $C_o = 100$ mg/L, adsorban miktarı = 0,1 g, $T=45^\circ C$ ve 400 rpm karıştırma hızı)



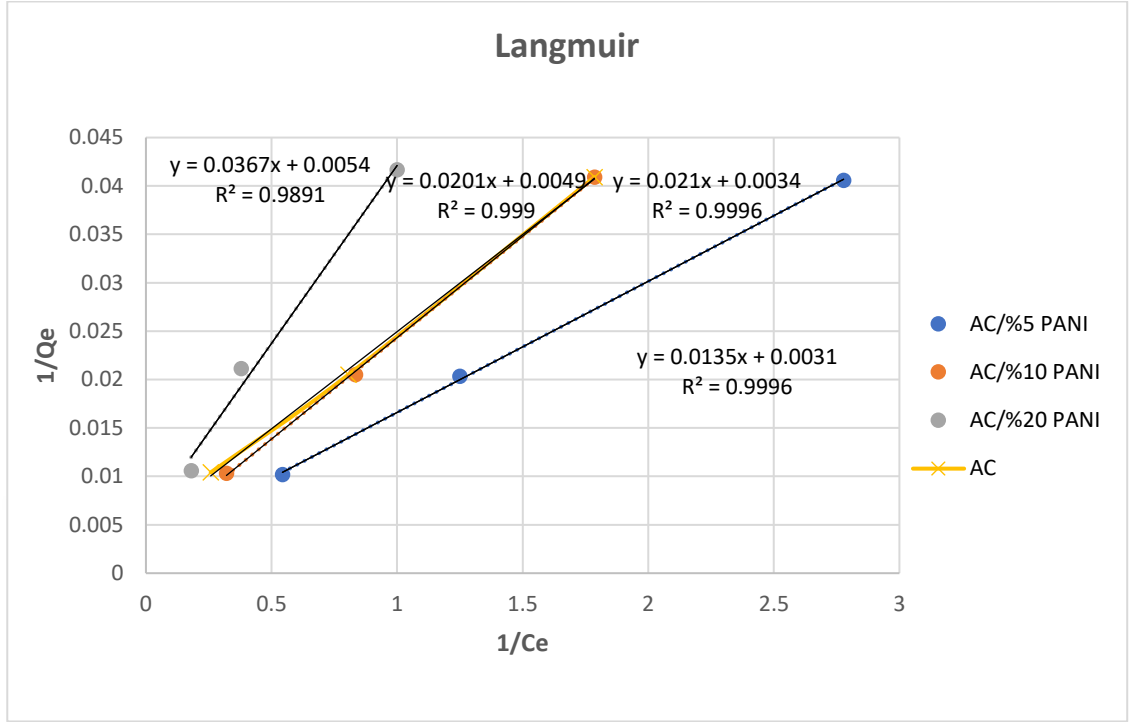
Şekil 10.44. AC/%20 PANI kompozitleri ile CF adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon model eğrileri (pH=7, $C_o = 25$ mg/L, $C_o = 50$ mg/L, $C_o = 100$ mg/L, adsorban miktarı = 0,1 g, $T=45^\circ\text{C}$ ve 400 rpm karıştırma hızı)

10.4.7. CF adsorpsiyon izotermeleri

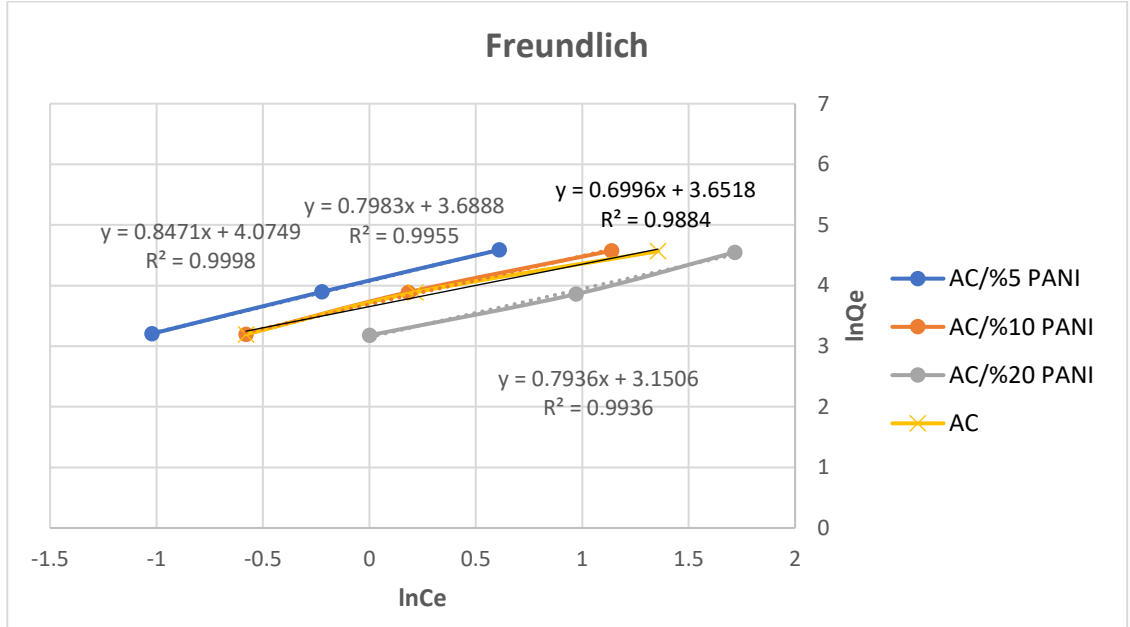
Langmuir modeli, maksimum adsorpsiyonun, adsorbat moleküllerinin yüzey düzleminde göçü olmadığında ve adsorban yüzeyinde çözünmüş moleküllerin doymuş bir tek tabakası olduğunda gerçekleştiği varsayımına dayanmaktadır. Freundlich izoterm modeli, bir sıvıdan katı bir yüzeye çözünen maddelerin adsorpsiyonunu tanımlayan ampirik bir ilişkidir. Bu model, çeşitli adsorpsiyon enerjisi sahaları olduğunu varsaymaktadır (Kumar, Vincent, Kirthika ve Kumar, 2010).

CF adsorpsiyonu için Üretilen AC, AC/%5 PANI, AC/%10 PANI ve AC/%20 PANI kompozitlerinin denge derişimleri ile birim adsorban başına adsorbat madde miktarı arasındaki ilişkiyi belirlemek için Langmuir ve Freundlich izoterm modellerini uygulanmıştır.

Eşitlik (6.1) ve Eşitlik (6.5) eşitliklerinden izoterm doğrularının eğim ve kesim noktası değerleri kullanılarak izoterm sabitleri elde edilmiştir. Bu eşitliklerde, q_e , adsorban tarafından adsorplanan madde miktarını (mg/g) ve C_e , dangedeki madde derişimini ifade eder. Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin matematiksel ifadeleri, eşitlik (6.2) ve eşitlik (6.5) ile Şekil 10.45-10.46 ve Çizelge 10.17’de sonuçlanmıştır.



Şekil 10.45. AC, AC/%5 PANI, AC/%10 PANI ve AC/%20 PANI kompozitleri ile CF adsorpsiyonunun Langmuir izoterm model eğrileri (pH=7, adsorban miktarı = 0,1 g, T=45°C ve 400 rpm karıştırma hızı)



Şekil 10.46. AC, AC/%5 PANI, AC/%10 PANI ve AC/%20 PANI kompozitleri ile CF adsorpsiyonunun Freundlich izoterm model eğrileri (pH=7, adsorban miktarı = 0,1 g, T=45°C ve 400 rpm karıştırma hızı)

Çizelge 10.17. AC, AC/%5 PANI, AC/%10 PANI ve AC/%20 PANI kompozitleri ile CF adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izotermilerin denklem parametreleri (pH=7, adsorban miktarı = 0,1 g, T=45°C ve 400 rpm karıştırma hızı)

Langmuir	$q_{\max}$, mg/g	b , L/mg	R_L , 25 mg/L	R_L , 50 mg/L	R_L , 100 mg/L	R^2
AC	205,10	0,24	0,14	0,08	0,04	1,00
AC/%5 PANI	327,56	0,23	0,15	0,08	0,04	1,00
AC/%10 PANI	295,84	0,16	0,20	0,11	0,06	1,00
AC/%20 PANI	186,35	0,15	0,22	0,12	0,06	0,99

Freundlich	K_F , (mg g ⁻¹)(L mg ⁻¹) ^{1/n}	n	$1/n$	R^2
AC	38,54	1,43	0,70	0,99
AC/%5 PANI	58,85	1,18	0,85	1,00
AC/%10 PANI	40,00	1,25	0,80	1,00
AC/%20 PANI	23,35	1,26	0,79	0,99

Çizelge 10.17, CF adsorpsiyonunun izoterm eşitliklerini ve hesaplanan parametreleri göstermektedir. İzoterm modellerine ait sabitler ve korelasyon katsayıları, AC, AC/%5 PANI, AC/%10 PANI ve AC/%20 PANI kompozitleri ile CF adsorpsiyonunun Langmuir izotermine göre daha iyi olduğunu göstermektedir. ($R^2 = 1,00; 1,00; 1,00; 0,99$). Langmuir izotermine $q_{\max}$ değerleri 205,10 mg/g; 327,56 mg/g; 295,84 mg/g ve 186,35 mg/g'dir. Çizelge 10.18, literatürlerde gerçekleştirilen çalışmalardan elde edilen adsorpsiyon verilerini göstermektedir.

Bu durumda, AC, AC/%5 PANI, AC/%10 PANI ve AC/%20 PANI kompozitlerin yüzeyinde adsorplanan CF moleküllerinin tek bir tabakalı kimyasal tutunma sergilediğini tahmin etmek mümkündür. Ayrıca, adsorpsiyon sırasında yüzeyin her tarafının örtülmediği veya yer yer örtülmelerin meydana geldiği, yüzeyde tutunan moleküller arasında etkileşim olmadığı söylenebilir.

Langmuir eşitliğinin ek analizi olarak ayırma faktörü R_L , 25-100 mg/L başlangıç derişimleri 25 mg/L için AC 0,14; AC/%5 PANI kompozitlerinde 0,15; AC/%10 PANI kompozitlerinde 0,20 ve AC/%20 PANI kompozitlerinde 0,22 olması ($0 < R_L < 1$) Langmuir'e uygunluğunu ve AC, AC/%5 PANI, AC/%10 PANI ve AC/%20 PANI kompozitlerin CF adsorpsiyonunun elverişli olduğunu göstermektedir. Freundlich izotermine n değeri, adsorpsiyon sürecinin yüzey üzerindeki adsorbanın konsantrasyonuna bağlı olarak nasıl değiştiğini gösterir. n değerinin 1'den büyük

olması, adsorpsiyonun heterojen ve avantajlı olduğunu gösterir. Bu durumda, AC, AC/%5 PANI, AC/%10 PANI ve AC/%20 PANI kompozitlerinin Freundlich izoterminde uyumlu olduğunu söyleyebiliriz, çünkü n değerleri sırasıyla 1,43; 1,18; 1,25; 1,26 olarak bulunmuştur. Öte yandan, $(1/n)$ değeri, adsorpsiyon kapasitesinin yüzey konsantrasyonuna bağlı olarak nasıl değiştiğini göstermektedir. $(1/n)$ değeri 0 ile 1 arasında olduğunda, adsorpsiyon süreci iyice belirginleşir ve adsorbanın doygunluğa ulaşma eğilimi artırmaktadır. Bu durumda, AC, AC/%5 PANI, AC/%10 PANI ve AC/%20 PANI kompozitlerinin $(1/n)$ değerleri sırasıyla 0,70; 0,85; 0,80; 0,79 olarak bulunmuştur. Bu değerler de $0 < (1/n) < 1$ aralığına girdiği için uyumlu olarak gösterilmiştir. Sonuç olarak, AC, AC/%5 PANI, AC/%10 PANI ve AC/%20 PANI kompozitlerinin Freundlich izoterminde n değerlerinin 1'den büyük, $(1/n)$ değerlerinin ise 0 ile 1 arasında olduğu görülmektedir. Bu uyumlu değerler, bu kompozitlerin adsorpsiyon süreçlerinde heterojen ve avantajlı olduğunu ve adsorbanın doygunluğa ulaşma eğilimlerinin arttığını göstermektedir.

Çizelge 10.18. CF maksimum tek tabakalı adsorpsiyon kapasitelerinin çeşitli adsorbanlar üzerine karşılaştırılması

Adsorban	Adsorpsiyonun proses değişkenleri					Adsorpsiyon			
	m (g/L)	C (mg/L)	t (dk)	pH	T (K)	q_{max} (mg·g ⁻¹)	Izoterm	Kinetik	Kaynakça
Muz Sapı-AC	1,5	–	240	2,0	323	164	Langmuir	2.Derece	(Salman & Hameed, 2010)
Pirinç Samanı-AC	0,1	200	90	4,46	303	296,52	Langmuir	2.Derece	(Chang ve ark., 2014)
Hurma Çekirdek-AC	1	25-250	–	5,5	303	137,04	Freundlich	2.Derece	(Salman ve ark., 2011)
Hindistan Cevizi Yaprağı-AC	1	25-250	240	6,0	303	198,4	Freundlich	2.Derece	(Njoku ve ark., 2014)
Ac/%5 PANI	0,1	25-100	120	7	318	327,56	Langmuir	2.Derece	Bu Çalışma

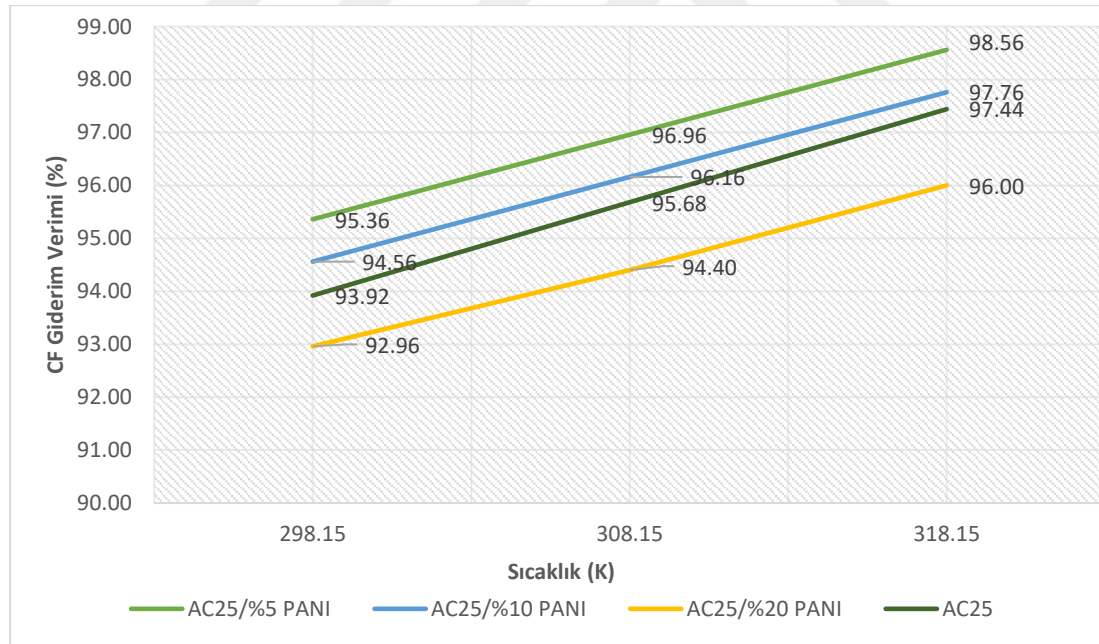
Literatürde yapılan çalışmalar ile deney sonuçları karşılaştırılmış ve benzer sonuçlar gözlenmiştir. Tez kapsamında, AC/%5 PANI üretilen kompozit numunesi ile gerçekleştirilen çalışmalarda q_{max} 327,56 mg/g olarak bulunmuştur. Elde edilen q_{max} değerinin, Chang ve arkadaşlarının aktif karbon (Pirinç Samanından) üretilen aktif karbon numunesi ile gerçekleştirilen çalışmada elde edilen q_{max} değerinden (296,52

mg/g) yüksek olduğu görülmüştür. Deneysel çalışmada AC/%5 PANI üretilen kompozitlerin bağlayıcı olarak daha etkin bir adsorbent uygun olarak bulunmuştur.

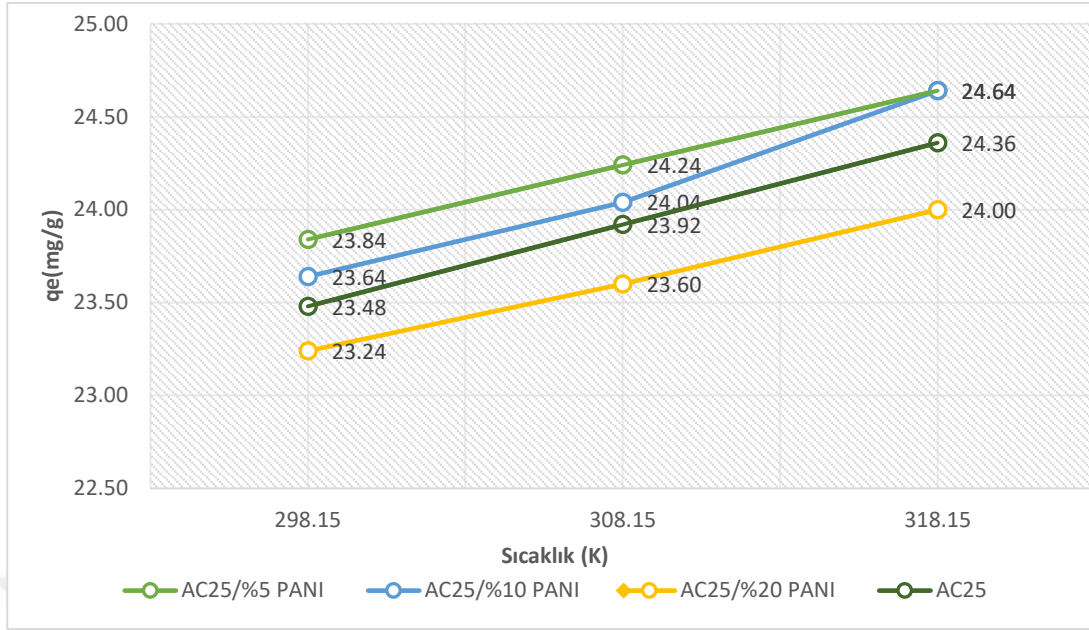
10.4.8. CF adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyon işleminin termal (ısı) özelliklerini ve fizibilitesini belirlemek için sıcaklık kritik bir parametredir. Adsorpsiyon sürecini termodinamik açıdan incelemek için entalpi (ΔH°), entropi (ΔS°) ve Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°) hesaplanır.

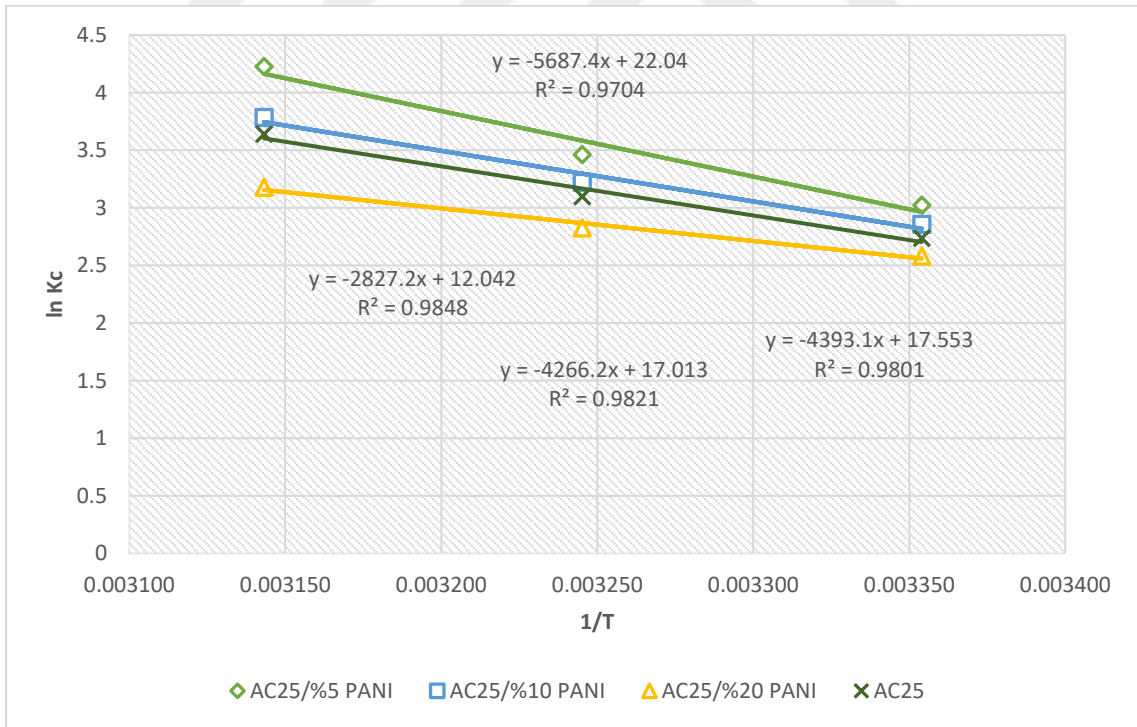
Deneysel Çalışmada, 25 mg/L derişimindeki 0,1 g AC, AC/%5 PANI, AC/%10 PANI ve AC/%20 PANI kompozitleri içeren CF çözeltileri kullanılarak 298 K, 308 K ve 318 K'de gerçekleştirilmiştir. Bu sıcaklıkların CF adsorpsiyonu üzerindeki etkilerini incelemek için bu sıcaklıklar değişmiştir. Şekil 10.47 ve Şekil 10.48 CF giderim verimi ve kapasitesi sıcaklığının etkisi gösterilmiştir. Şekil 10.49, Eşitlik (6.14)'ye göre $1/T$ 'ye karşı $\ln K_C$ grafiğini göstermektedir. Ayrıca, hesaplanan termodinamik parametreler Çizelge 10.19'de verilmiştir.



Şekil 10.47. AC, AC/%5 PANI, AC/%10 PANI ve AC/%20 PANI kompozitleri ile CF giderim verimine sıcaklığın etkisi (pH=7, adsorban miktarı = 0,1 g , $C_0=25$ mg/L ve 400 rpm karıştırma hızı)



Şekil 10.48. AC, AC/%5 PANI, AC/%10 PANI ve AC/%20 PANI kompozitleri ile CF kapasitesine sıcaklığın etkisi (pH=7, adsorban miktarı = 0,1 g , C0=25 mg/L ve 400 rpm karıştırma hızı)



Şekil 10.49. AC, AC/%5 PANI, AC/%10 PANI ve AC/%20 PANI kompozitleri ile CF adsorpsiyonunun $1/T$ 'ye karşı $\ln K_c$ grafiği

Çizelge 10.19. AC, AC/%5 PANI, AC/%10 PANI ve AC/%20 PANI kompozitleri ile CF adsorpsiyonunda hesaplanan termodinamik parametreler (pH=7, adsorban miktarı = 0,1 g , C₀=25 mg/L ve 400 rpm karıştırma hızı)

Adsorban Türü	Doğru Denklemi	R ²	Sıcaklık (K)	ΔG^0 (kJ/mol)	K _c	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/mol.K)
AC	y= -4266,24 x +17,01	0,98	298	-6,70	15,45	35,47	0,14
			308	-8,12	22,15		
			318	-9,53	38,06		
AC/%5 PANI	y= -5687,36 x + 22,04	0,97	298	-7,35	20,55	47,28	0,18
			308	-9,18	31,89		
			318	-11,01	68,44		
AC/%10 PANI	y= -4393,09 x + 17,55	0,98	298	-6,99	17,38	36,52	0,15
			308	-8,45	25,04		
			318	-9,91	44,00		
AC/%20 PANI	y= -2827,21 x +12,04	0,98	298	-6,35	13,20	23,51	0,10
			308	-7,35	16,86		
			318	-8,35	24,00		

Çizelge 10.19’de Termodinamik çalışmalar, CF adsorpsiyonu için 25 mg/L başlangıç derişiminde en iyi sıcaklık 318 K olduğunu gösterilmiştir. Vimal ve ark. (2019) yaptıkları çalışmada şeker kamışından char üretilen ile CF adsorpsiyonunda 318 K sıcaklıkta $\Delta H^0 = 77$ kJ/mol , $\Delta S^0 = 0,29$ kJ/mol.K ve $\Delta G^0 = -9,65$ kJ/mol olarak bulmuşlardır (Vimal ve ark., 2019) .Aynı zamanda, başlangıç derişiminin artması, CF giderim veriminin azalmasına ve CF adsorpsiyon kapasitesinin artmasına neden olmuştur. Deneysel çalışmada başlangıç derişim 25 mg/L CF çözeltisi için AC $\Delta H^0 = 35,47$ kJ/mol ve $\Delta S^0 = 0,14$ kJ/mol.K, AC/%5 PANI kompozitlerinde $\Delta H^0 = 47,28$ kJ/mol ve $\Delta S^0 = 0,18$ kJ/mol.K, AC/%10 PANI kompozitlerinde $\Delta H^0 = 36,52$ kJ/mol ve $\Delta S^0 = 0,15$ kJ/mol.K ve AC/%20 PANI kompozitlerinde $\Delta H^0 = 23,51$ kJ/mol ve $\Delta S^0 = 0,10$ kJ/mol.K elde edilen sonuçlar, CF adsorpsiyon termodinamiğinde standart Gibbs serbest enerjisi değerlerinin negatif olduğunu gösterirken, standart entalpi ve entropi değerleri pozitif olduğu bulunmuştur. Çünkü Gibbs'in serbest enerjisinin (ΔG^0) negatif değerler alması, adsorpsiyonun dış kaynaklar olmadan gerçekleştirilebileceğini göstermektedir. Bu, olayın kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. (ΔH^0)'ın pozitif değerleri, adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu göstermektedir. (ΔS^0)'nin pozitif değerleri, çözelti ara yüzeyi ile katı arasındaki düzensizliğin arttığını göstermektedir (Iqbal ve Ashiq, 2006). Çoğu zaman çözeltide çözünmüş halde bulunan moleküller, entropilerini düşürerek düzensiz sıvı fazdan düzenli katı faza geçerler. Bunun sonucunda, moleküller katı yüzeye birikerek adsorbe olmak isterler (Bhattacharyya ve Sharma, 2004).

11. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada aktif karbon üretmek amacı ile 0,6-1,25 mm parçacık boyutunda Hurma çekirdeği hammaddesi kullanılmıştır. Öncelikle ön analizi (nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon) ve karakterizasyonu (FT-IR) yapılarak özellikleri ortaya konmuştur. Hurma çekirdeğinde %20,14 sabit karbon bulunduğundan aktif karbon üretiminde uygun şekilde kullanılabilceği saptanmıştır.

Çalışmaların ilk aşamasında, aktif karbon üretimi amacıyla kimyasal aktivasyon yöntemi tercih edilmiş olup bu amaçla 1/1 doyurma oranında $ZnCl_2$ kullanılmış ve kimyasal olarak aktive edilmiş hammaddeler 550 ve 650°C karbonizasyon sıcaklıklarında karbonlaştırılmışlardır. Çalışmaların ikinci aşamasında ise aktif karbonların etkinliğini artırmak amacı ile farklı yüzdelerde AC/PANI kompozitleri üretilmiş ve karakterize edilmişlerdir. Son aşamada ise bu malzemelerin sulu çözeltilerden pestisit maddesi Karbofuran (CF)'nin giderimi kapasiteleri ortaya konmuştur.

Yapılan deneylerde, en yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon 550°C karbonizasyon sıcaklığında 1408,29 m²/g ile elde edilmiştir. Malzemenin oksidasyonu ve yüzey büzülmesi nedeniyle 650°C'den yüksek artan aktivasyon sıcaklıkları ile yüzey alanı azalmıştır (1138,59 m²/g). Kimyasal aktivasyon yöntemi ile elde edilen aktif karbonla karşılaştırıldığında, AC/%5 PANI, AC/%10 PANI ve AC/%20 PANI kompozitlerin yüzey alanlarının daha düşük olduğu saptanmıştır. Kimyasal aktivasyon yöntemi ile 1408,29 m²/g olarak saptanan en yüksek toplam yüzey alanı AC/%5 PANI, AC/%10 PANI ve AC/%20 PANI kompozitleri kullanılarak sırasıyla 1268,29 m²/g, 1128,29 m²/g ve 848,29 m²/g'a düşmüştür.

FT-IR spektrumda yüzey fonksiyonel grupların varlığı saptanmıştır. 3000-3500 cm⁻¹ civarında OH titreşim bantlarında saptanan OH grupları hem aktif karbon hem de modifiye edilmiş aktif karbonlarda saptanmıştır. 1575 cm⁻¹ de saptanan pik ise PANI'de de saptanan piktir ve C=N bağlı yapıları göstermektedir. Yani katkılanan aralığını burada görebiliriz. Ayrıca 1140 ve 1190 cm⁻¹ de kompozitlerin yapısında gözlenen C-H ve C-N karbon-hidrojen ve karbon-azot bağları titreşimleri de PANI katkılanmasının izlenin göstermektedir. SEM görüntülerinde, aktif karbonların dış yüzeyinin çeşitli boyutlarda oluştuğu görülebilir. $ZnCl_2$ ile doyurulmuş numunelerden elde edilen aktif karbonların dış yüzeyinde homojen olmayan ve gözenekli bir

görünüm vardır. Modifiye edilmiş aktif karbonların görüntülerinde daha az porozluk saptanmış olup, bunun katkılanmadan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çalışmaların ikinci aşamasında adsorpsiyon kinetiği hesaplamalarından elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir. İlk aşamada CF adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, CF'nin gerek kimyasal yöntemle elde edilen, gerekse kompozitlerin yüzeyine hızla adsorbe edilebildiğini göstermiştir. Alınan ilk 30 dakikalık bir örnekte giderim verimi hızla sırasıyla % 54,08; % 67,68; % 59,20 ve % 51,04 olarak saptanmıştır. Temas süresi arttıkça, CF giderimi yükselmiş ve verim AC için 240. dakikada % 97,44; AC/%5 PANI için 120. dakikada % 98,56; AC/%10 PANI için 210. dakikada % 97,76 ve AC/%20 PANI için 390. dakikada % 96,00 'a ulaşmıştır. CF adsorpsiyonu için deneysel koşullarda en iyi kinetik model yalancı II. dereceden hız eşitliğidir. Ayrıca, q_{deneysel} ve $q_{\text{hesaplanan}}$ değerleri incelenerek bu iki değer birbirlerine çok benzer olduğu da saptanmıştır. Çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre; 25 mg/L çözelti temel alındığında AC, AC/%5 PANI, AC/%10 PANI ve AC/%20 PANI kompozitleri ile CF adsorpsiyonunun sırasıyla $q_{\text{max}} = 24,360$ mg/g, 24,640 mg/g, 24,440 mg/g ve 24,000 mg/g olduğu saptanmıştır.

Bir sonraki aşamada ise Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinin, adsorpsiyon deney sonuçları ile uyumları değerlendirilmiştir. Korelasyon katsayısı ve hesaplanan ayırma faktörü temel alındığında, Langmuir adsorpsiyon izoterminin daha uygun olduğu görülmüştür. Langmuir izoterminde R^2 değerinin her kompozit için 0,99'den büyük olması, kimyasal adsorpsiyonun daha etkili olduğunu göstermektedir. Adsorbentin yüzeyde maksimum monomoleküler tabaka oluşturmaya yardımcı olan q_{max} değerleri incelendiğinde bu değer AC için 205,10 mg/g, AC/%5 PANI için 327,56 mg/g, AC/%10 PANI için 295,84 mg/g ve AC/%20 PANI için 186,35 mg/g olduğu saptanmıştır.

Termodinamik çalışmalarda ise, CF adsorpsiyonu için en iyi sıcaklığın 318 K olduğu gözlenmiştir. Aynı zamanda, başlangıç derişiminin artması, CF giderim veriminin azalmasına ve CF adsorpsiyon kapasitesinin artmasına neden olmuştur. 25 mg/L CF çözeltisi için AC $\Delta H^\circ = 35,47$ kJ/mol ve $\Delta S^\circ = 0,14$ kJ/mol.K, AC/%5 PANI kompozitlerinde $\Delta H^\circ = 47,28$ kJ/mol ve $\Delta S^\circ = 0,18$ kJ/mol.K, AC/%10 PANI kompozitlerinde $\Delta H^\circ = 36,52$ kJ/mol ve $\Delta S^\circ = 0,15$ kJ/mol.K ve AC/%20 PANI kompozitlerinde $\Delta H^\circ = 23,51$ kJ/mol ve $\Delta S^\circ = 0,10$ kJ/mol.K olarak elde edilmiştir.

CF adsorpsiyon termodinamiğinde Standart Gibbs serbest enerjisi değerlerinin negatif olduğunu gösterirken, entalpi ve entropi değerlerinin pozitif olduğu bulunmuştur. Gibbs'in serbest enerjisinin (ΔG°) negatif değerler alması, adsorpsiyonun dış kaynaklar olmadan gerçekleştirilebileceğini göstermiştir. (ΔH°)'ın pozitif değerleri, adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu göstermiştir. (ΔS°)'nin pozitif değerleri, çözelti ara yüzeyi ile katı arasındaki düzensizliğin arttığını göstermiştir.

Hurma çekirdeği kullanılarak hazırlanan aktif karbonlar kullanılarak elde edilen verilerin, literatürde bazı biyokütle temelli aktif karbon ile elde edilen veriler ile karşılaştırılabilir özellikte olduğu saptanmıştır. Hurma çekirdeği temelli aktif karbonlar ile PANI temelli hazırlanan malzemeleri kullanarak Karbofuran (CF) adsorpsiyon performansının yüksek değerde olduğu da saptanmıştır. Bu açıdan bakıldığında literatüre yeni bir katkı sağlanmıştır. Sonuç olarak, hurma çekirdeklerinden elde edilen aktif karbon ve kompozitlerin, atık sulardan CF'yi gidermek için etkin şekilde kullanılabileceği saptanmıştır.

KAYNAKÇA

- Ahmed, S., Ahmed, A., & Rafat, M. (2019). Investigation on activated carbon derived from biomass *Butnea monosperma* and its application as a high performance supercapacitor electrode. *Journal of Energy Storage*, 26.
- Arneli, Z. F. S., A W Pangestika, F Fauziah, V N Wahyuningrum and, & Astuti, Y. (2017). The influence of activating agents on the performance of rice husk-based carbon for sodium lauryl sulfate and chrome (Cr) metal adsorptions. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 172.
- Abdelrahman B. Fadhil, (2017). Date (*Phoenix dactylifera* L.) palm stones as a potential new feedstock for liquid bio-fuels production', *Fuel*, Volume 210, Pages 165-176.
- Ayinla, R. T., Dennis, J. O., Zaid, H. M., Sanusi, Y. K., Usman, F., 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.
- Aboudi, I., ve ark, Activated carbon synthesis using Moroccan dates stones as precursor and application for wastewater treatment, LCMN University of Guèliz Av Abdelkarim Elkhatabi, 40000 Marrakech, Morocco, *JMES8*(4), 2017, Page : 1483-1481.
- Al-Saadani Abd al-Rahman and al-Sayyid Odeh Bi, environmental problems: their nature-causes- Its Effects - How to Address It, Modern Book House, 2007, p 15-55.
- Ansari, R. and Mosayebzadeh, Z., 2011, Application of polyaniline as an efficient and novel adsorbent for azo dyes removal from textile wastewaters, *Chemical Papers*, 65 (1), 1-8.
- Ai, L., Jiang, J. and Zhang, R., 2010, Uniform polyaniline microspheres: a novel adsorbent for dye removal from aqueous solution, *Synthetic Metals*, 160 (7-8), 762-767.
- Ayad, M. M. and El-Nasr, A. A., 2010, Adsorption of cationic dye (methylene blue) from water using polyaniline nanotubes base, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (34), 14377-14383.
- Ayad, M., El-Hefnawy, G. and Zaghlol, S., 2013, Facile synthesis of polyaniline nanoparticles; its adsorption behavior, *Chemical Engineering Journal*, 217, 460-465.

- Aslan F. (2015), *Poliakrilamit-Lignin-Hidroksiapatit Kompozit Yapılarının Hazırlanması ve Karakterizasyonu, BSA ve Bazı Radyoaktif Metaller için Adsorban Özelliklerinin Araştırılması*, Cumhuriyet Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, YÖK Ulusal Tez Merkezi.
<https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>
- Aslan Ş., Yıldız S., Öztürk M., (2020), *Sentetik Atıksulardan Atık Çay Sorbentine Cu²⁺ Biyosorpsiyonu: Kinetikler, Eşitlikler ve Termodinamik*, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 27 (3), 359-367, <https://doi.org/10.5505/pajes.2020.27374>.
- Al-Dabouni A.A., (1991), "Introduction to Petrochemicals," 1st Edition, University of Mosul, p 322-307.
- Agarwal, S., Tyagi, I., Gupta, V. K., Golbaz, F., Golikand, A. N. and Moradi, O., 2016, Synthesis and characteristics of polyaniline/zirconium oxide conductive nanocomposite for dye adsorption application, *Journal of Molecular Liquids*, 218, 494-498.
- Al-Balushi K. ve ark , Preparation of Activated Carbon from Date Stone and Evaluation of Its Applications, CDMES-17, Bali (Indonesia), 2017. p 113- 117.
- Ahmed Abdel-Fattah, Mahmoud Abdel-Majeed, and Islam Ibrahim, Ahmed Abu Al-Saud, Spotlight on Environmental pollution (between reality, challenge and future outlook)- Faculty of Agriculture, Saba Pasha. Alexandria University, 2007.
- Abbas Kamersho: *The use of activated carbon prepared from date palm derivatives (Deglet Nour date kernel) in the treatment of urban wastewater (comparative study*, doctoral thesis, specialty in analytical chemistry and ocean monitoring, Kasdi Merbah University Ouargla, 2017.
- Al-Farsi M.A, Chang Young Lee, Usage of Date (*Phoenixdactylifera* L) ,Stone in Human Health and Animal Feed, ResearchGate, January 2011, P 447- 451.
- Alves, M.M., Pereira, M.A., Fraga, I., ve ark. (2017). Waste to energy: A techno-economic and environmental assessment of energy recovery from municipal solid waste in Portugal. *Journal of Cleaner Production*, 144, 404-413.
- Al-Sharabi Najm Al-Din, Abel Mounir, and Abu Libdeh Ziyad, *Basics of Microbiology - Part Practical - The New Press in Damascus*, 1987, p 71-70.
- Attia Jamal Removal of organic pollution from wastewater in the valley area using Clay minerals Phd thesis. Analytical Chemistry Ouargla: Kasdi Merbah University, 2018.

- Al-Shahib W, Marshall RJ. The fruit of the date palm: its possible use as the best food for the future? *Int J Food Sci Nutr.* 2003 Jul;54(4):247-59. doi: 10.1080/09637480120091982. PMID: 12850886.
- Aladham R.A.F, *Removal of Polyphenols from Olive Mill Wastewater using Activated Olive Stones*, Master Thesis, An-Najah National University, 2012.
- Balat, M. (2008). Mechanisms of Thermochemical Biomass Conversion Processes. Part 1: Reactions of Pyrolysis. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 30(7), 620-635.
- Bhattacharyya KG, Sharma A (2004) Azadirachta indica leaf powder as an effective biosorbent for dyes: A case study with aqueous congo red solutions. *Journal of Environmental Management* 71: 217–229.
- Bamboriya, O. P., Thakur, L. S., Parmar, H., Varma, A. K., & Hinge, V. K. (2019). A review on mechanism and factors affecting pyrolysis of biomass. *International Journal of Research in Advent Technology*, 7, 1014-1024.
- Bansal, R. C., & Goyal, M. (2005). *Activated carbon adsorption*: CRC press
- Bergna, D., Varila, T., Romar, H., & Lassi, U. (2018). Comparison of the Properties of Activated Carbons Produced in One-Stage and Two-Stage Processes. *C*, 4(3).
- Bodirlau, R., & Teaca, C. (2009). Fourier transform infrared spectroscopy and thermal analysis of lignocellulose fillers treated with organic anhydrides. *Rom. J. Phys*, 54(1-2), 93-104.
- Beygisangchin M., Rashid S., Shafie S., Sadrolhosseini A., Lim H., 2021, Preparations, Properties, and Applications of Polyaniline and Polyaniline Thin Films-A Review, Vol.13(12), p.2-46.
- Bhadra J., Alkareem A., Al-Thani N., 2020, A review of advances in the preparation and application of polyaniline based thermoset blends and composites, *Journal of Polymer Research*, Vol (27), p.102-122.
- Bouzgaia Baya environmental pollution and development in the city of Biskra - master's thesis (2008), Matnouri University Constantine.
- Belgherbi O., Seid L., Lakhdari D., Chouder D., Akhtar M., Saeed M., 2021, Optical and Morphological Properties of Electropolymerized Semiconductor Polyaniline Thin Films: Effect of Thickness, *Journal of Electronic Materials*.

- Balcı, S., PhD Dissertation, METU, Ankara (1992).
- Bouzgaia Baya environmental pollution and development in the city of Biskra - master's thesis (2008), Matnouri University Constantine.
- Bekbolet, X. : Pestisit Kalıntılarının Değerlendirilmesi, Uluslar arası Çalışmalar ve Türkiye’deki Gelismeler. *Gıda Sanayi Dergisi* (1991) (91/3): 44-49.
- Bouhamed F., Elouear Z., Bouzid J., 2012, *Adsorptive removal of copper(II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from Tunisian date stones: Equilibrium, kinetics and thermodynamics*, J Taiwan Inst Chem Eng 43 741-749.
- Banat.F ve ark, *Preparation and Examination of Activated Carbons from Date Pits Impregnated with Potassium Hydroxide for the Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions*, Jordan University of Science and Technolog : 21(6), Irbid, Jordan., 2003. p 597-606.
- Bouziane.N, “*Elimination of 2-mercaptobenzothiazole by photochemical route and by adsorption on bentonite and powdered activated carbon*”, 2007.
- Courshee, R.J., 1960. Some aspects of the application of insecticides Ann. Rev.ent., 5, 327-352.
- Cilgi, T.;Jepson P.C., (1992). The direct exposure of beneficial invertebrates to pesticide sprays in cereal crops. Ann. App. Biol. 121 239-247.
- Carlson, R; 1994. Silent Spring. Houghton Mifflin Company. Boston, 368.
- Casoni AI, Bidegain M, Cubitto MA, Curvetto N, Volpe MA.(2015). Pyrolysis of sunflower seed hulls for obtaining bio-oils. *Bioresour Technol*, 177:406–9.
- Chen, R., Li, L., Liu, Z., Lu, M., Wang, C., Li, H., Wang, S. (2017). Preparation and characterization of activated carbons from tobacco stem by chemical activation. *JAir Waste Manag Assoc*, 67(6), 713-724.
- Cho, E. J., Trinh, L. T. P., Song, Y., Lee, Y. G., & Bae, H. J. (2019). Bioconversion of biomass waste into high value chemicals. *Bioresour Technol*, 122386.
- Chao C.T. and Krueger R.R., The Date Palm (Phoenix dactylifera L.): Overview of Biology, Uses, and Cultivation, HortScience 42 (5) 2007. doi.org/10.21273/HORTSCI.42.5.1077.
- Cherrington R., Liang J., 2016, Design and Manufacture of Plastic Components for

Multifunctionality, 1st Edition, Chapter 2- Materials and Deposition Processes for Multifunctionality, Structural Composites, Injection Molding and 3D Printing, p. 19-51.

Çeçen, F., & Aktaş, Ö. (2011). *Activated carbon for water and wastewater treatment: Integration of adsorption and biological treatment*: John Wiley & Sons.

ÇED Dairesi Başkanlığı, “Çevreyi Öncelikle Etkileyen Bazı Sanayiler ve Temel Sektör Faaliyetleri”, Çevre Bakanlığı Yayını, Ankara, 1996.

D. Regulation, "Environmental Fate Of Carbofuran", Dep Pestik Regulation, Number Sacramento, Ca 95814, (1991).

Dağ, S.S.; Aykaç, V.T.; Gündüz, A.; Kantarcı, M.; Şişman, N. (2004) <http://www.zmo.org.tr/etkinlikler.933-958>, Türkiye'de Tarım İlaçları Endüstrisi ve Geleceği.

Delen, N.; Durmuşoğlu, E. ;Günçan, A.; Güngör, N. ;Turgut, C.;Burçak, A. 2005. www.zmo.org.tr/etkinlikler/6tk05/030nafizdelen.pdf.

Duru, A. ve Ötleş, S. :Pestisit ve Gıda (Sınıflandırılması ve Etkileri), Dünya Gıda Yayıncılık (2002), 68-72.

DPR. 2002. Pesticide Chemistry Database. Environmental Monitoring Branch, California Department of Pesticide Regulation.

Danish M, Ahmad T., “A Review on Utilization of Wood Biomass as a Sustainable Precursor for Activated Carbon Production and Application”, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol.87, pages 1-21, May 2018.

Döngel, B., “Zonguldak Kömürlerinden Aktif Karbon Üretimi”, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens., Temmuz 1997.

Dural, A., “Kömürden Aktif Karbon Üretimi ve Ağır Metal Adsorpsiyonu”, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens., Şubat 2005.

Demiral, İ. and Şamdan, C.A. (2016). Preparation and characterization of activated carbon from pumpkin seed shell using H₃PO₄. Anadolu University Journal of Science and Technology, 17(1), 125-138.

El-Eid Zaghoud., *Contribution to Valorization of Palm Fibers - Application in Removing Some Pollutants from Water Medium*, a thesis submitted for obtaining a PhD degree, University of Kasdi Merbah Ouargla, Faculty of Applied Sciences, Department of

Engineering Methods, 2021.

Dr. J.H. Al-Baidhany ve ark, Evaluation of Methylene Blue Removal From Water by Adsorption onto Different Types of Adsorbent Beds,p 1- 20. January 2009.

Deridder D.J.,(2012),”Adsorption of organic micro pollutants onto activated carbon and zeolites”,pp.7-14.

Diaz-Chavez, R., & Bakker, R. R. (2012). Biomass and bioenergy recovery from organic wastes. In Handbook of bioenergy crops (pp. 99-125). Earthscan.

Demirbas, A. (2010). Bioprocessing technologies in biorefinery for sustainable production of fuels, chemicals, and polymers. Energy Conversion and Management, 51(5), 962-967.

Debnath, S., Ballav, N., Maity, A. and Pillay, K., 2015, Development of a polyaniline-lignocellulose composite for optimal adsorption of Congo red, *International Journal of Biological Macromolecules*, 75, 199-209.

Dai, C., Wan, J., Yang, J., Qu, S., Jin, T., Ma, F., & Shao, J. (2018). H₃PO₄ solution hydrothermal carbonization combined with KOH activation to prepare argy wormwood-based porous carbon for high-performance supercapacitors. *Applied Surface Science*, 444, 105–117. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.261>.

Dates, Arab Science Encyclopedia Publication date: November 06, 2023 <http://new.arabsciencepedia.org> Access date: November 20, 2023 at 19:45.

Elinç Z., Kaya L., Mitoloji ve İnanışlar Işığında Türk Kültüründe Hurma Ağacı (Phoenix Dactylifera L.) ve Sembolleri, (2019).

El-Abed Ibrahim., *Wastewater treatment of the Toqourt region with local purifying plants (2015)*, A prepared thesis for obtaining a doctorate degree in science, Kasdi Merbah University, Ouargla, 2015 p 1-5.

Erdoğan, B.Y. 2010. Samsun’da Yaygın Olarak Kullanılan Pestisitlerin Sağlığa ve Çevreye Etkileri. *Alınteri Ziraat Bilimler Dergisi*, 19: 28-35.

Elleuch, M., Besbes, S., Roiseux, O., Blecker, C., Deroanne, C., Drira, N. E., and Attia, H.(2008). Date flesh: Chemical composition and characteristics of the dietary fibre. *Food Chemistry*, 111(3), 676-682.

Fan, A.M. and Alexeeff, G.V. 2000. Public health goal for carbofuran. In: Drinking Water, Office of Environmental Health Hazard Assessment California

Environmental Protection Agency.

Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2009). Utilization of biodiesel waste as a renewable resource for activated carbon: Application to environmental problems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(9), 2495-2504.

F. M. Moselhy, Health and Medical Geography, Dar Al Majid for Publishing and Distribution, Cairo, 2008.

Ramade F., 'Elément d'écologie appliquée', Editions Mc Graw-Hill, 1982, 452P.

Falck, F., Ricci, A., Wolff, M.S., Goldbold, J., Deckers, P. 1992. Pesticide and polychlorinated biphenyl residues in human breast lipids and their relation to breast cancer. *Archives of Environmental Health*, 47: 143-146.

Gündüz, T., 1994, Çevre Sorunları, Bilge Yayıncılık, Ankara.

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

Grasse, E. K., Torcasio, M. H., & Smith, A. W. (2015). Teaching UV-Vis Spectroscopy with a 3D-Printable Smartphone Spectrophotometer. *Journal of Chemical Education*, 93(1), 146-151.

Guo, X., & Wang, J. (2019). Comparison of linearization methods for modeling the Langmuir adsorption isotherm. *Journal of Molecular Liquids*, 296, 111850.

Gürten-İnal, İ. I. (2016). *Biyokütle Temelli Aktif Karbonların Elektrokimyasal Çift Tabaka Kapasitörlerde Elektrot Malzemesi Olarak Kullanımı*. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Georgi Nasim Maher, Analysis and Evaluation of Water Quality, Dar Nashaat Al-Maarif, Jalal Hezi and his partners, 2007, p 121.

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

Gündüzoğlu G., "Şeker Pancarı Küspesinden Aktif Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu", Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens., Yüksek Lisans Tezi, Ağustos 2008.

- Gueye M, Development of activated carbon from biomass lignocellulosics for applications in water treatment, doctoral thesis, International Institute of Water and Environmental Engineering, 30 anuary 2015.
- Garg, V., & Yadav, A. K. (2016). Pyrolysis of biomass and waste: Recent trends and future directions. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58, 976-986.
- Gherbia A. ve ark, Removal of methylene blue using activated carbon prepared from date stones activated with NaOH, LEDTEGE, Ecole Normale Supérieure, KOUBA, Université de Laghouat, Algeria, *Global NEST Journal*, Vol 21, No 3, pp 374-380-2019.
- Gupta, V. K., Pathania, D., Kothiyal, N. and Sharma, G., 2014, Polyaniline zirconium(IV) silicophosphate nanocomposite for remediation of methylene blue dye from waste water, *Journal of Molecular Liquids*, 190, 139-145.
- Hassan, M. F., Sabri, M. A., Fazal, H., Hafeez, A., Shezad, N., & Hussain, M. (2019). Recent trends in activated carbon fibers production from various precursors and applications-A comparative review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*.
- Heidari, A., Khaki, E., Younesi, H., & Lu, H. R. (2019). Evaluation of fast and slow pyrolysis methods for bio-oil and activated carbon production from eucalyptus wastes using a life cycle assessment approach. *Journal of Cleaner Production*, 241.
- Hamdi Abul-Naga, Book on the Risks of Environmental Pollution, 2012, Inc., p183.
- Hunter, D.J., Kelsey, K.T. 1993. Pesticide residues and breast cancer: the harvest of a silent spring. *Journal of the National Cancer Institute*, 85: 598-599.
- Henri Aussel, Colette Le Bâcle with Graziella Dornier (INRS) National Research and Safety Institute for the Prevention of Occupational Accidents and Diseases, 2004.
- Hidayu, A.R. and Muda, N. (2016). Preparation and characterization of impregnated activated carbon from palm kernel shell and coconut shell for CO₂ capture. *Procedia Engineering*, 148, 106-113.
- Haimour N.M., Emeish S., 2006, Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid. *Waste Management* 26 (6): 651–660. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2005.08.004>.
- Hanen Guedidi Ben Slama, Preparation and modification of activated carbons for the adsorption of emerging organic pollutants: pharmaceutical molecules and ionic liquids, Doctoral Thesis, University of Grenoble and the University of Tunis El Manar, 2015.

- Huiyan Zhang, Rui Xiao, Denghui Wang, Guangying He, Shanshan Shao, Jubing Zhang, Zhaoping Zhong, Biomass fast pyrolysis in a fluidized bed reactor under N₂, CO₂, CO, CH₄ and H₂ atmospheres, *Bioresource Technology*, Volume 102, Issue 5, 2011, Pages 4258-4264, ISSN 0960-8524, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.12.075>.
- Ioannidou, O. and Zabaniotou, A. (2007). Agricultural residues as precursors for activated carbon production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11, 1966-2005.
- Trifi I.M., "Study of the elimination of chromium) VI (by adsorption on activated alumina by cross-ionic dialysis," Doctoral thesis, Paris-Est University, 2012.
- Istabraq Wafiq Ghayaz, Thermodynamic study of cadmium adsorption on activated carbon prepared from Iraqi date pits, Anbar University, *Anbar University Journal of Pure Sciences*, Volume Six, Third Issue of the year 2012.
- Izdihar Belhassen and Saida Kaki, The yield of polluted water technology for two stations in Touggourt, Master thesis, Ouargla, Kasdi Merbah University, 2016, p1.
- Igliński, B.; Kujawski, W.; Kielkowska, U. Pyrolysis of Waste Biomass: Technical and Process Achievements, and Future Development—A Review. *Energies* 2023, 16, 1829. <https://doi.org/10.3390/en16041829>.
- Iqbal MJ, Ashiq MN (2006) Adsorption of dyes from aqueous solutions on activated charcoal. *Journal of Hazardous Materials B139*: 57–66.
- Jangida N., Jadounb S., Kaura N., 2020, "A review on high-throughput synthesis, deposition of thin films and properties of polyaniline" *European Polymer Journal*, Vol.125.
- Jaymand M., 2013, Recent progress in chemical modification of polyaniline, *Progress in Polymer Science*, Vol.138(9), p.1287-1306.
- Jabit N.B., (2007), "The Production and Characterization of Activated carbon Using Local Agricultural Waste Through Chemical Activation Process ", M.Sc Thesis, University of USM.
- Jain, A., Balasubramanian, R., & Srinivasan, M. P. (2016). Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review. *Chemical Engineering Journal*, 283, 789-805.
- Jun'ichi Hayashi , T. H., Isao Takeda , Katsuhiko Muroyama , Farid Nasir Ani. (2002). 38-Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with

K_2CO_3 . *Carbon* 40.

J.M. Salman, B.H. Hameed, Removal of insecticide carbofuran from aqueous solutions by banana stalks activated carbon, *J. Hazard. Mater.* 176 (2010) 814-819.

J.M. Salman, V.O. Njoku, B.H. Hameed, Bentazon and carbofuran adsorption onto date seed activated carbon: kinetics and equilibrium, *Chem. Eng. J.* 173 (2011) 361-368.

Journal of the College of Education for Girls - Radioactive contamination in Iraq and its impact on deformed birth In the period (2004-2013) Zainab Majeed Yaqoub Al-Jassim Volume 27 (4) 2016.

Klaassen, C.D. 2001. Casarett and Doull's toxicology: The basic science of poisons, (6th Edition), McGraw-Hill, Medical Pub. Division, 1236.

Kılıç, M. (2015). Biyokütle Esaslı Karbon Köpük Üretimi ve Karakterizasyonu Doktora Tezi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Kan, Y., Yue, Q., Liu, S. and Gao, B. (2018). Effects of Cu and CuO on the preparation of activated carbon from waste circuit boards by H_3PO_4 activation. *Chemical Engineering Journal*, 331, 93-101.

Kılıç, M. (2009). Euphorbia rigida'dan elde edilen aktif karbonun sulu çözeltilerdeki adsorpsiyon özelliklerinin ve kinetiğinin incelenmesi Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Küçük, İ., "Farklı Biyokütlelerden Karbondioksit Kullanılarak Karbon Moleküler Elek Özelliğinde Aktif Karbon Üretimi ve Uygulamaları", İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens., Doktora Tezi, Şubat 2019.

Küçükgül, Y.E., "Ticari Aktif Karbon Üretimi ve Özelliklerinin Belirlenmesi" DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, Cilt. 6, Sayı 3, s.41-56, Ekim 2004 Lama, B., "Production of Activated Carbon From Coconot Shell", March 2016.

Kumar, P. S., Vincent, C., Kirthika, K., & Kumar, K. S. (2010). Kinetics and equilibrium studies of Pb^{+2} in removal from aqueous solutions by use of nano-silversol-coated activated carbon. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 27(2), 339-346.

Kan, T., Strezov, V., & Evans, T. J. (2016). Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57, 1126-1140.

Kılıç, M., Apaydın-Varol, E., & 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.

- Kwiatkowski, M., & Broniek, E. (2017). An analysis of the porous structure of activated carbons obtained from hazelnut shells by various physical and chemical methods of activation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 529, 443-453.
- Kyzas, G. Z., & Kostoglou, M. (2014). Green Adsorbents for Wastewaters: A Critical Review. *Materials (Basel)*, 7(1), 333-364.
- Kamarchou, A., Elimination Of Phosphorus By Activated Carbon Prepared From Algerian Dates Stones, Laboratory of Valorization and Promotion of Sahara Resources (VPRS), Kasdi Merbah University, B. P511 Ouargla, RJPBCS 6(2), March – April 2015.
- K.L. Chang, C.C. Chen, J.H. Lin, J.F. Hsien, Y. Wang, F. Zhao, Y. Shih, Z.J. Xing, S. Chen, Rice straw-derived activated carbons for the removal of carbofuran from an aqueous solution, *New Carbon Mater.* 29 (2014) 47–54.
- Li, J., Qian, X., Wang, L. and An, X., 2010, XPS characterization and percolation behavior of polyaniline-coated conductive paper, *BioResources*, 5 (2), 712-726.
- L. Bonavito, M. Zucchetti, H. Mankolli, Water active pollution and Related Environmental Aspects, *J. Int'l Environmental Application & Science*, 2009, 4(3), p 357- 363.
- Lua, A. C., Yang, T., *J. Colloid. Interf. Sci.* 290 (2005) 505.
- L. Fagbemi, L. K., R. Capart. (2001). Pyrolysis products from different biomasses application to the thermal cracking of tar. *Applied Energy*.
- L.C. Passos, M., & M.F.S. Saraiva, M. L. (2019). Detection in UV-visible spectrophotometry: Detectors, detection systems, and detection strategies. *Measurement*, 135, 896-904.
- Lian, J., Zhang, Y., Ma, C., Yang, Y., & Chaima, E. (2019). A review on recent sizing methodologies of hybrid renewable energy systems. *Energy Conversion and Management*, 199.
- Li, B. G., Han, S. Y., & Teng, R. (2016). Adsorption of Acid Carmoisine B by Fly Ash/Chitosan Composite. Paper presented at the Materials Science Forum.

- Liu, D. H., & Liptak, B. G. (1999). *Environmental Engineers' Handbook on CD-ROM*: CRC press.
- Llopis, J. L. (1992). *Survey of Laboratory Studies Relating to the Sorption/desorption of Contaminants on Selected Well Casing Materials*: US Environmental Protection Agency, Office of Research and Development.
- LU, L.A., MA, Y.S., Kumar, M. and LIN, J.G. 2011. Photo-Fenton pretreatment of carbofuran - Analyses via experimental design, detoxification and biodegradability enhancement. *Sep. Purif. Technol.*, 81 (7): 325-331.
- Lüth, H., 2010. Solid surfaces, interfaces and thin films. 5th ed. Heidelberg: Springer editoriañ.
- Mohd Y., Ibrahim R., Zaina M., 2012, Electrodeposition and Characterization of Polyaniline Films, 2012 IEEE Symposium on Humanities, Science and Engineering Research, p.1301-1306.
- Abbas M., valorization of the apricot kernel in water depollution (2015), Doctoral thesis M'HAMED Bougara-Boumerdes University p15-27.
- Moses, M. 1989. Cancer in human and potential occupational and environmental exposure to pesticides. Abstract of selected epidemiologic studies and case reports, *American Association of Occupational Health Nurse*, 37: 131-136.
- Muhammad Naguib and Ibrahim Abu Saada, environmental pollution and the role of microorganisms positively and negatively, Dar Al-Fikr Al-Arabi, Cairo, 2000, p 132-6.
- Muhammad Ismail Omar (2009), Environmental Chemistry, first edition, Scientific Books House for Publishing And distribution, Cairo, 0229, p. 512.
- Meshan Abdul Karim, The role of the environmental management system in achieving the competitive advantage of the organization Economic Case Study of Ain Al Kabira Cement Factory, SCAEK Master Note, Setif University, 2013.
- Menendez-Diaz, J.A., Martin-Gullon, I. (2006). Types of Carbon Adsorbents and Their Production. T.J. Badosz (Editör), Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation içinde, (s. 1-45).
- Mebarki Bilal, Study of heat and mass transfers in a machine solar adsorption refrigeration, University of Brothers Mentouri Constantine 2017.

- Moulay Rachid Babaa, "Contribution to the study of physical adsorption of Gas on Mono- and Multi-walled Carbon Nanotubes", Doctor Henri Poincaré University, Nancy – 1, 2004 page 4 and 5.
- Bekkouche M., "Synthesis, Characterization of Cu-M type lamellar hydroxides (M=Al, Fe) and application in water treatment," Magister degree, Faculty of Chemistry, University of Science and Technology of 'ORAN Mohamed Boudiaf, 2014.
- Boughaita I., Depollution tests of water contaminated by an organic compound by the use of new biosorbents, Doctorate thesis, University August 20, 1955-Skikda, 2018/2018.
- Muhammad Hajji Ali Al-Badrani Preparation of activated carbon from different plant sources using pretreatment - Chemical Science and Education Journal , Volume 26, Issue 2, 2013, pp. 42-47.
- Tadda M.A., A. A., A. Shitu, M. ElSergany, T. Arunkumar, Bipin Jose, M. Abdur Razzaque, N.N. Nik, & Daud. (June 2016). A review on activated carbon process, application and prospects. *Journal of Advanced Civil Engineering Practice and Research*.
- Mr. Dr. Abdul Basit Odeh Ibrahim Date palm kernels, their installation and use, The Iraqi Date Palm Network, article on the website: Electronic Informatics Reference (1/15/2016) Access date: November 23, 2023 at 12:50.
- Marsh, H., & Rodriguez-Reinoso, F. (2006). SEM and TEM Images of Structures in Activated Carbons. *Activated Carbon*, 1, 366-382.
- MmeManole Creangă.C, AD-OX process for eliminating pollutants non-biodegradable organics (by adsorption then catalytic oxidation), thesis doctorate, Doctoral School: Transfers, Fluid Dynamics, Energetics and Processes, May 14, 2007.
- Menendez-Diaz, J., & Martín-Gullón, I. (2006). Types of carbon adsorbents and their production. In *Interface science and technology* (Vol. 7, pp. 1-47): Elsevier.
- Mokhtar, M., Hassan, A., Rahmat, A., & Samat, S. (2005). Characterization and treatments of pineapple leaf fibre thermoplastic composite for construction application.
- Mondal, M. K., & Garg, R. (2017). A comprehensive review on removal of arsenic using activated carbon prepared from easily available waste materials. *Environ Sci Pollut Res Int*, 24(15), 13295-13306.

- Ziati M., "Adsorption and electrosorption of arsenic (III) on coal-based nuclei of thermally and chemically activated dates," Doctoral Thesis, Faculty of sciences, Badji Mokhtar University, Annaba, 2012.
- Mahanta, D., Madras, G., Radhakrishnan, S. and Patil, S., 2008, Adsorption of sulfonated dyes by polyaniline emeraldine salt and its kinetics, *The Journal of Physical Chemistry B*, 112 (33), 10153-10157.
- Manocha, S. M. (2003). Porous carbons. *Sadhana*, 28(1-2), 335-348. Department of Materials Science, Sardar Patel University, Vallabh Vidyanagar 388 120, India, February/April 2003.
- Nor, N.M., Chung, N.L., Teong, L.K. and Mohamed, A.R. (2013). Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its application in air pollution control: a review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1, 658-666.
- Chaouch N., "Use of date palm by-products in the physico-chemical treatment of polluted water," Doctoral Thesis, Faculty of Sciences, Hadj Lakhdar Batna University, 2014.
- Naciri Ibtisam, and Hamada Iman. Adsorption of violet crystal dye from its aqueous solutions by illite clays by batch and valley column method, thesis for an academic master's degree in chemistry, University of Kasdi Merbah Ouargla, Department of Chemistry, 2019.
- Nahyan Mubarak Nahyan The Blessed Tree Magazine, Volume One, Issue Three, September 2009 A. Saud bin Abdul Karim Al-Fida, Prof. Dr. Ramzi Abdul Rahim Abu Ayana, Palm by-products... their types and economic importance, second edition, 2016_ 1437.
- Selvanathan N., N. S. S., M.A. Sulaiman. (2015). Dye Adsorbent by Activated Carbon. *Jornal of Tropical Resources and Sustainable Science*, 169-173.
- Naderi, M. (2015). Surface Area: Brunauer–Emmett–Teller (BET). In *Progress in filtration and separation* (pp. 585-608): Elsevier.
- Osman, A. I., Abdelkader, A., Farrell, C., Rooney, D., & Morgan, K. (2019). Reusing, recycling and up-cycling of biomass: A review of practical and kinetic modelling approaches. *Fuel Processing Technology*, 192, 179-202.
- Okumuş Z.Ç., Doğan T.H., (2019), Biyodizeldeki Suyun Reçine ile Uzaklaştırılması: Adsorpsiyon İzotermi, Kinetiği ve Termodinamik İncelenmesi, *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 15, 1-10, <https://doi.org/10.31590/ejosat.535977>.
- Öztürk, S. : Tarım İlaçları. Ak Basımevi, İstanbul. (1997) 551.

- Özdemir, Ç.S. (2008). Çeşitli polimerik temelli atıklardan yüksek yüzey alanlı aktif karbon eldesi, karakterizasyonu ve uygulama alanları Yüksek Lisans Tezi. Malatya: İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Parakash S.,(1974),”The Chemistry of Activated Carbon”,J.Chemistry and Industry,Vol.(1-13),pp.445.
- Pang, S. (2019). Advances in thermochemical conversion of woody biomass to energy, fuels and chemicals. *Biotechnol Adv*, 37(4), 589-597.
- Pandey, A., & Agrawal, M. (2017). Municipal solid waste management in India: From waste disposal to recovery of resources. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79, 1350-1366.
- Pradhan, S., Rajamani, S., Agrawal, G., Dash, M., & Samal, S. K. (2017). NMR, FT-IR and raman characterization of biomaterials. In *Characterization of Polymeric Biomaterials* (pp. 147-173).
- Pradhan, B. K., Sandle, N.K., Carbon, 37 (1999) 1323.
- Pandimurugan, R. and Thambidurai, S., 2016, Synthesis of seaweed-ZnO-PANI hybrid composite for adsorption of methylene blue dye, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4 (1), 1332-1347.
- Patterson, P.H. (2009) Immune Involvement in Schizophrenia and Autism Etiology, Pathology and Animal Models. *Behavioural Brain Research*, 204, 313-321.
- Panchasara, H.; Ashwath, N. Effects of Pyrolysis Bio-Oils on Fuel Atomisation-A Review. *Energies* 2021, 14, 794. <https://doi.org/10.3390/en14040794>.
- Qiu, e. a., 2009. Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zheijang University*, 10(5), pp. 716-724.
- Ryu, K. S., Kim, K. M., Kang, S.-G., Lee, G. J., Joo, J. and Chang, S. H., 2000, Electrochemical and physical characterization of lithium ionic salt doped polyaniline as a polymer electrode of lithium secondary battery, *Synthetic Metals*, 110 (3), 213-217.
- Rita, P., Reddy, PP., Reddy, S. V. 1987. Monitoring of workers occupationally exposed to pesticides in grape garden of andhra pradesh. *Environmental Research*, 44: 1-5.

- Roonasi P., Mazinani M. Synthesis and application of barium ferrite/activated carbon composite as an effective solar photocatalyst for discoloration of organic dye contaminants in wastewater. *J. Environ. Chem. Eng.* 2017;5:3822–3827. doi: 10.1016/j.jece.2017.07.035.
- Randa abdelhamide definition of water pollution: <https://mqaall.com/definition-water-pollution/on-02/07/2023> Chris Woodford (24-3-2019), "Water pollution: an introduction", <https://c-worldmisc-com-le-07/07/2023>.
- Rashidi, N.A. and Yusup, S. (2017). A review of recent technological advancement in the activated carbon production from oil palms wastes. *Chemical Engineering Journal*, 314, 277-290.
- Raja, P., & Barron, A. (2019). Physical methods in chemistry and nano science. OpenStax CNX.
- Rocha, F. S., Gomes, A. J., Lunardi, C. N., Kaliaguine, S., & Patience, G. S. (2018). Experimental methods in chemical engineering: Ultraviolet visible spectroscopy-UV-Vis. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 96(12), 2512-2517.
- Sathiyarayanan S., Muthukrishnan S., Venkatachari G., Trivedi D.C., Corrosion protection of steel by polyaniline (PANI) pigmented paint coating, *Progress in Organic Coatings*, Vol.53(2005), p. 297–301.
- Sharp, D.S., Eskenazi, B., Harrison, R., Callas, P., Smith, A.H. 1986. Delayed health hazard of pesticide exposure. *American Journal of Public Health*, 7: 441-471.
- Süleymani A. (2012). Hurma Suyu Konsantresi Üretimi ve Bileşim Unsurları, Yüksek Lisans Tezi, Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Sarıkaya, Y. (2011). Fizikokimya. Ankara: Gazi Kitabevi.
- Saleem, J., Shahid, U. B., Hijab, M., Mackey, H., & McKay, G. (2019). Production and applications of activated carbons as adsorbents from olive stones. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-28.
- Smisek, M. And Cerny, S., Active Carbon Manufacture, Properties and Applications, Elsevier Pub., Comp., New York. (1970).
- Sankaran, R., Andres Parra Cruz, R., Pakalapati, H., Loke Show, P., Chuan Ling, T., Wei-Hsin, C., & Tao, Y. (2019). Recent advances in the pretreatment of microalgal and lignocellulosic biomass: A comprehensive review. *Bioresource Technology*.

- Saygılı, H., Güzel, F., & Önal, Y. (2015). Conversion of grape industrial processing waste to activated carbon sorbent and its performance in cationic and anionic dyes adsorption. *Journal of Cleaner Production*, 93, 84-93.
- Shen, D., & Gu, S. (2009). The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products. *Bioresource Technology*, 100(24), 6496-6504.
- Shih, M.-W., Chin, C.-J. M., & Yu, Y.-L. (2017). The role of oxygen-containing groups on the adsorption of bisphenol-A on multi-walled carbon nanotube modified by HNO₃ and KOH. *Process Safety and Environmental Protection*, 112, 308-314.
- Sing, K. (1982). Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure and Applied Chemistry - PURE APPL CHEM*, 54, 2201-2218.
- Sedira, Nora. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Diss. University of Souk Ahras, 2013.
- Smith, B. C. (2011). *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*: CRC press.
- Selvanathan, N., & Subki, N. S. (2015). Dye adsorbent by pineapple activated carbon: H₃PO₄ and NaOH activation. *ARNP J. Eng. Appl. Sci*, 10, 20.
- Saman M., Production and Characterization of Activated Carbon from Cotton Stalks and Their Application on Adsorption of Some Dyes and Phenols from Aqueous Solutions, Thèse de doctorat, University of Jordan. 2009.
- Surface Water Potabilization Treatment Adsorption on Activated Carbon, Société Anonyme de Gestion des Eaux de Paris, conf 62, 2006.
- Saçak, M., 2015, Polimer kimyası, *Gazi Kitabevi*, Ankara, 20-35.
- Şentorun-Shalaby, Ç. d., Uçak-Astarlıoğlu, M. G., Artok, L., & Sarıcı, Ç. (2006). Preparation and characterization of activated carbons by one-step steam pyrolysis/activation from apricot stones. *Microporous and Mesoporous Materials*, 88(1-3), 126-134.
- Tahir, S. and Rauf, N., 2006, Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay, *Chemosphere*, 63 (11), 1842-1848.
- Tahir, Z. M., Alocilja, E. C. and Grooms, D. L., 2005, Polyaniline synthesis and its biosensor application, *Biosensors and Bioelectronics*, 20 (8), 1690-1695.

- Türkyılmaz, A., “Bazı Bitkisel Atıklardan Aktif Karbon Eldesi ve Yüzey Özellikleri”, Baıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens., Doktora Tezi, Aralık 2011.
- Tian, D., Xu, Z., Zhang, D., Chen, W., Cai, J., Deng, H., Sun, Z. and Zhou , Y. (2019). Micromesoporous carbon from cotton waste activated by FeCl₃/ZnCl₂: Preparation, optimization, characterization and adsorption of methylene blue and eriochrome black T. *Journal of Solid State Chemistry*, 269, 580-587.
- ThermoNicoletCorporation. (2001). *Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry*.
- Tien, C. (2018). *Introduction to Adsorption: Basics, Analysis, and Applications*: Elsevier.
- Wilson, P., Vijayan, S., & Prabhakaran, K. (2017). Nitrogen doped microporous carbon by ZnCl₂ activation of protein. *Materials Research Express*, 4(9), 095602.
- Treatment of surface water purification Adsorption on Activated Carbon, Société Anonyme de Gestion des Eaux de Paris, conf 62, 2006.
- V.O. Njoku, M.A. Islam, M. Asif, B.H. Hameed, Preparation of mesoporous activated carbon from coconut frond for the adsorption of carbofuran insecticide, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 110 (2014) 172–180.
- V. K. Gupta , P. J.M. Carrott , M. M.L. Ribeiro Carrott & Suhas (2009) Low-Cost Adsorbents: Growing Approach to Wastewater Treatment—a Review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 39:10, 783-842, DOI: [10.1080/10643380801977610](https://doi.org/10.1080/10643380801977610).
- Wahdan Ayman Ghazi, Water Security, Dar Amjad for Publishing and Distribution, Amman, 2014.
- World Health Organization (WHO). 1989. Health principles of housing, Geneva, 88/7757- Macmillan/Clays-5000.
- Wolff, M.S., Toniolo, P.G., Lee, E.W. et. al. 1993. Blood levels of organochlorine residues and risk of breast cancer. *Journal of the National Cancer Institute*, 85: 648-652.
- Xia, Y., Li, T., Chen, J. and Cai, C., 2013, Polyaniline (skin)/polyamide 6 (core) composite fiber: preparation, characterization and application as a dye adsorbent, *Synthetic Metals*, 175, 163-169.

- Yücel, Ü.2006.,Pestisitlerin İnsan ve Çevre Üzerine Etkileri. Ankara Nükleer Arastırma ve Eğitim Merkezi, Nükleer Kimya Bölümü.
- Yang, B. D., Yoon, K. H. and Chung, K. W., 2004, Dispersion effect of nanoparticles on the conjugated polymer–inorganic nanocomposites, *Materials Chemistry and Physics*, 83 (2-3), 334-339.
- Yahya, M. A., Mansor, M. H., Zolkarnaini, W. A. A. W., Rusli, N. S., Aminuddin, A., Mohamad, K., . Ozair, L. N. (2018). *A brief review on activated carbon derived from agriculture by-product*.
- Yaashikaa, P R ve ark. “A critical review on the biochar production techniques, characterization, stability and applications for circular bioeconomy.” *Biotechnology reports (Amsterdam, Netherlands)* vol. 28 e00570. 21 Nov. 2020, doi:10.1016/j.btre.2020.e00570.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., & Zheng, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86(12-13), 1781-1788.
- Yang, Z., Wu, Y., Zhang, Z., Li, H., Li, X., Egorov, R. I., . Gao, X. (2019). Recent advances in co-thermochemical conversions of biomass with fossil fuels focusing on the synergistic effects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 103, 384-398.
- Yan, B., Chen, Z., Cai, L., Chen, Z., Fu, J. and Xu, Q., 2015, Fabrication of polyaniline hydrogel: synthesis, characterization and adsorption of methylene blue, *Applied Surface Science*, 356, 39-47.
- Yorgun, S., Vural, N., & Demiral, H. (2009). Preparation of high-surface area activated carbons from Paulownia wood by ZnCl₂ activation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 122(1-3), 189-194.
- Yıldız, M. ;Gürkan, O.; Turgut, C. ; Kaya, Ü. ; Ünal, G. : (2005) <http://www.zmo.org.tr/etkinlikler/6tk05/031mehmetyildiz.pdf> Tarımsal Savaşımında Kullanılan Pestisitlerin Yol Açtığı Çevre Sorunları.
- Yazgan, M.S. 1997. Türkiye’de pestisit kirliliği. Türkiye’de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu II, 571-577. Gebze-Kocaeli.
- Yıldız N., Sohrabi M., Hurma Ağacının (Phoenix Dactylifera L.) İklim ve Toprak İstekleri, (2019).
- Zahraa Ismail Hassan, disposal of water pollutants by the phenomenon of adsorption, research presented by the College Council Science, 2017, Republic of Iraq, Ministry of Higher Education and Research, Al-Qadisiyah University.

- Zubrik, A., Matik, M., Hredzak, S., Lovas, M., Dankova, Z., Kovacova, M. and Briancin, J. (2017). Preparation of chemically activated carbon from waste biomass by single-stage and two-stage pyrolysis. *Journal of Cleaner Production*, 143, 643-653.
- Zare, E. N., Motahari, A. and Sillanpää, M., 2018, Nanoadsorbents based on conducting polymer nanocomposites with main focus on polyaniline and its derivatives for removal of heavy metal ions/dyes: A review, *Environmental Research*, 162, 173-195.
- Zarrini, K., Rahimi, A. A., Alihosseini, F. and Fashandi, H., 2017, Highly efficient dye adsorbent based on polyaniline-coated nylon-6 nanofibers, *Journal of Cleaner Production*, 142, 3645-3654.
- Zhang, T., Walawender, W., Fan, L., Fan, M., Daugaard, D., & Brown, R. (2004). Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO activation. *Chemical Engineering Journal*, 105(1-2), 53-59.
- Ziati M., *Adsorption and electrosorption of arsenic (III) on carbon based on thermally and chemically active date stones*, doctoral thesis, Badji Mokhtar-Annaba University, 2012.
- Zhao, L., Yang, F., Jiang, Q., Zhu, M., Jiang, Z., Tang, Y., & Zhang, Y. (2018). Characterization of modified biochars prepared at low pyrolysis temperature as an efficient adsorbent for atrazine removal. *Environ Sci Pollut Res Int*, 25(2), 1405-1417.
- http-1:<https://www.desotec.com/en/knowledge-hub/activated-carbon-size>.(Erişim: 10.09.2023).
- http-2:<http://www.zhulincarbon.com/products/powdered-activated-carbon/>(Erişim: 10.08.2023)
- http-3:<http://www.nilkanthexports.com/granular-activated-carbon.php>.(Erişim: 28.08.2023)
- http-4:<https://www.calgoncarbon.com/pelletized-activated-carbon/>. (Erişim:15.10.2023).
- http-5:<https://www.calgoncarbon.com/app/uploads/WSC-470.pdf>. (Erişim: 18.10.2023).
- http-6:<https://tr.made-in-china.com/co-hbsyplastic/product-zinc-chloride-98-industrial-grade-7646-85-7-for-condensing-Agent-uoreeeirny.html> (Erişim:15.10.2023).
- http-7:<http://www.chem.uiuc.edu/rogers/Text5/Tx51/tx51.html>. (Erişim: 22.10.2023).

http-8:

<https://warwick.ac.uk/fac/sci/physics/current/postgraduate/regs/mpagswarwick/ex5/techniques/structural/sem3/>.SEM. (Erişim:25.10.2023).

http-9:https://www.quantachrome.com/gassorption/novatouch_series.html.
(Erişim:18.09.2023).

http-10:<https://www.hach.com/dr6000-uv-vis-spectrophotometer-with-rfid-technology/product?id=10239244800>. (Erişim:12.10.2023).

http-11:<https://www.sandvic.com.tr/2021/06/04/hayatin-sirrini-tasiyan-meyve-hurma/>(Eriřim:12.10.2023).

http-12:<https://www.hacibabakuruyemis.com/blogs/p/hurma-meyvesi>
(Erişim:12.10.2023).

http-13:<https://www.tosmagaza.com/hurma-cekirdegi-50-gr> (Erişim:12.10.2023).

ÖZGEÇMİŞ

ORCID NO: 0009-0002-0999-9351

Ad Soyad : Abdul Aziz ABDUL RAHIM

Yabancı Dil : İngilizce , Arapça ve Özbekçe

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

- 2024, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalı
- 2021, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü.