

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FINDIK VE CEVİZ KABUĞUNDAN ÜRETİLEN AKTİF KARBON
İLE DİKLOFENAK SODYUM, SİPROFLOKSASİN VE
SÜLFAMETOKSAZOL ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Seda TÜNAY

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

MAYIS 2023

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FINDIK VE CEVİZ KABUĞUNDAN ÜRETİLEN AKTİF KARBON
İLE DİKLOFENAK SODYUM, SİPROFLOKSASİN VE
SÜLFAMETOKSAZOL ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Seda TÜNAY

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Rabia KÖKLÜ

Ortak Danışman: Prof. Dr. Mustafa İMAMOĞLU

MAYIS 2023

Seda TÜNAY tarafından hazırlanan “Fındık Ve Ceviz Kabuğundan Üretilen Aktif Karbon İle Diklofenak Sodyum, Siprofloksasin Ve Sülfametoksazol Adsorpsiyonunun İncelenmesi ”adlı tez çalışması 23.05.2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı : **Prof. Dr. Emrah DOĞAN**
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Dr. Öğr. Üyesi Rabia KÖKLÜ (Danışman)**.....
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Doç. Dr. Asude ATEŞ**
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Doç. Dr. Ömer Hulusi DEDE**
Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Dr. Öğr. Üyesi Pınar SEVİM ELİBOL**
Düzce Üniversitesi



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “FINDIK VE CEVİZ KABUĞUNDAN ÜRETİLEN AKTİF KARBON İLE DİKLOFENAK SODYUM, SİPROFLOKSASİN VE SÜLFAMETOKSAZOL ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

23/05/2023

Seda TÜNAY





Canım annem ve canım babama...



TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince desteğini, emeğini, bilgi ve tecrübesini esirgemeyen, her sorunumda yanımda olan değerli danışman hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Rabia KÖKLÜ'ye en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamın her aşamasında beni yönlendiren, kendi laboratuvarında deneylerimi yapmama imkân sağlayan ve tezimin tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen ortak danışman hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa İMAMOĞLU'na en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarımda yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen hocalarım Sayın Prof. Dr. Abdil ÖZDEMİR (Sakarya Üniversitesi) ve Sayın Doç. Dr. Çiğdem ÖZER'e (Bitlis Eren Üniversitesi) teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemedi sonsuz sevgiyle her an yanımda olan, son nefesime kadar çok uzaktan da olsa hayranlıkla izlemeye devam edeceğim canım annem Meral Reyhan TÜNAY ve canım babam Şener TÜNAY'a sonsuz minnetlerimi sunarım. Annem ve babamın yokluğunu bir an olsun hissettirmemek için uğraşan, hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan canım ablalarım Tuba TÜNAY, Esra TÜNAY ve canım yeğenim Doğa ÖZATA'ya tüm kalbimle teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca en stresli zamanlarımda bile anlayışını ve manevi desteğini esirgemeyen değerli arkadaşım Ender YENER başta olmak üzere tüm arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu çalışmayı, BAPK 2019-7-25-260 numaralı araştırma projesi ile destekleyen Sakarya Üniversitesi'ne teşekkürlerimi sunarım.

Seda TÜNAY



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	v
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR.....	xiii
SİMGELER	xv
TABLO LİSTESİ	xvii
ŞEKİL LİSTESİ	xix
ÖZET.....	xxi
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Adsorpsiyon	5
1.1.1. Adsorpsiyon izotermi.....	6
1.1.1.1. Freundlich izotermi	6
1.1.1.2. Langmuir izotermi.....	7
1.1.1.3. Temkin izotermi	7
1.1.1.4. Dubinin-Radushkevich izotermi	8
1.1.2. Adsorpsiyon kinetiği	9
1.1.2.1. Yalancı birinci derece kinetik modeli	9
1.1.2.2. Yalancı ikinci derece kinetik modeli.....	10
1.1.2.3. Tanecik içi difüzyon modeli	10
1.1.3. Adsorpsiyon termodinamiği.....	11
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	15
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	21
3.1. Kullanılan Cihazlar	21
3.2. Kullanılan Kimyasallar.....	22
3.3. Aktif Karbonun Hazırlanması	23
3.4. Aktif Karbonun Karakterizasyonu	23
3.4.1. Nem miktarı tayini	23
3.4.2. Kül miktarı tayini	24
3.4.3. Suda çözünübilirlik tayini	24
3.4.4. Uçucu madde miktarı tayini	25
3.4.5. İyot sayısı tayini	26
3.4.6. pH _{pzc} tayini	27
3.4.7. Boehm titrasyonu	27
3.4.8. FT-IR analizleri	28
3.5. Sulu Çözeltiden Adsorpsiyon Çalışmaları	28
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	31
4.1. Karakterizasyon Sonuçları	31
4.1.1. Nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon miktarı sonuçları.....	31
4.1.2. Elementel analiz sonuçları	32
4.1.4. BET yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımları	34

4.1.5. FT-IR analizleri	36
4.1.6. pH _{pzc} tayini	37
4.1.7. Boehm titrasyonu	38
4.1.8. İyot sayısı tayini	39
4.1.9. Termogravimetrik analiz	39
4.2. Adsorpsiyon Çalışması Sonuçları.....	40
4.2.1. HSAC ile DC, CIP ve SMX adsorpsiyonunda başlangıç konsantrasyonunun etkisi	40
4.2.2. HSAC ile DC, CIP ve SMX adsorpsiyonunda başlangıç pH'sının etkisi	42
4.2.3. HSAC ile DC, CIP ve SMX adsorpsiyonunda temas süresi etkisi	43
4.2.4. HSAC ile DC, CIP ve SMX adsorpsiyonunda HSAC dozu etkisi	45
4.2.5. HSAC ile DC, CIP ve SMX adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi	46
4.2.6. DC, CIP ve SMX'in HSAC ile adsorpsiyonunun kinetik modellere uygulanması	47
4.2.7. DC, CIP ve SMX'in HSAC ile adsorpsiyonun izoterm modellerine uygulanması	51
4.2.8. Adsorpsiyon termodinamiği	53
4.2.9. DC, CIP ve SMX'in sulu çözeltilerden ve atıksudan HSAC ile giderimi	54
4.2.10. WSAC ile DC, CIP ve SMX adsorpsiyonunda başlangıç konsantrasyonunun etkisi	56
4.2.11. WSAC üzerine DC, CIP ve SMX adsorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi	58
4.2.12. WSAC üzerine DC, CIP ve SMX adsorpsiyonuna temas süresi etkisi	59
4.2.13. WSAC ile DC, CIP ve SMX adsorpsiyonuna WSAC dozu etkisi	60
4.2.14. WSAC üzerine DC, CIP ve SMX adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi	62
4.2.15. DC, CIP ve SMX'in WSAC ile adsorpsiyonunun kinetik modellere uygulanması	63
4.2.16. DC, CIP ve SMX'in WSAC ile adsorpsiyonun izoterm modellerine uygulanması	67
4.2.17. Adsorpsiyon termodinamiği	69
4.2.18. DC, CIP ve SMX'in sulu çözeltilerden ve atıksudan WSAC ile giderimi	70
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	73
KAYNAKLAR	77
ÖZGEÇMİŞ	89

KISALTMALAR

ASTM	: Amerikan Malzeme Test Derneği
BET	: Brunauer-Emmet-Teller
CIP	: Siprofloksasin
DC	: Diklofenak sodyum
DTA	: Diferansiyel ısı analiz
FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
HCl	: Hidroklorik asit
HSAC	: Fındık kabuğu aktif karbonu
HPLC	: Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
NaOH	: Sodyum hidroksit
NLDFT	: Bölgesel olmayan yoğunluk fonksiyonel teorisi
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SMX	: Sülfametoksazol
TG	: Termogravimetri
WSAC	: Ceviz kabuğu aktif karbonu



SİMGELER

%	: Yüzde
β	: Adsorpsiyon enerjisi ile ilişkili izoterm sabiti ($\text{mol}^2 \text{kJ}^2$)
ε	: Polanyi potansiyeli
b_T	: Temkin izoterm sabiti
$\text{\AA}$	: Angström
$^{\circ}\text{C}$	: Santigrat derece
C_0	: Farmasötik başlangıç konsantrasyonu (mg L^{-1})
C_a	: Adsorbanın birim kütlesinde tutulan adsorbat konsantrasyonu (mg L^{-1})
C_e	: Adsorplanan maddenin denge anındaki derişimi (mg L^{-1})
cm^{-1}	: Dalga sayısı
dk	: Dakika
g	: Gram
K_F	: Freundlich izoterm sabiti (mg g^{-1}) (mg L^{-1}) $^{1/n}$
K_{id}	: Tanecik içi difüzyon hız sabiti ($\text{mg g}^{-1} \text{dk}^{-1/2}$)
K_L	: Langmuir adsorpsiyon sabiti (mg L^{-1})
K_T	: Denge bağlanma sabiti (L g^{-1})
k_1	: Yalancı birinci derece hız sabiti (dk^{-1})
k_2	: Yalancı ikinci derece hız sabiti ($\text{g mg}^{-1} \text{dk}^{-1}$)
L	: Litre
M	: Molarite
n	: Adsorpsiyon yoğunluğu
P	: Basınç
P/P_0	: Bağlı basınç
pH	: Sulu çözeltideki H^+ iyonları aktivitesinin eksi logaritması
pH_{pzc}	: Nötral yük noktasındaki pH
r^2	: Korelasyon katsayısı
R	: Gaz sabiti ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
q_e	: Birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1})
q_t	: t zamanında birim adsorban tarafından tutulan madde miktarı (mg g^{-1})
q_{max}	: Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi (mg g^{-1})

T	: Mutlak sıcaklık (K)
t	: Zaman (dk)
ΔG	: Standart Gibbs serbest enerji değişmi (kJ mol^{-1})
ΔH	: Standart entalpi değişimi (kJ mol^{-1})
ΔS	: Standart entropi değişmi ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 3.1. Famasötiklerin moleküler yapı ve bazı fizikokimyasal özellikleri.	22
Tablo 4.1. HSAC ve WSAC karakterizasyon sonuçları.	31
Tablo 4.2. Sulu çözeltiden DC, CIP ve SMX'in HSAC ile adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi.	41
Tablo 4.3. Sulu çözeltiden DC, CIP ve SMX'in HSAC ile adsorpsiyonuna başlangıç pH'nın etkisi.	42
Tablo 4.4. Sulu çözeltiden DC, CIP ve SMX'in HSAC ile adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi.	44
Tablo 4.5. Sulu çözeltiden DC, CIP ve SMX'in HSAC ile adsorpsiyonuna HSAC dozunun etkisi.	45
Tablo 4.6. Sulu çözeltiden DC, CIP ve SMX'in HSAC ile adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.	47
Tablo 4.7. HSAC ile DC, CIP ve SMX adsorpsiyonu için kinetik model sabitleri. .	50
Tablo 4.8. HSAC ile DC, CIP ve SMX adsorpsiyonu için izoterm sabitleri.	51
Tablo 4.9. HSAC ile DC, CIP ve SMX adsorpsiyon kapasitelerinin literatürde bildirilen diğer bazı adsorbanlarla karşılaştırılması.	53
Tablo 4.10. HSAC ile DC, CIP ve SMX adsorpsiyonu için termodinamik parametreler.	53
Tablo 4.11. HSAC ile sulu çözeltilerden DC, CIP ve SMX giderimi.	55
Tablo 4.12. HSAC ile atıksudan DC, CIP ve SMX giderimi.	55
Tablo 4.13. Sulu çözeltiden DC, CIP ve SMX'in WSAC ile adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi.	57
Tablo 4.14. Sulu çözeltiden DC, CIP ve SMX'in WSAC ile adsorpsiyonuna başlangıç pH'nın etkisi.	58
Tablo 4.15. Sulu çözeltiden DC, CIP ve SMX'in WSAC ile adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi.	59
Tablo 4.16. Sulu çözeltiden DC, CIP ve SMX'in WSAC ile adsorpsiyonuna HSAC dozunun etkisi.	61
Tablo 4.17. Sulu çözeltiden DC, CIP ve SMX'in WSAC ile adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.	62
Tablo 4.18. WSAC ile DC, CIP ve SMX adsorpsiyonu için kinetik model sabitleri.	63
Tablo 4.19. WSAC ile DC, CIP ve SMX adsorpsiyonu için izoterm sabitleri.	67
Tablo 4.20. WSAC ile DC, CIP ve SMX adsorpsiyonu için termodinamik parametreler.	69
Tablo 4.21. WSAC ile sulu çözeltilerden DC, CIP ve SMX giderimi.	70
Tablo 4.22. WSAC ile atıksudan DC, CIP ve SMX giderimi.	71



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 4.1. HSAC'nin farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri ((a) 250, (b) 1000, (c) 2000 ve (d) 5000).....	33
Şekil 4.2. WSAC'nin farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri ((a) 250, (b) 1000, (c) 2000 ve (d) 5000).....	33
Şekil 4.3. HSAC'nin N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	34
Şekil 4.4. WSAC'nin N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	35
Şekil 4.5. HSAC'nin gözenek boyut dağılımı.	35
Şekil 4.6. WSAC'nin gözenek boyut dağılımı.....	36
Şekil 4.7. HSAC'nin FT-IR spektrumu.	37
Şekil 4.8. WSAC'nin FT-IR spektrumu.	37
Şekil 4.9. HSAC için pH _{pzc} grafiği.....	38
Şekil 4.10. WSAC için pH _{pzc} grafiği.....	38
Şekil 4.11. HSAC'nin TGA ve DTA eğrisi.	39
Şekil 4.12. WSAC'nin TGA ve DTA eğrisi.	40
Şekil 4.13. Sulu çözeltiden (a) DC, CIP ve (b) SMX'in HSAC ile adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi.	41
Şekil 4.14. Sulu çözeltiden DC, CIP ve SMX'in HSAC ile adsorpsiyonuna başlangıç pH'sinin etkisi.....	43
Şekil 4.15. Sulu çözeltiden DC, CIP ve SMX'in HSAC ile adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi.....	44
Şekil 4.16. Sulu Sulu çözeltiden DC, CIP ve SMX'in HSAC ile adsorpsiyonuna HSAC dozunun etkisi.	46
Şekil 4.17. Sulu çözeltiden DC, CIP ve SMX'in HSAC ile adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.	47
Şekil 4.18. HSAC ile DC (a,d), CIP (b,e), SMX (c,f) adsorpsiyonu için sırasıyla yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modeller.	49
Şekil 4.19. HSAC ile DC, CIP ve SMX adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon modeli.	50
Şekil 4.20. HSAC ile DC, CIP ve SMX adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich kinetik modelleri.	52
Şekil 4.21. Termodinamik parametrelerin tayini için lnK _d – 1/T grafikleri.....	54
Şekil 4.22. HSAC ile sulu çözeltilerden DC, CIP ve SMX giderimi.	55
Şekil 4.23. HSAC ile atıksudan DC, CIP ve SMX giderimi.	56
Şekil 4.24. Sulu çözeltiden (a) DC, CIP ve (b) SMX'in WSAC ile adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi.	57
Şekil 4.25. Sulu çözeltiden DC, CIP ve SMX'in WSAC ile adsorpsiyonuna başlangıç pH'sinin etkisi.....	58
Şekil 4.26. Sulu çözeltiden DC, CIP ve SMX'in WSAC ile adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi.....	60
Şekil 4.27. Sulu çözeltiden (a) DC, CIP ve (b) SMX'in WSAC ile adsorpsiyonuna WSAC dozunun etkisi.....	61

Şekil 4.28. Sulu çözeltiden DC, CIP ve SMX'in WSAC ile adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.	62
Şekil 4.29. WSAC ile DC (a,d), CIP (b,e), SMX (c,f) adsorpsiyonu için sırasıyla yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modeller.	64
Şekil 4.30. WSAC ile DC, CIP ve SMX adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon modeli.	66
Şekil 4.31. WSAC ile DC, CIP ve SMX adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich kinetik modelleri.	68
Şekil 4.32. Termodinamik parametrelerin tayini için $\ln K_d - 1/T$ grafikleri.....	70
Şekil 4.33. WSAC ile sulu çözeltilerden DC, CIP ve SMX giderimi.....	71
Şekil 4.34. WSAC ile atıksudan DC, CIP ve SMX giderimi.....	72



FINDIK VE CEVİZ KABUĞUNDAN ÜRETİLEN AKTİF KARBON İLE DİKLOFENAK SODYUM, SİPROFLOKSASİN VE SÜLFAMETOKSAZOL ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

ÖZET

Ülkemiz fındık ve ceviz üretiminde önemli bir paya sahip olmakta ve buna bağlı olarak yüksek miktarda fındık ve ceviz kabuğu ortaya çıkmaktadır. Fındık ve ceviz kabukları düşük maliyete sahip olmaları, yerel olarak büyük miktarlarda mevcut olmaları ve her yıl yenilenebilir olmaları gibi avantajlara sahiptir. Dolayısıyla aktif karbon üretiminde hammadde olarak kullanılmaları ve bu şekilde ekonomiye kazandırılmaları önem arz etmektedir. Bu çalışmanın amacı, fosforik asitle aktive edilmiş fındık (HSAC) ve ceviz (WSAC) kabuğu karbonunun sulu çözeltilerden ve atık sulardan diklofenak (DC), siprofloksasin (CIP) ve sülfametoksazol (SMX) giderimindeki etkinliğini belirlemektir.

HSAC ve WSAC'nin karakterizasyon çalışmaları yüzey alanı, gözenek boyutu dağılımı, elementel, FT-IR, SEM ve termogravimetrik analizler gibi çeşitli analitik işlemlerle yapılmıştır. HSAC ve WSAC'nin adsorpsiyon özelliklerinin belirlenmesi amacıyla, DC, CIP ve SMX'i sulu çözeltilerden ve atık sulardan uzaklaştırma yetenekleri başlangıç konsantrasyonu, temas süresi, pH, adsorban dozu ve sıcaklık gibi çeşitli parametrelerle test edilmiştir.

SEM çalışmaları, HSAC ve WSAC yüzeyinin çeşitli boyut ve şekillerde çok sayıda düzensiz çukur içerdiğini göstermiştir. HSAC ve WSAC'nin BET yüzey alanları sırasıyla 1173 m² g⁻¹ ve 1428 m² g⁻¹ olarak bulunmuş, WSAC'nin daha büyük bir yüzey alana sahip olduğu belirlenmiştir. DC, CIP ve SMX'in adsorpsiyon dengesini modellemek için Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izotermi kullanılmıştır. HSAC ile elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasiteleri DC, CIP ve SMX için sırasıyla 125, 95.2 ve 285.7 mg g⁻¹; WSAC ile elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasiteleri DC, CIP ve SMX için sırasıyla 135.1, 185.2 ve 476.2 mg g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Yapılan incelemeler ile DC, CIP ve SMX adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır ve bu durum monomoleküler yani tek tabakalı adsorpsiyonun baskın olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon mekanizmasının kinetik davranışının değerlendirilmesi sonucunda, yalancı ikinci dereceden modelin DC, CIP ve SMX adsorpsiyonu için en uygun kinetik model olduğu belirlenmiştir. Termodinamik çalışmalar, DC, CIP ve SMX'in HSAC ve WSAC ile adsorpsiyonunun kendiliğinden ve endotermik olduğunu ortaya koymuştur.

Kentsel atık su arıtma tesisi çıkış atık suyundan alınan numunelerde HSAC ile yapılan adsorpsiyon çalışmaları sonucunda elde edilen giderim verimleri DC, CIP ve SMX için sırasıyla %61.9, %54.2 ve %63.1; WSAC ile yapılan adsorpsiyon çalışmaları sonucunda elde edilen giderim verimleri DC, CIP ve SMX için sırasıyla %74.2, %77.4 ve %60.2 olarak bulunmuştur.

Sonuç olarak, HSAC ve WSAC'nin atık sulardan DC, CIP ve SMX giderimi için kolay bulunabilir, çevre dostu ve etkili birer adsorban olduğu ifade edilebilir.



INVESTIGATION OF THE ADSORPTION OF DICLOFENAC SODIUM, CIPROFLOXACIN AND SULFAHMETOXAZOLE BY ACTIVATED CARBON PRODUCED FROM HAZELNUT AND WALNUT SHELL

SUMMARY

Since hazelnuts and walnuts are produced in significant quantities in Turkey, large quantities of hazelnut and walnut shells occur every year. Cheap, locally accessible agricultural byproducts are favored for the synthesis of activated carbon (AC) to reduce commercial AC production costs. Hazelnut shell (HS) and walnut shell (WS) might be considered as acceptable precursors for AC manufacturing due to their low cost, local availability in large quantities, and renewability year after year. Other advantages of HS and WS include low economic value compared to various precursors used in AC manufacturing, no labor required for harvesting as they are field ready material, and long-term storage without deterioration. As a result, it is critical to convert discarded hazelnut and walnut shells into value-added materials and investigate their adsorption capacities for the removal of various contaminants from wastewater.

The purpose of this study is to test effectiveness of phosphoric acid-activated hazelnut (HSAC) and walnut (WSAC) shell carbon for the adsorption of diclofenac (DC), ciprofloxacin (CIP), and sulfamethoxazole (SMX) from aqueous solutions and wastewater.

Characterization of HSAC and WSAC was carried out using several techniques including proximate analysis, elemental analysis, Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area measurement, scanning electron microscopy (SEM) images, and Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR). The impact of pH, contact time, dosage, initial concentration, and temperature on batch adsorption of DC, CIP, and SMX by HSAC and WSAC was investigated. The adsorption kinetics of DC, CIP, and SMX were studied using pseudo-first-order, pseudo-second-order, and intraparticle diffusion kinetic models. The adsorption equilibrium of DC, CIP, and SMX onto HSAC and WSAC was studied using Langmuir, Freundlich, Temkin, and Dubinin-Radushkevich isotherm models. The adsorption thermodynamics of DC, CIP, and SMX onto HSAC and WSAC were also calculated to assess the changes in free energy (ΔG), enthalpy (ΔH) and entropy (ΔS).

For the production of HSAC and WSAC, the hazelnut and walnut shells were cleaned with deionized water, dried overnight at 105°C, then crushed to a size of 1-1.5 mm using a steel blender. Then, equal parts of H_3PO_4 and HS or WS (150 g) were added to 150 mL deionized water. The suspensions were kept in a water bath at 80°C and then, dried at 105°C overnight. The impregnated materials were then pyrolyzed at 600°C under N_2 gas flow (100 mL min⁻¹) in the tube furnace. The pyrolyzed samples in the furnace were cooled down to ambient temperature under N_2 gas flow (100 mL min⁻¹). Then, the samples were cleaned with hot deionized water. To remove any remaining acid in the products, they were submerged in a 1% $NaHCO_3$ solution overnight. Then, the products were washed with hot deionized water until the pH of the washing water reached 7.0. The produced AC's were dried at 105°C for 24 h,

sieved to a particle size of 250-500 μm , and then stored in brown glass vials for use in the following studies.

A variety of analytical techniques, including BET surface area measurement, pore size distribution, C, H, N elemental analysis, FT-IR, SEM, and thermogravimetric analysis were used to carry out the characterization studies of HSAC and WSAC. Proximate analyses of HSAC and WSAC were performed according to the requirements of the American Society for Testing and Materials (ASTM). FTIR measurements between 450 and 4,000 cm^{-1} were used to identify the functional groups on the surface of the HSAC and WSAC. N_2 adsorption-desorption isotherms at 77 K were used to compute the multipoint surface area of the HSAC using the BET method. The surface morphology of HSAC and WSAC was examined using SEM images. The pH_{pzc} values of HSAC and WSAC were experimentally determined. Lactonic, phenolic, and carboxylic groups in the HSAC and WSAC were calculated after Boehm titration.

Batch experiments were used to assess the adsorption dynamics of DC, CIP, and SMX with HSAC and WSAC. The effects of variables including contact time, initial concentration of DC, CIP and SMX, HSAC and WSAC dosage, pH of the aqueous phase and temperature were performed. Individual aqueous solutions of DC, CIP and SMX (50 mL) were used in the batch adsorption experiments. An exact quantity of HSAC/WSAC was poured into the DC, CIP, and SMX solution at a certain concentration, and the suspensions were then shaken for a predefined period of time at 25°C (except of temperature effect experiments). A known amount of HSAC/WSAC was added to the DC, CIP and SMX solution at definite concentration and then the suspensions were shaken for predetermined time at 25°C (except of studies on the temperature effect). Following that, centrifugation was used to separate the suspensions. To determine equilibrium concentrations of DC, CIP and SMX in the supernatant phase, a UV-vis spectrophotometer was employed for DC and CIP at 276 nm, and SMX at 265 nm.

The characterization results showed that HSAC and WSAC had ash contents of 13.5% and 11.9, respectively. High concentrations of activating agents and the inorganic content of hazelnut and walnut shells may be the cause of the high ash content. HSAC and WSAC were found to have 6.4% and 10.4% moisture, respectively. The amounts of volatile matter in HSAC and WSAC were calculated to be 10.9% and 17.8%, respectively. HSAC includes 81.1% C, 1.6% H, and 1.1% N, while WSAC has 71.6% C, 1.6% H, and 1.1% N, according to the results of the elemental analysis. The pH_{pzc} of HSAC and WSAC were calculated to be 4.24 and 4.26, respectively.

In the N_2 adsorption/desorption isotherm results of HSAC and WSAC, the obtained isotherms demonstrated hysteresis in I(b) and H4 according to IUPAC classification. Type I(b) isotherms have been identified for materials having a broader pore-size distribution, such as bigger micropores and possibly narrow mesopores (2.5 nm). In micro mesoporous carbons, H4-type hysteresis has been commonly documented. According to the pore-size distribution plots, HSAC and WSAC exhibit small pore-size distributions. HSAC and WSAC BET surface areas were calculated to be 1173 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ and 1428 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, respectively.

Batch adsorption studies on the DC, CIP and SMX using HSAC and WSAC showed that the adsorptions reached to equilibrium at 1440 min. Adsorbed amounts of DC, CIP and SMX per gram HSAC and WSAC increased by increasing of initial concentrations of DC, CIP and SMX. The removal of DC, CIP and SMX from real wastewater collected from the effluent of the urban wastewater treatment plant in

Sakarya, Turkey was found to be 61.9%, 54.2% and 63.1% using HSAC, and 74.2%, 77.4% and 60.2% by WSAC, respectively.

The adsorption equilibrium of DC, CIP and SMX onto HSAC and WSAC was modeled using Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherms equations. The maximum adsorption capacities obtained with HSAC were 125.0, 95.2 and 285.7 mg g⁻¹ for DC, CIP and SMX, respectively; the maximum adsorption capacities obtained with WSAC were calculated as 135.1, 185.2 and 476.2 mg g⁻¹ for DC, CIP and SMX, respectively. It was also concluded that DC, CIP and SMX adsorption onto HSAC and WSAC were compatible with the Langmuir isotherm model and monolayer adsorption was dominant. As a result of the evaluation of the kinetic behavior of the adsorption mechanism, it was determined that the pseudo-second order model was the most suitable kinetic model for DC, CIP and SMX adsorption on the HSAC and WSAC. Thermodynamic studies showed that DC, CIP and SMX adsorptions onto HSAC and WSAC were spontaneous and endothermic.

The obtained results in this study showed that HSAC and WSAC could be accepted as low-cost, efficient, easily accessible and environmentally friendly adsorbents for the treatment of wastewater containing DC, CIP and SMX.



1. GİRİŞ

Tüm canlı organizmalar hayatta kalmak için suya ihtiyaç duyar ve bu nedenle su, havadan sonra dünyadaki en değerli kaynak olarak kabul edilir (Aulenbach, 1967). Yüzeysel sular, şehir nüfusunun arttığı bölgelerde içme suyu kaynağı olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu nedenle son zamanlarda yüzey sularında farmasötikler, endokrin bozucular (EDC'ler) ve pestisitlerin de dahil olduğu mikrokirleticilerin tanımlanması endişe vermektedir (Yang ve ark., 2021).

Dünya çapında evsel, endüstriyel ve tarımsal uygulamalarda sentetik kimyasal kullanımı artmaktadır. Bu konuda yapılan araştırmalar, farmasötikler, alev geciktiriciler ve plastikleştiriciler, koku ve tatlandırıcı maddeler, deterjan kalıntıları, kişisel bakım ürünleri bileşenleri ve petrol/yanma ürünlerinin de dahil olduğu bu bileşiklerin birçoğunun atık su arıtma işlemi sırasında yetersiz şekilde giderildiğini ve buna bağlı olarak da sucul ortamda mevcut olduğunu belgelemiştir (Rodil ve ark., 2012). Arıtma tesisi çıkış sularının alıcı ortama deşarj edilmesiyle beraber, bu kirleticiler yüzey sularına, içme sularına ve yeraltı sularına karışmaktadır. Çoğu farmasötik, uygulama sonrasında tamamen bozunmayarak farmasötik metabolitler ve bu bileşiklerin bazı değişmemiş formları halinde su kütlelerine dolayısıyla ekosisteme dahil olmaktadır. Farmasötikler veya metabolitleri, atık sularda eser miktarda (litre başına nanogram ila mikrogram) bulunabilir. Bunlar, içme suyu kaynaklarında ve atık sularda az miktarlarda bulunsalar bile, su ekosistemine girdiklerinde sucul canlıların bünyesinde birikmekte ve besin zinciri yolu ile bir üst seviyedeki canlıya aktarılarak toksik etki meydana getirmektedirler. Dolayısıyla bu maddelerin sucul ortamlardan giderimi için daha etkili yöntemler gerekmektedir (Daneshvar ve ark., 2010; Puckowski ve ark., 2016).

Diklofenak sodyum (DC), siprofloksasin (CIP) ve sülfametoksazol (SMX) atık sularda gözlenen önemli ilaçlar arasında yer almaktadır. DC yaygın kullanımı dolayısıyla sucul ortamlarda en çok tespit edilen farmasötikler arasındadır. Bu madde, romatoid artrit tedavisinde kullanılan antienflamatuar etkilere sahip steroid olmayan bir ilaçtır. Düşük bozunma ve yüksek tüketim oranları nedeniyle genel olarak atık su arıtma

tesislerinde tamamen giderilememektedir (Fatta-Kassinis ve ark., 2011). Düşük giderim oranları, bu maddenin yüzey suları, yeraltı suları ve hatta içme sularında tespit edilme sebebini açıkça ortaya koymaktadır. Bu nedenle, atıkların deşarj sonrası karıştığı nehirlerde, çökeltilerde ve çamurlarda diklofenak maddesine sıklıkla rastlanmaktadır (Lonappan ve ark., 2016). Diklofenak, içme suyu kaynaklarında da sık görülmesi (Rabiet ve ark., 2006) ve önemli konsantrasyonlarda hem su hem de karasal ekosistemleri etkileyerek birçok organizma üzerinde ekotoksik etkilere sahip olması nedeniyle son zamanlarda yapılan çalışmalarda daha sık incelenmektedir (Lonappan ve ark., 2016; Higinis ve ark., 2022). SMX, insanlarda ve hayvanlarda yaygın olarak kullanılan antimikrobiyal bir famasötiktir. Hayvanlarda ve çevrede zayıf metabolize olması nedeniyle sülfametoksazol, su ortamında sıklıkla tespit edilen famasötik ürünler arasındadır ve gelecek nesiller için ekolojik bir risk göstergesidir (Bizi, 2020). CIP, üriner sistem enfeksiyonlarında sıklıkla kullanılan kinolon grubu bir antibiyotiktir. Geniş bir etki spektrumuna sahiptir ve hem insanlarda hem de hayvanlarda kullanılabilir. Yaygın kullanımı nedeniyle, ilaç endüstrileri ve hastane kaynaklı atık sularda yüksek oranlarda tespit edilmiştir. CIP'nin sucul ortamda saptanması çeşitli organizmalar üzerinde ekotoksik etkiler göstermektedir (Guelatti, 2022).

Farmasötiklerin su ortamından giderimi için kullanılan yöntemler, adsorpsiyon (Ihsanullah ve ark., 2022), ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon, ters osmoz (Rizzo ve ark., 2019), membran biyoreaktörler (Gutiérrez-Macías ve ark., 2022), fotokatalitik bozunma (Asha ve ark., 2018), ileri oksidasyon (Martínez-Sánchez ve ark., 2022) ve ultrasonik bozunma (Gao ve ark., 2022) olarak sıralanabilir.

Mevcut yöntemler arasında adsorpsiyon, kolay, verimli, ekonomik ve çevre dostu olması ve istenmeyen yan ürün çıkışına sebep olmaması gibi özellikleriyle atık sulardan mikrokirletici gideriminde en çok tercih edilen yöntemlerden biri olarak uygulanmaktadır (Koklu ve İmamoğlu, 2022; İmamoğlu, 2022; Özer ve İmamoğlu, 2022b). Bu nedenle, ekonomik, verimli ve kolay temin edilebilen yeni adsorban malzemelerin geliştirilmesi, atık su arıtımında etkili bir giderim yöntemi olarak önemli hale gelmektedir.

Aktif karbon (AC) üretiminde tarımsal atıkların kullanılması, hammadde olarak nispeten daha ucuz ve çevre dostu olmasının yanı sıra verimli atık yönetimine izin vermesi bakımından da tercih edilmektedir. Ticari AC'lerin üretimi için odun, turba,

linyit, kömür, kemik, meyve kabuğu ve çekirdekleri gibi materyaller kullanılmakta ve ticari AC üretim maliyetini azaltmak amacıyla AC üretimi için ucuz, yerel olarak temin edilebilen ve tarımsal yan ürünler tercih edilmektedir. Bilim insanları AC üretiminin maliyetini düşürmek için başta bitkisel atıklar olmak üzere çeşitli malzemelerin üzerinde çalışmaktadırlar. Portakal kabuğu (Koklu ve İmamoğlu, 2022), balkabağı (Özer ve İmamoğlu, 2022, Bal ve ark., 2021), pirinç kabuğu (Teker ve ark., 1999), kiraz tohumları (Ozturk ve ark., 2021), mısır koçanları, mısır yaprakları ve buğday samanı (Wei ve ark., 2020), hurma kabuğu (Muniyandi ve Govindaraj, 2021), demirhindi kabuğu (Abisha ve ark., 2022), hindistancevizi kabuğu (Wu ve ark., 2022), ceviz kabuğu (Dovi ve ark., 2022), fındık kabuğu (Imamoğlu ve Tekir, 2008; Özer ve ark., 2012) ve çay yaprakları (Duran ve ark., 2011) gibi tarımsal atıklar AC üretimi için kullanılmıştır.

Fındık Türkiye, İspanya, İtalya ve ABD'de önemli miktarlarda üretilmektedir. Türkiye, dünyadaki toplam arzın yaklaşık %72.9'unu karşılayan önde gelen fındık üreticisidir. Fındık üretiminin yaklaşık %60'ı Doğu Karadeniz Bölgesi'nde, %15'i Orta Karadeniz Bölgesi'nde ve %25'i Batı Karadeniz Bölgesi'nde gerçekleşmektedir (Koksal, 2000). Fındık kabuğu (HS), fındığın yan ürünüdür ve yılda yaklaşık olarak 375.000 ton elde edilmektedir.

Ceviz Çin, ABD, İran ve Türkiye'de önemli miktarlarda üretilmektedir. Türkiye, dünyada ceviz üretiminde %5.0'lık pay ile dördüncü sıradadır (Güvenç ve Kazankaya, 2019). Ceviz kabuğu (WS), cevizin yan ürünüdür ve ülkemizde yılda yaklaşık 150.000 ton ortaya çıkar.

Fındık ve ceviz üretimi sonrasında çıkan HS ve WS, kullanılmadan atılır ya da yakıt olarak kullanılır. Dolayısıyla bu malzemeler düşük maliyete sahip olmaları, yerel olarak büyük miktarlarda mevcut olmaları ve her yıl yenilenebilir olmaları nedeniyle AC üretimi için çok uygun malzemeler olarak kabul edilebilir. HS ve WS'nin diğer avantajları arasında, melas (Aci ve ark., 2008) ve buğday kepeği (Özer ve Pirincci, 2006) gibi AC üretimi için kullanılan bazı öncü maddelere kıyasla düşük ekonomik değere sahip olması, toplanması için işgücüne gerek olmaması, hazır bir malzeme olması ve kabak kabukları ile portakal kabukları gibi öncüllerin aksine bozulmadan uzun süre depolanabilir özellikte olması sayılabilir (Özer ve İmamoğlu, 2022b). Bu nedenle atık fındık ve ceviz kabuğunun katma değerli malzemeye dönüştürülmesi ve

atık sulardan DC, CIP ve SMX gibi ilaçları adsorplama kabiliyetinin araştırılması çok önemlidir.

Literatürde fındık kabuğundan son yıllarda çeşitli adsorbanların üretimi konusunda çalışmalar bulunmaktadır. Tetrasiklinlerin adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması için sıfır değerli demir@biyokömür atıkları (Hao ve ark., 2021), sulu çözeltiden U(VI) adsorpsiyonu için KMnO_4 ile modifiye edilmiş aktif karbon (Zhu ve ark., 2021), Cu(II) adsorpsiyonu için biyokömür (Zhao ve ark., 2018), bakır(II) iyonlarının adsorpsiyonu için aktif karbon (Milenković ve ark., 2009), kirlenmiş sulardan Penisilin-G'nin adsorpsiyonu için manyetik biyokömür (Aghagani ve Baseri, 2022), arsenik ve cıva adsorpsiyonu için nano-manyetik aktif karbon (Zabihi ve ark., 2022), p-arsanilik asidin uzaklaştırılması için manyetik mikro gözenekli biyokömür (Wang ve ark., 2021), CIP adsorpsiyonu için ZnCl_2 aktivasyonu ile üretilen aktif karbon (Balarak ve ark., 2016) ve endüstriyel atık sudan kurşun, kadmiyum, çinko ve bakırın uzaklaştırılması için aktif karbon (Kazemipour ve ark., 2008) gibi HS bazlı adsorban malzemeler literatürde rapor edilmiştir. Ayrıca ceviz kabuğu kullanılarak üretilen aktif karbonların adsorpsiyon çalışmalarında kullanımı hakkında literatürde bir çok çalışma vardır. Mikrodalga destekli KOH aktivasyonu ile naftalin ve fenantren adsorpsiyonu için aktif karbon (Wu ve ark., 2020), sulu çözeltilerden kongo kırmızısı ve metilen mavisi adsorpsiyonu için aktif karbon (Li ve ark., 2020), sulu çözeltilerden diazinon giderimi için aktif karbon (Bayat ve ark., 2018), sulu çözeltilerden Ni(II) adsorpsiyonu için biyokömür (Georgieva ve ark., 2020), sentetik atık sudan adsorpsiyon ile östrojen giderimi için biyokömür (Xu ve ark., 2022), sulu çözeltilerden sülfonamid grubu antibiyotik giderimi için nitrik asit ile işlevselleştirilmiş biyokömür (Geng ve ark., 2021) gibi WS bazlı adsorbanlarla yapılmış çalışmalar literatürde rapor edilmiştir.

Literatür incelendiğinde, H_3PO_4 aktivasyonu ile hazırlanmış fındık ve ceviz kabuğu aktif karbonu kullanılarak DC, CIP ve SMX giderimi ile ilgili bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Bu çalışmanın amacı, fosforik asitle aktifleştirilmiş fındık kabuğu (HSAC) ve ceviz kabuğundan (WSAC) elde edilen aktif karbonların sulu çözeltilerden ve atık sudan DC, CIP ve SMX adsorpsiyon kabiliyetini test etmektir. Üretilen HSAC ve WSAC, kısmi analiz, elementel analiz, pH_{pzc} , iyot sayısı, Boehm titrasyonu, BET yüzey alanı ölçümü, SEM görüntüleri ve FT-IR spektroskopisi dahil olmak üzere çeşitli teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir. pH, temas süresi, adsorban dozu, başlangıç

konsantrasyonu ve sıcaklığın DC, CIP ve SMX adsorpsiyonu üzerindeki etkisi kesikli adsorpsiyon deneyleri ile incelenmiştir. DC, CIP ve SMX'in adsorpsiyon kinetiğini incelemek için yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve tanecik içi difüzyon kinetik modelleri kullanılmıştır. DC, CIP ve SMX'in HSAC ve WSAC ile adsorpsiyon dengesini modellemek amacıyla Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri kullanılmıştır. DC, CIP ve SMX'in HSAC ve WSAC ile adsorpsiyonu için serbest enerji (ΔG), entalpi (ΔH) ve entropi değişimlerini (ΔS) belirlemek amacıyla termodinamik çalışmalar da yapılmıştır.

1.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir maddenin moleküllerin temas ettikleri yüzeydeki çekim kuvvetlerine bağlı olarak başka bir madde yüzeyinde birikmesi ve konsantrasyonunun artması olarak tanımlanmaktadır. Adsorpsiyon, katı yüzeyinde bulunan dengesiz moleküler kuvvetler sonucu meydana gelir (Bansal ve Goyal, 2005). Adsorpsiyon, atık su arıtımında yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Yüzeyde tutunan maddeye adsorbat, adsorplayan maddeye de adsorban adı verilir. Yüzeyde tutunan tanecik veya moleküllerin yüzeyden ayrılması da desorpsiyon olarak adlandırılır (Bansal ve Goyal, 2005).

Adsorpsiyon, dayandığı kuvvetlere göre fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere ikiye ayrılabilir. Fiziksel adsorpsiyonda elektron alışverişi olmaz, adsorbat nispeten zayıf van der Waals kuvvetleri, hidrojen bağı, elektrostatik kuvvetler ve hidrofobik etkileşimler sonucunda yüzeye bağlanır. Kimyasal adsorpsiyonda ise adsorbat ile adsorbanın yüzeyi arasında elektron alışverişi veya paylaşımı içeren kimyasal bir reaksiyon gerçekleşir. Adsorbat ve adsorban arasında oluşan bağ fiziksel adsorpsiyondakinden çok daha güçlüdür. Fiziksel adsorpsiyon genellikle tersinir olup, aktivasyon enerjisi gerektirmez. Kimyasal adsorpsiyon ise kimyasal şartlar değişmedikçe tek yönlü yani tersinmezdir. Fiziksel adsorpsiyonda adsorbe olan molekül adsorban yüzeyine bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareket edebilir haldedir. Ancak, kimyasal adsorpsiyonda adsorplanan molekül ile adsorban arasında kimyasal bağ oluşur ve kimyasal olarak adsorbe edilmiş adsorbatlar, yüzeyde veya arayüz içinde serbestçe hareket edemezler. Diğer taraftan, fiziksel adsorpsiyonun çok tabakalı, kimyasal adsorpsiyonun ise tek tabaka ile sınırlı olduğu ifade edilmiştir (Çeçen ve Aktaş, 2011).

1.1.1. Adsorpsiyon izotermi

Bir adsorpsiyon sisteminin denge durumu yaygın olarak adsorpsiyon izotermi ile ifade edilir. Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta q_e ve C_e arasındaki ilişkiyi ortaya koyar ve adsorban-adsorbat etkileşimlerini tanımlar.

Adsorpsiyon izotermi yüzey alanı, gözenek hacmi ve boyut dağılımının tespit edilmesine olanak sağlarken, adsorpsiyon entalpisinin büyüklüğü hakkında önemli bilgiler verir. Deneysel verilerden elde edilen denge eğrileri, adsorpsiyon proseslerinin tasarlanması için kritik öneme sahiptir. Başlıca izoterm modelleri Freundlich izotermi, Langmuir izotermi, Temkin izotermi ve Dubinin-Radushkevich izotermidir.

1.1.1.1. Freundlich izotermi

Freundlich izotermi, Langmuir izoterminin sınırlayıcı bir şeklidir ve homojen olmayan katı yüzeylerindeki adsorpsiyon davranışlarını inceler. Bu izotermde, adsorban tarafından adsorplanan madde miktarının (q_e), basınç veya konsantrasyona bağlı olarak önce hızla arttığı, sonrasında adsorplanan moleküllerin katı yüzeyini doldurmasına bağlı olarak yavaşlayarak artmaya devam ettiği kabul edilir (Orbak, 2009). Freundlich izotermi denklem 1.1 kullanılarak ifade edilir (Fan ve ark., 2016):

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (1.1)$$

Burada;

C_e : Denge anında çözültide adsorplanmadan kalan adsorbat derişimi (mg L^{-1})

q_e : Birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1})

K_F : Freundlich sabiti (mg g^{-1}) (mg L^{-1}) $1/n$

n : Adsorpsiyon yoğunluğu'dur.

Freundlich izotermini ifade eden bu eğrisel eşitlik, her iki tarafın logaritması alınarak tekrar düzenlenip doğrusal hale dönüştürüldüğünde aşağıdaki denklem 1.2 elde edilir:

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

$\log C_e$ 'ye karşı $\log q_e$ 'nin değişim grafiği çizildiğinde bir doğru elde edilir. K_F ve $1/n$ sabitleri sırasıyla elde edilen doğrunun kesim noktası ve eğimden bulunur.

1.1.1.2. Langmuir izotermi

Langmuir izoterm modelinde, adsorplanan moleküller monomoleküler bir tabaka meydana getirir. Tüm adsorpsiyon bölgeleri eşdeğerdir. Yüzeyin tamamen pürüzsüz ve homojen olduğu ve adsorbe edilmiş moleküller arasında etkileşim olmadığı varsayılmaktadır (Singh ve Verma, 2018).

Eğrisel Langmuir izotermi için matematiksel eşitlik denklem 1.3 kullanılarak ifade edilir:

$$q_e = \frac{b \times C_e}{1 + b \times C_e} \quad (1.3)$$

Denklemin doğrusal eşitliği de denklem 1.4 kullanılarak ifade edilir (Fan ve ark., 2016):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{K_L q_{\max}} \quad (1.4)$$

Burada;

q_e : Denge anında adsorbanın birim adsorplayıcı ağırlığı başına adsorplanan adsorbat miktarı (mg g^{-1})

C_e : Denge anında çözeltide adsorplanmadan kalan adsorbat derişimi (mg L^{-1})

$q_{\max}$: Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi (mg g^{-1})

K_L : Langmuir adsorpsiyon sabiti (mg L^{-1})'dir.

C_e 'ye karşı C_e/q_e grafiğinden bir doğru elde edilir ve bu da adsorpsiyonun Langmuir modeline uygunluğuna gösterir. Grafiğin y eksenini kestiği nokta $1/K_L q_{\max}$; eğimi ise $1/q_{\max}$ ı verir (Fan ve ark., 2016).

1.1.1.3. Temkin izotermi

Temkin izotermi, Freundlich eşitliğinden farklı olarak adsorpsiyon enerjisindeki düşüşün logaritmik değil de doğrusala yakın olduğu varsayımı yapılarak türetilmiştir.

Temkin izotermi aşağıdaki eşitlik kullanılarak (Denklem 1.5) ifade edilir (Fan ve ark., 2016):

$$q_e = \frac{R \times T}{b_T} \ln K_T + \frac{R \times T}{b_T} \ln C_e \quad (1.5)$$

($B = RT/b_T$)

Burada;

C_e : Denge anında çözeltide adsorplanmadan kalan adsorbat derişimi (mg L^{-1})

q_e : Birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1})

K_T : Denge bağlanma sabiti (L g^{-1})

b_T : Temkin izoterm sabiti

R : Gaz sabiti ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

T : Mutlak sıcaklık (K)'dir.

1.1.1.4. Dubinin-Radushkevich izotermi

Dubinin-Radushkevich izoterm modeli, adsorbanın gözenekli yapısının adsorpsiyon üzerindeki etkisini açıklamak için geliştirilmiştir (Alberti ve ark., 2012). Bu modelde, adsorpsiyon sürecinin gözenek duvarlarında katman katman meydana gelmesiyle değil, mikro gözenek hacminin doldurulmasıyla ilgili olduğu varsayılmıştır (Inglezakis, 2007). Dubinin-Radushkevich izotermi denklem 1.6 ile ifade edilir (Dubinin ve Radushkevich, 1947):

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \times \varepsilon^2 \quad (1.6)$$

Burada;

q_e : Birim adsorplayıcı ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1})

q_m : Teorik adsorpsiyon kapasitesi (mol g^{-1})

β : Adsorpsiyon enerjisi ile ilişkili izoterm sabiti ($\text{mol}^2 \text{kJ}^2$)

ε : Polanyi potansiyeli'dir.

Polanyi potansiyeli (ε) denklem 1.7 kullanılarak hesaplanır:

$$\varepsilon = R \times T \times \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (1.7)$$

Burada;

T : Mutlak sıcaklık (K)

R : Gaz sabiti ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)'dir.

1.1.2. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyonun temas süresine bağlılığı adsorpsiyon kinetiği olarak tanımlanır ve adsorpsiyon hızına etki eden adsorpsiyon adımlarının anlaşılmasını sağlar. Adsorpsiyon sırasında zamana bağlı olarak meydana gelen kinetik olaylar 4 ana adımda gerçekleşmektedir:

Birinci adımda gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat, adsorbanı kapsayan bir film tabakasına doğru ilerler ancak bu adım adsorplama düzeneğinde meydana gelen hareketliliğe bağlı olarak genellikle ihmal edilmektedir. İkinci adımda film tabakasına gelen adsorbat durgun kısımdan geçer ve adsorbanın gözeneklerine doğru yol alır. Bu adım, hız belirleyici adımdır. Adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ettiği ve adsorpsiyonun oluşacağı yüzeye doğru ilerlediği adım üçüncü adımdır. Dördüncü adımda ise adsorbatın, adsorban gözeneklerinin yüzeyine tutunması olayı meydana gelir (Metcalf ve Eddy, 1991).

Adsorpsiyon kinetiğini açıklamak için çeşitli eşitlikler tanımlanmıştır. Ancak içlerinde en yaygın olarak kullanılanlar; yalancı birinci derece kinetik model, yalancı ikinci derece kinetik model ve tanecik içi difüzyon modelidir.

1.1.2.1. Yalancı birinci derece kinetik modeli

Yalancı birinci derece kinetik modeli, 1898'de Lagergren tarafından ortaya konulmuştur ve bu nedenle Lagergren eşitliği olarak da bilinmektedir. Bu kinetik model adsorpsiyon işleminin henüz dengeye ulaşılmayan ilk dakikaları için uygulanabilir, toplam adsorpsiyon süresi için genellikle geçerli değildir. Yalancı birinci derece kinetik model, Denklem 1.8 ile ifade edilmektedir (Lagergren, 1898).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1.8)$$

Burada;

q_e : Denge halinde adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1})

q_t : Herhangi bir t anındaki adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1})

t : Zaman (dk)

k_1 : Yalancı birinci derece kinetik sabiti (dk^{-1})'dir.

t 'ye karşı $\ln(q_e - q_t)$ grafiği bir doğru teşkil eder, q_e ve k_1 değerleri sırasıyla bu grafiğin kesim noktası ve eğiminden belirlenir.

1.1.2.2. Yalancı ikinci derece kinetik modeli

Yalancı ikinci derece kinetik model, tüm adsorpsiyon süresince hız kontrol basamağı mekanizmasıyla uyum halinde olup, katı fazın adsorplama kapasitesini ölçmek için kullanılmaktadır (Gündoğdu, 2010). Yalancı ikinci derece kinetik model eşitliliği Denklem 1.9 ile ifade edilmektedir (Ho ve Mckay, 1999);

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (1.9)$$

Burada;

q_e : Denge halinde adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1})

q_t : Herhangi bir t anındaki adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1})

t : Zaman (dk)

k_2 : Yalancı ikinci derece kinetik sabiti ($\text{g mg}^{-1} \text{dk}^{-1}$)'dir.

t'ye karşı t/q_t değerleri ile çizilen grafikten bir doğru elde edilir ve q_e ile k_2 değerleri sırasıyla doğrunun eğim ve kesim noktasından elde edilmektedir.

1.1.2.3. Tanecik içi difüzyon modeli

Adsorpsiyon mekanizmasını araştırmak ve hız kontrol adımını karakterize etmek amacıyla tanecik içi difüzyon modeli kullanılmaktadır. Ayrıca difüzyon mekanizmasının yalancı birinci ve yalancı ikinci derece denklemler ile açıklanamadığı durumlarda kinetik sonuçlar tanecik içi difüzyon modeli ile açıklanabilir (Aytan, 2010). Tanecik içi difüzyon modeli eşitliliği Denklem 1.10 ile ifade edilmektedir (Weber ve Morris, 1963);

$$q_t = K_{id} \times t^{1/2} + c \quad (1.10)$$

Burada;

c : Sınır tabaka kalınlık sabiti (mg g^{-1})

q_t : Herhangi bir t anında adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1})

K_{id} : Tanecik içi difüzyon hız sabiti ($\text{mg g}^{-1} \text{dk}^{-1/2}$)'dir.

q_t ve $t^{1/2}$ arasında çizilen grafik bir doğru teşkil eder ve K_{id} ile c değerleri sırasıyla bu doğrunun eğiminden ve kesim noktasından belirlenebilir.

$t^{1/2}$ 'ye karşı q_t grafiğinden elde edilen doğrudan gözlemlenen ilk keskin bölüm film difüzyonunu, ikinci bölüm tanecik içi difüzyonun hız kontrol derecesi olduğu daha ileri bir adsorpsiyonu, üçüncü bölüm ise denge bölümünü göstermektedir. Üçüncü bölümde çözeltide kalan madde konsantrasyonunun çok az olmasının etkisiyle tanecik içi difüzyonun yavaşlamaya başladığı gözlemlenir. İkinci bölümde adsorpsiyon hızının yalnızca tanecik içi difüzyon ile kontrol edildiği, difüzyonu temsil eden doğrunun kesim noktasının (c) orijinden geçmesiyle belirlenir. Eğer doğru orijinden geçmiyorsa, tanecik içi difüzyonun adsorpsiyon hızını sınırladığı ancak hız sınırlayıcı tek mekanizma olmadığı ve aynı zamanda adsorpsiyon hızının birden fazla mekanizma tarafından kontrol edildiği sonucuna varılabilir (Gündoğdu, 2010). Ayrıca "c" değerinin büyümesiyle birlikte sınır tabakasının etkisinin büyüyeceği söylenebilir (Özer, 2014).

1.1.3. Adsorpsiyon termodinamiği

Termodinamik, fiziksel veya kimyasal bir reaksiyon esnasında sistemin iç enerji, entalpi, entropi ve serbest enerji değerlerindeki değişimini belirler ve inceler. Denge halindeki sistemler termodinamiğin çalışma alanını oluşturur. Kimyasal tepkimelerde entropi ve entalpinin incelenmesi, tepkimelerin istemliliği ve dengesi ile ilgili bilgi vermektedir. Sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkisine ilişkin araştırmalar, adsorpsiyon ısı (ΔH), entropi değişimi (ΔS) ve Gibbs serbest adsorpsiyon enerjisi (ΔG) gibi termodinamik parametrelerle ilgili daha kesin bilgiler ortaya koymaktadır (Li ve ark., 2015).

Entalpi değişimi (ΔH), bir tepkimede ürünlerin toplam entalpileri ile girenlerin toplam entalpileri arasındaki fark olarak tanımlanır. Standart ΔH değerlerinin pozitif bir değere sahip olması adsorpsiyon prosesinin endotermik, negatif bir değere sahip olması ise ekzotermik olduğunu göstermektedir (Fan ve ark., 2016).

Entropi bir sistemin düzensizliğinin ölçüsüdür ve sistemin düzensizliğinin artışı entropinin artmasına sebep olur. Termodinamikte mutlak entropiler saptanamaz ancak entropi değişimleri (ΔS) incelenebilir. Adsorpsiyon olayında ise adsorplanan maddenin adsorplayan madde üzerinde birikerek daha düzenli hale geçmesi ile entropi azalır. Katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı, ΔS değerinin pozitif olması ile açıklanabilir (Fan ve ark., 2016).

Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG), bir reaksiyonun kendiliğinden mi, dışarıdan bir mşdahaleyle mi gerçekleştiğini gşsterir. Kendiliğinden meydana gelen kimyasal reaksiyonlarda sistem daha kararlı hale geçmek için enerjisini dşşşrşr ve entropisini arttırmak ister, yani standart ΔG negatif olur (Shirani ve ark., 2018). ΔG 'nin negatif bir değere sahip olması tepkimenin kendiliğinden meydana geldiğini ifade ederken, pozitif bir değere sahip olması ise tepkimenin kendiliğinden gerçekleşmediğini gşsterir.

Adsorpsiyonun standart Gibbs serbest enerjisi denklem 1.11 ile bulunabilir:

$$\Delta G = -RT\ln K_d \quad (1.11)$$

Burada;

R : Gaz sabiti ($J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T : Mutlak sıcaklık (K)

K_d : Dağılım katsayısı'dır.

Dağılım katsayısı (K_d) değeri denklem 1.12 ile hesaplanabilir:

$$K_d = \frac{C_a}{C_e} \quad (1.12)$$

Burada;

K_d : Dağılım katsayısı

C_a : Adsorbanın birim kştlesinde tutulan adsorbat konsantrasyonu (mg L^{-1})

C_e : Adsorpsiyon sonrası şzeltide kalan adsorbat konsantrasyonu (mg L^{-1})'dir.

ΔH ve ΔS değerleri Denklem 1.13 ve 1.14 yardımıyla hesaplanabilir:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.13)$$

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (1.14)$$

Burada;

ΔG : Gibbs serbest enerji değişimi (kJ mol^{-1})

ΔH : Entalpi değişimi (kJ mol^{-1})

ΔS : Entropi değişimi ($\text{kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T : Mutlak sıcaklık (K)'dir.

$\ln K_d$ ile $1/T$ arasında çizilen grafikten bir doğru elde edilir; doğrunun eğiminden ve kesim noktasından sırasıyla ΔH ve ΔS değerleri bulunabilir.





2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Literatürde aktif karbon ile sulardan diklofenak, siprofloksasin ve sülfametoksazol giderimi konusunda yazılmış çeşitli derleme makaleler bulunmaktadır. Cheric ve ark. (2015) diklofenak maddesinin sularda bulunması, ekotoksikolojisi ve aktif karbon ile adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Mansour ve ark. (2018) sulu çözeltilerden farmasötik gideriminde aktif karbon kullanımını araştırmışlardır. Poorsharbat ve ark. (2020) sulu çözeltilerden aktif karbon ile diklofenak adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Prasannamedha ve Kumar (2020) sularda sülfametoksazol kirliliği ve sulardan sülfametoksazol adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Alessandretti ve ark. (2021) aktif karbon ile atık sulardan diklofenak adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Igwegbe ve ark. (2021) sulardan adsorpsiyon yöntemiyle siprofloksasin giderimini araştırmışlardır. Malakootian ve ark. (2021) su ortamından adsorpsiyon ile siprofloksasin giderimini araştırmışlardır.

Viotti ve ark. (2019) yaptıkları çalışmada sulu çözeltilerden diklofenak gidermek için *Moringa oleifera* baklalarından aktif karbon üretmişlerdir. Aktif karbonun diklofenak adsorpsiyon özelliği pH, başlangıç konsantrasyonu, adsorban dozu, temas süresi ve sıcaklık değişkenlerinin izlendiği kesikli adsorpsiyon deneyleri ile değerlendirilmiş, elde edilen sonuçlar ticari aktif karbon ile kıyaslamıştır. Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin yanı sıra yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon kinetik model uygulamaları da yapılmıştır. Sonuç olarak, analiz edilen koşullar altında elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasiteleri, üretilen aktif karbon ve ticari aktif karbon için sırasıyla 60.805 mg g⁻¹ ve 71.150 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur. *Moringa oleifera* baklalarından elde edilen aktif karbonun sulu çözeltilerden DC'nin giderilmesi için düşük maliyetli ve umut verici bir adsorban olduğu görülmüştür.

Lins ve ark. (2020) tarafından yapılan bu çalışmada MgAl/LDH ile aktiveleştirilmiş karbon kompoziti üzerine diklofenak adsorpsiyonu çalışılmış, LDH partikülleri için destek yapısı olarak sığır kemiği aktif karbonu kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda optimize edilmiş koşullar altında yaklaşık %80 diklofenak giderimi

sağlanmıştır. MgAl/LDH-biyokömür kompozitinin ilk 15 dakikadaki adsorpsiyon kapasitesinin (5.96 mg g^{-1}) ham biyokömüre (2.35 mg g^{-1}) kıyasla daha iyi sonuç verdiği gözlenmiştir. Adsorpsiyon izotermi Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Henry ve Sips izoterm modelleri kullanılarak belirlenmiş, en iyi uyum Redlich-Peterson eşitliğinden elde edilmiştir. Kinetik verileri yalancı birinci ve ikinci derece eşitlikleri ile analiz edilmiş, diklofenak sodyum adsorpsiyonu kinetik verilerinin en iyi yalancı ikinci derece model ile temsil edildiği ifade edilmiştir. Termodinamik çalışmalar adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden meydana gelen ekzotermik bir proses olduğunu ileri sürmüştür.

Lonappan ve ark. (2018) bu çalışmada, diklofenak giderimi için çam ağacı (BC-PW) ve domuz gübresinden (BC-PM) elde ettikleri biyokömürü kullanmışlardır. Domuz gübresinden elde edilen biyokömür, çam ağacından elde edilen biyokömüre kıyasla %99.6 oranı ile daha iyi bir giderim sergilemiştir. BC-PW için adsorpsiyon kinetiği yalancı birinci dereceden modelle, BCPM için ise yalancı ikinci dereceden modelle açıklanmıştır. Her iki adsorban için de adsorpsiyon davranışını açıklayan ana mekanizmanın partikül içi difüzyon olduğu bulunmuştur. Her iki adsorbanın termodinamik davranışı, diklofenak'ın BC-PW üzerinde adsorpsiyonunun endotermik, BC-PM üzerinde adsorpsiyonunun ise ekzotermik olduğunu göstermiştir.

Zhang ve ark. (2020) yaptıkları çalışmada diklofenak giderimi için atık çamur ve yapraktan biyokömür üretmişlerdir. Biyokömür üretim koşulları 200°C 'lik piroliz sıcaklığı, 1:3 çamur/yaprak oranı ve 1 saat piroliz süresi olarak belirlenmiştir. Kesikli adsorpsiyon deneylerinde piroliz sıcaklığı, çamur/yaprak oranı ve piroliz süresi parametrelerinin diklofenak adsorpsiyonu üzerindeki etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, diklofenak'ın geri dönüştürülmüş çamur/yaprak biyokömürü tarafından, 25°C , 10 mg L^{-1} başlangıç konsantrasyonu, 8 mL çözelti hacmi ve 0.005 g biyokömür dozu koşullarında hızlı ve verimli bir şekilde adsorbe edildiğini ortaya koymuştur. 877 mg g^{-1} 'lik maksimum adsorpsiyon kapasitesi ile, diklofenak adsorpsiyon süreci, yalancı ikinci dereceden kinetik ve Temkin izoterm modeli ile iyi bir şekilde tanımlanmıştır.

Luo ve ark. (2019) yaptıkları çalışmada manyetik biyokömür ile sulu çözeltiden diklofenak giderimi incelemişlerdir. Deneysel çalışmalar sonucunda elde ettikleri maksimum adsorpsiyon kapasitesi 361.25 mg g^{-1} 'dır. Adsorpsiyon dengeleri Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri kullanılarak belirlenmiş,

Langmuir eşitliğinin diğerlerinden daha uyumlu olduğu ifade edilmiştir. Kinetik veriler yalancı birinci ve ikinci derece, Elovich ve partikül içi difüzyon modelleri ile analiz edilmiş, diklofenak sodyum adsorpsiyonu kinetik verilerinin en iyi yalancı ikinci derece model ile temsil edildiği ifade edilmiştir. Termodinamik çalışmalar adsorpsiyon prosesinin ekzotermik olduğunu ileri sürmüştür.

Tonucci ve ark. (2015) yaptıkları çalışmada çözeltilerden sülfametoksazol gidermek için üç çeşit aktif karbon kullanmışlardır: PAC-I (çam ağacı), PAC-II (mineral karbon), and PAC-III (hindistan cevizi kabuğu). Deneysel çalışmalar sonucunda PAC-I'in maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 131 mg g^{-1} olduğu ifade edilmiş ve sülfametoksazol gideriminde en iyi adsorban olduğu sonucuna varılmıştır. Langmuir, Freundlich, Temkin ve Sips izoterm modelleri kullanılarak adsorpsiyon denge verileri analiz edilmiş ve sülfametoksazolün PAC-I ile adsorpsiyonunun Langmuir eşitliği ile diğerlerinden daha iyi uyum gösterdiği sonucuna varılmıştır.

Hu ve ark. (2022) küspeden elde ettikleri aktif karbon ile sulu çözeltiden sülfametoksazol giderimini incelemişlerdir. Üretilen aktif karbonun sülfametoksazol giderim kapasitesi SMX başlangıç konsantrasyonu, pH ve sıcaklığa bağlı olarak çalışılmıştır. Aktif karbon ile SMX'in maksimum adsorpsiyon kapasitesi, SMX başlangıç konsantrasyonu 100.0 mg L^{-1} , pH = 3 ve T = 313 K şartlarında 214.8 mg g^{-1} olarak bulunmuştur. Langmuir izotermi ve yalancı ikinci dereceden kinetik modeller, SMX'in aktif karbon üzerindeki adsorpsiyon davranışlarını daha iyi ifade etmiştir. SMX'in aktif karbon ile adsorpsiyonunun endotermik olduğu rapor edilmiştir. SMX'in aktif karbon üzerindeki adsorpsiyon davranışının temel olarak hidrojen bağı, p-p etkileşimleri ve elektrostatik etkileşimle gerçekleştiği sonucuna varılmıştır.

Jaria ve ark. (2021) yaptıkları çalışmada kağıt değirmeni çamurundan (AC-P) ürettikleri ve tiyol grupları ile aktive ettikleri (AC-MPTMS) aktif karbon ile gerçek atık su numunelerinden sülfametoksazolün (SMX) adsorpsiyon ile giderimini sağlamışlardır. Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin yanı sıra yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik model uygulamaları da yapılmıştır. Sonuç olarak, SMX adsorpsiyonu kinetik verilerinin en iyi yalancı ikinci derece model ile temsil edildiği ifade edilmiştir. Her iki adsorbanın termodinamik davranışı, SMX adsorpsiyonunun endotermik olduğunu göstermiştir.

Prasannamedha ve ark. (2021) bu çalışmada şeker kamışı küspesinden hidrotermal karbonizasyon yöntemiyle elde ettikleri biyokömür ile sudan sülfametoksazol giderimini incelemişlerdir. Ürettikleri biyokömürü yapısal morfoloji ve fonksiyonel gruplar açısından karakterize etmişlerdir. Elde ettikleri biyokömür $1099 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ yüzey alana sahip ve mezogözenekli bir yapıdadır. Adsorbanın pH_{pzc} değeri 6.5 olarak hesaplanmıştır. Biyokömürün adsorpsiyon özelliği pH, başlangıç konsantrasyonu, adsorban dozu, temas süresi ve sıcaklık değişkenlerinin izlendiği kesikli adsorpsiyon deneyleri ile değerlendirilmiştir. Adsorpsiyon izotermi Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Rasudshkevich, Redlich-Peterson ve Sips izoterm modelleri kullanılarak belirlenmiş, Freundlich izoterminin diğerlerinden daha uyumlu olduğu ifade edilmiştir. Kinetik datalar yalancı birinci ve ikinci derece, Elovich ve partikül içi difüzyon modelleri ile analiz edilmiş, sülfametoksazol adsorpsiyonu kinetik verilerinin en iyi Elovich model ile temsil edildiği ifade edilmiştir.

Shi ve ark. (2019) yaptıkları çalışmada sakkaroz ve H_3PO_4 kullanarak hidrotermal emdirme yöntemiyle aktif karbon üretmiş ve çözeltilerden sülfametoksazol giderimi yapmışlardır. pH, başlangıç konsantrasyonu, adsorban dozu, temas süresi ve sıcaklık değişkenlerinin sülfametoksazol adsorpsiyonu üzerindeki etkileri, kesikli adsorpsiyon deneyleri ile değerlendirilmiştir. Adsorpsiyon kapasiteleri 900°C ve 500°C 'de üretilen aktif karbonlar için sırasıyla 808.7 mg g^{-1} ve 274.0 mg g^{-1} 'dır. Adsorpsiyon kinetiği yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon modeli eşitlikleri, dengesi ise Langmuir izoterm modeli ile uyumludur. Termodinamik çalışmalar aktif karbon ile sülfametoksazol adsorpsiyon prosesinin spontane ve ekzotermik olduğunu ileri sürmüştür.

Özer ve İmamoğlu (2022) bu çalışmada sulu çözeltilerden siprofloksasin gidermek için balkabağı kabuğundan H_3PO_4 aktivasyonu ile $689.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ yüzey alana sahip bir biyokömür (PPBPA) üretmişlerdir. Biyokömürün adsorpsiyon özelliği pH, başlangıç konsantrasyonu, adsorban dozu ve temas süresi değişkenlerinin izlendiği kesikli adsorpsiyon deneyleri ile değerlendirilmiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceden model, dengesinin ise Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.

Egbedina ve ark. (2021) yaptıkları çalışmada siprofloksasin giderimi için Hindistan cevizi kabuğu ve kaolin kullanarak biyokömür üretmişler (KCB), HCl ve KOH kullanarak aktive ettikleri biyokömürleri de KCB-A ve KCB-B olarak

adlandırmışlardır. KCB, KCB-A ve KCB-B için elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri 71, 140 ve 229 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur. Siprofloksasinin KCB-B ile adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik model, KCB ile adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik model ve KCB-A ile adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon modeli ile daha uyumlu olduğu ifade edilmiştir. KCB, KCB-A ve KCB-B ile siprofloksasin adsorpsiyonunun sırasıyla Temkin, Langmuir ve Brouers–Sotolongo izoterm modelleri ile uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.

Musawi ve ark. (2021) bu çalışmada, demir (III) oksit manyetik nanoparçacıklar ile manyetize edilmiş toz aktif karbonun (PAC@Fe₃O₄-MN) siprofloksasin (CIP) adsorpsiyon performansını kesikli deneyler kullanılarak kapsamlı bir şekilde incelenmişlerdir. Kesikli adsorpsiyon deneylerinde pH, adsorban dozu, çalkalama hızı, temas süresi ve sıcaklık parametrelerinin CIP adsorpsiyonu üzerindeki etkisi çalışılmıştır. Termodinamik çalışmalar, CIP adsorpsiyonunun kendiliğinden ve endotermik olduğunu göstermiştir. Sonuçlar, Langmuir izoterminin ve yalancı ikinci dereceden kinetik modellerin, Fe₃O₄-MN ile CIP adsorpsiyonunu deneysel izotermini ve kinetik verilerini açıklamak için en uygun modeller olduğunu göstermiştir.

Patel ve ark. (2021) bu çalışmada muz kabuğundan elde ettikleri aktif karbon ile sulu çözeltiden siprofloksasin ve asetaminofen giderimi çalışmışlardır. Aktif karbonun siprofloksasin ve asetaminofen giderim kapasitesi piroliz sıcaklığı, parçacık boyutu, adsorban dozu ve başlangıç konsantrasyonu bağlı olarak çalışılmıştır. 450, 550, 650 ve 750 °C’lerde piroliz edilen biyokömürler niteliksel ve niceliksel olarak fizikokimyasal, morfolojik, mineralojik ve elemental analizlerle karakterize edilmiştir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi 750 °C’de hazırlanan biyokömür (BPBC750) ile sağlanmıştır. 750 °C’de hazırlanan biyokömür en büyük sorpsiyonu sağlamıştır. Adsorpsiyon verilerine çeşitli izoterm modelleri, kinetik ve termodinamik denklemler uygulanmıştır. Siprofloksasin ve asetaminofen adsorpsiyonu için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 23.3 ve 57.3 mg g⁻¹ olarak bulunmuş, adsorpsiyon dengesinin Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır. BPBC750 ile siprofloksasin ve asetaminofen adsorpsiyonunun sırasıyla ekzotermik ve endotermik olduğu ileri sürülmüştür.

Koklu ve İmamoğlu (2022) yaptıkları çalışmada, ZnCl₂ ile aktive edilmiş portakal kabuğundan (ACOP) hazırlanan aktif karbon ile sulu çözeltilerden siprofloksasinin (CIP) giderimini araştırmış, elde ettikleri aktif karbonun fizikokimyasal özelliklerinin

çeşitli karakterizasyon çalışmaları ile belirlemişlerdir. ACOP ile CIP adsorpsiyonuna temas süresi, pH, sıcaklık ve ACOP dozunun etkileri kesikli adsorpsiyon deneyleri ile incelenmiştir. ACOP ile CIP adsorpsiyon denge verilerinin hem Langmuir hem de Freundlich izotermi ile uyumlu olduğu ifade edilmiş, maksimum adsorpsiyon kapasitesi Langmuir izotermi kullanılarak 181.8 mg g^{-1} olarak hesaplanmıştır. Yalancı ikinci derece kinetik modelin, CIP'nin ACOP üzerinde adsorpsiyon kinetiğini daha iyi açıkladığı rapor edilmiştir.



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Cihazlar

HS, WS, HSAC ve WSAC'nin partikül boyutunu belirlemek için elektrikli titreşimli elek çalkalayıcı (Retsch model AS200, Retsch Technology GmbH, Haan, Almanya) kullanılmıştır. HSAC ve WSAC ilave edilmiş çalışma çözeltilerini çalkalamak için sıcaklık kontrollü bir orbital çalkalayıcı (KS4000i, IKA®-Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Almanya) kullanılmıştır. Çözeltilerin pH'ı, Schott CG 840 pH metre (Schott AG, Mainz, Almanya) kullanılarak belirlenmiş ve çalışma çözeltileri HCl (0.1 M) ve NaOH (0.1 M) çözeltileri ile istenen pH değerlerine ayarlanmıştır.

CIP, SMX ve DC'nin denge derişimleri sırasıyla 276, 285 ve 276 nm dalga boylarında UV-Spektrofotometre (Shimadzu UV 2600, Shimadzu Corporation, Kyoto, Japonya) kullanılarak ölçülmüştür. HSAC ve WSAC tüp fırında (Protherm PTF 12, Alser Teknik Seramik A.Ş., Ankara, Türkiye) üretilmiştir. HSAC'ın yüzey morfolojisi karakterizasyonu için taramalı elektron mikroskobu ile (SEM, FEI, Quanta FEG 250, ABD) DUBİT (Düzce Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi), Düzce Üniversitesi, Türkiye'de yapılmıştır. Brunauer–Emmett–Teller (BET) yüzey alanı tayini ve lokal-yoğunluklu olmayan fonksiyonel teori (NLDFT) gözenek yapısı analizi, Quantachrome Autosorb-6B (Quantachrome Ins., FL, ABD) ve C, H, N element analizi, Leco CHNS 932 analizörü (Leco Corp., MI, ABD) kullanılarak Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı, Ankara, Türkiye'de gerçekleştirilmiştir. HSAC ve WSAC'nin termogravimetrik analizi (TGA), termal analiz sistemi (Shimadzu, model DTG 60H, Shimadzu Corp., Kyoto, Japonya) ile SARGEM (Sakarya Üniversitesi Merkezi Laboratuvarı)'de yapılmıştır.

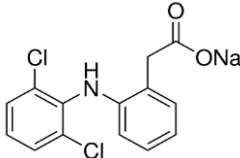
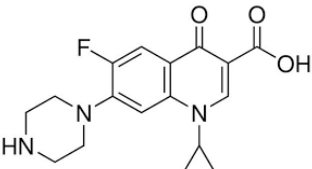
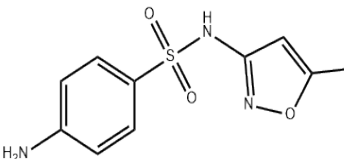
DC, CIP ve SMX'in sulu çözeltilerden eş zamanlı uzaklaştırılması ve gerçek atık su deneylerinde, adsorpsiyon öncesi ve sonrası çözeltilerdeki DC, CIP ve SMX seviyeleri yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC, LC 20AD Prominence, Shimadzu, Japonya) ile C18 kolon (4.6 mm × 250 mm iç çap, 5 µm partikül boyutu, Shimadzu, Japonya) kullanılarak 298 K'da belirlenmiştir. Mobil faz olarak 70/30 (h/h) oranında

asetonitril/amonyum asetat (0.01 M) izokratik elüsyonu yapılmış ve akış hızı 1.0 mL dk⁻¹ olarak ayarlanmıştır. UV diyode array dedektör (SPD-M20A, Shimadzu, Japonya) kullanılarak SMX derişimi 265 nm'de, DC ve CIP derişimleri ise 276 nm'de ölçülmüştür. Kalibrasyon eğrileri 2.5-25 mg L⁻¹ aralığında çizilmiştir. DC, CIP ve SMX'in alıkonma süresi sırasıyla 4.95, 2.24 ve 2.91 dakika olarak belirlenmiştir.

3.2. Kullanılan Kimyasallar

Bu çalışmada kullanılan tüm kimyasallar ve reaktifler analitik saflıktadır. DC ve SMX, Sigma Aldrich, St. Louis, Missouri, ABD'den satın alındı. CIP, Deva Holding A.Ş., İstanbul, Türkiye tarafından sağlanmıştır.

Tablo 3.1. Famasötiklerin moleküler yapı ve bazı fizikokimyasal özellikleri.

Bileşik	Kimyasal yapı	Kimyasal formül	Molekül ağırlığı (g mol ⁻¹)	pK _a
Diklofenak sodyum		C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ NNaO ₂	318,13	4,2
Siprofloksasin		C ₁₇ H ₁₈ FN ₃ O ₃	331,34	pK _{a1} = 5,9 pK _{a2} = 8,9
Sülfametoksazol		C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	253,28	pK _{a1} = 1,6 pK _{a2} = 5,7

Stok DC ve CIP çözeltileri ayrı ayrı 500 mg L⁻¹ derişimlerde, SMX stok çözeltisi ise 200 mg L⁻¹ derişimde hazırlanmıştır. Standart çözeltiler ve çalışma çözeltileri, stok çözeltinin seyreltilmesiyle günlük olarak hazırlanmıştır. Diklofenak sodyum, siprofloksasin ve sülfametoksazol maddelerinin moleküler yapıları ve bazı fizikokimyasal özellikleri Tablo 3.1.'de verilmiştir.

3.3. Aktif Karbonun Hazırlanması

Fındık ve ceviz kabukları deiyonize su ile yıkanmış, gece boyunca 105 °C'de kurutulmuş ve daha sonra çelik bir blender kullanılarak 1000-1500 µm boyutunda öğütülmüştür. Öğütülen fındık kabuklarından 150 g alınıp üzerine 150 mL deiyonize su ve 150 g H₃PO₄ ilave edilmiş ve iyice karıştırılmıştır. Aynı işlem ceviz kabukları için de ayrıca yapılmıştır. Hazırlanan süspansiyonlar su banyosunda 80°C'de 24 saat bekletilmiş ve sonra 105 °C'de 24 saat süreyle kurutulmuştur. Daha sonra tüp fırında azot (N₂) akışı (100 mL dk⁻¹) altında 600°C'de piroliz edilmiştir. Oda sıcaklığına kadar inert atmosferde soğutulduktan sonra elde edilen malzeme, sıcak deiyonize su ile birçok kez yıkanmıştır. Aktif karbonun yapısındaki asit kalıntılarını tamamen nötralleştirmek için gece boyunca %1'lik NaHCO₃ çözeltisinde bekletilmiş ve daha sonra yıkama suyunun pH'ı 7.0 olana kadar deiyonize su ile yıkanmıştır. 105 °C'de 24 saat kurutulduktan sonra elde edilen aktif karbonlar elenmiştir. 250-500 µm aralığındaki aktif karbonlar sonraki deneylerde kullanılmak üzere kahverengi cam şişelerde saklanmıştır (Özer ve ark., 2012; Özer ve İmamoğlu, 2022b).

3.4. Aktif Karbonun Karakterizasyonu

Çalışmada kullanılan aktif karbonların karakterizasyonu çeşitli tekniklerle gerçekleştirilmiştir. Nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon miktarı gibi kısmi analizler ile iyot sayısı tayinleri Uluslararası Amerikan Test ve Materyalleri Topluluğu (ASTM) standartlarına uygun şekilde yapılmıştır. Ayrıca elementel analiz; gözenek boyut yapısını açıklayan Brunauer, Emmett ve Teller (BET) yüzey alanı ve gözeneklilik ölçümü, elektron mikroskop görüntüleri (SEM); yüzey kimyasal yapısını açıklayan FT-IR analizleri, pH-pH_{pzc} ve Boehm titrasyonu gibi analizler de gerçekleştirilmiştir. HSAC ve WSAC'nin yüzey alanları, 77 K'de N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve BET yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Ayrıca HSAC ve WSAC'nin yüzey morfolojisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri kullanılarak araştırılmıştır.

3.4.1. Nem miktarı tayini

Porselen krozelere 150 °C'de 3 saat bekletilerek sabit tartıma getirilmiştir. Krozelere 1 g aktif karbon koyulmuştur. Krozelere 150 °C'de etüvde 3 saat bekletildikten sonra

tartılmış ve nem miktarı tayini aşağıdaki eşitlik kullanılarak (Denklem 3.1) hesaplanmıştır (ASTM, 1999a).

$$\% \text{ Nem} = [(C - D)/(C - B)] \times 100 \quad (3.1)$$

Burada;

B: Boş kroze kütlesi (g),

C: Numune içerikli kroze kütlesi (g),

D: Aktif karbon ve kroze kütlesi (g)'dir.

3.4.2. Kül miktarı tayini

Adsorbanların kül miktarları ASTM (American Society for Testing Materials) standardına göre yapılmıştır (ASTM, 2004). Boş bir porselen kroze kapağı ile birlikte kül fırınında 650 ± 25 °C'de 1 saat bekletilerek sabit tartıma getirilmiştir. Sonrasında 1 g kuru aktif karbon aynı şekilde 0.1 mg hassasiyetle tartılmış, sonrasında porselen krozeyle ilave edilmiş ve kroze 650 ± 25 °C kül fırınında 16 saat bekletilmiştir. Kül fırınında bekletme süresi aktif karbonun cinsine göre değişebileceğinden, kül miktarı belirleme işlemine kül miktarında herhangi bir değişim olmayıncaya dek devam edilmiştir. Numunelerdeki kül miktarı içerikleri aşağıdaki eşitlik kullanılarak (Denklem 3.2) hesaplanmıştır:

$$\text{TK} = [(D - B)/(C - B)] \times 100 \quad (3.2)$$

Burada;

TK: Toplam kül miktarı (%),

B: Boş kroze kütlesi (g),

C: Numune içerikli kroze kütlesi (g),

D : Kül içerikli kroze kütlesi (g)'dir.

3.4.3. Suda çözünabilirlik tayini

Porselen krezeler etüvde 1 saat boyunca 150 °C'de bekletilmiş, ardından oda sıcaklığında soğutulularak 0.1 mg hassasiyette tartılmıştır. Sonrasında 1 g aktif karbon 11 mL su içerisinde kaynatılmış (900 ± 10 sn) ve sonra süzölmüştür. 1 mL filtrat alınarak kroze içerisine ilave edilmiştir. Ardından krezeler su banyosuna yerleştirilerek 1 mL filtrat uçurulmuştur. Krezeler 150 °C etüvde 1 saat kurtulmuş ve

oda sıcaklığında soğutulduktan sonra yeniden tartılmıştır. Suda çözünabilirlik miktarı aşağıdaki eşitlik kullanılarak (Denklem 3.3) hesaplanmıştır (ASTM, 1999c).

$$\% \text{ Suda çözünabilirlik} = (B - A) \times (D) \times 100 / (C) \times (E) \quad (3.3)$$

Burada;

A : Boş kroze kütlesi (g)

B : Son kroze kütlesi (g)

C : Aktif karbon kütlesi (g)

D : Su hacmi (mL)

E : Filtrat miktarı (mL)'dir.

3.4.4. Uçucu madde miktarı tayini

Uçucu madde miktarı tayini için öncelikle kroze ve kapağı kül fırınında 950 °C'de, 30 dak. bekletilmiş ve desikatörde oda sıcaklığına kadar soğutulup, 0.1 mg hassasiyetle tartılmıştır. Ardından krozeye 0.1 mg hassasiyetle tartılan 1 g aktif karbon koyulmuş ve tekrar tartılmıştır. Kroze kapağı kapatıldıktan sonra 950 ± 25 °C'de 7.0 ± 0.2 dk. kül fırınında bekletilmiş, desikatörde soğutulmuş ve ardından tartılmıştır. Uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitlik kullanılarak (Denklem 3.4) hesaplanmıştır (ASTM, 2003):

$$UM = [(C - D) / (C - B)] \times 100 \quad (3.4)$$

Burada;

UM : Uçucu madde miktarı (%)

B : Kapaklı boş kroze kütlesi (g)

C : Kapaklı kroze ve numune kütlesi toplamı (g)

D : Kapaklı kroze ile geride kalan madde kütlesi toplamı (g)'dir.

Aktif karbonların sabit karbon miktarları da uçucu madde ve kül miktarları kullanılarak aşağıdaki eşitlikle (Denklem 3.5) hesaplanmıştır:

$$SK = 100 - (UM + TK) \quad (3.5)$$

Burada;

SK : Sabit karbon miktarı (%),

TK : Toplam kül miktarı (%)'dir.

3.4.5. İyot sayısı tayini

HSAC ve WSAC'nin iyot sayısını belirlemek için %5'lik HCl (10 mL) çözeltisine üç farklı miktarda (0.5, 1 ve 2 g) adsorban eklenmiş ve çözeltiler 30±2 sn kaynatılmıştır. Soğumaya bırakılan bu karışım daha sonra 100 mL 0.1 N iyot çözeltisine ilave edilerek ve 30±1 sn çalkalanmıştır. Ardından çözeltiler süzölmüş ve süzöntülerin tamamı 0.1 N sodyum tiyosülfat ile titre edilmiştir (ASTM, 1999b).

Aktif karbonun adsorplama özelliğini gösteren iyot sayısı, aktif karbonun gramı başına adsorplanan iyot miktarının (mg g^{-1}) hesaplanması ile belirlenir. İyot miktarı Denklem 3.6 ile hesaplanmış ve çözeltide kalan iyodun normalitesi Denklem 3.7 ile hesaplanarak C'ye karşı X/M grafiği çizilmiştir. Grafikten 0,02 N değerinin karşılığı noktadan aktif karbonların iyot sayısı belirlenmiştir.

X/M değeri aşağıdaki eşitlik kullanılarak (Denklem 3.6) hesaplanmıştır:

$$X/M = [A - (D_f) \times (B) \times (S)]/M \quad (3.6)$$

Burada;

X/M : aktif karbonun gramı başına adsorplanan iyot miktarı (mg/g),

A : $N_2.12693$

B : $N_1.126,93$

D_f : Seyreltme faktörü

S : Sodyum tiyosülfat (mL)

M : Aktif karbon miktarı (mL)

N_2 : İyot normalitesi

N_1 : Sodyum tiyosülfat normalitesi'dir.

D_f faktörü aşağıdaki eşitlik kullanılarak (Denklem 3.7) hesaplanabilir;

$$D_f = (I + H)/F \quad (3.7)$$

Burada;

H : %5'lik (mL),

I : İyot (mL),

F : Filtrat hacmi (mL)'dir.

Çözeltide kalan iyot normalitesi (C) aşağıdaki eşitlik kullanılarak (Denklem 3.8) hesaplanabilir;

$$C = (N \times S)/F \quad (3.8)$$

Burada;

N : Sodyum tiyosülfat normalitesi,

S : Sarfiyat,

F : Filtrat (mL)'dir.

3.4.6. pH_{pzc} tayini

pH_{pzc} değerlerini belirlemek için, başlangıç pH değeri 2 ile 12 arasında olan bir seri 0.1 M NaCl çözeltisine 0.1'er g ayrı ayrı HSAC ve WSAC eklenmiştir. NaCl çözeltilerinin pH'sı 0.1 M NaOH veya 0.1 M HNO₃ ile ayarlanmıştır. Sonrasında süspansiyonlar 24 saat süreyle çalkalanmıştır. Daha sonra çözeltilerin denge pH değerleri ölçülerek, denge ve başlangıç pH değerleri (Δ pH) arasındaki farklar hesaplanmıştır. Δ pH değerlerinin başlangıç pH değerlerine karşı çizilmesiyle elde edilen eğrinin x eksenini kestiği nokta pH_{pzc} değeri olarak belirlenmiştir (Liu ve ark., 2011).

3.4.7. Boehm titrasyonu

Boehm titrasyonu, aktif karbonların yüzey fonksiyonel gruplarının belirlenmesine olanak sağlamaktadır. Bu amaçla 0.1 M 50 mL NaOH, NaHCO₃ ve Na₂CO₃ çözeltilerine 1'er g HSAC ve WSAC ilave edilerek 400 rpm karıştırma hızında 24 saat boyunca çalkalanmış, HSAC ve WSAC için laktonik, fenolik ve karboksilik grupların mmol cinsinden miktarları belirlenmiştir. Çalkalama işlemi sonrasında numuneler vakum filtrasyonu kullanılarak bir Erlenmeyer içinde toplanmış ve 20 mL filtrat, 0.1 N HCl ile titre edilmiştir. Laktonik gruplar Na₂CO₃ etkileşimi, karboksilik gruplar NaHCO₃ etkileşimi ve fenolik gruplar ise NaOH etkileşimi ile nicel olarak belirlenmiştir.

Boehm titrasyonu ile yüzey fonksiyonel grupların belirlenmesinde aşağıdaki eşitlik (Denklem 3.9) kullanılmıştır (Sarıcı Özdemir, 2008).

$$YA_{FG} = (N \times (T_k - T) \times 2.5)/M \quad (3.9)$$

Burada;

YAFG : Yüzey asit fonksiyonel gruplar (mmol g^{-1})
N : Titrant (HCl) normalitesi
Tk : Tanık deneyler için titrant sarfiyatı (mL)
T : Farklı çözeltiler için titrant sarfiyatı (mL)
M : Adsorban miktarı (g)'dır.

3.4.8. FT-IR analizleri

10 mg kadar aktif karbon çok ince toz haline getirilerek 50 mg kadar spektroskopik saflıkta KBr ile iyice karıştırılmış ve sonrasında pellet haline getirilmiştir. Aktif karbonların yüzey fonksiyonel grupları 450 cm^{-1} ve 4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında belirlenmiştir.

3.5. Sulu Çözeltiden Adsorpsiyon Çalışmaları

DC, CIP ve SMX'in HSAC ve WSAC ile adsorpsiyon dinamikleri kesikli deneylerle değerlendirilmiştir. Temas süresi, başlangıç konsantrasyonu, adsorban dozu, pH ve sıcaklık gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir.

pH etkisini incelemek için, 50 mL hacimde 50 mg L^{-1} konsantrasyondaki DC, CIP ve SMX çözeltilerinin herbiri 6-10 aralığındaki pH değerlerine ayarlanmış ve ardından çözeltilere 0.01 gr AC eklenerek elde edilen çözelti $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de orbital çalkalayıcı kullanılarak 24 saat çalkalanmıştır. pH ayarlaması için 0.1 M HCl ve NaOH çözeltileri kullanılmıştır.

Temas süresi etkisini araştırmak için 50 mL hacminde 300 mg L^{-1} konsantrasyondaki DC ve CIP, 200 mg L^{-1} konsantrasyondaki SMX çözeltilerine 0.05 g HSAC, 300 mg L^{-1} konsantrasyondaki DC, 400 mg L^{-1} CIP ve 200 mg L^{-1} konsantrasyondaki SMX çözeltilerine 0.05 g WSAC ilave edilmiş ve 5 ile 1880 dakika aralığındaki sürelerde karıştırılmıştır.

Doz etkisini araştırmak için 50 mL hacminde 200 mg L^{-1} konsantrasyondaki DC, CIP ve SMX çözeltilerine 0.025 g ile 0.3 g arasında değişen miktarlarda HSAC, 300 mg L^{-1} konsantrasyondaki DC ve CIP ve 200 mg L^{-1} SMX çözeltilerine 0.025-0.3 g WSAC eklenmiş ve çözeltiler 24 saat çalkalanmıştır.

Sıcaklık etkisini araştırmak için 50 mL 100 mg L⁻¹ DC, CIP ve SMX çözeltilerine 0.05 g HSAC, 100 mg L⁻¹ DC ve SMX, 200 mg L⁻¹ CIP çözeltilerine 0.05 g WSAC eklenerek çözeltiler 25, 35 ve 45 °C 'de 24 saat karıştırılmıştır.

Başlangıç konsantrasyonu etkisini incelemek için, 50 mL hacimde DC ve CIP çözeltileri 25 ila 500 mg L⁻¹, SMX çözeltileri 10 ila 200 mg L⁻¹ arasında değişen çeşitli konsantrasyonlarda hazırlanmış, daha sonra DC ve CIP çözeltilerine 0.05 gr, SMX çözeltilisine 0.02 g HSAC eklenmiştir. 50 mL hacimde DC ve CIP çözeltileri 25 ila 500 mg L⁻¹, SMX çözeltileri 25 ila 250 mg L⁻¹ arasında değişen çeşitli konsantrasyonlarda hazırlanmış, daha sonra DC, CIP ve SMX çözeltilerine 0.05 gr WSAC eklenmiş ve elde edilen çözeltiler 24 saat çalkalanmıştır.

Her bir deney üç tekrarlı olarak gerçekleştirilmiş, ortalamaları alınarak sonuç olarak sunulmuştur. DC ve CIP denge konsantrasyonları 276 nm'de, SMX denge konsantrasyonları 265 nm'de Uv-Vis spektrofotometre ile ölçülmüştür. DC, CIP ve SMX'e ait maksimum dalga boyları, her bir madde için Uv-Vis spektrofotometrede ayrı ayrı spektrum alınarak tespit edilmiştir. Aktif karbonların birim kütleleri başına adsorbe edilen farmasötik miktarları ve adsorpsiyon yüzdeleri, aşağıdaki eşitlikler kullanılarak (Denklem 3.10 ve 3.11) hesaplanmıştır:

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e) \times V}{m} \quad (3.10)$$

$$\text{Ads \%} = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100 \quad (3.11)$$

Burada q_e (mg g⁻¹), birim zamanda AC tarafından adsorbe edilen farmasötik miktarı; C_0 , C_e ve C_t , sırasıyla başlangıç, denge ve t zamanındaki farmasötik konsantrasyon değerleri (mg L⁻¹), V çözelti hacmi (L) ve m ise AC kütlesidir (g) (Imamoglu ve ark., 2015).

Sıcaklık etkisi incelenerek DC, CIP ve SMX'in HSAC ve WSAC ile adsorpsiyonu için termodinamik nicelikler olan ΔH , ΔG ve ΔS değerleri hesaplanmıştır. Adsorpsiyon denge şartlarının belirlenmesi için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları Freundlich ve Langmuir izoterm modellerine uygulanarak yorumlanmıştır. Ayrıca DC, CIP ve SMX'in adsorpsiyon kinetiği yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve tanecik içi difüzyon modellerine uygulanarak incelenmiştir.



4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Karakterizasyon Sonuçları

Fındık kabuğundan (HSAC) ve ceviz kabuğundan (WSAC) H_3PO_4 aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların elementel analiz (C, H, N, O, C/H), yüzey fonksiyonel gruplar, kül ve nem miktarı, uçucu madde, sabit karbon ve suda çözünübilirlik miktarları, iyot sayısı, pH_{pzc} ve BET yüzey alanına ait değerler Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1. HSAC ve WSAC karakterizasyon sonuçları.

Analiz	Koşullar	Sonuçlar	
Elementel Analiz (%)		HSAC	WSAC
C		81,1	71,6
H		1,6	1,6
N		1,1	1,1
O*		16,2	25,8
C/H		4,2	3,7
Yüzey Fonksiyonel Gruplar (mmol g ⁻¹)			
Karboksil		0,19	0,34
Fenolik		0,51	0,66
Laktonik		0,22	0,22
Toplam asidik gruplar		0,92	1,21
Kısmi analiz (%)			
Nem	150° C, 3 s	6,4	10,4
Kül	650 ± 25° C, 6 sn	13,5	11,9
Uçucu madde	950 ± 25° C, 7 dk	10,9	17,8
Sabit karbon*		75,6	70,3
Suda çözünübilirlik		1,53	1,42
İyot sayısı (mg g ⁻¹)		588,8	602,7
pH_{pzc}		4,24	4,26
BET yüzey alanı (m ² g ⁻¹)		1173	1428

* Farktan hesaplanmıştır.

4.1.1. Nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon miktarı sonuçları

HSAC ve WSAC’nin kül içerikleri sırasıyla %13.5 ve %11.9 olarak belirlenmiştir. AC’lerin yüksek kül içeriği gözeneklerin tıkanmasına neden olarak yüzey alanında azalmaya neden olabilir (Schröder ve ark., 2007). Ayrıca yüksek kül içeriği, yüksek konsantrasyonlu aktive edici ajan ile fındık ve ceviz kabuğunun inorganik içeriğinden

kaynaklanabilir. Rodriguez-Mirasol ve ark. (1993), yüksek kül içeriğinin, aktif karbon ürünlerinin yüzey alanı ve gözenekliliğini etkili bir şekilde azalttığını ve düşük kül seviyesine sahip aktif karbonların daha iyi adsorpsiyon kapasitesi gösterdiğini ifade etmiştir.

HSAC ve WSAC'nin nem içeriği sırasıyla %6.4 ve %10.4 olarak bulunmuştur. Fındık kabuğundan (Koby, 2004), domuz gübresinden (Lonappan ve ark., 2016) ve balkabağından (Bal ve ark., 2021) elde edilen aktif karbonların nem içerikleri sırasıyla %7.84 %7.7 ve %8 olarak literatürde rapor edilmiştir.

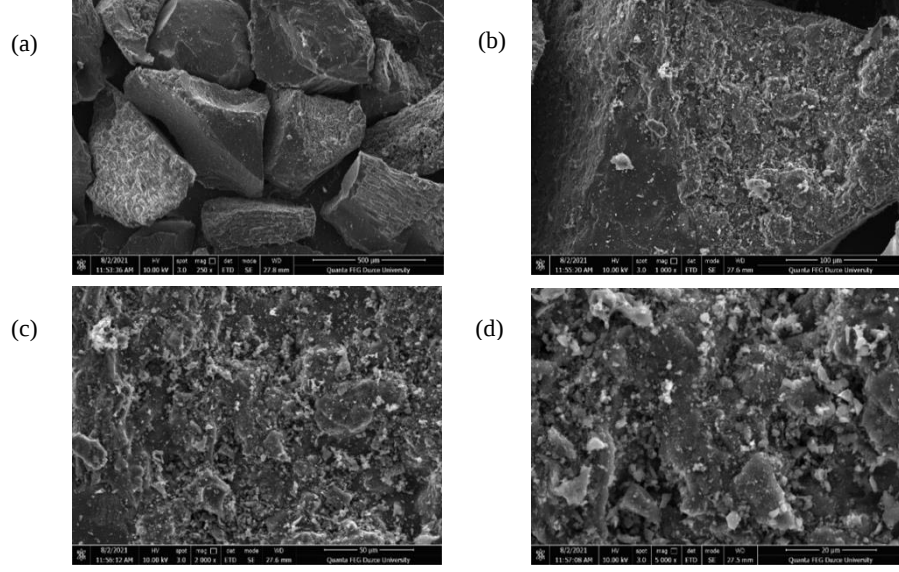
HSAC ve WSAC'nin uçucu madde miktarları sırasıyla %10.9 ve %17.8 olarak belirlenmiştir. Piroliz sıcaklıkları arttığında buna bağlı olarak uçucu bileşiklerin salınımının da arttığı ve bu durumun da daha az karbon üretimine neden olduğu bildirilmiştir (Yakout ve Deen; 2016). Aktivatör konsantrasyonu arttıkça, uçucu maddelerin miktarı azalmaktadır. Ayrıca düşük uçucu madde, düşük nem ve düşük kül içeriğinin, aktif karbonun üstün kalitesinin artmasına katkıda bulunduğu literatürde rapor edilmiştir (Brewer, 2012). Kolodyńska ve ark. (2012) inek gübresinden elde ettikleri aktif karbonun uçucu madde içeriğini %11.67, Bal ve ark. (2021) balkabağından elde ettikleri aktif karbonun uçucu madde içeriğini %52.8 olarak bildirmişlerdir.

4.1.2. Elementel analiz sonuçları

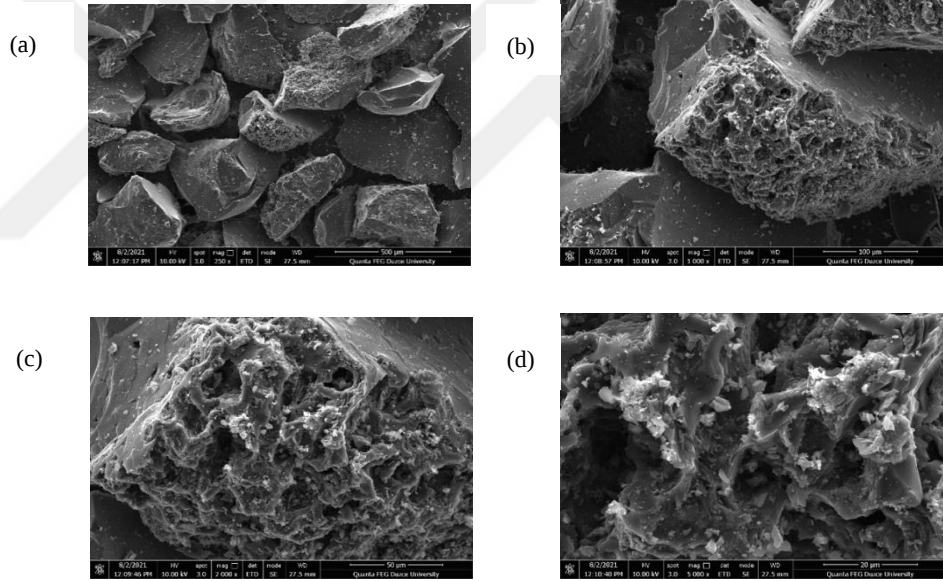
Elementel analiz sonuçlarına göre HSAC'nin C, H, N ve O içerikleri sırasıyla %81.1, %1.6, %1.1 ve %16.2 olarak belirlenirken, WSAC'nin C, H, N ve O içerikleri sırasıyla %71.6, %1.6, %1.1 ve %25.8 olarak belirlenmiştir. Kabak kabuğu biyokömürünün %63 C (Bal ve ark., 2021), aktifleştirilmiş fındık kabuğunun %51.4 C ve badem kabuğundan elde edilen aktif karbonun %49.0 C içerdiği bildirilmiştir (Soleimani ve Kaghazchi, 2007). Bu çalışmada üretilen aktif karbonların yüksek oranda C içerdiği söylenebilir.

4.1.3. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizi sonuçları

HSAC ve WSAC'nin yüzey morfolojisi SEM incelemesi ile belirlenmiştir. HSAC ve WSAC için SEM görüntüleri 250, 1000, 2000 ve 5000 büyütme oranları ile belirlenmiş ve elde edilen yüzey görüntüleri sırasıyla Şekil 4.1. ve Şekil 4.2.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. HSAC'nin farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri ((a) 250, (b) 1000, (c) 2000 ve (d) 5000).

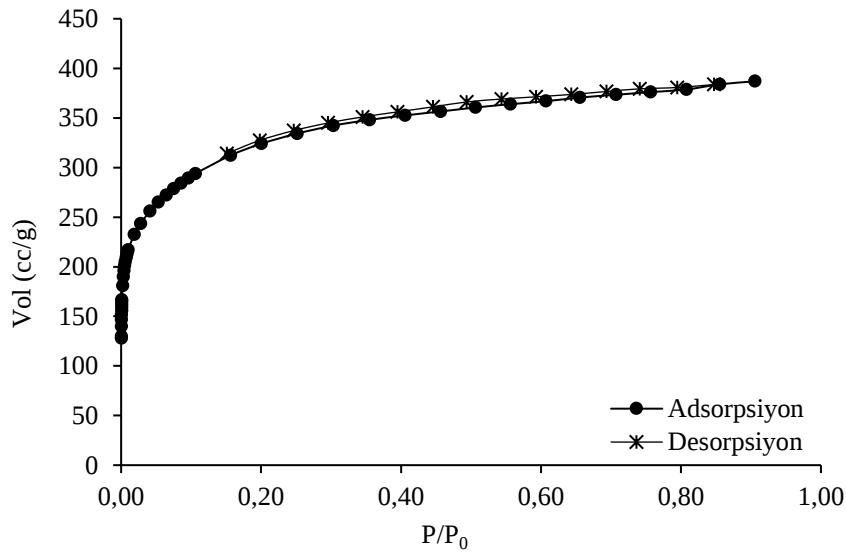


Şekil 4.2. WSAC'nin farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri ((a) 250, (b) 1000, (c) 2000 ve (d) 5000).

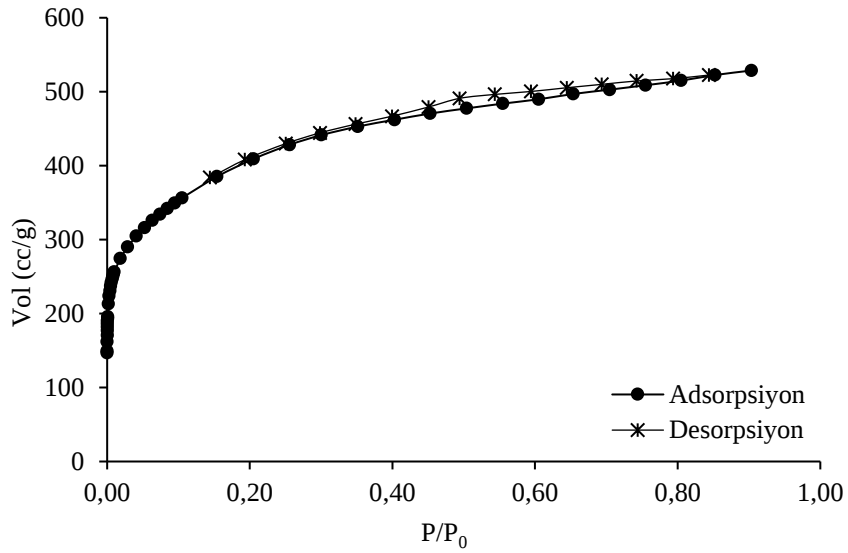
Elde edilen görüntülerden, HSAC ve WSAC yüzeyinde rastgele dağılmış çeşitli boyut ve şekillerde çok sayıda düzensiz çukur olduğu görülmektedir (Fan ve ark., 2016). WSAC'nin yüzeyinde gözlenen çukurların HSAC yüzeyinde gözlenen çukurlara kıyasla daha belirgin olduğu gözlenmiştir. Tablo 4.1.'deki BET yüzey alanı değerine bakıldığında da WSAC'nin HSAC'den daha yüksek yüzey alana sahip olduğu görülmektedir.

4.1.4. BET yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımları

Aktif karbonun BET yüzey alanı, toplam gözenek hacmi, ortalama gözenek hacmi ve gözenek boyutu dağılımı, aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi hakkında önemli bilgiler sağlayan kritik ölçümlerdir. Çok noktalı BET analizine göre HSAC ve WSAC'nin yüzey alanları sırasıyla $1173 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ve $1428 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Şeftali çekirdeğinden elde edilen aktif karbonun yüzey alanı $1387.30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Kobya, 2005), fındık kabuğundan elde edilen aktif karbonun yüzey alanı ise $980.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ olarak belirlenmiştir (Özer ve İmamoğlu; 2017). NLDFT metodu ile sağlanan kümülatif yüzey alanlar HSAC ve WSAC için sırasıyla $1137 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ve $1372 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ olarak belirlenmiştir.

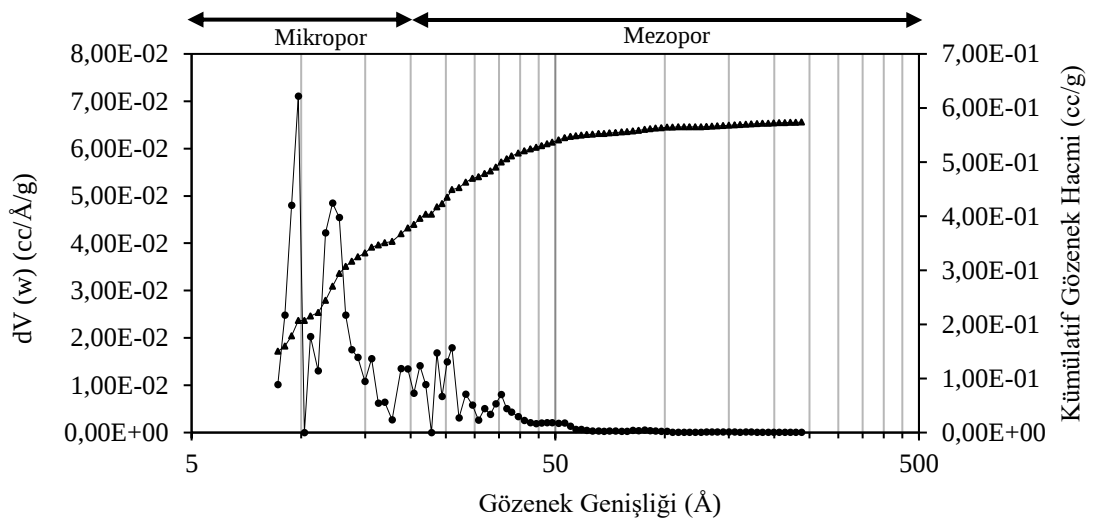


Şekil 4.3. HSAC'nin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri.

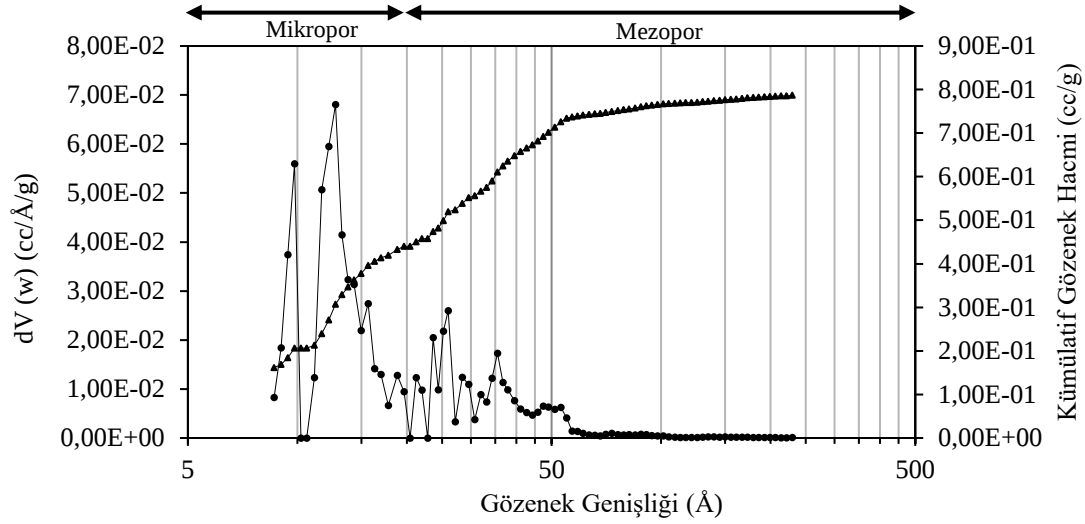


Şekil 4.4. WSAC'nin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.

HSAC ve WSAC'nin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Şekil 4.3. ve Şekil 4.4'te gösterilmiştir. IUPAC sınıflamasına göre üretilen izoterm, I(b) ve H4 tiplerinde histerezis sergilemiştir (Thommes ve ark., 2015). Tip I izoterm, çok küçük dış yüzeylere sahip mikro gözenekli katılarda bulunur. Tip I(b) izotermi, daha geniş mikro gözenekler yanında dar mezo gözeneklerin (< ~ 2.5 nm) de dahil olduğu daha geniş bir gözenek boyutu dağılımı aralığına sahip malzemeler için tanımlanmıştır. H4 tipi histerezis, mikro mezo gözenekli karbonlarda sıklıkla rapor edilmiştir (Thommes ve ark., 2015). HSAC ve WSAC izotermi, mikro gözenek dolumunun düşük P/P₀'da gerçekleştiği tip I izotermine uygun olduğu söylenebilir.



Şekil 4.5. HSAC'nin gözenek boyut dağılımı.



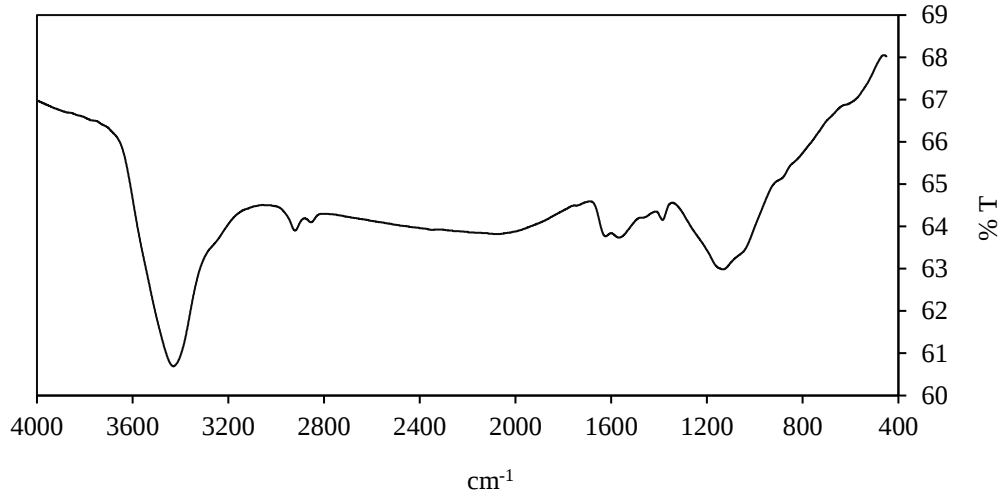
Şekil 4.6. WSAC'nin gözenek boyut dağılımı.

HSAC gözenek boyutu dağılım eğrisine göre (Şekil 4.5.), gözenek boyutunun 8.7 ile 238 Å, WSAC gözenek boyutu dağılım eğrisine göre (Şekil 4.6.), gözenek boyutunun 8.6 ile 229 Å arasında değiştiği görülmektedir. Gözenek boyutu dağılım grafikleri, HSAC ve WSAC'nin küçük bir gözenek boyutu dağılımına sahip olduğunu göstermiştir.

4.1.5. FT-IR analizleri

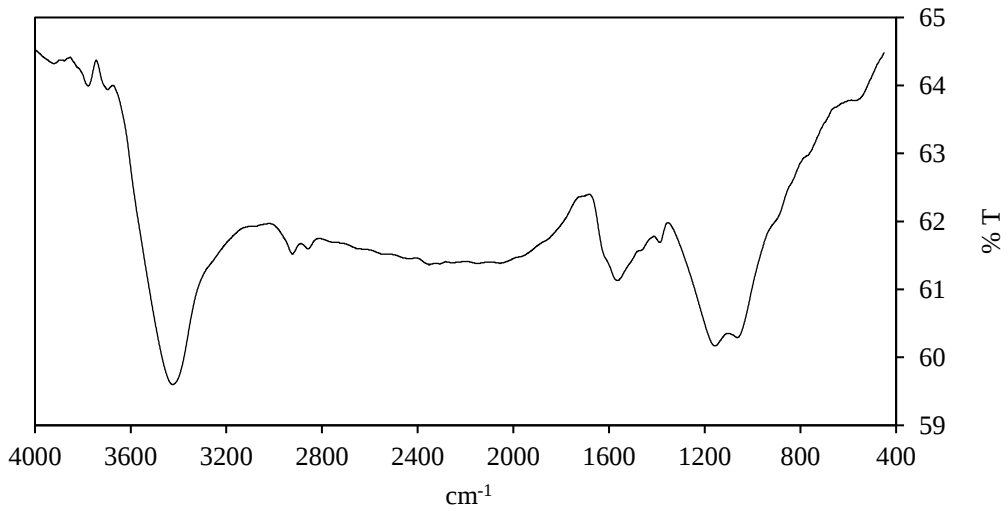
FT-IR analizi, HSAC ve WSAC yüzeyinde bulunan çeşitli ayırt edici fonksiyonel grupların varlığını belirlemek amacıyla kullanılmış ve HSAC için elde edilen FT-IR spektrumları Şekil 4.7.'de, WSAC için elde edilen FT-IR spektrumları Şekil 4.8.'de gösterilmiştir.

HSAC'nin FT-IR spektrumunda 3427 cm^{-1} 'de gözlenen pik, fenolik alkolik ve asidik fonksiyonel grupların O-H gerilme titreşimi, 2923 ve 2850 cm^{-1} 'de gözlenen pikler ise alkil gruplarının C-H gerilme titreşimi olarak yorumlanmıştır (Kumar ve ark., 2013). 1623 cm^{-1} 'de görünen pik, lignin yapısındaki aromatik C=C gerilme titreşimine bağlanabilir (Esteves ve ark., 2013). 1566 cm^{-1} 'de gözlenen pik, C-O gerilmesine; 1387 cm^{-1} 'deki pik, aromatik C-C fonksiyonel grubuna ve/veya C-H asimetrik deformasyona karşılık gelebilir (Saleh ve ark., 2016). 1125 cm^{-1} 'de gözlenen pikin, birincil alkollerdeki C-O gerilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Lv ve ark., 2015).



Şekil 4.7. HSAC'nin FT-IR spektrumu.

WSAC'nin FT-IR spektrumunda 3424 cm^{-1} 'de gözlenen pik, fenolik alkolik ve asidik fonksiyonel grupların O-H gerilme titreşimi olarak yorumlanmıştır. 2924 cm^{-1} 'de gözlenen pik, alkil gruplarının C-H gerilme titreşimine (Kumar ve ark., 2013) ve lignin yapısındaki aromatik C=C gerilmesine bağlanabilir (Esteves ve ark., 2013). 1565 cm^{-1} 'de gözlenen pik, C-O gerilmesine, 1388 cm^{-1} 'deki pik, aromatik C-C fonksiyonel grubuna ve/veya C-H asimetrik deformasyonuna karşılık gelebilir (Saleh ve ark., 2016). 1158 ve 1064 cm^{-1} 'deki piklerin, primer alkollerin yapısındaki C-O gerilmesi nedeniyle olabileceği düşünülmektedir (Lv ve ark., 2015).

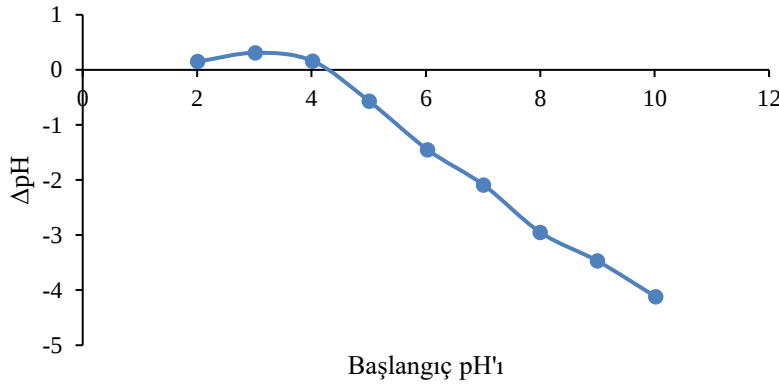


Şekil 4.8. WSAC'nin FT-IR spektrumu.

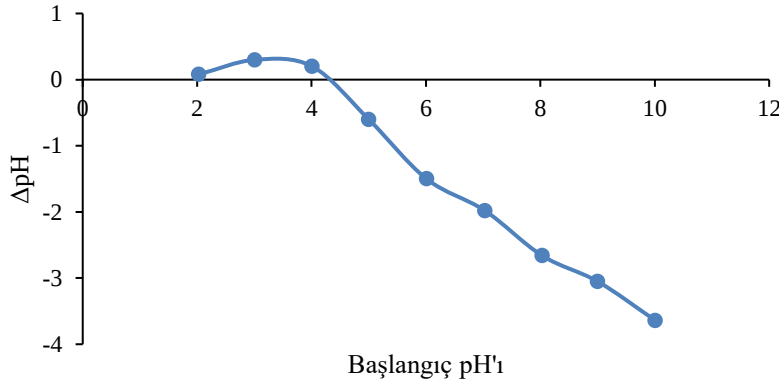
4.1.6. pH_{pzc} tayini

pH_{pzc} , adsorbanın net yüzey yükünün sıfır olduğu noktadaki pH değerini ifade etmektedir. HSAC için pH_{pzc} grafiği Şekil 4.9.'da, WSAC için pH_{pzc} grafiği Şekil

4.10.'da verilmiştir. HSAC ve WSAC için pH_{pzc} değerleri sırasıyla 4.24 ve 4.26 olarak belirlenmiştir. Bu durum HSAC'nin pH 4.24'te nötr, $pH < 4.24$ 'te katyonik ve $pH > 4.24$ 'te anyonik; WSAC'nin pH 4.26'da nötr, $pH < 4.26$ 'da katyonik ve $pH > 4.26$ 'da anyonik özellik taşıdığını göstermektedir. pH_{pzc} değeri belirlenerek, adsorpsiyon çalışmalarının hangi pH değerlerinde gerçekleştirileceğine karar verilebilir. Baccar ve ark. (2012) aktif karbonun pH_{pzc} değerinin, yüzey fonksiyonel gruplarının kimyasal ve elektrokinetik özelliklerinin göstergesi olduğunu belirtmiştir.



Şekil 4.9. HSAC için pH_{pzc} grafiği.



Şekil 4.10. WSAC için pH_{pzc} grafiği.

4.1.7. Boehm titrasyonu

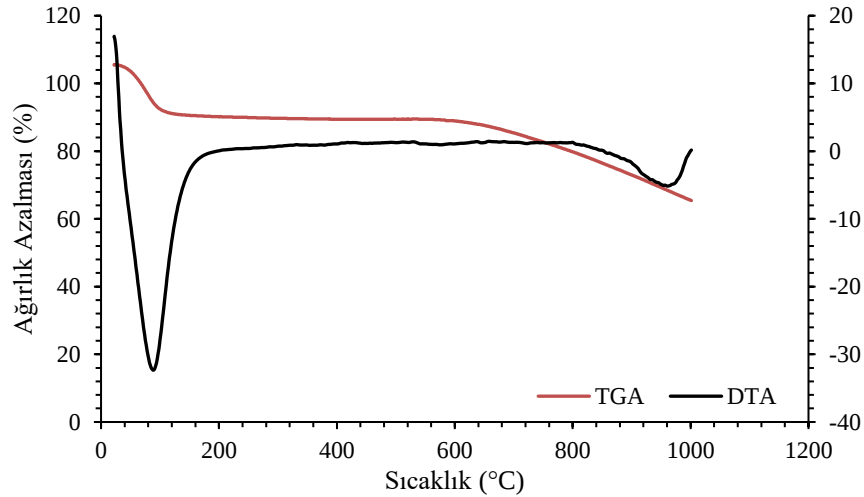
Boehm titrasyonları sonuçlarına göre karboksilik, fenolik, laktonik ve toplam gruplar sırasıyla HSAC için 0.19, 0.51, 0.22, ve 0.92 $mmol\ g^{-1}$, WSAC için 0.34, 0.66, 0.22, 1.21 $mmol\ g^{-1}$ olarak belirlenmiştir. WSAC'nin HSAC'ye göre karboksilik, fenolik ve toplam asidik gruplar açısından daha zengin bir adsorban olduğu görülmektedir.

4.1.8. İyot sayısı tayini

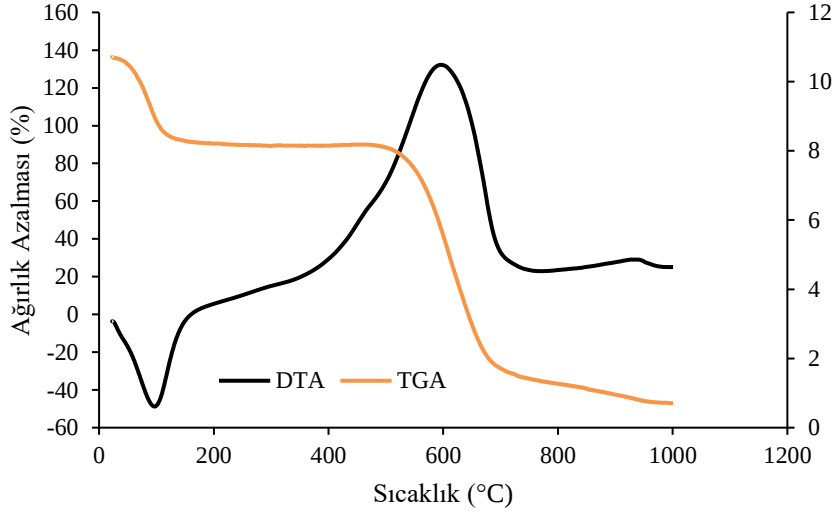
İyot sayısı bir aktif karbonun mikrogözenek miktarı hakkında bilgi verir. Ayrıca aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin bir göstergesi olarak kabul edilmektedir. Yüzey alanı ve aktif grupların artmasıyla beraber iyot adsorpsiyonunu artmaktadır. Ancak iyot sayısı toplam yüzey alanı değil, mikrogözenek alanı hakkında bilgi vermektedir (Baccar ve ark., 2009). İyot sayıları HSAC ve WSAC için sırasıyla 588.8 mg g⁻¹ ve 602.7 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur. Sonuçlar incelendiğinde her iki adsorban için de yüzey alanı ve aktif grupların artışı ile birlikte iyot adsorpsiyonunun arttığı görülmektedir (Gündoğdu, 2010).

4.1.9. Termogravimetrik analiz

HSAC ve WSAC'nin termogravimetrik analizi (TGA) sırasıyla Şekil 4.11. ve Şekil 4.12.'de verilmiştir. 100 °C civarındaki ilk ağırlık kaybı, su, hidrokarbonlar ve uçucu maddeler gibi fiziksel olarak adsorbe edilen malzemelerin termodesorpsiyonundan kaynaklanabilir. 600 °C'ye kadar önemli bir ağırlık kaybı gözlemlenmemiştir. 600 °C - 1000 °C arasındaki ikinci kayıp kademeli bir ağırlık kaybıdır ve oksidasyon sırasında oluşan yüzey oksijen gruplarından CO₂ ve CO formundaki karbon kaybına bağlı olabilir. DTA eğrisinde gösterildiği gibi, 91.2 °C ve 966.4 °C'de, işlemin endotermik bir işlem olduğunu gösteren negatif bir pik gözlemlenmiştir (Tiegam ve ark., 2021).



Şekil 4.11. HSAC'nin TGA ve DTA eğrisi.



Şekil 4.12. WSAC'nin TGA ve DTA eğrisi.

4.2. Adsorpsiyon Çalışması Sonuçları

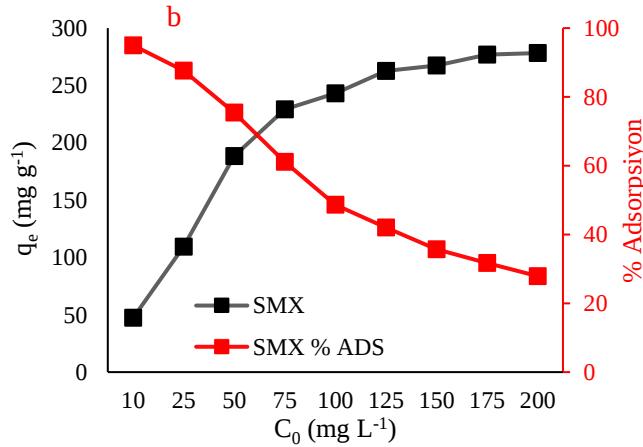
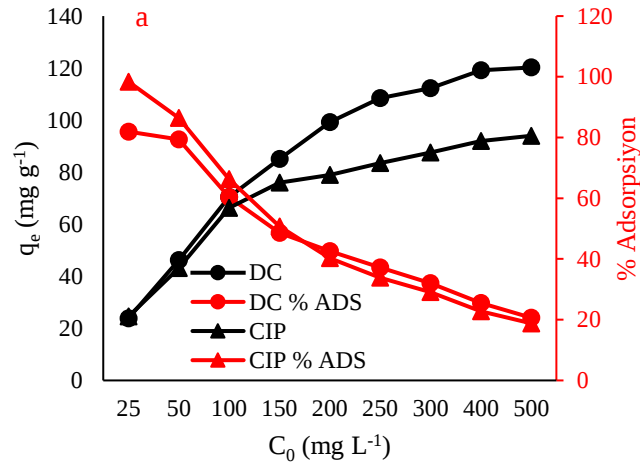
DC, CIP ve SMX'in HSAC ve WSAC ile adsorpsiyon dinamikleri kesikli deneylerle değerlendirilmiştir. Başlangıç konsantrasyonu, pH, temas süresi, adsorban dozu ve sıcaklık parametrelerinin etkileri araştırılmıştır. Adsorpsiyon dengesi, kinetiği ve termodinamiği incelenmiştir. Adsorpsiyon kinetiği, yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve tanecik içi difüzyon kinetik modelleri ile incelenmiş, adsorpsiyon dengesi Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri ile analiz edilmiştir. Termodinamik uygulamalar araştırılarak değerlendirilmiştir.

4.2.1. HSAC ile DC, CIP ve SMX adsorpsiyonunda başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Başlangıç konsantrasyonlarının adsorpsiyon üzerindeki etkisini incelemek için, 50 mL hacimde DC ve CIP çözeltileri 25 ile 500 mg L⁻¹, SMX çözeltileri 10 ile 200 mg L⁻¹ arasında değişen çeşitli konsantrasyonlarda hazırlanmış, daha sonra DC ve CIP çözeltilerine 0.05 gr, SMX çözeltisine 0.02 g HSAC eklenmiş ve elde edilen çözeltiler 25 °C'de 24 saat çalkalanmıştır. Çözeltide kalan ilaç aktif maddelerinin derişimleri ölçülmüş, birim HSAC başına adsorplanan madde miktarları ile adsorpsiyon yüzdeleri hesaplanmış ve Tablo 4.2.'de verilmiştir.

Tablo 4.2. Sulu çözeltiden DC, CIP ve SMX'in HSAC ile adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi.

DC			CIP			SMX		
C_0 (mg L ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	% Ads	C_0 (mg L ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	% Ads	C_0 (mg L ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	% Ads
25	23,9	95,6	25	24,6	98,4	10	47,3	95
50	46,3	92,6	50	43,2	86,4	25	109,5	87,6
100	70,4	70,4	100	66,3	66,3	50	188,5	75,4
150	85,1	56,7	150	76,0	50,7	75	229,0	61,1
200	99,3	49,7	200	79,0	40,3	100	243,0	48,6
250	108,5	43,4	250	83,5	33,8	125	262,8	42
300	112,3	37,4	300	87,5	29,1	150	267,5	35,7
400	119,1	29,8	400	92,0	22,8	175	276,8	31,7
500	120,3	24,1	500	94,0	18,8	200	278,3	27,9



Şekil 4.13. Sulu çözeltiden (a) DC, CIP ve (b) SMX'in HSAC ile adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi.

DC, CIP ve SMX'in başlangıç konsantrasyonlarının HSAC ile adsorpsiyonlarına etkisi Şekil 4.13.(a) ve Şekil 4.13.(b)'de gösterilmektedir. HSAC üzerine adsorbe edilen DC, CIP ve SMX miktarı, artan başlangıç konsantrasyonları ile artmıştır. DC ve CIP için 400 mg L⁻¹, SMX için 175 mg L⁻¹ başlangıç konsantrasyonlarına kadar hızlı artışlar

gözlenmişken, bu başlangıç derişimlerinden sonra daha yavaş artışlar olmuştur. DC, CIP ve SMX'in düşük başlangıç konsantrasyonlarında, aktif karbon yüzeyinde adsorpsiyon bölgeleri vardır; dolayısıyla artan DC, CIP ve SMX konsantrasyonları, HSAC'nin gramı başına adsorbe edilen miktarlarda artışlara neden olmuştur. Ancak, HSAC yüzeyindeki adsorpsiyon bölgeleri tamamen yüklendiğinde, adsorpsiyon için daha fazla uygun bölge kalmamıştır (Ozer ve Imamoglu, 2017; Usanmaz ve ark., 2021). DC, CIP ve SMX'in başlangıç konsantrasyonları arttıkça DC, CIP ve SMX'in HSAC üzerinde adsorpsiyon yüzdelерinin azaldığı gözlemlenmiştir.

4.2.2. HSAC ile DC, CIP ve SMX adsorpsiyonunda başlangıç pH'sının etkisi

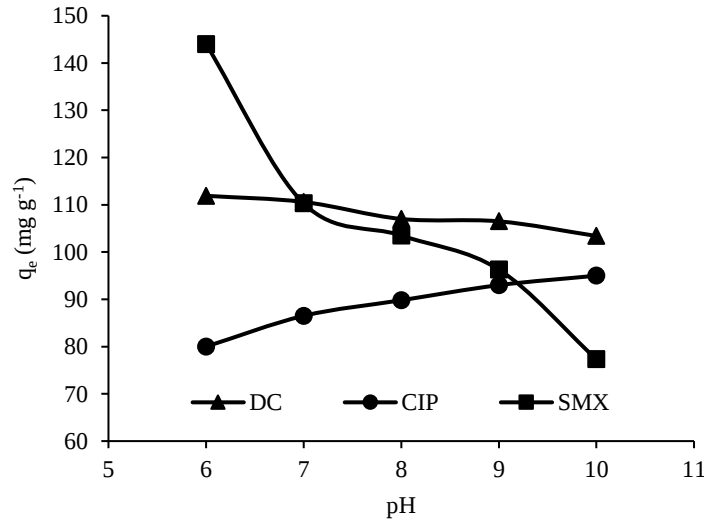
Çözeltinin pH'ı, adsorbanın yüzey özelliklerinin iyonizasyon derecesi ve adsorbanın yüzey yükü üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğundan, adsorpsiyon performansı üzerindeki etkisi açısından kritik öneme sahiptir. Ek olarak farmasötiklerin pK_a değeri, adsorban yüzey fonksiyonel grupları ile farmasötikler arasındaki etkileşim için çok önemlidir. pH'ın DC, CIP ve SMX'in adsorpsiyonuna etkisini incelemek için, 50 mL hacimde 50 mg L^{-1} konsantrasyondaki DC, CIP ve SMX çözeltilerinin herbiri 6-10 aralığındaki pH değerlerine ayarlanmış ve ardından çözeltilere 0.01 gr HSAC eklenerek elde edilen süspansiyon orbital çalkalayıcı kullanılarak 24 saat çalkalanmıştır. Tablo 4.3 farklı pH değerleri altında HSAC'nin DC, CIP ve SMX adsorpsiyon kapasitelerini göstermektedir.

Tablo 4.3. Sulu çözeltiden DC, CIP ve SMX'in HSAC ile adsorpsiyonuna başlangıç pH'ının etkisi.

pH	$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$		
	DC	CIP	SMX
6	111,9	80,0	144,0
7	110,6	86,5	110,3
8	107,0	89,8	103,5
9	106,5	93,0	96,3
10	103,4	95,0	77,3

DeneySEL bulgular Şekil 4.14.'te verilmiştir. SMX adsorpsiyonu pH değışiminden yüksek oranda etkilenirken, DC ve CIP adsorpsiyonu daha az etkilenmiştir. HSAC üzerine DC adsorpsiyonunda, pH'ın 6.0'dan 10.0'a yükselmesiyle hafif bir azalma gözlenmiştir. Bu davranış, HSAC'nin artan negatif yüzey yükünden ve DC moleküllerinin pH artışına bağlı deprotonasyonundan kaynaklanıyor olabilir (Bhadra

ve ark., 2016; Pamphile ve ark., 2019). HSAC ile SMX adsorpsiyonu, pH'ın 6.0'dan 7.0'a yükselmesiyle birlikte keskin bir şekilde azalmış ve bu azalma pH 10.0'a kadar devam etmiştir. SMX adsorpsiyonunda gözlenen bu azalma, HSAC yüzeyi ile SMX arasındaki elektrostatik çekimin azalmasına bağlı olabilir (Pamphile ve ark., 2019). HSAC üzerine adsorbe olan CIP miktarı, pH'ın 6.0'dan 10.0'a yükselmesiyle yavaş yavaş artmıştır. CIP, iki pK_a değerine sahip ($pK_{a1}= 6.1$; $pK_{a2}= 8.7$) zwitteriyonik bir bileşik olduğundan, karboksilik gruptaki deprotonasyon nedeniyle $pH < 6.1$ 'de katyonik, $pH > 8.7$ 'de anyonik bir form sergilemektedir. Artan pH ile birlikte, kısmi pozitif formun zwitteriyonik forma dönüşmesi, azalan rekabet ve artan elektrostatik çekim nedeniyle CIP'nin adsorpsiyon kapasitesi artmıştır (Kong ve ark., 2020). pH etkisi dışındaki tüm deneylerde DC, CIP ve SMX çözeltileri orijinal pH değerlerinde hazırlanarak kullanılmıştır.



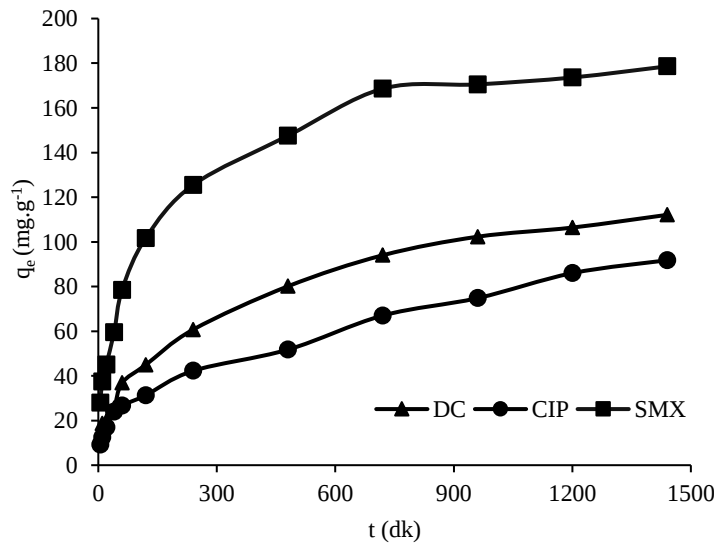
Şekil 4.14. Sulu çözeltilerden DC, CIP ve SMX'in HSAC ile adsorpsiyonuna başlangıç pH'ının etkisi.

4.2.3. HSAC ile DC, CIP ve SMX adsorpsiyonunda temas süresi etkisi

Temas süresinin etkisini araştırmak için 50 mL hacminde 300 mg L^{-1} konsantrasyondaki DC ve CIP, 200 mg L^{-1} konsantrasyondaki SMX çözeltilerine 0.05 g HSAC ilave edilmiş ve 5 ile 1440 dakika aralığındaki sürelerde karıştırılmıştır. Çözeltide kalan DC, CIP ve SMX konsantrasyonları ölçülmüş, hesaplanan q_e değerleri Tablo 4.4 'te gösterilmiştir.

Tablo 4.4. Sulu çözeltiden DC, CIP ve SMX'in HSAC ile adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi.

Süre (dk)	DC		CIP		SMX	
	q_e (mg g ⁻¹)	% Ads	q_e (mg g ⁻¹)	% Ads	q_e (mg g ⁻¹)	% Ads
5	12,9	6,5	9,3	4,6	28,0	14,0
10	18,6	9,3	12,5	6,3	37,5	18,8
20	19,8	9,9	17,0	8,5	45,0	22,5
40	25,5	12,8	24,0	12,0	59,5	29,8
60	36,8	18,4	26,8	13,4	78,5	39,3
120	44,9	22,5	31,3	15,6	101,7	50,9
240	60,7	30,4	42,3	21,1	125,5	62,9
480	80,1	40,1	51,8	25,9	147,5	73,8
720	94	47,0	67,0	33,5	168,6	84,4
960	102,3	51,2	74,8	37,4	170,5	85,3
1200	106,4	53,2	86,0	43,0	173,6	86,9
1440	112,1	57,0	91,8	45,9	178,6	89,4



Şekil 4.15. Sulu çözeltiden DC, CIP ve SMX'in HSAC ile adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi.

Temas süresine bağlı olarak bir gram HSAC başına adsorbe edilen DC, CIP ve SMX miktarındaki değişimler Şekil 4.15.'te gösterilmiştir. Sonuçlarda görülebileceği üzere 24 saatlik temas süresi sonunda, HSAC'nin gramı başına adsorplanan miktarlar DC için 12.9 mg'dan 112.1 mg'a; CIP için 9.3 mg'dan 91.8 mg'a; SMX için 28 mg'dan 178.6 mg'a çıkmıştır. Sonraki 4 saatte çok küçük bir artış gözlenmiş, dolayısıyla denge süresi 1440 dk olarak belirlenmiştir. DC, CIP ve SMX'in adsorpsiyonu ilk başta hızlı gerçekleştiği, ancak 600 dakika sonra yavaşladığı gözlenmiştir. Bunun sebebi, başlangıçta boş ve kolay erişilebilir olan adsorpsiyon bölgelerinin daha sonra DC, CIP ve SMX tarafından yüklenmiş olması ve bu nedenle HSAC'nin iç gözeneklerinde

adsorpsiyonun devam etmesi ve iç gözeneklere ulaşması için daha uzun süre gerektirmesi olabilir (Saravanane ve ark., 2002).

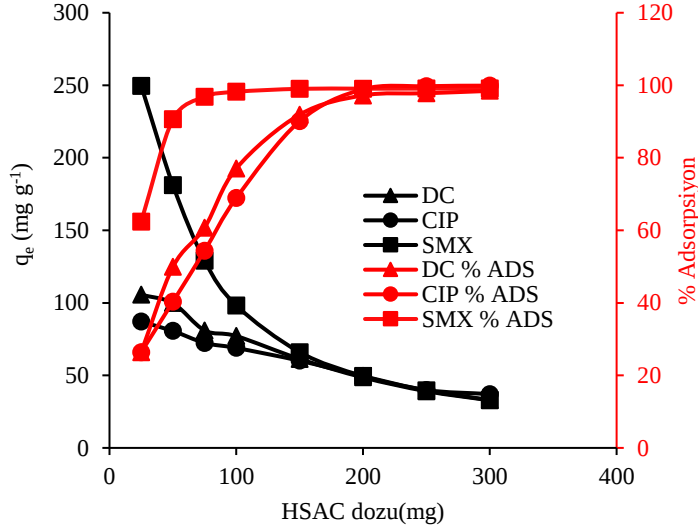
4.2.4. HSAC ile DC, CIP ve SMX adsorpsiyonunda HSAC dozu etkisi

Doz etkisini araştırmak için 50 mL hacimde 200 mg L⁻¹ konsantrasyondaki DC, CIP ve SMX çözeltilerine 0.025 ile 0.3 g arasında değişen miktarlarda HSAC eklenmiş, çözeltiler 24 saat çalkalanmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.5. ve Şekil 4.11.'de gösterilmiştir.

Tablo 4.5. Sulu çözeltilerden DC, CIP ve SMX'in HSAC ile adsorpsiyonuna HSAC dozunun etkisi.

Doz (mg)	DC		CIP		SMX	
	q _e (mg g ⁻¹)	% Ads	q _e (mg g ⁻¹)	% Ads	q _e (mg g ⁻¹)	% Ads
25	105,6	26,4	87,0	26,4	249,6	62,4
50	99,8	49,9	80,6	40,3	181,2	90,6
75	81,0	60,8	72,4	54,4	129,1	96,8
100	77,1	77,1	68,9	68,9	98,2	98,2
150	61,3	91,9	60,1	90,1	66,0	99,0
200	48,6	97,2	49,5	98,9	49,5	99,1
250	39,1	97,8	39,9	99,7	39,6	99,1
300	32,8	98,5	37,1	99,9	33,0	99,1

HSAC miktarı 0.025 g'dan 0.3 g'a yükseltildiğinde, adsorpsiyon yüzdesi DC için %26'dan %98.5'e; CIP için %26 'dan %99.9'a ve SMX için %62.4'ten %99.1'e yükselmiştir. Artan HSAC dozu ile daha fazla adsorpsiyon bölgesi olduğundan, giderim yüzdelerinde bir artış görülmüştür (Sun ve ark., 2013). Adsorban dozundaki artış ile birlikte meydana gelen adsorpsiyon kapasitesindeki azalma, bu durum ile açıklanabilir. DC için adsorpsiyon kapasitesi 105.6 mg g⁻¹ 'den 32.8 mg g⁻¹'a; CIP için 87 mg g⁻¹'dan 37.1 mg g⁻¹'a ve SMX için 249.6 mg g⁻¹'dan 33 mg g⁻¹ 'a düşmüştür.



Şekil 4.16. Sulu Sulu çözeltiden DC, CIP ve SMX'in HSAC ile adsorpsiyonuna HSAC dozunun etkisi.

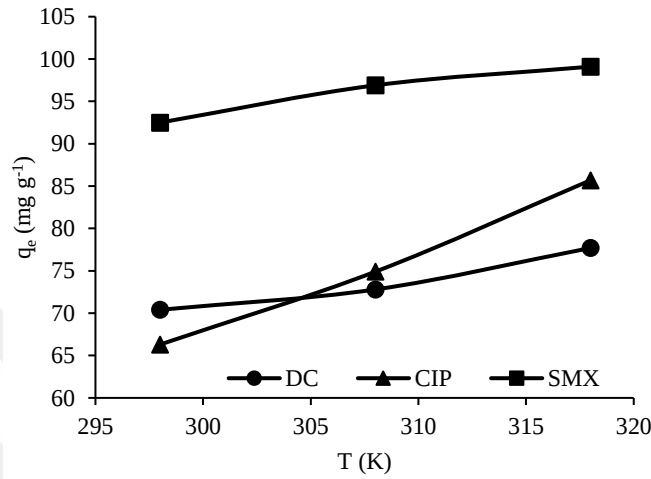
Adsorpsiyon yüzdesi artarken, bir gram HSAC başına adsorbe edilen DC, CIP ve SMX miktarı (q_e), HSAC dozu ile adsorbe edilen farmasötik miktarı arasındaki ters ilişki nedeniyle azalmıştır (Ozer ve ark., 2012; Özer ve İmamoğlu, 2022a; Gündoğdu ve ark., 2018).

4.2.5. HSAC ile DC, CIP ve SMX adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi

Sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkisini belirlemek için 100 mg L^{-1} konsantrasyonda 50 mL DC, CIP ve SMX çözeltileri 0.05 g HSAC ile 298.15 K, 308.15 K ve 318.15 K'de 24 saat karıştırılmıştır. Sonuçlar Tablo 4.6.'da verilmiş ve Şekil 4.17.'de gösterilmiştir. Elde edilen veriler DC, CIP ve SMX için HSAC'nin adsorpsiyon kapasitesinin (mg g^{-1}) artan sıcaklıkla arttığını göstermiştir. Sıcaklığın 298.15 K'den 318.15 K'e çıkmasıyla adsorpsiyon verimi DC için %70.4'ten 77.7'ye, CIP için %66.3'ten %85.7'ye, SMX için %92.5'ten %99.1'e çıkmıştır. Sıcaklığın 298.15 K'den 318.15 K'e çıkmasının adsorpsiyon verimine net katkısı DC için %7.3, CIP için %19.4, SMX için %6.6 olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar DC ve SMX adsorpsiyonu ile kıyaslandığında, CIP adsorpsiyonunun sıcaklık artışıyla daha çok arttığını göstermiştir. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyonun artması, adsorpsiyonun endotermik olduğunu ifade etmektedir (Hao ve ark., 2021; Zhu ve ark., 2021; Guellati ve ark., 2022; Higgins ve ark., 2022). Liu ve arkadaşları da 25 °C, 35 °C ve 45 °C sıcaklıklarda SMX giderimini analiz etmiş ve artan sıcaklıkla giderimin arttığı sonucuna varmışlardır (Liu ve ark., 2017).

Tablo 4.6. Sulu çözeltilerden DC, CIP ve SMX'in HSAC ile adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.

T (K)	q_e (mg g ⁻¹)		
	DC	CIP	SMX
298,15	70,4	66,3	92,5
308,15	72,8	74,9	96,9
318,15	77,7	85,7	99,1



Şekil 4.17. Sulu çözeltilerden DC, CIP ve SMX'in HSAC ile adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.

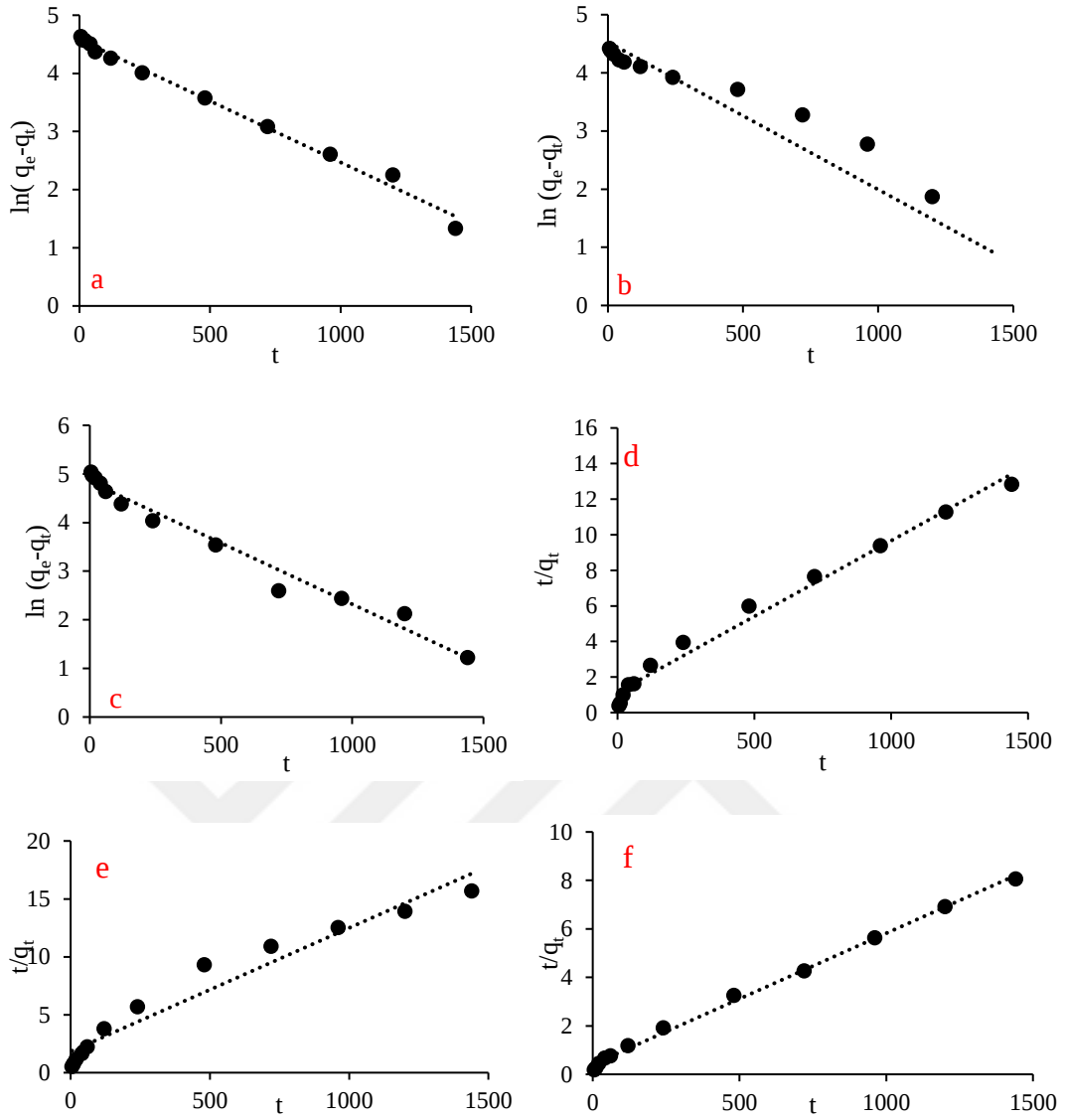
4.2.6. DC, CIP ve SMX'in HSAC ile adsorpsiyonunun kinetik modellere uygulanması

Bu çalışmada HSAC ile DC, CIP ve SMX adsorpsiyonunun dengeye ulaşma süreleri incelenmiştir. Bu amaçla 50 mL hacimde, optimum pH değerlerine ayarlanmış 300 mg L⁻¹ konsantrasyondaki DC ve CIP, 200 mg L⁻¹ konsantrasyondaki SMX çözeltilerine 0.05 g HSAC ilave edilmiş ve oda 25 °C'de 5 ile 1440 dakika aralığındaki sürelerde karıştırılmıştır. Çözeltide kalan farmasötik konsantrasyonları UV-Spektrofotometre ile belirlenmiş ve sonrasında 1 g adsorban ile farklı zaman aralıklarında adsorbe edilen farmasötik miktarları (q_t) hesaplanmıştır.

Adsorpsiyon hızının tanımlanmasında üç adet kinetik hız modeli kullanılmıştır. Bunlar yalancı birinci derece kinetik model, yalancı ikinci derece kinetik model ve tanecik içi difüzyon modelidir. Şekil 4.18. yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece modeller için doğrusal grafikleri göstermektedir. Tablo 4.7., CIP, SMX ve DC adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik parametreleri özetlemektedir. İki modelin korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında HSAC ile CIP, SMX ve DC adsorpsiyonu için yalancı ikinci derece model ile elde edilen r^2 değerlerinin yalancı birinci derece model ile elde

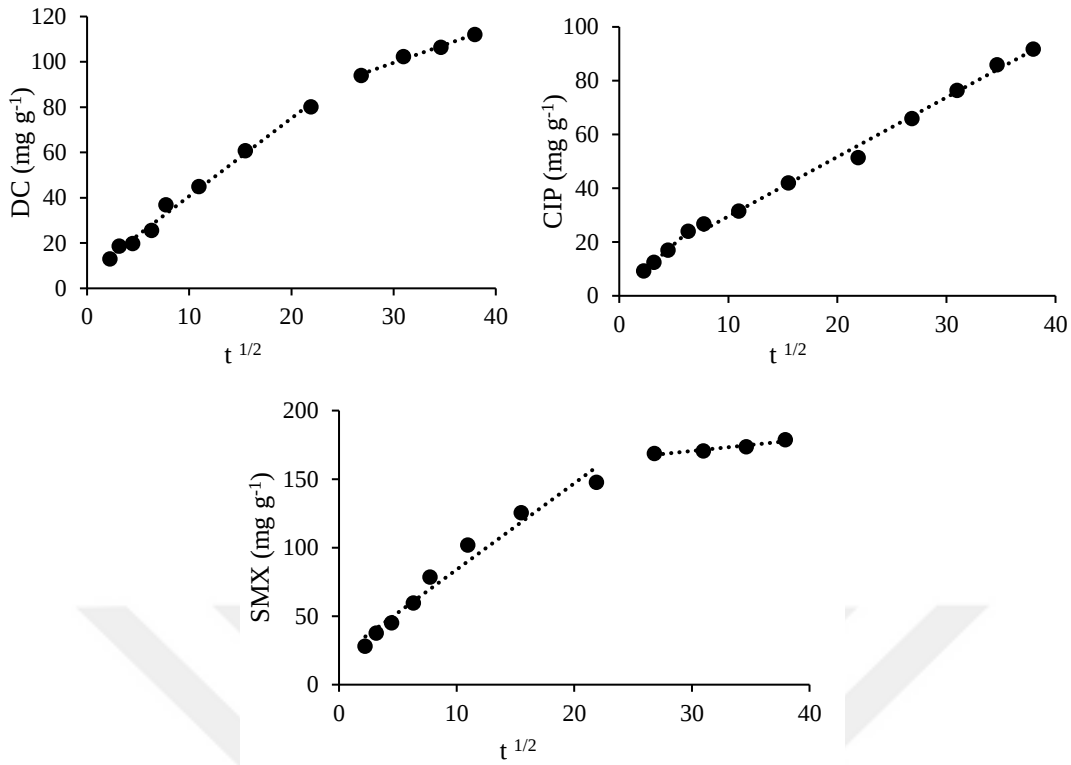
edilen değerlerden daha yüksek ve bire daha yakın olduğu görülmüştür. Yalancı ikinci derece model ile tahmin edilen q_e değerlerinin (q_e hesaplanan), ampirik olarak belirlenen q_e değerlerine (q_e deneysel) yakınlığı karşılaştırıldığında, yalancı ikinci derece modelin q_e değerlerinin deneysel değerlere daha yakın olduğu görülmüştür. Sonuç olarak yalancı ikinci derece kinetik modelin DC, CIP ve SMX'in HSAC ile adsorpsiyon kinetiğini açıklamaya daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır. DC, CIP ve SMX'in HSAC ile adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece model kullanılarak daha iyi ifade edilmesi, adsorbatlar ve HSAC arasında kimyasal adsorpsiyonun meydana geldiğini ifade etmektedir (Antunes ve ark., 2012). Yalancı ikinci derece kinetik model sonuçları, buğday kepeği aktif karbon üzerinde CIP adsorpsiyonu (Khokhar ve ark., 2019) ve çam ağacından türetilen aktif karbon üzerinde SMX adsorpsiyonu (Tonucci ve ark., 2015) kinetiği ile daha uyumludur.

Adsorpsiyon mekanizmasını araştırmak ve hız kontrol adımını karakterize etmek için parçacık içi difüzyon modeli kullanılmıştır. Adsorbat çözeltiden adsorban yüzeyine iki veya üç adımda taşınır. İlk adım, çözeltiden katı yüzeye adsorbat geçişini gösterir (film difüzyonu). İkinci adım, adsorban parçacıklarının (parçacık içi difüzyon) içine adsorbat geçişini yansıtır ve üçüncü adım, adsorban gözeneklerinin içine molekül adsorpsiyonunu içerir. Son adım son derece hızlıdır ve bu nedenle ihmal edilebilir.



Şekil 4.18. HSAC ile DC (a,d), CIP (b,e), SMX (c,f) adsorpsiyonu için sırasıyla yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modeller.

Şekil 4.19.'da görüldüğü üzere, DC, CIP ve SMX'in HSAC ile adsorpsiyonu iki aşamada meydana gelmektedir: film difüzyonu ve partikül içi difüzyon. DC, CIP ve SMX'in HSAC üzerinde adsorpsiyonu için $t^{0.5}$ 'e karşı çizilen q_t grafiğinin eğrisi orijinden geçmemiştir ve adsorpsiyon sürecinde iki farklı aşamayı temsil eden iki bölge mevcuttur (Özer ve İmamoğlu, 2017). Bu durum, partikül içi difüzyonun tek kontrol mekanizması olmadığını ve film difüzyonu da adsorpsiyonu etkilediğini göstermektedir (Gündoğdu ve ark., 2012, Karaçetin ve ark., 2014). Literatürde çay endüstrisi atıklarından Cr (III) adsorpsiyonu için (Duran ve ark., 2011) ve fındık kabuğundan metilen mavisinin aktif karbon ile adsorpsiyonu için iki aşamalı kinetik model tanımlanmıştır (Karaçetin ve ark., 2014).



Şekil 4.19. HSAC ile DC, CIP ve SMX adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon modeli.

Tablo 4.7. HSAC ile DC, CIP ve SMX adsorpsiyonu için kinetik model sabitleri.

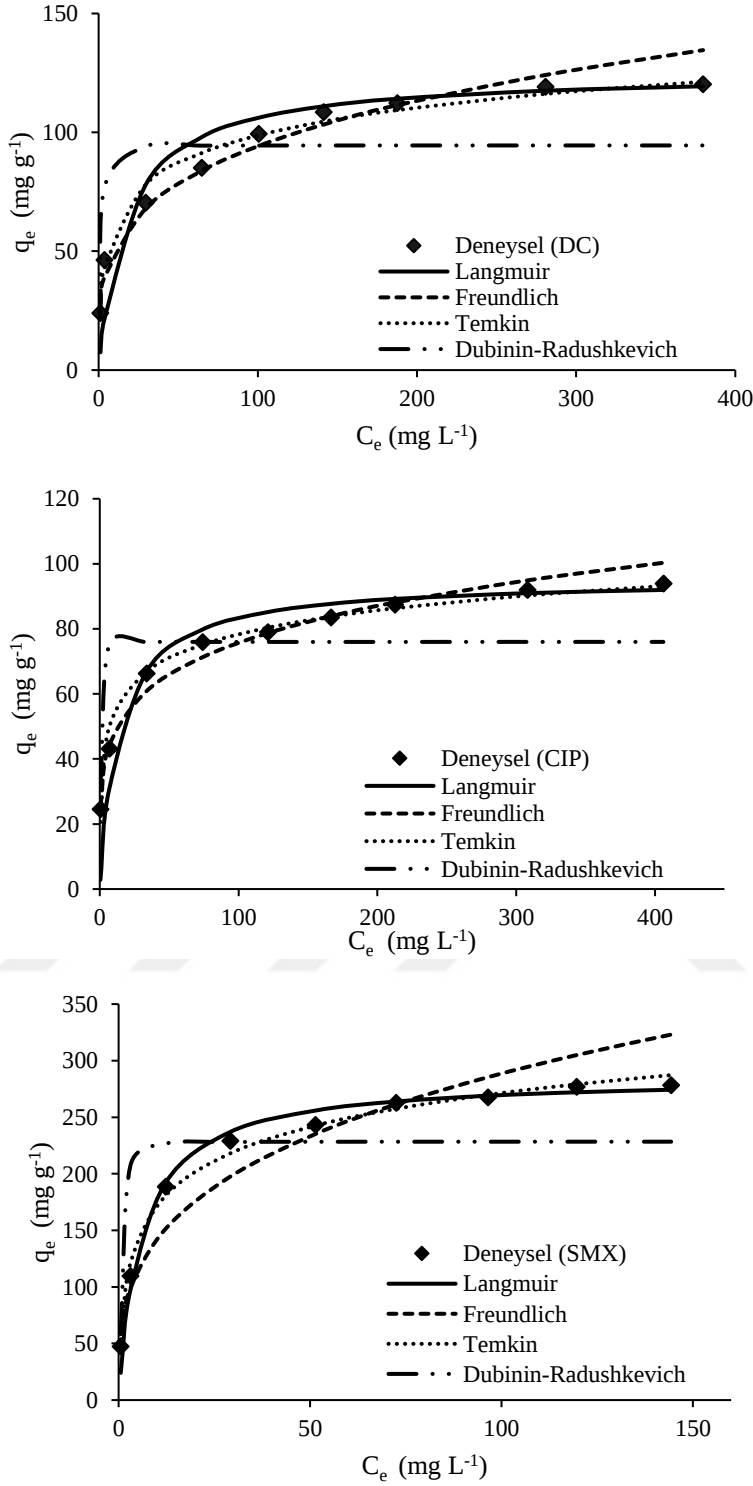
	DC	CIP	SMX
q_e deneysel (mg g^{-1})	112,1	91,8	178,6
Yalancı birinci derece kinetik model			
k_1 (dk^{-1})	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$
$q_{e,\text{hesaplanan}}$ (mg g^{-1})	97,6	92,6	126,3
r^2	0,99	0,88	0,98
Yalancı ikinci derece kinetik model			
k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{dk}^{-1}$)	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$7,2 \cdot 10^{-5}$
$q_{e,\text{hesaplanan}}$ (mg g^{-1})	117,7	93,5	185,2
r^2	0,99	0,95	0,99
Tanecik içi difüzyon modeli			
$k_{id,1}$ ($\text{mg g}^{-1} \text{dk}^{-1/2}$)	3,44	3,60	6,29
r^2	0,99	0,99	0,96
C_1 (mg g^{-1})	6,37	1,10	21,01
$k_{id,2}$ ($\text{mg g}^{-1} \text{dk}^{-1/2}$)	1,58	2,21	0,88
r^2	0,99	0,99	0,93
C_2 (mg g^{-1})	52,10	7,41	144,05

4.2.7. DC, CIP ve SMX'in HSAC ile adsorpsiyonun izoterm modellerine uygulanması

DC, CIP ve SMX'in HSAC ile adsorpsiyonu için Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich denklemleri ile tahmin edilen deneysel eğriler Şekil 4.20.'de gösterilmiştir. Deneysel olarak elde edilen eğri, diğer modellerle elde edilen eğrilerle karşılaştırıldığında, Langmuir denklemi ile elde edilen eğri ile oldukça uyumlu olduğu gözlenmiştir. DC, CIP ve SMX'in HSAC ile adsorpsiyonu için Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich sabitleri Tablo 4.8.'de verilmiştir. Bu değerler DC, CIP ve SMX adsorpsiyonu için Langmuir izoterm modeline ait regresyon katsayılarının $r^2 \geq 0.99$ ile Freundlich izoterm modeline ait regresyon katsayısı değerlerine göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum, DC, CIP ve SMX'in HSAC ile adsorpsiyonunun, HSAC'nin homojen yüzeyinde meydana gelen tek tabakalı adsorpsiyon olduğunu ortaya koymaktadır (Shirani ve ark., 2018).

Tablo 4.8. HSAC ile DC, CIP ve SMX adsorpsiyonu için izoterm sabitleri.

İzoterm Modeli		Adsorbat		
		DC	CIP	SMX
Langmuir sabitleri	$q_{\max}$	125,0	95,2	285,7
	k_L (L mg ⁻¹)	0,057	0,07	0,167
	r^2	0,99	0,99	0,99
Freundlich sabitleri	K_F (mg g ⁻¹) (mg L ⁻¹) ^{1/n}	27,43	30,03	69,97
	N	3,73	4,98	3,25
	r^2	0,97	0,99	0,94
Temkin sabitleri	b_T	16,98	10,61	43,25
	K_T	3,33	16,00	5,30
	r^2	0,98	0,98	0,99
Dubinin–Radushkevich sabitleri	q_m (mg g ⁻¹)	94,5	75,99	228,42
	β (m mol ² J ⁻²)	$6 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$
	r^2	0,78	0,73	0,80



Şekil 4.20. HSAC ile DC, CIP ve SMX adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich kinetik modelleri.

Çeşitli adsorbanların DC, CIP ve SMX adsorpsiyon yetenekleri HSAC ile değerlendirilmiş ve Tablo 4.9.'da verilmiştir. HSAC'nin DC adsorpsiyon kapasitesinin zeytin atığı ve kakao kabuğundan elde edilen aktif karbonlardan daha yüksek, CIP adsorpsiyon kapasitesinin bambu ve şeker kamışı küspesinden elde edilen aktif

karbonlardan daha yüksek ve SMX adsorpsiyon kapasitesinin pirinç samanı, timsah bayrağı bitkisi ve çam ağacından elde edilen aktif karbonlardan daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

Tablo 4.9. HSAC ile DC, CIP ve SMX adsorpsiyon kapasitelerinin literatürde bildirilen diğer bazı adsorbanlarla karşılaştırılması.

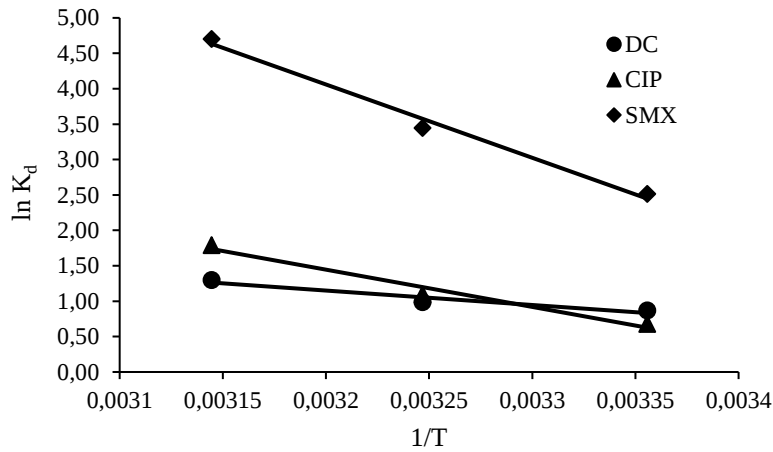
Adsorban	q_{max} (mg g ⁻¹)			Referans
	DC	CIP	SMX	
Zeytin atığı	56,2			Baccar ve ark., 2012
Pirinç samanı			3,7	Li ve ark., 2015
Kakao kabuğu	5,5			De Luna ve ark., 2017
Timsah bayrağı bitkisi			2	Li ve ark., 2015
Çam ağacı			131	Tonucci ark., 2015
Şeftali çekirdeği	200			Torrellas ark., 2015
Bambu		36,0		Wang ark., 2017
Palmiye yaprakları		133,3		El-Shafey ark., 2012
Çay yaprakları		238,1		Li ark., 2018
Ticari aktif karbon	487			Bhadra ark., 2016
Şeker kamışı küspesi		9,5		Peñafiel ark., 2021
Fındık kabuğu aktif karbonu (HSAC)	125	95,2	285,7	Bu çalışma
Ceviz kabuğu aktif karbonu (WSAC)	135,1	185,2	476,2	Bu çalışma

4.2.8. Adsorpsiyon termodinamiği

DC, CIP ve SMX'in HSAC ile adsorpsiyonu için çeşitli sıcaklıklarda dağılım sabitleri (K_d) belirlenmiş ve her bir sıcaklıktaki K_d değerleri, ΔG değerleri ile karşılaştırılmıştır. $1/T$ ' ye karşılık $\ln K_d$ 'nin değişimini gösteren grafikler Şekil 4.21'de verilmiştir. Ayrıca ΔH ve ΔS değerleri, Tablo 4.10.'da gösterildiği gibi $\ln K_d$ ve $1/T$ grafiklerinin eğiminden ve kesim noktasından bulunmuştur. ΔG 'nin artan negatif değerleri, adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini ve sıcaklığın artmasıyla kolaylaştığını ifade etmektedir (Viotti ve ark., 2019). ΔH değerinin pozitif olması, endotermik bir adsorpsiyon sürecini gösterirken (Fan ve ark., 2016), ΔS değerlerinin pozitif olması, adsorpsiyon sırasında katı-sıvı ara yüzeyinde rastgelelik olasılığında bir artış göstermiştir (Fan ve ark., 2016).

Tablo 4.10. HSAC ile DC, CIP ve SMX adsorpsiyonu için termodinamik parametreler.

Adsorbat	T (°C)	T (K)	K_d	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
DC	25	298,15	2,37	-2,1	17,0	63,8
	35	308,15	2,67	-2,5		
	45	318,15	3,66	-3,4		
CIP	25	298,15	1,96	-1,7	43,8	152,0
	35	308,15	2,98	-2,8		
	45	318,15	5,99	-4,7		
SMX	25	298,15	12,33	-6,2	86,1	309,3
	35	308,15	31,25	-8,8		
	45	318,15	110,11	-12,4		



Şekil 4.21. Termodinamik parametrelerin tayini için $\ln K_d - 1/T$ grafikleri.

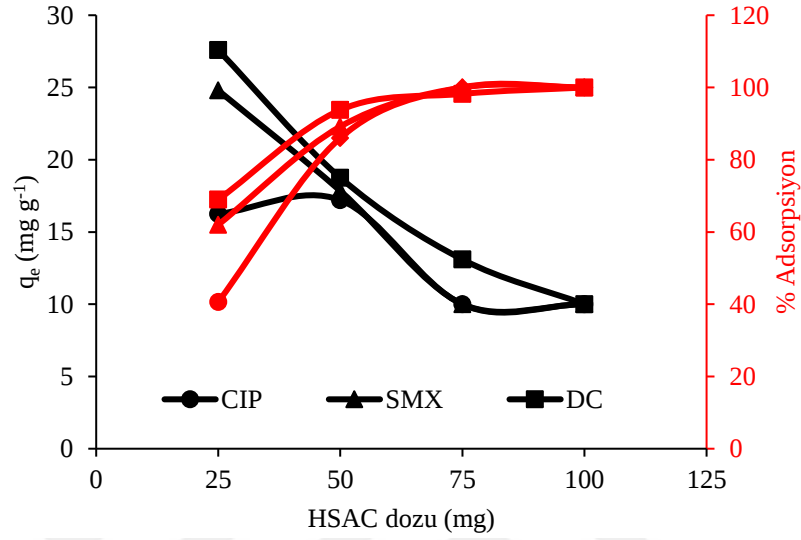
4.2.9. DC, CIP ve SMX'in sulu çözeltilerden ve atık sudan HSAC ile giderimi

10 mg L⁻¹ DC, 10 mg L⁻¹ CIP ve 10 mg L⁻¹ SMX içeren sulu bir çözelti hazırlanmıştır. Çözeltilere (100 mL) 0.025 ile 0.1 g arasında çeşitli miktarlarda HSAC ilave edilmiş ve çözeltilerde kalan DC, CIP ve SMX miktarları HPLC ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.11. ve Şekil 4.22.'de gösterilmiştir. HSAC derişimleri 0.025 mg'dan 0.1 g'a yükseltildiğinde, adsorpsiyon yüzdesi DC için %69'dan %100'e; CIP için %40.6'dan %100'e ve SMX için %62'dan %100'e yükselmiştir.

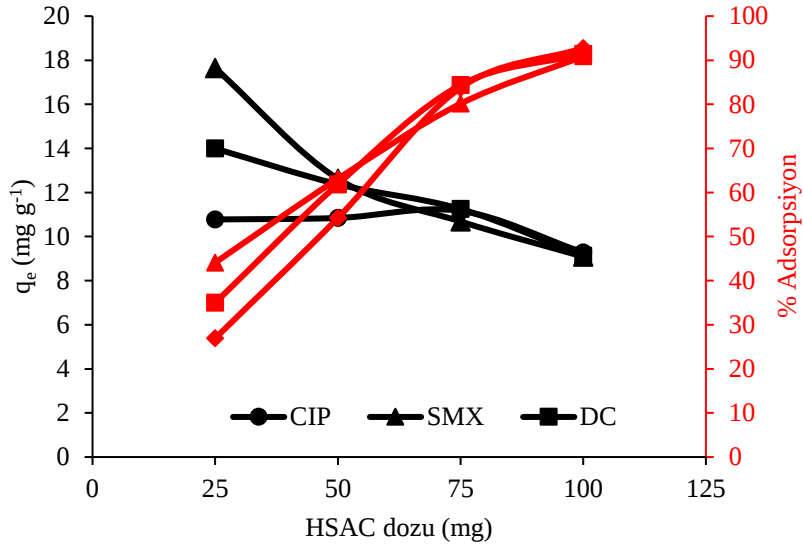
Atık su örneği, Sakarya-Adapazarı kentsel atık su arıtma tesisinden temin edilmiştir. Atık suya 10 mg L⁻¹ DC, 10 mg L⁻¹ CIP ve 10 mg L⁻¹ SMX eklenmiştir. DC, CIP ve SMX'in başlangıç konsantrasyonları HPLC ile sırasıyla 9.5, 10.5 ve 11.2 mg L⁻¹ olarak belirlenmiştir. 100 mL atık suya 0.025 ile 0.1 g aralığında HSAC eklenmiş ve çözeltiler ortam sıcaklığında 24 saat çalkalanmıştır. Adsorpsiyondan sonra kalan DC, CIP ve SMX konsantrasyonları HPLC kullanılarak ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.12. ve Şekil 4.23.'te gösterilmiştir. HSAC miktarı 0.025 g'dan 0.1 g'a yükseltildiğinde, adsorpsiyon yüzdesi DC için %34.9'dan %91.4'e; CIP için %26.9'dan %92.8'e ve SMX için %44.1'den %90.9'a yükselmiştir. Sonuç olarak, HSAC, gerçek atık suda bulunan DC, CIP ve SMX giderimi için verimli bir adsorban olarak kabul edilebilir.

Tablo 4.11. HSAC ile sulu çözeltilerden DC, CIP ve SMX giderimi.

Doz (mg)	CIP		SMX		DC	
	q_e (mg g ⁻¹)	% Ads	q_e (mg g ⁻¹)	% Ads	q_e (mg g ⁻¹)	% Ads
25	16,3	40,6	24,8	62,0	27,6	69,0
50	17,2	86,0	17,8	89,2	18,8	93,8
75	10,0	100,0	10,0	100,0	13,1	98,2
100	10,0	100,0	10,0	100,0	10,0	100,0

**Şekil 4.22.** HSAC ile sulu çözeltilerden DC, CIP ve SMX giderimi.**Tablo 4.12.** HSAC ile atık sudan DC, CIP ve SMX giderimi.

Doz (mg)	CIP		SMX		DC	
	q_e (mg g ⁻¹)	% Ads	q_e (mg g ⁻¹)	% Ads	q_e (mg g ⁻¹)	% Ads
25	10,8	26,9	17,6	44,1	14,0	35,0
50	10,8	54,2	12,6	63,1	12,4	61,9
75	11,2	83,8	10,7	80,1	11,3	84,4
100	9,3	92,8	9,1	90,9	9,1	91,4



Şekil 4.23. HSAC ile atık sudan DC, CIP ve SMX giderimi.

4.2.10. WSAC ile DC, CIP ve SMX adsorpsiyonunda başlangıç konsantrasyonunun etkisi

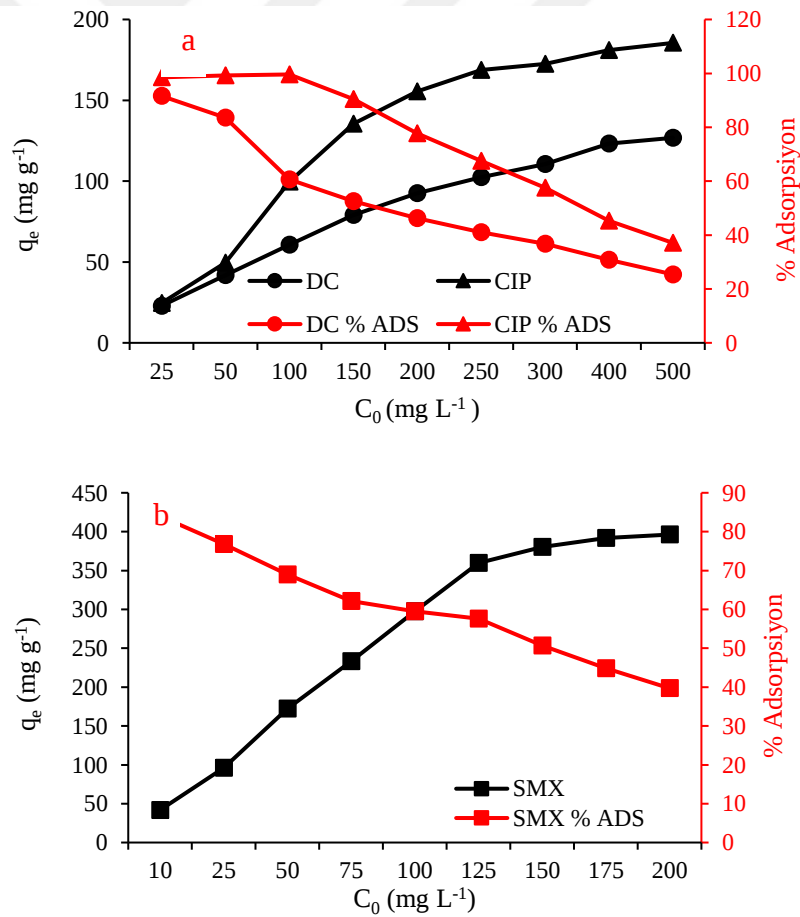
Başlangıç konsantrasyonlarının adsorpsiyon üzerindeki etkisini incelemek için, 50 mL hacimde DC ve CIP çözeltileri 25 ile 500 mg L⁻¹, SMX çözeltileri 10 ile 200 mg L⁻¹ arasında değişen çeşitli konsantrasyonlarda hazırlanmış, daha sonra DC ve CIP çözeltilerine 0.05 g, SMX çözeltisine 0.02 g WSAC eklenmiş ve elde edilen çözeltiler 24 saat çalkalanmıştır. Çözeltide kalan madde miktarları ölçülmüş, birim WSAC başına adsorplanan madde miktarları ile adsorpsiyon yüzdeleri hesaplanmış ve Tablo 4.13.'te verilmiştir.

DC, CIP ve SMX'in başlangıç konsantrasyonlarının WSAC ile adsorpsiyon üzerindeki etkisi Şekil 4.24.(a) ve Şekil 4.24.(b)'de gösterilmektedir. WSAC ile adsorbe edilen DC, CIP ve SMX miktarı, artan başlangıç konsantrasyonları ile artmıştır. DC ve CIP için 400 mg L⁻¹, SMX için 175 mg L⁻¹ başlangıç konsantrasyonlarına kadar hızlı artışlar gözlenmişken, bu başlangıç derişimlerinden sonra daha yavaş artışlar olmuştur. DC, CIP ve SMX'in düşük başlangıç konsantrasyonlarında, aktif karbon yüzeyinde adsorpsiyon bölgeleri vardır; dolayısıyla artan DC, CIP ve SMX konsantrasyonları, WSAC'nin gramı başına adsorbe edilen miktarlarda artışlara neden olmuştur. Ancak, WSAC yüzeyindeki adsorpsiyon bölgeleri tamamen yüklendiğinde, adsorpsiyon için daha fazla uygun bölge kalmamıştır (Ozer ve Imamoglu, 2017; Usanmaz ve ark., 2021). Dolayısıyla DC, CIP ve SMX'in adsorpsiyonu, DC ve CIP için 400 mg L⁻¹, SMX için 175 mg L⁻¹ olan başlangıç konsantrasyonlarının önemli ölçüde üzerine

çıkamamıştır. Ayrıca DC, CIP ve SMX'in başlangıç konsantrasyonları arttıkça, WSAC ile adsorpsiyon yüzdelерinin azaldığı gözlemlenmiştir.

Tablo 4.13. Sulu çözeltiden DC, CIP ve SMX'in WSAC ile adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi.

DC			CIP			SMX		
C_0 (mg L ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	% Ads	C_0 (mg L ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	% Ads	C_0 (mg L ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	% Ads
25	22,9	91,6	25,0	24,6	98,5	10,0	41,9	84,0
50	41,8	83,6	50,0	49,6	99,2	25,0	96,0	76,8
100	60,6	60,6	100,0	99,6	99,6	50,0	172,3	69,0
150	79,0	52,6	150,0	135,5	90,4	75,0	233,3	62,1
200	92,5	46,3	200,0	155,5	77,7	100,0	297,5	59,5
250	102,5	41,0	250,0	168,8	67,5	125,0	359,9	57,6
300	110,5	36,8	300,0	172,5	57,5	150,0	380,5	50,7
400	123,3	30,8	400,0	181,0	45,3	175,0	391,9	44,8
500	126,8	25,4	500,0	185,5	37,1	200,0	396,3	39,7



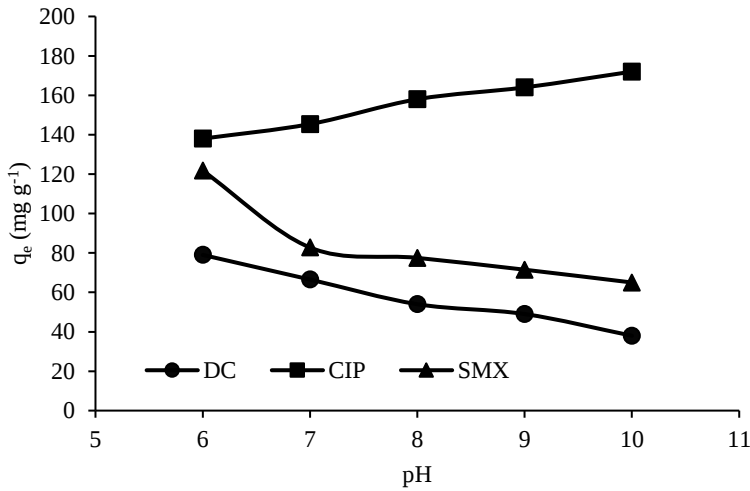
Şekil 4.24. Sulu çözeltiden (a) DC, CIP ve (b) SMX'in WSAC ile adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi.

4.2.11. WSAC üzerine DC, CIP ve SMX adsorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi

pH'ın DC, CIP ve SMX'in adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki incelemek için, 50 mL hacimde 50 mg L⁻¹ konsantrasyondaki DC, CIP ve SMX çözeltilerinin herbiri 6-10 aralığındaki pH değerlerine ayarlanmış ve ardından çözeltilere 0.01 gr WSAC eklenerek elde edilen çözelti oda sıcaklığında orbital çalkalayıcı kullanılarak 24 saat çalkalanmıştır. Tablo 4.14. farklı pH değerleri altında WSAC'nin DC, CIP ve SMX adsorpsiyon kapasitelerini göstermektedir.

Tablo 4.14. Sulu çözeltiden DC, CIP ve SMX'in WSAC ile adsorpsiyonuna başlangıç pH'ının etkisi.

pH	q _e (mg g ⁻¹)		
	DC	CIP	SMX
6	79,0	138,0	121,8
7	66,5	145,4	82,8
8	54,0	158,0	77,5
9	49,0	164,0	71,5
10	38,0	172,0	65,0



Şekil 4.25. Sulu çözeltiden DC, CIP ve SMX'in WSAC ile adsorpsiyonuna başlangıç pH'ının etkisi.

DeneySEL bulgular Şekil 4.25.'te verilmiştir. WSAC ile DC adsorpsiyonunda, pH'ın 6.0'dan 10.0'a yükselmesiyle hafif bir azalma gözlenmiştir. Bu davranış, WSAC'nin artan negatif yüzey yükünden ve DC moleküllerinin pH artışına bağlı deprotonasyonundan kaynaklanıyor olabilir (Pamphile ve ark., 2019). WSAC ile SMX adsorpsiyonu, pH'ın 6.0'dan 7.0'a yükselmesiyle birlikte daha belirgin bir azalma sergilemiş ve bu azalma pH 10.0'a kadar daha düşük oranda devam etmiştir. SMX adsorpsiyonunda gözlenen bu azalmanın, WSAC yüzeyi ile SMX arasındaki

elektrostatik çekimin azalmasına bağlı olabileceği söylenebilir (Pamphile ve ark., 2019). WSAC üzerine adsorbe olan CIP miktarı, pH'ın 6.0'dan 10.0'a yükselmesiyle yavaş yavaş artmıştır. CIP, karboksilik gruptaki deprotonasyon nedeniyle $pH < pK_{a1} = 6.1$ 'de katyonik, $pH > pK_{a2} = 8.7$ 'de anyonik formda bulunmaktadır. Artan pH ile birlikte, kısmi pozitif form zwitteriyonik forma dönüşür ve sonuç olarak azalan rekabet ve artan elektrostatik çekim CIP'nin adsorpsiyon kapasitesinde artışa sebep olur (Kong ve ark., 2020). pH etkisi dışındaki tüm deneylerde DC, CIP ve SMX çözeltileri orijinal pH değerlerinde hazırlanarak kullanılmıştır.

4.2.12. WSAC üzerine DC, CIP ve SMX adsorpsiyonuna temas süresi etkisi

Temas süresinin etkisini araştırmak için 50 mL hacminde 400 mg L⁻¹ konsantrasyondaki DC ve CIP, 200 mg L⁻¹ konsantrasyondaki SMX çözeltilerine 0.05 g WSAC ilave edilmiş ve 5 ile 1440 dakika aralığındaki sürelerde karıştırılmıştır. Çözeltide kalan DC, CIP ve SMX konsantrasyonları ölçülmüş, hesaplanan q_e değerleri Tablo 4.15.'te gösterilmiştir.

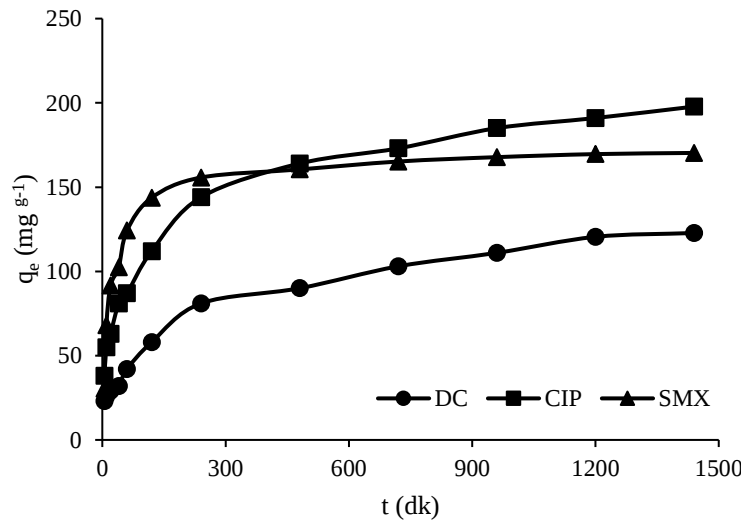
Tablo 4.15. Sulu çözeltiden DC, CIP ve SMX'in WSAC ile adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi.

Süre (dk)	DC		CIP		SMX	
	q_e (mg g ⁻¹)	% Ads	q_e (mg g ⁻¹)	% Ads	q_e (mg g ⁻¹)	% Ads
5	23,0	11,5	38,0	19,0	30,5	15,3
10	26,0	13,0	55,0	27,5	68,0	34,0
20	29,0	14,5	63,0	31,5	91,5	45,8
40	32,0	16,0	81,0	40,3	102,5	51,3
60	42,0	21,0	87,0	43,3	124,2	62,1
120	58,0	29,0	112,0	56,0	143,7	71,9
240	81,0	40,5	144,0	72,0	155,7	77,9
480	90,0	45,0	164,0	82,0	160,5	80,3
720	103,0	51,5	173,0	86,5	165,2	82,6
960	111,0	55,5	185,0	92,5	167,8	83,9
1200	120,5	60,3	191,0	95,5	169,6	84,8
1440	122,8	61,4	197,8	98,8	170,3	84,9

Temas süresine bağlı olarak bir gram WSAC başına adsorbe edilen DC, CIP ve SMX miktarındaki değişimler Şekil 4.26.'da gösterilmiştir. Sonuçlarda görülebileceği üzere 24 saatlik temas süresi sonunda, WSAC'nin gramı başına adsorplanan miktarlar DC için 23 mg'dan 122.8 mg'a; CIP için 38 mg'dan 197.8 mg'a; SMX için 30.5 mg'dan

170.3 mg'a çıkmıştır. Sonraki 4 saatte çok küçük bir artış gözlenmiş, dolayısıyla denge süresi 1440 dk olarak belirlenmiştir.

DC, CIP ve SMX'in adsorpsiyonu ilk başta hızlı gerçekleştiği, ancak 240 dakika sonra yavaşladığı gözlenmiştir. Bunun sebebi, başlangıçta boş ve kolay erişilebilir olan adsorpsiyon bölgelerinin daha sonra DC, CIP ve SMX tarafından yüklenmiş olması ve bu nedenle WSAC'nin iç gözeneklerinde adsorpsiyonun devam etmesi ve iç gözeneklere ulaşması için daha uzun süre gerektirmesi olabilir (Saravanane ve ark., 2002).



Şekil 4.26. Sulu çözeltiden DC, CIP ve SMX'in WSAC ile adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi.

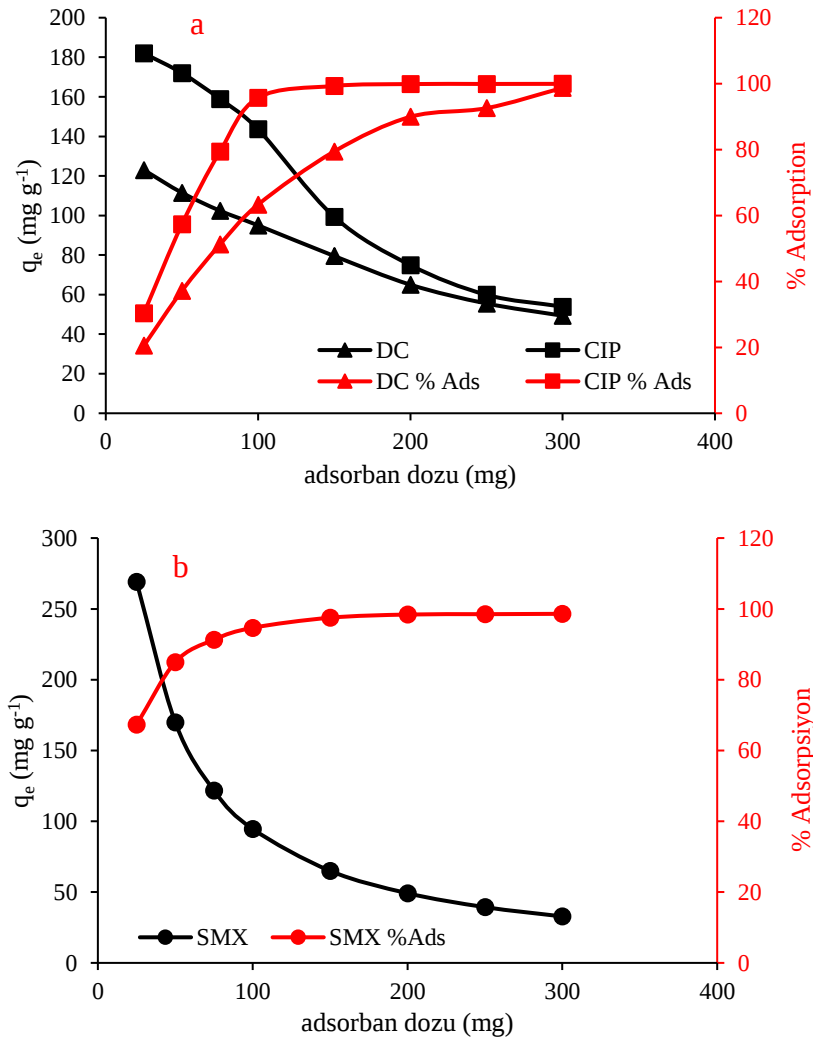
4.2.13. WSAC ile DC, CIP ve SMX adsorpsiyonuna WSAC dozu etkisi

Doz etkisini araştırmak için 50 mL hacimde 300 mg L⁻¹ konsantrasyondaki DC ve CIP ve 200 mg L⁻¹ SMX çözeltilerine 0.025-0.3 g arasında değişen miktarlarda WSAC eklenmiş, çözeltiler 24 saat çalkalanmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.16. ve Şekil 4.27.'de gösterilmiştir. WSAC miktarı 0.025 g'dan 0.3 g'a yükseltildiğinde, adsorpsiyon yüzdesi DC için %20.5'ten %98.7'ye; CIP için %30.3 'ten %99.9'a ve SMX için %67.3'ten %98.6'ya yükselmiştir. Artan WSAC dozu, adsorpsiyon bölgelerinde bir artış sağlamıştır (Sun ve ark., 2013). Ayrıca, adsorban partikülleri arasındaki etkileşim yüzeydeki aktif bölgelerde azalmaya sebep olmaktadır. Adsorban dozundaki artış ile birlikte meydana gelen adsorpsiyon kapasitesindeki azalma, bu durum ile açıklanabilir. DC için adsorpsiyon kapasitesi 123 mg g⁻¹ 'den 49.3 mg g⁻¹'a; CIP için 182 mg g⁻¹'den 53.9 mg g⁻¹'a ve SMX için 269.2 mg g⁻¹'den 32.8 mg g⁻¹ 'a düşmüştür. Adsorpsiyon yüzdesi artarken, gram WSAC başına adsorbe edilen DC, CIP

ve SMX miktarı(q_e), WSAC dozu ile adsorbe edilen farmasötik miktarı arasındaki ters ilişki nedeniyle azalmıştır (Ozer ve ark., 2012; Özer ve İmamoğlu, 2022a; Gündoğdu ve ark., 2018).

Tablo 4.16. Sulu çözeltiden DC, CIP ve SMX'in WSAC ile adsorpsiyonuna HSAC dozunun etkisi.

Doz (mg)	DC		CIP		SMX	
	q_e (mg g ⁻¹)	% Ads	q_e (mg g ⁻¹)	% Ads	q_e (mg g ⁻¹)	% Ads
25	123,0	20,5	182,0	30,3	269,2	67,3
50	111,5	37,2	172,0	57,3	169,9	85,0
75	102,4	51,2	158,9	79,4	121,7	91,3
100	95,0	63,3	143,6	95,7	94,6	94,7
150	79,5	79,4	99,3	99,3	65,0	97,5
200	65,0	89,9	74,9	99,9	49,2	98,4
250	55,5	92,6	59,9	99,9	39,4	98,5
300	49,3	98,7	53,9	99,9	32,8	98,6



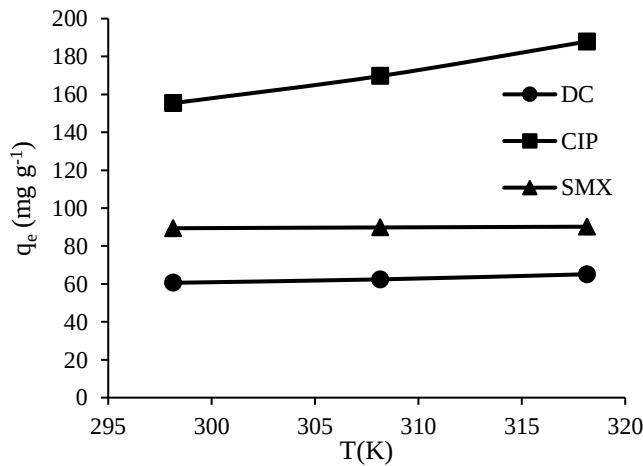
Şekil 4.27. Sulu çözeltiden (a) DC, CIP ve (b) SMX'in WSAC ile adsorpsiyonuna WSAC dozunun etkisi.

4.2.14. WSAC üzerine DC, CIP ve SMX adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

Sulu çözeltiden WSAC ile DC, CIP ve SMX adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla 298.15 K, 308.15 K ve 318.15 K’de adsorpsiyon denemeleri gerçekleştirilmiştir. Başlangıç konsantrasyonları, DC ve SMX için 100 mg L⁻¹, CIP için 200 mg L⁻¹ olarak seçilmiş ve çözeltilere 0.05 g WSAC eklenerek 24 saatlik sürede adsorpsiyon deneyleri uygulanmıştır. Sonuçlar Tablo 4.17. ve Şekil 4.28.’de verilmiştir. Elde edilen veriler DC, CIP ve SMX için WSAC’nin adsorpsiyon kapasitesinin (mg g⁻¹) artan sıcaklıkla arttığını göstermiştir. Sıcaklığın 298.15 K’den 318.15 K’e çıkmasıyla adsorpsiyon verimi DC için %60.6’dan 65.1’e, CIP için %77.7’den %93.95’e, SMX için % 89.4’ten %90.2’ye çıkmıştır. Sıcaklığın 298.15 K’den 318.15 K’e çıkmasının adsorpsiyon verimine net katkısı DC için %4.5, CIP için % 16,3, SMX için %0,8 olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar DC ve SMX adsorpsiyonu ile kıyaslandığında, CIP adsorpsiyonunun sıcaklık artışıyla daha çok arttığını göstermiştir. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyonun artması, adsorpsiyonun endotermik olduğunu ifade etmektedir (Hao ve ark., 2021; Guellati ve ark., 2022). Liu ve arkadaşları da 25 °C, 35 °C ve 45 °C sıcaklıklarda SMX giderimini analiz etmiş ve artan sıcaklıkla giderimin arttığı sonucuna varmışlardır (Liu ve ark., 2017).

Tablo 4.17. Sulu çözeltiden DC, CIP ve SMX’in WSAC ile adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.

T (K)	q _e (mg g ⁻¹)		
	DC	SMX	CIP
298,15	60,6	89,4	155,4
308,15	62,4	89,8	169,7
318,15	65,1	90,2	187,9



Şekil 4.28. Sulu çözeltiden DC, CIP ve SMX’in WSAC ile adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.

4.2.15. DC, CIP ve SMX'in WSAC ile adsorpsiyonun kinetik modellere uygulanması

Bu çalışmada WSAC ile DC, CIP ve SMX adsorpsiyonunun dengeye ulaşma süreleri incelenmiştir. Bu amaçla 50 mL hacimde, optimum pH değerlerine ayarlanmış 300 mg L⁻¹ konsantrasyondaki DC, 400 mg L⁻¹ CIP ve 200 mg L⁻¹ konsantrasyondaki SMX çözeltilerine 0.05 g WSAC ilave edilmiş ve 25 °C'de 5 ile 1440 dakika aralığındaki sürelerde karıştırılmıştır. Çözeltide kalan farmasötik konsantrasyonları UV-Spektrofotometre ile belirlenmiş ve sonrasında 1 g adsorbanın farklı zaman aralıklarında adsorbe edilen farmasötik miktarları (q_t) hesaplanmıştır.

WSAC ile DC, CIP ve SMX adsorpsiyonunun hızı, yalancı birinci derece kinetik, yalancı ikinci derece kinetik ve tanecik içi difüzyon modeli kullanılarak tanımlanmıştır.

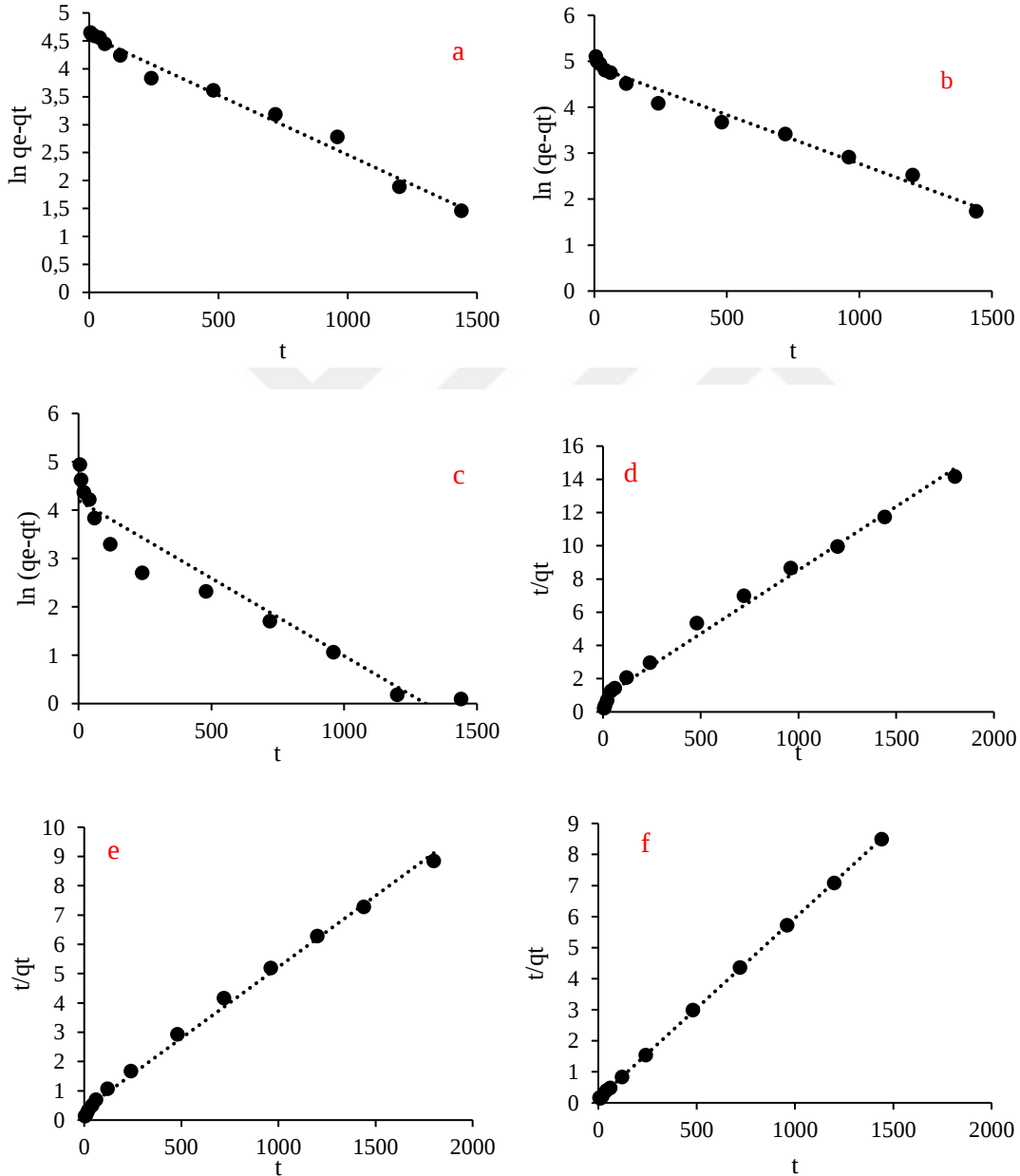
Şekil 4.29. yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci derece modeller için doğrusal grafikleri göstermektedir. Tablo 4.18., CIP, SMX ve DC adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik parametreleri özetlemektedir.

Tablo 4.18. WSAC ile DC, CIP ve SMX adsorpsiyonu için kinetik model sabitleri.

	DC	CIP	SMX
q_e deneysel (mg g ⁻¹)	122,8	197,8	169,6
Yalancı birinci derece kinetik model			
k_1 (dk ⁻¹)	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$
$q_{e, hesaplanan}$ (mg g ⁻¹)	99,0	133,9	66,7
r^2	0,99	0,98	0,93
Yalancı ikinci derece kinetik model			
k_2 (g mg ⁻¹ dk ⁻¹)	$6,5 \cdot 10^{-5}$	$6,5 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$
$q_{e, hesaplanan}$ (mg g ⁻¹)	131,6	204,1	172,4
r^2	0,99	0,99	0,99
Partikül içi difüzyon modeli			
$k_{id,1}$ (mg g ⁻¹ dk ^{-1/2})	3,93	7,63	11,87
r^2	0,95	0,99	0,90
C_1 (mg g ⁻¹)	12,09	27,92	24,39
$k_{id,2}$ (mg g ⁻¹ dk ^{-1/2})	1,84	1,99	0,66
r^2	0,98	0,99	0,96
C_2 (mg g ⁻¹)	52,59	121,03	146,38

İki modelin korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında WSAC ile CIP, SMX ve DC adsorpsiyonu için yalancı ikinci derece model ile elde edilen r^2 değerlerinin yalancı birinci derece elde edilen değerlerden daha yüksek ve bire daha yakın olduğu görülmüştür. Yalancı ikinci derece model ile tahmin edilen q_e değerlerinin ($q_{e, hesaplanan}$), ampirik olarak belirlenen q_e değerlerine ($q_{e, deneysel}$) yakınlığı karşılaştırıldığında, yalancı ikinci derece modelin q_e değerlerinin deneysel değerlere daha yakın olduğu görülmüştür. Sonuç olarak yalancı ikinci derece kinetik modelin DC, CIP ve SMX'in

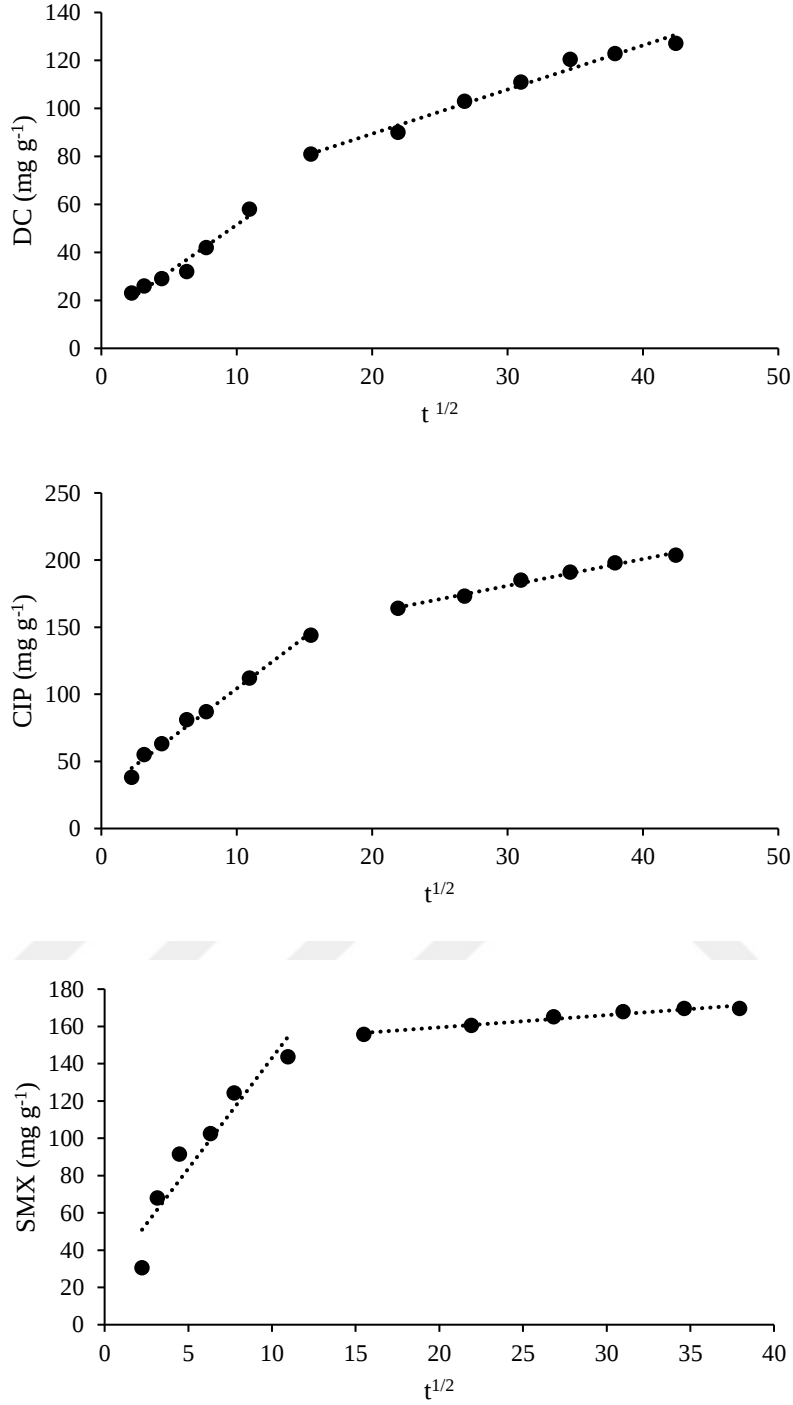
WSAC ile adsorpsiyon kinetiğini açıklamaya daha uygun olduğu belirlenmiştir. DC, CIP ve SMX'in WSAC ile adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece model kullanılarak daha iyi ifade edilmesi, adsorbatlar ve WSAC arasında kimyasal adsorpsiyonun meydana geldiğini ifade etmektedir (Antunes ve ark., 2012). Yalancı ikinci derece kinetik modelin, buğday kepeği aktif karbon üzerinde CIP (Khokhar ve ark., 2019) ve çam ağacından türetilen aktif karbon üzerinde SMX (Tonucci ve ark., 2015) adsorpsiyon kinetiği ile daha tutarlı olduğu bildirilmiştir.



Şekil 4.29. WSAC ile DC (a,d), CIP (b,e), SMX (c,f) adsorpsiyonu için sırasıyla yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modeller.

Şekil 4.30.'da görüldüğü üzere, DC, CIP ve SMX'in WSAC ile adsorpsiyonu iki aşamada meydana gelmektedir: film difüzyonu ve partikül içi difüzyon. DC, CIP ve SMX'in WSAC üzerinde adsorpsiyonu için $t^{0.5}$ 'e karşı çizilen q_t grafiğinin eğrisi orijinden geçmemiştir ve adsorpsiyon sürecinde iki farklı aşamayı temsil eden iki bölge mevcuttur (Özer ve İmamoğlu, 2017). Bu durum, partikül içi difüzyonun tek kontrol mekanizması olmadığını ve film difüzyonu da adsorpsiyonu etkilediğini göstermektedir (Duran ve ark., 2011). Literatürde çay endüstrisi atıklarından Cr (III) adsorpsiyonu için ve fındık kabuğundan metilen mavisinin aktif karbon ile adsorpsiyonu için iki aşamalı kinetik model tanımlanmıştır (Duran ve ark., 2011; Karaçetin ve ark., 2014).





Şekil 4.30. WSAC ile DC, CIP ve SMX adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon modeli.

Adsorpsiyon mekanizmasını araştırmak ve hız kontrol adımını karakterize etmek için parçacık içi difüzyon modeli kullanılmıştır. Adsorbat çözeltiden adsorban yüzeyine iki veya üç adımda taşınır. İlk adım, çözeltiden katı yüzeye (film difüzyonu) adsorbat geçişini gösterir. İkinci adım, adsorban parçacıklarının (parçacık içi difüzyon) içine

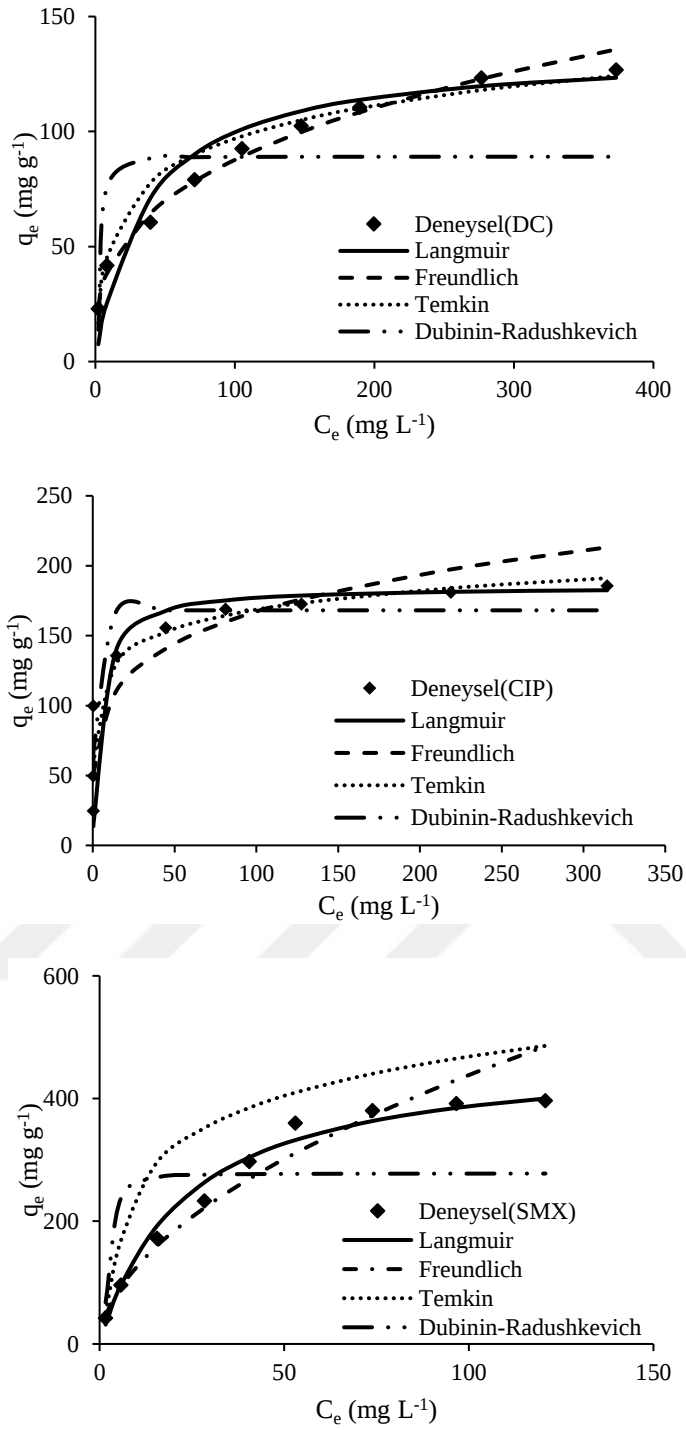
adsorbat geçişini yansıtır ve üçüncü adım, adsorban gözeneklerinin içine molekül adsorpsiyonunu içerir. Son adım son derece hızlıdır ve bu nedenle ihmal edilebilir.

4.2.16. DC, CIP ve SMX'in WSAC ile adsorpsiyonun izoterm modellerine uygulanması

DC, CIP ve SMX'in WSAC ile adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich denklemleri ile tahmin edilen deneysel eğriler Şekil 4.31.'de gösterilmiştir. Deneysel olarak elde edilen eğri, diğer modellerle elde edilen eğrilerle karşılaştırıldığında, Langmuir denklemi ile elde edilen eğri ile oldukça uyumlu olduğu gözlenmiştir. DC, CIP ve SMX'in WSAC ile adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich sabitleri Tablo 4.19.'da verilmiştir. Langmuir izoterm modeli için elde edilen regresyon katsayılarının, Freundlich izoterm modeli için elde edilen regresyon katsayılarından daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum, DC, CIP ve SMX'in WSAC ile adsorpsiyonunun, WSAC'nin homojen yüzeyinde meydana gelen tek tabakalı adsorpsiyon olduğunu ortaya koymaktadır (Shirani ve ark. 2018).

Tablo 4.19. WSAC ile DC, CIP ve SMX adsorpsiyonu için izoterm sabitleri.

İzoterm Modeli		Adsorbat		
		DC	CIP	SMX
Langmuir sabitleri	q_{max}	135,1	185,2	476,2
	k_L (L mg ⁻¹)	0,03	0,22	0,04
	r^2	0,99	0,99	0,99
Freundlich sabitleri	K_F (mg g ⁻¹) (mg L ⁻¹) ^{1/n}	19,01	62,63	36,27
	n	3, 01	4,69	1,85
	r^2	0,99	0,74	0,98
Temkin sabitleri	b_T	20,75	19,79	92,6
	K_T	1,07	49,78	1,57
	r^2	0,96	0,90	0,95
Dubinin–Radushkevich sabitleri	q_m (mg g ⁻¹)	89,07	168,12	277,82
	β (m mol ² J ⁻²)	21·0 ⁻⁶	1·10 ⁻⁷	1·10 ⁻⁶
	r^2	0,78	0,73	0,80



Şekil 4.31. WSAC ile DC, CIP ve SMX adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich kinetik modelleri.

Çeşitli adsorbanların DC, CIP ve SMX adsorpsiyon yetenekleri WSAC ile değerlendirilmiş ve Tablo 4.9. 'da verilmiştir. WSAC'nin DC adsorpsiyon kapasitesinin zeytin atığı ve kakao kabuğundan elde edilen aktif karbonlardan daha yüksek, CIP adsorpsiyon kapasitesinin bambu, palmye yaprağı ve şeker kamışı küspesinden elde edilen aktif karbonlardan daha yüksek ve SMX adsorpsiyon

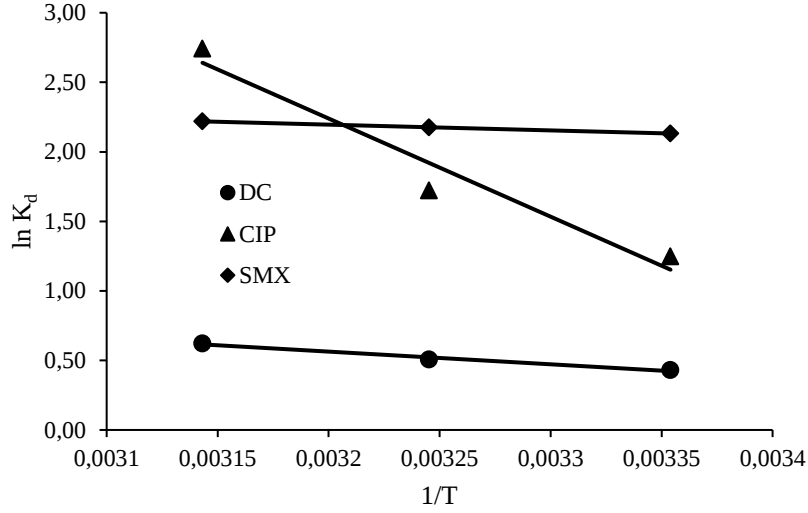
kapasitesinin pirinç samanı, timsah bayrağı bitkisi ve çam ağacından elde edilen aktif karbonlardan daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

4.2.17. Adsorpsiyon termodinamiği

DC, CIP ve SMX'in WSAC ile adsorpsiyonu için üç farklı sıcaklıktaki dağılım sabitleri (K_d) belirlenmiş ve her bir sıcaklıktaki K_d değerleri, ΔG değerleri ile karşılaştırılmıştır. $1/T$ ' ye karşılık $\ln K_d$ 'nin değişimini gösteren grafikler Şekil 4.32.'de verilmiştir. Ayrıca ΔH ve ΔS değerleri, $\ln K_d$ ve $1/T$ grafiklerinin eğiminden ve kesim noktasından bulunmuş ve hesaplanan değerler Tablo 4.20.'de verilmiştir. ΔG 'nin artan negatif değerleri, adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini ve sıcaklığın artmasıyla kolaylaştığını ifade etmektedir (Viotti ve ark., 2019). WSAC ile DC, CIP ve SMX adsorpsiyonu için toplam entalpi değişimleri (ΔH) sırasıyla 7.6, 58.7 ve 3.4 kJ mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. ΔH değerinin pozitif olması, endotermik bir adsorpsiyon sürecini gösterirken (Fan ve ark., 2016), ΔS değerlerinin pozitif olması, adsorpsiyon sırasında katı-sıvı ara yüzeyinde rastgelelik olasılığında bir artışa işaret etmektedir (Fan ve ark., 2016).

Tablo 4.20. WSAC ile DC, CIP ve SMX adsorpsiyonu için termodinamik parametreler.

Adsorbat	T (°C)	T (K)	K_d	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
DC	25	298,15	1,54	-1,07	7,6	29,0
	35	308,15	1,66	-1,30		
	45	318,15	1,87	-1,65		
CIP	25	298,15	3,48	-3,09	58,7	206,4
	35	308,15	5,60	-4,41		
	45	318,15	15,53	-7,26		
SMX	25	298,15	8,43	-5,29	3,4	29,3
	35	308,15	8,80	-5,57		
	45	318,15	9,20	-5,87		

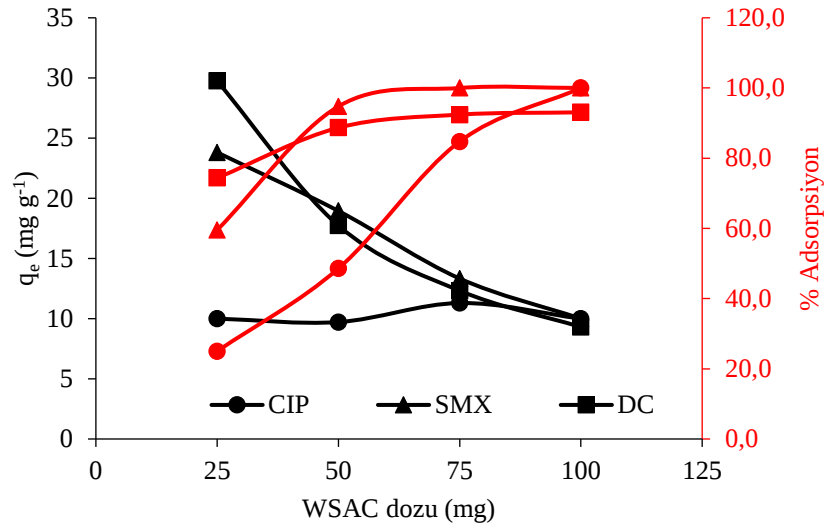


Şekil 4.32. Termodinamik parametrelerin tayini için $\ln K_d - 1/T$ grafikleri.

4.2.18. DC, CIP ve SMX'in sulu çözeltilerden ve atık sudan WSAC ile giderimi
 10 mg L⁻¹ DC, 10 mg L⁻¹ CIP ve 10 mg L⁻¹ SMX içeren sulu bir çözelti hazırlanmıştır. Çözeltilere (100 mL) 0.025 ile 0.1 g arasında çeşitli miktarlarda WSAC ilave edilmiş ve çözeltilerde kalan DC, CIP ve SMX derişimleri HPLC ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.21. ve Şekil 4.33.'te gösterilmiştir. WSAC miktarı 0.025 g'dan 0.1 g'a yükseltildiğinde, adsorpsiyon yüzdesi DC için %74.4'ten %93.1'e; CIP için %25.0'dan %100'e ve SMX için %59.5'ten %100'e yükselmiştir.

Tablo 4.21. WSAC ile sulu çözeltilerden DC, CIP ve SMX giderimi.

Doz (mg)	CIP		SMX		DC	
	q_e (mg g ⁻¹)	% Ads	q_e (mg g ⁻¹)	% Ads	q_e (mg g ⁻¹)	% Ads
25	10,0	25,0	23,8	59,5	29,8	74,4
50	9,7	48,6	19,0	94,8	17,7	88,7
75	11,3	84,7	13,3	100,0	12,3	92,4
100	10,0	100,0	10,0	100,0	9,3	93,1

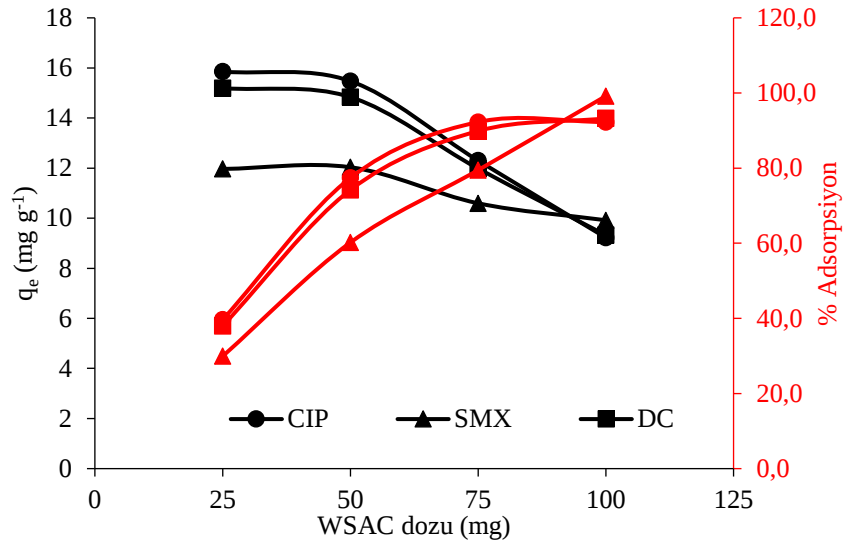


Şekil 4.33. WSAC ile sulu çözeltilerden DC, CIP ve SMX giderimi.

Atık su örneği, Türkiye'nin Adapazarı kentsel atık su arıtma tesisinden temin edilmiştir. Atık suya 10 mg L⁻¹ DC, 10 mg L⁻¹ CIP ve 10 mg L⁻¹ SMX eklenmiştir. DC, CIP ve SMX'in başlangıç konsantrasyonları HPLC ile sırasıyla 9.5, 10.5 ve 11.2 mg L⁻¹ olarak belirlenmiştir. 100 mL atık suya 0.025-0.1 g aralığında WSAC eklenmiş ve çözeltiler ortam sıcaklığında 24 saat çalkalanmıştır. Adsorpsiyondan sonra kalan DC, CIP ve SMX konsantrasyonları HPLC kullanılarak ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.22. ve Şekil 4.34.'te gösterilmiştir. WSAC miktarı 0.025 g'dan 0.1 g'a yükseltildiğinde, adsorpsiyon yüzdesi DC için %38'den %93.2'ye; CIP için %39.6'dan %92.3'e ve SMX için %29.9'dan %99.2'ye yükselmiştir. Sonuç olarak, WSAC, gerçek atık suda bulunan DC, CIP ve SMX giderimi için mükemmel bir adsorban olarak kabul edilebilir.

Tablo 4.22. WSAC ile atık sudan DC, CIP ve SMX giderimi.

Doz (mg)	CIP		SMX		DC	
	q_e (mg g ⁻¹)	% Ads	q_e (mg g ⁻¹)	% Ads	q_e (mg g ⁻¹)	% Ads
25	15,9	39,6	12,0	29,9	15,2	38,0
50	15,5	77,4	12,0	60,2	14,8	74,2
75	12,3	92,3	10,6	79,5	12,0	89,9
100	9,2	92,3	9,9	99,2	9,3	93,2



Şekil 4.34. WSAC ile atık sudan DC, CIP ve SMX giderimi.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Aktif karbon, yüzey alanı ve gözenek hacmi yüksek, gaz ve sulu fazdan birçok kirletici türünü iyi bir performansla adsorplama yeteneğine sahip verimli bir adsorbandır. Genellikle kömür, petrol kalıntısı, ağaç, meyve çekirdekleri ve kabukları, talaş gibi malzemelerin pirolizinden elde edilmektedir. Kullanılacak hammadde için bir sınırlama olmamakla beraber, yüksek karbon ve düşük inorganik madde içeriğine sahip farklı hammaddelerden üretilebilmekte ve birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ticari aktif karbonların üstün özelliklerine karşın yüksek maliyete sahip olmaları, etkin kullanım özelliklerini sınırlandırmaktadır. Bu sınırlama, düşük maliyete sahip bol bulunabilir çeşitli hammaddelerden aktif karbon üretimi konusunda yapılan çalışmaların artmasını sağlamıştır. Tarımsal atıklar, büyük miktarlarda ortaya çıkan, düşük maliyete sahip ve bol bulunabilir atıklardır. Bu özelliklerinden dolayı, tarımsal atıkların aktif karbon üretiminde hammadde olarak kullanımı giderek yaygınlaşmaktadır. Türkiye'nin en önemli tarımsal atıklarının başında fındık kabuğu gelmektedir. Türkiye'de ceviz kabuğu da atık olarak ciddi miktarlarda her yıl ortaya çıkmaktadır. Bu çalışmada, ekonomik ve çevre dostu tarımsal atık malzemeler olan fındık ve ceviz kabuğundan aktif karbon üretilmiş, karakterizasyon çalışmaları yapılmış ve sonrasında DC, CIP ve SMX için adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir.

Bu tez kapsamında fındık ve ceviz kabuklarından H_3PO_4 ile kimyasal aktivasyon yöntemi kullanılarak iki adet aktif karbon üretilmiştir. Aktif karbonların karakterizasyon çalışmaları çeşitli yöntemlerle yapılmış, sulu çözeltilerden kesikli sistemle DC, CIP ve SMX adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında başlangıç konsantrasyonu pH, temas süresi, adsorban dozu ve sıcaklık parametrelerinin adsorpsiyon verimine etkileri incelenmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlar Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin–Radushkevich izotermlerine uygulanmıştır. Yapılan bu çalışmalar ışığında elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir:

HSAC'nin karakterizasyon sonuçlarına göre kül, nem ve uçucu madde içerikleri sırasıyla %13.5, %6.4 ve %10.9 olarak belirlenmiştir. Kül içeriği literatüre göre nispeten yüksek, nem ve uçucu madde içeriği de literatürle uyumlu olarak bulunmuştur. HSAC'nin adsorpsiyon verimini etkileyen önemli bir parametre olan

sabit karbon içeriği yüksek (%81.1) bir değerdedir. Çok noktalı BET analizine göre HSAC'nin yüzey alanı $1173 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ olarak belirlenmiş ve bu karakterizasyon sonuçları HSAC'nin adsorpsiyon için uygun bir adsorban olduğunu göstermiştir.

SEM görüntülerine göre HSAC yüzeyinde çeşitli boyut ve şekillerde düzensiz çukurlar belirlenmiş, ancak bu çukurlar yüksek bir gözenekli yapı teşkil etmemiştir. HSAC'nin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi tip 1(b) ve H4 tiplerinde histerizis sergilemiştir. Bu da HSAC'nin küçük bir gözenek boyut dağılımına sahip olduğunu göstermektedir. Tüm bu sonuçlar adsorbe edilen maddelerin molekül büyüklükleri ile adsorbanın gözenek özellikleri arasındaki uyumu göstermektedir.

HSAC ile DC, CIP ve SMX adsorpsiyonunun, Langmuir izoterm modelinin diğer izoterm modellerine göre daha uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır. Bu sonuç, DC, CIP ve SMX adsorpsiyonunda tek tabakalı adsorpsiyonun daha etkili olduğunu göstermektedir. HSAC ile Langmuir izoterminden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasiteleri DC, CIP ve SMX için sırasıyla 125, 95.2 ve 285.7 mg g^{-1} olarak hesaplanmıştır.

HSAC ile DC, CIP ve SMX adsorpsiyon mekanizmasının kinetik davranışının değerlendirilmesi için yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetik modelleri uygulanmıştır ve adsorpsiyonun yalancı ikinci derece kinetik modeline uygun olduğu görülmüştür.

HSAC için incelenen partikül içi difüzyon modeli sonuçlarına göre adsorpsiyon sürecinde iki farklı aşamayı temsil eden iki bölge bulunmaktadır. Bu durum partikül içi difüzyonun tek kontrol mekanizması olmadığını, film difüzyonunun da adsorpsiyonu etkilediğini göstermektedir.

HSAC ile DC, CIP ve SMX'in adsorpsiyon termodinamiğini belirlemek için 25°C , 35°C ve 45°C sıcaklıklarda yapılan deneysel çalışmalar sonucunda ΔG değerleri tüm sıcaklık değerleri için negatif, ΔH değerleri pozitif olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşmektedir ve adsorpsiyon prosesi endotermiktir.

Adapazarı kentsel atık su arıtma tesisi çıkış atık suyundan alınan numuneler ile yapılan adsorpsiyon çalışmaları sonucunda HSAC ile DC, CIP ve SMX giderim verimleri sırasıyla %61.9, %54.2 ve %63.1 olarak bulunmuştur. Elde edilen bu sonuçlar,

HSAC'nin gerçek atık sulardan DC, CIP ve SMX gideriminde verimli bir adsorban olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

Karakterizasyon sonuçlarına göre, WSAC'nin kül, nem ve uçucu madde içerikleri sırasıyla %11.9, %10.4 ve %17.8 olarak bulunmuştur. Kül, nem ve uçucu madde içerikleri literatüre göre nispeten yüksek olarak ifade edilebilir. HSAC'nin adsorpsiyon verimini etkileyen önemli bir parametre olan sabit karbon içeriği de %71.6 olarak belirlenmiştir. Çok noktalı BET analizine göre WSAC'nin yüzey alanının $1428 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ değeri ile HSAC'nin yüzey alanından daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Literatüre göre nispeten yüksek olan kül, nem ve uçucu madde içeriklerinin yanında yüksek yüzey alanına sahip olması, WSAC'nin DC, CIP ve SMX adsorpsiyonu için verimli bir adsorban olarak kabul edilebileceğini göstermektedir.

SEM görüntülerine göre WSAC yüzeyinde çeşitli boyut ve şekillerde düzensiz çukurlar belirlenmiştir. WSAC'nin yüzeyinde gözlenen bu çukurların, HSAC'nin yüzeyinde gözlenen çukurlara kıyasla daha belirgin olduğu gözlenmiştir. WSAC da HSAC gibi tip 1(b) ve H4 tiplerinde histerizis sergileyerek, küçük bir gözenek boyut dağılımı ortaya koymuştur. Yine bu sonuçlara göre WSAC'nin gözenek özelliklerinin de adsorbe edilen maddelerin molekül büyüklükleri ile uyumlu olduğu söylenebilir.

WSAC ile DC, CIP ve SMX adsorpsiyonu, Langmuir izoterm modeline uyum sağlayarak tek tabakalı bir adsorpsiyon mekanizmasının daha etkili olduğunu ortaya koymaktadır. WSAC ile Langmuir izoterminden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasiteleri DC, CIP ve SMX için sırasıyla 135.1, 185.2 ve 476.2 mg g^{-1} olarak hesaplanmıştır.

WSAC ile DC, CIP ve SMX adsorpsiyon mekanizmasının kinetik davranışı yalancı ikinci derece kinetik modeline uygun olarak bulunmuştur. Partikül içi difüzyon modeli sonuçlarına göre de adsorpsiyon sürecinde iki farklı aşamayı temsil eden iki bölge olduğu tespit edilmiştir. Bu durumda partikül içi difüzyon ile birlikte film difüzyonunun da adsorpsiyonu etkilediği ifade edilebilir.

WSAC için yapılan termodinamik çalışmalarında ΔG değerleri 25°C , 35°C ve 45°C sıcaklık değerleri için negatif, ΔH değerleri ise pozitif olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre WSAC için de adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği ve adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğu söylenebilir.

Adapazarı kentsel atık su arıtma tesisi çıkış atık suyundan alınan numuneler ile yapılan adsorpsiyon çalışmaları sonucunda WSAC ile DC, CIP ve SMX giderim verimleri sırasıyla %74.2, %77.4 ve %60.2 olarak bulunmuştur. Elde edilen bu sonuçlar, WSAC'nin de gerçek atık sulardan DC, CIP ve SMX gideriminde verimli bir adsorban olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

Elde edilen sonuçlar ışığında, HS ve WS'nin aktif karbon üretiminde etkin olarak kullanılabilir hammaddeler olabileceği ve bu aktif karbonlar ile kentsel atık sulardan çeşitli farmasötiklerin yüksek performansla uzaklaştırılabileceği görülmektedir. Tarımsal atık malzemelerin aktif karbon üretiminde kullanılması, hem ekonomik değeri olmayan bu atık malzemelerin aktif karbon üretiminde kullanılarak ekonomiye geri dönüşümünün sağlanması, hem de atık suların arıtımında verimli ve çevre dostu birer adsorban olarak kullanılması açısından son derece önemli olup, bu çalışmayı oldukça anlamlı kılmaktadır.

KAYNAKLAR

- Abisha, B.R., Anish, C.I., Beutlin Nisha, R., Daniel Sam, N., & Jaya Rajan, M. (2022). Adsorption and equilibrium studies of methyl orange on tamarind shell activated carbon and their characterization. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 197(3), 225-230. <https://doi.org/10.1080/10426507.2021.1993849>
- Aci, F., Nebioglu, M., Arslan, M., Imamoglu, M., Zengin, M., & Kucukislamoglu, M. (2008). Preparation of activated carbon from sugar beet molasses and adsorption of methylene blue. *Fresenius Environmental Bulletin*, 17(8 A), 997-1001.
- Aghagani, S., & Baseri, H. (2022). Production of magnetic biochar from the Hazelnut shell and magnetite particles for adsorption of Penicillin-G from the contaminated water. *Urban Water Journal*, 19(4), 422-432. <https://doi.org/10.1080/1573062X.2022.2026982>
- Alberti, G., Amendola, V., Pesavento, M., & Biesuz, R. (2012). Beyond the synthesis of novel solid phases: review on modelling of sorption phenomena. *Coordination Chemistry Reviews*, 256(1-2), 28-45. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.08.022>
- Alessandretti, I., Rigueto, C. V. T., Nazari, M. T., Rosseto, M., & Dettmer, A. (2021). Removal of diclofenac from wastewater: A comprehensive review of detection, characteristics and tertiary treatment techniques. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(6), 106743. DOI:10.1016/j.jece.2021.106743
- Al-Musawi, T. J., Mahvi, A. H., Khatibi, A. D., & Balarak, D. (2021). Effective adsorption of ciprofloxacin antibiotic using powdered activated carbon magnetized by iron (III) oxide magnetic nanoparticles. *Journal of Porous Materials*, 28(3), 835-852. <https://doi.org/10.1007/s10934-021-01039-7>
- Antunes, M., Esteves, V. I., Guégan, R., Crespo, J. S., Fernandes, A. N., & Giovanela, M. (2012). Removal of diclofenac sodium from aqueous solution by Isabel grape bagasse. *Chemical Engineering Journal*, 192, 114-121. DOI:10.1016/J.CEJ.2012.03.062
- Asha, R. C., Yadav, M. P., & Kumar, M. (2019). Sulfamethoxazole removal in membrane-photocatalytic reactor system—experimentation and modelling. *Environmental technology*, 40(13), 1697-1704. DOI: 10.1080/09593330.2018.1428227
- ASTM D2867-99. (1999a). Standard test methods for moisture in activated carbon.
- ASTM D4607-94 (1999b), Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon, Annual Book of ASTM Standards, 2006, vol.15.01.
- ASTM D5832-98 (2003), Standard Test Method for Volatile Matter Content of Activated Carbon Samples, Annual Book of ASTM Standards, 2006.

- ASTM D2854–96 (2004), Standard Test Method for Total Ash Content of Activated Carbon, Annual Book of ASTM Standards, 2006.
- Aulenbach, D. B. (1967). Water--Our Second Most Important Natural Resource. *BC Indus. & Com. L. Rev.*, 9, 535.
- Aytan, N. (2010). *Atık madde olarak patates kabuğundan biyosorban üretimi ve metilen mavisi için adsorpsiyon karakteristikleri*. [Yüksek lisans tezi] İstanbul Üniversitesi.
- Baccar, R., Bouzid, J., Feki, M., & Montiel, A. (2009). Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2-3), 1522-1529. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.041>
- Baccar, R., Sarrà, M., Bouzid, J., Feki, M., & Blánquez, P. (2012). Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. *Chemical engineering journal*, 211, 310-317. DOI:10.1016/J.CEJ.2012.09.099
- Bal, D., Özer, Ç., & İmamoğlu, M. (2021). Green and ecofriendly biochar preparation from pumpkin peel and its usage as an adsorbent for methylene blue removal from aqueous solutions. *Water, Air, & Soil Pollution*, 232(11), 1-16. DOI:10.1007/s11270-021-05411-w
- Balarak, D., Kord Mostafapour, F., & Azarpira, H. (2016). Adsorption kinetics and equilibrium of ciprofloxacin from aqueous solutions using Corylus avellana (Hazel nut) activated carbon. *British Journal of Pharmaceutical Research*. DOI:10.9734/BJPR/2016/29357
- Bansal, R. C., & Goyal, M. (2005). Activated carbon adsorption. CRC press. <https://doi.org/10.1201/9781420028812>
- Bayat, M., Alighardashi, A., & Sadeghasadi, A. (2018). Fixed-bed column and batch reactors performance in removal of diazinon pesticide from aqueous solutions by using walnut shell-modified activated carbon. *Environmental Technology & Innovation*, 12, 148-159. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.08.008>
- Beier, S., Köster, S., Veltmann, K., Schröder, H., & Pinnekamp, J. (2010). Treatment of hospital wastewater effluent by nanofiltration and reverse osmosis. *Water Science and Technology*, 61(7), 1691-1698. DOI: 10.2166/wst.2010.119
- Bhadra, B. N., Seo, P. W., & Jhung, S. H. (2016). Adsorption of diclofenac sodium from water using oxidized activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 301, 27-34. DOI:10.1016/J.CEJ.2016.04.143
- Biswas, S., Siddiqi, H., Meikap, B. C., Sen, T. K., & Khiadani, M. (2020). Preparation and characterization of raw and inorganic acid-activated pine cone biochar and its application in the removal of aqueous-phase Pb²⁺ metal ions by adsorption. *Water, Air, & Soil Pollution*, 231(1), 1-17. DOI:10.1007/s11270-019-4375-7
- Bizi, M. (2020). Sulfamethoxazole removal from drinking water by activated carbon: kinetics and diffusion process. *Molecules*, 25(20), 4656. DOI: 10.3390/molecules25204656
- Brewer, C. E. (2012). *Biochar characterization and engineering*. Iowa State University. <https://doi.org/10.31274/etd-180810-2233>

- Cherik, D., Benali, M., & Louhab, K. (2015). Occurrence, ecotoxicology, removal of diclofenac by adsorption on activated carbon and biodegradation and its effect on bacterial community: A review. *World Scientific News*, (10), 116-144.
- Çeçen, F., & Aktas, Ö. (2011). Activated carbon for water and wastewater treatment: integration of adsorption and biological treatment. John Wiley & Sons.
- Daneshvar, A., Svanfelt, J., Kronberg, L., & Weyhenmeyer, G. A. (2010). Winter accumulation of acidic pharmaceuticals in a Swedish river. *Environmental Science and Pollution Research*, 17(4), 908-916. <https://doi.org/10.1007/s11356-009-0261-y>
- De Luna, M. D. G., Budianta, W., Rivera, K. K. P., & Arazo, R. O. (2017). Removal of sodium diclofenac from aqueous solution by adsorbents derived from cocoa pod husks. *Journal of environmental chemical engineering*, 5(2), 1465-1474. DOI: <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.jece.2017.02.018>
- Dovi, E., Aryee, A. A., Kani, A. N., Mpatani, F. M., Li, J., Qu, L., & Han, R. (2022). High-capacity amino-functionalized walnut shell for efficient removal of toxic hexavalent chromium ions in batch and column mode. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(2), 107292. DOI:10.1016/j.jece.2022.107292
- Dubinin, M. M., & Radushkevich, L. V. (1947). Evaluation of microporous materials with a new isotherm. In *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* (Vol. 55, pp. 331-334).
- Duran, C., Ozdes, D., Gundogdu, A., Imamoglu, M., & Senturk, H. B. (2011). Tea-industry waste activated carbon, as a novel adsorbent, for separation, preconcentration and speciation of chromium. *Analytica Chimica Acta*, 688(1), 75-83. DOI:10.1016/j.aca.2010.12.029
- Egbedina, A. O., Adebawale, K. O., Olu-Owolabi, B. I., Unuabonah, E. I., & Adesina, M. O. (2021). Green synthesis of ZnO coated hybrid biochar for the synchronous removal of ciprofloxacin and tetracycline in wastewater. *RSC advances*, 11(30), 18483-18492. <https://doi.org/10.1039/D1RA01130H>
- El-Shafey, E. S. I., Al-Lawati, H., & Al-Sumri, A. S. (2012). Ciprofloxacin adsorption from aqueous solution onto chemically prepared carbon from date palm leaflets. *Journal of Environmental Sciences*, 24(9), 1579-1586. DOI:10.1016/S1001-0742(11)60949-2
- Esteves, B., Velez Marques, A., Domingos, I., & Pereira, H. (2013). Chemical changes of heat treated pine and eucalypt wood monitored by FTIR. *Maderas. Ciencia y tecnología*, 15(2), 245-258. <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-221X2013005000020>
- Fan, S., Tang, J., Wang, Y., Li, H., Zhang, H., Tang, J., Wang, Z., & Li, X. (2016). Biochar prepared from co-pyrolysis of municipal sewage sludge and tea waste for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions: Kinetics, isotherm, thermodynamic and mechanism. *Journal of Molecular Liquids*, 220, 432-441. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.04.107>
- Fatta-Kassinos, D., Meric, S., & Nikolaou, A. (2011). Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater: current state of knowledge and future research. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 399(1), 251-275. DOI: 10.1007/s00216-010-4300-9

- Gao, Y. Q., Zhou, J. Q., Rao, Y. Y., Ning, H., Zhang, J., Shi, J., & Gao, N. Y. (2022). Comparative study of degradation of ketoprofen and paracetamol by ultrasonic irradiation: Mechanism, toxicity and DBP formation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 82, 105906. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105906>
- Geng, X., Lv, S., Yang, J., Cui, S., & Zhao, Z. (2021). Carboxyl-functionalized biochar derived from walnut shells with enhanced aqueous adsorption of sulfonamide antibiotics. *Journal of Environmental Management*, 280, 111749. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111749>
- Georgieva, V. G., Gonsalvesh, L., & Tavlieva, M. P. (2020). Thermodynamics and kinetics of the removal of nickel (II) ions from aqueous solutions by biochar adsorbent made from agro-waste walnut shells. *Journal of Molecular Liquids*, 312, 112788. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112788>
- Guellati, A., Maachi, R., Chaabane, T., Darchen, A., & Danish, M. (2022). Aluminum dispersed bamboo activated carbon production for effective removal of Ciprofloxacin hydrochloride antibiotics: Optimization and mechanism study. *Journal of environmental management*, 301, 113765. DOI:10.1016/j.jenvman.2021.113765
- Gutiérrez-Macías, T., Mijaylova Nacheva, P., Esquivel-Sotelo, A., García-Sánchez, L., & Estrada-Arriaga, E. B. (2022). Batch Kinetic Studies of Pharmaceutical Compounds Removal Using Activated Sludge Obtained from a Membrane Bioreactor. *Water, Air, & Soil Pollution*, 233(2), 1-13. <https://doi.org/10.1007/s11270-022-05508-w>
- Gündoğdu, A. (2010). *Fabrika çay atıklarından aktif karbon üretimi, karakterizasyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi*. [Doktora tezi] Karadeniz Teknik Üniversitesi.
- Gündoğdu, A., Duran, C., Sentürk, H. B., Soylak, M., Özdes, D., Serencam, H., & Imamoglu, M. (2012). Adsorption of phenol from aqueous solution on a low-cost activated carbon produced from tea industry waste: equilibrium, kinetic, and thermodynamic study. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 57(10), 2733-2743. DOI:10.1021/JE300597U
- Gündoğdu, A., Şentürk, H. B., Duran, C., İmamoğlu, M., & Soylak, M. (2018). A new low-cost activated carbon produced from tea-industry waste for removal of Cu (II) ions from aqueous solution: equilibrium, kinetic and thermodynamic evaluation. *Karadeniz Chemical Science and Technology*, (2), 1-10.
- Güvenç, İ., & Kazankaya, A. (2019). Türkiye’de ceviz üretimi, dış ticareti ve rekabet gücü. *Yüzüncü Yıl University Journal of Agricultural Sciences*, 29(3), 418-424. DOI:10.29133/yyutbd.569905
- Hao, D., Chen, Y., Zhang, Y., & You, N. (2021). Nanocomposites of zero-valent iron@ biochar derived from agricultural wastes for adsorptive removal of tetracyclines. *Chemosphere*, 284, 131342. DOI:10.1016/j.chemosphere.2021.131342
- Higgins, P., Siddiqui, S. H., & Kumar, R. (2022). Design of novel graphene oxide/halloysite nanotube@ polyaniline nanohybrid for the removal of diclofenac sodium from aqueous solution. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 17, 100628. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100628>

- Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, 34(5), 451-465.
- Hu, W., Niu, Y., Dong, K., & Wang, D. (2022). Removal of sulfamethoxazole from aqueous solution onto bagasse-derived activated carbon: Response surface methodology, isotherm and kinetics studies. *Journal of Molecular Liquids*, 347, 118141. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.118141>
- Igwegbe, C. A., Oba, S. N., Aniagor, C. O., Adeniyi, A. G., & Ighalo, J. O. (2021). Adsorption of ciprofloxacin from water: a comprehensive review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 93, 57-77. DOI:10.1016/j.jiec.2020.09.023.
- Ihsanullah, I., Khan, M. T., Zubair, M., Bilal, M., & Sajid, M. (2022). Removal of pharmaceuticals from water using sewage sludge-derived biochar: A review. *Chemosphere*, 289, 133196. DOI:10.1016/j.chemosphere.2021.133196
- Inglezakis, V. J. (2007). Solubility-normalized Dubinin–Astakhov adsorption isotherm for ion-exchange systems. *Microporous and Mesoporous Materials*, 103(1-3), 72-81. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.01.039>
- Jaria, G., Calisto, V., Gil, M. V., Ferreira, P., Santos, S. M., Otero, M., & Esteves, V. I. (2021). Effects of thiol functionalization of a waste-derived activated carbon on the adsorption of sulfamethoxazole from water: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Liquids*, 323, 115003. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.115003>
- Imamoglu, M., & Tekir, O. (2008). Removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks. *Desalination*, 228(1-3), 108-113. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.08.011>
- Imamoglu, M., Yıldız, H., Altundag, H., & Turhan, Y. (2015). Efficient removal of Cd (II) from aqueous solution by dehydrated hazelnut husk carbon. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 36(2), 284-290. DOI: 10.1080/01932691.2014.890109
- Imamoglu, M. (2022). Novel determination of copper (II) in natural waters by solid-phase extraction (SPE) flow-injection (FI) flame atomic absorption spectrometry (FAAS). *Analytical Letters*, 1-13. <https://doi.org/10.1080/00032719.2022.2092632>
- Karaçetin, G., Sivrikaya, S., & Imamoğlu, M. (2014). Adsorption of methylene blue from aqueous solutions by activated carbon prepared from hazelnut husk using zinc chloride. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 110, 270-276. DOI:10.1016/J.JAAP.2014.09.006
- Kasonga, T. K., Coetzee, M. A., Kamika, I., Ngole-Jeme, V. M., & Momba, M. N. B. (2021). Endocrine-disruptive chemicals as contaminants of emerging concern in wastewater and surface water: A review. *Journal of Environmental Management*, 277, 111485. DOI:10.1016/j.jenvman.2020.111485

- Kazemipour, M., Ansari, M., Tajrobehkar, S., Majdzadeh, M., & Kermani, H. R. (2008). Removal of lead, cadmium, zinc, and copper from industrial wastewater by carbon developed from walnut, hazelnut, almond, pistachio shell, and apricot stone. *Journal of Hazardous Materials*, 150(2), 322-327. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.118>
- Khokhar, T. S., Memon, F. N., Memon, A. A., Durmaz, F., Memon, S., Panhwar, Q. K., & Muneer, S. (2019). Removal of ciprofloxacin from aqueous solution using wheat bran as adsorbent. *Separation Science and Technology*, 54(8), 1278-1288. DOI:10.1080/01496395.2018.1536150
- Kobyas, M. (2004). Adsorption, kinetic and equilibrium studies of Cr (VI) by hazelnut shell activated carbon. *Adsorption Science & Technology*, 22(1), 51-64. DOI:10.1260/026361704323150999
- Kobyas, M., Demirbas, E., Senturk, E., & Ince, M. (2005). Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone. *Bioresour. technology*, 96(13), 1518-1521. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.12.005>
- Koklu, R., & Imamoglu, M. (2022). Removal of ciprofloxacin from aqueous solution by activated carbon prepared from orange peel using zinc chloride. *Membrane and Water Treatment*, 13(3), 129-137. <https://doi.org/10.12989/mwt.2022.13.3.129>
- Koksal, A.I. (2000). Inventory of hazelnut research, germplasm and references. REU technical series. FAO-CIHEAM
- Kołodnyńska, D., Wnętrzak, R., Leahy, J. J., Hayes, M. H. B., Kwapiński, W., & Hubicki, Z. J. C. E. J. (2012). Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal. *Chemical Engineering Journal*, 197, 295-305. DOI:10.1016/J.CEJ.2012.05.025
- Kong, J., Zheng, Y., Xiao, L., Dai, B., Meng, Y., Ma, Z., Wang, J., & Huang, X. (2020). Synthesis and comparison studies of activated carbons based folium cycas for ciprofloxacin adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 606, 125519. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125519>
- Kumar, D. S., Kumar, P. S., Rajendran, N. M., & Anbuganapathi, G. (2013). Compost maturity assessment using physicochemical, solid-state spectroscopy, and plant bioassay analysis. *Journal of agricultural and food chemistry*, 61(47), 11326-11331. DOI: 10.1021/jf4034943
- Lagergren, S. K. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar*, 24, 1-39.
- Li, T., Han, X., Liang, C., Shohag, M. J. I., & Yang, X. (2015). Sorption of sulphamethoxazole by the biochars derived from rice straw and alligator flag. *Environmental technology*, 36(2), 245-253. DOI:10.1080/09593330.2014.943299
- Li, J., Yu, G., Pan, L., Li, C., You, F., Xie, S., Wang, Y., Ma, J., & Shang, X. (2018). Study of ciprofloxacin removal by biochar obtained from used tea leaves. *Journal of Environmental Sciences*, 73, 20-30. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.12.024>

- Li, Z., Hanafy, H., Zhang, L., Sellaoui, L., Netto, M. S., Oliveira, M. L., Seliem, M.K., Dotto, G.L., Bonilla-Petriciolet, A., & Li, Q. (2020). Adsorption of congo red and methylene blue dyes on an ashitaba waste and a walnut shell-based activated carbon from aqueous solutions: Experiments, characterization and physical interpretations. *Chemical Engineering Journal*, 388, 124263. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124263>
- Liu, X., Lu, S., Liu, Y., Meng, W., & Zheng, B. (2017). Adsorption of sulfamethoxazole (SMZ) and ciprofloxacin (CIP) by humic acid (HA): characteristics and mechanism. *RSC advances*, 7(80), 50449-50458. DOI <https://doi.org/10.1039/C7RA06231A>
- Lv, P., Perre, P., & Perré, G. A. (2015). TGA-FTIR analysis of torrefaction of lignocellulosic components (cellulose, xylan, lignin) in isothermal conditions over a wide range of time durations. *BioResources*, 10(3), 4239-4251. DOI:10.15376/biores.10.3.4239-4251
- Lins, P. V. S., Henrique, D. C., Ide, A. H., da Silva Duarte, J. L., Dotto, G. L., Yazidi, A., Sellaoui, L., Erto, A., Zanta, C. L. P. S., & Meili, L. (2020). Adsorption of a non-steroidal anti-inflammatory drug onto MgAl/LDH-activated carbon composite—Experimental investigation and statistical physics modeling. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 586, 124217. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124217>
- Liu, W. J., Zeng, F. X., Jiang, H., & Zhang, X. S. (2011). Preparation of high adsorption capacity bio-chars from waste biomass. *Bioresource technology*, 102(17), 8247-8252. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.06.014>
- Lonappan, L., Brar, S. K., Das, R. K., Verma, M., & Surampalli, R. Y. (2016). Diclofenac and its transformation products: environmental occurrence and toxicity-a review. *Environment International*, 96, 127-138. DOI:10.1016/j.envint.2016.09.014
- Lonappan, L., Rouissi, T., Brar, S. K., Verma, M., & Surampalli, R. Y. (2018). An insight into the adsorption of diclofenac on different biochars: mechanisms, surface chemistry, and thermodynamics. *Bioresource technology*, 249, 386-394. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.10.039>
- Luo, H., Zhang, Y., Xie, Y., Li, Y., Qi, M., Ma, R., Yang, S., & Wang, Y. (2019). Iron-rich microorganism-enabled synthesis of magnetic biocarbon for efficient adsorption of diclofenac from aqueous solution. *Bioresource technology*, 282, 310-317. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.03.028
- Malakootian, M., Faraji, M., Malakootian, M., Nozari, M., & Malakootian, M. (2021). Ciprofloxacin removal from aqueous media by adsorption process: A systematic review and meta-analysis. *Desalin. Water Treat*, 229, 252-282. DOI:10.5004/dwt.2021.27334.
- Mansour, F., Al-Hindi, M., Yahfoufi, R., Ayoub, G. M., & Ahmad, M. N. (2018). The use of activated carbon for the removal of pharmaceuticals from aqueous solutions: a review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 17, 109-145. DOI:10.1007/s11157-017-9456-8.

- Martínez-Sánchez, C., Robles, I., & Godínez, L. A. (2022). Review of recent developments in electrochemical advanced oxidation processes: application to remove dyes, pharmaceuticals, and pesticides. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 1-68. <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03762-9>
- Metcalf, L., Eddy, H. P. & Tchobanoglous, G. (1991). *Wastewater engineering: treatment, disposal, and reuse* (Vol. 4). New York: McGraw-Hill.
- Milenković, D. D., Dašić, P. V., & Veljković, V. B. (2009). Ultrasound-assisted adsorption of copper (II) ions on hazelnut shell activated carbon. *Ultrasonics Sonochemistry*, 16(4), 557-563. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2008.12.002>
- Muniyandi, M., & Govindaraj, P. (2021). Potential removal of methylene blue dye from synthetic textile effluent using activated carbon derived from palmyra (Palm) shell. *Materials Today: Proceedings*, 47, 299-311. DOI:10.1016/J.MATPR.2021.04.468
- Orbak, İ. (2009). *Aktif karbon ile çevre kirleticileri bazı unsurların giderilmesi*. [Doktora tezi] İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Özer, A., & Pirincci, H. B. (2006). The adsorption of Cd (II) ions on sulphuric acid-treated wheat bran. *Journal of Hazardous materials*, 137(2), 849-855. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.03.009
- Özer, Ç. (2014). *Yeni fonksiyonel polimerlerle Cd (II), Cu (II), Ni (II) ve Pb (II) iyonlarının adsorpsiyonunun incelenmesi*. [Doktora tezi] Sakarya Üniversitesi.
- Ozer, C., & Imamoglu, M. (2017). Adsorptive transfer of methylene blue from aqueous solutions to hazelnut husk carbon activated with potassium carbonate. *Desalination and Water Treatment*, 94, 236-243. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.21582>
- Özer, Ç., & İmamoğlu, M. (2022a). Isolation of Nickel (II) and Lead (II) from Aqueous Solution by Sulfuric Acid Prepared Pumpkin Peel Biochar. *Analytical Letters*, 1-13. DOI:10.1080/00032719.2022.2078981
- Özer, Ç., & İmamoğlu, M. (2022b). Removal of ciprofloxacin from aqueous solutions by pumpkin peel biochar prepared using phosphoric acid. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-11. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-02832-3>
- Ozturk, N., Yazar, M., Gundogdu, A., Duran, C., Senturk, H. B., & Soylak, M. (2021). Application of cherry laurel seeds activated carbon as a new adsorbent for Cr (VI) removal. *Membrane and Water Treatment*, 12(1), 11-21. DOI: <https://doi.org/10.12989/mwt.2021.12.1.011>
- Pamphile, N., Xuejiao, L., Guangwei, Y., & Yin, W. (2019). Synthesis of a novel core-shell-structure activated carbon material and its application in sulfamethoxazole adsorption. *Journal of hazardous materials*, 368, 602-612. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.01.093
- Patel, M., Kumar, R., Pittman Jr, C. U., & Mohan, D. (2021). Ciprofloxacin and acetaminophen sorption onto banana peel biochars: environmental and process parameter influences. *Environmental Research*, 201, 111218. DOI: 10.1016/j.envres.2021.111218

- Peñafiel, M. E., Matesanz, J. M., Vanegas, E., Bermejo, D., Mosteo, R., & Ormad, M. P. (2021). Comparative adsorption of ciprofloxacin on sugarcane bagasse from Ecuador and on commercial powdered activated carbon. *Science of the Total Environment*, 750, 141498. DOI:10.1016/j.scitotenv.2020.141498
- Poorsharbat Ghavi, F., Raouf, F., & Dadvand Koochi, A. (2020). A review on Diclofenac removal from aqueous solution, emphasizing on adsorption method. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 39(1), 141-154. DOI: 10.30492/ijcce.2020.33337
- Prasannamedha, G., & Kumar, P. S. (2020). A review on contamination and removal of sulfamethoxazole from aqueous solution using cleaner techniques: Present and future perspective. *Journal of Cleaner Production*, 250, 119553. DOI:10.1016/j.jclepro.2019.119553
- Prasannamedha, G., Kumar, P. S., Mehala, R., Sharumitha, T. J., & Surendhar, D. (2021). Enhanced adsorptive removal of sulfamethoxazole from water using biochar derived from hydrothermal carbonization of sugarcane bagasse. *Journal of Hazardous Materials*, 407, 124825. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124825>
- Puckowski, A., Mioduszevska, K., Łukaszewicz, P., Borecka, M., Caban, M., Maszkowska, J., & Stepnowski, P. (2016). Bioaccumulation and analytics of pharmaceutical residues in the environment: A review. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 127, 232-255. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2016.02.049>
- Rizzo, L., Malato, S., Antakyali, D., Beretsou, V. G., Đolić, M. B., Gernjak, W., ... & Fatta-Kassinos, D. (2019). Consolidated vs new advanced treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern from urban wastewater. *Science of the Total Environment*, 655, 986-1008. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.11.265
- Rodil, R., Quintana, J. B., Concha-Graña, E., López-Mahía, P., Muniategui-Lorenzo, S., & Prada-Rodríguez, D. (2012). Emerging pollutants in sewage, surface and drinking water in Galicia (NW Spain). *Chemosphere*, 86(10), 1040-1049. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2011.11.053
- Rodríguez-Mirasol, J., Cordero, T., & Rodríguez, J. J. (1993). Preparation and characterization of activated carbons from eucalyptus kraft lignin. *Carbon*, 31(1), 87-95. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(93\)90160-C](https://doi.org/10.1016/0008-6223(93)90160-C)
- Saleh, M. E., El-Refaey, A. A., & Mahmoud, A. H. (2016). Effectiveness of sunflower seed husk biochar for removing copper ions from wastewater: a comparative study. *Soil and water research*, 11(1), 53-63. DOI:10.17221/274/2014-SWR
- Saravanane, R., Sundararajan, T., & Reddy, S. S. (2002). Efficiency of chemically modified low cost adsorbents for the removal of heavy metals from waste water: a comparative study. *Indian journal of environmental health*, 44(2), 78-87. DOI: 10.1108/09566160110389951
- Sarıcı Özdemir, Ç. (2008). *Çeşitli polimerik temelli atıklardan yüksek yüzey alanlı aktif karbon eldesi, karakterizasyonu ve uygulama alanları*. [Doktora Tezi]. İnönü Üniversitesi.

- Schröder, E., Thomauske, K., Weber, C., Hornung, A., & Tumiatti, V. (2007). Experiments on the generation of activated carbon from biomass. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 79(1-2), 106-111. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.10.015>
- Shi, Y., Liu, G., Wang, L., & Zhang, H. (2019). Activated carbons derived from hydrothermal impregnation of sucrose with phosphoric acid: remarkable adsorbents for sulfamethoxazole removal. *RSC advances*, 9(31), 17841-17851. <https://doi.org/10.1039/C9RA02610J>
- Shirani, Z., Santhosh, C., Iqbal, J., & Bhatnagar, A. (2018). Waste Moringa oleifera seed pods as green sorbent for efficient removal of toxic aquatic pollutants. *Journal of environmental management*, 227, 95-106. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.08.077>
- Singh, J. K., & Verma, N. (Eds.). (2018). *Aqueous Phase Adsorption: Theory, Simulations and Experiments*. CRC Press.
- Sivrikaya, S., Albayrak, S., Imamoglu, M., Gundogdu, A., Duran, C., & Yildiz, H. (2012). Dehydrated hazelnut husk carbon: a novel sorbent for removal of Ni (II) ions from aqueous solution. *Desalination and water treatment*, 50(1-3), 2-13. DOI:10.1080/19443994.2012.708234
- Soleimani, M., & Kaghazchi, T. (2007). Agricultural waste conversion to activated carbon by chemical activation with phosphoric acid. *Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology*, 30(5), 649-654. <https://doi.org/10.1002/ceat.200600325>
- Sun, L., Wan, S., & Luo, W. (2013). Biochars prepared from anaerobic digestion residue, palm bark, and eucalyptus for adsorption of cationic methylene blue dye: characterization, equilibrium, and kinetic studies. *Bioresource technology*, 140, 406-413. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.04.116
- Teker, M., İmamoğlu, M., & Saltabaş, Ö. (1999). Adsorption of copper and cadmium ions by activated carbon from rice hulls. *Turkish Journal of Chemistry*, 23(2), 185-192.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry*, 87(9-10), 1051-1069. DOI:10.1515/PAC-2014-1117
- Tiegam, R. F. T., Tchuifon, D. R. T., Santagata, R., Nanssou, P. A. K., Anagho, S. G., Ionel, I., & Ulgiati, S. (2021). Production of activated carbon from cocoa pods: Investigating benefits and environmental impacts through analytical chemistry techniques and life cycle assessment. *Journal of Cleaner Production*, 288, 125464. DOI:10.1016/j.jclepro.2020.125464
- Tonucci, M. C., Gurgel, L. V. A., & de Aquino, S. F. (2015). Activated carbons from agricultural byproducts (pine tree and coconut shell), coal, and carbon nanotubes as adsorbents for removal of sulfamethoxazole from spiked aqueous solutions: kinetic and thermodynamic studies. *Industrial crops and products*, 74, 111-121. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.05.003>

- Torrellas, S. Á., Lovera, R. G., Escalona, N., Sepúlveda, C., Sotelo, J. L., & García, J. (2015). Chemical-activated carbons from peach stones for the adsorption of emerging contaminants in aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 279, 788-798. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.104>
- Usanmaz, S., Özer, G., & İmamoğlu, M. (2021). Removal of Cu (II), Ni (II) and Co (II) ions from aqueous solutions by hazelnut husks carbon activated with phosphoric acid. *Desalination and Water Treatment*, 227, 300-308. DOI:10.5004/dwt.2021.27303
- Viotti, P. V., Moreira, W. M., dos Santos, O. A. A., Bergamasco, R., Vieira, A. M. S., & Vieira, M. F. (2019). Diclofenac removal from water by adsorption on *Moringa oleifera* pods and activated carbon: Mechanism, kinetic and equilibrium study. *Journal of Cleaner Production*, 219, 809-817. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.129>
- Yakout, S. M., & El-Deen, G. S. (2016). Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones. *Arabian journal of chemistry*, 9, S1155-S1162. DOI:10.1016/J.ARABJC.2011.12.002
- Yang, Y., Zhang, X., Jiang, J., Han, J., Li, W., Li, X., Leung, K. M. Y. L., Snyder, S.A., & Alvarez, P. J. (2021). Which micropollutants in water environments deserve more attention globally?. *Environmental Science & Technology*, 56(1), 13-29. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c04250>
- Wang, Y. X., Ngo, H. H., & Guo, W. S. (2015). Preparation of a specific bamboo based activated carbon and its application for ciprofloxacin removal. *Science of the Total Environment*, 533, 32-39. DOI:10.1016/j.scitotenv.2015.06.087
- Wang, Y., Jiang, B., Wang, L., Feng, Z., Fan, H., & Sun, T. (2021). Hierarchically structured two-dimensional magnetic microporous biochar derived from hazelnut shell toward effective removal of p-arsanilic acid. *Applied Surface Science*, 540, 148372. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148372>
- Weber Jr, W. J., & Morris, J. C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the sanitary engineering division*, 89(2), 31-59.
- Wei, H., Wang, H., Li, A., Li, H., Cui, D., Dong, M., Lin, J., Fan, J., Zhang, J., Hou, H., Shi, Y., Zhou, D., & Guo, Z. (2020). Advanced porous hierarchical activated carbon derived from agricultural wastes toward high performance supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 820, 153111. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153111>
- Wu, L., Zhang, X., & Si, Y. (2022). Polydopamine functionalized superhydrophilic coconut shells biomass carbon for selective cationic dye methylene blue adsorption. *Materials Chemistry and Physics*, 279, 125767. DOI:10.1016/j.matchemphys.2022.125767
- Wu, Z., Sun, Z., Liu, P., Li, Q., Yang, R., & Yang, X. (2020). Competitive adsorption of naphthalene and phenanthrene on walnut shell based activated carbon and the verification via theoretical calculation. *RSC Advances*, 10(18), 10703-10714. <https://doi.org/10.1039/C9RA09447D>

- Xu, H., Han, Y., Wang, G., Deng, P., & Feng, L. (2022). Walnut shell biochar based sorptive remediation of estrogens polluted simulated wastewater: Characterization, adsorption mechanism and degradation by persistent free radicals. *Environmental Technology & Innovation*, 28, 102870. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102870>
- Zabihi, M., Omidvar, M., Motavalizadehkakhky, A., & Zhiani, R. (2022). Competitive adsorption of arsenic and mercury on nano-magnetic activated carbons derived from hazelnut shell. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 39(2), 367-376. DOI:10.1007/s11814-021-0903-4
- Zhang, H., Tu, Y. J., Duan, Y. P., Liu, J., Zhi, W., Tang, Y., Xiao, L. S., & Meng, L. (2020). Production of biochar from waste sludge/leaf for fast and efficient removal of diclofenac. *Journal of molecular liquids*, 299, 112193. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112193>
- Zhao, B., Xu, X., Zeng, F., Li, H., & Chen, X. (2018). The hierarchical porous structure bio-char assessments produced by co-pyrolysis of municipal sewage sludge and hazelnut shell and Cu (II) adsorption kinetics. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(20), 19423-19435. DOI:10.1007/s11356-018-2079-y
- Zhu, M., Li, F., Chen, W., Yin, X., Yi, Z., & Zhang, S. (2021). Adsorption of U (VI) from aqueous solution by using KMnO₄-modified hazelnut shell activated carbon: characterisation and artificial neural network modelling. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(34), 47354-47366. DOI: 10.1007/s11356-021-14034-x

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Seda TÜNAY

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2004, Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü
- **Yüksek lisans** : 2015, Sakarya Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Çevre Mühendisliği

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- Mayıs 2005-Ağustos 2005 arasında Sakarya Valiliği'nde Avrupa Birliği Proje Uygulama Birimi'nde Koordinatör olarak görev yaptı.

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER:

- Tünay, S., Köklü, R., İmamoğlu, M. 2022. Removal of diclofenac, ciprofloxacin and sulfamethoxazole from wastewater using granular activated carbon from hazelnut shell: isotherm, kinetic and thermodynamic studies, *Desalination and Water Treatment*, 277, 155-168

DİĞER ESERLER:

- Koklu, R; Tunay, S; Dogan, E; Sengorur, B; Ozdemir, S. 2020. Path Analysis For Assessment Of Water Depth And Water Quality Variables On Chlorophyll-A In A Shallow Lake, *Fresenius Environmental Bulletin*, Vol.29, pp.2517, ISSN : 1018-4619.
- Tünay S., Şengörür B., Köklü R. (2016). Mass Balance For Nitrogen And Phosphorus Loads In Lake Sapanca. *1st International Black Sea Congress On Environmental Sciences (IBCESS)*, Giresun, Turkey.

- Alkış A., Tünay S., Köklü R. (2017). Developing a modified trophic state index for shallow lakes. *Sixth International Cemepe And Secotox Conference*, Thessaloniki, Greece.
- Yılmaz E., Mert D., M. Başkıran F., Çiçekbilek B., Temiz T., Tünay S., Doğan E., Köklü R., Şengörür B., Eren B., Saltabaş L., Gümrükçüoğlu M., Öner A. (2013). - İklim Değişikliği'nin Askıda Katı Madde Taşınımı Üzerine Etkileri, Mahmudiye Deresi Örneği
- Tünay S., Temiz T., Şengörür B., Doğan E., Köklü R. (2015, May). Evaluating Water Quality Classes And Trophic Level For Lake Sapanca Basin. *Conference: ICENS International Conference on Engineering and Natural Science*, Skopje, Macedonia

