

Biyokütleden Elde Edilen Aktif Karbonun Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi

Fatma Betül Kuş

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temmuz 2023

Investigation Of Adsorption Properties Of Activated Carbon Obtained From Biomass

Fatma Betül Kuş

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

July 2023

Biyokütleden Elde Edilen Aktif Karbonun Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi

Fatma Betül Kuş

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği Uyarınca

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

Danışman: Prof. Dr. İlknur Demiral

İkinci Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Canan Şamdan

Temmuz 2023

ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi **Fatma Betül Kuş'un** YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Biyokütleden Elde Edilen Aktif Karbonun Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. İlknur DEMİRAL

İkinci Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Canan ŞAMDAN

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye: Prof. Dr. İlknur DEMİRAL

Üye: Doç. Dr. Ceyda BİLGİÇ

Üye: Yrd. Doç. Dr. Yunus Emre ŞİMŞEK

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr.

Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. İlknur DEMİRAL ve Dr. Öğr. Üyesi Canan ŞAMDAN danışmanlığında hazırlamış olduğum “Biyokütleden Elde Edilen Aktif Karbonun Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı Yüksek Lisans tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallarına uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 07/07/2023

Fatma Betül Kuş

İmza

ÖZET

Bu çalışmada, buğday kepeğinden çinko klorür kimyasal ajanı kullanılarak farklı karbonizasyon sıcaklıklarında (400, 500 ve 600 °C) ve farklı emdirme oranlarında (1:1, 2:1 ve 3:1), kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. 2:1 emdirme oranında 500 °C karbonizasyon sıcaklığında 1487 m² /g olarak en yüksek yüzey alanı elde edilmiştir. Buğday kepeğinin karakterizasyon çalışmaları yapılarak, farklı parametrelerin üretilen aktif karbonların karakterizasyonu üzerindeki etkisi incelenmiştir. Aktif karbonun yapısal özellikleri, BET, SEM ve FTIR analizleri kullanılarak belirlenmiştir., Deep red boyar maddesinin sulu çözeltilerden giderimi için optimum şartlarda elde edilen aktif karbon kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları için pH 2,17, süre 24 saat ve sıcaklık 45 °C koşullarında en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olarak, 95,238 mg/g giderim sağlanmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon kinetiği ve adsorpsiyon termodinamiği incelenerek değerlendirilmiştir. Bu çalışma, biyokütle atıklarının değerlendirilmesi ve atık sulardaki boyar madde gideriminde kullanılan aktif karbonların üretimi ve karakterizasyonu açısından önemlidir.

Anahtar Kelimeler: Aktif karbon, buğday kepeği, boyar madde, Deep red, biyokütle, adsorpsiyon

SUMMARY

In this study, activated carbon was produced using chemical activation method from wheat bran with zinc chloride as the chemical agent, at different carbonization temperatures (400, 500, and 600 °C) and different impregnation ratios (1:1, 2:1, and 3:1). The highest surface area was obtained at 500 °C carbonization temperature with a 2:1 impregnation ratio, reaching 1487 m²/g. Characterization studies of wheat bran were conducted to investigate the effects of different parameters on the produced activated carbon. The structural properties of the activated carbon were determined through SEM, BET, and FTIR analyses. The activated carbon produced under optimum conditions was utilized for the removal of Deep red dye from aqueous solutions, achieving a maximum adsorption capacity of 95.238 mg/g under pH 2.17, 24-hour contact time, and 45 °C temperature. Adsorption isotherms, kinetics, and thermodynamics were analyzed to evaluate the adsorption studies. This research holds significant importance in the utilization and characterization of activated carbon derived from biomass waste for the removal of dye pollutants in wastewater treatment.

Keywords: Activated carbon, wheat bran, dye, Deep red, biomass, adsorption.

TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmalarım süresince yol gösterici tavsiyeleri, engin bilgi birikimi ile her türlü desteği esirgemeyen saygıdeğer danışmanım Prof. Dr. İlknur DEMİRAL' a,

Değerli fikirleri, yönlendirmeleri ve çalışmalarıyla yol gösteren, bilgi birikimi ve deneyimlerini benden esirgemeyen, saygıdeğer hocam Dr. Öğr. Üyesi Canan ŞAMDAN' a,

Çalışmalarım süresince bilgi ve deneyimi ile bana destek olan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Hakan DEMİRAL' a,

Eğitim sürecim ve hayatım boyunca moral desteği, teşvikleri ve anlayışları sayesinde bu zorlu süreci daha kolay atlatmamı sağlayan aileme ve arkadaşlarıma en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xvii
1.GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. TEORİK BİLGİ.....	4
2.1. Aktif Karbon.....	4
2.2. Aktif Karbonun Tarihsel Arka Planı	6
2.3. Aktif Karbon Üretimi	7
2.3.1 Karbonizasyon	8
2.3.2 Aktivasyon.....	9
2.4. Aktif Karbon Kimyasal Ajanları	12
2.4.1 Fosforik asit ile aktivasyon.....	13
2.4.2 Çinko klorür ile aktivasyon	13
2.4.3 Potasyum karbonat ile aktivasyon	14
2.4.4 Sodyum hidroksit ile aktivasyon	14
2.4.5 Potasyum hidroksit ile aktivasyon.....	14
2.5. Aktif Karbonun Özelliklerini Etkileyen Faktörler.....	15
2.5.1 Aktive edici ajan türü	16
2.5.2 Aktivasyon sıcaklığı	16

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
2.5.3 Aktivasyon süresi	16
2.5.4 Emdirme Oranı	17
2.5.5 Hammadde.....	17
2.6. Aktif Karbonun Özellikleri.....	18
2.6.1 Yüzey alanı.....	18
2.6.2 Gözenek boyutu ve hacmi	19
2.6.3 Aktif karbonların yüzey fonksiyonel grupları ve elementel bileşimi	20
2.6.4 Kristal yapı	20
2.7. Aktif Karbonun Kullanım Alanları	21
2.7.1 Sudan kaynaklanan inorganik kirleticiler	22
2.7.2 Sudan kaynaklanan organik kirleticiler	22
2.7.3 Gaz fazı adsorpsiyonu	23
2.8. Aktif Karbon Üretiminde Biyokütle Atıklarının Kullanımı	23
2.9. Aktif Karbon Kaynağı Olarak Buğday Kepeği Potansiyeli.....	24
3. ADSORPSİYON	28
3.1. Adsorpsiyon Mekanizması	29
3.2. Adsorpsiyon Tarihi	31
3.3. Adsorpsiyon Tipleri.....	32
3.3.1 Fiziksel adsorpsiyon	32
3.3.2 Kimyasal adsorpsiyon	33
3.3.3 Değişim adsorpsiyonu	34

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
3.3.4 Biyolojik adsorpsiyon.....	35
3.4. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	35
3.4.1 Adsorban miktarı	35
3.4.2 Temas süresi	36
3.4.3 Başlangıç konsantrasyonu	36
3.4.4 pH	36
3.4.5 Sıcaklık.....	37
3.4.6 Adsorbanın parçacık boyutu.....	37
3.5. Adsorpsiyon İzotermi.....	37
3.5.1 Tek parametrelili adsorpsiyon modelleri	38
3.5.2 İki parametrelili adsorpsiyon modelleri.....	38
3.5.3 Üç Parametrelili adsorpsiyon modelleri	43
3.6. Adsorpsiyon Kinetiği.....	44
3.6.1 Sözde birinci dereceden (PFO) kinetik model.....	44
3.6.2 Sözde ikinci dereceden (PSO) kinetik model	45
3.6.3 Parçacık İçi Difüzyon Modeli	46
3.7. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	46
3.8. Adsorbanlar	47
4. SU KİRLİLİĞİ ve ATIK SULAR.....	50
4.1. Sularda Boyar Madde Kirliliği	51
4.2. Boyar maddelerin Giderim Yöntemleri	52

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
4.2.1 Fiziksel arıtma metodları	53
4.2.2 Kimyasal arıtma metodları	54
4.2.3 Biyolojik arıtma metodları	55
4.3. Boyar Maddeler	56
4.4. Boyar maddelerin Sınıflandırılması	57
4.4.1 Boyar maddelerin kimyasal yapısına göre sınıflandırılması	57
4.4.2 Boyar maddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması	58
4.4.3 Boyar maddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması	60
5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	64
6. MATERYAL VE YÖNTEM	69
6.1 Kimyasal maddeler	69
6.2 Cihazlar	69
6.3. Kullanılan Ham Maddelerin Özellikleri	70
6.3.1 Elek analizi	70
6.3.2 Nem tayini	70
6.3.3 Kül miktarı tayini	70
6.3.4 Uçucu madde miktarı tayini	71
6.3.5 Sabit karbon tayini	71
6.3.6 Ham maddenin FTIR analizi	72

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
6.3.7 Ham maddenin SEM görüntüleri.....	72
6.3.8 Ham maddenin termal analizi.....	72
6.4. Aktif Karbon Üretimi	72
6.4.1 Buğday kepeğinin kimyasal aktivasyonu	72
6.4.2 Buğday kepeğinin karbonizasyonu.....	73
6.5. Aktif Karbonların Karakterizasyonu	73
6.5.1 Yüzey özellikleri	73
6.4.2 Aktif karbonların Boehm titrasyonu.....	73
6.4.3 Sıfır yük noktası (pH _{PZC}) belirlenmesi	74
6.6. Adsorpsiyon Çalışmaları	74
6.6.1 Kullanılan boyar madde ve çözeltilerinin hazırlanması	74
6.6.2 Aktif karbon ile sulu çözeltiden Deep red adsorpsiyon çalışmaları	74
6.6.3 Çözeltinin başlangıç pH'ının sulu çözeltiden Deep red adsorpsiyonuna etkisi .	75
6.6.4 Adsorban madde miktarının etkisinin belirlenmesi.....	75
6.6.5 Karıştırma süresinin adsorpsiyona etkisi (adsorpsiyon kinetiği).....	75
6.6.6 Başlangıç derişimi ve sıcaklığın etkisinin belirlenmesi	76
7. BULGULAR VE TARTIŞMA	77
7.1. Buğday Kepeğinin Karakterizasyonu	77
7.1.1 Buğday kepeğinin kaba analiz sonuçları	77
7.1.2. Buğday kepeğinin DTG ve TGA sonuçları	77
7.1.3. Buğday Kepeğinin FTIR analiz sonuçları	78

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
7.1.4. Buğday kepeğinin EDS analiz sonuçları	81
7.1.5. Buğday kepeğinin SEM görüntüsü.....	82
7.2. Aktif Karbon Karakterizasyonu.....	82
7.2.1 Aktif karbonun fiziksel özellikleri.....	83
7.2.2 Aktif karbonların N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	85
7.2.3 Aktif karbonların gözenek boyut dağılımları	88
7.2.4 Aktif karbonun Boehm metodu ile belirlenen yüzey fonksiyonel grup miktarları	89
7.2.5 Hammaddenin ve aktif karbonların FTIR analiz sonuçları	90
7.2.6 Aktif karbonların EDS analiz sonuçları	94
7.2.7 Aktif karbonların SEM (Scanning Electron Microscope) görüntüleri	94
7.3. Adsorpsiyon.....	98
7.3.1 pH _{pzc} sıfır yük noktası tayini	98
7.3.2 Çözelti pH'nın etkisi.....	99
7.3.3 Adsorban madde miktarının etkisi.....	101
7.4 Adsorpsiyon Kinetiği.....	102
7.4.1 Başlangıç derişimi ve sıcaklığın Deep red adsorpsiyonu üzerine etkisi.....	107
7.5. Adsorpsiyon İzotermi	108
7.6. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	112
4.SONUÇ VE ÖNERİLER	114
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	120

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sekil

Sayfa

2. 1. Aktif karbonun gözenek boyut dağılımı	4
2. 2. Aktif karbonun farklı formları (a) granüler, (b) pelletize edilmiş ve (c) toz halinde ...	5
2. 3. Kimyasal aktivasyon ajanları	13
2. 4. Aktif karbonun fiziksel ve kimyasal aktivasyon aşamaları	15
2. 5. Buğday tanesinin başlıca kısımları ve histolojik yapısı.....	25
2. 6. Ülkelere göre buğday ithalatı ve ihracatı.....	25
2. 7. Buğday ekim alanları.....	27
3. 1. Katı faz üzerinde adsorpsiyon ve desorpsiyon	28
3. 2. Adsorbent içerisinde ve yüzeyinde gözenek ve film difüzyonu.....	30
3. 3. Adsorpsiyon türleri	34
3. 4. Adsorpsiyon izoterm modellerinin tarihsel gelişimi	38
3. 5. Geleneksel Adsorbanlar.....	48
3. 6. Geleneksel olmayan adsorbanlar	48
4. 1. Çevrede atık boya varlığından sorumlu endüstriler.....	52
7. 1. Buğday kepeğinin TGA analiz sonucu	78
7. 2. Buğday kepeğinin FTIR görüntüsü	80
7. 3. Buğday kepeğinin SEM görüntüsü.....	82
7. 4. 1:1 emdirme oranında üretilen aktif karbonlara ait adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm grafikleri.	86
7. 5. 2:1 emdirme oranında üretilen aktif karbonlara ait adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm grafikleri.	86
7. 6. 3:1 emdirme oranında üretilen aktif karbonlara ait adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm grafikleri.	87
7. 7. 1:1 emdirme oranında üretilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımları.....	88

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sekil

Sayfa

7. 8. 2:1 emdirme oranında üretilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımları.....	88
7. 9. 3:1 emdirme oranında üretilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımları.....	89
7. 10. Hammadde ve 1:1, 2:1 ve 3:1 emdirme oranlarında 500 °C karbonizasyon sıcaklığında üretilen aktif karbonun FTIR görüntüsü.....	91
7. 11. 2:1 emdirme oranında üretilen aktif karbonun FTIR görüntüsü	93
7. 12. 2:1 emdirme oranında 400 °C’de üretilen aktif karbonun SEM görüntüsü.....	95
7. 13. 2:1 emdirme oranında 500 °C’de üretilen aktif karbonun SEM görüntüsü.....	95
7. 14. 2:1 emdirme oranında 600 °C’de üretilen aktif karbonun SEM görüntüsü.....	96
7. 15. 1:1 emdirme oranında 500 °C’de üretilen aktif karbonun SEM görüntüsü.....	97
7. 16. 2:1 emdirme oranında 500 °C’de üretilen aktif karbonun SEM görüntüsü.....	97
7. 17. 3:1 emdirme oranında 500 °C’de üretilen aktif karbonun SEM görüntüsü.....	98
7. 18. pHZPC grafiği.	99
7. 19. Çözelti pH’nın etkisi.....	100
7. 20. Değişen adsorban miktarına karşı dengede birim adsorban başına adsorplanan Deep red miktarı ve dengede % adsorpsiyon miktarı	101
7. 21. Deep red adsorpsiyonunda temas süresine karşı q değerleri.	102
7. 22. Deep red adsorpsiyonunda temas süresine karşı %giderim değerleri	103
7. 23. Deep red adsorpsiyonuna ait Sözde I. Mertebe kinetik modeli.....	104
7. 24. Deep red adsorpsiyonuna ait Sözde II. Mertebe kinetik modeli.....	104
7. 25. Deep red adsorpsiyonuna ait partikül içi difüzyon modeli.....	106
7. 26. Deep red adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.	107
7. 27. Deep red’e ait Langmuir adsorpsiyon izotermi.	108
7. 28. Deep red’e ait Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	110
7. 29. Deep red’e ait Temkin adsorpsiyon izotermi.	111
7. 30. Deep red adsorpsiyonuna ait 1/T’ye karşılık lnKL değişimi.....	112

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge

Sayfa

2. 1. Granüler ve toz aktif karbon arasındaki karşılaştırma.....	6
2. 2. Karbonizasyon sürecinin dört aşaması	8
2. 3. Kimyasal ve Fiziksel aktivasyon yöntemlerinin karşılaştırması	11
2. 4. Çeşitli biyokütle kaynaklarından üretilen aktif karbonların üretim yöntemleri ve yüzey alanları.....	18
2. 5. Dünya Buğday Verileri (bin ton).....	26
2. 6. Türkiye Buğday Verileri (bin ton).....	26
3. 1. Adsorpsiyon alanında yapılan önemli çalışmalar.....	31
3. 2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması	33
4. 1. Boyar maddelerde bulunan bazı kromofor ve oksokrom gruplar.....	58
4. 2. Deep red boyar maddesinin kimyasal ve fiziksel özellikleri.....	63
7. 1. Buğday kepeğinin kaba analiz sonuçları	77
7. 2. Karbon yüzeylerindeki fonksiyonel grupların olası FTIR spektrumları	79
7. 3. Buğday kepeğinin elementel analiz sonuçları	81
7. 4. 1:1 emdirme oranında üretilen aktif karbonların fiziksel özellikleri.....	83
7. 5. 2:1 emdirme oranında üretilen aktif karbonların fiziksel özellikleri.....	83
7. 6. 3:1 emdirme oranında üretilen aktif karbonların fiziksel özellikleri.....	84
7. 7. 2:1 emdirme oranı ve 500 °C’de üretilen aktif karbonun Boehm metodu ile belirlenen yüzey fonksiyonel grup miktarları.....	90
7. 8. 1:1, 2:1 ve 3:1 emdirme oranlarında üretilen aktif karbonların elementel analiz sonuçları	94
7. 9. Deep red adsorpsiyonuna ait Sözde I. Mertebe kinetik model parametreleri.....	105
7. 10. Deep red adsorpsiyonuna ait Sözde II. Mertebe kinetik model parametreleri.	105
7. 11. Deep red adsorpsiyonuna ait parçacık içi difüzyon sabitleri.	106

ÇİZELGELER DİZİNİ**Cizelge****Sayfa**

7. 12 . Deep red adsorpsiyonuna ait hesaplanan Langmuir izoterm sabitleri.....	109
7. 13. Deep red adsorpsiyonuna ait hesaplanan Freundlich izoterm sabitleri.	110
7. 14. Deep red adsorpsiyonuna ait hesaplanan Temkin izoterm sabitleri	111
7. 15. Termodinamik parametreler	113

1.GİRİŞ VE AMAÇ

Atık sulardan boyar madde giderimi, çevre kirliliği açısından son derece önemlidir. Boyar maddeler, suda çözünür olup, çevresel riskler oluşturabilecek toksik bileşenleri içerebilirler. Bu nedenle, boyar madde giderimi için etkili bir yöntem olan adsorpsiyon, çevresel sorunların önlenmesinde önemli bir role sahiptir. Aktif karbon, geniş yüzey alanı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve kolay yenilenebilirliği nedeniyle boyar madde giderimi için etkili bir adsorban olarak kullanılabilir. Adsorpsiyon, atık sularda boyar madde konsantrasyonlarını düşürerek, sulardaki çevresel riskleri azaltır ve suların yeniden kullanımını sağlar. Bu nedenle, adsorpsiyon çevre koruma açısından son derece önemli bir teknolojidir.

Boya bileşikler kirliliği, özellikle tekstil sektöründen kaynaklanan boyaların insan sağlığı için tehlikeli kirlenmeler olduğu gerçeğiyle artarak devam etmektedir. Bu boyaların toksik, mutajenik ve kanserojen özellikleri, sağlık ve çevre açısından ciddi riskler oluşturmaktadır. Boyalar, kimyasal yapılarına ve suda çözünürlüklerine göre üç kategoride incelenebilir: katyonik, aniyonik ve noniyonik. Her yıl yaklaşık 10000 farklı tekstil rengi piyasaya sürülmekte ve bu boyaların atık suları doğrudan nehirlerle boşaltılmaktadır. Bu nedenle, boyalar sucul hayvanlar ve insanlar üzerinde toksik, mutajenik ve kanserojen etkilere neden olmaktadır. Boyaların vücutla teması, ciddi sağlık sorunlarına yol açabilmektedir.

Türkiye'de atıksularda bulunabilecek boya miktarı sınırları, çevre mevzuatı tarafından belirlenmiştir. Türkiye'deki ana mevzuatlar arasında Çevre Kanunu, Atıksu Arıtım Yönetmeliği ve Atıksu Deşarj Yönetmeliği bulunmaktadır. Bu yönetmelikler, atıksulardaki boya miktarını belirleyen parametreleri ve sınırları belirlemektedir. Türkiye Çevre Kanunu'na göre, atıksulardaki boya miktarı, su kaynaklarını ve çevreyi kirlilemeyecek düzeyde olmalıdır. Atıksu Arıtım Yönetmeliği ve Atıksu Deşarj Yönetmeliği ise atıksuların arıtılması, deşarj edilmesi ve sınırlarını belirlemektedir. Bu yönetmeliklere göre, atıksularda bulunabilecek boya miktarı, boya türüne ve kullanım alanına bağlı olarak belirlenir.

Türkiye'de atıksulardaki boya miktarı sınırları, genellikle COD (Kimyasal Oksijen İhtiyacı) ve BOD (Biyo-kimyasal Oksijen İhtiyacı) gibi parametreler üzerinden belirlenir. COD ve BOD, suyun organik kirlilik seviyesini ölçen parametrelerdir. Atıksulardaki boya miktarı, bu parametrelerin belirlediği sınırlar dahilinde bulunmalıdır. Atıksulardaki boya miktarı sınırları, atıksuyun kullanılacağı alan ve yerel yönetmeliklere göre de değişebilir. Bazı yerel yönetmelikler, spesifik olarak boya sanayi veya boya üretimi gibi belirli sektörlere yönelik daha sıkı sınırlamalar içerebilir (T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2021).

Su kaynaklarındaki kirlilik, sucul ortamda yaşayan canlıları olumsuz etkiler ve halk sağlığına zararlı olabilir. Bu nedenle, kirletici maddelerin işlenmesi için çeşitli teknikler kullanılır. Ters ozmoz, iyon değişimi, kimyasal çöktürme, ultrafiltrasyon, flokülasyon ve nano-filtrasyon gibi yöntemler yüksek maliyet, bakım maliyetleri, enerji gereksinimi ve yönetim zorlukları gibi dezavantajlarla karşı karşıyadır. Adsorpsiyon yöntemi ise basit bir tasarıma, kolay işleme ve yüksek adsorpsiyon verimliliğine sahiptir. Bu yöntem, kirleticilerin yüksek afinitesi olan adsorban malzemeye ihtiyaç duyar. Aktif karbon da bu amaçla kullanılan bir malzemedir ve geniş bir yüzey alanı, iç pürüzlülük, çeşitli gözenek boyutu dağılımları ve geniş bir oksijenli fonksiyonel grup yelpazesine sahiptir. Ancak, etkili ve nispeten ucuz malzemeler ve uygun rejenerasyon yöntemleri bulmak, su kirliliği önleme sistemlerinin geliştirilmesinde önemli bir zorluktur (Neolaka, 2023).

Doğal olarak bulunan biyokütle kaynaklarının tüketimi, çevre dostu, ekonomik ve sürdürülebilir olarak kabul edilen işlevsel gözenekli karbonlar üretmek için kullanıldığında, birçok alanda önemli etkileri olan yeşil bir yöntemdir (Manasa, 2022). Biyokütle, doğal ve insan kaynaklı süreçlerle üretilen bir yenilenebilir biyo-organik-inorganik enerji kaynağıdır. Biyokütle kullanmanın faydaları arasında kolay işlenebilirlik, ekonomik fayda ve geri dönüşümlü olması yer alır. Biyokütlenin diğer aktif karbon hammaddelerine göre avantajları ise doğal olarak bol miktarda bulunması, yenilenebilir, çevre dostu, sürdürülebilir ve daha büyük bir yüzey alanına ve karmaşık bir gözenek yapısına sahip olmasıdır. Yaygın olarak kullanılan biyokütle örnek olarak hindistan cevizi kabuğu, palmye çekirdeği kabuğu, lotus sapı, hurma çekirdekleri, yapraklar, kabuklar, şeker kamışı atığı, pirinç kabuğu, alg vb. sayılabilir. Biyopolimerler olarak glukoz, kitin, kitosan, jelatin ve nişasta gibi yenilenebilir karbon kaynakları da kullanılabilir. Aktif karbonun yapısal, yüzey özellikleri ve kimyasal bileşimi, biyokütle kaynağına göre değişebilir. Biyokütleden aktif karbon hazırlanması iki

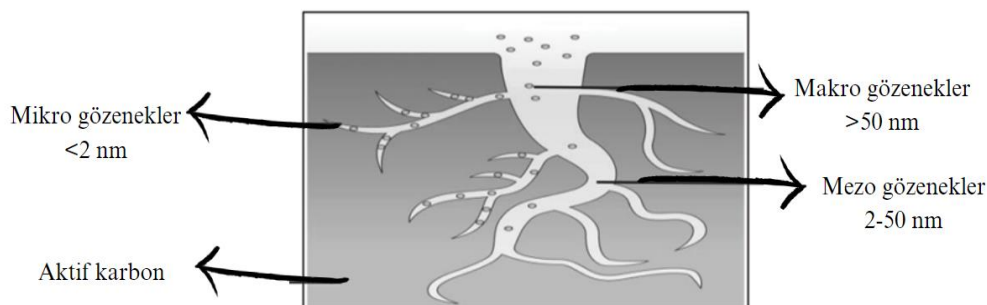
ana adımdan oluşur, önce biyokütle oksijensiz ortamda karbonize edilir, ardından karbonun gözenek çapı, gözenek hacmi, gözeneklilik ve yüzey alanı gibi mikroyapısal özellikleri aktive edilerek iyileştirilir (Malini, 2023).

Bu tez çalışmasının amacı, biyokütleden kimyasal aktivasyon yöntemiyle çinko klorür aktivasyon ajanı kullanılarak aktif karbon üretmek, en uygun koşullarda elde edilen aktif karbonları karakterize etmek ve sulu çözeltilerdeki boya maddesinin adsorpsiyon yöntemiyle giderimini araştırmaktır. Bu amaçla, kimyasal aktivasyonda emdirme oranı ve karbonizasyon sıcaklığı gibi parametreler incelenmiş ve en uygun deney koşulları belirlenmiştir. En uygun koşullarda üretilen aktif karbon, sulu çözeltilerden Deep red boya maddesinin gideriminde kullanılmıştır. Adsorpsiyon süresi, çözeltinin pH değeri, adsorban miktarı ve adsorpsiyon sıcaklığı gibi parametrelerin Deep red giderimine etkileri incelenmiştir. Bu çalışma, biyokütleden elde edilen aktif karbonun, sulu çözeltilerdeki boya maddelerinin giderimi için etkili bir adsorban olarak kullanılabilme potansiyelini değerlendirmeyi amaçlamaktadır.

2. TEORİK BİLGİ

2.1. Aktif Karbon

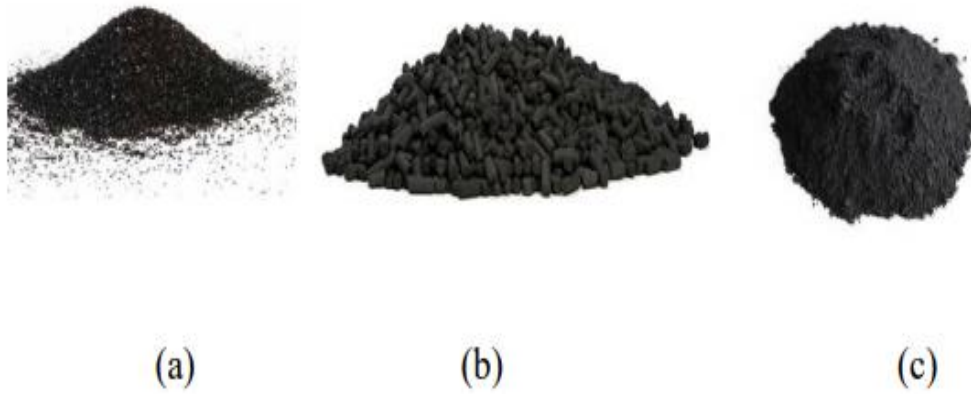
Aktif karbon (AK), amorf bir yapıya sahip olup geniş bir gözenek boyutu yelpazesine sahip gözenekli bir malzemedir. Yüksek karbon içeriğine sahiptir. Büyük yüzey alanına ve yüksek gözenekli hacme sahip aktif karbonlar, iç ve dış yüzeyinde bulunan karbon atomlarının oksitlenmesi sonucu, elementel karbondan farklı bir yapıya sahiptir. Bu nedenle atık su arıtımında, ayrıştırma, renk giderme, koku giderme, arıtma ve filtreleme gibi geniş uygulama alanlarında etkili bir adsorban olarak kullanılır. Aktif karbonların özellikleri hammadde ve sentez yöntemine göre değişmektedir. Karbon aktivasyon koşulları ve sıcaklığı elde edilen aktif karbonun yüzey kimyasını belirler (Azam, 2022; Danish, 2016). Genel olarak, aktif karbon, düşük yüzey alanına sahip öncü malzemenin fiziksel veya kimyasal aktivasyon yöntemleri ile gözenekli bir yapıya dönüştürüldüğü bir süreçle sentezlenir. (Azam, 2022). Dubinin tarafından önerilen ve IUPAC tarafından kabul edilen sınıflandırma yöntemine göre, aktif karbonun gözenek boyutları üç kategoriye ayrılır: Mikro gözenekler (<2 nm), mezo gözenekler (2-50 nm) ve makro gözenekler (>50 nm) (Hsieh et al., 2018; Du et al., 2020). Mikrogozenekler genellikle adsorpsiyon sürecinde baskın bir rol oynar ve ana adsorpsiyon gözeneklerini sağlar, mezogözenekler ve makrogözenekler ise adsorbatın difüzyon kanalları olarak işlev görerek iç partikül difüzyonunu artırır ve adsorpsiyon süresini kısaltır. Şekil 2.1 aktif karbonun gözenek boyut dağılımını göstermektedir.



Şekil 2. 1. Aktif karbonun gözenek boyut dağılımı

Aktif karbonun 500 ila 2000 m²/g arasında değişen yzey alanı, iyi gzenekliliği ve asitlere-bazlara direnci gibi ozellikleri de onu tercih edilebilir kılmaktadır. Ayrıca, aktif karbonun maliyeti dűřük ve gzenek yapıları kontrol edilebilir şekildedir (Husien, 2022).

Ticari aktif karbon, genellikle toz aktif karbon (PAC, tanecik boyutu 1-150 um), granűler aktif karbon (GAC, tanecik boyutu 0.5-4 mm) ve pellet aktif karbon (AC, tanecik boyutu 0.8-4 mm) formlarında bulunur. Gűnűműzde, aktif karbon pazarında hala PAC ve GAC űrűnleri yer almaktadır. Kűresel aktif karbon pazarında toz űrűnlerin payı %48, granűler űrűnlerin payı %35 ve dięer űrűnlerin payı ise %17 olarak bildirilmektedir. Bu aktif karbon űrűnleri, endűstriyel uygulamalarda hem sıvı faz hem de gaz faz kullanımlarını ięermektedir. řekil 2.2’de, ticari aktif karbonun farklı řekillerini gűstermektedir. Çizelge 2.1’de granűler ve toz aktif karbon arasındaki karřılařtırma ve űnerilen çűzűmler belirtilmiřtir (Husien, 2022; Chen, J., 2017).



řekil 2. 2. Aktif karbonun farklı formları (a) granűler, (b) pelletize edilmiř ve (c) toz halinde

Çizelge 2. 1. Granüler ve toz aktif karbon arasındaki karşılaştırma

Aktif karbon formları	Avantajları	Dezavantajları
Granüler	-Daha uygulanabilirdir. -Sürekli temas süreçlerine uyum sağlayabilir. -Arıtma işleminden sonra karbon ayrılmasına gerek yoktur	Toz formundan daha yüksek maliyetler gerektirir.
Toz	-Uygulaması çok kullanışlıdır. -Düşük maliyetler gerektirir. -Küçük parçacıkların sağladığı büyük yüzey alanı nedeniyle adsorpsiyon işlemi için daha düşük temas süresine ihtiyaç vardır.	İşlem sonrası adsorbanın sıvıdan ayrılma sürecinde bazı sorunlara neden olur.

2.2. Aktif Karbonun Tarihsel Arka Planı

M.Ö. 1500'lü yıllarda, aktif karbon tıbbi amaçlar için kullanılmaya başlanmıştır. Daha sonra, 1773 yılında Scheele tarafından aktif karbonun adsorpsiyon özelliği keşfedilmiştir. Bu keşif, aktif karbonun adsorpsiyon gücünün tanımlanmasına yardımcı olmuştur. 1785 yılında, Lowitz vd. farklı sulu çözeltilerde aktif karbonun renk giderme özelliğini incelemişlerdir. Bu çalışma, aktif karbonun sıvı fazda ilk kez uygulandığı alandır. 1793 yılında ise Kehl vd. hayvan dokusundan elde edilen aktif karbonun sulu çözeltilerden renk giderme için kullanılabileceğini keşfetmişlerdir. Bu keşif, aktif karbonun su arıtımı ve çevre kirliliği kontrolünde kullanımının önemini vurgulamıştır. 1794 yılında, İngiliz bir şeker şirketi, şeker şurubunun rengini gidermek için odun kömürü kullanarak aktif karbonun kullanımını keşfetmiştir. 1805 yılında Delessert ve ekibi, şeker pancarı likörünün renk gideriminde aktif karbon kullanarak önemli bir uygulama ortaya koymuştur. 1822 yılında Bussy ve diğerleri, kanı potasyumla işleyerek ilk aktif karbonu hazırlamışlardır. 1856 yılında Stenhouse vd. un, katran ve magnezyum karbonat karışımını ısıtarak aktif karbon hazırlamışlardır. 1862'de Lipscombe vd. içme suyu arıtımında aktif karbon kullanarak suyun

arıtılmasında önemli bir adım atmışlardır. 1865'te Hunter ve ekibi, hindistan cevizi kabuğundan aktif karbon üretimini geliştirerek, gaz adsorpsiyonu üzerine önemli bir araştırma yapmışlardır. 1868'de Winser ve diğerleri, kâğıt fabrikası atığı ve fosfat ısısı kullanarak aktif karbon üretimine farklı bir yaklaşım getirmişlerdir (Bubanale, 2017).

1900'lerde Ostrejko ve diğerleri iki yöntemle ticari aktif karbon geliştirmişlerdir. Bunlar, karbonizasyondan önce metal klorürlerinin kullanımı ve yüksek sıcaklıkta kömürün seçici olarak oksidasyonu ile karbondioksit kullanımıdır. 1911 yılında, Ostrejko yöntemi kullanılarak ilk endüstriyel olarak üretilen aktif karbon, Epoint ticari ismiyle piyasaya sürülmüş ve şeker rafineri endüstrisinde bir renk giderici olarak kullanılmıştır. 1913'te Wunch vd. ise Epoint'in çinko klorürü ile ısıtıldığında renk giderme kapasitesinin arttığını incelemişlerdir. Birinci Dünya Savaşı sırasında aktif karbon, gaz maskelerinde zehirli gazlara karşı koruma amacıyla kullanılmıştır. Solunum koruyucu cihazlar, savaşlarda toksik gaz kullanımına karşı kişisel koruyucu araçlar olarak geliştirilmiştir. Bu nedenle, granüler aktif karbon (GAC) Birinci Dünya Savaşı sırasında kullanılmış ve günümüzde hala yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. 20.yüzyılın başlarında, Almanya'da, şeker rafineri endüstrisi için ilk kez aktif karbon üretim tesisi faaliyete geçirilmiştir. Daha sonra atık su arıtma süreçleri için aktif karbon üreten tesisler ortaya çıkmıştır. Ayrıca, yeni federal yasalar nedeniyle, kömürle çalışan enerji santrallerinin atık sularından ağır metallerin akarsulara deşarj edilmeden önce çıkarılmasının yönlendirildiği Amerika Birleşik Devletleri'nde (ABD), aktif karbon talebinde artış beklenmektedir (Tadda, 2016).

2.3. Aktif Karbon Üretimi

Aktif karbonun geleneksel sentezi iki temel aşamadan oluşur: karbonizasyon ve aktivasyon. Karbonizasyon aşaması, hammaddeyi yüksek sıcaklıkta ısıtarak karbona dönüştürür. Aktivasyon aşaması ise, karbonun gözenekli yapısını oluşturarak adsorpsiyon kabiliyetini artırmak için gerçekleştirilir. Atık ürünler öncelikle karbonizasyona tabi tutulur. Bu işlemle birlikte, malzemeden uçucu madde çıkarılır ve nem giderilir geriye karbonlu yapı kalır. Daha sonra, karbonlu yapı aktivasyon ajanları ile işleme tabi tutularak aktivasyon işlemi gerçekleştirilir. Bu aşamada, verimlilikte bir azalma olmasına rağmen daha fazla gözenek oluşumu elde etmek amacıyla aktivasyon işlemi yapılır (Azmi, 2022). Aktivasyon

işlemi iki farklı yaklaşımla gerçekleştirilebilir. Birinci yöntem, fiziksel olarak da bilinen termal aktivasyondur. İkinci yöntem ise kimyasal aktivasyon olarak adlandırılır.

2.3.1 Karbonizasyon

Karbonizasyon, hammaddeden uçucu olmayan elementlerin oksijensiz bir ortamda termal bozunmasının ve karbon dışındaki bileşenlerin uzaklaştırılmasının gerçekleştiği bir süreçtir. Diğer bir deyişle, ham maddelerdeki çapraz bağların kırılarak, yüksek sabit karbon içeriğine sahip odun kömürü üretimi için uçucu madde içeriğinin azaltıldığı bir süreçtir. Bu süreçte, lignoselülozik içerikler parçalanarak özellikle azot, oksijen ve hidrojen gibi elementlerin uzaklaştırılmasına neden olur. Ardından, katran birikimi meydana gelir. Aynı zamanda, gözenek yapıları gelişmeye başlar ve üretilen katranlar gözenek yapılarını doldurur. Karbonizasyon genellikle, daha düşük gözenek çapına, gözenek hacmine ve yüzey alanına sahip olan karbon üretmeyi içerir; ancak son ürün üzerinde hala bir etkisi vardır. Son ürün, karbonizasyon sıcaklığı, inert gaz akış hızı, ısıtma hızı ve bekleme süresine bağlıdır. Karbonizasyon sıcaklığı arttıkça, karbon içeriği de artar ancak verim düşer çünkü daha fazla kül içeriği oluşur. Aynı şekilde, daha düşük ısıtma hızı, daha yüksek dehidrasyon derecesi nedeniyle karbon içeriğinin artmasına yol açar. Bekleme süresinin artması, karbondaki gözenek sayısının artmasına yardımcı olur. Ayrıca, inert gaz akış hızı çok düşük olduğunda, fırında inert bir atmosfer oluşturmak daha uzun sürer ve bu da oksijen varlığı nedeniyle örneğin külleşmesine yol açabilir. Karbonizasyon süreci, Çizelge 2.2’de belirtildiği gibi her bir aşamanın sıcaklığına bağlı olarak dört aşamaya ayrılabilir (Malini, 2023 ; Yahya, 2018).

Çizelge 2. 2. Karbonizasyon sürecinin dört aşaması

Aşama	Sıcaklık (°C)	Reaksiyon türü	Süreç
1	≤200	Endotermik	Hammadde üzerindeki nemin uzaklaştırılması için ilk kurutma işlemi gerçekleşir.
2	170-300	Endotermik	Ön karbonizasyon aşamasında pirolitik sıvılar (asetik asit ve metanol) ile hafif katranlar ve kondense edilemeyen gazlar (CO ve CO ₂) üretilir.

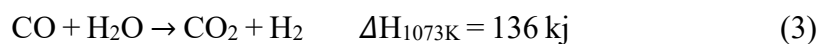
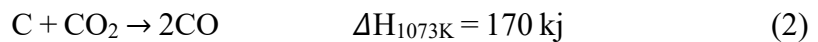
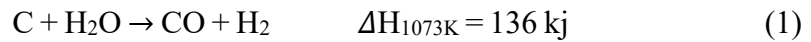
Çizelge 2. 3. Karbonizasyon sürecinin dört aşaması (devamı)

3	250-300	Ekzotermik	2. aşamada üretilen pirolitik sıvılar ve hafif katran toplu olarak uzaklaştırılır.
4	>300	-	Sabit karbon içeriğini artırmak için uçucu ve karbon olmayan bileşenleri uzaklaştırılır.

2.3.2 Aktivasyon

Fiziksel aktivasyon

İki aşamalı bir işlemdir; öncelikle uçucu madde içeren kısımların 400-850 °C aralığında karbonizasyon işlemi ile başlar. Sonrasında ise CO₂, buhar, N₂, hava veya bunların karışımı gibi hafif oksitleyici gazlar kullanılarak 800-1000 °C aralığında kısmi gazlaştırma işlemi uygulanarak gözeneklilik ve yüzey alanı geliştirilir (Mohan, 2006). İlk aşamada, aktivasyon ajanının etkisiyle, düzensiz karbon, aromatik tabakalara zarar vermeden uzaklaştırılır. Bu aşama, endotermik reaksiyonlarla (1) ve (2) denklemlerinde gösterilir. Buhar, karbon yüzeyiyle reaksiyona girerek karbon monoksiti oluşturur ve ardından su gazı oluşumu (3) gerçekleşir. Karbon yüzeyinin varlığı, bu reaksiyonların katalizörüdür (Poinern, 2011).



Genellikle aktivasyon sürecinde N₂ gazı tercih edilir, çünkü piroliz odacığındaki gaz halindeki oksijeni uzaklaştırarak biyokütlenin yanmasını engeller. N₂ gazı düşük maliyetli, kullanımı kolay ve temizdir. Çalışma sıcaklıklarında aktivasyon sürecinin kontrol edilebilmesini sağlar. Karbonizasyon sırasında hammadde, düşük sıcaklıklarda pirolize uğrayarak düşük molekül ağırlıklı ve uçucu organik artıkları ortadan kaldırır (Danish, 2018). CO₂, temiz doğası, yönetiminin kolaylığı ve aktivasyon sürecinin daha iyi kontrol edilebilmesi nedeniyle genellikle bir aktivasyon gazı olarak tercih edilir. CO₂ ile aktivasyon, mezogözeneklerin ve makrogözeneklerin açılmasını ve genişlemesini sağlayarak, taneciklerin dış yüzeyini uzaklaştırarak daha fazla mikrogözenek oluşumuna katkıda bulunur. Biyokütle atıklarının karbonizasyonu, CO₂ ve su buharı gibi oksitleyici ajanlarla

gazlaşma yoluyla nem ve uçucu maddelerin uzaklaştırılmasını sağlar, böylece gözeneklerin oluşmasını destekler (Jjagwe, 2021; Gayathiri, 2022).

Kimyasal aktivasyon

Tek aşamalı veya iki aşamalı olabilir. Her iki işlem de karbonizasyon dışında benzerdir. Tek aşamalı işlemde, karbonizasyon yoktur ve kurutulmuş örnek, NaOH, KOH, $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 gibi dehidrasyon ajanları ile etkileşerek aktive edilir. İki aşamalı işlemde ise önce kurutulmuş örnek 400-600 °C sıcaklık aralığında karbonize edilerek biochar oluşturulur ve ardından kimyasal aktivasyon gerçekleştirilir (Reza, 2020). Kimyasal aktivasyon genellikle 500 °C'nin üzerinde sıcaklıkta gerçekleştirilir ve üretilen aktif karbon, kullanılan aktive edici ajanın türüne bağlı olarak asit veya alkali ile yıkanır. Bu yıkama adımı, aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesini artırmak için gözenek yapısında yer alan kimyasal bileşenlerin uzaklaştırılması açısından büyük öneme sahiptir (Gayathiri, 2022; Yahya, 2018). Biyokütlelerin kimyasal aktivasyonu granüler veya toz halinde aktif karbon üretebilir (Danish, 2018). Kimyasal ajanlar sayesinde, karbonizasyon sırasında katran oluşumu önemli ölçüde azaltılır, böylece gözenekli alanlarda tıkanıklık ve yüzey alanının azalması engellenir. Bu nedenle, tek adımda iyi gelişmiş gözenekli alanlara sahip aktif karbon üretimi sağlanabilir. Bu sayede, piroliz sırasında uçucu madde üretimi azalır, parçacıkların küçülmesi ve hammadde yüzeyinde hasar minimize edilir, böylece yüksek verim ve karbon içeriği ile aktif karbon üretimi gerçekleştirilir (Azmi, 2022). Kimyasal aktivasyon, bazik aktivasyon, asidik aktivasyon ve nötr aktivasyon olmak üzere üç farklı şekilde uygulanabilir.

- i. Bazik aktivasyon (KOH, K_2CO_3 , NaOH ve Na_2CO_3)
- ii. Nötr aktivasyon ($AlCl_3$ ve $ZnCl_2$)
- iii. Asidik aktivasyon (H_3PO_4 ve H_2SO_4)

Çizelge 2.3'de kimyasal ve fiziksel aktivasyon yöntemlerinin karşılaştırması verilmiştir.

Çizelge 2. 4. Kimyasal ve Fiziksel aktivasyon yöntemlerinin karşılaştırması

Kimyasal Aktivasyon	Özellikler	Fiziksel Aktivasyon
Bir ya da iki adımda gerçekleştirilebilir.	Termal İşlem Adımı	İki adımda gerçekleştirilebilir.
H ₃ PO ₄ , ZnCl ₂ , NaOH, KOH, Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃ veya bunların karışımları	Aktive Edici Ajan Türleri	Buhar, CO ₂ veya karışımları
500-800 °C	Aktivasyon Sıcaklığı (°C)	800-1000 °C
30-120	Aktivasyon Süresi (dakika)	30-300
%40-45	Verim	%20-25
Büyük	Gözenek Dağılımı	Küçük

Kimyasal aktivasyon, fiziksel aktivasyona göre birçok avantaja sahiptir. Kimyasal aktivasyon süreci, karbonizasyon ve aktivasyonun birleştirildiği tek bir adımda gerçekleşir, böylece enerji tasarrufu sağlanır. Ayrıca, kimyasal aktivasyon daha düşük sıcaklıkta gerçekleştirilir, bu da enerji tasarrufunu artırır. Diğer avantajları arasında daha yüksek verim, daha kısa aktivasyon süresi, uygun fonksiyonel grupların dahil edilmesi ve aktif karbonun daha büyük yüzey alanının elde edilmesi bulunur. Bununla birlikte, kimyasal aktivasyon sürecinin maliyeti yüksektir ve fazla kimyasalın ve kimyasal yan ürünlerin giderilmesi için aktif karbonun yıkanması gibi ek adımlar gerektirir. Kimyasal aktivasyon tek adımlı bir süreç olsa ve düşük aktivasyon sıcaklığı gerektirse de çevre için zararlı olabilecek kimyasal çözeltilerin kullanımını içermektedir. (Danish, 2018; Azmi, 2022). Fiziksel ve kimyasal aktivasyona alternatif olarak bazı aktivasyon yöntemleri geliştirilmiştir. Fizyokimyasal aktivasyon yoluyla da aktivasyon gerçekleştirilebilir. Fizyokimyasal aktivasyonla aktif karbon (AK) üretmek için iki yöntem kullanılabilir:

- (i) Ön-karbonizasyon: Karbonizasyondan önce kimyasal işlem
- (ii) Sonrası-karbonizasyon: Karbonizasyondan sonra kimyasal işlem

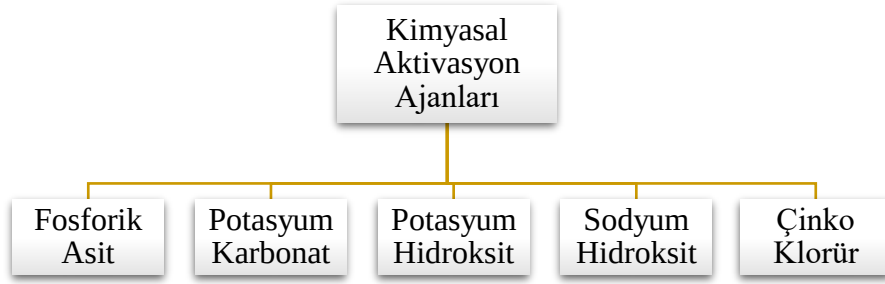
İlk yöntemde, hammadde karbonizasyon geçirir ve daha sonra aktivasyon ajanları biochara emdirilir. Daha sonra oksitleyici gazın varlığında termal işleme tabi tutulur veya inert bir ortamda karbonizasyona alınır ve yüksek sıcaklıklarda (600-850 °C) oksitleyici gaza geçilerek fiziksel aktivasyon gerçekleştirilir. İkinci yöntemde ise, hammaddeler termal işleminden ve fiziksel aktivasyondan önce kimyasal işleme tabi tutulur. Bu yöntem, elde edilen aktif karbonların kalitesi ve doku özellikleri üzerinde etkili olabilir (Reza,2020).

Mikrodalga destekli aktivasyon

Fiziksel ve/veya kimyasal aktivasyonun bir kombinasyonu olup tek adımda veya iki adımda daha yüksek kaliteli aktif karbon üretilir. Mikrodalga destekli aktivasyon, geleneksel yöntemlere göre farklı bir ısıtma mekanizmasına sahip olup, yüksek enerji verimliliği, hızlı ısıtma hızları ve zaman tasarrufu gibi avantajları bulunmaktadır. Bu nedenle, mikrodalga piroliz, çeşitli uygulama alanlarında tercih edilen bir yöntem olarak bilinmektedir. Mikrodalga dalga destekli aktivasyon, geleneksel yöntemlerden farklı bir ısıtma mekanizmasına sahiptir. Geleneksel yöntemlerde, ısı konveksiyon ve kondüksiyon yoluyla aktarılırken, mikrodalga pirolizde ise mikrodalga dalgaları kullanılarak hedef maddenin içinde homojen bir şekilde ısı üretilir Mikrodalga aktivasyonu, son derece kontrol edilebilir faktörlere sahip olduğundan ve daha iyi gözenek dağılımı ve yapısal özelliklere sahip aktif karbonların üretimine imkân sağladığından çok yönlü bir yöntemdir (Angın, 2013; Reza, 2020; Azmi,2022).

2.4. Aktif Karbon Kimyasal Ajanları

Aktif karbon elde etmek için aktivasyon ajanı olarak bazı kimyasal bileşikler kullanılır. Aktivasyon ajanının türüne bağlı olarak, hammaddeyle farklı reaksiyonlar gerçekleşir ve bu da adsorpsiyon davranışının farklı olmasına neden olur. Alkali veya asidik gruplar gibi kimyasal bileşikler potansiyel aktivasyon ajanları olarak kullanılır ve bu bileşikler Şekil 2.3' de gösterilmiştir.



Şekil 2. 3. Kimyasal aktivasyon ajanları

2.4.1 Fosforik asit ile aktivasyon

Fosforik asit, lignoselülozik malzemelerin aktive edilmesinde yaygın olarak kullanılan bir kimyasal bileşiktir. Hammadden gözenekli aktif karbon üretme kapasitesi sayesinde, en çok tercih edilen kimyasaldır. Diğer kimyasal bileşikler olan potasyum, çinko klorürü ve hidroksit gibi maddelere kıyasla, H_3PO_4 'un toksikolojik ve çevresel kirletici etkileri daha azdır. Ayrıca, düşük aktivasyon sıcaklığı gerektiren H_3PO_4 , uçucu değildir ve nikel, demir, bor gibi elementlerle birlikte fosfatlar oluşturabilir ve bu elementler hammaddelere entegre edilebilir. H_3PO_4 , tünel şeklinde gözenekler oluşturarak etkili bir aktive edici ajan olarak görev yapar ve karbon yüzeyinde genellikle petek yapısına sahip olan ve boşlukların köşeleri görülebilecek şekilde tamamen gelişmiş bir yapı oluşur.

2.4.2 Çinko klorür ile aktivasyon

Aktif karbon üretmek için çinko klorür, selülozik ve lignoselülozik hammaddelerin aktivasyonunda diğer reaktiflerle birlikte yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Çinko klorür, emdirilen örnekler için nemlendirici bir ajan olarak işlev görür ve uçucu maddelerin aktivasyon sırasında kolayca salınmasına yardımcı olur. Çinko klorürün kütle oranı arttıkça, daha fazla uçucu madde salınımı gerçekleşir. Çinko klorür aktivasyon işlemi, selülozun moleküler yapısında bir elektrolitik etki olan şişmeye neden olur. Bu şişme, selüloz moleküllerinin parçalanmasına ve farklı boşlukların artmasına neden olarak, aktif karbondaki yüzey alanını artırır. Aktivasyon süreci sırasında lignoselülozik materyaller

karbon, hidrojen atomları, oksijen, karbon monoksit, karbondioksit, metan, aldehitler haline dönüştürülür.

2.4.3 Potasyum karbonat ile aktivasyon

K_2CO_3 olarak bilinen potasyum karbonat, aktif karbon üretiminde kullanılan etkili bir aktivasyon ajanıdır. Potasyum hidrokside göre, daha yüksek aktif karbon verimi, yüzey alanı ve gözenek hacmi sağladığı için potasyum karbonat, daha iyi bir aktivasyon ajanıdır. Ayrıca, metilen mavisi gibi büyük molekülleri daha yüksek kapasiteyle adsorbe edebilen aktif karbon, potasyum karbonatla üretildiğinde daha düşük kül ve kükürt içeriği gösterir.

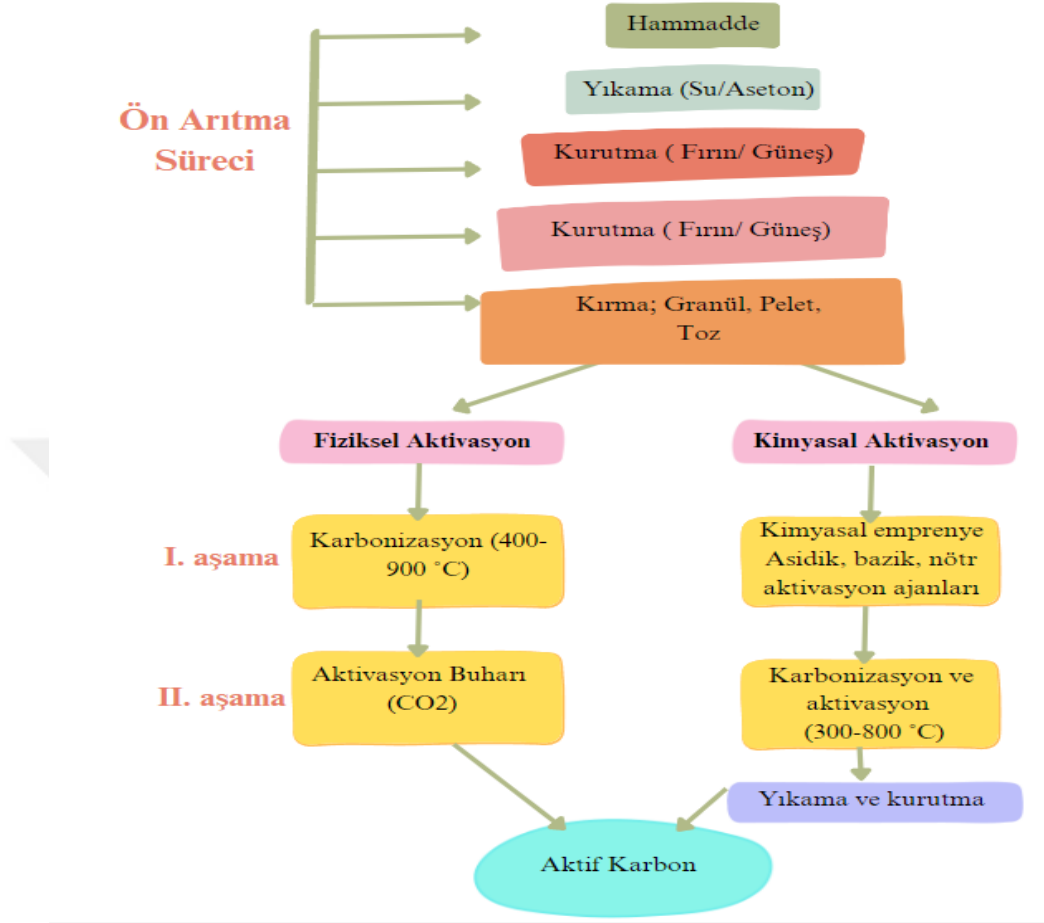
2.4.4 Sodyum hidroksit ile aktivasyon

Potasyum hidroksit ve sodyum hidroksit gibi alkalik malzemelerin kullanılması, kimyasal aktivasyon yoluyla aktif karbon yüzeyinde çok sayıda mikro gözenek oluşumuna neden olur. Sodyum hidroksit, etkili bir aktivasyon ajanı olarak gösterilmiş ve aktif karbon üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Organik hammadde yüzeyi ile aktif maddeler arasındaki olası reaksiyonlar mikro gözeneklerin oluşmasına yol açar. Hazırlama süreci tamamlandıktan sonra sodyum hidroksit ve diğer bileşikler uçar, farklı gözenek boyutlarına sahip pürüzlü bir yüzey oluşturan aktif karbonun gelişimine neden olur. Bu süreç, aktif karbonun gözenekli yapısının geliştirilmesini ifade eder. Bu kanallar, adsorban malzemelerin aktif karbon yüzeyine nüfuz etmesi için uygun kanallardır.

2.4.5 Potasyum hidroksit ile aktivasyon

Aktif karbon üretiminde son zamanlarda K_2CO_3 ve KOH gibi farklı potasyum bileşikleri sıklıkla kullanılmaktadır. Yüksek yüzey alanı kapasitesi ile karakterize edilen KOH, diğer tüm aktivasyon ajanları arasında en yaygın olarak kullanılanıdır. Bunun yanı sıra, KOH aktivasyonun gözenek boyutu dağılımı, düşük çevresel etki, daha az korozyon ve düşük maliyet gibi avantajları da bulunmaktadır. Metal bileşikleri, özellikle potasyum hidroksit, hammaddelerin aktivasyonu için tercih edilmektedir. Aktivasyon işlemi sonrasında, potasyum hidroksitin buharlaşması nedeniyle aktif karbonun yüzeyinde boşluklar oluşmaktadır. Ancak, KOH ile aktive edilmiş karbon, $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 'ye kıyasla

daha düşük verim (10-40%) göstermektedir (Husien, 2022). Şekil 2.4'te aktif karbonun fiziksel ve kimyasal aktivasyon aşamaları verilmiştir.



Şekil 2. 4. Aktif karbon üretiminin fiziksel ve kimyasal aktivasyon aşamaları

2.5. Aktif Karbonun Özelliklerini Etkileyen Faktörler

Biyokütlelerin hazırlanma yöntemi ve kimyasal bileşiminin, sentezlenen aktif karbonun adsorpsiyon karakteristiklerini (gözenek büyüklüğü, toplam gözenek hacmi, yüzey alanı ve verim gibi) etkilediği bilinmektedir (Ioannidou, 2007). Aktif karbon üretimi, kimyasal aktifleştirici türü, emdirme oranı ve süresi, karbonizasyon sıcaklığı ve süresi, ısıtma hızı ve hammadde kimyasal bileşimi gibi faktörlerden etkilenebilir (Gayathiri, 2022).

2.5.1 Aktive edici ajan türü

Aktif karbon üretiminde, aktivasyon ajanı seçimi, karbonun yüzey özellikleri ve gözenekliliği üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Fiziksel aktivasyonda, CO₂'nin kullanımı daha yüksek verimlilik ve daha kolay işlenme avantajları sunar. Kimyasal aktivasyonda, asidik işlem genellikle gözenek oluşumunu artırırken, alkali işlem -OH fonksiyonel gruplarının oluşumunu teşvik eder. Tuz aktivasyon ajanı, dehidrasyon yeteneği sayesinde gözenek oluşumunu teşvik eder. Bu nedenle, aktivasyon ajanının seçimi, aktif karbonun özelliklerini belirlemek için kritik bir faktördür.

2.5.2 Aktivasyon sıcaklığı

Aktif karbonun özelliklerini belirleyen önemli faktörler arasında karbonizasyon ve aktivasyon sırasındaki sıcaklık yer almaktadır. Daha yüksek sıcaklıklar, gözenek oluşumunu teşvik ederek yüzey alanını ve gözenek hacmini artırır, ancak sıcaklık arttıkça verim azalır kül ve sabit karbon içeriği artar. Ticari amaçlı aktivasyon genellikle 800°C'nin üzerinde yapılır, ancak son zamanlarda maliyeti ve süreyi azaltmak için daha düşük sıcaklıklarda araştırmalar yapılmaktadır. Aktivasyon sıcaklığı, özellikle BET yüzey alanı üzerinde etkilidir ve uçucu maddelerin salınımı sonucu yeni gözeneklerin oluşması ve mevcut olanların genişlemesiyle ilişkili olabilir. Genel olarak, aktivasyon sıcaklığı arttıkça, gözeneklerin boyutu ve hacmi artar, ancak verim azalır ve uçucu madde kaybı olur (Tadda, 2016; Azmi, 2022).

2.5.3 Aktivasyon süresi

Aktivasyon süresi, atık materyallerden elde edilen aktif karbonun özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Daha uzun aktivasyon süreleri, yüzey alanının artmasını sağlamasına rağmen aktif karbon veriminde azalmaya neden olabilir. Tseng vd. çam ağacı kömürü üzerine yaptığı bir çalışmada aktivasyon süresinin gözenek çapı ve yüzey alanı üzerinde belirgin bir etkisinin olduğu rapor etmişlerdir. Bu çalışma, aktivasyon süresinin gevşek bağlanmış maddelerin ortadan kaldırılmasında önemli bir rol oynadığını göstermektedir (Danish, 2018; Tadda, 2016; Tseng, 2003).

2.5.4 Emdirme Oranı

Aktif karbon üretiminde emdirme oranı, emdirilen ham maddenin ağırlığına karşılık gelen aktive edici ajanın ağırlık oranıdır. Emdirme oranı, gözenek gelişimi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir ve yüksek emdirme oranı mezopor oluşumunu, düşük emdirme oranı ise mikropor oluşumunu artırabilir. Emdirme oranı ayrıca aktif karbonun verimini de etkileyebilir, bazı çalışmalarda emdirme oranının artmasıyla aktif karbonun veriminin azaldığı gözlenmiştir. Emdirme oranının aktif karbonun gözenek oluşumu ve yüzey alanının genişlemesi üzerinde önemli bir etkisi vardır. Daha yüksek bir aktivasyon sıcaklığı durumunda, emdirme oranının etkisi azalabilir. Ayrıca, ham madde türü de aktif karbonun özelliklerini etkileyebilir (Yahya,2018; Danish, 2018; Azmi, 2022). Yusop vd. (2021) tarafından yapılan bir çalışmada, emdirme oranının artmasıyla aktif karbonun veriminin azaldığı gözlenmiştir, bu sonuç Maldhure ve Ekhe'nin (2011) çalışmasındaki bulguları da desteklemektedir.

2.5.5 Hammadde

Aktif karbon üretiminde genellikle yüksek karbon içeriğine sahip organik maddeler kullanılır. Düşük kül içeriğine sahip aktif karbon elde etmek için, düşük inorganik içeriğe sahip malzemelerin kullanımı önemlidir. Hindistan cevizi kabuğu ve meyve çekirdekleri en yaygın kullanılan hammadde olarak kabul edilir. Hammaddenin seçimi yedi önemli kritere bağlıdır: bunlar yüksek karbon içeriği, düşük inorganik madde içeriği ile düşük kül oluşumu, yüksek yoğunluk ve uçucu madde içeriği, düşük maliyetle bol miktarda bulunma potansiyeli, potansiyel aktivasyon derecesi, depolama sürecinde düşük bozunma hızı ve yüksek verim yüzdesi ile aktif karbon üretebilme olasılığıdır. Biyokütle atıklarından üretilen aktif karbonun verim yüzdesinin düşük olması beklenir, ancak endüstriyel olarak hammaddenin ucuz maliyeti daha önemlidir (Tadda, 2016; Menendez-Diaz, 2006).

2.6. Aktif Karbonun Özellikleri

2.6.1 Yüzey alanı

Aktif karbonların yüzey alanı, genellikle mikropor ve mezopor yoğunluğu ile ilişkilidir ve bu yoğunluklar gaz akış hızı, aktivasyon sıcaklığı ve süresi gibi faktörlere bağlı olarak değişebilir. Daha yüksek gaz akış hızları, daha yüksek aktivasyon sıcaklıkları ve daha uzun süreler, genellikle daha fazla mikropor ve mezopor oluşumunu teşvik eder ve böylece aktif karbonun yüzey alanını artırır. Yüzey alanı ise, aktif karbonun adsorpsiyon performansı için temel bir özelliktir ve birim kütledeki toplam yüzey alanını ifade eder. Tipik olarak, aktif karbonun yüzey alanı, iç ve dış yüzeylerini içerir; ancak adsorpsiyon özellikleri çoğunlukla geniş iç yüzey alanından kaynaklanır. Yüksek bir yüzey alanı, genellikle mükemmel bir adsorpsiyon kapasitesine işaret eder. Bu nedenle, yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonlar, kirleticilerin adsorpsiyonu için daha etkili bir seçenek olarak kullanılabilirler. Örneğin, toluen ve 1-butanol gibi kirleticilerin adsorpsiyonu üzerine yapılan çalışmalar, bu tür kirleticilerin yüksek yüzey alanı sayesinde kolayca adsorbe olabileceğini göstermiştir. (Gayathiri, 2022; Wang, 2022; Zhang, 2004). Çizelge 2.4'te çeşitli biyokütle kaynaklarından üretilen aktif karbonların üretim yöntemleri ve yüzey alanları verilmiştir.

Çizelge 2. 5. Çeşitli biyokütle kaynaklarından üretilen aktif karbonların üretim yöntemleri ve yüzey alanları

Ham madde	Aktivasyon Yöntemi	Yüzey Alanı	Referans
Buğday Kepeği	NaOH / Kimyasal aktivasyon	2543 m ² /g	Zhang vd. 2019
Hurma Ağacı	H ₃ PO ₄ / Kimyasal aktivasyon	1283 m ² /g	Daoud vd. 2019
Hünnap çekirdekleri		1896 m ² /g	

Çizelge 2. 6. Çeşitli biyokütle kaynaklarından üretilen aktif karbonların üretim yöntemleri ve yüzey alanları (devam)

Arpa sapı	CO ₂ / Fiziksel aktivasyon	789 m ² /g	Pallares vd. 2018
	Buhar / Fiziksel Aktivasyon	553 m ² /g	
Kiraz sapı	CO ₂ ve KOH / fiziksel aktivasyon	1173 m ² /g	Nowicki vd. 2015
Buğday Kepeği	ZnCl ₂ / Kimyasal aktivasyon	1487 m ² /g	Bu çalışma

2.6.2 Gözenek boyutu ve hacmi

Farklı lignoselülozik bileşiklerden elde edilen aktif karbonlar, gözenek boyut dağılımında farklılıklar gösterir. Aktif karbonun kimyasal bileşimi, gazlaştırma hızı, kullanılan ham maddeler ve aktivasyon koşulları gibi faktörler, gözenek yapısını etkiler. Toplam gözenek hacmi, hedef bileşiğin boyutunu belirleme ve adsorpsiyon kapasitesini değerlendirme konusunda yardımcı olur. Ayrıca, aktif karbonun gözenek boyut dağılımı, istenmeyen kirleticilerin adsorpsiyonunu etkiler. Gözenek hacmi, farklı adsorbatların adsorpsiyonunda hem gözeneklerin hem de adsorbatların boyutlarına bağlı olarak kritik bir rol oynamaktadır. Küçük bir gözenek boyutu büyük adsorbat moleküllerini hapsedemezken, büyük gözenekler küçük adsorbatları, polar veya polar olmayan bileşikleri tutamayabilir. Gözenek boyut dağılımı, aktif karbonun iç yapısındaki heterojenliği belirler ve mikro, mezo ve makro gözenekli olarak sınıflandırılmasında kullanılır. Aktif karbonun gözenek yapısı ve gözenek boyutu, hammaddenin özelliği, aktivasyon koşulları ve sentez yöntemi gibi faktörlere bağlı olarak belirlenir. (Ahmedna, 2004; Ismadji, 2001; Savova, 2001; Gayathiri, 2022).

2.6.3 Aktif karbonların yüzey fonksiyonel grupları ve elementel bileşimi

Fonksiyonel gruplar, FTIR (Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi), XPS (x-ışını fotoelektron spektroskopisi), CHNS, EDX/EDS, Boehm titrasyonu, pH_{zpc} ve elementel analiz gibi farklı yöntemlerle incelenebilir. Aktif karbonun kimyasal özellikleri, yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplar, heteroatomlar ve bileşiklere bağlıdır. Hidroksil, karbonil, karboksil, amin ve alkil gibi birçok yüzey grubunu içerir. Bunun yanı sıra, aromatik halkalara da ek olarak, farklı fonksiyonel gruplar nedeniyle aktif karbon yüzeyinin kimyasal karakteristikleri değişir. Yüzeyde bulunan fonksiyonel gruplar, asidik, bazik, oksitleyici, indirgeyici, hidrofilik veya hidrofobik gibi geniş bir yelpazede olabilir. Fonksiyonel gruplar açısından, oksijen içeren ve azot içeren gruplar olarak iki gruba ayrılabilir (Shen, 2008). Birçok oksijen içeren grup asidiktir, bu da yüzeyin asidik olmasına ve karbonun hidrofilik özellik göstermesine neden olur. Aktif karbon yüzeyi hidrofilikse, hidrofilik karbon bazlı gazlar kolayca emilir. Öte yandan, yüzey hidrofobikse, hidrofobik karbon bazlı gazlar kolayca emilir (Wang, 2022).

Aktif karbon yüzeyi, çevre kirleticisi moleküllerle kovalent bağlar oluşturarak adsorpsiyonu kolaylaştıran yüzey fonksiyonel grupları ile zengindir. Smith vd. (2015) köknar ağacında ürettiği aktif karbonun yüzeyindeki kimyasal fonksiyonel grupları ozon ile farklı işleme koşullarında XPS tekniği kullanarak analiz etmişlerdir. Sonuçlar, köknar ağacında üretilen aktif karbonun yüzeyindeki kimyasal fonksiyonel grupların çoğunlukla $-C=O$, $-O-C=O$, $-O-C-$ gibi oksijen içeren gruplardan oluştuğunu ve karbon/oksijen oranının 2:1, 1:1 ve 1:2 olduğunu göstermiştir. Aktif karbonun, C elementi tarafından oluşturulan kısmının yanı sıra, oksijen ve hidrojen gibi kimyasal olarak bağlanmış elementler içermektedir. Aktif karbonun yüzey polaritesi ve aromatikliği üzerinde etkili olan H/C ve O/C atomik oranları, bu özellikleri değiştirmek amacıyla sıkça kullanılmaktadır. H/C oranı, biocharın aromatik doğasını yansıtmaktadır (Wang, 2022).

2.6.4 Kristal yapı

Karbonizasyon sürecinde, aktif karbonun mikrokristalin yapısı oluşur. Aktif karbon yapısı, grafit yapısından farklıdır ve aralarındaki aralık mesafesi değişiktir. Grafitte aralık mesafesi 0,335 nm, aktif karbonun aralık mesafesi ise 0,34 ila 0,35 nm arasındadır. Aktif

karbonlar, grafitleşme yeteneğine bağlı olarak grafitleşen ve grafitleşmeyen olarak ikiye ayrılır. Grafitleşen karbonlarda, birbirine paralel bir şekilde yönlendirilmiş birçok grafen tabakası bulunur. Oluşan karbon zayıf çapraz bağlantılar nedeniyle hassastır ve daha az gelişmiş gözenekli bir yapıya sahiptir. Grafitleşmeyen karbonlar ise, kristalitler arasındaki güçlü çapraz bağlantılar nedeniyle serttir ve iyi gelişmiş mikro gözenekli yapıya sahiptir. Bu yapı, ham madde içindeki bağlı oksijenin varlığı veya hidrojen yetersizliği ile desteklenir.

2.7. Aktif Karbonun Kullanım Alanları

Dünya genelinde yaklaşık %80 'i sıvı fazda veya sulu çözeltiye uygulanmakta olan aktif karbonlar, organik ve inorganik kirleticiler için en önemli ve etkili adsorbanlardan biri olarak kabul edilmektedir. (Ioannidou, 2006; Reza, 2020). Aktif karbon, birçok endüstride önemli bir bileşen olarak kullanılan bir malzemedir. Bunun nedeni, aktif karbonun büyük spesifik yüzey alanına sahip olması ve iyi bir gözenekli yapıya sahip olmasıdır, bu da onun sulu çözeltilerden adsorpsiyonunda etkili olmasını sağlar.

- Otomobillerde kullanılan tanklarda, benzin buharı emisyonunu kontrol etmek için aktif karbon kullanılır.
- Hava temizleme filtreleri için ideal bir seçenek olan aktif karbon, havadaki zararlı maddeleri adsorbe eder.
- Sigara filtrelerinde kullanılan derecelendirilmiş aktif karbon, tütündeki zararlı bileşenleri adsorbe eder.
- Katalizör veya katalizör destek olarak kullanılan aktif karbon, kimya endüstrisinde birçok alanda kullanılır.
- Su arıtma tesislerinde, aktif karbon filtreleri kullanılarak cıva, kadmiyum ve kurşun gibi zararlı metal iyonları sudan uzaklaştırılır.
- Sulu çözeltilerde kullanılan aktif karbon, zehirli ağır metal iyonlarını adsorbe ederek temiz bir su elde edilmesine yardımcı olur.
- Tıp alanında da büyük yüzey alanına sahip aktif karbonlar, belirli hastalıklarda toksinlerin ve bakteriyel enfeksiyonların giderilmesi için etkili bir şekilde kullanılmaktadır (Danish, 2018; Bubanale, 2017; Tadda,2016).

2.7.1 Sudan kaynaklanan inorganik kirleticiler

Metalik kirleticilerin giderilmesi: Ağır metaller ve metaloidler gibi su kirleticileri doğada biyolojik birikime uğrarlar ve ayrıştırılamazlar. Bu kirleticiler insan sağlığına zararlıdır ve uzun vadeli sağlık etkilerine ve hastalıklara neden olabilirler. Tarımsal ve endüstriyel faaliyetler, madencilik, gübre kullanımı, elektroliz ve araba imalatı gibi kaynaklar, metalik kirleticilerin ana kaynağıdır. Ağır metaller, su kaynakları, çevre ve insan sağlığı için ciddi bir tehdit olarak kabul edilir. Su içinde çözünen ve çözünmeyen organik kirleticilerin aksine, ağır metaller genellikle zararsız bileşenlere dönüşmezler, sadece bazılarının oksidasyon durumları değişebilir. Bu nedenle, toksik metallerin su kaynaklarından uzaklaştırılması, çevresel sorunlar arasında en karmaşık olanlardan biridir (Reza, 2020; Danish, 2018).

Metalik olmayan kirleticilerin giderilmesi; Anyonlar insan vücudu için gerekli olsa da florür, molibdat ve fosfat gibi bazı anyonların aşırı varlığı canlı organizmalar için zararlı olabilir. Özellikle gelişmekte olan ülkelerde, içme suyundaki yüksek florür konsantrasyonları nedeniyle milyonlarca insan florozis hastalığından etkilenmektedir. Bu nedenle, anyon konsantrasyonları düzenli olarak incelenmeli ve sıkı bir şekilde kontrol edilmelidir, böylece su kaynaklarındaki anyonların izin verilen seviyelerde kalması sağlanabilir (Reza, 2020).

2.7.2 Sudan kaynaklanan organik kirleticiler

Renk/boya giderme: Boya, kozmetik, tekstil ve kâğıt ürünleri endüstrileri, su kirliliğinin ana kaynaklarından biridir. Özellikle tekstil endüstrisi, su kirliliğinin en önemli kaynaklarından biridir. Endüstride kullanılan 3600'den fazla boya çeşidi, üretim sürecinde %2 ila %20 arasında boya kaybına neden olmaktadır. Atık deşarjı ile çevreye zarar veren toksik ve kanserojen boyalar, nehirler ve su kaynakları için en büyük tehditlerden biridir. Boya atıkları, sucul flora ve fauna fotosentezini azaltarak deniz ekosistemini tahrip edebilir ve insan vücudunda zararlı mutasyonlara neden olabilir. Bu nedenle, sağlık ve çevre yasaları tarafından kabul edilen minimum seviyede su ve atık suda boya konsantrasyonunu azaltmak önemlidir (Demirbaş, 2009; Danish, 2018; Reza, 2020).

Fenolik bileşiklerin uzaklaştırılması: Kimya ve petrokimya endüstrileri, atık sularında fenolik bileşikler içeren kirleticileri yaygın olarak üretirler. Bu kirleticiler, sucul ekosistemler ve canlı organizmalar için ciddi bir tehdit oluşturur. Fenol ve fenol türevi bileşikler, renklerin, plastiklerin, böcek ilaçlarının, herbisitlerin, pestisitlerin ve fungusitlerin sentezinde hammadde olarak kullanılır. Bu kimyasalların ayrışması sonucu ortaya çıkan fenol ve türevleri, su, hava ve toprak gibi ortamları kirletebilir (Ioannidou, 2006; Danish, 2018; Reza, 2020).

Farmasötik bileşiklerin uzaklaştırılması: Farmasötik bileşikler, insan, tarım ve su ürünleri yetiştiriciliği uygulamalarında yaygın olarak kullanılan ve çevre kirliliğine neden olan bir kirleticidir. Bu bileşiklerin su ekosistemine sürekli deşarjı, yıllar boyunca artan ilaç kullanımı sonucu oluşmuştur. Bu bileşiklerin su içindeki kalıcılığı ve hidrofilik özellikleri çevre için tehdit oluşturabilir (Reza, 2020; Mansour, 2018).

2.7.3 Gaz fazı adsorpsiyonu

Aktif karbonlar, endüstriyel gazların ve kapalı ortam hava ortamlarının arıtılması ve ayrıştırılmasında etkili bir şekilde kullanılabilir. Aktif karbonlar, uçucu organik bileşiklerin hava kirliliği kaynaklarından etkili bir şekilde uzaklaştırılmasında kullanılan verimli bir teknoloji sunar. Atık gaz akışlarının arıtımı için rejenerasyon yetenekli monolitik adsorpsiyon ünitelerinin kullanılabilirliğini incelemek için de kullanılırlar. SO_x ve NO_x giderimi için yoğun trafik kavşakları, otoparklar, büyük salonlar, güç santrallerinden kaynaklanan yanma gazları ve otoyol tünellerinden gelen havalandırma gazları için aktif karbon elyafı (ACF) kullanılabilir. Jeotermal enerji santrallerinin egzoz gazı emisyonlarını temsil eden H_2S , O_2 ve nem içeren bir gaz karışımından cıva buharını uzaklaştırmak için de aktif karbon kullanılmaktadır (Ioannidou, 2006).

2.8. Aktif Karbon Üretiminde Biyokütle Atıklarının Kullanımı

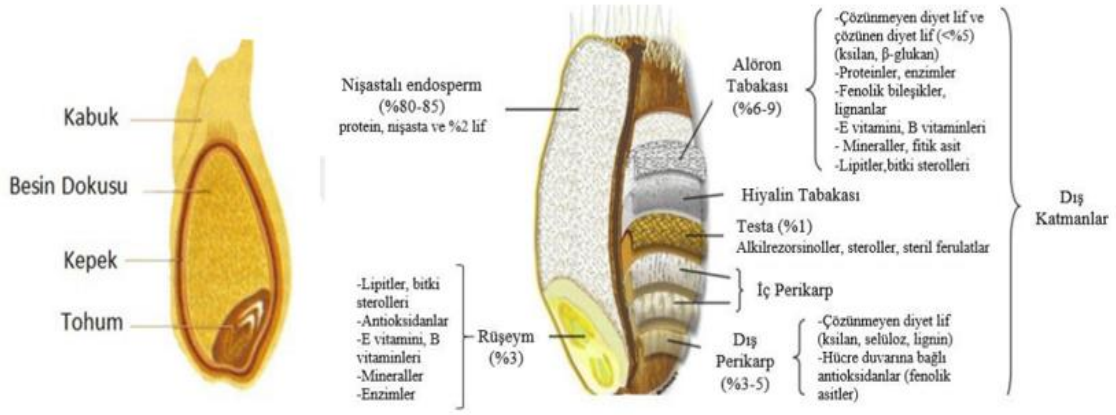
Biyokütle ve atık malzemeler, düşük maliyetli bir şekilde aktif karbon üretmek için kullanılabilir. Bu malzemeler genellikle ekonomik değere sahip değildir ve atık bertarafı bir sorun oluşturur. Aktif karbona dönüştürülmeleri, ekonomik değer sağlamakla birlikte atık bertaraf maliyetini de azaltabilir. Ayrıca, bu yöntem mevcut ticari aktif karbonlara ucuz bir

alternatif sağlayabilir. Birçok malzeme, hurma çekirdeği, zeytin çekirdekleri, atık çamur ve lastikler, bambu tozu, hindistan cevizi kabuğu, pirinç kabuğu ve saman, jüt lifleri, zeolit, şekerler, çin jujube tohumları, odun talaşı, tropik ağaçlar, palmiye kabukları, mısır koçanları, ceviz kabukları, tütün sapları, fasulye kabukları, fındık kabukları, muz kabukları, mangostan kabukları aktif karbon üretiminde kullanılır (Rafatullah, 2010; Tadda, 2016). Biyokütle atıkları, selüloz, hemiselüloz ve lignin gibi üç ana bileşeni içerir ve bunlar farklı oranlarda bulunabilir. Selüloz, kristalize bir yapıda uzun zincirli glukoz kalıntılarından oluşan bir polisakkarittir. Hemiselüloz ise selüloz dışında bir polisakkarittir. Lignin ise fenilpropan birimlerinin C-O-C ve C-C bağlarıyla birbirine bağlanarak üç boyutlu bir polimer oluşturur. Biyokütle atığının fizikokimyasal özellikleri gibi doğası, optimum bir karbonizasyon sürecini etkileyen temel bir faktördür ve büyük gözenekli, yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonun geliştirilmesi/sentezlenmesi için uygun bir hammadde (Gayathiri, 2022).

2.9. Aktif Karbon Kaynağı Olarak Buğday Kepeği Potansiyeli

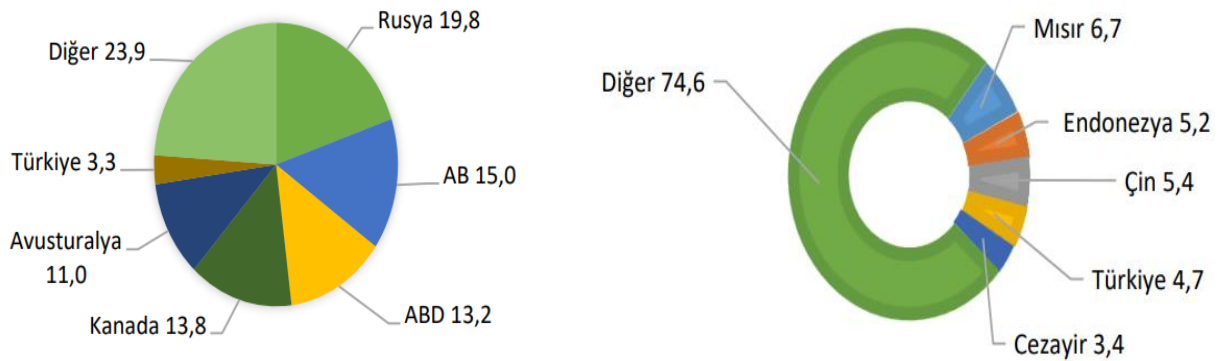
Buğday (*Triticum*), Poaceae ailesine ait ve dünyanın hemen hemen her bölgesinde yetiştirilebilen bir tahıl türüdür. Tahıllar arasında en yaygın olanıdır çünkü kolay yetiştirilebilir, çeşitli gıdalar yapmak için uygun ve besleyici bir gıdadır. Buğday, mısırdan sonra dünya çapında en çok üretilen ve tüketilen tahıl türüdür. Buğday, sağlık açısından oldukça faydalı bir besin kaynağı olup yapısında tokoferoller, tokotrienoller, karotenoidler, fenolik asitler, flavonoidler ve fitosteroller bulunur (Terzioğlu, 2015).

Buğday tanesi, endosperm, rüşeym, perikarp, testa ve alöron tabakasından, kepek ise perikarp, testa ve alöron tabakalarından oluşur. Şekil 2.5'te buğday tanesinin başlıca kısımları ve histolojik yapısı gösterilmiştir. Buğday kepeği, un üretim sürecinin yan ürünüdür ve protein, diyet lifi, fenolik bileşikler, vitaminler ve diğer fitokimyasallar bakımından zengindir (Babaoğlu, 2021).



Şekil 2. 5. Buğday tanesinin başlıca kısımları ve histolojik yapısı (Babaoğlu, 2021; Terzioğlu, 2015)

Dünya toplam tahıl üretiminin %28'ini oluşturan 2,8 milyar ton buğday üretimi, dünya toplam tahıl ihracatının %41'ini temsil eden 464 milyon ton buğday ihracatıyla oldukça önemli bir rol oynamaktadır. Buğday ekim alanlarının büyük bir kısmını Hindistan, Rusya, AB, Çin ve ABD gibi ülkeler oluşturmaktadır. Bu ülkeler dünya buğday üretiminin %65,1'ini gerçekleştirerek dünya buğday üretiminde öncü bir konumdadırlar. Kanada, Avustralya ve Türkiye gibi ülkeler de buğday ihracatında önemli bir rol oynamaktadır. Şekil 2.6 ve Çizelge 2.5'te ülkelere göre dünya buğday ithalat ve ihracatına ait veriler ve dünya genelinde buğday verileri bulunmaktadır.



Şekil 2. 6. Ünelere göre buğday ithalatı ve ihracatı (Tarım Orman Bakanlığı, 2021).

Çizelge 2. 7. Dünya Buğday Verileri (bin ton) (Tarım Orman Bakanlığı, 2021)

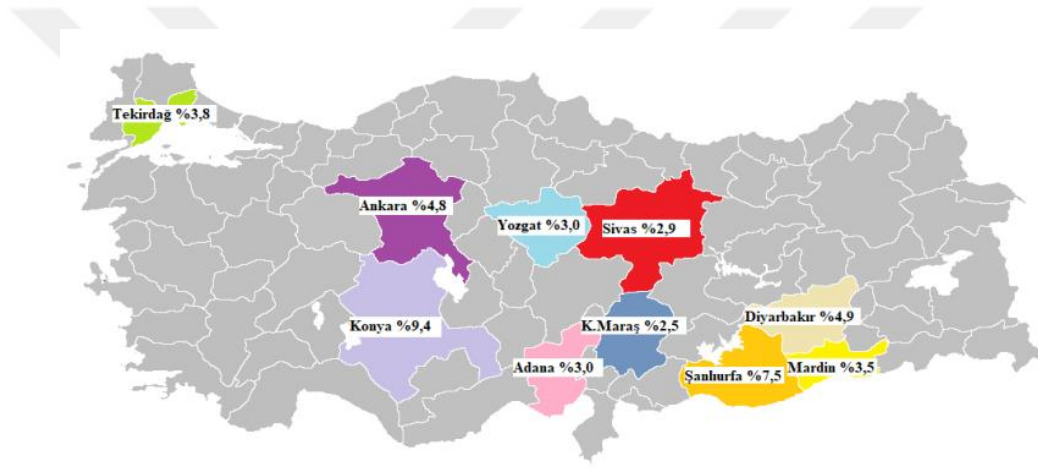
Alan (bin ha)	218.475	215.439	216.654	221.848	223.848	0,9
Verim (ton/ha)	3,49	3,40	3,53	3,50	3,53	0,9
Üretim	762.557	731.552	764.156	776.097	788.978	1,7
Tüketim	740.499	733.179	741.805	774.267	785.297	1,4
Yılsonu Stokları	287.816	284.084	299.439	294.667	294.962	0,1
İthalat	184.046	174.053	187.880	193.046	199.036	3,1
İhracat	185.427	176.158	194.876	199.648	202.422	1,4
İhracat fiyatı (\$/ton)⁴	211	241	219	239	284	19,0

Türkiye, 2020/21 üretim sezonunda 6,6 milyon tonluk buğday ihracatıyla dünya sıralamasında 9. sırada yer almaktadır. Bu, Türkiye'nin buğday ihracatındaki güçlü konumunu göstermektedir. USDA verileri, Türkiye'nin buğday ihracatının dünya genelindeki ticarete önemli bir yer tuttuğunu ortaya koymaktadır (Tarım Orman Bakanlığı, 2021). Çizelge 2.6'da Türkiye'ye ait buğday verileri bulunmaktadır.

Çizelge 2. 8. Türkiye Buğday Verileri (bin ton) (Tarım Orman Bakanlığı, 2021)

	2015/16	2016/17	2017/18	2018/19	2019/20	Değişim¹(%)
Alan (1000 da)	78.669	76.719	76.689	72.993	68.463	-6,2
Verim (kg/da)	287	269	280	274	278	1,3
Üretim	22.600	20.600	21.500	20.000	19.000	-5,0
Tüketim	18.795	18.756	18.187	18.805	20.070	6,7
İthalat	4.110	4.586	6.110	6.468	10.793	66,9
İhracat	5.918	7.464	7.490	7.873	7.531	-4,4
Stok Değişimi	753	-2.167	750	-1.311	1.148	-187,6

Dünya buğday ekim alanının %3,2'sini Türkiye'nin buğday ekim alanı oluştururken, toplam ekilen tahıl alanının %44'ünü kapsamaktadır. Buğday ekim alanı 2020/21 üretim sezonunda 69,2 milyon da olarak gerçekleşmiştir ve bu alanın en büyük payı %42'siyle Ankara, Diyarbakır, Yozgat, Sivas, Konya, Şanlıurfa, Çorum, Tekirdağ, Kayseri ve Mardin illerine aittir. 2020/21 üretim sezonunda, verimdeki ve ekim alanındaki artış sayesinde buğday üretimi 20,5 milyon tona ulaşarak %7,9 artmıştır.. Ancak 2021/22 üretim sezonunda iklim koşullarının daha az elverişli olması nedeniyle buğday üretimi tahmini 19 milyon tondur (Tarım Orman Bakanlığı, 2021). Şekil 2.7'de Türkiye'de bulunan buğday ekim alanları gösterilmiştir.



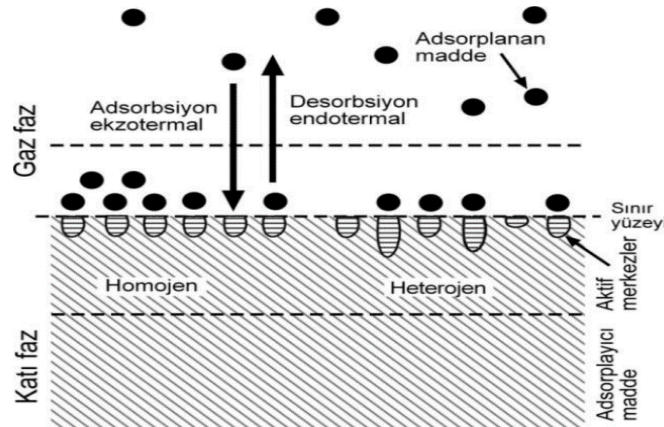
Şekil 2. 7. Buğday ekim alanları (Tarım Orman Bakanlığı, 2021)

Buğday endüstrisinde önemli bir ürün olan buğday kepeği, ekmeklere eklenerek diyet lif içeriğini artırma amacıyla kullanılabilir. (Kömürcü, 2005). Buğday kepeği, yüksek lif içeriği sayesinde sindirim sistemine yardımcı olur, kan şekeri düzeylerini dengeleyebilir, kolesterol seviyelerini azaltabilir ve bağırsak sağlığını koruyabilir. Bu nedenle, gıda endüstrisi ve hayvan yemi üreticileri de dahil olmak üzere birçok sektörde buğday kepeği kullanımı yaygınlaşmaktadır. Buğday kepeği, aktif karbon üretmek için ideal bir hammaddedir çünkü yüksek oranda karbon içerir ve doğal olarak birçok organik ve inorganik maddenin tutulmasına izin verir. Buğday kepeğinden aktif karbon üretmek, atık yönetimi sorunlarına katkı sağlarken aynı zamanda ekonomik bir fayda da sağlayabilir. Bu nedenle, buğday kepeği atığından aktif karbon üretmek, sürdürülebilirlik açısından da önemli bir adımdır (Zhang, 2019).

3. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, bilim insanlarının 20. yüzyılın başından beri yoğun ilgi gösterdiği ve büyük bir öneme sahip olan bir konudur. Teknoloji, çevre ve biyoloji açısından büyük bir öneme sahiptir. Kimyasal, fiziksel ve biyolojik süreçler, genellikle iki farklı fazın arasında yer alan sınır tabakasında meydana gelir. Ara yüzeydeki belirli bir maddenin konsantrasyonunun değişmesi, adsorpsiyon olarak adlandırılır ve bu süreç katı-sıvı, katı-gaz, sıvı-sıvı ve sıvı-gaz ara yüzeylerinde gerçekleşebilir. Adsorpsiyon, bir katı yüzeyinde atomlar, iyonlar veya moleküllerin tutunmasıdır. Bu tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılması ise desorpsiyon olarak bilinir. Katı yüzeyindeki adsorplanan maddeye adsorbat, katıya adsorplayıcı veya adsorban adı verilir (Eynur, 2016).

Adsorpsiyon, fonksiyonel gruplara sahip olan adsorplanan maddelerin, adsorplayıcı yüzeyindeki aktif merkezlerle etkileşmesi sonucu oluşur. Bu etkileşim, adsorplayıcı ve adsorplanan madde arasında kararlı bir bağ oluşturur. Adsorplayıcı yüzeyindeki aktif merkezlerin bağ kuvvetleri tamamen doyurulmadığı için yabancı moleküllerin adsorpsiyonu gerçekleşir. Adsorplanan madde, daha fazla adsorplanan bir madde tarafından yer değiştirebilir. Yer değiştirme işlemi, adsorpsiyon süresince devam eder ve yer değiştiren madde, adsorplayıcı tarafından desorplanır veya serbest bırakılır. Şekil 3.1, katı faz üzerindeki adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemlerinin şematik gösterimini sağlar (Demir ve Yalçın, 2014).



Şekil 3. 1. Katı faz üzerinde adsorpsiyon ve desorpsiyon (Demir, 2014)

Her bir adsorbat ve adsorban yapısına bağı olarak farklı özelliklere sahiptirler. Bu süreçte yerçekimi etkileşimleri zayıf van der Waals kuvvetleri olduğu için, oluşan işlemler tersine çevrilebilir. Adsorpsiyon genellikle adsorbatın kritik sıcaklığına yakın bir sıcaklıkta gerçekleşir. Adsorpsiyon, kullanım kolaylığı, yüksek etkililik, basitlik ve toksik yan ürünlerin olmaması gibi birçok fayda sağlar. Her tekniğin avantajları ve dezavantajları tartıldığında, adsorpsiyon en iyi alternatif gibi görünmektedir; bu nedenle yoğun bir şekilde araştırılmıştır. Bu yöntem ayrıca organik ve inorganik kirliliği azaltmak için en etkili yollardan biri olarak kabul edilir (Eynur, 2016; Albomahdi, 2022; Şişman, 2022).

Adsorpsiyon işlemi günümüzde hem endüstriyel hem de laboratuvar koşullarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu işlem baca gazlarından sülfürün tutulması, havanın temizlenmesi, gazların saflaştırılması ve çözücü geri kazanımı gibi pek çok endüstriyel işlemde kullanılır. Ayrıca, şeker rafinerizasyonu sırasında renk giderilmesi ve içme suyunun arıtılması gibi işlemlerde de adsorpsiyon işlemi sıklıkla tercih edilen bir yöntemdir (Eynur, 2016).

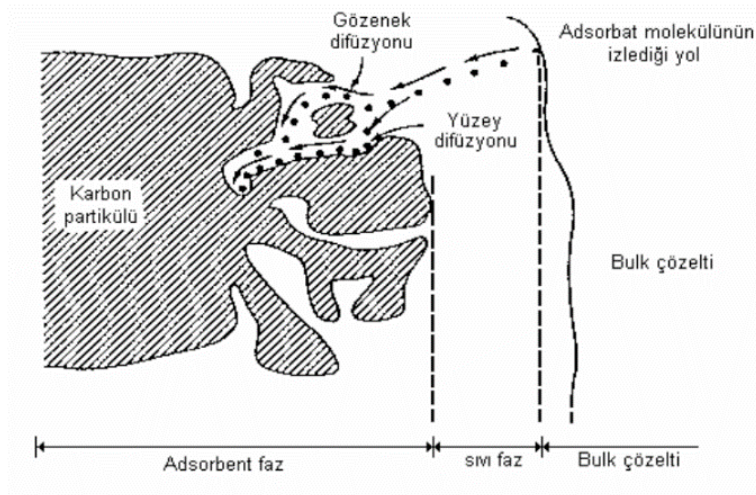
3.1. Adsorpsiyon Mekanizması

Sıvı-katı adsorpsiyonu, su ve atıksu işlemlerinde yaygın bir şekilde kullanılan bir adsorpsiyon türüdür. Bu yöntem, suda çözünmüş maddelerin yüzeylerde biriktirilmesine dayanır ve çözücü ve adsorbat arasındaki çekim güçlerine bağlıdır. Polar olmayan moleküller, adsorbent ve sıvı arasındaki yüzeylere doğru hareket ederek adsorbentin yüzeyini kaplar ve çözücünün yüzey gerilimi azalır. Bu işlem, sıvı-katı adsorpsiyonunda önemli bir rol oynar ve çözünmüş maddelerin adsorbanlar tarafından tutulmasını sağlar. Adsorpsiyon sürecinde, kirlletici maddelerin adsorpsiyonu dört aşamada gerçekleşir;

- İlk aşamada, kirlletici maddeler çözeltiden adsorbent partiküllerin su tabakası sınırına yerleşir.
- İkinci aşamada film difüzyonu olarak adlandırılır; kirlletici maddeler katı yüzeye doğru hareket eder ve yüzey sınır tabakasına ulaşır.
- Üçüncü aşamada gözenek difüzyonudur; kirlletici madde sınır tabakasına difüze olur ve adsorbent yüzeyindeki bağlanma noktalarına tutunur.

- Dördüncü aşamada ise, kirletici maddeler kapiler yüzey ve gözeneklere bağlanarak adsorbe olurlar.

Adsorpsiyon hızını artırmak için, çözeltideki kirletici maddelerin çözelti-adsorbent sınır tabaka kalınlığı en aza düşürülerek difüzyonla taşınım hızlandırılır. Fakat, bu işlem adsorbentın gözeneklerdeki difüzyonunu hızlandırmaz (Yılmaz, 2007). Kirletici maddelerin adsorpsiyonu, film difüzyonu yoluyla da mümkün olabilir. Bu durumda, adsorbent partikülü etrafındaki suyun hareketi, hidrodinamik sınır tabakasında moleküler difüzyon ile gerçekleşir. Kirletici moleküllerin adsorbent gözeneklerine girişi, hidrodinamik sınır tabakasının ötesine geçtikten sonra gerçekleşir. Moleküler difüzyon yoluyla çözelti içinde partiküller arasında (gözenek difüzyonu) veya adsorpsiyondan sonra adsorban yüzey alanı boyunca yüzey difüzyonu gerçekleşebilir. Adsorpsiyonun son aşamasında, adsorbat adsorbent yüzeyine bağlanarak adsorpsiyon bağı oluşur. Bu bağlanma fiziksel adsorpsiyonda oldukça hızlı bir şekilde gerçekleşir. Ancak, adsorpsiyon sırasında adsorbat moleküllerinin kimyasal yapılarını değiştiren bir kimyasal reaksiyon gerçekleşiyorsa, tepkimenin hızı difüzyon hızından düşük olur. Bu durumda adsorpsiyon hızı kimyasal tepkime tarafından kontrol edilir. Şekil 3.2’de adsorbent içerisinde ve yüzeyinde gözenek ve film difüzyonu gösterilmiştir (Yılmaz, 2007).



Şekil 3. 2. Adsorbent içerisinde ve yüzeyinde gözenek ve film difüzyonu (Yılmaz, 2007)

3.2. Adsorpsiyon Tarihi

Adsorpsiyon alanındaki temel gözlemler ilk olarak 1773'te Scheele tarafından yapıldı. Ardından Fontana 1777'de, gazların uzaklaştırılması ile ilgili deneyler yaparak kömür ve kil kullanımını inceledi. Ancak, adsorpsiyon alanında sistematik çalışmalar 1814 yılında Saussure tarafından başlatıldı. Terim olarak "Adsorpsiyon" ise Bois-Reymond tarafından önerildi, literatüre kazandırılması Kayser tarafından gerçekleştirildi. Bu çalışmaların birkaç yıl sonrasında, izoterm ve izoterm eğrileri tanıtıldı; bu sabit sıcaklıkta adsorpsiyon çalışmalarının sonuçlarını değerlendirmek için kullanılan bir yöntemdir. Seçici adsorpsiyon ise 1903 yılında Tswett tarafından keşfedildi. Kronolojik olarak sıralandırılan Çizelge 3.1, adsorpsiyon alanında yapılan önemli çalışmaları göstermektedir. (Eynur, 2016).

Çizelge 3. 1. Adsorpsiyon alanında yapılan önemli çalışmalar (Eynur, 2016)

Yıl	Çalışmayı yapan kişi	Çalışma konusu
1773	Scheele	Gaz adsorpsiyonu üzerine yapılan çalışmalarda kömür ve killer kullanılmıştır.
1777	Fontana	Gaz adsorpsiyonu konusunda kömür ve killer üzerinde araştırmalar yapılmıştır.
1814	De Saussure	Deniz köpüğü, kömür ve asbest gibi gözenekli maddeler kullanılarak yapılan sistemli gaz adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.
1881	Kayser	Adsorpsiyon, izoterm ve izoterm grafikleri terimlerinin literatüre kazandırılması, adsorpsiyon teorilerinin gelişimine önemli bir başlangıç noktası olmuştur.
1888	Bemmelen, Boedocker, Freundlich	Freundlich ampirik eşitliğini Van Bemmelen tarafından önerilmiştir.
1903	Tswett	Seçici adsorpsiyonun keşfi, kolon katı-sıvı adsorpsiyon kromatografisinin ilk pratik uygulamalarıyla gerçekleşmiştir.
1904	Dewar	Kömürün oksijen için seçici adsorpsiyonunu araştıran çalışmalar yapılmıştır.
1909	Mc Bain	Sorpsiyon teriminin önerilmiştir.
1914	Eucken-Polanyi	Adsorpsiyon potansiyeli ve karakteristik adsorpsiyon eğrisiyle ilgili çeşitli teoriler geliştirilmiştir.
1915	Zelinsky	Aktif karbonun ilk kez gaz maskelerinde kullanımı gerçekleşmiştir.
1918	Langmuir	Homojen katı yüzeylerde tek tabakalı adsorpsiyon oluşumu ile ilgili teorelin geliştirilmesi enerji açısından ifade edilmektedir.

Çizelge 3.1 (devam)

1932	Langmuir	Yüzeyle ilgili çalışmaları nedeniyle Nobel ödülü verilmiştir.
1938	Brunauer, Emmett Teller	Çok tabakalı adsorpsiyon eşitliklerinin önerilmiştir.
1946	Dubin-Radushkevich	Mikro gözeneklerin hacim doluluğu teorisi önerilmiştir.
1956	Barrer ve Breck	Ticari olarak sentetik zeolit üretimi gerçekleştirilmiştir.

3.3. Adsorpsiyon Tipleri

Çözünmüş bir maddenin çözünürlük derecesi, etkili kuvvetlerin belirlenmesinde önemli bir faktördür. Maddelerin hidrofiliklik düzeyi, sulu çözeltiden o kadar az adsorbe edileceklerini belirler. Ancak, hidrofobik maddeler, suyu sevmeyen ve bu nedenle sulu çözeltiden daha iyi adsorbe edilebilen maddelerdir. Bu etkili kuvvetlerin birleşimi, farklı adsorpsiyon tiplerine yol açar. Bu tiplerin belirlenmesinde sıvının adsorbana olan elektriksel çekimi, Van der Waals kuvvetleri ve kimyasal yapı gibi faktörler etkilidir. Bu faktörlerin etkileşimi sonucunda kimyasal adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyon, biyolojik adsorpsiyon ve değişim adsorpsiyonu gibi farklı adsorpsiyon tipleri meydana gelir (Yılmaz, 2007).

3.3.1 Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon veya fizisorpsiyon, düşük adsorpsiyon ısı ile karakterize edilen ve dengeye ulaşmanın kolay olduğu bir adsorpsiyon türüdür. Bu tür adsorpsiyonda, adsorban ve adsorbat molekülleri arasındaki etkileşim, elektron alışverişi veya paylaşımı olmadan zayıf Van der Waals kuvvetlerine dayanır. Bu kuvvetler zayıftır ve uzak mesafelerde etkili olurlar. Fiziksel adsorpsiyonla adsorbant yüzeyine bağlanan molekül veya iyonun yapısal bütünlüğü korunur ve bağlandığı yüzeyde hareket kabiliyetine sahip olabilir. Adsorpsiyon enerjisi, genellikle -40 kJ/mol 'den düşüktür (yaklaşık -20 kJ/mol) ve adsorpsiyon miktarı sıcaklık arttıkça veya adsorbe edilen bileşiğin kritik sıcaklığına yaklaştıkça hızla azalır. Fiziksel adsorpsiyon geri dönüşümlüdür. Fiziksel adsorpsiyon

durumunda, adsorpsiyon tabakası birden fazla molekül kalınlığına sahip olabilir. (Eynur, 2016 ; Yılmaz, 2007).

3.3.2 Kimyasal adsorpsiyon

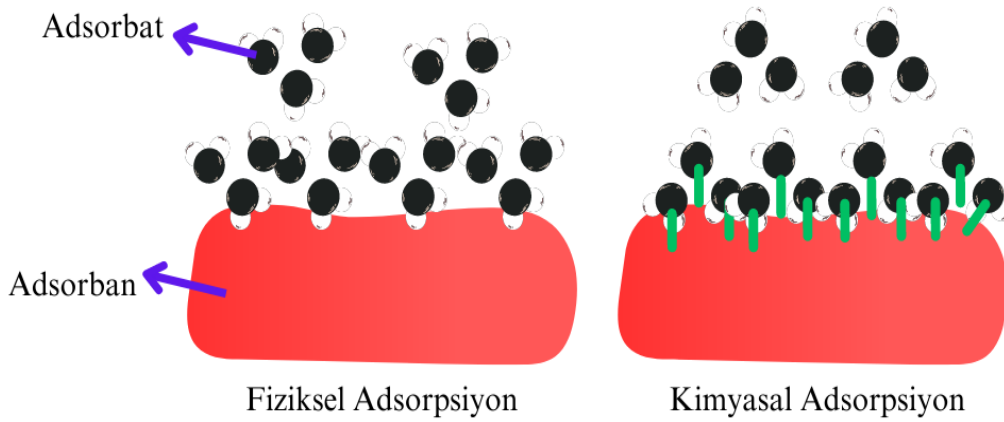
Kimyasal adsorpsiyonda, adsorbent ve adsorbat arasında kovalent bağlanma meydana gelir. Karşılıklı elektron alışverişi veya paylaşımının olduğu bir adsorpsiyon çeşididir. Kemisorpsiyon olarak da adlandırılır. Bu tür adsorpsiyon spesifik ve fiziksel adsorpsiyondan daha güçlüdür. Kimyasal adsorpsiyon, genellikle tek tabakalıdır ve adsorbent yüzeyindeki aktif noktaların tükenmesiyle sonlanır. Bu tür adsorpsiyonda etkileşmelerin değeri yaklaşık -200 kJ mol^{-1} civarındadır. Kimyasal adsorpsiyon, genellikle tersinir değildir, ancak yüksek sıcaklıklarda ısıtılarak ayrışma sağlanabilir. Bu süreç genellikle ekzotermik bir süreçtir, ancak bazı durumlarda endotermik olabilir. Kimyasal adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyona kıyasla daha yavaş bir hızda gerçekleşir, çünkü kimyasal reaksiyon hızla gelişir (Eynur, 2016; Yılmaz, 2007). Şekil 3.3'te adsorpsiyon türleri gösterilmiştir. Kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon arasındaki önemli farklar, Çizelge 3.2'de gösterilmiştir (Benjelloun vd., 2021; Eynur, 2016).

Çizelge 3. 2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması (Benjelloun vd., 2021)

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Kinetik	Hızlı ve sıcaklıktan bağımsız	Çok yavaş
Desorpsiyon	Kolay	Zor
Desorpsiyon Hızı	Yüksek geri dönüşüm	Geri dönüşümsüz
Bağlanma Enerjisi	10-100 kJ/ mol	100-1000 kJ/ mol
Moleküller Yapı	Korunur	Bozulur
Sistemin Sıcaklığı	Adsorbatın kaynama sıcaklığına göre nispeten düşük	Adsorbatın kaynama sıcaklığından daha yüksek
Oluşum Tipi	Genellikle çok tabakalı adsorpsiyon gerçekleşir.	Adsorpsiyon çoğunlukla tek tabakalıdır.
Bağlanma Tipleri	Van der Waals	Kimyasal Bağlar

Çizelge 3.2. (devam)

Mekanizma	Diffusion, moleküllerin rastgele hareketleri sonucu bir yere yoğunluğun daha az olduğu bölgeden yoğunluğun daha fazla olduğu bölgeye doğru net bir hareketi ifade eder.	Shrinking core, adsorplayıcının yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon işlemi sırasında, maddeyi hapseden bir kabuk oluşur. Bu kabuk daha sonra içeri doğru hareket ederek, kabuk kalınlığını azaltır ve dolayısıyla adsorplanan maddenin yerleştiği bölgenin boyutunu daraltır.
Adsorban	Bütün katılar	Bazı katılar
Adsorbat	Çözülmüş maddeler Kritik sıcaklık altında bütün gazlar	Çözülmüş maddeler Bazı kimyasal reaktif gazlar
Adsorbat Basıncı	Artmasıyla adsorplanan miktar artar.	Artmasıyla adsorplanan miktar azalır.



Şekil 3. 3. Adsorpsiyon türleri

3.3.3 Değişim adsorpsiyonu

İyon değişimine dayanan bir adsorpsiyon türüdür. Bu tür adsorpsiyonda, bir maddenin iyonları yüzeydeki yüklü alanlara elektrostatik çekim ile adsorplanır. Değişim adsorpsiyonu için iyonun yükü, aynı konsantrasyondaki farklı potansiyel iyonik adsorbanlar arasında belirleyici bir faktördür. Bu nedenle, bir ve üç değerlikli iyonlar bulunduğu, üç

değerlikli iyonlar adsorbant yüzeyine daha güçlü bir şekilde çekilirler. Bu, değişim adsorpsiyonunun özellikleri arasındadır. Bu tür adsorpsiyon işlemi, sıvı ve gaz fazlarında gerçekleşebilir (Yılmaz, 2007).

3.3.4 Biyolojik adsorpsiyon

Biyosorpsiyon, özellikle hücre duvarında gerçekleşen belirli fiziksel ve kimyasal süreçleri kapsayan bir terimdir. Bu terim, metabolizmadan bağımsız bir yol olarak aerobik veya anaerobik metabolizma yoluyla oksidasyon yerine kullanılır. Biyosorpsiyon, yüksek seçicilik ve verim, uygun maliyet ve etkili kirleticilerin uzaklaştırılması gibi avantajları nedeniyle tercih edilir. Bu teknoloji, ağır metallerin arıtılmasının yanı sıra organik kirleticilerin giderimi için de kullanılabilir. Biyosorpsiyon proseslerinde hem canlı hem de ölü biyokütleler kullanılabilir. Su arıtımı özelinde, ölü mikrobiyal hücrelerin kullanımı önemli avantajlar sunar çünkü sürekli bir besin kaynağına ihtiyaç duymadan tekrar tekrar kullanılabilirler. Bu, su arıtma sürecinin daha sürdürülebilir ve ekonomik olmasını sağlar. Kirletici maddelerin bağlanma mekanizması ise pH, sıcaklık, iyonik güç ve çözeltideki diğer organik veya inorganik ligandların varlığı gibi çevresel koşullara bağlı olarak çeşitlilik gösterir. Bu faktörler, su arıtımında kullanılan biyosorpsiyon teknolojisinin etkinliğini ve verimini etkileyebilir. (Yılmaz, 2007).

3.4. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyon hızı, adsorpsiyon işlemini etkileyen çeşitli parametrelere bağlıdır. Bu parametreler adsorban miktarı, adsorban ile adsorbat arasındaki temas süresi, çözeltinin konsantrasyonu, pH değeri ve sıcaklığıdır. Adsorpsiyonu etkileyen faktörlerin iyi anlaşılması ve bu parametrelerin optimize edilmesi, daha etkili ve verimli bir giderme işlemi için gereklidir (Katheresan, 2018; Yagub, 2014).

3.4.1 Adsorban miktarı

Adsorban miktarı, boya partiküllerini adsorbe etmek için kullanılan miktarın ölçülmesini ifade eder. Adsorban kapasitesini belirlemek için kullanılan önemli bir işlem parametresidir. Adsorban miktarı arttıkça boya giderme yüzdesi artar. Adsorban miktarının

etkisi, bir boyanın en ekonomik şekilde adsorbe edilebilme yeteneğini belirlemek için önemlidir (Katheresan, 2018; Yagub, 2014).

3.4.2 Temas süresi

Adsorbanın ve adsorbatın birbirleriyle temas ettikleri sürenin ölçüsüdür. Temas süresi uzun olduğunda adsorpsiyon oranı yüksek olur. Adsorban dozajı, boya konsantrasyonu ve pH sabit tutularak farklı temas süreleri ile adsorban ve adsorbat arasındaki temas süresi test edilebilir (Katheresan, 2018; Yagub, 2014).

3.4.3 Başlangıç konsantrasyonu

Suda çözülmüş madde miktarının ölçüsüdür. Başlangıç madde konsantrasyonunun etkisi, adsorplanan madde konsantrasyonu ile adsorbent yüzeyindeki aktif bölgeler arasındaki ilişkiye bağlıdır. Boyar madde konsantrasyonu düşük olduğunda adsorpsiyon hızı yüksek, tam tersi durumda ise düşüktür. Genel olarak, başlangıçta boyar madde konsantrasyonundaki artış, adsorbent yüzeyindeki adsorpsiyon aktif bölgelerinin doygunluğuna bağlı olarak boyanın giderme yüzdesinde bir azalmaya neden olabilir (Katheresan, 2018; Yagub, 2014).

3.4.4 pH

Bir çözeltinin asitlik veya alkalinitesinin ölçüldüğü bir terimdir. pH değeri 7'nin altında olan çözeltiler asidik, pH değeri 7'nin üstünde olan çözeltiler ise alkali olarak kabul edilir. Atıksu arıtımı sürecinde, adsorban kapasitesinin en önemli faktörlerinden biri çözelti pH değeridir. pH seviyesindeki değişiklik, adsorptif molekülün iyonlaşma derecesinde ve adsorban yüzey özelliklerinde değişikliklere neden olur. Bu nedenle, farklı pH seviyelerindeki çözeltilerde adsorpsiyon verimliliği de farklı olabilir. Yüzeyin adsorpsiyon kabiliyeti ve yüzey aktif merkezlerinin tipi, önemli bir faktör olan sıfır yük noktasını (pH_{pzc}) gösterir. Sıfır yük noktası (pzc), yüzey yükü sıfır olduğunda pH değeri olarak bilinir ve genellikle bir yüzeyin elektrokinetik özelliklerini belirlemek veya tanımlamak için kullanılır. (Katheresan, 2018; Yagub, 2014).

3.4.5 Sıcaklık

Adsorpsiyon gerçekleştiği sırada çözeltinin sıcaklığını ölçen bir terimdir. Adsorpsiyonun endotermik mi yoksa ekzotermik mi olduğunu gösterir. Eğer adsorpsiyon miktarı sıcaklık arttıkça artarsa, adsorpsiyon endotermik bir süreçtir. Bu durum, boyar madde moleküllerinin hareketliliğinin artması ve sıcaklık arttıkça adsorpsiyon için aktif bölgelerin sayısının artmasıyla ilgilidir. Ancak, sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesi azalırsa, adsorpsiyon ekzotermik bir süreçtir. Bu durumda, sıcaklık artışı, boyar madde türleri ile adsorbent yüzeyindeki aktif bölgelerin arasındaki adsorptif kuvvetlerin azalması ve adsorpsiyon miktarının azalması nedeniyle gerçekleşir (Katheresan, 2018; Yagub, 2014).

3.4.6 Adsorbanın parçacık boyutu

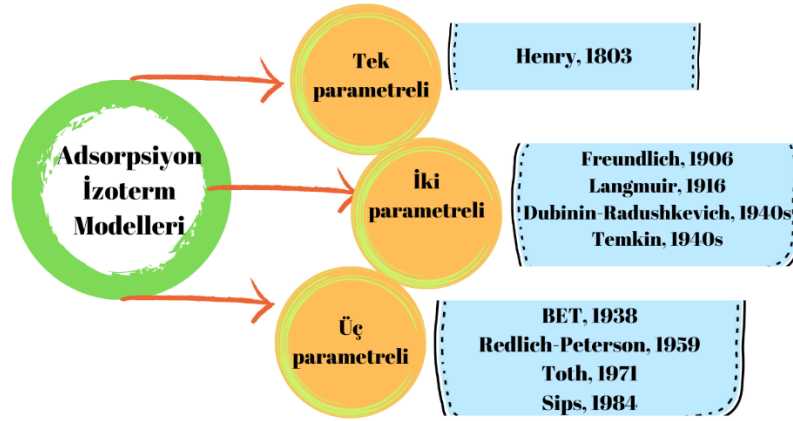
Özgül adsorpsiyon yüzey alanıyla sıkı bir ilişkiye sahiptir: Küçük parçacıklar büyük bir özgül adsorpsiyon yüzey alanına sahip olduğundan, büyük parçacıklardan çok daha iyi performans gösterirler (Benjelloun, 2021).

3.5. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, bir sistemdeki adsorban ile adsorbat arasındaki etkileşimleri tahmin etmede kullanılır. Belirli bir sıcaklıkta, izoterm, adsorbat konsantrasyonları ile adsorban yüzeyindeki dengeli adsorpsiyon miktarı arasındaki ilişkiyi ifade eder (Agarwala, 2023; Chen, 2022).

Adsorpsiyon dengeye ulaştığında, adsorbe edilen çözelti miktarı tamamen desorbe edilen miktarına yaklaşır ve dengede çözelti konsantrasyonu sabit kalır. Bu denge adsorpsiyon izotermi, katı faz konsantrasyonu ile sıvı faz konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi gösteren bir grafikte gösterilir (Agarwala, 2023).

Adsorpsiyon izoterm modelleri, sabit sıcaklıklarda adsorbat ve adsorbent arasındaki termodinamik denge ilişkisini özetlemek için geliştirilmiştir. Bu modeller, parametre sayısına göre iki veya üç parametrelili olarak sınıflandırılır (Chen, 2022). Şekil 3.4'te adsorpsiyon izoterm modellerinin tarihsel gelişimi gösterilmiştir.



Şekil 3. 4. Adsorpsiyon izoterm modellerinin tarihsel gelişimi (Chen, 2022)

3.5.1 Tek parametrelili adsorpsiyon modelleri

Tek parametrelili adsorpsiyon modeli, Henry izotermi olarak bilinen ve sonsuz seyreltilmiş çözeltilerde çözünenin Henry kanununa uyması durumunu ifade eden bir izoterm modelidir. Henry izotermi, adsorbe edilen adsorbat miktarı ile çözeltideki adsorbat miktarı arasında doğrusal bir ilişki gösterir. Bu, adsorpsiyonun temel izoterm modelidir ve diğer çoklu parametrelili izoterm modellerinin geliştirilmesinde kritik bir rol oynar. Henry'nin doğrusal adsorpsiyon modeli, Denklem 3.1'de ile gösterilir.

$$q_e = K_p C_e \quad (3.1)$$

Burada, q_e (mg/g) dengede adsorpsiyon miktarını; K_p (L/g) Henry partiyon katsayısını; C_e (mg/L) ise çözeltideki adsorbatın denge konsantrasyonunu temsil etmektedir (Chen, 2022).

3.5.2 İki parametrelili adsorpsiyon modelleri

Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin- Radushkevich iki parametrelili izoterm modelleridir.

Freundlich izoterm modeli: Deneysel sonuçlara dayalı olarak yaygın kullanılan bir empirik formüldür. Model, ilk kez Herbert Freundlich tarafından 1906 yılında Henry

modelinin bir uzantısı olarak önerilmiştir (Chen, 2022). Freundlich izotermine amacı, bir adsorban yüzeyine maruz kalan çözeltideki bir maddenin adsorbe edilme davranışını tanımlamaktır. Bu model, yüzeyin pürüzlü ve çoklu gözeneklere sahip olduğu durumlarda uygulanabilir ve adsorban yüzeyindeki bölgelerden her biri farklı adsorplama kapasitesine sahiptir. Çözeltideki çözünen madde konsantrasyonu ile adsorban yüzeyindeki adsorbe miktarı arasındaki ilişkiyi matematiksel olarak ifade eder (Chen, 2022; Majd, 2022). Langmuir izoterm modelinin aksine, Freundlich modeli tek tabaka adsorpsiyonla sınırlı değildir ve çok tabakalı adsorpsiyona da uygulanabilir. Kemisorpsiyonun temel adsorpsiyon mekanizması olduğunda Freundlich modeli tek tabaka adsorpsiyonu açıklarken, fizisorpsiyonun temel mekanizması olduğunda çok tabakalı adsorpsiyonu açıklar. Freundlich izoterm modeli, doğrusal ve doğrusal olmayan formlarıyla kullanılır (Chen, 2022).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3.2)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3.3)$$

Burada, n ve K_F (L/mg) Freundlich izoterm modelinin adsorpsiyon kapasitesi ve yoğunluğu ile ilgili katsayılarıdır. Freundlich modeli, adsorbanın doygunluğunu tahmin etmez; bu nedenle, matematiksel olarak sonsuz yüzey kaplaması varsayılır ve yüzeyde çok katmanlı adsorpsiyon gösterilir. n ve $1/n$ değerleri sıcaklığa bağlı olarak değişir ve adsorpsiyon koşullarını, adsorpsiyon yoğunluğunu veya yüzey heterojenliğini gösterir.

- $(0 < \frac{1}{n} < 1)$ ise, adsorpsiyon süreci tercih edilir.
- $\frac{1}{n} > 1$ ise, adsorpsiyon süreci tercih edilmez.
- $\frac{1}{n} = 1$ ise, adsorpsiyon geri dönüşümsüzdür.

Freundlich adsorpsiyon izotermine göre uyum doğruluğu, adsorbent konsantrasyonunun artmasıyla azalmakta ve denklem parametrelerinde değişikliklere yol açmaktadır; bu durum "parçacık konsantrasyon etkisi" olarak da bilinmektedir (Chen, 2022).

Freundlich adsorpsiyon izotermi sadece düşük basınçlarda uygulanabilir ve kullanılan sabitler (örneğin, K_F ve n) sıcaklığa bağlı olarak değişir çünkü adsorbe edilen toplam

miktarın sıcaklık arttıkça daha yavaş bir şekilde biriktiğini ve yüzeyi doyurmak için daha baskın bileşenlere ihtiyaç duyulduğunu yansıtır. Yüksek basınç ve düşük sıcaklıkta hafifçe kıvrımlı bir çizgi görülür ve doğrudan ilişkiyi yok sayar. Bu nedenle, Freundlich modeli daha da optimize edilmelidir (Chen, 2022; Agarwala, 2023).

Langmuir izoterm modeli: 1916 yılında Langmuir, gaz-katı faz adsorpsiyonunu açıklamak için bu izotermi önermiştir. Daha sonra sıvı sistemlere uygulamak için izotermi geliştirmiştir (Chen, 2022). Langmuir izoterm modeli, özellikle homojen yüzeyler için kullanılan ilk önerilen izoterm modellerinden biridir. Bu model, adsorbanın ve adsorbatın ideal şekilde davrandığı varsayımına dayanır ve her adsorpsiyon bölgesinin sadece bir adsorbat atomunu kabul edeceği varsayımına dayanmaktadır. Adsorbat parçacıkları belirli sınırlayıcı bölgelerde adsorbe edilir ve adsorpsiyon kapasitesi bu bölgelerin tamamen dolması ile eşdeğerdir. Ayrıca, bu izoterm modeli, adsorpsiyon ve desorpsiyon süreçlerinin geri dönüşümlü olduğunu varsayar. Langmuir izotermi bu varsayımlar temel alınarak elde edilir. Bu izoterm, adsorbanın sabit sayıda homojen aktif gözeneklerinin olduğunu varsayar çünkü adsorbe edilmiş atomlar arasında herhangi bir etkileşim yoktur. Adsorpsiyonun tek katmanlı olduğunu öngörür (Majd, 2022; Agarwala, 2023).

Langmuir modelinin doğrusal ve doğrusal olmayan formları vardır:

$$q_e = \frac{q_L K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3.4)$$

$$\text{Lineer form } \frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_L} + \frac{1}{K_L q_L} \quad (3.5)$$

Burada;

- q_L (mg/g) adsorpsiyon kapasitesini;
- K_L (L/mg) Langmuir izoterm sabitini
- C_e (L/mg) Denge sıvı fazda adsorplanan madde derişimini
- q_e (mg/g) Birim adsorban başına adsorplanan madde miktarını

ifade etmektedir.

Langmuir modelinin doğrusal formu, C_e/q_e 'e karşı C_e grafiği çizilerek kolayca çözülebilir. Bu grafikte, eğim $1/q_L$ ve kesme noktası $1/q_L K_L$ olarak belirlenir. Yüksek q_L ve K_L değerlerine sahip olan adsorbanlar tercih edilmektedir.

Langmuir izotermi, R_L ayrılma faktörü tarafından belirtilen adsorpsiyonun doğasını gösterir.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (3.6)$$

C_0 (mg/L), adsorbatın başlangıç konsantrasyonunu ifade etmektedir. R_L (Adsorpsiyon Doğrusallığı Oranı), Langmuir izotermi tarafından tanımlanan bir parametredir ve C_0 (mg/L) değerine bağlıdır. R_L değerleri, adsorpsiyon işleminin doğasını belirler ve farklı değerler alabilir (Chen, 2022).

- $R_L = 1$ ise adsorpsiyon işlemi doğrusaldır.
- $R_L = 0$ ise geri dönüşümsüz adsorpsiyon meydana gelir.
- $R_L > 1$ ise adsorpsiyon uygun değildir.
- $0 < R_L < 1$ aralığındaki R_L değerleri ise adsorpsiyon işleminin olumlu olduğunu gösterir.

Dubinin-Radushkevich izoterm modeli (D-R model): D-R izoterm modeli, fiziksel adsorpsiyona uygulanabilen ve van der Waals kuvvetlerini içeren çok katmanlı bir yapıyı varsayar. Bu model, Langmuir modelinden daha geniş bir açıklama sağlar. Bu model, ideal varsayımlara dayanmaz ve yüzey homojenliği ve sabit bir adsorpsiyon potansiyeli varsayımı yapmaz. Model, Polanyi teorisine dayanarak mikroporlu polar olmayan malzemelerin mikropor hacmi, adsorpsiyon enerjisi ve adsorpsiyonunu hesaplamak için Dubinin ve Radushkevich adlı Sovyet bilim insanları tarafından 1946 yılında önerilen bir formüle dayanmaktadır.

$$q_e = q_{max} \exp(k_{dr} e^2) \quad (3.7)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (3.8)$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2k_{dr}}} \quad (3.9)$$

Bu formülde;

- $q_{\max}$: maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mol/g)
- k_{dr} :D-R izoterm sabitini (mol^2/kJ^2) ,
- ϵ : Polanyi potansiyelini (kJ/mol),
- T : mutlak sıcaklığı (T),
- E : ortalama adsorpsiyon enerjisini (kJ/mol) ve
- R : gaz sabitini (8.314 J/mol K)

temsil etmektedir. Bir katı yüzeye yakın adsorpsiyon alanı, Polanyi potansiyeline (ϵ) sahip bir dizi eş potansiyel yüzey tarafından tanımlanır. Bu adsorpsiyon potansiyeli sıcaklığa bağlı değildir, ancak adsorbent ve adsorbatın özelliklerine göre değişir. Dubinin-Radushkevich izoterm modeli kullanılarak, ϵ^2 (standart serbest enerji) değerine karşı $\ln q_e$ grafiği çizilerek izoterm sabitleri hesaplanmaktadır. (Chen, 2022).

Temkin izoterm modeli: Başlangıçta platin elektrotlara asidik bir çözeltide hidrojen adsorpsiyonunu açıklamak için kullanılan çok katmanlı kimyasal adsorpsiyon sürecine dayanmaktadır. Bu model, aşırı yüksek ve düşük konsantrasyon değerlerini dikkate almamakla birlikte, adsorpsiyon sürecini adsorbent ve adsorbat arasındaki etkileşimleri açıkça göz önüne alan bir faktör içeren çok katmanlı bir süreç olarak ele alır. Sıvı faz adsorpsiyonu gibi karmaşık sistemler için uygun olmamakla birlikte, gaz fazı adsorpsiyonunu tahmin etmek için uygun bir modeldir. Temkin model denklemi aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(AC_e) \quad (3.10)$$

Burada, denge bağlama sabiti olan A (L/g) ve adsorpsiyon ısı sabiti olan b (J/mol) bulunmaktadır. Bu eşitlik, q_e 'nin $\ln C_e$ 'ye karşı çizilen doğrusal bir grafikte çözülebilir. Eğim ile kesim noktaları yardımıyla A ve b değerleri hesaplanabilir (Chen, 2022; Majd, 2022).

3.5.3 Üç Parametrelili adsorpsiyon modelleri

Üç parametrelili adsorpsiyon modelleri, moleküler etkileşimleri, daha geniş konsantrasyon aralıklarını ve aşırı düşük basınçları hesaba katarak, iki parametrelili modellere göre daha doğru sonuçlar verir. Bu nedenle, birçok araştırmacı üç parametrelili izoterm modellerini uygulamaya çalışmaktadır. Ancak, üç parametrelili modeller çözülmesi zor bir problem oluşturmaktadır. Sips izoterm modeli, Toth izoterm modeli, Redlich-Peterson izoterm modeli (R-P model) ve Brunauer, Emmet, and Teller (BET) izoterm modeli üç parametrelili adsorpsiyon izoterm modelleridir (Chen, 2022).

Brunauer Emmet and Teller (BET) izoterm modeli: 1938 yılında Brunauer, Emmet ve Teller, çoklu moleküler adsorpsiyona dayalı bir teorik izoterm denklemi önermişlerdir. Bu denklem başlangıçta gaz-katı denge sistemlerinde kullanılmıştır. BET modeli, Langmuir modelinin bir varyasyonu olup bazı ek varsayımlar içerir. Bu varsayımlar arasında, adsorpsiyon sürecinin çok katmanlı homojen olduğu, ilk tabakanın adsorpsiyon enerjisinin sabit olduğu ve adsorpsiyon hızının desorpsiyon hızına eşit olduğu yer alır. BET modelinin farklı şekilleri vardır, ancak sıvı-katı arayüzünde model şöyledir:

$$q_e = \frac{q_{mBET} C_{BET} C_e}{(C_s - C_e) \left[1 + (C_{BET} - 1) \frac{C_e}{C_s} \right]} \quad (3.11)$$

Burada, q_{mBET} (mg/g), BET modelinin maksimum adsorpsiyon kapasitesidir; C_s (mg/L) adsorbata çözünürlüğüdür; C_{BET} (L/mg), tüm tabakalar için bağlanma yoğunluğu ile ilgili bir parametre olan BET adsorpsiyon sabitidir.

BET izoterm modelinin doğrusal formu, Eşitlik 3.12 ile gösterilir. Bu denklem genellikle $y = mx + c$ şeklindedir. q_{mBET} ve C_{BET} gibi BET parametreleri, $\frac{C_e}{(C_s - C_e)q_e}$ ve $\frac{C_e}{C_s}$ grafiğinin eğimi ve kesimi kullanılarak hesaplanabilir, burada eğim (m) $\frac{C_{BET} - 1}{C_{BET} q_{mBET}}$ ifadesine ve kesim noktası (c) $\frac{1}{C_{BET} q_{mBET}}$ 'e eşittir.

$$\frac{C_e}{(C_s - C_e)q_e} = \frac{1}{C_{BET} q_{mBET}} + \frac{C_{BET} - 1}{C_{BET} q_{mBET}} \frac{C_e}{C_s} \quad (3.12)$$

BET modeli sadece basit bir adsorpsiyon modeli olarak değil, adsorbanların karakterizasyonu için de bir yöntem olarak kabul edilmektedir. Bu yöntem, birçok karbon bazlı metal adsorbentinin özelliklerinin analizinde kullanılmaktadır. BET yöntemi, özellikle toplam gözenek hacmi ve çapı, yüzey alanı gibi parametrelerin hesaplanmasında kullanılmaktadır. (Chen, 2022).

3.6. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon sürecinin kontrolünde, kinetik modelleri belirlemek için kullanılan faktörler arasında kimyasal reaksiyon, difüzyon kontrolü ve kütle transfer katsayısı yer alır. Adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi, çözelti arayüzünde adsorbatın kalış süresini kontrol eden çözünme alım hızının ortaya konmasını sağlar. Bu nedenle, aniyonik ve katyonik boyar maddelerin farklı adsorbent malzemelere olan adsorpsiyon kinetiği, çeşitli kinetik modeller kullanılarak analiz edilmiştir (Yagup, 2014).

Adsorpsiyon kinetik çalışmaları, adsorbentin performansı, adsorpsiyon hızı ve kütle transfer mekanizmalarıyla ilgili bilgi sağlar ve adsorpsiyon sistemlerinin tasarımında önemli bir rol oynar. Adsorpsiyon kütle transfer kinetiği, genellikle üç aşamadan oluşur ve bu aşamalar adsorpsiyon sürecinin hızını ve mekanizmasını açıklar. İlk adım harici difüzyondur, burada adsorbat sıvı film aracılığıyla adsorban etrafından taşınır ve harici difüzyonun sürücü kuvveti toplu çözelti ile adsorbanın yüzeyi arasındaki konsantrasyon farkıdır. İkinci adım dahili difüzyondur ve adsorbatın adsorbanın gözeneklerindeki difüzyonunu tanımlar. Üçüncü adım ise adsorbanın aktif merkezlerinde gerçekleşen adsorpsiyondur (Wang, 2020).

3.6.1 Sözde birinci dereceden (PFO) kinetik model

Lagergren tarafından 1898 yılında ilk olarak önerilen sözde birinci dereceden kinetik modelin diferansiyel formu, Eşitlik 3.1’de verilmiştir.

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q - q_t) \quad (3.13)$$

$q_0 = 0$ koşulu için eşitlik 1 entegre edildiğinde;

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (3.14)$$

Doğrusallaştırılmış formu ise;

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (3.15)$$

Burada;

- q_e : Dengede 1 gram adsorbanın adsorpladığı madde miktarı (mg/g)
- q_t : t anında 1 gram adsorbanın adsorpladığı madde miktarı (mg/g)
- k_1 : Sözde birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (st^{-1})
- t: temas süresi (st)

k_1 ve q_e parametreleri $\ln(q_e - q_t)$ 'ye karşı t grafiği çizilerek hesaplanır (Wang, 2020).

3.6.2 Sözde ikinci dereceden (PSO) kinetik model

Sözde ikinci dereceden kinetik model adsorpsiyon süreçlerini tanımlamak için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Adsorpsiyon deneysel verilerini tahmin etmek ve adsorpsiyon hız sabitlerini hesaplamak için PSO modeli kullanılır.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3.16)$$

Entegre edildiğinde;

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (3.17)$$

Doğrusallaştırılmış formu ise;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3.18)$$

Burada;

- q_e : Dengede 1 gram adsorbanın adsorpladığı madde miktarı (mg/g)
- q_t : t anında 1 gram adsorbanın adsorpladığı madde miktarı (mg/g)
- k_2 : Sözde ikinci derece adsorpsiyon hız sabiti (g/mg. st)
- t: temas süresi (st) olarak ifade edilir.

t/q_t 'ye karşılık t grafiği çizilerek doğrunun eğiminden $1/q_e$, kesim noktasından $\frac{1}{K_2 q_e^2}$ elde edilir (Wang, 2020).

3.6.3 Parçacık İçi Difüzyon Modeli

Partikül içi difüzyon modeli Weber ve Morris tarafından geliştirilmiştir ve adsorpsiyon sürecinde difüzyonun etkisini incelemek için kullanılmaktadır. Bu model, adsorpsiyon mekanizmasının, difüzyonun yanı sıra adsorbanın fiziksel özelliklerine de bağlı olduğunu kabul etmektedir. Bu nedenle, model adsorpsiyonun etkili bir şekilde gerçekleşebilmesi için, boya moleküllerinin adsorban içinde hareket edebilmesi gerektiğini vurgulamaktadır. Parçacık içi difüzyon modeli, şu şekilde ifade edilebilir:

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + c \quad (3.19)$$

K_{id} , q_t 'nin $t^{1/2}$ 'ye karşı çizilen grafiğin eğiminden belirlenen partikül için difüzyon sabitidir. Kesişme noktası C tabaka sınır kalınlığını verir (Salihoğlu, 2020; Derici, 2021).

3.7. Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik parametreler, adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini ve uygulanabilirliğini değerlendirmek için önemlidir. Termodinamik parametreler arasında genellikle entalpi değişimi (ΔH), Gibbs serbest enerjisi değişimi (ΔG) ve entropi değişimi (ΔS) gibi ana parametreler bulunur. Bu parametrelerin hesaplanması için sıcaklığa bağlı olarak K_L (Langmuir sabiti), K_d (çözelti katsayısı dağılımı) ve C_e (denge konsantrasyonu) gibi değerler kullanılır. (Raghav, 2018).

Dağılım katsayısı;

$$\ln k_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (3.20)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.21)$$

$$k_d = \frac{q_e}{c_e} \quad (3.22)$$

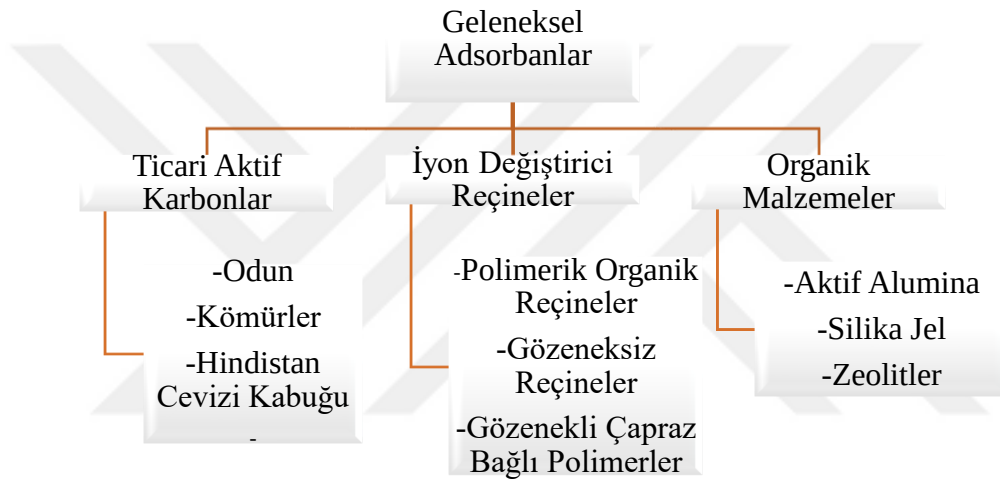
- ΔG° : Gibbs serbest enerji değişimi (J/mol),
- ΔH° : Entalpi değişimi (J/mol),
- ΔS° : Entropi değişimi (J/mol. K),
- T: Mutlak sıcaklık (K),
- R: İdeal gaz sabiti (8,314 J/mol. K) anlamına gelmektedir.
- K_d : Adsorpsiyon denge sabiti (L/g)
- q_e : Birim kütle adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
- C_e : Dengede adsorplanmadan kalan madde derişimi (mg/L)

$1/T$ 'ye karşı $\ln K_d$ grafikleri incelenir. Bu grafiklerden termodinamik parametrelerin değerleri, van't Hoff çizgilerinin eğimi ve kesme noktasından elde edilebilir. Sıcaklık arttıkça adsorbat-adsorban etkileşimi zayıfladığından adsorpsiyon azalmaktadır. ΔG değeri negatif olduğunda, verilen sıcaklıkta reaksiyonun uygulanabilirliği ve adsorpsiyonun spontan doğası gösterilir. ΔH değerinin negatif olması, adsorpsiyon tipinin fizisorpsiyon olduğunu ve egzotermik olduğunu gösterir. Pozitif ΔS , adsorpsiyon sırasında katı-çözelti arayüzünde artan rastgeleliği işaret eder. Büyük pozitif ΔS veya büyük negatif ΔH , genellikle spontan adsorpsiyona yardımcı olacaktır (Raghav, 2018).

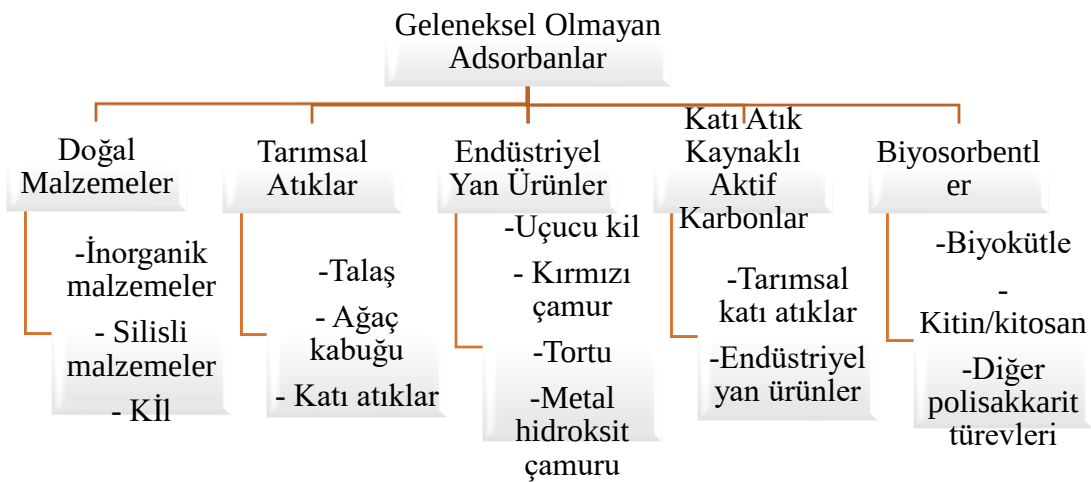
3.8. Adsorbanlar

Adsorbanlar, sıvı veya gazdan oluşan potansiyel olarak tehlikeli kirleticileri gidermek için kullanılan katı maddelerdir. Adsorbanların özellikleri arasında, sağlık açısından zararlı olmayan ve çevre için zararsız olmaları, kolay ve ucuz bir şekilde temin edilebilmeleri, geri dönüşüme uygun olmaları, etkin bir şekilde işlev görebilmek için fonksiyonel gruplar içermeleri, suda çözünmeyen ve geniş yüzey alanına sahip olmaları gibi özellikler yer almaktadır. Bu katı maddelerin yüzeyinin fizikokimyasal özellikleri, adsorbanın etkinliğini belirleyen en önemli faktörler arasındadır. İdeal bir adsorban, geniş bir yüzey alanı ve düşük hacim gibi özelliklere sahip olmalıdır. Ayrıca, yüksek mekanik stabilite, termal ve kimyasal dayanıklılık, yüksek gözeneklilik ve düşük gözenek çapı gibi diğer özellikler de önemlidir (Demir, 2014; Amalina, 2022).

Adsorbanlar farklı kategorilere ayrılırlar. Bunlar doğal malzemeler, modifiye edilmiş organik kaynaklar, sentezlenmiş maddeler, tarımsal atıklar ve üretim yan ürünleri gibi biyosorbentleri içerir. Ayrıca, geleneksel ve geleneksel olmayan adsorbanlar olarak da sınıflandırılabilirler. Geleneksel adsorbanlar arasında AC' ler, iyon değişim reçineleri, aktive alümina, silika jel ve zeolitler bulunur. Geleneksel olmayan adsorbanlar ise tarımsal atık malzemelerden, üretim yan ürünlerinden ve organik kaynaklardan elde edilen aktif karbonları içerir. Şekil 3.5 ve Şekil 3.6'da atık su kirleticilerinin uzaklaştırılması için kullanılan geleneksel ve geleneksel olmayan adsorbanlar sınıflandırılmıştır.



Şekil 3. 5. Geleneksel Adsorbanlar (Demir, 2014)



Şekil 3. 6. Geleneksel olmayan adsorbanlar (Demir, 2014)

Reçineler, organik ve mineral kirleticileri temizleyerek kirliliğin çevreye yayılmasını engeller ve metal kirleticileri çıkarmak için kullanılır. İyon-değişimi ise, rejenerasyon sırasında adsorban kaybı olmaması, çözücünün geri kazanılması ve çözünür kirleticilerin iz düzeylerinin ortadan kaldırılması gibi avantajlar sunar. Ancak, ticari aktif karbonlar gibi bu malzemeler (kil hariç) oldukça pahalıdır ve bu, göz önünde bulundurulması gereken bir endişedir (Amelina, 2022).

Endüstriyel kirliliklerin giderilmesinde sık tercih edilen ticari malzemeler, yüksek maliyetlerinden dolayı endüstriyel uygulamalarını kısıtlamaktadır. Bu nedenle, alternatif çözümler olarak, organik ürünler, yan ürünler, tarımsal ve endüstriyel kaynaklar ve plantasyon sektöründen (çevre dostu bir öncü) elde edilen malzemeler, ekonomik ve etkili adsorbanlar olarak önerilmiş, araştırılmış ve uygulanmıştır. Bu alternatifler arasında, algler, bakteriler, mantarlar, mayalar, kabuklar, ağaç talaşları, turbalıklar, organik ürünler, bitkilerden elde edilen polisakkaritler, nişasta, selüloz, kitosan ve aljinatlar, endüstriyel yan ürünler ve yeni nesil nanomalzemeler yer almaktadır (Amelina, 2022).

4. SU KİRLİLİĞİ ve ATIK SULAR

Su kirliliği, su kaynaklarının, su havzalarının veya su ekosistemlerinin doğrudan veya dolaylı olarak kirletilmesi sonucu oluşan bir çevre sorunudur. Su kirliliği, insan sağlığı, çevre ve ekosistemler üzerinde olumsuz etkilere neden olabilir. Su kirliliğine neden olan faktörler arasında endüstriyel atıklar, tarım ilaçları, evsel atıklar, petrol sızıntıları, ağır metaller, plastikler, boyar maddeler, fosfatlar ve nitratlar gibi kimyasal maddeler bulunmaktadır. Bu maddeler su kaynaklarına bırakıldığında, suyun kimyasal bileşimi değişir ve içindeki canlıların sağlığı ve yaşamı tehdit edilir. Su kirliliğiyle mücadele etmek için, çevresel düzenlemelerin uygulanması, su kaynaklarının korunması, atık su arıtma tesislerinin kurulması ve insanların çevre dostu yaşam tarzları benimsemeleri gerekmektedir (Reza, 2020).

Türkiye'de atıksularda bulunabilecek boya miktarı sınırları, çevre mevzuatı tarafından belirlenmiştir. Türkiye'deki ana mevzuatlar arasında Çevre Kanunu, Atıksu Arıtım Yönetmeliği ve Atıksu Deşarj Yönetmeliği bulunmaktadır. Bu yönetmelikler, atıksulardaki boya miktarını belirleyen parametreleri ve sınırları belirlemektedir. Türkiye Çevre Kanunu'na göre, atıksulardaki boya miktarı, su kaynaklarını ve çevreyi kirletmeyecek düzeyde olmalıdır. Atıksu Arıtım Yönetmeliği ve Atıksu Deşarj Yönetmeliği ise atıksuların arıtılması, deşarj edilmesi ve sınırlarını belirlemektedir. Bu yönetmeliklere göre, atıksularda bulunabilecek boya miktarı, boya türüne ve kullanım alanına bağlı olarak belirlenir. Türkiye'de atıksulardaki boya miktarı sınırları, genellikle COD (Kimyasal Oksijen İhtiyacı) ve BOD (Biyo-kimyasal Oksijen İhtiyacı) gibi parametreler üzerinden belirlenir. COD ve BOD, suyun organik kirlilik seviyesini ölçen parametrelerdir. Atıksulardaki boya miktarı, bu parametrelerin belirlediği sınırlar dahilinde bulunmalıdır. Atıksulardaki boya miktarı sınırları, atıksuyun kullanılacağı alan ve yerel yönetmeliklere göre de değişebilir. Bazı yerel yönetmelikler, spesifik olarak boya sanayi veya boya üretimi gibi belirli sektörlerle yönelik daha sıkı sınırlamalar içerebilir (T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2021).

Atık sular, üç farklı türde kirlilik gösterirler. Fiziksel kirlilik, suyun fiziksel özelliklerinde değişikliklere neden olur ve bitki ve hayvan yaşamını olumsuz etkileyebilir. Renk, koku, tat, bulanıklık, sıcaklık ve pH gibi özelliklerdeki değişiklikler, fiziksel kirliliğin

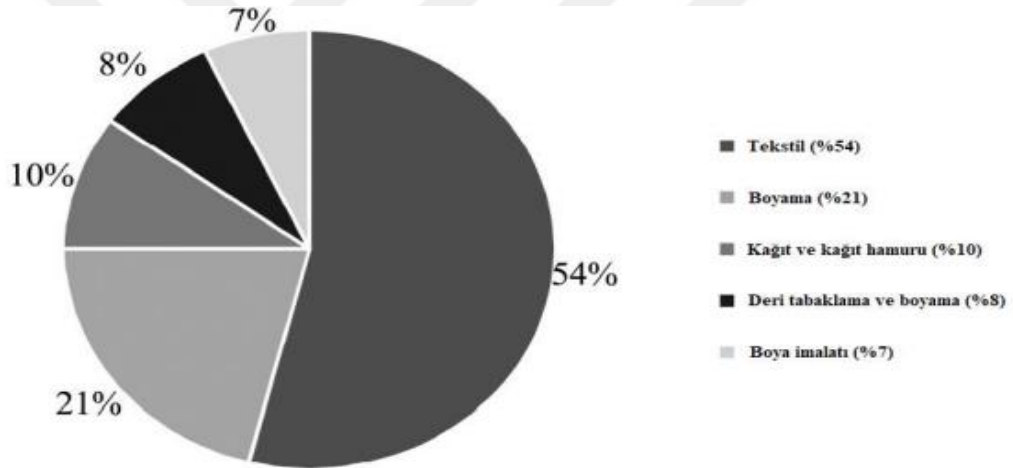
belirtileridir. Kimyasal kirlilik, suların ağır metaller, organik maddeler ve inorganik atıklarla kirlenmesi sonucu oluşur. Genellikle, sanayi atıklarının arıtımsız olarak sulara bırakılması bu tür kirliliğin kaynağıdır. Kimyasal kirlilik, suların içerisinde birikerek uzun vadede ciddi sağlık sorunlarına neden olabilir. Biyolojik kirlilik, organik atıkların su kaynaklarında çürümesi ve bakterilerin üremesi sonucu meydana gelir. Bu tür kirlilik, suyun oksijen seviyesini düşürerek bitkisel ve hayvansal yaşamı olumsuz etkiler (Sülkü, 2012).

Atıksu arıtımı oldukça önemlidir ancak zaman, enerji ve maliyet gerektirir. Bu nedenle, atıksu arıtım sürecinin optimize edilmesi hayati önem taşır. Atıksu arıtımı için fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılır. Fiziksel atıksu arıtımı, atıkların fiziksel yasalar yoluyla uzaklaştırıldığı bir yöntemdir. Diğer atıksu arıtım yöntemlerine göre daha basit ve nicel olarak daha verimlidir. Filtreleme, herhangi bir atıksu arıtım sisteminin ilk adımıdır ve atıksu arıtım tesisine giren biyolojik olarak parçalanamayan kirleticilerin uzaklaştırılmasını içerir. Kimyasal atık su arıtımı, atıkların kimyasal tepkimeler sonucunda ayrılması veya dönüştürülmesini içeren, ancak oldukça maliyetli bir arıtım yöntemidir. Biyolojik atık su arıtımı, atık su arıtımının son yöntemidir ve mikroorganizmaların kullanımı yaygındır. Bu yöntemler aerobik ve anaerobik kısımlara ayrılır ve atıksulardan biyolojik olarak parçalanabilen, çözünebilir, organik ve besin maddeleri ile kolloidleri uzaklaştırmak için kullanılır (Shojaei and Shojaei, 2021).

4.1. Sularda Boyar Madde Kirliliği

Bugün pek çok endüstri, su ortamlarına sentetik boyalar içeren renkli atık sularını deşarj etmektedir. Bu atık suların deşarjı, sucul organizmalar için toksisite oluşturmanın yanı sıra görsel kirliliğe de neden olmaktadır. Boya maddelerinin toksik etkisi, canlıların sağlığına zarar verebilmektedir. Bu maddeler, besin zincirinin üst basamaklarında yer alan sucul canlılar aracılığıyla insan vücuduna kadar ulaşabilir. Boya maddeleri, alıcı ortamda bulanıklığa yol açarak güneş ışınlarının geçişini engeller. Bu durumda fotosentez yavaşlar ve sucul ortamdaki doğal denge bozulur. Boya bileşikleri, su sedimentlerinde indirgenerek kanserojen özelliklere sahip bileşiklerin oluşmasına neden olabilir ve bu bileşikler ekosisteme yayılabilir. Bu nedenle, bu atık suyun arıtılması ve kimyasalların atıksulardan uzaklaştırılması, çevrenin korunması ve bu suyun yeniden kullanımı için önemlidir (Daoud vd, 2019; Büker, 2014).

Sentetik boyalar, deri, kağıt ve tekstil endüstrileri gibi birçok sektörde renklendirme özelliği nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Yıllık olarak, yaklaşık 100,000 adet ticari boya ve 700,000 ton çeşitli renklendirici üretildiği tahmin edilmektedir. Ancak, bu boyalar çoğu zaman kullanıldıktan sonra çevreye zararlı atıklar olarak bırakılmaktadır. Dünya genelinde, en yüksek miktarda boya atığı salan endüstri tekstil endüstrisidir ve mevcut boya atıklarının yarısından fazlasına katkıda bulunmaktadır. Ayrıca, boyama endüstrisi, kağıt ve kağıt hamuru endüstrisi ile tabakhane ve boya imalat endüstrisi de çeşitli işlemler sonucunda yüksek miktarda boya içeren atık su üretmektedir. Şekil 4.1’de çevrede atık boya varlığından sorumlu endüstriler gösterilmiştir. Çevre kirliliği sorununun çözümü için bu endüstrilerin atık su yönetimi konusunda daha sıkı düzenlemelere uyması ve çevre dostu alternatifler araştırması gerekmektedir (Gören,2022).



Şekil 4. 1. Çevrede atık boya varlığından sorumlu endüstriler (Gören, 2022)

4.2. Boyar maddelerin Giderim Yöntemleri

Tekstil endüstrisi, atıksuların renk giderimi için özel bir arıtma işlemi kullanmamaktadır ve genellikle klasik metotları kullanmaktadır. Ancak, atıksulardan renk giderimi için en uygun yöntemi belirlemek zorlaşır, çünkü bu yöntemlerin etkinliği atıksudaki boya türüne bağlı olarak değişebilir. Sentetik boyar maddelerin giderimi için çok etkili olan yöntemler, diğer boyaların gideriminde etkisiz kalabilmektedir. Bu nedenle, fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma yöntemlerinin kombinasyonu kullanılabilir (Savcı, 2019).

4.2.1 Fiziksel arıtma metodları

Adsorpsiyon: Bu yöntemde yüksek adsorpsiyon kapasiteli malzemelerden yapılan adsorbanlar, adsorbe edilecek maddeyi adsorbe etmek için kullanılır. Boyaların en iyi şekilde giderimini sağlar. Yenilenebilir bir prosestir. Geniş çeşitlilikte boya ların giderimi için kullanılabilir. Kullanılan adsorbanlar pahalı olduğu için ekonomik değildir (Savcı, 2019).

Koagülasyon ve flokülasyon: Bu yöntemde, pıhtılaştırıcı/flokülasyon indükleyici ajanlar eklenir. Bu ajanlar, boya maddelerin bir araya gelerek küme oluşturmalarını sağlar. Sonrasında, oluşan kütleler filtrasyon yöntemiyle ayrılarak uzaklaştırılabilir. Ekonomik bir prosestir. Sülfür, dispers ve vat boya atıkları için uygun bir yöntemdir. Büyük miktarda yoğun atık çamur oluşur. Özel kimyasallar gerektirdiğinden ekonomik değildir. pH'a bağı bir sistemdir.

Membran filtrasyonu: Boya atık suyunun bir membran tarafından geçirildiğı bir işlemle temiz su ile boyanın partiküllerinin ayrıştırıldığı bir yöntemdir. Tüm boya tiplerinde giderim sağlar. Su geri kazanımı ve yeniden kullanımı için etkilidir. Fazla atık çamur üretir ve membranlar çabuk tıkanabilir (Savcı, 2019).

İyon değışimi: Hareketsiz bir katı yüzeydeki benzer iyonlarla yer değıştirmesi yoluyla, atık sulardaki iyonların tutulmasını sağlar. Bu işlem geri dönüşümlüdür, yani bu iyonlar daha sonra serbest bırakılabilir veya geri kazanılabilir. Rejenerasyonda adsorban kaybı olmaz. Yenilebilir ve yüksek kaliteli su üretir. Ancak tüm boya ların giderimi için etkili bir yöntem değildir.

Ters ozmoz: Su basıncı kullanılan bir sistemdir; su son derece ince bir membranın içinden geçirilir ve kirleticiler bir tarafta kalırken su diğ er tarafta kalır. Yaygın su geri dönüşüm yöntemidir. Farklı boya ların renklerinin giderilmesi ve tuzlarının uzaklaştırılmasında etkili bir faktördür. Saf ve temiz su üretir. Yüksek basınç gerektirdiğinden maliyetli bir işlemdir.

Nanofiltrasyon ve ultrafiltrasyon: Boya atıksuyu, ince gözenekli bir membranın geçirildiğı işlemle temiz su ile boyanın parçacıklarından ayrılır. Tüm boya tiplerinin

giderimini sağlar. Ekonomik değildir. Yüksek enerji tüketimi gerektirir. Membran gözenekleri tıkanabilir. Yüksek basınç gerektiren bir prosesdir. Kısa ömürlüdür.

Işınlama: Radyasyon, atıksulardan boya moleküllerinin uzaklaştırılmasında kullanılır. Laboratuvar ölçeğinde etkilidir. Çok miktarda çözünmüş oksijene ihtiyaç duyulur. Maliyetlidir.

Elektrokinetik Koagülasyon: Suyun içindeki boyaların çökertilmesi için elektrokinetik kuvvetlerin kullanıldığı bir yöntemdir. Ekonomiktir fakat fazla atık çamur üretir (Savcı, 2019).

4.2.2 Kimyasal arıtma metodları

Oksidasyon prosesleri: Boya partiküllerinin uzaklaştırılması için aynı anda birden fazla oksidasyon işlemi yapılır. Uygulanması kolaydır. Toksik maddeleri ortadan kaldırılabılır. Sıradışı koşullarda boyayı uzaklaştırabilir. Etkili bir boya giderme yöntemidir. Arıtma işlemi sonucunda atık çamur oluşur ve istenmeyen yan ürünler oluşur. İşlem pH'a bağlı gerçekleşir.

Elektrokimyasal: Elektrokoagülasyon veya çözünmeyen anotlar, boya moleküllerini ortadan kaldırmak için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde kimyasal tüketimi minimaldir ve çamur birikimi oluşmaz. Çözünür ve çözünmez boyaların uzaklaştırılması için uygun bir seçenektir. Ekonomik değildir. Diğer yöntemlere kıyasla yüksek akış hızları nedeniyle boya gideriminde daha az etkili olabilir.

Oksidasyon: Boya atıklarının arıtılmasında kullanılan oksitleyici ajanlar, karmaşık boya moleküllerini parçalayarak karbondioksit ve su oluşturur. Katalizör kullanımı, süreci daha da iyileştirebilir. Boya moleküllerini tamamen parçalayabilir. Yaygın kullanılan kimyasal boya giderme yöntemidir. Reaksiyon süresi kısadır ve basit bir yöntemdir. Dezavantajı ise maliyetli olmasıdır. Hidrojen peroksit ajanını etkinleştirmek zordur. Süreç pH'a bağlıdır. Verimli bir giderim için katalizör gerektirir.

Fenton reaksiyonu: Fenton reaktifi (katalizör ve hidrojen peroksit karışımı), atıksudan boya partiküllerini uzaklaştırmak için kullanılır. Bu yöntem hem çözünür hem de çözünmez boyalar için son derece etkili bir boya giderme yöntemidir. Suyun içindeki toksinleri uzaklaştırır. Katı içerikli boya atıksuları için uygundur. Dispers ve vat boyları uzaklaştıramaz. Bu süreç, yüksek miktarda demir çamuru oluşumuna yol açar. Reaksiyon uzun sürer. Düşük pH' larda çalışır.

Ozonlama: Oksijenden üretilen ozon, boya partiküllerini yok etmek için kullanılır. Atıksu ve çamur oluşturmaz. Gaz halinde kullanılabilir. Atık su hacmini artırmaz. Etkili bir boya giderme yöntemidir. Reaksiyon hızlıdır. Kısa yarılanma ömrü (20 dakika) vardır. Maliyeti yüksektir. Toksik yan ürünler üretir. Kararsız bir yöntemdir.

Fotokimyasal: Fenton reaksiyonu, ultraviyole ışık ile birleştirilerek, atıksulardan boya moleküllerinin giderilmesi için kullanılır. Etkili bir boya giderme yöntemidir. Kötü koku ve çamur üretmez. Dezavantajı ise çok sayıda yan ürün üretmesi ve maliyetli oluşudur.

Ultraviyole ışınlama: Suyu karışmış boyaların parçalanması için UV ışığının kullanıldığı bir yöntemdir. Çamur üretimi yoktur. Kötü kokuları azaltır. Enerji tüketimi çoktur bu yüzden maliyetlidir. İşlem süresi sınırlıdır.

4.2.3 Biyolojik arıtma metodları

Mikrobiyal biyokütle ile adsorpsiyon: Organik canlıların bir karışımı, boyar madde moleküllerini adsorbe etmek için tasarlanmıştır. Belirli boyaların mikrobiyal biyokütleye karşı yüksek bir adsorpsiyon yeteneği vardır. Tüm boyalar için etkili bir yöntem değildir.

Alglerin bozulması: Algler, kendilerinin büyümesi için boyar madde partiküllerini tüketir. Ucuz bir yöntemdir. Çevre dostu bir süreçtir. Dezavantajı ise sürecin kararsız olmasıdır.

Aerobik-anaerobik kombinasyon (geleneksel yöntem): Hazırlanan bir çamur, karmaşık boyar madde moleküllerini parçalar. Farklı boya tiplerini renksizleştirebilen, ucuz ve köpük oluşumuna neden olmayan bir yöntemdir. Bu yöntem tüm boyaların tamamen

eliminasyonunu sağlamaz. Metan ve sülfür yan ürün olarak oluşur. Esnek değildir. Büyük bir alan gerektirir. Çamur oluşumuna neden olur ve uzun süreler alır.

Enzim bozulması: Boyar madde moleküllerinin parçalanmasında kullanılan bir enzimin elde edilmesi ve bu enzimin kullanılmasıdır. Ucuz, yüksek verimli, toksik olmayan ve tekrar kullanılabilen bir yöntemdir.

Mantar kültürleri: Mantar, boyar madde moleküllerini parçalar ve kendisi için tüketir. Çeşitli boyaların aynı anda yok edilebildiği esnek bir yöntemdir. Tam boya giderimi için büyük reaktörlere ihtiyaç duyar. Kararsız bir sistemdir.

Karışık bakteri gibi mikrobiyal kültürler: Boyaların giderilmesi için bakterilerin kimyasallarla veya diğer bakterilerle karıştırıldığı bir yöntemdir. Boya atık suyunun renkten arındırılması en fazla 30 saat sürer ki bu hızlı olarak kabul edilir. Sınırlı sayıda boyaya etkilidir.

Saf ve karma kültür: Alg, bakteri veya mantar karışımlarının, gerekli kimyasallarla birlikte kullanılarak boyayı gidermek için kullanıldığı bir yöntemdir. Yeniden kullanılabilir. Yalnızca azo boyaları gidermek için uygundur. Arıtma prosesi sonucunda renksiz ancak toksik yan ürünler oluşur. Proses sırasında çamur oluşur ve bertaraf edilmesi gerekir. Arıtma prosesi sonrasında geleneksel yöntemlere ihtiyaç duyulabilir (Katheresan vd., 2018; Christian vd., 2022; Daoud vd., 2019; Savcı, 2019).

4.3. Boyar Maddeler

Boya, cisimlerin yüzeyinin dış etkilere karşı korunması veya estetik bir görünüm kazandırılması için kullanılan bir maddedir. Çoğu zaman boya ve boyar madde terimleri karıştırılsa da bu iki kelime eş anlamlı değildir. Boyalar uygulandıkları yüzeyde herhangi bir etki yapmazlar ve kazınarak çıkarılabilirler. Boyar maddeler ise dispersiyon ya da sulu çözelti şeklinde uygulanırlar, geçici olarak kristal yapıyı bozarlar. Boyar maddeler organik bileşiklerdir. Ayrıca boyar maddeler uygulandıkları yüzeyin kimyasını etkiler ve yıkama veya sürtme gibi yöntemlerle kolayca çıkarılamazlar. (Ekinci, 2007; Dalkıran, 2011). Bitki ve böceklerden elde edilen doğal boyar maddeler, pigment ve boya olarak farklı alanlarda

kullanılır. Bu maddeler, doğal boya maddeleri olarak da bilinen flavonlar, flavonollar, antrakinonlar ve indigotin gibi bileşikler içerir. Doğal boyamacılık, tekstil tarihi kadar eski bir geçmişe sahiptir. Hindistan ve Mezopotamya'da MÖ 4000 yıllarında tekstil elyafında kullanılmaya başlandığı bilinmektedir. Doğal boyar maddeler, tarih öncesi dönemlerden bu yana tekstil elyafı, duvar resimleri, tablolar gibi birçok alanda kullanılmıştır. Ancak, sentetik boyar maddelerin keşfedilmesiyle birlikte doğal boyar maddelerin kullanımı hızla azalmıştır. Sentetik boyar maddelere göre doğal boyar maddelerin çevre kirliliği riski daha düşüktür ve daha az toksiktirler. Bu nedenle, gıda, farmasötik, kozmetik ve tekstil boyama endüstrisinde doğal boya maddelerinin kullanımı son yıllarda artmıştır (Deveoğlu ve Karadağ, 2011).

Çoğunlukla sentetik olan boyalar, tekstil ve diğer sanayi sektörlerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Sentetik boyaların üretimine öncülük eden isimlerden biri de Perkin'dir. İlk sentetik organik boya, 1871'de doğal boya indigo nitrik asit ile işlem yapılarak hazırlanmıştır. Kimyasal boyaların sayısı o zamandan bu yana hızla artmıştır. Sentetik boyaların %80'i tekstil endüstrisinde kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra, plastik malzemeler, sentetik lifler, lastik sanayi ve ağaç-selüloz sanayi de sentetik boyaların kullanıldığı diğer sektörler arasındadır (Ekinci, 2007; Benkhaya, 2017).

4.4. Boyar maddelerin Sınıflandırılması

Boyar maddeler kimyasal yapılarına, çözünürlüklerine ve boyama özelliklerine ve göre sınıflandırılmaktadırlar.

4.4.1 Boyar maddelerin kimyasal yapısına göre sınıflandırılması

Boya maddeleri, kromofor veya oksikrom doğalarına göre yapılan sınıflandırmaya tabi tutulabilirler. Kromofor doğasına göre yapılan sınıflandırma, boya maddelerinin kimyasal yapılarına bağlıdır ve azo, antrakinon, indigo, ksanten, ftalosiyanin, nitratlı, nitrozlanmış ve triphenylmethane gibi temel boya tiplerini içerir. Öte yandan, oksokrom doğasına göre yapılan sınıflandırma, boya maddelerinin kullanım ve uygulama şekillerine dayanır ve asit veya anyonik boyalar, bazik veya katyonik boyalar, vat boyaları, direkt boyalar, mordan boyalar, reaktif boyalar, azo boyaları ve dispers boyaları gibi farklı boya tiplerini kapsar (Benjelloun vd., 2021).

Kromofor, boyanın rengi için önemlidir ve bir veya birden fazla bağ içerebilir. Bu bağlar farklı yapısal özelliklere sahip olabilir ve ışığı emerek, boyanın canlı renklerini ortaya çıkarırlar. Boyar maddelerde bulunan bazı oksokrom ve kromofor gruplar Çizelge 4.1.'de gösterilmiştir (Büker, 2014).

Çizelge 4. 1. Boyar maddelerde bulunan bazı kromofor ve oksokrom gruplar

Kromofor Gruplar		Oksokrom Gruplar	
$>C=O$	Karbonil	$-NH_2$	Amino
$-N=N-$	Azo	$-NHR$ ve NR_2	Süstitüe amino
$>C=NH$ ve $-CH=N-$	Karbon-azot	$-SH$	Tiyoalkol
$-N=O$	Nitrozo	$-OH$	Hidroksil
$>C=S$	Tiyokarbonil	$-OCH_3$	Metoksi
$-NO_2$	Nitro	$-SO_3H$	Sülfonik Asit
$>C=C<$	Etilen	$-O-C_6H_5$	Fenolik

4.4.2 Boyar maddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması

Boyar maddeler, moleküler düzeyde en az bir tuz oluşturma yeteneğine sahip olan kimyasal bileşiklerdir. Boyar maddelerin üretimi sırasında, başlangıç maddelerinin suda çözünürlük sağlayacak gruplar içermemesi durumunda, bu grupları sonradan boyar madde molekülüne eklemek mümkündür. Ancak, boyar madde sentezi için kullanılan yöntem, başlangıç maddelerinin iyonik gruplar içerir. Sulu çözeltide çözünebilen boyar maddeler, molekül yapılarında tuz oluşturma yeteneğine sahip gruplara göre üç farklı kategoriye ayrılır. (Dalkıran,2011).

Suda çözünen boyar maddeler

Anyonik suda çözünen boyar maddeler: Suda çözünebilen grup olarak genellikle sülfonik ($-SO_3^-$) asitlerin sodyum tuzlarını içerirler. Kısmen karboksilik ($-COO^-$) asitlerin sodyum tuzları bu gruba dahil edilir.

Katyonik suda çözünen boyar maddeler: Çözünürlüğü sağlayan grup, molekülde bulunan bazik bir fonksiyonel gruptur (örneğin $-NH_2$), bu grup asitlerle tuz oluşturma yeteneğine sahiptir. Anorganik asitler (HCl) veya organik asitler (COOH) gibi asitler kullanılarak bu tuz oluşumu gerçekleştirilir.

Zwitter iyon karakterli boyar maddeler: Bu tür boyar maddelerin moleküllerinde hem asidik hem bazik gruplar bulunur ve bu gruplar bir iç tuz oluştururlar. Boyama işlemi sırasında, bu boyar maddeler nötral veya bazik ortamlarda anyonik boyar maddeler gibi davranır.

Suda çözünmeyen boyar maddeler

Substratda çözünen boyar maddeler: Bu tür boyarmaddeleri, suda çok ince süspansiyonları halinde dağılırlar.

Organik çözücülerde çözünen boyar maddeler: Solvent boyar maddeleri olarak da bilinen bu boyar maddeler, her türlü organik çözücüde kolaylıkla çözünürler.

Geçici çözünürlüğe sahip boyar maddeler: Bu tür boyar maddeler, çeşitli indirgeme maddeleriyle suda çözünebilir hale getirilirler. Daha sonra elyafa uygulanırlar ve yeniden yükseltgenerek suda çözünmeyen hale getirilen boyarmaddelerdir.

Polikondensasyon boyar maddeleri: Bu boyar maddeler, elyaf üzerine uygulanmadan ya da uygulandıktan sonra, diğer moleküllerle veya kendi aralarında kondense olarak büyük moleküller oluştururlar.

Elyaf içinde oluşturulan boyar maddeler: Bu sınıfa giren boyar maddeler, elyaf içinde kimyasal bir reaksiyon yoluyla iki ayrı bileşenden oluşur. Bu boyar maddeler, suda çözünmeyen pigmentlerdir.

4.4.3 Boyar maddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması

Bazik boyar maddeler, renkli kısımda katyonik grupları taşıyan organik bazların hidroklorürleri şeklinde mevcuttur. Bu gruplar, N ve S atomları içerirler ve pozitif yük taşıyıcılarıdır. Anyonik grup içeren liflerle bağlanarak etki gösteren bazik yapılarına sahiptirler. Yün, pamuk elyafı ve poliakrilonitrilin boyanmasında öncelikle tercih edilen bazik boyalar arasında yer alır. Mürekkepler, tıp, kağıt, modifiye naylonun boyanmasında da kullanılır (Katheresan vd., 2018). Elyaf- boyar madde etkileşimi, iyonik bir bağ oluşturarak gerçekleşir. Boyar madde katyonu, elyafın negatif yüklü gruplarıyla tuz oluşturarak etkileşir (Büker, 2014).

Asit boyar maddeler, yapısında $-SO_3H$ sülfonik asit grubu veya $-COOH$ karboksilik asit grubu bulundurulur. Bu boyar maddeler sodyum tuzları şeklinde suda kolayca çözünürler. Asit boyaları, farklı yapısal özelliklere sahip olan boyar moleküllerinden oluşur ve genellikle parlaklık özelliği taşırlar. Bazıları metal komplekslerini içerebilir. Ancak yıkama dayanıklılıkları değişkendir. Asidik boyar madde adı, genellikle asidik ortamlarda uygulandıkları ve organik asit tuzları oldukları için verilir. Kimyasal açıdan, asidik boyar maddeler anyonik boyar maddeler grubuna dahildir. Elyaf ile asidik boyar madde arasındaki ilişki iyonik bağlarla gerçekleşir. Kozmetik, gıda, deri, naylon, kağıt, yün ve pamuk endüstrilerinde kullanılır (Katheresan vd., 2018).

Direkt boyar maddeler, genellikle sodyum tuzları şeklinde bulunan sülfonik asitler veya bazen karboksilik asitleri içeren boyar maddelerdir. Asit boyar maddelerine benzer yapıları vardır, ancak boyama yöntemleri farklıdır. Selüloz veya yüne doğrudan uygulanarak, herhangi bir ön işlem yapılmadan kullanılır. Elyafın içinde bir kimyasal bağ oluşturmada depolanır. Renkli kısımda bazik gruplar içeren bu boyar maddeler sulu çözeltilerde zwitter iyon şeklinde bulunur. Su geçirgenlikleri sınırlıdır, ancak boyama sonrası yapılan işlemlerle yaş haslıkları düzeltilebilir. Naylon, suni ipek, kağıt, deri ve pamuk endüstrilerinde kullanılır (Katheresan vd., 2018). Direkt boyar maddelerin renkleri genellikle parlaktır ve yıkama dayanıklılıkları değişkendir (Yaqub, 2014).

Mordan boyar maddeler, hayvansal ve bitkisel elyaf ile kararsız bileşikler oluştururlar. Bu bileşiklerde, bazik veya asidik gruplar bulunur. Bu sebeple, elyaf ve boyar

maddeyle aynı kimyasal etkileşimi sergileyen bir madde olan mordan, öncelikle elyafa tutunur. Mordan olarak kullanılan tuzlar, Fe, Cr, Sn ve Al tuzlarıdır. Sonrasında, mordan ile elyaf arasında bir reaksiyon gerçekleştirilir. Bu reaksiyon sonucu, boyar madde suda çözünmeyen bir bileşik haline gelir ve elyaf üzerinde tutunması sağlanır. Doğal elyaf, deri ve yün endüstrilerinde kullanılır (Katheresan vd., 2018; Büker, 2014).

Küpe boyar maddeleri, suda çözünmeyen boyar maddeler olup karbonil grubu içerirler. Bu boyar maddeler, indirgeme ile suda çözünebilir hale getirilir ve daha sonra elyafa çekilirler. Oksidasyon işlemi ile tekrar çözünmez hale getirilirler. Küpe boyar maddeleri, genellikle selülozik elyafın baskısında ve boyanmasında kullanılır, ancak kısmen protein elyafın boyanması için de kullanılabilirler. Küpe boyar maddelerindeki karbonil grubu oksijeni indirger oksijene dönüştürür. İlk aşamada kromofor, ikinci aşamada ise oksokrom özellikleri görülür. İndirgeme işlemi, renk değişimi gösterir çünkü karbonil grubu oksijeni indirgeyerek enolat oksijenine dönüştürür. Indigo gibi doğal kaynaklı küpe boyar maddeleri de bulunmaktadır. Küpe boyar maddelerinin indirgeme işlemi, sodyum ditiyonit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) kullanılarak gerçekleştirilir ve oksidasyon işlemi için havadaki oksijen kullanılır (Büker, 2014).

İnkişaf boyar maddeleri, tüm boyar maddeler arasında elyaf üzerinde oluşturulabilen ve son şekline dönüştürülebilen boyar maddelerdir. Bu sınıfa, Naftol-As boyar maddeleri ve ftalosiyanın boyar maddeleri gibi azoik boyar maddeler dahildir. İlgili elyaf, öncelikle emdirilir ve daha sonra diğer bir bileşenle tepkimeye girerek suda çözünmeyen boyar maddeye dönüştürülür. Bu yöntem, hemen hemen tüm renk çeşitlerinin elde edilmesine olanak tanır (Büker, 2014; Yaqup, 2014).

Metal kompleks boyar maddeler, metal iyonları ile azo boyar maddeleri arasında oluşan komplekslerdir. Azo grubunun metal kompleksleri oluşturmada önemli bir rolü vardır. Bu boyar maddelerde genellikle Cu, Co, Ni ve Cr gibi metal iyonları kullanılır. Krom bileşikler, poliamid ve yün boyamada yaygın olarak kullanılırken bakır bileşikler pamuk ve deri boyamada tercih edilir. Bu boyar maddeler, kumaşın elyaf yapısına bağlanarak dayanıklı bir boyama sağlarlar (Büker, 2014).

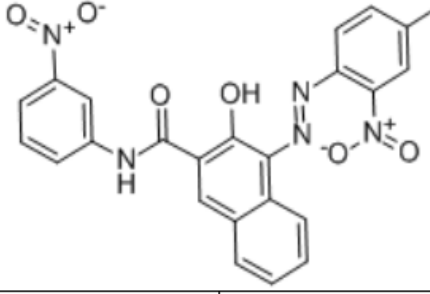
Dispersiyon boyar maddeler, su içinde az miktarda çözüneabilen ve bu nedenle su bazlı dispersiyon formunda kullanılan boyar maddelerdir. Boyama işleminde, boyar madde dispersiyonu elyaf yüzeyine difüzyon yoluyla çekilir ve elyaf içinde çözünerek boyama gerçekleşir. Bu özellikleri sayesinde, hidrofob elyaflar, asetat, akrilik elyaf, selüloz, selüloz asetat, naylon, poliamid, polyester ve plastiklerin boyanmasında yaygın olarak kullanılırlar (Katheresan vd., 2018).

Pigment boyar maddeler suda çözünmeyen ve en iyi tip boyalardır. Mürekkep, deri ve selüloz için kullanılırlar. Pigmentler, organik ve inorganik bileşiklerden oluşur ve elyaf affinitesi yoktur. Bu nedenle bağlayıcı maddeler ile elyaf yüzeyine bağlanırlar. Pigmentlerin emülsiyonları, kumaş yüzeyinde ince dağılır ve kuruduktan sonra termofiks edilirler. Ancak sürtünme haslıkları düşüktür ve koyu renkler elde etmek zordur (Öçsoy, 2019).

Reaktif boyar maddeler, elyaf yapısındaki fonksiyonel gruplar ile kovalent bağlar oluşturan reaktif gruplar içeren boyarmaddelerdir. Bu boyar maddeler, selülozik elyafın boyanması ve baskısında kullanıldığı gibi yün, ipek ve poliamid boyanmasında da kullanılmaktadır. Reaktif boyarmaddelerin özelliği, kovalent bağ nedeniyle elyaf üzerine kuvvetle tutunmalarıdır. Reaktif grup molekülün renkli kısmına bağlı olması nedeniyle boyar maddenin renk tonunu belirler. Reaktif boyar maddelerin ortak bir özelliği, renkli kromofor grubunun yanı sıra reaktif bir grup ve moleküle çözünürlük sağlayan bir grup içermeleridir. Bu gruplar, boyar maddenin hem elyafa bağlanmasını sağlar hem de suda çözünebilmesini mümkün kılar (Büker, 2014).

Bu çalışmada reaktif (Deep Red) boyar maddesinin sulu çözeltiden adsorpsiyon yöntemi ile gideriminde kullanılmıştır. Deep red boyar maddesinin kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4. 2. Deep red boyar maddesinin kimyasal ve fiziksel özellikleri

	
Molekül Formülü	C ₂₄ H ₁₇ N ₅ O ₆
Molekül Ağırlığı	471,42
Kullanılan Dalga Boyu	519 nm

5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Özhan vd. (2014) bu çalışmada, çam kozalağından çinko klorür aktivasyon ajanı kullanılarak mikrodalga radyasyonu altında hazırlanan aktif karbon incelenmiştir. Aktivasyon adımı, 400 W mikrodalga giriş gücü ve 5 dakika radyasyon süresinde gerçekleştirilmiştir. Aktif karbonun özellikleri, N₂ adsorpsiyonu, taramalı elektron mikroskobu ve Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Sonuçlar, çam kozalağından elde edilen aktif karbonun BET yüzey alanı, Langmuir yüzey alanı ve toplam gözenek hacminin sırasıyla 939 m²/g, 1486 m²/g ve 0,172 cm³/g olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon kapasitesi iyot sayılarıyla gösterilmiştir. Çam kozalağından üretilen aktif karbonun adsorpsiyon özelliği metilen mavisi boyası kullanılarak test edilmiştir. Denge verileri, Langmuir izoterm modeli ile en iyi uyum sağlamış, tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi 60,97 mg/g olarak elde edilmiştir. Pseudo-birinci ve pseudo-ikinci derece kinetik modelleri, kinetik verileri değerlendirmek için incelenmiş ve kinetik sabitler hesaplanmıştır. Boya adsorpsiyonu, pseudo-birinci derece kinetiğini izlemiştir. Boya adsorpsiyonunun serbest enerji, entalpi ve entropi gibi termodinamik parametreleri hesaplanmıştır.

Amin, (2008) yaptığı çalışmada şeker kamışı endüstrisindeki ana atıklardan biri olan şeker kamışı özünü, farklı aktif karbonların hazırlanması için hammadde olarak kullanmıştır. Farklı aktif karbonlar, reaktif turuncu (RO) boyasının sulu çözeltilerinden uzaklaştırılması için kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri, başlangıç boyar madde konsantrasyonu, temas süresi, adsorbent dozu ve pH değeri gibi değişkenlere bağlı olarak gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon verileri, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modelleri kullanılarak modellenmiştir. Adsorpsiyon kinetik verileri, pseudo birinci derece, pseudo ikinci derece ve tanecik içi difüzyon modelleri kullanılarak test edilmiştir. Kinetik çalışmaları, adsorpsiyonun pseudo-ikinci-derece reaksiyonunu takip ettiğini göstermiştir.

Abatan vd. (2019) yaptığı çalışmada elma tohum kabuklarını ve yağ tohumunu endüstriyel atık sularından askıda ve çözünmüş partiküllerin arıtımı ve aktif karbon üretimi için kullanmışlardır. Aktif karbon, 500 °C karbonizasyon sıcaklığında fosforik asit (H₃PO₄) ve çinko klorür (ZnCl₂) ile kimyasal aktivasyon yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Aktif

karbonun morfolojik yorumlamaları ve fonksiyonel grupları taramalı elektron mikroskobu ve Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir. Çeşitli kirlilik göstergelerinden elde edilen sonuçlar su kalitesinde etkileyici bir iyileşme göstermiştir. pH, sıcaklık, toplam askıda katı madde, toplam çözünmüş katı madde ve biyokimyasal oksijen ihtiyacı, aktif karbonların endüstriyel atık suyla temas süresinin değişimi ile belirlenmiştir. Çinko klorür ile tohum kabuklarından 150 dakikada pH 7,02; sıcaklık 25,1 °C; Toplam Çözünmüş Katılar (TDS) 24,20 mg/L; Toplam Askıda Kalan Katılar (TSS) 17,64 mg/L ve Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (BOD) 6,28 mg/L giderim performansına sahip aktif karbon üretilmiştir ve bu aktif karbonun verimi %75,2 olarak bulunmuştur. Fosforik asit ile yağ tohumundan 150 dakikada pH 7,14; sıcaklık 25 °C; Toplam Çözünmüş Katılar (TDS) 21,09 mg/L; Toplam Askıda Kalan Katılar (TSS) 15,4 mg/L ve Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (BOD) 4,8 mg/L giderim performansına sahip aktif karbon üretilmiştir ve bu aktif karbonun verimi %54,3 olarak bulunmuştur.

Baskaran ve Abraham'ın (2022) yaptığı bu araştırmada, hindistan cevizi kabuğundan elde edilen aktif karbonlar adsorban olarak sulu çözeltiden kurşun ve kadmiyum gideriminde kullanılmıştır. Hindistan cevizi önce kabuk formunda toplanmış ve ardından granüler formda öğütülmüştür. Kabuk yüzeyi, adsorpsiyon kapasitesini artırmak için sülfürik asit veya nitrik asit gibi bir oksitleyici ajanla modifiye edilmiştir. Temas süresi, pH, sıcaklık, başlangıç konsantrasyonu ve adsorbent miktarının etkisi incelenmiştir. Sonuçlar, optimum pH'nın 6 olduğunu ve adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklık tarafından etkilendiğini göstermiştir. Adsorpsiyon verimliliği sıcaklık arttıkça artmıştır. Ayrıca, adsorbanların özellikleri SEM, FT-IR ve Enerji Dispersif X-ışını Analizi (EDX) kullanılarak incelenmiştir. Adsorpsiyon izoterm çalışması Langmuir ve Freundlich izoterm modeli kullanılarak incelenmiş ve adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modelini takip ettiği tespit edilmiştir. Kinetik model çalışmasının modelleme sonuçları, kurşun (Pb) ve kadmiyum (Cd) adsorpsiyon mekanizması için pseudo kinci derece denklemiyle uyumlu olduğunu göstermektedir.

Abdel-Aziz vd. (2020) yaptıkları bu çalışmada elma yapraklarından H_3PO_4 ve $ZnCl_2$ kullanarak kimyasal aktivasyon yöntemleri ile aktif karbon üretmişlerdir. XRD analizi, hazırlanan tüm AC'ların yarı kristalin yapıya sahip olduğunu ve ortalama kristalit boyutunun AC1, AC2 ve AC3 için sırasıyla 13, 21.02 ve 39.47 nm olduğunu ortaya koymuştur. En uygun desorpsiyon sıcaklığını belirlemek için, DSC ile üç farklı AC' nun ekzotermik

davranışı incelenmiştir. BET yüzey alanı analizi verileri, AC1 ve AC2'de mezogözenekli yapının geliştirildiğini, AC3' de ise mikrogözenekli yapının geliştirildiğini göstermiştir. Hazırlanan AC'lar ile bazik boya C.I. 47 adsorpsiyon uygulamaları çalışılmıştır. Farklı çalışma koşullarında maksimum giderim verimi sırasıyla AC1, AC2 ve AC3 için %65.1, %96 ve %99 olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon verileri Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri ile modellenmiştir. Veriler, C.I. 47'nin AC1 üzerinde Langmuir izotermine uygun olarak adsorbe olduğunu ve AC2 ve AC3 üzerinde Freundlich izotermine uygun olarak adsorbe olduğunu ortaya koymuştur.

Zhang vd. (2019) yaptıkları bu çalışmada, buğday kepeği atığından sodyum hidroksit kimyasal aktivasyonu ile yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon elde etmişlerdir. Aktivasyon sıcaklığı (700-900 °C) ve NaOH emdirme oranının (1:5) yüzey alanı üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Aktif karbon termal analiz, azot adsorpsiyon-desorpsiyon, X-ışını difraksiyonu, kızılötesi spektroskopisi, taramalı elektron mikroskobu ile karakterize edilmiştir. 800 °C'de ve 1:4 emdirme oranında elde edilen aktif karbonun kül içeriği %0,68 yüzey alanı ise 2543 m²/g olarak bulunmuştur. Metilen mavisi adsorpsiyonu için, maksimum adsorpsiyon kapasitesi 887,3 mg/g ticari hindistan cevizi kabuğundan elde edilen aktif karbondan daha yüksek kaydedilmiştir. Adsorpsiyon verileri, Redliche-Peterson izoterm modeline ve kinetik çalışmalar ikinci dereceden kinetik modeli iyi uyum sağlamıştır.

Daoud vd. (2019) yaptıkları çalışmada hurma ağacı ve hünnap çekirdekleri kullanılarak H₃PO₄ kimyasal ajanı ile elde ettikleri aktif karbonları ticari bir reaktif boya olan BEZAKTIV Red S-Max (BRSM) gidermek için kullanmışlardır. Elde edilen aktif karbonlar N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, Fourier dönüşüm spektroskopisi (FTIR), elementel analiz (EA), termogravimetrik analiz (TGA), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Boehm titrasyon yöntemi ile karakterize edilmiştir. Aktif karbonların BET yüzey alanı sırasıyla 1283 ve 1896 m²/g olarak bulunmuş ve asidik karakteri öne çıkmıştır. Başlangıç boyar madde konsantrasyonu, temas süresi, pH ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkileri araştırılmış ve giderim yüzdesinin başlangıç konsantrasyonu arttıkça azaldığı, ancak sıcaklıkla arttığı tespit edilmiştir. Deneysel veriler Langmuir, Freundlich ve Temkin modelleri kullanılarak incelenmiş ve boya adsorpsiyonunu iyi şekilde tanımlayan Langmuir modelinin ($R^2 \geq 0.96$) uygun olduğu, hurma ağacı ve hünnap çekirdeklerinden elde edilen aktif karbonların maksimum adsorpsiyon kapasitesinin sırasıyla 196,08 ve 37,04 mg/g

olduğu bulunmuştur. Boyanın adsorpsiyon kinetiği, sözde birinci derece, sözde ikinci derece kinetik modelleri ve tanecik içi difüzyon modelleri ile incelenmiş ve kullanılan aktif karbonlar üzerindeki boya adsorpsiyonunun sözde ikinci dereceden takip ettiği görülmüştür. Elde edilen termodinamik parametreler olayın spontan ve endotermik olduğunu göstermiştir. Ek olarak, incelenen karbonların termal yeniden kazanımı, adsorpsiyon testinde yeniden kullanılabileceklerini göstermiştir.

Aftab vd. (2023) yaptıkları çalışmada, su bazlı ortamlardan Congo Red (CR) boyasını gidermek için ucuz ve çevre dostu bir adsorban olarak atık siyah kakule (BC) kullanmışlardır. 600 °C'deki karbonizasyon işleminin ardından, KOH ile kimyasal aktivasyon gerçekleştirilmiş ve elde edilen siyah kakule aktif karbonu (BCAC) CR giderimi için kullanılmıştır. pH, adsorpsiyon süresi, adsorban miktarı ve boya başlangıç konsantrasyonu gibi deneysel parametrelerin etkisi araştırılmıştır. 30 °C'de 0,1 g adsorban dozunda 100 mg/L boya konsantrasyonu için pH 6'da %96,21 CR giderim elde edilmiştir. Aktif karbonun maksimum Langmuir adsorpsiyon kapasitesi 30 °C'de 69,93 mg/g olarak bulunmuştur. Kinetik analizler pseudo-ikinci derece kinetik modeline uygun davrandığını göstermiştir. Termodinamik parametreler (ΔH , ΔS ve ΔG), adsorpsiyonun uygun, spontan ve ekzotermik olduğunu göstermiştir.

Yağmur ve Kaya (2021) yaptıkları bu çalışmada, metilen mavisi boyasının adsorpsiyonunu araştırmak için manyetik-aktif karbon kompoziti sentezlenmişlerdir. Aktif karbon (ACz), hindistan cevizi kabuğunun $ZnCl_2$ kimyasal aktivasyonu ile üretilmiştir. Manyetik aktif karbon (MACz) ise Fe^{3+} / Fe^{2+} kimyasal ko-çöktürmesi yöntemiyle hazırlanmıştır. MACz'in gözenek çapı, gözenek hacmi ve yüzey alanı N_2 adsorpsiyon izoterminden belirlenmiştir. ACz ve MACz, BET, SEM / EDX, FT-IR, XRF, VSM, TGA ve pH_{pzc} analizi gibi tekniklerle karakterize edilmiştir. MACz'in ortalama partikül boyutu, partikül boyutu dağılımı ve zeta potansiyeli Zetasizer tarafından belirlenmiştir. MACz'in sıfır yük noktası yaklaşık 4,9 pH olarak belirlenmiştir. Ayrıca, sulu çözeltiden metilen mavisi (MB) giderimi için gerçekleştirilmiştir. Sonuçlara göre, adsorpsiyon işlemi endotermik olarak belirlenmiştir. Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılmış ve MB'nin MACz'a adsorpsiyonunun en iyi Freundlich modeline uyduğu bulunmuştur. Manyetik aktif karbonun maksimum adsorpsiyon kapasitesi 156,25 mg / g olarak hesaplanmıştır.

Termodinamik parametreler (ΔH° , ΔG° ve ΔS°) adsorpsiyon işleminin kendiliğinden olduğunu göstermektedir.

Dolas (2023) yaptığı bu çalışmada, bilinen karbonizasyon yöntemi ile mikrodalga cihazını birleştirmiş ve fosforik asitle aktive edilmiş atık biber saplarını (isot) 650 C'de 30 dakika karbonize etmiştir. Elde edilen aktif karbon (BSAC) boyar madde (metilen mavisi MtB) adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Adsorpsiyon, pH, konsantrasyon ve kinetik model açısından incelenmiştir. Tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (q_{max}) Langmuir izoterme dayalı olarak 178.4121 mg/g olarak belirlenmiştir. MB gideriminin incelenmesi için RSM yöntemi kullanılmıştır. Deneysel tasarımda, çözelti başlangıç konsantrasyonu (75-150 ppm), adsorpsiyon süresi (120-240 dk) ve aktif karbon miktarının (50-100 mg) etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi (q_e) yanıt parametresi olarak seçilmiştir. Optimum koşullar altında (88 ppm çözelti başlangıç konsantrasyonu, 191 dk adsorpsiyon süresi ve 95 mg aktif karbon) adsorpsiyon kapasitesi 75.0072 mg/g olarak belirlenmiştir.

Pallares vd. (2018) yaptıkları bu çalışmada, arpa sapından fiziksel aktivasyon yöntemi kullanılarak aktif karbon üretimini araştırmışlar ve iki farklı aktifleştirme ajanı olan karbondioksit ve buhar kullanmışlardır. Karbonizasyon aşamasında, sıcaklık ve ısıtma hızı en önemli faktörlerdir. Aktivasyon aşamasında ise, aktivasyon sıcaklığı ve bekletme süresi önemli faktörlerdir. Optimum aktivasyon koşulları, karbondioksit ile aktivasyonda 800 °C ve 1 saat bekletme süresi ve buhar ile aktivasyonda 700 °C ve 1 saat bekletme süresi olarak belirlenmiştir. Karbondioksit aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonun maksimum BET yüzey alanı ve mikrogözenek hacmi sırasıyla 789 m² / g ve 0,3268 cm³ / g iken, buhar aktivasyonu ile elde edilen aktif karbondaki bu değerler sırasıyla 552 m² / g ve 0,2304 cm³ / g olarak bulunmuştur.

Nowicki vd. (2015) yaptıkları bu çalışmada kiraz çekirdekleri, CO₂ ve KOH ile fiziksel ve kimyasal aktivasyonla aktifleştirilmiştir. Piroliz sıcaklığının (500 ve 800 °C) ve aktivasyon yönteminin yüzeyin asit-baz karakteri, yüzey özellikleri ve gaz ve sıvı kirleticilere karşı adsorbent özellikleri üzerindeki etkisi test edilmiştir. Yüzey alanı 361-1173 m²/g ve gözenek hacmi 0,21-0,74 cm³/g arasında değişen mikroporlu aktif karbonlar elde edilmiş ve yüzeyin çok çeşitli asit-baz karakterleri olduğu tespit edilmiştir.

6. MATERİYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada ham madde olarak buğday kepeği seçilmiştir. Buğday kepeği, hayvan yemi endüstrisinde ham madde kaynağı olarak kullanılır ve Ege bölgesinde bulunan entegre tesisinde büyükbaş, küçükbaş ve kanatlı çiftlik hayvanları yetiştiriciliği için yem üretimi yapan bir firmadan temin edilmiştir. Aktif karbon üretimi için yapılan deneysel çalışmalarda aktivasyon için kullanılan, emdirme oranı ve aktivasyon sıcaklıklarının etkisi incelenmiştir. Elde edilen aktif karbonlar çeşitli yöntemler ile karakterize edilmiştir. Optimum koşullarda üretilen aktif karbonlar, sulu çözeltiden Deep red boyar maddesinin adsorpsiyon yöntemiyle giderilmesi için kullanılmıştır.

6.1. Kimyasal maddeler

Ham maddenin kimyasal aktivasyonunda Çinko Klorür ($ZnCl_2$) kullanılmıştır. pH ayarlaması için Sodyum Hidroksit (NaOH) ve hidroklorik asit (HCl) kullanılmıştır. Kullanılan kimyasallar Merck firmasından temin edilmiştir. Boyar madde olarak Deep Red boyar maddesi kullanılmıştır.

6.2. Cihazlar

Hammadde Retsch SK-100 marka değirmende öğütülerek ISO 3310-1 elek setinde farklı parçacık boyutlarında elenmiştir. Hammaddenin emdirme işlemlerinde ve aktif karbonun modifikasyonunda ısıtma ve karıştırma işlemleri için DAIHAN marka SMH-6 Model ısıtıcılı manyetik karıştırıcı, karbonizasyon işlemi için ise Carbolite marka TZF 12/75/700 tüp fırın kullanılmıştır. Aktif karbonların yüzey özellikleri Quantchrome Autosorb 1C cihazı ile 77 K'de bağıl basıncın (P/Po) 10^{-6} -1 aralığında değiştirilmesi ile gerçekleştirilen N_2 adsorpsiyonu ile belirlenmiştir.

Hammadde ve üretilen aktif karbonların termel davranışlarını incelemek için termogravimetrik (TGA) analizi, yüzey fonksiyonel gruplarının belirlenmesi için Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) analizi, yüzey morfolojisi için Taramalı

Elektron Mikroskobu (SEM) analizi Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi (ARUM) tarafından gerçekleştirilmiştir.

Adsorpsiyon çalışmalarında sulu çözeltideki Deep red boyar maddesinin derişimini ölçmek amacıyla Thermo Electron AquaMate marka UV spektrofotometre kullanılmıştır.

6.3. Kullanılan Ham Maddelerin Özellikleri

6.3.1 Elek analizi

Ham madde Retsch marka VIBRO model eleme makinasında tanecik boyutuna göre elenmiş ayrılan numuneler kaplarda saklanmıştır.

6.3.2 Nem tayini

Analiz için sabit bir ağırlığa getirilen örneğin bir miktarı, %0,2 hassasiyetle alınarak saat camına yerleştirilmiş ve 100 ± 2 °C sıcaklıkta bir etüvde bekletilmiştir. İki tartım arasındaki fark eşitlenene kadar, 3 saatlik aralıklarla tartımlar alınmış ve bu işlem tekrarlanmıştır. Örneğin nem içeriği, Eşitlik (6.1) kullanılarak hesaplanmıştır (ASTM D 2016-74).

$$\text{Nem (\%)} = \left[\frac{A-B}{A} \right] \times 100 \quad (6.1)$$

A: Kurutmadan önce örneğin kütlesi, (g)

B: Kurutmadan sonra örneğin kütlesi, (g)

6.3.3 Kül miktarı tayini

Yaklaşık 2 gram numune 600°C sıcaklıkta sabit tartıma getirilen kroze içine alınmıştır. Numune, krozeyle birlikte tartılmış ve 100 ± 5 °C sıcaklıkta bir etüvde kurutulmuştur. Bir saat sonra, kroze kapağı kapatılarak desikatöre alınmış ve tartım işlemi aradaki fark 0,1 mg oluncaya kadar tekrarlanmıştır. Numunedeki karbonun uzaklaştırılması için kroze, kontrollü bir şekilde 580-600°C arasında fırında ısıtılmış ve kapağı açık bırakılmıştır. Numunenin alev almasını önlemek için ısıtma işlemi yavaş bir şekilde

gerçekleştirilmelidir. Kroze, kapağı kapatıldıktan sonra desikatörde soğutulmuş ve tartılmıştır. 30 dakika aralıklarla ısıtılarak tartım işlemi tartımlar arasındaki fark 0,2 mg oluncaya kadar tekrarlanmıştır. Kül miktarı, kütlece yüzde olarak hesaplanmış ve bunun için Eşitlik (6.2) formülü kullanılmıştır.

$$\text{Kül (\%)} = \left[\frac{A}{B} \right] \times 100 \quad (6.2)$$

A: Kül kütlesi, (g)

B: Fırındaki kuru örneğin kütlesi, (g)

6.3.4 Uçucu madde miktarı tayini

Havada kurutulmuş numuneden yaklaşık 1 g tartılmıştır. Numune sabit tartıma getirilmiş olan krozeye alınmış ve krozenin kapağı ile örtülerek 950 ± 20 °C'deki fırına koyulmuştur. Numunenin yanmamasına özen gösterilmiştir. 7 dakika bekletildikten sonra, fırından çıkarılarak desikatöre alınmış, soğutulmuş ve tartılmıştır. Numunedeki uçucu madde miktarı Eşitlik (6.3)'den hesaplanmıştır (ASTM E 897- 82).

$$\text{Uçucu Madde Miktarı (\%)} = \left[\frac{(A-B)}{A} \right] \times 100 - C \quad (6.3)$$

A: Numunenin kütlesi, (g)

B: Numunenin ısıtmadan sonraki kütlesi, (g)

C: Numunenin nemi, (%)

6.3.5 Sabit karbon tayini

Sabit karbonun kütlece yüzdesi, sabit karbon, uçucu madde, kül ve nem miktarlarının kütlece yüzdeleri toplamı 100'den çıkarılarak hesaplanmıştır.

6.3.6 Ham maddenin FTIR analizi

Ham maddenin FTIR analizi Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Araştırma ve Uygulama Merkezi (ARUM)'da Perkin Elmer Spectrum Two cihazında gerçekleştirilmiştir.

6.3.7 Ham maddenin SEM görüntüleri

Ham maddenin SEM fotoğrafları Hitachi Refulus 8230 FE-SEM marka cihaz ile Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Araştırma ve Uygulama Merkezi (ARUM)'da çekilmiştir.

6.3.8 Ham maddenin termal analizi

Perkin Elmer STA 8000 model simultane termal analiz sistemi (ATA-TG/DTA) kullanılarak azot atmosferinde buğday kepeğine kontrollü sıcaklık programı (10 °C/dk ısıtma hızında 1000 °C'ye kadar) uygulanmış olup kütle değişimi sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçülmüştür.

6.4. Aktif Karbon Üretimi

6.4.1 Buğday kepeğinin kimyasal aktivasyonu

Aktif karbon üretimi kimyasal aktivasyon yöntemi ile $ZnCl_2$ kimyasal ajanı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Emdirme oranları 1:1, 2:1 ve 3:1 olarak belirlenmiştir. 20 g buğday kepeği çözelti halinde $ZnCl_2$ ile birlikte 80 °C'de 6 saat boyunca ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda geri soğutucu altında karıştırılmıştır. Emdirme işlemi tamamlandıktan sonra, süzülen örnek cam fırın kabına alınarak 85 °C'de 24 saat boyunca kurutulmuştur. Sonrasında, karbonizasyon işlemi için örnek saklanmıştır.

6.4.2 Buğday kepeğinin karbonizasyonu

Kimyasal aktivasyon yöntemi kullanılarak emdirilen numuneler karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem için $ZnCl_2$ emdirilmiş 10 g'lık numune alınarak reaktöre konulmuştur. İşlem, laboratuvar sıcaklığından başlayarak dikey tüp fırında 400, 500 ve 600 °C sıcaklıklarında 1 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Karbonizasyon süreci inert bir ortamda gerçekleştirilmiş ve akış hızı 100 ml/dk olan azot gazı kullanılmıştır. Numuneler soğutulduktan sonra tartılmış ve önce 0,5 M HCl çözeltisinde yıkanmış, ardından süzülerek tekrar pH değeri 6-7 arasında oluncaya kadar sıcak distile su ile yıkanmıştır. Son olarak, yıkanan numuneler etüvde kurutulmuş ve tartılmıştır.

6.5. Aktif Karbonların Karakterizasyonu

6.5.1 Yüzey özellikleri

Buğday kepeğinden üretilen aktif karbonların yüzey alanları, gözenek hacimleri, ortalama gözenek boyut dağılımı ve gözenek çapının belirlenmesi için Quantchrome Autosorb 1C cihazı kullanılmıştır. Aktif karbon numunesinin BET yöntemi ile yüzey alanı (S_{BET}), ortalama gözenek çapı (D_p), toplam gözenek hacmi (V_T), mikro gözenek hacmi (V_{mikro}) değerleri bulunmuştur. Yüzey yapısındaki farklılıkların belirlenmesi için farklı koşullarda üretilen aktif karbonların SEM görüntüleri alınmıştır. FTIR analizi ile aktif karbonların yüzeyindeki fonksiyonel gruplar tespit edilmiştir.

6.5.2 Aktif karbonların Boehm titrasyonu

Aktif karbonun yüzey kimyasını analiz etmek için kullanılan bir yöntem olan Boehm titrasyonu, ilk olarak 1996 yılında Boehm tarafından önerilmiştir. Bu yöntem, aktif karbonun yüzeyindeki oksijen içeren fonksiyonel grupların miktarını ve türünü belirlemede etkilidir. Asit ve bazın, aktif karbonun farklı asidik ya da bazik bölgeleri ile reaksiyona girerek ölçüldüğü bu metot, asit/baz titrasyon prensibine dayanmaktadır. Örneklere 0,05 M Na_2CO_3 , NaOH, HCl ve $NaHCO_3$ çözeltileri ilave edilerek karıştırılmış ve yüzey tamamen nötralize edilmiştir. Aşırı baz miktarı, 0,05 M HCl kullanılarak tespit edilirken, toplam asitlik miktarı ise NaOH ile titrasyon yapılarak hesaplanmıştır.

6.5.3 Sıfır yük noktası (pH_{PZC}) belirlenmesi

Bu çalışmada, buğday kepeğinden üretilen aktif karbon örneklerinin pH_{PZC} değerleri asit-baz titrasyon yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Numune çözeltileri, 0,1 g numune ve 50 ml 0,02 M NaCl çözeltisi erlenlere konularak farklı pH değerlerine sahip olacak şekilde hazırlanmıştır. Çalkalama işlemi sonrasında çözeltilerin son pH değerleri ölçülmüş ve bu değerlerden başlangıç pH değerleri ile farkı hesaplanmıştır. $\Delta H = pH_f - pH_i$ değeri, grafiğe geçirilerek pH_{ZPC} değerleri belirlenmiştir.

6.6. Adsorpsiyon Çalışmaları

6.6.1 Kullanılan boyar madde ve çözeltilerinin hazırlanması

0,1 g Deep red hassas terazide tartılarak bir behere alınmıştır. Distile su eklenerek karıştırıldıktan sonra, çözelti 1000 ml'lik balon jöjeye aktarılmış ve boyar maddeden 1000 mg/L konsantrasyonda stok çözelti hazırlanmıştır. Deneyler için çeşitli konsantrasyonlarda boyar madde çözeltileri elde edilmesi amacıyla, saf su kullanılarak stok çözeltiler seyreltme yöntemiyle hazırlanmıştır.

6.6.2 Aktif karbon ile sulu çözeltiden Deep red adsorpsiyon çalışmaları

Kimyasal aktivasyon ajanı olarak ZnCl₂ ile aktivasyon yapılarak üretilen aktif karbonlardan en yüksek yüzey alanına sahip olan aktif karbon örneği yüksek miktarda üretilerek sulu çözeltiden deep red adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır. Adsorpsiyon işlemi sonrasında 1 g adsorbanın adsorpladığı adsorbant miktarı mg/g cinsinde aşağıdaki formülle hesaplanmıştır:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (6.4)$$

q_e = 1 g adsorbanın adsorpladığı adsorbant miktarı (mg/g)

C_0 = Başlangıç adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

C_e = Denge de çözeltide adsorplanmadan kalan adsorbat miktarı (mg/L)

$V = \text{Çözelti hacmi (L)}$

$m = \text{Adsorban miktarı (g)}$

6.6.3 Çözeltinin başlangıç pH'ının sulu çözeltiden Deep red adsorpsiyonuna etkisi

pH'ın aktif karbon üzerindeki etkisini belirlemek için çeşitli pH değerlerinde adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. pH ayarlamak için 0,1N sodyum hidroksit (NaOH) ve hidroklorik asit (HCl) çözeltileri kullanılmıştır. Her bir deney için erlene konulan 0,1 gram aktif karbon üzerine, stok çözeltiden hazırlanan 50 ml 100 mg/L başlangıç derişimine sahip boya çözeltisi konulmuştur. ZnCl_2 ile hazırlanan aktif karbonlar için çözeltilerin pH değerleri HCl veya NaOH ilave edilerek pH-metre ile her bir deney için 2,14; 3,12; 4,06 (orijinal); 5,04; 5,92; 7,14; 8,03 ve 9,12 olarak ayarlanmıştır. Adsorpsiyon işlemleri 25°C'de, 24 saat süreyle çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir. 24 saat sonunda, berrak çözeltilerden numune alınarak, UV spektrofotometre cihazında ilgili dalga boyunda (519 nm) çözeltide kalan boya derişimi belirlenmiştir.

6.6.4 Adsorban madde miktarının etkisinin belirlenmesi

Adsorban madde miktarının boya giderimindeki etkisinin belirlenmesi için 100 ml/g başlangıç derişimine sahip 50 ml'lik boya çözeltileri kullanılmıştır. Adsorpsiyon işlemi 25 °C'de, hem orijinal pH değerinde (4,06) hem de pH 2,17'de, 0,025 g, 0,05 g, 0,1 g, 0,15 g, 0,2 g ve 0,25 g adsorban miktarları kullanılarak 24 saat boyunca ısıtıcılı çalkalayıcı su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Adsorplanmadan çözeltide kalan boya derişimi UV spektrofotometre cihazında belirlenmiştir.

6.6.5 Karıştırma süresinin adsorpsiyona etkisi (adsorpsiyon kinetiği)

Bu çalışmada, 0,15 g ZnCl_2 kullanılarak üretilen aktif karbon, 100 mg/L derişimindeki Deep red boya çözeltisi ile 50 ml'lik erlenlere eklenmiştir. pH 2,17'ye ayarlanmış ve adsorpsiyon işlemi 25, 35 ve 45 OC'de gerçekleştirilmiştir. Belirli aralıklarla (0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 13, 14, 19, 20 ve 21 saat) örnekler alınarak adsorplanmadan çözeltide kalan boya derişimleri spektrofotometre ile ölçülmüştür. Sonuçlar, farklı kinetik

modellere uygun şekilde grafiğe geçirilerek üretilen aktif karbonun adsorpsiyon kinetik modelleri belirlenmiştir.

6.6.6 Başlangıç derişimi ve sıcaklığın etkisinin belirlenmesi

Bu çalışmada, boyar maddenin başlangıç derişimi ve sıcaklığın adsorpsiyon işlemine etkileri belirlenmiştir. pH değeri 2,17 olarak ayarlanmış ve 0,15 g adsorban miktarı kullanılmıştır. 25, 35 ve 45 °C sıcaklıklarda, farklı derişimlerde (100, 150, 200, 250, 300, 350, 400 ve 450 ppm) hazırlanan boya çözeltileri ile 19 saat süreyle adsorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Deney sonunda, adsorplanmadan çözeltide kalan boya derişimleri UV spektrofotometre ile ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar, grafikler yardımıyla incelenerek, bazı adsorpsiyon izoterm modellerine uygunlukları değerlendirilmiştir.

7. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde buğday kepeğinden $ZnCl_2$ kullanılarak üretilen aktif karbonun karakterizasyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar verilmiştir.

7.1. Buğday Kepeğinin Karakterizasyonu

Bu kısımda buğday kepeğinin kaba analiz sonuçları, yapısal bileşenleri, fiziksel özellikleri, termogravimetrik analiz, FTIR analiz ve SEM-EDS analiz sonuçları verilmiştir.

7.1.1 Buğday kepeğinin kaba analiz sonuçları

Buğday kepeği üzerinde gerçekleştirilen nem, uçucu madde, kül, sabit karbon analiz sonuçları Çizelge 7.1’de verilmiştir.

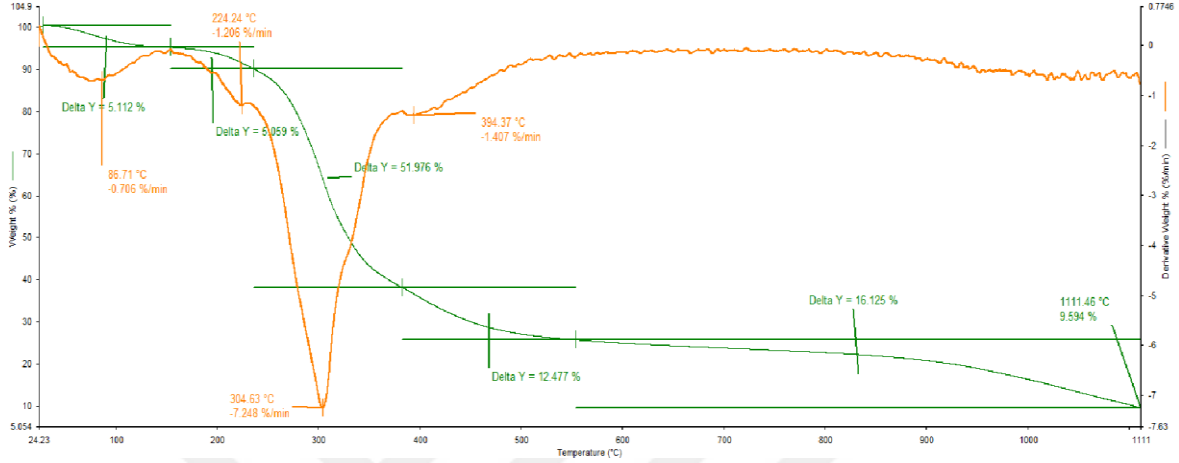
Çizelge 7. 1. Buğday kepeğinin kaba analiz sonuçları

ÖZELLİKLER	
Nem (%)	9,6
Uçucu Madde (%)	67,4
Kül (%)	7,5
Sabit Karbon (%)	15,5

7.1.2. Buğday kepeğinin DTG ve TGA sonuçları

Şekil 7.1’de buğday kepeğinin DTG ve TGA analiz sonucu verilmiştir. Şekil 7.1 incelendiğinde, buğday kepeğindeki organik bileşiklerin termal bozunma ve ayrışma davranışları görülmektedir. TGA, bir maddenin kütle değişiminin, kontrollü sıcaklık değişimi sırasında sıcaklığın ya da zamanın bir fonksiyonu olarak gözlemlendiği bir termal analiz tekniğidir. TGA grafiği, x ekseninde sıcaklık (°C) ve y ekseninde ağırlık kaybı veya ağırlık değişimi (%) olarak gösterilir. Grafik, genellikle malzemenin belirli bir sıcaklığa

kadar sabit bir ağırlıkta kalması ve daha sonra bir ağırlık kaybı yaşaması ile başlar. Bu ağırlık kaybı, malzemenin bozunması, parçalanması, ayrışması veya yanması gibi ısı olaylarına bağlı olabilir (Escalante, 2022).



Şekil 7. 1. Buğday kepeğinin TGA analiz sonucu

Buğday kepeği TGA grafiğinde ilk pik 86,71°C sıcaklıkta görülmüştür ve bu sıcaklıkta %5,11 ağırlık kaybı meydana gelmiştir. Bu ağırlık kaybının nedeni kepekte bulunan suyun buharlaşması olabilir. 224,24 °C sıcaklıkta bir sonraki ağırlık kaybı gerçekleşir ve buğday kepeği %5,05 ağırlık kaybı yaşamıştır. Bu ağırlık kaybının nedeni, kepekte bulunan hemiselülozun bozunmaya başlamasıdır. Li vd.'nin (2021) yaptıkları bir çalışmada buğday kepeğinin yapısındaki hemiselülozun 299 °C'de bozunduğunu belirtmişlerdir. Buğday kepeği TGA grafiği, 304,63°C sıcaklıkta daha hızlı bir ağırlık kaybına (%51,97) sahiptir. Bu ağırlık kaybının nedeni, kepekteki hemiselülozun bozunmaya devam etmesi ve selülozunda bozunmaya başlamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Selüloz, hemiselüloza göre daha yüksek sıcaklıklarda ve daha yavaş bozunmaya başlar (Li, 2021). 394 °C'den sonra 1111 °C'ye kadar devam eden kütle kaybının kepeğin içerisinde bulunan ligninden kaynaklandığı söylenebilir (Escalante, 2022).

7.1.3. Buğday Kepeğinin FTIR analiz sonuçları

Kızılötesi spektroskopisi (IR), malzemelerin kimyasal bileşimlerindeki atomların titreşimlerine dayanan bir tekniktir. IR spektrumu, malzemelerin kimyasal bileşimine,

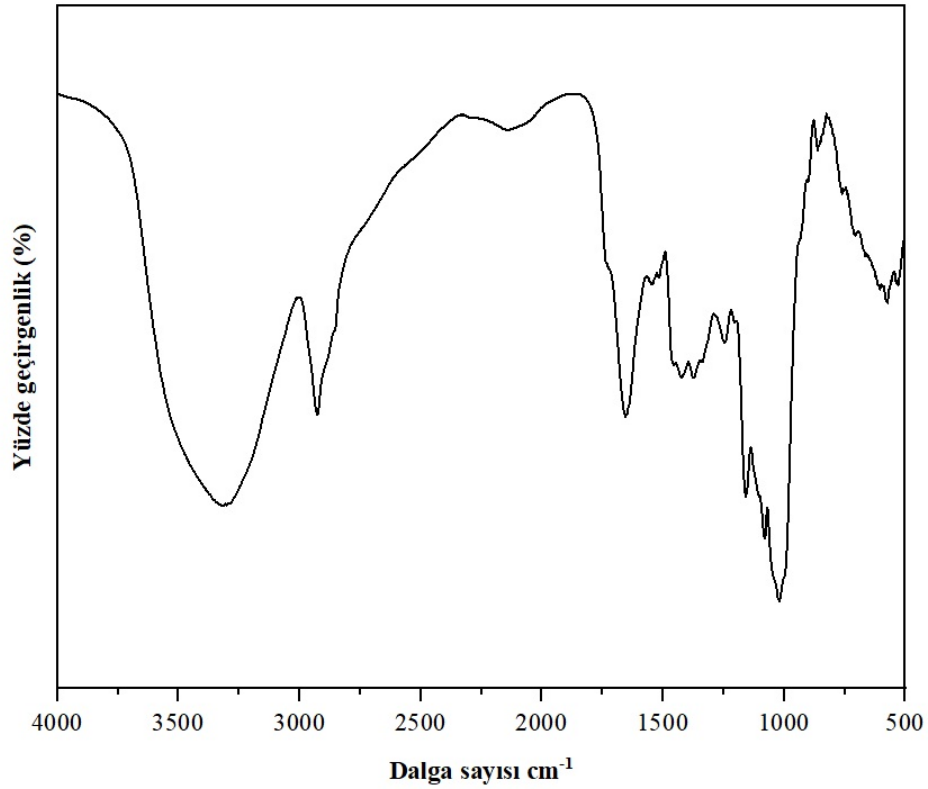
izomorfik yer değiştirmesine, tabaka yığın sırasına veya yapısal değişikliklerine duyarlıdır. Bu nedenle, FTIR, sadece işlevsel grupları belirlemekle kalmayıp, malzemeler arasındaki farklı etkileşimleri belirlemek için en bilgilendirici tekniklerden biridir. Bir molekülün IR radyasyonu ile uyarılması, moleküler bağların farklı frekanslarda titreşimlerine neden olur. Aktif karbon gibi bir adsorban, karboksilik asitler, kinonlar, fenolik gruplar, laktonlar, ketonlar, eterler, piridin benzeri gruplar, amidler ve aminler gibi çeşitli fonksiyonel gruplar içerebilir. Çizelge 7.2’de karbon yüzeylerindeki fonksiyonel grupların olası FTIR pik atamaları verilmiştir. (Pellenz, 2023; Shafeeyan, 2010 ; Arslan; 2021). şekil 7.2’de buğday kepeğinin FTIR görüntüsü verilmiştir.

Çizelge 7. 2. Karbon yüzeylerindeki fonksiyonel grupların olası FT-IR pik atamaları

Grup veya işlevsellik	Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Referans
Karboksilik asitler		
C=O germe	1710, 1717, 1720, 1600–1800, 1720–1750, 1712	(Biniak, 1997; Jia, 2022; Kazmierczak, 1991; Lambert, 1976)
O-H germe	3530, 3500	(Vasu, 2008)
Kinonlar	1645, 1635, 1550–1680, 1650, 1580–1620	(Fanning, 1993; Selliti, 1990)
C-H germe	2600–3000, 2924	Fanning, 1993
Fenolik gruplar		
C-OH germe	1000–1220, 1000–1400, 1100–1400, 1200–1300	(Fanning, 1993; Dyer, 1965; Ferraro, 1985)
O-H germe	2500–3620, 3605, 3393	(Fanning, 1993; Sricharoenchaikul, 2008)
Lakton (C=O)	1710, 1750, 1720, 1760	(Nakahara, 1965; Cagniant, 1998)

Çizelge 7.2. (devamı)

Keton (C=O)	1570, 1560, 1700, 1707, 1705	(Cagniant, 1998; Mawhinney, 2001)
Eter (C-O)	1000–1300, 1000–1400, 1100–1400	(Fanning, 1993; Lambert, 1976)
O-H	3200–3600, 3100–3600	(Biniak, 1997; Lambert, 1998)
C=N	1570, 1600, 1600	(Przepiorski, 2004; Mangun, 2001)
Piridin benzeri gruplar	1480–1610, 1512–1570	(Biniak, 1997; Jia, 2002)
C–N	1190, 1250, 1250	(Przepiorski, 2004; Mangun, 2001)
Cyclic amidler	1676, 1461–1685, 1670	(Mangun, 2001; Cagniant, 1998)
Nitro gruplar	1330–1530, 1574	(Przepiorski, 2004; Przepiorski, 2006)
N-H	1480, 1560	(Salame, 2001; Saha, 2001)



Şekil 7. 2. Buğday kepeğinin FTIR görüntüsü

FTIR spektroskopisi, buğday kepeğindeki organik bileşenlerin kimyasal bağları hakkında ayrıntılı bilgi sağlar. Analiz sonuçlarına göre, kepekte hidroksil grupları, metil ve metilen grupları, karboksilik asit grupları, aldehit veya keton grupları, aromatik halka titreşimleri, selülozun hidroksil gruplarına ait titreşimler, selülozun glikozidik bağlarına ait titreşimler tespit edilmiştir. $3317,50\text{ cm}^{-1}$ 'deki bant hidroksil (-OH) gruplarının varlığını gösterir (Fanning, 1993; Sricharoenchaikul, 2008). $2924,22\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik metil (-CH₃) ve metilen (-CH₂-) gruplarının varlığını gösterir (Fanning, 1993). 1736 cm^{-1} 'deki pik karboksilik asit (-COOH) gruplarının varlığını gösterir (Biniak, 1997; Jia, 2022; Kazmierczak, 1991; Lambert, 1976). $1655,78\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik aldehit (R-CHO) veya keton (R-CO-R') gruplarının varlığını gösterir (Fanning, 1993; Selliti, 1990). $1549,3\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik aromatik halka (-C=C-) titreşimlerinin varlığını gösterir (Fanning, 1993; Selliti, 1990). 1429 cm^{-1} ve 1373 cm^{-1} 'deki pikler metil grubu (-CH₃) titreşimlerini gösterir (Przepiorski, 2004; Przepiorski, 2006). 1248 cm^{-1} , 1160 cm^{-1} , 1080 cm^{-1} ve $1018,43\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler C-O bağlarının titreşimleri veya selülozun hidroksil (-OH) gruplarına ait titreşimleri gösterir (Fanning, 1993; Lambert, 1976). $898,67\text{ cm}^{-1}$ ve $858,67\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler selülozun glikozidik bağlarının titreşimlerini gösterir (Bozacı, 2023). 760 cm^{-1} ve $709,33\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler kepek örneğinde aromatik halkaların (-C=C-) titreşimlerini gösterir (Bozacı, 2023). $573,10\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik kepek örneğinde selülozun glikozidik bağlarına ait titreşimleri gösterir. (Pellenz, 2023; Shafeeyan, 2010; Arslan; 2021).

7.1.4. Buğday kepeğinin EDS analiz sonuçları

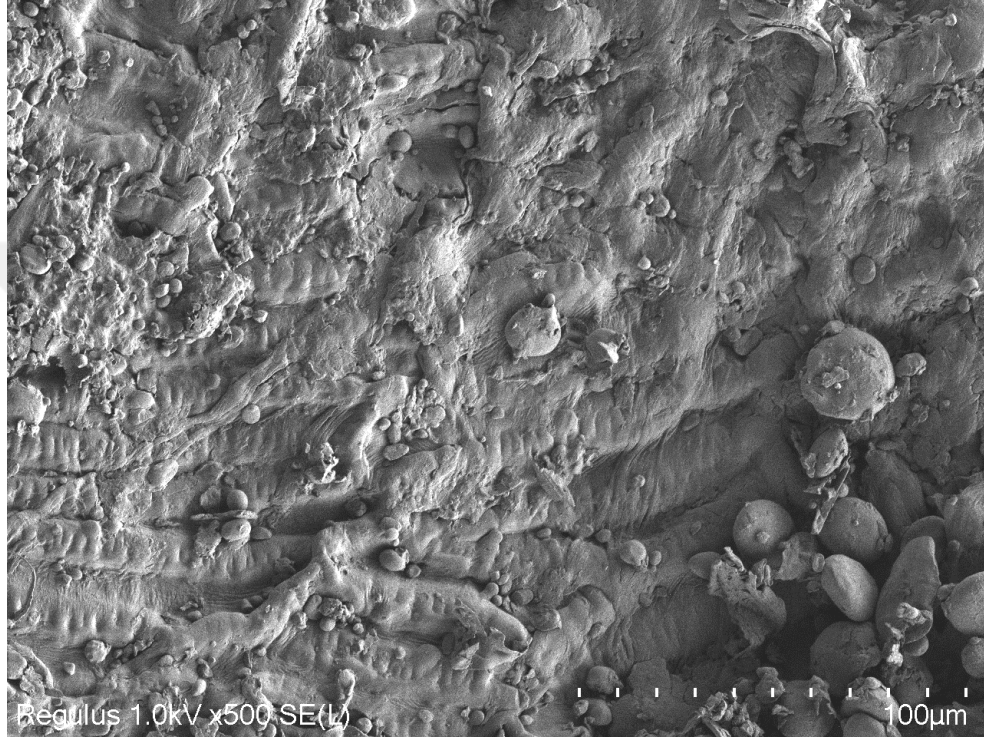
EDS analizi, buğday kepeğinin %52,61 karbon, %3,79 azot ve %43,59 oksijen içerdiğini gösterir. Çizelge 7.3'te buğday kepeğinin EDS analiz sonuçları verilmiştir. Bu verilere dayanarak, buğday kepeğinin yüksek karbon içeriğine sahip olduğu görülmektedir. Azotun varlığı, buğday kepeğinin proteinler, amino asitler ve diğer organik bileşikler gibi azotlu bileşikler içerdiğini gösterir (Chaquilla-Quilca, 2016). Oksijenin yüksek yüzdesi, buğday kepeğinin büyük ölçüde karbonhidratlar, selüloz ve lignin gibi oksijenli organik bileşikler içerdiğini gösterir (Luna-Valdez, 2017).

Çizelge 7. 3. Buğday kepeğinin elementel analiz sonuçları

%C	%N	%O
52,61	3,79	43,59

7.1.5. Buğday kepeğinin SEM görüntüsü

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) yüksek büyütme gücüne sahip bir cihazdır ve birçok bilim alanında kullanılmaktadır. SEM cihazı, ilk defa 1965 yılında kullanılmıştır. (Sarıcı, 2022). Buğday kepeğinin SEM görüntüsü Şekil 7.3'te verilmiştir.



Şekil 7. 3. Buğday kepeğinin SEM görüntüsü

Buğday kepeğinin SEM görüntüsü incelendiğinde yüzeyin düz gözeneksiz ve yoğun olduğu görülmektedir. Hammaddenin aktivasyonu ve karbonizasyonu öncesinde oldukça küçük yüzey alanına sahip olduğu söylenebilir.

7.2. Aktif Karbon Karakterizasyonu

Buğday kepeğinden elde edilen aktif karbonlar, $ZnCl_2$ ile farklı emdirme oranlarında ve çeşitli karbonizasyon sıcaklıklarında üretilmiştir. Bu çalışmada, bu aktif karbonların fiziksel özellikleri detaylı bir şekilde sunulmuştur.

7.2.1 Aktif karbonun fiziksel özellikleri

1:1, 2:1 ve 3:1 emdirme oranlarında ve 400, 500 ve 600 °C karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların BET yüzey alanı, mikro ve mezo gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapları sırasıyla Çizelge 7.4-6'da verilmiştir.

Çizelge 7. 4. 1:1 emdirme oranında üretilen aktif karbonların fiziksel özellikleri

Sıcaklık (°C)	S_{BET} (m ² /g)	V_{mik} (cm ³ /g)	V_{mez} (cm ³ /g)	V_{top} (cm ³ /g)	D_p (Å)
400	427	0,163	0,189	0,352	33,05
500	1234	0,477	0,257	0,734	23,75
600	1056	0,425	0,216	0,641	23,4

Farklı sıcaklıklarda üretilen 1:1 emdirme oranındaki aktif karbonların yüzey özellikleri incelendiğinde, en yüksek gözenek hacmi ve yüzey alanı 500 °C'de elde edildiği gözlenmiştir. Bu sıcaklıkta, yüzey alanı 1234 m²/g ve gözenek hacmi 0,734 cm³/g olarak ölçülmüştür. Ancak, sıcaklığın daha fazla artırılması yüzey alanının azalmasına neden olmuştur ve bu değer 1056 m²/g'a düşmüştür.

Sıcaklığın 500 °C'den 600 °C'ye artırılması mikro ve mezo gözenek hacimlerinde de bir azalmaya neden olmuştur, bu da yüzey alanının azalmasına sebep olmuştur. Özellikle, sıcaklık 400°C'den 600°C'ye yükseldikçe, örneklerin ortalama gözenek çapları 33,05 Å'dan 23,4 Å'a doğru azalmıştır.

Bu sonuçlar, aktif karbonların üretimindeki sıcaklık parametresinin yüzey özellikleri üzerindeki etkisini vurgulamaktadır. Daha yüksek sıcaklıkların yüzey alanını ve gözenek hacmini azalttığı ve gözenek çaplarını daralttığı gözlenmiştir.

Çizelge 7. 5. 2:1 emdirme oranında üretilen aktif karbonların fiziksel özellikleri

Sıcaklık (°C)	S_{BET} (m ² /g)	V_{mik} (cm ³ /g)	V_{mez} (cm ³ /g)	V_{top} (cm ³ /g)	D_p (Å)
400	685	0,251	0,233	0,484	28,23
500	1487	0,538	0,632	1,170	23,54
600	1439	0,526	0,298	0,824	22,92

Farklı sıcaklıklarda 2:1 emdirme oranı kullanılarak üretilen aktif karbonların yüzey özellikleri incelendiğinde, en yüksek gözenek hacmi ve yüzey alanı 500 °C'de elde edildiği görülmüştür. Bu sıcaklıkta, yüzey alanı 1487 m²/g ve gözenek hacmi 1.17 cm³/g olarak ölçülmüştür. Ancak, sıcaklığın daha fazla artırılması yüzey alanının azalmasına neden olmuş ve bu değer 1439 m²/g'a düşmüştür. Sıcaklık 500 °C'den 600 °C'ye arttığında örneklerin mikro ve mezo gözenek hacimlerinde bir azalmaya neden olmuştur, bu da yüzey alanının azalmasına sebep olmuştur. Özellikle, sıcaklık 400°C'den 600°C'ye yükseldikçe, örneklerin ortalama gözenek çapları 28,23 Å'dan 22,92 Å'a azalmıştır. Bu sonuçlar, aktif karbonların üretiminde kullanılan emdirme oranı ve sıcaklık parametrelerinin yüzey özellikleri üzerindeki etkisini vurgulamaktadır. Yüksek emdirme oranları ve sıcaklıkların, yüzey alanı ve gözenek hacmini artırabileceği görülmektedir.

Çizelge 7. 6. 3:1 emdirme oranında üretilen aktif karbonların fiziksel özellikleri

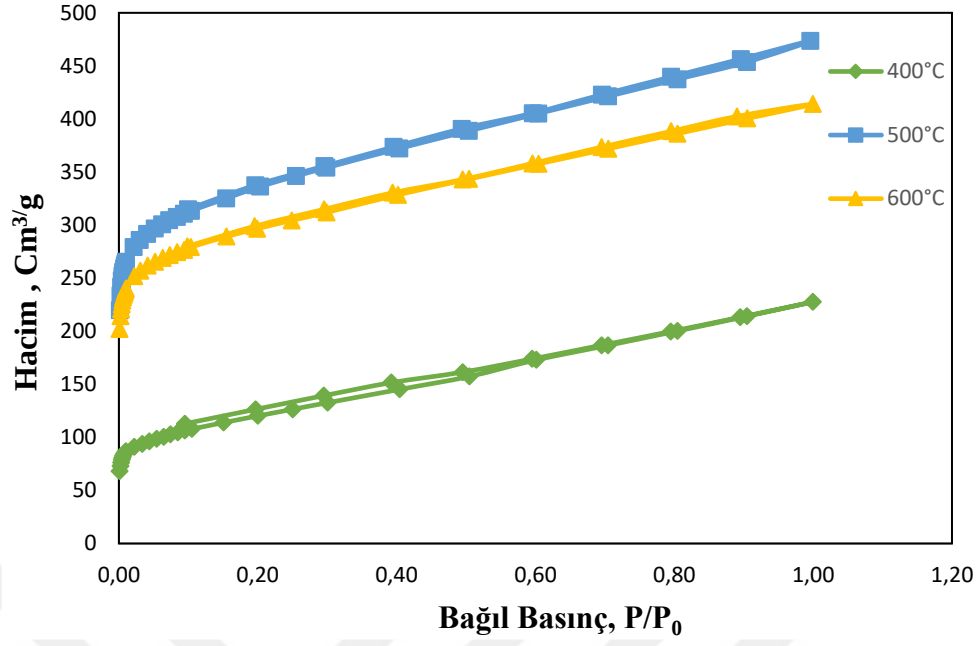
Sıcaklık (°C)	S _{BET} (m ² /g)	V _{mik} (cm ³ /g)	V _{mez} (cm ³ /g)	V _{top} (cm ³ /g)	D _p (Å)
400	681	0,251	0,188	0,439	25,81
500	1422	0,493	0,396	0,889	33,07
600	1369	0,476	0,521	0,997	29,13

Farklı sıcaklıklarda 3:1 emdirme oranı kullanılarak üretilen aktif karbonların yüzey özellikleri incelendiğinde, en yüksek gözenek hacmi ve yüzey alanı 500°C'de ölçülmüş olup bu değer 1422 m²/g olarak elde edilmiştir. Ancak, sıcaklığın artırılması yüzey alanının azalmasına neden olmuş ve bu değer 1369 m²/g'a düşmüştür. Sıcaklığın 500 °C'den 600 °C'ye artırılmasıyla aktif karbonun mikro gözenek hacmi 0,493 cm³/g'dan 0,476 cm³/g'a azalmış, mezo gözenek hacmi ise 0,396 cm³/g'dan 0,521 cm³/g'a artmıştır. Mezo gözeneklerin mikro gözeneklere dönüşmesinin nedeni sıcaklık artışı ile açıklanabilir. Sıcaklık artışı ile aktif karbondaki bağlar zayıflayarak gözeneklerin genişlemesine yol açmıştır. Ayrıca, sıcaklık 400°C'den 600°C'ye arttıkça, örneklerin ortalama gözenek çapları artmıştır ve bu değer 25,81 Å'dan 29,13 Å'a yükselmiştir. 500 °C'de farklı emdirme oranlarında üretilen aktif karbonların yüzey alanları incelendiğinde 1:1 emdirme oranında yüzey alanı 1234 m²/g iken, 2:1 emdirme oranında yüzey alanı 1487 m²/g olarak daha yüksek bir değer almıştır. Bu durum, daha yüksek emdirme oranının aktif karbonun yüzey alanını artırdığını gösterir. Benzer şekilde, 3:1 emdirme oranında yüzey alanı 1422 m²/g'dır ve 1:1

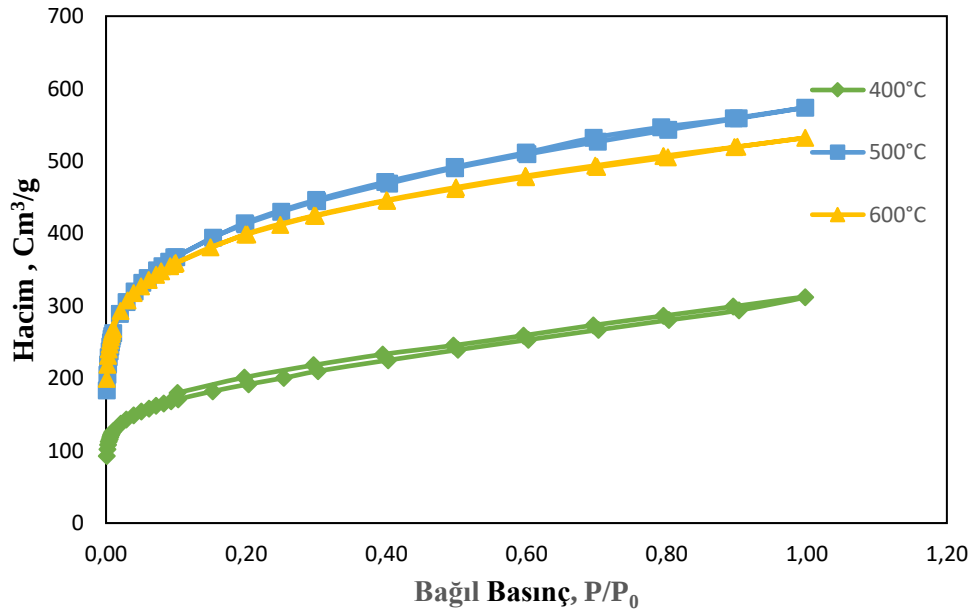
oranına kıyasla bir miktar azalmıştır. Gözenek çapı açısından bakıldığında, 1:1 emdirme oranında gözenek çapı 23,75 Å iken, 2:1 emdirme oranında 23,54 Å'tur. Gözenek çapı değerlerindeki bu küçük farklılık, emdirme oranının gözenek yapısı üzerindeki etkisini göstermektedir. Ancak, 3:1 emdirme oranında gözenek çapı belirgin bir şekilde artmaktadır ve 33,07 Å olarak ölçülmektedir. Bu, daha yüksek emdirme oranının aktif karbonun gözenek yapısını etkilediğini ve gözenek çapını artırdığını göstermektedir. Emdirme oranının yüzey alanı ve gözenek çapı üzerinde belirgin bir etkisi olduğu söylenebilir. Daha yüksek emdirme oranları genellikle daha büyük yüzey alanı ve genişlemiş gözenek yapısını gösterir. Bu sonuçlar, farklı sıcaklıklarda üretilen aktif karbonların yüzey özelliklerinin emdirme oranı ve sıcaklık parametreleri ile önemli ölçüde değiştiğini göstermektedir. Daha yüksek sıcaklıklar, yüzey alanını azaltabilirken gözenek çaplarını artırabilir. Bu nedenle, aktif karbonların üretimi ve uygulaması sırasında uygun emdirme oranı ve sıcaklık koşullarının belirlenmesi önemlidir.

7.2.2 Aktif karbonların N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

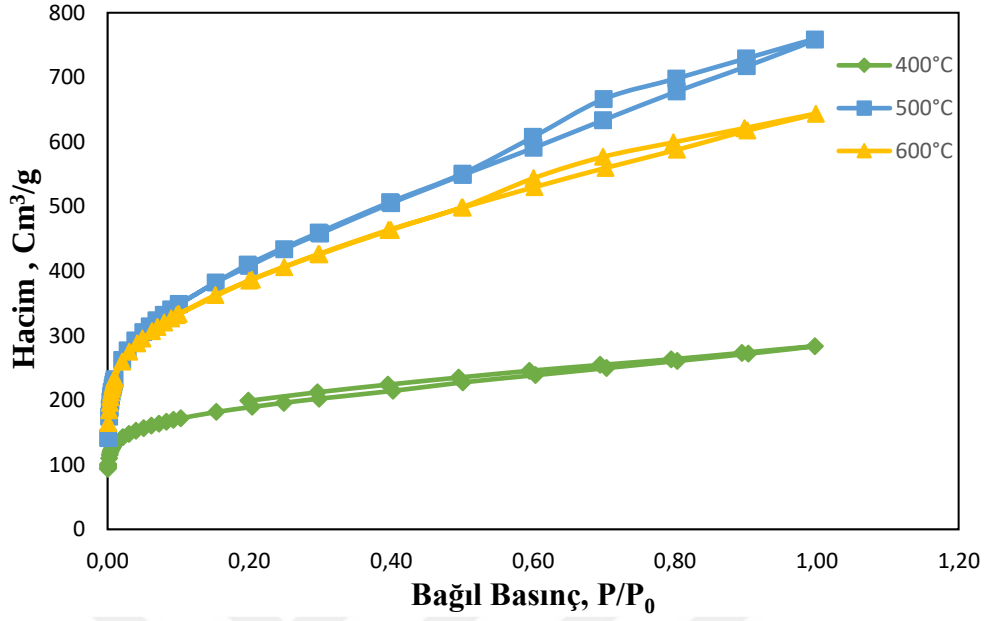
Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta uygulanan bağıl basınç ile adsorplanan veya desorplanan gaz miktarı arasındaki ilişkiyi gösteren grafiklerdir. Uluslararası Saf ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) tarafından sınıflandırılan bu izotermi altı farklı kategoriye ayrılmaktadır. Şekil 7.4-6'da farklı ZnCl₂ emdirme oranları (1:1, 2:1 ve 3:1) ve farklı karbonizasyon sıcaklıkları (400, 500 ve 600 °C) kullanılarak üretilen aktif karbonlara ait N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm grafikleri sunulmaktadır.



Şekil 7. 4. 1:1 emdirme oranında üretilen aktif karbonlara ait adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm grafikleri.



Şekil 7. 5. 2:1 emdirme oranında üretilen aktif karbonlara ait adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm grafikleri.

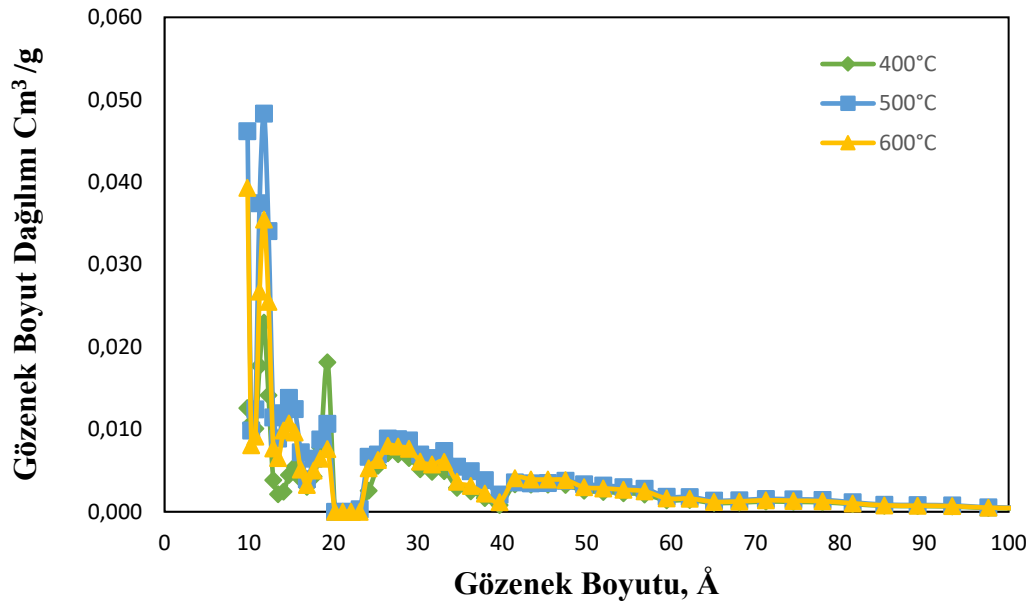


Şekil 7. 6. 3:1 emdirme oranında üretilen aktif karbonlara ait adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm grafikleri.

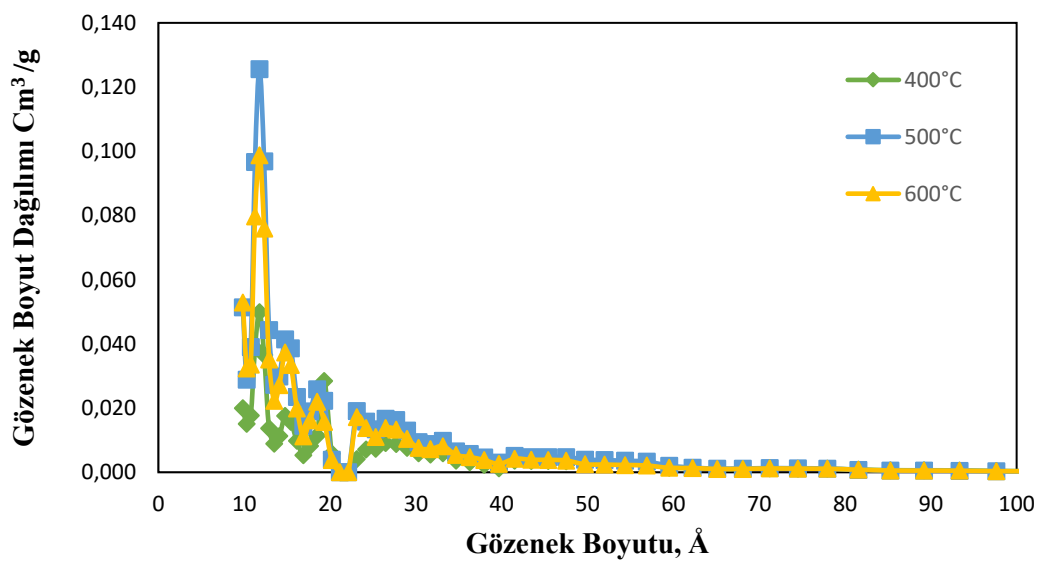
Görüldüğü üzere, Şekil 7.4-6'daki adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri IUPAC sınıflandırmasına göre Tip I ve Tip IV izotermine uyumludur. Tip I izotermeleri, düşük basınçlarda hızlı bir şekilde yükselen ve doygunluğa yaklaştığında daha yavaş bir şekilde artan yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olan malzemeleri ifade eder. Tip IV izotermeleri aktif karbonların yüzey özellikleri hakkında önemli bilgiler sunabilir. Tip IV izotermeleri düşük basınçlarda hızlı bir şekilde yükselir, daha sonra bir plato bölgesine geçer ve doygunluk noktasına yaklaştıkça daha yavaş bir şekilde artar. Bu izoterm şekli, malzemenin mezo gözeneklere sahip olduğunu gösterir. Ayrıca, Tip IV izotermeleri genellikle histeresis gösterir. Histeresis, adsorpsiyon ve desorpsiyon aşamaları arasındaki farkı ifade eder. Tip IV izotermelerinde, adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrileri birbirinden farklı yol izler ve desorpsiyon eğrisi emme eğrisinin altında kalmaktadır. Bu tip histeresis genellikle mezo gözeneklere ve daha karmaşık gözenek yapılarına işaret edebilir.

7.2.3 Aktif karbonların gözenek boyut dağılımları

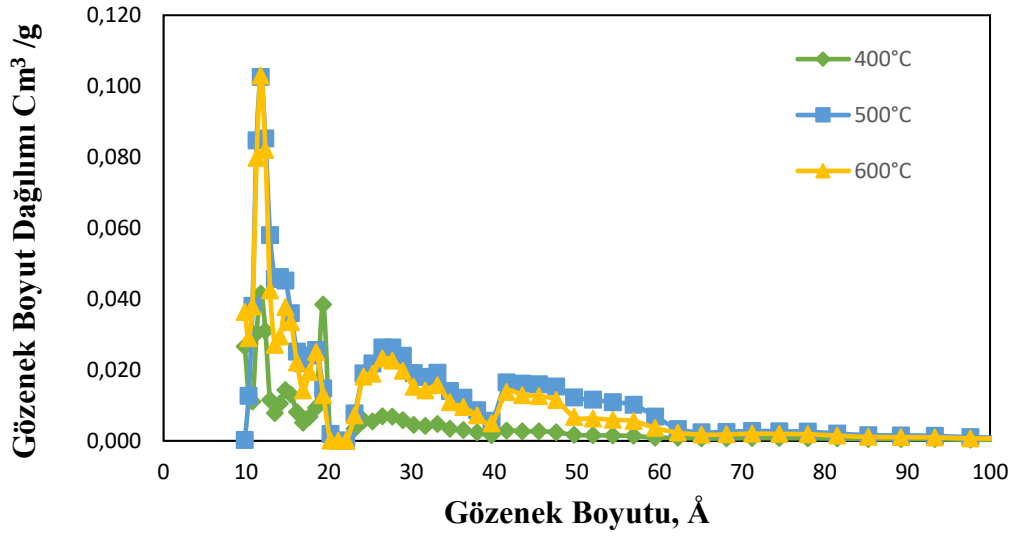
Çeşitli adsorbanların gözenek yapıları, farklı boy, genişlik ve çaplarda değişebilir. Şekil 7.7-9’ da, farklı ZnCl_2 emdirme oranları ve karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımları gösterilmektedir.



Şekil 7. 7. 1:1 emdirme oranında üretilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımları.



Şekil 7. 8. 2:1 emdirme oranında üretilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımları.



Şekil 7. 9. 3:1 emdirme oranında üretilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımları.

Aktif karbonların büyük çoğunluğunun 10-20 Å (1-2 nm) arasında mikro gözeneklere sahip olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, bazı örneklerde 20-60 Å arasında mezo gözenek pikleri de tespit edilmiştir. IUPAC'a göre, gözenekli yapıya sahip malzemeler mikro gözenek, mezo gözenek ve makro gözenek olarak sınıflandırılmaktadır ve bu çalışmada üretilen aktif karbonlar mikro ve mezo gözeneklere sahip olarak tanımlanabilir.

7.2.4 Aktif karbonun Boehm metodu ile belirlenen yüzey fonksiyonel grup miktarları

400, 500 ve 600 °C'de ve farklı emdirme oranlarında $ZnCl_2$ kullanılarak üretilen aktif karbonlar arasında en yüksek yüzey alanına 500°C'de 2:1 emdirme oranında üretilen aktif karbonda ulaşılmıştır. Bu nedenle bu koşullarda üretilen aktif karbonun Boehm metodu ile belirlenen yüzey fonksiyonel grup miktarları Çizelge 7.7'de verilmiştir.

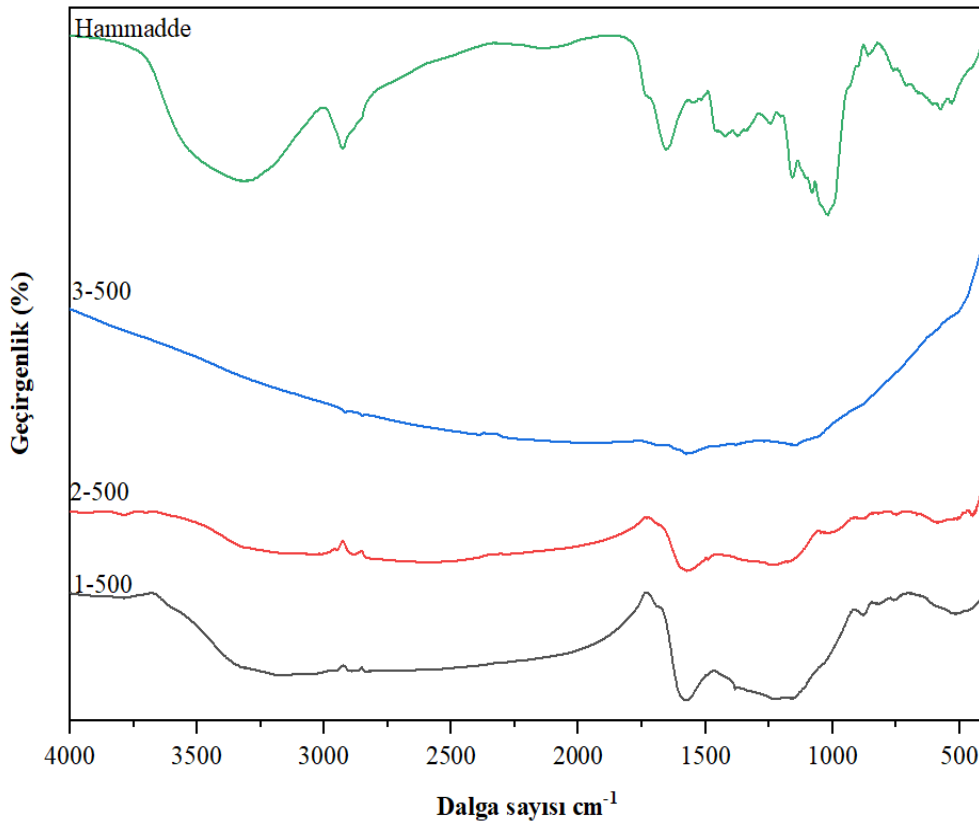
Çizelge 7. 7. 2:1 emdirme oranı ve 500 °C’de üretilen aktif karbonun Boehm metodu ile belirlenen yüzey fonksiyonel grup miktarları

Toplam asidik grup (mmol/g)	Toplam bazik grup (mmol/g)	Laktonik (mmol/g)	Fenolik (mmol/g)	Karboksilik (mmol/g)
0,88	0,54	0,1	0,44	0,3

Karbonlu materyallerin organik yapısal fonksiyonelliğinin belirlenmesi için en yaygın kullanılan yöntem Boehm titrasyonudur. Bu yöntem, NaOH, Na₂CO₃ ve NaHCO₃ bileşikleri kullanılarak çeşitli yüzey fonksiyonel gruplarını ayırmayı sağlar. Karboksilik gruplar, NaHCO₃ ile tepkimeye girerken laktonik gruplar Na₂CO₃ ve fenolik gruplar ise NaOH ile etkileşir ve tespit edilir. Bu yöntem özellikle adsorpsiyon çalışmalarında, yapı yüzeyindeki fonksiyonel grupların belirlenmesinde oldukça etkilidir (Arasan, 2015). Toplam asidik grup ve toplam bazik grup değerleri arasında birbirine yakın bir ilişki gözlenmiştir. Aktif karbonun toplam asitlik değeri 0,88 mmol/g ve toplam bazlık değeri 0,54 mmol/g olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar aktif karbonun yüzeyinde hem asidik hemde bazik fonksiyonel grupları içerdiğini göstermektedir.

7.2.5 Hammaddenin ve aktif karbonların FTIR analiz sonuçları

Hammadde ve farklı emdirme oranında 500 °C sıcaklıklarda üretilen aktif karbonların FTIR görüntüleri Şekil 7.10’da verilmiştir.

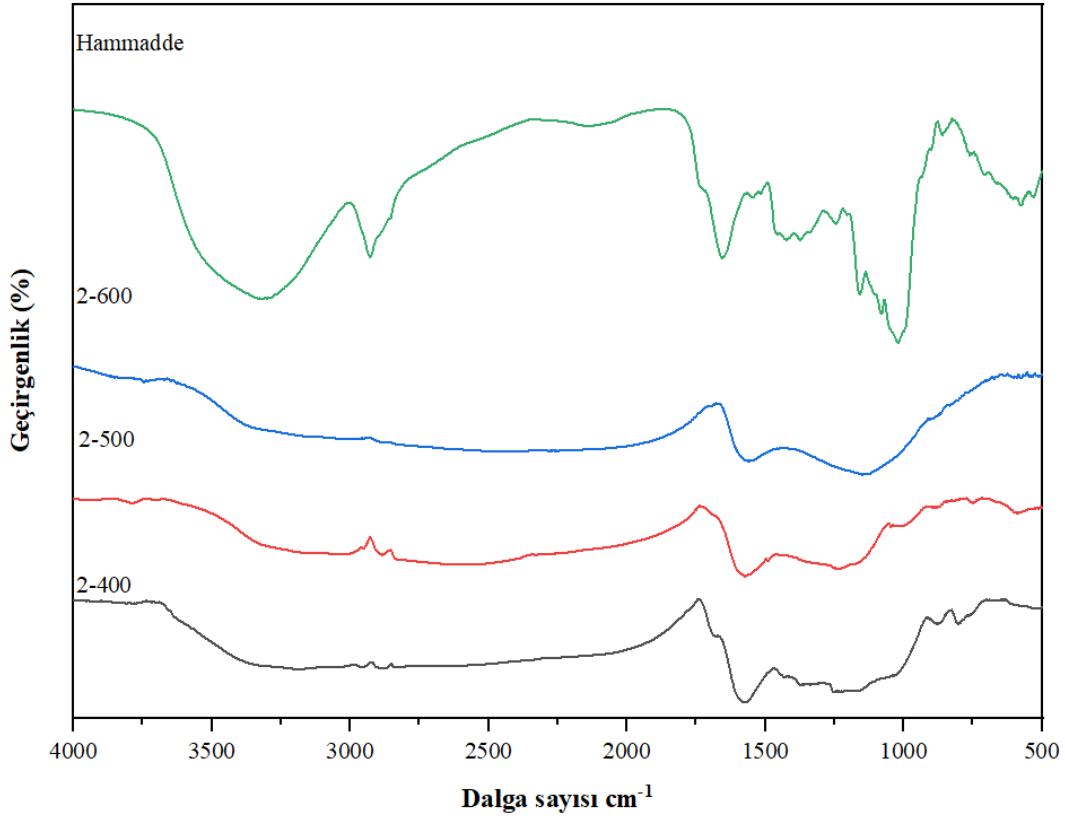


Şekil 7. 10. Hammadde ve 1:1, 2:1 ve 3:1 emdirme oranlarında 500 °C karbonizasyon sıcaklığında üretilen aktif karbonun FTIR görüntüsü

Buğday kepeğinden farklı emdirme oranlarında 500 °C’de üretilen aktif karbonlarda ortak olarak yaklaşık $3794,7\text{ cm}^{-1}$, 3784 cm^{-1} ’de görülen bantlar hidroksil gruplarının varlığını göstermektedir (Biniak, 1997; Lambert,1998). 1574 cm^{-1} ve $1573,99\text{ cm}^{-1}$ ’de görülen pikler aromatik bileşiklerin varlığını gösterir (Cagniant, 1998; Mawhinney, 2001). $1219,92\text{ cm}^{-1}$ ve $1241,7\text{ cm}^{-1}$ ’de görülen pikler C-O bağlarının varlığını gösterir (Fanning, 1993; Lambert, 1976). Her üç emdirme oranında da C-H bağlarına işaret eden pikler $1157,3\text{ cm}^{-1}$, $2946,7\text{ cm}^{-1}$ ve $2890,7\text{ cm}^{-1}$ ‘de gözlenmiştir (Fanning, 1993). Bunun yanı sıra, C-Cl bağlarının varlığını gösteren pikler $874,67\text{ cm}^{-1}$, $741,33\text{ cm}^{-1}$ ve Zn-Cl bağlarının varlığını işaret eden pik $586,67\text{ cm}^{-1}$ sadece 2:1 emdirme oranında belirgin olarak görülmektedir (Liu, 2016). 500 °C’de emdirme oranı arttıkça aktif karbonların FTIR spektrumlarındaki piklerin şiddeti azalmıştır. Bunun nedeni emdirme oranı arttıkça yüzeyden daha fazla fonksiyonel grupların uzaklaşmış olması olabilir.

Aktif karbonların FTIR spektrumları, hammaddenin spektrumundan farklılık gösterebilir. 1:1 oranındaki çinko klorür aktivasyonu ile üretilen aktif karbonun FTIR spektrumunda, hammaddenin pik noktaları ile benzerlikler görülmektedir. Ancak, üretilen aktif karbonda hammadden farklı olarak bazı pikler görülmez ve yeni pikler ortaya çıkabilir. Bu durumun nedeni buğday kepeğinin $ZnCl_2$ aktivasyonu ile aktif karbona dönüşümü sırasında meydana gelen yapısal ve kimyasal değişikliklerdir. Buğday kepeğinde $1373,3\text{ cm}^{-1}$ ve 1160 cm^{-1} 'deki pikler aktif karbonlarda görülmemektedir. $1373,3\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik, genellikle alkil gruplarına ait C-H bağlarını temsil ederken; 1160 cm^{-1} 'deki pik ise genellikle selüloz ve lignin gibi polisakkaritlerin C-O ve C-C bağlarına işaret eder. Aktif karbon üretimi sırasında bu organik maddeler artan sıcaklık ve emdirme oranıyla termal bozunmaya uğramıştır (Li, 2021). Buğday kepeğindeki 1248 cm^{-1} pik noktası üç aktif karbon örneğinde de vardır ancak yoğunlukları farklıdır. Bu pik, karboksilik asitlerin, esterlerin ve fenollerin C-O gerilme titreşimlerine atfedilir (Fanning, 1993; Lambert, 1976). Öte yandan, buğday kepeğindeki 1160 cm^{-1} pik noktası sadece 1:1 oranındaki aktif karbondaki biraz zayıf bir şekilde görülebilirken, diğer iki örnekte bulunmamaktadır. Bu pik, aril alkil eterlerin C-H bükülme titreşimlerine işaret eder (Fanning, 1993). Aktivasyon oranları arttıkça, pik yoğunluklarının azaldığı ve bazı pik noktalarının kaybolduğu görülür. Bu, artan aktivasyon oranının, bazı fonksiyonel grupların yok edilmesine veya azaltılmasına neden olabileceğini gösterir (Pellenz, 2023; Shafeeyan, 2010 ; Arslan; 2021).

Şekil 7.11'de 2:1 emdirme oranında farklı sıcaklıklarda üretilen aktif karbonların FTIR görüntüsü verilmiştir.



Şekil 7. 11. 2:1 emdirme oranında üretilen aktif karbonun FTIR görüntüsü

Buğday kepeğinden 2:1 emdirme oranında farklı karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların FTIR analiz sonuçları incelendiğinde benzer pik noktaları gözlemlenmektedir. $3186,04\text{ cm}^{-1}$, 3784 cm^{-1} ve $3749,3\text{ cm}^{-1}$ 'de bulunan pikler hidroksil gruplarının varlığını gösterir (Vasu, 2008). $1570,22\text{ cm}^{-1}$, $1573,99\text{ cm}^{-1}$ ve $1563,18\text{ cm}^{-1}$ 'de bulunan pikler aromatik yapıları gösterir (Cagniant, 1998; Mawhinney, 2001). $2954,7\text{ cm}^{-1}$, $2890,7\text{ cm}^{-1}$, $877,33\text{ cm}^{-1}$ ve $898,67\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pikler C-H bağlarının varlığını gösterir (Fanning, 1993). $1245,3\text{ cm}^{-1}$, $1154,7\text{ cm}^{-1}$ ve $1147,08\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pikler C-O bağlarının varlığını gösterir (Fanning, 1993; Lambert, 1976). 400°C 'de karbonize edilen aktif karbonda 1688 cm^{-1} 'de görülen pik C=O ester bağlarını gösterir (Biniak, 1997; Jia, 2022; Kazmierczak, 1991; Lambert, 1976). 2:1 oranında 400°C 'de üretilmiş aktif karbonun FTIR grafiğindeki piklerin, buğday kepeğinin FTIR grafiğindeki piklere göre daha düşük yoğunlukta olduğu gözlenmiştir. Bu, aktif karbonun yapısal değişikliklere uğramış olabileceğini gösterir. Özellikle, 1080 cm^{-1} 'deki pikin aktif karbonda belirgin bir şekilde azaldığı görülür. 2:1 emdirme oranı ve farklı sıcaklıklarda üretilen aktif karbonların FTIR

grafiğindeki piklerin sıcaklık arttıkça şiddetlerinde az da olsa azalma olsa da piklerin benzer olduğu söylenebilir (Pellenz, 2023; Shafeeyan, 2010 ; Arslan; 2021).

7.2.6 Aktif karbonların EDS analiz sonuçları

1:1, 2:1 ve 3:1 emdirme oranlarında $ZnCl_2$ kullanılarak 500 °C’de kimyasal aktivasyon ile üretilen aktif karbonların EDS analiz sonuçları Çizelge 7.8’de verilmiştir.

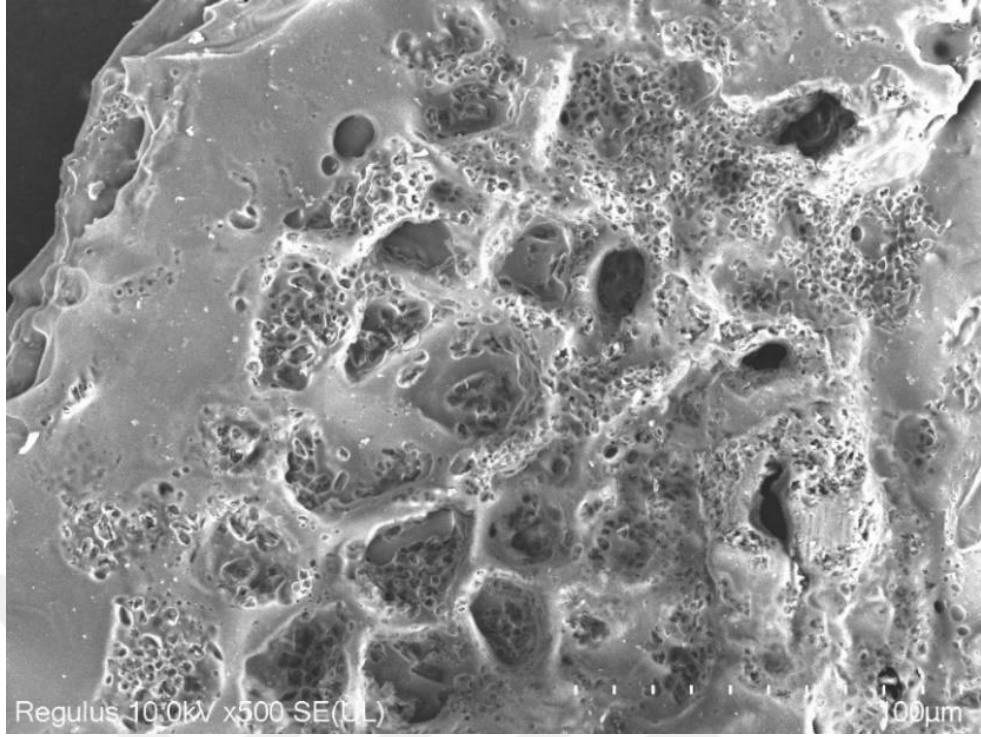
Çizelge 7. 8. Farklı emdirme oranlarında üretilen aktif karbonların EDS analiz sonuçları

Emdirme Oranı	%C	%N	%O
1:1	86,43	5,76	6,93
2:1	88,41	4,17	6,89
3:1	73,21	0,67	26,12

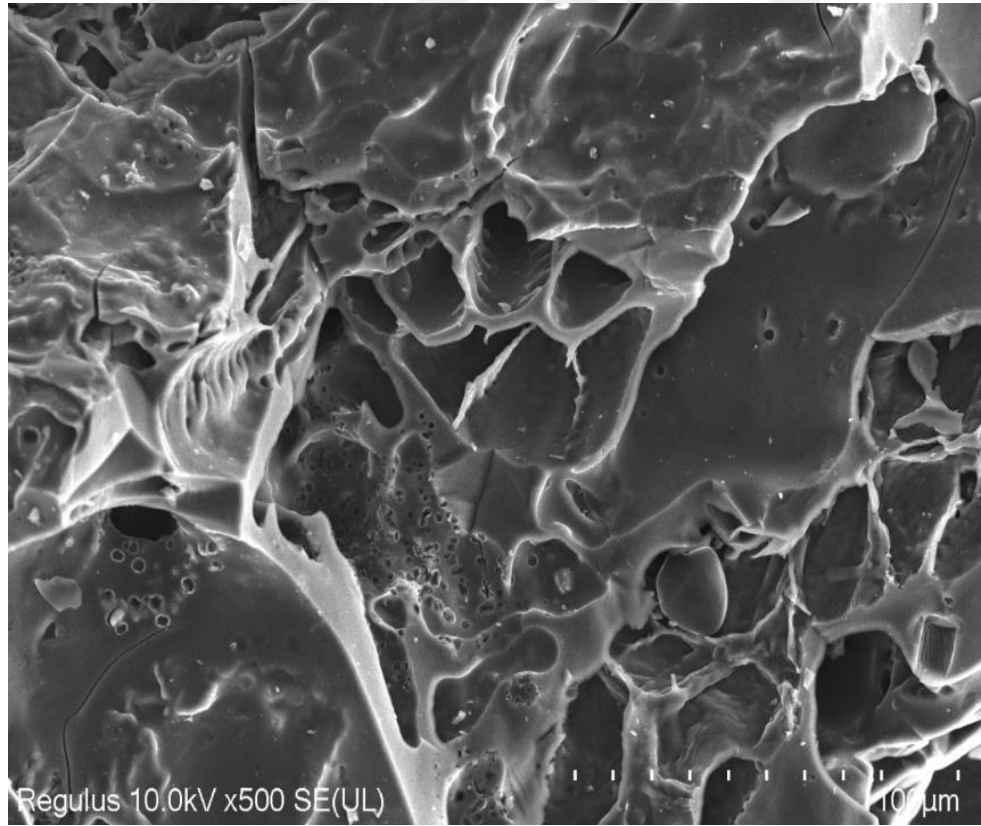
Sonuçlara bakıldığında, emdirme oranının 1:1’den 2:1’e artmasıyla birlikte üretilen aktif karbonun %C değerinin %86,43’ten %88,41’e arttığı görülmektedir. Bununla birlikte, 3:1 emdirme oranında %C değeri %73,21’e azalma gözlenmiştir. Bu, yüksek oranda $ZnCl_2$ ’nin daha az karbon verimi sağladığını göstermektedir. Hammaddenin %C değeri 52,61’dir. Üretilen tüm aktif karbonların %C değeri hammaddeden daha fazladır.

7.2.7 Aktif karbonların SEM (Scanning Electron Microscope) görüntüleri

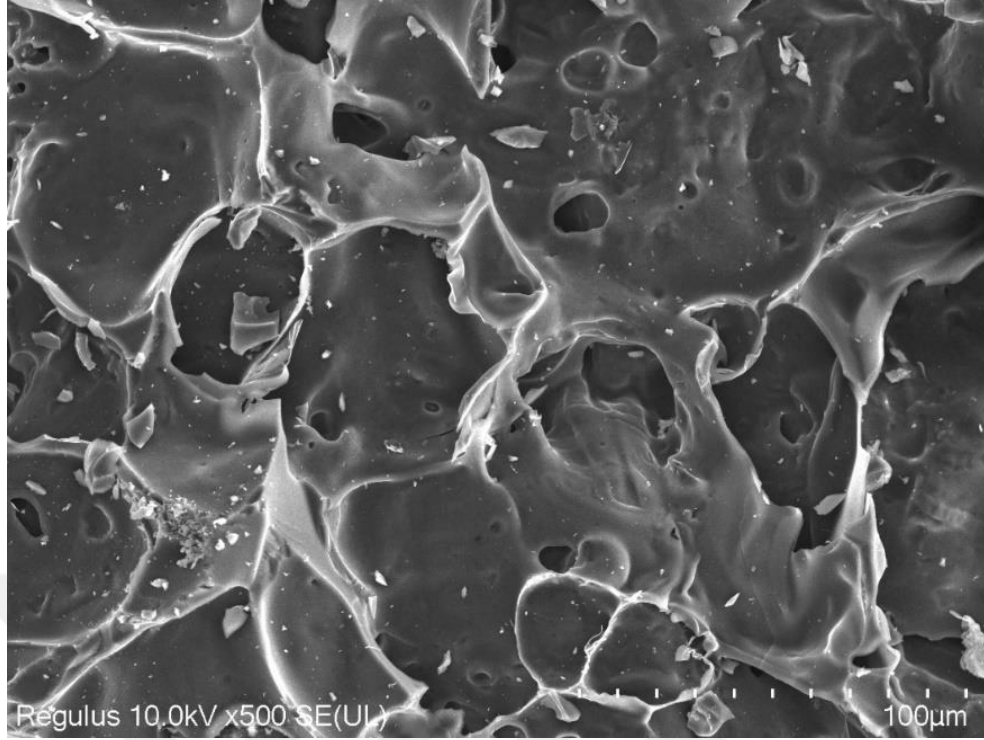
2:1 emdirme oranlarında $ZnCl_2$ kullanılarak 400, 500 ve 600 °C karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların SEM görüntüleri Şekil 7.12-14’te verilmiştir.



Şekil 7. 12. 2:1 emdirme oranında 400 °C’de üretilen aktif karbonun SEM görüntüsü.



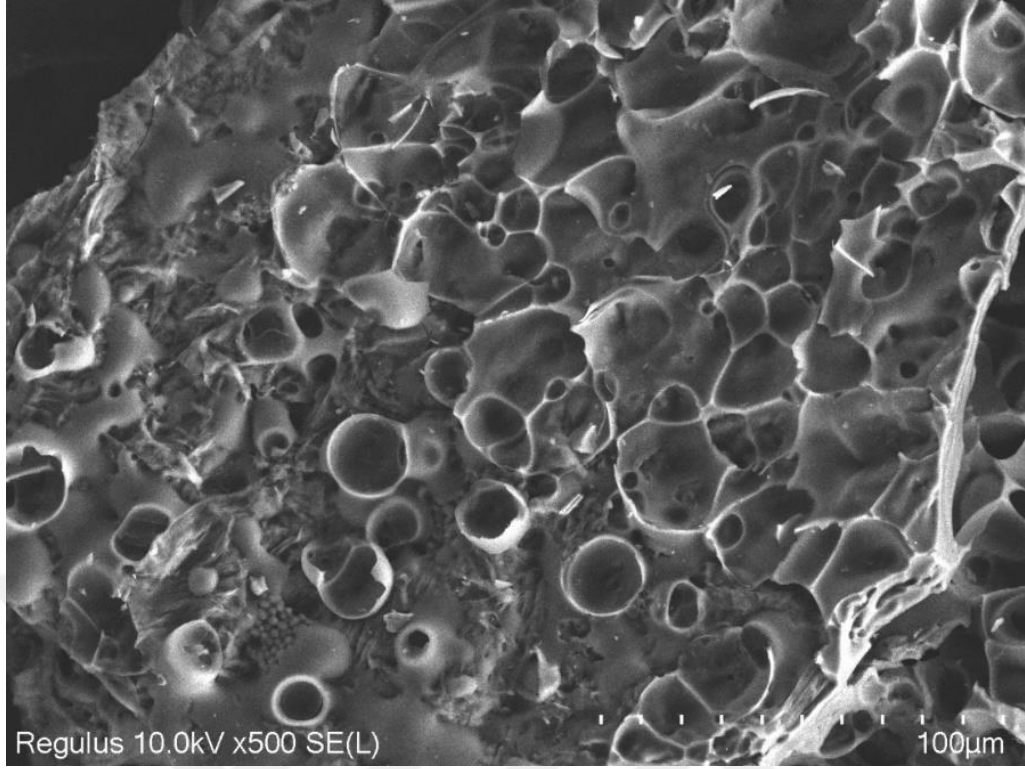
Şekil 7. 13. 2:1 emdirme oranında 500 °C’de üretilen aktif karbonun SEM görüntüsü.



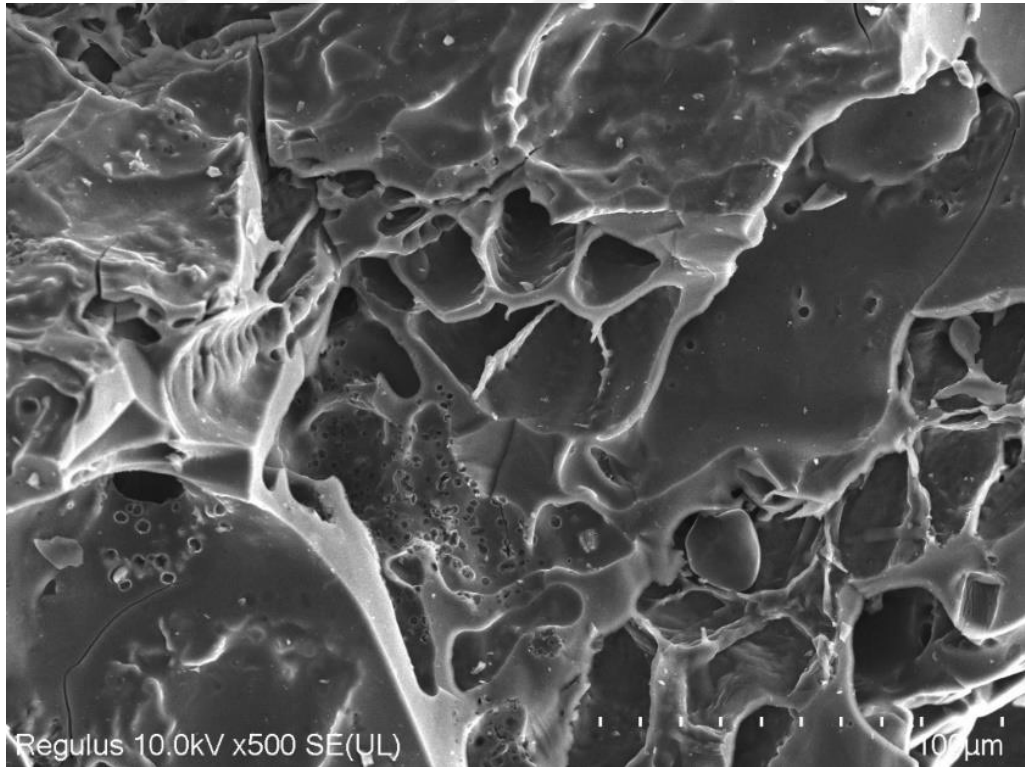
Şekil 7. 14. 2:1 emdirme oranında 600 °C’de üretilen aktif karbonun SEM görüntüsü.

SEM görüntüleri incelendiğinde, 400°C’de üretilen aktif karbonda gözeneklerinin oluşmaya başladığı, 500°C’de üretilen aktif karbonun daha belirgin ve büyük gözeneklere sahip olduğu ve 600°C’de üretilen aktif karbonun gözeneklerinin parçalanmış olabileceği görülmektedir. Bu sonuçlar, karbonizasyon sıcaklığı koşullarının aktif karbonun gözenek yapısı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda üretilen aktif karbonlar, daha büyük ve daha belirgin gözeneklere sahip olma eğilimindedir. Ancak, sıcaklık çok yüksek olduğunda gözeneklerin yapısı bozulabilir ve aktif karbonun gözenekliliğini ve yüzey alanını olumsuz yönde etkilenebilir.

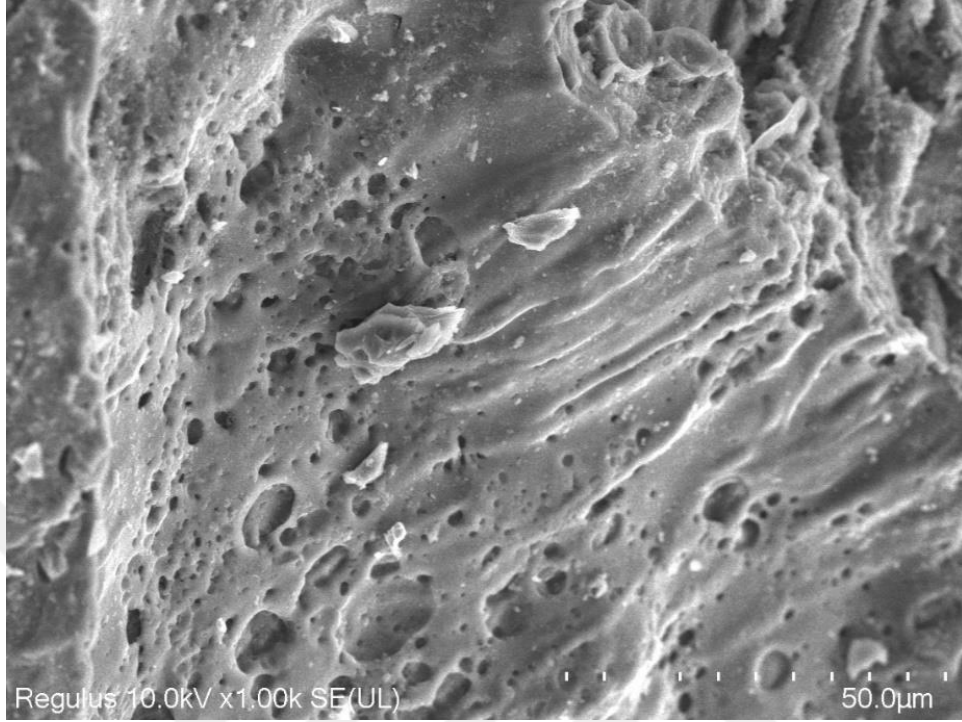
Şekil 7.15-17’de 500 °C’de 1:1, 2:1 ve 3:1 emdirme oranlarında üretilen aktif karbonların SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 7. 15. 1:1 emdirme oranında 500 °C’de üretilen aktif karbonun SEM görüntüsü.



Şekil 7. 16. 2:1 emdirme oranında 500 °C’de üretilen aktif karbonun SEM görüntüsü.



Şekil 7. 17. 3:1 emdirme oranında 500 °C’de üretilen aktif karbonun SEM görüntüsü.

Şekil 7.15-17’de gösterilen SEM görüntüleri, aktif karbon üretiminde kullanılan emdirme oranının gözenek yapısı üzerindeki etkisini göstermektedir. 1:1 emdirme oranıyla üretilen aktif karbonun gözenekleri çok sık ve küçük iken, 2:1 emdirme oranıyla üretilen aktif karbonun gözenekleri daha geniş ve az yoğun bir yapıya sahiptir. Ancak, 3:1 emdirme oranıyla üretilen aktif karbonun gözenekleri yer yer kaybolmuştur, çünkü çok yüksek emdirme oranı gözenekleri kapatmıştır.

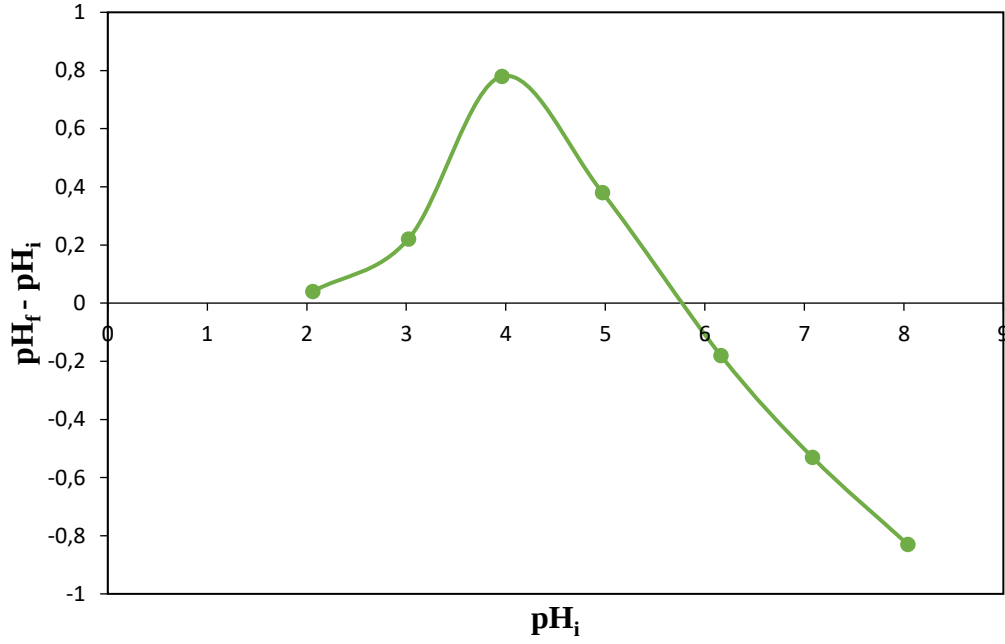
7.3. Adsorpsiyon

Kütlece 2:1 emdirme oranında 500 °C’de $ZnCl_2$ aktivasyonu ile üretilen aktif karbon sulu çözeltilerden Deep red adsorpsiyonu çalışmalarında kullanılmıştır.

7.3.1 Sıfır yük noktası (Ph_{ZPC})

Aktif karbon, çeşitli yüzey fonksiyonel gruplarının varlığına bağlı olarak hem pozitif hem de negatif yükler taşıyabilen amfoterik bir katıdır. Sıfır yük noktası (Ph_{ZPC}) ise

adsorbanın iç ve dış yüzeylerindeki net yüklerin sıfır olduğu pH değerini ifade eder. $pH > p_{H_{ZPC}}$ olduğunda, aktif karbon yüzeyi negatif yüklü olur ve katyonları adsorbe etmek için uygundur; $pH < p_{H_{ZPC}}$ olduğunda ise yüzey pozitif yüklü olur ve anyonları adsorbe etmek için uygundur (Zhang, 2019; Şamdan, 2019). Şekil 7.18’de $p_{H_{ZPC}}$ grafiği verilmiştir.

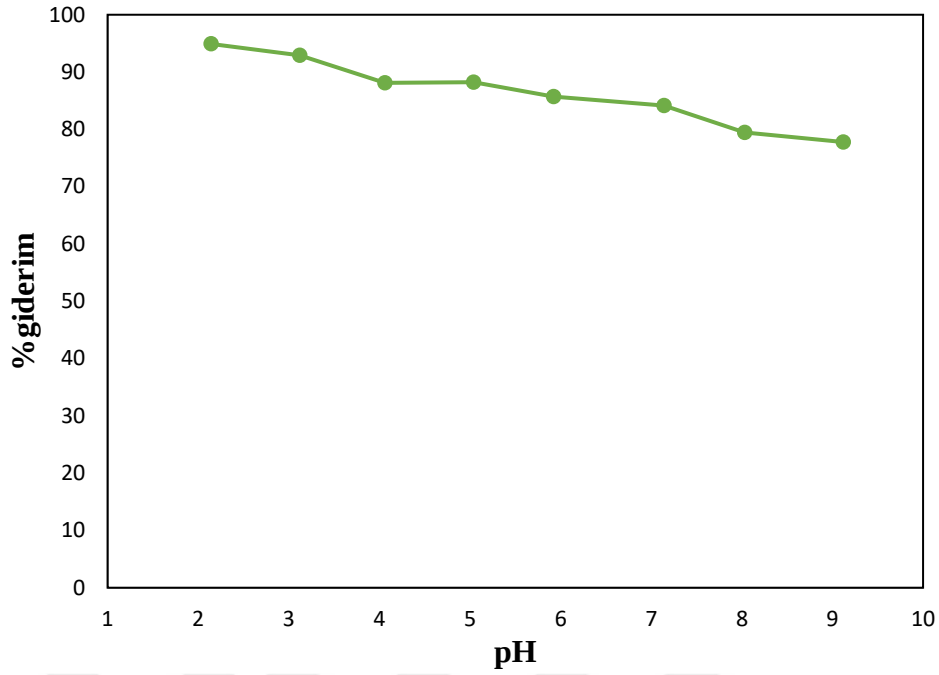


Şekil 7. 18. pH_{ZPC} grafiği.

Şekil 7.14 incelendiğinde pH_{ZPC} noktasının değerinin 5,9 olduğu görülmektedir. Deep red sulu çözeltisinin pH'ı yaklaşık 4,06'dır. Bu durumda çözelti pH değeri pH_{ZPC} noktasından küçüktür. Yani, çözeltinin pH değeri, adsorban yüzeyinin pozitif yüklü olduğu ve anyonları adsorbe etme eğiliminde olduğu bir noktada bulunmaktadır.

7.3.2 Çözelti pH'nın etkisi

Çoğu adsorpsiyon çalışmasında pH'nın adsorpsiyon süreci üzerinde önemli bir etkisi olduğu bulunmuştur (Alomar, 2023). Şekil 7.19'da çözelti pH'nın etkisini gösteren grafik verilmiştir.

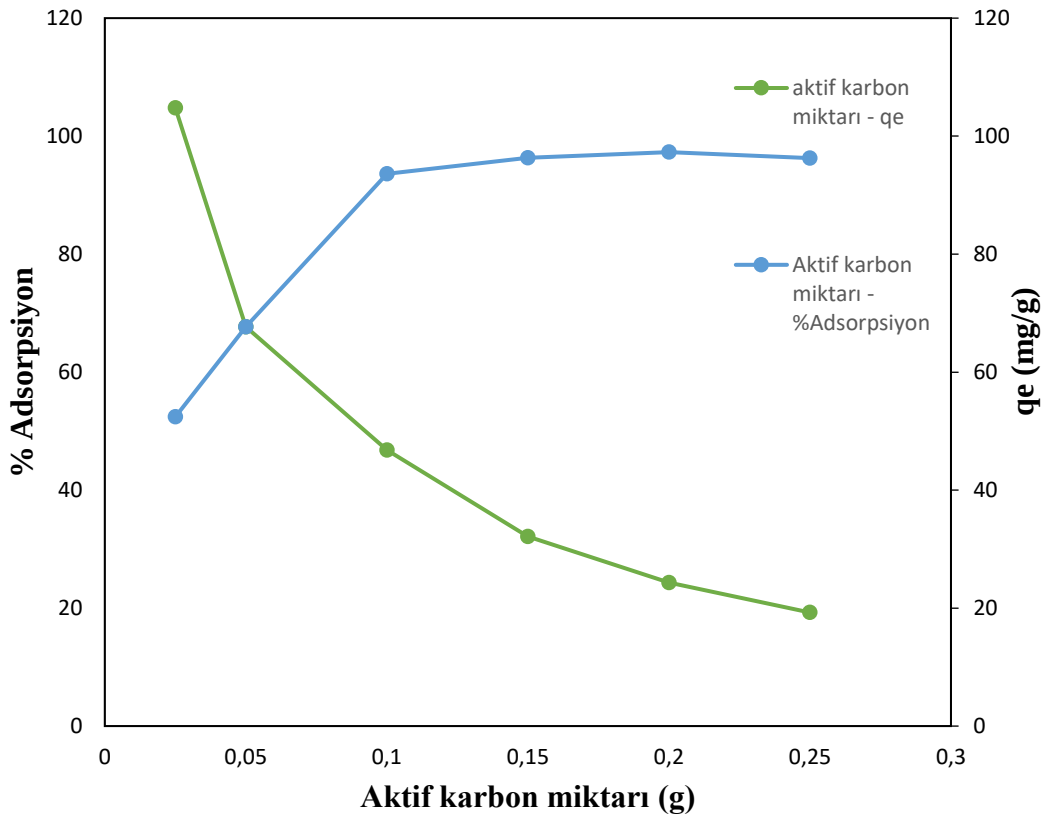


Şekil 7. 19. Çözelti pH'nın etkisi

Çalışma sonucunda en yüksek boyar madde giderimine %94 oranla pH=2,14'te ulaşılmıştır. pH değeri 9'a doğru yükseldikçe giderimin azaldığı görülmektedir. Bu da bize artan pH değerlerinde adsorpsiyon kapasitesinin azaldığını göstermektedir. pH 4-6 arasında giderimin çok fazla değişmediği gözlenmektedir. Deep red boyar maddesi reaktif bir boyar maddedir. Boyar maddeler genellikle katyonik veya anyonik değildir. Deep red boyar maddesinin reaktif ucu negatif yüklüdür (Derici, 2021). Çözeltinin pH değeri, adsorban yüzeyinin pozitif yüklü olduğu ve anyonları adsorbe etme eğiliminde olduğu bir noktada bulunmaktadır. Bu çalışmada düşük pH değerinde Deep red gideriminin yüksek çıkmasının nedeni olarak, adsorban yüzeyindeki hidrojen iyonlarının çözelti içerisindeki anyonik boya molekülleri ile yer değiştirmesi olarak açıklanabilir. Bu nedenle bundan sonraki çalışmalarda pH değeri yaklaşık 2,17'ye ayarlanarak devam edilmiştir. Derici, (2021), yaptığı çalışmada barbunya kabukları ile ürettiği aktif karbonun Deep red boyar maddesinin adsorpsiyonu üzerinde çalışmalar yapmış ve en yüksek giderime pH 2 değerinde ulaşmıştır.

7.3.3 Adsorban madde miktarının etkisi

Adsorban dozu adsorpsiyon sürecini etkiler, ancak bu adsorbanın türüne göre değişebilir. Artan adsorban miktarı, daha fazla adsorpsiyon merkezi sağlayarak yüzeye daha fazla boya adsorbe edilmesine olanak tanıdığı için adsorpsiyonun artmasına neden olur (Alomar, 2023). Şekil 7.20’de buğday kepeğinden üretilen aktif karbonun Deep red adsorpsiyonunda değişen adsorban miktarına karşı dengede birim adsorban başına adsorplanan Deep red miktarı ve dengede % adsorpsiyon miktarı verilmiştir.



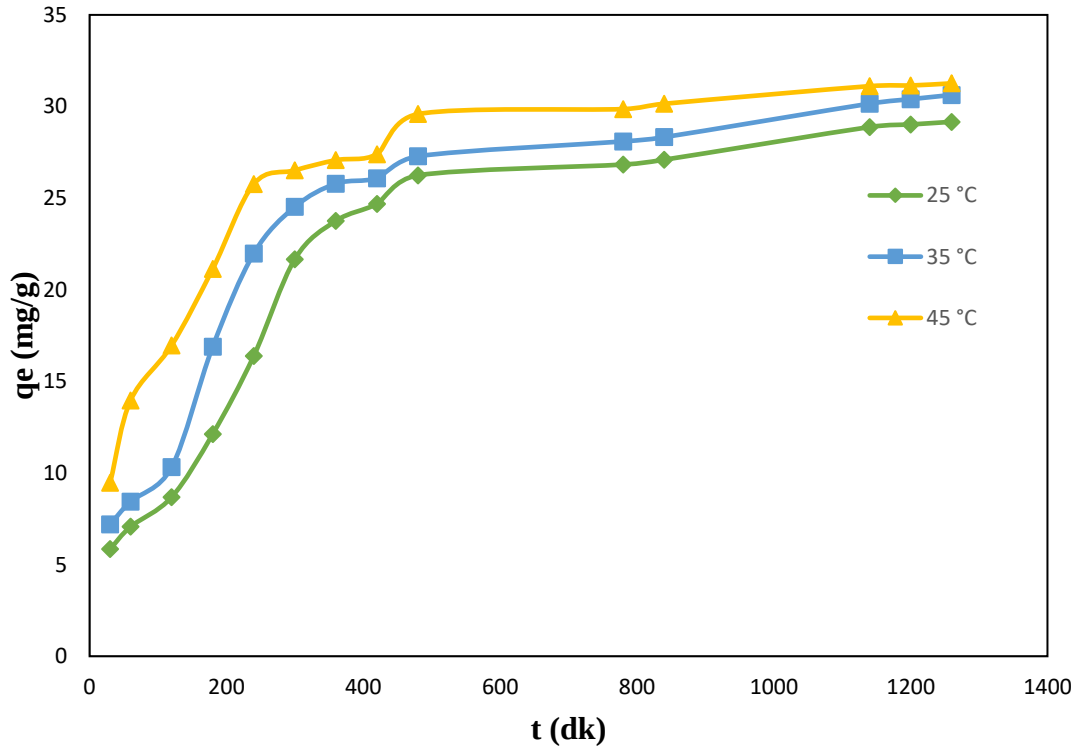
Şekil 7. 20. Değişen adsorban miktarına karşı dengede birim adsorban başına adsorplanan Deep red miktarı ve dengede % adsorpsiyon miktarı

Şekil 7.20 incelendiğinde Deep red adsorpsiyonunda 0,15 g aktif karbon ilavesinde giderim %97’e ulaşmıştır. 0,2 ve 0,25 g ilave edildiğinde giderim miktarında değişim çok az olmuştur. Bu durum ise aktif karbon miktarının artışıyla birlikte aktif bölgelerin artması ile açıklanabilir. Ayrıca birim adsorban başına dengede adsorplanan Deep red miktarının aktif

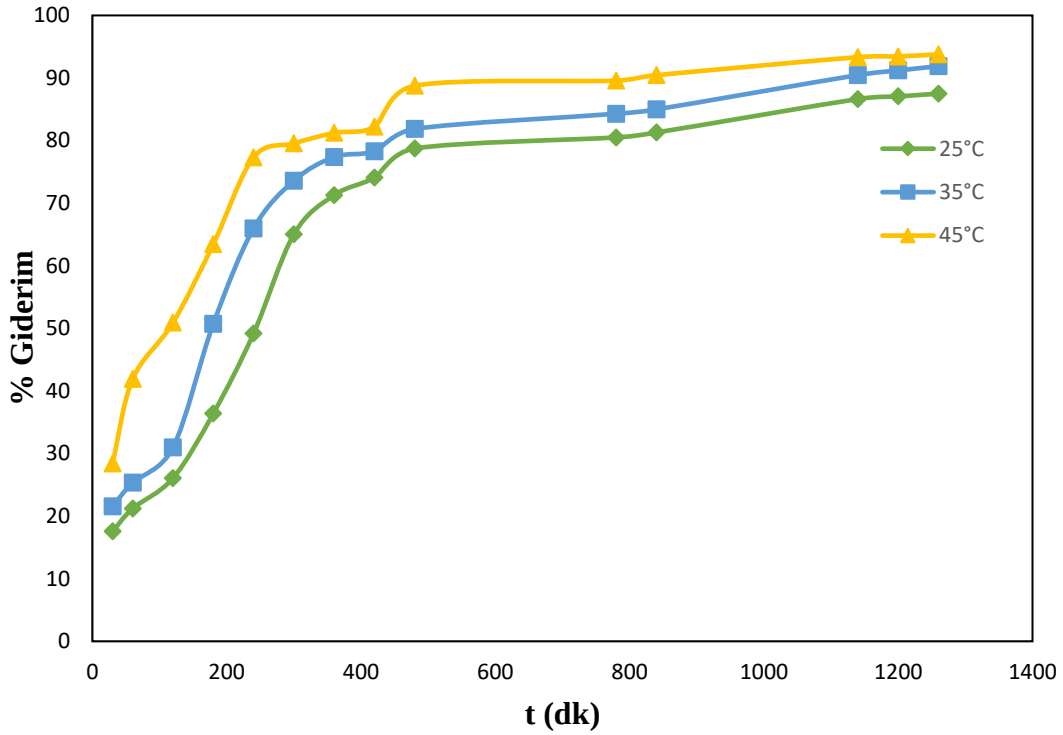
karbon miktarına bağılı olarak azaldığı görülmektedir. Bu durum, adsorban miktarının artmasıyla bir gram adsorban üzerine tutulan adsorban miktarının azalması ile açıklanabilir.

7.4 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon denge süresinin belirlenmesi önemlidir. Bu amaçla Şekil 7.21’de buğday kepeğinden üretilen aktif karbona ait zamanla birim adsorban başına adsorplanan Deep red miktarının değişimi ve Şekil 7.22’de temas süresine karşı % giderim miktarlarını gösteren grafik verilmiştir.



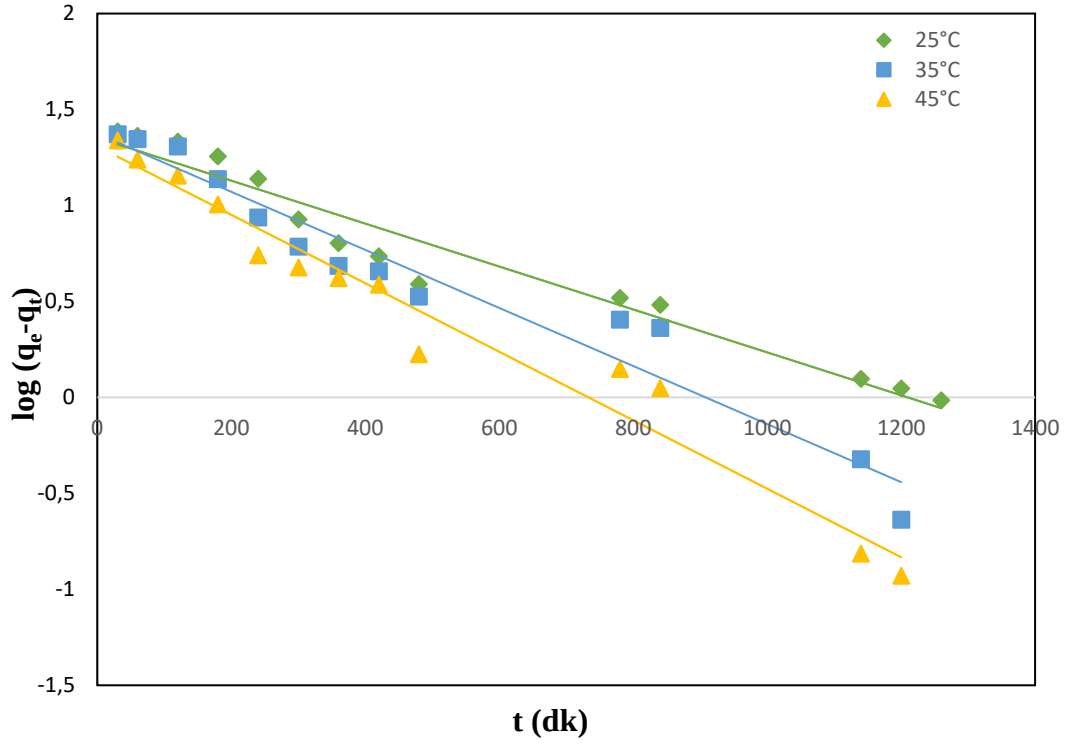
Şekil 7. 21. Deep red adsorpsiyonunda temas süresine karşı q_e (mg/g) değerleri.



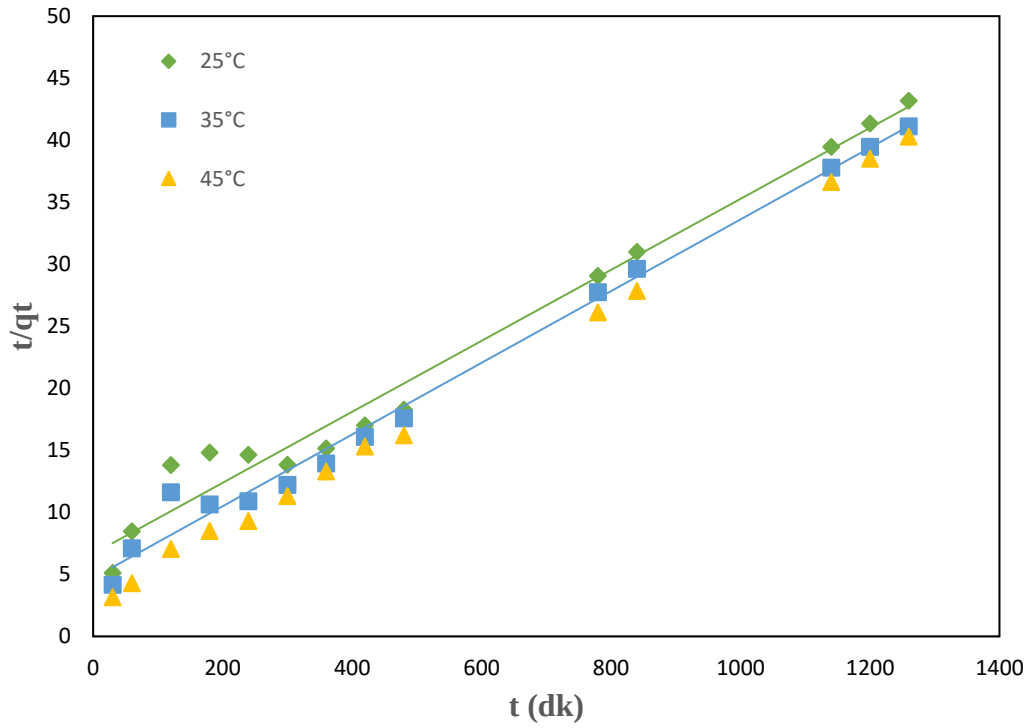
Şekil 7. 22. Deep red adsorpsiyonunda temas süresine karşı %giderim değerleri

Şekil 7.21'ye göre Deep red adsorpsiyonunun sıcaklıkla arttığı ve yaklaşık 19-21 saatte dengeye ulaştığı görülmektedir. Bu süre sonunda Deep red gideriminin %93 olduğu görülmektedir.

Kinetik modeller kullanarak adsorpsiyon mekanizmasını incelemek için Sözde I. Mertebe, Sözde II. Mertebe ve Partikül İçi Difüzyon kinetik modelleri uygulanmıştır. Şekil 7.23'de Deep red adsorpsiyonuna ait sözde I. Mertebe kinetik modeli ve Şekil 7.24'de Deep red adsorpsiyonuna ait sözde II. Mertebe kinetik modeli verilmiştir. Çizelge 7.9-10'da sırasıyla Deep red adsorpsiyonuna ait Sözde I. Mertebe ve Sözde II. Mertebe kinetik model parametreleri verilmiştir.



Şekil 7. 23. Deep red adsorpsiyonuna ait Sözde I. Mertebe kinetik modeli.



Şekil 7. 24. Deep red adsorpsiyonuna ait Sözde II. Mertebe kinetik modeli.

Çizelge 7. 9. Deep red adsorpsiyonuna ait Sözde I. Mertebe kinetik model parametreleri.

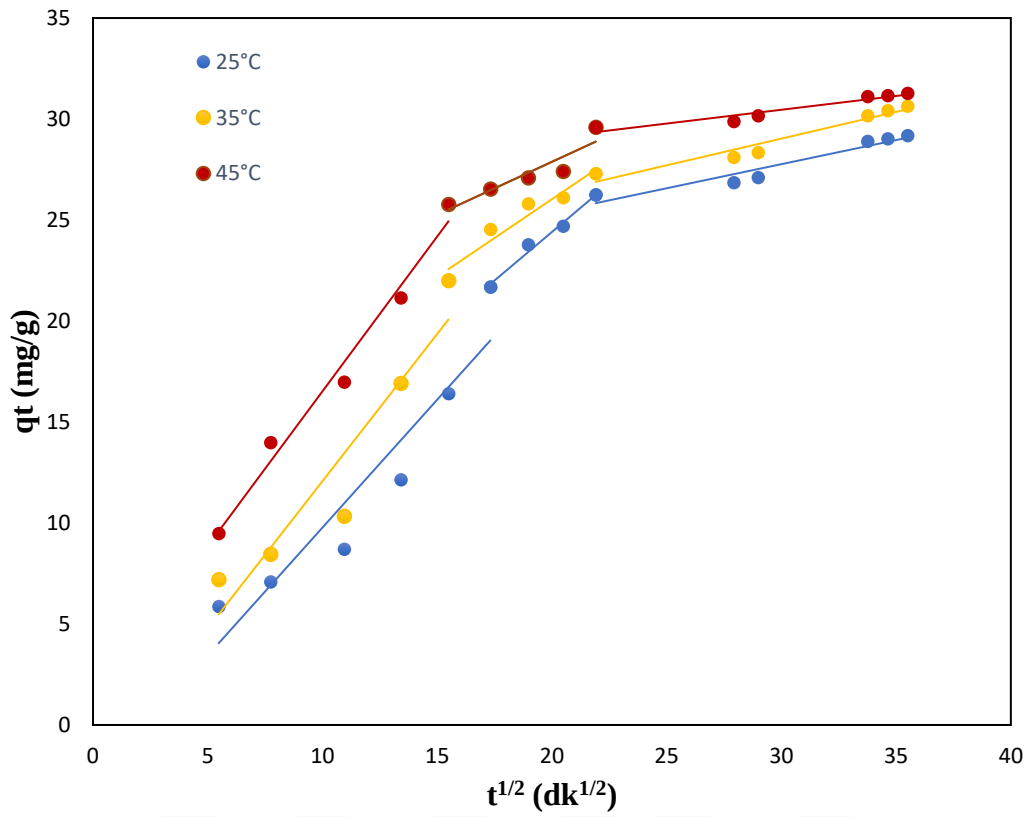
Sözde I. Mertebe Kinetik Model	25 °C	35 °C	45 °C
q_e(mg/g)	22,53	23,64	20,33
k₁ (dk)	2,53.10 ⁻³	3,45.10 ⁻³	4,14.10 ⁻³
R²	0,9538	0,9478	0,9641

Çizelge 7. 10. Deep red adsorpsiyonuna ait Sözde II. Mertebe kinetik model parametreleri.

Sözde II. Mertebe Kinetik Model	25 °C	35 °C	45 °C
q_e (mg/g)	34,96	34,60	33,44
k₂ (g/mg dk)	1,22.10 ⁻⁴	1,77.10 ⁻⁴	3,43.10 ⁻⁴
R²	0,9791	0,9902	0,999

Çizelge 7.9 ve 7.10’da görüldüğü gibi Deep red boya çözeltisinin aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda Sözde II. mertebeye ait korelasyon katsayısı her üç sıcaklık içinde Sözde I. mertebeye ait korelasyon katsayısından yüksektir. Sözde II. Mertebeyle ait hız sabitleri reaksiyonun yavaş gerçekleştiğini göstermektedir. Deneysel q_e değeri 30,12’dir. Hesaplanan q_e değerleri deneysel q_e değerine Sözde II. Mertebede daha yakındır. Bundan dolayı adsorpsiyon çalışmasını sözde II. Mertebe kinetik modele daha uygun olduğu söylenebilir (Okumuş, 2019). Genellikle k₂> k₁ olduğunda adsorpsiyon süreci kimyasal olarak karakterize edilebilir; k₁>k₂ ise süreç fiziksel olarak karakterize edilir (Pormazar, 2020). Sonuçlara göre bu çalışmadaki adsorpsiyon süreci fizikseldir.

Şekil 7.25’te ve Çizelge 7.11’de Deep red adsorpsiyonuna ait partikül içi difüzyon modeli ve partikül içi difüzyon modeli sabitleri verilmiştir.



Şekil 7. 25. Deep red adsorpsiyonuna ait partikül içi difüzyon modeli.

Çizelge 7. 11. Deep red adsorpsiyonuna ait parçacık içi difüzyon sabitleri.

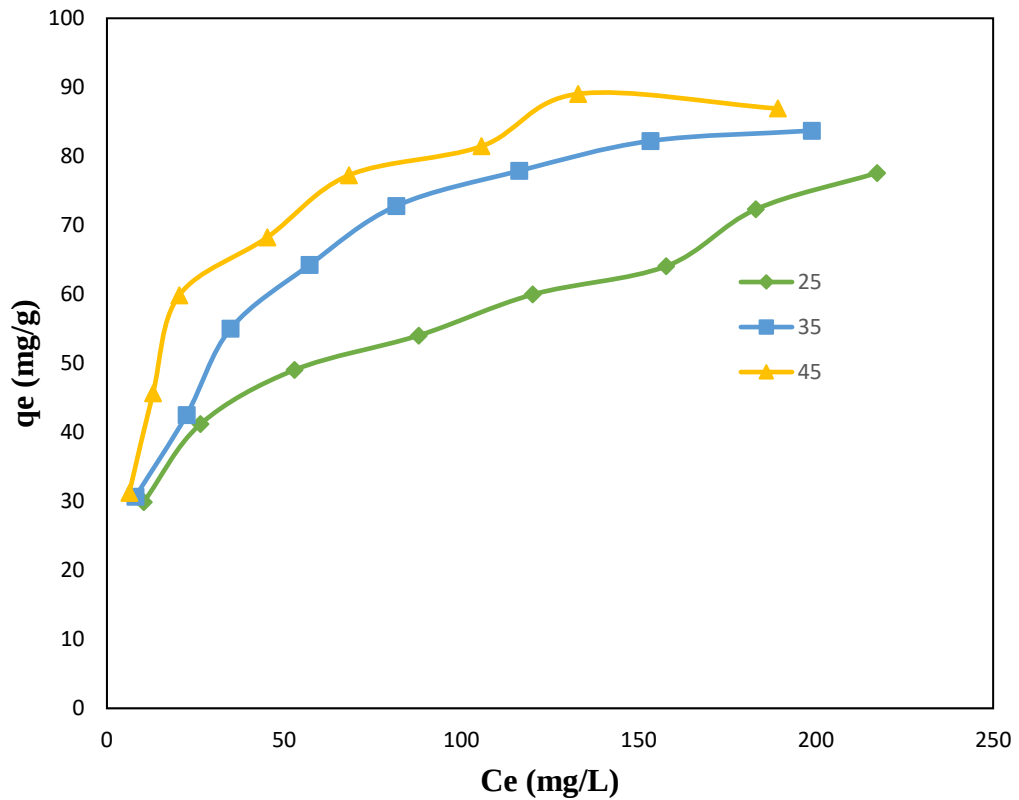
Parçacık İçi Difüzyon Modeli	25 °C	35 °C	45 °C
$k_{id} (mg/g dk)$	0,9598	0,7684	0,5244
C	5,2106	10,662	17,393
R^2	0,9839	0,9325	0,857

Partikül içi difüzyon modelinin üç fazda gerçekleştiği görülmektedir. Bu da bize adsorpsiyon işleminin aşama aşama gerçekleştiğini gösterir. Grafikte çoklu doğrusallık gözleniyorsa, adsorpsiyon süreci birden fazla adımdan etkilenir. Bu durumda, adsorpsiyon süreci, film difüzyonu, partikül içi difüzyon ve adsorpsiyon adımlarını içerir. İlk aşama,

adsorbatın sıvıdan adsorbentin dış yüzeyine difüzyonunu temsil eder. İkinci aşama, partikül içi difüzyonun hız sınırlayıcı olduğu kademeli adsorpsiyon adımını tanımlar. Üçüncü aşama ise adsorpsiyonun son denge adımını ifade eder (Temel, 2016). Çizelge 7.11'e göre sıcaklığın parçacık içi difüzyon hızını etkilediğini görülmektedir. Sıcaklık arttıkça k_{id} değerleri azalmaktadır. Bu durum, sıcaklığın artmasıyla birlikte difüzyon hızının azaldığını gösterir. Tabaka kalınlığı (C) değerinin sıcaklıkla artması adsorbatın adsorbent yüzeyine ulaşması için geçmesi gereken tabaka kalınlığının arttığını gösterir. Daha yüksek C değerleri, daha kalın bir tabaka veya daha yavaş bir adsorpsiyon sürecini ifade edebilir.

7.4.1 Başlangıç derişimi ve sıcaklığın Deep red adsorpsiyonu üzerine etkisi

Adsorpsiyona sıcaklığın etkisini inceleyebilmek için 24 saat 25, 35, ve 45 °C sıcaklık değerlerinde çalışılmıştır. Sonuçlar Şekil 7.26'da verilmiştir.

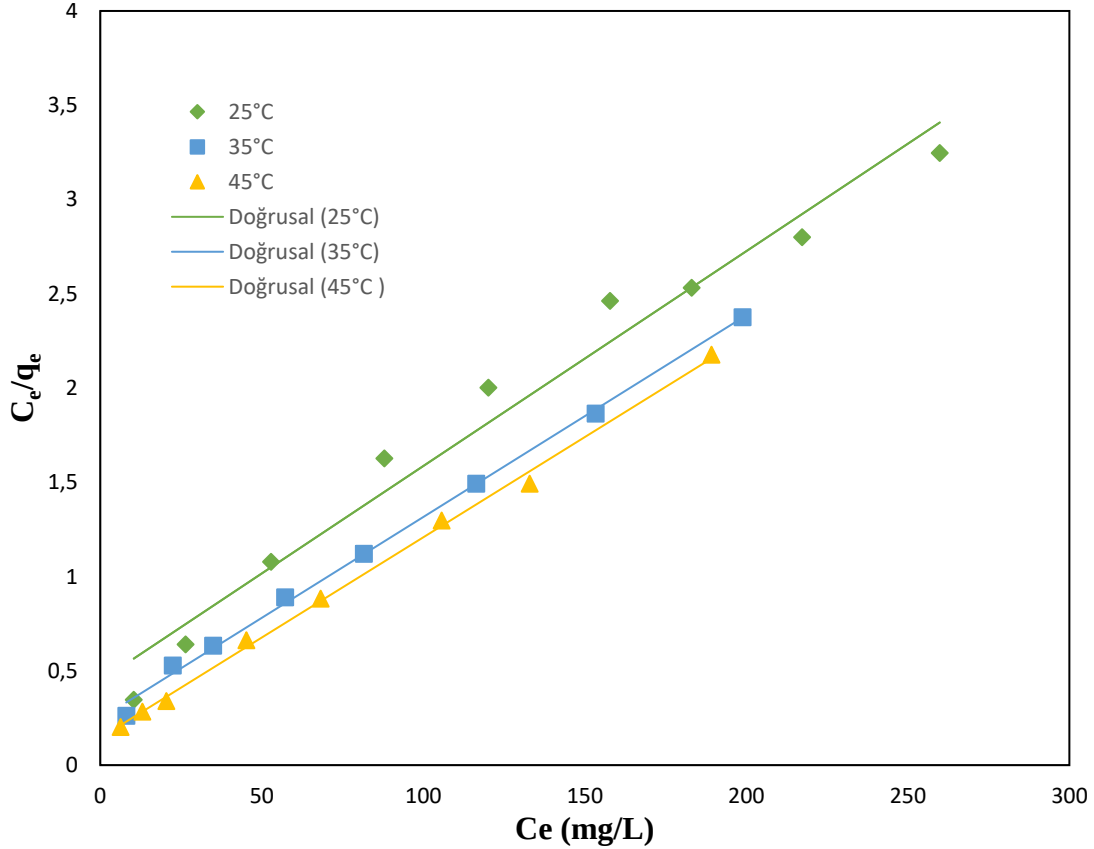


Şekil 7. 26. Deep red adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.

Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmektedir. Sıcaklık arttıkça giderimin artması adsorpsiyonun endotermik olarak ilerlediğini göstermektedir. Yüksek sıcaklıklarda kapasitenin artması, adsorpsiyon sürecinin adsorban-yüzey arayüzündeki hareket özgürlüğünün artması nedeniyle fiziksel olabileceğini gösterir (Naghizadeh, 2018; Alomar, 2023).

7.5. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon çalışmalarının Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerine uygunluğu incelenmiştir. Langmuir izoterm modeli, adsorpsiyon sürecinin eşit ve homojen bir yüzey üzerinde gerçekleştiği ve moleküllerin tek bir tabaka halinde adsorbe olduğu şeklinde tanımlanır. Aynı zamanda, Langmuir modeline göre tüm aktif yerlerin adsorplanacak moleküllere aynı enerji ve eşit ilgiye sahip olduğu kabul edilir. Bu teori Langmuir tarafından 1918 yılında geliştirilmiştir (Okumuş, 2019). Deep red adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm grafiği ve sabitleri sırasıyla Şekil 7.28 ve Çizelge 7.12’de verilmiştir.



Şekil 7. 27. Deep red’e ait Langmuir adsorpsiyon izotermi.

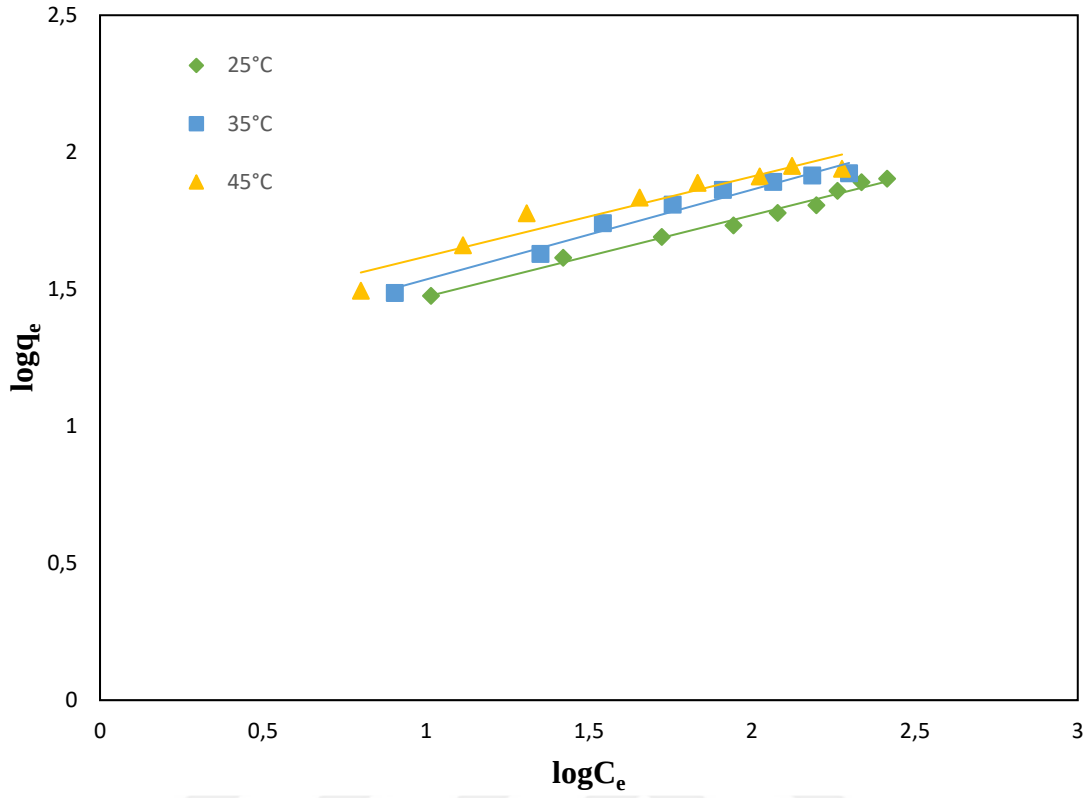
Çizelge 7. 12 . Deep red adsorpsiyonuna ait hesaplanan Langmuir izoterm sabitleri

Sıcaklık	q_L (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	R_L
25 °C	87,719	0,0254	0,9734	0,147
35 °C	93,457	0,0434	0,9977	0,093
45 °C	95,238	0,072	0,9978	0,058

Çizelge 7.12 incelendiğinde sıcaklık ile korelasyon katsayısının arttığı, 0.99-0.97 arasında olduğu görülmektedir. Bu da adsorpsiyonun Langmuir izoterm modeline uygun olduğunu göstermektedir. En yüksek tek tabaka kapasitesine 45 °C sıcaklıkta 95,23 ile ulaşılmıştır.

R_L sabiti, adsorpsiyonun elverişlilik durumunu gösterir. $R_L > 1$ ise izotermin elverişsiz olduğunu, $R_L = 1$ ise doğrusal izoterm olduğunu, $R_L = 0$ ise izotermin geri dönüşümsüz olduğunu gösterir (Chen, 2022). R_L sabiti, 0 ile 1 arasında değerler alıyorsa, adsorpsiyon işleminin verimli bir şekilde gerçekleştiğini gösterir. Bu, adsorbanın maksimum kapasitesinin çok üzerinde adsorpsiyon gerçekleşmediği ve adsorbanın yüzeyindeki boşlukların minimum olduğu anlamına gelir. Yani, R_L sabiti ne kadar küçük olursa, adsorpsiyon işlemi o kadar verimli ve elverişlidir. Bu sonuç, adsorpsiyon işlemi için optimize edilmiş bir tasarımın varlığını gösterir. Çizelge 7.12’de verilmiş olan R_L değerleri 0-1 aralığında olduğundan dolayı adsorpsiyon her sıcaklıkta kendiliğinden gerçekleşmektedir.

Freundlich izoterm modeli, adsorpsiyonun birden fazla tabakadan oluştuğunu varsayar ve adsorplayıcı yüzeyin heterojen olduğunu kabul eder, yani adsorpsiyon alanları ve enerjisi farklıdır. Bu model, adsorplayıcı yüzeydeki her bir aktif noktanın farklı bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu öngörür ve bu kapasitenin, adsorplayıcı konsantrasyonuyla orantılı olduğunu varsayar (Okumuş, 2019). Deep red adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm grafiği ve sabitleri sırasıyla Şekil 7.29 ve Çizelge 7.13’te verilmiştir.



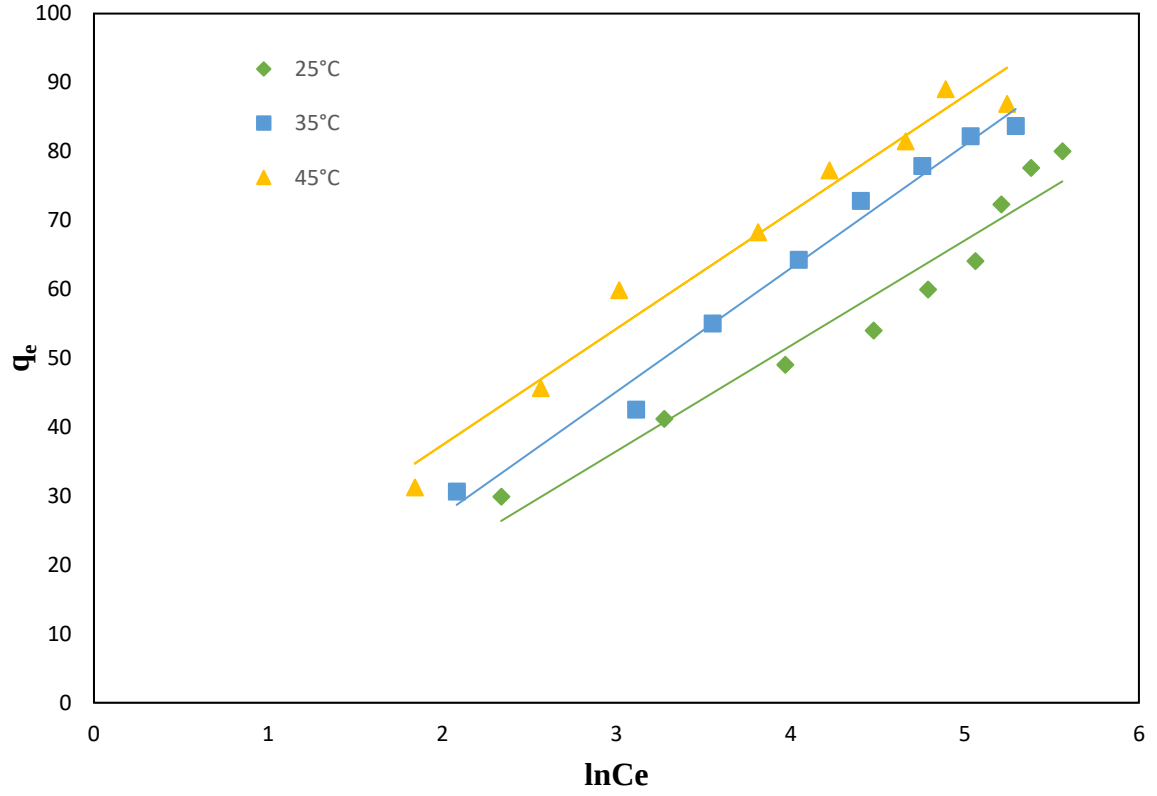
Şekil 7. 28. Deep red'e ait Freundlich adsorpsiyon izotermi

Çizelge 7. 13. Deep red adsorpsiyonuna ait hesaplanan Freundlich izoterm sabitleri.

Sıcaklık	n	K _f	R ²
25 °C	3,36	3,23	0,9868
35 °C	3,05	3,34	0,9734
45 °C	3,50	3,77	0,9218

Çizelge 7.13'e göre korelasyon sayıları sıcaklıkla azalmaktadır. Aynı zamanda Langmuir izotermine göre değerler daha düşük çıkmıştır. Bu adsorpsiyonun Langmuir izotermine daha uygun olduğunu gösterir. $1/n < 1$ ise Langmuir izotermi gösterirken; $1/n > 1$ olduğu durumda diğer izotermilerle birlikte değerlendirilmesi gerektiğini gösterir. (Liu, 2010; Chen, 2022). Her üç sıcaklık için de $1/n$ değeri 0,29 olarak hesaplanmıştır. $1/n$ değerleri birden küçük olduğu için adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğu söylenebilir.

Deep red adsorpsiyonuna ait Temkin izoterm grafiği ve sabitlerinin değerleri sırasıyla Şekil 7.30 ve Çizelge 7.14’de verilmiştir.



Şekil 7. 29. Deep red’e ait Temkin adsorpsiyon izotermi.

Çizelge 7. 14. Deep red adsorpsiyonuna ait hesaplanan Temkin izoterm sabitleri

Sıcaklık	B ₁	K _T	R ²
25 °C	15,29	0,54	0,9478
35 °C	17,896	0,61	0,9848
45 °C	16,888	1,23	0,9718

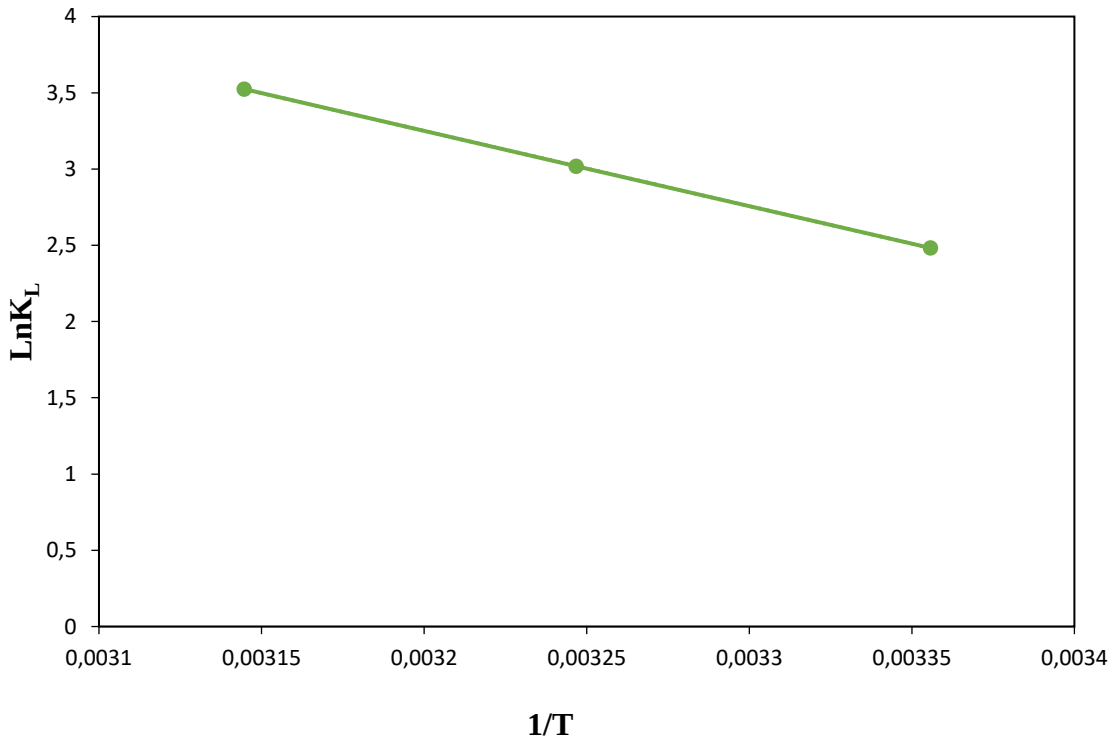
Temkin izoterm modelinde R^2 değerlerine bakıldığında Freundlich ve Langmuir kadar yeterli olmadığı görülmektedir. Temkin izotermi gaz fazı dengesi için daha uygunken, katı-sıvı adsorpsiyon izotermi için uygun değildir (Chen, 2022; Majd, 2022).

7.6. Adsorpsiyon Termodinamiği

Deep red adsorpsiyonu ile yapılan çalışmaların termodinamiğinin incelenmesi için Gibbs serbest enerjisi, entropi ve entalpi parametreleri incelenmiştir. Langmuir denkleminde elde edilen K_L değerleri kullanılarak $1/T$ 'ye karşılık $\ln K_L$ değerleri grafiğe geçirilmiş ve Şekil 7.31'de verilmiştir. Elde edilen doğrunun eğim ve kesim noktalarından yararlanılarak ΔH° ve ΔS° termodinamik değerleri hesaplanmış ve Çizelge 7.15'te verilmiştir.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_L \quad (7.1)$$

Eşitlik kullanılarak serbest enerji (ΔG°) değeri hesaplanmıştır.



Şekil 7. 30. Deep red adsorpsiyonuna ait $1/T$ 'ye karşılık $\ln K_L$ değişimi.

Çizelge 7. 15. Termodinamik parametreler

Sıcaklık	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol)
25 °C	-6,151	41,02	158,3651
35 °C	-7,729		
45 °C	-9,318		

Fiziksel adsorpsiyon için serbest enerji değişimi genellikle -20 ile 0 kJ/mol arasında yer almaktadır. Kimyasal adsorpsiyon için serbest enerji değişimi ise -80 ile -400 kJ/mol aralığındadır (Şamdan, 2019). Sonuçlara göre, ΔG^0 değerleri sıcaklık artışı ile azalmaktadır ve -6 ile -9 kJ/mol arasında değişmektedir. Bu negatif değerler, adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini ve adsorpsiyon sürecinin fiziksel olduğunu göstermektedir (Mei, 2023). ΔH^0 değeri 41,02 kJ/mol olarak hesaplanmıştır ve pozitif olduğu için adsorpsiyonun endotermik olduğunu gösterir. ΔS^0 değeri 158,36 olarak hesaplanmıştır ve entropinin pozitif değeri katı/çözelti arayüzeyindeki rastlantısallığın ve düzensizliğin arttığını gösterir. Bu, adsorpsiyonun bir entropi artışı ile gerçekleştiğini gösterir (Chen, 2019). Pozitif ΔH , adsorpsiyonun gerçekleşmesi için sistemin ısı alması gerektiğini gösterir. Pozitif ΔS ise, adsorpsiyonun entropi düzeninin azalmasıyla sonuçlanacağını gösterir (Raghsv, 2018; Benjelloun vd., 2021).

Bu sonuçlar, adsorpsiyon işleminin termodinamik açıdan olumlu olduğunu göstermektedir. Negatif ΔG^0 değeri, adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini gösterirken, pozitif ΔH^0 değeri adsorpsiyonun endotermik olduğunu ve enerji alması gerektiğini gösterir. Entropinin artması, adsorpsiyonun termodinamik açıdan olumlu olduğunu gösterir. Bu sonuçlar, adsorpsiyonun gerçekleşmesi için gerekli koşulların mevcut olduğunu ve adsorbent malzemenin etkili bir şekilde çalıştığını göstermektedir.

4.SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, $ZnCl_2$ kullanarak buğday kepeğinde aktif karbon üretimi ve sulu çözeltilerdeki boyar madde giderimi araştırılmıştır. Kimyasal aktivasyonda emdirme oranı ve karbonizasyon sıcaklığı gibi parametreler incelenerek en uygun deneysel koşullar belirlenmiştir. Aktif karbonun karakterizasyonu, BET yüzey alanları, FTIR analizi, EDS analiz ve SEM görüntüleri alınarak yapılmıştır. En uygun koşullarda üretilen aktif karbon, Deep red boyar maddesinin sulu çözeltilerinden giderimi için kullanılmış ve pH, süre, sıcaklık ve adsorban miktarı gibi parametreler incelenmiştir.

Yapılan çalışmada hammadde kaynağı olarak tahıllar arasında en yaygın olan ve ülkemizde de ekim alanı oldukça geniş olan buğdayın yan ürünü olan buğday kepeği seçilmiştir. Buğday kepeği, aktif karbon üretmek için ideal bir hammaddedir çünkü yüksek oranda karbon içerir ve doğal olarak birçok organik ve inorganik maddenin tutulmasına izin verir. Buğday kepeğinden aktif karbon üretmek, atık yönetimi sorunlarına katkı sağlarken aynı zamanda ekonomik bir fayda da sağlayabilir. Bu nedenle, buğday kepeği atığından aktif karbon üretmek, sürdürülebilirlik açısından da önemli bir adımdır.

Farklı karbonizasyon sıcaklıklarında ve emdirme oranlarda üretilen aktif karbonların BET yüzey alanı, mikro gözenek hacmi, mezo gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapları incelenmiştir. En yüksek yüzey alana 2:1 emdirme oranında $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de üretilen aktif karbonda ulaşılmıştır. $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta farklı emdirme oranlarında üretilen aktif karbonların özellikleri karşılaştırıldığında, 1:1 emdirme oranı ile üretilen aktif karbonun yüzey alanı $1234\text{ m}^2/\text{g}$ ve toplam gözenek hacmi $0.734\text{ cm}^3/\text{g}$, 2:1 emdirme oranı ile üretilen aktif karbonun yüzey alanı $1487\text{ m}^2/\text{g}$ ve toplam gözenek hacmi $1.17\text{ cm}^3/\text{g}$, 3:1 emdirme oranı ile üretilen aktif karbonun ise yüzey alanı $1422\text{ m}^2/\text{g}$ ve toplam gözenek hacmi $0.889\text{ cm}^3/\text{g}$ olarak bulunmuştur. Bu veriler, emdirme oranının artmasıyla yüzey alanının arttığını ve gözenek hacminin arttığını göstermektedir. 2:1 emdirme oranında farklı sıcaklıklarda üretilen aktif karbonların özellikleri karşılaştırıldığında ise 400°C 'de üretilen aktif karbonun yüzey alanı $685\text{ m}^2/\text{g}$ ve toplam gözenek hacmi $0.484\text{ cm}^3/\text{g}$ iken, 500°C 'de üretilen aktif karbonun yüzey alanı $1487\text{ m}^2/\text{g}$ ve toplam gözenek hacmi $1.17\text{ cm}^3/\text{g}$ 'dir. Bu sonuçlar, daha yüksek sıcaklıklarda üretilen aktif karbonların daha yüksek yüzey alanına ve gözenek

hacmine sahip olduğunu göstermektedir. Ancak, 600°C'de üretilen aktif karbonun gözenek hacmi 0.824 cm³ /g olmasına rağmen yüzey alanı 1439 m² /g'dir. Bu durum, yüksek sıcaklık koşullarının gözenek yapısını olumsuz yönde etkileyebileceğini göstermektedir.

Buğday kepeğinin ve buğday kepeğinden farklı koşullarda üretilen aktif karbonların SEM görüntüleri incelendiğinde karbonizasyon sıcaklığının aktif karbonun gözenek yapısı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu sonucuna ulaşılmıştır. Daha yüksek sıcaklıklarda üretilen aktif karbonlar, daha büyük ve daha belirgin gözeneklere sahip olma eğilimindedir. Ancak, sıcaklık çok yüksek olduğunda gözeneklerin yapısı bozulabilir ve aktif karbonun yüzey alanı olumsuz yönde etkilenebilir. Aktif karbonların özellikleri, sıcaklık ve emdirme oranı gibi üretim koşullarına bağlı olarak önemli ölçüde değişebilir. Bu nedenle, aktif karbon üretiminde doğru sıcaklık ve emdirme oranının belirlenmesi, istenen özelliklere sahip aktif karbonun elde edilmesinde önemlidir.

Farklı ZnCl₂ emdirme oranları (1:1, 2:1 ve 3:1) ve farklı karbonizasyon sıcaklıkları (400, 500 ve 600 °C) kullanılarak üretilen aktif karbonlara ait N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm grafikleri incelendiğinde tüm aktif karbon örnekleri, adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm grafikleri bakımından IUPAC sınıflandırmasına göre Tip I ve Tip IV izotermine uyumlu olduğu görülmüştür.

Farklı ZnCl₂ emdirme oranları ve karbonizasyon sıcaklıkları ile üretilen aktif karbonların gözenek boyut dağılım grafikleri incelendiğinde, bu aktif karbonların büyük çoğunluğunun 10-20 Å (1-2 nm) arasında mikro gözeneklere sahip olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, bazı örneklerde 20-60 Å arasında mezo gözenek pikleri de tespit edilmiştir.

Buğday kepeğinin FTIR analiz sonucuna göre buğday kepeğinde hidroksil grupları, metil ve metilen grupları, karboksilik asit grupları, aldehit veya keton grupları, aromatik halka titreşimleri, selülozun hidroksil gruplarına ait titreşimler, selülozun glikozidik bağlarına ait titreşimler tespit edilmiştir. En belirgin tepe noktaları 3317,50 cm⁻¹ (hidrojen bağlı OH grupları) 2924,22 cm⁻¹ (CH grupları), 1736 cm⁻¹ (karbonil grupları) ve 1549,3 cm⁻¹ (aromatik halka titreşimleri) gibi piklerdir.

Aktif karbon üretiminde çinko klorür aktivasyonu, ham maddenin özelliklerini değiştirerek FTIR spektrumlarındaki pik noktalarının farklılık göstermesine neden olur. Aktivasyon oranları arttıkça, bazı pik noktalarının kaybolması veya azalması gibi değişiklikler görülür. Buğday kepeği örneği ile üç farklı çinko klorür aktivasyon oranı (1:1, 2:1 ve 3:1) ile üretilen aktif karbon örneklerinde farklı tepe noktaları belirlenmiştir. Bu tepe noktaları, aktivasyon işleminin hammaddenin moleküler yapısını değiştirdiğini, bazı fonksiyonel grupların yok edildiğini veya azaltıldığını gösterir. Buğday kepeğinden farklı emdirme oranlarında 500 °C’de üretilen aktif karbonlarda ortak olarak yaklaşık 3794,7 cm⁻¹, 3784 cm⁻¹’de görülen bantlar hidroksil gruplarının varlığını göstermektedir (Biniak, 1997; Lambert, 1998). 1574 cm⁻¹ ve 1573,99 cm⁻¹’de görülen pikler aromatik bileşiklerin varlığını gösterir (Cagniant, 1998; Mawhinney, 2001). 1219,92 cm⁻¹ ve 1241,7 cm⁻¹’de görülen pikler C-O bağlarının varlığını gösterir (Fanning, 1993; Lambert, 1976). Her üç emdirme oranında da C-H bağlarına işaret eden pikler 1157,3 cm⁻¹, 2946,7 cm⁻¹ ve 2890,7 cm⁻¹’de gözlenmiştir (Fanning, 1993). Bunun yanı sıra, C-Cl bağlarının varlığını gösteren pikler 874,67 cm⁻¹, 741,33 cm⁻¹ ve Zn-Cl bağlarının varlığını işaret eden pik 586,67 cm⁻¹ sadece 2:1 emdirme oranında belirgin olarak görülmektedir (Liu, 2016). 500 °C’de emdirme oranı arttıkça aktif karbonların FTIR spektrumlarındaki piklerin şiddeti azalmıştır. Bunun nedeni emdirme oranı arttıkça yüzeyden daha fazla fonksiyonel grupların uzaklaşmış olması olabilir.

Buğday kepeğinden 2:1 emdirme oranında farklı karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların FTIR analiz sonuçları incelendiğinde benzer pik noktaları gözlemlenmektedir. 3186,04 cm⁻¹, 3784 cm⁻¹ ve 3749,3 cm⁻¹’de bulunan pikler hidroksil gruplarının varlığını gösterir (Vasu, 2008). 1570,22 cm⁻¹, 1573,99 cm⁻¹ ve 1563,18 cm⁻¹’de bulunan pikler aromatik yapıları gösterir (Cagniant, 1998; Mawhinney, 2001). 2954.7 cm⁻¹, 2890.7 cm⁻¹, 877.33 cm⁻¹ ve 898.67 cm⁻¹’de görülen pikler C-H bağlarının varlığını gösterir (Fanning, 1993). 1245,3 cm⁻¹, 1154,7 cm⁻¹ ve 1147,08 cm⁻¹’de görülen pikler C-O bağlarının varlığını gösterir (Fanning, 1993; Lambert, 1976). 400°C’de karbonize edilen aktif karbondaki 1688 cm⁻¹’de görülen pik C=O ester bağlarını gösterir (Biniak, 1997; Jia, 2022; Kazmierczak, 1991; Lambert, 1976). 2:1 oranında 400 °C’de üretilmiş aktif karbonun FTIR grafiğindeki piklerin, buğday kepeğinin FTIR grafiğindeki piklere göre daha düşük yoğunlukta olduğu gözlenmiştir. Bu, aktif karbonun yapısal değişikliklere uğramış olabileceğini gösterir. Özellikle, 1080 cm⁻¹’deki pikin aktif karbondaki belirgin bir şekilde azaldığı görülür. 2:1 emdirme oranı ve farklı sıcaklıklarda üretilen aktif karbonların FTIR

grafiğindeki piklerin sıcaklık arttıkça şiddetlerinde az da olsa azalma olsa da piklerin benzer olduğu söylenebilir (Pellenz, 2023; Shafeeyan, 2010 ; Arslan; 2021).

Aktif karbon örneğinin pH_{pzc} değerinin 5.9 olduğu belirlenmiştir. Deep red sulu çözeltisinin pH'ı yaklaşık 4,06'dır. Bu durumda çözelti pH değeri pH_{pzc} noktasından küçüktür. Yani, çözeltinin pH değeri, adsorban yüzeyinin pozitif yüklü olduğu ve anyonları adsorbe etme eğiliminde olduğu bir noktada bulunmaktadır.

Çalışma sonucunda en yüksek boyar madde giderimine %94 oranla $pH=2,14$ 'te ulaşılmıştır. pH değeri 9'a doğru yükseldikçe giderimin azaldığı görülmektedir. Bu da bize artan pH değerlerinde adsorpsiyon kapasitesinin azaldığını göstermektedir. pH 4-6 arasında giderimin çok fazla değişmediği gözlenmektedir. Deep red boyar maddesi reaktif bir boyar maddedir. Deep red boyar maddesinin reaktif ucu negatif yüklüdür. Çözeltinin pH değeri, adsorban yüzeyinin pozitif yüklü olduğu ve anyonları adsorbe etme eğiliminde olduğu bir noktada bulunmaktadır. Bu çalışmada düşük pH değerinde Deep red gideriminin yüksek çıkmasının nedeni olarak, adsorban yüzeyindeki hidrojen iyonlarının çözelti içerisindeki anyonik boya molekülleri ile yer değiştirmesi olarak açıklanabilir. Bu nedenle bundan sonraki çalışmalarda pH değeri yaklaşık 2,17'ye ayarlanarak devam edilmiştir.

Deep red adsorpsiyonunda 0,15 g aktif karbon ilavesinde giderim %97'e ulaşmıştır. 0,2 ve 0,25 g ilave edildiğinde giderim miktarında değişim çok az olmuştur. Bu durum, adsorban miktarının artışıyla birlikte aktif bölgelerin artmasıyla açıklanabilir. Ayrıca birim adsorban başına dengede adsorplanan Deep red miktarının aktif karbon miktarına bağlı olarak azaldığı görülmektedir. Bu durum, adsorban miktarının artmasıyla bir gram adsorban üzerine tutulan adsorban miktarının azalmasıyla açıklanabilir.

Sözde birinci mertebe ve Sözde ikinci mertebe kinetik model sabitleri ve R^2 değerleri incelendiğinde, Deep red boya çözeltisinin aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda Sözde II. mertebeye ait korelasyon kat sayısı her üç sıcaklık içinde Sözde I. mertebeye ait korelasyon katsayısından yüksek çıktığı görülmüştür. Sözde II. Mertebeye ait hız sabitleri reaksiyonun yavaş gerçekleştiğini göstermektedir. Deneysel qe değeri 30,12'dir. Hesaplanan qe değerleri deneysel qe değerine Sözde II. Mertebede daha yakındır. Bundan dolayı adsorpsiyon çalışmasını sözde II. Mertebe kinetik modele daha uygun olduğu söylenebilir. Genellikle,

$k_2 > k_1$ olduğunda adsorpsiyon süreci kimyasal olarak karakterize edilebilir. $k_1 > k_2$ ise süreç fiziksel olarak karakterize edilir. Sonuçlara göre bu çalışmadaki adsorpsiyon süreci fizikseldir.

Aktif karbon örneği üzerine Deep red adsorpsiyonunun Partikül içi difüzyon modeline uyduğu ve üç fazda gerçekleştiği görülmektedir. Bu da bize adsorpsiyon işleminin aşama aşama gerçekleştiğini gösterir.

Deep red adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi incelendiğinde; sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmektedir. Sıcaklık arttıkça giderimin artması adsorpsiyonun endotermik olarak ilerlediğini göstermektedir. Yüksek sıcaklıklarda kapasitenin artması, adsorpsiyon sürecinin adsorban-yüzey arayüzündeki hareket özgürlüğünün artması nedeniyle fiziksel olabileceğini gösterir.

Adsorpsiyon mekanizmalarını açıklamak için Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri incelenmiştir. Buğday kepeğinden üretilen aktif karbon üzerinde Deep red adsorpsiyon verilerinin Langmuir izoterm modeline uyduğu tespit edilmiştir. Aktif karbondaki en yüksek tek tabaka kapasitesi, q_L (mg/g), 45 °C’de 95,238 mg/g olarak elde edilmiştir. Langmuir denklemi ile hesaplanan K_L değeri, adsorpsiyon işleminin ne kadar verimli olduğunu belirler. Bu değer, R_L sabiti olarak adlandırılan boyutsuz ayrılma faktörünü hesaplamak için kullanılır. R_L sabiti, adsorpsiyonun elverişlilik durumunu gösterir. R_L sabiti, 0 ile 1 arasında değerler alıyorsa, adsorpsiyon işleminin verimli bir şekilde gerçekleştiğini gösterir. Yani, R_L sabiti ne kadar küçük olursa, adsorpsiyon işlemi o kadar verimli ve elverişlidir. Hesaplanan R_L değerleri 0-1 aralığında olduğundan dolayı adsorpsiyon her sıcaklıkta kendiliğinden gerçekleşmektedir. Freundlich izoterm verileri incelendiğinde korelasyon sayıları sıcaklıkla azalmaktadır. Aynı zamanda Langmuir izotermine göre değerler daha düşük çıkmıştır. Bu adsorpsiyonun Langmuir izotermine daha uygun olduğunu gösterir. $1/n < 1$ ise Langmuir izotermi gösterirken; $1/n > 1$ olduğu durumlarda diğer izotermle birlikte değerlendirilmesi gerektiğini gösterir. $1/n$ değerleri yaklaşık 0,29 olarak hesaplanmıştır. $1/n$ değerleri birden küçük olduğu için adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğu söylenebilir. Temkin izoterm modelinde R^2 değerlerine bakıldığında Freundlich ve Langmuir kadar yeterli olmadığı görülmüştür.

Adsorpsiyon termodinamiği incelenmiştir ve ΔG° değerleri sıcaklık artışı ile azalmaktadır ve -6 ile -9 kJ/mol arasında değişmektedir. Bu negatif değerler, adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. ΔH° değeri 41,02 kJ/mol olarak hesaplanmıştır ve pozitif olduğu için adsorpsiyonun endotermik olduğunu gösterir. Bu da adsorpsiyonun fiziksel olarak gerçekleştiğini gösterir. ΔS° değeri 158,3651 olarak hesaplanmıştır ve entropinin pozitif değeri katı/çözelti arayüzeyindeki rastlantısallığın ve düzensizliğin arttığını gösterir. Bu, adsorpsiyonun bir entropi artışı ile gerçekleştiğini gösterir. Bu sonuçlar, adsorpsiyon işleminin termodinamik açıdan olumlu olduğunu göstermektedir. Pozitif ΔH , adsorpsiyonun gerçekleşmesi için sistemin ısı alması gerektiğini gösterir. Pozitif ΔS ise, adsorpsiyonun entropi düzeninin azalmasıyla sonuçlanacağını gösterir. Negatif ΔG değeri, adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini gösterirken, pozitif ΔH değeri adsorpsiyonun endotermik olduğunu ve enerji alması gerektiğini gösterir. Bu sonuçlar, adsorpsiyonun gerçekleşmesi için gerekli koşulların mevcut olduğunu ve adsorbent malzemenin etkili bir şekilde çalıştığını göstermektedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abatan, O. G., Oni, B. A., Agboola, O., Efevbokhan, V., & Abiodun, O. O, 2019, Production of activated carbon from African star apple seed husks, oil seed and whole seed for wastewater treatment. *Journal of Cleaner Production*, 232, 441-450. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.378>
- Abdel-Aziz, M. H., El-Ashtoukhy, E. Z., Bassyouni, M., Al-Hossainy, A. F., Fawzy, E. M., Abdel-Hamid, S. M. S., & Zoromba, M. S., 2021, DFT and experimental study on adsorption of dyes on activated carbon prepared from apple leaves. *Carbon Letters*, 31, 863-878 p, <https://doi.org/10.1007/s42823-020-00187-1>
- Aftab, R. A., Zaidi, S., Khan, A. A. P., Usman, M. A., Khan, A. Y., Chani, M. T. S., & Asiri, A. M., 2023, Removal of congo red from water by adsorption onto activated carbon derived from waste black cardamom peels and machine learning modeling. *Alexandria Engineering Journal*, 71, 355-369 p, <https://doi.org/10.1016/j.aej.2023.03.055>
- Agarwala, R. and Mulky, L., 2023, Adsorption of Dyes from Wastewater: A Comprehensive Review, *CBEN*, <https://doi.org/10.1002/cben.202200011>
- Ahmedna M., Marshall W., E., Husseiny A., A., Rao R., M., Goktepe I., 2004, The use of nutshell carbons in drinking water filters for removal of trace metals. *Water Res*, 38, 1062–8 p.
- Akpa, J.G. and Nmegbu, C.G.J., 2014, Adsorption of Benzene on Activated Carbon from Agricultural Waste Materials. *Research Journal of Chemical Sciences*, 4(9), 34-40 p.
- Albomahdi, H. M. İ., 2022, Adsorption Of Brilliant Blue Dye By Amberlite Ir120/Agaricus Campestris Biomaterial; The Perform Of Some Adsorption Isotherm On The Process, Yüksek Lisans Tezi, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Uygulamalı ve Doğa Bilimleri Enstitüsü, 129s.
- Alomar, T., Qiblawey, H., Almomani, F., Al-Raoush, R. I., Han, D. S., & Ahmad, N. M., 2023, Recent advances on humic acid removal from wastewater using adsorption process. *Journal of Water Process Engineering*, 53, 103679, doi: 10.1016/j.jwpe.2023.103679

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Amalina, F., Razak, A. S. A., Krishnan, S., Zularisam, A. W., Nasrullah, M., 2022, The effects of chemical modification on adsorbent performance on water and wastewater treatment - A review, *Bioresource Technology Reports*, 20, 101259, <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2022.101259>
- Angin, D., Altintig, E., Kose, T.E., 2013, Influence of process parameters on the surface and chemical properties of activated carbon obtained from biochar by chemical activation, *Bioresource Technology*, 148, 542–549 p, doi:10.1016/j.biortech.2013.08.164
- Arasan, T., 2015, Kil Karakterizasyonunda Ön İşlemlerin Etkisi Ve Uygulamaları, Yüksek lisans tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 89s.
- Arslan, R., Tozluoğlu, A., Sertkaya, S., Fidan, H., & Küçük, S., 2021, Functionalized nanocellulose based adsorbents for dye removal from wastewater. *Artvin Coruh University Journal of Forestry Faculty*, 22(1), 148-160, doi: 10.17474/artvinofd.830601
- Azam, K., Shezad, N., Shafiq, I., Akhter, P., Akhtar, F., Jamil, F., Shafique, S., Park, Y.K., & Hussain, M., 2022, A review on activated carbon modifications for the treatment of wastewater containing anionic dyes. *Chemosphere*, 306, 135566, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135566>
- Babaoğlu, Ç., H., 2021, Defitinize Buğday Kepeği Katkılı, Ekşi Hamur İlavesi İle Üretilen Ekmeklerin Kalitesinin Ve Fonksiyonel Özelliklerinin Belirlenmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 290 s.
- Baskaran, P., & Abraham, M., 2022, Adsorption of cadmium (Cd) and lead (Pb) using powdered activated carbon derived from Cocos Nucifera waste: A kinetics and equilibrium study for long-term sustainability. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 53(Part C), 102709, <https://doi.org/10.1016/j.seta.2022.102709>

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Benjelloun, M., Miyah, Y., Akdemir Evrendilek, G., Zerrouq, F., & Lairini, S., 2021, Recent Advances in Adsorption Kinetic Models: Their Application to Dye Types, *Arabian Journal of Chemistry*, 14(4), 103031. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103031>
- Benkhaya, S., El Harfi, S., El Harfi, A., 2017, Classifications, properties and applications of textile dyes: A review, *Applied Journal of Environmental Engineering Science*, 3 N°3, 311-320 p.
- Biniak, S., Szymanski, G., Siedlewski, J., Swiatkowski, A., 1997, *Carbon*, 35, 1799–1810 p.
- Bubanale, S. and Shivashankar, M. (2017). History, Method of Production, Structure and Applications of Activated Carbon. *International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT)*, 6(06), pp.132-140.
- Büker, N., 2014, Alum Çamuru Kullanılarak Reaktif Boyar madde Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 128 s.
- Cagniant, D., Gruber, R., Boudou, J. P., Bilem, C., Bimer, J., Salbut, P. D., 1998, Structural Characterization of Nitrogen-Enriched Coals. *Energy Fuels*, 12(4), 672-681 p. <https://doi.org/10.1021/ef9700801>
- Chaquilla-Quilca, G., Balandrán-Quintana, R.R., Azamar-Barrios, J.A., Ramos-Clamont Montfort, G., Mendoza-Wilson, A.M., Mercado-Ruiz, J.N., Madera-Santana, T.J., López-Franco, Y.L., Luna-Valdez, J.G., 2016, Synthesis of tubular nanostructures from wheat bran albumins during proteolysis with V8 protease in the presence of calcium ions. *Food Chemistry*, 200, 16-23 p. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.01.005>
- Chen, S., Qin, C., Wang, T., Chen, F., Li, X., Hou, H., & Zhou, M., 2019, Study on the adsorption of dyestuffs with different properties by sludge-rice husk biochar: Adsorption capacity, isotherm, kinetic, thermodynamics and mechanism. *Journal of Molecular Liquids*, 285, 62-74. doi: 10.1016/j.molliq.2019.04.035

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Chen, X., Hossain, F. M., Duan, C., Lu, J., Tsang, Y. F., Islam, S. M., Zhou, Y., 2022, Isotherm models for adsorption of heavy metals from water - A review, Chemosphere, 307(1), 135545, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135545>
- Christian, D., Gaekwad, A., Dani, H., M.a., S., & Kandya, A., 2022, Recent techniques of textile industrial wastewater treatment: A review. Materials Today: Proceedings, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.11.301>
- Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2021, Türkiye'de Atıksu Arıtımı Yönetmeliği. Resmi Gazete, 27 Temmuz 2021 tarihli ve 31550 sayılı sayı. <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2021/07/20210727.pdf>, Erişim tarihi: 13 Nisan 2023
- Dalkıran, V., 2011, *Kazein Yüzeyine Bazı Boyar Maddelerin Adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 80 s.
- Danish, M., & Ahmad, T., 2018, A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 87, 1-21, doi: 10.1016/j.rser.2018.02.003
- Daoud, M., Benturki, O., Girods, P., Donnot, A., & Fontana, S., 2019, Adsorption ability of activated carbons from Phoenix dactylifera rachis and Ziziphus jujube stones for the removal of commercial dye and the treatment of dyestuff wastewater. Microchemical Journal, 148, 493-502 p, doi: 10.1016/j.microc.2019.05.022
- Demir, E., Yalçın, H., 2014, Adsorbentler: Sınıflandırma, Özellikler, Kullanım ve Öngörüler. Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi, 7(2), 70-79 s.
- Demirbas, A., 2009, Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. Journal of Hazardous Materials, 167(1-3), 1-9 s. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.114>
- Derici, C., 2021, Barbunya Kabuklarından Aktif Karbon Üretimi ve Boyarmadde Gideriminde Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 136 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Deveoğlu, O. & Karadağ, R., 2011, Genel Bir Bakış: Doğal Boyarmaddeler . Marmara Fen Bilimleri Dergisi, 23 (1) , 21-32 . Retrieved from <https://dergipark.org.tr/en/pub/marufbd/issue/17871/187408>
- Deveoğlu, O., Karadağ, R., 2011, Genel Bir Bakış: Doğal Boyarmaddeler, Fen Bilimleri Dergisi, 23, 21-32 s.
- Dolas, H., 2023, Activated carbon synthesis and methylene blue adsorption from pepper stem using microwave assisted impregnation method: Isotherm and kinetics. Journal of King Saud University Science, 35(3), 102559, <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2023.102559>
- Du, Y.K., Chen, H.Y., Xu, X., Wang, C.H., Zhou, F., Zeng, Z., Zhang, W.D., Li, L.Q., 2020, Surface modification of biomass derived toluene adsorbent: hierarchically porous characterization and heteroatom doped effect, Microporous Mesoporous Mater. 293, 109831.
- Dyer, J.R., 1965, Applications of Absorption Spectroscopy of Organic Compounds. Prentice-Hall, New Jersey.
- Ekinci, İ., 2007, Bir Tekstil Boyası Olan Poly R-478'in Streptomisetler İle Renk Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 76 s.
- Escalante, J., Chen, W.-H., Tabatabaei, M., Hoang, A. T., Kwon, E. E., Lin, K.-Y. A., & Saravanakumar, A., 2022, Pyrolysis of lignocellulosic, algal, plastic, and other biomass wastes for biofuel production and circular bioeconomy: A review of thermogravimetric analysis (TGA) approach, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 169, 112914, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112914>
- Eynur, Y. S., 2016, Xad-7 Reçinesi Üzerindeki Kongo Kırmızısının Adsorpsiyon İzotermelerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 112 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Fanning, P. E., Vannice, M. A., 1993, A Drifts study of the formation of surface groups on carbon by oxidation, *Carbon*, 31(5), 721-730, [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(93\)90009Y](https://doi.org/10.1016/0008-6223(93)90009Y)
- Ferraro, J.R., Rein, A.J., 1985, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Academic Press, New York, 244-282 p.
- Gayathiri, M., Pulingam, T., Lee, K.T., & Sudesh, K., 2022, Activated carbon from biomass waste precursors: Factors affecting production and adsorption mechanism. *Chemosphere*, 294, 133764, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133764>
- Gören, M., 2022, Boyar Maddelerin Doğal Adsorbentler İle Giderimi, Doktora tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 138 s.
- Hsieh, H.S., Pignatello, J.J., 2018, Modified carbons for enhanced nucleophilic substitution reactions of adsorbed methyl bromide, *Appl. Catal. B Environ.* 233, 281-288 p.
- Husien, Sh., El-taweel, R. M., Salim, A. I., Fahim, I. S., Said, L. A., & Radwan, A. G., 2022, Review of activated carbon adsorbent material for textile dyes removal: Preparation, and modelling. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 5, 100325, doi: <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2022.100325>
- Ioannidou, O., Zabaniotou, A., 2007, Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(10), 1966-2005, doi: 10.1016/j.rser.2006.03.013
- Ismadji, S., Bhatia, S., K., A., 2001, Modified pore-filling isotherm for liquid-phase adsorption in activated carbon, *Langmuir*, 17(5), 1488-1498 s.
- Jai Poinern, G.E., Senanayake, G., Shah, N., Thi-Le, X.N., Parkinson, G.M., & Fawcett, D., 2011, Adsorption of the aurocyanide complex on granular activated carbons derived from macadamia nut shells – A preliminary study. *Minerals Engineering*, 24(15), 1694-1702, <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.09.011>

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Jjagwe, J., Olupot, P.W., Menya, E., Kalibbala, H.M., 2021, Synthesis and Application of Granular Activated Carbon from Biomass Waste Materials for Water Treatment: A Review, *J. Bioresour, Bioprod*, 6, 292-322 p.
- Jia, Y.F., Xiao, B., Thomas, K.M., 2002, *Langmuir* 18, 470-478
- Karaer Yağmur, H., & Kaya, İ., 2021, Synthesis and characterization of magnetic ZnCl₂-activated carbon produced from coconut shell for the adsorption of methylene blue. *Journal of Molecular Structure*, 1232, 130071, doi:10.1016/j.molstruc.2021.130071
- Katheresan, V., Kansedo, J., Yon Lau, S., 2018, Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 4676-4697, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.060>
- Kaźmierczak, J., Biniak, S., Swiatkowski, A., Radeke, K. H., 1991, Interdependence of different parameters characterizing the chemistry of an activated carbon surface. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 87(21), 3557-3561 p.
- Kömürcü, S., İ., 2005, Farklı Hububat Kepeklerinin Ekmek Kalitesine Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 131 s.
- Lan, J., Wang, B., Bo, C., Gong, B., & Ou, J., 2023, Progress on fabrication and application of activated carbon sphere in recent decade. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 120, 47-72 p, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.12.045>
- Lambert, J. B., Shurvell, H. F., Verbit, L., Cooks, R. G., Stout, G. H., 1976, *Organic Structural Analysis*. Macmillan Publ. Co. Inc., New York.
- Lee, T., Zubir, Z.A., Jamil, F.M., Matsumoto, A., & Yeoh, F.-Y., 2014, Combustion and pyrolysis of activated carbon fibre from oil palm empty fruit bunch fibre assisted through chemical activation with acid treatment, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 110, 408–418 p, doi:10. 1016/j.jaap.2014.10.010
- Li, C., Wang, L., Chen, Z., Li, Y., Luo, X., Zhao, F., 2021, Ozonolysis of wheat bran in subcritical water for enzymatic saccharification and polysaccharide recovery, *Journal of Supercritical Fluids*, 168, 105092. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.105092>

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Liu Q.S., Zheng T., Wang P., Guo L., 2010, Preparation and characterization of activated carbon from bamboo by microwave-induced phosphoric acid activation, *Industrial Crops and Products*, 31 (2): 233-238 p.
- Liu, Z., Huang, Y., Zhao, G., 2016, Preparation and Characterization of Activated Carbon Fibers from Liquefied Wood by ZnCl_2 Activation, *Bioresources*, 11(2), 3178-3190 p., doi: 10.15376/biores.11.2.3178-3190
- Luna-Valdez, J.G., Balandrán-Quintana, R.R., Azamar-Barrios, J.A., Ramos Clamont-Montfort, G., Mendoza-Wilson, A.M., Mercado-Ruiz, J.N., Madera-Santana, T.J., Rascon-Chu, A., Chaquilla-Quilca, G., 2017, Structural and physicochemical characterization of nanoparticles synthesized from an aqueous extract of wheat bran by a cold-set gelation/desolvation approach. *Food Hydrocolloids*, 62, 165-173 p. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.07.034>
- Majd, M. M., Kordzadeh-Kermani, V., Ghalandari, V., Askari, A., Sillanpää, M., 2022, Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010–2020), *Science of the Total Environment*, 812, 151334, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151334>
- Maldhure, Av., V., Ekhe, J., D., 2011, Preparation and characterizations of microwave assisted activated carbons from industrial waste lignin for Cu(II) sorption, *Chem. Eng. J.*, 168, 1103-1111 p, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.091>
- Malini, K., Selvakumar, D., & Kumar, N. S., 2023, Activated carbon from biomass: Preparation, factors improving basicity and surface properties for enhanced CO₂ capture capacity – A review. *Journal of CO₂ Utilization*, 67, 102318, doi: 10.1016/j.jcou.2022.102318
- Manasa, P., Sambasivam, S., & Ran, F., 2022, Recent progress on biomass waste derived activated carbon electrode materials for supercapacitors applications—A review. *Journal of Energy Storage*, 54, 105290, doi: 10.1016/j.est.2022.105290

KAYNAKLAR DİZİNİ

- 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(1), 109–145 p, doi:10.1007/s11157-017-9456-8
- Menendez-Diaz, J., A., Martin-Gullon, I., 2006, Types of Carbon Adsorbents and Their Production, in *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, edited by T. J. Badosz, 1-47 p.
- Mei, D., Liu, L., & Yan, B., 2023, Adsorption of uranium (VI) by metal-organic frameworks and covalent-organic frameworks from water, *Coordination Chemistry Reviews*, 475, 214917, <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214917>
- Mohan, D., Pittman Jr., C. U., 2006, Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *Journal of Hazardous Materials B137*, 762-811 p, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.060>
- Mohd Azmi, N. Z., Buthiyappan, A., Abdul Raman, A. A., Abdul Patah, M. F., & Sufian, S., 2022, Recent advances in biomass based activated carbon for carbon dioxide capture – A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 116, 1-20 p, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.08.021>
- Muniandy, L., Adam, F., Mohamed, A.R., & Ng, E.P., 2014, The synthesis and characterization of high purity mixed microporous/mesoporous activated carbon from rice husk using chemical activation with NaOH and KOH. *Microporous and Mesoporous Materials*, 197, 316-323 p, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.06.020>
- Naghizadeh, A., Momeni, F., Kamani, H., 2018, Study of Ultrasonic Regeneration and Adsorption of Humic Acid on Activated Carbon. *Health Scope*, 7(2), 80338, doi: 10.5812/jhealthscope.80338

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Nakahara, M., Sanada, Y., 1995, FT-IR ATR spectroscopy of the edge surface of pyrolytic graphite and its surface/PVC interface, *Journal of Materials Science*, 30, 4363-4368 p.
- Neolaka, Y.A.B., Riwu, A.A.P., Aigbe, U.O., Ukhurebor, K.E., Onyancha, R.B., Darmokoesoemo, H., & Kusuma, H.S., 2023, Potential of activated carbon from various sources as a low-cost adsorbent to remove heavy metals and synthetic dyes. *Results in Chemistry*, 5, 100711, <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2022.100711>
- Okumuş, Z. Ç. & Doğan, T. H., 2019, Biyodizeldeki Suyun Reçine ile Uzaklaştırılması: Adsorpsiyon İzotermi, Kinetiği ve Termodinamik İncelemesi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (15), 561-570 s.
- Öçsoy, K., 2019, Bazı Boyar Maddelerin Bittım Kabuğundan Elde Edilen Aktif Karbon Üzerindeki Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 166 s.
- Özhan, A., Şahin, Ö., Küçük, M. M., & Saka, C., 2014, Preparation and characterization of activated carbon from pine cone by microwave-induced $ZnCl_2$ activation and its effects on the adsorption of methylene blue. *Cellulose*, 21(4), 2753-2767 p, doi: 10.1007/s10570-014-0299-y
- Pallarés, J., González-Cencerrado, A., Arauzo, I., 2018, Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam. *Biomass and Bioenergy*, 115, 64-73 p, <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.04.015>
- Pellenz, L., de Oliveira, C. R. S., da Silva Júnior, A. H., da Silva, L., de Souza, A. A. U., de Arruda Guelli Ulson de Souza, S. M., Borba, F. H., & da Silva, A., 2023, A comprehensive guide for characterization of adsorbent materials, *Separation and Purification Technology*, 305, 122435, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122435>

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Pormazar, S. M., Ehrampoush, M. H., Ghaneian, M. T., Khoobi, M., Talebi, P., & Dalvand, A., 2020, Application of amine-functioned Fe₃O₄ nanoparticles with HPEI for effective humic acid removal from aqueous solution: Modeling and optimization. Korean Journal of Chemical Engineering, 37, 93-104 p.
- Przepiórski, J., Skrodzewicz, M., Morawski, A. W., 2004, High temperature ammonia treatment of activated carbon for enhancement of CO₂ adsorption, Applied Surface Science, 225(1-4), 235-242 p. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2003.10.006>
- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., Ahmad, A., 2010, Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. Journal of Hazardous Materials, 177(1-3), 70-80 p, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.047>
- Reza, M.S., Yun, C.S., Afroze, S., Radenahmad, N., Bakar, M.S.A., Saidur, R., Taweeekun, J., & Azad, A.K., 2020, Preparation of activated carbon from biomass and its' applications in water and gas purification, a review. Arab Journal of Basic and Applied Sciences, 27(1), 208-238 p, <https://doi.org/10.1080/25765299.2020.1766799>
- Salihoğlu, Ö., 2020, Pirinç Kabuğu ve Pirinç Kabuğu Silikası Adsorbanları İle Parlak Yeşil Boyarmaddesinin Adsorpsiyonu: Karakterizasyon Ve Kinetik Çalışmalar, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 129 s.
- Sarıcı, B., 2022, Fındık Kabuğundan Aktif Karbon Üretimi İle Nanopartiküler Gümüş Eklenerek Aktif Karbonun Patojen Mikroorganizmalara Etkisinin Araştırılması, Doktora Tezi, İstanbul Aydın Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, 273 s.
- Savcı, S. (Ed.). (2019). Türkiye’de Mühendislik Alanında Yeni Yaklaşımlar, Boyar Madde Arıtım Alternatiflerine Genel Bir Bakış, İktisad Yayınevi, 3-15 s.
- Savova, D., Apak, E., Ekinci, E., Yardım, F., Petrov, N., Budinova, T., Razvigorova, M., Minkova, M., 2001, Biomass conversion to carbon adsorbents and gas, Biosmass and Bioenergy, 21(2), 133-142 s, [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(01\)00027-7](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(01)00027-7)

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Shafeeyan, M. S., Wan Daud, W. M. A., Houshmand, A., & Shamiri, A., 2010, A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 89(2), 143-151 p, <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.07.006>
- Sharma, J., Sharma, S., Soni, V., 2021, Classification and impact of synthetic textile dyes on Aquatic Flora: A review, *Regional Studies in Marine Science*, 45 p, <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2021.101802>
- Shen, C., Song, G., Tang, G., 2018, A facile modification method of activated carbon by spark discharge of atmospheric pressure plasma jets to improve its adsorption performance of methylene blue, *Surface and Coatings Technology*, 354, 126-133 s, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.09.010>
- Shojaei, S., and Shojaei, S., 2021, Optimization Of Process Conditions In Wastewaterdegradation Process, *Soft Computing Techniques In Solid Waste And Wastewatermanagement*, Science Direct, 381–392 p.
- Smith, M., Ha, S., Amonette, J., E., Dallmeyer, I., Garcia-Perez, M., 2015, Enhancing cation exchange capacity of chars through ozonation, *Biomass And Bioenergy*, 81, 304-314 p, <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.07.012>
- Sülkü, A., 2012, Atıksulardan Boyar Maddelerin Adsorpsiyon Yöntemi ile Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 151 s.
- Şamdan, C., 2019, Tarımsal Atıktan (Şeftali Çekirdeği) Üretilen Modifiye Aktif Karbonun Adsorpsiyon Prosesindeki Etkinliğinin Araştırılması, Yüksek lisans tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 195 s.
- Şişman, Y., 2022, Removal Of Parabens From Aqueous Solutions By Using Adsorption And Microbial Fuel Cell Technology, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Uygulamalı ve Doğa Bilimleri Enstitüsü, 84 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2020, Türkiye Çevre Sorunları ve Öncelikleri Değerlendirme Raporu, https://webdosya.csb.gov.tr/db/ced/icerikler/tu-rk-yecevesorunlariveoncel-kler-_2020-20210401124420.pdf , Erişim Tarihi: 10.02.2023
- Tadda, M.A., Ahsan, A., Shitu, A., ElSergany, M., Arunkumar, T., Jose, B., Razzaque, M.A., & Daud, N.N.N., 2016, A review on activated carbon: process, application and prospects. Journal of Advanced Civil Engineering Practice and Research, 2016002.
- Tarım ve Orman Bakanlığı, Buğday, Haziran 2021, Tarım Ürünleri Piyasa Raporu, TEPGE. Erişim tarihi: 26.04.2023, URL: <https://arastirma.tarimorman.gov.tr/tepge/Belgeler/PDF%20Tar%C4%B1m%20%C3%9Cr%C3%BCnleri%20Piyasalar%C4%B1/2021Haziran%20Tar%C4%B1m%20%C3%9Cr%C3%BCnleri%20Raporu/Bu%C4%9Fday,%20Haziran2021,%20Tar%C4%B1m%20%C3%9Cr%C3%BCnleri%20Piyasa%20Raporu,%20TEPGE.pdf>
- Temel, F. A., Kuleyin, A., 2016, Ammonium removal from landfill leachate using natural zeolite: kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies, Desalination and Water Treatment. <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2015.1136964>
- Terzioğlu, P., 2015, Buğday Kabuğu Biyosilikasından Nanogözenekli Silika Malzeme Üretimi Ve Sulu Çözeltilerden Kurşun Gideriminde Kullanılması, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 182 s.
- Tseng, R.I., Wu, F.C., Juang, R.S., 2003, Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based activated carbons, Carbon, 41(3), 487-95 p.
- Umar, U.S., Hamisu, M.T., Olatunji, W.O., Garba, A., Rabo, H.G.R. (2021). Effect of pyrolysis time and temperature on activated carbon from coconut shell. Academia Letters, Article 1958, <https://doi.org/10.20935/AL1958>.
- Wang, J., Guo, X., 2020, Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods, Journal of Hazardous Materials, 390, 122156, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156>

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Wang, X., Cheng, H., Ye, G., Fan, J., Yao, F., Wang, Y., Jiao, Y., Zhu, W., Huang, H., & Ye, D., 2022, Key factors and primary modification methods of activated carbon and their application in adsorption of carbon-based gases: A review, *Chemosphere*, 287(Part 2), 131995, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131995>
- Yahya, M. A., Mansor, M. H., Wan Zolkarnaini, W. A. A., 2018, A brief review on activated carbon derived from agriculture by-product, *AIP Conference Proceedings*, 1972, 030023, <https://doi.org/10.1063/1.5041244>
- Yaqub, M. T., Kanti Sen, T., Afroze, S., Ang, H.M., 2014, Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review, *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, 172 – 184 p, <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>
- Yılmaz, N., 2007, Doğal Kil Minareli Bentonit ile Boyar Maddelerin Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 85 s.
- Yusop, M., F., M., Ahmad, M., A., Rosli, N., A., Abd Manaf, M.,E., 2021, Adsorption of cationic methylene blue dye using microwave-assisted activated carbon derived from acacia wood: Optimization and batch studies, *Arab J. Chem*, 14, 103122, <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103122>
- Zhang, T., Walawender, W., P., Fan, L., T., Dugaard, D., Brown, R., C., 2004, Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO₂ activation, *Chem. Eng. J.*, 105 (1-2), 53-59 s, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2004.06.011>
- Zhang, Y., Song, X., Xu, Y., Shen, H., Kong, X., & Xu, H., 2019, Utilization of wheat bran for producing activated carbon with high specific surface area via NaOH activation using industrial furnace. *Journal of Cleaner Production*, 210, 366-375 p, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.11.041.