

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

DOKTORA TEZİ

**MİKRODALGA DESTEKLİ İMPREGNASYON YÖNTEMİ ile ATIK
BİYOKÜTLEDEN SENTEZLENEN AKTİF KARBON KULLANILARAK
BOYAR MADDE ve UÇUCU ORGANİK BİLEŞİK ADSORPSİYONU**

Hakan YILDIZ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2022**

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	viii
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	5
2.1. Çevre Kirliliği	5
2.2. Hava Kirliliği	6
2.2.1. Uçucu organik bileşikler kaynaklı hava kirliliği	7
2.3. Su Kirliliği	10
2.3.1. Boyar madde kaynaklı su kirliliği	11
2.4. Adsorpsiyon Teknolojisi ve Uygulama Alanları	13
2.4.1. Fiziksel adsorpsiyon	14
2.4.2. Kimyasal adsorpsiyon	15
2.4.3. İyonik (Elektrostatik) adsorpsiyon	15
2.4.4. Adsorpsiyon mekanizmasını etkileyen faktörler	16
2.4.5. Adsorpsiyon izotermi	16
2.4.6. Adsorpsiyon kinetiği	18
2.4.7. Adsorpsiyon teknolojisinde kullanılan malzemeler	19
2.4.8. Atık biyokütleden aktif karbon üretimi	20
2.4.9. Aktif karbon uygulama alanları	21
3. MATERYAL ve YÖNTEM	22
3.1. Materyal	22
3.1.1. Aktif karbon üretiminde kullanılan atık biyoküteller	22
3.1.1.1. Tütün sapı	22
3.1.1.2. Bamya sapı	22
3.1.2. Kullanılan kimyasallar ve cihazlar	22
3.1.3. Boyar maddeler ve uçucu organik bileşikler	24
3.1.3.1. Metilen mavisi	24
3.1.3.2. Malahit yeşili	24
3.1.3.3. Benzen	25
3.1.3.4. Ksilen	26
3.2. Yöntem	27
3.2.1. Atık biyokütellerin hazırlanması	27
3.2.2. Mikrodalga destekli impregnasyon ile aktif karbon sentezi	27
3.2.3. Geleneksel kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon sentezi	29
3.2.4. Aktif karbon karakterizasyonu	30
3.2.4.1. BET yüzey alanı ve gözenek boyutu	30
3.2.4.2. FT-IR analizi	30
3.2.4.3. SEM (taramalı elektron mikroskopu) analizi	30
3.2.5. Adsorpsiyon işlemlerinin gerçekleştirilmesi	30
3.2.5.1. Metilen mavisi adsorpsiyonu	30
3.2.5.2. Metilen mavisi adsorpsiyonunun deney tasarımı ile modellenmesi	31
3.2.5.3. Malahit yeşili adsorpsiyonu	32
3.2.5.4. Malahit yeşili adsorpsiyonunun deney tasarımı ile modellenmesi	32
3.2.5.5. Benzen ve ksilen adsorpsiyonu	33
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	35

4.1. Aktif Karbon Sentezlenmesi	35
4.1.2. Tütün sapından mikrodalga destekli aktif karbon sentezi	35
4.1.2.1. Mikrodalgada ortam gazı	35
4.1.2.2. Mikrodalga gücü	36
4.1.2.3. Mikrodalga impregnasyon süresi	37
4.1.2.4. Aktivasyon süresi	38
4.1.2.5. Aktivasyon sıcaklığı	39
4.1.2.6. İmpregnasyon oranı	40
4.1.3. Bamya sapından mikrodalga destekli aktif karbon sentezi	42
4.1.3.1. Mikrodalgada gaz ortamı	42
4.1.3.2. Mikrodalga gücü	43
4.1.3.3. Mikrodalga impregnasyon süresi	44
4.1.3.4. Aktivasyon süresi	45
4.1.3.5. Aktivasyon sıcaklığı	46
4.1.3.6. İmpregnasyon oranı	47
4.1.4. Geleneksel kimyasal aktivasyon yöntemi ile atık biyokütlelerden aktif karbon sentezi	48
4.2. Aktif Karbonların Karakterizasyonu	49
4.2.1. BET yüzey alanı ve gözenek boyutu	49
4.2.2. FT-IR Analizi	53
4.2.3. SEM (taramalı elektron mikroskobu) analizi	58
4.3. Adsorpsiyon İşlemleri	67
4.3.1. Metilen mavisi adsorpsiyonu	67
4.3.1.1. Çözelti pH'sının metilen mavisi adsorpsiyonuna etkisi	67
4.3.1.2. Çözelti başlangıç konsantrasyonunun metilen mavisi adsorpsiyonuna etkisi	68
4.3.1.3. Metilen mavisi adsorpsiyonunun kinetik modelinin belirlenmesi	69
4.3.1.4. Metilen mavisi adsorpsiyonuna ait adsorpsiyon izotermi	72
4.3.1.5. Metilen mavisi adsorpsiyonunun yanıt yüzey metodu ile modellenmesi	75
4.3.2. Malahit yeşili adsorpsiyonu	83
4.3.2.1. Çözelti başlangıç konsantrasyonunun malahit yeşili adsorpsiyonuna etkisi	83
4.3.2.2. Malahit yeşili adsorpsiyonunun kinetik modelinin belirlenmesi	85
4.3.2.3. Malahit yeşili adsorpsiyonuna ait adsorpsiyon izotermi	88
4.3.2.4. Malahit yeşili adsorpsiyonunun yanıt yüzey metodu ile modellenmesi	91
4.3.3. Gaz fazında benzen adsorpsiyonu	100
4.3.3.1. Temas süresinin benzen adsorpsiyonuna etkisi	100
4.3.3.2. Adsorbent miktarının benzen adsorpsiyonuna etkisi	101
4.3.3.3. Giriş konsantrasyonunun benzen adsorpsiyonuna etkisi	102
4.3.3.4. Benzen adsorpsiyon kinetiği	103
4.3.3.5. Benzen adsorpsiyon izotermi	106
4.3.4. Gaz fazında ksilen adsorpsiyonu	100
4.3.4.1. Temas süresinin ksilen adsorpsiyonuna etkisi	100
4.3.4.2. Adsorbent miktarının ksilen adsorpsiyonuna etkisi	110
4.3.4.3. Giriş konsantrasyonunun ksilen adsorpsiyonuna etkisi	111
4.3.4.4. Ksilen adsorpsiyon kinetiği	112
4.3.4.5. Ksilen adsorpsiyon izotermi	106
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	118
5.1. Sonuçlar	118
5.2. Öneriler	128
KAYNAKLAR	129
ÖZGEÇMİŞ	142

ÖZET

Doktora Tezi

MİKRODALGA DESTEKLİ İMPREGNASYON YÖNTEMİ ile ATIK BİYOKÜTLEDEN SENTEZLENEN AKTİF KARBON KULLANILARAK BOYAR MADDE ve UÇUCU ORGANİK BİLEŞİK ADSORPSİYONU

Hakan YILDIZ

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Dr. Öğr. Üyesi HAKKI GÜLŞEN
İkinci Danışman : Prof. Dr. ÖMER ŞAHİN
Yıl: 2022, Sayfa:143

Bu çalışmada atık biyokütle kaynaklarından tütün sapı (TS) ve bamya sapından (BS) $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 aktifleştiricileri kullanılarak mikrodalga destekli impregnasyon yöntemi ile aktif karbon sentezlenmiştir. Aktif karbonlar ile metilen mavisi (MM) ve malahit yeşili (MY) boyar maddeleri ile benzen ve ksilen uçucu organik bileşiklerin (UOB) adsorpsiyonu yapılmıştır. Aktif karbon sentezinde; mikrodalgada ortam gazı, mikrodalga süresi, mikrodalga gücü, aktivasyon sıcaklığı, aktivasyon süresi ve impregnasyon oranı etkisi incelenmiştir. Sentezlenen aktif karbonlar BET, FT-IR ve SEM analizleri ile karakterize edilmiştir. $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 aktifleştiricileri ile TS'den sentezlenen aktif karbonlar sırasıyla TSAC1 ve TSAC2 olarak kodlanmış, yüzey alanları ise sırasıyla $731.799 \text{ m}^2/\text{g}$, ve $760.855 \text{ m}^2/\text{g}$ olmuştur. BS'den sentezlenen aktif karbonlar BSAC1 ve BSAC2 olarak kodlanmış, yüzey alanları ise sırasıyla $737.676 \text{ m}^2/\text{g}$ ve $759.453 \text{ m}^2/\text{g}$ olmuştur. Ayrıca atık biyokütlelerden geleneksel yöntemle de aktif karbon sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen aktif karbonlar TSAC3, TSAC4, BSAC3 ve BSAC4 olarak kodlanmıştır. Aktif karbonların yüzey alanları sırasıyla $323.648 \text{ m}^2/\text{g}$, $547.196 \text{ m}^2/\text{g}$, $17.766 \text{ m}^2/\text{g}$ ve $8.174 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur. MM adsorpsiyonu için TSAC2 ve BSAC1 kodlu aktif karbonlar kullanılmıştır. MM adsorpsiyonunda pH (2-10) ve çözelti başlangıç konsantrasyonu (50-250 ppm) etkisi incelenmiştir. MY adsorpsiyonunda ise TSAC1 ve BSAC2 kodlu aktif karbonlar kullanılmıştır. MY adsorpsiyonunda sadece çözelti başlangıç konsantrasyonu (50-250 ppm) etkisi incelenmiştir. Benzen ve ksilen adsorpsiyonunda ise TSAC1, TSAC2, BSAC1 ve BSAC2 kodlu aktif karbonlar kullanılmıştır. UOB adsorpsiyonunda temas süresi (10-20 dakika), adsorbent miktarı (25-100 mg) ve gaz giriş konsantrasyonu (10-25 ppm) etkisi incelenmiştir. Tüm adsorpsiyon işleminin denge verileri Langmuir ve Freundlich izotermeleri, kinetik verileri ise yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon modelleri kullanılarak incelenmiştir. İncelenen denge verilerine göre boyar madde (MM ve MY) ve UOB (benzen ve ksilen) adsorpsiyonu için en uygun Langmuir modelde, kinetik veriler ise yalancı ikinci derece modelde olmuştur. Langmuir model sonuçlarına göre maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_{max}) MM ve MY için sırasıyla 144.93 mg/g ve 136.98 mg/g olmuştur. Benzen ve ksilen için bulunan maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_{max}) ise sırasıyla 581.39 mg/g ve 909.09 mg/g olmuştur. Ayrıca MM ve MY adsorpsiyonu deney tasarımı yöntemiyle incelenmiştir. Deney tasarımı için yanıt yüzey model (YYM) içerisinde bulunan merkezi kompozit tasarım (MKT) kullanılmıştır. Deney tasarımı; çözelti başlangıç konsantrasyonu (75-150 ppm), adsorpsiyon süresi (120-240 dakika) ve aktif karbon miktarı (50-100 mg) parametreleri, cevap parametresi olarak da adsorpsiyon kapasitesi (q_e) seçilmiştir. Bu çalışmanın bulguları, kullanılan atık biyokütlelerden mikrodalga destekli impregnasyon işlemi sonucu sentezlenen aktif karbonların, boyar madde ve uçucu organik bileşiklerin gideriminde oldukça etkin olduğunu ortaya koymuştur.

ANAHTAR KELİMELER: Atık biyokütle, çevresel kirleticiler, aktif karbon, adsorpsiyon, deney tasarımı

ABSTRACT

PhD Thesis

ADSORPTION OF DYESTUFF and VOLATILE ORGANIC COMPOUND USING ACTIVATED CARBON SYNTHESIS FROM WASTE BIOMASS BY MICROWAVE- ASSISTED IMPREGNATION METHOD

Hakan YILDIZ

Harran University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering

Supervisor : Assist. Prof. Dr. Hakki GÜLŞEN
Second Supervisor: Prof. Dr. Ömer ŞAHİN
Year: 2022, Page: 143

In this study, activated carbon was synthesized from waste biomass sources, tobacco stalk (TS) and okra stalk (OS), using ZnCl_2 and H_3PO_4 activators by microwave assisted impregnation method. Adsorption of methylene blue (MB) and malachite green (MG) dyes with activated carbons and benzene and xylene volatile organic compounds (VOC) were performed. In the synthesis of activated carbon; The effects of ambient gas, microwave time, microwave power, activation temperature, activation time and impregnation rate in microwave were investigated. Synthesized activated carbons were characterized by BET, FT-IR and SEM analyses. Activated carbons synthesized from TS with ZnCl_2 and H_3PO_4 activators were coded as TSAC1 and TSAC2, respectively, and their surface areas were $731,799 \text{ m}^2/\text{g}$ and $760,855 \text{ m}^2/\text{g}$, respectively. Activated carbons synthesized from BS were coded as BSAC1 and BSAC2, and their surface areas were $737,676 \text{ m}^2/\text{g}$ and $759,453 \text{ m}^2/\text{g}$, respectively. In addition, activated carbon synthesis was carried out from waste biomass with the traditional method. The synthesized activated carbons were coded as TSAC3, TSAC4, BSAC3, and BSAC4. The surface areas of activated carbons were found to be $323,648 \text{ m}^2/\text{g}$, $547,196 \text{ m}^2/\text{g}$, $17,766 \text{ m}^2/\text{g}$ and $8.174 \text{ m}^2/\text{g}$, respectively. TSAC2 and BSAC1 coded activated carbons were used for MB adsorption. The effects of pH (2-10) and initial solution concentration (50-250 ppm) on MB adsorption were investigated. TSAC1 and BSAC2 coded activated carbons were used in MG adsorption. Only the effect of initial solution concentration (50-250 ppm) on MG adsorption was investigated. Activated carbons coded TSAC1, TSAC2, BSAC1 and BSAC2 were used in benzene and xylene adsorption. The effects of contact time (10-20 minutes), adsorbent amount (25-100 mg) and gas inlet concentration (10-25 ppm) on VOC adsorption were investigated. Equilibrium data of the entire adsorption process were analyzed using Langmuir and Freundlich isotherms, and kinetic data were analyzed using pseudo-first-order, pseudo-second-order and intraparticle diffusion models. According to the equilibrium data examined, the most suitable Langmuir model for dyestuff (MB and MG) and VOC (benzene and xylene) adsorption, and the kinetic data were in the pseudo-second order model. According to the Langmuir model results, the maximum adsorption capacity (q_{max}) was 144.93 mg/g and 136.98 mg/g for MB and MG, respectively. The maximum adsorption capacity (q_{max}) found for benzene and xylene was 581.39 mg/g and 909.09 mg/g , respectively. In addition, MB and MG adsorption were investigated by experimental design method. For the experimental design, the central composite design (CCD) in the response surface model (RSM) was used. In experiment design; solution initial concentration (75-150 ppm), adsorption time (120-240 minutes) and activated carbon amount (50-100 mg) parameters and adsorption capacity (q_e) as response parameter were selected. The findings of this study revealed that activated carbons synthesized as a result of microwave assisted impregnation from waste biomass are very effective in removing dyestuff and volatile organic compounds.

KEYWORDS: Waste biomass, environmental pollutants, activated carbon, adsorption, experimental design

TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışmamın yürütülmesinde desteklerini esirgemeyen tez birinci danışmanım çok kıymetli Dr. Öğr. Üyesi Hakkı GÜLŞEN hocama, tez konumu seçmemde ve tüm deneysel çalışmalarımı yürütmemde desteklerini sunan tez ikinci danışmanım İstanbul Teknik Üniversitesi öğretim üyesi Prof. Dr. Ömer ŞAHİN hocama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel uygulamaların tüm aşamasında maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen Siirt Üniversitesi öğretim üyesi Doç. Dr. Orhan BAYTAR ve İstanbul Teknik Üniversitesi öğretim üyesi Doç. Dr. Sinan KUTLUAY hocalarıma da teşekkürlerimi sunarım.

Akademik görevimi sürdürdüğüm Bozova Melek Yüksekokulunda, tez çalışmalarım aşamasında ve akademik kariyerimde bana sürekli destek sunan Prof. Dr. Erdiç ŞAHİNÖZ, Prof. Dr. Fatih DENİZ, Prof. Dr. Zafer DOĞU, Doç. Dr. M. Reşit SEVİNÇ, Doç. Dr. Erdal ALANCIOĞLU, Dr. Öğr. Üyesi A. Yusuf YÜKSEL, Öğr. Gör. Ö. Sait KILIÇ ve Öğr. Gör. Cansu TEKİN hocalarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca Yüksekokul sekreter vekili Emrullah GÖKHAN bey şahsında tüm idari mesai arkadaşlarıma da teşekkür ederim.

Yüksek öğretim hayatına başladığım Harran Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünde hem öğrencilik hayatımda hem de akademik çalışma hayatımda kendilerini her zaman örnek aldığım, Prof. Dr. Sinan UYANIK ve Prof. Dr. İrfan YEŞİLNACAR hocalarım şahsında tüm bölüm hocalarıma ayrı ayrı teşekkürlerimi sunarım.

Doktora tez çalışmaları sırasında bana maddi manevi destek olan sevgili eşim ve kızıma, bugünlere gelmemde tüm desteklerini sunan sevgili anne ve babama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Ekosistemde hava, su ve toprak kirliliğinin etkileşimi.....	6
Şekil 2.2. Adsorpsiyonun şematik gösterimi.....	14
Şekil 2.3. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon.....	15
Şekil 2.4. Adsorpsiyon verimini etkileyen faktörler.....	16
Şekil 2.5. Adsorpsiyon işleminde yaygın kullanılan malzemeler.....	19
Şekil 2.6. Aktif karbonun yapısı.....	19
Şekil 2.7. Aktif karbon üretimi için aktivasyon proseslerinin yöntemleri.....	20
Şekil 2.8. Aktif karbonun farklı sektörlerdeki uygulamaları.....	21
Şekil 3.1. Metilen mavisi kimyasal yapısı.....	24
Şekil 3.2. Malahit yeşili kimyasal yapısı.....	25
Şekil 3.3. Benzenin iskelet, top ve çubuk modelleri	25
Şekil 3.4. Ksilenin iskelet, top ve çubuk modelleri	26
Şekil 3.5. Tütün ve bamyapıların hazırlanması.....	27
Şekil 3.6. Mikrodalga destekli impregnasyon ile kimyasal aktivasyon işlemi	28
Şekil 4.1. (a) $ZnCl_2$ uygulanan TS ve (b) H_3PO_4 uygulanan TS ile mikrodalgada ortam gazı belirlenmesi sonucu sentezlenen aktif karbonların iyot sayıları	35
Şekil 4.2. (a) $ZnCl_2$ uygulanan TS ve (b) H_3PO_4 uygulanan TS ile mikrodalga gücü belirlenmesi sonucu sentezlenen aktif karbonların iyot sayıları.....	36
Şekil 4.3. (a) $ZnCl_2$ uygulanan TS ve (b) H_3PO_4 uygulanan TS ile mikrodalga süresi belirlenmesi sonucu sentezlenen aktif karbonların iyot sayıları.....	37
Şekil 4.4. (a) $ZnCl_2$ uygulanan TS ve (b) H_3PO_4 uygulanan TS ile aktivasyon süresi belirlenmesi sonucu sentezlenen aktif karbonların iyot sayıları.....	39
Şekil 4.5. (a) $ZnCl_2$ uygulanan TS ve (b) H_3PO_4 uygulanan TS ile aktivasyon sıcaklığı belirlenmesi sonucu sentezlenen aktif karbonların iyot sayıları	40
Şekil 4.6. (a) $ZnCl_2$ uygulanan TS ve (b) H_3PO_4 uygulanan TS ile impregnasyon oranı belirlenmesi sonucu sentezlenen aktif karbonların iyot sayıları	41
Şekil 4.7. (a) $ZnCl_2$ uygulanan BS ve (b) H_3PO_4 uygulanan BS ile mikrodalgada gaz ortamı belirlenmesi sonucu sentezlenen aktif karbonların iyot sayıları	42
Şekil 4.8. (a) $ZnCl_2$ uygulanan BS ve (b) H_3PO_4 uygulanan BS ile mikrodalga gücü belirlenmesi sonucu sentezlenen aktif karbonların iyot sayıları.....	43
Şekil 4.9. (a) $ZnCl_2$ uygulanan BS ve (b) H_3PO_4 uygulanan BS ile mikrodalga süresi belirlenmesi sonucu sentezlenen aktif karbonların iyot sayıları.....	44
Şekil 4.10. (a) $ZnCl_2$ uygulanan BS ve (b) H_3PO_4 uygulanan BS ile aktivasyon süresi belirlenmesi sonucu sentezlenen aktif karbonların iyot sayıları	45
Şekil 4.11. (a) $ZnCl_2$ uygulanan BS ve (b) H_3PO_4 uygulanan BS ile aktivasyon sıcaklığı belirlenmesi sonucu sentezlenen aktif karbonların iyot sayıları	46
Şekil 4.12. (a) $ZnCl_2$ uygulanan BS ve (b) H_3PO_4 uygulanan BS ile impregnasyon oranı belirlenmesi sonucu sentezlenen aktif karbonların iyot sayıları	47
Şekil 4.13. Tütün sapından (a) $ZnCl_2$ ve (b) H_3PO_4 kimyasalları kullanılarak mikrodalga destekli ve geleneksel aktivasyon yöntemleriyle sentezlenen aktif karbonların iyot sayıları ile bamyapısından (c) $ZnCl_2$ ve (d) H_3PO_4 kimyasalları kullanılarak mikrodalga destekli ve geleneksel aktivasyon işlemleri ile sentezlenen aktif karbonların iyot sayıları	49
Şekil 4.14. Atık biyokütleden (TS) sentezlenen (a) TSAC1, (b) TSAC2, (c) TSAC3, (d) TSAC4 aktif karbonların $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de N_2 gazı adsorpsiyon ve desorpsiyon izoterm grafikleri.....	52
Şekil 4.15. Atık biyokütleden (BS) sentezlenen (a) BSAC1, (b) BSAC2, (c) BSAC3, (d) BSAC4 aktif karbonların $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de N_2 gazı adsorpsiyon ve desorpsiyon izoterm grafikleri.....	52
Şekil 4.16. (a) Atık biyokütle (TS) ham hali, mikrodalga ortamına %100 oranında (b) $ZnCl_2$ ile impregnasyonu yapılmış ama aktivasyonu tamamlanmamış TS'ler, (c) TSAC1 ve (d) TSAC3 kodlu aktif karbonların FT-IR spektrumları	54
Şekil 4.17. Mikrodalga ortamına %100 oranında (e) H_3PO_4 ile impregnasyonu yapılmış ama aktivasyonu tamamlanmamış TS'ler, (f) TSAC2 ve (g) TSAC4 kodlu aktif karbonların FT-IR spektrumları.....	55

Şekil 4.18. (a) Atık biyokütle (BS) ham hali, mikrodalga ortamına %100 oranında (b) $ZnCl_2$ ile impregnasyonu yapılmış ama aktivasyonu tamamlanmamış BS'ler, (c) BSAC1 ve (d) BSAC3 kodlu aktif karbonların FT-IR spektrumları.....	57
Şekil 4.19. Mikrodalga ortamına %100 oranında (e) H_3PO_4 ile impregnasyonu yapılmış ama aktivasyonu tamamlanmamış BS'ler, (f) BSAC2 ve (g) BSAC4 kodlu aktif karbonların FT-IR spektrumları.....	58
Şekil 4.20. (a) Atık biyokütle (TS) ham hali, mikrodalga ortamına %100 oranında (b) $ZnCl_2$ ve (c) H_3PO_4 impregnasyonu yapılmış ama aktivasyonu tamamlanmamış TS'ler, (d) TSAC1 ve (e) TSAC2 (f) TSAC3 ve (g) TSAC4 kodlu aktif karbonların SEM görüntüleri	62
Şekil 4.21. (a) Atık biyokütle (BS) ham hali, mikrodalga ortamına %100 oranında (b) $ZnCl_2$ ve (c) H_3PO_4 impregnasyonu yapılmış ama aktivasyonu tamamlanmamış BS'ler, (d) BSAC1 ve (e) BSAC2 (f) BSAC3 ve (g) BSAC4 kodlu aktif karbonların SEM görüntüleri.....	66
Şekil 4.22. TSAC2 ve BSAC1 aktif karbonların MM adsorpsiyon kapasitelerinin çözelti başlangıç pH'sı ile değişimi	67
Şekil 4.23. TSAC2 (a) ve BSAC1 (b) aktif karbonları için farklı MM konsantrasyonunun ve adsorpsiyon süresinin maksimum adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	69
Şekil 4.24. (a) Yalancı birinci derece kinetik model, (b) yalancı ikinci derece kinetik model, (c) partikül içi difüzyon modeli.....	71
Şekil 4.25 MM adsorpsiyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermi	73
Şekil 4.26. MM adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	73
Şekil 4.27. TSAC2 (a) ve BSAC1 (b) aktif karbonların MM adsorpsiyon kapasitesi için deney sonuçları ve model sonuçlarının karşılaştırılması	77
Şekil 4.28. Seçilen parametrelerin TSAC2 aktif karbonu için MM adsorpsiyon kapasitesine tekli etkisi	80
Şekil 4.29. Seçilen parametrelerin BSAC1 aktif karbonu için MM adsorpsiyon kapasitesine tekli etkisi	82
Şekil 4.30. YYM ile belirlenen deney parametrelerin optimum değerleri ve TSAC2 (a) ve BSAC1 (b) aktif karbonlarının maksimum MM adsorpsiyon kapasiteleri	83
Şekil 4.31. TSAC1 (a) ve BSAC2 (b) aktif karbonları için farklı MY konsantrasyonunun ve adsorpsiyon süresinin maksimum adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	84
Şekil 4.32. (a) Yalancı birinci derece kinetik model, (b) yalancı ikinci derece kinetik model, (c) partikül içi difüzyon modeli.....	86
Şekil 4.33. MY adsorpsiyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermi	88
Şekil 4.34. MY adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi	89
Şekil 4.35. TSAC1 (a) ve BSAC2 (b) aktif karbonların MY adsorpsiyon kapasitesi için deney sonuçları ve model sonuçlarının karşılaştırılması	93
Şekil 4.36. Seçilen parametrelerin TSAC2 aktif karbonu için MY adsorpsiyon kapasitesine tekli etkisi	96
Şekil 4.37. Seçilen parametrelerin BSAC2 aktif karbonu için MY adsorpsiyon kapasitesine tekli etkisi	98
Şekil 4.38. YYM ile belirlenen deney parametrelerin optimum değerleri ve TSAC1 (a) ve BSAC2 (b) aktif karbonlarının maksimum MY adsorpsiyon kapasiteleri.....	99
Şekil 4.39. TSAC1, TSAC2, BSAC1 ve BSAC2 adsorbentleri için temas süresinin benzen adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	101
Şekil 4.40. TSAC1, TSAC2, BSAC1 ve BSAC2 adsorbentleri için adsorbent miktarının benzen adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	102
Şekil 4.41. TSAC1, TSAC2, BSAC1 ve BSAC2 adsorbentleri için giriş konsantrasyonunun benzen adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	103
Şekil 4.42. Benzenin TSAC1, TSAC2, BSAC1 ve BSAC2 adsorbentleri üzerine adsorpsiyonu için uygulanan yalancı birinci derece (a), yalancı ikinci derece (b) ve partikül içi difüzyon (c) kinetik modellerin grafikleri.....	105
Şekil 4.43. Benzenin TSAC1, TSAC2, BSAC1 ve BSAC2 adsorbentleri üzerine adsorpsiyonu için uygulanan Langmuir (a) ve Freundlich (b) izoterm model grafikleri.....	107
Şekil 4.44. TSAC1, TSAC2, BSAC1 ve BSAC2 adsorbentleri için temas süresinin ksilen adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	110
Şekil 4.45. TSAC1, TSAC2, BSAC1 ve BSAC2 adsorbentleri için adsorbent miktarının ksilen adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	111

Şekil 4.46. TSAC1, TSAC2, BSAC1 ve BSAC2 adsorbentleri için giriş konsantrasyonunun ksilen adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	112
Şekil 4.47. Ksilenin TSAC1, TSAC2, BSAC1 ve BSAC2 adsorbentleri üzerine adsorpsiyonu için uygulanan yalancı birinci derece (a), yalancı ikinci derece (b) ve partikül içi difüzyon (c) kinetik modellerin grafikleri.....	114
Şekil 4.48. Ksilenin TSAC1, TSAC2, BSAC1 ve BSAC2 adsorbentleri üzerine adsorpsiyonu için uygulanan Langmuir (a) ve Freundlich (b) izoterm model grafikleri.....	116



ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 2.1. Adsorpsiyon izotermi.....	17
Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddeler.....	23
Çizelge 3.2. Kullanılan cihazlar	23
Çizelge 3.3. Aktif karbon üretim aşamaları ve parametreler.....	28
Çizelge 3.4. Kimyasal yöntem ile sentezlenen aktif karbonlar ve kodlamaları.....	29
Çizelge 3.5. Yanıt yüzey metodunda kullanılan faktörlerin etkinlik aralıkları.....	31
Çizelge 3.6. Yanıt yüzey metoduyla merkezi kompozit tasarımına göre tasarlanan deneysel koşullar	32
Çizelge 3.7. Yanıt yüzey metodunda kullanılan faktörlerin etkinlik aralıkları.....	33
Çizelge 3.8. Yanıt yüzey metodunda merkezi kompozit tasarımına göre tasarlanan deneysel koşullar	33
Çizelge 4.1. Atık biyokütleden (TS ve BS) sentezlenen aktif karbonların yüzey alanı ve gözenek dağılımları	50
Çizelge 4.2. MM adsorpsiyonu için incelenen kinetik model sabitleri	71
Çizelge 4.3. MM adsorpsiyon izoterm modellerine ait izoterm sabitleri	74
Çizelge 4.4. MM adsorpsiyonu için Langmuir ayırma faktörü (R_L)	75
Çizelge 4.5. MM için Design Expert programı yardımıyla tasarlanan deneysel çalışmalar ve TSAC2 ve BSAC1 aktif karbonları için elde edilen sonuçlar	76
Çizelge 4.6. MM adsorpsiyonu için önerilen modellerin uygunluğunun test edilmesi amacıyla verilen Regresyon katsayıları (R^2)	76
Çizelge 4.7. TSAC2 aktif karbonunun MM adsorpsiyon kapasitesi için ANOVA tablosu- kuadratik model.....	78
Çizelge 4.8. BSAC1 aktif karbonunun MM adsorpsiyon kapasitesi için ANOVA tablosu- kuadratik model.....	79
Çizelge 4.9. MY adsorpsiyonu için incelenen kinetik model sabitleri	87
Çizelge 4.10. MY Adsorpsiyon izoterm modellerine ait izoterm sabitleri.....	89
Çizelge 4.11. MY adsorpsiyonu için Langmuir ayırma faktörü (R_L)	90
Çizelge 4.12. MY için design expert programı yardımıyla tasarlanan deneysel çalışmalar ve TSAC1 ve BSAC2 aktif karbonları için elde edilen sonuçlar	91
Çizelge 4.13. MY adsorpsiyonu için önerilen modellerin uygunluğunun test edilmesi amacıyla verilen Regresyon katsayıları (R^2).....	92
Çizelge 4.14. TSAC1 aktif karbonunun MY adsorpsiyon kapasitesi için ANOVA tablosu- kuadratik model.....	94
Çizelge 4.15. BSAC2 aktif karbonunun MY adsorpsiyon kapasitesi için ANOVA tablosu- kuadratik model.....	95
Çizelge 4.16. Benzen adsorpsiyonu için uygulanan kinetik model sonuçları.....	105
Çizelge 4.17. Benzen adsorpsiyonu için uygulanan izoterm model sonuçları	108
Çizelge 4.18. Benzen adsorpsiyonu için Langmuir ayırma faktörü (R_L).....	109
Çizelge 4.19. Ksilen adsorpsiyonu için uygulanan kinetik model sonuçları	105
Çizelge 4.20. Ksilen adsorpsiyonu için uygulanan izoterm model sonuçları	108
Çizelge 4.21. Ksilen adsorpsiyonu için Langmuir ayırma faktörü (R_L)	109
Çizelge 5.1. Literatürde yapılan bazı boyar madde ve uçucu organik bileşik adsorpsiyon çalışma sonuçları	126

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

% Δq	Adsorpsiyon Kapasitesi Standart Sapma Değeri
°C	Santigrat Derece
μm	Mikrometre
Ar	Argon
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BS	Bamya Sapı
BSAC	Bamya Sapından Sentezlenen Aktif Karbon
C	Sınır Tabaka Kalınlığıyla İlgili Sabit (mg/g)
C ₆ H ₆	Benzen
C ₈ H ₁₀	Ksilen
C _e	Denge Anındaki Çözelti Derişimi (mg/L)
CH ₂ O	Formaldehit
Cm	Santimetre
cm ³	Santimetreküp
CO	Karbon Monoksit
C ₀	Başlangıç Çözelti Derişimi (mg/L)
CO ₂	Karbondioksit
Dk	Dakika
EPA	Çevre Koruma Ajansı
Fe ₃ O ₄	Demir (II III) Oksit
FID	Alev İyonizasyon Dedektörü
FT-IR	Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi
G	Gram
GC	Gaz Kromatografi
H ₃ PO ₄	Fosforik Asit
HCl	Hidroklorik Asit
HNO ₃	Nitrik Asit
K	Kelvin
k ₁	Birinci Dereceden Adsorpsiyon Hız Sabiti (1/dk)
k ₂	İkinci Dereceden Adsorpsiyon Hız Sabiti (L mg/dk)
K _f	Freundlich İzoterm Sabiti, Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g) (mg/L) ^{1/n}
KI	Potasyum İyodür
k _{id}	Partikül İçi Difüzyon Hız Sabiti (mg (g.dk. ^{1/2}) ⁻¹)
Kj	Kilojoule
K _L	Langmuir İzoterm Sabiti (L/mg)
L	Litre
M	Metre
m ²	Metrekare
Mg	Miligram
MKT	Merkezi Kompozit Tasarım
MM	Metilen Mavisi
MY	Malahit Yeşili
N	Normalite
N ₂	Azot
Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O	Sodyum Tiyosülfat
n _F	Freundlich Model Sabiti
NO	Azot Monoksit
NO ₂	Azot Dioksit
pH	Asitlik-Bazlık Derecesi
Ppm	Milyonda Parça
q _{max}	Maksimum Adsorpsiyon Kapasitesi
RCO	Rejeneratif Katalitik Oksidasyon
R _L	Langmuir Ayırma Sabiti
RTO	Rejeneratif Termal Oksidasyon

SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SO ₂	Kükürt Dioksit
T	Süre
TS	Tütün Sapı
TSAC	Tütün Sapından Sentezlenen Aktif Karbon
UOB	Uçucu Organik Bileşikler
V	Hacim (ml)
W	Watt
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
YYM	Yanıt Yüzey Metodu
ZnCl ₂	Çinko Klorür



1. GİRİŞ

Günümüzde insanların tolere edebileceğinden daha fazla, gelişen ve gelişmekte olan ülkelerin endüstriyel işlemlerinden, kağıt hamuru ve kağıt fabrikalarından, deri işleme, madencilik ve yanlış tarım uygulamalarından toprağa, havaya ve suya doğrudan geçen toksik atıklar yayılmaktadır (WHO, 2021). Yayılan toksik atıklardan, boyar maddeler küresel ekosistemi etkileyen önemli kirletici kaynağıdır. Boyar maddeler çeşitli endüstriyel faaliyetlerin yan ürünleri olarak üretilmekte ve doğada toksik, mutajenik ve kanserojen etkiye neden olmaktadır (Radica ve ark., 2021; Celik ve ark., 2021). Boyaların karmaşık moleküler yapısı ve sentetik kökenleri nedeniyle işlenmesi ve biyolojik olarak parçalanmasını oldukça zordur (Salima ve ark., 2013). Çevre kirliliğinin azaltılması ve suyun yeniden kullanılabilirliği için, boyar madde kaynaklı kirliliklerin sucul ortamdan arıtılması gerekmektedir (Celik ve ark., 2021). Boyar maddelerin gideriminde kullanılan fiziksel, kimyasal ve biyolojik birçok yöntem mevcuttur (Deniz, 2021).

Bir diğer önemli toksik atık ise özellikle sanayileşmiş ülkelerde dış ve iç mekân kirliliğine neden olan uçucu organik bileşiklerdir (UOB). İnsan ve diğer canlıların sağlıklı ortam şartlarına ulaşabilmesi için atmosferik ortamdan UOB'lerin giderilmesi gerekmektedir (Zhang ve ark., 2019). Atmosferden UOB'lerin giderilmesi için yaygın olarak; kataliz oksidasyonu, biyofiltrasyon, absorpsiyon, adsorpsiyon, yoğunlaştırma ve membran ayırma teknolojileri kullanılmaktadır (Batur, 2021).

Çevresel kirlilik kaynaklarından boyar madde ve uçucu organik bileşiklerin giderimi için uygulanan yöntemlerden biri de adsorpsiyon teknolojisidir. Adsorpsiyon, çevre dostu, düşük maliyet, yüksek verimlilik, düşük enerji gereksinimi, kolay kurulum ve basit işletme özellikleri nedeniyle son yıllarda en çok tercih edilen sürdürülebilir arıtma teknolojisidir (Şahin ve ark., 2021; Genli ve ark., 2021; Jain ve ark., 2020; Kutluay ve ark., 2019).

Adsorpsiyon, katı bir yüzey üzerine sıvı ve/veya gaz halde çözünmüş maddelerin kimyasal ya da fiziksel bir kuvvet ile bağlanması prensibine dayanan bir arıtım teknolojisidir. Yüzeye tutan katı madde adsorbent, yüzeye tutunan madde ise adsorbattır. Adsorpsiyon, adsorbatın katı yüzeyinde birikmesi değil, katı gözeneklerin içerisine girme işlemidir (Çavuşoğlu, 2010).

Adsorpsiyon işleminde aktif karbon (Largitte ve Pasquier, 2016), zeolit (Abdullah ve ark., 2018), silika (Zhao ve ark., 2011), grafit (Alvarado ve ark., 2020) gibi birçok malzeme kullanılmaktadır. Bu malzemelerden, geniş yüzey alanı ve gözenekli yapı ve yüksek adsorpsiyon performansı nedeniyle aktif karbon en yaygın kullanılan adsorbent malzemedir. Adsorpsiyon teknolojisinde kullanılan ve ticari olarak üretilen aktif karbonlar çok pahalıdır (Malik, 2003). Son yıllarda karbon kökenli doğada bol bulunan zirai yan ürün veya atıklar kullanılarak ucuz, geniş gözenekli, ticari aktif karbonlara alternatif adsorbent malzeme üretim çalışmaları önem kazanmıştır. Özellikle tarımcılığın ve ormancılığın artmasıyla çok sayıda atık biyokütle kaynakları meydana gelmektedir. Yanlış bertaraf metotları çevre kirliliğini ve ekolojik problemleri ortaya çıkarmaktadır (Zhang ve ark., 2021). Atık biyokütle kaynağı fazla bulunmasından dolayı aktif karbon üretiminde en çok tercih edilen kaynaklardan biridir (Thakur ve ark., 2020; Santoso ve ark., 2020; Yang ve Qiu 2011). Atık biyokütlelerin aktif karbon amaçlı kullanımı diğer imha yöntemlerinden ziyade sürdürülebilir bir yöntemdir (Naga ve ark., 2019).

Literatürde adsorbent üretimi için; limon kabuğu (Kumar, 2007), yerfıstığı kabuğu (Malik ve ark., 2007), erik çekirdeği (Wu, 1999), hurma çekirdeği (Girgis ve El-Hendawy, 2002), fıstık kabuğu (Şahin ve ark., 2020), ığde çekirdeği (Ceyhan ve ark., 2013), çay artığı (Auta ve Hameed, 2011), muz kabuğu (Salman ve ark., 2011) gibi birçok atık biyokütle kaynağının kullanıldığı çalışmalar mevcuttur.

Bu tez kapsamında, ticari aktif karbonlara alternatif olabilecek, ülke ve bölge ekonomisine sunduğu yüksek katkı ve fazla üretim miktarına sahip tarımsal ürünlerden tütün ve bamyanın atık sapları kullanılarak adsorbent üretimi amaçlanmıştır.

Tütün üretim alanı 2020 yılında yaklaşık 3.2 milyon hektar olurken üretim miktarı 6 milyon ton civarındadır. 2020 yılında Türkiye, 75 bin hektarlık ekim alanına ulaşırken üretim miktarı 76 bin ton olmuştur ve tütün üretiminde dünyada 8. sırada yer almıştır (FAO, 2020). Tütünün yaprak kısımları toplandıktan sonra arta kalan kısımları tarlada atık olarak bırakılmaktadır. Tütün içeriğinde bulunan nikotin ve buna benzer zararlı maddelerden dolayı tütün saplarının yakılarak imhasında olumsuz çevre koşulları meydana gelmektedir (Guo ve ark., 2019). Aynı yıl dünyada bamyada üretim alanı yaklaşık 2.5 milyon hektar alana ulaşırken, üretim miktarı 10.5 milyon ton civarında gerçekleştirilmiştir (Yıldız ve ark., 2022). Türkiye 2020 yılı bamyada ekim alanı 8 bin hektar olurken yaklaşık 40 bin ton ile bamyada üretiminde dünyada 14. sırada yer almıştır. Bamyanın meyve kısımları toplandıktan sonra kalan atık kısımları tarlada çürümeye bırakılarak veya yakılarak bertarafı yapılmaktadır (Alagbe ve ark., 2019).

Konvansiyonel aktif karbon sentezi fiziksel ve kimyasal metotlar ile hazırlanmaktadır (Salem ve ark., 2020; Thue ve ark., 2017). Aktif karbon sentezlemek için kullanılan fiziksel aktivasyon prosesinde karbon dioksit veya su buharı kullanılmaktadır. Kimyasal aktivasyon prosesinde ise fosforik asit (H_3PO_4), potasyum hidroksit (KOH), çinko klorür ($ZnCl_2$) ve sodyum hidroksit (NaOH) gibi kimyasal maddeler kullanılır (Baytar ve ark., 2018; Liew ve ark., 2018). Kimyasal aktivasyon ile aktif karbon sentezinde yüksek yüzey alanı ve geniş gözenek boyutlarına ulaşmada, aktivasyon sıcaklığı, süresi ve impregnasyon oranı gibi etkili birçok parametre vardır (Gao ve ark., 2020). Mikrodalga destekli impregnasyonda hızlı ısıtma, daha kısa impregnasyon ve etkin karbonizasyon işlemi gerçekleştirilmektedir (Teimouri ve ark., 2019). Mikrodalga destekli impregnasyon metodu ile aktif karbon üretiminde, klasik yöntemle kıyasla daha yüksek yüzey alanına ve gözenek boyutlarına ulaşılmıştır (Baytar ve ark., 2018).

Bu çalışma kapsamında hem etkin adsorbent üretimi hem de çalışmanın özgünlüğüne katkısı olması için, mikrodalga destekli impregnasyon işlemini klasik yöntemle entegre ederek aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Aktif karbon sentezlenmesinde mikrodalga gazı, gücü ve süresi, fırın için aktivasyon sıcaklığı ve süresi ile impregnasyon oranı parametrelerinin etkileri için optimizasyon yapılmıştır.

Atık biyokütle kaynakları tütün ve bamyasaplarından mikrodalga ve geleneksel aktivasyon yöntemleri birlikte kullanılarak yeni adsorbent malzemeler hazırlanmıştır. Bu yöntemde öncelikli olarak $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 ile modifiye edilmiş tütün sapları (TS) ve bamyasapları (BS) mikrodalgada impregnasyon işlemine tabi tutulmuştur (Yıldız ve ark., 2022). Diğer aşamada ise fırın ortamında aktivasyonu yapılarak yüksek gözenekli yapıya sahip aktif karbonlar elde edilmiştir. Ayrıca çalışmanın özgün değeri olan mikrodalga impregnasyon işleminin etkinliğini kıyaslamak için mikrodalga olmadan, $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 ile modifiye edilmiş tütün sapları (TS) ve bamyasapları (BS), 24 saat boyunca impregnasyon işlemi uygulanmış daha sonra 500 °C'lik fırında 45 dakika süreyle aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. BET, FT-IR ve SEM analizleri kullanılarak aktif karbonların karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

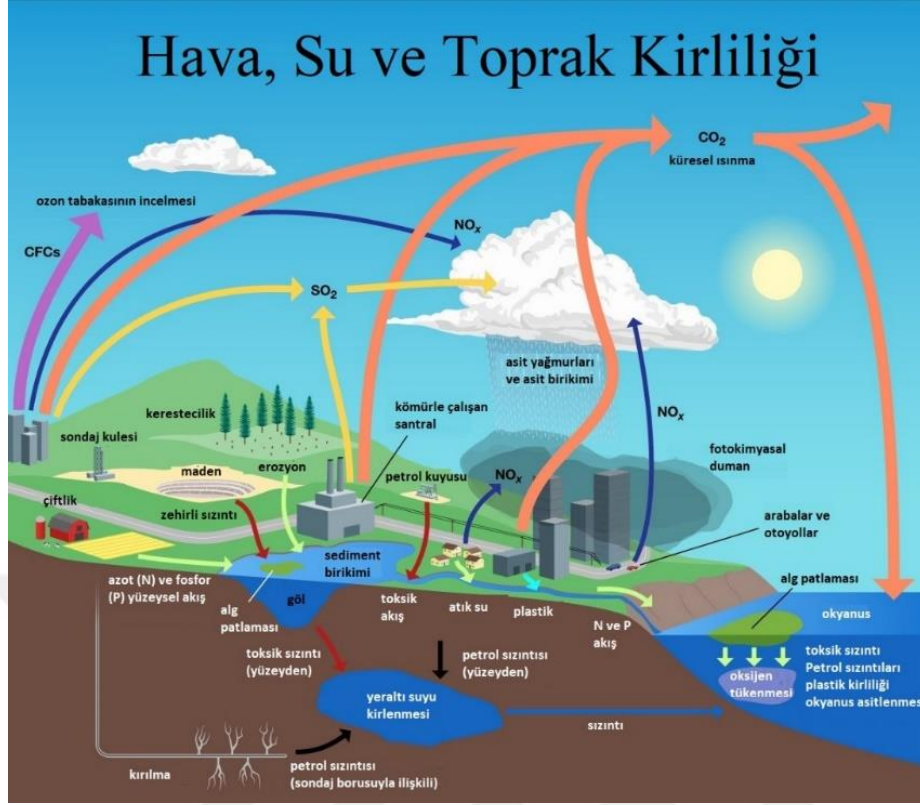
Mikrodalga destekli sentezlenen Aktif karbonlar ile çevresel kirleticilerden, metilen mavisi (MM) ve malahit yeşili (MY) boyar maddeleri ile uçucu organik bileşiklerden (UOB) benzen ve ksilenin adsorpsiyon teknolojisi ile giderimi yapılmıştır. Ayrıca adsorpsiyon işlemlerinin giderim verimini incelemek için denge ve kinetik çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Tüm değişkenlerin aynı anda adsorpsiyon işlemi üzerindeki etkisini manuel olarak incelemek oldukça zordur bu nedenle işlemin parametrelerini değiştiren deneysel bir matris tasarlamak için sistematik bir yöntem olmalıdır (Eldeen ve ark., 2018). Bu yöntemlerden biri olan yanıt yüzeyi metodolojisi (YYM), süreç faktörlerinin modelleme ve optimizasyonu içeren sıralı analiz için kanıtlanmış ve etkili bir araçtır (Beyan ve ark., 2021; Genli ve ark., 2021). Çalışma kapsamında sulu ortamdan boyar madde (MM ve MY) adsorpsiyon işlemlerinin etkili parametrelerini optimize etmek için merkezi kompozit deney tasarımına dayalı YYM uygulanmıştır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Çevre Kirliliği

Çevre kirliliği, çevreye ve/veya insan sağlığına potansiyel zarar verebilen bir madde/maddelerin çevrede bulunması olarak tanımlanabilir. Bu nedenle, kirleticiler birçok form alır. Bunlar sadece kimyasalları değil aynı zamanda organizmaları ve biyolojik materyalleri ve çeşitli formlardaki enerjiyi (gürültü, radyasyon, ısı vb.) içerir (Briggs, 2003). Çevre kirliliği, birçok farklı formda organik ve inorganik kirleticilerin neden olduğu toksik etkilerin, insan sağlığı üzerinde olumsuz etkilerinden dolayı oldukça önemli bir tehdittir (Wasi ve ark., 2013). Düşük ve orta gelir düzeyine sahip ülkelerde artan çevre kirliliği nedeniyle son 25 yılda kirliliğe bağlı ölüm ve hastalıklar önemli ölçüde artmıştır (Cohen ve ark., 2017). 2015 yılında, kirliliğin neden olduğu sağlık sorunlarından dolayı yaklaşık 9 milyon insanın öldüğü ve bunun da sıtma, AIDS ve tüberküloz kaynaklı ölümlerin üç katından daha fazla olduğu tahmin edilmektedir (Landrigan ve ark., 2018). Çevre kirliliği, sadece insanlar üzerinde olumsuz etkiye sahip değildir aynı zamanda ekosistemin sürdürülebilirliğine katkısı olan mikroorganizmalar dâhil tüm su ve kara hayvanları üzerinde de geçerlidir (Ukaogo ve ark., 2020).

Farklı kirlilik türleri mevcuttur, ancak üç ana kirlilik türü dikkate alınacaktır bunlar; hava, su ve toprak kirliliğidir (Ukaogo ve ark., 2020). Hava, toprak ve su kirliliğine katkıda bulunan besinlerin veya maddelerin çoğu tek bir ortamla sınırlı olsa da hava, toprak ve su birbiriyle etkileşime girer (Şekil 2.1.).



Şekil 2.1. Ekosistemde hava, su ve toprak kirliliğinin etkileşimi (Britannica, 2022)

2.2. Hava Kirliliği

Hava kirliliği, atmosferik havada toksik olan ve insan, hayvan, bitki ve diğer tüm canlı ve cansız bileşenlere zarar verebilecek konsantrasyonlarda bulunan kimyasal bileşiklerin oluşumu olarak tanımlanabilir. Genel olarak hava kirliliği, doğal atmosferik hava içeriğinde bulunmayan ancak hava kalitesinde bir düşüşe neden olan kimyasal bileşiklerin varlığını gösterir. Hava kirliliği, küresel ısınma ve ozon tabakasının incelmesinden dolayı, dünya üzerindeki canlı ve cansız yaşam üzerinde olumsuz değişikliklere neden olmaktadır. Kirleticilerin hava içerisinde bulundukları miktar ve etkileri, üretildiği kaynağa, biçime ve koşullara bağlı olarak değişmektedir. Yaygın kirleticiler kükürt oksitler (özellikle SO_2), uçucu organik bileşikler (UOB'ler), nitrojen oksitler (NO ve NO_2), ve karbon monoksittir (CO) (Ukaogo ve ark., 2020).

2.2.1. Uçucu organik bileşikler kaynaklı hava kirliliği

Uçucu organik bileşikler (UOB'ler), karbonik asit (H_2CO_3), karbon monoksit (CO), karbon dioksit (CO_2), karbonatlar (CO_3)⁻² ve amonyum karbonat ($(NH_4)_2CO_3$) dışında, atmosferik fotokimyasal reaksiyonlara katılan ve ihmal edilebilir fotokimyasal reaktiviteye sahip oldukları Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından belirtilenler hariç, herhangi bir karbon bileşiği anlamına gelir. UOB'ler atmosferik sıcaklık ve basınç koşullarında özellikle iç ortamda buharlaşan organik kimyasal bileşiklerdir (EPA, 2021).

Dünyada her yıl UOB'lerden milyonlarca ton üretilmektedir. Çoğunlukla doğal biyolojik kaynaklardan üretilmesine rağmen, insan faaliyetleri sonucu üretilen UOB'ler atmosferde yüksek emisyonlara neden olmaktadır. UOB'ler, boyalar, boya sökücüler, vernikler/cilalar, temizlik ürünleri, dezenfektanlar, kozmetik ürünleri, yağ sökücüler, spreyler, haşere ilaçlama ürünleri ve otomotiv sektöründe yaygın kullanıma sahiptir. İnsanlar havada bulunan UOB'lere özellikle cilt teması ve solunum yoluyla maruz kalmaktadırlar (Anand ve ark., 2014). Kolay yayılım, toksik etki ve uçuculuk özellikleri nedeniyle UOB'ler çevresel problemlerin başında gelen hava kirliliği için kritik bir faktördür.

Havada en sık görülen UOB'ler; benzen, tolüen, ksilen, etilbenzen, trikloroetilen (TCE) ve tetrakloroeten (PERC)'dir. İç ortamda UOB'lerin konsantrasyonu dış ortama göre on kat daha yüksektir (Anand ve ark., 2014). UOB'lerin aşırı artışı, insan sağlığı ve ekolojik çevre üzerindeki olumsuz etkileri nedeniyle, 1999 yılında İsveç'in Gothenburg şehrinde 29 ülkenin imzaladığı protokol ile 2000 yılında havaya salınan UOB emisyonunun 2020 yılına kadar yarı yarıya azaltılması şart koşulmuştur (Muir ve ark., 2021; Zhang ve ark., 2019).

Olumsuz etkilerinden dolayı UOB giderim tekniklerinin geliştirilmesi oldukça önemlidir. Adsorpsiyon (Zhang ve ark., 2017), absorpsiyon (Hariz ve ark., 2017), rejeneratif termal oksidasyon (RTO) (Johnsen ve ark., 2016), rejeneratif katalitik oksidasyon (RCO) (Zhang ve ark., 2016) ve biyofiltrasyon (Cheng ve ark., 2016) gibi

çok sayıda UOB giderim tekniği vardır ve bunlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Uygulanan bu arıtım teknolojilerinden absorpsiyon işleminde arıtım sonucu oluşan atık suyun arıtılması gerektiğinden ek arıtım maliyeti oluşmaktadır. RTO teknolojisi arıtım için yüksek sıcaklık gerektirdiği için ise düşük konsantrasyonlu UOB'lerin arıtımı için uygun değildir. RCO düşük çalışma sıcaklığı ile RTO'ya göre ekonomik olsa da yüksek UOB bileşik konsantrasyonlarının giderilmesinde etkili değildir. Adsorpsiyon, diğer yöntemlere kıyasla daha ekonomik ve verimli UOB giderim teknolojisidir ayrıca UOB'lerin geri kazanılması da gerçekleştirebilir (Tefera ve ark, 2014). Literatürde aktif karbon kullanılarak UOB giderim çalışmaları oldukça yaygındır. Bu çalışmalardan bazıları aşağıda özetlenmiştir.

Batur ve Kutluay (2022) tarafından yapılan çalışmada, çörek otu biyoatığından $ZnCl_2$ aktifleştiricisi kullanılarak sentezlenen aktif karbonlar ile benzen, toluen ve ksilen (BTX) gazlarının adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Tek bileşenin incelendiği sistemde 20 mg/L giriş konsantrasyonu durumunda BTX gazlarının sırasıyla adsorpsiyon kapasiteleri 495 ve 674 mg/g olmuştur. İki bileşenin olması durumunda ise sistemde B + T ve B + X'de B-gazının adsorpsiyon kapasitelerinde yaklaşık olarak %42 ve %56 oranında bir azalma olmuştur. Benzer durum, T + X'de T- gazının adsorpsiyon kapasitesinde yaklaşık %47 azalmıştır. Üç bileşenin olması durumunda, sistemde ise X-gazının adsorpsiyon kapasitesi sabit olmuştur. Kinetik ve izoterm modelleri kullanılarak BTX'in adsorpsiyon mekanizması açıklanmıştır.

Baytar ve ark. (2020) tarafından yapılan çalışmada, iğde çekirdeği tohumlarından hazırlanan aktif karbonla UOB'lerden benzen ve toluen giderimini sabit yataklı bir reaktörde incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda benzen ve toluen için sırasıyla adsorpsiyon süresi yaklaşık 75 ve 73 dakika, başlangıç konsantrasyonu 17 ppm ve 18 ppm, sıcaklık ise 27 °C ve 30 °C civarında bulunmuştur. Ayrıca optimum parametrelerim AC üzerine maksimum benzen ve tolüen, adsorpsiyon kapasitelerini sırasıyla 437 mg/g ve 512 mg/g olarak bulunmuştur.

da Costa Lopes ve ark. (2015) tarafından yapılan çalışmada, ticari aktif karbon HNO_3 ile modifiye edilerek sulu ortamdan benzen ve toluen gideriminde kullanmıştır.

Sabit yataklı bir sistemde gerçekleşen deneyler sonucunda benzen ve toluen için %92 oranında bir giderim verimine ulaşılmıştır.

Gupta ve ark. (2015) tarafından yapılan çalışmada, ticari granül aktif karbon kullanarak UOB'lerden toluen ve ksilenin sabit yataklı bir reaktörde giderim çalışması yapılmıştır. Deney sonuçlarına göre granül aktif karbonun, toluen ve ksilenin düşük konsantrasyonlarının giderimi için oldukça uygun olduğu bulunmuştur.

Kutluay ve ark. (2019) tarafından yapılan çalışmada, iğde çekirdeği tohumlarından sentezlenen aktif karbonla sabit yataklı reaktörde benzen giderimi yapılmıştır. Çeşitli koşullar altında adsorpsiyon verimi %100'e kadar ulaşmıştır. Aktif karbonun maksimum tek katmanlı benzen adsorpsiyon kapasitesini (q_{max}) 99.8 mg/g olarak bulunmuştur.

Valencia ve ark. (2022) tarafından yapılan çalışmada, hindistan cevizi kabuğundan üretilen aktif karbonlar ile sabit yataklı bir reaktörde sikloheksan ve benzen giderimi yapılmıştır. Aktif karbonlar ile gerçekleştirilen adsorpsiyon işleminde sikloheksan ve benzen giderim verimi sırasıyla %7.36 ve %92.64 olarak bulunmuştur.

Shi ve ark. (2022) tarafından yapılan çalışmada, kerevit kabuklarından (tatlı su ıstakozu) sentezlenen yüksek gözenekli (2669 m²/g) aktif karbon ile UOB'lerden benzen adsorpsiyonu yapılmıştır. Sabit yataklı reaktörde gerçekleşen adsorpsiyon işlemi sonucunda 684.6 mg/g benzen giderimi sağlanmıştır.

Zhu ve ark. (2018) tarafından yapılan çalışmada, ZnCl₂ ile modifiye edilen mısır koçanı atıklarından sentezlenen aktif karbon, gaz fazında toluen adsorpsiyonu için kullanmıştır. Bir cam kolonda gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemi sonucunda 414.6 mg/g toluen giderimi sağlanmıştır.

Ece (2021) tarafından yapılan çalışmada, aktif karbon destekli nano partiküller sentezlenmiş ve UOB'lerden benzen ve toluen giderimi yapılmıştır. Çalışma kapsamında ticari aktif karbon kullanarak Fe₃O₄/AC@SiO₂@Sulfanilamid manyetik

nano adsorban sentezlemiştir. Temas süresi, sıcaklık ve başlangıç konsantrasyonu gibi proses faktörlerinin optimum koşullarında, toluen için 59 dakika, 25 °C ve 18 mg/L, benzen için 55 dakika, 28 °C ve 15 mg/L olarak bulunmuştur. Optimum proses şartlar altında maksimum adsorpsiyon kapasiteleri toluen ve benzen için sırasıyla 612 ve 557 mg/g olmuştur.

Wang ve ark. (2021) tarafından yapılan çalışmada, geliştirilmiş yangın direncine sahip silikon (Si) ile modifiye ederek lignoselülozik malzemeden aktif karbon sentezlenmiştir. Si-modifiyesi ile mikro gözenekli adsorbent eldesi yapılan çalışmada gaz fazında toluen giderimi yapılmıştır. Adsorpsiyon sonuçlarına göre %80 oranında toluen giderimi sağlanmıştır.

2.3. Su Kirliliği

Su yaşam için değerlidir. İnsan uygarlığının başlangıcından bu yana, su temini, örneğin içme, tarım, sanayi, ev vb. gibi çeşitli amaçlar için toplumun ayrılmaz bir parçasıdır. Gelişmekte olan ülkelerdeki sağlık sorunlarının çoğu, büyük ölçüde güvenli içme suyunun bulunmamasından kaynaklanmaktadır (Some ve ark., 2021). Bir tahmine göre, gelişmekte olan ülkelerdeki tüm enfeksiyonların %80'i ve ölümlerin 1/3'ten fazlası kirli içme suyu kullanımından kaynaklanmaktadır. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) raporuna göre, kirli su ve sanitasyon yetersizliği nedeniyle yılda yaklaşık 600 milyon ishal ve dizanteri vakası ve binlerce bebek ölümü gerçekleşmiştir (WHO, 2021).

Su kaynaklarının insan faaliyetleri nedeniyle kirlenmesi ciddi bir çevre problemidir. Su kirliliği, büyük miktarlarda kentsel, endüstriyel ve tarımsal kaynaklı kirleticilerin (organik ve mineral) kullanımından kaynaklanmaktadır (Osagie ve ark., 2021). Başta tekstil endüstrisi ve birçok endüstriyel işlemlerde yaygın olarak kullanılan sentetik boyar maddeler alıcı su ortamlarının ana kirletici kaynaklarından birisidir. Yapılan bazı çalışmalar, özellikle tekstil üretiminde kullanılan bu boyar maddelerin herhangi bir işlem uygulanmadan biyosfere salınması durumunda çevre

için büyük felaketlere neden olabileceğini göstermiştir (Osagie ve ark., 2021; Othmani ve ark., 2020; Othmani ve ark., 2019).

2.3.1. Boyar madde kaynaklı su kirliliği

Boyalar, boyama, kâğıt, cilt ve giysi boyama gibi günlük hayatımızın çoğu alanında uygulanmaktadır (Mia ve ark., 2019). 19. yüzyılın ortalarına kadar, tekstil endüstrisinde doğal boyalar kullanılmaktaydı ve bunlar aromatik bitki bazlı bileşiklerdi (Gilbert ve ark., 2003). Zamanla, endüstriler birçok sentetik boya üretmiştir ve bu üretiminin yılda milyonlarca ton olduğu tahmin edilmektedir (Osagie ve ark., 2021).

Boyaların sınıflandırılması kimyasal yapılarına (azo boyalar, indigoit, antrakinin, ksanten, ftalosiyeninler, nitratlar ve nitröz) veya iyonik yüklerine göre (asidik, bazik, tekne, direkt ve ısıran boyalar) yapılabilir (Berradi ve ark., 2019). Boyalar, kimyasal stabilite, sentez kolaylığı ve renk çeşitliliği nedeniyle tekstil endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Katheresan ve ark., 2018). Ancak boyaların insan ve çevre sağlığına olumsuz etkilerinden dolayı doğrudan su ortamına verilmeden önce mutlaka giderilmesi gerekmektedir (Tara ve ark., 2020).

Sulu ortamdan boya giderimi için literatürde ters ozmos (Mia ve ark., 2019), pıhtılaşma-flokülasyon (Gadekar ve Ahammed, 2016), elektrokoagülasyon (Osagie ve ark., 2021), biyolojik arıtma (Singh ve Arora 2011), iyon değişimi ve ileri oksidasyon (Karcher ve ark., 2002), aktif karbon ile adsorpsiyon (Soonmin, 2018) ve doğal malzemeler kullanılarak biyosorpsiyon (Othmani ve ark., 2021) gibi birçok teknoloji kullanılmıştır. Literatürde aktif karbon kullanılarak sulu ortamdan boya giderim çalışmaları oldukça yaygındır. Bu çalışmalardan bazıları aşağıda özetlenmiştir.

Baloo ve ark. (2021) tarafından yapılan çalışmada, palm yağı eldesinde kullanılan mezokarp meyvesinin artıklarını kullanarak sentezlenen aktif karbon, sulu ortamdan metilen mavisi (MM) ve asit turuncu 10 (AT10) boyasının gideriminde

kullanılmıştır. MM (24 mg/g) ve AT10 (18 mg/g) maksimum adsorpsiyon kapasitesini pH 2 ve 3'te, başlangıç konsantrasyonunu ise 50 mg/L ile 90 dakikada bulunmuştur.

Koyuncu ve Kul (2020) tarafından yapılan çalışmada, likenize bir mantar türü olan *Pseudevernia furfuracea* atıklarından sentezlenen aktif karbon ile metilen mavisi giderimi yapılmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi ve uzaklaştırma verimi (%) sırasıyla 243.9024 mg/g ve %91.38 olarak bulunmuştur.

Baytar ve ark. (2020) tarafından yapılan çalışmada, H₃PO₄ ile modifiye edilen iğde çekirdeği atıklarından sentezlenen aktif karbon ile sulu ortamdan metilen mavisi (MM) ve malahit yeşili (MY) boyar maddelerinin adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları için çözelti başlangıç pH'ları MM ve MY için sırasıyla 8 ve 4 olarak bulunmuştur. Kinetik ve denge verilerinin de incelendiği çalışmada, MM ve MY için Langmuir izotermine göre maksimum adsorpsiyon kapasiteleri (q_{max}) sırasıyla 72 ve 115 mg/g olmuştur.

Kutluay ve ark. (2020) tarafından yapılan çalışmada, fıstık kabuklarının formaldehit (CH₂O) ile modifiye ederek hazırlanan aktif karbonlar ile sulu ortamdan metilen mavisi (MM) giderimi yapılmıştır. Ayrıca süre (30-150 dakika), konsantrasyon (50-200 ppm) ve sıcaklık (25-40°C) gibi adsorpsiyon proses koşulları Box-Behnken'e dayalı yanıt yüzeyi metodolojisi (YYM) kullanılarak optimize edilmiştir. MM için adsorpsiyon kapasitesi 43.84 mg/g olmuştur.

Gupta ve ark. (2021) tarafından yapılan çalışmada, meyve kabuğu (portakal) atıklarından sentezlenen aktif karbon ile metilen mavisi (MM) adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları için, adsorban dozu (0.2, 0.4, 0.6, 0.8 ve 1.0 g/L), başlangıç MM konsantrasyonu (100, 200, 300, 400 ppm), sıcaklık (40, 50, 60 °C), temas süresi (10, 20, 30, 40, 50, 60 dakika) ve pH (3, 5, 7, 9, 11) gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon denge çalışmaları sonucu Langmuir denge verileri adsorpsiyonu en iyi şekilde tanımlamıştır. Sulu ortamdan MM giderimi için maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_{max}) 142.86 mg/g bulunmuştur.

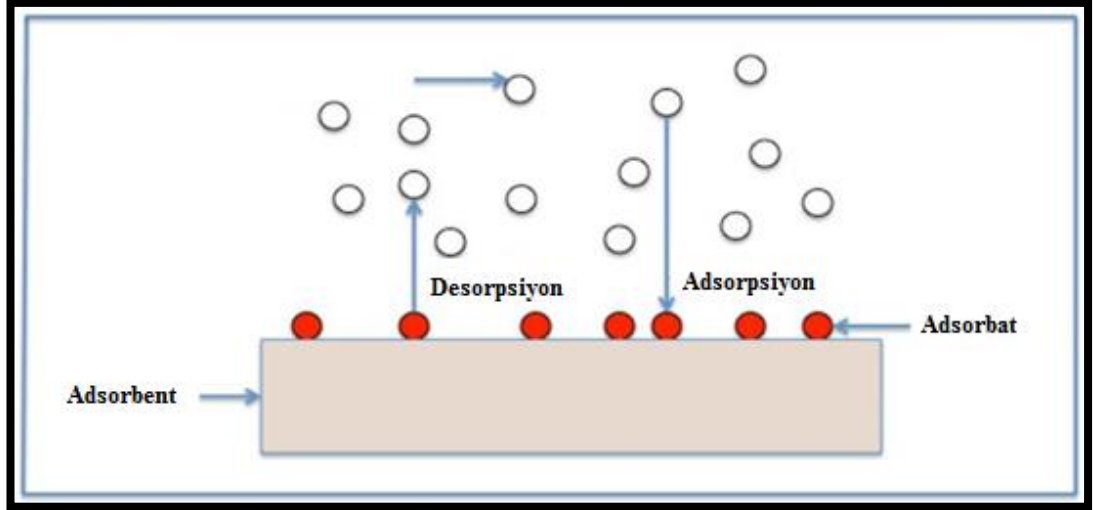
Misran ve ark. (2022) tarafından yapılan çalışmada, muz kabuğu atıklarından H_3PO_4 ile modifiye edilerek sentezlenen aktif karbonlar kullanılarak sulu ortamdan metilen mavisi (MM) giderimi yapılmıştır. 50 ppm çözelti başlangıç konsantrasyonu ve 90 dk süre sonunda sulu ortamdan %100 verimle MM giderim verimi sağlanmıştır. Langmuir denge verilerine göre sulu ortamdan MM giderimi için maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_{max}) 101.01 mg/g bulunmuştur.

Tang ve Zaini (2021) tarafından yapılan çalışmada, iplik işleme atık çamurundan sentezlenen aktif karbon ile sulu ortamdan malahit yeşili (MY) boyar maddesi giderim çalışması yapılmıştır. Yüzey alanı 1037 m²/g olan aktif karbon ile 498 mg/g boyar madde giderimi sağlanmıştır.

Hem UOB'lerin hem de sulu ortamdan boyar madde giderimi için uygulanan arıtım teknolojilerinin yüksek enerji tüketimi, pahalı ekipman, düşük giderim verimi, toksik yan ürünler ve bunların bertaraf sorunu gibi birçok dezavantajların olması özetlenen literatür çalışmalarında da görüldüğü gibi düşük maliyet, basit ve kolay işletim, az enerji gereksinimi ve bol miktarda bulunabilen adsorbent malzeme gibi avantajları ile adsorpsiyon teknolojisi diğer arıtım teknolojilerine kıyaslandığında daha çok tercih edilmektedir (Gupta ve ark., 2012).

2.4. Adsorpsiyon Teknolojisi ve Uygulama Alanları

Adsorpsiyon, sıvı ve/veya gaz fazında çözünen, organik veya inorganik maddelerin katı yüzeye, kimyasal ve/veya fiziksel bir kuvvetle bağlanmasıdır (Worch, 2012). Katı yüzeye adsorbent, yüzeyde adsorplanan maddeye ise adsorbat denir (Şekil 2.2.).

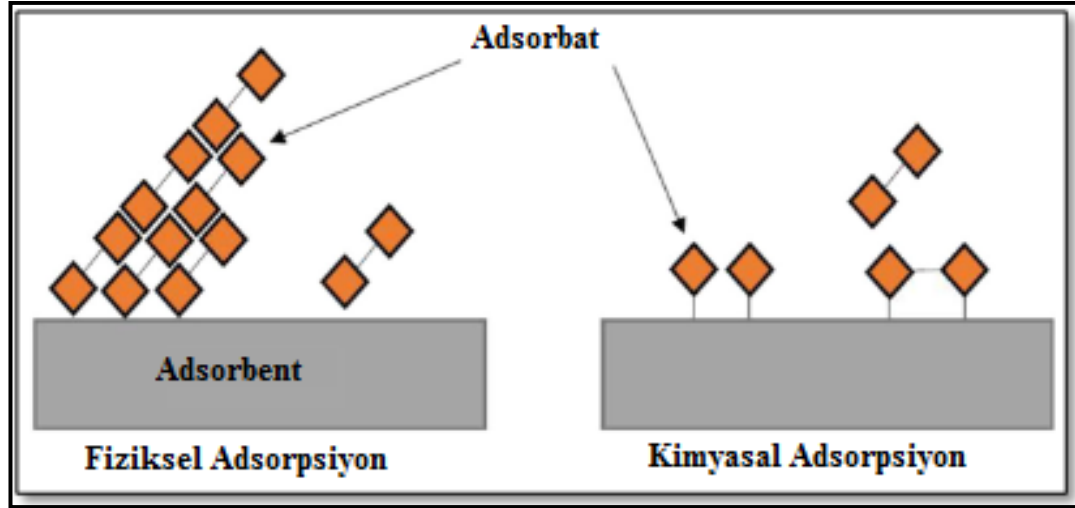


Şekil 2.2. Adsorpsiyonun şematik gösterimi (Worch, 2012)

Adsorpsiyon teknolojisi, birçok fiziksel, biyolojik ve kimyasal proseste kullanılmaktadır. Adsorbat ve yüzey arasında gerçekleşen etkileşim kuvvetine bağlı olarak fiziksel, kimyasal ve iyonik (elektrostatik) gibi üç farklı çeşitte olduğu kabul edilmektedir (Worch, 2012).

2.4.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon veya fisisorpsiyonda adsorbatlar, adsorbent yüzeyine Vander Walls veya dispersiyon itme kuvvetleriyle tutunmaktadır (Şekil 2.3.). Adsorbent ve yüzeyde tutulan adsorbat miktarları arasındaki ilişki, adsorpsiyon izotermi ile ifade edilir. İzotermi, bileşenlerin gözenek boyutları ile etkileşimi, gözenek boşluğu ile etkileşimi ve mikro gözeneklilik halinde gözeneklerin birbirleri ile etkileşimleri gibi birçok faktöre bağlıdır. Ayrıca bu etkileşimler izotermi şeklini de etkileyen faktörlerdir. Fiziksel adsorpsiyon sırasında 29.4–73.5 kJ/mol'lük bir ısı açığa çıkmaktadır. Adsorpsiyon sonrası aktivitesi kaybolan adsorbent malzemelerin rejenerasyonu (geri dönüşümü) kolay bir şekilde gerçekleştirilebilmektedir (Wilcox, 2012).



Şekil 2.3. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon (Wilcox, 2012)

2.4.2. Kimyasal adsorpsiyon

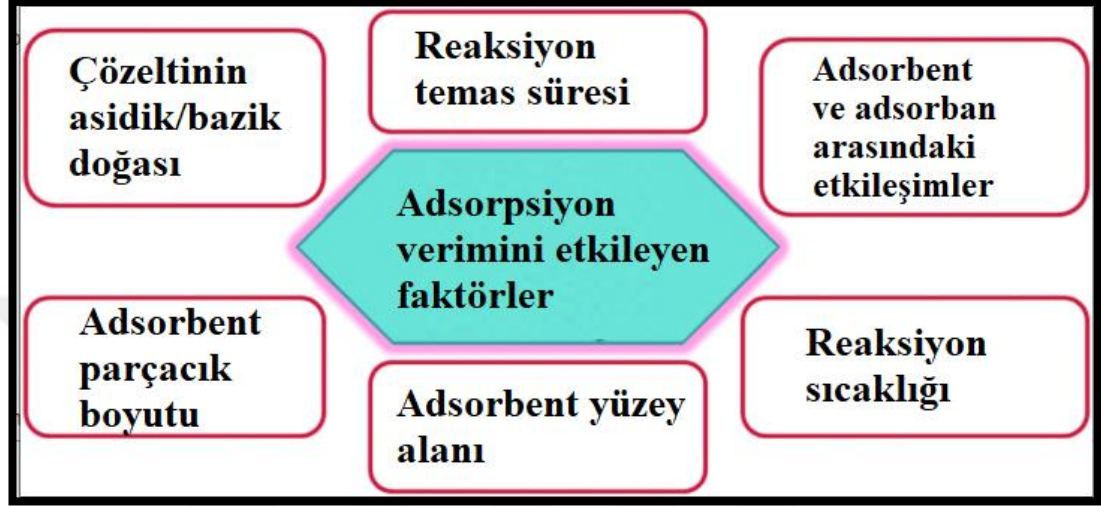
Kimyasal adsorpsiyon veya kemisorpsiyonda, adsorbat molekülleri adsorbentin yüzeyine güçlü kovalent bağlar oluşturarak tutunurlar (Şekil 2.3.). Fiziksel adsorpsiyona göre daha yüksek sıcaklıklarda (147-735 kJ/mol) kuvvetli ve kararlıdır. Bundan dolayı adsorpsiyon hızı fiziksel adsorpsiyona kıyasla oldukça düşüktür. Genel olarak tek tabakalı şekilde gerçekleşirler. Adsorpsiyon sonrası aktivitesi kaybolan adsorbent malzemelerin rejenerasyonu (geri dönüşümü) için yüksek sıcaklıklarda ısıtılması gerekmektedir (Yu ve ark., 2012).

2.4.3. İyonik (Elektrostatik) adsorpsiyon

Çözelti ortamında iyonik karakterli bulunan adsorbat taneciklerin, yüzey üzerindeki yüklü olan bölgelere elektrostatik (Coulomb çekim kuvvetleri) kuvvetleri aracılığıyla çekilmesi neticesinde gerçekleşen adsorpsiyon işlemidir (Wada, 1991).

2.4.4. Adsorpsiyon mekanizmasını etkileyen faktörler

Adsorpsiyon teknolojisinin etkin ve yüksek giderim verimini etkileyen birçok faktör vardır. Bunlardan bazıları Şekil 2.4.'te verildiği gibidir.



Şekil 2.4. Adsorpsiyon verimini etkileyen faktörler (Khan ve ark., 2020)

2.4.5. Adsorpsiyon izotermeleri

Adsorpsiyon izotermeleri, adsorbent malzemeler ile adsorbe edilen sıvı veya gaz fazdaki adsorbat (sabit sıcaklıkta ve dengede) arasındaki ilişkiyi açıklamak ve adsorpsiyon sistemlerini tasarlamak için kullanılmaktadır (Mourabet ve ark., 2011). Literatürde kullanılan birçok izoterm bulunmaktadır (Çizelge 2.1.)

Çizelge 2.1. Adsorpsiyon izotermi (Baytar, 2015)

İzoterm	Doğrusal	Doğrusal olmayan	Kaynak
Henry		$q_e = K_{HE} C_e$	(Petropoulos ve Havredaki, 1986)
Langmuir	$q_e = q_m K_L \frac{C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m}$	(Langmuir, 1918)
Freunlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$	(Freundlich, 1906)
Dubinin-Redushkevich	$q_e = q_s \exp(-K_{DR} \varepsilon^2)$	$\ln q_e = \ln q_s - K_{DR} \varepsilon^2$	(Dubinin, 1975)
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b} \ln A C_e$	$q_e = \frac{RT}{b} \ln A + \frac{RT}{b} \ln C_e$	(Temkin, 1941)
Harkin -Jura		$\frac{1}{q_e^2} = \frac{B}{A} - \left(\frac{1}{A}\right) \log C_e$	(Harkins ve Brown, 1919)
Elovich		$\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = \ln K_e q_m - \frac{q_e}{q_m}$	(Elovich ve Larionov, 1962)
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{A C_e}{1 + B C_e^\beta}$	$\ln\left(\frac{C_e}{q_e}\right) = \ln K_e q_m - \frac{q_e}{q_m}$	(Redlich ve Peterson, 1959)
Jossens	$C_e = \frac{q_e}{H} \exp(F q_e^p)$	$\ln\left(\frac{C_e}{q_e}\right) = -\ln(H) + F q_e^p$	(Jossens ve ark., 1978)

Bu çalışma kapsamında adsorpsiyon denge verileri Langmuir (Langmuir, 1918) ve Freundlich (Freundlich, 1906) izoterm modelleri kullanılarak modellenmiştir.

Önerilen ilk izotermi olan Langmuir izoterm modeli, adsorban ve adsorbent in ideal bir şekilde kabul edildiği ve genellikle homojen yüzeyler için kullanılan izoterm modelidir. Freundlich izotermi, deneysel sonuçlara dayalı olarak önerilen ilk izoterm modelidir. Bu model, pürüzlü ve çok bölgeli yüzeyler üzerindeki adsorpsiyon çalışmalarında uygulanabilir (Majd ve ark., 2021). Kullanılan modellerin matematiksel eşitlikleri sırası ile aşağıdaki gibidir:

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

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (2.2)$$

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (2.3)$$

Burada, q_e (mg/g) ve q_m (mg/g) sırasıyla adsorbentin denge ve maksimum boya adsorpsiyon kapasitelerini, C_e (ppm) denge durumundaki çözelti konsantrasyonunu göstermektedir. K_L (L/mg) ve R_L sırasıyla adsorpsiyon enerjisi ilgili Langmuir denge sabitini ve ayırma faktörünü, K_F (mg/g (L/mg)^{1/n_F}) ve n_F sırasıyla adsorpsiyon kapasitesi ve yoğunluğu ile ilgili Freundlich model sabitlerini ifade etmektedir.

2.4.6. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, sabit bir basınç veya konsantrasyonda zamana göre adsorpsiyon kapasitesinin bir ölçüsüdür ve gözeneklerde adsorbat difüzyonunu ölçmek için kullanılır (Saha ve Grappe, 2017). En çok kullanılan kinetik modeller; yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece, Elovich kinetik modeli ve partikül içi difüzyon modelidir.

Bu çalışma kapsamında Adsorpsiyon sisteminin dinamik hareket tarzının belirlenmesi ve modellenmesi için yalancı birinci derece (Lagergren, 1898), yalancı ikinci derece (Ho, 2006) ve parçacık içi difüzyon (Weber ve Morris, 1963) kinetik modelleri kullanılmıştır. Bu modellere ait matematiksel formüller sırasıyla şöyledir:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.4)$$

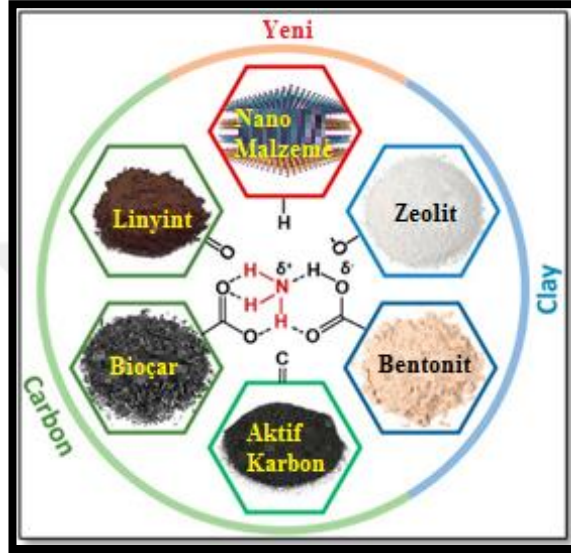
$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (2.5)$$

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (2.6)$$

Burada, q_e (mg/g) ve q_t (mg/g) sırasıyla dengede ve t (dakika) zamanında adsorpsiyon kapasiteleridir. k_1 (1/dakika), k_2 (g/mg.dakika) ve k_{id} (mg/g.dakika^{-1/2}) yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve parçacık içi difüzyon modellerinin adsorpsiyon hız sabitlerini ve C (mg/g) sınır tabaka kalınlığı ile alakalı bir sabiti ifade etmektedir.

2.4.7. Adsorpsiyon teknolojisinde kullanılan malzemeler

Adsorpsiyon teknolojisinde aktif karbon (Largitte ve Pasquier, 2016), zeolit (Abdullah ve ark., 2018), silika (Li ve ark., 2011) ve grafit (Alvarado ve ark., 2020) gibi birçok malzeme kullanılmaktadır (Şekil 2.5.).



Şekil 2.5. Adsorpsiyon işleminde yaygın kullanılan malzemeler (Han ve ark., 2021)

Aktif karbon, kullanımı milattan öncelere kadar giden, çoğunlukla organik kaynaklardan elde edilen ve yapısında karbon içeren (%87-97), yüksek gözenek ve yüzey alanına sahip bir adsorbent malzeme olarak tanımlanmaktadır (Şekil 2.6.).

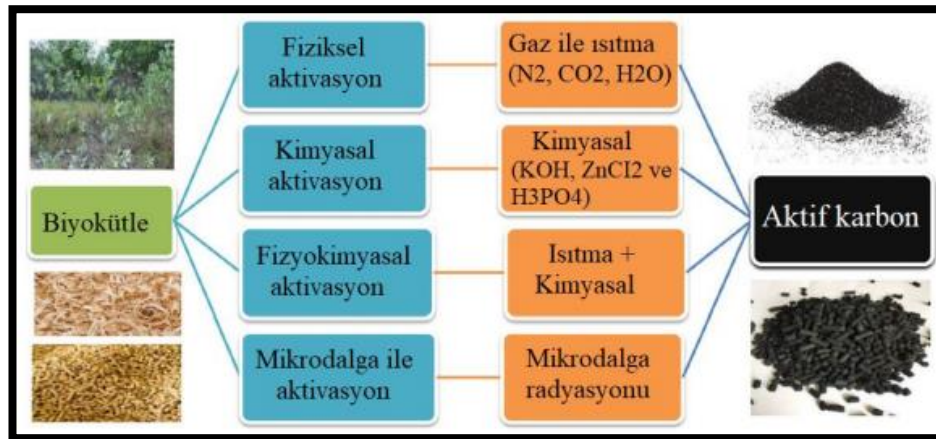


Şekil 2.6. Aktif karbonun yapısı (Suhas ve ark., 2007)

Aktif karbonlar, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve yüzey reaktivitesi nedeniyle en yaygın kullanılan adsorbent olmakla birlikte, ticari olarak üretilenleri oldukça pahalıdır (Suhas ve ark., 2007; Malik, 2003). Son yıllarda karbon kökenli doğada bol bulunan zirai yan ürün veya atıklar kullanılarak ucuz, geniş gözenekli, ticari aktif karbonlara alternatif adsorbent malzeme üretim çalışmaları önem kazanmıştır. Literatürde, limon kabuğu (Kumar, 2007), yerfıstığı kabuğu (Malik ve ark., 2007), erik çekirdeği (Wu, 1999), hurma çekirdeği (Girgis ve El-Hendawy, 2002), fıstık kabuğu (Şahin ve ark., 2020), iğde çekirdeği (Ceyhan ve ark., 2013), çay artığı (Auta ve Hameed, 2011), muz kabuğu (Salman ve ark., 2011) gibi malzemeler kullanılarak yapılmış birçok adsorbent üretim çalışması mevcuttur.

2.4.8. Atık biyokütleden aktif karbon üretimi

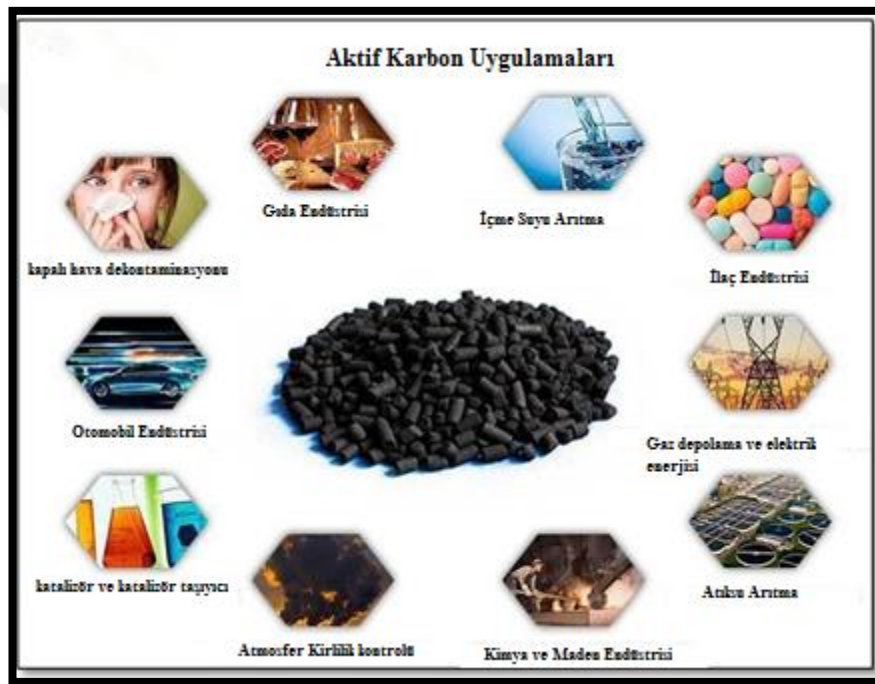
Biyokütle kaynaklarının doğada oldukça çok bulunması, kolay elde edilebilmesi, yenilenebilir ve ekonomik sürdürülebilirliği gibi avantajlarından dolayı bu kaynakların kullanılabilirliği artmıştır. Aktif karbon bunlardan biridir (Abuelnoor ve ark., 2021). Aktif karbon, biyokütlelerin fiziksel (ısı ve gaz), kimyasal (bazı kimyasal ajanlar), fizyokimyasal (ısı ve kimyasal) ve mikrodalga destekli aktivasyonu ile üretilmektedir (Şekil 2.7.) (Ao ve ark., 2018).



Şekil 2.7. Aktif karbon üretimi için aktivasyon proseslerinin yöntemleri (Reza ve ark., 2020)

2.4.9. Aktif karbon uygulama alanları

Aktif karbon, su arıtımı (Jiang ve ark., 2019), havayı temizleme (Guan ve ark., 2016), uçucu organik bileşiklerin giderimi (Choi ve ark., 2018), patojenlerin (virüs ve bakteri) giderilmesi (Cookson, 1969), filtre maskeler ve tıbbi alanlarda kullanım (Khayan ve ark., 2019; Alkhatib ve Zailaey, 2015), alkollü içeceklerin arıtılması (Strand, 2001), yakıt depolama (Foo ve Hameed, 2011) gibi oldukça yaygın bir kullanım alanına sahiptir (Şekil 2.8.).



Şekil 2.8. Aktif karbonun farklı sektörlerdeki uygulamaları (Alqurneh ve ark., 2020)

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu tez çalışması kapsamında aktif karbon sentezinde kullanılacak hammadde kaynakları, tütün sapı ve bamya sapıdır. Sentezlenen aktif karbonlar, su kirletici kaynaklarından biri olan endüstriyel boyarmaddelerden metilen mavisi (MM) ve malahit yeşili (MY) ile hava kirletici kaynaklarından benzen ve ksilen uçucu organik bileşiklerinin (UOB) giderilmesinde kullanılmıştır.

3.1.1. Aktif karbon üretiminde kullanılan atık biyokütleler

3.1.1.1. Tütün sapı

Zararlı olmasına rağmen, tütün endüstrisi halen birçok ülkede en önemli gelir kaynağıdır (Yuan ve ark., 2020). İçeriğinde nikotin gibi zararlı maddeleri barındıran tütün saplarının atık kısımları yakılarak bertaraf edilmekte bu da olumsuz çevre koşullarına neden olmaktadır (Guo ve ark., 2019). Bu nedenle son yıllarda hidroçar (He ve ark., 2019), aktif karbon (Yuan ve ark., 2020; Esfandiary ve ark., 2020), biyoetanol üretimi (Sophanodorn ve ark., 2020) gibi tütün atıklarının değerlendirilmesi için çalışmalar yapılmıştır.

3.1.1.2. Bamya sapı

Bamya tüm ülkelerde tüketimi olan bir sebzedir. Bamyanın meyve kısımları toplandıktan sonra kalan atık kısımları tarlada çürümeye bırakılarak veya yakılarak bertarafı yapılmaktadır (Alagbe ve ark., 2019). Literatürde aktif karbon (Üner ve ark., 2017), kâğıt hamuru amaçlı kullanımı (Ferdous ve ark., 2021; Alagbe ve ark., 2019) ile bamya atıklarının değerlendirildiği çalışmalar vardır.

3.1.2. Kullanılan kimyasallar ve cihazlar

Deney çalışmaları kapsamında kullanılan tüm kimyasal maddeler ve cihazlar Çizelge 3.1. ve 3.2.'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal Madde	Formüller	Marka/Üretim Yeri	Kullanım Amacı
Fosforik Asit	H ₃ PO ₄	Merck / Almanya	Aktivasyon işlemleri
Çinko Klorür	ZnCl ₂	Merck / Almanya	Aktivasyon işlemleri
Potasyum İyodür	KI	Merck / Almanya	İyot sayısı analizlerinde
Sodyum Tiyosülfat	Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O	Merck / Almanya	İyot sayısı analizlerinde
İyot		Merck / Almanya	İyot sayısı analizlerinde
Nişasta		Merck / Almanya	İyot sayısı analizlerinde
Hidroklorik Asit	HCl	Merck / Almanya	Yıkama işlemleri
Benzen	C ₆ H ₆	Sigma-Aldrich/ABD	Adsorpsiyon işleminde
Ksilen	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	Sigma-Aldrich/ABD	Adsorpsiyon işleminde
Metilen Mavisi	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S	Merck / Almanya	Adsorpsiyon işleminde
Malahit Yeşili	C ₄₆ H ₅₀ N ₄ .2HC ₂ O ₄ .C ₂ H ₂ O ₄	Merck / Almanya	Adsorpsiyon işleminde

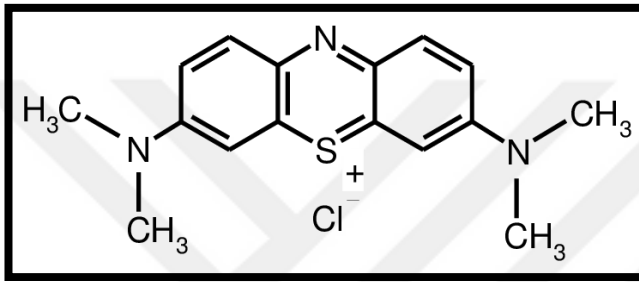
Çizelge 3.2. Kullanılan cihazlar

Cihaz	Marka	Kullanım Amacı
Öğütücü	Retsch SR 300	Hammaddelerin öğütülmesi
Elek cihazı	Retsch A S200	Öğütülen maddenin tane boyutlarına ayrılmasında
pH metre	Mettler Toledo/Seven Multi S47	pH ölçümlerinde
Terazi	Kern ABJ 220/4	Tartım işlemlerinde
Santrifüj cihazı	İso Lab	Santrifüjleme
Etüv	Termal-EPC 7420	Isıtma ve kurutma işlemlerinde
Manyetik karıştırıcı	IKA RCT Classic	Karıştırma işlemlerinde
Çalkalamalı su banyosu	GFL 1083	Adsorpsiyon deneylerinde
UV spektrofotometresi	Shimadzu mini-1240	Derişim tayinlerinde
SEM cihazı	ZEISS Evo/LS 10	Aktif karbon yüzey morfolojisi belirlenmesinde
BET cihazı	Quantachrome Nova 1200	Aktif karbon yüzey alanı tayininde
FTIR cihazı	Bruker Vertex 70	Yüzey fonksiyonel gruplarının belirlenmesinde
GC (Gaz kromatografisi)	310 GC Mainframe, 1 Channel USB 2.0 Chassis, 115V	Gaz adsorpsiyon deneylerinde

3.1.3. Boyar maddeler ve uçucu organik bileşikler

3.1.3.1. Metilen mavisi

Molekül formülü $C_{16}H_{18}ClN_3S$ olan metilen mavisi suda, etanolde kolay çözünebilen, koyu mavi renkli boyarmaddedir (Şekil 3.1.). Boyarmadde olarak metilen mavisi difteri bakterisi hücrelerini ve sinir dokusunu boyamada kullanıldığı gibi, pamuğu saf maviye boyamada kullanılmaktadır.

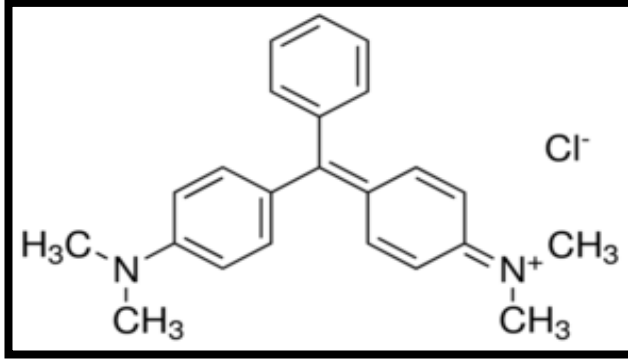


Şekil 3.1. Metilen mavisi kimyasal yapısı (Pajaie ve ark., 2018)

İzin verilen limit değerden fazla metilen mavisine maruziyetlerde; hızlı kalp çarpıntısı, kusma, şok, kol ve bacak felci gibi rahatsızlıklar görülebilmektedir (Baytar, 2015).

3.1.3.2. Malahit yeşili

Malahit yeşili (MY), $C_{46}H_{50}N_4 \cdot 2HC_2O_4 \cdot C_2H_2O_4$ molekül formülüne sahip katyonik boyarmaddedir (Şekil 3.2.). Zehirli bir kimyasal olan malahit yeşili ipek, deri ve kâğıt boyamada kullanılmaktadır (Baytar, 2015).

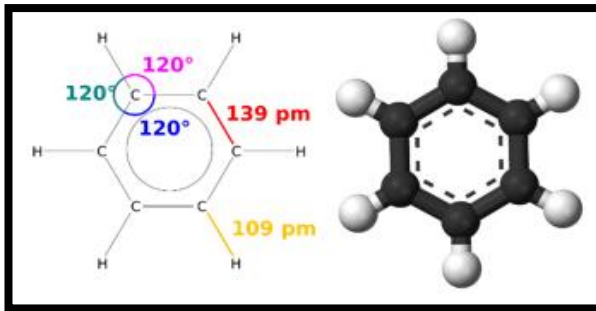


Şekil 3.2. Malahit yeşili kimyasal yapısı (Baytar, 2015)

Malahit yeşili vücuda girdiğinde metabolizma tarafından iki farklı forma dönüşmektedir. Birinci formu olan karbinol hücre zarından hızlı geçme özelliğine sahiptir. Hücre içerisine girdiğinde ikinci formu olan Leuco-Malahit Yeşili oluşmaktadır. Bu ikinci form oldukça zehirli olmakla birlikte vücutta da uzun süreler kalabilmektedir (Alioğlu, 2013).

3.1.3.3. Benzen

Kimyasal formülü C_6H_6 ve moleküler ağırlığı 78.1 g/mol olan maddedir (Şekil 3.3.). Renksiz kokusuz ve alevlenebilen 80.1 °C kaynama noktası ve 55 °C erime noktasına sahip bir sıvıdır (Paustenbach ve ark., 1993). 100 mmHg buhar basıncına sahip olduğundan 26 °C’de uçucudur. Suda kısmen çözünebilen benzenin akut ve kronik etkileri birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Benzene maruz kalmış 330 kişi üzerinde yapılan bir araştırmaya göre benzenin, kişilerin kan ve idrar örneklerinde oldukça yoğun gözlemlenmiştir (Ma ve ark., 2013).

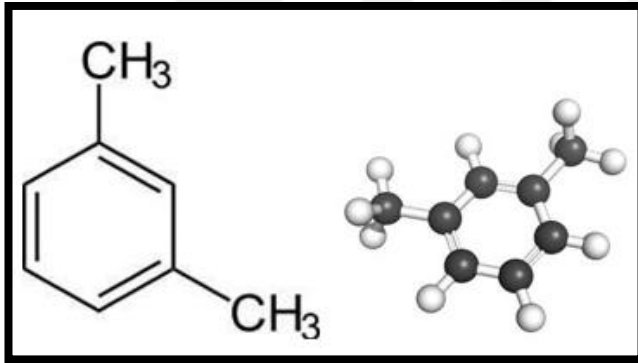


Şekil 3.3. Benzenin iskelet, top ve çubuk modelleri (The Royal Society of Chemistry, 2013a)

Bazı aromatik hidrokarbonlar gibi benzen de kanserojendir (Coşkunses, 2008). Yüksek doz ve kısa süreli benzene maruz kalma ölüm ile sonuçlanmaktadır. Düşük seviyede ise baş dönmesi, vücutta uyuşma, kalp ritminde bozulmalar gibi olumsuz etkiler ortaya çıkmaktadır (Akal, 2013).

3.1.3.4. Ksilen

Molekül formülü C_8H_{10} olan Ksilen, benzene iki adet metil grubunun bağlanmasıyla oluşmaktadır (Şekil 3.4.). Aromatik kokusu olan, berrak ve renksiz uçucu organik bileşiklerdendir. Orto, meta ve para ksilen olmak üzere üç farklı çeşittir. Otomotiv ve deniz araçlarında boya ve kaplama işlemlerinde, emaye kaplama, vernikleme işlemlerinde ve diğer koruyucu kaplama işlemlerinde çok kullanılan bir solventtir (Beşergil, 2009).



Şekil 3.4. Ksilenin iskelet, top ve çubuk modelleri (The Royal Society of Chemistry, 2013b)

Ksilen patlayıcı, zehirli ve tahriş edicidir. Ksilene maruziyet sonuçları yapılan işe, maruz kalınan doza ve süreye göre değişiklik gösterir. Bu maruziyet özellikle cildi, gözleri, burun ve boğazları tahriş etmektedir. Ayrıca baş ağrısı, baş dönmesi, bilinç kaybına ve yüksek dozları ise ölüme neden olmaktadır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Atık biyokütlelerin hazırlanması

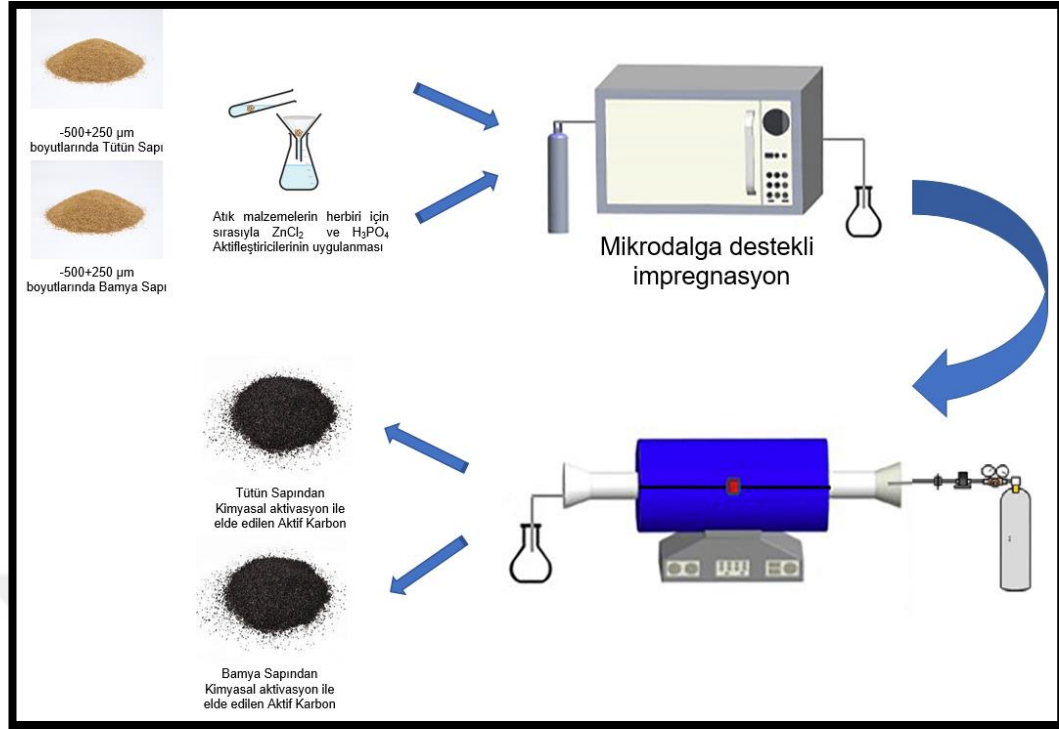
Adsorbent malzeme olarak kullanılacak tütün ve bamyı sapları sırasıyla Adıyaman ve Şanlıurfa illerinden temin edilmiştir. Tütün ve bamyı sapları öğütölerek elenmiştir. Partiköl boyutları +250-500 µm aralığında olanlar aktif karbonların hazırlanmasında kullanılmıştır. Elenen hammaddeler tüm işlemlerden ilk olarak saf su ile yıkanmış ve 80 °C’lik etüvde 24 saat kurutulmuştur (Şekil 3.5.).



Şekil 3.5. Tütün ve bamyı saplarının hazırlanması

3.2.2. Mikrodalga destekli impregnasyon ile aktif karbon sentezi

Yapılan birçok çalışmada kimyasal aktivasyon işlemi için $ZnCl_2$ 'nin etkisi araştırılmış ve aktivasyon mekanizması önerilmiştir (Delgado ve Mendez, 2013). Aynı şekilde H_3PO_4 aktif karbon üretiminde kullanılan en önemli aktifleştiricilerden biridir (Flores ve García, 2020). Bu çalışmamızda kimyasal aktivasyon işlemleri için tütün ve bamyı saplarına $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 aktifleştiricileri kullanılmıştır. Ayrıca geleneksel kimyasal aktivasyona entegre edilen, etkin ve hızlı impregnasyon için mikrodalga destekli impregnasyon işlemi yapılmıştır (Şekil 3.6.).



Şekil 3.6. Mikrodalga destekli impregnasyon ile kimyasal aktivasyon işlemi

Çizelge 3.3.'te mikrodalga ve geleneksel ısıtma yöntemleri kullanılarak elde edilecek aktif karbon için üretim aşamaları ve kullanılacak parametreler verilmiştir.

Çizelge 3.3. Aktif karbon üretim aşamaları ve parametreler

Aktif Karbon Üretim Aşamaları	Parametreler				
Mikrodalga da Ortam Gazı	Ar	CO ₂	N ₂		
Mikrodalga Gücü (W)	250	500	750	1000	
Mikrodalga İmpregnasyon Süresi (dakika)	5	10	15	20	30
Aktivasyon Süresi (dakika)	30	45	60		
Aktivasyon Sıcaklığı (°C)	400	500	600		
Kimyasal Aktifleştirici oranı (%)	50	100	150	200	

Her bir üretim aşaması sonucu sentezlenen aktif karbon iyot sayıları belirlenerek en yüksek değere sahip aktif karbonlar diğer aşamada kullanılmıştır. İyot sayısı aşağıdaki Eşitlik (3.1) kullanılarak hesaplanmıştır (Pradhan, 2011).

$$\text{İyot sayısı} = \frac{(B-A) \times 127 \times N \times 40}{m \times B} \quad (3.1)$$

Denklemden, A (mL) aktif karbon iyot adsorpsiyonu sonrası titrasyonda harcanan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ miktarını, B (mL) 0.1 N iyot çözeltisi için titrasyon işlemi harcanan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ miktarını, N (N) iyot çözeltisi derişimini ve m (g) aktif karbon miktarını göstermektedir.

Her optimizasyon aşamasından sonra üretilen aktif karbonlara iyot sayısı metodu uygulanmıştır. İyot sayısı, sentezlenen aktif karbonların performanslarını karakterize etmede kullanılan önemli ve temel parametrelerdendir (Pradhan, 2011).

3.2.3. Geleneksel kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon sentezi

Çalışmamızın özgünlüğünün bir göstergesi olarak uygulanan mikrodalga destekli impregnasyon işleminin etkinliğinin ve veriminin kıyaslanması için bu aşamada atık biyokütle kaynakları TS ve BS'lere geleneksel kimyasal aktivasyon işlemi uygulanmıştır.

Bu çalışma kapsamında üretilen tüm aktif karbonlar Çizelge 3.4.'te uygulanan yöntem ve aktifleştiriciler belirtilerek kodlanmıştır.

Çizelge 3.4. Kimyasal yöntem ile sentezlenen aktif karbonlar ve kodlamaları

Hammadde	Uygulanan Aktifleştirici	Uygulanan Yöntem	Aktif Karbon Kodu
Tütün Sapı (TS)	ZnCl_2	Mikrodalga + Geleneksel Yöntem	TSAC1
Tütün Sapı (TS)	H_3PO_4	Mikrodalga + Geleneksel Yöntem	TSAC2
Tütün Sapı (TS)	ZnCl_2	Geleneksel Yöntem	TSAC3
Tütün Sapı (TS)	H_3PO_4	Geleneksel Yöntem	TSAC4
Bamya Sapı (BS)	ZnCl_2	Mikrodalga + Geleneksel Yöntem	BSAC1
Bamya Sapı (BS)	H_3PO_4	Mikrodalga + Geleneksel Yöntem	BSAC2
Bamya Sapı (BS)	ZnCl_2	Geleneksel Yöntem	BSAC3
Bamya Sapı (BS)	H_3PO_4	Geleneksel Yöntem	BSAC4

3.2.4. Aktif karbon karakterizasyonu

3.2.4.1. BET yüzey alanı ve gözenek boyutu

Aktivasyon işlemlerinin ardından sentezlenen aktif karbonların yüzey alanı ve gözenek boyutları tespiti için BET analizleri yapılmıştır. BET analizlerinden önce numunelere 240 °C’de 24 saat degaz işlemi uygulanmıştır. Yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımları saf azot gazının adsorbat olarak kullanılmasıyla gerçekleştirilmiştir.

3.2.4.2. FT-IR analizi

Çalışma kapsamında belirlenen aktif karbonlar, kimyasal aktifleştiriciler ile impregne edilen ama aktivasyon işlemi yapılmayan hammaddelerin ve ham hallerinin fonksiyonel gruplarının tespiti için FT-IR analizleri yapılmıştır. FT-IR spektrumları FT-IR cihazı ile 4000-400 cm⁻¹ dalga sayılarında belirlenmiştir.

3.2.4.3. SEM (taramalı elektron mikroskobu) analizi

Aktivasyon sonucu sentezlenen aktif karbonlar, kimyasal aktifleştiriciler ile impregne edilmiş ama aktivasyon işlemi yapılmamış hammaddelerin, ham hallerinin yüzeylerinin taranarak görüntülerinin elde edilmesi için SEM analizleri yapılmıştır. SEM görüntüleri, elektron mikroskobu kullanılarak alınmıştır.

3.2.5. Adsorpsiyon işlemlerinin gerçekleştirilmesi

3.2.5.1. Metilen mavisi adsorpsiyonu

Metilen mavisinin adsorpsiyon deneyleri için ilk olarak başlangıç pH (2-10) ve farklı çözelti başlangıç konsantrasyonu (C_0 50-250 ppm) değerlerinin etkisi incelenmiştir. İşlem sonunda çözelti konsantrasyonları UV spektrofotometre ile 664 nm dalga boyunda ölçülmüştür. Aktif karbonların denge durumunda adsorpladığı

metilen mavisi miktarı (q_e) aşağıdaki Eşitlik 3.2 kullanılarak hesaplanmıştır (Zhao ve ark., 2015).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{w} V \quad (3.2)$$

C_0 (ppm) ve C_e (ppm) sırasıyla çözeltideki metilen mavisinin başlangıç konsantrasyonu ve denge durumunda çözeltideki metilen mavisi konsantrasyonu, V (ml) çözelti hacmi, w (g) aktif karbon miktarını ifade etmektedir.

3.2.5.2. Metilen mavisi adsorpsiyonunun deney tasarımı ile modellenmesi

Seçilen aktif karbonlar ile gerçekleştirilen metilen mavisi adsorpsiyonu deney tasarımı yöntemi kullanılarak modellenmiştir. Adsorpsiyonun modellenmesinde deney tasarımı için en çok tercih edilen metotlardan biri olan yanıt yüzey metodu (YYM) ve bu yöntem içerisinde bulunan merkezi kompozit tasarım (MKT) modelidir. MKT modelinde cevap parametresi olarak, sulu ortamdan giderilen MM miktarı (q_e) (Eşitlik 1) seçilmiştir. MM adsorpsiyonuna; zaman, adsorbent miktarı ve çözelti başlangıç konsantrasyonu parametrelerin etkisi incelenmiştir. İncelenen parametreler ve seviyeleri Çizelge 3.5.'te verilmiştir. MKT modeline göre tasarlanan deney koşulları Çizelge 3.6.'da verildiği gibidir. Modele göre 18 farklı deney seti bulunmuştur. Deney setleri 2'ser defa tekrarlanarak sonuçların ortalaması alınmıştır.

Çizelge 3.5. Yüzey yanıt yönteminde kullanılan faktörlerin etkinlik aralıkları

Parametreler	Kod	En düşük değer	En yüksek değer
Çözelti başlangıç konsantrasyonu (ppm)	A	75	150
Zaman (dakika)	B	120	240
Adsorbent miktarı (mg)	C	50	100

Çizelge 3.6. Yüzey yanıt yöntemiyle merkezi kompozit tasarımına göre tasarlanan deneysel koşullar

Run	A: Çözelti başlangıç konsantrasyonu (ppm)	B: zaman (dakika)	C: adsorbent miktarı (mg)
1	112,5	180	118
2	112,5	180	75
3	112,5	180	75
4	75	120	50
5	75	240	100
6	112,5	280	75
7	50	180	75
8	150	120	50
9	112,5	80	75
10	150	120	100
11	112,5	180	75
12	75	240	50
13	150	240	100
14	75	120	100
15	175	180	75
16	112,5	180	33
17	150	240	50
18	112,5	180	75

3.2.5.3. Malahit yeşili adsorpsiyonu

Malahit yeşili adsorpsiyon deneyleri için sadece farklı çözelti başlangıç konsantrasyonu (C_0 50-250 ppm) değerlerinin etkisi incelenmiştir. İşlem sonunda çözelti konsantrasyonları UV spektrofotometre ile 614 nm dalga boyunda ölçülmüştür. Aktif karbonların denge durumunda adsorpladığı malahit yeşili miktarı (q_e) aşağıdaki Eşitlik 3.3 kullanılarak hesaplanmıştır (Zhao ve ark., 2015).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{w} V \quad (3.3)$$

C_0 (ppm) ve C_e (ppm) sırasıyla çözeltildeki metilen mavisinin başlangıç konsantrasyonu ve denge durumunda çözeltildeki malahit yeşili konsantrasyonu, V (ml) çözelti hacmi, w (g) aktif karbon miktarını ifade etmektedir.

3.2.5.4. Malahit yeşili adsorpsiyonunun deney tasarımı ile modellenmesi

Seçilen aktif karbonlar ile gerçekleştirilen malahit yeşili adsorpsiyonu deney tasarımı yöntemi kullanılarak modellenmiştir. Adsorpsiyonun modellenmesinde deney tasarımı için en çok tercih edilen metotlardan biri olan yanıt yüzey metodu

(YYM) ve bu yöntem içerisinde bulunan merkezi kompozit tasarım (MKT) modelidir. MKT modelinde cevap parametresi olarak, sulu ortamdan giderilen MY miktarı (q_e) (Eşitlik 1) seçilmiştir. MY adsorpsiyonuna; zaman, adsorbent miktarı ve çözelti başlangıç konsantrasyonu parametrelerin etkisi incelenmiştir. Çizelge 3.7.'de incelenen parametreler ve seviyeleri verilmiştir. MKT modeline göre tasarlanan deney koşulları Çizelge 3.8.'de verildiği gibidir. Modele göre 18 farklı deney seti bulunmuştur. Deney setleri 2'şer defa tekrarlanarak sonuçların ortalaması alınmıştır.

Çizelge 3.7. Yüzey yanıt yönteminde kullanılan faktörlerin etkinlik aralıkları

Parametreler	Kod	En düşük değer	En yüksek değer
Çözelti başlangıç konsantrasyonu (ppm)	A	50	100
Zaman (dakika)	B	40	80
Adsorbent miktarı (mg)	C	90	180

Çizelge 3.8. Yüzey yanıt yöntemiyle merkezi kompozit tasarımına göre tasarlanan deneysel koşullar

Run	A: Çözelti başlangıç konsantrasyonu (ppm)	B: zaman (dakika)	C: adsorbent miktarı (mg)
1	112,5	180	118
2	112,5	180	75
3	112,5	180	75
4	75	120	50
5	75	240	100
6	112,5	280	75
7	50	180	75
8	150	120	50
9	112,5	80	75
10	150	120	100
11	112,5	180	75
12	75	240	50
13	150	240	100
14	75	120	100
15	175	180	75
16	112,5	180	33
17	150	240	50
18	112,5	180	75

3.2.5.5 Benzen ve ksilen adsorpsiyonu

Gaz fazında benzen ve ksilen adsorpsiyonunda kullanılan düzenek ve prosedür, daha önceki bir çalışmada verilmiştir (Kutluay ve ark., 2019). Gaz fazında benzen ve ksilenin adsorpsiyon ölçümleri, 25 °C adsorpsiyon sıcaklığı ve atmosfer basıncında gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon deneylerinde, giriş konsantrasyon ($C_{giriş}$, mg/L)

değerleri sabit tutularak adsorpsiyon kolonu boyunca gaz fazında adsorbat (benzen veya ksilen) akışı sağlanmıştır. Bu proste, adsorpsiyon kolonu çıkışındaki adsorbat çıkış konsantrasyon ($C_{\text{çıkış}}$, mg/L) değerlerinin giriş konsantrasyon değerlerine ulaşması ile sabit-yatak doygunluğu oluşmuştur. Giriş ve çıkış adsorpsiyon konsantrasyonları FID (alev iyonizasyon dedektörü) ile donatılan, GC (gaz kromatografi) cihazı ile ölçülmüştür. Adsorpsiyon deneyleri, taşıyıcı gaz olarak N_2 ile 100 mL/dakika besleme akış hızında (F) gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon prosesi dengeye ulaştıktan sonra, 120 dakika temas süresi (t) boyunca ve temizleme gazı olarak adsorbent üzerinden N_2 geçirilerek adsorbatın desorpsiyonu sağlanmıştır. Tekrarlanabilirlik testleri için adsorpsiyon ve desorpsiyon deneylerinde adsorbentler 5 ardışık döngüde kullanılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi (q , mg/g), denge durumundaki giriş ve çıkış konsantrasyonları arasındaki değer farkı yardımıyla Eşitlik (3.4) ile hesaplanmıştır (Zhao ve ark., 2015).

$$q = \frac{F}{m} \left(C_{\text{giriş}} t - \int_0^t C_{\text{çıkış}} dt \right) \quad (3.4)$$

$C_{\text{giriş}}$ (ppm) ve $C_{\text{çıkış}}$ (ppm) sırasıyla buhar fazındaki adsorbatın giriş ve çıkış konsantrasyonunu, F (mL/dakika) taşıyıcı gaz besleme akış hızını, m (g) adsorbent miktarını ifade etmektedir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

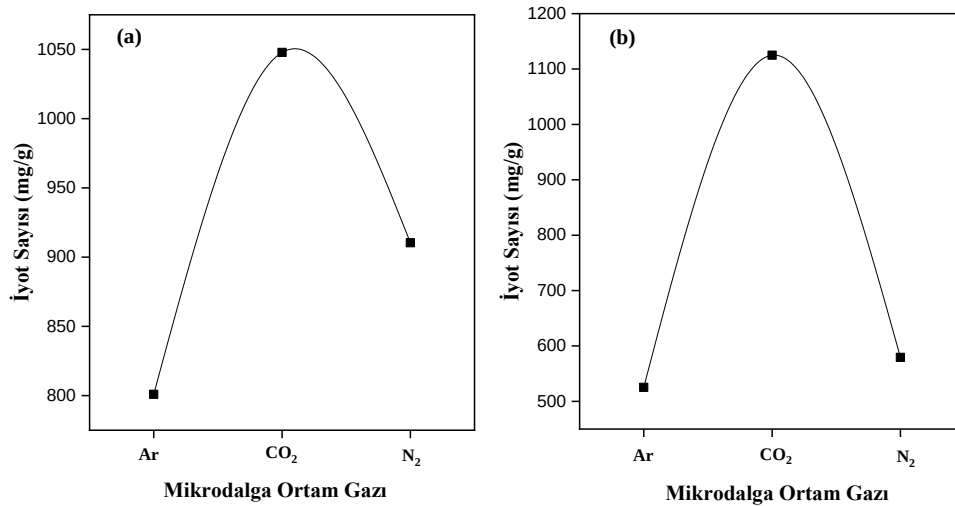
4.1. Aktif Karbon Sentezlenmesi

4.1.2. Tütün sapından mikrodalga destekli aktif karbon sentezi

Tez çalışmaları kapsamında mikrodalga destekli impregnasyon yöntemi ile ZnCl_2 ve H_3PO_4 kimyasalları ile aktifleştirilen tütün saplarına (TS) aşağıdaki adımlar uygulanarak aktif karbonlar sentezlenmiştir.

4.1.2.1. Mikrodalgada gaz ortamı

Mikrodalga destekli impregnasyonda ilk aşama olan mikrodalgada ortam gazı için üç farklı gaz (Ar , CO_2 ve N_2) kullanılmıştır. İlk aşama için %100 oranında ZnCl_2 ve H_3PO_4 uygulanan TS'ler, 500W dalga gücünde 15 dakika boyunca mikrodalga ortamında impregnasyon işleminin ardından aktivasyon fırınında 45 dakika, 500°C 'de aktivasyon işlemi uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.1.'de verilmiştir.

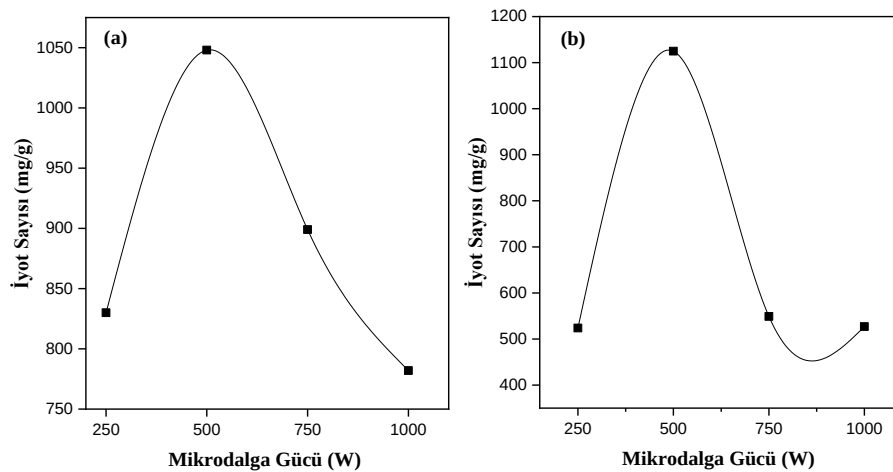


Şekil 4.1. (a) ZnCl_2 uygulanan TS (b) H_3PO_4 uygulanan TS ile mikrodalgada gaz ortamı belirlenmesi sonucu sentezlenen aktif karbonların iyot sayıları

Mikrodalga fırınında ortamın gazının belirlenmesi sonuçlarına göre en yüksek iyot sayısı ortamda CO₂ gazının bulunduğu durumda bulunmuştur. ZnCl₂ ve H₃PO₄ kimyasalları ile impregne edilen TS'lerden sentezlenen aktif karbonların iyot sayıları sırasıyla 1048 mg/g ve 1125 mg/g'dır. Elde edilen sonuçlarına göre en uygun mikrodalga ortam gazı CO₂ olarak belirlenmiştir. Bu durumun olası nedeni impregnasyon işleminde CO₂ gazının ortamda bulunması, kimyasallar ile tütün sapları arasındaki bağları zayıflattığı düşünülmektedir (Yıldız ve ark., 2022; Sharif ve ark., 2018).

4.1.2.2. Mikrodalga gücü

Mikrodalga gücünün belirlenmesi için %100 kimyasal aktifleştiriciler ile impregne edilen TS'ler, CO₂ gaz ortamında 15 dakika süresince dört farklı dalga gücü (250, 500, 750 ve 1000W) için mikrodalga ortamında impregnasyon işlemi uygulanmıştır. Diğer aşamada ise biyokütleler, 500 °C sıcaklıktaki fırında 45 dakika süreyle aktivasyonu yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucu sentezlenen aktif karbonların iyot sayıları Şekil 4.2.'de verilmiştir.



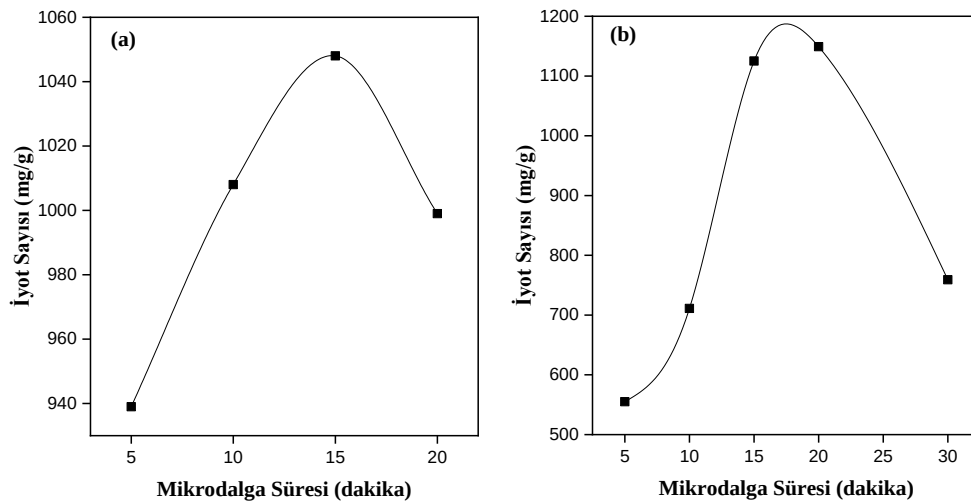
Şekil 4.2. (a) ZnCl₂ uygulanan TS (b) H₃PO₄ uygulanan TS ile mikrodalga gücü belirlenmesi sonucu sentezlenen aktif karbonların iyot sayıları

Mikrodalga gücünün belirlenmesi sonuçlarına göre en yüksek iyot sayısı, mikrodalga gücünün 500W olduğu durumda bulunmuştur. ZnCl₂ ve H₃PO₄ kimyasalları ile impregne edilen TS'lerden sentezlenen aktif karbonların iyot sayıları

sırasıyla 1048 mg/g ve 1125 mg/g'dır. Şekil 4.2. incelendiğinde mikrodalga gücünün 200W'tan 500W'a artması ile iyot sayısı artmakta, 500W'tan 1000W'a arttığında ise iyot sayısı düşmektedir. Bu durumun olası nedeni; mikrodalga gücünün 500W olduğu anda kimyasallar ile TS'ler arasında bağların zayıfladığı düşünülmektedir. Ayrıca mikrodalga gücünün kimyasalların viskozitelerini azalttığı düşünülmektedir. Bundan dolayı aktifleştiricilerin TS'lere derinlemesine nüfuz ettiği düşünülmektedir (Yıldız ve ark., 2022). Mikrodalga gücünün 500W'tan küçük olması halinde ise aktifleştiricilerin viskoziteleri azalmamakta bu yüzden de TS'lere iyi nüfuz etmemektedir. Gücün 500W'tan büyük olması halinde ise kimyasalların viskozitelerinde büyük bir artışın olduğu, bu nedenden dolayı TS'lerde makro gözeneklerin oluştuğu düşünülmektedir (Foo ve Hameed, 2012). Bu nedenlerden dolayı 500 W dalga gücü haricinde sentezlenen aktif karbon iyot sayıları oldukça düşüktür.

4.1.2.3. Mikrodalga impregnasyon süresi

İmpregnasyon süresi belirlenmesi için dört farklı süre (5, 10, 15 ve 20 dakika) ile TS'lerin impregnasyon işleminin ardından 500 °C'de 45 dakika süreyle aktivasyonu yapılmıştır. İmpregnasyon süresinin belirlenmesi için yapılan deney sonuçlarına göre sentezlenen aktif karbonların iyot sayıları Şekil 4.3.'te verilmiştir.



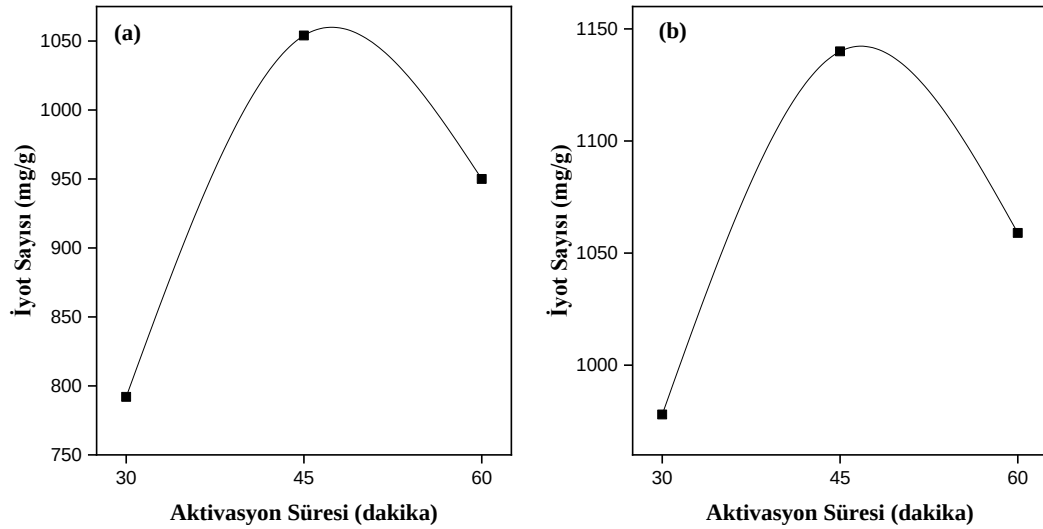
Şekil 4.3. (a) ZnCl₂ uygulanan TS (b) H₃PO₄ uygulanan TS ile mikrodalga süresi belirlenmesi sonucu sentezlenen aktif karbonların iyot sayıları

Mikrodalga impregnasyon süresi belirleme sonuçlarına göre $ZnCl_2$ uygulanan TS'ler için en yüksek iyot sayısı 1048 mg/g ile 15 dakikalık sürede bulunmuştur. Bu durumun olası nedeni; 5 ve 10 dakikalık impregnasyon süresi boyunca uygulanan $ZnCl_2$ aktifleştirici ile TS'ler arasında bağların zayıflamadığı ve aktifleştirici viskozitesinin yeterince azalmadığı düşünülmektedir. 20 dakikalık impregnasyon süresinde ise aktifleştirici viskozitesinin fazla derecede azaldığı ve bundan dolayı aktifleştiricinin TS'lerin gözenek şeklini bozduğu düşünülmektedir (Yıldız ve ark., 2022; İzgi ve ark., 2019).

H_3PO_4 uygulanan TS'ler için ise en yüksek iyot sayısı 1149 mg/g ile 20 dakikada bulunmuştur. Bunun nedeni olarak da TS'lere uygulanan H_3PO_4 aktifleştiricisinin $ZnCl_2$ 'ye göre daha uzun sürede viskozitesinin azaldığı ve TS'lerde en iyi gözenek boyutunu sağladığı düşünülmektedir

4.1.2.4. Aktivasyon süresi

Aktivasyon süresi için üç farklı süre (30, 45 ve 60 dakika) belirlenmiştir. %100 oranında $ZnCl_2$ kimyasalı uygulanan TS'ler, CO_2 gaz ortamında 15 dakika süreyle 500W güçte impregnasyon işlemi uygulanmıştır. Aktivasyon için belirlenen süreler kapsamında 500 °C'da aktivasyonu yapılmıştır. İkinci aşamada ise %100 oranında H_3PO_4 kimyasal aktifleştiricisi uygulanan TS'ler 20 dakika 500W dalga gücünde impregnasyon işlemine tabi tutulmuş ve ardından aynı süreler için 500 °C'de aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Etkin aktivasyon süresi için gerçekleştirilen deneyler sonucunda sentezlenen aktif karbonların iyot sayıları Şekil 4.4.'te verilmiştir.

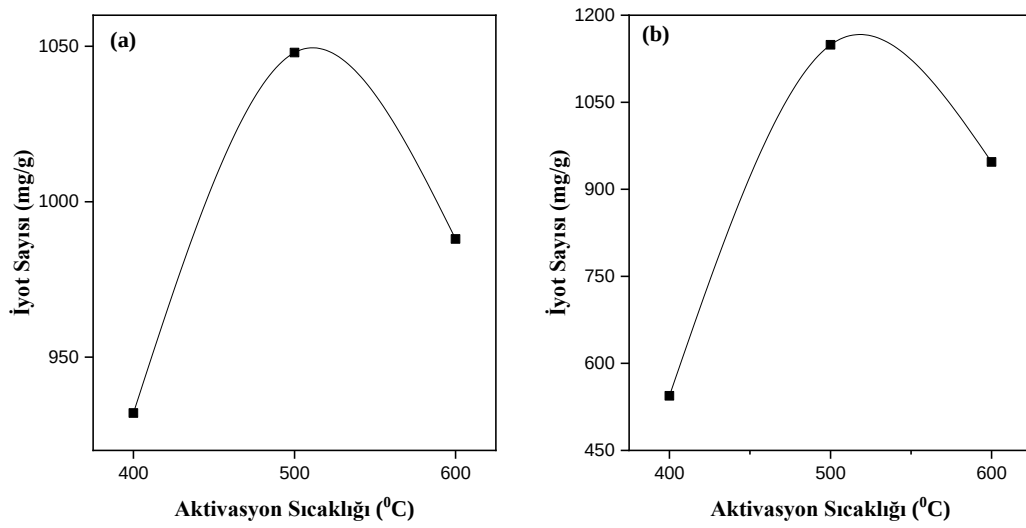


Şekil 4.4. (a) ZnCl₂ uygulanan TS (b) H₃PO₄ uygulanan TS ile aktivasyon süresi belirlenmesi sonucu sentezlenen aktif karbonların iyot sayıları

Şekil 4.4.'e göre ZnCl₂ ve H₃PO₄ kimyasallarının uygulandığı TS'lerden sentezlenen aktif karbonların en yüksek iyot sayıları sırasıyla 1048 mg/g ve 1149 mg/g ile 45 dakikalık aktivasyon süresinde elde edilmiştir. Bu durumun olası nedeni; 30 dakikalık aktivasyon süresinde, hammaddelerin gözenek boyutlarının tam açılmadığı düşünülmektedir. 60 dakikalık aktivasyon süresinde ise aktif karbonların gözenek yapılarının deforme olduğu düşünülmektedir (Yıldız ve ark., 2022; İzgi ve ark., 2019).

4.1.2.5. Aktivasyon sıcaklığı

Aktivasyon sıcaklığı belirlenmesi aşamasında üç farklı sıcaklık (400, 500 ve 600 °C) belirlenmiştir. %100 oranında ZnCl₂ kimyasal aktifleştiricisi uygulanan TS'ler 500W dalga gücünde 15 dakika boyunca mikrodalga ortamında impregnasyon işlemi uygulanmıştır. 45 dakika süreyle yukarıda belirlenen sıcaklıklarda aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. H₃PO₄ kimyasalı uygulanan TS'ler ise 20 dakika boyunca 500W dalga gücü altında mikrodalga impregnasyon işleminin ardından, 45 dakika boyunca belirlenen sıcaklıklar altında aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. Yapılan deneyler sonucunda sentezlenen aktif karbon iyot sayıları Şekil 4.5.'te verilmiştir.

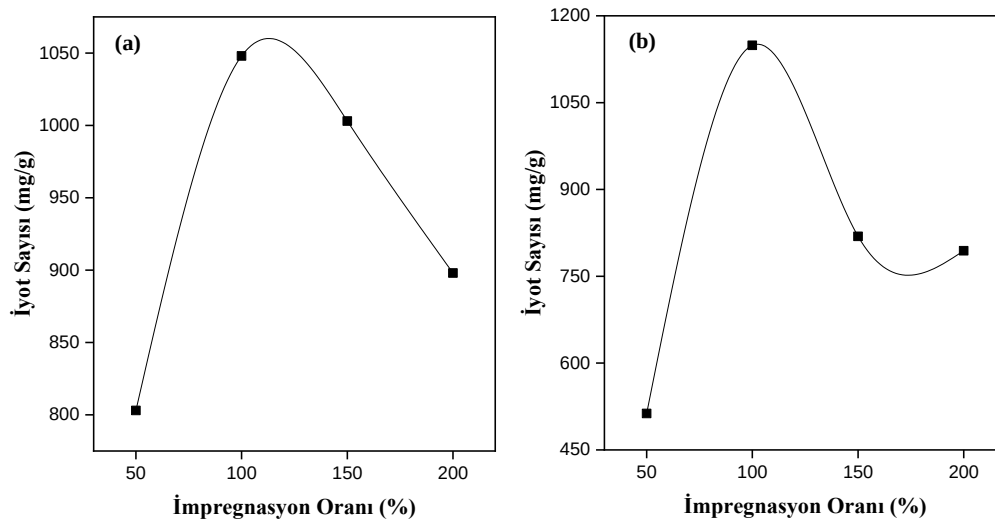


Şekil 4.5. (a) ZnCl₂ uygulanan TS (b) H₃PO₄ uygulanan TS ile aktivasyon sıcaklığı belirlenmesi sonucu sentezlenen aktif karbonların iyot sayıları

Şekil 4.5.'e göre ZnCl₂ ve H₃PO₄ kimyasallarının uygulandığı TS'lerden sentezlenen aktif karbonların en yüksek iyot sayıları sırasıyla 1048 mg/g ve 1149 mg/g ile 500 °C'lik aktivasyon sıcaklığında bulunmuştur. Bunun olası nedeni; 400 °C sıcaklık, aktif karbonların gözeneklerinin açılması için yeterli değildir, 600 °C'lik sıcaklık ise aktif karbonların mikro gözeneklerini makro gözeneklere dönüştürmektedir (İzgi ve ark., 2019).

4.1.2.6. İmpregnasyon oranı

Kimyasal aktivasyon işleminde kimyasal aktifleştiriciler (ZnCl₂ ve H₃PO₄) için dört farklı impregnasyon oranı (%50, 100, 150 ve 200) incelenmiştir. İlk aşamada TS'lere belirlenen miktarlarda ZnCl₂ aktifleştiricisi uygulanmıştır. Ardından mikrodalga ortamında 15 dakika süreyle ve 500W güçte impregnasyon işlemi yapılmıştır. 45 dakika ve 500 °C sıcaklıkta aktivasyon işleminden sonra iyot sayıları tespit edilmiştir. Diğer kimyasal aktifleştirici olan H₃PO₄'te aynı şekilde oranlarda TS'lere uygulandıktan sonra 500W dalga gücünde mikrodalga ortamında 20 dakika süreyle impregnasyon işlemi uygulanmıştır. 45 dakika ve 500 °C'de aktive edildikten sonra iyot sayıları hesaplanmıştır. Aktifleştirici oranı belirlenmesi amacıyla yapılan deneyler sonucunda sentezlenen aktif karbon iyot sayıları Şekil 4.6.'da verilmiştir.



Şekil 4.6. (a) ZnCl₂ uygulanan TS (b) H₃PO₄ uygulanan TS ile impregnasyon oranı belirlenmesi sonucu sentezlenen aktif karbonların iyot sayıları

Şekil 4.6.'ya göre ZnCl₂ ve H₃PO₄ kimyasallarının uygulandığı TS'lerden sentezlenen aktif karbonların en yüksek iyot sayıları sırasıyla 1048 mg/g ve 1149 mg/g ile %100 impregnasyon oranında bulunmuştur. Bu durumun olası nedeni kimyasal aktifleştirici miktarının az olması halinde, TS'ler ile tam etkinleşmemektedir (Prahas ve ark., 2008). Kimyasal aktifleştirici miktarının aşırı olması durumunda ise TS'lerin gözeneklerinin makro yapıda olmasından kaynaklanmaktadır (İzgi ve ark., 2019).

ZnCl₂ kimyasalının uygulanan tütün saplarından, en iyi mikrodalga ortamı (CO₂, 500W, 15 dakika), fırın aktivasyonu (45 dakika, 500 °C) ve impregnasyon oranı (%100) parametrelerini etkisinin optimum sonuçlarına göre en yüksek iyot sayısına sahip aktif karbon iyot sayısı 1048 mg/g olarak bulunmuştur. Sentezlenen aktif karbon TSAC1 olarak kodlanmıştır (Yıldız ve ark., 2022).

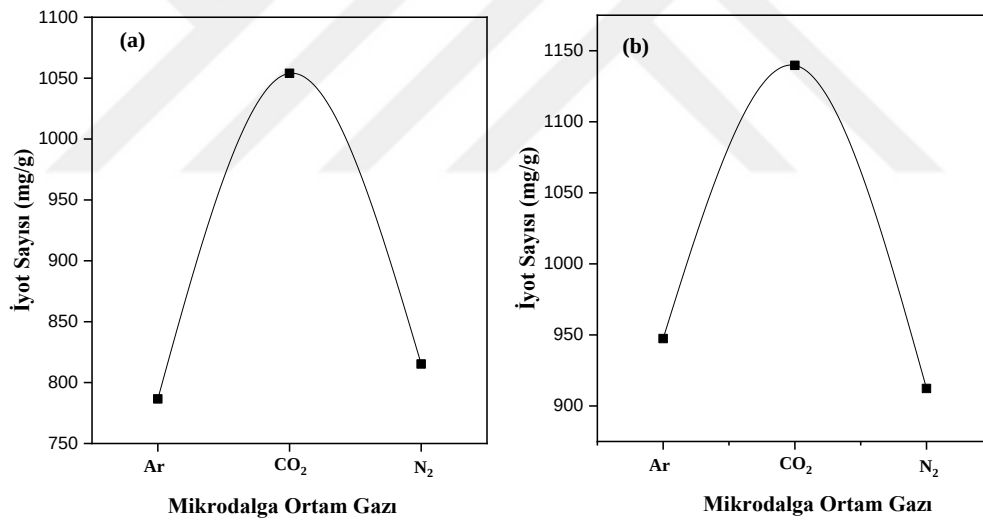
H₃PO₄ kimyasalının uygulanan tütün saplarından, en iyi mikrodalga ortamı (CO₂, 500W, 20 dakika), fırın aktivasyonu (45 dakika, 500 °C) ve impregnasyon oranı (%100) parametrelerini etkisinin optimum sonuçlarına göre en yüksek iyot sayısına sahip aktif karbon iyot sayısı 1149 mg/g olarak bulunmuştur. Sentezlenen aktif karbon TSAC1 olarak kodlanmıştır (Yıldız ve ark., 2022).

4.1.3. Bamya sapından mikrodalga destekli aktif karbon sentezi

Tez çalışmaları kapsamında mikrodalga destekli impregnasyon yöntemi ile $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 kimyasalları ile aktiveleştirilen bamya saplarına (BS) aşağıdaki adımlar uygulanarak aktif karbonlar sentezlenmiştir.

4.1.3.1. Mikrodalgada gaz ortamı

Mikrodalga destekli impregnasyonda ilk aşama olan mikrodalgada ortam gazı için üç farklı gaz (Ar, CO_2 ve N_2) kullanılmıştır. İlk aşama için %100 oranında $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 uygulanan BS'ler, 500W dalga gücünde 15 dakika boyunca mikrodalga ortamında impregnasyon işleminin ardından aktivasyon fırınında 45 dakika, 500 °C'de aktivasyon işlemi uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.7.'de verilmiştir.



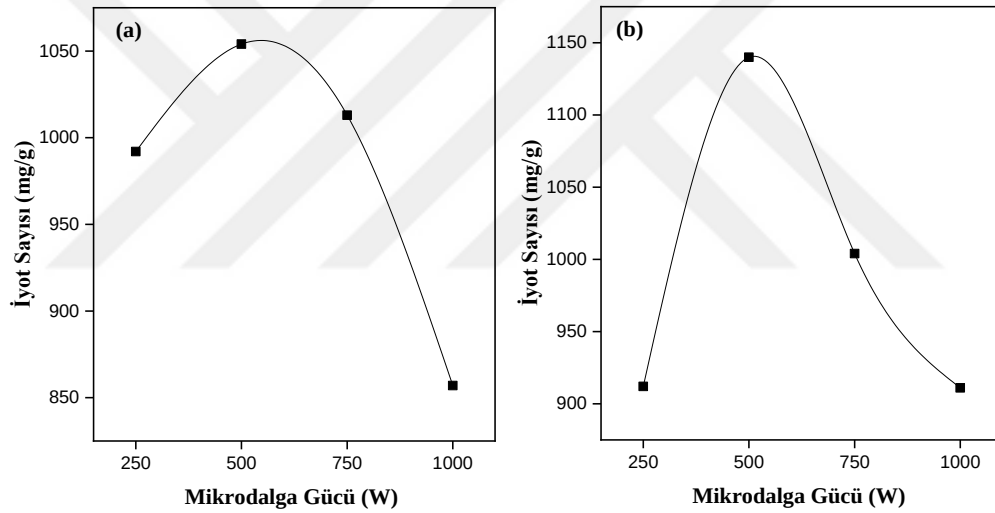
Şekil 4.7. (a) $ZnCl_2$ uygulanan BS (b) H_3PO_4 uygulanan BS ile mikrodalga da gaz ortamı belirlenmesi sonucu sentezlenen aktif karbonların iyot sayıları

Mikrodalga fırınında ortamın gazının belirlenmesi sonuçlarına göre en yüksek iyot sayısı ortamda CO_2 gazının bulunduğu durumda bulunmuştur. $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 kimyasalları ile impregne edilen BS'lerden sentezlenen aktif karbonların iyot sayıları sırasıyla 1054 mg/g ve 1140 mg/g'dır. Elde edilen sonuçlarına göre en uygun mikrodalga ortam gazı CO_2 olarak belirlenmiştir. Bu durumun olası nedeni impregnasyon işleminde CO_2 gazının ortamda bulunması, kimyasallar ile bamya sapı

arasındaki bağları zayıflattığı düşünülmektedir (Yıldız ve ark., 2022; Sharif ve ark., 2018).

4.1.3.2. Mikrodalga gücü

Mikrodalga gücünün belirlenmesi için %100 kimyasal aktifleştirciler ile impregne edilen BS'ler, CO₂ gaz ortamında 15 dakika süresince dört farklı dalga gücü (250, 500, 750 ve 1000W) için mikrodalga ortamında impregnasyon işlemi uygulanmıştır. Diğer aşamada ise biyokütleler, 500 °C sıcaklıktaki fırında 45 dakika süreyle aktivasyonu yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucu sentezlenen aktif karbonların iyot sayıları Şekil 4.8.'de verilmiştir.



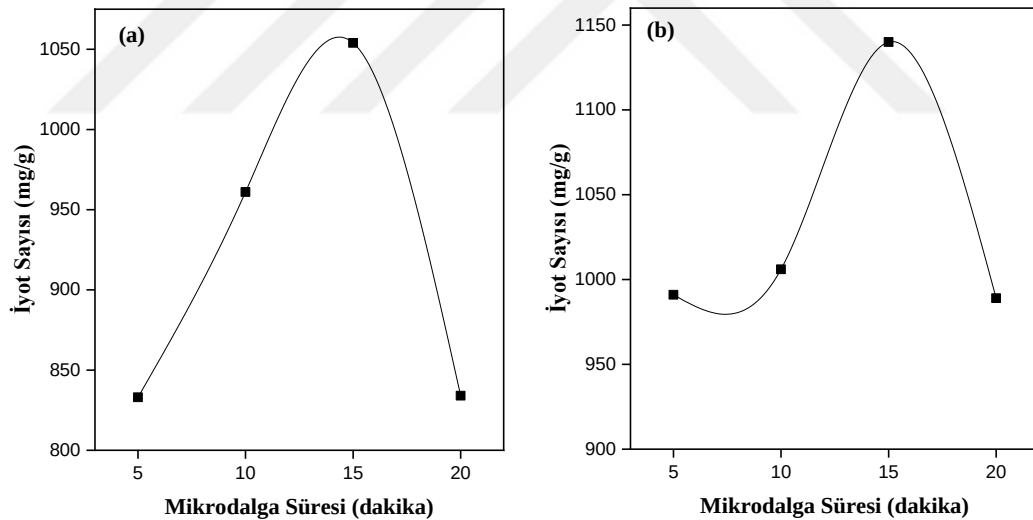
Şekil 4.8. (a) ZnCl₂ uygulanan BS (b) H₃PO₄ uygulanan BS ile mikrodalga gücü belirlenmesi sonucu sentezlenen aktif karbonların iyot sayıları

Mikrodalga gücünün belirlenmesi sonuçlarına göre en yüksek iyot sayısı, mikrodalga gücünün 500W olduğu durumda bulunmuştur. ZnCl₂ ve H₃PO₄ kimyasalları ile impregne edilen BS'lerden sentezlenen aktif karbonların iyot sayıları sırasıyla 1054 mg/g ve 1140 mg/g'dır. Şekil 4.8. incelendiğinde mikrodalga gücünün 200W'tan 500W'a artması ile iyot sayısı artmakta, 500W'tan 1000W'a arttığında ise iyot sayısı düşmektedir. Bu durumun olası nedeni; mikrodalga gücünün 500W olduğu anda kimyasallar ile BS'ler arasındaki bağların zayıfladığı düşünülmektedir. Ayrıca mikrodalga ısısının kimyasalların viskozitesini azalttığı düşünülmektedir. Bundan

dolayı aktifleştiricilerin BS'lere daha iyi nüfuz ettiği düşünölmektedir (Yıldız ve ark., 2022). Mikrodalga gücünün 500W'tan küçük olması halinde ise aktifleştiricilerin viskoziteleri azalmamakta bu yüzden de BS'lere iyi nüfuz etmemektedir. Gücün 500W'tan büyük olması halinde ise aktifleştiricilerin viskozitelerinde büyük bir artışın olduğu, bu nedenden dolayı BS'lerde makro gözeneklerin olduğu düşünölmektedir (Foo ve Hameed, 2012). Bu sebeplerden ötürü 500 W dalga gücü haricinde sentezlenen aktif karbonların iyot sayıları oldukça düşüktür.

4.1.3.3. Mikrodalga İmpregnasyon Süresi

İmpregnasyon süresi belirlenmesi için dört farklı süre (5, 10, 15 ve 20 dakika) ile BS'lerin impregnasyon işleminin ardından 500 °C'de 45 dakika süreyle aktivasyonu yapılmıştır. İmpregnasyon süresinin belirlenmesi için yapılan deney sonuçlarına göre aktif karbonların iyot sayıları Şekil 4.9.'da verilmiştir.



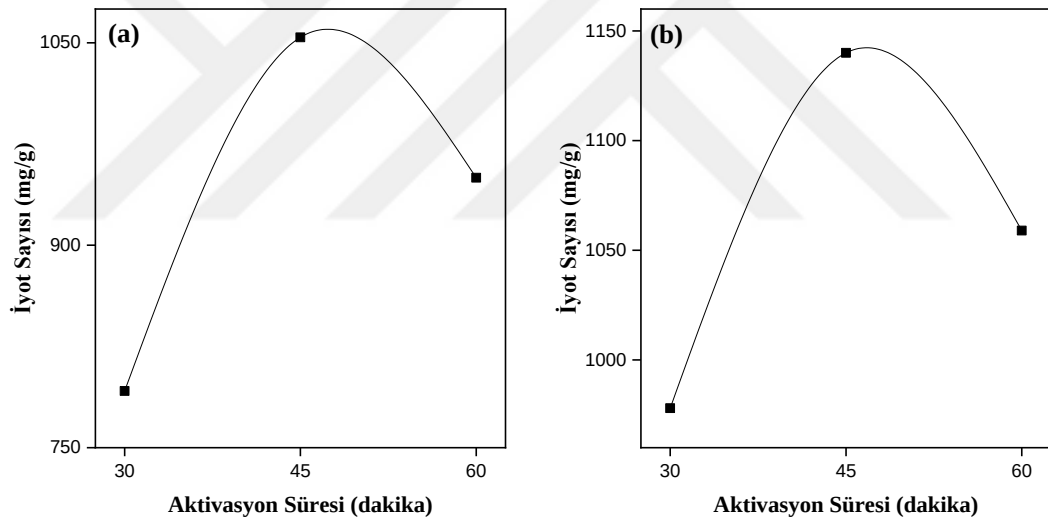
Şekil 4.9. (a) ZnCl₂ uygulanan BS (b) H₃PO₄ uygulanan BS ile mikrodalga süresi belirlenmesi sonucu sentezlenen aktif karbonların iyot sayıları

Mikrodalga impregnasyon süresi belirleme sonuçlarına göre ZnCl₂ ve H₃PO₄ uygulanan BS'ler için en yüksek iyot sayısı sırasıyla 1054 mg/g ve 1140 mg/g ile 15 dakikada bulunmuştur. Bu durumun olası nedeni; 5 ve 10 dakikalık impregnasyon süresi boyunca uygulanan ZnCl₂ aktifleştirici ile TS'ler arasında bağların zayıflamadığı ve aktifleştirici viskozitesi yeterince azalmamaktadır. 20 dakikalık

sürede ise aktifleştirici viskozitesinin fazla derecede azaldığı ve bundan dolayı aktifleştiricinin TS'lerin gözenek şeklini deforme ettiği düşünülmektedir (Yıldız ve ark., 2022; İzgi ve ark., 2019).

4.1.3.4. Aktivasyon süresi

Aktivasyon süresi için üç farklı süre (30, 45 ve 60 dakika) belirlenmiştir. %100 oranında $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 kimyasalı uygulanan BS'ler, CO_2 gaz ortamında 15 dakika süreyle 500W güçte impregnasyon işlemi uygulanmıştır. Aktivasyon için belirlenen süreler kapsamında 500 $^{\circ}C$ 'da aktivasyonu yapılmıştır. Etkin aktivasyon süresi için gerçekleştirilen deneyler sonucunda sentezlenen aktif karbonların iyot sayıları Şekil 4.10.'da verilmiştir.

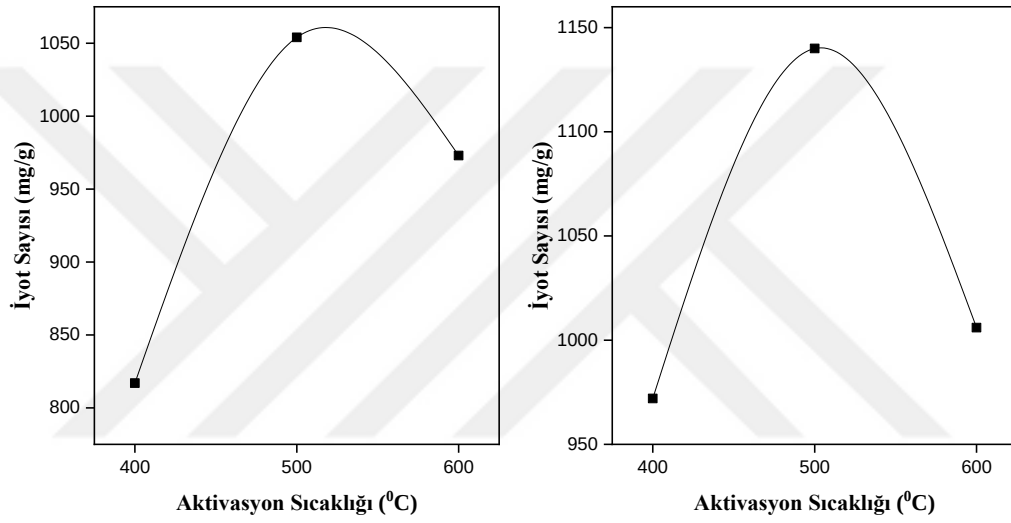


Şekil 4.10. (a) $ZnCl_2$ uygulanan TS (b) H_3PO_4 uygulanan BS ile aktivasyon süresi belirlenmesi sonucu sentezlenen aktif karbonların iyot sayıları

Şekil 4.10.'a göre $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 kimyasallarının uygulandığı BS'lerden sentezlenen aktif karbonların en yüksek iyot sayıları sırasıyla 1054 mg/g ve 1140 mg/g ile 45 dakikalık aktivasyon süresinde elde edilmiştir. Bu durumun olası nedeni; 30 dakikalık aktivasyon süresinde, hammaddelerin gözenek boyutlarının tam açılmadığı düşünülmektedir. 60 dakikalık aktivasyon süresinde ise aktif karbonların gözenek yapılarının deforme olduğu düşünülmektedir (Yıldız ve ark., 2022; İzgi ve ark., 2019).

4.1.3.5. Aktivasyon sıcaklığı

En iyi aktivasyon sıcaklığının belirlenmesi için üç farklı sıcaklık (400, 500 ve 600 °C) belirlenmiştir. %100 oranında $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 kimyasal aktifleştiricileri uygulanan BS'ler 500W dalga gücünde 15 dakika süreyle mikrodalga ortamında impregnasyon işlemine tabi tutulmuştur. 45 dakika süreyle yukarda belirlenen sıcaklıklarda aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda sentezlenen aktif karbon iyot sayıları Şekil 4.11.'de verilmiştir.

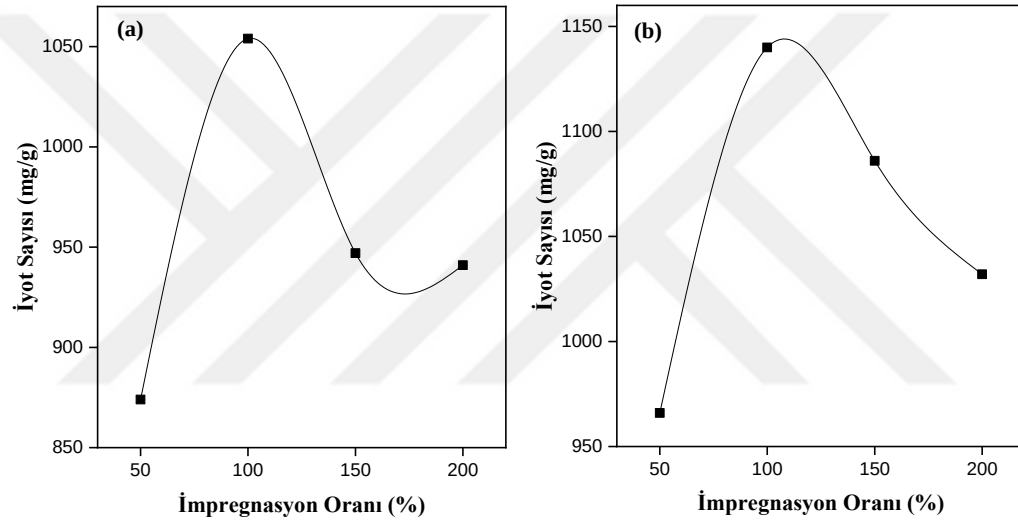


Şekil 4.11. (a) $ZnCl_2$ uygulanan BS (b) H_3PO_4 uygulanan BS ile aktivasyon sıcaklığı belirlenmesi sonucu sentezlenen aktif karbonların iyot sayıları

Şekil 4.5.'e göre $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 kimyasallarının uygulandığı BS'lerden sentezlenen aktif karbonların en yüksek iyot sayıları sırasıyla 1054 mg/g ve 1140 mg/g ile 500 °C'lik aktivasyon sıcaklığında bulunmuştur. Bunun olası nedeni; 400 °C sıcaklık, aktif karbonların gözeneklerinin açılması için yeterli değildir, 600 °C'lik sıcaklık ise aktif karbonların mikro gözeneklerini makro gözeneklere dönüştürmektedir (İzgi ve ark., 2019).

4.1.3.6. İmpregnasyon oranı

Kimyasal aktivasyon işleminde kimyasal aktifleştiriciler (ZnCl_2 ve H_3PO_4) için dört farklı impregnasyon oranı (%50, 100, 150 ve 200) incelenmiştir. İlk aşamada BS'lere belirlenen miktarlarda ZnCl_2 ve H_3PO_4 aktifleştiricisi uygulanmış ve mikrodalga ortamında 15 dakika ve 500W dalga gücünde impregnasyon işlemi yapılmıştır. 45 dakika ve 500°C 'de aktive edildikten sonra iyot sayıları hesaplanmıştır. Aktifleştirici oranı belirlenmesi amacıyla yapılan deneyler sonucunda sentezlenen aktif karbon iyot sayıları Şekil 4.12.'de verilmiştir.



Şekil 4.12. (a) ZnCl_2 uygulanan BS (b) H_3PO_4 uygulanan BS ile impregnasyon oranı belirlenmesi sonucu sentezlenen aktif karbonların iyot sayıları

Şekil 4.6.'ya göre ZnCl_2 ve H_3PO_4 kimyasallarının uygulandığı BS'lerden sentezlenen aktif karbonların en yüksek iyot sayıları sırasıyla 1054 mg/g ve 1140 mg/g ile %100 impregnasyon oranında bulunmuştur. Bu durumun olası nedeni kimyasal aktifleştirici miktarının az olması halinde, BS'ler ile tam etkinleşmemektedir (Prahas ve ark., 2008). Kimyasal aktifleştirici miktarının aşırı olması durumunda ise BS'lerin gözeneklerinin makro yapıda olmasından kaynaklanmaktadır (İzgi ve ark., 2019).

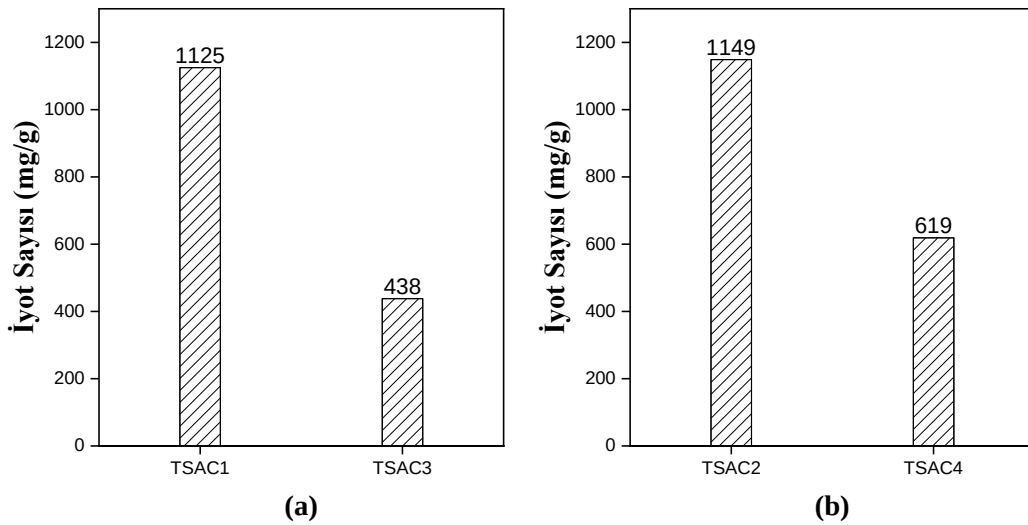
ZnCl_2 ve H_3PO_4 kimyasalının uygulanan bamya saplarından, en iyi mikrodalga ortamı (CO_2 , 500W, 15 dakika), fırın aktivasyonu (45 dakika, 500°C) ve impregnasyon oranı (%100) parametrelerini etkisinin optimum sonuçlarına göre en

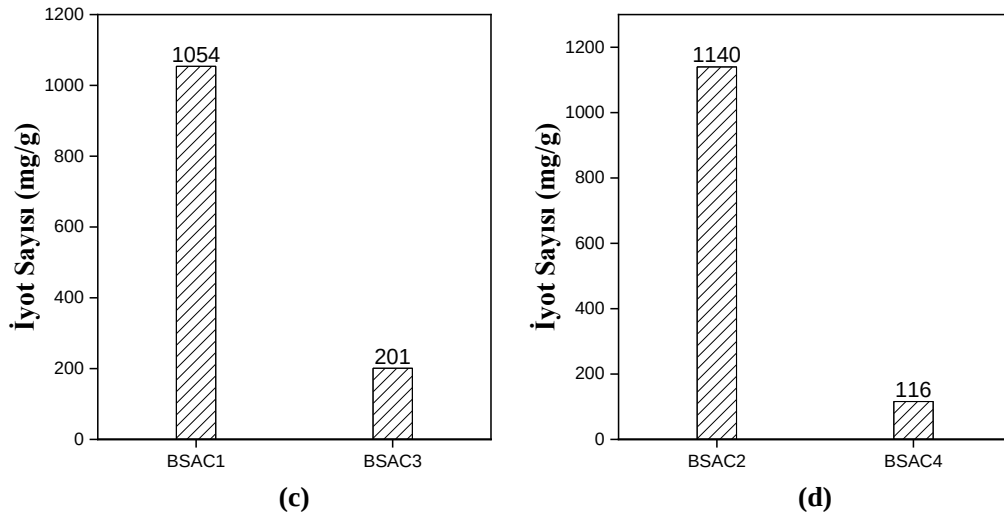
yüksek iyot sayısına sahip aktif karbon iyot sayısı 1054 mg/g ve 1140 mg/g olarak bulunmuştur. Sentezlenen karbonlar sırasıyla BSAC1 ve BSAC2 olarak kodlanmıştır (Yıldız ve ark., 2022).

4.1.4. Geleneksel kimyasal aktivasyon yöntemi ile atık biyokütlelerden aktif karbon sentezi

Çalışmamızın özgün değeri olan mikrodalga destekli impregnasyonu, geleneksel kimyasal aktivasyon yöntemi ile kıyaslama yapmak için TS ve BS'lere 24 saat %100 oranında $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 kimyasal aktifleştiricileri uygulanmıştır. Aktivasyon işleminin tamamlanması için 45 dakika süre ile $500\text{ }^{\circ}C$ 'lik fırında aktif karbon eldesi yapılmıştır. $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 kimyasal aktifleştiricilerinin uygulanması ile geleneksel yöntem kullanılarak TS'lerden sentezlenen aktif karbonlar sırasıyla TSAC3 ve TSAC4 olarak kodlanmıştır. Aynı şekilde $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 kimyasal aktifleştiricilerinin uygulanması ile geleneksel yöntem kullanılarak BS'lerden sentezlenen aktif karbonlar ise sırasıyla BSAC3 ve BSAC4 olarak kodlanmıştır.

Mikrodalga destekli yöntem ile sentezlenen aktif karbonlar ile geleneksel yöntem ile sentezlenen aktif karbonların iyot sayılarının karşılaştırılması Şekil 4.13.'te verilmiştir.





Şekil 4.13. Tütün sapından (a) $ZnCl_2$ ve (b) H_3PO_4 kimyasalları kullanılarak mikrodalga destekli ve geleneksel aktivasyon yöntemleriyle sentezlenen aktif karbonların iyot sayıları ile bamya sapından (c) $ZnCl_2$ ve (d) H_3PO_4 kimyasalları kullanılarak mikrodalga destekli ve geleneksel aktivasyon işlemleri ile sentezlenen aktif karbonların iyot sayıları

Şekil 4.13.'e göre geleneksel yöntem kullanılarak sentezlenen aktif karbonlar iyot sayılarının oldukça düşük olduğu görülmektedir. Bu durumun olası nedeni mikrodalga destekli impregnasyon işleminde kimyasalların TS ve BS'lerin gözenek boyutlarını aşırı oranda arttırmasından kaynaklanmıştır (Yıldız ve ark., 2022). Ayrıca mikrodalga impregnasyon işleminin etkin ve daha kısa sürede gerçekleşmesinden dolayı geleneksel yöntemle kıyasla oldukça avantajlı olmuştur (İzgi ve ark., 2019).

4.2. Aktif Karbonların Karakterizasyonu

4.2.1. BET yüzey alanı ve gözenek boyutu

Atık biyokütle kaynağı TS'lerden sentezlenen ve Çizelge 3.4.'te kodlanan aktif karbonlardan BET yüzey alanlarının tespiti yapılmıştır. Kullanılan aktif karbonlar ve bulunan sonuçlar Çizelge 4.1.'de verilmiştir. Mikrodalga destekli impregnasyon yöntemi ile sentezlenen TSAC1 ve TSAC2 aktif karbonları, geleneksel yöntem ile elde edilen TSAC3 ve TSAC4 aktif karbonlarına kıyasla yüksek yüzey alanına sahiptir.

Çizelge 4.1.'e göre H_3PO_4 aktifleştiricisi ile hazırlanan TSAC2 aktif karbonun yüzey alanı ($760.855 \text{ m}^2/\text{g}$), $ZnCl_2$ aktifleştiricisi ile hazırlanan TSAC1 aktif karbonun

yüzey alanından (731.799 m²/g) daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun nedeni olarak H₃PO₄ aktifleştiricisinin mikrodalga impregnasyon aşamasında karbon yapısına derinlemesine işlediği ve bundan dolayı yüksek yüzey alanına sahip bir yapının meydana geldiğini göstermektedir (Gratuito ve ark., 2008).

Ayrıca Çizelge 4.1.'e göre geleneksel yöntem ile üretilen TSAC3 ve TSAC4 aktif karbonların yüzey alanları (323.648 m²/g, 547.196 m²/g), TSAC1 ve TSAC2 aktif karbonlarına kıyasla oldukça düşük olmuştur.

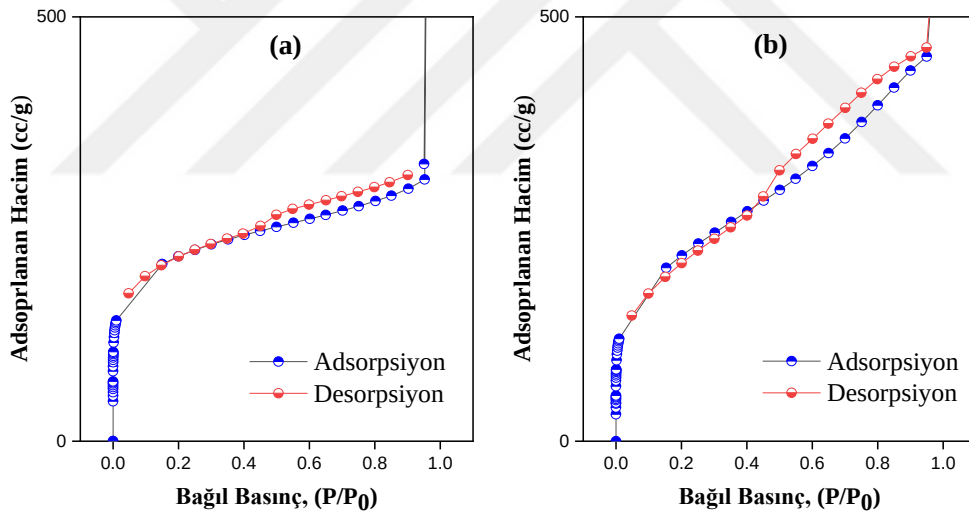
Çizelge 4.1. Atık biyokütleden (TS ve BS) sentezlenen aktif karbonların yüzey alanı ve gözenek dağılımları

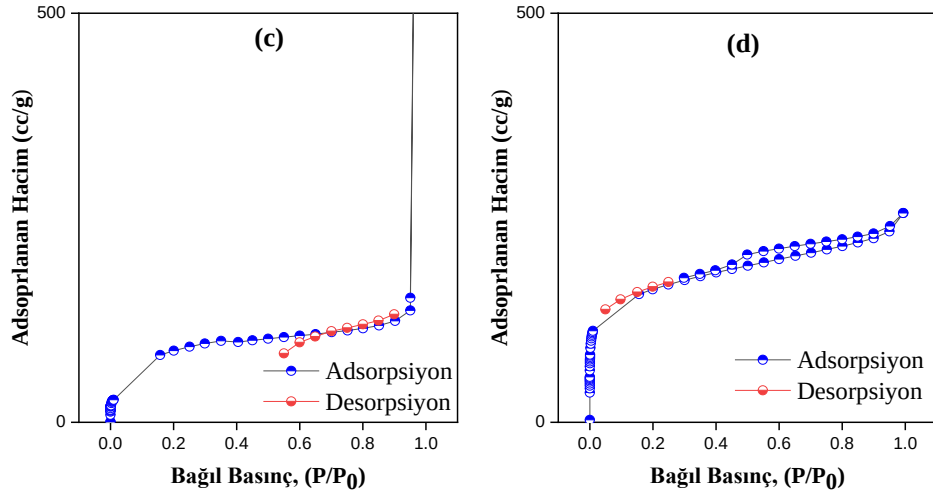
Adsorbent	Yüzey Alanı (m ² /g)			Gözenek Hacmi (cc/g)		
	Toplam	Mikro	Mezo	Toplam	Mikro	Mezo
TSAC1	731.799	477.064	254.735	0.464	0.229	0.235
TSAC2	760.855	190.141	570.714	0.768	0.092	0.676
TSAC3	323.648	227.543	96.105	0.887	0.098	0.789
TSAC4	547.196	336.048	211.148	0.347	0.162	0.185
BSAC1	737.676	333.448	404.228	0.698	0.161	0.537
BSAC2	759.453	497.222	262.231	0.433	0.239	0.194
BSAC3	17.766	0.000	17.766	0.047	0.000	0.047
BSAC4	8.174	0.000	8.174	0.042	0.000	0.042

Çizelge 4.1.'e göre H₃PO₄ aktifleştiricisi ile hazırlanan BSAC2 aktif karbonun yüzey alanı (759.453 m²/g), ZnCl₂ aktifleştiricisi ile hazırlanan BSAC1 aktif karbonun yüzey alanından (737.676 m²/g) daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun nedeni olarak H₃PO₄ aktifleştiricisinin mikrodalga impregnasyon aşamasında karbon yapısına derinlemesine işlediği ve bundan dolayı yüksek yüzey alanına sahip bir yapının meydana geldiğini göstermektedir (Gratuito ve ark., 2008).

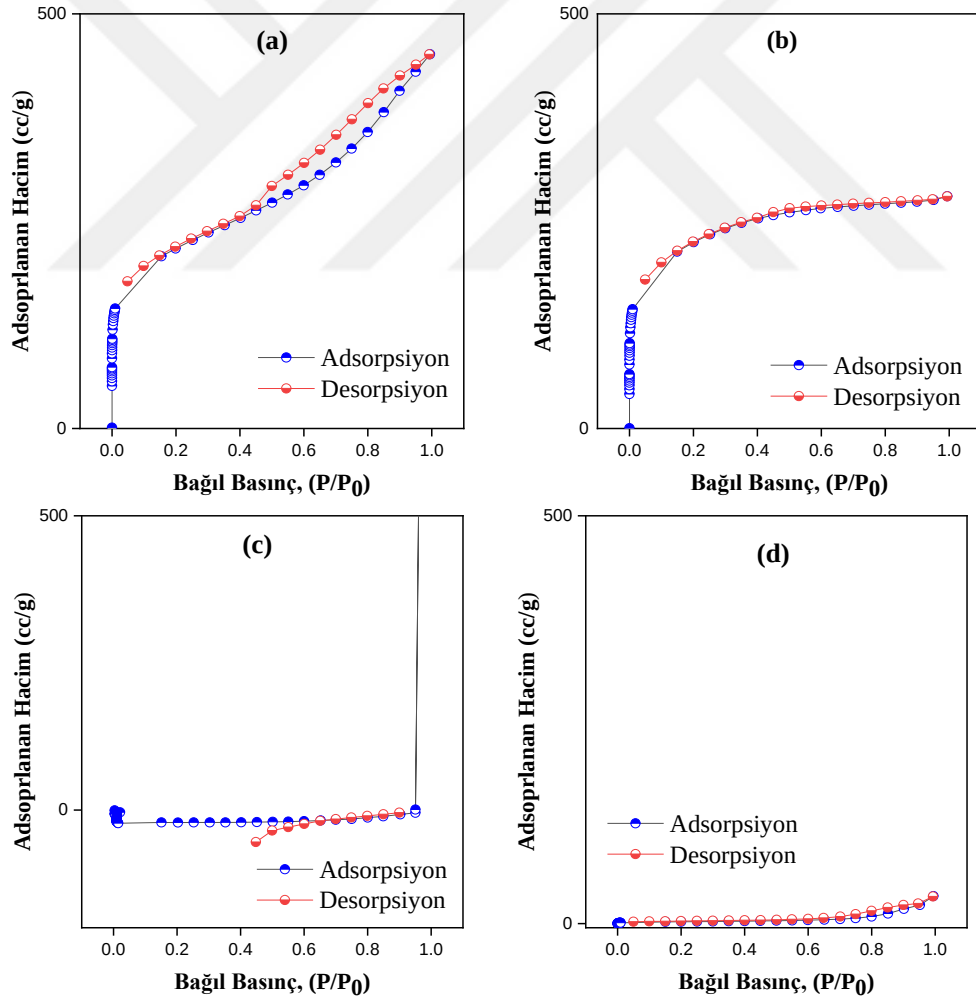
Ayrıca Çizelge 4.1.'e göre geleneksel yöntem ile üretilen BSAC3 ve BSAC4 aktif karbonların yüzey alanları (17.766 m²/g, 8.174 m²/g) BSAC1 ve BSAC2 aktif karbonlarına kıyasla çok çok düşük olmuştur.

Aktif karbonlara ait -196°C 'de N_2 gazı adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi Şekil 4.14. ve 4.15.'teki gibidir. Grafikler incelendiğinde en çok mikro ve mezo gözenekli yapılarda görülen tip I ve tip IV izotermlerine uymaktadır (Kaouah ve ark., 2013). İzotermilerin ilk kısmı tip I'e daha çok uymaktadır. Bağlı basıncın düşük olduğu durumda ($P/P_0 < 0.01$), mikro gözenekler ile N_2 molekülleri arasında gerçekleşen güçlü etkileşim, N_2 adsorpsiyon kapasitesinde keskin bir artışa neden olmuştur (Bhatta ve ark., 2021). Orta ve yüksek bağlı basınç ($P/P_0 = 0.4-1.0$) durumunda ise izotermier tip IV'e uymaktadır. Bağlı basıncın artmasıyla her izoterm aniden sıçrama gerçekleştirir mezo gözenekler ve N_2 moleküllerinin kılcal yoğunlaşmasına ithaf edilen histerizis döngüsünün oluşumu gözlenmektedir (Zhang ve ark., 2021). Bununla birlikte bağlı basıncın artması ile N_2 adsorpsiyon kapasiteside kademeli olarak artar, bu durumda adsorbentın gözenek yapısının mezo gözenekli olması demektir (Kaouah ve ark., 2013).





Şekil 4.14. Atık biyokütleden (TS) sentezlenen (a) TSAC1, (b) TSAC2, (c) TSAC3, (d) TSAC4 aktif karbonların -196°C 'de N_2 gazı adsorpsiyon ve desorpsiyon izoterm grafikleri



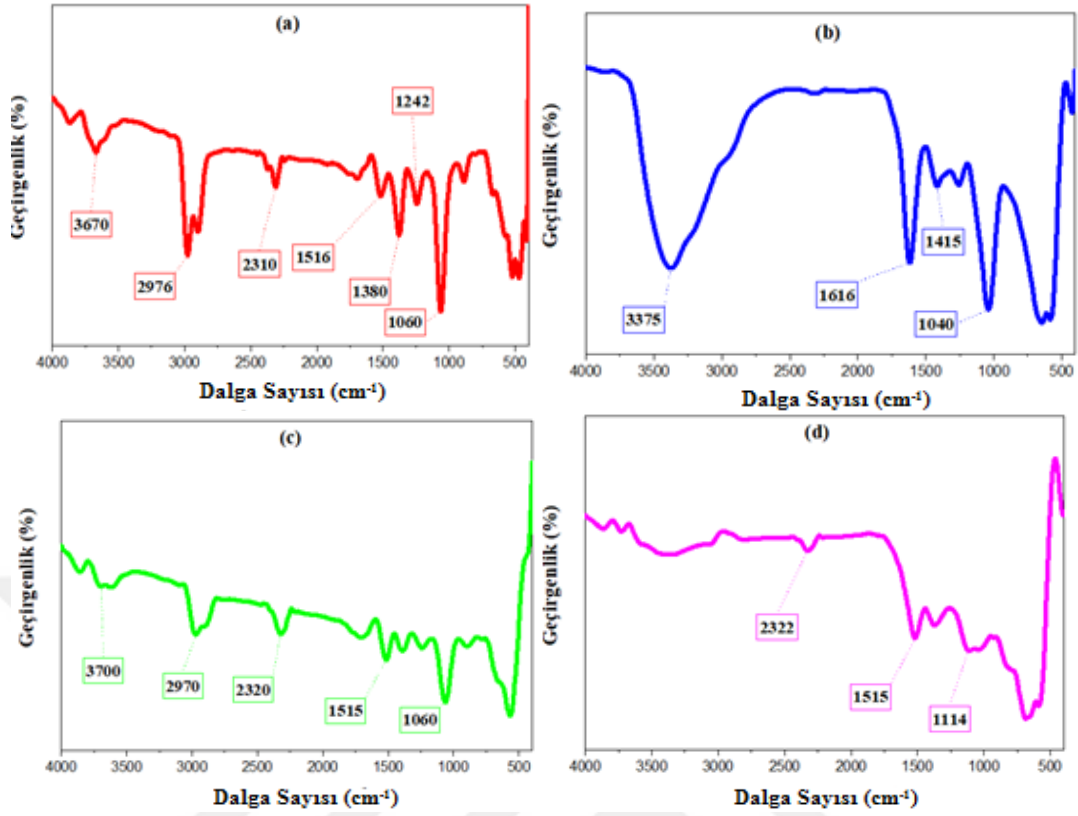
Şekil 4.15. Atık biyokütleden (BS) sentezlenen (a) BSAC1, (b) BSAC2, (c) BSAC3, (d) BSAC4 aktif karbonların -196°C 'de N_2 gazı adsorpsiyon ve desorpsiyon izoterm grafikleri

4.2.2. FT-IR Analizi

Tütün saplarının ham hali (a), mikrodalga ile impregnasyon işleminde %100 oranında $ZnCl_2$ aktifleştiricisi ile impregne edilen ancak aktivasyon işlemi henüz gerçekleşmemiş tütün sapları (b), TSAC1 (c) ve TSAC3 (d) kodlu aktif karbonların FT-IR spektrumları Şekil 4.16.'da verildiği gibidir.

Şekil 4.16.'daki FT-IR spektrumlarına göre, 3670 cm^{-1} oluşan pik O-H fonksiyonel gruba işaret etmektedir (Nasri ve ark., 2015). 3375 cm^{-1} dalga sayısında ise N-H gruplarına ilişkin bir pikin oluştuğunu göstermektedir (Liu ve ark., 2019). $2970\text{--}2976\text{ cm}^{-1}$ dalga sayılarında oluşan pikler metil gruplarından kaynaklanan C-H fonksiyonel grubunu ve $2310\text{--}2320\text{ cm}^{-1}$ civarında oluşan pikler ise -COOH fonksiyonel gruba işaret etmektedir (Temel ve Kutluay, 2020; Bahri ve ark., 2012). $1615\text{--}1515\text{ cm}^{-1}$ dalga sayılarında ise C=O veya C=C fonksiyonel grupları ile alakalıdır (Stavrinou ve ark., 2018). $1200\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ aralığında oluşan pikler ise C-N ve C-O gruplarını ifade etmektedir (Sebeia ve ark., 2019). $1060\text{--}1040\text{ cm}^{-1}$ dalga sayılarında oluşan keskin pik C-O-C grubu ile alakalıdır (Nasab ve ark., 2019). 1000 cm^{-1} dalga sayısından küçük pikler ise aromatik halkalardan kaynaklanan fonksiyonel grupları ifade etmektedir (Mohammed ve ark., 2015).

Hammadde de gözlemlenen fonksiyonel grupların impregnasyon işleminin ardından kaybolması, mikrodalga gücünün aktifleştiriciler ile hammadde arasında oluşan bağları zayıflatmasından kaynaklanmıştır. İmpregnasyondan sonra aktivasyona tabi tutularak sentezlenen aktif karbonların sonuçlarına bakıldığında yeni fonksiyonel grupların oluştuğu, bazılarının daha da belirginleştiği ve bazılarının ise yok olduğu görülmüştür. Ayrıca mikrodalga yöntem ile sentezlenen aktif karbonlar, geleneksel yöntemle göre sentezlenenlerden daha fazla fonksiyonel grup içermektedir (Yıldız ve ark., 2022).

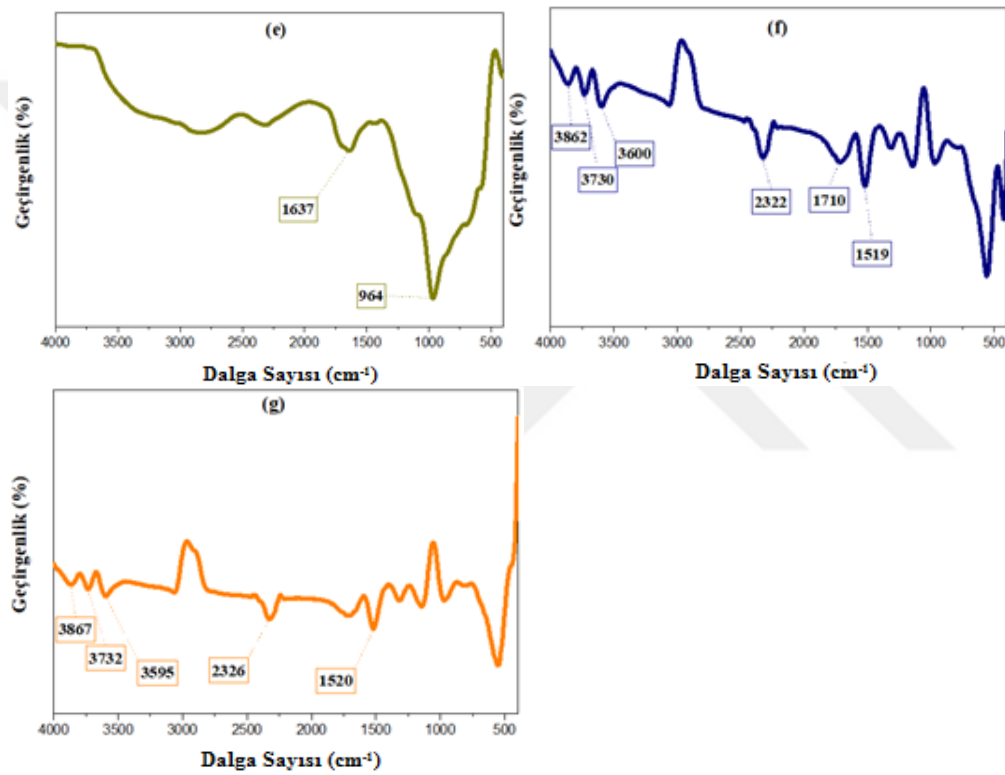


Şekil 4.16. (a) Atık biyokütle (TS) ham hali, mikrodalga ortamına %100 oranında (b) $ZnCl_2$ ile impregnasyonu yapılmış ama aktivasyonu tamamlanmamış TS'ler, (c) TSAC1 ve (d) TSAC3 kodlu aktif karbonların FT-IR spektrumları

Mikrodalga ile impregnasyon işleminde %100 oranında H_3PO_4 aktifleştiricisi ile impregne edilen ancak aktivasyon işlemi henüz gerçekleşmemiş tütün sapları (e), TSAC2 (f) ve TSAC4 (g) kodlu aktif karbonların 4000-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında taranan FT-IR spektrumları verilmiştir (Şekil 4.17.)

Şekil 4.17.'de verilen FT-IR spektrum sonuçlarına göre, 3560-3860 cm^{-1} dalga sayısı aralığı keskin O-H fonksiyonel grubun varlığını göstermektedir (Valencia ve ark., 2022). 2322-26 cm^{-1} dalga sayısında oluşan pik ise -COOH fonksiyonel gruba işaret etmektedir (Zhang ve ark., 2018; Saleh ve Ali, 2018). 1710 ve 1637 cm^{-1} dalga sayıları sırasıyla güçlü C=O ve C=C fonksiyonel grupları ile alakalıdır (Roy ve Rhim, 2019; Stavrinou ve ark., 2018). 1000 cm^{-1} dalga sayısından küçük pikler ise aromatik halkalardan kaynaklanan fonksiyonel grupları ifade etmektedir (Mohammed ve ark., 2015).

Hammadde de gözlemlenen fonksiyonel grupların impregnasyon işleminin ardından kaybolması, mikrodalga gücünün aktifleştiriciler ile hammadde arasında oluşan bağları zayıflatmasından kaynaklanmıştır. İmpregnasyondan sonra aktivasyona tabi tutularak sentezlenen aktif karbonların sonuçlarına bakıldığında yeni fonksiyonel grupların oluştuğu, bazılarının daha da belirginleştiği ve bazılarının ise yok olduğu görülmüştür. Ayrıca mikrodalga yöntem ile sentezlenen aktif karbonlar, geleneksel yöntemle göre sentezlenenlerden daha fazla fonksiyonel grup içermektedir (Yıldız ve ark., 2022).

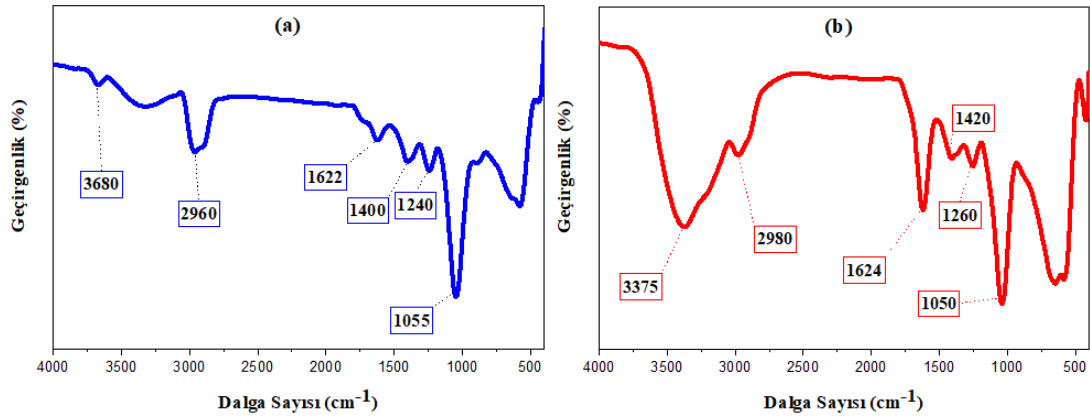


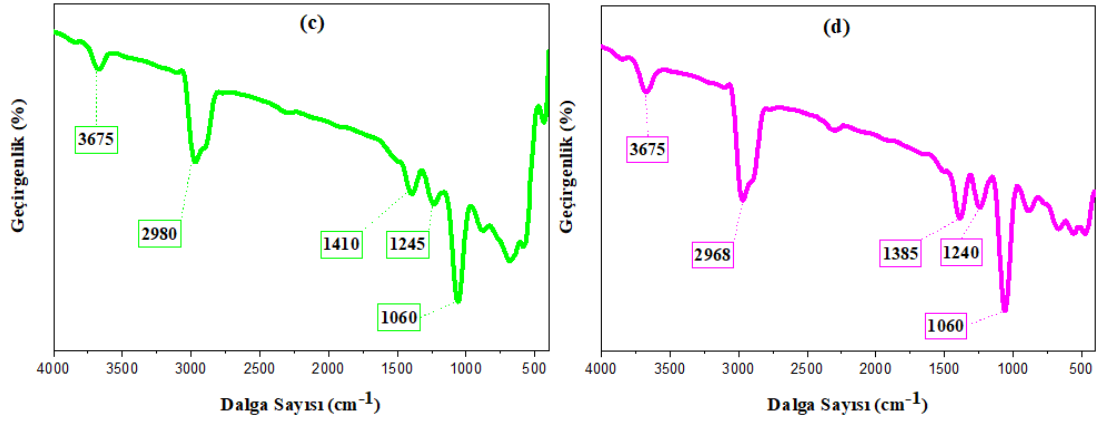
Şekil 4.17. Mikrodalga ortamına %100 oranında (e) H_3PO_4 ile impregnasyonu yapılmış ama aktivasyonu tamamlanmamış TS'ler, (f) TSAC2 ve (g) TSAC4 kodlu aktif karbonların FT-IR spektrumları

Bamya saplarının ham hali (a), mikrodalga ile impregnasyon işleminde %100 oranında $ZnCl_2$ aktifleştiricisi ile impregne edilen ancak aktivasyon işlemi henüz gerçekleşmemiş bamya sapları (b), BSAC1 (c) ve BSAC3 (d) kodlu aktif karbonların FT-IR spektrumları Şekil 4.18.'de verildiği gibidir.

Şekil 4.18.'de verilen FT-IR spektrum sonuçlarına göre, 3680-3675 cm^{-1} oluşan pik hidrojen ile bağlı O-H fonksiyonel gruba işaret etmektedir (Abidin ve ark., 2017). 3375 cm^{-1} civarında meydana gelen pikler N-H gruplarıyla ilişkilidir (Liu ve ark., 2019). 2980 cm^{-1} dalga sayında görülen pik metil grupları ile ilişkili C-H fonksiyonel grubu göstermektedir (Roy ve Rhim, 2019). 1600 cm^{-1} civarındaki pikler C=O fonksiyonel grubu ile ilişkilidir (Cheng ve ark., 2016). 1200–1500 cm^{-1} civarındaki pikler ise C–N ve C–O gruplarını ifade etmektedir (Liu ve ark., 2018). 1060 cm^{-1} civarında oluşan keskin pik ise C-O-C grubu ile alakalıdır (Nasab ve ark., 2019). 1000 cm^{-1} dalga sayısından küçük pikler ise aromatik halkalardan kaynaklanan fonksiyonel grupları ifade etmektedir (Mohammed ve ark., 2015).

Hammadde de olan fonksiyonel grupların impregnasyon işlemi sonucunda kaybolması, mikrodalga gücünün aktifleştirici ile hammadde arasında oluşan bağları zayıflatmasından kaynaklanmıştır. İmpregnasyon işleminin ardından aktivasyona tabi tutularak sentezlenen aktif karbonların sonuçları incelendiğinde yeni fonksiyonel grupların oluştuğu, bazılarının daha belirginleştiği ve bazı grupların ise yok olduğu görülmektedir (Yıldız ve ark., 2022).





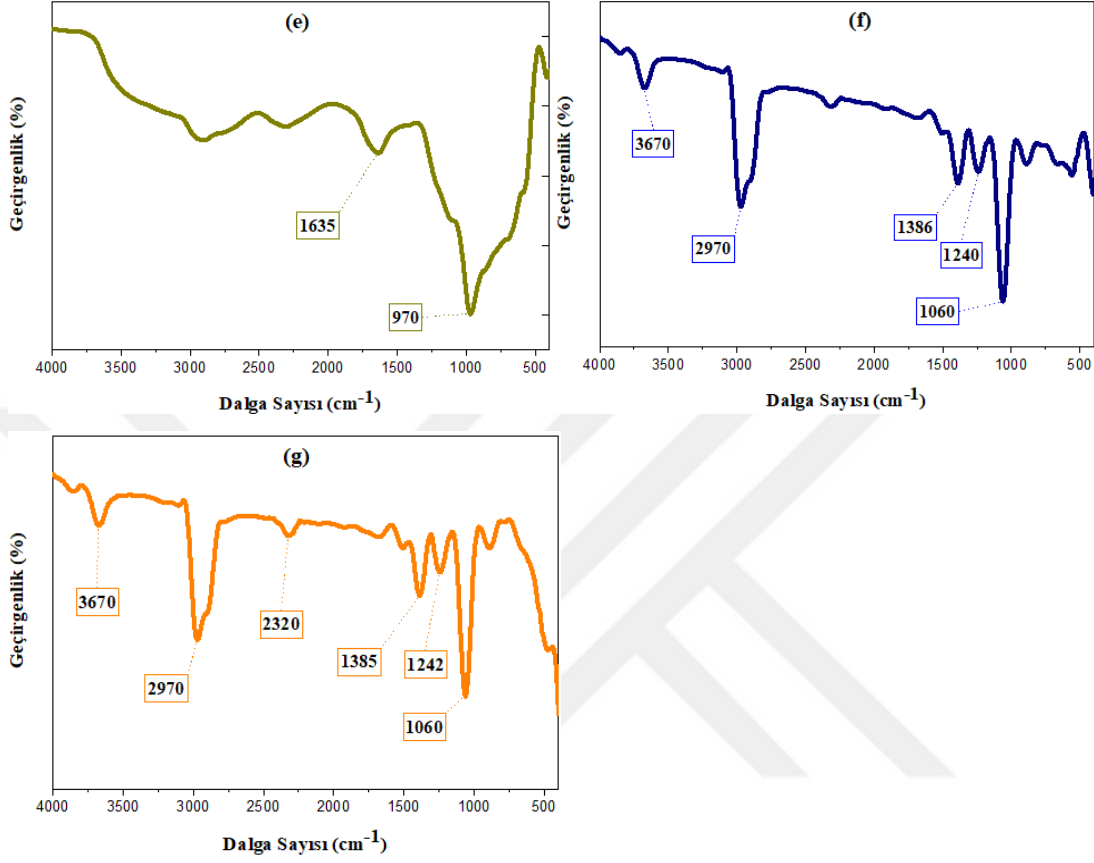
Şekil 4.18. (a) Atık biyokütle (BS) ham hali, mikrodalga ortamına %100 oranında (b) $ZnCl_2$ ile impregnasyonu yapılmış ama aktivasyonu tamamlanmamış BS'ler, (c) BSAC1 ve (d) BSAC3 kodlu aktif karbonların FT-IR spektrumları

Mikrodalga ile impregnasyon işleminde %100 oranında H_3PO_4 aktifleştiricisi ile impregne edilen ancak aktivasyon işlemi henüz gerçekleşmemiş bamyı sapları (e), BSAC2 (f) ve BSAC4 (g) kodlu aktif karbonların 4000-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında taranan FT-IR spektrumları verilmiştir (Şekil 4.19.)

Şekil 4.19.'da verilen FT-IR spektrum sonuçlarına göre, 3670 cm^{-1} aralığında oluşan pik O-H fonksiyonel gruba işaret etmektedir (Valencia ve ark., 2022). 2970 cm^{-1} dalga sayılarında görülen pik ise metil gruplarından kaynaklanan C-H fonksiyonel grubu göstermektedir (Roy ve Rhim, 2019). 2320 cm^{-1} dalga sayısındaki pik ise -COOH fonksiyonel gruba işaret etmektedir (Zhang ve ark., 2018; Saleh ve Ali, 2018). 1635 cm^{-1} dalga sayıları C=C fonksiyonel grupları ile ilişkilidir (Roy ve Rhim, 2019). 1240 - 1380 cm^{-1} civarındaki pikler C-N ve C-O gruplarına işaret etmektedir (Stavrinou ve ark., 2018). 1060 cm^{-1} civarında keskin pik ise C-O-C grubu ile alakalıdır (Nasab ve ark., 2019). 1000 cm^{-1} dalga sayısından küçük pikler ise aromatik halkalardan kaynaklanan fonksiyonel grupları ifade etmektedir (Mohammed ve ark., 2015).

Hammadde de olan fonksiyonel grupların impregnasyon işlemi sonucunda kaybolması, mikrodalga gücünün aktifleştirici ile hammadde arasında oluşan bağları zayıflatmasından kaynaklanmıştır. İmpregnasyon işleminin ardından aktivasyona tabi tutularak sentezlenen aktif karbonların sonuçları incelendiğinde yeni fonksiyonel

grupların oluştuğu, bazılarının daha belirginleştiği ve bazı grupların ise yok olduğu görülmektedir (Yıldız ve ark., 2022).



Şekil 4.19. Mikrodalga ortamına %100 oranında (e) H_3PO_4 ile impregnasyonu yapılmış ama aktivasyonu tamamlanmamış BS'ler, (f) BSAC2 ve (g) BSAC4 kodlu aktif karbonların FT-IR spektrumları

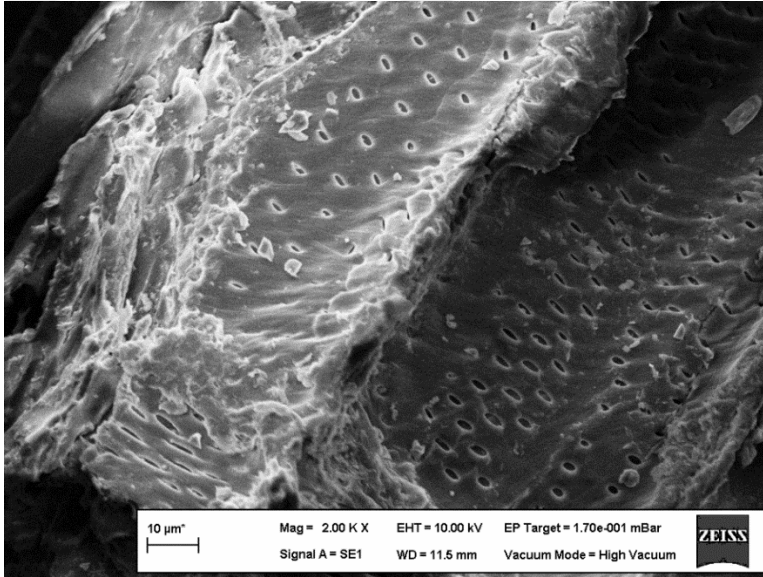
4.2.3. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) analizi

Şekil 4.20.'de hiçbir işlem uygulanmamış tütün sapsarı (a), %100 $ZnCl_2$ (b) ve H_3PO_4 (c) aktifleştiricileri uygulanan ve mikrodalgada impregnasyonu yapılan ancak aktivasyonu henüz uygulanmamış tütün sapsarı ile Çizelge 3.1.'de kodlanan TSAC1 (d), TSAC2 (e), TSAC3 (f) ve TSAC4 (g) aktif karbonlarının SEM görüntüleri verilmektedir.

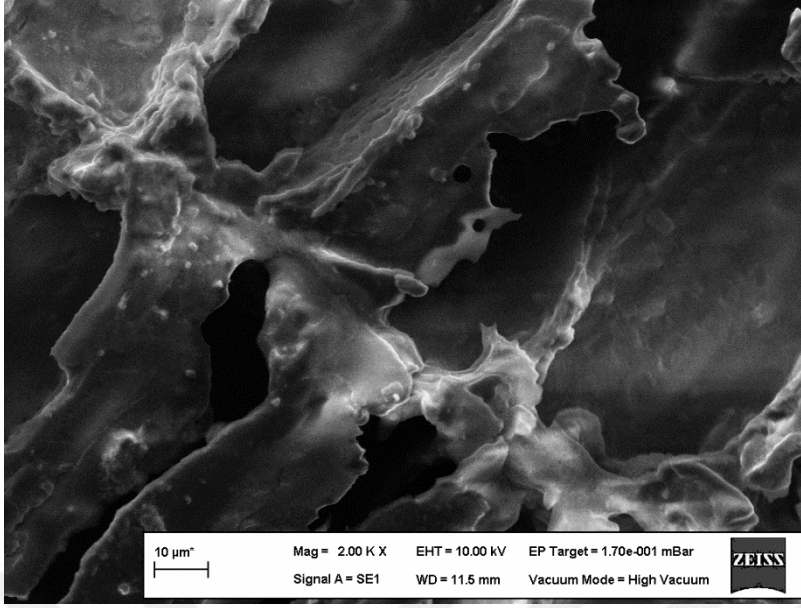
Şekil 4.20.(a).da işlem görmemiş tütün sapsarının yüzeyleri üst üste binen tabakalardan oluşan yapılar halindedir. Yüzeyinde gözeneklerin bulunmadığı ve

katmanlar arası boşluklar olduğu gözlemlenmektedir. Şekil 4.20.(b). ve (c).’de ise %100 uygulanan kimyasallar ($ZnCl_2$ ve H_3PO_4) ile mikrodalgada impregnasyon işlemi uygulanan tütün sapları yüzeyinde erime meydana geldiği ve boşluk aralarının dolduğu görülmektedir.

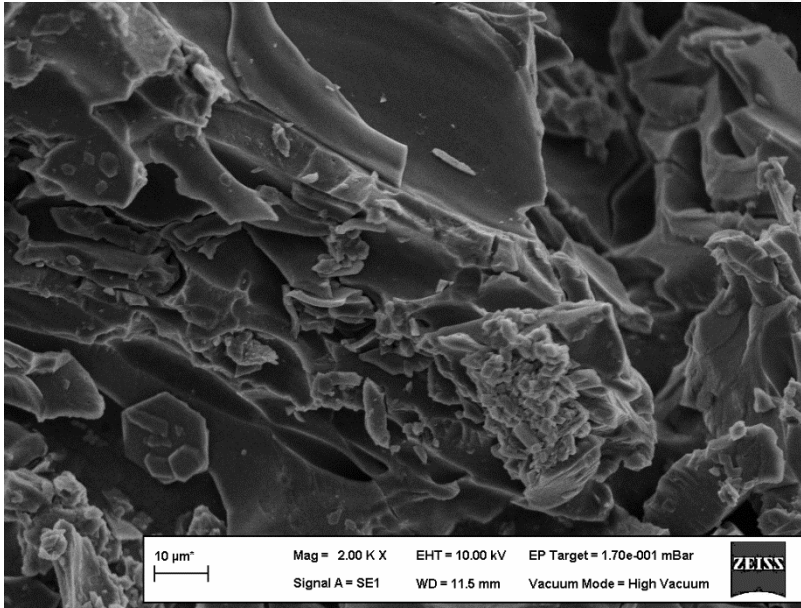
Şekil 4.20.(d). ve (e).’de sırasıyla TSAC1 ve TSAC2 aktif karbonlarının SEM görüntüleri incelendiğinde, yüzey üzerinde erime ve pullanmanın olduğu ve ayrıca boşlukların oluştuğu görülmektedir. Geleneksel yöntem kullanılarak üretilen TSAC3 (f) ve TSAC4 (g) aktif karbonların yüzeyleri üzerinde kısmen erime ve boşluk oluştuğu görülmektedir.



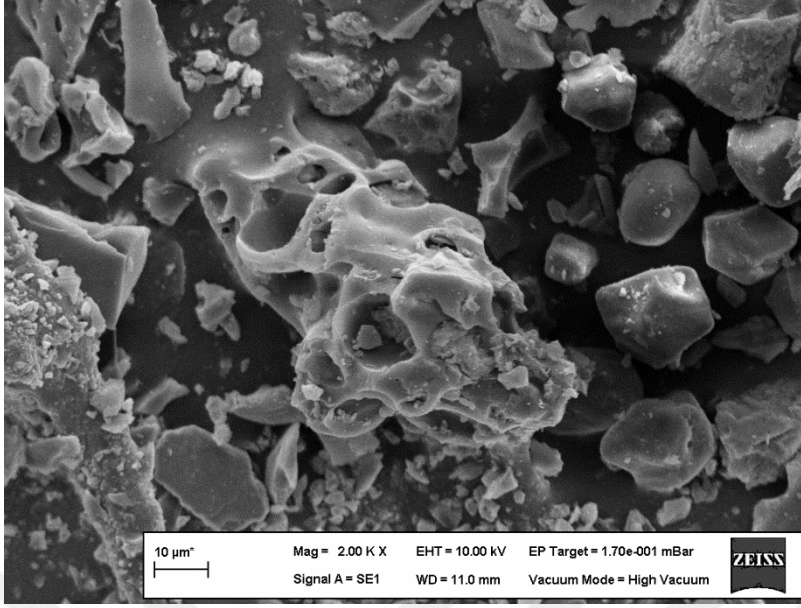
(a)



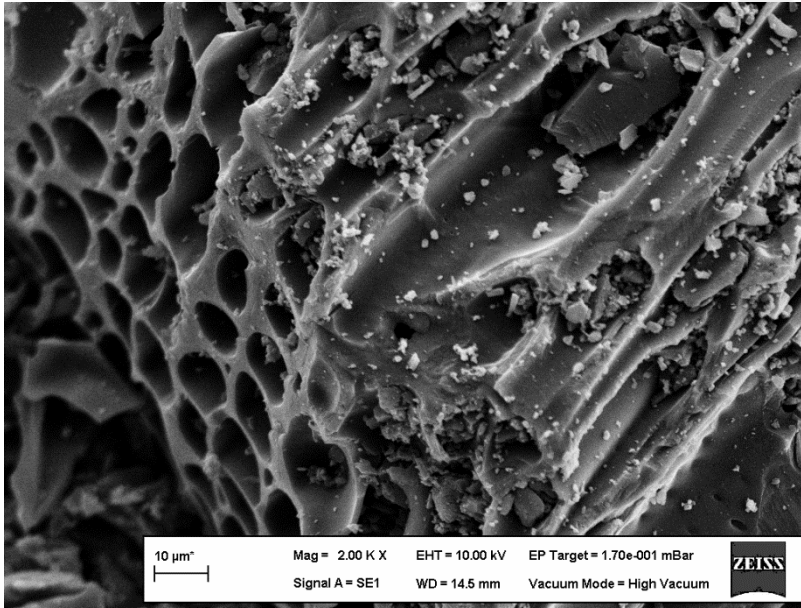
(b)



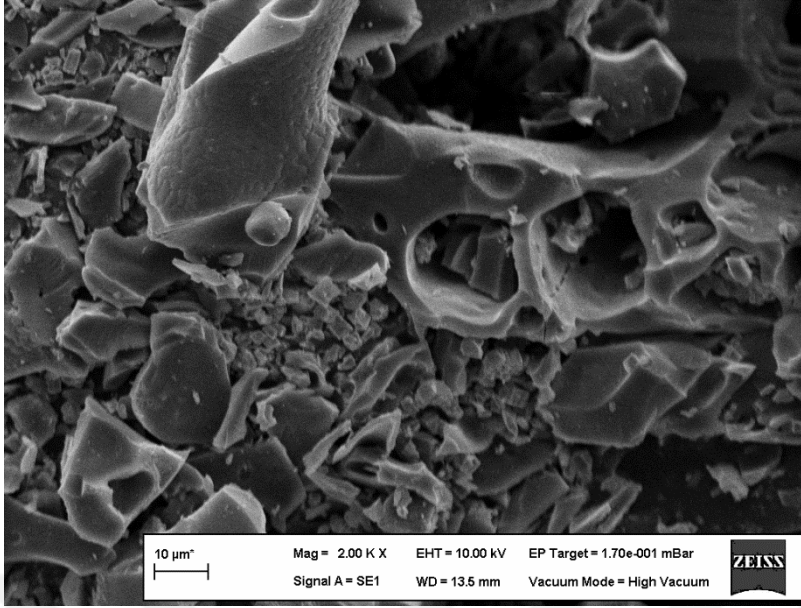
(c)



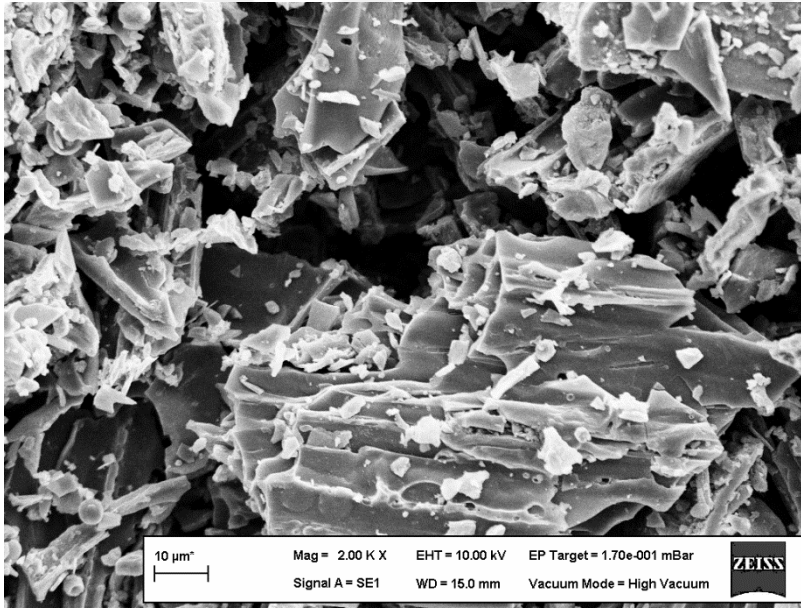
(d)



(e)



(f)



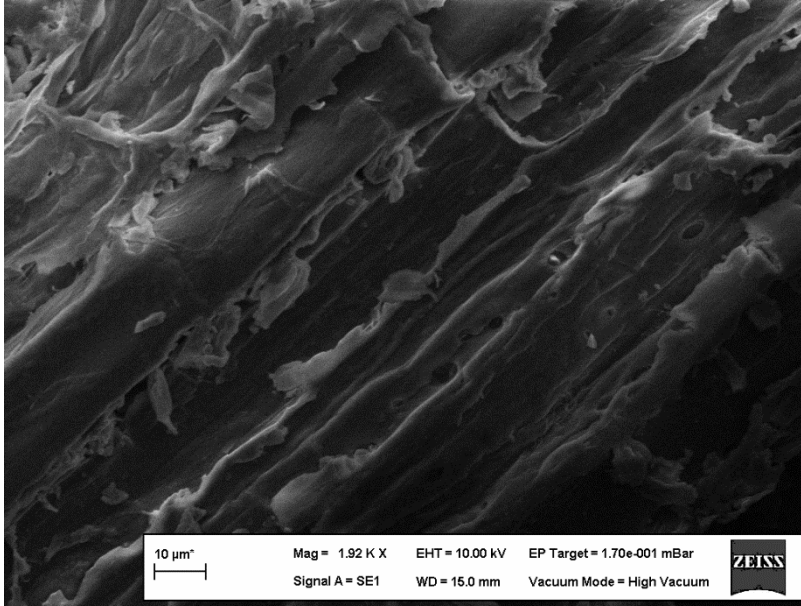
(g)

Şekil 4.20. (a) Atık biyokütle (TS) ham hali, mikrodalgı ortamına %100 oranında (b) $ZnCl_2$ ve (c) H_3PO_4 impregnasyonu yapılmış ama aktivasyonu tamamlanmamış TS'ler, (d) TSAC1 ve (e) TSAC2 (f) TSAC3 ve (g) TSAC4 kodlu aktif karbonların SEM görüntüleri

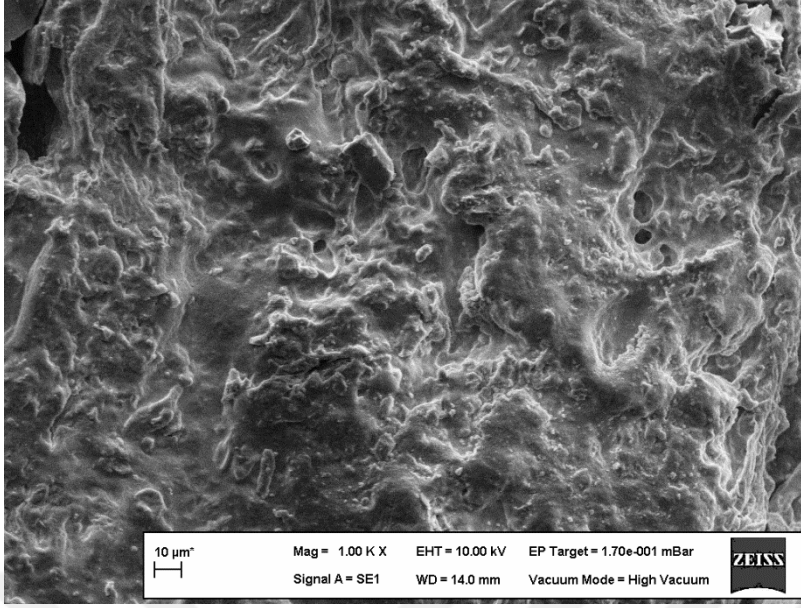
Şekil 4.21.'de hiçbir işlem uygulanmamış bamyı saptarı (a), %100 $ZnCl_2$ (b) ve H_3PO_4 (c) aktifleştircileri uygulanan ve mikrodalgada impregne edilen ancak aktivasyonu henüz yapılmamış bamyı saptarı ile Çizelge 3.1.'de kodlanan BSAC1 (d), BSAC2 (e), BSAC3 (f) ve BSAC4 (g) aktif karbonlarının SEM görüntüleri verilmektedir.

Şekil 4.21.(a)'da işlem uygulanmamış bamyapıların yüzeyi üst üste binen tabakalardan oluşmuş yapılar halindedir. Yüzeyinde gözeneklerin olmadığı ve katmanlar arası boşluklar olduğu görülmektedir. Şekil 4.21.(b). ve (c).’de ise %100 oranında kimyasallar ($ZnCl_2$ ve H_3PO_4) ile mikrodalgada impregne edilen bamyapıların yüzeyinde erime olduğu ve boşluklar arasının dolduğu görülmektedir.

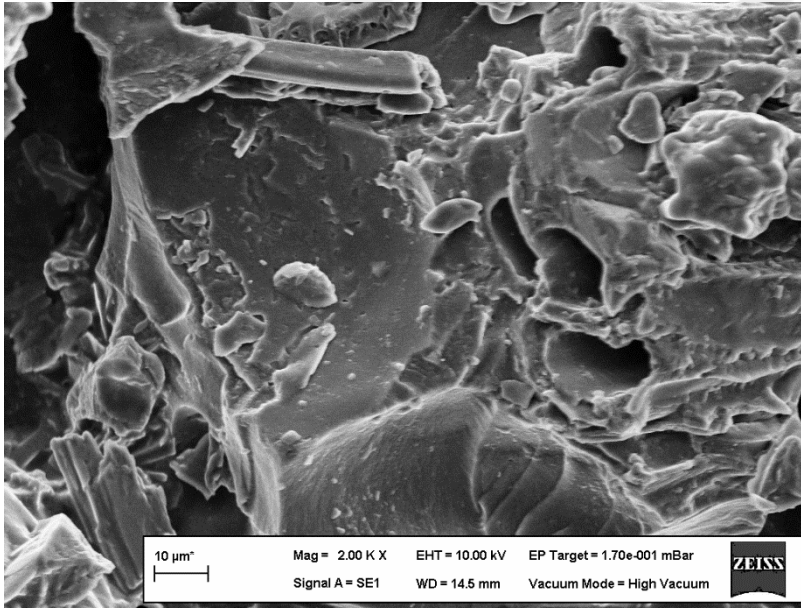
Şekil 4.21.(d). ve (e).’de sırasıyla BSAC1 ve BSAC2 aktif karbonlarının SEM görüntüleri incelendiğinde, yüzey üzerinde erime ve pullanmanın olduğu ve ayrıca boşlukların oluştuğu görülmektedir. Geleneksel yöntem kullanılarak üretilen BSAC3 (f) ve BSAC4 (g) aktif karbonların yüzeyleri üzerinde kısmen erimelerin ve boşlukların oluştuğu görülmektedir.



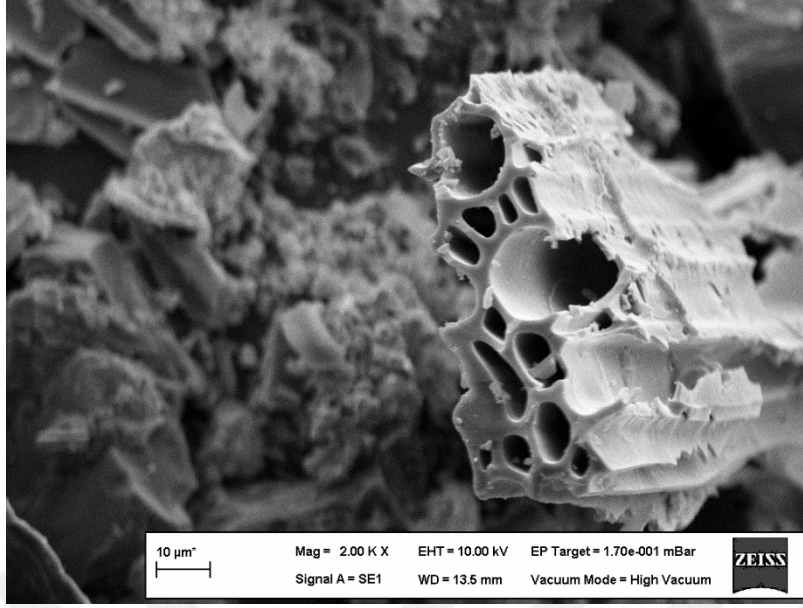
(a)



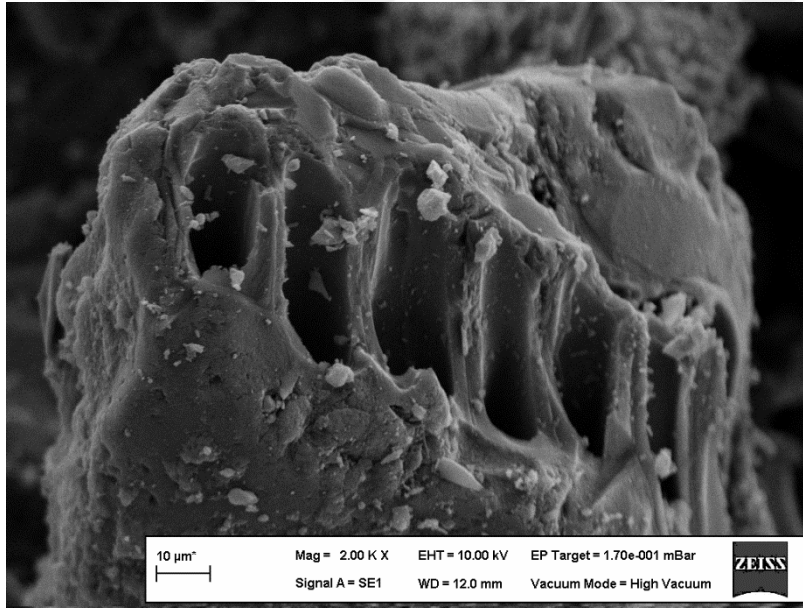
(b)



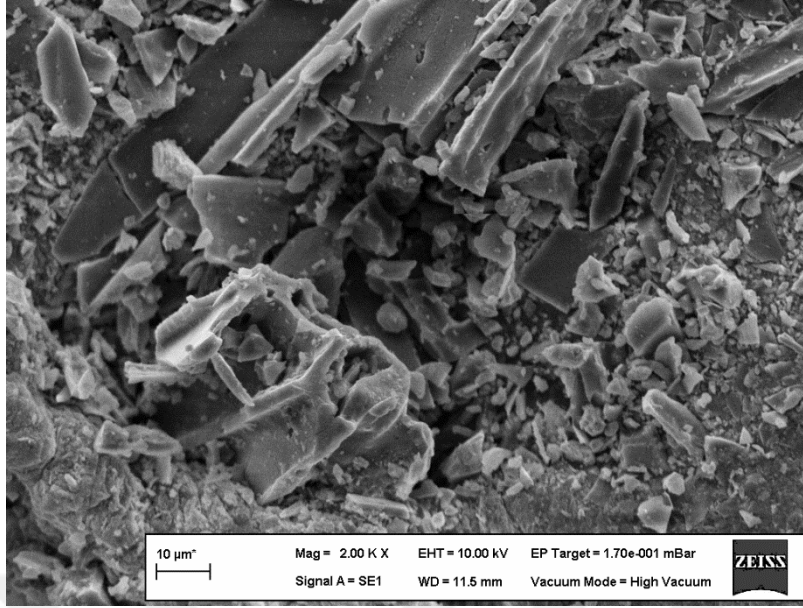
(c)



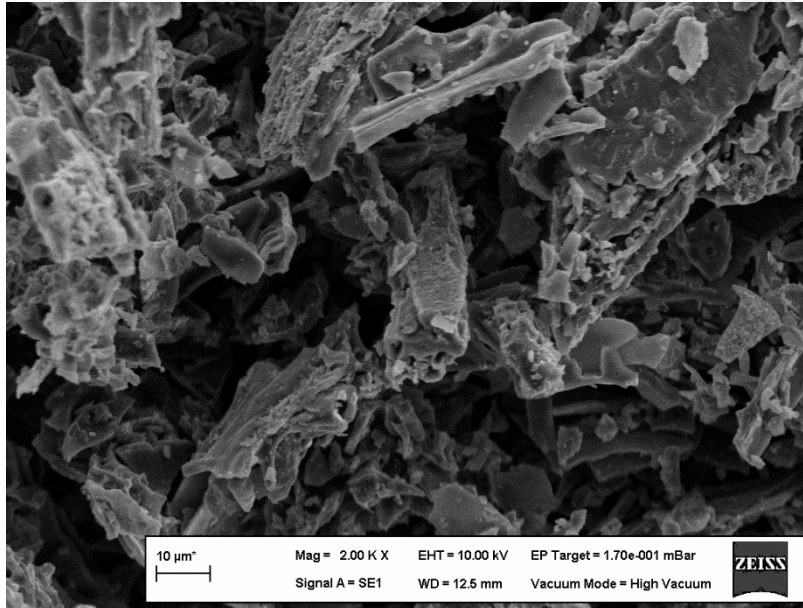
(d)



(e)



(f)



(g)

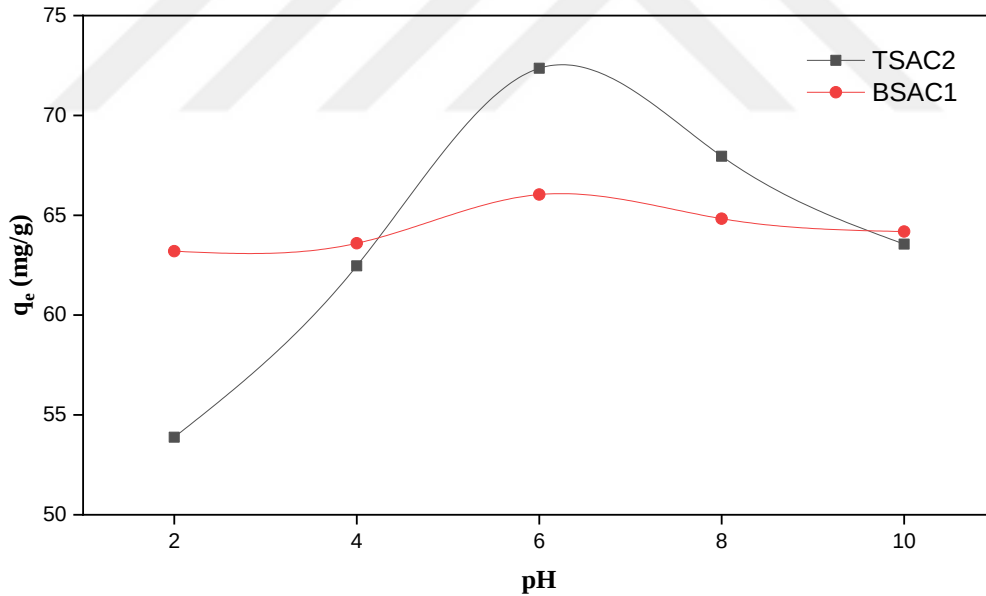
Şekil 4.21. (a) Atık biyokütle (BS) ham hali, mikrodalga ortamına %100 oranında (b) $ZnCl_2$ ve (c) H_3PO_4 impregnasyonu yapılmış ama aktivasyonu tamamlanmamış BS'ler, (d) BSAC1 ve (e) BSAC2 (f) BSAC3 ve (g) BSAC4 kodlu aktif karbonların SEM görüntüleri

4.3. Adsorpsiyon İşlemleri

4.3.1. Metilen mavisi adsorpsiyonu

4.3.1.1. Çözelti pH 'sının metilen mavisi adsorpsiyonuna etkisi

Çözelti başlangıç pH'ı, adsorban yüzeyindeki fonksiyonel grupların varlığı ve yüzey yükü nedeniyle adsorbent malzemelerin adsorpsiyon etkinliğinde çok önemli bir etkiye sahiptir (Liu ve ark., 2021). Sulu ortamdan metilen mavisi (MM) boyar maddesinin adsorpsiyonu için deneysel çalışmalara ilk olarak farklı çözelti başlangıç pH (2-10) değerlerinin etkilerinin incelenmesi ile başlanmıştır. Çalışmalar 30 °C sabit sıcaklık, 100 ppm başlangıç konsantrasyonu, 100 mL çözelti hacmi ve 0.1 g adsorbent miktarı ile 150 rpm'de çalkalamalı su banyosunda yürütülmüştür. Şekil 4.22.'de farklı çözelti başlangıç pH değerleri ile değişen adsorpsiyon kapasiteleri verilmiştir.



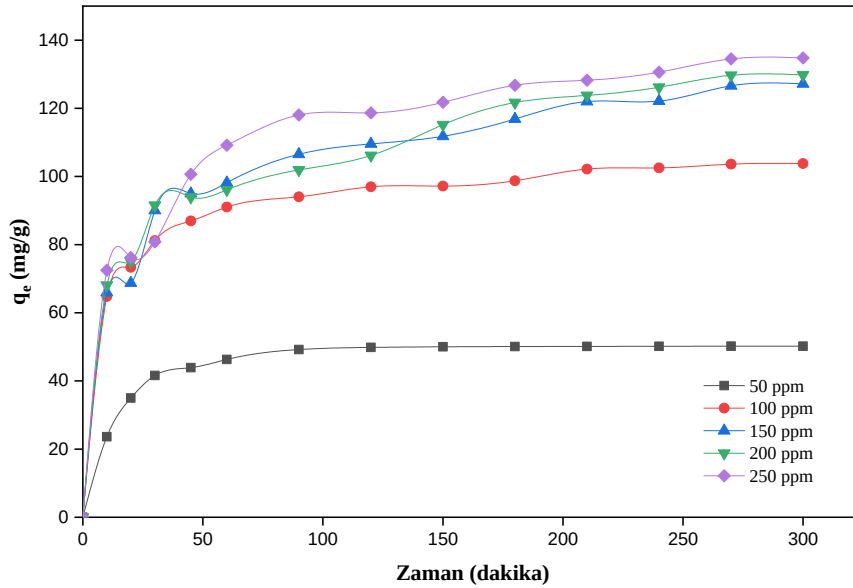
Şekil 4.22. TSAC2 ve BSAC1 aktif karbonların MM adsorpsiyon kapasitelerinin çözelti başlangıç pH'ı ile değişimi

Şekil 4.22.'de TSAC2 ve BSAC1 aktif karbonları kullanılarak yapılan çözelti başlangıç pH çalışma sonuçlarına göre maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_e) sırasıyla 72.36 ve 66.03 mg/g ile pH 6 değerinde bulunmuştur. Her iki aktif karbon için de görülen bu durumun nedeni olarak; düşük pH'da katyonik boyalar için uzaklaştırma

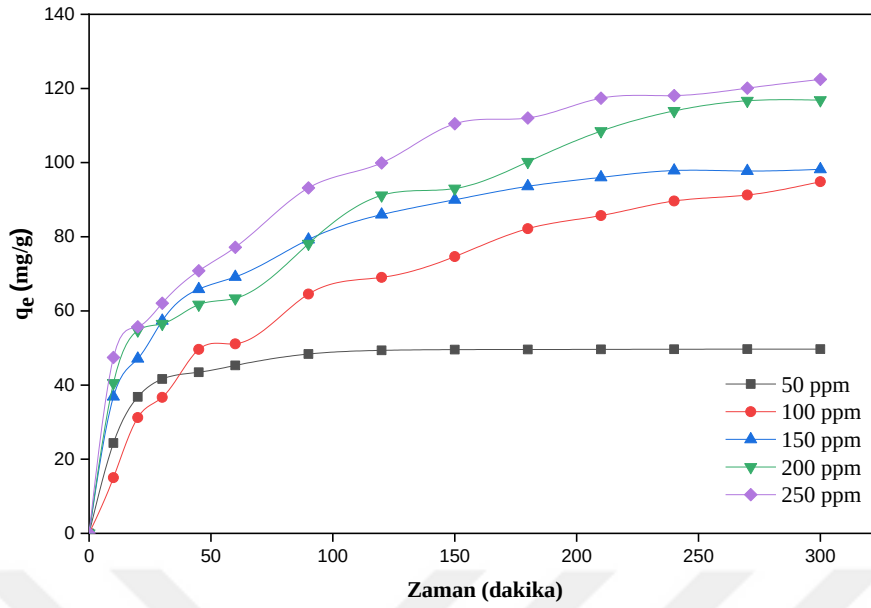
veriminin düşmesi, anyonik boyalar için uzaklaştırma veriminin artması (Zhou ve ark., 2019) ve yüksek pH'larda ise ortamda bulunan OH iyonlarının katyonik boya ile kompleks oluşturduğu ve adsorpsiyonu verimini azalttığı düşünülmektedir (Kutluay ve ark., 2020). TSAC2 ve BSAC1 aktif karbonları için MM adsorpsiyonu çalışmaları için çözelti başlangıç pH'ı 6 olarak belirlenmiştir.

4.3.1.2. Çözelti başlangıç konsantrasyonunun metilen mavisi adsorpsiyonuna etkisi

Çözelti başlangıç pH değerlerinin belirlenmesinden sonra MM adsorpsiyonu için önemli parametrelerden biri olan farklı başlangıç boya konsantrasyonları (50-250 ppm) incelenmiştir. Deneysel çalışmalar 30 °C sabit sıcaklıkta, 100 mL çözelti hacmi ve 0.1 g adsorbent miktarında 150 rpm değerinde çalkalamalı su banyosunda yürütülmüştür. Şekil 4.23.'de (a) TSAC2 ve (b) BSAC1 aktif karbonların MM adsorpsiyonu için başlangıç derişimleri (ppm) ve maksimum adsorpsiyon kapasiteleri (q_e) arasındaki değişim verilmiştir.



(a)



(b)

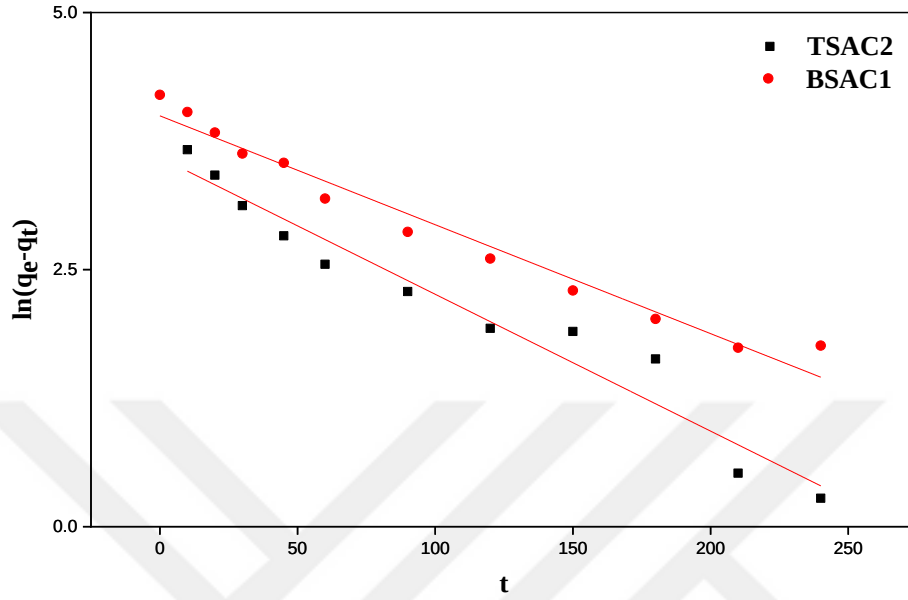
Şekil 4.23. TSAC2 (a) ve BSAC1 (b) aktif karbonları için farklı MM konsantrasyonunun ve adsorpsiyon süresinin maksimum adsorpsiyon kapasitesine etkisi

Şekil 4.23.'de her iki adsorbentin sulu ortamdan MM giderimi, başlangıç boya konsantrasyonu artması ile artmıştır. Çözelti başlangıç konsantrasyonu 50 ppm olduğunda adsorpsiyon kapasiteleri TSAC2 ve BSAC1 için sırasıyla 23.61 mg/g ve 24.36 mg/g iken 250 ppm de adsorpsiyon kapasiteleri 72.5 mg/g ve 60.57 mg/g olmuştur. Bu artışın muhtemel nedeni yüksek başlangıç konsantrasyonunda adsorbentler ve su ortamında bulunan adsorbanlar arasında yüksek itici gücün oluşması ve dolayısıyla difüzyon hızının artması sonucu olmuştur (Sarkar ve ark., 2019). Adsorbentlerin adsorpsiyon kapasiteleri adsorbanlar tarafından gözeneklerinin kademeli olarak doldurulması nedeniyle hızla artan adsorpsiyon kapasitesi yavaşlayarak neredeyse denge konumuna gelmiştir (Wu ve ark., 2009).

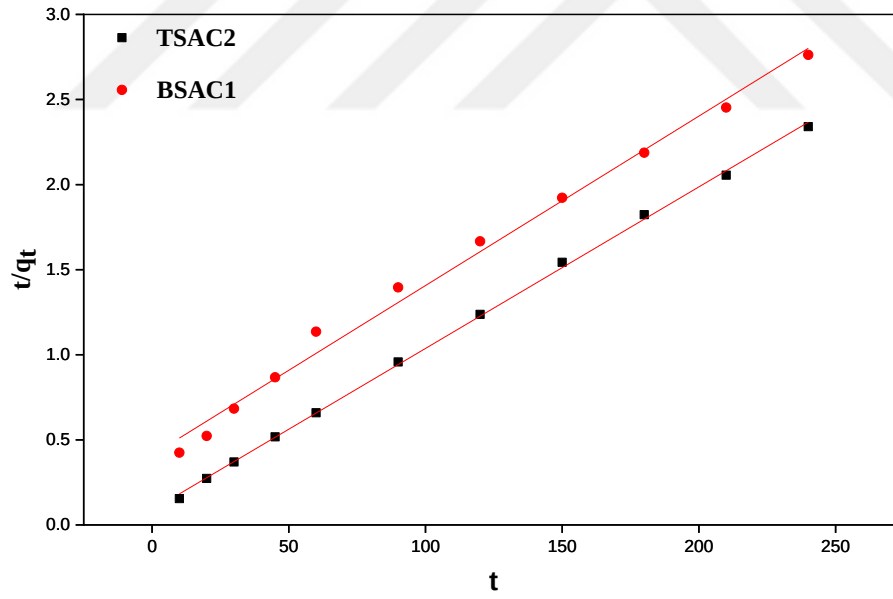
4.3.1.3. Metilen mavisi adsorpsiyonunun kinetik modelinin belirlenmesi

Deneyisel çalışmalar, 30 °C ortam sıcaklık, 100 ppm çözelti başlangıç konsantrasyonu, 100 mL çözelti hacmi, 0.1 g adsorbent miktarı ve farklı çalışma zamanlarında (0-300 dakika) yürütülmüştür. Deney sonuçlarına göre adsorpsiyon işleminin kinetik özellikleri belirlenmiştir. Yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon olmak üzere üç farklı kinetik model kullanılmıştır. Her iki aktif

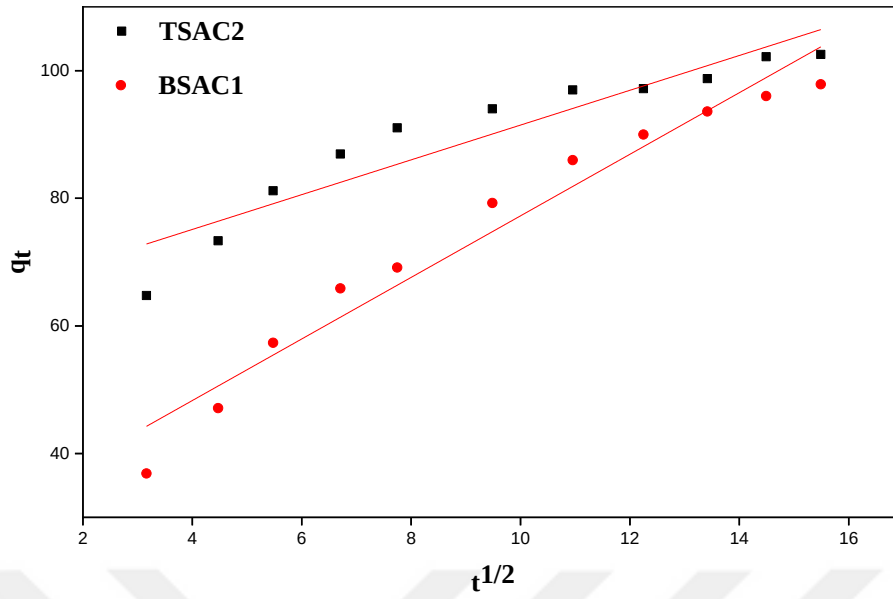
karbon (TSAC2 ve BSAC1) için incelenen kinetik modellere ait grafikler Şekil 4.24.'te verildiği gibidir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.24. (a) Yalancı Birinci Derece Kinetik Model, (b) Yalancı İkinci Derece Kinetik Model, (c) Partikül İçi Difüzyon Modeli

MM boyar maddesinin adsorpsiyonu için incelenen kinetik modellerin hesaplanan regresyon katsayıları ve standart sapma değerleri Çizelge 4.2.'de verildiği gibidir.

Çizelge 4.2. MM adsorpsiyonu için incelenen kinetik model sabitleri

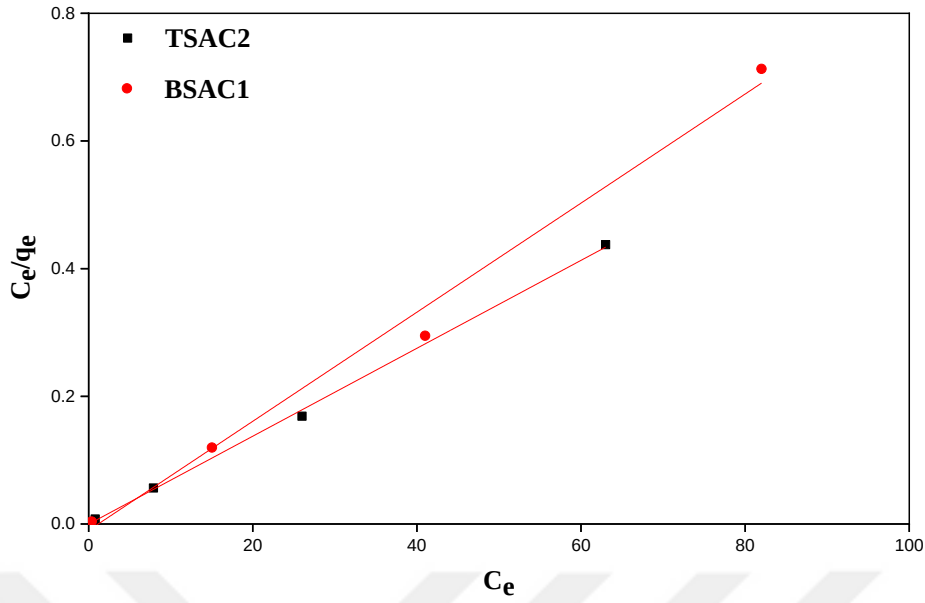
Yalancı birinci dereceden kinetik modeli				
Aktif Karbon	k_1 (1/dakika)	R^2	Δq (%)	
TSAC2	0.0133	0.9559	18.78771	
BSAC1	0.0106	0.9708	0.128082749	
Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli				
Aktif Karbon	k_2 (L/mg.dakika)	h	R^2	Δq (%)
TSAC2	0.001033	11.44165	0.9993	0.3888
BSAC1	0.000258	2.578649	0.9936	0.0066
Partikül içi difüzyon modeli				
	TSAC2	BSAC1		
k_{id} (mg/g.dk. ^{-1/2})	2.7256	4.5204		
C	64.217	31.17		
R^2	0.8822	0.9454		
Δq (%)	0.716435	1.02118		

Çizelge 4.2.'de görüldüğü gibi TSAC2 ve BSAC1 aktif karbonlarının MM adsorpsiyonunda yalancı ikinci derece kinetik model için hesaplanan regresyon katsayıları (R^2) birinci derece kinetik modele kıyasla yüksektir. Partikül içi difüzyon model için regresyon katsayısı diğer iki modele göre oldukça düşüktür. Ayrıca standart sapma (Δq) değerleri yalancı birinci derece kinetik modele göre oldukça düşüktür. Bu sebeple her iki adsorbent ile gerçekleştirilen MM adsorpsiyonu için uygun kinetik model yalancı ikinci derece olmuştur. Kullanılan bu model, aktif karbonların yüzeyi ve boya molekülleri arasında elektron paylaşımı ve/veya değişimini içeren kimyasal bir süreç önermektedir (Reck ve ark., 2018; Mokhtar ve ark., 2017).

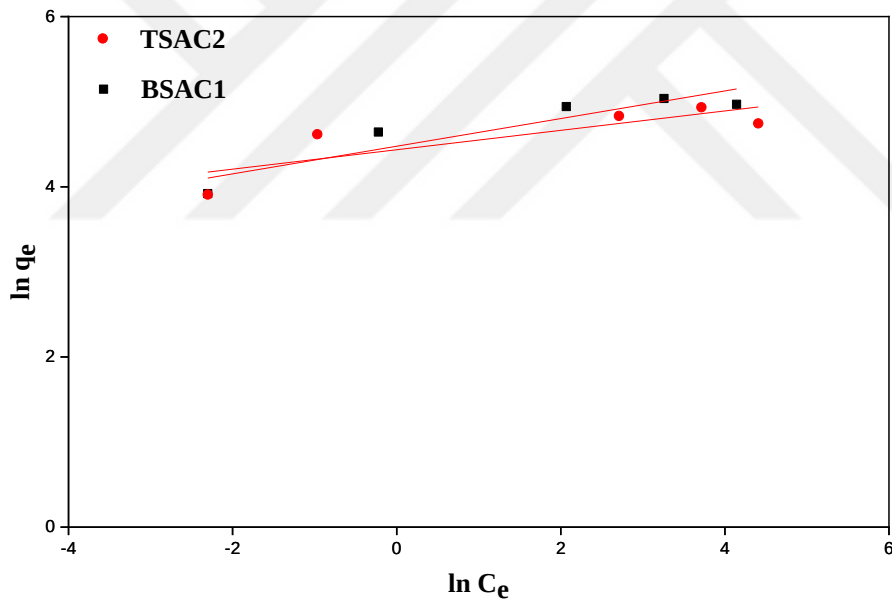
Boya adsorpsiyon prosesine, difüzyon olayının etkisini belirlemek için partikül içi difüzyon modeli uygulanmıştır. Bu modelde deneysel veriler ile, q_t ile $t^{1/2}$ arasında çizilen eğrinin doğrusal ve orijinden geçmesi durumu, partikül içi difüzyonun tek hız kontrol basamağı olmasından kaynaklanır. Şekil 4.24.(c).’de gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemi sonucunda çizilen şekiller, düz olmamakla birlikte orijinden de geçmemiştir. Bu sonuçlar TSAC2 ve BSAC1 aktif karbonları ile gerçekleştirilen MM adsorpsiyonunun, çok basamaklı mekanizmalar tarafından yönetilebileceğini göstermiştir (Wang ve ark., 2018; Samandari ve ark., 2014).

4.3.1.4. Metilen mavisi adsorpsiyonuna ait adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon denge çalışmaları, adsorpsiyon için çözelti başlangıç pH (6) değeri, 0.1 g adsorbent miktarı, 100 mL çözelti hacmi ve ortam sıcaklığı 30 °C’de gerçekleştirilmiştir. Denge verileri, Langmuir ve Freundlich izotermi yardımıyla değerlendirilmiştir. Şekil 4.25. ve Şekil 4.26.’da MM adsorpsiyon izoterm grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.25. MM adsorpsiyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.26. MM adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi

TSAC2 ve BSAC1 aktif karbonları ile gerçekleştirilen MM adsorpsiyonunun denge değerleri Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin Şekil 4.25. ve Şekil 4.26. grafiklerindeki denklemleri kullanılarak MM adsorpsiyonu için izoterm sabitleri ve regresyon katsayıları belirlenmiştir (Çizelge 4.3.).

Çizelge 4.3. MM Adsorpsiyon izoterm modellerine ait izoterm sabitleri

Langmuir	TSAC2	BSAC1
$q_{\max}$ (mg/g)	144.9275	117.6471
K_L	34.5	42.5
R^2	0.999035	0.9921
Freundlich	TSAC2	BSAC1
K_f (mg/g)(mg/L) ^{1/n}	87.36	84.35
n	6.154793	8.77193
R^2	0.854885	0.691

Çizelge 4.3.'te verilen regresyon katsayılarına göre TSAC2 ve BSAC1 aktif karbonları için denge verilerinin Langmuir izotermine daha çok uyduğu görülmektedir. Regresyon katsayıları (R^2) sırasıyla 0,999 ve 0,9921 olmuştur. Sonuçlar oldukça yüksek değerdedir ve birbiri ile benzerlik göstermektedir. Bununla birlikte R^2 değerleri tek başına uygun model belirlemede yeterli değildir (Misran ve ark., 2022). Bu nedenle denge verileri ile hesaplanan boya giderim kapasiteleri ($q_{\max}$) arasında bir karşılaştırma yapılmalıdır. TSAC2 ve BSAC1 aktif karbonları için en yüksek maksimum adsorpsiyon kapasite ($q_{\max}$) değerleri sırasıyla 144.9275 mg/g ve 117.6471 mg/g Langmuir modelinde bulunmuştur.

Bu sonuç adsorpsiyon denge verilerinin Langmuir izotermine uyduğunu göstermektedir. Bu modele göre aktif karbonların yüzeyinin homojen yapıya sahip ve birbirine eşit aktif bölgelerden oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca, yüzey enerjilerinin homojen bir şekilde dağıldığına ve tek tabakalı adsorpsiyon işlemine işaret etmektedir (Yağmur ve Kaya, 2021).

Freundlich modelindeki n sabiti adsorpsiyon yoğunluğunu ifade etmektedir. $n>1$ (fiziksel süreç); $n<1$ (kimyasal süreç); $n=1$ (doğrusal) olarak sınıflandırılmaktadır (Desta, 2013). Adsorpsiyon $n>1$ yaygın bir durumdur ve 1-10 arasında bir n değeri istenen adsorpsiyona işaret eder (Misran ve ark., 2022). Aynı şekilde $1/n=0.1-0.5$ (mükemmel adsorpsiyon süreci); $1/n=0.5-1.0$ (kolay adsorpsiyon süreci); $1/n\geq 1$ (zor adsorpsiyon süreci) olarak sınıflandırılmaktadır (Tharaneedhar ve ark., 2017).

Bu çalışmada TSAC2 ve BSAC1 aktif karbonları için n değerleri sırasıyla 6.1547 ve 8.7719 olarak bulunmuştur. Bulunan bu sonuçlar her iki aktif karbon ile

gerçekleştirilen MM adsorpsiyonunun fiziksel olduğunu ve $1/n$ değerleri (0.16 ve 0.12) ise çok iyi bir adsorpsiyon sürecinin gerçekleştiğini göstermektedir.

Langmuir izoterminin temel karakteristiği olan ayırma faktörü (R_L) değerlerinin 0-1 arasında olması, uygun bir adsorpsiyon sürecini göstermektedir (Noreen ve ark., 2020).

Çizelge 4.4. MM adsorpsiyonu için Langmuir ayırma faktörü (R_L)

Derişim (mg/L)	TSAC2	BSAC1
50	0.0005757	0.000467
100	0.0002798	0.000227
150	0.0002025	0.000164
200	0.0001541	0.000125
250	0.0001389	0.000113

Çizelge 4.4.'te TSAC2 ve BSAC1 aktif karbonları için bulunan R_L değerlerinin 0 ile 1 arasında olması bu adsorbentler ile gerçekleştirilen sulu ortamdan MM adsorpsiyonunun uygun ve bu iki aktif karbonun adsorpsiyon işleminde kullanılabilir yapıda olduğunu göstermektedir.

4.3.1.5. Metilen mavisi adsorpsiyonunun yanıt yüzey metodu ile modellenmesi

TSAC2 ve BSAC1 kodlu aktif karbonlar ile sulu ortamdan MM giderim işleminin yanıt yüzey metodu (YYM) ile modellenmesi gerçekleştirilmiştir. MM adsorpsiyon çalışmalarında elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5.'te verilmiştir.

Çizelge 4.5. MM için design expert programı yardımıyla tasarlanan deneysel çalışmalar ve TSAC2 ve BSAC1 aktif karbonları için elde edilen sonuçlar

Run	A: Çözelti başlangıç konsantrasyonu (ppm)	B: zaman (dakika)	C: Adsorbent miktarı (mg)	TSAC2 q _e (mg/g)	BSAC1 q _e (mg/g)
1	112.5	180	118	68.01857	70.40006
2	112.5	180	75	94.39419	98.50744
3	112.5	180	75	95.28712	98.19159
4	75	120	50	58.93339	46.7231
5	75	240	100	49.64225	46.20461
6	112.5	280	75	97.31718	92.5536
7	50	180	75	41.03318	42.80368
8	150	120	50	96.56387	79.77068
9	112.5	80	75	77.43881	68.15431
10	150	120	100	80.13105	72.62193
11	112.5	180	75	95.58372	101.2312
12	75	240	50	70.67361	69.96589
13	150	240	100	69.84385	71.06776
14	75	120	100	44.27963	45.80729
15	175	180	75	91.6668	72.26087
16	112.5	180	33	96.85701	100.4085
17	150	240	50	88.11706	72.0282
18	112.5	180	75	94.59519	87.4323

TSAC2 ve BSAC1 aktif karbonları için yapılan deneyler en az iki kez gerçekleştirilmiş ve sonuçların ortalamaları alınarak kullanılmıştır. Sonuçlar YYM içerisindeki MKT modeli ile modellemenin uygunluğu regresyon katsayıları (R^2) ile değerlendirilmiştir. Regresyon katsayıları Çizelge 4.6.'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. MM adsorpsiyonu için önerilen modellerin uygunluğunun test edilmesi amacıyla verilen Regresyon katsayıları (R^2)

	R^2	
	TSAC2	BSAC1
Doğrusal	0.5926	0.2513
İki faktörlü etkileşim	0.5127	0.068
Kuadratik	0.9249	0.9406
Kübik	0.9069	0.9263

Regresyon katsayısı önerilen model sonucunun deneysel sonuç ile uyumlu olduğunu gösteren bir değerdir. R^2 değeri 0 ile 1 arasındadır. Bu değer 1'e yaklaştıkça uygulanan model sonuçlarının deney sonuçlarına yakın olduğunu göstermektedir. Seçilecek model için R^2 değerine bakılarak karar verilmektedir. Model denklemin uygulama kolaylığı için, terim sayısı daha az olan denklem seçilmektedir. Her iki aktif

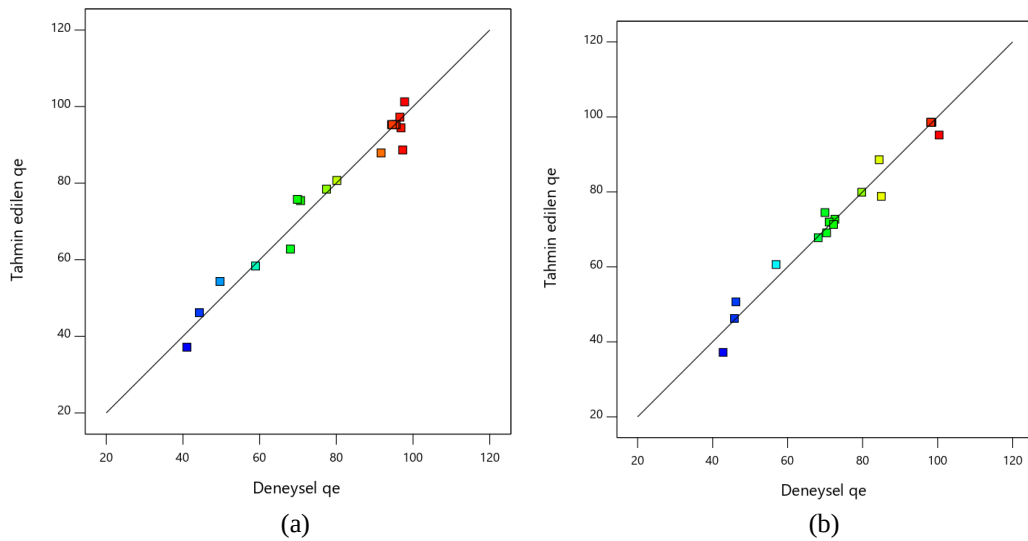
karbon için en yüksek R^2 değeri kuadratik modelde bulunmuştur. Aktif karbonlardan TSAC2 ve BSAC1 için regresyon katsayısı değeri sırasıyla 0.9249 ve 0.9406 olmuştur.

En yüksek R^2 değerine sahip aktif karbonlar için MM adsorpsiyon kapasitesini ifade eden q_e 'nin zaman, sıcaklık ve çözelti başlangıç konsantrasyonu parametrelerinin tekli ve çoklu etkilerinin etkisini bulmak için kuadratik model yardımı ile çıkartılan denklemler aşağıda verildiği gibidir (Eşitlik 4.2 ve 4.3).

$$q_e = +95.29 + 15.08A + 3.04B - 9.41C - 3.27AB + 1.09AC - 2.24BC - 11.58A^2 - 4.14B^2 - 5.89C^2 \quad (4.2)$$

$$q_e = +98.56 + 10.14A + 3.28B - 7.75C - 1.29AB + 1.80AC - 2.35BC - 15.66A^2 - 8.93B^2 - 5.81C^2 \quad (4.3)$$

Burada A (ppm) çözelti başlangıç konsantrasyonu, B (dakika) zaman, C (g) adsorbent miktarını ifade etmektedir. Eşitlikler kullanılarak tahmin edilen ve deney sonucu elde edilen TSAC2 ve BSAC1 aktif karbonların MM adsorpsiyon kapasiteleri arasındaki ilişki Şekil 4.27.'de verildiği gibidir.



Şekil 4.27. TSAC2 (a) ve BSAC1 (b) aktif karbonların MM adsorpsiyon kapasitesi için deney sonuçları ve model sonuçlarının karşılaştırılması

Şekil 4.27.'de her iki adsorbent için deney sonucu elde edilen ve kuadratik regresyon modeli ile tahmin edilen q_e değerlerinin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara göre TSAC2 ve BSAC1 aktif karbonları ile yapılan MM adsorpsiyon işlemi için Eşitlik 4.2 ve 4.3'de verilen model denklemlerinin güvenle kullanılabileceğini göstermektedir.

TSAC2 aktif karbonu için seçilen parametrelerin MM adsorpsiyon kapasitesine tekli ve birlikte etkilerini belirlemek amacıyla kuadratik model içerisinde bulunan ANOVA çizelgeleri oluşturulmuştur (Çizelge 4.7.). ANOVA tablosunda yer alan F ve P değişken değerleri parametrelerin etkisini belirlemede oldukça önemlidir, F değişkeni en büyük olan parametre adsorpsiyon sürecinde en etkin parametredir. Aynı zamanda P değişkenin 0.005'ten büyük olması da parametrenin etkinliğini kıyaslamada oldukça önemlidir.

Çizelge 4.7. TSAC2 aktif karbonunun MM adsorpsiyon kapasitesi için ANOVA tablosu- kuadratik model

Kaynak	Kareler Toplamı	S.S	Karelerin Ortalaması	F Değeri	p>F
Model	6449.77	9	716.64	24.26	< 0.0001
A-çözeltili başlangıç konsantrasyonu	3106.25	1	3106.25	105.17	< 0.0001
B-zaman	126.01	1	126.01	4.27	0.0727
C-adsorbent miktarı	1210.48	1	1210.48	40.99	0.0002
AB	85.50	1	85.50	2.90	0.1273
AC	9.47	1	9.47	0.32	0.5868
BC	40.06	1	40.06	1.36	0.2777
A ²	1695.96	1	1695.96	57.42	< 0.0001
B ²	217.29	1	217.29	7.36	0.0266
C ²	439.01	1	439.01	14.86	0.0048
Residual	236.28	8	29.53		
Lack of Fit	235.33	5	47.07	148.76	0.0009
Pure Error	0.9492	3	0.32		
Cor Total	6686.04	17			

Çizelge 4.7.'ye göre en yüksek F değerine sahip olan değişken, çözelti başlangıç konsantrasyonudur. Zaman ve adsorbent miktarı F değerlerine göre adsorbent miktarı da dikkate alınabilecek büyüklüktedir. F değerlerine göre en etkili parametre çözelti başlangıç konsantrasyonu olup, bu parametrenin değerinin değişmesi adsorpsiyon kapasitesi q_e 'yi önemli oranda etkilemektedir. Çözelti başlangıç konsantrasyonu ve adsorbent miktarı parametrelerin P değerlerine bakıldığında 0.005'ten küçük olduğu

görülmektedir. Çizelge 4.7.'ye göre seçilen ikili parametrelerin etkisi, tekli parametreler kadar olmadığı görülmektedir.

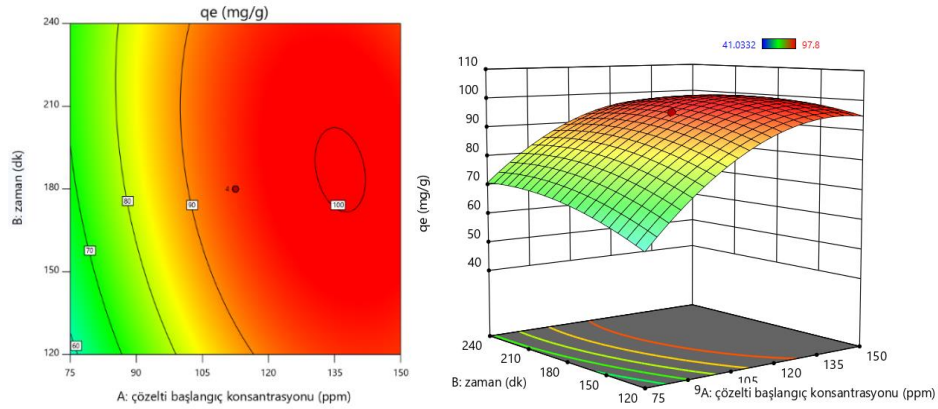
BSAC1 aktif karbonu için seçilen parametrelerin MM adsorpsiyon kapasitesine tekli ve birlikte etkilerini belirlemek amacıyla kuadratik model içerisinde bulunan ANOVA çizelgeleri oluşturulmuştur (Çizelge 4.8.).

Çizelge 4.8. BSAC1 aktif karbonunun MM adsorpsiyon kapasitesi için ANOVA tablosu- kuadratik model

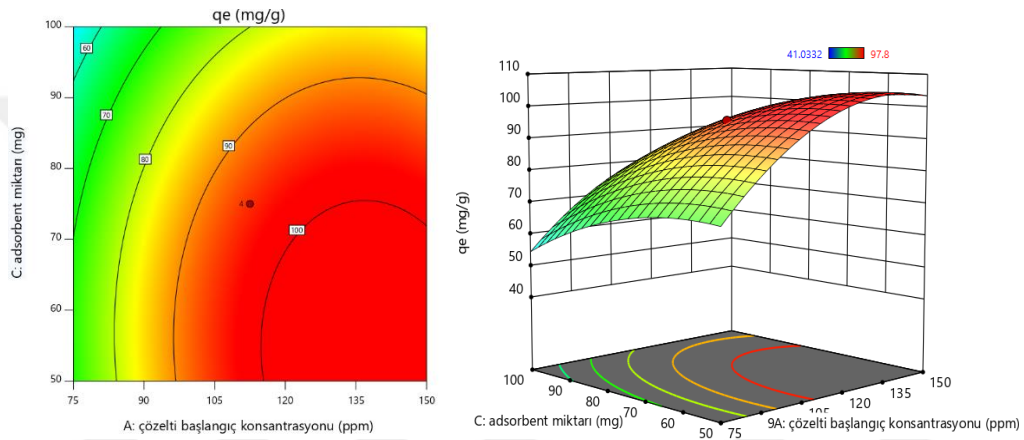
Kaynak	Kareler Toplamı	S.S	Karelerin Ortalaması	F Değeri	p>F
Model	6013.52	9	668.17	30.92	< 0.0001
A-çözelti başlangıç konsantrasyonu	1404.70	1	1404.70	65.00	< 0.0001
B-zaman	147.10	1	147.10	6.81	0.0312
C-adsorbent miktarı	820.26	1	820.26	37.96	0.0003
AB	13.39	1	13.39	0.6197	0.4538
AC	25.89	1	25.89	1.20	0.3056
BC	44.34	1	44.34	2.05	0.1899
A ²	3102.61	1	3102.61	143.57	< 0.0001
B ²	1009.00	1	1009.00	46.69	0.0001
C ²	426.58	1	426.58	19.74	0.0022
Residual	172.89	8	21.61		
Lack of Fit	172.82	5	34.56	1432.91	< 0.0001
Pure Error	0.0724	3	0.0241		
Cor Total	6186.41	17			

Çizelge 4.8.'e göre en yüksek F değerine sahip olan değişken, çözelti başlangıç konsantrasyonudur. Zaman ve adsorbent miktarı F değerlerine göre adsorbent miktarı da dikkate alınabilecek büyüklüktedir. F değerlerine göre en etkili parametre çözelti başlangıç konsantrasyonu olup, bu parametrenin değerinin değişmesi adsorpsiyon kapasitesi q_e 'yi önemli oranda etkilemektedir. Çözelti başlangıç konsantrasyonu ve adsorbent miktarı parametrelerin P değerlerine bakıldığında 0.005'ten küçük olduğu görülmektedir. Çizelge 4.8.'e göre seçilen ikili parametrelerin etkisi, tekli parametreler kadar olmadığı görülmektedir.

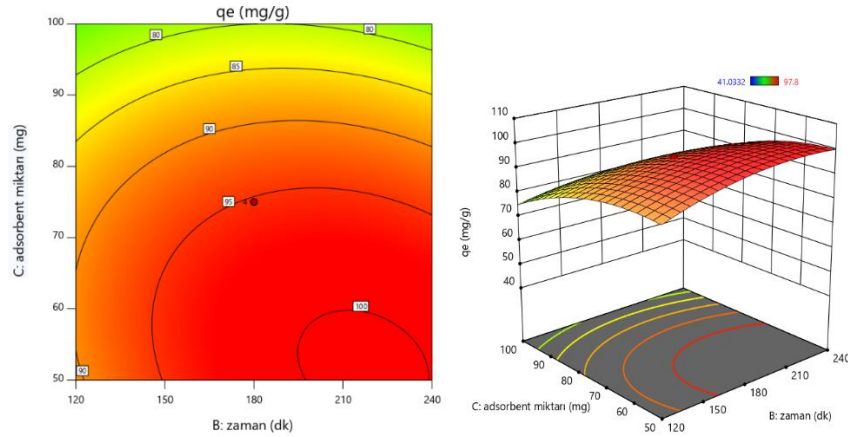
TSAC2 aktif karbonun sulu ortamdan MM giderimi için seçilen parametrelerin tekli değerlerine ait üç boyutlu-kontur grafikleri Şekil 4.28.'de verildiği gibidir.



(a) Çözelti başlangıç konsantrasyonu-zaman



(b) Çözelti başlangıç konsantrasyonu- adsorbent miktarı



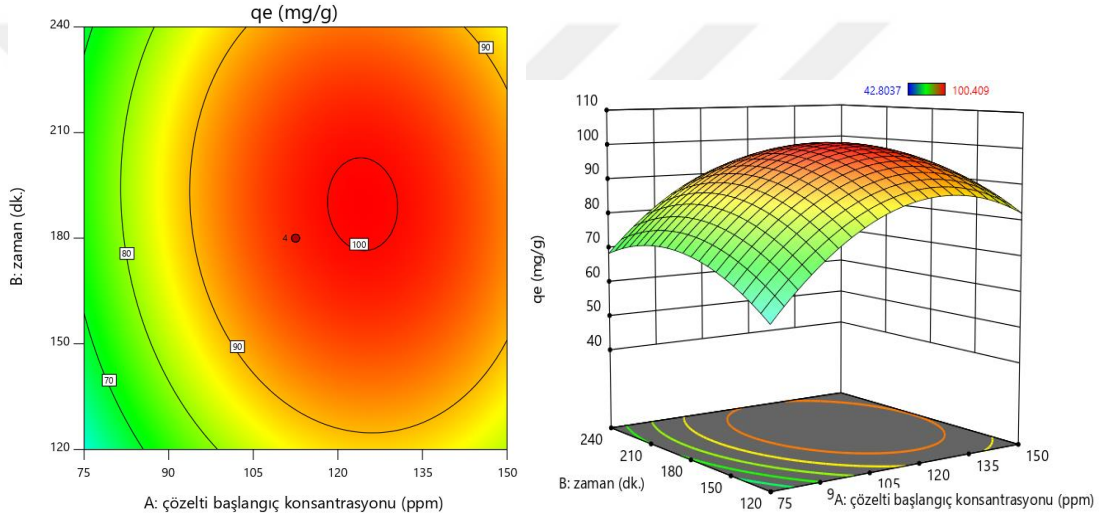
(c) zaman-adsorbent miktarı

Şekil 4.28. Seçilen parametrelerin TSAC2 aktif karbonu için MM adsorpsiyon kapasitesine tekli etkisi

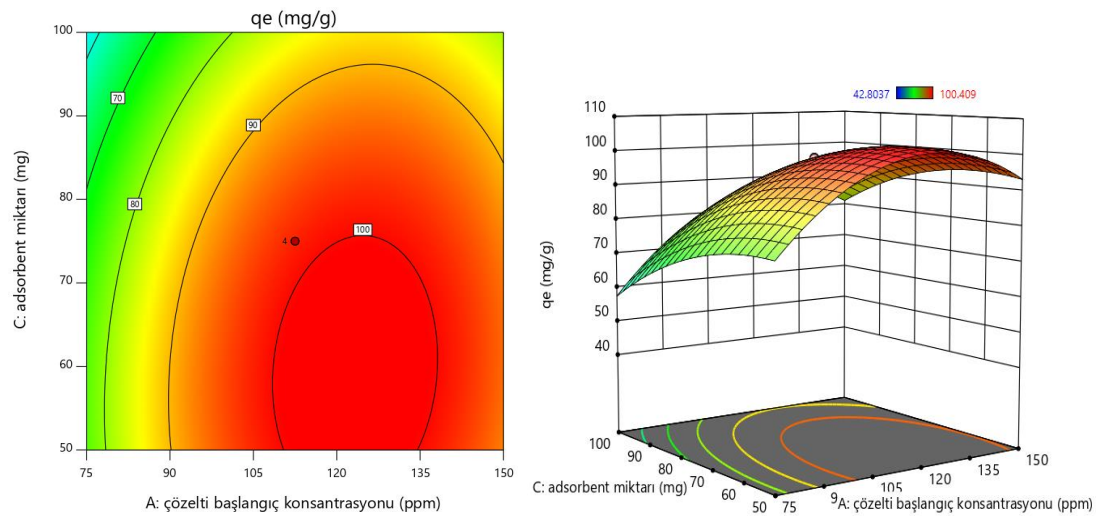
Şekil 4.28.'de sabit sıcaklık için çözelti başlangıç konsantrasyonu ve zaman artışıyla adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmektedir. Aynı şekilde sabit sıcaklıkta artan çözelti başlangıç konsantrasyonu-zaman ikilisi ile adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Adsorpsiyon süresinin sabit olduğu durumda ise artan çözelti başlangıç

konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı, artan adsorbent miktarında ise q_e değerinin azaldığı görülmektedir. Artan çözelti başlangıç konsantrasyonu-adsorbent miktarı ikilisi ile q_e değeri artmaktadır. Sabit konsantrasyon durumunda ise artan zaman ile q_e değerinde artış olmaktadır. Ancak artan adsorbent miktarı ile birlikte q_e değeri azalmaktadır. Artan zaman-adsorbent miktarı ikilisi ile adsorpsiyon kapasitesi de azalmaktadır.

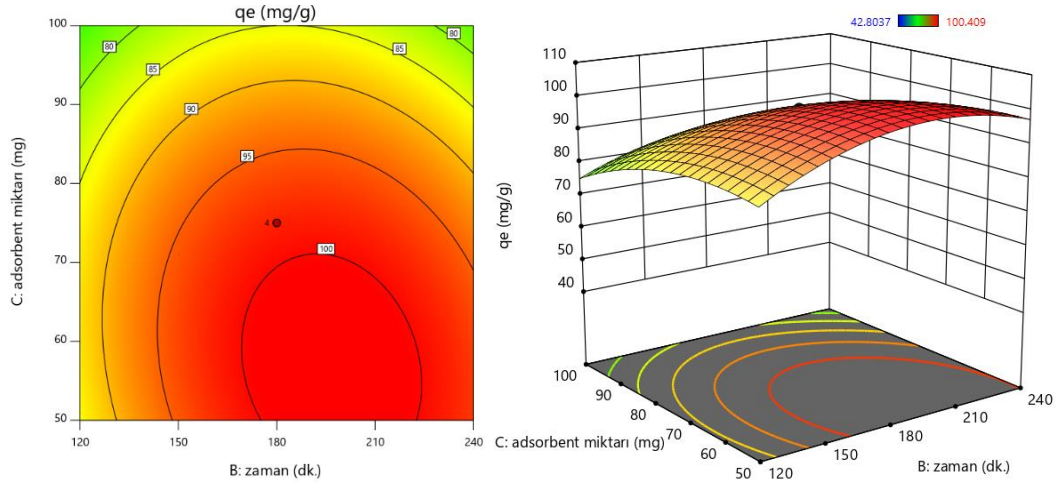
BSAC1 aktif karbonun sulu ortamdan MM giderimi için seçilen parametrelerin tekli değerlerine ait üç boyutlu-kontur grafikleri Şekil 4.29.'da verildiği gibidir.



(a) Çözelti başlangıç konsantrasyonu-zaman



(b) Çözelti başlangıç konsantrasyonu- adsorbent miktarı

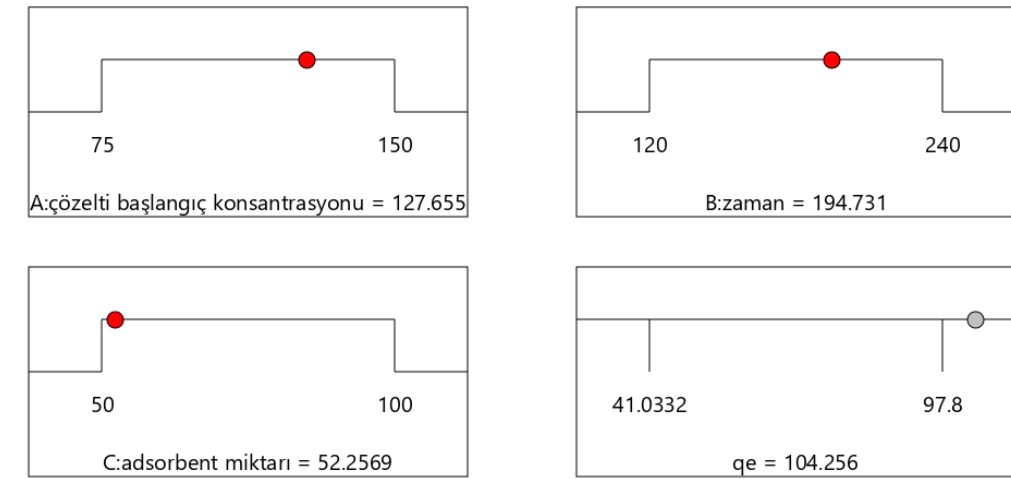


(c) zaman-adsorbent miktarı

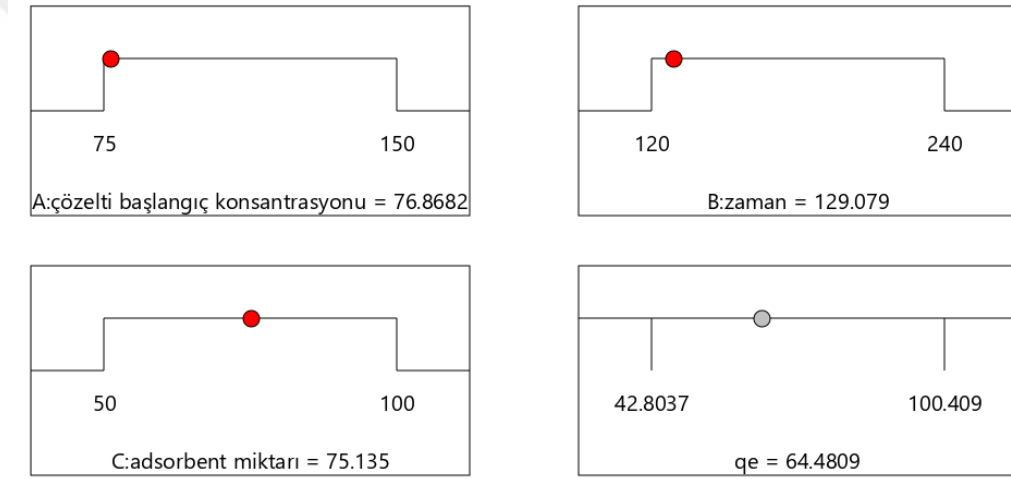
Şekil 4.29. Seçilen parametrelerin BSAC1 aktif karbonu için MM adsorpsiyon kapasitesine tekli etkisi

Şekil 4.29.'a göre sabit sıcaklık için artan çözelti başlangıç konsantrasyonu ve zaman ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmektedir. Aynı şekilde sabit sıcaklıkta artan çözelti başlangıç konsantrasyonu-zaman ikilisi ile de adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Adsorpsiyon süresinin sabit olduğu durumda ise artan çözelti başlangıç konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı, artan adsorbent miktarında ise q_e değerinin azaldığı görülmektedir. Artan çözelti başlangıç konsantrasyonu-adsorbent miktarı ikilisi ile q_e değeri artmaktadır. Sabit konsantrasyon durumunda ise artan zaman ile q_e değerinde artış olmaktadır. Ancak artan adsorbent miktarı ile birlikte q_e değeri azalmaktadır. Artan zaman-adsorbent miktarı ikilisi ile adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır.

Çalışma kapsamında TSAC2 ve BSAC1 aktif karbonları kullanılarak gerçekleştirilen MM adsorpsiyon işleminin maksimum adsorpsiyon kapasitesi için YYM model kullanılarak deneysel parametrelerden çözelti başlangıç konsantrasyonu, zaman ve adsorbent miktarlarının optimum sayısal değerleri belirlenmiştir. Belirlenen optimum deney koşullarında TSAC2 ve BSAC1 aktif karbonları için sulu ortamdan MM'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 104.256 ve 64.48 mg/g olmuştur (Şekil 4.30.).



(a)



(b)

Şekil 4.30. YYM ile belirlenen deney parametrelerin optimum değerleri ve TSAC2 (a) ve BSAC1 (b) aktif karbonlarının maksimum MM adsorpsiyon kapasiteleri

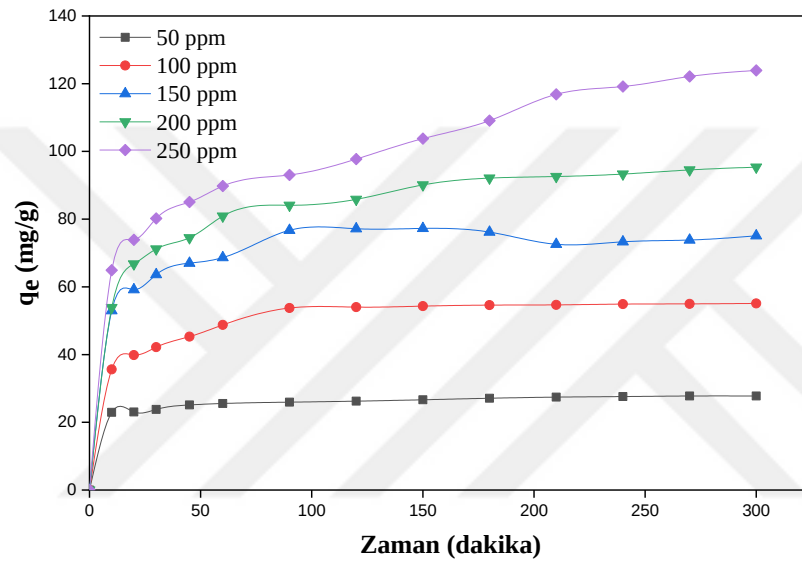
4.3.2. Malahit yeşili adsorpsiyonu

4.3.2.1. Çözelti başlangıç konsantrasyonunun malahit yeşili adsorpsiyonuna etkisi

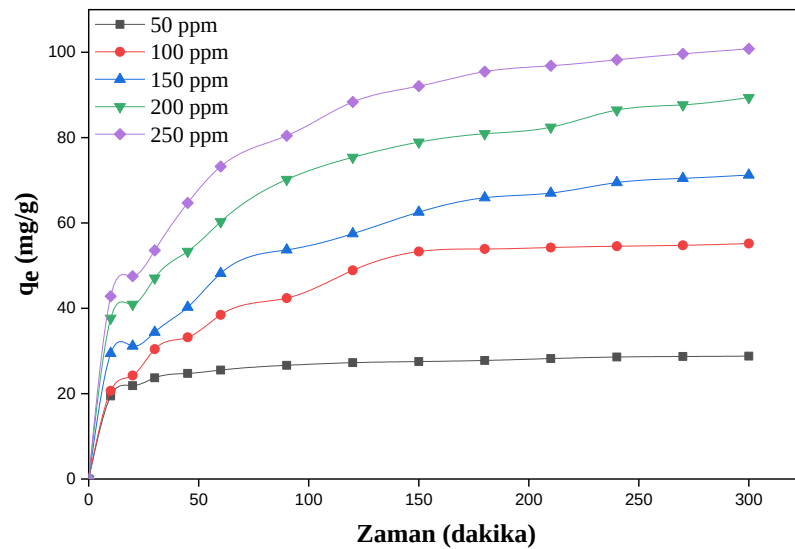
Çalışmanın bu aşamasında malahit yeşili (MY) adsorpsiyonu için önemli parametrelerden biri olan farklı başlangıç boya konsantrasyonları (50-250 ppm) incelenmiştir. Deneysel çalışmalar 30 °C sabit sıcaklıkta, 100 mL çözelti hacmi ve 0.1 g adsorbent miktarı dikkate alınarak 150 rpm değerinde çalkalamalı su banyosunda

yürütülmüştür. Şekil 4.31.'de (a) TSAC2 ve (b) BSAC1 aktif karbonların MY adsorpsiyonu için başlangıç derişimleri (ppm) ve maksimum adsorpsiyon kapasiteleri (q_e) arasındaki değişim verilmiştir.

Şekil 4.31.'de (a) TSAC1 ve (b) BSAC2 aktif karbonların MY adsorpsiyonu için başlangıç derişimleri (ppm) ve maksimum adsorpsiyon kapasiteleri (q_e) arasındaki değişim verilmiştir.



(a)



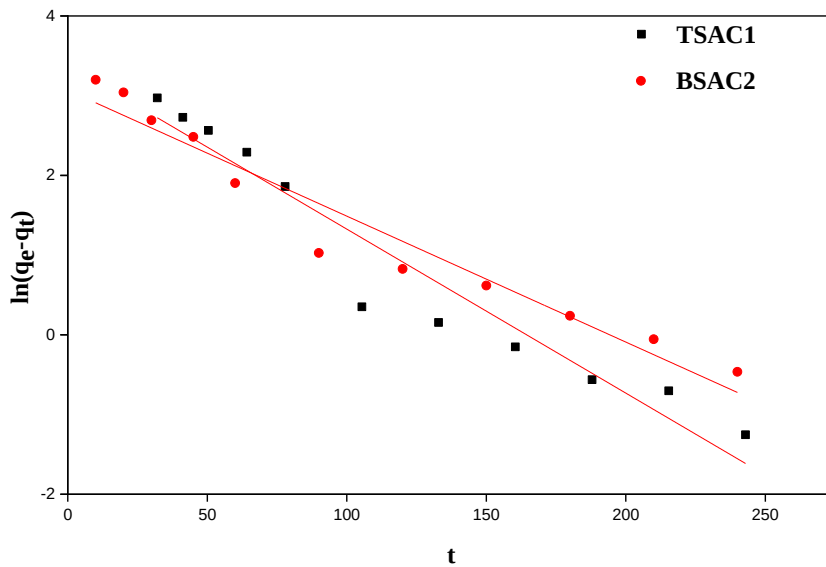
(b)

Şekil 4.31. TSAC1 (a) ve BSAC2 (b) aktif karbonları için farklı MY konsantrasyonunun ve adsorpsiyon süresinin maksimum adsorpsiyon kapasitesine etkisi

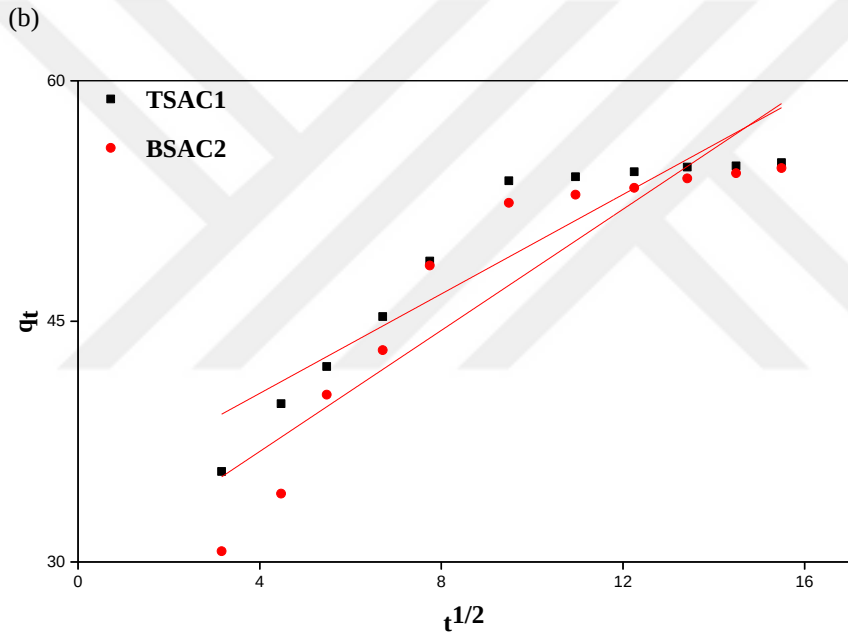
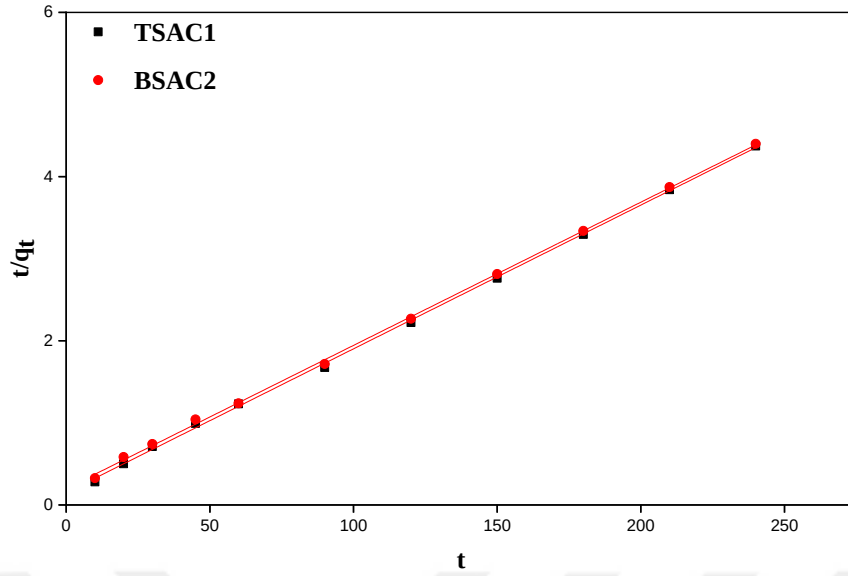
Şekil 4.31.'de her iki adsorbentin sulu ortamdan MY giderimi, başlangıç boya konsantrasyonu artması ile artmıştır. Çözelti başlangıç konsantrasyonu 50 ppm olduğunda adsorpsiyon kapasiteleri TSAC1 ve BSAC1 için sırasıyla 22.95 mg/g ve 19.46 mg/g iken 250 ppm de adsorpsiyon kapasiteleri 34.92 mg/g ve 32.83 mg/g olmuştur. Bu artışın muhtemel nedeni yüksek başlangıç konsantrasyonunda adsorbentler ve su ortamında bulunan adsorbanlar arasında yüksek itici gücün oluşması ve dolayısıyla difüzyon hızının artmasıdır (Sarkar ve ark., 2019). Adsorbentlerin adsorpsiyon kapasiteleri adsorbanlar tarafından gözeneklerinin kademeli olarak doldurulması nedeniyle hızla artan adsorpsiyon kapasitesi yavaşlayarak neredeyse denge konumuna gelmiştir (Wu ve ark., 2009).

4.3.2.2. Malahit yeşili adsorpsiyonunun kinetik modelinin belirlenmesi

DeneySEL çalışmalar, 30 °C ortam sıcaklık, 100 ppm çözelti başlangıç konsantrasyonu, 100 mL çözelti hacmi, 0.1 g adsorbent miktarı ve farklı çalışma zamanlarında (0-300 dakika) yürütülmüştür. Deney sonuçları yardımıyla adsorpsiyon işleminin kinetik davranışı belirlenmiştir. Yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon olmak üzere üç farklı kinetik model kullanılmıştır. Her iki aktif karbon (TSAC1 ve BSAC2) için incelenen adsorpsiyon kinetik model grafikleri Şekil 4.32.'de verildiği gibidir.



(a)



(c)

Şekil 4.32. (a) Yalancı birinci derece kinetik model, (b) yalancı ikinci derece kinetik model, (c) partikül içi difüzyon modeli

TSAC1 ve BSAC2 aktif karbonlarının MY adsorpsiyonu için incelenen kinetik modellerin hesaplanan regresyon katsayıları ve standart sapma değerleri Çizelge 4.9.'da verildiği gibidir.

Çizelge 4.9. MY adsorpsiyonu için incelenen kinetik model sabitleri

Yalancı birinci dereceden kinetik modeli				
Aktif Karbon	k_1 (1/dakika)	R^2	Δq (%)	
TSAC1	0.0189	0.9387	19.24295	
BSAC2	0.0158	0.9499	17.69679	
Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli				
Aktif Karbon	k_2 (L/mg.dakika)	h	R^2	Δq (%)
TSAC1	0.002031	6.6313	0.9994	1.0329
BSAC2	0.001519	5.017561	0.9995	0.9674
Partikül içi difüzyon modeli				
	TSAC1	BSAC2		
k_{id} (mg/g.dk. ^{-1/2})	1.5496	1.8874		
C	34.312	29.337		
R^2	0.8618	0.8471		
Δq (%)	1.647978	1.54112		

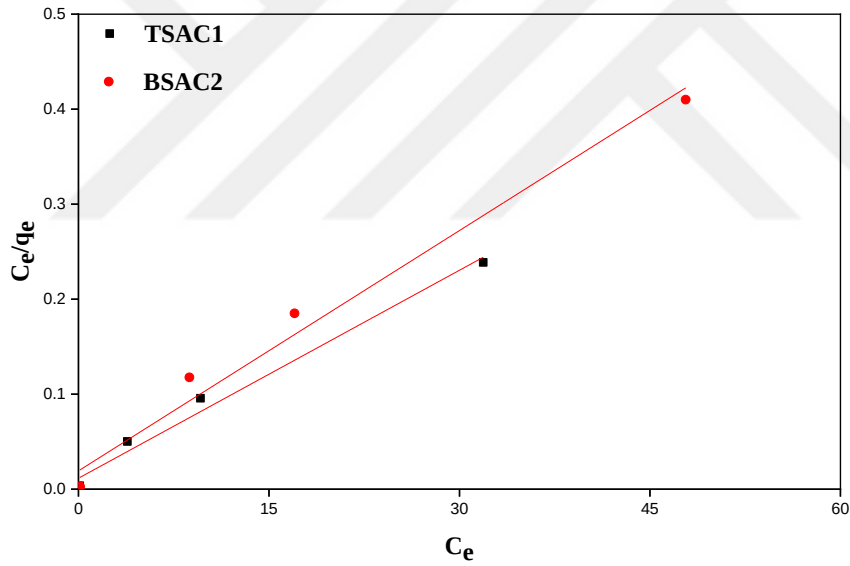
Çizelge 4.9.'da görüldüğü gibi TSAC1 ve BSAC2 aktif karbonlarının MY adsorpsiyonunda yalancı ikinci derece kinetik model için hesaplanan regresyon katsayıları (R^2) birinci derece kinetik modele kıyasla yüksektir. Partikül içi difüzyon model için regresyon katsayısı diğer iki modele göre oldukça düşüktür. Ayrıca diğer iki modelin standart sapma (Δq) değerleri, yalancı birinci derece modele göre oldukça düşüktür. Bu sebeple her iki adsorbent ile gerçekleştirilen MY adsorpsiyonunun kinetik verilerinin yalancı ikinci derece model ile temsil edilmesinin uygun olduğu belirlenmiştir. Kullanılan bu model, aktif karbonların yüzeyi ve boya molekülleri arasında elektron paylaşımı veya değişimini içeren kimyasal bir süreç önermektedir (Reck ve ark., 2018; Mokhtar ve ark., 2017).

Boya adsorpsiyon prosesinin difüzyon olayı araştırmak için partikül içi difüzyon modeli kullanılmıştır. Deneysel veriler kullanarak, q_t ile $t^{1/2}$ arasında çizilen eğrinin doğrusal olması ve orijinden geçmesi, partikül içi difüzyonun tek hız kontrol basamağı olduğunu göstermektedir. Şekil 4.32.(c).’de görüldüğü gibi adsorpsiyon işlemi sonucuna göre şekiller düz değil ve orijinden geçmemiştir. Bu sonuçlar TSAC1 ve BSAC2 aktif karbonları ile gerçekleştirilen MY adsorpsiyonunun, çok basamaklı

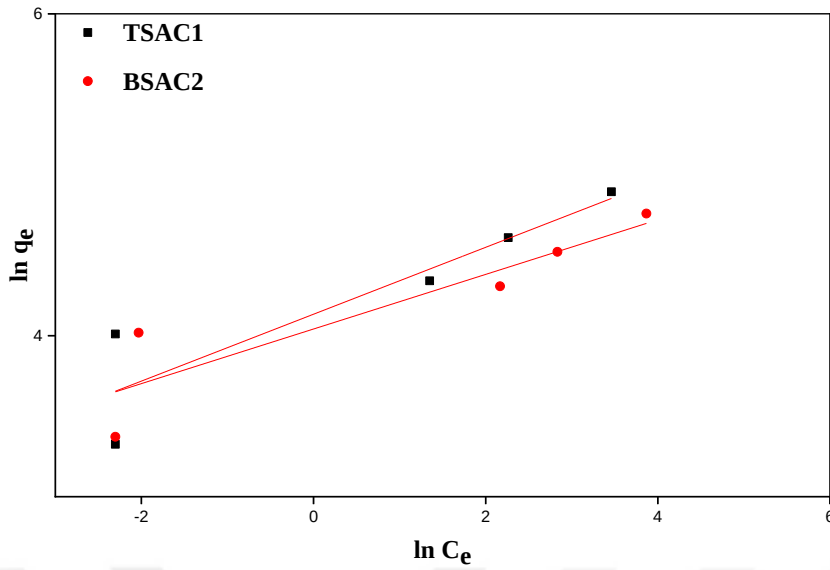
mekanizmalar tarafından yönetilebileceğini göstermiştir (Li ve ark., 2018; Samandari ve ark., 2014).

4.3.2.3. Malahit yeşili adsorpsiyonuna ait adsorpsiyon izotermi

Çalışmanın bu basamağında TSAC1 ve BSAC2 kodlu aktif karbonlar farklı başlangıç konsantrasyonlara (50-250 ppm) sahip MY boyar maddesinin adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Adsorpsiyon denge çalışmaları, adsorpsiyon için çözelti başlangıç pH (6) olarak belirlenmiştir. Deneysel çalışmalar 0.1 g adsorbent miktarı, 100 mL çözelti hacmi ve 30 °C'lik ortam sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Denge verileri, Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılarak değerlendirilmiştir. Şekil 4.33. ve Şekil 4.34.'te MY adsorpsiyon izoterm grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.33. MY adsorpsiyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.34. MY adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi

Şekil 4.33. ve Şekil 4.34.'te TSAC1 ve BSAC2 aktif karbonları ile gerçekleştirilen MY adsorpsiyonu sonucunda Langmuir ve Freundlich izoterm grafiklerindeki denklemler kullanılarak MY adsorpsiyon izoterm sabitleri ve regresyon katsayıları belirlenmiştir (Çizelge 4.10.).

Çizelge 4.10. MY adsorpsiyon izoterm modellerine ait izoterm sabitleri

Langmuir	TSAC1	BSAC2
q_{max} (mg/g)	136.9863	119.0476
K_L	0.635	0.730
R^2	0.9864	0.9834
Freundlich	TSAC1	BSAC2
K_f (mg/g)(mg/L) ^{1/n}	62.38969	56.91165
n	4.8123	5.8963
R^2	0.8346	0.8293

Çizelge 4.10.'da verilen regresyon katsayılarından TSAC1 ve BSAC2 aktif karbonları için adsorpsiyon denge verileri Langmuir izotermine uymuştur. Regresyon katsayıları (R^2) sırasıyla 0.9864 ve 0.9834 olmuştur. Değerler oldukça yüksek ve birbirini ile benzerlik göstermektedir. Bununla birlikte R^2 değerleri tek başına uygun model belirlemede yeterli değildir (Misran ve ark., 2022). Bu nedenle denge verileri ile hesaplanan boya giderim kapasiteleri (q_{max}) arasında bir karşılaştırma yapılmalıdır. TSAC2 ve BSAC1 aktif karbonları için en yüksek maksimum adsorpsiyon kapasite (q_{max}) değerleri sırasıyla 136.9863 mg/g ve 119.0476 mg/g olarak Langmuir

modelinde bulunmuştur. Bu sonuç adsorpsiyon denge verilerinin Langmuir izotermine uyduğunu göstermektedir. Bu modele göre aktif karbon yüzeyleri homojen ve birbirine eşit bölgelere sahiptir. Ayrıca, yüzey enerjilerinin homojen dağılımına ve tek tabakalı adsorpsiyon işleminin olduğuna işaret etmektedir (Yağmur ve Kaya, 2021).

Freundlich modelindeki n sabiti adsorpsiyon yoğunluğunu ifade etmektedir. $n > 1$ (fiziksel süreç); $n < 1$ (kimyasal süreç); $n = 1$ (doğrusal) olarak sınıflandırılmaktadır (Desta, 2013). Adsorpsiyon $n > 1$ yaygın bir durumdur ve 1-10 arasında bir n değeri istenen adsorpsiyona işaret eder (Misran ve ark., 2022). Aynı şekilde $1/n = 0.1-0.5$ (mükemmel adsorpsiyon süreci); $1/n = 0.5-1.0$ (kolay adsorpsiyon süreci); $1/n \geq 1$ (zor adsorpsiyon süreci) olarak sınıflandırılmaktadır (Tharaneedhar ve ark., 2017).

Bu çalışmada TSAC1 ve BSAC2 aktif karbonları için n değerleri sırasıyla 4.8123 ve 5.8963 olarak bulunmuştur. Bulunan bu sonuçlar her iki aktif karbon ile gerçekleştirilen MY adsorpsiyonunun fiziksel olduğunu ve $1/n$ değerleri (0.2 ve 0.17) ise çok iyi bir adsorpsiyon sürecine işaret etmektedir.

Langmuir izoterminin temel karakteristiği olan ayırma faktörü (R_L) değerlerinin 0-1 arasında olması uygun bir adsorpsiyon sürecinin olduğunu göstermektedir (Noreen ve ark., 2020).

Çizelge 4.11. MY adsorpsiyonu için Langmuir ayırma faktörü (R_L)

Derişim (mg/L)	TSAC1	BSAC2
50	0.0009835	0.0009835
100	0.0005250	0.0005250
150	0.0003493	0.0003493
200	0.0002683	0.0002683
250	0.0001738	0.0001738

Çizelge 4.11.'de TSAC1 ve BSAC2 aktif karbonları için bulunan R_L değerlerinin 0 ile 1 arasında olması bu adsorbentler ile gerçekleştirilen sulu ortamdan MY adsorpsiyonunun uygun ve bu iki aktif karbonun adsorpsiyon işleminde kullanılabilir yapıda olduğunu göstermektedir.

4.3.2.4. Malahit yeşili adsorpsiyonunun yanıt yüzey metodu ile modellenmesi

TSAC1 ve BSAC2 kodlu aktif karbonlar ile sulu ortamdan MY giderim işleminin yanıt yüzey metodu (YYM) ile modellenmesi gerçekleştirilmiştir. MY adsorpsiyon çalışmalarında elde edilen sonuçlar Çizelge 4.12.'de verilmiştir.

Çizelge 4.12. MY için design expert programı yardımıyla tasarlanan deneysel çalışmalar ve TSAC1 ve BSAC2 aktif karbonları için elde edilen sonuçlar

Run	A: Çözelti başlangıç konsantrasyonu (ppm)	B: zaman (dakika)	C: adsorbent miktarı (mg)	TSAC1 q _e (mg/g)	BSAC2 q _e (mg/g)
1	112.5	180	118	44.23898	45.8048
2	112.5	180	75	66.7013	67.95464
3	112.5	180	75	70.74945	67.35177
4	75	120	50	77.89678	72.7848
5	75	240	100	40.8047	40.49612
6	112.5	280	75	67.02479	66.9425
7	50	180	75	34.78645	36.84555
8	150	120	50	119.6024	125.2036
9	112.5	80	75	65.15685	66.14881
10	150	120	100	49.50163	63.95175
11	112.5	180	75	67.46398	66.12432
12	75	240	50	75.5984	77.73363
13	150	240	100	70.01851	66.14053
14	75	120	100	39.46578	37.84454
15	175	180	75	106.401	101.8993
16	112.5	180	33	144.5452	153.5792
17	150	240	50	110.6803	117.1386
18	112.5	180	75	68.32961	66.12547

TSAC1 ve BSAC2 aktif karbonları için yapılan deneyler en az iki kez gerçekleştirilmiş ve sonuç ortalamaları alınarak kullanılmıştır. Sonuçlar YYM içerisindeki kompozit tasarım modeli ile modellemenin uygunluğu regresyon katsayıları (R^2) ile değerlendirilmiştir. Regresyon katsayıları Çizelge 4.13.'te verilmiştir.

Çizelge 4.13. MY adsorpsiyonu için önerilen modellerin uygunluğunun test edilmesi amacıyla verilen Regresyon katsayıları (R^2)

	R^2	
	TSAC1	BSAC2
Doğrusal	0.8514	0.8391
İki faktörlü etkileşim	0.8450	0.8167
Kuadratik	0.9338	0.9555
Kübik	0.9783	0.9858

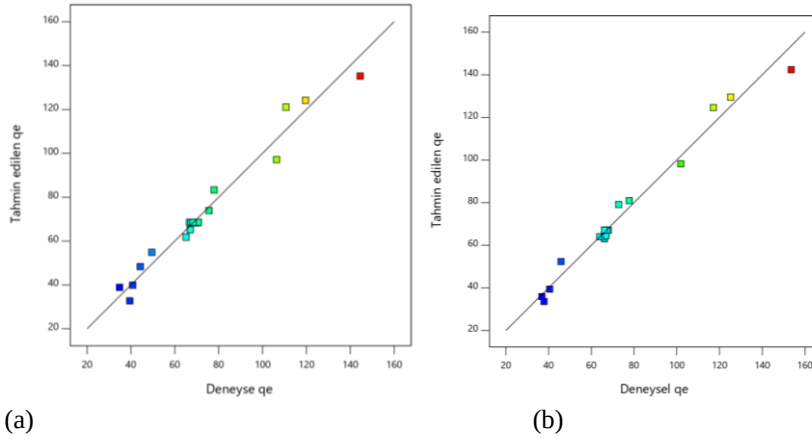
R^2 değeri 0-1 arasında ve 1'e yaklaştıkça önerilen model sonucu ile deney sonuçlarının ne kadar uyumlu olduğunu göstermektedir. Seçilecek model için R^2 değerlerine göre karar verilmektedir. Model denklemin uygulaması için terim sayısı daha az olan denklem seçilmektedir. Her iki aktif karbon için R^2 değeri en yüksek kuadratik modele aittir. MY adsorpsiyonu için seçilen aktif karbonlardan TSAC1 ve BSAC2 için regresyon katsayısı değeri sırasıyla 0.9338 ve 0.9555 olmuştur.

En yüksek R^2 değerine sahip aktif karbonlar ile MY adsorpsiyon kapasitesinin göstergesi olan q_e 'nin zaman, sıcaklık ve çözelti başlangıç konsantrasyonu parametrelerinin tekli ve çoklu etkilerinin değişimi için kuadratik model yardımı ile çıkartılmış model denklemler aşağıda verildiği gibidir (Eşitlik 4.5 ve 4.6).

$$q_e = +68.53 + 17.32A + 1.01B - 25.82C + 1.57AB - 4.69AC + 4.13BC - 0.1907A^2 - 1.78B^2 + 8.22C^2 \quad (4.5)$$

$$q_e = +67.09 + 18.52A + 0.2240B - 26.78C - 1.68AB - 5.01AC + 0.9946BC - 0.0057A^2 - 1.01B^2 + 10.71C^2 \quad (4.6)$$

Burada A (ppm) çözelti başlangıç konsantrasyonu, B (dakika) zaman, C (g) adsorbent miktarını ifade etmektedir. Eşitlikler kullanılarak tahmin edilen ve deney sonucu elde edilen TSAC1 ve BSAC2 aktif karbonların MY adsorpsiyon kapasiteleri arasındaki ilişki Şekil 4.35.'te verildiği gibidir.



Şekil 4.35. TSAC1 (a) ve BSAC2 (b) aktif karbonların MY adsorpsiyon kapasitesi için deney sonuçları ve model sonuçlarının karşılaştırılması

Şekil 4.35.'te her iki adsorbent için kuadratik regresyon modeli ile tahmin edilen ve deney sonucu bulunan q_e değerlerinin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara göre TSAC1 ve BSAC2 aktif karbonları ile yapılan MY adsorpsiyon işlemi için Eşitlik 4.5 ve 4.6'da verilen model denklemlerinin kullanılabileceğini göstermektedir.

TSAC1 aktif karbonu için seçilen parametrelerin tekli veya birlikte kullanılarak MY adsorpsiyon kapasitesine etkisini belirlemek amacıyla kuadratik modelde bulunan ANOVA çizelgeleri oluşturulmuştur (Çizelge 4.14.). ANOVA tablosunda yer alan F ve P değişken değerleri parametrelerin etkisini belirlemede oldukça önemlidir, F değişkeni en büyük olan parametre adsorpsiyon sürecinde en etkin parametredir. Aynı zamanda P değişkenin 0.005'ten büyük olması da parametrenin etkinliğini kıyaslamada oldukça önemlidir.

Çizelge 4.14. TSAC1 aktif karbonunun MY adsorpsiyon kapasitesi için ANOVA tablosu- kuadratik model

Kaynak	Kareler Toplamı	S.S	Karelerin Ortalaması	F Değeri	p>F
Model	14590.24	9	1621.14	27.65	< 0.0001
A-çözelti başlangıç konsantrasyonu	4094.78	1	4094.78	69.83	< 0.0001
B-zaman	13.90	1	13.90	0.2370	0.6394
C-adsorbent miktarı	9107.82	1	9107.82	155.33	< 0.0001
AB	19.70	1	19.70	0.34	0.5781
AC	176.14	1	176.14	3.00	0.1213
BC	136.75	1	136.75	2.33	0.1652
A ²	0.46	1	0.46	0.01	0.9316
B ²	40.20	1	40.20	0.68	0.4317
C ²	855.37	1	855.37	14.59	0.0051
Residual	469.08	8	58.64		
Lack of Fit	459.83	5	91.97	29.81	0.0092
Pure Error	9.25	3	3.08		
Cor Total	15059.32	17			

Çizelge 4.14.'e göre en yüksek F değeri olan değişken, adsorbent miktarıdır. Zaman ve çözelti başlangıç konsantrasyonu F değerlerine bakıldığında, çözelti başlangıç konsantrasyonu da dikkate alınabilecek büyüklüktedir. ANOVA tablosuna göre en etkili parametre adsorbent miktarıdır, bu parametrenin değişmesi adsorpsiyon kapasitesi q_e 'yi önemli derecede etkilemektedir. Çözelti başlangıç konsantrasyonu ve adsorbent miktarı parametrelerin P değerlerine bakıldığında 0.005'ten küçük olduğu görülmektedir. Çizelge 4.14.'e göre seçilen ikili parametrelerin, tekli parametreler kadar etkin olmadığı görülmektedir.

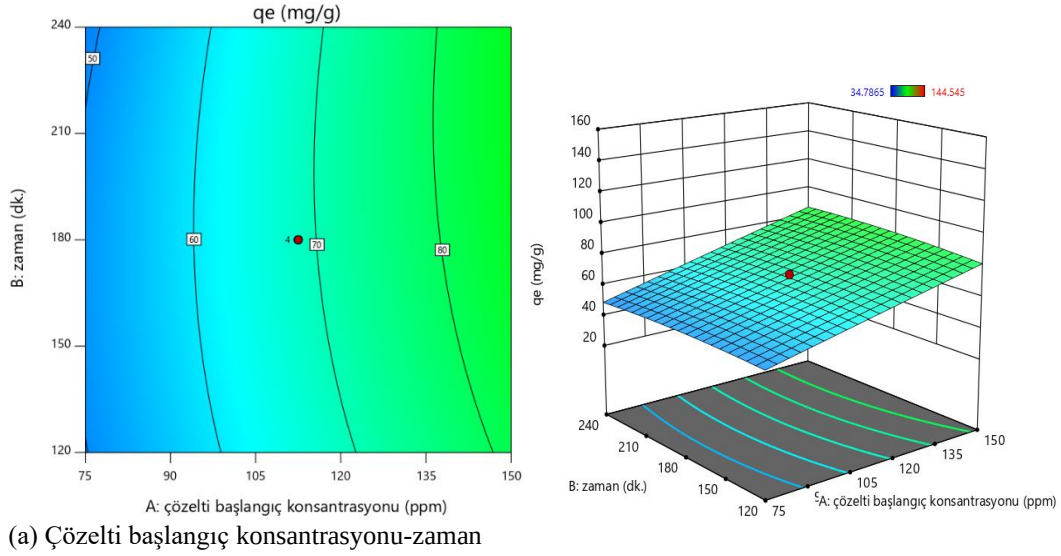
BSAC2 aktif karbonu için seçilen parametrelerin tekli veya birlikte kullanılarak MY adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisini belirlemek amacıyla kuadratik modelde bulunan ANOVA çizelgeleri oluşturulmuştur (Çizelge 4.15.).

Çizelge 4.15. BSAC2 aktif karbonunun MY adsorpsiyon kapasitesi için ANOVA tablosu- kuadratik model

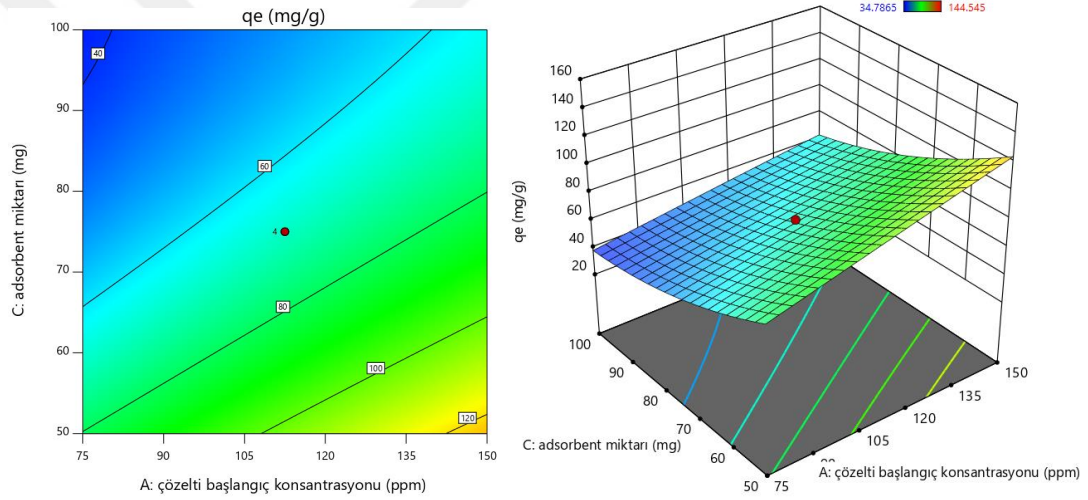
Kaynak	Kareler Toplamı	S.S	Karelerin Ortalaması	F Değeri	p>F
Model	16340.40	9	1815.60	41.56	< 0.0001
A-çözelti başlangıç konsantrasyonu	4686.29	1	4686.29	107.27	< 0.0001
B-zaman	0.6852	1	0.6852	0.0157	0.9034
C-adsorbent miktarı	9791.67	1	9791.67	224.13	< 0.0001
AB	22.70	1	22.70	0.52	0.4915
AC	200.72	1	200.72	4.59	0.0644
BC	7.91	1	7.91	0.1811	0.6816
A ²	0.0004	1	0.0004	9.56E-06	0.9976
B ²	12.78	1	12.78	0.29	0.6033
C ²	1451.96	1	1451.96	33.24	0.0004
Residual	349.50	8	43.69		
Lack of Fit	346.98	5	69.40	82.70	0.0021
Pure Error	2.52	3	0.8392		
Cor Total	16689.89	17			

Çizelge 4.15.'e göre en yüksek F değeri değişkeni adsorbent miktarıdır. Zaman ve çözelti başlangıç konsantrasyonu F değerlerine bakıldığında, çözelti başlangıç konsantrasyonu da dikkate değerdir. ANOVA tablosuna göre en etkili parametre adsorbent miktarıdır, bu parametrenin değerinin değişmesi adsorpsiyon kapasitesini (q_e) önemli derecede etkilemektedir. Çözelti başlangıç konsantrasyonu ve adsorbent miktarı parametrelerin P değerlerine bakıldığında 0.005'ten küçük olduğu görülmektedir. Çizelge 4.15.'e göre seçilen ikili parametrelerin tekli parametreler kadar etkin olmadığı görülmektedir.

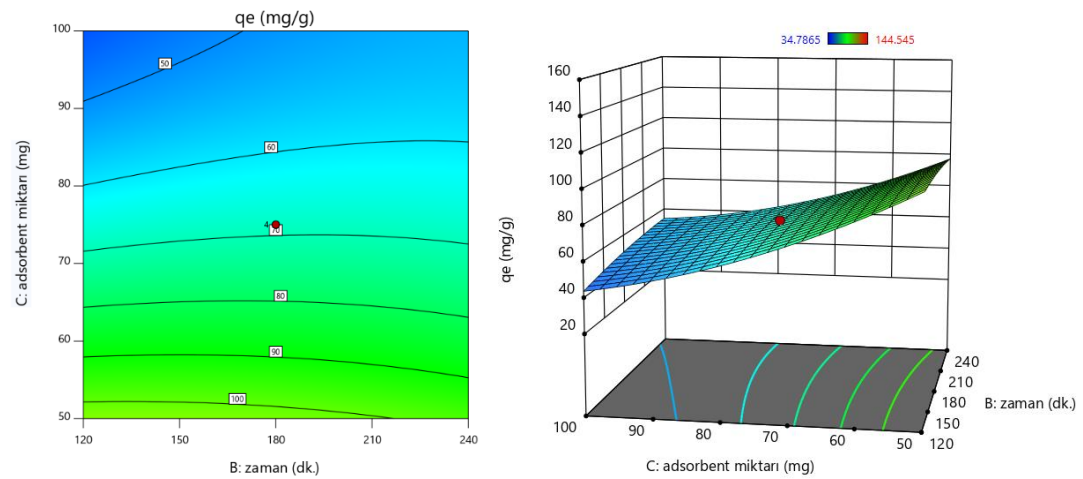
TSAC1 aktif karbonun sulu ortamdan MY giderimi için seçilen parametrelerin tekli değerlerine ait üç boyutlu-kontur grafikleri Şekil 4.36.'da verildiği gibidir.



(a) Çözelti başlangıç konsantrasyonu-zaman



(b) Çözelti başlangıç konsantrasyonu- adsorbent miktarı

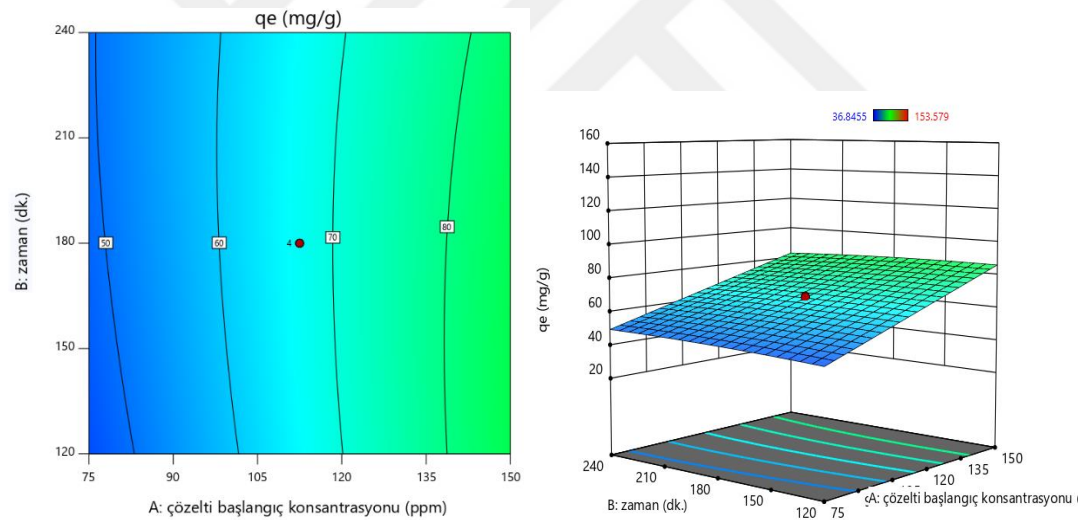


(c) zaman-adsorbent miktarı

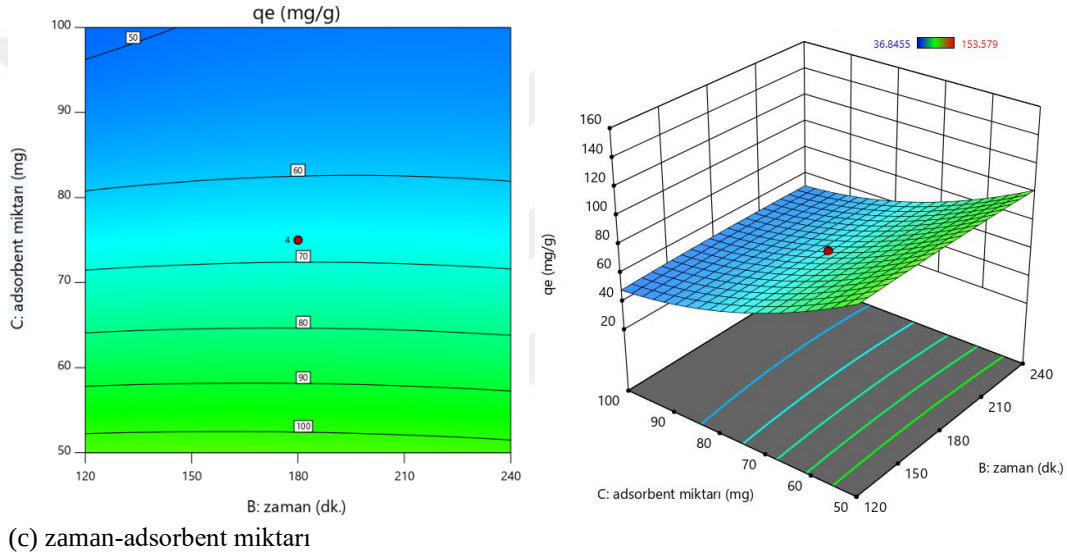
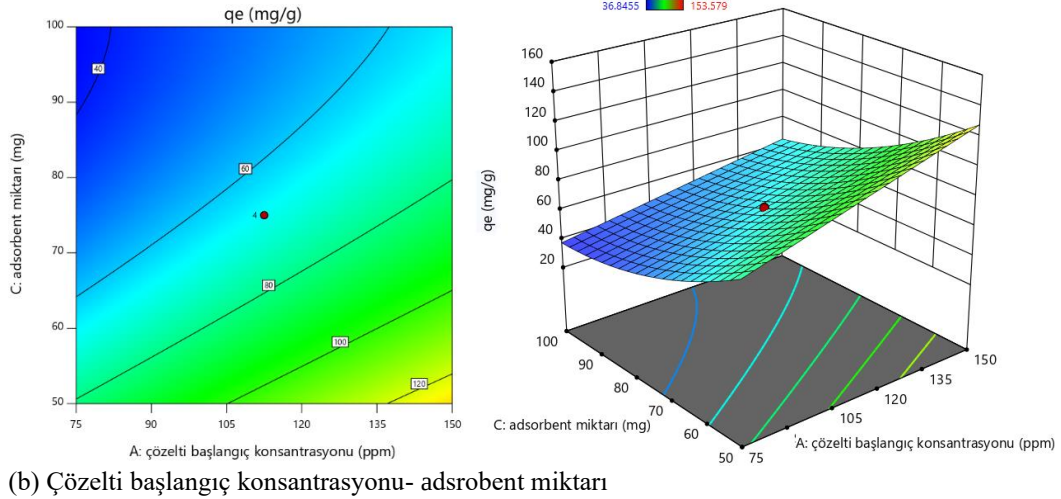
Şekil 4.36. Seçilen parametrelerin TSAC2 aktif karbonu için MY adsorpsiyon kapasitesine tekli etkisi

Şekil 4.36.'da sabit sıcaklık için artan çözelti başlangıç konsantrasyonu ve zaman ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmektedir. Sabit sıcaklıkta artan çözelti başlangıç konsantrasyonu-zaman ikilisiyle adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Adsorpsiyon süresinin sabit olduğu durumda ise artan çözelti başlangıç konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı, artan adsorbent miktarında ise q_e değerinin azaldığı görülmektedir. Artan çözelti başlangıç konsantrasyonu-adsorbent miktarı ikilisi ile q_e değeri artmaktadır. Sabit konsantrasyon durumunda ise artan zaman ile q_e değerinde artış olmaktadır. Ancak artan adsorbent miktarı ile birlikte q_e değeri azalmaktadır. Artan zaman-adsorbent miktarı ikilisi ile adsorpsiyon kapasiteside azalmaktadır.

BSAC2 aktif karbonun sulu ortamdan MY giderimi için seçilen parametrelerin tekli değerlerine ait üç boyutlu-kontur grafikleri Şekil 4.37.'de verildiği gibidir.



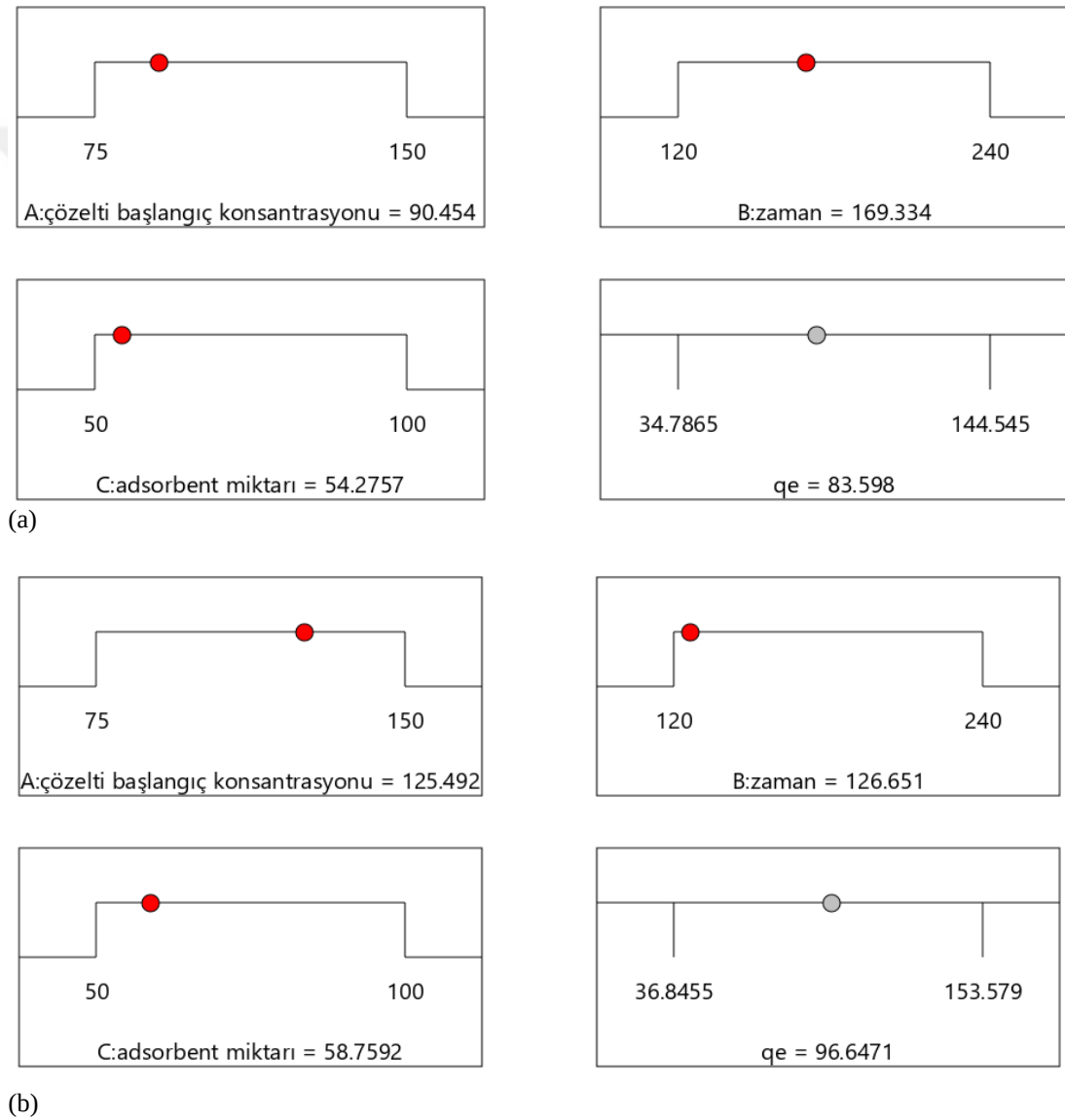
(a) Çözelti başlangıç konsantrasyonu-zaman



Şekil 4.37. Seçilen parametrelerin BSAC2 aktif karbonu için MY adsorpsiyon kapasitesine tekli etkisi

Şekil 4.37.'ye göre sabit sıcaklık için artan çözelti başlangıç konsantrasyonu ve zaman ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmektedir. Aynı şekilde sabit sıcaklıkta artan çözelti başlangıç konsantrasyonu-zaman ikilisiyle adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Adsorpsiyon süresinin sabit olduğu durumda ise artan çözelti başlangıç konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı artan adsorbent miktarında ise q_e değerinin azaldığı görülmektedir. Artan çözelti başlangıç konsantrasyonu-adsorbent miktarı ikilisi ile q_e değeri artmaktadır. Sabit konsantrasyon durumunda ise artan zaman ile q_e değerinde artış olmaktadır. Ancak artan adsorbent miktarı ile birlikte q_e değeri azalmaktadır. Artan zaman-adsorbent miktarı ikilisi ile adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır.

Çalışma kapsamında TSAC1 ve BSAC2 aktif karbonları kullanılarak gerçekleştirilen MY adsorpsiyon işleminin maksimum adsorpsiyon kapasitesi için YYM model kullanılarak deneysel parametrelerden çözelti başlangıç konsantrasyonu, zaman ve adsorbent miktarlarının optimum sayısal değerleri belirlenmiştir. Belirlenen optimum deney koşullarında TSAC1 ve BSAC2 aktif karbonları için sulu ortamdan MY'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 83.598 ve 96.6471 mg/g olmuştur (Şekil 4.38.).



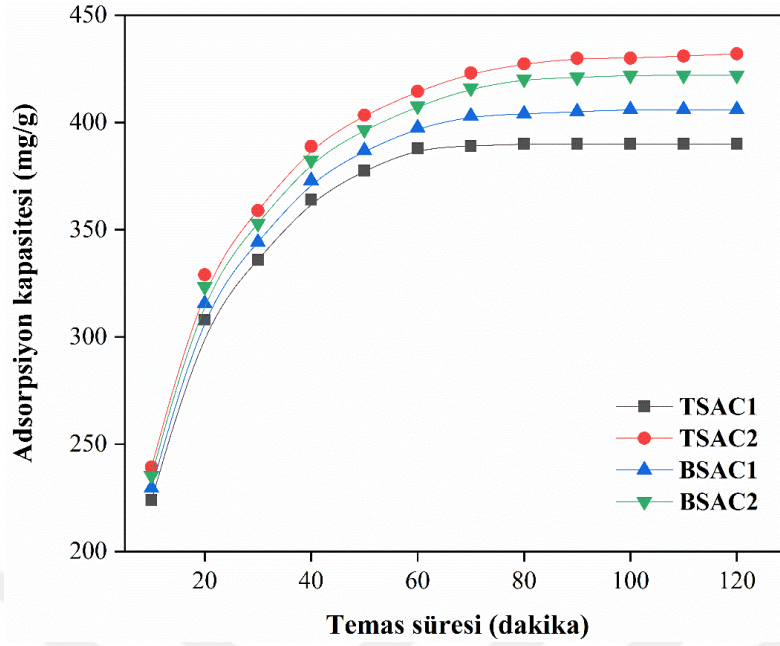
Şekil 4.38. YYM ile belirlenen deney parametrelerin optimum değerleri ve TSAC1 (a) ve BSAC2 (b) aktif karbonlarının maksimum MY adsorpsiyon kapasiteleri

4.3.3. Gaz fazında benzen adsorpsiyonu

Gaz fazında benzenin TSAC1, TSAC2, BSAC1 ve BSAC2 adsorbentleri üzerine adsorpsiyon prosesinde, temas süresi (10-120 dakika), benzen giriş konsantrasyonu (10-25 ppm) ve adsorbent miktarı (25-100 mg) parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Ayrıca, bu parametrelerin optimum koşullarında elde edilen deney verileri kullanılarak adsorpsiyon kinetiği ve izotermi incelenmiştir.

4.3.3.1. Temas süresinin benzen adsorpsiyonuna etkisi

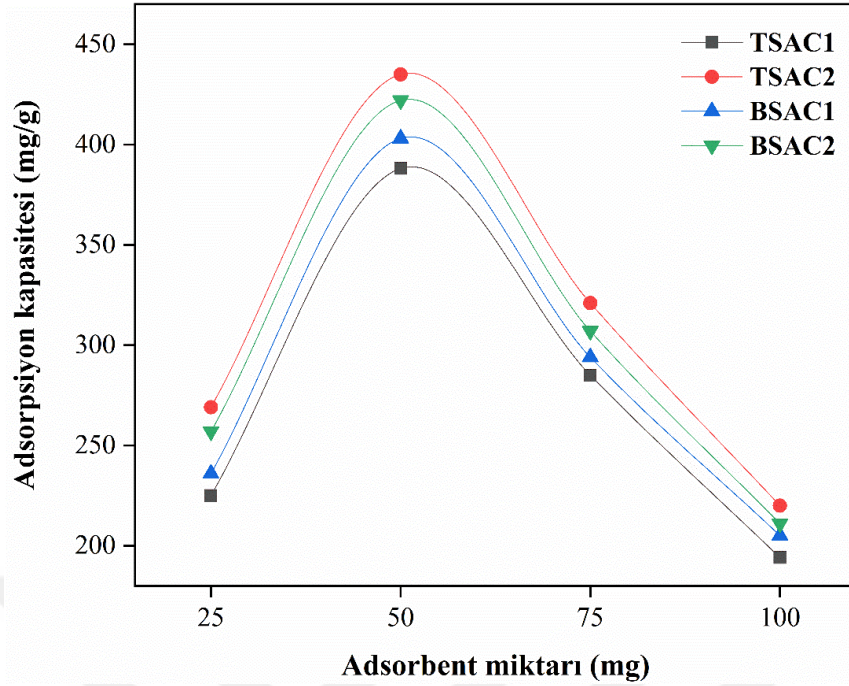
Benzenin TSAC1, TSAC2, BSAC1 ve BSAC2 adsorbentleri üzerine adsorpsiyonunda, temas süresinin etkisini belirlemek için deneysel çalışmalar; 25 °C adsorpsiyon sıcaklığı, 20 ppm benzen giriş konsantrasyonu, 50 mg adsorbent miktarı ve farklı temas süreleri (10-120 dakika) koşulları altında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.39. temas süresi parametresinin benzen adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisini göstermektedir. Şekil 4.39.'a göre temas süresinin artmasıyla adsorbentlerin adsorpsiyon kapasiteleri de artmıştır. TSAC1, TSAC2, BSAC1 ve BSAC2 adsorbentleri için sırasıyla 60, 90, 70 ve 80 dakikadan sonra dengeye ulaştığı görülmektedir. Bu sonuçlara göre temas süresinin benzen adsorpsiyon kapasitesi üzerinde etkili olduğunu göstermektedir. Benzen adsorpsiyon kapasitesinin artması için temas süresinin, optimum nokta değerlerinin gerekli olduğu görülmektedir. Ayrıca, temas süresinin optimum değere ulaşması ile adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir değişimin olmadığı ve maksimum değere ulaştığı görülmüştür. Adsorbentin spesifik yüzey alanı ve yüzeyinde bulunan aktif bölgelerin sabit olması bu durumun muhtemel nedenidir (de Luna ve ark., 2013).



Şekil 4.39. TSAC1, TSAC2, BSAC1 ve BSAC2 adsorbentleri için temas süresinin benzen adsorpsiyon kapasitesine etkisi

4.3.3.2. Adsorbent miktarının benzen adsorpsiyonuna etkisi

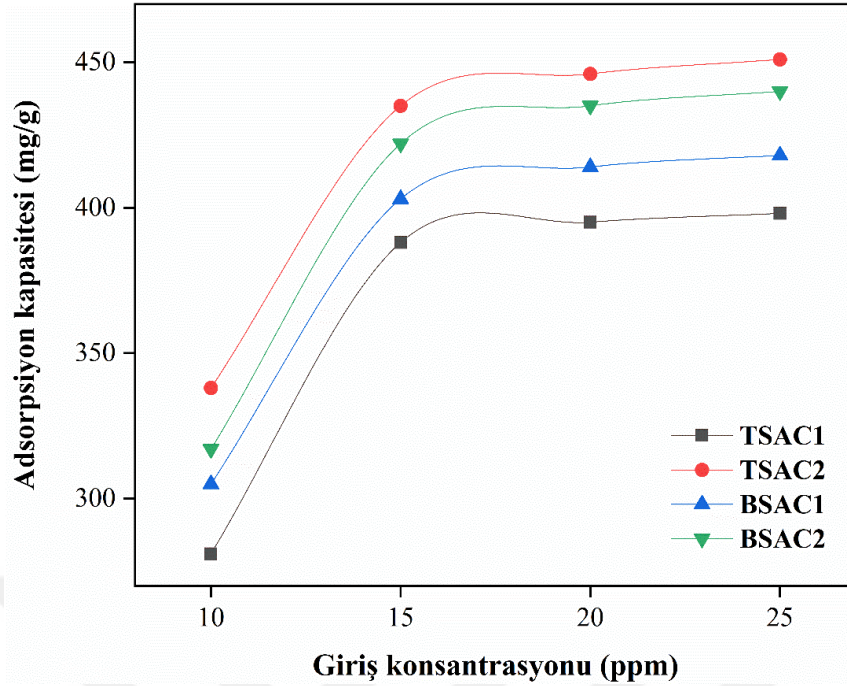
Benzenin TSAC1, TSAC2, BSAC1 ve BSAC2 adsorbentleri üzerine adsorpsiyonunda, adsorbent miktarının etkisini belirlemek için deneysel çalışmalar; 100 dakika temas süresi, 25 °C adsorpsiyon sıcaklığı, 20 ppm benzen giriş konsantrasyonu ve farklı adsorbent miktarları (25-100 mg) koşulları altında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.40. adsorbent miktarının benzenin adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisini göstermektedir. Şekil 4.40.'a göre 25 mg olan adsorbent miktarı, 50 mg'a çıkması ile adsorpsiyon kapasitesinin de arttığı görülmektedir. Ancak 50 mg değerinin üzerine çıkıldığında bu değer önemli miktarda azalmıştır. Bu sonuca göre uygun adsorbent miktarının, benzen adsorpsiyon kapasitesini etkilediğini göstermektedir. Bu nedenle optimum adsorbent miktarının belirlenmesi, adsorpsiyon işlemi için oldukça önemlidir. Artan adsorbent miktarı ile kullanılabilir aktif bölge sayısının artmakta ve bu bölgeler doymadan kalmaktadır. Bu nedenle adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır. Bu çalışmada adsorbent miktarı, maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşılan 50 mg olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.40. TSAC1, TSAC2, BSAC1 ve BSAC2 adsorbentleri için adsorbent miktarının benzen adsorpsiyon kapasitesine etkisi

4.3.3.3. Giriş konsantrasyonunun benzen adsorpsiyonuna etkisi

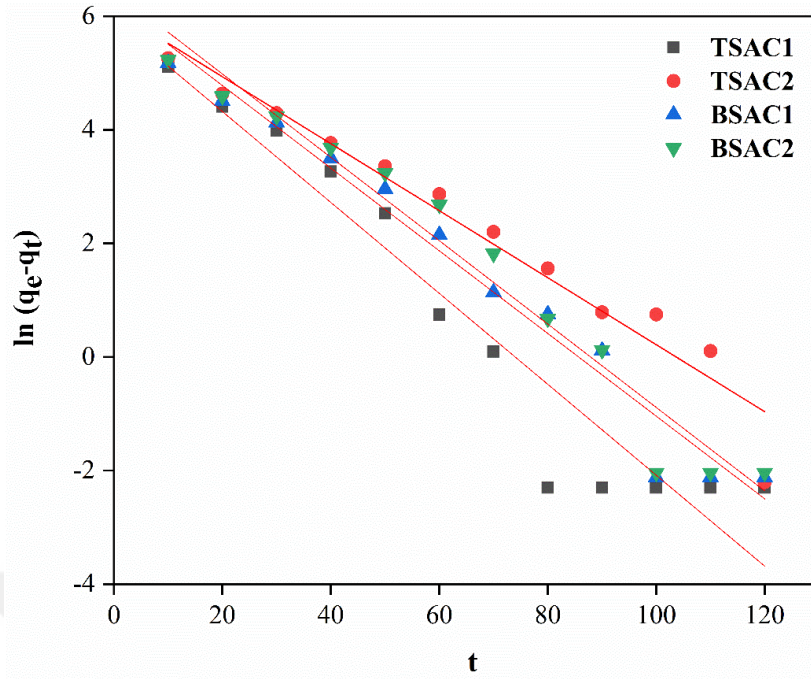
Benzenin TSAC1, TSAC2, BSAC1 ve BSAC2 adsorbentleri üzerine adsorpsiyonunda, giriş konsantrasyonunun etkisini belirlemek için deneysel çalışmalar; 100 dakika temas süresi, 25 °C adsorpsiyon sıcaklığı, 50 mg adsorbent miktarı ve farklı benzen giriş konsantrasyonları (10-25 ppm) koşulları altında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.41.'de giriş konsantrasyonunun benzenin adsorpsiyon kapasitesine etkisini göstermektedir. Şekil 4.41.'e göre, artan benzen giriş konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesi de artmıştır. Artan adsorpsiyon kapasitesi 15 ppm'den sonra dengeye gelmiştir. Bu sonuca göre, giriş konsantrasyonu parametresinin benzen adsorpsiyon kapasitesi üzerinde etkili olduğunu göstermektedir. Optimum giriş konsantrasyonu değerinden daha yüksek değerler için kullanılan adsorbentlerin aktif yüzey alanlarının sabit olması ile yüzey doygunluğuna ulaşır ve böylece adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir değişim gözlenmez (Kutluay, 2021; Şahin ve ark., 2021; Ece ve ark., 2020; Kutluay ve ark., 2020). Bu çalışmada, adsorpsiyon kapasitesinin maksimum değerine karşılık gelen optimum benzen giriş konsantrasyonu 15 ppm olarak belirlenmiştir.



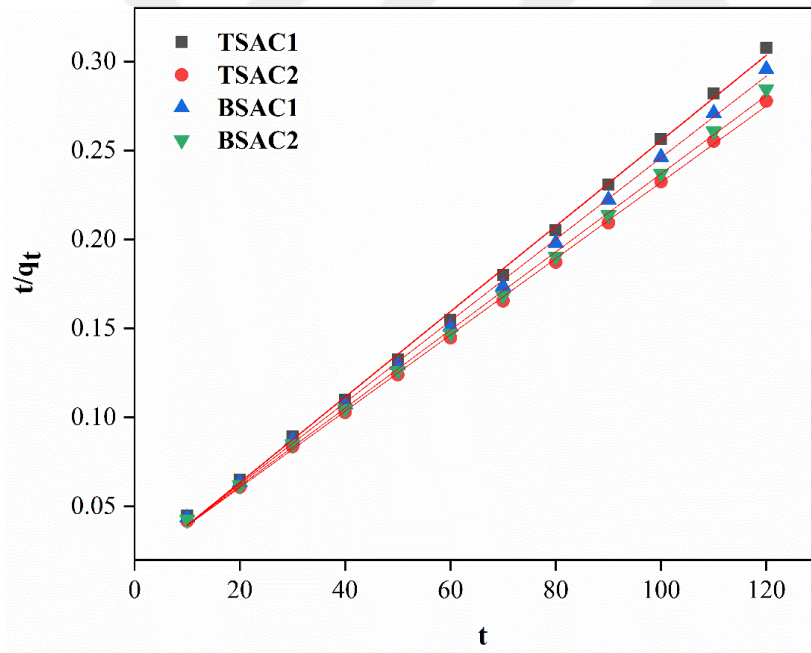
Şekil 4.41. TSAC1, TSAC2, BSAC1 ve BSAC2 adsorbentleri için giriş konsantrasyonunun benzen adsorpsiyon kapasitesine etkisi

4.3.3.4. Benzen adsorpsiyon kinetiği

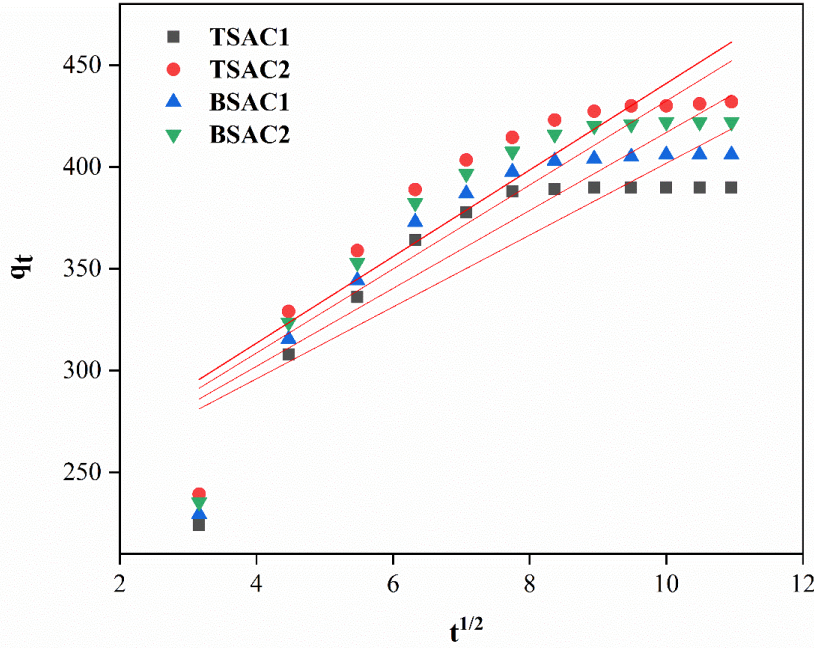
Gaz fazında benzenin TSAC1, TSAC2, BSAC1 ve BSAC2 adsorbentleri üzerine adsorpsiyon mekanizması, deneysel adsorpsiyon verilerine yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon kinetik modellerin uygulanması ile açıklığa kavuşturulmuştur. Deneysel adsorpsiyon verileri, 25 °C adsorpsiyon sıcaklığı, 50 mg adsorbent miktarı, 15 ppm benzen giriş konsantrasyonu ve farklı temas süreleri (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110 ve 120 dakika) koşullarında elde edilmiştir. Uygulanan modellere ait adsorpsiyon kinetiği grafikleri Şekil 4.42.'de verilmiştir. İncelenen kinetik modellerin hesaplanan kinetik model sabitleri ve regresyon katsayıları Çizelge 4.16.'da listelenmiştir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.42. Benzenin TSAC1, TSAC2, BSAC1 ve BSAC2 adsorbentleri üzerine adsorpsiyonu için uygulanan yalancı birinci derece (a), yalancı ikinci derece (b) ve partikül içi difüzyon (c) kinetik modellerin grafikleri

Çizelge 4.16. Benzen adsorpsiyonu için uygulanan kinetik model sonuçları

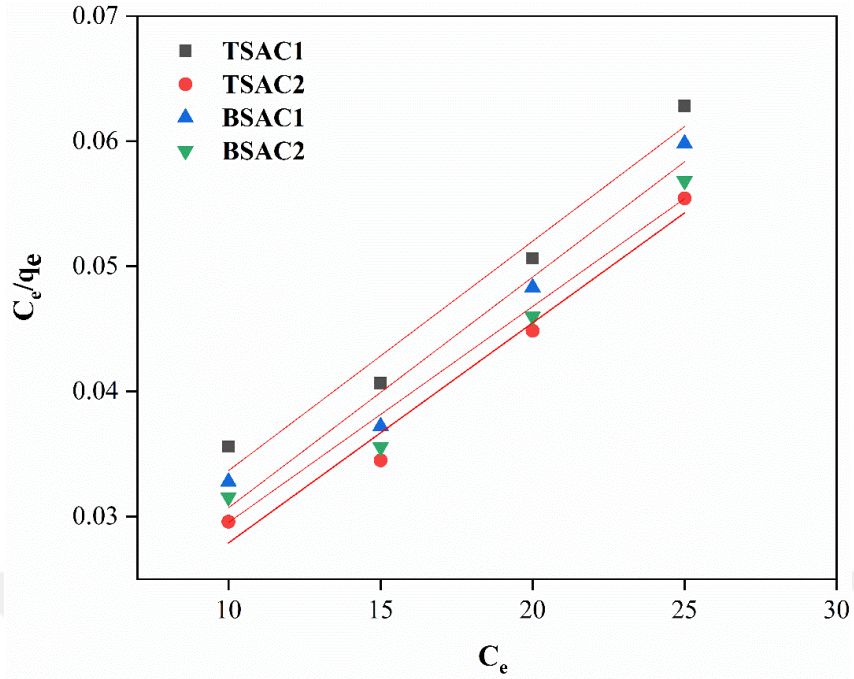
Yalancı birinci derece modeli			
Adsorbentler	k ₁ (1/dakika)	R ²	
TSAC1	0.081	0.922	
TSAC2	0.058	0.953	
BSAC1	0.072	0.972	
BSAC2	0.073	0.963	
Yalancı ikinci derece modeli			
Adsorbentler	k ₂ (L/mg/dakika)	R ²	
TSAC1	0.000384	0.998	
TSAC2	0.000259	0.999	
BSAC1	0.000331	0.999	
BSAC2	0.000285	0.999	
Partikül içi difüzyon modeli			
Adsorbentler	k _{id} (mg/g/dakika ^{1/2})	C _i (mg/g)	R ²
TSAC1	17.642	225.398	0.742
TSAC2	21.262	228.408	0.814
BSAC1	19.139	225.538	0.776
BSAC2	20.628	226.121	0.805

Çizelge 4.16.'da görüldüğü gibi, benzenin TSAC1, TSAC2, BSAC1 ve BSAC2 adsorbentleri üzerine adsorpsiyonunda yalancı ikinci derece kinetik model için hesaplanan regresyon katsayıları (R^2), yalancı birinci derece kinetik modele kıyasla daha yüksektir. Partikül içi difüzyon kinetik model için hesaplanan R^2 değerleri diğer iki modele göre oldukça düşüktür. Bu sonuçlar esas alınarak, benzenin TSAC1, TSAC2, BSAC1 ve BSAC2 adsorbentleri üzerine adsorpsiyonunda, deneysel verilerin yalancı ikinci derece kinetik model ile daha iyi temsil edildiği sonucuna varılmıştır. Bu model, adsorbent yüzeyi ve adsorbat molekülleri arasında elektron paylaşımı veya değişimini içeren kimyasal bir prosesi işaret etmektedir (Reck ve ark., 2018; Mokhtar ve ark., 2017).

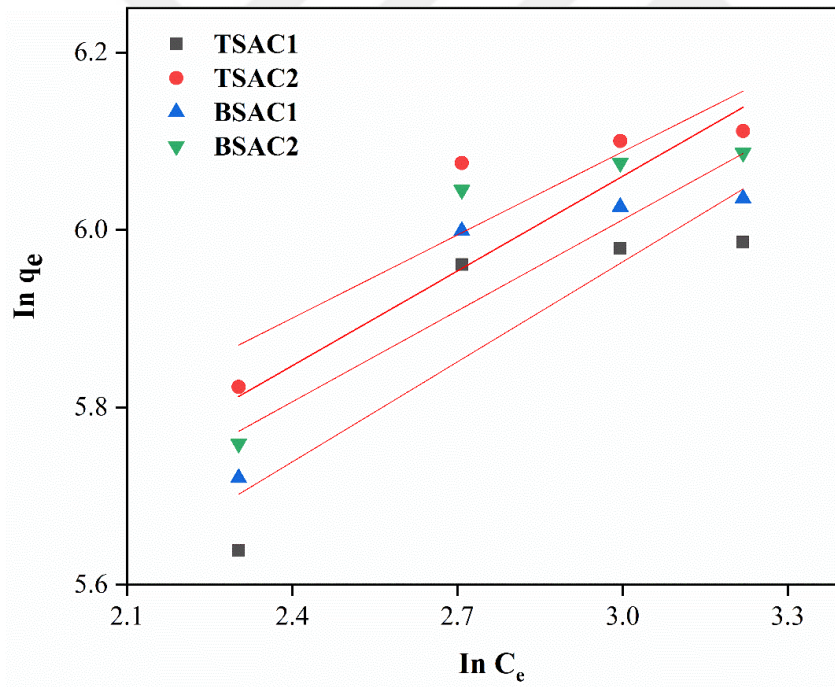
Benzenin adsorpsiyon prosesine difüzyon olayının etkisini araştırmak için partikül içi difüzyon modeli kullanılmıştır. Deneysel veriler kullanarak, q_t ile $t^{1/2}$ arasında çizilen eğrinin doğrusal olması ve oluşan bu doğrunun orijinden geçmesi halinde partikül içi difüzyon tek hız kontrol edici basamak olur. Şekil 4.42.'de, partikül içi difüzyon kinetik modeli temsil eden eğrileri doğrusal olmadığı ve orijinden geçmediği görülmektedir. Bu da, benzenin TSAC1, TSAC2, BSAC1 ve BSAC2 adsorbentleri üzerine adsorpsiyon prosesinin, çok basamaklı mekanizmalar tarafından yönetildiğini göstermektedir (Li ve ark., 2018; Samandari ve ark., 2014).

4.3.3.5. Benzen adsorpsiyon izotermeleri

Gaz fazında benzenin TSAC1, TSAC2, BSAC1 ve BSAC2 adsorbentleri üzerine Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri uygulanmıştır. Deneysel adsorpsiyon verileri, 25 °C adsorpsiyon sıcaklığı, 50 mg adsorbent miktarı, 90 dakika temas süresi ve farklı giriş konsantrasyonları (5, 10, 15, 20 ve 25 ppm) koşullarında elde edilmiştir. Uygulanan modellere ait adsorpsiyon izoterm grafikleri Şekil 4.43.'te verilmiştir. Benzenin TSAC1, TSAC2, BSAC1 ve BSAC2 adsorbentleri üzerine adsorpsiyonu için elde edilen denge değerleri Langmuir ve Freundlich izotermlerinin Şekil 4.43.'te sunulan grafiklerdeki veriler ile oluşturulan denklemler kullanılarak, adsorpsiyon izoterm sabitleri ve regresyon katsayıları hesaplanmıştır. İncelenen izoterm modellerin hesaplanan model sabitleri ve regresyon katsayıları Çizelge 4.17.'de listelenmiştir.



(a)



(b)

Şekil 4.43. Benzenin TSAC1, TSAC2, BSAC1 ve BSAC2 adsorbentleri üzerine adsorpsiyonu için uygulanan Langmuir (a) ve Freundlich (b) izoterm model grafikleri

Çizelge 4.17. Benzen adsorpsiyonu için uygulanan izoterm model sonuçları

Langmuir modeli			
Adsorbentler	$q_{\max}$ (mg/g)	K_L	R^2
TSAC1	546.448	0.120	0.969
TSAC2	568.182	0.171	0.976
BSAC1	543.478	0.150	0.967
BSAC2	581.395	0.140	0.965
Freundlich modeli			
Adsorbentler	K_F (mg/g)(mg/L) ^{1/n}	n	R^2
TSAC1	125.901	2.667	0.774
TSAC2	172.339	3.205	0.812
BSAC1	146.128	2.933	0.805
BSAC2	147.154	2.817	0.813

Çizelge 4.17.'deki R^2 değerleri dikkate alındığında, benzenin TSAC1, TSAC2, BSAC1 ve BSAC2 adsorbentleri üzerine adsorpsiyonunda, denge verilerinin yüksek R^2 değerlerine (0.965-0.976) sahip Langmuir izoterm model ile daha iyi tanımlandığı açıktır. Bu model, adsorbent yüzeylerinin homojen ve eşit aktif bölgelerden oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca, yüzey enerjilerinin homojen dağıldığına ve tek tabakalı adsorpsiyon işlemine işaret etmektedir (Yağmur ve Kaya, 2021).

Freundlich modelindeki n sabiti adsorpsiyon yoğunluğunu ifade etmektedir. $n > 1$ (fiziksel süreç); $n < 1$ (kimyasal süreç); $n = 1$ (doğrusal) olarak sınıflandırılmaktadır (Desta, 2013). Adsorpsiyon $n > 1$ yaygın bir durumdur ve 1-10 arasında bir n değeri istenen adsorpsiyona işaret eder (Misran ve ark., 2022). Aynı şekilde $1/n = 0.1-0.5$ (mükemmel adsorpsiyon prosesi); $1/n = 0.5-1.0$ (kolay adsorpsiyon prosesi); $1/n \geq 1$ (zor adsorpsiyon prosesi) olarak sınıflandırılmaktadır (Tharaneedhar ve ark., 2017).

Benzenin TSAC1, TSAC2, BSAC1 ve BSAC2 adsorbentleri üzerine adsorpsiyonu için n değerleri sırasıyla 2.667, 3.205, 2.932 ve 2.817 olarak bulunmuştur. Hesaplanan n değerleri adsorpsiyon prosesinin fiziksel olduğunu, $1/n$ değerleri (0.1-0.5) ise mükemmel adsorpsiyon prosesini göstermektedir.

Langmuir izoterminin temel karakteristiği ayırma faktörü (R_L) değerlerinin 0-1 arasında olması uygun bir adsorpsiyon prosesinin olduğunu göstermektedir (Noreen ve ark., 2020).

Çizelge 4.18. Benzen adsorpsiyonu için Langmuir ayırma faktörü (R_L)

Giriş konsantrasyonu (ppm)	TSAC1	TSAC2	BSAC1	BSAC2
10	0.455	0.369	0.401	0.417
15	0.358	0.281	0.308	0.323
20	0.295	0.226	0.251	0.263
25	0.251	0.190	0.211	0.222

Çizelge 4.18.'de benzenin TSAC1, TSAC2, BSAC1 ve BSAC2 adsorbentleri üzerine adsorpsiyonu için belirlenen R_L değerlerinin 0-1 arasında olması bu adsorbentler ile gerçekleştirilen adsorpsiyon prosesinin uygunluğunu ve söz konusu adsorbentlerin adsorpsiyon işleminde kullanılabilir yapıda olduğunu göstermektedir.

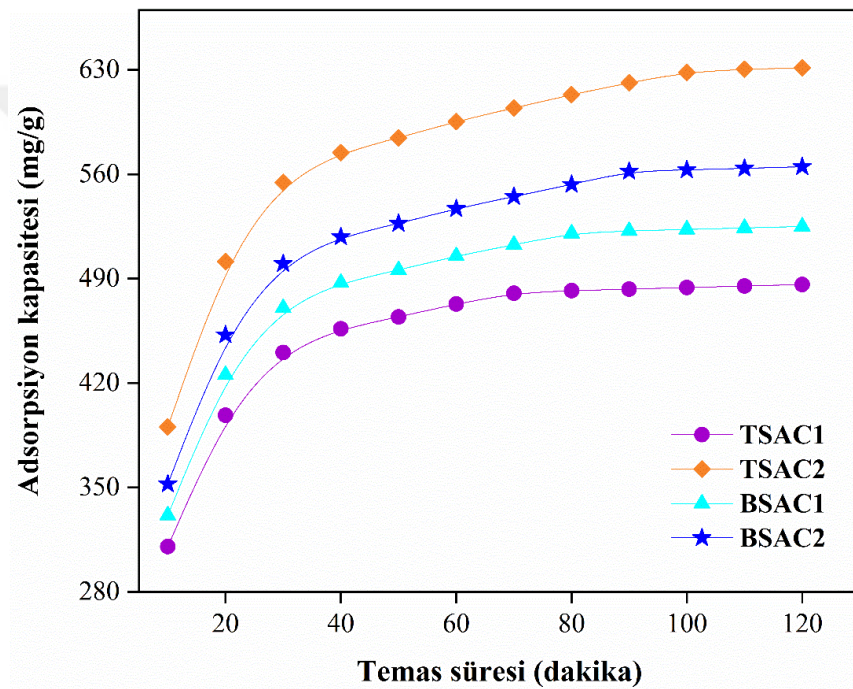
4.3.4. Gaz fazında ksilen adsorpsiyonu

Uçucu organik bileşiklerden gaz fazındaki ksilenin TSAC1, TSAC2, BSAC1 ve BSAC2 kodlu aktif karbon adsorbentleri ile adsorpsiyon prosesinde, temas süresi (10-120 dakika), ksilen giriş konsantrasyonu (10-25 ppm) ve adsorbent miktarı (25-100 mg) parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Ayrıca, bu parametrelerin optimum koşullarında elde edilen deneysel veriler kullanılarak adsorpsiyon kinetiği ve izotermiği incelenmiştir.

4.3.4.1. Temas süresinin ksilen adsorpsiyonuna etkisi

Ksilenin TSAC1, TSAC2, BSAC1 ve BSAC2 adsorbentleri üzerine adsorpsiyonunda, temas süresinin etkisini belirlemek için deneysel çalışmalar; 25 °C adsorpsiyon sıcaklığı, 20 ppm ksilen giriş konsantrasyonu, 50 mg adsorbent miktarı ve farklı temas süreleri (10-120 dakika) koşulları altında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.44. temas süresi parametresinin ksilen adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisini göstermektedir. Şekil 4.44'e göre temas süresinin artmasıyla adsorbentlerin adsorpsiyon kapasiteleri de artmıştır. TSAC1, TSAC2, BSAC1 ve BSAC2

adsorbentleri için sırasıyla 70, 100, 80 ve 90 dakikadan sonra dengeye ulaştığı görülmektedir. Bu sonuçlara göre temas süresinin ksilen adsorpsiyon kapasitesi üzerinde etkili olduğunu göstermektedir. Ksilen adsorpsiyon kapasitesinin artması için temas süresinin, optimum nokta değerlerinin gerekli olduğu görülmektedir. Ayrıca, temas süresinin optimum değere ulaşması ile adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir değişimin olmadığı ve maksimum değere ulaştığı görülmüştür. Adsorbentin spesifik yüzey alanı ve yüzeyinde bulunan aktif bölgelerin sabit olması bu durumun muhtemel nedenidir (de Luna ve ark., 2013).

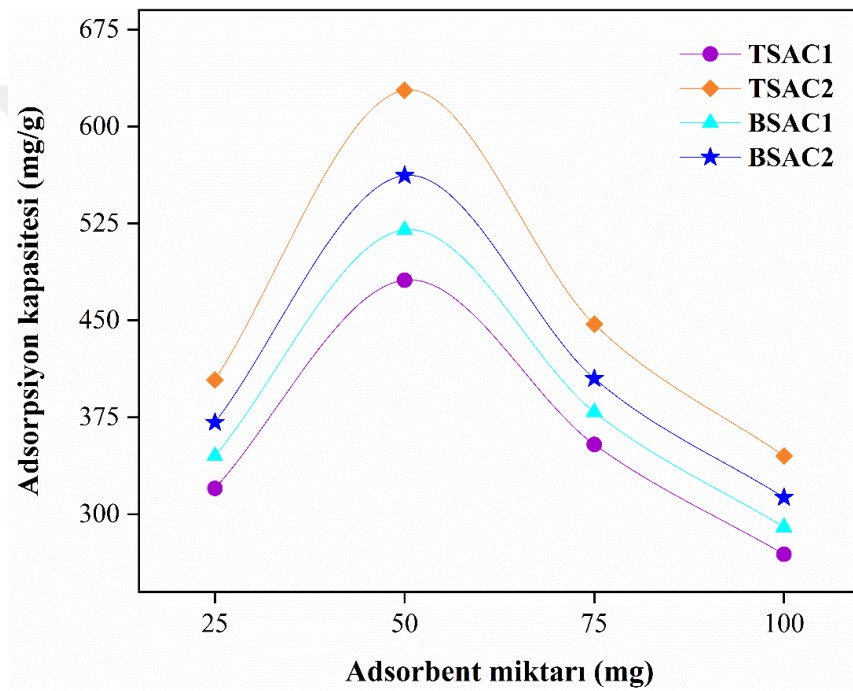


Şekil 4.44. TSAC1, TSAC2, BSAC1 ve BSAC2 adsorbentleri için temas süresinin ksilen adsorpsiyon kapasitesine etkisi

4.3.4.2. Adsorbent miktarının ksilen adsorpsiyonuna etkisi

Ksilenin TSAC1, TSAC2, BSAC1 ve BSAC2 adsorbentleri üzerine adsorpsiyonunda, adsorbent miktarının etkisini belirlemek için deneysel çalışmalar; 100 dakika temas süresi, 25 °C adsorpsiyon sıcaklığı, 20 ppm ksilen giriş konsantrasyonu ve farklı adsorbent miktarları (25-100 mg) koşulları altında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.45. adsorbent miktarının ksilen adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisini göstermektedir. Şekil 4.45.'e göre 25 mg olan adsorbent miktarı,

50 mg'a çıkması ile adsorpsiyon kapasitesinin de arttığı görülmektedir. Ancak 50 mg değerinin üzerine çıkıldığında bu değer önemli miktarda azalmıştır. Bu sonuca göre uygun adsorbent miktarının, ksilen adsorpsiyon kapasitesini etkilediğini göstermektedir. Bu nedenle optimum adsorbent miktarının belirlenmesi, adsorpsiyon işlemi için oldukça önemlidir. Artan adsorbent miktarı ile kullanılabilir aktif bölge sayısının artmakta ve bu bölgeler doymadan kalmaktadır. Bu nedenle adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır. Bu çalışmada adsorbent miktarı, maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşılan 50 mg olarak belirlenmiştir.

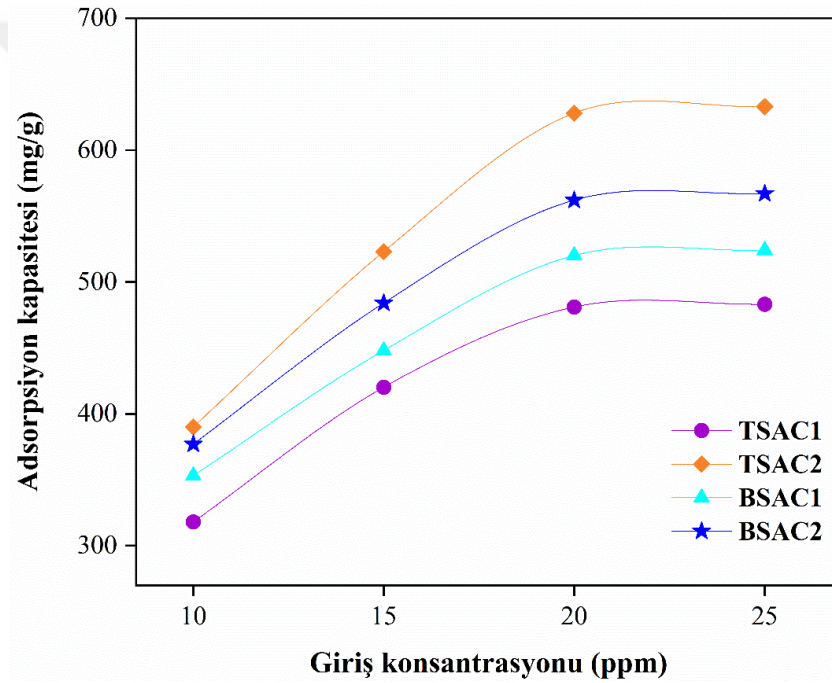


Şekil 4.45. TSAC1, TSAC2, BSAC1 ve BSAC2 adsorbentleri için adsorbent miktarının ksilen adsorpsiyon kapasitesine etkisi

4.3.4.3. Giriş konsantrasyonunun ksilen adsorpsiyonuna etkisi

Ksilenin TSAC1, TSAC2, BSAC1 ve BSAC2 adsorbentleri üzerine adsorpsiyonunda, giriş konsantrasyonunun etkisini belirlemek için deneysel çalışmalar; 100 dakika temas süresi, 25 °C adsorpsiyon sıcaklığı, 50 mg adsorbent miktarı ve farklı ksilen giriş konsantrasyonları (10-25 ppm) koşulları altında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.46.'da giriş konsantrasyonunun ksilen adsorpsiyon kapasitesine etkisini göstermektedir. Şekil 4.46.'ya göre, artan ksilen giriş

konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesi de artmıştır. Artan adsorpsiyon kapasitesi 20 ppm'den sonra dengeye ulaşmıştır. Bu sonuca göre, giriş konsantrasyonu parametresinin ksilen adsorpsiyon kapasitesi üzerinde etkili olduğunu göstermektedir. Optimum giriş konsantrasyonu değerinden daha yüksek değerler için kullanılan adsorbentlerin aktif yüzey alanlarının sabit olması ile yüzey doygunluğuna ulaşır ve böylece adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir değişim gözlenmez (Kutluay, 2021; Şahin ve ark., 2021; Ece ve ark., 2020; Kutluay ve ark., 2020). Bu çalışmada, adsorpsiyon kapasitesinin maksimum değerine karşılık gelen optimum ksilen giriş konsantrasyonu 20 ppm olarak belirlenmiştir.

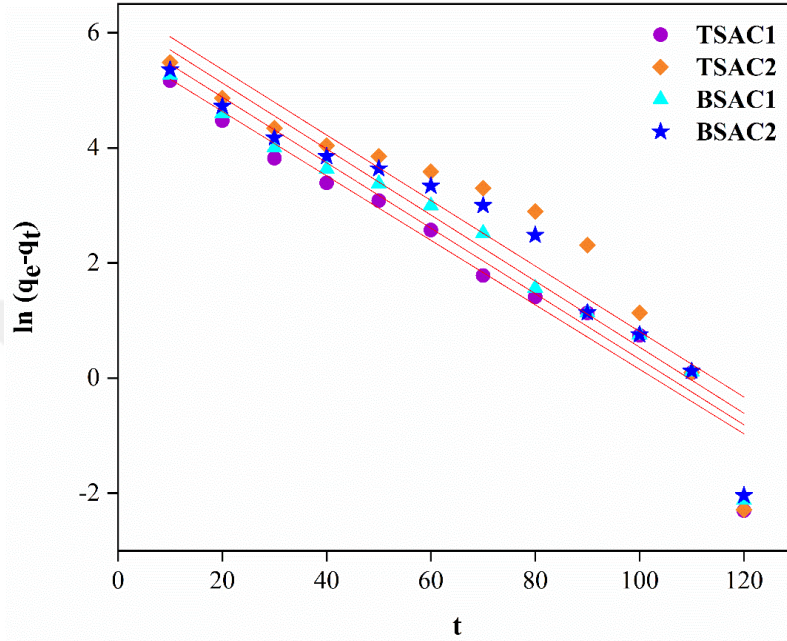


Şekil 4.46. TSAC1, TSAC2, BSAC1 ve BSAC2 adsorbentleri için giriş konsantrasyonunun ksilen adsorpsiyon kapasitesine etkisi

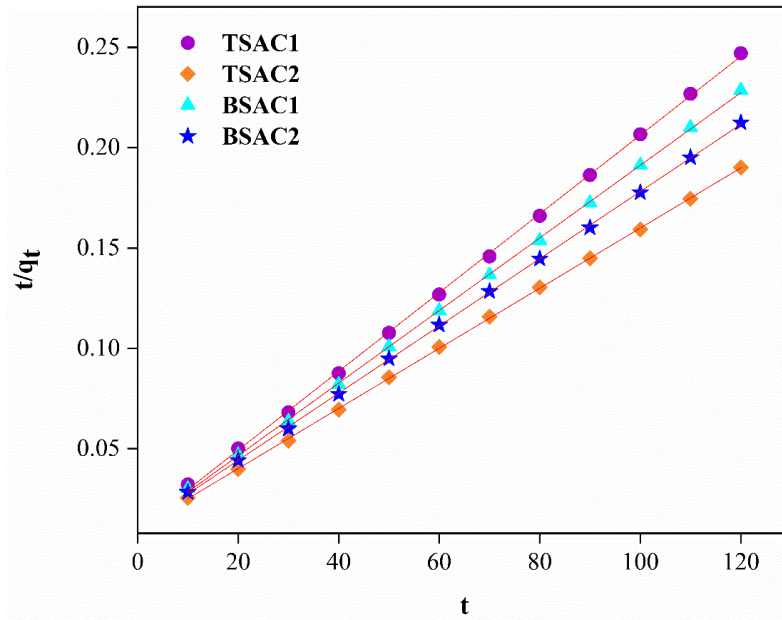
4.3.4.4. Ksilen adsorpsiyon kinetiği

Gaz fazında ksilenin TSAC1, TSAC2, BSAC1 ve BSAC2 adsorbentleri üzerine adsorpsiyon mekanizması, deneysel adsorpsiyon verilerine yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon kinetik modellerin olmak üzere üç farklı kinetik model kullanılmıştır. Deneysel adsorpsiyon verileri, 25 °C adsorpsiyon sıcaklığı, 50 mg adsorbent miktarı, 20 ppm ksilen giriş konsantrasyonu ve farklı temas

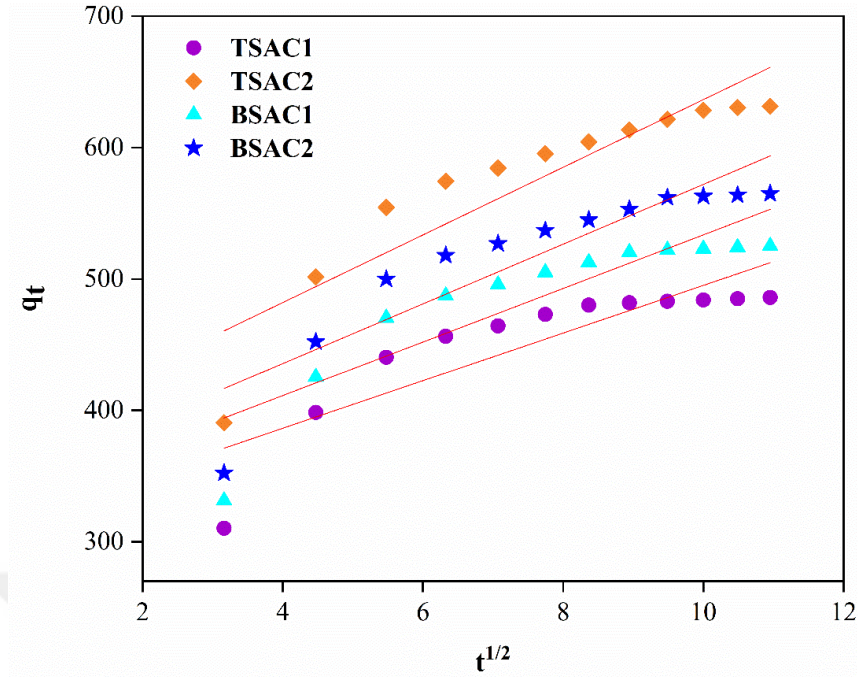
süreleri (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110 ve 120 dakika) koşullarında elde edilmiştir. Uygulanan modellere ait adsorpsiyon kinetiği grafikleri Şekil 4.47.'de verilmiştir. İncelenen kinetik modellerin hesaplanan kinetik model sabitleri ve regresyon katsayıları Çizelge 4.19.'da listelenmiştir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.47. Ksilenin TSAC1, TSAC2, BSAC1 ve BSAC2 adsorbentleri üzerine adsorpsiyonu için uygulanan yalancı birinci derece (a), yalancı ikinci derece (b) ve partikül içi difüzyon (c) kinetik modellerin grafikleri

Çizelge 4.19. Ksilen adsorpsiyonu için uygulanan kinetik model sonuçları

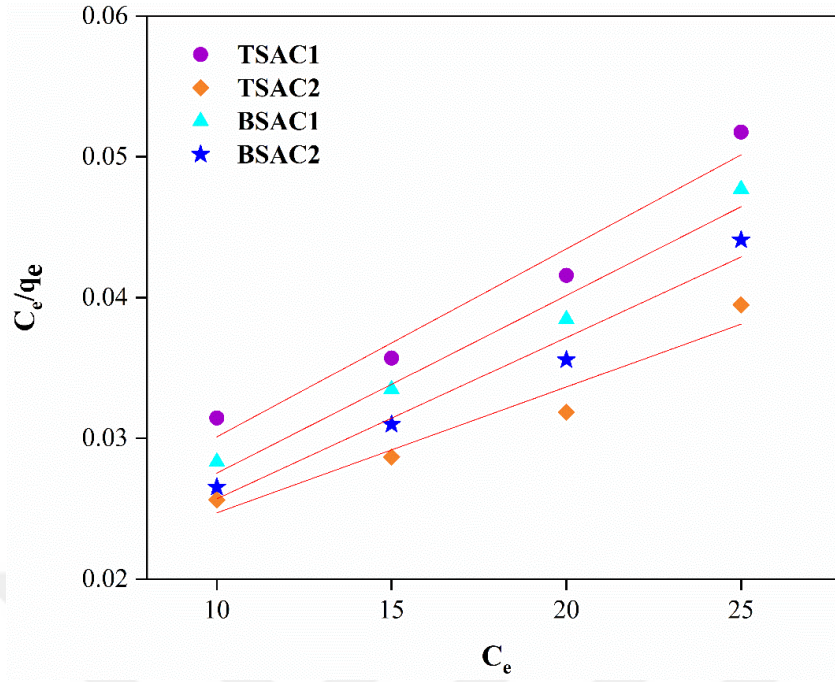
Yalancı birinci derece modeli			
Adsorbentler	k ₁ (1/dakika)	R ²	
TSAC1	0.056	0.943	
TSAC2	0.057	0.864	
BSAC1	0.057	0.944	
BSAC2	0.057	0.921	
Yalancı ikinci derece modeli			
Adsorbentler	k ₂ (L/mg/dakika)	R ²	
TSAC1	0.000357	0.999	
TSAC2	0.000221	0.999	
BSAC1	0.000309	0.999	
BSAC2	0.000237	0.999	
Partikül içi difüzyon modeli			
Adsorbentler	k _{id} (mg/g/dakika ^{1/2})	C (mg/g)	R ²
TSAC1	18.133	313.819	0.746
TSAC2	25.731	379.176	0.825
BSAC1	20.391	329.693	0.779
BSAC2	22.726	344.724	0.810

Çizelge 4.19.'da görüldüğü gibi, ksilenin TSAC1, TSAC2, BSAC1 ve BSAC2 adsorbentleri üzerine adsorpsiyonunda yalancı ikinci derece kinetik model için hesaplanan regresyon katsayıları (R^2), yalancı birinci derece kinetik modele kıyasla daha yüksektir. Partikül içi difüzyon kinetik model için hesaplanan R^2 değerleri diğer iki modele göre oldukça düşüktür. Bu sonuçlar esas alınarak, ksilenin TSAC1, TSAC2, BSAC1 ve BSAC2 adsorbentleri üzerine adsorpsiyonunda, deneysel verilerin yalancı ikinci derece kinetik model ile daha iyi temsil edildiği sonucuna varılmıştır. Bu model, adsorbent yüzeyi ve adsorbat molekülleri arasında elektron paylaşımı veya değişimini içeren kimyasal bir prosesi işaret etmektedir (Reck ve ark., 2018; Mokhtar ve ark., 2017).

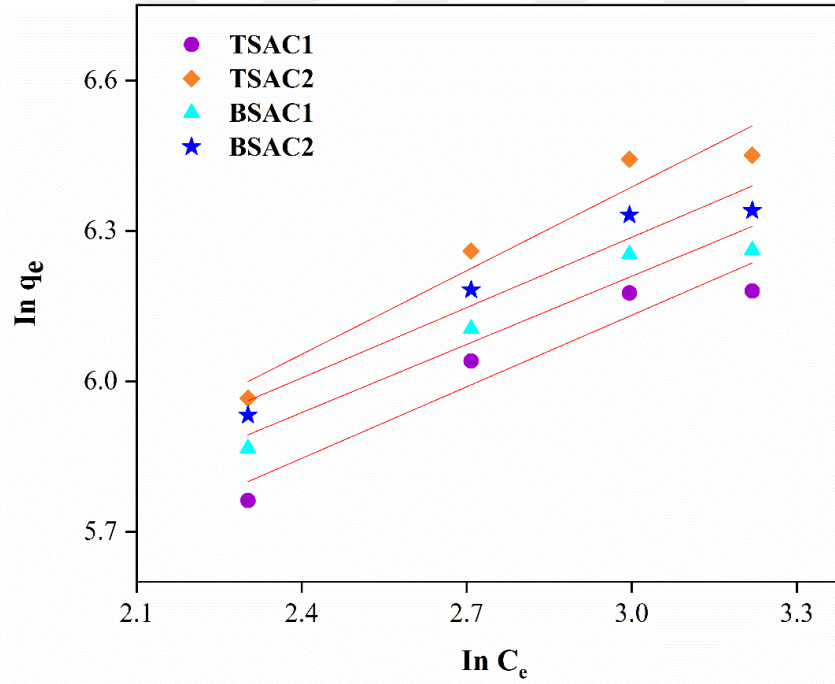
Ksilenin adsorpsiyonunda difüzyon olayı etkisini araştırmak için partikül içi difüzyon modeli kullanılmıştır. Deney verileri kullanarak, q_t ile $t^{1/2}$ arasında çizilen eğrinin doğrusal olması ve orijinden geçmesi halinde partikül içi difüzyon tek hız kontrol edici basamak olur. Şekil 4.47.'de, partikül içi difüzyon kinetik modeli temsil eden eğrileri doğrusal olmadığı ve orijinden geçmediği görülmektedir. Bu da, ksilenin TSAC1, TSAC2, BSAC1 ve BSAC2 adsorbentleri üzerine adsorpsiyon prosesinin, çok basamaklı mekanizmalar tarafından yönetildiğini göstermektedir (Li ve ark., 2018; Samandari ve ark., 2014).

4.3.4.5. Ksilen adsorpsiyon izotermeleri

Gaz fazında ksilenin TSAC1, TSAC2, BSAC1 ve BSAC2 adsorbentleri üzerine Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri uygulanmıştır. Deneysel adsorpsiyon verileri, 25 °C adsorpsiyon sıcaklığı, 50 mg adsorbent miktarı, 100 dakika temas süresi ve farklı giriş konsantrasyonları (5, 10, 15, 20 ve 25 ppm) koşullarında elde edilmiştir. Uygulanan modellere ait adsorpsiyon izoterm grafikleri Şekil 4.48.'de verilmiştir. Ksilenin TSAC1, TSAC2, BSAC1 ve BSAC2 adsorbentleri üzerine adsorpsiyonu için elde edilen denge değerleri Langmuir ve Freundlich izotermlerinin Şekil 4.48.'de sunulan grafiklerdeki veriler ile oluşturulan denklemler kullanılarak, adsorpsiyon izoterm sabitleri ve regresyon katsayıları hesaplanmıştır. İncelenen izoterm modellerin hesaplanan model sabitleri ve regresyon katsayıları Çizelge 4.20.'de listelenmiştir.



(a)



(b)

Şekil 4.48. Ksilenin TSAC1, TSAC2, BSAC1 ve BSAC2 adsorbentleri üzerine adsorpsiyonu için uygulanan Langmuir (a) ve Freundlich (b) izoterm model grafikleri

Çizelge 4.20. Ksilen adsorpsiyonu için uygulanan izoterm model sonuçları

Langmuir modeli			
Adsorbentler	$q_{\max}$ (mg/g)	K_L	R^2
TSAC1	746.269	0.0802	0.961
TSAC2	909.091	0.0701	0.952
BSAC1	781.250	0.0859	0.975
BSAC2	869.565	0.0810	0.971
Freundlich modeli			
Adsorbentler	K_F (mg/g)(mg/L) ^{1/n}	n	R^2
TSAC1	109.894	2.101	0.922
TSAC2	112.113	1.798	0.941
BSAC1	127.676	2.203	0.942
BSAC2	131.564	2.141	0.941

Çizelge 4.20.'deki R^2 değerleri dikkate alındığında, ksilenin TSAC1, TSAC2, BSAC1 ve BSAC2 adsorbentleri üzerine adsorpsiyonunda, denge verilerinin yüksek R^2 değerlerine (0.952-0.975) sahip Langmuir izoterm model ile daha iyi tanımlandığı açıktır. Bu model, adsorbent yüzeylerinin homojen ve eşit aktif bölgeleri olduğunu göstermektedir. Ayrıca, yüzey enerjilerinin homojen dağılımına ve tek tabakalı adsorpsiyon işleminin gerçekleştiğine işaret etmektedir (Yağmur ve Kaya, 2021).

Freundlich modelindeki n sabiti adsorpsiyon yoğunluğunu ifade etmektedir. $n > 1$ (fiziksel süreç); $n < 1$ (kimyasal süreç); $n = 1$ (doğrusal) olarak sınıflandırılmaktadır (Desta, 2013). Adsorpsiyon $n > 1$ yaygın bir durumdur ve 1-10 arasında bir n değeri istenen adsorpsiyona işaret eder (Misran ve ark., 2022). Aynı şekilde $1/n = 0.1-0.5$ (mükemmel adsorpsiyon prosesi); $1/n = 0.5-1.0$ (kolay adsorpsiyon prosesi); $1/n \geq 1$ (zor adsorpsiyon prosesi) olarak sınıflandırılmaktadır (Tharaneedhar ve ark., 2017).

Ksilenin TSAC1, TSAC2, BSAC1 ve BSAC2 adsorbentleri üzerine adsorpsiyonu için n değerleri sırasıyla 2.101, 1.798, 2.203 ve 2.141 olarak bulunmuştur. Hesaplanan n değerleri adsorpsiyon prosesinin fiziksel olduğunu, $1/n$ değerleri (0.1-0.5) ise mükemmel adsorpsiyon prosesini göstermektedir.

Langmuir izoterminin temel karakteristiği ayırma faktörü (R_L) değerlerinin 0-1 arasında olması uygun bir adsorpsiyon prosesinin olduğunu göstermektedir (Noreen ve ark., 2020).

Çizelge 4.21. Ksilen adsorpsiyonu için Langmuir ayırma faktörü (R_L)

Giriş konsantrasyonu (ppm)	TSAC1	TSAC2	BSAC1	BSAC2
10	0.555	0.587	0.537	0.552
15	0.454	0.487	0.436	0.451
20	0.384	0.416	0.367	0.381
25	0.332	0.363	0.3177	0.330

Çizelge 4.21.'de, ksilenin TSAC1, TSAC2, BSAC1 ve BSAC2 adsorbentleri üzerine adsorpsiyonu için belirlenen R_L değerlerinin 0-1 arasında olması bu adsorbentler ile gerçekleştirilen adsorpsiyon prosesinin uygunluğunu ve söz konusu adsorbentlerin adsorpsiyon işleminde kullanılabilir yapıda olduğunu göstermektedir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu tez kapsamında atık biyokütle kaynakları tütün ve bamya saplarından mikrodalga destekli impregnasyon yöntemi ile aktif karbon sentezi yapılmıştır. Aktif karbonların sentezlenmesinde mikrodalgada gaz ortamı, mikrodalga gücü, mikrodalga süresi, aktivasyon sıcaklığı, aktivasyon süresi ve impregnasyon oranı parametrelerin etkileri incelenmiştir. Sentezlenen aktif karbonların karakterizasyon işlemleri BET, FT-IR ve SEM analizleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Kimyasal aktivasyon işleminde $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 kimyasalları ile aktif karbonlar sentezlenmiştir. Ayrıca aktif karbon sentezlenmesinde kullanılan metodun özgünlüğünü kıyaslamak için aynı kimyasallar ile mikrodalga olmadan geleneksel aktivasyon işlemi de gerçekleştirilmiştir. Atık biyokütle kaynağı tütün saplarından $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 aktifleştiricileri ile sentezlenen aktif karbonlar sırasıyla TSAC1 ve TSAC2, bamya saplarından $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 aktifleştiricileri ile sentezlenen aktif karbonlar sırasıyla BSAC1 ve BASAC2 olarak kodlanmıştır.

Tütün sapından $ZnCl_2$ kimyasal aktifleştiricisi ile belirlenen parametrelerin optimizasyonu sonucunda, etkin mikrodalga ortam gazı CO_2 , gücü 500W ve süresi 15 dakika, aktivasyon süresi 45 dakika, sıcaklığı $500\ ^\circ C$ ve impregnasyon oranı %100 olmuştur. TSAC1 olarak kodlanan aktif karbonun iyot sayısı 1048 mg/g, yüzey alanı ise $731.799\ m^2/g$ olarak bulunmuştur.

Tütün sapından H_3PO_4 kimyasal aktifleştiricisi ile belirlenen parametrelerin optimizasyonu sonucunda, etkin mikrodalga ortam gazı CO_2 , gücü 500W ve süresi 20 dakika, aktivasyon süresi 45 dakika, sıcaklığı $500\ ^\circ C$ ve impregnasyon oranı %100 olmuştur. TSAC2 olarak kodlanan aktif karbonun iyot sayısı 1149 mg/g, yüzey alanı ise $760.855\ m^2/g$ olarak bulunmuştur.

Bamya sapından $ZnCl_2$ kimyasal aktifleştiricisi ile belirlenen parametrelerin optimizasyonu sonucunda, etkin mikrodalga ortam gazı CO_2 , gücü 500W ve süresi 15 dakika, aktivasyon süresi 45 dakika, sıcaklığı $500\text{ }^{\circ}C$ ve impregnasyon oranı %100 olmuştur. BSAC1 olarak kodlanan aktif karbonun iyot sayısı 1054 mg/g, yüzey alanı ise $737.676\text{ m}^2/g$ olarak bulunmuştur.

Bamya sapından H_3PO_4 kimyasal aktifleştiricisi ile belirlenen parametrelerin optimizasyonu sonucunda, etkin mikrodalga ortam gazı CO_2 , gücü 500W ve süresi 20 dakika, aktivasyon süresi 45 dakika, sıcaklığı $500\text{ }^{\circ}C$ ve impregnasyon oranı %100 olmuştur. BSAC2 olarak kodlanan aktif karbonun iyot sayısı 1140 mg/g, yüzey alanı ise $759.453\text{ m}^2/g$ olarak bulunmuştur.

Çalışmanın özgünlüğü olan mikrodalga impregnasyon işleminin etkinliğini kıyaslamak için tütün ve bamya saplarından $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 kimyasalları ile geleneksel aktivasyon yöntemi kullanılarak aktif karbonlar sentezlenmiştir. Tütün saplarından geleneksel yöntem ile %100 oranında kimyasal aktifleştiriciler ile 24 saat boyunca impregnasyon işlemi uygulanan hammaddeler $500\text{ }^{\circ}C$ fırında 45 dakika süreyle aktivasyona tabi tutulmuştur. $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 kimyasalları ile sentezlenen aktif karbonlar sırasıyla TSAC3 ve TSAC4 olarak kodlanmıştır. Aktif karbonların iyot sayıları sırasıyla 438 mg/g ve 619 mg/g, yüzey alanları ise $323.648\text{ m}^2/g$ ve $547.196\text{ m}^2/g$ olarak bulunmuştur.

Bamya saplarından geleneksel yöntem ile %100 oranında kimyasal aktifleştiriciler ile 24 saat boyunca impregnasyon işlemi uygulanan hammaddeler $500\text{ }^{\circ}C$ fırında 45 dakika süreyle aktivasyona tabi tutulmuştur. $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 kimyasalları ile sentezlenen aktif karbonlar sırasıyla BSAC3 ve BSAC4 olarak kodlanmıştır. Aktif karbonların iyot sayıları sırasıyla 201 mg/g ve 116 mg/g, yüzey alanları ise $17.766\text{ m}^2/g$ ve $8.174\text{ m}^2/g$ olarak bulunmuştur.

Atık biyokütlelerden sentezlenen aktif karbonlar ile çevresel kirletici kaynaklarının adsorpsiyon teknolojisi ile giderim çalışmaları yapılmıştır. İlk olarak su kirletici kaynağı metilen mavisi ve malahit yeşili boyar maddelerin giderimi

yapılmıştır. Sulu ortamdan metilen mavisi adsorpsiyonu için TSAC2 ve BSAC1 kodlu aktif karbonlar kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde ilk olarak başlangıç pH (2-10) değeri belirlenmesi için çalışmalar yapılmıştır. TSAC2 ve BSAC1 aktif karbonları için maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_e) sırasıyla 72.36 ve 66.03 mg/g ile pH 6'da bulunmuştur.

Çözelti başlangıç pH değerinin belirlenmesinin ardından metilen mavisi adsorpsiyonu için farklı başlangıç konsantrasyonlarının (50-250 ppm) etkisi incelenmiştir. Deneysel çalışmalar 30 °C sabit sıcaklık, 100 mL çözelti hacmi ve 0.1 g aktif karbon ile 150 rpm değeri ile çalkalamalı su banyosunda yürütülmüştür. TSAC2 ve BSAC1 kodlu aktif karbonlar ile gerçekleştirilen adsorpsiyon işleminde çözelti başlangıç konsantrasyonu 50 ppm olduğunda maksimum adsorpsiyon kapasiteleri (q_e) sırasıyla 23.61 mg/g ve 24.36 mg/g iken 250 ppm'de 72.5 mg/g ve 60.57 mg/g olmuştur.

Sulu ortamdan metilen mavisi adsorpsiyon işleminin kinetik çalışmaları için yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon modelleri uygulanmıştır. TSAC2 ve BSAC1 aktif karbonlarının metilen mavisi adsorpsiyonu için hesaplanan regresyon katsayıları (R^2) her iki aktif karbon için yalancı ikinci derece kinetik modelde bulunmuştur. Bu nedenle her iki adsorbent ile gerçekleştirilen metilen mavisi adsorpsiyon deney verilerinin yalancı ikinci derece kinetik modelle temsil edilmesinin uygun olduğu belirlenmiştir.

Adsorpsiyon işleminin denge çalışmaları Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılarak değerlendirilmiştir. TSAC2 ve BSAC1 aktif karbonlarının metilen mavisi adsorpsiyonu denge verileri için hesaplanan regresyon katsayılarına (R^2) göre her iki adsorbent ile gerçekleştirilen adsorpsiyon işleminin Langmuir izotermine daha çok uyduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte R^2 değerleri tek başına uygun model belirlemede yeterli değildir. Bu nedenle denge verileri ile hesaplanan boya giderim kapasiteleri (q_{max}) arasından bir karşılaştırma yapılmalıdır. TSAC2 ve BSAC1 aktif karbonları için en yüksek maksimum adsorpsiyon kapasite (q_{max})

değerleri sırasıyla 144.9275 mg/g ve 117.6471 mg/g olarak Langmuir modelinde bulunmuştur.

Ayrıca sulu ortamdan metilen mavisi adsorpsiyon işlemlerinin etkin parametrelerinin optimizasyonu merkezi kompozit deney tasarımına dayalı yanıt yüzey metodu ile gerçekleştirilmiştir. Merkezi kompozit tasarım modelinde cevap parametresi olarak, sulu ortamdan giderilen metilen mavisi miktarı (q_e) seçilmiştir.

Metilen mavisi adsorpsiyonuna; zaman, adsorbent miktarı ve çözelti başlangıç konsantrasyonu parametrelerin etkisi incelenmiştir. Uygulanan yöntemle göre 18 farklı deneyden oluşan bir set ortaya çıkmıştır. Elde edilen sonuçlar yanıt yüzey metodu içerisindeki kompozit tasarım modeli ile modellemenin uygunluğu regresyon katsayıları (R^2) ile değerlendirilmiştir. Her iki adsorbent için en yüksek R^2 değeri kuadratik modelde bulunmuştur.

Ayrıca adsorbentler için seçilen parametrelerin tek başına veya birlikte kullanılarak metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkilerini belirlemek için kuadratik modelde bulunan ANOVA çizelgeleri oluşturulmuştur. ANOVA tablolarının sonucuna göre TSAC2 ve BSAC1 kodlu aktif karbonlar ile gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemlerinde en etkili parametre çözelti başlangıç konsantrasyonu olmuştur.

TSAC2 ve BSAC1 adsorbentleri ile gerçekleştirilen adsorpsiyon işleminde yanıt yüzey metodu kullanılarak optimizasyonu yapılan deneysel parametrelerden; en uygun çözelti başlangıç konsantrasyonu iki adsorbent için sırasıyla 127.655 ppm ve 76.8682 ppm olarak bulunmuştur, her iki adsorbent için adsorpsiyon süresi sırasıyla 194.731 dakika ve 129.079 dakika olarak bulunmuştur, adsorpsiyon işleminde en uygun adsorbent miktarı ise sırasıyla 52.2569 mg ve 75.135 mg olmuştur, sulu ortamdan metilen mavisinin maksimum adsorpsiyon kapasitesi her iki adsorbent için sırasıyla 104.256 mg/g ve 64.48 mg/g olarak bulunmuştur.

Sulu ortamdan malahit yeşili adsorpsiyonu için TSAC1 ve BSAC2 kodlu aktif karbonlar kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde sadece farklı çözelti başlangıç konsantrasyonları (50-250 ppm) için deneysel çalışmalar yapılmıştır. Çalışmalar 30 °C sabit sıcaklık, 100 mL çözelti hacmi ve 0.1 g aktif karbon ile 150 rpm değeri ile çalkalamalı su banyosunda yürütülmüştür. TSAC1 ve BSAC2 kodlu aktif karbonlar ile gerçekleştirilen adsorpsiyon işleminde çözelti başlangıç konsantrasyonu 50 ppm olduğunda maksimum adsorpsiyon kapasiteleri (q_e) sırasıyla 22.95 mg/g ve 19.46 mg/g iken 250 ppm’de 34.92 mg/g ve 32.83 mg/g olmuştur.

Sulu ortamdan malahit yeşili adsorpsiyon işleminin kinetik çalışmaları için yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon modelleri uygulanmıştır. TSAC1 ve BSAC2 aktif karbonlarının malahit yeşili adsorpsiyonu için hesaplanan regresyon katsayıları (R^2) her iki aktif karbon için yalancı ikinci derece kinetik modelde bulunmuştur. Bu nedenle her iki adsorbent ile gerçekleştirilen malahit yeşili adsorpsiyon deney verilerinin yalancı ikinci derece kinetik modelle temsil edilmesinin uygun olduğu belirlenmiştir.

Adsorpsiyon işleminin denge çalışmaları Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılarak değerlendirilmiştir. TSAC1 ve BSAC2 aktif karbonlarının malahit yeşili adsorpsiyonu denge verileri için hesaplanan regresyon katsayılarına (R^2) göre her iki adsorbent ile gerçekleştirilen adsorpsiyon işleminin Langmuir izotermine daha çok uyduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte R^2 değerleri tek başına uygun model belirlemede yeterli değildir. Bu nedenle denge verileri ile hesaplanan boya giderim kapasiteleri (q_{max}) arasından bir karşılaştırma yapılmalıdır. TSAC1 ve BSAC2 aktif karbonları için en yüksek maksimum adsorpsiyon kapasite (q_{max}) değerleri sırasıyla 136.9863 mg/g ve 119.0476 mg/g olarak Langmuir modelinde bulunmuştur.

Ayrıca sulu ortamdan malahit yeşili adsorpsiyon işlemlerinin etkili parametrelerinin optimizasyonu merkezi kompozit deney tasarımına dayalı yanıt yüzey metodu ile gerçekleştirilmiştir. Merkezi kompozit tasarım modelinde cevap parametresi olarak, sulu ortamdan giderilen malahit yeşili miktarı (q_e) seçilmiştir. Malahit yeşili adsorpsiyonuna; zaman, adsorbent miktarı ve çözelti başlangıç

konsantrasyonu parametrelerin etkisi incelenmiştir. Uygulanan yöntemle göre 18 farklı deneyden oluşan bir set ortaya çıkmıştır. Elde edilen sonuçlar yanıt yüzey metodu içerisindeki kompozit tasarım modeli ile modellemenin uygunluğu regresyon katsayıları (R^2) ile değerlendirilmiştir. Her iki adsorbent için en yüksek R^2 değeri kuadratik modelde bulunmuştur.

Ayrıca adsorbentler için seçilen parametrelerin tek başına veya birlikte kullanılarak malahit yeşili adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkilerini belirlemek için kuadratik modelde bulunan ANOVA çizelgeleri oluşturulmuştur. ANOVA tablolarının sonucuna göre TSAC1 kodlu aktif karbon ile gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemlerinde en etkili parametre adsorbent miktarı, BSAC2 kodlu aktif karbon ile gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemlerinde ise en etkili parametre çözelti başlangıç konsantrasyonu olmuştur.

TSAC1 ve BSAC2 adsorbentleri ile gerçekleştirilen adsorpsiyon işleminde yanıt yüzey metodu kullanılarak optimizasyonu yapılan deneysel parametrelerden; en uygun çözelti başlangıç konsantrasyonu iki adsorbent için sırasıyla 90.454 ppm ve 125.492 ppm olarak bulunmuştur, her iki adsorbent için adsorpsiyon süresi sırasıyla 169.334 dakika ve 126.651 dakika olarak bulunmuştur, adsorpsiyon işleminde en uygun adsorbent miktarı ise sırasıyla 54.2757 mg ve 58.7592 mg olmuştur, sulu ortamdan metilen mavisinin maksimum adsorpsiyon kapasitesi her iki adsorbent için sırasıyla 83.598 mg/g ve 96.6471 mg/g olarak bulunmuştur.

Atık biyokütlelerden sentezlenen aktif karbonlar ile çevresel kirleticiler kaynaklarının adsorpsiyon teknolojisi ile giderim çalışmalarından ikincisi olarak gaz fazında uçucu organik bileşiklerden benzen ve ksilenin giderim çalışmaları yapılmıştır.

TSAC1, TSAC2, TSAC3 ve TSAC4 kodlu aktif karbonlar kullanılarak benzen adsorpsiyon işlemleri için temas süresi (10-120 dakika), adsorbent miktarı (25-100 mg) ve benzen giriş konsantrasyonu (10-25 ppm) parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Dört adsorbent ile gerçekleştirilen benzen adsorpsiyonunda en etkin temas süresi

sırasıyla 60, 90, 70 ve 80 dakikada, adsorbent miktarı 50 mg, benzen giriş konsantrasyonu 15 ppm olarak bulunmuştur.

Uçucu organik bileşiklerden benzen adsorpsiyon işleminin kinetik çalışmaları için yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon modelleri uygulanmıştır. TSAC1, TSAC2, BSAC1 ve BSAC2 aktif karbonlarının benzen adsorpsiyonu için hesaplanan regresyon katsayıları (R^2) dört aktif karbon için yalancı ikinci derece kinetik modelde bulunmuştur. Bu nedenle dört adsorbent ile gerçekleştirilen benzen adsorpsiyon deney verilerinin yalancı ikinci derece kinetik modelle temsil edilmesinin uygun olduğu belirlenmiştir.

Adsorpsiyon işleminin denge çalışmaları Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılarak değerlendirilmiştir. TSAC1, TSAC2, BSAC1 ve BSAC2 aktif karbonlarının benzen adsorpsiyonu denge verileri için hesaplanan regresyon katsayılarına (R^2) göre dört adsorbent ile gerçekleştirilen adsorpsiyon işleminin Langmuir izotermine daha çok uyduğu belirlenmiştir.

Bununla birlikte R^2 değerleri tek başına uygun model belirlemede yeterli değildir. Bu nedenle denge verileri ile hesaplanan benzen giderim kapasiteleri ($q_{\max}$) arasından bir karşılaştırma yapılmalıdır. TSAC1, TSAC2, BSAC1 ve BSAC2 aktif karbonları için en yüksek maksimum adsorpsiyon kapasite ($q_{\max}$) değerleri sırasıyla 546.448 mg/g, 568.182 mg/g, 543.478 mg/g ve 581.395 mg/g olarak bulunmuştur.

TSAC1, TSAC2, TSAC3 ve TSAC4 kodlu aktif karbonlar kullanılarak ksilen adsorpsiyon işlemleri için temas süresi (10-120 dakika), adsorbent miktarı (25-100 mg) ve benzen giriş konsantrasyonu (10-25 ppm) parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Dört adsorbent ile gerçekleştirilen ksilen adsorpsiyonunda en etkin temas süresi sırasıyla 70, 100, 80 ve 90 dakikada, adsorbent miktarı 50 mg, benzen giriş konsantrasyonu 20 ppm olarak bulunmuştur.

Uçucu organik bileşiklerden ksilen adsorpsiyon işleminin kinetik çalışmaları için yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon modelleri

uygulanmıştır. TSAC1, TSAC2, BSAC1 ve BSAC2 aktif karbonlarının ksilen adsorpsiyonu için hesaplanan regresyon katsayıları (R^2) dört aktif karbon için yalancı ikinci derece kinetik modelde bulunmuştur. Bu nedenle dört adsorbent ile gerçekleştirilen ksilen adsorpsiyon deney verilerinin yalancı ikinci derece kinetik modelle temsil edilmesinin uygun olduğu belirlenmiştir.

Adsorpsiyon işleminin denge çalışmaları Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılarak değerlendirilmiştir. TSAC1, TSAC2, BSAC1 ve BSAC2 aktif karbonlarının ksilen adsorpsiyonu denge verileri için hesaplanan regresyon katsayılarına (R^2) göre dört adsorbent ile gerçekleştirilen adsorpsiyon işleminin Langmuir izotermine daha çok uyduğu belirlenmiştir. Bu nedenle denge verileri ile hesaplanan ksilen giderim kapasiteleri (q_{max}) arasından bir karşılaştırma yapılmalıdır. TSAC1, TSAC2, BSAC1 ve BSAC2 aktif karbonları için en yüksek maksimum adsorpsiyon kapasite (q_{max}) değerleri sırasıyla 746.269 mg/g, 909.091 mg/g, 781.250 mg/g ve 869.565 mg/g olarak bulunmuştur.

Bu tez kapsamında gerçekleştirilen boyar madde ve uçucu organik bileşik adsorpsiyon sonuçlarının oldukça etkin verime sahip olduğu açıkça görülmüştür. Ayrıca Çizelge 5.1.'de çeşitli aktif karbonlar ile gerçekleştirilen MM, MY, benzen ve ksilen adsorpsiyon sonuçları bunu doğrulamaktadır.

Çizelge 5.1. Literatürde yapılan bazı boyar madde ve uçucu organik bileşik adsorpsiyon çalışma sonuçları

Ham madde	Kirletici	Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_{max})	Kaynak
Portakal ve limon kabukları	MM	38 mg/g	(Ramutshatsha ve ark., 2022)
Portakal kabuğu	MM	142.86 mg/g	(Gupta ve ark., 2022)
Muz Sapı	MM	101.01 mg/g	(Misran ve ark., 2022)
<i>Coriandrum sativum</i> L.	MM	94.9 mg/g	(de Souza ve ark., 2022)
Kerevit kabuğu	Benzen	684.6 mg/g	(Shi ve ark., 2022)
Atık hurma çamuru	MY	58 mg/g	(Hijab ve ark., 2021)

Çizelge 5.1. (devam)

<i>Hevea brasiliensis</i> tohum kabukları	MY	58.48 mg/g	(Igwegbe ve ark., 2021)
Hindistan cevizi	MY	39.683 mg/g	(Sangeetha piriya ve ark., 2021)
<i>Trichoderma</i> mantar atıkları	MY	81.82 mg/g	(Argumedo ve Uribe, 2021)
Fıstık kabuğu	Benzen	640 mg/g	(Mirzaie ve Hashemipour, 2021)
İğde çekirdeği	Benzen	437.36 mg/g	(Baytar ve ark., 2020)
Pirinç kabuğu	MM	25.46 mg/g	(Quansah ve ark., 2020)
Ceviz kabuğu	MM	33.63 mg/g	(Uddin ve Nasar, 2020)
İğde çekirdeği	MY	115 mg/g	(Baytar ve ark., 2020)
Lignin	Benzen	555.55 mg/g	(Saha ve Levchenko, 2018)
Lignin	Ksilen	588.23 mg/g	(Saha ve Levchenko, 2018)
Tütün Sapı	MM	136.9863 mg/g	Bu çalışma
Bamya Sapı	MM	119.0476 mg/g	Bu çalışma
Tütün Sapı	MY	83.598 mg/g	Bu çalışma
Bamya Sapı	MY	96.6471 mg/g	Bu çalışma
Tütün Sapı	Benzen	568.182 mg/g	Bu çalışma
Bamya sapı	Benzen	581.395 mg/g	Bu çalışma
Tütün Sapı	Ksilen	909.091 mg/g	Bu çalışma
Bamya sapı	Ksilen	869.565 mg/g	Bu çalışma

Sonuç olarak, çalışma kapsamında atık biyokütle kaynakları tütün ve bamya saplarından mikrodalga destekli impregnasyon yöntemi ile sentezlenen aktif karbonlar, geleneksel yöntemle kıyasla daha yüksek yüzey alanına sahip olmuştur. Bu çalışma ile ekonomik değeri yüksek olan tarım ürünlerinin atık kısımları değerlendirilerek hem atık biyokütle geri dönüşümü sağlanmış hem de yüksek yüzey alanlı ekonomik değeri ve katma değeri olan bir ürün eldesi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca elde edilen adsorbentlerin, adsorpsiyon teknolojisi kullanılarak sulu ortamdan boyar madde (metilen mavisi ve malahit yeşili) ile uçucu organik bileşiklerin (benzen ve ksilenin) giderim sonuçlarına göre çevresel kirlilik kaynaklarının giderilmesinde, ucuz ve çevre dostu bir malzeme olarak kullanılabilirliği kanıtlanmıştır.

5.2. Öneriler

Bu çalışmanın önerisi olarak, doğada atık halde bol miktarda bulunan atık biyokütlelerden bu çalışma kapsamında uygulanan mikrodalga destekli impregnasyon yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen ve ticari üretilenlerine kıyasla ucuz olan aktif karbonlar sentezlenmelidir. Ayrıca çalışma kapsamında sentezlenen aktif karbonların farklı kirletici kaynaklarında değerlendirilmesiyle, etkin giderimi kanıtlanan bu ürünlerin diğer kirletici giderim performansları da değerlendirilebilecektir.



KAYNAKLAR

- ABDULLAH, A. H., RAMLİ M., SATHOSHİNİ S., AZHARİN S. A. A., and AMRİ M., 2018. Hydrogen Sulfide Adsorption by Zinc Oxide-Impregnated Zeolite (Synthesized from Malaysian Kaolin) for Biogas Desulfurization. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 65:334–42.
- ABİDİN, K. S., KANNAN, R. P., BAHAVAN, P., and RAJASHABALA, S., 2017. Role of Structural Modifications of Montmorillonite, Electrical Properties Effect, Physical Behavior of Nanocomposite Proton Conducting Membranes for Direct Methanol Fuel Cell Applications. *Materials Science-Poland*, 35(4):707–16.
- ABO E. N., AHMED, O., MOHAMED, E. S., SEHAM, A. S., and FATHY, Y. E. K., 2019. Fast Removal of Diclofenac Sodium from Aqueous Solution Using Sugar Cane Bagasse-Derived Activated Carbon. *Journal of Molecular Liquids*, 285:9–19.
- ABUELNOOR, N., ALHAJAJ, A., KHALEEL, M., VEGA, L. F., and ABU-ZAHRA, M. R. R., 2021. Activated Carbons from Biomass-Based Sources for CO₂ Capture Applications. *Chemosphere*, 282:131111.
- AKAL, D., 2013. İç Ortam Hava Kirliliği ve Çalışanlara Olumsuz Etkileri. *Çalışma Dünyası Dergisi*, 1(1):112–19.
- ALAGBE, E. E., BASSEY, E. S., ALAGBE, O. A., EFEOVBOKHAN, V. E., OYEKUNLE, D. T., and OYEDEKO, K. F., 2019. Comparative Evaluation of the Effect of Chemical Composition of Waste Okra Stalk and Rice Husk on Pulp Yield. *International Journal of Mechanical Engineering and Technology*, 10:473–79.
- ALAGHA, O., MOHAMMAD, S. M., MUKARRAM, Z., ANİL, İ., MU'AZU, N. D., and QURESHİ, A., 2020. Magnetic Mg-Fe/LDH Intercalated Activated Carbon Composites for Nitrate and Phosphate Removal from Wastewater: Insight into Behavior and Mechanisms. *Nanomaterials*, 10(7):1361.
- ALİOĞLU, E., 2013. Katyonik Boyarmaddelerin Aktif Kömür Üzerinde Adsorpsiyonu. Marmara Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul. 94s.
- ALKHATİB, A. J., and ZAILAEY, K. A., 2015. Medical and Environmental Applications of Activated Charcoal: Review Article. *European Scientific Journal* January, 11(3):50–60.
- ALQURNEH, A., AİDA, M., and NURFADHLİNA, M. S., 2020. A Partitioning-Based Approach for Clustering COVID-19 Drugs and Co-Medication for Safe Use. *International Journal of Integrated Engineering*, 12(5):224-232.
- ALY-ELDEEN, M. A., EL-SAYED, A. A. M., SALEM, D. M. S. A., and EL ZOKM, G. M., 2018. The Uptake of Eriochrome Black T Dye from Aqueous Solutions Utilizing Waste Activated Sludge: Adsorption Process Optimization Using Factorial Design. *The Egyptian Journal of Aquatic Research*, 44(3):179–86.
- ANAND, S. S., PHİLİP, B. K., and MEHENDALE, H. M., 2014. Volatile Organic Compounds. *Encyclopedia of Toxicology*, 967-70.
- AO, W., JİE, F., XİAO, M., QİNHAI, K., CHUNMEİ, R., YANG, L., HEDONG, Z., ZUOPENG, G., JİNG, L., GUANGQİNG, L., and JİANJUN, D., 2018. Microwave Assisted Preparation of Activated Carbon from Biomass: A Review.

- Renewable and Sustainable Energy Reviews, 92:958–79.
- AUTA, M., and HAMEED, B. H., 2011. Preparation of Waste Tea Activated Carbon Using Potassium Acetate as an Activating Agent for Adsorption of Acid Blue 25 Dye. Chemical Engineering Journal, 171(2):502–9.
- AL BAHRI, M., CALVO, L., GILARRANZ, M. A., and RODRIGUEZ, J. J., 2012. Activated Carbon from Grape Seeds upon Chemical Activation with Phosphoric Acid: Application to the Adsorption of Diuron from Water. Chemical Engineering Journal, 203:348–56.
- ARGUMEDO, D., ROSALBA, M., GÓMEZ, M., and RAMÍR, U.K., 2021. Trichoderma Biomass as an Alternative for Removal of Congo Red and Malachite Green Industrial Dyes. Applied Sciences, 11(1):448.
- BALOO, L., MOHAMED H. I., NASIMAN, B. S. İ, JAGABA, A. H., WEİ, L. J., YAVARI, S., RODİAH, R., and RUVİNDRA, V., 2021. Adsorptive Removal of Methylene Blue and Acid Orange 10 Dyes from Aqueous Solutions Using Oil Palm Wastes-Derived Activated Carbons. Alexandria Engineering Journal, 60(6):5611–29.
- BATUR, E., 2021. Rsm Optimizasyonu ile Çörekotu (*Nigella Sativa L.*) Atık Biyokütlesi-Esaslı Üretilen Aktif Karbon Kullanılarak Uçucu Organik Bileşiklerin Giderilmesi ve Fotovoltaik Uygulamalarının İncelenmesi. Siirt Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Siirt, 109s.
- BAYTAR, O., 2015. İğde Çekirdeği ve Kayın Ağacından Üretilen Aktif Karbonun Ağır Metal ve Boyarmadde Gideriminde Kullanılması. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Konya, 288s.
- BAYTAR, O., CEYHAN, A. A., and ŞAHİN, Ö., 2020. Production of Activated Carbon from Elaeagnus Angustifolia Seeds Using H₃PO₄ Activator and Methylene Blue and Malachite Green Adsorption. International Journal of Phytoremediation, 1–11.
- BAYTAR, O., ŞAHİN, Ö., HOROZ, S., and KUTLUAY, S., 2020. High-Performance Gas-Phase Adsorption of Benzene and Toluene on Activated Carbon: Response Surface Optimization, Reusability, Equilibrium, Kinetic, and Competitive Adsorption Studies. Environmental Science and Pollution Research, 27(21):26191–210.
- BAYTAR, O., ŞAHİN, Ö., SAKA, C., and AĞRAK, S., 2018. Characterization of Microwave and Conventional Heating on the Pyrolysis of Pistachio Shells for the Adsorption of Methylene Blue and Iodine. Analytical Letters, 51(14):2205–20.
- BERRADI, M., HSISSOU, R., KHUDHAİR, M., ASSOUAG, M., CHERKAOUİ, Ö., EL BACHİRİ, A., and EL HARFİ, A., 2019. Textile Finishing Dyes and Their Impact on Aquatic Environs. Heliyon, 5(11):e02711.
- BEŞERGİL, B., 2009. Petrokimya Teknolojisi. Ege Üniversitesi Basımevi, İzmir, 404s.
- BEYAN, S. M., PRABHU, S. V., SİSSAY, T. T., and GETAHUN, A. A., 2021. Sugarcane Bagasse Based Activated Carbon Preparation and Its Adsorption Efficacy on Removal of BOD and COD from Textile Effluents: RSM Based Modeling, Optimization and Kinetic Aspects. Bioresource Technology Reports, 14:100664.
- BHATTA, L. K. G., VENKATESH, K., KİRAN, N., GUNDANNA, S. K., and BHATTA, U. M., 2021. Synthesis and Characterization of Activated Carbon from Delonix Regia Seeds for CO₂ Adsorption. Energy and Climate Change,

2:100064.

- BRIGGS, D., 2003. Environmental Pollution and the Global Burden of Disease. *British Medical Bulletin*, 68(1):1–24.
- BRITANNICA, 2022. What Are the Different Types of Pollution? <https://www.britannica.com/story/different-types-of-pollution>.
- CANALES-FLORES, R. A., and PRIETO-GARCÍA, F., 2020. Taguchi Optimization for Production of Activated Carbon from Phosphoric Acid Impregnated Agricultural Waste by Microwave Heating for the Removal of Methylene Blue. *Diamond and Related Materials*, 109:108027.
- CARRALES-ALVARADO, D. H., RODRÍGUEZ-RAMOS, I., LEYVA-RAMOS, R., MENDOZA-MENDOZA, E., and VILLELA-MARTÍNEZ, D. E., 2020. Effect of Surface Area and Physical–Chemical Properties of Graphite and Graphene-Based Materials on Their Adsorption Capacity towards Metronidazole and Trimethoprim Antibiotics in Aqueous Solution. *Chemical Engineering Journal*, 402:126155.
- ÇAVUŞOĞLU, H., 2010. Aktif Karbon Yardımıyla Atık Sulardan Metilen Mavisinin Biyosorpsiyon İle Giderilmesi. *Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir*, 64s.
- CELİK, S., DUMAN, N., SAYIN, F., TUNALI AKAR, S., and AKAR, T., 2021. Microbial Cells Immobilized on Natural Biomatrix as a New Potential Ecofriendly Biosorbent for the Biotreatment of Reactive Dye Contamination. *Journal of Water Process Engineering*, 39:101731.
- CEYHAN, A. A., ŞAHİN, Ö., BAYTAR, O., and SAKA, C., 2013. Surface and Porous Characterization of Activated Carbon Prepared from Pyrolysis of Biomass by Two-Stage Procedure at Low Activation Temperature and It's the Adsorption of Iodine. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104:378–83.
- CHENG, X., XIUJUAN, Y., ZIPENG, X., and LISHA, Y., 2016. Synthesis and Characterization of N-Doped TiO₂ and Its Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity. *Arabian Journal of Chemistry*, 9:S1706–11.
- CHENG, Y., HUIJUN, H., CHUNPING, Y., GUANGMING, Z., XIANG, L., HONG, C., and GUANLONG, Y., 2016. Challenges and Solutions for Biofiltration of Hydrophobic Volatile Organic Compounds. *Biotechnology Advances*, 34(6):1091–1102.
- CHOI, S. H., DONG, H. C., DONG, H. K., YUN-SOK, H., JUN, N. L., BUM, S. K., HYUN, T. K., EUN, S. Y., TAE, G. K., SUNG, K. C., and TAE-HWAN, K., 2018. Activated Carbon Fiber Filters Could Reduce the Risk of Surgical Smoke Exposure during Laparoscopic Surgery: Application of Volatile Organic Compounds. *Surgical Endoscopy*, 32(10):4290–98.
- COHEN, A. J., BRAUER, M., BURNETT, R., ANDERSON, H. R., FROSTAD, J., ESTEP, K., BALAKRISHNAN, K., BRUNEKREEF, B., DANDONA, L., DANDONA, R., FEIGIN, V., FREEDMAN, G., HUBBELL, B., JOBLING, A., KAN, H., KNIBBS, L., LIU, Y., MARTIN, R., MORAWSKA, L., POPE, C. A., SHIN, H., STRAIF, K., SHADDICK, G., THOMAS, M., DINGENEN, R. V., DONKELAAR, A. V., VOS, T., MURRAY, C. J. J., and FOROUZANFAR, M. H., 2017. Estimates and 25-Year Trends of the Global Burden of Disease Attributable to Ambient Air Pollution: An Analysis of Data from the Global Burden of Diseases Study 2015. *The Lancet*, 389(10082):1907–18.
- COOKSON, J. T., 1969. Mechanism of Virus Adsorption on Activated Carbon.

- Journal - American Water Works Association, 61(1):52–56.
- COŞKUNSES, I. 2008. Kanserojen Kimyasal Maddeler ve İş Sağlığı ve Güvenliği. İş Sağlığı ve Güvenliği Uzmanlık Tezi, Ankara, 129s.
- LOPES, D. C., SYLMARA, A., CARVALHO, S. M. L. D., BRASİL, D. D. S. C. B., MENDES, R. D. A., and LIMA, M. O., 2015. Surface Modification of Commercial Activated Carbon (CAG) for the Adsorption of Benzene and Toluene. *American Journal of Analytical Chemistry*, 06(06):528–38.
- DE LUNA, M. D. G., FLORES, E. D., GENUINO, D. A. D., FUTALAN, C. M., and WAN, M.W., 2013. Adsorption of Eriochrome Black T (EBT) dye using activated carbon prepared from waste rice hulls—Optimization, isotherm and kinetic studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44(4): 646-653.
- DE SOUZA, C. C., DE SOUZA, L. Z. M., YILMAZ, M., DE OLIVEIRA, M. A., DA SILVA B., DA SILVA, E. F., DUMONT, M. R., and MACHADO, A. R. T., 2022. Activated Carbon of Coriandrum Sativum for Adsorption of Methylene Blue: Equilibrium and Kinetic Modeling. *Cleaner Materials*, 3:100052.
- DENİZ, F., 2021. An Economical and Effective Alternative to Commercial Activated Carbon for Treatment of Synthetic Dye Pollution in Aquatic Environment: Surfactant Modified Waste Product of Zostera Marina. *International Journal of Phytoremediation*, 23(5):530–38.
- DESTA, M. B., 2013. Batch Sorption Experiments: Langmuir and Freundlich Isotherm Studies for the Adsorption of Textile Metal Ions onto Teff Straw (Eragrostis Tef) Agricultural Waste. *Journal of Thermodynamics*, 2013:1–6.
- DUBININ, M. M., 1975. Physical Adsorption of Gases and Vapors in Micropores. *Progress in Surface and Membrane Science*, 9:1-70.
- ECE, M. Ş., 2021. Synthesis and Characterization of Activated Carbon Supported Magnetic Nanoparticles (Fe₃O₄/AC@SiO₂@Sulfanilamide) and Its Application in Removal of Toluene and Benzene. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 617:126231.
- ECE, M. Ş., KUTLUAY, S., ŞAHİN, Ö., and HOROZ, S., 2020. Development of Novel Fe₃O₄/AC@SiO₂@1,4-DAAQ Magnetic Nanoparticles with Outstanding VOC Removal Capacity: Characterization, Optimization, Reusability, Kinetics, and Equilibrium Studies. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 59(48):21106-21123.
- ELOVICH, S. Y., and LARIONOV, O. G., 1962. Theory of Adsorption from Nonelectrolyte Solutions on Solid Adsorbents. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science*, 11(2):198–203.
- EPA, 2021. Technical Overview of Volatile Organic Compounds. <https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/technical-overview-volatile-organic-compounds#8>.
- FESFANDIARY, N., BAGHERİ, S., and HEYDARI, A., 2020. Magnetic γ -Fe₂O₃@Cu-LDH Intercalated with Palladium Cysteine: An Efficient Dual Nano Catalyst in Tandem CN Coupling and Cyclization Progress of Synthesis Quinolines. *Applied Clay Science*, 198:105841.
- FAO, 2020. Crops and Livestock Products <https://www.fao.org/faostat/en/#data/QCL/visualize>.
- FOO, K. Y., and HAMEED, B. H., 2011. The Environmental Applications of Activated Carbon/Zeolite Composite Materials. *Advances in Colloid and*

- Interface Science, 162(1–2):22–28.
- FREUNDLICH, H. M. F., 1906. Over the Adsorption in Solution. *Journal of Physical Chemistry*, 57:385–470.
- GADEKAR, M. R., and AHAMMED, M. M., 2016. Coagulation/Flocculation Process for Dye Removal Using Water Treatment Residuals: Modelling through Artificial Neural Networks. *Desalination and Water Treatment*, 57(55):26392–400.
- GAO, Y., QINYAN Y., BAOYU G., and AİMİN L., 2020. Insight into Activated Carbon from Different Kinds of Chemical Activating Agents: A Review. *Science of The Total Environment*, 746:141094.
- GENLİ, N., KUTLUAY, S., BAYTAR, O., and ŞAHİN, Ö., 2021. Preparation and Characterization of Activated Carbon from Hydrochar by Hydrothermal Carbonization of Chickpea Stem: An Application in Methylene Blue Removal by RSM Optimization. *International Journal of Phytoremediation*, 1–13.
- GILBERT, B. C., SMİTH, J. R. L., NEWTON, M. S., OAKES, J., and PRATS, R. P., 2003. Azo Dye Oxidation with Hydrogen Peroxide Catalysed by Manganese 1,4,7-Triazacyclononane Complexes in Aqueous Solution. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 1(9):1568–77.
- GİRGİS, B. S., and EL-HENDAWY, A. N. A., 2002. Porosity Development in Activated Carbons Obtained from Date Pits under Chemical Activation with Phosphoric Acid. *Microporous and Mesoporous Materials* 52(2):105–17.
- GRATUİTO, M. K. B., PANYATHANMAPORN, T., CHUMNANKLANG, R. A., SİRİNUNTAWİTTAYA, N., and DUTTA, A., 2008. Production of Activated Carbon from Coconut Shell: Optimization Using Response Surface Methodology. *Bioresource Technology*, 99(11):4887–95.
- GUAN, W. J., ZHENG, X. Y., CHUNG, K. F., and ZHONG, N. S., 2016. Impact of Air Pollution on the Burden of Chronic Respiratory Diseases in China: Time for Urgent Action. *The Lancet*, 388(10054):1939–51.
- GUO, G. N., B YANG, B. B., ZHANG, Q. M., and ZHANG, C., 2019. Porous Carbon from Tobacco Stalk for Removal of Organic Dyes from Water. *RSC Advances*, 9(58):33848–52.
- GUPTA, K. N., RAO, N. J., and AGARWAL, G. K., 2015. Gaseous Phase Adsorption of Volatile Organic Compounds on Granular Activated Carbon. *Chemical Engineering Communications*, 202(3):384–401.
- GUPTA, S. A., VİSHESH, Y., SARVSHRESTHA, N., BHARDWAJ, A. S., KUMAR, P. A., TOPARE, N. S., JADHAV, S. R., BOKİL, S. A., and KHAN, A., 2021. Adsorption Isotherm Studies of Methylene Blue Using Activated Carbon of Waste Fruit Peel as an Adsorbent. *Materials Today: Proceedings*, in press.
- GUPTA, V. K., IMRAN A., SALEH, T. A., NAYAK, A., and AGARWAL, S., 2012. Chemical Treatment Technologies for Waste-Water Recycling—an Overview. *RSC Advances*, 2(16):6380.
- HAN, B., BUTTERLY, C., ZHANG, W., HE, J. Z., and CHEN, D., 2021. Adsorbent Materials for Ammonium and Ammonia Removal: A Review. *Journal of Cleaner Production*, 283:124611.
- HARİZ, R., DEL RİO SANZ, J. İ., MERCIER, C., VALENTİN, R., DIETRİCH, N., MOULOUGUİ, Z., and HÉBRARD, G., 2017. Absorption of Toluene by Vegetable Oil–Water Emulsion in Scrubbing Tower: Experiments and Modeling. *Chemical Engineering Science*, 157:264–71.

- HARKINS, W. D., and BROWN, F. E., 1919. The Determination of Surface Tension (Free Surface Energy), and The Weight of Falling Drops: The Surface Tension of Water and Benzene By The Capillary Height Method. *Journal of the American Chemical Society*, 41(4):499–524.
- HE, H., ZHANG, N., CHEN, N., LEI, Z., SHIMIZU, K., and ZHANG, Z., 2019. Efficient Phosphate Removal from Wastewater by MgAl-LDHs Modified Hydrochar Derived from Tobacco Stalk. *Bioresource Technology Reports*, 8:100348.
- HIJAB, M., PRAKASH, P., HAMISH, R. M., TAREQ, A., and GORDON, M. 2021. Minimizing Adsorbent Requirements Using Multi-Stage Batch Adsorption for Malachite Green Removal Using Microwave Date-Stone Activated Carbons. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 167:108318.
- HO, Y., 2006. Review of Second-Order Models for Adsorption Systems. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3):681–89.
- IGWEGBE, C. A., JOSHUA, O. I., KENECHUKWU, K. O., and OKECHUKWU D. O., 2021. Adsorption of Congo Red and Malachite Green Using H₃PO₄ and NaCl-Modified Activated Carbon from Rubber (*Hevea Brasiliensis*) Seed Shells. *Sustainable Water Resources Management*, 7(4):63.
- JIANG, W., XING, X., LI, S., ZHANG, X., and WANG, W., 2019. Synthesis, Characterization and Machine Learning Based Performance Prediction of Straw Activated Carbon. *Journal of Cleaner Production*, 212:1210–23.
- JOHNSEN, D. L., EMAMIPOUR, H., GUEST, J. S., and ROOD, M. J., 2016. Environmental and Economic Assessment of Electrothermal Swing Adsorption of Air Emissions from Sheet-Foam Production Compared to Conventional Abatement Techniques. *Environmental Science & Technology*, 50(3):1465–72.
- JOSENS, L., PRAUSNITZ, J. M., FRITZ, W., SCHLÜNDER, E. U., AND MYERS, A. L., 1978. Thermodynamics of Multi-Solute Adsorption from Dilute Aqueous Solutions. *Chemical Engineering Science*, 33(8):1097–1106.
- KAOUAH, F., BOUMAZA, S., BERRAMA, T., TRARI, M., and BENDJAMA, Z., 2013. Preparation and Characterization of Activated Carbon from Wild Olive Cores (*Oleaster*) by H₃PO₄ for the Removal of Basic Red 46. *Journal of Cleaner Production*, 54:296–306.
- KARCHER, S., KORNMÜLLER, A., and JEKEL, M., 2002. Anion Exchange Resins for Removal of Reactive Dyes from Textile Wastewaters. *Water Research*, 36(19):4717–24.
- KATHERESAN, V., KANSEDO, J., and LAU, S. Y., 2018. Efficiency of Various Recent Wastewater Dye Removal Methods: A Review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4):4676–97.
- KHAYAN, K., ANWAR, T., WARDOYO, S., and PUSPITA, W. L., 2019. Active Carbon Respiratory Masks as the Adsorbent of Toxic Gases in Ambient Air. *Journal of Toxicology*, 2019:1–7.
- KOYUNCU, H., and KUL, A. R., 2020. Biosorption Study for Removal of Methylene Blue Dye from Aqueous Solution Using a Novel Activated Carbon Obtained from Nonliving Lichen (*Pseudevernia Furfuracea* (L.) Zopf.). *Surfaces and Interfaces*, 19:100527.
- KUMAR, K. V., 2007. Optimum Sorption Isotherm by Linear and Non-Linear Methods for Malachite Green onto Lemon Peel. *Dyes and Pigments*, 74(3):595–97.

- KUTLUAY, S., 2021. Excellent adsorptive performance of novel magnetic nano-adsorbent functionalized with 8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid for the removal of volatile organic compounds (BTX) vapors. *Fuel*, 287:119691.
- KUTLUAY, S., BAYTAR, O., and ŞAHİN, Ö., 2019. Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies for Dynamic Adsorption of Benzene in Gas Phase onto Activated Carbon Produced from *Elaeagnus Angustifolia* Seeds. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(2):102947.
- KUTLUAY, S., BAYTAR, O., ŞAHİN, Ö., and ARRAN, A., 2020. Optimization of Process Conditions for Adsorption of Methylene Blue on Formaldehyde-Modified Peanut Shells Using Box-Behnken Experimental Design And Response Surface Methodology. *European Journal of Technic*, 131–42.
- KUTLUAY, S., ECE, M. Ş., and ŞAHİN, Ö., 2020. Synthesis of magnetic Fe₃O₄/AC nanoparticles and its application for the removal of gas-phase toluene by adsorption process. *International Journal of Chemistry and Technology*, 4(2): 146-155.
- LAGERGREN, S., 1898. About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances. *K Sven Vetenskapsakad Handl.*, 24:1–39.
- LANDRIGAN, P. J., FULLER, R., ACOSTA, N. J. R., ADEYİ, O., ARNOLD, R., BASU, N., BALDÉ, A. B., BERTOLLINI, R., BOSE-O'REILLY, S., BOUFFORD, J. I., BREYSSE, P. N., CHILES, T., MAHIDOL, C., COLLECK, A. M., CROPPER, M. L., FOBI, J., FUSTER, V., GREENSTONE, M., HAINES, A., HANRAHAN, D., HUNTER, D., KHARE, M., KRUPNICK, A., LANPHEAR, B., LOHANI, B., MARTIN, K., MATHIASSEN, K. V., MCTEER, M. A., MURRAY, C. J. L., NDAHIMANANJARA, J. D., PERERA, F., POTOČNÍK, F., PREKER, A. S., RAMESH, J., ROCKSTRÖM, J., SALINAS, C., SAMSON, L. D., SANDILYA, K., SLY, P. D., SMITH, K. R., STEINER, A., STEWART, R. B., SUK, W. A., VAN SCHAYCK, O. C. P., YADAMA, G. N., YUMKELLA, K., and ZHONG, M., 2018. The Lancet Commission on Pollution and Health. *The Lancet*, 391(10119):462–512.
- LANGMUIR, I., 1918. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica And Platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9):1361–1403.
- LARGITTE, L., and PASQUIER, R., 2016. A Review of the Kinetics Adsorption Models and Their Application to the Adsorption of Lead by an Activated Carbon. *Chemical Engineering Research and Design*, 109:495–504.
- Lİ, C., WANG, X., MENG, D., and ZHOU, L., 2018. Facile Synthesis of Low-Cost Magnetic Biosorbent from Peach Gum Polysaccharide for Selective and Efficient Removal of Cationic Dyes. *International Journal of Biological Macromolecules*, 107:1871–78.
- Lİ, G., ZHAO, Z., LIU, J., and JIANG, G., 2011. Effective Heavy Metal Removal from Aqueous Systems by Thiol Functionalized Magnetic Mesoporous Silica. *Journal of Hazardous Materials*, 192(1):277-83.
- LIU, J., CHEN, F., LI, C., LU, L., HU, C., WEI, Y., RAYMER, P., and HUANG, Q., 2019. Characterization and Utilization of Industrial Microbial Waste as Novel Adsorbent to Remove Single and Mixed Dyes from Water. *Journal of Cleaner Production*, 208:552–62.
- LIU, S., SANG, S., WANG, T., DU, Y., JIA, J., and FANG, H., 2018. The Effects of CO₂ on Organic Groups in Bituminous Coal and High-Rank Coal via Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Energy Exploration & Exploitation*,

- 36(6):1566–92.
- LIU, X. J., LI, M. F., and SINGH, S. K., 2021. Manganese-Modified Lignin Biochar as Adsorbent for Removal of Methylene Blue. *Journal of Materials Research and Technology*, 12:1434–45.
- MA, K., RAMADAN, H. S., SHAMSELDIN, R., MOTAWEH, H. A., SHEHATA, R., and EL-BASSIOUNI, E. A., 2013. Changes in Some Biophysical and Biochemical Parameters in Blood and Urine of Workers Chronically Exposed to Benzene. *Medicine European Scientific Journal*, 9(24):411-422.
- MALIK, P. K., 2003. Use of Activated Carbons Prepared from Sawdust and Rice-Husk for Adsorption of Acid Dyes: A Case Study of Acid Yellow 36. *Dyes and Pigments*, 56(3):239–49.
- MALIK, R., RAMTEKE, D. S., and WATE, S. R., 2007. Adsorption of Malachite Green on Groundnut Shell Waste Based Powdered Activated Carbon. *Waste Management*, 27(9):1129–38.
- MIA, R., SELIM, M. D., SHAMIM, A. M., CHOWDHURY, M., SULTANA, S., ARMIN, M., HOSSAIN, M., AKTER, R., DEY, S., and NAZIN, H., 2019. Review on Various Types of Pollution Problem in Textile Dyeing & Printing Industries of Bangladesh and Recommendation for Mitigation. *Journal of Textile Engineering & Fashion Technology*, 5(4):220-226.
- MIRZAEI, M., TALEBIZADEH, A. R., and HASHEMIPOUR, H., 2021. Mathematical Modeling and Experimental Study of VOC Adsorption by Pistachio Shell-Based Activated Carbon. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(3):3737–47.
- MISIRAN, E., BANI, O., SITUMEANG, E. M., and PURBA, A. S., 2022. Banana Stem Based Activated Carbon as a Low-Cost Adsorbent for Methylene Blue Removal: Isotherm, Kinetics, and Reusability. *Alexandria Engineering Journal*, 61(3):1946–55.
- MOHAMMED, J., NASRI, N. S., ZAINI, M. A. A., HAMZA, U. D., and ANI, F. N., 2015. Adsorption of Benzene and Toluene onto KOH Activated Coconut Shell Based Carbon Treated with NH_3 . *International Biodeterioration & Biodegradation*, 102:245–55.
- MOKHTAR, N., AZIZ, E. A., ARIS, A., ISHAK, W. F. W., and ALI, N. S. M., 2017. Biosorption of Azo-Dye Using Marine Macro-Alga of *Euchema Spinosum*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(6):5721–31.
- MOURABET, M., BOUJAADY, H. E., EL RHILASSI, A., RAMDANE, H., BENNANI-ZIATNI, M., EL HAMRI, R., and TAÏTAÏ, A., 2011. Defluoridation of Water Using Brushite: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies. *Desalination*, 278(1–3):1–9.
- MOZAFFARI, M. M., KORDZADEH-KERMANI, V., GHALANDARI, V., ASKARI, A., and SILLANPÄÄ, M., 2021. Adsorption Isotherm Models: A Comprehensive and Systematic Review (2010–2020). *Science of The Total Environment*, 151334.
- NASAB, S. G., SEMNANI, A., TEIMOURI, A., YAZD, M. J., ISFAHANI, T. M., and HABIBOLLAHI, S., 2019. Decolorization of Crystal Violet from Aqueous Solutions by a Novel Adsorbent Chitosan/Nanodiopside Using Response Surface Methodology and Artificial Neural Network-Genetic Algorithm. *International Journal of Biological Macromolecules*, 124:429–43.
- NIETO-DELGADO, C., and RANGEL-MENDEZ, J.R., 2013. In Situ Transformation

- of Agave Bagasse into Activated Carbon by Use of an Environmental Scanning Electron Microscope. *Microporous and Mesoporous Materials*, 167:249–53.
- NOREEN, S., BHATTI, H. N., IQBAL, M., HUSSAIN, F., and SARIM, F. M., 2020. Chitosan, Starch, Polyaniline and Polypyrrole Biocomposite with Sugarcane Bagasse for the Efficient Removal of Acid Black Dye. *International Journal of Biological Macromolecules*, 147:439–52.
- OSAGIE, C., OTHMANI, A., GHOSH, S., MALLOUM, A., ESFAHANI, Z. K., and AHMADI, S., 2021. Dyes Adsorption from Aqueous Media through the Nanotechnology: A Review. *Journal of Materials Research and Technology*, 14:2195–2218.
- OTHMANI, A., KESRAOUI, A., AKROUT, H., LÓPEZ-MESAS, M., SEFFEN, M., and VALIENTE, M., 2019. Use of Alternating Current for Colored Water Purification by Anodic Oxidation with SS/PbO₂ and Pb/PbO₂ Electrodes. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(25):25969–84.
- OTHMANI, A., KESRAOUI, A., and SEFFEN, M., 2021. Removal of Phenol from Aqueous Solution by Coupling Alternating Current with Biosorption. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(34):46488–503.
- PAUSTENBACH, D. J., BASS, R. D., and PRICE, P., 1993. Benzene Toxicity and Risk Assessment, 1972-1992: Implications for Future Regulation. *Environmental Health Perspectives*, 101(6):177–200.
- PETROPOULOS, J. H., and HAVREDAKI, V. I., 1986. On the Fundamental Concepts Underlying Henry-Law Adsorption and Adsorbed Gas Transport in Porous Solids. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 82(8):2531.
- PRADHAN, S., 2011. Production and Characterization of Activated Carbon Produced from a Suitable Industrial Sludge. *National Institute of Technology Report*, Rourkela, 69s.
- RADICA, F., VENTURA, G. D., Malfatti, L., GUIDI, M. C., D'ARCO, A., GRILLI, A., MARCELLI, A., and INNOCENZI, P., 2021. Real-Time Quantitative Detection of Styrene in Atmosphere in Presence of Other Volatile-Organic Compounds Using a Portable Device. *Talanta*, 233:122510.
- RAMUTSHATSHA, D., MAVHUNGU, A., MOROPENG, M. L., and MBAYA, R., 2022. Activated Carbon Derived from Waste Orange and Lemon Peels for the Adsorption of Methyl Orange and Methylene Blue Dyes from Wastewater. *Heliyon*, e09930.
- REDLICH, O., and PETERSON, D. L., 1959. A Useful Adsorption Isotherm. *The Journal of Physical Chemistry*, 63(6):1024–1024.
- REZA, M. D. S., YUN, C. S., AFROZE, S., RADENAHMAD, N., ABU BAKAR, M. S., SAIDUR, R., TAWEEKUN, J., and AZAD, A. J., 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):208–38.
- ROY, S., and RHIM, J. W., 2019. Melanin-Mediated Synthesis of Copper Oxide Nanoparticles and Preparation of Functional Agar/CuO NP Nanocomposite Films. *Journal of Nanomaterials*, 2019:1–10.
- SABER, S. S., GULCAN, H. O., and GAZI, M., 2014. Efficient Removal of Anionic and Cationic Dyes from an Aqueous Solution Using Pullulan-Graft-Polyacrylamide Porous Hydrogel. *Water, Air and Soil Pollution*, 225(11):2177.

- SAHA, D., and GRAPPE, H. A., 2017. Adsorption Properties of Activated Carbon Fibers. *Activated Carbon Fiber and Textiles*, 143-165.
- SAHA, D., NATHAN, M., and ANDRE, L., 2018. Liquid and Vapor Phase Adsorption of BTX in Lignin Derived Activated Carbon: Equilibrium and Kinetics Study. *Journal of Cleaner Production*, 182:372–78.
- ŞAHİN, Ö., KUTLUAY, S., HOROZ, S., and ECE, M. Ş., 2021. Fabrication and Characterization of 3,4-Diaminobenzophenone-Functionalized Magnetic Nanoadsorbent with Enhanced VOC Adsorption and Desorption Capacity. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(5):5231–53.
- ŞAHİN, Ö., YARDİM, Y., BAYTAR, O., and SAKA, C., 2020. Enhanced Electrochemical Double-Layer Capacitive Performance with CO₂ Plasma Treatment on Activated Carbon Prepared from Pyrolysis of Pistachio Shells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(15):8843–52.
- SALEH, T. A., and ALİ, İ., 2018. Synthesis of Polyamide Grafted Carbon Microspheres for Removal of Rhodamine B Dye and Heavy Metals. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4):5361–68.
- SALİMA, A., BENAOUA, B., NOUREDDİNE, B., and DUCLAUX, L., 2013. Application of *Ulva Lactuca* and *Systoceira Stricta* Algae-Based Activated Carbons to Hazardous Cationic Dyes Removal from Industrial Effluents. *Water Research*, 47(10):3375–88.
- SALMAN, J. M., NJOKU, V. O., and HAMEED, B. H., 2011. Adsorption of Pesticides from Aqueous Solution onto Banana Stalk Activated Carbon. *Chemical Engineering Journal*, 174(1):41–48.
- SANGEETHA, P. R., RAJAMANİ M. J., MAHESWARİ, M., KOVİLPİLLAİ B., and SADİSH, O., 2021. Coconut Shell Derived ZnCl₂ Activated Carbon for Malachite Green Dye Removal. *Water Science and Technology*, 83(5):1167–82.
- SANTOSO, E., EDİATİ, R., KUSUMAWATİ, Y., BAHRUJİ, H., SULİSTİONO, D. O., and PRASETYOKO, D., 2020. Review on Recent Advances of Carbon Based Adsorbent for Methylene Blue Removal from Waste Water. *Materials Today Chemistry*, 16:100233.
- SARKAR, K. K., MAJEE, S., PATHAK, U., POLEPALİ, S., HALDER, G., MANDAL, D. D., and MANDAL, T., 2019. Development of an Integrated Treatment Strategy for Removal of Ondansetron Using Simultaneous Adsorption, Oxidation and Bioremediation Technique. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(2):103020.
- SEBEİA, N., JABLİ, M., GHİTH, A., EL GHOU, Y., and ALMİNDEREJ, F. M., 2019. *Populus Tremula*, *Nerium Oleander* and *Pergularia Tomentosa* Seed Fibers as Sources of Cellulose and Lignin for the Bio-Sorption of Methylene Blue. *International Journal of Biological Macromolecules*, 121:655–65.
- SHAHNAWAZ K. M., KHALİD, M., and SHAHİD, M., 2020. What Triggers Dye Adsorption by Metal Organic Frameworks? The Current Perspectives. *Materials Advances*, 1(6):1575–1601.
- SHARİFİ, P., HASSAN, S., ARCHİN, S., and ASADPOUR, G., 2018. Optimization of Process Parameters by Response Surface Methodology for Methylene Blue Removal Using Cellulose Dusts. *Civil Engineering Journal*, 4(3):620.
- SHİ, G., HE, S., CHEN, G., RUAN, C., MA, Y., CHEN, Q., JİN, X., LİU, X., HE, C., DU, C., DAI, H., and YANG, X., 2022. Crayfish Shell-Based Micro-Mesoporous Activated Carbon: Insight into Preparation and Gaseous Benzene Adsorption

- Mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 428:131148.
- SINGH, K., and ARORA, S., 2011. Removal of Synthetic Textile Dyes From Wastewaters: A Critical Review on Present Treatment Technologies. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 41(9):807–78.
- SOME, S., MONDAL, R., MITRA, D., JAİN, D., VERMA, D., and DAS, S., 2021. Microbial Pollution of Water with Special Reference to Coliform Bacteria and Their Nexus with Environment. *Energy Nexus*, 1:100008.
- SOONMİN, H., 2018. Removal of Dye by Adsorption onto Activated Carbons: Review. *Eurasian Journal of Analytical Chemistry*, 13(4):332–38.
- SOPHANODORN, K., UNPAPROM, Y., WHANGCHAI, K., HOMDOUNG, N., DUSSADEE, N., and RAMARAJ, R., 2020. Environmental Management and Valorization of Cultivated Tobacco Stalks by Combined Pretreatment for Potential Bioethanol Production. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1221-1236.
- STAVRINO, A., AGGELOPOULOS, C. A., and TSAKIROGLOU, C.D., 2018. Exploring the Adsorption Mechanisms of Cationic and Anionic Dyes onto Agricultural Waste Peels of Banana, Cucumber and Potato: Adsorption Kinetics and Equilibrium Isotherms as a Tool. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(6):6958–70.
- STRAND, G., 2001. Activated Carbon for Purification of Alcohol-and Some Useful Distillation Tips-Macro Pores Meso Pores Micro Pores. Sweden, 28s.
- SUHAS, P. J., CARROTT, M., and RIBEIRO CARROTT, M. M. L., 2007. Lignin – from Natural Adsorbent to Activated Carbon: A Review. *Bioresource Technology*, 98(12):2301–12.
- TANG, S. H., and ZAINI, M. A. A., 2021. Microporous Activated Carbon Prepared from Yarn Processing Sludge via Composite Chemical Activation for Excellent Adsorptive Removal of Malachite Green. *Surfaces and Interfaces*, 22:100832.
- TARA, N., SIDDIQUI, S. I., GEETANJALI R., CHAUDHRY, S. A., INAMUDDIN, and ASIRI, A. M., 2020. Nano-Engineered Adsorbent for the Removal of Dyes from Water: A Review. *Current Analytical Chemistry*, 16(1):14–40.
- TEFERA, D. T., HASHISHO, Z., PHILIPS, J. H., ANDERSON, J. E., and NICHOLS, M., 2014. Modeling Competitive Adsorption of Mixtures of Volatile Organic Compounds in a Fixed-Bed of Beaded Activated Carbon. *Environmental Science and Technology*, 48(9):5108–17.
- TEMKIN, M. I., 1941. Adsorption Equilibrium and the Kinetics of Processes on Nonhomogeneous Surfaces and in the Interaction between Adsorbed Molecules. *Zh. Fiz. Chim*, 15:296–332.
- THAKUR, V., SHARMA, E., GULERIA, A., SANGAR, S., and SINGH, K., 2020. Modification and Management of Lignocellulosic Waste as an Ecofriendly Biosorbent for the Application of Heavy Metal Ions Sorption. *Materials Today: Proceedings*, 32:608–19.
- THARANEEDHAR, V., KUMAR, P. S., SARAVANAN, A., RAVIKUMAR, C., and JAİKUMAR, V., 2017. Prediction and Interpretation of Adsorption Parameters for the Sequestration of Methylene Blue Dye from Aqueous Solution Using Microwave Assisted Corncob Activated Carbon. *Sustainable Materials and Technologies*, 11:1–11.
- THE ROYAL SOCIETY of CHEMISTRY, 2013a. Nomenclature of Organic Chemistry : IUPAC Recommendations and Preferred Adlar 2013. Nomenclature

- of Organic Chemistry, Cambridge: Royal Society of Chemistry, UK, 1568S.
- THE ROYAL SOCIETY of CHEMISTRY, 2013b. Nomenclature of Organic Chemistry : IUPAC Recommendations and Preferred Adlar 2013. Nomenclature of Organic Chemistry, Cambridge: Royal Society of Chemistry, UK, 1568S.
- UDDİN, M. K., and NASAR, A., 2020. Walnut Shell Powder as a Low-Cost Adsorbent for Methylene Blue Dye: Isotherm, Kinetics, Thermodynamic, Desorption and Response Surface Methodology Examinations. *Scientific Reports*, 10(1):7983.
- UKAOGO, P. O., EWUZIE, U., and ONWUKA, C. V., 2020. Environmental Pollution: Causes, Effects, and the Remedies. *Microorganisms for Sustainable Environment and Health*, 419-429.
- ÜNER, O., GEÇGEL, Ü., KOLANCILAR, H., and BAYRAK, Y., 2017. Adsorptive Removal of Rhodamine B with Activated Carbon Obtained from Okra Wastes. *Chemical Engineering Communications*, 204(7):772–83.
- VALENCIA, A., MUÑIZ-VALENCIA, R., CEBALLOS-MAGAÑA, S. G., ROJAS-MAYORGA, C. K., BONILLA-PETRICIOLET, A., GONZÁLEZ, J., and AGUAYO-VILLARREAL, I. A., 2022. Cyclohexane and Benzene Separation by Fixed-Bed Adsorption on Activated Carbons Prepared from Coconut Shell. *Environmental Technology & Innovation*, 25:102076.
- VARGAS, A. M. M., CAZETTA, A. L., KUNITA, M. H., SILVA, T. L., and ALMEIDA, V. C., 2011. Adsorption of Methylene Blue on Activated Carbon Produced from Flamboyant Pods (*Delonix Regia*): Study of Adsorption Isotherms and Kinetic Models. *Chemical Engineering Journal*, 168(2):722–30.
- WANG, J., WU, Z., NIU, Q., LIU, L., YANG, L., FU, M., YE, D., and CHEN, P., 2021. Highly Efficient Adsorptive Removal of Toluene Using Silicon-Modified Activated Carbon with Improved Fire Resistance. *Journal of Hazardous Materials*, 415:125753.
- WASI, S., TABREZ, S., and AHMAD, M., 2013. Toxicological Effects of Major Environmental Pollutants: An Overview. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185(3):2585–93.
- WEBER, W. J., and MORRIS, J. C., 1963. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89(2):31–59.
- WHO, 2021. Environment and Health in Developing Countries. <https://www.who.int/heli/risks/ehindevcoun/en/index1.html>.
- WILCOX, J., 2012. Carbon Capture. Dept. of Energy Resources Engineering, Stanford University Stanford, USA, 280s.
- WORCH, E., 2012. Adsorption Technology in Water Treatment. Technical University Dresden, Germany, 332s.
- WU, F., 1999. Pore Structure and Adsorption Performance of the Activated Carbons Prepared from Plum Kernels. *Journal of Hazardous Materials*, 69(3):287–302.
- WU, F. C., TSENG, R. U., and JUANG, R. S., 2009. Characteristics of Elovich Equation Used for the Analysis of Adsorption Kinetics in Dye-Chitosan Systems. *Chemical Engineering Journal*, 150(2–3):366–73.
- XU, J., CHEN, L., QU, H., JIAO, Y., XIE, J., and XING, G., 2014. Preparation and Characterization of Activated Carbon from Reedy Grass Leaves by Chemical Activation with H_3PO_4 . *Applied Surface Science*, 320:674–80.
- YAĞMUR, H. K., and KAYA, İ., 2021. Synthesis and Characterization of Magnetic $ZnCl_2$ -Activated Carbon Produced from Coconut Shell for the Adsorption of

- Methylene Blue. *Journal of Molecular Structure*, 1232:130071.
- YANG, J., and QIU, K., 2011. Experimental Design To Optimize the Preparation of Activated Carbons from Herb Residues by Vacuum and Traditional ZnCl_2 Chemical Activation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(7):4057–64.
- YILDIZ, H., GÜLŞEN, H., ŞAHİN, Ö., BAYTAR, O., ve KUTLUAY, S., 2022. Atık biyokütleden (Tütün Sapı) Mikrodalga Destekli İmpregnasyon Yöntemi ile Aktif Karbon Sentezi ve Karakterizasyonu . *Harran Üniversitesi Mühendislik Dergisi*, 7(1):1-14.
- YU, C. H., HUANG, C. H., and TAN, C. S., 2012. A Review of CO_2 Capture by Absorption and Adsorption. *Aerosol and Air Quality Research*, 12(5):745–69.
- YUAN, Q., MA, Z., CHEN, J., HUANG, Z., FANG, Z., ZHANG, P., LIN, Z., and CUI, J., 2020. N,S-Codoped Activated Carbon Material with Ultra-High Surface Area for High-Performance Supercapacitors. *Polymers* 12(9):1982.
- ZHANG, G., LEI, B., CHEN, S., XIE, H., and ZHOU, G., 2021. Activated Carbon Adsorbents with Micro-Mesoporous Structure Derived from Waste Biomass by Stepwise Activation for Toluene Removal from Air. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4):105387.
- ZHANG, W. X., LAI, L., MEI, P., LI, Y., LI, Y. H., and LIU, Y., 2018. Enhanced Removal Efficiency of Acid Red 18 from Aqueous Solution Using Wheat Bran Modified by Multiple Quaternary Ammonium Salts. *Chemical Physics Letters*, 710:193–201.
- ZHANG, X., GAO, B., CREAMER, A. E., CAO, C., and LI, Y., 2017. Adsorption of VOCs onto Engineered Carbon Materials: A Review. *Journal of Hazardous Materials*, 338:102–23.
- ZHANG, Y., WU, M., KWOK, Y. H., WANG, Y., ZHAO, W., ZHAO, X., HUANG, H., and LEUNG, D. Y. C., 2019. In-Situ Synthesis of Heterojunction $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ Nanostructure with Excellent Performance in Vacuum Ultraviolet Photocatalytic Oxidation of Toluene. *Applied Catalysis B: Environmental*, 259:118034.
- ZHANG, Z., JIANG, Z., and SHANGGUAN, W., 2016. Low-Temperature Catalysis for VOCs Removal in Technology and Application: A State-of-the-Art Review. *Catalysis Today*, 264:270–78.
- ZHAO, X., ZENG, X., QIN, Y., LI, X., ZHU, T., and TANG, X., 2018. An Experimental and Theoretical Study of the Adsorption Removal of Toluene and Chlorobenzene on Coconut Shell Derived Carbon. *Chemosphere*, 206:285–92.
- ZHAO, Z., WANG, S., YANG, Y., LI, X., LI, J., and LI, Z., 2015. Competitive adsorption and selectivity of benzene and water vapor on the microporous metal organic frameworks (HKUST-1). *Chemical Engineering Journal*, 259: 79-89.
- ZHOU, Y., LU, J., ZHOU, Y., and LIU, Y., 2019. Recent Advances for Dyes Removal Using Novel Adsorbents: A Review. *Environmental Pollution*, 252:352–65.
- ZHU, J., LI, Y., XU, L., and LIU, Z., 2018. Removal of Toluene from Waste Gas by Adsorption-Desorption Process Using Corncob-Based Activated Carbons as Adsorbents. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 165:115–25.