

T.C.
İSTANBUL AYDIN ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



FINDIK KABUĞUNDAN AKTİF KARBON ÜRETİMİ İLE
NANOPARTİKÜLER GÜMÜŞ EKLENEREK AKTİF KARBONUN
PATOJEN MİKROORGANİZMALARLA ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

DOKTORA TEZİ

Birsen SARICI

Gıda Güvenliği ve Beslenme Bilimleri Ana Bilim Dalı
Gıda Güvenliği Bilim Dalı

AĞUSTOS, 2022

T.C.
İSTANBUL AYDIN ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



FINDIK KABUĞUNDAN AKTİF KARBON ÜRETİMİ İLE
NANOPARTİKÜLER GÜMÜŞ EKLENEREK AKTİF KARBONUN
PATOJEN MİKROORGANİZMALARA ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

DOKTORA TEZİ

Birsen SARICI
(Y1813.710003)

Gıda Güvenliği ve Beslenme Bilimleri Ana Bilim Dalı
Gıda Güvenliği Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Şükrü KARATAŞ
Eş Danışman: Doç. Dr. Esra ALTINTIĞ

AĞUSTOS, 2022

ONAY FORMU



ONUR SÖZÜ

Doktora tezi olarak sunduğum “Fındık Kabuğundan Aktif Karbon Üretimi ile Nanopartiküler Gümüş Eklenerak Aktif Karbonun Patojen Mikroorganizmalara Etkisinin Araştırılması” başlıklı tezin proje safhasından sonuçlanmasına kadarki bütün süreçlerde bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurulmaksızın yazıldığını ve yararlandığım eserlerin Kaynakça’da gösterilenlerden oluştuğunu, bunlara atıf yapılarak yararlanılmış olduğunu belirtir ve onurumla beyan ederim.

Birsen SARICI



ÖNSÖZ

Doktora çalışması olarak sunduğum, Fındık kabuğundan aktif karbon üretimi, üretilen aktif karbonların nanopartiküler gümüşle kaplanması ve gıda güvenliği açısından antimikrobiyal olarak değerlendirildiği bu tezin, tez konusu belirlenme aşamasından, hazırlanması süresince, tüm bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan, anlayışını ve desteğini esirgemeyen Doktora birinci danışmanım sayın Prof. Dr. Şükrü KARATAŞ'a saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Tez sürecim boyunca deneyimleriyle, laboratuvar analizlerim için sunduğu olanaklarla ve dostluğuyla her zaman yanımda olan Doktora ikinci danışmanım sayın Doç. Dr. Esra ALTINTIĞ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarım boyunca tezin birçok aşamasında beni yönlendiren ve BET analizlerimin yapılmasına olanak sağlayan sayın Doç. Dr. Yunus ÖNAL hocama katkılardan dolayı en içten teşekkürlerimi sunarım. Mikrobiyoloji çalışmalarımı gerçekleştirmeme fırsat sağlayan sayın Prof. Dr. Gülnur ARABACI hocama sonsuz teşekkürler. Laboratuvar uygulamaları esnasında sürekli desteğini gördüğüm değerli çalışma arkadaşım Araş. Gör. Yavuz DERİN ve tez yazma süremde yanımda olup desteklerini esirgemeyen arkadaşım Onur KABADAYI'ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tüm bilimsel çalışmalarım hep daha mutlu ve başarılı olmam için her türlü desteği sağlayan ve hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan aileme, koşulsuz sevgileri için teşekkürlerimi sunarım. Doktora çalışmam boyunca maddi manevi destekleriyle her zaman yanımda olan tüm arkadaşlarıma, dostlarıma ve ayrıca bana hayat boyu bilimi kendime meşale yapmamı aşıl原因an rahmetli babama sonsuz teşekkür ederim.

Ağustos, 2022

Birsen SARICI



FINDIK KABUĞUNDAN AKTİF KARBON ÜRETİMİ İLE NANOPARTİKÜLER GÜMÜŞ EKLENEREK AKTİF KARBONUN PATOJEN MİKROORGANİZMALARA ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

ÖZET

Bu çalışmada findık kabuğundan aktif karbon (FKAK) üretimi, üretilen aktif karbonun nonopartiküler gümüş (NPAg) eklenerek antimikrobiyal özellik kazanması ve elde edilen nanopartiküler gümüş kaplı aktif karbonların (NPAgAK) gıda güvenliği açısından antimikrobiyal etkisinin değerlendirilmesi araştırıldı.

Bu amaçla üç boyutta öğütülmüş (50, 70, 150 mesh) findık kabukları önce kimyasal aktivasyon amacıyla $ZnCl_2$ için 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 olmak üzere 4 farklı oranda, KOH için 1:1, 1:2, 1:3 olmak üzere 3 farklı oranda, H_3PO_4 için 1:1, 1:2, 1:3 olmak üzere 3 farklı oranda, K_2CO_3 için 1:1, 1:2, 1:3 olmak üzere 3 farklı oranda, toplamda her mesh boyutu için 13 adet olmak üzere 39 farklı numune hazırlandı. Daha sonra karbonizasyon işlemi inert azot (N_2) atmosferde termal tüp fırında $ZnCl_2$, KOH, K_2CO_3 için $700\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ve H_3PO_4 için $800\text{ }^\circ\text{C}$ 'de karbonize edildi.

Tüm numunelerin yüzde verim hesabı yapıldıktan sonra nem, kül ve uçucu madde miktarı belirlenerek sabit karbon miktarı hesaplandı. Üretilen aktif karbonların karakterizasyon çalışmaları için FT-IR ve SEM görüntüleri değerlendirildi. Üretilen aktif karbonların adsorpsiyon analizleri yapıldı. İyot sayısı $473\text{-}1612\text{ mg/g}$ aralığında, NPAgAK'ların iyot sayıları $409\text{-}1022\text{ mg/g}$ aralığında kaydedildi. FKAK'ların metilen mavisi (MM) sayısı, $473\text{-}499\text{ mg/g}$ aralığında iken NPAgAK'ların MM sayıları $402\text{-}471\text{ mg/g}$ aralığında olduğu belirlendi. Ayrıca tüm numunelerin EDS ve XRD analizleri yapıldı. Sonuçlar 39 numune üzerinden değerlendirilip, belirlenen en iyi 12 aktif karbon için BET analizleri yapıldı. Sonuçlar AK'lar için BET yüzey alanı $344\text{-}1506\text{ m}^2/\text{g}$ aralığında iken NPAgAK'lar için $68\text{-}1517\text{ m}^2/\text{g}$ olarak tespit edildi. Ayrıca numunelerin adsorpsiyon değerleri Freundlich ve Langmuir denklemleri kullanılarak hesaplandı.

BET analizleri ve adsorpsiyon kapasiteleri değerlendirilen 12 numune iesinden belirlenen en iyi 4 aktif karbon numunesine (AK1, AK7, AK8, AK10) iki farklı oranda (1g ve 0,5g), NPAG emdirilerek antimikrobiyal özellik kazandırıldı. Elde edilen 8 farklı NPAGAK'nun antimikrobiyal özelliğinin kontrolü için well difüzyon yöntemi tercih edildi. Çalışmada gıda güvenliği ve sağlık açısından risk kabul edilen 6 farklı patojen bakteri (*E.coli*, *S. typhi*, *E. facialis*, *L. monostogenes*, *S. Aureus*, *B. cereus*) ve kontrol grubu olarak iki farklı antibiyotik disk (Ampisilin, Sefotaxim) kullanıldı. Sonuçlar EUCAST disk difüzyon değerleri dikkate alınarak değerlendirildi. Ayrıca retilen NPAGAK'ların *E.coli*'nin inhibisyonu noktasında etkinliğini belirlemek maksadıyla farklı süre ve sıcaklıklarda yayma plaka yöntemiyle antimikrobiyal özelliği araştırıldı. Yapılan alışmalar aktif karbon üretiminde fındık kabuğunun hammadde olarak iyi bir başlangıç malzemesi olduğunu ve gıda güvenliği açısından NPAGAK'nun yüksek antimikrobiyal özellikte olduğunu gösterdi.

Anahtar Kelimeler: Aktif karbon, Adsorpsiyon, Fındık kabuğu, Gıda gvenliği, Antimikrobiyal, Patojen bakteri, NPAGAK,

THE PRODUCTION OF ACTIVATED CARBON FROM HAZELNUT SHELL AND THE INVESTIGATION OF THE EFFECT OF ACTIVATED CARBON ON PATHOGENIC MICROORGANISMS ADDING NANOPARTICULAR SILVER

ABSTRACT

In this study, the production of activated carbon (AC) from hazelnut shell, the antimicrobial effect of the produced activated carbon by adding nanopartic silver (NPAg) and the evaluation of the antimicrobial effect of the obtained nanopartic silver coated activated carbons (NPAgAC) in terms of food safety were investigated.

For this purpose, three-dimensionally grounded (50, 70, 150 mesh) hazelnut shells were first used for chemical activation in 4 different ratios as 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 for $ZnCl_2$, 1:1, 1:4 for KOH. In 3 different ratios as 2, 1:3, 3 different ratios as 1:1, 1:2, 1:3 for H_3PO_4 , 3 different ratios as 1:1, 1:2, 1:3 for K_2CO_3 , in total 39 different samples, 13 for each mesh size, were prepared. Then, it was carbonized at 700 °C for $ZnCl_2$, KOH, K_2CO_3 , and at 800 °C for H_3PO_4 in a thermal tube furnace in an inert (N_2) atmosphere were carried out for the carbonization process, after that yield percentages and fixed carbon were calculated.

After calculating the percent yield of all samples, the amount of fixed carbon was calculated by determining the amount of moisture, ash and volatile matter. FT-IR and SEM images were evaluated for characterization studies on the produced activated carbons. While the iodine numbers of activated carbons are in the range of 473-1612 mg/g, the iodine numbers of NPAgACs are in the range of 409-1022 mg/g, the methylene blue (MB) numbers of ACs are in the range of 473-499 mg/g, and the MB numbers of NPAgACs are 402- 471 mg/g was determined. In addition, EDS and XRD analyzes of all samples were performed. The results were evaluated on 39 samples and BET analyzes were performed for the best 12 activated carbons determined. The results were found to be between 344-1506 m^2/g for BET surface area for ACs and 68-1517 m^2/g for NPAgACs. In addition, the adsorption values of the samples were calculated by Freundlich and Langmuir equations.

The best 4 activated carbon samples (AC1, AC7, AC8, AC10) determined among 12 samples were analyzed by BET to determine adsorption capacities which

were evaluated and impregnated with NPAG in two different ratios (1g and 0.5g) in order to obtain antimicrobial properties. For this purpose the Well diffusion method was preferred for controlling the antimicrobial properties of 8 different NPAGACs samples. For this investigation, 6 different pathogenic bacteria (*E.coli*, *S. typhi*, *E. facialis*, *L. monostogenes*, *S. Aureus*, *B. cereus*) were selected as in risk of food safety and health, and two different antibiotic discs (Ampicillin, Cefotaxim) as the control group were used. The results were evaluated by considering EUCAST disk diffusion values. In addition, the antimicrobial properties of the produced NPAGACs were determined by the spread plate method at different times and temperatures in order to determine the effectiveness of the inhibition of *E.coli*. Studies have shown that hazelnut shell is a good starting material in the production of activated carbon and that NPAGAC have high antimicrobial properties for food safety.

Keywords: Activated carbon, Adsorption, Hazelnut shell, Food safety, Antimicrobial, NPAGAK, Pathogenic bacteria,

İÇİNDEKİLER

ONUR SÖZÜ	iii
ÖNSÖZ.....	v
ÖZET.....	vii
ABSTRACT	ix
İÇİNDEKİLER	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xvii
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	xxi
KISALTMALAR LİSTESİ.....	xxiii
I. GİRİŞ.....	1
II. GENEL BİLGİLER.....	7
A. Aktif Karbonun Tarihçesi.....	7
B. Aktif Karbonun Özellikleri.....	8
1. Fiziksel Özellikleri.....	9
a. Aktif karbonda yüzey alanı	11
b. Aktif karbonda gözeneklilik	12
2. Aktif Karbonun Kimyasal Özellikleri.....	14
3. Aktif Karbonların Sınıflandırılması	16
a. Toz aktif karbon (PAC)	17
b. Granül aktif karbon (GAC)	17
c. Pelet aktif karbon.....	18
C. Aktif Karbonların Kullanım Alanları	19
1. Sıvı Faz Uygulamaları.....	21
2. Gaz Fazı Uygulamaları	23
D. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler	24
1. Biyokütle, Bileşenleri ve Yapısı	26
2. Tarım Atığı Olarak Fındık Kabuğu.....	29
E. Aktif Karbon Üretimi	32
1. Aktivasyon	35
a. Fiziksel aktivasyon	35

b. Kimyasal aktivasyon.....	36
a. Kimyasal aktivasyonda kullanılan maddeler	38
3. Karbonizasyon.....	41
F. Aktif Karbon Karakterizasyon Çalışmalarında Kullanılan Yöntemler	43
1. Adsorpsiyon	43
a. Fiziksel adsorpsiyon	44
b. Kimyasal adsorpsiyon.....	45
c. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler	46
d. Adsorpsiyon izotermi	46
e. Adsorpsiyon izoterm modelleri	48
i. Langmuir Denklemi	48
ii. Freundlich Denklemi.....	49
iii. BET Denklemi	49
2. Desorpsiyon.....	50
3. Elemental Analiz	51
4. Metilen Mavisi Sayısı.....	51
5. İyot Sayısı.....	52
6. Fourier Kızılötesi Dönüşüm Spektroskopisi (FT-IR).....	53
7. Ultraviyole/Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisi.....	54
8. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) ve EDS Görüntüleme.....	55
9. X-Işınları Toz Kırınımı Yöntemi (XRD)	56
10. BET Yüzey Alanı Belirleme	56
G. Gümüş Metali	57
1. Naopartiküler Gümüş	58
2. Nanopartiküler Gümüş Sentezi	60
3. Nanopartiküler Gümüşün Antibakteriyel Etkisi.....	61
H. Antibiyotikler ve Antibiyotik Direnci	64
I. Gıda Güvenliği Açısından Risk Faktörü Olan Su ve Gıda Kaynaklı Patojenler67	
1. <i>Escherichia coli</i>	69
2. <i>Staphylococcus aureus</i>	69
3. <i>Enterococcus faecium/E.faecalis</i>	70
4. <i>Listeria monocytogenes</i>	71
5. <i>Salmonella typhi</i>	72
6. <i>Bacillus cereus</i>	73

İ. Gıda Güvenliği Açısından Nanopartiküler Gümüş Kaplı Aktif Karbonun kullanım alanları ve önemi	74
III. GEREÇ VE YÖNTEM	81
A. Gereç.....	81
1. Kullanılan Hammadde	81
2. Kullanılan Kimyasallar	81
3. Kullanılan Cihazlar	81
B. 1. Bölüm.....	83
Hammaddenin Analizi ve Aktif Karbon Üretimi	83
1. Fındık Kabuğunun Yıkama, Kurutma, Öğütme ve Elenmesi	83
2. Hammaddede Nem, Kül, Uçucu Madde ve Sabit Karbon Analizi	84
a. Nem analizi.....	84
b. Kül analizi	84
c. Uçucu madde tayini	85
d. Sabit karbon tayini.....	85
C. Aktif Karbon Üretimi	85
1. Kimyasal Aktivasyon	85
a. H ₃ PO ₄ ile aktivasyon	86
b. K ₂ CO ₃ ile aktivasyon	87
c. ZnCl ₂ ile aktivasyon	88
d. KOH ile aktivasyon	88
2. Karbonizasyon.....	89
3. Aktif Karbonun Yıkanması Nötralize Edilmesi ve Kurutulması	90
4. Aktif Karbonunda Verim Hesapları	90
5. Aktif Karbonunda Nem, Kül, Uçucu Madde ve Sabit Karbon Miktarı Tayini	90
a. Nem tayini	90
b. Kül tayini	91
c. Uçucu madde miktarı tayini	92
d. Sabit karbon miktarı tayini	92
D. Üretilen Aktif Karbonların Karakterizasyon Çalışmaları.....	92
1. Metilen Mavisi Sayısı.....	92
2. İyot sayısı	93
3. FT-IR (Fourier Kızılötesi Dönüşüm Spektroskopisi) Ölçümleri	94
4. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) ve EDS Görüntüleme.....	94

5. XRD Görüntüleme	94
6. BET Yüzey Alanı Hesaplamaları	94
IV. BULGULAR.....	97
A. Fındık Kabuğu Ön Analiz Sonuçları	97
1. Fındık Kabuğu Nem, Kül, Uçucu Madde, Sabit Karbon Sonuçları	97
2. Fındık Kabuğu Elemental Analiz Sonuçları.....	98
B. Aktif Karbon Ön Analiz Sonuçları	99
1. Aktif Karbon Verim Sonuçları	99
2. Aktif Karbon Nem Miktarı Sonuçları	102
3. Aktif Karbon Kül Miktarı Sonuçları	103
4. Aktif Karbon Uçucu Madde Miktarı Sonuçları.....	104
5. Aktif Karbon Sabit Karbon Miktarı Sonuçları	105
6. Aktif Karbon Elemental Analiz sonuçları.....	106
C. Aktif Karbon Karakterizasyon Çalışmaları Sonuçları	106
1. Metilen Mavisi Adsorpsiyonu Sonuçları.....	106
2. İyot Adsorpsiyonu Sonuçları	108
3. FT-IR (Fourier Kızılötesi Dönüşüm Spektroskopisi) Sonuçları	110
4. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) ve EDS Görüntüleri	115
5. XRD (X-ray diffraction) Analiz Sonuçları.....	122
6. BET Yüzey ve Gözenek Boyutu Belirleme Sonuçları	127
7. Adsorpsiyon Çalışmaları	130
a. pH'ın MM adsorpsiyon verimi üzerindeki etkisi	130
b. Karıştırma süresinin MM adsorpsiyon verimine etkisi	131
c. Adsorban dozunun MM adsorpsiyon verimi üzerindeki etkisi.....	132
d. MM Konsantrasyonunun MM Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkisi	133
e. Sıcaklığın MM adsorpsiyon verimi üzerindeki etkisi.....	134
f. Adsorpsiyon termodinamiği	135
g. Adsorpsiyon izotermi.....	137
8. Kinetik Çalışmalar.....	140
9. Sonuç ve Öneriler.....	142
D.II. Bölüm.....	144
Aktif Karbonların Nanopartiküler Gümüş ile Kaplanması	144
1. Giriş.....	144
2. Bölüm Yöntem	144

3. Nanopartiküler Gümüşün Sentezlenmesi.....	144
4. Nanopartiküler Gümüşün Aktif Karbona Empeyrne Edilmesi	145
5. Nanopartiküler Gümüş Kaplı Aktif Karbonların Karakterizasyon Çalışmaları	146
a. NPAGAK'ların metilen mavisi ve iyot adsorpsiyon çalışmaları	146
b. NPAGAK'ların yüzey fonksiyonel grupları (FT-IR) çalışmaları	147
c. NPAGAK'ların SEM görüntüleme ve EDS analizi	147
d. NPAGAK'ların XRD analizi.....	147
e. NPAGAK'ların BET analizi	147
6. NPAGAK ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları	147
a. Adsorpsiyon denge çalışmaları.....	147
IV. II. Bölüm Bulgular.....	148
1. Nanopartiküler Gümüş Kaplı Aktif Karbonların Karakterizasyonu	149
a. NPAGAK'ların metilen mavisi ve iyot adsorpsiyon sonuçları	149
b. NPAGAK'ların FT-IR sonuçları	151
c. NPAGAK'ların SEM görüntüleri ve EDS sonuçları.....	153
d. NPAGAK'ların XRD analiz sonuçları	159
e. NPAGAK'ların BET sonuçları	162
2. NPAGAK ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları	165
a. Adsorpsiyon denge çalışmaları sonuçları.....	165
7. Sonuç ve Öneriler.....	167
E.III. Bölüm	168
Nanopartiküler Gümüş Kaplı Aktif Karbonların Antibakteriyel Özelliğinin Belirlenmesi.....	168
1. Giriş.....	168
2. III. Bölüm Yöntem	169
a. Well difüzyon yöntemi	170
b. Yayma plaka yöntemi.....	171
i. NPAGAK2 ile <i>E. coli</i> 'nin zamana bağlı inhibisyon çalışması.....	171
ii. NPAGAK8 ile <i>E. coli</i> 'nin zamana ve sıcaklığa bağlı inhibisyon çalışması.....	172
F.III. Bölüm Bugular	172
1. NPAGAK'ların Antimikrobiyal Analiz Sonuçları.....	172
a. Well difüzyon çalışması sonuçları.....	172

b. Yayma plaka yöntemi sonuçları	179
i. NPAGAK2 ile <i>E. coli</i> 'nin zamana bağlı inhibisyon çalışması sonuçları	179
ii. NPAGAK8 ile <i>E. coli</i> 'nin zamana ve sıcaklığa bağlı inhibisyon çalışması sonuçları	181
V. SONUÇ VE ÖNERİLER	185
VI. KAYNAKÇA	189
ÖZGEÇMİŞ	237



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1	Grafitin Yapısı	10
Şekil 2	Amorf Aktif Karbon	10
Şekil 3	IUPAC Gözenek Boyutlarının Sınıflandırılması.....	13
Şekil 4	Aktif Karbon Gözenek Yapısı.	13
Şekil 5	Pirolitik Karbon Yüzeyinde Olası Fonksiyonel Gruplar (a) oksijen, (b) nitrojen ve (c) kükürt (Asitler kırmızı bazlar mavi renkle gösterilmiştir).	16
Şekil 6	Toz (PAC) Aktif Karbon	17
Şekil 7	Granül (GAC) Aktif Karbon.....	18
Şekil 8	Pelet Aktif Karbon.....	19
Şekil 9	Global Aktif Karbon Kullanımı Sektör Oranları.....	20
Şekil 10	Aktif Karbon Üretiminde Hammadde Seçimi	25
Şekil 11	Biyokütle Bileşenleri	28
Şekil 12	Yıllara Göre (1989-2021) Türkiye Fındık Üretim Rekoltesi.....	32
Şekil 13	Aktif Karbon Üretim Şeması.....	34
Şekil 14	Birinci Yöntem	36
Şekil 15	İkinci Yöntem.....	37
Şekil 16	Kimyasal Aktivasyonda Kullanılan Kimyasallar	39
Şekil 17	Tarımsal Kalıntılardan Aktif Karbonun Hazırlanması İçin Kullanılan Kimyasal Aktivatörleri Belirlemek İçin İncelenen 81 Makale Sonucu.....	40
Şekil 18	Karbonizasyon İşleminde Ürün Verimini Etkileyen Parametreler.....	43
Şekil 19	Adsorpsiyon Şeması	44
Şekil 20	Adsorpsiyon İzoterm Tipleri	47
Şekil 21	Metilen Mavisinin Molekül Yapısı	52
Şekil 22	Şematik SEM Cihazı Kısımları	55
Şekil 23	XRD Cihazı Temel Çalışma Prensipleri.....	56
Şekil 24	BET Cihazı Şematik Çalışma Mekanizması	57
Şekil 25	Gümüş Metali	57
Şekil 26	Ag ⁺ İyonlarının Bakteri Hücrelerine Karşı Antibakteriyel Mekanizmaları	58
Şekil 27	Nanopartiküller Gümüşün Başlıca Uygulama Alanları.....	59
Şekil 28	Nanopartiküller Gümüş Sentezi.....	60

Şekil 29	NPAgAK'lerin Bakteri Hücrelerine Karşı Antibakteriyel Mekanizmaları	62
Şekil 30	(A) NPAg'lerden (B) AgNO ₃ 'ten Etkilenen Proteinlerin Hücresel mimarideki Konumlarına Göre Diferansiyel Olarak Düzenlenmiş Sınıflandırılması	64
Şekil 31	Genel Antimikrobiyal Ajanların Bakteri Hücrelerine Karşı Ana Etki Mekanizması.....	65
Şekil 32	Antimikrobiyal Direnç Gelişimine Neden Olan Faktörler	66
Şekil 33	Aktif Karbon Üretim Şeması	83
Şekil 34	Fındık Kabuğu Öğütme ve Eleme İşlemleri	84
Şekil 35	Fosforik Asitle Kimyasal Aktivasyon İşlemi	87
Şekil 36	Çalkalamalı İnkübatörde Kimyasal Aktivasyon İşlemi ve Sonrasında Süzme İşlemi Yapılarak Hammaddeden Kimyasalın Uzaklaştırılması	88
Şekil 37	Kimyasal Aktivasyonu Tamamlanmış Numuneler.....	89
Şekil 38	Protherm PFT 12-105-900 Model Tüp Fırında Karbonizasyon	89
Şekil 39	Aktif Karbon (%) Verim Hesaplaması Sonuçları	99
Şekil 40	Aktif Karbon (%) Nem Miktarı Sonuçları.....	102
Şekil 41	Aktif Karbon (%) Kül Miktarı Sonuçları.....	103
Şekil 42	Aktif Karbon (%) Uçucu Madde Analizi Sonuçları	104
Şekil 43	Aktif Karbon (%) Sabit Karbon Miktarı Sonuçları	105
Şekil 44	a) AK5 ve b) AK10 ile Yapılan MM Adsorbsiyon Çalışması.....	107
Şekil 45	Metilen Mavisi Adsorbsiyon Sonuçları	107
Şekil 46	İyot Adsorpsiyonu Sonuçları	109
Şekil 47	Üç Farklı Mesh Boyutunda Boyutlandırılan (F50, F70, F150) Fındık Kabuğuna Ait FT-IR Görüntüleri	110
Şekil 48	AK1, AK5, AK9'a Ait FI-TR Sonuçları	111
Şekil 49	AK2, AK6 ve AK10'a Ait FI-TR Sonuçları.....	112
Şekil 50	AK3, AK7 ve AK11'e ait FI-TR Sonuçları.....	113
Şekil 51	AK4, AK8 ve AK12'e Ait FI-TR Sonuçları.....	114
Şekil 52	a) FK1 b) FK2 c) FK3 SEM ve d) EDS Görüntüleri.....	116
Şekil 53	a) AK1, b) AK5, c) AK9 SEM ve EDS Görüntüleri	117
Şekil 54	a) AK2, b) AK6, c) AK10'nun SEM ve EDS Görüntüleri.....	118
Şekil 55	a) AK3, b) AK7, c) AK11'nin SEM ve EDS Görüntüleri.....	120
Şekil 56	a) AK4, b) AK8, c) AK12 SEM ve EDS Görüntüleri	121
Şekil 57	FK1, FK2 ve FK3 XRD Analiz Sonuçları.....	123
Şekil 58	AK1, AK5 ve AK9'un XRD Analiz Sonuçları	124
Şekil 59	AK2, AK6 ve AK10'un XRD Analiz Sonuçları	125

Şekil 60	AK3, AK7 ve AK11'in XRD Analiz Sonuçları	126
Şekil 61	AK4, AK8 ve AK12'nin XRD Analiz Sonuçları	126
Şekil 62	BET Yüzey Alanı Sonuçları	127
Şekil 63	Çözelti pH'nın MM Uzaklaştırma Veriminin Üzerindeki Etkisi	131
Şekil 64	Karıştırma Süresinin MM Gidermede Etkisi.....	132
Şekil 65	Adsorban Miktarının MM'nin Uzaklaştırma Verimine Etkisi	133
Şekil 66	MM Konsantrasyonunun MM Çıkarma Verimi Üzerindeki Etkisi.....	134
Şekil 67	Sıcaklığın MM Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkisi.....	134
Şekil 68	1/T ile $\ln K_D$ 'in Varyasyonu	136
Şekil 69	Langmuir İzotermleri (a) AK3, (b) AK7, (c) AK11.....	138
Şekil 70	Freundlich İzotermleri a) AK3, b) AK7, c) AK11	139
Şekil 71	AK3, AK7, AK11 üzerine MM adsorpsiyonu için elde edilen sözde 1. derece kinetik modelleme sonuçları (Başlangıç MM konsantrasyonu: 100 mg/L, adsorban dozu: 0.1g/100 mL, pH: 8, sıcaklık: 298K).	140
Şekil 72	Aktif Karbonlar Üzerine MM Adsorpsiyonu İçin Elde Edilen Sözde 2. Derece Kinetik Sonuçlar.....	141
Şekil 73	Farklı Oranlarda (0,5g ve 1g) Hazırlanmış Biamingümüş Nitrat ([Ag(NH ₃) ₂]NO ₃) Karışımları	145
Şekil 74	Aktif Karbon ve NPAG'ün Üç Boyunlu Cam Balonda Manyetik Karıştırıcıda Karıştırılması	145
Şekil 75	NPAGAK1 ve NPAGAK5'e ait FT-IR Görüntüleri	151
Şekil 76	NPAGAK2 ve NPAGAK6'e ait FT-IR Görüntüleri	152
Şekil 77	NPAGAK3 ve NPAGAK7'e ait FT-IR Görüntüleri	152
Şekil 78	NPAGAK4 ve NPAGAK8'e ait FT-IR Görüntüleri	153
Şekil 79	a) NPAGAK1, b) NPAGAK5'in 1000 Büyütmede SEM ve EDS Görüntüleri	154
Şekil 80	a) NPAGAK2, b) NPAGAK6'nın 1000 Büyütmede SEM ve EDS Görüntüleri	155
Şekil 82	a) NPAGAK3, b) NPAGAK7'nin 1000 Büyütmede SEM ve EDS Görüntüleri	156
Şekil 83	NPAGAK3'ün 3000 Büyütmede EDS Haritalama Görüntüleri a) Aktif karbon b) Yapıdaki karbon, c) Yapıdaki oksijen ve d) Yapıdaki gümüş	157
Şekil 84	a) NPAGAK4, b) NPAGAK8'in 1000 Büyütmede SEM ve EDS Görüntüleri	158
Şekil 85	NPAGAK1 ve NPAGAK5'in XRD Sonuçları.....	159
Şekil 86	NPAGAK2 ve NPAGAK6'in XRD Sonuçları.....	160
Şekil 87	NPAGAK3 ve NPAGAK7'in XRD Sonuçları.....	161

Şekil 88	NPAgAK4 ve NPAgAK8'in XRD Sonuçları.....	161
Şekil 88	a) AK10 (b) NPAgAK2 (c) NPAgAK6 Üzerine Adsorpsiyon MM İçin Langmuir İzoterm Grafikleri	165
Şekil 89	(a) AK10 (b) NPAgAK2 (c) NPAgAK6 Üzerine Adsorpsiyon MM İçin Freundlich İzoterm Grafikleri.....	166
Şekil 91	NPAgAK'ların 6 Farklı Patojen ve İki Farklı Antibiyotik İçin Yapılan Disk difüzyon ve Well Difüzyon Zon Çapları Görüntüleri	174
Şekil 92	NPAgAK2'nin <i>E. coli</i> Üzerindeki İnhibasyon Etkisi.....	180
Şekil 93	<i>E. coli</i> Koloni Sayısının Zamana ve Sıcaklığa Bağlı Azalışı	182
Şekil 94	Başlangıç Canlı Mikroorganizma Sayısının (log) Zamana Bağlı Değişimi.....	183
Şekil 95	<i>E. coli</i> 'nin D Değerine Bağlı Logaritmik Azalması	184



ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 1	Aktif Karbona Ait Yüzey Alanı Parametreleri.....	11
Çizelge 2	Bazı Biyokütle Bileşenleri	29
Çizelge 3	Bazı Lignoselülozik Biyokütlenin Elementel Analiz Sonuçları	31
Çizelge 4	Metilen Mavisi Boyasının Bazı Özellikleri.....	52
Çizelge 5	Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Sarf Malzeme	81
Çizelge 6	Deneylerde Kullanılan Cihazlar	82
Çizelge 7	Fındık Kabuğu (FK) Ön Analiz Sonuçları	97
Çizelge 8	Fındık Kabuğu Elemental Analiz Sonuçları.....	98
Çizelge 9	Verim Hesaplaması Sonucu Karakterizasyon Çalışmaları Yapılmak Üzere Belirlenen Aktif Karbonlar ve Sembolleri.....	99
Çizelge 10	Üretilen Aktif Karbonların Elemental Analiz Sonuçları.....	106
Çizelge 11	Fındık Kabuğuna Ait FT-IR Analiz Sonuçları	110
Çizelge 12	Üretilen Aktif Karbonların Spesifik Yüzey Alanı ve Gözenek Parametreleri	128
Çizelge 13	Çeşitli Tarım Atıklarından Üretilen Aktif Karbonların BET Yüzey Alanları.....	129
Çizelge 14	AK3, AK7 ve AK11 Üzerine MM Adsorpsiyonu İçin Hesaplanan Termodinamik Parametreler.....	136
Çizelge 15	AK3, AK7 ve AK11 için Elde Edilen Langmuir ve Freundlich İzoterm Sabitleri	139
Çizelge 16	Sözde 1. ve 2. Derece Kinetik Modellere Dayalı Olarak Belirlenen Kinetik Sonuçlar.....	141
Çizelge 17	NPAg/AK Karışımlarında NPAg Miktaraları ve sembolleri	148
Çizelge 18	NPAgAK'ların S_{BET} Yüzey Alanı, Metilen Mavisi ve İyot Sayısı	149
Çizelge 19	NPAg eklenmek üzere seçilen AK'ların S_{BET} sonuçları.....	162
Çizelge 20	AK ve NPAgAK'ların S_{BET} Sonuçları.....	163
Çizelge 21	AK10, NPAgAK2 ve NPAgAK6 üzerine MM Adsorpsiyon İçin İzoterm Parametreleri	167
Çizelge 22	NPAgAK'ların 6 Farklı Patojen ve İki Farklı Antibiyotik Disk İçin Ölçülen Disk Difüzyon ve Well Difüzyon Zon Çapları.....	176
Çizelge 23	Literatürdeki Benzer Çalışmalar	179
Çizelge 24	<i>E. coli</i> 'nin Sıcaklığa ve Zamana Bağlı Olarak NPAgAK8 ile inhibisyonu sonrası ortamda Canlı kalan Mikroorganizma Sayısı ve D Değerleri..	182



KISALTMALAR LİSTESİ

Å	: Angstrom
AB	: Avrupa Birliği
AK	: Aktif Karbon
ASTM	: American Society for Testing Materials
BET	: Brunner-Emmett-Teller Yüzey alanı
CDS	: ABD Hastalık Kontrol ve Korunma Merkezleri
cm	: Santi Metre
DBP	: Dezenfeksiyon Yan Ürünleri
dk	: Dakika
EDS	: Enerji Dağılım Spektrofotometresi
EGDP	: Avrupa Yeşil Anlaşma Programı
EPA	: ABD Çevre Koruma Ajansı
EUCAST	: Avrupa Antimikrobiyal Duyarlılık Testi Komitesi,
FAO	: Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü
FK	: Fındık Kabuğu
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
g	: Gram
GSBL	: Genişletilmiş Spektrumlu Beta- laktamaz
IR	: Kızıl ötesi
IS	: İyot Sayısı
IUPAC	: Uluslararası Saf ve Uygulamalı Kimya Birliği
K	: Kelvin
L	: Litre
M	: Molar
mesh	: Parçacık Boyutu Ölçümü
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
mm	: Milimetre
MMS	: Metilen Mavisi Sayısı

MRSA	: Metisiline Dirençli, <i>S. aureus</i>
N	: Normalite
N₂	: Azot Gazı
NARMS	: Ulusal Antimikrobiyal Direnç İzleme Sistemi
NİOSH	: ABD Ulusal Mesleki Güvenlik ve Sağlık Enstitüsü
nm	: Nanometre
NOM	: Doğal Organik Madde
NPAgAK	: Nanopartiküler Gümüş Katkılı Aktif Karbon
°C	: Santigrad Derece
ppm	: Partspermillion (Milyonda Kısım)
ROS	: Reaktif oksijen türlerinin
rpm	: Revolutionsperminute (Dakikadaki Devir Sayısı)
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
T	: Sıcaklık (°C, K)
t	: Zaman
TCD	: Termo Kondüktif Dedektör
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
TGA	: Termogravimetrik Analiz
TÜİK	: Türkiye İstatistik Kurumu
UV	: Morötesi Spektroskopisi
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
XRD	: X-ışını Difraktometresi

I. GİRİŞ

Dünya nüfusu her geçen gün hızlı bir şekilde artarken, gıda güvenliği sorununu da beraberinde getirmiştir. Yirminci yüzyılın ortasından itibaren artan sanayileşme, buna bağlı olarak artan kentleşme ve kaynakların bilinçsiz kullanımı doğanın dengesini bozmuş ve insan hayatını tehdit eder boyutlara ulaşmıştır. Dünya nüfusunun 2030'da 8,5 milyar, 2050'de ise 9,7 milyara ulaşabileceği tahmin edilmektedir (Baruah ve ark., 2018). Artan nüfusa daha fazla gıda üretmek ve temiz su ve besin kaynaklarından yararlanabilmek için ülkeler, sürdürülebilir gıda üretimine giderek daha fazla değer vermeye başlamıştır. Bu süreçte kaynakların doğru kullanılması ve gelecek nesillere aktarılması olarak ifade edilen sürdürülebilirliğin önemi daha da artmış ve artan nüfusa yetecek şekilde üretilen besin miktarının artırılması zorunluluğu doğmuştur. Nüfus artışına paralel olarak endüstri ve sanayinin gelişmesi ise su ve çevre kirliliğini beraberinde getirmiş ve ortaya büyük bir problem olan halk sağlığı ve gıda güvenliğini sorunu çıkmıştır (Uyttendaele et al., 2016).

Gıda güvenliği kısaca, insan tüketimine sunulan besinlerin fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik ajanlardan kaynaklanan çeşitli sağlık risklerini taşımaması olarak ifade edilmektedir (Leclercq et al., 2019). Artan nüfusu yeterli ve güvenli beslemek için özellikle tarım ürünlerine olan ilgi artmış ve tarım ürünlerinde daha fazla verim alınması kaçınılmaz olmuştur. Tarım yapılabilmesi için toprak ve su en temel öğelerdir. Ancak yine giderek artan bir diğer sorun ise, suda meydana gelen kirliliğin, mikro canlılardan insana kadar, doğadaki tüm canlı hayatını ve gıda güvenliğini tehdit edecek boyutlara ulaşmış olmasıdır. Dünyada artan su sorunu yapılan tarım ve üretilen besin noktasında dikkate alınması gereken en önemli unsur haline gelmiştir. Tüm dünyada tarım ve gıda üretim sektörü, verimi artıracak ilaçlama, gübreleme ve koruyucu ilavesi gibi, çeşitli kimyasal yöntemlere başvurarak üretim miktarını en yüksek düzeye çıkarmaya çalışılmaktadır. Ancak kullanılan kimyasallar gıda üretim miktarını arttırsa bile yağmur ve sulama suyuyla toprağa karışmakta, buradan yer altı sularına, akarsulara, göllere ve denizlere ulaşmaktadır.

Özellikle yoğun kimyasal içeren sanayi atık sularının yeterince arıtılmadan deniz ve derelere boşaltılması, birçok bölgede foseptiğin su kaynaklarına sızması, canlıların en temel ihtiyacı olan suyun kirlenmesine yol açmıştır. Artan kirliliğin azaltılması yanında var olan su kirliliğinin canlı hayatı tehdit etmeyecek şekilde temizlenmesi veya en aza indirgenmesi gerekmektedir. Bu amaçla gelişmiş ülkeler, biyokütle kaynağı olan tarımsal atıkları en iyi şekilde kullanmak üzere tarıma yönelmekte, ve su kirliliğinin önüne geçecek çözümler üretmektedir.

Biyokütle, bitkisel ve hayvansal kaynaklı organik veya inorganik bileşiklerin toplamıdır. Biyokütle yapısında selüloz, lignin ve hemiselüloz gibi üç temel bileşen ile birlikte az miktarda yağ, protein ve mineralden oluşmaktadır (Mendu et al., 2011). Biyokütlenin tarımsal atık olarak çevre kirliliğine neden olmayacak şekilde değerlendirilmesi, ayrıca var olan hava ve su gibi çevre kirliliğinin giderilmesinde kullanılması, oldukça ekonomik ve sürdürülebilir bir çözüm olarak kabul görmektedir. Biyokütle atıkları; tarım ürünleri atığı, evsel atıklar, hayvansal atıklar ve orman endüstrisi atıkları gibi atıklardan oluşmakta ve Türkiye'nin biyokütle atıklarının en büyük kısmını tarım atıkları oluşturmaktadır.

Ülkemizde yetiştiriciliği çok eskilere dayanan fındık, Türkiye'nin önemli tarım ürünlerinden birisidir. Dünya fındık üretiminin yaklaşık %70'ine sahip olan Türkiye'de, TÜİK verilerine göre her yıl ortalama 500 ile 600 bin ton fındık üretilmektedir (TÜİK, 2019). Üretilen fındığın yaklaşık %50'si kabuktan oluşmakta ve fındık kabuğu tarımsal atık olarak, yeterince rağbet görmemektedir. Bazı işletmelerde kömürleştirme yolu ile briket kömürü ve sınavi kömür elde edilmesi suretiyle değerlendirilse de özellikle üretimin en çok olduğu Doğu Karadeniz Bölgesi'nde hanelerin ısıtılmasında kullanılmaktadır.

Aktif karbon, genellikle hiçbir yapısal formül ile karakterize edilemeyen, yüksek yüzey alanı, gözenek hacmi ve yüzey reaktivitesine sahip, gözenekli, amorf yapıya maddelere verilen genel bir addır. Aktif karbonlar çeşitli biyokütlelerden ve karbon bazlı malzemelerden daha geniş yüzey elde etmek için özel bir takım yöntemlerle üretilmektedir.

Aktif karbon, uygulama alanı çok geniş ve kullanımı açısından tarihçesi çok eskilere uzanan bir maddedir. Çeşitli endüstri kurumlarında çok farklı amaçlar için kullanılmakta olan aktif karbon, gazların saflaştırılması, atık suların arıtılması, gıda

sanayisinde saflaştırma işlemleri, metal sanayii, savunma sanayii, silah sanayii ve sağlık sektöründe dahil çok geniş bir alanda kullanılmaktadır (Saygılı, 2017).

Son yıllarda düşük maliyetli ham maddeler olan tarımsal biyokütle atıklarından aktif karbon üretimi giderek yaygınlaşmaktadır. Söz konusu biyoküteller, her zaman bulunabilen, düşük maliyetli, düzenli olarak üretilen ve yenilenebilir bir çevre için sorun yaratmayan maddelerdir (Sudaryanto et al., 2006). Üretimde kullanılacak hammadde için herhangi bir sınırlama olmamasına rağmen, düşük inorganik içerikli, yüksek karbon içeriğine sahip ucuz hammaddeler aktif karbon üretimi için tercih edilmektedir (Oğuz, 2013).

Üretilen aktif karbonun kalitesi, verimi ve spesifik yüzey alanı üretiminde başlangıç maddesi olarak kullanılan hammaddeye ve kullanılacak olan yöntemlere göre değişim göstermektedir. Son yıllarda, özellikle yenilenebilir kaynaklara olan yönelim ve üretim maliyetleri göz önünde bulundurulmak suretiyle düşük maliyetli, yüksek adsorpsiyon kapasiteli ve çevre dostu aktif karbon üretimi önem kazanmıştır. Çeşitli biyokütle atıkları düşük kül içeriği ve düşük maliyetleriyle aktif karbon üretiminde hammadde olarak tercih edilmektedir. Bu çalışmada ülkemizde henüz yeteri kadar üretilmeyen ve dolayısıyla ithal edilen, stratejik açıdan oldukça önemli bir madde olan aktif karbon, yine ülkemizde oldukça fazla üretilen ve ticari olarak değer görmeyen fındık kabuklarından üretilmiştir.

Aktif karbonlar, yüzey alanlarının geniş olması ve yüksek gözenekli yapıları nedeniyle, su içerisindeki kimyasal kirleticileri uzaklaştırmak için etkili bir adsorban olarak kabul görmektedir. Ancak aktif karbonların bakteriyel kontaminasyonu ve özellikle mikroorganizmalarla olan biyolojik uyumu neticesinde bakteri çoğalmasını arttırabilmesinden dolayı kullanım alanına göre bakterisidal özelliğe sahip olması gerekmektedir.

Son yıllarda, nanopartiküller fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle çok geniş bir alanda kullanılmaktadır. Nanopartikül atomların çoğu yüzeyde doymamış halde bulunur ve bundan dolayı diğer atomları kolaylıkla bağlayabilmektedir (Zhang et al., 2016). Gümüşün antibakteriyel özelliği çok eski tarihlerden beri bilinmekle birlikte nanopartiküler gümüş (NPAg), son yıllarda antibakteriyel özellikleri ve geniş yüzey alanı nedeniyle farklı proseslerde çok yaygın olarak kullanılmaktadır (Tuan et al., 2011). NPAg birçok nanopartiküler metal iyonlarına kıyasla insan sağlığı

üzerinde olumsuz etkisi daha az ve düşük toksiditesi sebebiyle yoğun ilgi görmektedir (Yang et al., 2009). Yüksek adsorban kapasitesine sahip olan aktif karbona NPAG bağlayarak antibakteriyel özellik kazandırılması, artan su kirliliğinin giderilmesi, gıda güvenliği ve halk sağlığı açısından son derece önemli olacaktır (Zhang et al., 2015). Bununla birlikte aktif karbon yüksek yüzey alanı ve farklı ebatlarda gözenek boyutları nedeniyle NPAG için ideal bir destek malzemesi olarak kullanılabilir (Chingombe et al., 2006).

Bu çalışmanın amacı; yılda ortalama 550 bin ton üretilen fındığın ekonomik olarak çok fazla değer görmeyen kabuğundan aktif karbon üretmek, bu aktif karbona NPAG bağlayarak antimikrobiyal özellik kazandırmak ve gıda güvenliği açısından sorun teşkil eden bakterilerin inhibisyonunda kullanmaktır. Bu amaçla çalışma üç farklı aşamada gerçekleştirilmiştir.

İlk aşamada, biyokütle kaynağı olarak atık fındık kabuklarının üç farklı mesh boyutunda (50, 70, 150) boyutlandırılması ve dört farklı kimyasal madde ($ZnCl_2$ (1:1,1:2,1:3,1:4), KOH (1:1,1:2,1:3), H_3PO_4 (1:1,1:2,1:3) ve K_2CO_3 (1:1,1:2,1:3) ile farklı oranlarda aktifleştirilmesi suretiyle kimyasal aktivasyon yöntemi kullanılarak 39 farklı aktif karbon üretilmiştir. Bu aşamada seçilen kimyasala göre farklı karbonizasyon sıcaklığı tercih edildi. Üretim öncesi hammaddenin ve daha sonra üretilen aktif karbonların, elemental analizleri ve ön analizleri (Nem, Kül, Uçucu madde, Sabit karbon) yapıldı. Üretilen 39 farklı adsorbanın morfolojik ve karakteristik özellikleri çeşitli yöntemlerle (FT-IR, UV, XRD) incelenerek karakterizasyon çalışmaları yapıldı. Ayrıca morfolojik özelliklerin belirlenmesi Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ile, yüzey alanı ve gözenek boyutu karakterizasyonu Brunauer Emmett Teller (BET) analizi ile yapıldı. Adsorpsiyon çalışmaları için metilen mavisi ve iyot adsorpsiyonu tercih edildi.

Çalışmanın ikinci aşamasında, NPAG'ün sentezlenmesi ve sentezlenen NPAG'ün üretilen aktif karbonlara impregnasyonu gerçekleştirildi. Bu aşamada, üretilen aktif karbonlara NPAG kaplanarak adsorpsiyon ve antibakteriyel özelliklerinin artırılması sağlandı. Üretilen NPAGAK'ların karakterizasyon çalışmaları yapıldı.

Üçüncü ve son aşamada ise, gıda güvenliği ve halk sağlığı açısından risk kabul edilen altı farklı patojen bakteri (*Salmonella*, *S.aureus*, *E.coli*, *E. faecalis*, *L.*

monocytogenes, *B.cereus*) üzerinde, üretilen malzemelerin antibakteriyel özelliği disk difüzyon ve well difüzyon yöntemiyle belirlendi. Bununla birlikte, içme suyunda bulunan ve halk sağlığı açısından suda bulunması indikatör olarak görülen Gram (-) *E. coli*'nin NPAG kaplı aktif karbon ile inhibisyonu, yayma plaka metoduyla çalışıldı.

Yapılan çalışmalar neticesinde aktif karbon üretiminde fındık kabuğunun hammadde olarak iyi bir başlangıç malzemesi olduğunu ve gıda güvenliği açısından NPAGAK'nun yüksek antimikrobiyal özellikte olduğu gösterdi.





II. GENEL BİLGİLER

A. Aktif Karbonun Tarihçesi

Uygulama alanı oldukça geniş olan aktif karbonun, kolay elde edilebilmesi ve çok yönlü özelliklerinden dolayı insanlık tarihinde çok eskilere dayanan bir kullanım serüveni vardır. Geniş yüzey alanı ve yüksek gözenek hacminden dolayı çeşitli safsızlıkların ve birtakım kirliliklerin uzaklaştırılması için birçok uygulama alanında adsorplayıcı madde olarak, yakıt olarak ve tıbbî hastalıkların tedavisinde ise çok eski zamanlardan beri kullanılmaktadır (Heidarinejad et al., 2020).

Bilinen ilk aktif karbonun kullanımı M.Ö. 3750 yıllarında Mısırlılar ve Sümerlilerin bronz üretiminde bakır, kalay ve çinko cevherlerini ayırmak için kullandıkları odun kömürüdür. Mısırlıların temizleyici madde ve tıbbi amaçlı saflaştırmalarda M.Ö. 1500'lü yıllarda aktif karbon kullanmışlardır. Yine M.Ö. 1550 yıllarına ait papirüslerde ve Yunanistan'da odun kömüründen eşde edilen aktif karbonun tıp alanında kullanımına ilişkin çeşitli bilgilere rastlanmaktadır. M.Ö 420 yılında Hipokratın yaralardaki kokuları gidermek amacıyla toz kömürünü kullandığı bilinmektedir (Sanchez, Fayne ve Burroway, 2020). Eski Hint toplulukları ise bugünkü kullanımına en yakın şekliyle kömürü kullanarak içme suyundan istenmeyen tat ve kokuların giderilmesini sağlamışlardır (Çeçen, 2000).

1773 yılında ise İsveç asıllı kimyacı Karl Wilhelm Scheele kömür yüzeyinde gaz moleküllerinin tutunmasını ilk olarak tespit etmesiyle adsorpsiyon ilk kez tanımlamış ve 1774 yılında şeker endüstrisinde ilk kez renk açma maddesi olarak aktif karbon kullanılmıştır. Daha sonra 1786 yılında çözeltilerdeki rengi aktif karbon kullanarak gidermiş olan Johann Tobias Lowitz bu işlem sayesinde aktif karbonun sistematik olarak adsorpsiyon özelliğini sıvı fazda kanıtlamıştır (Sontheimer et al, 1988). Aktif karbonun gaz fazı uygulaması olarak kullanımına dair ilk rapor ise Dr D.M. Kehl'in 1793 yılında hastaların kangren yaralarından kaynaklı kokuları gidermek için odun kömürü kullandığı şeklindedir (Gupta, 2018).

Lipscombe tarafından 1862 yılında içme suyunun temizlenmesi için aktif karbon üretilmiş ve gerçekleştirilmiş ve 1881 yılında ise aktif karbonun gaz alımının

ifadesi için Kayser tarafından ilk kez adsorbsiyon terimi kullanılmış ve İngiltere’de şeker çözeltisinin ağartılması için kemik külünden aktif karbon üretimi başlamıştır. Ardından İsviçreli Kimyager Von Ostrejko, karbonun fiziksel (ya da termal) ve kimyasal aktivasyonunu karbondioksit, su buharı ve metal klorürler, ile gerçekleştirip bu alanda ilk patenti almıştır. İlk ticari ürünler Eponit patentiyle 1909 yılında ağaç başlangıç malzemesi, 1911 yılında da ise turba başlangıç malzemesi kullanılarak Avrupa’da üretilmiştir (Gupta, 2018). Amerikan Birleşik Devletleri tarafından 1913’lü yıllarda ise aktif karbonun ilk endüstriyel fabrikasyon üretimi gerçekleştirilmiştir. Bayer’in boya fabrikasında talaşın çinko klorür ile kimyasal aktivasyonu ise 1914 ve 1915’li yıllarda endüstriyel olarak gerçekleştirilmiştir (Çeçen ve Aktaş, 2011). 1918 yılında Dünya Savaşı’nda sağlığa zararlı solunum gazlarının adsorpsiyonu için koruyucu gaz maskelerinde kullanılması amacıyla hindistan cevizi kabuğundan granül aktif karbon (GAC) üretilmiştir gaz maskelerinde kullanılmıştır. Chicago et paketleyicileri ilk kez 1928 yılında PAC (toz haline getirilmiş) aktif karbonları koku ve tat kontrolü için ilk kez kullanmışlardır (Menendez-Diaz and J.A.Martin-Gullon, 2006). Granüler Aktif Karbon (GAC) keşfedilmesiyle birlikte aktif karbonun bu formu suların saflaştırılmasında, çözücü geri kazanımında ve hava temizlemede kullanılmıştır (Sontheimer et al, 1988). 1. Dünya savaşı sonrası avrupada aktif karbon badem kabuğu ve Hindistan cevizi gibi farklı karbon içeren malzemelerden üretilmeye çalışılmıştır. Bu çalışmalarda kimyasal aktivasyon yöntemi ve kimyasal madde olarak çinko klorür kullanılmıştır (Allen et al., 1998). Kimyasal aktivasyon sayesinde aktif karbonun daha yüksek mekanik dayanıma ve daha yüksek adsorplama kapasitesine ulaştığı gözlemlenmiştir. Pellet aktif karbonlar 1935 - 1940 yıllarında çinko klorür ile gerçekleştirilen aktivasyon sayesinde üretilmiş ve uçucu, çözücü kazanımları ve şehir merkezlerinin benzen adsorblamasında kullanılmıştır (Liška, 2000). 1947 yılında ise ilk kez altının adsorplanma işlemi aktif karbonun klor çözeltisiyle yapılmıştır (Işık, 2012; Yusifli, 2019). Günümüzde ise kimyasal aktivasyonda genellikle çinko klorürün yerini fosforik asit almıştır

B. Aktif Karbonun Özellikleri

Aktif karbon Uluslararası Saf ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) tarafından tanımlanan şekliyle, adsorbsiyon kabiliyeti arttırmak için karbonizasyon öncesi, sonrası veya karbonizasyon esnasında birtakım kimyasallarla veya gazlarla

muamele edilerek oluşturulan karbon materyallerdir (McNaught and Wilkinson, 1997).

Yüksek gözenek hacmi ve geniş yüzey alanı gibi spesifik özellikleri nedeniyle kullanım alanı oldukça fazla olan aktif karbonlar genel olarak hiçbir yapısal formül ya da kimyasal analiz yolu ile karakterize edilemeyen, karbonlu amorf maddelerdir (Marsh and Reinoso, 2006; Danis and Ahmad, 2018).

Aktif karbon hemen hemen tüm karbonca zengin, ucuz ve düşük inorganik içeriğe sahip hammaddelerden üretilebilen, geniş yüzey alanı ve çeşitli boyutlarda gözenek yapılarıyla adsorbsiyon kapasitesi oldukça yüksek karbonlu bir malzemedir (Mestre et al., 2009; Sharifan, 2014; Oginni, 2018).

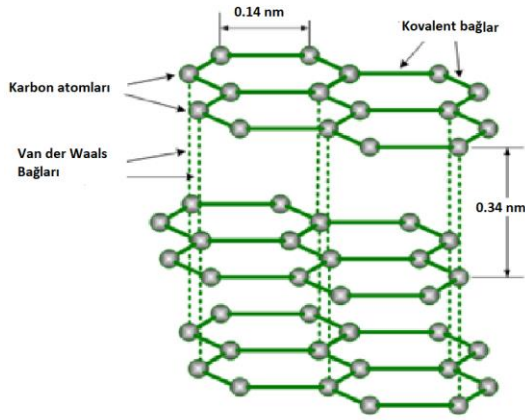
Yüzey alanları $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dan, gözenek hacimleri ise $0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'dan büyük olan aktif karbonlar gözenek boyutları açısından ise birkaç bin angstrom (Å) arasında değişiklik göstermektedir. Aktif karbonların yapısındaki gözeneklerin farklı boyutlarda dağılım göstermelerinden dolayı adsorpsiyon kapasiteleri ve akış hızları farklılık göstermektedir. Ayrıca kullanılan adsorban moleküllerin parçacık boyutlarının küçük olması penetrasyonlarını artırdıkları için adsorpsiyon hızını da artırmaktadır (Bansal and Goyal, 2005).

Aktif karbona ait genel özellikler fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki grupta incelenmektedir

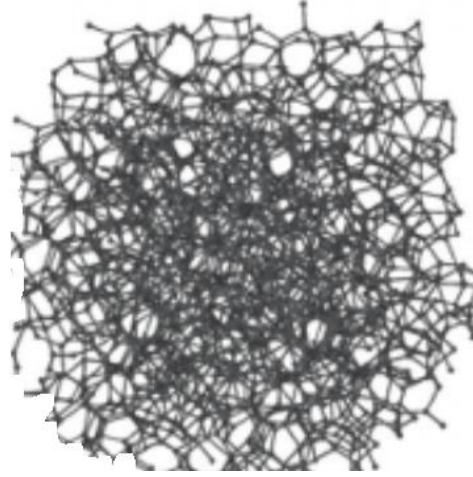
1. Fiziksel Özellikleri

Aktif karbona ait fiziksel özellikler içerisinde yüzey alanı ve gözenek yapısı karakterizasyon açısından en önemli olanlardır. Bu fiziksel özellikleri karbonizasyon sıcaklığı, aktivasyon çeşidi, aktivasyonda tercih edilen kimyasal türü ve emdirme oranları etkileyebilmektedir (Heidarinejad et al., 2020).

Aktif karbonları Franklin, grafitli ve grafitsiz olmak üzere iki kategoriye ayırmıştır. Genellikle grafit yapısı göstermeyen aktif karbonlar az miktarda hidrojen çok miktarda oksijen içerirken, grafit yapıları aktif karbonlar ise daha az oksijen ancak daha fazla hidrojen içermektedirler. Grafitli aktif karbonlar grafitsiz aktif karbonlara göre daha az gözenek içermesine karşın, daha yumuşak karbonlardır (Çuhadar, 2005).



Şekil 1 Grafitin Yapısı (Harnanto and Ratnawati, 2010)



Şekil 2 Amorf Aktif Karbon (URL-1)

Grafitin yapısını oluşturan karbon atomları altıgen oluştururlar ve bu yapılar yan yana tabakalar şeklinde dizilirler. Bir tabaka düzlemindeki karbon atomları arasındaki mesafe 0,14 nm'dir. Grafitlerde aynı düzlemdaki karbonların birbirine uzaklığı ise 0,34 nm'dir (Köse, 2010).

Aktif karbonun X-ışını kırınım desenleri, aktif karbona ait yapının tam olarak grafitik olmadığını, amorf kaldığını ortaya koymaktadır. Aktif karbonun yapısı, en iyi şekilde, alifatik köprü grupları tarafından çapraz bağlanmış, bükülmüş bir kusurlu karbon tabakası düzlemleri ağı olarak tanımlanır (Burian, 2005). Bu düzensiz yapıdan dolayı oluşan boşluklar, adsorpsiyon proseslerinde en önemli parametre olan gözenekleri meydana getirmektedir. Bu yapıya ise Biscoe ve Warren turbostatik yapı denilmektedir. Aktif karbonun yapısındaki bu düzensizlik oksijen ve hidrojen gibi hetero atomların var olması ve kafes yapısında olan boşluklardan kaynaklanmaktadır (Bansal and Goyal, 2005).

Aktif karbon yapısı ile ilgili diğer görüşe göre, yapı, karbon altıgenlerinin çapraz bağlı uzay kafesi (cross-linked space lattice) şeklindedir. Bu yapı hetero atomlarla kararlı hale getirilir (Lee et al., 2019).

Aktif karbonun bu özelliği, en eşsiz özelliğine, yani oldukça gelişmiş ve erişilebilir iç gözenek yapısına katkıda bulunur. Aktif karbonun genellikle, nem varlığında gazların adsorpsiyonu açısından önemli bir özellik olan, suya düşük bir afinite sergilediği kabul edilir (Milewska-Duda et al., 2000).

Aktif karbonun grafitik olmayan mikrokristal yapısı, onu odun kömürü gibi diğer karbonlu malzemelerden ayıran gelişmiş bir gözeneklilik elde etmek için kullanılır (Mohammad-Khah and Ansari, 2009; Danish et al., 2014). Bu ayırım, etkin şekilde gazların ve sıvıların adsorpsiyonunu sağlayan yüzey alanını ve gözenekliliği önemli ölçüde artıran ve oluşumu aktivasyon işlemi ile gözeneklerdeki katranın giderilmesinden kaynaklanmaktadır (Mohammad-Khah and Ansari, 2009).

a. Aktif karbonda yüzey alanı

Aktif karbonlara ait önemli özelliklerinden bir diğeri de geniş yüzey alanına sahip olmasıdır. Yüzey alanı, üretimde kullanılan hammaddenin cinsine, tercih edilen fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemine, karbonizasyona ve karbonizasyon sıcaklığı bazı faktörlere bağlıdır. Tüm bu üretim süreci farklılıkları ve üretim yöntemleri sonunda elde edilen aktif karbonların yüzey alanları farklılık göstermektedir. Aktif karbonun önemli bir parametresi olan yüzey alanı sorpsiyon ve iyon değişim özellikleriyle doğru orantılıdır (Dural et al., 2011).

Boyut ve erişilebilirliğe bağlı olarak gözeneklerden, açıkta kalan yüzey alanı iç ve dış yüzey alanı olmak üzere iki farklı biçimde ölçülmektedir. Dış yüzey alanı tüm çukurlukları, daha geniş çatlakları ve gözenekleri (mezoporlar ve makro gözenekler), iç yüzey alanı ise sadece daha derin ve daha az erişilebilir (mikro gözenekler) çatlak ve boşlukların duvarlarını kapsar (Demiral ve Şamdan, 2016). Mezoporlar ve makro gözenekler aktif karbonun toplam gözenekli yapısına çok az katkıda bulunduğundan, özellikle adsorpsiyon kapasitesi açısından iç yüzey alanı belirlemede mikro gözenek sayısı rapor verir. Çizelge 1’de aktif karbona ait kabul edilebilir yüzey alanı değerleri verilmiştir.

Çizelge 1 Aktif Karbona Ait Yüzey Alanı Parametreleri (Demiral ve Şamdan, 2016)

Yüzey alanı	400-1600 m ² /g (BET N ₂)
Gözenek hacmi	>30 m ³ /100 g
Gözenek çapı	0.3 nm-1000 nm

Yüzey alanı, gözenekli malzemelerin karakterize edilmesinde en önemli niceliklerden birisidir. Branauer-Emmet-Teller (BET) analizi, nitrojen adsorpsiyon izoterminden yola çıkarak yüzey alanının belirlenmesi için standart bir yöntemdir ve orijinal olarak düz yüzeylere çok katmanlı gaz adsorpsiyonu için türetilmiştir. Aktif karbonların yüzey alanı BET yöntemi ile belirlenir (Walton and Snurr, 2007).

BET yöntemi aktif karbonun yüzey alanı belirlemek yanında gözenek boyutu, gözenek hacmi ve gözenek çapları hakkında da bilgi vermektedir (Sayın vd., 2016).

BET cihazı ile katı veya toz halindeki numunelerin yüzeylerine 77 K'deki sıvı azot ortamında fiziksel adsorpsiyon (azot gazı adsorpsiyonu) işlemi uygulanmakta ve katı yüzeyinde çoklu tabaka meydana gelmektedir. Katı numune yüzeyine farklı basınçlarda (10⁻⁶ ile 1 arasındaki bağıl basınçta (P/P₀)) gazın gönderilmesi sonucu adsorpsiyona uğrayan gaz karışımının miktarı belirlenmekte ve aktif karbona ait yüzey alanı hesaplanmaktadır. Aynı zamanda BET cihazı ile aktif karbonun yapısında var olan gözeneklerin hacimlerini de hesaplayabilmek mümkündür (Hwang and Barron, 2011; Naderi, 2015).

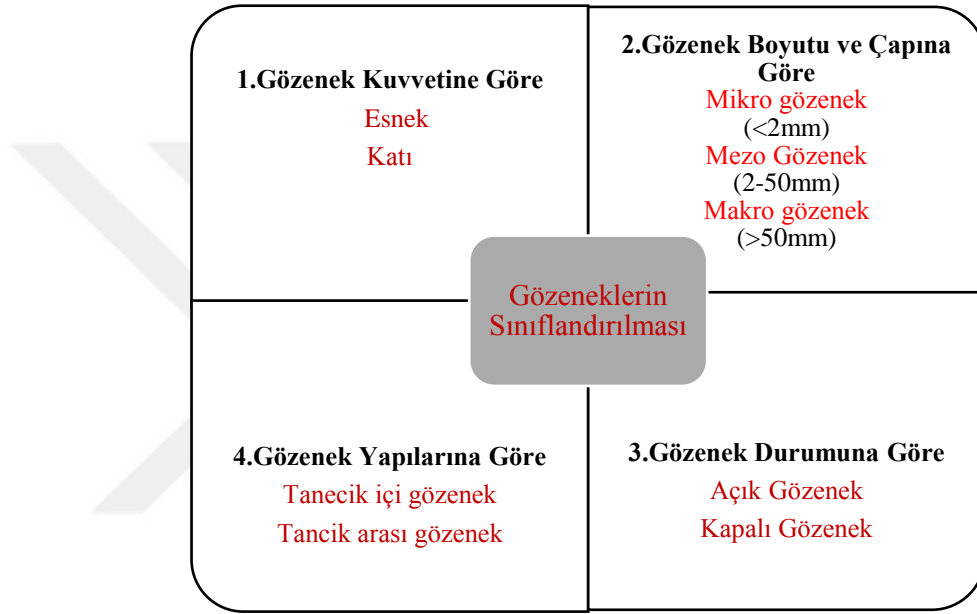
b. Aktif karbondaki gözeneklilik

Aktif karbona ait diğer bir özellik ise gözenekli bir yapıya sahip olmasıdır. Sadece gözenekli yapısı değil aynı zamanda gözeneklerin hacmi ve çapıda önemlidir. Aktif karbona ait gözenek boyutu, dağılımı ve buna bağlı olarak oluşan yüzey alanı, belirli bir şekil ve boyuttaki herhangi bir molekülün erişebileceği karbon yapısının fraksiyonu yani molekülün erişebildiği gözenek hacmi olarak ifade edilmektedir. IUPAC tarafından verilen gözenek boyutu dağılımı yarıklar şeklindeki gözenek duvarları ve arada kalan silindirik mesafeyi temsil eden gözeneklerin genişliği dikkate alınarak belirlenmiştir.

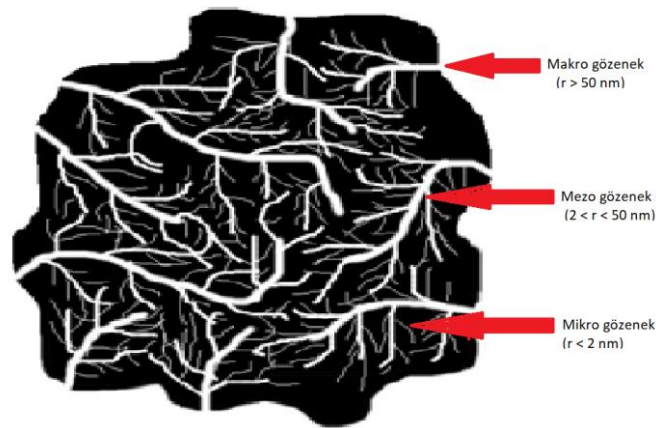
Aktif karbona ait karakterizasyon çalışmalarında en önemli parametre olan gözenek boyut ve dağılımı genellikle üretimin karbonizasyon aşamasında gerçekleşmektedir. Fiziksel ve kimyasal aktivasyonla var olan bu gözenekler bir yandan hacim kazanırken diğer yandan kapalı olan gözenekler açılmaktadır (Abdullah et al., 2011; Mestre et al., 2016).

Aktif karbonların gözenek dağılımları ve gözenek çapları kullanılan hammaddelerin cinsine ve karbonizasyon sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir. Gözeneklerin oluşma nedeni ise hammaddenin inert gaz ortamında ısıtılmasıyla birlikte hammaddeye ait uçucu bileşenlerin karbon iskeletten uzaklaşması şeklindedir. Sıcaklık arttıkça yapıda bulunan karbon dışındaki atom veya moleküller uzaklaştığı için farklı boyutlara sahip gözenekler oluşur ve yapı amorf bir hal alır. Hammaddeden boyut büyüklüğüne göre gözenek açarak uzaklaşan bu bileşenler aynı zamanda uzaklaştıkları yapıda iç basıncın artmasına sebep oldukları için aynı

zamanda mikro kanallarında açılmasına olanak sağlayacaklardır. Farklı hammaddeler kullanılarak sentezlenen aktif karbonlar, kullanılan hammaddelere uygun olarak farklı gözenek boyutlarında ve farklı özelliklerde olabilirler. Öncül biyokütle tipi ve farklı aktivasyon yöntemleri, aktif karbon gözenekliliğini ve dolayısıyla molekül adsorpsiyonunu etkiler. Mikro gözeneklilik, yüksek selüloz içeriğine sahip öncü malzemelere atfedilir (Savova et al., 2001), makro gözeneklilik ise daha çok lignin içeriği ile ilgilidir (Danish and Ahmad, 2018). Gözenekler Şekil 4’te görüldüğü gibi makro, mezo ve mikro gözenek olmak üzere üç gruba ayrılırlar (Oginni, 2018)



Şekil 3 IUPAC Gözenek Boyutlarının Sınıflandırılması (IUPAC, 1994)



Şekil 4 Aktif Karbon Gözenek Yapısı (Danish and Ahmad, 2018).

Aktif karbonlarda yapıya ait gözenekliliği belirlemek amacıyla, gaz adsorpsiyon izotermi, civa porozimetresi ve son yıllarda kullanımı yaygınlaşan

STM (Tarama tüneli mikroskopisi) olmak üzere üç farklı teknik kullanılmaktadır (Inagaki, 2000).

2. Aktif Karbonun Kimyasal Özellikleri

Organik bileşiklerin temel yapı taşlarını oluşturan karbon elementi, aynı zamanda yeryüzünde en çok bulunan elementlerden birisidir. Doğada karbonun 11C, 12C, 13C olmak üzere üç izotopu bulunmaktadır. Ayrıca karbonun bu yapısı dışında, fiziksel özellikleri farklılık gösteren allotropik şekilleri bulunmaktadır (Işık, 2012).

Karbon altı elektronlu hafif bir atomdur, ancak elementin ya elmas gibi tetrahedral bir konfigürasyon veren sp^3 hibridizasyonuna ya da grafitte olduğu gibi düzlemsel üç katlı bir koordinasyon veren sp^2 hibridizasyonuna dayanan bir dizi olası bağlanma şeması vardır. Bu malzemelerin fiziko-kimyasal doğası oldukça farklıdır (Burian et al., 2005).

Aktif karbonun adsorplama kapasitesi yüzey alanı, gözenekliliği ve gözenek hacmine bağlı olmakla birlikte, kimyasal yapısı da bir o kadar önem taşımaktadır. Aktif karbonun üretiminde kullanılan hammaddenin kimyasal özellikleri ve mineral içeriği aktif karbona ait adsorblama kapasitesi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir (Abdullah et al., 2011).

Bu maddeler genellikle alüminatlar, silikatlar, eser miktarda kalsiyum, demir magnezyum, çinko, kurşun ve bakır gibi anorganik maddelerden oluşmaktadır. Bu maddelerin varlığı genellikle adsorpsiyonda büyük bir rol oynamaktadır. Örneğin karbonun yapısında bulunan demir ve kalsiyum gibi maddeler fiziksel aktivasyon gerçekleşirken su buharı kullanıldığında katalizör görevi görmektedir. Ayrıca sodyum ve potasyum elementlerinin hidroksitlerinin ise mikro gözenek oluşumu üzerinde arttırıcı bir etkisi gözlenmiştir. Bununla birlikte yine toprak alkali maddelerin ise mezo gözenek oluşumunu arttırdığı gözlemlenmiştir (Chen et al., 2002; Angın vd., 2013).

Aktif karbon, üretilen hammaddenin içeriğine bağlı olarak değişik bileşiminde %72-90'luk seviyelerde karbon olmakla birlikte hidrojen, oksijen, kükürt ve azot içermektedir (Danish et al., 2014; Danish and Ahmad 2018). Aktif karbonun yapısında bulunmasına rağmen yapıda bulunması istenmeyen maddeler ise kül içeriğinin düşürülmesi ile yapıdan uzaklaştırılır. Bir aktif karbonun adsorbant olarak kullanılabilmesi için kül içeriğinin yaklaşık %0,1 - 0,2 oranlarına düşürülmesi

gerekmektedir. Ayrıca bazen bileşimine sonradan eklenen elementleri de aktif karbon yapısında taşımaktadır (Bansal and Goyal, 2005).

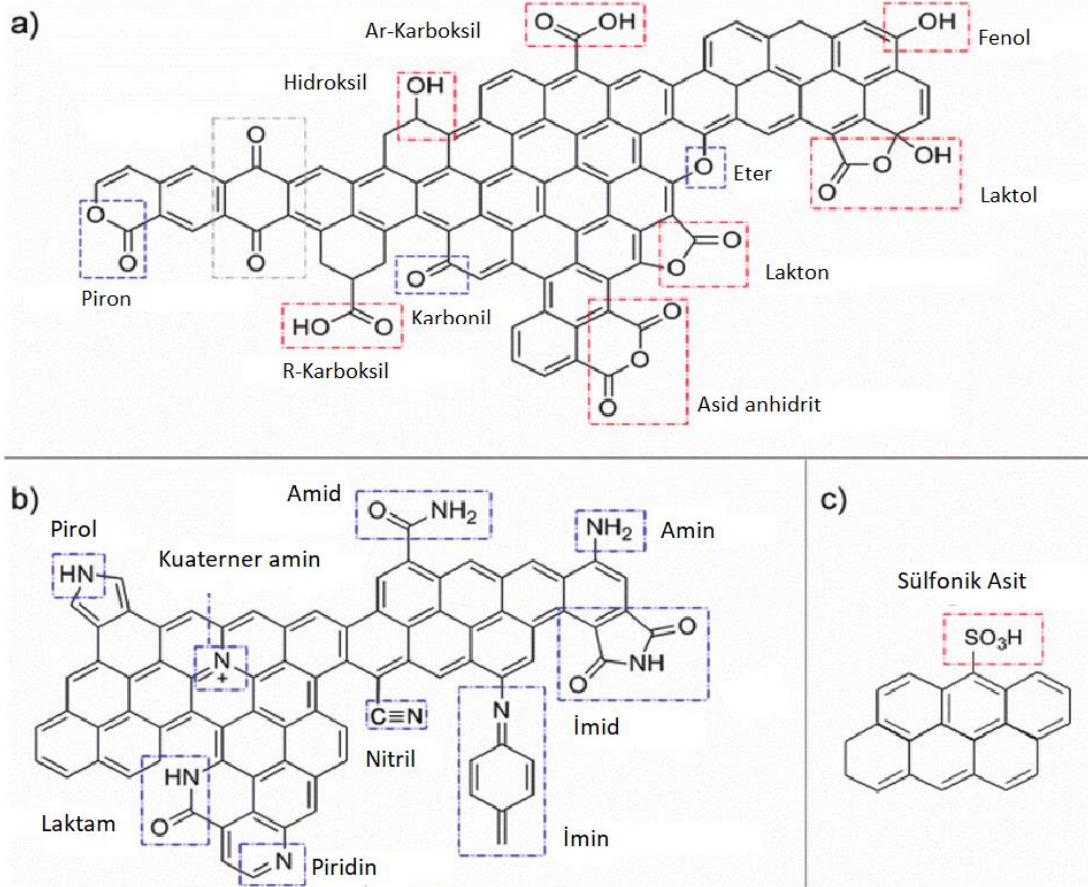
Aktif karbondaki bu yüksek karbon içerik özellikleri, yüksek yüzey alanı, organize gözenekler, kimyasal fonksiyonel grupların varlığı ve yüksek adsorpsiyon kapasitesidir (Daza et al., 1986; Danish and Ahmad, 2018). Piroliz süreci, ardından öncü malzeme aktivasyonu aktif karbonu oluşturur (Húmpola et al., 2016; Danish and Ahmad, 2018).

Aktif karbona ait kimyasal özellikleri belirleyen şey aktif karbonun yüzeyinde bulunan gruplardır. Oksijen, hidrojen, azot, sülfür ve fosfattan oluşan bu gruplar genellikle ya aktif karbon sentezi yapılan hammaddeden ya da aktif karbon üretilirken gerçekleşen aktivasyon süreçlerinde oluşmaktadır (El-Sayed and Bandosz, 2004).

Aktif karbonun yapısında bulunan gruplar veya bu bölgelerde bulunan elektronların hareketleri aktif karbonun yüzeyinin asidik ya da bazik olduğu hakkında bilgi vermektedir (Laszlo and Szűcs, 2001, Shafeeyan et al., 2010). Aktif karbon yüzeyinde bulunan bu gruplar aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesini etkilemekte ve aktif karbonların katyon ve anyon değiştirme kapasitelerini belirleyebilmektedir (Orbak, 2009).

Aktif karbondaki kristal yapının köşe ve uç kısımlarında oksijen içerikli olan doymamış karbon grupları yer almakta ve oksijen içeren bu yüzey grupları aktif karbonlara 3 farklı özellik kazandırmaktadır. Bu özelliklerden dolayı aktif karbonlar bazik, asidik veya nötr olabilmektedirler. Karboksilik anhidrit, lakton, karboksilik asit, piron, kinon ve fenolik hidroksil gibi doymamış yüzey grupları aktif karbonlara asidik özellik kazandırmaktadırlar (Yin et al., 2007). Yüzeyde bulunan bu gruplar aktif karbonların adsorpsiyon kapasitesini etkileyeceğinden son derece önemlidir (Szymański et al., 2002).

Aktif karbonların yüzeyindeki asidik ve bazik karakterler genellikle yüzeyde oksijen içermeleriyle yakından ilişkilidir (Ania et al., 2004).



Şekil 5 Piroolitik Karbon Yüzeyinde Olası Fonksiyonel Gruplar (a) oksijen, (b) nitrojen ve (c) kükürt (Asitler kırmızı bazlar mavi renkle gösterilmiştir), (De CLippel et al., 2013).

Bazik karakterli olan aktif karbonlarda grafen tabakalarındaki elektron hareketi temel olarak artar (Shafeeyan et al., 2010). Bu yüzeydeki elektronlar lewis bazı gibi hareket ederler (Pérez-Cadenas et al., 2003). Pereira ve arkadaşları bazik yüzeyi lewis bazıyla ilişkilendirmişlerdir (Pereira, et al., 2003). Bazik yüzeyli aktif karbonların yüzeyinde bulunan azot bağlı uç gruplar aktif karbona ait CO₂ adsorbsiyon kapasitesini arttırdığı bilinmektedir. Azot bağlı gruplar, ya azot içeren ajanlarla tepkimeye girerek ya da daha önceden yapıda bulunan azot ile bağlanarak iki şekilde oluşabilmektedir. Yapıda bulunan azot içerikli grupların genellikle aktif karbonlara bazik özellik kattığı ve aktif karbonların yüzeyinin asit molekülleriyle etkileşimlerini arttırdığı bilinmektedir (Shafeeyan et al., 2010).

3. Aktif Karbonların Sınıflandırılması

Aktif karbonu, davranış ve yüzey karakterleri bakımından sınıflandırmak hem zor hemde yalnız yüzey alanı bakımından sınıflandırmak yanlış olacaktır. Bununla birlikte aktif karbona ait gözenek yapısı ve yüzey alanı adsorplama açısından son

derece önemli bir parametredir. Aktif karbonlar adsorpsiyon kapasitesi, yüzey alanı ve gözenek büyüklüğü dikkate alınarak karşılaştırılıp kullanım alanlarına göre çeşitli isimlerle sınıflandırılmıştır (Menéndez-Díaz and Martín-Gullón, 2006; Akyıldız, 2007).

Aktif karbonlar arasındaki gözenek boyutlarına dayanarak yapılan sınıflandırmada mikro gözenekli olup çok en fazla gözenek hacmine sahip olanlar genellikle gaz fazı adsorpsiyonlarında kullanılmaktadır. Diğer yandan yine küçük mezogözenekli hacim ile makro gözenek aralıklarında olanlar hedef adsorbatların mikro gözenekli yapıya kolay erişimine izin veren ve adsorpsiyon dengesine ulaşımına neden olan sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonlardır (Oginni, 2018).

a. Toz aktif karbon (PAC)

Toz aktif karbonların tanecik boyutu yaklaşık olarak 0,15 mm ve 0,25 mm arasında olup küçük toz ya da ince tanecikler halinde öğütülmüş aktif karbonlardır. Toz haline getirilmiş aktif karbonların oldukça geniş olan dış yüzey alanı ve küçük parçacık boyutu onların daha çok sıvı faz uygulamaları ve gaz adsorpsiyonu için kullanımına olanak sunmuştur (Delgado et al., 2012). Bu bakımdan en sık kullanılan alanlar atık su arıtımında renk ve koku giderimi ve içme sularında tat giderimi olmuştur. Hem kullanım alanının fazla oluşu hemde kullanım pratiği bakımından en çok kullanılan aktif karbondur. Yine adsorpsiyon kapasitesinin yüksekliği açısından tıbbi kullanımı ve baca gazı arıtımı (gazı akışından civa ve dioksinin giderilmesi) için tercih edilmektedir (Kwiatkowski, 2011).



Şekil 6 Toz (PAC) Aktif Karbon

b. Granül aktif karbon (GAC)

Granül aktif karbonlar (GAC), hindistancevizi kabukları ve benzeri sert hammaddelerden üretilebilen 80 mesh ve üzeri (0,177 mm) parçacık boyutuna sahip ve toz aktif karbona nisbetle daha düşük yüzey alanına sahip karbonlardır. Granül

aktif karbonlar toz aktif karbonlara göre daha büyük tanecik boyutuna sahip olmalarıyla birlikte daha küçük yüzey alanına sahiptirler (Perrich, 1981).

Genel olarak tanecik boyutları 2,5-5,0 mm arasında olup düzensiz şekillere sahiptirler. Gaz fazı uygulamaları ve sıvılardan istenmeyen özelliklerin giderimi maksadıyla kullanılırlar. Granüler aktif karbonların difüzyon hızı oldukça yüksektir. Bu yönüyle genellikle akış sistemlerinde, suların saflaştırılmasında ve renk giderimi için kullanılır (Eisay and Turkyılmaz, 2021).



Şekil 7 Granül (GAC) Aktif Karbon

Genellikle kolon dolgusu olarak kullanılır; gazların ve buharların adsorpsiyonu için uygundur (Perrich, 2018). ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA) çok sayıda iyileştirme için paaket-ped granüler aktif karbonları organik kirleticilerin gideriminde “Mevcut En İyi Teknoloji” olarak tanımlamıştır (Westerhoff et al., 2005). Granül aktif karbonlar paketlenmiş-ped filtrelerinde de kullanılırlar ve oldukça etkili adsorban oldukları bilinmektedir. Geleneksel filitrelere fark olarak hem adsorbsiyon hem filtrasyon sağlaması yönüyle oldukça önemlidir (Snyder et al., 2007).

c. Pelet aktif karbon

Pellet aktif karbonlar 0,8-5 mm arasında tanecik boyutunda olan, basınç uygulaması sonucu pellet şeklini almış silindirik görünümlü olan aktif karbonlardır (Thakur et al., 2021).



Şekil 8 Pelet Aktif Karbon

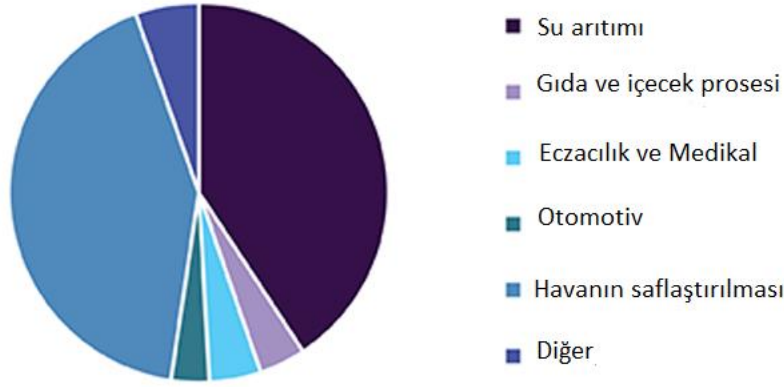
Pellet aktif karbonlar uygulanan basınçtan dolayı mekanik dayanıklılığı yüksek bir yapıda olduğu için gaz fazı uygulamalarında kullanılmaktadır. Bunun yanında pellet aktif karbonlar çözücülerin geri kazanılmasında, baca gazlarının temizlenmesinde, kokuların giderilmesi ve gazların saflaştırılması gibi işlemlerde kullanılabilirler (Dias et al., 2007).

C. Aktif Karbonların Kullanım Alanları

Aktif karbon, Ulusal Mesleki Güvenlik ve Sağlık Enstitüsü (NIOSH) tarafından tanımlandığı şekliyle, genellikle özel bir sağlık tehlikesi arz etmeyen ürünlerdir (Ao et al., 2018).

Aktif karbonlar yüksek yüzey alanları, fiziksel, kimyasal ve yüzey özellikleri, farklı gözenek yapıları, baskın olarak amorf bir katı olması ve benzersiz adsorpsiyon kapasiteleri sayesinde endüstrinin birçok farklı alanında kullanılmaktadırlar (Danish and Ahmad, 2018).

Endüstride renk, koku, tat ve istenmeyen organik kirliliklerin sulardan veya çeşitli ortamlardan giderilmesinde, arıtma ve ayırma amaçlı birçok farklı alanda, Şekil 9'da verildiği gibi ayrıca havanın hidrojen, karbondioksit, doğal gaz ve çöp gazı gibi diğer gazlardan saflaştırılmasında, gıda işleme, altın ve gümüş geri kazanımı gibi çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Sharifan, 2014; Market Analysis Report, 2018).



Şekil 9 Global Aktif Karbon Kullanımı Sektör Oranları (Market Analysis Report, 2018).

Aktif karbon küresel pazarı, 2025 yılına kadar yıllık %17,5 büyüme oranı tahmini ile 2018’de 4,72 milyar dolar olmuşken bu büyümenin tahminlerinde üzerinde olacağı düşünülmektedir. Yapılan bu öngörüye etki eden ana faktör su, hava ve kanalizasyon arıtma sistemleri iken, nihai ürün tipine göre (toz, granül ve pelet) aktif karbon piyasası yıllar içinde giderek artmış ve 2018’de üretilen tüm aktif karbonun yaklaşık %60’ı sadece otomotiv, hava ve su arıtma, ilaç ve gıda endüstrilerine yönelik kullanılmıştır. Yakın gelecekte işlenmiş gıda ürünlerine yönelik artan talep, gıda endüstrisinin aktif karbon talebini etkileyen faktörlerden birtanesidir. Özellikle ilaç ve tıpta aktif karbon talebi 2018 yılı itibariyle 104,1 ton olmuştur (Market Analysis Report, 2018).

Aktif karbonların gözenek boyutu ve sertlik durumuna göre kullanım alanları; Sulu faz adasobiyonlarda yumuşak büyük hacim gözenekli, buhar faz uygulamalarında sert büyük gözenek hacimli, atık su arıtımında sert küçük gözenek hacimli, sıvı buhar faz uygulamalarında orta sert orta hacim gözenekli, gaz buhar uygulamalarında sert büyük gözenek hacimli tercih edilmektedir (Blanco et al., 2010; Ao et al., 2018).

Her geçen gün kullanım alanı ve miktarı artan aktif karbonun kullanım amaçlarına göre iki farklı sınıfta değerlendirilmektedir. Sınıflandırılmasında üretimde kullanılan hammaddenin de dikkate alındığı aktif karbon, sıvı faz uygulamaları ve gaz fazı uygulamaları olarak iki ana kategoride incelenmektedir (Kosheleva et al., 2019).

1. Sıvı Faz Uygulamaları

Aktif karbonun sıvı faz uygulamalarında en önemli alan, organik ve inorganik bileşenlerin adsorpsiyonları şeklindedir (Radovic et al., 2001). Özellikle su saflaştırma, renk koku ve tat giderimi, ağır metal giderimi ve madencilik sektöründe adsorpsiyonlarda yumuşak ve büyük hacim gözenekli aktif karbonlar kullanılmaktadır (Kosheleva et al., 2019, Meidl, 1997).

Sıvı faz uygulamalarında gerçekleşen adsorpsiyon, adsorplanmakta olan maddeyle aktif karbonun etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Adsorplanan madde eğer elektrolit ise aktif karbon ile arasında elektrostatik bir etkileşim meydana gelmekte ve bu elektrostatik etkileşimdeki itme ve çekme kuvvetleri ise aktif karbon yüzeyindeki elektron yüküne, adsorplanacak maddenin kimyasal yapısına ve çözültideki iyon yüküne göre farklılık göstermektedir. Elektrolit olmayan sıvılarda gerçekleşen bu tip etkileşimlerin ise Van der Waals çekimi, hidrojen bağları, hidrofobik ve hidrofilik etkileşimler sonucu gerçekleştiği bilinmektedir (Dias et al., 2007). Aktif karbonun adsorplama kapasitesi ise adsorbatın molekül büyüklüğüne, asidik veya bazik özelliğine ve çözünürlüğüne bağlıdır (Moreno-Castilla, 2004).

Sıvı fazlı aktif karbon, toz, granül veya şekilli formda uygulanabilir. Granül ve şekilli karbonlar genellikle işlenecek sıvının sabit bir yataktan geçirildiği sürekli sistemlerde kullanılır. Aktif karbonun sıvı faz uygulamaları, içme suyu arıtma, yeraltı suyu iyileştirme, endüstriyel ve belediye atık su arıtma, tatlandırıcı renk giderme, kimyasal işleme, madencilik ve yiyecek, içecek, yemeklik yağ ve ilaç üretimini içerir (Baker et al., 2000).

Sıvı faz uygulamalardan bir diğeri olan iyon adsorpsiyonunda, iyonlar ön görülen üç farklı bağlanma şekliyle aktif karbonun yüzeyine bağlanmaktadır. Birinci mekanizma aktif karbon yüzey grupları etkileşimine dayanmaktadır ve en fazla olan yüzey grupları oksijen içerenlerdir. İkinci mekanizmada gözeneklerden giren maddenin bir süre sonra adsorpsiyon potansiyelini arttırması ve buna bağlı olarak gözeneklerin daralmasıyla adsorpsiyon kurulması ve yapının iyonları tutması şeklindedir. Diğer bir mekanizma ise asitlik ve bazlıktan kaynaklanmaktadır. Asit ve bazların amfoter gibi davranan aktif karbon yüzeyi ile etkileşmesiyle adsorpsiyon gerçekleşmektedir (Dias et al., 2007).

Aktif karbona ait adsorpsiyon kapasitesi adsorplanacak organik molekülün gözeneklere sığabilmesiyle ilişkilidir. Bundan dolayı fenol gibi küçük moleküller

aktif karbonun mikro gözeneklerine, doğal organik maddeler mezo gözeneklerine ve bakteriler makro gözeneklerine girebilmektedirler (Dias et al., 2007, Kosheleva et al., 2019).

Giderek artan Dünya nüfusunun 2030'da 8,5 milyara ve 2050'de ise 9,7 milyara ulaşacağı tahmin edilmektedir (Baruah et al., 2018). Artan nüfus ve endüstri atıkları, çevre kirliliği ve canlı hayatını tehdit eden en önemli sorundur (Ani et al., 2020). Tarım ilaçları, boyalar, ilaçlar, dezenfektanlar, evsel ve sanayiye ait kimyasal atıklar bunlardan bazılarıdır. Bu atıkların canlı hayatını tehdit edecek şekilde tarım alanları ve nehirleri kirletmesi en muhtemel sorun olarak belediyelerin karşı karşıya kaldığı bir durumdur. Doğanın biyolojik olarak kendini yenileme özelliği son yıllarda bu sorunla başa çıkamamaktadır. Bu amaçla kirlilikleri temizlemek için dışardan bir desteğe ihtiyaç duyulmaktadır (Crini et al., 2019). En geniş ve en iyi adsorpsiyon malzemelerinden biri olan aktif karbon bu noktada önem arz etmektedir (Quinlivan and Knappe, 2005; Gupta et al., 2005).

Tekstil, kauçuk, plastik, baskı, deri, kozmetik vb. endüstri firmaları ürünlerini renklendirmek için kullandıkları boyaların bir bölümü önemli miktarlarda renkli atık sular üretir. Çevreye yayılan bu suların oluşturduğu estetik sorunların yanı sıra, atık sularla yaşayan organizmaların boyalara maruz kalma süresine ve boya konsantrasyonuna bağlı olarak akut ve kronik etkileri olabilmektedir (Kosheleva et al., 2019).

Motorlu taşıtlar sanayiisi, madencilik, metal üretimi, tarımda ilaçlama ve gübreleme, gibi endüstriler tarafından doğaya ağır metaller salınmaktadır. Suların kirlenmesinin en büyük etkenlerden bir tanesi salınan bu ağır metallerdir. Suların ağır metal ile kirlenmesi canlı hayatı için ve özellikle son tüketici olan insan için son derece tehlikeli bir durumdur (Dias et al., 2007). Dünya sağlık örgütü verilerine göre en zararlı ağır metaller civa, demir, kadmiyum, kurşun, nikel ve kromdur. Aktif karbonla sulardan ağır metal giderimi birçok bilimsel çalışmaya konu olmuş, aktif karbon kullanımda ekonomik ve güvenli giderim sağlanmıştır (Khezami and Capart, 2005) Bu sonuçlar doğrultusunda suyun ağır metalden arıtılmasında aktif karbon kullanımı oldukça fazladır. Metalik iyonların sudan adsorpsiyonu elektrostatik bir şekilde gerçekleştirilmektedir (López-Ramón et al., 2003). Adsorpsiyonu etkileyecek ana faktörler, aktif karbona ait yüzey kimyası, metal iyonun türü ve kompleksi,

çözeltinin pH'ı, aktif karbonun yüzey alanı ve yapının gözenekliliğidir (Dias et al., 2007).

Sıvı faz uygulamaları olarak, belediyelerin içme suyundan kötü koku, tat ve mikro kirlenmeleri, giderimi filtreli sürahiler, hat içi filtreler, kahve makineleri gibi evsel arıtmalar, kondensattan hidrokarbon giderme ve eser miktarda organik madde giderme gibi proses suyu arıtma sistemleri, İz organiklerin uzaklaştırılması gibi yer altı suyu ve atık su arıtımı, fuzel yağının içeceklerden uzaklaştırılması, istenmeyen tatların giderilmesi ve rengin iyileştirilmesi, kahve çekirdeklerinin kafeinsizleştirilmesi gibi gıda endüstrisi alanlarında kullanımı, rengin iyileştirilmesi, sıvı ve katı yağda arıtma ve daha yüksek kristalleşme oranları için şeker ve yağ endüstrisinde kullanımı, bakteriyel toksinlerin uzaklaştırılması, gastrit tedavisi ve mantarların neden olduğu zehirlenmelere karşı ilaç sektöründe kullanımı, altın ve gümüş arıtması ve kozmetik gibi bir çok alanda kullanılmaktadır (Sharifan, 2014).

Lignoselülozik kökenli aktif karbonların sulu çözeltilerde etkin bir şekilde kullanımıyla ilgili çok sayıda literatür olmasına karşın, gaz fazı uygulamalarıyla ilgili çalışmalar henüz olgunlaşmamış düzeydedir. Lignoselülozik bazlı aktif karbonun düşük yüzey alanı gaz fazı uygulamalarının ana dezavantajı olarak düşünülmektedir. Son yıllarda özellikle, tarımsal öncülerden elde edilen aktif karbonların yüzey modifikasyonları üzerine yapılan araştırmalar hava kirliliği kontrolünde daha verimli uygulamanın önünü açmıştır (Nor et al., 2013).

2. Gaz Fazı Uygulamaları

Aktif karbon gaz fazı uygulamaları, ayırma, gaz depolama ve katalizi içerir. Gaz fazlı uygulamalarda kullanılan aktif karbonun çoğu granül veya şekillidir. Uygulamalar arasında solvent geri kazanımı, otomotiv/benzin geri kazanımı, endüstriyel atık gaz kontrolü, ve katalizlemenin yanında ayırma prosesleri, aktif karbonun ana gaz fazındaki uygulamaların bazılarıdır (Baker et al., 2000).

Gaz fazı uygulamaları hidrojen gazı, doğal gaz, karbondioksit, çöp gazı ve benzeri uygulamalarla sınırlı kalmayıp, havanın iyileştirilmesi, renk giderimi, buhar giderimi (örneğin havalandırma filtreleri, anestezi, basınçlı hava), solventlerin geri kazanımı, kanalsız duman dolapları, savaş gazı koruma filtreleri, endüstriyel ve askeri solunum cihazları, baca gazları, ocak davlumbazları ve fritözler gibi birçok geniş kullanım alanına sahiptir (Sharifan, 2014).

Bu adsorbanların baca gazları için katalizör olarak potansiyel kullanımı, CH₄, CO₂ ve diğer gaz depolama malzemesi gibi daha fazla çalışma için bilim adamlarının çalışmalarını devam ettirmektedir. Örneğin verimli CO adsorpsiyonu için ilk raporlar (Grigor'ev et al., 2003), CO₂ yakalama için (Fiuza et al., 2015) ve diğer baca gazı bileşikleri olan H₂S ve NO_x için (Ghouma et al., 2017) tarafından yayımlanmıştır. Zararlı gazlar arasında özellikle nitrojen oksitler (NO_x) ozon tabakasının azalmasının yanı sıra, sis ve asit yağmuru ile katyonlar için son derece olumsuz bir etkiye sahiptir (Kosheleva et al., 2019).

Ghouma ve ark. 2017'de otomotiv egzozundan NO_x gazı adsorpsiyonu yaptığı çalışmada, üç farklı aktif karbon üzerinde, oda sıcaklığı ve daha düşük konsantrasyonda NO₂ adsorpsiyonu yapılmıştır. Bu özel çalışma, lignoselülozik bazlı aktive edilmiş ürünlere NO_x adsorpsiyonunu inceleyen yayımlandığı tarihteki tek çalışma olarak kabul edilmiştir.

Aktif karbon gözenekli yapısı sayesinde farklı tip ve boyutlardaki partikülleri adsorbe edebilir. Makro gözenekli aktif karbonlar, sıvıların hızlı difüzyonunu, metallerin iyonik ve fiziksel adsorpsiyonunu desteklerken, mezogözenekli aktif karbonlar tercihen sıvı molekülleri adsorbe eder ve mikro gözenekli karbonlar ise gaz moleküllerinin adsorpsiyonunda kullanılır (Ahmedna et al., 2004; Danish ve Ahmad, 2018). Aktif karbonun gözenekli yapısı sayesinde kirlilikleri adsorpsiyonu, ağırlıklı olarak Van der Waals kuvvetleri, Coulomb kuvvetleri, kimyasal adsorpsiyon, ligand değişimi ve hidrofobik kuvvetler gibi moleküller arası etkileşim mekanizmaları şeklinde gerçekleşir (Mohammad- Khah and Ansari, 2009; Danish and Ahmad, 2018).

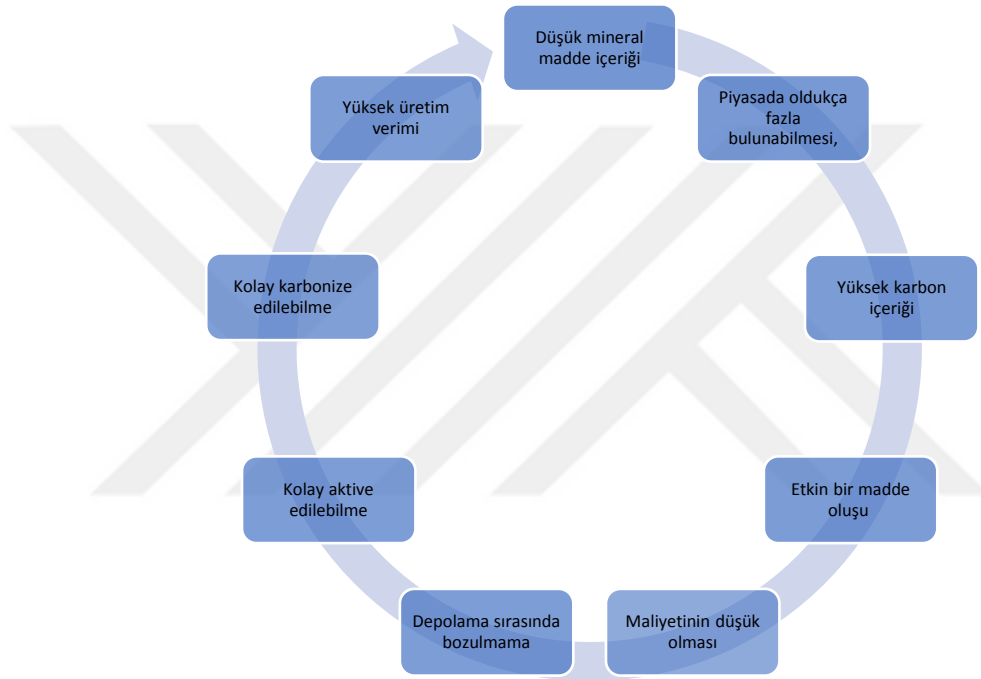
D. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Aktif karbonlar, karbon içeriğine sahip birçok malzemeden laboratuvar ölçekli üretilmektedir. Üretimde kullanılacak hammadde için herhangi bir sınırlama olmamasıyla birlikte, düşük inorganik içeriğe sahip, yüksek karbon içerikli ucuz hammaddeler, aktif karbon üretimi için özellikle tercih edilmektedir (Oğuz, 2013).

Çevresel kirlenmeyi önlemek için, organik kirleticilerin sıvı atıklardan uzaklaştırılması gerekir. Aktif karbon sıvı atıklardan gelen organik kirletici maddelerin giderilmesi için en yaygın kullanılan adsorbandır (Yadav et al., 2020). Bununla birlikte, aktif karbon ile adsorpsiyon genellikle pahalıdır, bu nedenle üretimi

daha ucuz olan yeni hammadde ve yeni teknikler bulmak için bilimsel süreçler devam etmektedir. Bu anlamda birçok çeşit tarımsal atıklar ve biyoküteller, fiziksel veya kimyasal aktivasyon gibi çeşitli yöntemlerle aktif karbona dönüştürülebilmektedir. Aktif karbon üretimi için tarımsal atıkların kullanılmasının ana avantajı hammaddelerin ucuz olması ve biyokütleden aktif karbon dönüşümünde iyi sonuçlar alınmasıdır (Aminu et al., 2020).

Aktif karbon üretimde hammadde seçimi, Şekil 10'da verildiği gibi birçok sayıda faktöre bağlıdır (Ao et al., 2018).



Şekil 10 Aktif Karbon Üretiminde Hammadde Seçimi (Ao et al., 2018)

Kullanımı en yaygın olan, önemli aktif karbon öncüleri; biyokütle olarak lignoselülozik kökenli malzemeler, mineral kömür, hayvan kemikleri, kanalizasyon atık çamuru ve ham petrol gibi maddelerdir (Húmpola et al., 2016; Sawant et al., 2017; Wang et al., 2019).

Ülkeler özellikle tarımsal atığın en çok olduğu biyokütelleri tercih ederek maliyeti düşük aktif karbon üretimini tercih etmektedir. Bunlar arasında en çok kullanılanlar muz kabuğu, hindistancevizi talaşı, pamuk kabuğu, mısır koçanı, badem kabuğu, ceviz kabuğu, fındık kabuğu, kayısı çekirdeği kabuğu, üzüm çekirdeği, zeytin çekirdeği, portakal kabuğu, kamış küspesi ve palmiye yağı atığıdır (Savova et al., 2001; Kadirvelu et al., 2003; Húmpola et al., 2016).

Günümüzde üretilen ticari aktif karbon hammaddeleri, özellikle linyit, kömür, odun, fındık kabuğu, zift ve kok kömürü gibi karbon bakımından zengin olan organik atıklardan üretilmektedir (Baker et al., 2000).

Aktif karbon üretiminde hammadde olarak özellikle orman biyokütlesi kullanmanın önemi, tüm bitkilerin %40-50'sinin selüloz, %15-25'nin hemiselüloz, %20-30'nun lignin ve %3-8'ünün ise zengin karbon bileşiminden oluşmasıdır (Rowell, 2012; Colodette and Gomes, 2015). Biyokütlenin kimyasal bileşiminin, %50'si ortalama karbondan oluşurken, diğer %50'nin ise ortalama %6'luk oranı hidrojen, %40 ile %49 arasında oksijen oluşturmaktadır (Rowell 2012; Colodette et al., 2015).

Bilimsel çalışmalara konu olan ekonomik değeri düşük ve bol miktarda bulunan hammaddeler içerisinde, zeytin çekirdeği (El-Sheikh et al., 2004), fıstık kabuğu (Foo and Hameed, 2011), pamuk sapı (Deng et al., 2009), hindistan cevizi lifi (Hameed et al., 2008), hindistan cevizi içi (Namasivayam and Kavitha, 2002), çay atıkları (Gündoğdu, 2010), şeker pancarı küspesi (Özer vd., 1998), kavak ağacı artıkları (Uzun, 2008), üzüm sapı (Orhan ve Erdem, 2017), asma dalı (Erdem vd., 2016), kayısı çekirdeği (Şentorun-Shalaby et al., 2006), ceviz kabuğu (İmamoğlu and Tekir, 2008), fıstık kabuğu (Açıkalin vd., 2021), yer fıstığı kabuğu (Wu et al., 2013), fındık kabuğu (Demirbaş, 2002; Şayan, 2006), badem kabuğu (Taha et al., 2018), şeftali çekirdeği (Duranoğlu, 2008), tütün sapsarı (Li et al., 2008), kahve çekirdeği kabukları (Baquero et al., 2003), kiraz çekirdekleri (Olivares-Marin et al., 2007), gibi birçok tarım artığından aktif karbon üretmek için deneyler yapılmış ve bir çok çalışmada tatmin edici yüzey alanı ve gözenek hacmine sahip aktif karbonlar elde edilmiştir.

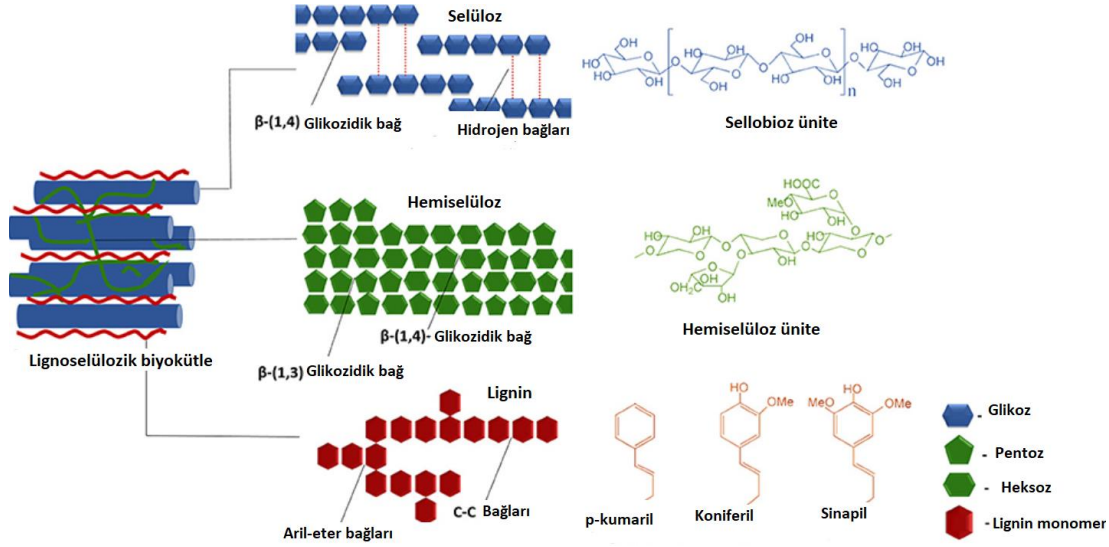
1. Biyokütle, Bileşenleri ve Yapısı

Biyokütle lignoselülozik materyaller olarak adlandırılır ve yapıları esas olarak hemiselüloz ($C_5H_8O_4$)_n, selüloz ($C_6H_{10}O_5$)_n ve lignin [$C_9H_{10}O_3$ (OCH₃)_{0.9-1.7}]_n olmak üzere üç temel ana maddeden oluşurlar. Biyokütle yapısında bulunan selüloz, hemiselüloz ve lignin temel bileşenlerinin oran ve özelliğine göre farklılıklar gösterirler (Kim and Dale, 2004). Genellikle lignoselülozik biyokütlenin %40-50'si selülozdur (Mendu et al., 2011). Selüloz, bitki hücrelerinin hücre duvarında, en bol bulunan organik polimerdir (Adhikari, 2014). Yapısı yüzlerce veya binlerce glukoz molekülünün birleşmesiyle oluşan büyük bir polimerdir. Selülozun oluşumundaki

moleküler bağlar, çok yüksek kararlılıkta ve kimyasal ajanlara karşı dirençli lineer zincirlerden oluşmaktadır. Selülozu oluşturan monomerler, birbirlerine β -1.4 glukozidik bağlarıyla bağlanmıştır. Selüloz β -D glukopiranozil birimlerden oluşan lineer bir polimerdir (Fahma et al., 2011). Yapıda bulunan bu lineer polimerin birbirine bağlanması ise Van der Waals etkileşimleri ve hidrojen bağlarıyla gerçekleşmektedir. Oluşan bu yapı sonucunda selülozun kristalin yapısı meydana gelmektedir. Selüloz sahip olduğu bu kristal yapısından dolayı birçok güçlü alkali çözücüler de dahil çoğu çözücüde çözünmez (Mendu et al., 2011).

Lignoselüloz içerisinde bulunan diğer bir karbonhidrat bileşiği ise hemiselülozdur. Hemiselüloz lignoselülozik biyokütlenin %20-40'ını oluşturur arasındadır (Mendu et al., 2011). Hemiselüloz içeriğinde türden türe değişmekle birlikte çeşitli oranlarda fruktoz, glukoz, ksiloz, sikloz, galaktoz, mannoz arabinoz ve glukronik bulundurmaktadır. Hemiselüloz, selüloz fibrilleriyle oluşturduğu hidrojen bağları sayesinde selüloz liflerini çevreleyerek selüloz ve lignin arasındaki bağlantıyı oluşturur. Bu sayede, bitki hücrenin hücre duvarına özgü iskeleti oluşturulur (Li et al., 2014). Hemiselüloz, selülozun aksine kimyasal olarak homojen değildir. Özellikle sert odunlarda bulunan hemiselülozlar ksilan, yumuşak odunlarda bulunan hemiselüllozlar ise glukomannan içermektedir (Mosier et al., 2005).

Selüloz hidrolize dirençli kristal bir yapıya sahipken, hemiselüloz amorf ve daha az fiziksel güce sahiptir. Hemiselüloz, hemiselüloz enzimlerinin yanı sıra seyreltilmiş asit ve bazlarla kolaylıkla hidrolize olur (Li et al., 2014). Ayrıca hemiselüloz, amorf yapısından kaynaklı olarak su içerisinde çözünebilmekte ve şişebilmektedir (Adıgüzel, 2013).



Şekil 11 Biyokütle Bileşenleri (Sun et al., 2016).

Lignoselülozlar, Şekil 11’te verildiği gibi selüloz (%40-50), hemiselüloz (%25-35) ve lignin (%15-20) bileşenlerinin kovalent olmayan bağlar ve kovalent çapraz bağlar yoluyla katı bir şekilde birleştiği karmaşık bir yapıdan oluşur (Sun et al., 2016).

Latince odun anlamına gelen “lignum” kelimesinden türetilmiş olan lignin selülozdan sonra lignoselülozik maddelerde en çok bulunan polimer malzemedir. Lignoselülozik biyokütlerde içerisinde lignin oranı yaklaşık %30-40 arasındadır. Bitkilerde lignin yoğun olarak dış tabakada bulunur ve yapısal sertlikten ve polisakaritlerin bağlarını bir arada tutmaktan sorumludur (González-García, 2018). Fiziksel olarak selüloz mikrofibrilleri hemiselüloz ile kaplanmıştır, lignoselülozik biyokütlenin boş kısımları lignin ile doldurulmuştur. Lignin, hücre duvarı içindeki selüloz ve hemiselüloz arasında bağlayıcı bir rol oynar (Lee et al., 2014).

Lignin, odun fibrillerinin orta lamelinde, primer ve sekonder hücre duvarında bulunmaktadır. Bitki hücre duvarında bulunan lignin yapısal olarak duvara sertlik vermekle sorumlu olsada ayrıca odun doku içerisinde bulunan farklı hücrelerin birbirlerine yapışmasında sağlamaktadır. Lignin hücre duvarının hidrofobik özelliğinden sorumludur ve bu yönüyle, odunu mikrobiyal bozunmalara karşı korumaktır (Ek et al., 2009).

Ligninin temel olarak aromatik bir çekirdek ve propan zincirinden oluşmaktadır. Ligninin temel yapı taşı olan fenil propan çeşitli tarzlarda birbirlerine bağlanarak lignini meydana getirmektedirler. Lignin çok fazla çapraz bağa sahiptir

ve bu yönüyle kimyasal parçalanmaya karşı oldukça dirençlidir. Ligninin kimyasal yapısına ilişkin çeşitli bilgiler olmasına karşın yapısıyla ilgili net bir açıklama henüz tam olarak mevcut değildir. Bununla birlikte, heterojen bir yapıda olduğu bilinmektedir. Bu heterojen yapı fenil propanoid birimlerin (aromatik halka + 3 karbonlu alkil zinciri) çeşitli karbon-karbon bağlarıyla bağlanmasından oluşmaktadır (Sheng et al., 2021). Lignin sert odunlarda daha çok yumuşak odunlarda ise içerik olarak daha düşüktür (Bamdada et al., 2018). Örnek olarak bazı biyolojik bileşiklerin biyokütle miktarları Çizelge 2’de verilmiştir.

Çizelge 2 Bazı Biyokütle Bileşenleri (Demirbaş, 1998; McKendry, 2002; Bamdada et al., 2018).

Örnek	Hemiselüloz (% ağırlık)	Selüloz (% ağırlık)	Lignin (% ağırlık)	Kül (% ağırlık)
Fındık kabuğu	29,90	25,90	42,50	1,30
Yumuşak odun	24,40	45,80	28,00	1,70
Sert odun	31,30	45,20	21,70	2,70
Çay atığı	19,90	30,20	40,00	3,40
Ağaç kabuğu	29,80	24,80	43,80	1,60
Buğday sapı	39,10	28,80	28,60	13,50
Mısır koçanı	32,00	52,00	15,00	1,00
Kurutulmuş mısır	30,70	51,20	14,40	3,70
Tütün sapı	28,20	42,40	27,00	2,40
Tütün lifi	34,40	36,30	12,10	17,20
Zeytin kabuğu	23,60	24,00	48,40	4,00
Ladin ağacı	21,20	50,80	27,50	0,50
Kayın ağacı	31,80	45,80	21,90	0,40

2. Tarım Atığı Olarak Fındık Kabuğu

Avrupa Birliği yakın bir zamanda Türkiyeninde aralarında bulunduğu bir çok ülkenin imzasıyla Avrupa Yeşil Anlaşma Programı (EGDP) oluşturdu. Bu program, iklim ve çevre sorunlarının dönüştürülmesi yoluyla sürdürülebilir bir ekonomi ve çevre amaçlamaktadır. EGDP’nin temel hedefi 2050 yılına kadar iklimi nötrlemektir. Bu planların uygulanması ve beklentilerin karşılanması için, çeşitli gıda işleme endüstrilerinden atık olarak çıkan biyokütle kalıntılarının, doğru kullanımının arttırılması ve çeşitli sektörlerin bu bağlamda iş birliği içerisinde bulunması kaçınılmaz olmuştur (Noszczyk et al., 2021).

Türkiyede tarım ürünleri atığı oldukça fazla olan bir ülkedir. Dünya fındık üretiminde ilk sırada olan Türkiye, yıllık ortalama 550 bin ton fındık üretmektedir.

Yetiştiriciliği oldukça eskiye dayanan fındığın, en uygun yetişme alanı Karadeniz bölgesidir (Demir ve Beyhan, 2000). Türkiye'nin önemli tarım ürünlerinden birisi olan fındık üretiminin %92'si, Ordu, Giresun, Trabzon, Bolu, Sakarya ve Samsun'da gerçekleştirilmektedir (Kılıç, 1997). Elde edilen raporlar dünya çapında yıllık fındık üretiminin 1.100.000 ton olduğunu bildirmektedir (Al-Musawi et al., 2022). TÜİK verilerine göre Türkiye 2020 yılında 665.000 ton fındık üreterek Dünya fındık üretiminin yaklaşık %60-70'ini karşılamıştır (TUİK, 2021). Üretilen fındığın yaklaşık %50 kadarı kabuktan oluşmaktadır. Tarımsal atık olarak ayıklanan kabuk, hammadde olarak yeterince iyi değerlendirilememektedir.

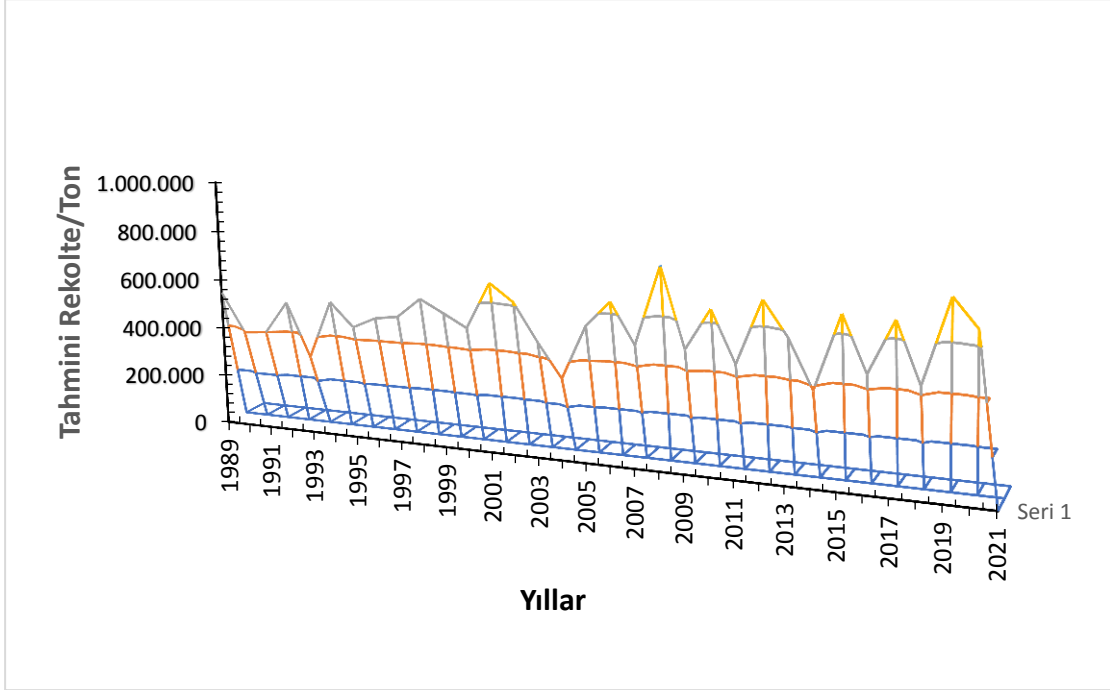
Çizelge 3'te Lignoselülozik bazı kütlelerin elemental analiz sonuçları verilmiştir. Fındık kabuğu biyokütle olarak yapısında selüloz hemiselüloz ve lignini belli oranlarda bulundurmasıyla aktif karbon üretimi için iyi bir hammaddedir. Bu nedenle, biyobileşenlerinin uygun olması açısından fındık kabuğundan aktif karbon üretimi, hem çevresel sorunlardan biri olan tarımsal atığın toplama ve bertaraf süreçleri, hemde önemli bir ürüne dönüşmesi açısından iyi bir çözüm olacaktır (Al-Musawi et al., 2022).

Çizelge 3 Bazı Lignoselülozik Biyokütlenin Elementel Analiz Sonuçları

Hammadde	% Karbon (C)	%Hidrojen (H)	%Azot (N)	%Kükürt (S)	% Oksijen (O)	Referans
Fındık kabuğu	56,34	5,35	0,51	0,01	36,06	Boztepe, 2011
Fındık kabuğu	46,8	5,5	1,4	-	44,9	Cimino et al.,2000
Fındık kabuğu	45,59	4,59	-	-	38,14	Şencan, 2001
Fındık kabuğu	50,8	5,2	1,4	-	42,6	Demirbaş, 1999)
Kayısı Çekirdeği kabuğu	53,1	6,93	0,93	0,05	38,99	Ulaş, 2019
Kayısı çekirdeği kabuğu	72,72	3,17	1,27	-	19,84	Demiral ve Kul, 2014
Kayısı çekirdeği kabuğu	94,1	1,8	0,60	0,02	3,48	Şentorun - Shalayby et al., 2006
Kiraz çekirdeği	86,3	-	-	3,1	10,3	Wisniewska et al., 2017
Yabani kestane kabuğu	79,20	1,6	2,01	-	17,37	Altıntığ ve Kirkil,
Mango çekirdeği	78,56	2,05	1,23	-	18,16	Rai et al., 2016
Çay atıkları	83,50	1,43	3,90	0,23	10,94	Gündoğdu, 2010
Yer fıstığı kabuğu	75,8	2,95	1,53	0,32	-	Malik et al.,2007
Asma dalı	89,65	0,71	1,58	0,062	8	Erdem vd., 2016
Hurma çekirdeği	90,4	0,2	3,6	-	5,8	Lua et al., 2001
Nar taneleri	76,94	3,23	3,08	0,21	-	Uçar, 2009

Biyokütlerde içerisinde bulunan hem lignin hem de selüloz aktif karbon oluşumunu arttırmaktadır, ancak aktif karbon üretimi, selüloza kıyasla daha fazla lignin içeren biyokütlerde daha yüksektir. Lignin, selüloz ile birlikte biyokütlenin temel bileşeni olarak kabul edilmektedir. Biyokütlenin bileşimi ve türü, piroliz sonucu oluşan ürününün bileşimini ve doğasını etkilemektedir. Biyokütle yapısının üzerinde yapılan araştırmalar, selüloz, hemiselüloz ve ligninin, piroliz ürün verimini etkileyen biyokütlenin ana bileşenleri olduğunu ortaya çıkarmıştır. Aktif karbonun ağırlıklı ligninden üretilmesi, nispeten zayıf bağların kırılmasının ve bunun sonucunda daha yoğun katı yapının oluşmasının sonucudur (Collard and Blin, 2014; Gonzalez-Garcia, 2018).

Biyokütle bileşenleri bakımından aktif karbon yapımı için oldukça uygun olan ve özellikle yılda ortalama 550.000 ton civarında fındık üretilen ülkemizde hammaddenin değerlendirilmesi bakımından ele alınması gereken önemli bir konudur. Şekil 12’de yıllara göre Türkiye’de üretilen fındık miktarı verilmiştir (TOİM, 2021).



Şekil 12 Yıllara Göre (1989-2021) Türkiye Fındık Üretim Rekoltesi (Tarım Orman İl Müdürlükleri, 2021).

Bir tarım ülkesi olan ülkemizde özellikle biyokütlece zengin ve ekonomik değeri düşük olan fındık kabuğunun lignoselülozik kaynak olarak işlenmesi, katma değeri yüksek olan ürünlere dönüştürülmesi giderek önem kazanmıştır. Bu alanda bilimsel çalışmalar aktif karbon üretiminde ülke ekonomisine katkı sağlayacak neticede umut verici sonuçlara ulaşmıştır (Livani et al., 2018; Xie et al., 2021; Li et al., 2022).

E. Aktif Karbon Üretimi

Aktif karbon üretimi için seçilen hammadde ve bu madde için tercih edilecek ön işlemler aktif karbon sentezi için oldukça önemlidir. Bu işlemler genellikle muhtemel safsızlıklardan hammaddenin arınması için ön yıkama, kurutma, öğütme ve hammaddeyi istenilen boyutta kullanmak için eleme işlemleridir (Rashidi and Yusup, 2017). Hammaddenin yıkama işlemi aktif karbon üretiminde son derece

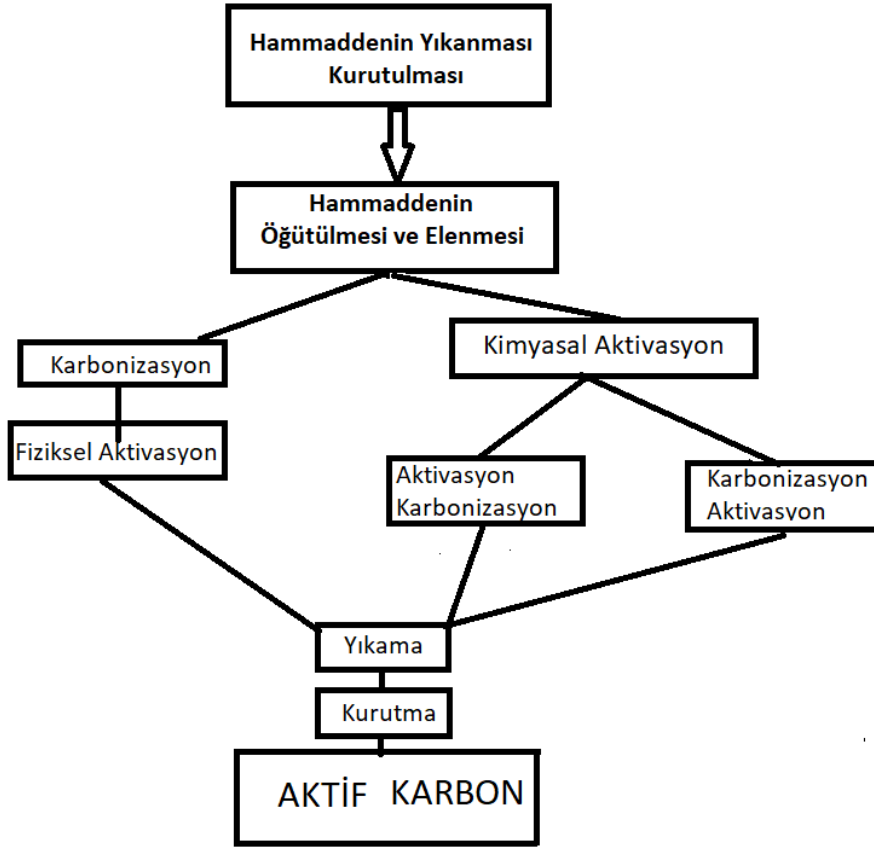
önemli bir aşamadır. Bu aşamada hammadde üzerinde bulunan organik bileşikler, toz, kum ve kirlilikler giderileceği için aktif karbonun kül miktarı azalacaktır (Sulaiman et al., 2018).

Biyokütlenin diğer makro temizlikler sonrası ön arıtma işlemi yapılırken izlenecek kriterler

1. Düşük enerji ve kaynak tüketimi yönüyle ekonomik,
2. Sıvı atık akışını en aza indirecek hatta ortadan kaldıracak düşük su ve kimyasal tüketimi,
3. Düşük işletme riski ve yüksek işletimi güvenli
4. Uygun maliyet ve çevre dostu ürün olarak kabul görmek için hammadde ve sistemin düşük maliyeti.

Üretimdeki zorluk yalnızca maliyet ve çevre dostu olmak değil, aynı zamanda üretilen aktif karbonda yüksek verimliliğe, seçiciliğe, rejenerasyon hızına ve döngülere sahip adsorbanlar geliştirmek olmalıdır (Kosheleva et al., 2019).

Hammadeye uygulanan yıkama, kurutma ve tercihe göre öğütüp eleme şeklinde ön işlemler yapıldıktan sonra Şekil 13'te verildiği gibi karbonu aktive etmek için kullanılan fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki temel aktivasyon uygulaması bulunmaktadır (Danish et al., 2013). Aktivasyon, aktif karbona ait gözenek hacmini açmayı, geliştirmeyi ve karbonizasyon aşamasında oluşan gözenek çapını büyütmeyi hedefleyen aktif karbon üretim sürecinin önemli bir bölümüdür. Aktivasyon işlemi sayesinde aktif karbonun, adsorpsiyon gücünün artması sağlanmış olacaktır. Yalnız karbonizasyon aşamasıyla üretilen aktif karbonun genellikle yüzey gözeneklerini kaplayan maddeler olduğundan dolayı adsorpsiyon kabiliyeti daha sınırlıdır. Aktivasyon işlemi geçiren aktif karbonun, fiziksel ve kimyasal özelliklerde gerçekleşen değişiklikler sayesinde adsorpsiyon gücünde artış gözlenecektir (Budiono et al., 2009).



Şekil 13 Aktif Karbon Üretim Şeması

Özellikle lignoselülozik malzemelerden aktif karbonlar hazırlanırken elde edilecek aktif karbonun özellikleri; aktive edici reaktif türleri, zaman, emdirme koşulu, karbonizasyon sıcaklığı, proste kullanılan gazın akış hızı, inorganik safsızlıklar ve diğer 18 parametrelerden etkilenmektedir (Yahya vd., 2015). Ayrıca araştırmalar, karbonların spesifik yüzey alanı, gözeneklilik, yoğunluk ve mekanik direnç gibi özelliklerinin büyük ölçüde kullanılan ham maddeye bağlı olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte, lignoselülozik malzemelerin piroliz işlemindeki koşulları değiştirerek, bu parametreleri değiştirmek mümkün olabilir (Peláez Cid and Teutli León, 2012).

Temel olarak aktif karbon üretim prosesi Şekil 13'te görüldüğü gibi iki aşamadan meydana gelir; birincisi inert atmosferde biyokütlenin karbonizasyonu, diğeri karbonize edilmiş ürünün fiziksel/kimyasal aktivasyonudur. Fiziksel aktivasyon, elde edilen çarın CO₂, buhar gibi gazlarla aktivasyonundan oluşmaktadır. Kimyasal aktivasyon tek aşamada, çinko klorür (Williams and Reed 2006; Qian et al., 2007), fosforik asit (Cao et al., 2006; Fierro et al., 2006, Yagmur vd., 2008) ve potasyum tuzları (Toles et al., 2000, Stavropoulos et al., 2005; Tseng and Tseng,

2005) vs gibi su çekici maddeler kullanarak karbonizasyonla aktivasyon işleminin önceliği değişmekle birlikte bir arada gerçekleştirilmesi şeklinde yapılmaktadır.

1. Aktivasyon

Karbonizasyon işlemi ile bir miktar gözenekli yapı elde edilse de bu gözeneklerin adsorbsiyon mekanizmasının çalışmasında yeterli olmadığı bilinmektedir. Bunun için elde edilen karbonize yapının aktivasyonu ile gözenek yapısı geliştirilmekte veya yeni gözenekler oluşturulmaktadır. Aktivasyon prosesi fiziksel ve kimyasal aktivasyon olmak üzere iki şekilde yapılmaktadır (Küçükgül, 2004; Bansal and Goyal, 2005).

a. Fiziksel aktivasyon

Fiziksel aktivasyon işlemi karbonizasyon basamağı ve aktivasyon basamağı olmak üzere iki aşamada gerçekleşmektedir. Karbonizasyon basamağında 600- 800 °C'de inert gaz atmosferinde karbonize edilen hammaddenin daha sonra karbon dioksit su buharı veya azot kullanılmak suretiyle aktivasyonu sağlanmaktadır (Danish and Ahmad, 2018). Endüstriyel uygulamalarda gerçekleşen aktivasyon işlemlerinde genellikle su buharı ve CO₂ tercih edilmektedir (Yörük, 2019). Fiziksel aktivasyon basamağında malzeme karbonizasyonu, düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesine rağmen karbonun aktivasyonu için yüksek sıcaklıklar (700-1100 °C) kullanılır. Fiziksel aktivasyon işlemi sırasında karbonizasyonu gerçekleştirmiş malzemenin okside bir ortamda işlem görmesi sonucu karbonun yanması ile ortaya çıkan uçucu maddelerin oksijen ile birleşerek ortamdan uzaklaştırılması sağlanmaktadır. Böylece gözenek hacmi ile yüzey alanı oldukça artacaktır (Heidari et al., 2014; Bansal and Goyal, 2005).

Fiziksel aktivasyon oluşurken gerçekleşen tepkimeler genellikle endotermiktir. Aktivasyon hızı, aktivasyonda kullanılan maddelere ve aktivasyon sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir (Song et al., 2020).

Fiziksel aktivasyonda aktive edici madde olarak genellikle su buharı ve CO₂ kullanılırken, yanma gazı ürünleri olarak klor, kükürt buharları, SO₂, amonyak ve diğer bazı gazlar nadir de olsa aktivasyon için kullanılabilir. Endüstriyel uygulamalarda özellikle su buharı ve CO₂ en çok kullanılan fiziksel aktivasyon maddeleridir. Fiziksel aktivasyonla üretilen aktif karbonlar endüstriyel

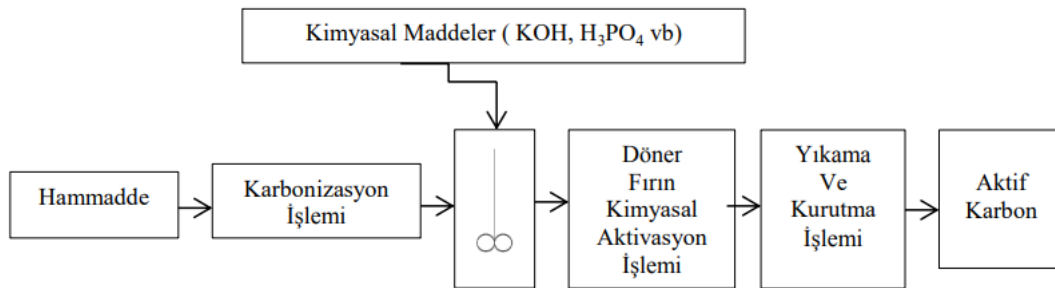
uygulamalarda kullanılan büyük boyutlu ve nisbeten küçük yüzey alanına sahip olan ucuz aktif karbonlardır (Şaştım, 2018; Örkün, 2011).

Aktif karbonun aktivasyon işlemi genel olarak yukarıda da belirttiğimiz gibi fiziksel aktivasyon işlemi ve kimyasal aktivasyon işlemi ile yapılır. Ancak nadir de olsa bu iki yöntemin birlikte kullanılması ile de hazırlanabilmektedir (Danish et al., 2013).

b. Kimyasal aktivasyon

Kimyasal aktivasyon işlemi; düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebiliyor olması ve toplam verimin yüksek olması sebebiyle fiziksel aktivasyon işlemine göre daha üstün bir yöntemdir (Sahu et al., 2010). Hammaddenin yapısı, uygulanan kimyasal maddeler, üretimde seçilen karbonizasyon sıcaklığı ve hammaddeye uygulanan kimyasalın, hammadde/kimyasal madde oranı, kimyasal aktivasyon yöntemini etkileyen parametrelerdir. Kullanılan kimyasal maddeler ile aktif karbondaki mikrogözenek yapıların oluşması ve sayısı artmaktadır. Kimyasal aktivasyon karbonizasyon öncesi ve karbonizasyon sonrası yapılmak üzere iki farklı şekilde uygulanmaktadır (Küçük, 2019).

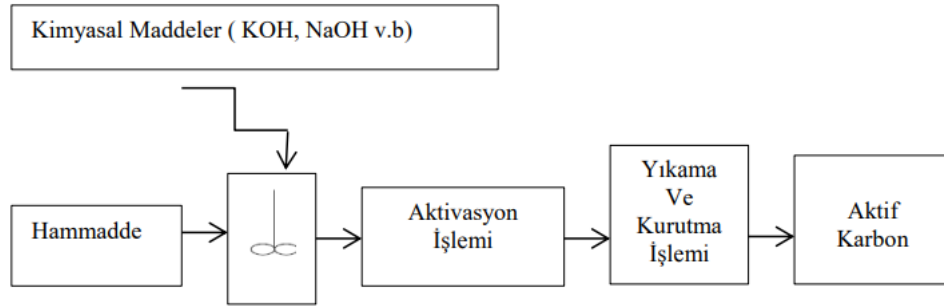
Kimyasal aktivasyon karbonizasyon aşaması sonrası hammaddenin yapısına uygun seçilen kimyasallar ile kimyasal işlem uygulanması şeklinde yapılabildiği gibi önce aktive edici bir kimyasal ajan kullanılıp daha sonra karbonizasyonun gerçekleşmesi şeklinde de uygulanmaktadır. Yüzey alanı geniş ve gözenek hacmi büyük olan aktif karbon üretmek daha çok kimyasal aktivasyonla mümkündür. Ayrıca bu yöntemde ürün verimi daha yüksek ve aktivasyon işleminde kullanılan kimyasal maddenin geri kazanılabilmesi mümkün olabilmektedir (Liew et al., 2018).



Şekil 14 Birinci Yöntem (Yahya et al., 2015).

Şekil 14'te üretim aşamaları basamaklar halinde verilen birinci yöntemde, ilk olarak hammadde belli bir sıcaklıklarda karbonize edildikten sonra oluşan gözenekli

yapı uygun bir kimyasal madde farklı emdirme oranlarında eklenerek döner bir fırında genellikle 300-800 °C sıcaklıklarda kimyasal aktivasyona tabii tutulur. Daha sonra ise yıkama işlemi yapılmaktadır. Yıkama işlemiyle gözeneklerde biriken kimyasallar temizlenmekte ve bu işlem için genellikle saf su tercih edilmektedir (Girgis et al., 2002).



Şekil 15 İkinci Yöntem (Akçakal, 2017).

Şekil 15'te üretim şeması basamaklar şeklinde verilen ikinci yöntemi Ahmadpour and Do Fiziko-kimyasal aktivasyon yöntemi olarak ifade etmişlerdir (Ahmadpour and Do, 1997). Yöntemde kimyasal ve fiziksel süreçler kombine edilerek hammaddeye uygulanmaktadır. Hammaddeye kimyasal aktivatör empreyene (İmpregnasyon oranı kütleli olarak 1:1-1:4 oranları) edildikten sonra inert bir atmosferde kömürleştirilir ve aktifleştirilir (Ao ve ark., 2018). Üretilen aktif karbon hem gelişmiş homojen ve çok gözenekli bir yapıya sahipken diğer taraftan yüksek oranda mikro gözenekliliğinden dolayı büyük bir yüzey alanına sahip olabilmektedir (Arami-Niya et al., 2012).

Fiziko-kimyasal aktivasyon fiziksel aktivasyon gibi iki aşama değil, tek aşamalı bir aktif karbon üretim yöntemi olması yönüyle daha pratik bir yöntemdir. Hammadde ile tercih edilen kimyasal maddenin N_2 gazı ortamında 500-900°C arasındaki sıcaklıkta reaksiyona girmesiyle gerçekleşir (Şaşım, 2018). Pirolitik ayrışmayı etkileyen ve katran oluşumunu engelleyen bir takım dehidrasyon ajanlarının hammaddeye ilave edilmesi sonrası daha düşük sıcaklıkta gerçekleşebilmesi mümkündür.

Sayılsız dehidrasyon (nem çekme) özellikte kimyasal aktivatör olmasına rağmen aktif karbon üretiminde en yaygın kullanılan kimyasal aktivatör $ZnCl_2$ 'dür. Kimyasal aktivasyon boyunca yapılan işlem parametrelerindeki farklılık, üretilen aktif karbonun yüksek kalitede gözeneklilik gibi yapısal özelliklerini ve yüzey

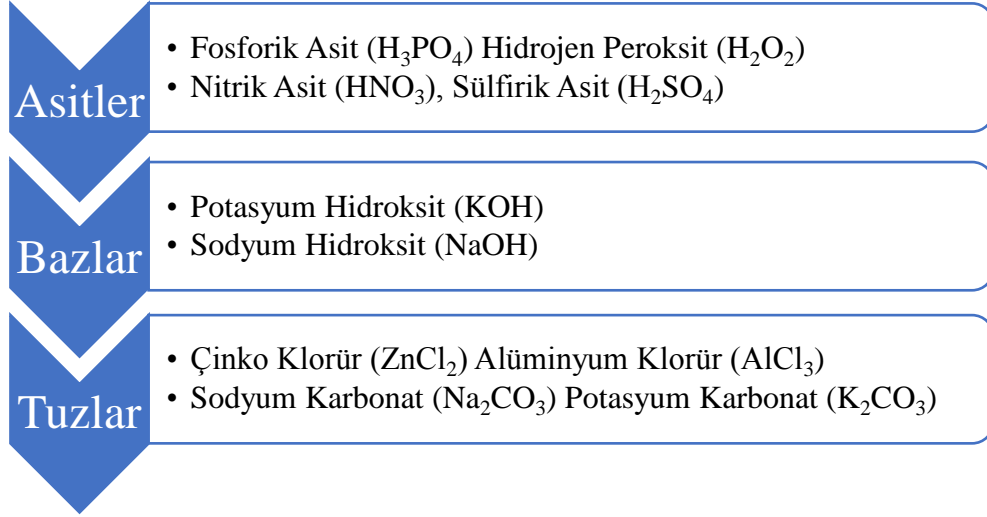
alanının büyüklüğünü önemli ölçüde etkilemektedir. Hammaddeye $ZnCl_2$ emdirilmesi, karbonizasyon işlemi boyunca hammaddenin selülozik yapısının bozulmasına, hammaddedeki suyun (dehidrasyona) giderimi ve gözenekliliğinin düzenlenmesine neden olmaktadır. Tüm işlemler, maddenin karbon iskeletini çarlaşma ve aromatisasyonuna neden olarak gözenekli yapının ortaya çıkmasını sağlamış ve yüzey alanı geniş bir aktif karbon üretilmesiyle sonuçlanmaktadır (Olivares-Marín et al., 2007).

Kimyasal aktivasyonda kullanılan kimyasalla ilgili endişeler düşünüldüğünde kimyasal aktivasyon için en çok tercih edilen fosforik asit çevresel ve ekonomik olması nedeniyle açık ara ajanlardan biridir (Yorgun and Yıldız, 2015). Özellikle ilaç ve gıda endüstrilerinde aktif karbonun ürün kalitesi, aktivasyon işlemlerinde kullanılan çinko klorür gibi metalik kirleticilerin olmamasına bağlıdır (Prahas et al., 2008). Ayrıca H_3PO_4 tercih edilmesinin diğer avantajları ise, düşük sıcaklıkta ve maliyetle yapılabilmesi, genellikle üretilen aktif karbon veriminin yüksek olması ve kullanılan fosforik asitin büyük bir kısmının ekstraksiyon işlemi ile geri kazanılabilmesi yönüyle hem ekonomik hem çevresel oluşudur (Hernández-Montoya et al., 2012).

Kimyasal aktivasyon tek aşamada, çinko klorür (Williams and Reed, 2006, Qian et al., 2007; Yorgun and Yıldız 2015), fosforik asit (Cao et al., 2006; Fierro et al., 2006; Yagmur et al., 2008) ve potasyum tuzları (Toles et al., 2000; Stavropoulos et al., 2005; Tseng and Tseng, 2005) gibi su çekici maddeler kullanarak karbonizasyonla aktivasyon gerçekleştirmiştir.

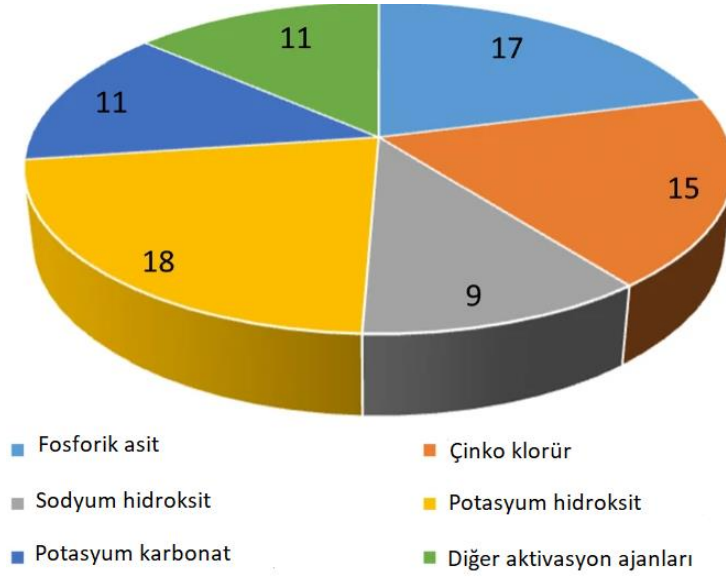
a. Kimyasal aktivasyonda kullanılan maddeler

Aktif karbon üretiminde kimyasal aktivasyonda Şekil 16'da verildiği gibi, çinko klorür ($ZnCl_2$), fosforik asit (H_3PO_4), sülfürik asit (H_2SO_4), potasyum karbonat (K_2CO_3), potasyum hidroksit (KOH), ve nitrik asit (HNO_3) en çok tercih edilen kimyasallardır (Ateş and Özcan, 2018; Danish and Ahmad, 2018). Kullanılan bu kimyasallar hammaddeyi susuzlaştırırken, aynı zamanda biyokütleden katranı çıkararak gözenek gelişimini kolaylaştırmaktadır (Aguiar Linhares et al., 2016; Danish and Ahmad, 2018). Daha sonra uygulanan karbonizasyon ile biyokütle, orta sıcaklıklarda (400 °C-600 °C) inert bir atmosferde kömürleştirilir (Aguiar Linhares et al., 2016).



Şekil 16 Kimyasal Aktivasyonda Kullanılan Kimyasallar (Ateş and Özcan, 2018).

$ZnCl_2$, kimyasal aktivasyonda ilk olarak kullanılmış bir kimyasal araçtır. Çinko klorür aktivasyonunda tercih edilen hammaddeler oksijen içerikli ve yüksek uçucu lignoselülozik maddelerdir. İlk olarak hammadde kimyasalla karıştırılır ve bozundurma işlemi uygulanır. Bozundurma işlemi boyunca lignoselülozik yapı güçsüzleşmeye başlar ve bu durum elastiklikte artmayı sağlar. $ZnCl_2$ 'nin yüksek miktarda kullanılması doyurulma ve bozundurma işlemleri boyunca dayanıklılığı artırır. Bozundurma işlemi sonrası aktif karbon son sıcaklığa getirilir. Sonuç olarak yüksek adsorpsiyon kapasitesi olan ve geniş gözenekli aktif karbon elde edilir (Bandoszy, 2006). Çinko yüklenmiş aktif karbonlar hidrojen sülfür gideriminde kullanıldığı için endüstriyel üretimi önemlidir fakat $ZnCl_2$ 'nin aşındırıcı etkisi en büyük dezavantajıdır (Hesas et al., 2013).



Şekil 17 Tarımsal Kalıntılardan Aktif Karbonun Hazırlanması İçin Kullanılan Kimyasal Aktivatörleri Belirlemek İçin İncelenen 81 Makale Sonucu (Heidarinejad et al., 2020).

H_3PO_4 yüksek yüzey alanı oluşturabilme kapasitesiyle öncelikle tercih edilen kimyasal araçtır. H_3PO_4 kullanımının nedenleri arasında düşük sıcaklıkta ve tek adımda gerçekleşiyor olması almaktadır. H_3PO_4 aktivasyonu, dehidrasyonu arttırmak suretiyle katı yapıdaki düzenini koruyarak kütle kaybını azaltır. Bu özellikler bakımından H_3PO_4 aktivasyonunu, diğer aktivasyon yöntemleriyle kıyaslandığında daha ekonomik bir yöntemdir. Ayrıca kullanılan H_3PO_4 'ün büyük bir kısmı çok adımlı ekstraksiyon ile geri kazanılabilmektedir ve bu yönüyle çevreci bir uygulamadır (Akyıldız, 2007).

$ZnCl_2$ 'ün kimyasal aktifleştirici olarak kullanılmasıyla elde edilen aktif karbonların BET yüzey alanı, H_3PO_4 aktifleştirici olarak kullanıldığı aktif karbonlara kıyasla daha yüksektir. Bununla birlikte; $ZnCl_2$ 'nin kötü çevresel etkileri ve üretilen aktif karbonlarda çinko kalıntısı tehlikesinden dolayı yemek ve ilaç endüstrisinde kullanımı tercih edilmemektedir. Bu yönüyle H_3PO_4 aktifleştirici olarak daha çok tercih edilmektedir (Akash and O'Brien, 1996).

Şekil 17'de verildiği gibi kimyasal aktivasyonda KOH en fazla kullanılan kimyasaldır. KOH çok hızlı bir şekilde biyokütle ile reaksiyona girerek makromoleküler yapıyı deformasyona uğratar. KOH ilk etapta hammaddeye uygulanabildiği gibi aynı zamanda piroliz sonucu oluşmuş olan katı karakter üzerine de uygulanabilmektedir. Ancak karbonize katı hammadde olarak kullanıldığında ısıl işlemde metalik potasyum oluşma ihtimaline karşı son derece dikkatli olunmalıdır.

Özellikle pirolizi gerçekleştirilmiş karakter üzerine eklendiğinde gözeneklerin içerisine nüfus ederek gözeneklerin daha fazla gelişmesini sağlamaktadır (Cao et al., 2006; Hui and Zaini, 2015). Piroliz sonucu oluşmuş olan karakter yapısı KOH kimyasalına karşı çok hassastır. Bundaan dolayı karakter yapısında yüksek miktarda mikro ve mezo gözenekler oluşmasını sağlar. KOH kullanıldığında çoğu zaman yüksek yüzey alanı oluşmasına rağmen bu kimyasal ile sentezlenen aktif karbonlarda son ürün verimi oldukça düşük olmaktadır (Hui and Zaini, 2015).

En iyi alkali metal oksitlerden birisi olan K_2CO_3 diğer alkali metal hidroksitlere oranla daha çok tercih edilir. Bunun sebebi bazik yapılarından dolayı çok fazla korozyona sebep olmalarıdır (Chowdhury et al., 2013; Reddy et al., 2012).

Alkali metal olarak kimyasal aktivasyonda en çok kullanılan KOH ve NaOH'nun karakter ile arasında gerçekleşen reaksiyonlar sırasıyla:

- Karaktere etki eden alkali hidroksit aktif karbon yüzeyindeki karbon tarafından indirgenmesiyle sodyum ve potasyum serbest hale geçmesi,
- Serbest hale geçen potasyum ve sodyum karakter içerisindeki karbon tabakalarının aralarına yayılması ve yapının daha fazla şişmesini sağlaması.
- Sıcaklığının yükselmesi ile alkali metalin yapıyı yıkarak yapıdan uzaklaşması ve uzaklaştığı noktalarda mikro gözeneklerin oluşmasını sağlaması,
- Alkali metal oksitin hidroksitinde bulunan oksijen ile oluşan oksidasyon sonucu fiziksel aktivasyon gerçekleşmesiyle karbondioksit, karbon monoksit ve hidrojen gazlarının oluşması,

Yukarıda sıralanan aşamalar neticesinde yapının daha fazla gözenekli olmasını sağlanırken aynı zamanda oluşan aktif karbonun toz haline gelmesine sebep olmaktadır (Marsh and Reinoso, 2006).

3. Karbonizasyon

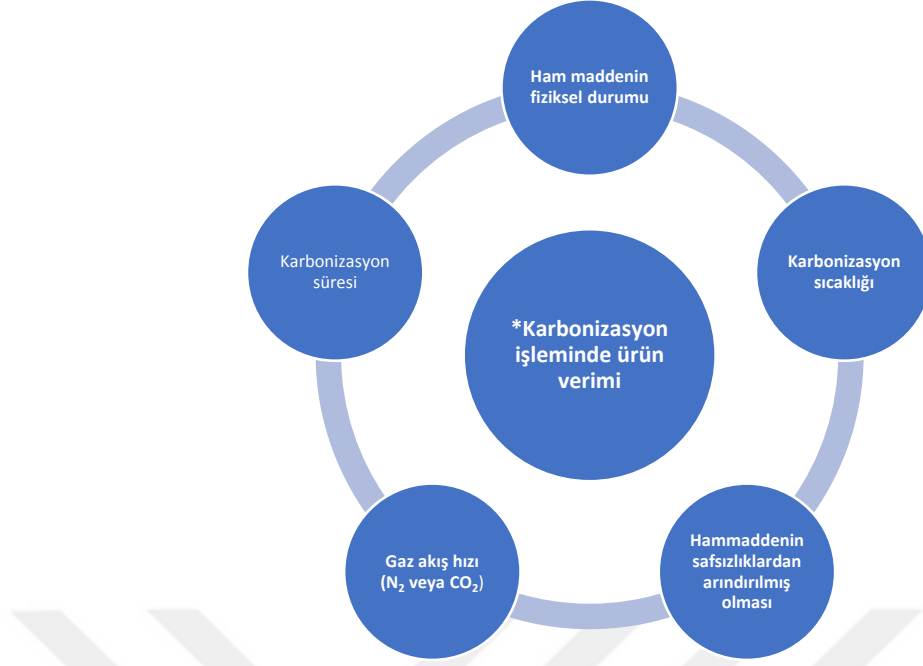
Karbonizasyon, yüksek sıcaklık ve inert ortamda (azot gazı veya karbondioksit) hammadde içerisinde bulunan uçucu maddenin ve nemin uzaklaştırılmasıyla aktif karbona ait temel gözenek yapısının elde edildiği bir işlemdir. Bu işlem, su, asetik asit buharı, katran ve hidrokarbonlar oluşturmak için malzemenin yapısını oluşturan organik bileşiklerin ayrışmasına neden olur (Pallarés, González et al., 2018).

Karbonizasyon hammaddeden, suyun dehidrasyonu, selülozun buharlaştırılması, ligninin buharlaştırılması ve karbon saflaştırılmasını içeren birkaç aşamadan oluşur. Isıtma sıcaklığı olarak 400 °C'ye kadar olan ısıtmada; su giderme, selüloz buharlaşması ve lignin buharlaşması gerçekleşirken, karbonun arıtma işlemleri için 500 - 800 °C arası sıcaklık gerekmektedir (Sari et al., 2022).

Karbonizasyon sırasında hidrojen ve oksijen gibi elementlerin gaz formda yapıdan uzaklaşması ile birlikte yapıda düzensiz aromatik tabakalar içinde boşluklar oluşmaktadır. Oluşan bu boşluklar ise aktif karbona ait temel gözenek yapısını oluşturmaktadır. Fakat karbonizasyon sonucu elde edilen ürün düşük yüzey alanı ve gözenek hacmine sahip olabilmekte, bunun nedeni ise pirolitik bozunma sonucu açığa çıkan bozunma ürünlerinin, özellikle katranımsı maddelerin bir kısmının tabakalar arasındaki boşluklara hapsolmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Hassler, 1974; Strelko et al., 1999; Zhou et al., 2018).

Karbonizasyon sıcaklığı kullanılan kimyasal aktivasyon maddesine göre değişmektedir. Örneğin KOH, NaOH, Na₂CO₃ için maksimum aktivasyon sıcaklığı 800 °C, ZnCl₂ için 500-700 °C, H₃PO₄ için 500- 800 °C aralığında olması kabul görmektedir (Hassler, 1974, Strelko et al., 1999).

Aktif karbon üretiminde karbonizasyon işlemi; hetero atomların ve uçucu bileşenlerin giderimi hammaddeden giderimi ile karbonca zenginleşme, karbonla zenginleşen madde de çapraz bağların oluşmasıyla maddenin sertlik ve dayanıklılık kazanması, iç alanın genişlemesi ve uçucu bileşenlerin uzaklaşmasıyla geniş alanların açılması, sınırlı iki boyutlu grafit yapısının artan sıcaklıkla gözenek gelişimini bitirmesi gibi özelliklerinden dolayı en önemli işlemdir (Girgis et al., 2002).



Şekil 18 Karbonizasyon İşleminde Ürün Verimini Etkileyen Parametreler (Bansal and Goyal, 2005; Hussain et al., 2018).

Karbonizasyon sıcaklığının artışı ile üründe sabit karbon ve kül yüzdesinde artış olmaktadır. Bu artış uçucu madde miktarında ise düşüşe yol açmaktadır (Pütün, 2016). Ham maddenin düşük ısıtma hızı ile karbonizasyonunda ise daha yüksek katı ürün verimi elde edilsede gözenek boyutu daha azdır. Karbonizasyonla hammadde yapısındaki nem uzaklaştırılırken polimerik bileşenler daha kararlı hale gelmektedir. Karbonizasyon prosesinin başlıca etkileri aşağıda verilmiştir (Girgis et al., 2002).

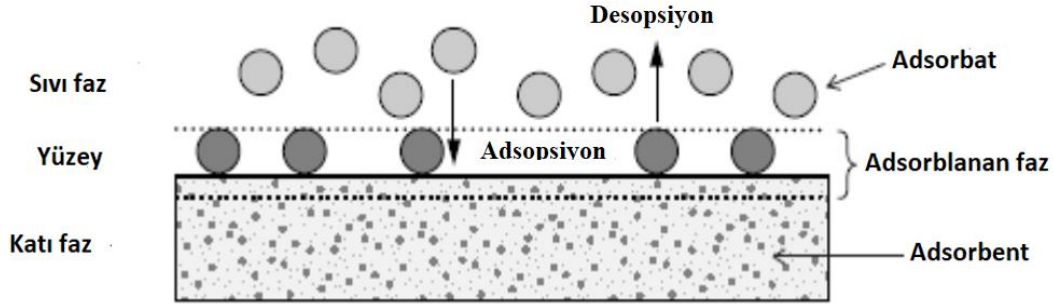
- Hetero atomların ve uçucu bileşenlerin giderimi ile karbon yapı ortaya çıkmaktadır
- Ham maddede, iç çap genişletilmesi veya uçucu maddenin uzaklaştırılması ile gözenekli alanlar açılır.
- Karbon atomlarının maddede çapraz bağları oluşturması ve böylece maddenin reşitliğinin gelişmesi sağlanmaktadır (Girgis et al., 2002).

F. Aktif Karbon Karakterizasyon Çalışmalarında Kullanılan Yöntemler

1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon tanım olarak bir çözeltilde çözünmüş olarak bulunan atom, iyon veya moleküllerin uygun ara yüzeyde yoğunlaşması ve bir katının yüzeyine tutunmasıdır. Adsorpsiyonda maddeleri üzerinde tutan katıya adsorban veya adsorplayıcı, katı üzerine tutunan maddeye adsorbat veya adsorplanan denir. Şekil

19'da gösterildiği gibi katı üzerinde tutunan maddenin tekrar ortamdan ayrılması olayına ise desorpsiyon denir (Yagub et al., 2014).



Şekil 19 Adsorpsiyon Şeması (Worch, 2012).

Adsorpsiyon çalışmaları 18 yy da ilk kez deneysel olarak başlamıştır. Scheele 1773 yılında kömür ve kil kullanarak gaz arıtımı, 1792-1793 yılları arasında ise Lowitz Larvitz ve Kehl, odun kömürlerini renk giderim deneylerinde kullanmışlardır. Adsorpsiyon ifadesi ise Kayser tarafından 1881 yılında ilk kez kullanılmıştır. Daha sonra Amerikan fizikçi Gibbs 19. yüzyılın sonlarına doğru adsorpsiyon termodinamiği hakkında çalışmalar yapmıştır. Langmuir, Emmett Teller, Giles ve diğerleri tarafından 20. yüzyıldan itibaren adsorpsiyon konusu ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. Adsorpsiyon, toksik maddelere karşı dayanıklılık, tasarımının kolay olması, yüksek arıtım kapasitesi, yenilenmesi, zararlı maddelerden üretilmemesi uygulama kolaylığı, ve maliyetinin düşük olması nedeniyle alternatif teknolojilere kıyasla daha avantajlıdır (Ruthven, 1984; Dąbrowski, 2001; Toth, 2002; Martinez et al., 2006).

Adsorpsiyon işlemi adsorplanan tanecik ile adsorplayan yüzey arasındaki çekme kuvvetine bağlı olarak meydana gelmektedir. Fiziksel ve kimyasal olmak üzere 2 farklı adsorpsiyon çeşidi bulunmaktadır.

a. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, adsorplayan madde ile adsorplanan madde arasında Van der Waals, hidrojen, dipol-dipol, iyon-dipol gibi zayıf bağlar içeren, moleküller arası ikincil etkileşimlere dayanmaktadır. Hem polar hem de polar olmayan yüzeylerde gerçekleşmektedir. Adsorplanacak tanecikler katı maddenin yapısına giremedikleri için sadece yüzeyde hareket etmekte ve katıya ait yapıyı bozmamaktadır. Fiziksel adsorpsiyon da aktivasyon enerjisi kimyasal adsorpsiyona göre daha düşük ve oluşan bağlar tersinir olmasından dolayı daha çabuk gerçekleşir. Ayrıca bağ kuran

absorbat yüzeyden kolayca ayrılmakta ve aynı yüzeye başka bir absorbat tekrar tutunabilmektedir (Vidali et al., 1991; Eckenfelder, 2000).

b. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanacak taneciğin adsorbanın katı yüzeyine molekül içi kovalent bağlarla bağlanıp yapışması ve adsorban maddenin yapısını bozmasıyla gerçekleşir (Abdullah et al., 2011).

Kimyasal adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyona göre daha yüksek aktivasyon enerjisiyle absorbat yüzeyine kimyasal bağlarla bağlanmakta ve bundan dolayı absorbat maddenin yüzeyden kopmamaktadır (Ponec et al., 2018).

Kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon arasındaki temel farklılıklar;

- Fiziksel adsorpsiyon, Van der Waals kuvvetleri yardımıyla gerçekleşmekteyken, kimyasal adsorpsiyon ise moleküller içerisinde bulunan fonksiyonel grupların etkileşimiyle gerçekleşmektedir.
- Fiziksel adsorpsiyona sebep olan bağlar zayıf bağ iken, kimyasal adsorpsiyonu gerçekleştiren bağlar oldukça kuvvetlidir.
- Fiziksel adsorpsiyon düşük sıcaklıkta da gerçekleşebilirken, kimyasal adsorpsiyon yüksek sıcaklıklarda gerçekleşebilmektedir. Ortam şartları değişmeksizin sıcaklık artışıyla birlikte fiziksel adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyona dönüşebildiği bilinmektedir.
- Kimyasal adsorpsiyon tek tabaka, fiziksel adsorpsiyon ise genellikle çok tabakalıdır.
- Kimyasal adsorpsiyonda entalpi değişimi genellikle daha yüksektir.
- Kimyasal adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi fiziksel adsorpsiyondan daha yüksektir.
- Fiziksel adsorpsiyonda sistem çok hızlı bir şekilde dengeye ulaşabildiği için aktivasyon enerjisi ihmal edilebilmektedir.
- Kimyasal adsorpsiyona fiziksel adsorpsiyon göre daha yavaş gerçekleşmektedir.
- Fiziksel adsorpsiyon tersinir iken kimyasal adsorpsiyon, tersinir veya tersinmez bir prosestir (Sawyer et al., 2003; Wirasnita et al., 2014; Al-Ghouthi and Da'ana, 2020).

c. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

Adsorpsiyon temelde ortam şartları ve yüzeyle ilgili birçok parametreden etkilenmektedir. Parametreler değiştikçe adsorpsiyon ile yüzeye tutulan madde miktarı değişmektedir. Sıcaklık, pH, yüzey alanı, adsorban ve adsorbat özellikleri adsorpsiyonu etkileyen ana faktörlerdir (Yagub et al., 2014).

- Sıcaklığın yükselmesi ile adsorbatın kinetik enerjisi artacağından adsorbatın gözeneklerine doğru gidiş hızı artacak ve buna bağlı olarak adsorpsiyon hızında artacaktır (Wang and Li, 2007).
- pH adsorpsiyonu etkileyen önemli bir parametredir. Bunun nedeni çözelti içerisinde bulunan H_3O^+ ve OH^- iyonlarının adsorbatın yüzeyine daha güçlü tutunmalarından kaynaklanmakta ve bu da adsorpsiyon hızını etkilemektedir (Le-Minh et al., 2018).
- Adsorbatın yüzey alanı adsorpsiyonu önemli ölçüde etkilemektedir. Tanecik boyutu küçüldükçe aktif yüzeyler daha fazla ortaya çıktığından dolayı adsorpsiyon kapasitesi adsorbatın yüzey alanına bağlı olarak artacaktır. Adsorpsiyon kapasitesindeki artış temelde iki ucu kapalı gözeneklerle ilgilidir. Adsorpsiyon bir yüzeye tutulma şeklinde olduğu için yüzey büyüdükçe adsorplanacak madde miktarında artacaktır. Buna bağlı olarak yüzey alanının yüksek oluşu bir adsorbatın adsorpsiyon kapasitesi için önemli bir parametredir. Spesifik yüzey alanı olarakta bilinen adsorpsiyonun meydana geldiği yüzey, her zaman toplam alandan daha düşüktür (Fo and Odeunmi, 2010).
- Adsorbatın tanecik boyutu ise adsorpsiyonu etkileyen bir diğer parametredir. Adsorbatın toz halinde olması adsorpsiyon miktarını arttıracığından dolayı adsorplama hızı da aynı oranda yükselecektir (Wang and Li, 2007).

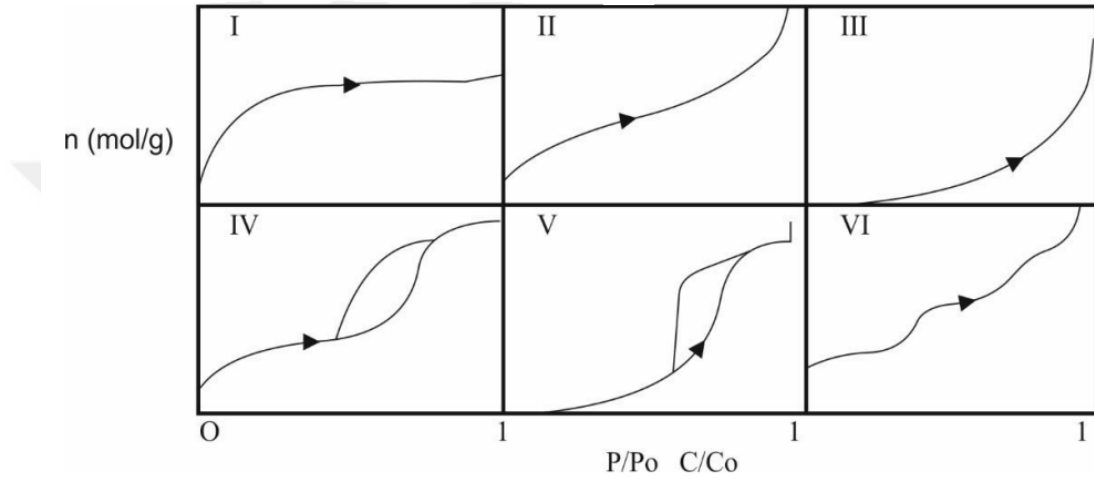
d. Adsorpsiyon izotermi

Adsorplanan madde ve adsorplayıcı katının yapısında oluşan gaz- yüzey arası etkileşimlerin denge basıncına (veya denge derişimine) bağlı olarak oluşturduğu eğrilere adsorpsiyon izotermi denilmektedir (Kecili and Hussain, 2018).

İlk adsorpsiyon izotermi 1940 yılında Deming, Brunauer, Deningu ve Teller Katı-Gaz dengesi için yapmışlardır. İzotermi oluşumunu ise adsorplanan

maddenin tipi, adsorban maddenin tipi, adsorban ile adsorplanan madde arasındaki etkileşim gibi faktörlerden etkilenmektedir (Lowell and Shields, 1991).

Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği'ne (IUPAC) göre adsorpsiyon izotermi Şekil 20'de verilen Gaz-katı dengesi için 6 tip adsorpsiyon izotermi bulunmaktadır. Bu izotermelerde gösterilen P/P_0 bağıl denge basıncını gösterirken C/C_0 bağıl denge derişimini göstermekte olup P_0 doygun buhar basıncını C_0 ise doygun çözeltili derişimini ifade etmektedir (Lim et al., 2010).



Şekil 20 Adsorpsiyon İzoterm Tipleri (Lim et al., 2010).

- I. Tip izoterm çoğunlukla mikrogözenekleri olan adsorbatların adsorpsiyonunu ifade etmektedir. Tek tabakalı kimyasal adsorpsiyon izoterm eğrilerine benzerlik gösteren izoterm tipidir.
- II. Tip izoterm genellikle yapısında hem mikrogözenek hem de makrogözenek bulunduran adsorbatların adsorpsiyonunu tanımlar. Tek katmanlı adsorpsiyondan çok katmanlı adsorpsiyona geçişin olduğu izoterme benzerlik göstermektedir.
- III. Tip izoterm genellikle adsorplama kapasitesinin çok düşük olduğu, kılcal yoğunlaşmanın ise çok olduğu adsorbatlarda görülmektedir. Bu tür adsorpsiyon miktarı oldukça azdır.
- IV. Tipin en belirgin özelliği adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrilerinin farklı yollar izlemesinden dolayı histerisis olarak adlandırılmasıdır. Çoğunlukla mikrogözenek ve mezogözenek içeren adsorbatlarda görülmektedir.
- V. Tip izoterm adsorplama kapasitesi çok düşük ve mezo gözenekli katıların adsorpsiyon izotermidir.

- VI Tip izoterm basamaklı bir adsorpsiyonun olduğu görülür. Gözeneksiz ya da tekdüze yüzeye sahip katılarda görülmektedir (Farklı boyutlarda mezogözeneklerin yanında mikro gözeneklerinde bulunduğu adsorbatlar için geçerlidir (Ayawei et al., 2017).

e. Adsorpsiyon izoterm modelleri

Adsorpsiyon izotermi, adsorban olan katının adsorbat ile nasıl etkileşime girdiğini ve adsorpsiyon kapasitesi hakkında bir fikir vereceği için önemli derecede önemlidir (Yagub et al., 2014). Gaz adsorpsiyonları için basınç göz önüne alındığında, çözelti adsorpsiyonları için derişim daha önemlidir. Adsorpsiyon izotermelerini tanımlamak amacıyla çeşitli denge modelleri geliştirilmiştir. En fazla kullanılan izoterm modelleri Langmuir, Freundlich ve BET'dir (Mittal et al., 2007; Abdullah et al., 2011).

Aktif karbon adsorpsiyon verimliliği, izoterm ve adsorpsiyon kinetiği ile hesaplanır. Başka bir deyişle, matematiksel modeller belirli bir süre içinde emilen madde miktarını belirlemeye izin verir (Egbosiuba et al., 2020).

i. Langmuir Denklemi

Amerikan bilim adamı Irying Langmuir 1916 yılında, kimyasal adsorpsiyon için bir izoterm denklemi olarak langmuir denklemini ortaya çıkarmıştır. Langmuir izotermi yüzey üzerinde gerçekleşen tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon için, aynı zamanda çözelti ortamındaki adsorpsiyon ve fiziksel adsorpsiyon içinde geçerlidir. Langmuir denklemi türetilirken 3 temel parametre baz alınmıştır.

Bunlar;

- Adsorpsiyon tek tabakalı olarak gerçekleşmektedir.
- Adsorbatın adsorpsiyonu gerçekleştiren bölgeleri birbirleriyle eşdeğerdir ve bu bölgeler mikro boyutta olup tamamen düzlem halindedir.
- Belirli bir noktada adsorplanacak olan maddeyi komşu bölgesinde gerçekleşen adsorpsiyon etkilememektedir (Duff et al., 1988; Bonilla-Petriciolet et al., 2017).

Langmuir izoterminin lineer hali;

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

C_e = Adsorpsiyon sonrasında çözültide arta kalan maddenin derişimi (mg/l),
 q_e = Birim miktar adsorban üzerine adsorbe edilen madde miktarı (mg/g),
 b = Adsorpsiyon enerjisine bağlı olan sabit (l/mg),
 q_{max} = Langmuir izoterminin adsorpsiyon kapasitesini (mg/g) ifade etmektedir.

ii. Freundlich Denklemi

Langmuir denklemi ile birlikte en çok tanınan ve en çok uygulanan bir diğer izoterm modeli ise Freundlich izoterm modelidir. Alman fizikokimyacı Herbet Max Finlay Freundlich tarafından türetilmiş olup, temiz ve homojen olmayan katı yüzeylerinde ve aynı zamanda çok tabakalı adsorpsiyonda adsorpsiyon davranışlarının incelenmesi için kullanılmaktadır (Freundlich, 1906; Skopp, 2009).

Freundlich, adsorpsiyonların farklı adsorpsiyon enerjilerine sahip olduklarını ve farklı karakterlerdeki yüzeylerde farklı cereyan ettiklerini öne sürmüştür. Freundlich göre bir adsorban tarafından adsorbe edilen madde miktarı (q_e), basınç veya konsantrasyon etkisiyle hızlı bir şekilde artmakta ve daha sonra adsorban yüzeyinin adsorplanan moleküllerle dolması ile birlikte daha yavaş bir artış göstermektedir. Freundlich modeline göre q_e 'nin basınçla veya konsantrasyonla değişimi aşağıdaki gibidir (Freundlich, 1906).

$$q_e = k_f \cdot C_e^{1/n} \quad (2)$$

Bu eşitlik lineerleştirildiğinde aşağıdaki eşitlik elde edilmektedir.

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3)$$

C_e = Adsorpsiyon sonrası çözültide arta kalan maddenin derişimi (mg/l),
 q_e = Birim miktar adsorban üzerine adsorbe edilen madde miktarı (mg/g),
 n = Adsorpsiyon yoğunluğu,
 k_f = Deneysel olarak hesaplanır ve adsorpsiyon kapasitesini ifade etmektedir

iii. BET Denklemi

İsmini Stephen Brunauer, Paul Emmet ve Edward Teller'in isimlerinden alan BET denklemi 1938 yılında geliştirilmiştir. Bu denklem bilim adamlarının Langmuir teorisini geliştirmesiyle ortaya çıkmasına rağmen Langmuir izoterminin her bir tabakaya ayrı ayrı uygulanmış hali olmasından dolayı daha uygulanabilirdir (Ebadi et al., 2009).

Ancak denklemde Adsorpsiyon çok tabakalı oluşu, Adsorbatın yüzey enerjisi açısından homojen oluşu ve Adsorplanan moleküllerin arasında herhangi bir etkileşim söz konusu olmayışı gibi temel alınan belli konular Langmuir denkleminden farklılıklar göstermektedir (Hwang and Barron, 2011; Zhou et al., 2019).

2. Desorpsiyon

Desorpsiyon, adsorpsiyonun tam zıttı olan kimyasal bir süreçtir. Adsorpsiyon, bir adsorbanın gaz, sıvı veya çözünmüş bir maddenin moleküllerini ince bir film olarak tutması süreci iken, desorpsiyon, tersine adsorbe edilen maddenin yüzeyden salınmasıdır. Dolayısıyla soğurmanın tam tersi olarak kovalent bağların veya çekici kuvvetlerin parçalanmasını ile oluşur (Özkaya, 2006).

Desorpsiyon, yığın fazı ile adsorbe eden yüzey arasında oluşan sorpsiyon dengesi durumuna sahip bir sistemde meydana gelmektedir. Bu nedenle, maddenin yoğun fazdaki konsantrasyonunu düşünülürse, emilen maddenin bir kısmı dökülecektir. Kromatografide desorpsiyon, mobil fazın hareketine yardımcı olan süreçtir (Patel, 2021).

Desorpsiyon meydana geldikten sonra, desorbe edilen madde, ortam sıcaklığı düşük kalmaya devam ederse neredeyse sonsuza kadar adsorban üzerinde kalabilmektedir. Fakat, sıcaklık yükseltildiğinde, desorpsiyon meydana gelebilmektedir. Desorpsiyonun termal desorpsiyon, indirgeyici desorpsiyon ve oksidatif desorpsiyon gibi farklı yollarla meydana gelebilmektedir (Zhao et al., 2019).

Aktif karbonlar adsorpsiyon proseslerinde kullanılan önemli adsorbanlardır, ancak doygunluktan sonra bertaraf edilmesiyle ilgili yüksek maliyetler ve çevresel sorunlar oluşabilmesinden dolayı uygulama sınırlı kalabilmektedir. Doymuş aktif karbonların yeniden kullanımı için hem maliyeti düşük hemde çevresel etkiyi önemseyen uygulama olarak desorpsiyon tercih edilmektedir. Bu yönüyle bir aktif karbonun yeniden ve defalarca kullanılabilir olması o adsorban açısından önemli bir parametredir (Zanella et al., 2014).

Adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrileri, Freundlich, Langmuir ve Temkin modellerinden türetilmiştir (Danish and Ahmad, 2018).

3. Elemental Analiz

Elemental analiz, organik ve inorganik olan tüm maddelerin (katı, sıvı veya gaz) yapısında bulunan Karbon (C), Azot (N), Hidrojen (H) ve Kükürt (S) miktarının tayinine yönelik önemli bir analiz türüdür. Yöntem 950-1200 °C gibi yüksek sıcaklıkta, elementel analiz cihazında numunelerin yaklaşık 2 mg miktarının yakılması suretiyle örnekteki elementlerin yüzde olarak miktarını tayin etmektedir. Elemental analiz, bilimsel çalışmalardan endüstriye birçok alanda kullanılan önemli bir yöntemdir. Petrokimya endüstrisinde yağ ve türevleri, Endüstriyel kimyada polimer, çevre çalışmalarında toprak, sediment ve su analizi, ilaçların ve proteinlerin analizi gibi birçok organik bileşiğin mikro analizi yapılabilmektedir (Gabbai et al., 2016).

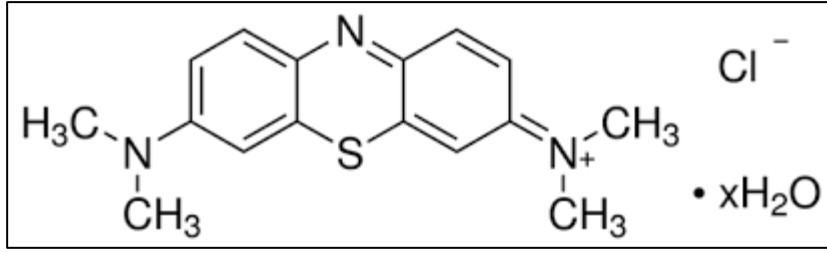
Bir elementel analiz cihazı 4 bölümden oluşmaktadır ve cihaz içerisinde taşıyıcı gaz olarak helyum gazı kullanılırken, yakma işleminde gaz olarak oksijen gazı kullanılmaktadır.

- Kromatografi kolonu
- Adsorpsiyon filtreler
- Reaktörler
- Otomatik örnekleyici

Cihazın çalışma prensibi üç ayrı adımda tanımlanmaktadır. Birinci aşamada numunenin kalay (Sn) bir kapsüle konulması ve daha sonra yakılarak yükseltgenmesiyle oluşan gaz karışımı, taşıyıcı inert gaz olan helyum ile bir kromatografi kolonuna gönderilmektedir. Burada oksijen gazı ile yakılarak oluşup ayrılan karışım gazları bir ısı iletken termo kondüktif detektöre (TCD) yönlendirilip, ayrılan her bir gazı miktarıyla orantılı elektriksel sinyali elde edilmekte ve bu sinyal, spektrumdan elde edilen eğri alanlarıyla orantılı eşleşip örneğin elementel bileşim yüzdesini vermektedir (Figueiredo et al., 1999).

4. Metilen Mavisi Sayısı

Metilen mavisi 16 Å boyu, 8,4 Å eni ve 4,7A° (1 Å 10⁻¹⁰ m'ye, 0,1 nanometre veya 100 pikometreye eşittir) kalınlığı ile oldukça büyük molekül yapısına sahip katyonik bir boyar maddedir (Baytar, 2015; Jia et al., 2018).



Şekil 21 Metilen Mavisinin Molekül Yapısı (Jia et al., 2018)

Çizelge 4 Metilen Mavisi Boyasının Bazı Özellikleri (Scott, 2007).

Molekül ağırlığı (g/mol)	319,85 g/mol
Moleküler formül	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S
Genişlik (nm)	1,43
Derinlik (nm)	0.61
Kalınlık (nm)	0,4
λ_{max} (nm)	664

Metilen mavisi sayısı (MMS), bir adsorbanın büyük parçacıklı molekülleri adsorplayabilme yeteneğini gösteren önemli bir ölçüdür. Bundan dolayı aktif karbonların karakterizasyon çalışmalarında kullanılan önemli testlerden bir tanesidir. Metilen mavisi sayısı, aynı zamanda bir aktif karbonun metilen mavisine benzer boyutlara sahip moleküller içinde adsorpsiyon kapasitesini göstermektedir. Aynı kalitede farklı grup aktif karbonların kıyaslanmasında kullanılan bir metottur (Akçakal, 2017; Shrestha et al., 2019) Metod 1 g adsorbanın mg cinsinden adsorplayabildiği maksimum MM miktarı olarak tanımlanmaktadır. Bu analiz renk giderici ve tıbbi aktif karbonların adsorplama kabiliyetinin testi için yoğun olarak kullanılır (CEFIC, 1986).

5. İyot Sayısı

İyot sayısı, bir adsorbanın küçük parçacıklı molekülleri adsorplayabilme kabiliyetini gösteren önemli bir ölçüdür. Bu yönüyle aktif karbonların karakterizasyon çalışmalarında kullanılan önemli testlerden bir tanesidir. İyot sayısı, 1 g aktif karbonun mg cinsinden adsorplayabildiği maksimum iyot miktarı olarak tanımlanmaktadır (Nunes and Guerreiro, 2011; Du et al., 2021).

İyot sayısı, diğer yandan bir aktif karbonun gözenekliliğinin bağlı bir göstergesidir. Bununla beraber iyot sayısı bazen aktif karbonların yüzey alanına yakın bir değere karşılık gelmektedir. Buda iyot sayısı'nın, aktif karbonların yüzey alanının büyüklüğü ya da küçüklüğü hakkında yaklaşık olarak bilgi sahibi olmayı

yada testleri doğrulamayı sağlar. Fakat yüzey alanı ile iyot sayısı arasında olan bu ilişkiyi genelleştirmek doğru olmamaktadır. İyot sayısı, hammaddenin, aktif karbon üretim satnadartlarının veya kullanılan kimyasal aktifleştiricinin, gözenek hacmine ve dağılımına olan etkisinden dolayı farklılık gösterebilmektedir. İyot sayısı, adsorbanın standart iyot çözeltisi ile karıştırılması sonrasında çözeltide adsorplanmadan kalan iyotun, ayarlı tiyosülfat çözeltisi ile titrasyonu neticesinde miktarın test edilmesi ve hesaplanmasıyla tayin edilir (Kaya vd., 2018).

6. Fourier Kızılötesi Dönüşüm Spektroskopisi (FT-IR)

Kızılötesi (IR) spektroskopisi, organik veya inorganik bileşiklerin karakterizasyon çalışmalarında sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. IR spektrumu, maddeyi meydana getiren atomların arasındaki bağların titreşimiyle oluşan frekanslara karşılık gelen absorpsiyon pikleri ile o maddeye özgü olan bir spektrum verir. Belli dalga boylarında ışınlar Moleküller üzerine düşürüldüğünde moleküllerin dönme, elektronik özellikleri veya titreşimlerinde bir takım değişim ortaya çıkmaktadır. Molekül IR ışını absorpladıkça bir titreşim hareketi gerçekleşir ve bu titreşim hareketi eğilme titreşmesi ve gerilme titreşimi olarak iki farklı şekilde kaydedilir. Gerilme titreşmesi simetrik ve asimetric olarak, eğilme titreşimi ise düzlem içi ve düzlem dışı olmak üzere iki şekildedir. Eğilme titreşmesinde atomlar arasındaki açılar değişmektedir (Stuart, 2021).

Moleküllerde meydana gelen Elektronik değişimler UV spektroskopisi tarafından incelenirken dönme ve titreşim seviyelerindeki değişimler ise IR spektroskopisi ile incelemektedir. geçirgenliğe karşı dalga boyunu İnfrared spektroskopisi kaydetmektedir ve bu kayıtlar bir spektrum olarak görülmektedir. Çıkan bu grafikler 400- 4000 nm dalga boyu arasında olup, spektrumdaki 400-1200 nm arasındaki bölge parmak izi olarak tanımlanmaktadır. Bu bölge moleküllerin kendilerine has titreşim verdiği aralıktır. 1200-4000 nm arasında ise moleküldeki diğer tüm gruplar ayrı ayrı titreşim vermektedir. İnfrared ışınları 3 ayrı dalga boyunda ele alınmaktadır. 12500-4000 cm^{-1} arası yakın IR diye tanımlanırken, 4000-400 cm^{-1} arası orta IR, 400-40 cm^{-1} arası ise uzak IR olarak tanımlanmaktadır. En yaygın kullanılan IR aralığı 4000-400 cm^{-1} arası olan orta IR bölgesidir (Hind et al., 2001).

FT-IR, organik bileşiklerin katı, sıvı, gaz veya çözelti halindeki formlarının yapısında bulunan fonksiyonel grupların, iki bileşiğin aynı olup olmadığını, yapıda

bulunan bağlanma yerleri durumu, ve yapının aromatik ya da alifatik olup olmadığının, kızılötesi (infrared) spektrum ile belirlendiği tekniktir. Genellikle, bir yüzeyin en üstteki birkaç mikronluk bölümünde bulunan kimyasal bağları ve molekül yapısını tanımlar. Aynı zamanda özellikle kovalent bağlı organik bileşiklerinde belirlenmesin de kullanılır. Aktif karbona ait yüzey yapısı ve fonksiyonel grupların incelenmesi için de FT-IR analizi kullanılmaktadır. Aktif karbon adsorpsiyon kapasitesinde önemli olan fonksiyonel gruplar; karboksil, karbonil ve hidroksil gruplarıdır. FT-IR spektroskopisinin de gözlemlenen pikler yardımıyla, dalga boyu aralıkları dikkate alınarak aktif karbona ait fonksiyonel grup tespiti yapılmaktadır (Bansal and Goyal, 2005).

IR spektroskopisi evrensel geçerliliği olan ve oldukça fazla kullanılmakta bir analiz türüdür. Özellikle hızlı, ekonomik ve çok az numune gerektirdiği tercih edilmektedir (Stuart, 2021).

7. Ultraviyole/Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisi

Ultraviyole(UV)/görünür bölge moleküler absorpsiyon spektroskopisi elektromagnetik ışınların kullanıldığı ve 160 -780 nm dalga boyu aralığında ölçüm yapabilen bir analiz türüdür. Bu metot ile yapı tayini, kalitatif ve kantitatif analizler yaygın olarak gerçekleştirilmektedir. Elektronik spektroskopi olarak adlandırılan bu yöntem ile ayrıca maddede bulunan elektronik geçişlerde tespit edilebilmektedir (Penner, 2017).

Yöntem; ışık geçiren kap içerisinde bulunan ve b cm ışın yoluna sahip bir çözeltinin, geçirgenliğinin (T) veya absorbanasının (A) ölçümüne dayanmaktadır. Absorbanma birimi absorbanstır ve aşağıda Beer Yasası'nın matematiksel gösterimi şeklinde verilmiştir (Rojas and Ojeda, 2009).

$$A \equiv -\log T = \epsilon b c \quad (4)$$

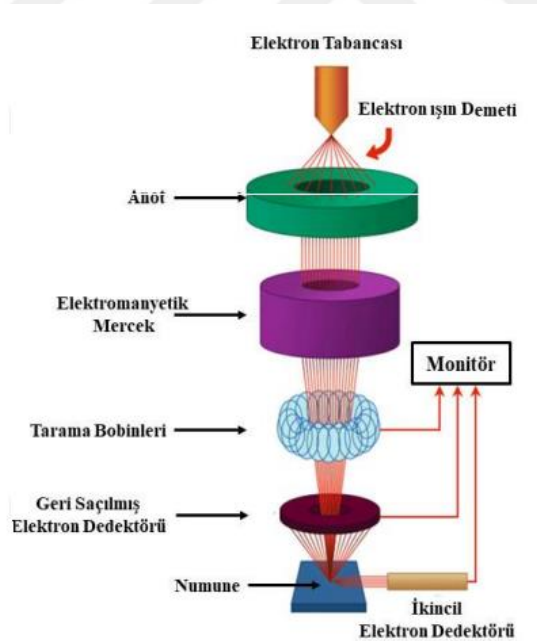
T = Çözeltinin geçirgenliği
 ϵ = Absorbsiyon katsayısı (L/mol.cm)
c = Maddenin konsantrasyonu (mol/L)
b = Işık yolu (cm)

Bir çözeltiliden geçen ışık miktarı, ışığın o çözelti içerisinde kat ettiği yol ve çözelti konsantrasyonu ile logaritmik olarak ters orantılı iken, emilen ışık miktarı ile doğru orantılıdır (Perkampus, 2013).

8. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) ve EDS Görüntüleme

Mercekler İnsan gözünün göremediği nesnelere görmeye olanak sağlayan cihazlardır. Ancak bu merceklerin büyütme miktarının sınırlı olmasından dolayı araştırmacılar yeni sistemler geliştirmek zorunda kalmışlardır. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) yüksek büyütme gücüne sahip bir cihazdır ve sağlıktan mühendisliğe kadar birçok bilim alanında kullanılmaktadır. İlk defa 1965 yılında kullanılmış olan SEM cihazında geçen uzun yıllar boyu teknik gelişmeler devam etmiştir (Mohammed and Abdullah, 2018).

SEM, odaklanmış yüksek enerjili elektron demetleri yardımıyla gözle görülmeyen çok küçük cisimlerin büyük ölçülerde görüntülerini oluşturan bir mikroskop tekniğidir. SEM cihazı çalışma prensibi, yüksek voltajlı hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması ve elektronların numune atomları ile çeşitli girişimler meydana getirmesiyle bu girişimlerin uygun alıcılarla toplanması temeline dayanmaktadır. Bu alıcılar sinyal güçlendiricilerle desteklenerek ve gelen sinyallerde dijital sinyallere çevrilerek bilgisayar monitörüne aktarılmaktadır.

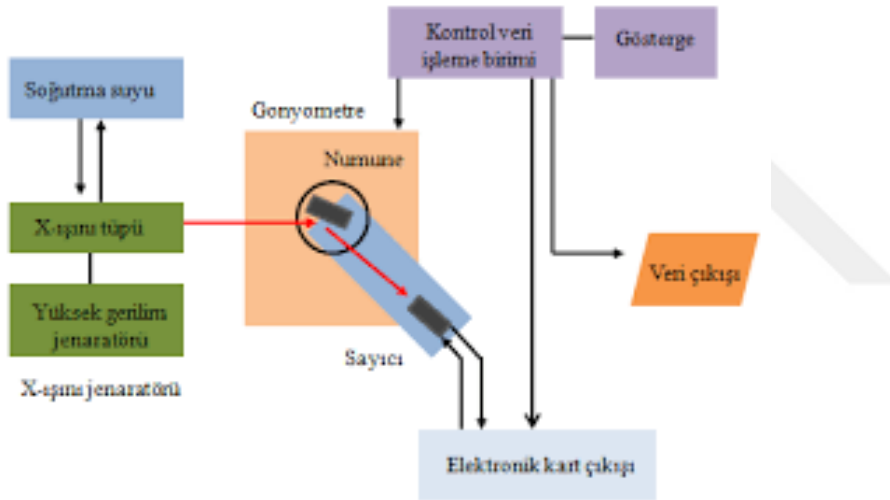


Şekil 22 Şematik SEM Cihazı Kısımları

SEM cihazı, optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi (monitör) olmak üzere üç kısımdan oluşmaktadır (Goldstein et al., 2017).

9. X-Işınları Toz Kırınımı Yöntemi (XRD)

X-ışını difraksiyonu, maddelerin kristalografik özelliklerini ve içerdikleri fazları belirleyen hasarsız bir analiz yöntemidir (Iwashita, 2016). Özellikle toz numunelere uygulanan X-ışını difraksiyonu sonucu numunenin kristal yapısıyla beraber, tane boyutu ve tercihli yönlenme gibi özellikleri belirlenebilmektedir. Her bir kristal faz, kendine özgü atomik bir dizilime sahiptir ve XRD cihazı çalışma prensibi kristal faza gönderilen X ışınlarının o kristale özgü bir düzen içerisinde kırılması temeline dayanmaktadır. Ekranı yansıyan bu kırınım pikleri her kristalin kendine özgü olup, o maddeyi tanımlamak için kullanılır. Bragg yasası gereği kristal üzerine gönderilen X ışınları kırınımına uğrar ve sonuç malzemenin kristal yapısının pikler şeklinde görüntüsüdür. XRD cihazının temel çalışma prensibi şematik olarak Şekil 23'te verilmiştir (Zolotoyabko, 2014; Snellings, 2016).



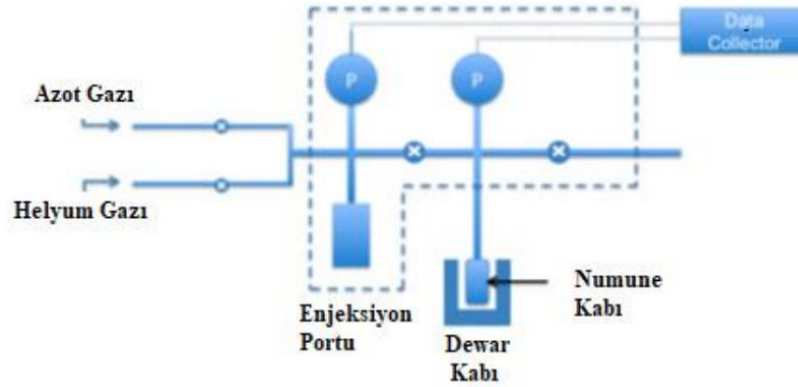
Şekil 23 XRD Cihazı Temel Çalışma Prensibi

10. BET Yüzey Alanı Belirleme

Yüzey alanı ve porozite (gözeneklilik) analiz cihazı olarak adlandırılan BET cihazı, numunelerin yüzey alanını ölçmek için kullanılır. İsmi Brunauer Emmett ve Teller isimli üç bilim adamının baş harflerinin birleştirilmesinden alan cihaz, katı veya toz numunelerde fiziksel adsorpsiyon yöntemine dayanarak mikro, mezo ve makro gözenek boyutu ve gözenek boyut dağılımını düşük basınçta ve yüksek çözünürlükte tespit etmektedir (Sinha et al., 2019).

Moleküllerin gaz formlarının ya da gazlaşabilir çözücülerin yüzeye tutunma özelliklerinden (adsorpsiyon) faydalanılması suretiyle parçacıklı yapıların veya gözenekli malzemelerin yüzey alanları belirlenen BET metodu, 77 K'deki sıvı azot

ortamında, azot gazı (N₂) adsorpsiyonu tekniğine dayanarak yüzey alanı ve gözeneklik ölçümü yapmaktadır (Greg and Sing, 1982; Hwang and Barron, 2011).



Şekil 24 BET Cihazı Şematik Çalışma Mekanizması

G. Gümüş Metali

Altın ve bakırdan sonra keşfedilen gümüş, tarihi çok eskilere dayanan önemli bir metaldir. MÖ 3100'lü yıllarda Mısırlılar, MÖ 2500'lü yıllarda da Çinliler ve Persliler tarafından çeşitli maksatlarla kullanılmıştır. Lidyalılar ise MÖ 700'lü yıllarda gümüşü para olarak kullanılmışlardır. Gümüş, latince argentum kelimesinin baş harfleri olan Ag simgesine sahip beyaz, parlak, dövülebilir, %95'den daha fazla oranda IR yansıtan ve dolayısıyla gümüşle temas eden radyoaktif enerjinin %95'i onun kaynağına geri dönen değerli bir metalik elementtir (Seiler et al., 1988).

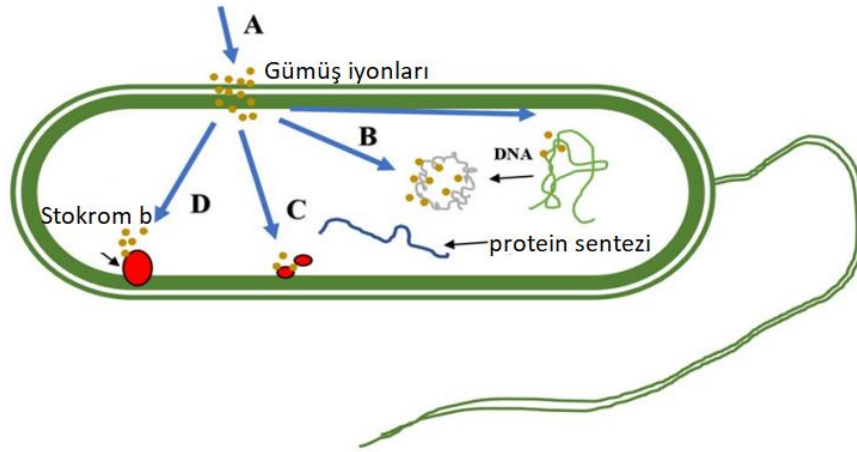
Atom numarası 47, atom ağırlığı 107,87 gram, erime noktası 961,9 °C, kaynama noktası 1950 °C ve özgül ağırlığı da 10,5 g/cm³ olan gümüş, yükseltgenme basamağı +1, +2, +3 olan bir metaldir. Gümüş, asitlere ve korozyona karşı oldukça dayanıklıdır (Tezcan ve Tezcan, 2007).



Şekil 25 Gümüş Metali

Gümüş maden olarak doğada serbest veya bileşik şeklinde bulunabilir. Ayrıca yaygın olarak bakır ve altın gibi elementlerin de yer aldığı cevherlerde bulunur. En çok rastlanan gümüş filizleri gümüş argentit (Ag_2S) ve gümüş klorürdür (Ag_2S). En çok bilinen bileşeni ise gümüş oksittir. Gümüşün bulunduğu bileşiklerden ayrıştırılması için siyanürleme, özütleme, çinkolama gibi yöntemler kullanılmaktadır (Altuner, 2014).

Gümüş metali, sıvılar, madeni paralar, talaşlar, folyolar, dikiş malzemeleri yemek kapları veya benzeri olaylar için keşfedildiği tarihten bu yana yaygın olarak kullanılmıştır. Gümüşün antimikrobiyal aktivitesi insanlık tarihinde çok eski tarihlerden buyana bilinmektedir. Şekil 26'da görüldüğü gibi gümüş iyonları mikroorganizmaların hücre bütünlüğünü ve çeşitli hücre içi reaksiyonlarını bozarak antimikrobiyal etki göstermektedir. Tarihte ilk olarak Persler ve daha sonra Yunanlılar ve Romalılar, gümüşün anti-bakteriyel özelliğini keşfederek yiyeceklerini ve sularını gümüş kaplarda taşıyarak mikroorganizmalara karşı korumuşlardır. Orta çağda veba salgınlarında aristokrat ailelerin yeme içme kaplarında gümüş kullanmalarının, bu ailelerin veba salgınını en az zayıyla atlattıklarına sebep olduğu bilinen bir gerçektir (Falconer and Grainger, 2017).



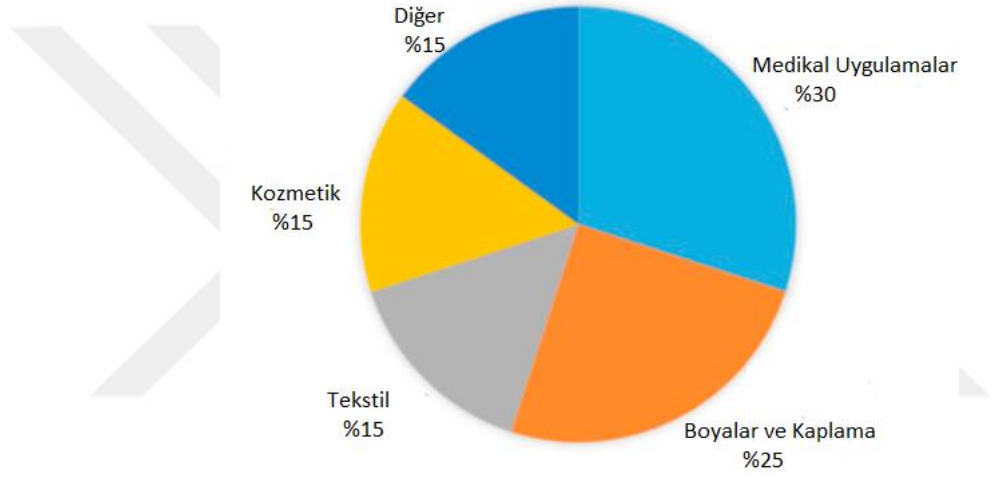
Şekil 26 Ag^+ İyonlarının Bakteri Hücresine Karşı Antibakteriyel Mekanizmaları (Hamad et al., 2020)

1. Naopartüküler Gümüş

Nano ifadesi yunanca cüce anlamına gelmektedir. Nanometreyi ifade eden nano kelimesi, malzemelerin mekanik, termal, elektrik, manyetik, optik ve estetik gibi temel özelliklerini etkileyen, metrenin milyarda biri ($1\text{ m} - 10^3\text{ mm} - 10^6\text{ }\mu\text{m} - 10^9$

nm) ölçeğindeki uzunluk ölçüsü olarak tanımlanmaktadır. Nano gümüş 10-100 nanometre boyutunda olan metalik gümüş tancikleridir. Gümüşün nano boyuta indirilmesi, onun aktivasyonunu arttırarak bakteri, mantar ve virüsler üzerindeki etkisini daha da arttırmaktadır (Schodek et al., 2009).

Modern nanoteknolojinin fikir babası olarak ünlü fizikçi Richard Feynman kabul edilmektedir. Feynman Fizik alanında 1965 yılı Nobel ödülüne layık görülmüştür. Nobel konuşmasında gelecekte yerçekimi gibi kanunların öneminin azalacağını, Van der Waals gibi mikro düzeydeki zayıf kuvvetlerin daha önemli hale geleceğini söylemiştir (Milburn, 2002).



Şekil 27 Nanopartiküler Gümüşün Başlıca Uygulama Alanları (Pourzahedi and Eckelman, 2015)

Şekil 27’de görüldüğü gibi nanopartiküler gümüş (NPAg) keşfedilişinden bu yana birçok alanda kullanılmıştır. Başlıca uygulama alanları; katalizörler, optik sensörler, elektronik aletler, tekstil, optik sektörü ve en önemlisi sağlık alanında terapötik ajan ve bakteriyel olarak öne çıkmıştır. Son yıllarda gıda endüstrisi, su arıtma, kozmetik, sağlık ve ev aletleri NPAg en çok kullanıldığı alan olmuştur. Giderek artmakta olan antibiyotik direnci dikkate alındığında, özellikle geniş spektrumlu antimikrobiyal özellikleri nedeniyle sağlıkla ilgili alanlarda daha fazla ilgi görmüş ve bu nedenle, NPAg’ler biyomedikal uygulamalarda sıkça kullanılmaya başlamıştır (Syafiuddin et al., 2017).

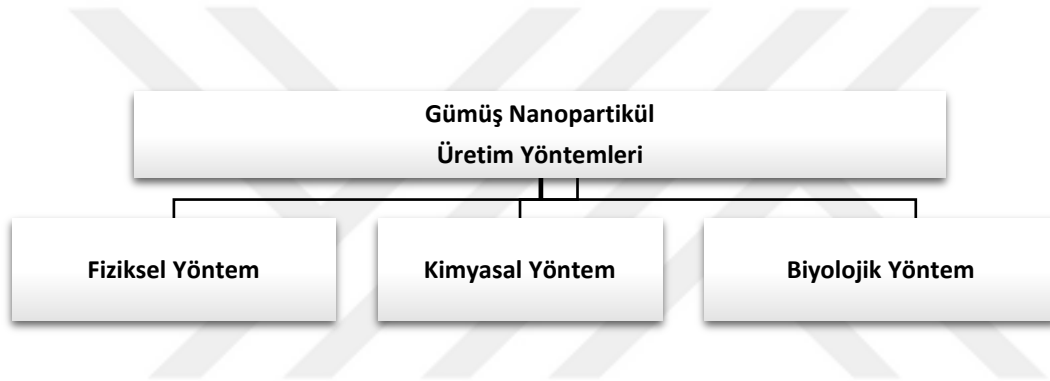
Günümüzde özellikle NPAg’lerin, farklı fiziksel ve optik özellikleri, biyokimyasal işlevselliğe sahip olmalarından dolayı antimikrobiyal ajanlar, biyomedikal cihaz kaplamaları, ilaç taşıyıcılar, görüntüleme problemleri ve teşhis ve

optoelektronik platformlar gibi geniş bir uygulama yelpazesinde büyük potansiyele sahiptir (Lee and Jun, 2019).

Gümüş içeren nanopartiküller çoğunlukla kimyasal indirgeme tekniğiyle hazırlanmaktadır. Metal öncü olarak gümüş nitrat, indirgeyici ajan olarak ise hidrat kullanılmaktadır (Zargarova, 2013).

2. Nanopartiküler Gümüş Sentezi

NPAg sentezinde tercih edilen, biyolojik, fiziksel ve kimyasal indirgeme metodu olmak üzere üç farklı yaygın metod bulunmaktadır. Bu yöntemler Şekil 28’de gösterildiği gibi farklı yöntemleri içinde barındıran oldukça geniş bir yelpazedir (Islam et al., 2021).



Şekil 28 Nanopartiküler Gümüş Sentezi (León-Silva et al., 2016)

- **Fiziksel yöntem;** Fiziksel indirgeme yöntemi, hızlı, toksik madde içermeyen ve homojen partikül boyutunda dağılım sağlayan bir nanopartiküler gümüş sentezi tekniğidir. Ark boşalması yöntemi, buhar kondenzasyonu, lazer uygulamaları ve bilyalı değirmen metodu olmak üzere farklı metodlarla uygulanmaktadır (Dell’Aglia et al., 2013).
- **Biyolojik yöntem:** Biyolojik yöntemler uygun maliyetli olması, basit, güvenilir ve çevre dostu olması nedeniyle ayrıca istenilen boyutlarda nanopartikül sentezlenebilmesine olanak sağlaması ve reaksiyon veriminin yüksek olması nedeniyle tercih edilmektedir. Biyolojik yöntemde genellikle indirgen ajan olarak bakteriler, polisakkaritler, mantarlar ve bitki ekstratı gibi çevreye ve insan sağlığına toksit etkisi bulunmayan doğal maddeler kullanılmaktadır. Bakteri, bitki, mantar ve virüs DNA yöntemi biyolojik yöntem olarak kullanılan farklı seçeneklerdir (Verma and Maheshwari, 2019; Gamboa et al., 2019).

- **Kimyasal Yöntem:** Kimyasal indirgeme yönteminde reaksiyon, çözeltinin içerisinde gerçekleştirilir ve koloidal bir gümüş nanopartikül çözeltisi elde edilir. Bu yöntemde kimyasal indirgen ajanı kullanılır. Nanopartiküller gümüş sentezi aşamalı olarak; indirgenme, çekirdeklenme, çekirdek büyüme ve gelişmesiyle aglomerasyon adımlarını kapsamaktadır. Kimyasal indirgeme, piroliz, ışın destekli yöntemler ve elektrokimyasal yöntemler olmak üzere üç farklı şekilde uygulanabilmektedir (Lee and Jun, 2019).

3. Nanopartiküler Gümüşün Antibakteriyel Etkisi

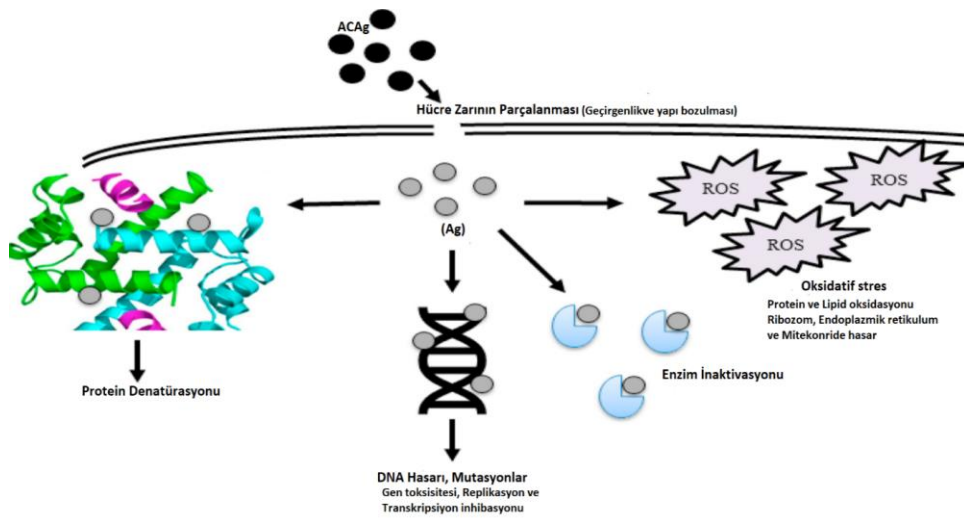
Gümüş nanopartiküller antimikrobiyal ajan olarak Gram negatif (*Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* ve *Salmonella typhimurium*), Gram pozitif (*Staphylococcus aureus*, *Enterococcus faecium* ve *Bacillus subtilis*) bakteriler ve mantarlar (*Aspergillus niger*, *Candida albicans* ve *Saccharomyces cerevisiae*) üzerinde yaygın kullanılan nanomalzemelerdir (Varghese et al., 2013; Furlan et al., 2017; Karadirek ve Okkay, 2019).

Gümüş nanopartiküllerinin antimikrobiyal etki mekanizmaları tam olarak bilinmemekle birlikte bu konu ile ilgili pek çok teori bulunmaktadır. Gümüşün nano boyuta indirilmesi, onun aktivasyonunu arttırarak bakteri, mantar ve virüsler üzerindeki etkisini daha da etkinleştirmiştir (Kędziora et al., 2018). Yapılan çalışmalar sonucu gümüş nanopartiküllerinin bakteri hücre duvarı ile etkileşime girerek Şekil 29'da görüldüğü gibi hücre zarına bağlandığı böylece hücre zarında membran geçirgenliği ve hücre ölümü gibi yapısal 18 değişikliklere sebep olabildiği görülmüştür. Ayrıca nanopartiküllerden gümüş iyonlarının salınabileceği ileri sürülmüştür (Bruna et al., 2021; Altınsoy, 2019). Bu iyonlar birçok hayati enzimin tiyol grupları ile etkileşime girerek solunum enzimlerini inhibe ettiği ve böylece mikroorganizmanın ölmesine yol açtığı belirlenmiştir (Kırmusaoğlu ve Cansız, 2018).

NpAg'lerin potansiyel sitotoksik etkisini tahmin etmek için, hücre içi ortamda seyahat eden NPAg'ler ile meydana gelen kimyasal dönüşümü araştırmak gerekir (Wang et al., 2015). NPAg'lerin kimyasal sitotoksik özelliklerine dayalı kullanımı, güçlü antikanser veya antibakteriyel ajanlar olarak çok dikkat çekmektedir. NPAg'lerin antibakteriyel özelliklerine ait mekanizmalar net olmamakla birlikte mevcut literatürde önerilen sitotoksik mekanizmalar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- NPAG'lerin mikrobiyal hücrelerin membran yüzeyine yapışması, lipid çift tabakasının değiştirilmesi veya membran geçirgenliğinin artırılması;
- NPAG'lerin hücre içi penetrasyonu;
- Hücre içi mikro organellere (yani mitokondri, ribozomlar ve vakuoller) ve DNA, protein ve lipidler dahil biyomoleküllere zarar veren reaktif oksijen türlerinin (ROS) ve serbest radikallerin üretilmesiyle tetiklenen NPAG kaynaklı hücresel toksisite;
- Hücre içi sinyal iletim yollarının apoptoza doğru modülasyonu. İyon salınımı, yüzey alanı, yüzey yükü, konsantrasyon ve kolloidal durum gibi kritik parametrelerin tümü NPAG'lerin sitotoksititeyi ve genotoksititeyi etkileyebilmektedir (Bruna et al., 2021).

Ayrıca ROS ve serbest radikallerin üretimi, Şekil 29'da gösterildiği gibi hücre ölümü sürecine neden olan NPAG'lerin başka bir mekanizmasıdır. NPAG'lerin antibakteriyel, antifungal ve antiviral etki gibi güçlü sitotoksik aktivitesi, esas olarak ROS ve süperoksit anyonu (O_2^-), hidrojen peroksit (H_2O_2) gibi serbest radikal türleri üretme yeteneklerinden kaynaklanmaktadır (Kim et al., 2011). Bakterilerle temas halindeyken, serbest radikaller hücre duvarında hücre ölümüne yol açabilecek kadar gözenekler oluşturma yeteneğine sahiptir. NPAG'ler ayrıca bakteri hücre duvarının yüzeyine sabitlenebilir ve zarda yapısal değişikliklere neden olmak veya geçirgenliğini artırmak için nüfuz edebilir ve bunların tümü hücrelerin ölmesini tetikler (Lee and Jun, 2019).

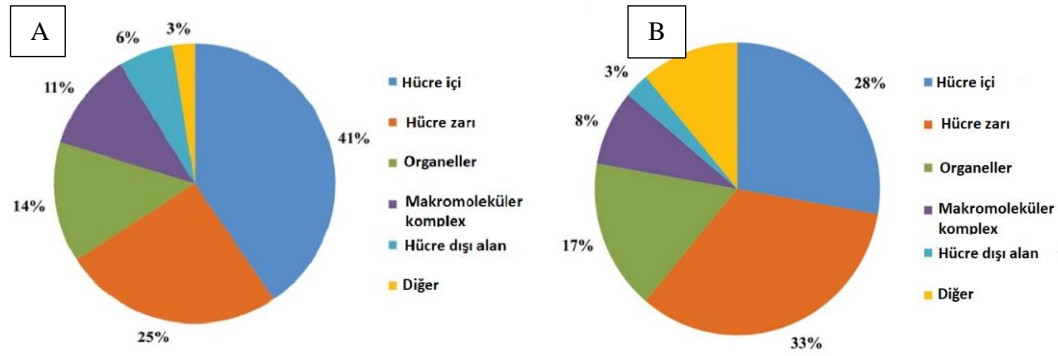


Şekil 29 NPAG'lerin Bakteri Hücrelerine Karşı Antibakteriyel Mekanizmaları (Lee and Jun, 2019; Joshi et al., 2022)

İlginç bir şekilde, AgNP'lerin antibakteriyel özelliğinin gücü, gram-pozitif ve negatif bakteriler üzerinde farklılık göstermektedir. Bunun nedeni, bakterilerin hücre duvarlarının mimarisi, kalınlığı ve bileşimi açısından farklılıklarının olmasıdır (Tamayo et al., 2014). Gram negatif bakteri olan *E. coli* Ag⁺ iyonlarına Gram pozitif *S. aureus*'a göre daha duyarlı olduğu bilinmektedir. Farklı duyarlılığın nedeni, bakteri hücre zarının önemli bir bileşeni olan peptidoglikandan kaynaklanmaktadır. Gram pozitif bakterilerde hücre duvarı, yaklaşık 30 nm kalınlığında negatif yüklü bir peptidoglikan tabakasından oluşurken, Gram negatif bakterilerde sadece 3 ila 4 nm'lik bir peptidoglikan tabakası vardır. Hücre duvarının kalınlığı ve bileşimi dahil bu yapısal farklılıklar, Gram-pozitif *S. aureus*'un AgNP'lere ve Gram-negatif *E. coli*'ye neden daha az duyarlı olduğunu açıklar (Dakal et al., 2016, Abbaszadegan et al., 2015).

Gümüş zayıf bir asit olmasından dolayı zayıf asit ve zayıf baz ile doğal bir reaksiyona girme eğilimi vardır (Morones et al., 2005). Hücreler zayıf baz olan sülfür ve fosfat yapıları içermekte ve bu yapıların nanopartiküller ile reaksiyon sonrasında hücre ölümü gerçekleşmektedir. Ayrıca DNA ana bileşenleri sülfür ve fosfor bileşenleri olduğu için etkileşim sonucu DNA'yı parçalanarak veya DNA replikasyonunu bozarak yine hücre ölümü gerçekleşebilmektedir (Hatchett and White, 1996).

Karşılaştırmalı olarak Şekil 30'da verildiği gibi (A) NPAg'lerden ve (B) AgNO₃'tan bakteri hücrelerinin yıkımında etkilenen proteinler farklılık göstermekle birlikte, ayrıca nanopartiküllerin bakterilerde bulunan sinyal transdüksiyonunu azaltarak etki gösterdiği de keşfedilmiştir. Bakterilerde protein substratlarının fosforilasyonunun bakterilerdeki sinyal transdüksiyonunu etkilediği bilinen bir gerçektir. Defosforilasyonun sadece gram (-) bakterilerin tirozin kalıntılarında olduğu bilinmektedir. Bakteride var olan peptidlerin fosfotirozin profili, nanopartiküller ile değiştirilir ve daha sonra bu nanopartiküller, tirozin kalıntılarındaki peptid substratlarını defosforile ederler. Bunun sonucu olarak sinyal iletimi inhibe olur ve hücre büyümesi bu şekilde durdurulmuş olur (Shrivastava et al., 2007).



Şekil 30 (A) NPAg'lerden (B) AgNO₃'ten Etkilenen Proteinlerin Hücresel mimarideki Konumlarına Göre Diferansiyel Olarak Düzenlenmiş Sınıflandırılması (Yan et al., 2018).

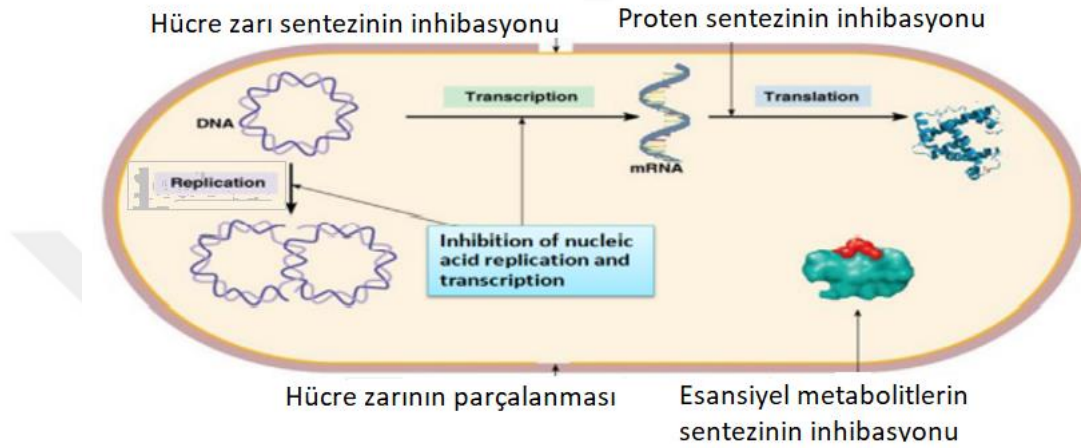
Antibiyotiklere karşı bakteriyel direnç literatürde kapsamlı bir şekilde tartışılrsa da, gümüş nanopartiküllere karşı olası direnç gelişimi tam olarak araştırılmamıştır. Bununla birlikte Panáček ve ark., (2018)'de yaptığı çalışmada gram negatif bakteriler *E. coli* 013, *P. aeruginosa* CCM 3955 ve *E. coli* CCM 3954'ün tekrarlanan maruziyetten sonra gümüş nanopartiküllere karşı direnç geliştirebileceğini göstermiştir. Direnç, nanopartiküllerin toplanmasını tetikleyen yapışkan flagellum protein flagellinin üretiminden kaynaklanır. Bu direnç, herhangi bir genetik değişiklik olmaksızın gelişir; nanopartiküllerin koloidal stabilitesini azaltmak ve böylece antibakteriyel aktivitelerini ortadan kaldırmak için sadece fenotipik değişim gereklidir. Yüzey aktif maddeler veya polimerler kullanılarak gümüş nanopartiküllerin ilave stabilizasyonu ile direnç mekanizmasının üstesinden gelinemez. Bununla birlikte, nar kabuğu özü ile flagellin üretimini engelleyerek güçlü bir şekilde bastırılır (Panáček et al., 2018).

Gonçalves et al., (2016)'da yaptığı çalışmada NPAg ile kaplanmış aktif karbonların bakteri üremesini (*E. coli*) inhibe ettiğinden, bu malzemelerin atık su arıtma ve su arıtma işlemlerinde kullanımı için umut verici bir avantaj olduğundan bahsederken aynı zamanda, NPAg, suda yaşayan organizmalar üzerinde toksik etkisi ve çevresel risklerinden de söz etmiştir. Çalışmasında NPAg, sucul organizma *Hydra attenuata* ve *Lycopersicum esculentum* bitkisinin (domates) kök gelişimini baskıladığını bildirmiştir (Gonçalves et al., 2016).

H. Antibiyotikler ve Antibiyotik Direnci

Antibiyotikler antimikrobiyal etkilerine bağlı olarak bakteriyostatikler ve bakterisidler olmak üzere iki sınıfa ayrılırlar. Bakteriyostatikler, bakterilerin

üremelerini ve gelişmelerini durdurarak etki gösterirken, bakterisidler, bakteriler üzerinde ölümcül etki yaratan antibiyotik grubudur. Şekil 31’de görüldüğü gibi antibiyotikler, etki mekanizmalarına göre ise; hücre duvarı sentezini inhibe edenler, hücre membran yapısını bozanlar, protein sentezini inhibe edenler, nükleik asit sentezini bozanlar, mikrobiyal metabolik yolları bozanlar olmak üzere 5 ana grupta incelenmektedir (Van Hoek et al., 2011).



Şekil 31 Genel Antimikrobiyal Ajanların Bakteri Hücrelerine Karşı Ana Etki Mekanizması (Lakshmi et al, 2018).

Ayrıca antibiyotikler kimyasal yapılarına göre Beta-Laktamlar, Makrolidler, Aminoglikozidler, Tetrasiklinler, Glikopeptitler, Kinolonlar, Sülfonamidler, Amfenikoller, Aminocoumarin, Polipeptitler olmak üzere 10 farklı grupta incelenmektedirler (Yaşar, 2019).

Sefotaksim ve bir penisilin türevidir olan ampisilin 3. kuşak sefalosporin grubundan olan Beta-Laktam antibiyotiklerdir. Ampisilin ve sefotaksim birçok enfeksiyonda en yaygın kullanılan antibiyotik olması nedeniyle fazla kullanıma bağlı olarak yaygın enfeksiyona neden olan bakterilerce bu antimikrobiyal ajanlara karşı direnç gelişmiştir. Her iki antibiyotikte, bakteri hücre duvarı olan peptidoglikan sentezine müdahale ederek bakterisidal etki göstermektedir (Van Hoek et al., 2011).

Antibiyotikler 1928 yılında Londra’da Alexander Fleming tarafından keşfedildiğinden bu yana hayat kurtarmalarına karşın, aynı zamanda istenmeyen yan etkileri, yanlış ve fazla kullanımına bağlı olarak mikroorganizmaların bu ilaçlara karşı giderek daha fazla artan bir direnç geliştirmeleri ve bu direncin her geçen gün büyüyerek yayılması önemli bir sorundur.

- Aktif pompalama sistemleri ve hücre duvarı permeabilite (geçirgenliği) değişimi sonucunda gelişen direnç
- Farklı diğer mekanizmalar sonucunda gelişen direnç (Kaya ve Güvenir, 2020).

Enterik bakteriler için ulusal antimikrobiyal direnç izleme sistemi (NARMS) yaptığı açıklamada antibiyotik direncinin, büyük bir küresel halk sağlığı tehdidi olduğunu ve kısa süre önce antibiyotiklerle basitçe tedavi edilebilen birçok hastalığın tedavisinin giderek zorlaştığını, daha pahalı tedaviler gerektiğini ve bu sürecin giderek daha kötüye gittiğini bildirmiştir. Ayrıca gelecekte antibiyotiklere direnç geliştirmiş olan *Salmonella* gibi kaynaklanan gıda zehirlenmeleri ve enfeksiyonların, antibiyotiklere direnç geliştirmemiş bir çok kamlex bakterilerin neden olduğu enfeksiyonlardan daha ciddi sağlık sonuçlarına neden olabileceğini yayımladı (URL-2).

Çoklu antibiyotik direnci gösteren patojenlerden kaynaklanan mikrobiyal kirlilik ve kontaminasyon, dördüncü kuşak ilaçlar gelişmesine rağmen hala kalıcı bir krizdir. Bu tip enfeksiyonların bulaşımının önlenmesi ve tedavisi için farklı birtakım çarelerin aranmasını zorunlu kılmıştır. Bu amaçla, su ve gıdalardaki toksik patojenleri uzaklaştırmak veya inaktive etmek için çeşitli dezenfeksiyon teknolojileri geliştirilmesi zorunlu olmuştur (Li et al., 2008; Hameed et al., 2018). Bu nedenle son yıllarda, su ve gıda kaynaklarını etkili bir şekilde dekontamine edebilen ve herhangi bir zararlı yan etkiye neden olmayan metalik nanopartiküller etkili birer antimikrobiyal ajanlar olarak kullanılmaya başlanmıştır (AbdelRahim et al., 2016). Geliştirilen bu nano bazlı antibakteriyel malzemeler, bu tür dirençli mikroorganizmalarla mücadele etmek için umut vericidir. Ayrıca yalnızca su arıtmada değil, aynı zamanda biyo-medikal alanlarda, antibakteriyel kaplamalarda, giysilerde, boyalarda ve yüzeylerde de kullanılabilir (Parvathi et al., 2020).

I. Gıda Güvenliği Açısından Risk Faktörü Olan Su ve Gıda Kaynaklı Patojenler

Gıda güvenliği tüm dünyada giderek artan yaygın bir endişe olmaya başlamıştır. Bu sebeple tarladan sofraya kadar tüm gıda güvenliği risklerinin ve tehlikeli maddelerin tespiti, ortadan kaldırılması ve kontrolü son derece önemli bir konudur (Wang et al., 2019).

Gıdalar doğası gereği biyolojiktir ve gıda kaynaklı hastalıkların potansiyel etkeni olan mikroorganizmaların büyüme ve gelişmesi için uygun ortamlardır. Gıda kaynaklı zehirlenmelerde çoğunlukla virüsler etkili olsada, hastaneye yatış ve ölümlerin ana sebebi bakterilerdir (Fung et al., 2018).

Gıda ve su kaynaklı hastalıklar çoğunlukla patojenik bakterilerle kontamine olmuş gıdaların ve suyun tüketilmesinden kaynaklanan dünya çapında önemli bir halk sağlığı sorunudur. Bu sorun dünya nüfusunun büyük bir bölümünü etkilemekte ve önlenmesi sağlık otoritelerinin öncelikli listesinde üst sıralarda yer almaktadır. Yapılan son araştırmalar, özellikle organik ürünlere artan talebin potansiyel bir enterik bakteri kaynağı olabilen organik gübrelerin toplu olarak uygulanması nedeniyle, kontamine suyla yapılan tarım ve bu şekilde insan patojenik bakterilerinin besin zincirine bulaşma şansının arttığını bildirmiştir (Zyoud et al., 2019).

Dünya sağlık örgütü verilerine göre bulaşıcı hastalıkların %80 kadarı içme sularının kontaminasyonu yoluyla yayılmaktadır (Kumar et al., 2015). Bunun yanında gıdaların çeşitli mikrobiyal patojenlerle kontaminasyonu ve buna bağlı zehirlenme ve ölüm oranları da oldukça fazladır. Gıda kaynaklı patojenler insanlarda nörolojik, jinekolojik ve immünolojik olmak üzere birçok hastalığa neden olmaktadır. Özellikle patojenik mikroorganizmaların yer aldığı gıdaların yenmesiyle kanser gibi önemli hastalıklarla birlikte çoklu organ yetmezliği, sakatlıklar ve ölümler gerçekleşebilmektedir (Doren et al., 2013).

Su ve gıda kaynaklı patojen olarak *S. aureus* (Kroning et al., 2016), *S. epidermidis* (Bazzaz et al., 2016), *P. aeruginosa* (Jeyaraj et al., 2013), *E. coli* (Muller, 2016), *Fusarium sp.* (Cordoba et al., 2008), *Shigella sp.* (Ahmed and Shimamoto, 2015), *Enterobacter sp.* (Lin et al., 2010), *Klebsiella pnömonisi* ve *P. jessinii* (Muller, 2016), *Amylomyces rouxii* (Musarrat et al., 2010), *Salmonella species* (Bakhshandeh et al., 2022), *Bacillus cereus* (Dietrich et al., 2021), *Listeria species* (Luque-Sastre et al., 2018) gibi mikroorganizmalar en yaygın örneklerdir.

Gıda bozulmaları ve kaynak patojenlerin önlenmesi, tüm dünyada geleneksel olarak kimyasal koruyucular kullanılmasıyla sağlanmaktadır. Bu kimyasal koruyucular gıda zehirlenmesine bağlı hastalıkların önlenmesi ve salgınların kontrolünde kanıtlanmış etkilerine rağmen, sürekli kullanımları gıda ve su zincirinde kimyasal kalıntıların birikmesine ve uygulanan kimyasallara zamanla mikrobiyal

direnç kazanılmasına neden olmuştur. Bu tip endişeler nedeniyle, potansiyel olarak etkili, sağlıklı, daha güvenli ve doğal alternatif temizleyici ajanlara olan ihtiyaç giderek artmaktadır (Mostafa et al., 2018).

1. *Escherichia coli*

Escherichia coli, (*E. coli*) normal bağırsak florasında yaşayan enterik bakteriler grubundan gram negatif basillerdendir. Çubuk şeklinde olan bakterilerin, boyutları 1-2 µm uzunluğunda ve 0.1-0.5 µm çapındadır. Normalde bağırsakta yaşadığı için, *E. coli*'nin çevresel sularda ve gıdada varlığı dışkı kirlenmesinin bir belirtisidir ve bu yönüyle *E. coli* gıda güvenliği açısından bir indikatördür.

Özellikle toplum kaynaklı üriner sistem enfeksiyonlarının en sık etkenidir. Bakteri deri ve yumuşak doku enfeksiyonları ve yeni doğan menenjit etkeni olarak da karşımıza çıkmaktadır (Aijuka and Buys, 2019).

Kanatlıların insanlarda hastalığa neden olan gıda zehirlenmelerinde etken olan mikroorganizmaların en önemli taşıyıcısı olduğu belgelenmiş ve bu yönüyle gıda kaynaklı enfeksiyonlarda *E. coli* tüm dünyada yaygın bir etken olarak yerini almıştır (Osman et al., 2018).

Özellikle *E. coli* ile kontamine olmuş suyun tüketimi, sudan kaynaklanan insan enfeksiyonlarının başlıca nedenlerinden biridir. Su kaynaklı ishal hastalığı, her yıl çoğunluğu 5 yaşın altındaki çocuklarda, dünya çapında, 2 milyon ölüme neden olmaktadır. Toplam dünya nüfusunun yalnızca yaklaşık 663 milyonunun temiz içme suyu kaynaklarına erişimi olduğu bildirilmektedir (Lim et al., 2020).

Direnç Mekanizmaları Beta laktam antimikrobiyallere direnç çoklukla Genişlemiş spektrumlu beta-laktamaz (GSBL)'lere bağlı olup beta laktamaz inhibitörleri ile inhibe olabilmektedir. Antimikrobiyal dirençli bakterilerden kaynaklanan insan enfeksiyonları, insandan insana, çevre (özellikle hastane ortamında) veya kontamine gıdaların taşınması veya yenmesi yoluyla bulaşabilir (Barlaam et al., 2019).

2. *Stapylococcus aureus*

Stapylococcus aureus, (*S. aureus*) ismi yunanca üzüm anlamına gelen *staphylé* (üzüm benzeri kümeler şeklinde görünüm) ve oluşturduğu kolonilerin karotenoid pigment görünümü nedeniyle, altın renginde olmasından dolayı, altın anlamına gelen

aureus'un birleşmesiyle oluşan gram pozitif bir koktur. Fakültatif, anaerobik, spor yapmayan, hareketsiz, katalaz ve koagülaz pozitif bir bakterilerdir (Willey et al., 2008). *S. aureus*, insanlar da dahil olmak üzere sıcak kanlı tüm hayvanların, derisinde, üst solunum yolunda ve bağırsak mukozasında normal mikrobiyotanın bir parçası olarak bulunabilmektedir (Le Loir et al., 2003). Oldukça geniş bir sıcaklık aralığında (optimum 30-37°C olmasına rağmen 7-48,5°C), geniş bir pH aralığında (optimum 7 ila 7,5 olmasına rağmen 4,2 ila 9,3 arasında) ve yüksek sodyum klorür konsantrasyonlarında (NaCl konsantrasyonları %15'e kadar) gelişim gösterebilen bir mikroorganizmadır (Grispoldi et al., 2021).

Stafilokokal gıda zehirlenmesi, yeterli miktarda enterotoksin içeren gıdaların tüketilmesi sonucu ortaya çıkmaktadır. *S. aureus*, küçük cilt enfeksiyonları, bulantı, kusma ve ishalden pnömoni ve sepsis gibi hayatı tehdit eden hastalıklara kadar çok çeşitli vakalara yol açabilmektedir (Saka ve Terzi Gulel, 2018). Özellikle hastane enfeksiyonlarında metisilin dirençli (MRSA) suşlarıyla sık görülen mortalite oranları yüksek bir mikroorganizmadır. Metisiline dirençli *S. aureus*, hastanelerin yanı sıra toplum ve hayvancılıkta önemi artan, suda, sütte, havada, kanalizasyonda ve sağım ekipmanlarında bulunabilen ve gıda güvenliğini tehdit eden önemli bir patojendir (Wu et al., 2019).

3. *Enterococcus faecium*/*E. faecalis*

Enterokok cinsi bakteriler; fakültatif anaerob, gram pozitif, katalaz negatif (bazı türler yalancı pozitiflik gösterir), hareketsiz (*E. casseliflavus*, *E. gallinarum* hariç) olup mikroskopik olarak tek veya çiftli ya da kısa zincir yapmış koklar olarak görülürler. Bu cinsin üyeleri toprak ve su gibi doğal çevreler ile insan ve hayvanların gastrointestinal sisteminde yaygın olarak bulunurlar. (Moreno et al., 2006). İnsanların ve hayvanların gastrointestinal sisteminin doğal sakinleri olarak enterokoklar, *E. coli* ile birlikte dışkı kirliliğinin göstergesi olarak kullanılmıştır. Enterokok kaynaklı gıda kaynaklı hastalık, fermente gıdalarda enterokokların yenmesinden kaynaklanan biyojenik aminlerin üretiminin bir sonucu olarak kusma ve baş ağrısı gibi semptomlara neden olan daha az şiddetlidir (Cho et al., 2020). Laktik asit ve bakteriyosinler (enterosinler) gibi çeşitli bakterisit maddeler ürettikleri için gıda maddelerinin biyolojik olarak korunmasında da kullanılırlar. Bu yönüyle Enterokoklar çeşitli geleneksel fermente gıdaların üretiminde yararlı bir rol oynadıkları için hayvan ve bitki kaynaklı birçok gıdada bulunurlar

Enterokoklar kommensal mikroorganizmalar olmakla birlikte özellikle hastane ortamlarında idrar yolu, kan, endokardium, yanık ve ameliyat yeri yaraları, abdomen, katater ve safra yolunu enfekte edebilirler. Enterokoklar önde gelen hastane patojenleri arasındadır; insandan insana ve ayrıca kontamine gıda veya çevre yoluyla bulaşabilir, yumuşak doku veya yara enfeksiyonlarına, bakteriyemiye, endokardite ve özellikle idrar yolu enfeksiyonlarına neden olabilir. Enterokokların tıbbi önemi otuz yılı aşkın bir süreden bu yana morbidite, mortalite ve sağlık harcamalarını önemli ölçüde arttıran çoklu antibiyotik dirençli hastane ilişkili patojenler olarak öne çıkmaları nedeniyle belirgin şekilde artmıştır (Golob et al., 2019).

Özellikle düşük bağışıklığı olan kişilerde nozokomiyal enfeksiyonların patojeni olarak bilinen *E. faecialis* özellikle antibiyotiklerin kötüye kullanılması sonucunda çoklu direnç geliştirmiş suşlarıyla enfeksiyon oranlarında artışa sebep olmuştur. Dirençli bakterilerin çevreye yayılması, tarım ve hayvancılıkla besinlere taşınması ile gıda güvenliğini tehdit eden bir unsur olduğu bildirilmiştir (Tian et al., 2020).

4. *Listeria monocytogenes*

Listeria monocytogenes (*L. monocytogenes*), çok çeşitli stres koşullarına dirençli, Gram pozitif, fakültatif anaerobik basil şekilli hücre içi patojendir (Bucur et al., 2018).

L. monocytogenes doğada genellikle gübre, toprak, su gibi kaynaklardan patojenlerin besin ağına girmesi yoluyla bulaşır. *L. monositojenler* yüksek sıcaklık, yüksek hidrostatik basınç, farklı pH aralıkları, aşırı enerji, oksidatif stres ve yüksek tuz konsantrasyonu altında varlığını sürdürebilen dayanıklı mikroorganizmalardır. Gıda kaynaklı patojenleri kontrol etmek için kullanılan bu olumsuz yaşam koşullarında hayatta kalabilmeleri onları gıda güvenliği açısından önemli risk faktörü haline getirmiştir (Vijayakumar and Muriana, 2017). *L. monocytogenes* ilk olarak Kanada'da 1981'de kontamine olmuş lahana salatası ile bağlantılı olarak listeriosis salgınından sonra incelenmiş ve gıda kaynaklı bir patojen olarak kabul edilmiştir (Iwu and Okoh, 2020). O yıllardan bu yana, insanlarda görülen listeriosis %99'dan fazlasının kontamine olmuş gıda maddelerinin, özellikle de et ürünleri, deniz ürünleri, pastörize ve pastörize edilmemiş süt ürünleri, sebzeler, meyveler, dahil olmak üzere yenmeye hazır gıdaların tüketilmesinden kaynaklandığı bilinmektedir (Allen et al., 2016). *Listeria* hayvan ve insan dışkısında bulunan *monositojenlerin* kanalizasyon sistemiyle taşınırken tarım arazilerine boşaltılması veya gübrenin çiftlik

ürünlerini bulaşığı veya kontamine olmuş su ile sulanması yoluyla gıda ürünlerine aktarılır (Zhu et al., 2017).

Düşük sıcaklıklarda (0 °C) büyüebildiğinden buzdolabı bakterisi olarakta adlandırılan *Listeria*, özellikle gıdaların muhafazası için konulduğu buzdolabı ortamında gıdalarda bozulmaya sebep olduğu için gıda güvenliği açısından son derece riskli bir patojendir (Grau and Vanderlinde, 1990). Çevresel kaynaklardan et ve süt ürünleri gibi besinlerden veya memeli dışkılarından bulaşır. Özellikle yeni doğanlar, yaşlılar ve immüsuprese kişilerde menenjit, sepsisemi, neonatal enfeksiyonlar gibi tablolara yol açabilmektedirler (Bostan vd., 2021).

Yüksek riskli bireylerde gıda kaynaklı listeriosis enfeksiyonlarının %20'si ile %30'u ölümcül olabileceği bildirilmiştir (Buchanan et al., 2017).

Sonuç olarak, zor koşullarda hayatta kalabilmesinden dolayı *L. monocytogenes*'in gıdanın üretiminden, depolama ve tüketime kadar tüm gıda zinciri boyunca kontrol edilmesi son derece zordur (Bucur vd., 2018).

5. *Salmonella typhi*

Enterobacteriaceae üyesi olarak sınıflandırılan *Salmonella*, tifo, paratifo ve gıda zehirlenmesine yol açabilen, çubuksu, Gram-negatif bir enterobakteri cinsidir. *Salmonella* türleri hareketlidir ve hidrojen sülfür üretirler.

Doğada yaygın olarak bulunan *Salmonella* serovaryları, insan ve hayvanlarda kommensal ya da patojen olarak yaşayabilirler. Bunlar arasında *S. typhi* ve *S. paratyphi* A ve B'nin konağının sadece insan olması önemlidir ve daha çok kontamine gıda ve sular aracılığıyla fekal-oral yolla bulaşmaktadır. Gıda ve su kaynaklı bakteriyel patojenler arasında *Salmonella*, gastrointestinal sorunlara neden olan en önemli patojenlerden biridir. *Salmonella* Hastalık Kontrol ve Önleme Merkezlerine göre (CDC), 2006'dan 2017'ye kadar geçen 11 yıllık sürede gıda kaynaklı hastalık salgınlarının yaklaşık %53,4'üne katkıda bulunmuştur (Liu et al., 2018). Bu bakteriler, gıdaların üretim, işleme, toplama, dağıtım ve pazarlama gibi farklı birçok aşamalarda gıdayı kontamine etmektedirler. *Salmonella*, sulama ve içme su kaynağı olan yüzey sularında sıklıkla bulunan bir mikroorganizmadır. Bundan dolayı yüzey sularının mikrobiyal kalitesinin güvence altına alınması, gıda kaynaklı salgınları azaltacağı için gıda güvenliği açısından kritik öneme sahip olacaktır (Silva et al., 2018).

Salmonella, özellikle beslenmede çok tüketilen kümes hayvanları, geleneksel yöntemlerle kesilmiş et ve yumurta gibi hayvansal ürünlerden kökenlenmektedir. *Salmonella* ile kontamine olmuş su veya gıdanın tüketilmesi, insanlarda ateş, mide bulantısı, ishal, mide krampları, baş ağrısı ve kusma gibi bazı semptomlar görülmektedir (Jasim et al., 2019).

Salmonella cinsi bakterilerin sebep olduğu enfeksiyonlar tüm dünyada yaygındır ve özellikle gelişmekte olan ülkelerde, gelişmiş ülkelere göre daha yüksektir. Gıda kaynaklı hastalıklara neden olan ilk dört bakteriyel patojen arasında lider olan *Salmonella* Türkiye'nin de aralarında bulunduğu bazı ülkelerde endemik olan ve tedavi edilmezse çeşitli komplikasyonlara yol açarak ölüme sonuçlanabilen hastalık olan tifo ve paratifonun etkeni olarak bilinirler (Bakhshandeh et al., 2022).

Gıda zehirlenmesi ve gıda güvenliği ile ilgili dünya çapında artan farkındalık bu konuda özellikle artan antibiyotik direnci de göz önüne alındığında farklı bakış açıları geliştirmeyi zorunlu kılmıştır (Gündoğdu vd., 2017).

6. *Bacillus cereus*

Bacillus cereus, (*B. cereus*) toprakta, bitki yüzeylerinde, yiyeceklerde ve deniz süngerlerinde yaygın olarak bulunan Gram pozitif, çubuk şeklinde, fakültatif olarak anaerobik, hareketli, beta hemolitik, spor oluşturan bir bakteridir. Latince'de "mumsu" anlamına gelen *ceruus* adı, kanlı agar üzerinde gelişen kolonilerin görünümünü ifade eder (Grutsch et al., 2018).

B. cereus sıklıkla unutulmasına rağmen, çevrede her yerde bulunur ve dirençli sporlar oluşturma yeteneği nedeniyle gıda güvenliği için önemli bir tehdit oluşturur. Spor oluşturma yeteneği bakteriyi, kuraklık, sıcaklık veya radyasyon gibi çevresel etkiler ile ayrıca düşük pH değerlerine veya kimyasal etkilere karşı oldukça dirençli hale getirir. Ayrıca, bu bakterinin biyofilm oluşturma özelliği, yüzeylerde ve özellikle gıda üretim proseslerinin boru sistemlerinde temizlik ve dezenfeksiyon önlemlerini zorlaştırmaktadır (Setlow, 2014). Dünya çapında gıda kaynaklı salgınların %1,4-12'sinin *B. cereus*'a atfedildiği bilinmektedir (Grutsch et al., 2018). Tüm dünyada 2018'de gerçekleşen gıda kaynaklı salgınlarda *B. cereusun* tek başına beşinci nedensel ajan olduğu bildirilmiştir (EFSA, 2019).

Zehirlenme semptomlarından sorumlu olan, barsakta canlı olarak bulunan enteropatojenik *B. cereus* tarafından üretilen farklı tip protein olan

enterotoksinleridir. Bu proteinler ince bağırsak yüzeyindeki epitel hücrelerinin zarlarında gözenek oluşturan, hemolizin BL, üçlü hemolitik olmayan enterotoksin ve ayrıca tek protein sitotoksin K'dır (Jessberger et al., 2020).

Bacillus cereus, gıdalarda toksin kaynaklı hastalıkların önde gelen etiyolojik ajanlarından biri olmasına karşın gıda kaynaklı salgınların toplam sayısına küçük bir katkıda bulunmaktadır. Çünkü, *B. cereus* kaynaklı gıda zehirlenmesi salgınlarının genellikle hafif olması ve tıbbi müdahale gerektirmemesinden dolayı çoğu vakanın sağlık yetkililerine bildirilmemektedir (Grutsch et al., 2018).

Farklı ortamlarda her yerde bulunması, spor oluşumu ve değişen koşullara uyum sağlama ve zararlı toksinler üretme yeteneği, bu patojeni hafife alınmaması gereken bir sağlık tehlikesi haline getirir. *B. cereus* tarafından gıda zehirlenmesi kendini kusturucu veya ishal sendromu olarak gösterebilir. *B. cereus*'un meşhur portresi gıda kaynaklı bir patojen ve ayrıca gastrointestinal olmayan enfeksiyonlara ve hatta hastane komplikasyonlarına neden olan bir ajan olarak, gıda ve klinik alanlarda çok sayıda multidisipliner araştırmaya ilham kaynağı olmuştur (Jovanovic et al., 2021).

Ayrıca *B. cereus*, gıdalarda bozulma maddesi olarak önemli bir rol oynar. Proteolitik ve lipolitik özellikleri, süt ve kremanın tatlı pıhtılaşması ile bozulmasıyla sonuçlanması hem ekonomik hem beşeri bir çok kayıplara neden olması yönüyle gıda güvenliği açısından önemli bir mikroorganizmadır (De Jonghe et al., 2010).

İ. Gıda Güvenliği Açısından Nanopartiküler Gümüş Kaplı Aktif Karbonun kullanım alanları ve önemi

Gıda güvenliği tüm dünyada giderek artan yaygın bir endişe olmaya başlamıştır. Bu sebeple tarladan sofraya kadar tüm gıda güvenliği risklerinin ve tehlikeli maddelerin tespiti, ortadan kaldırılması ve kontrolü son derece önemli bir konudur (Walls et al.,2019).

Halkların gıda güvenliğini sağlamada en temel unsur temiz suya ulaşabilmektir. Her geçen yıl giderek artan sanayileşme ve kentsel yaşam, su kaynaklarının kirlenmesine ve su kalitesinin bozulmasına sebep olmaktadır. Temiz su temini toplum sağlığını korumak için son derece önemli olmasına karşın birçok ülkenin 2025 yılına kadar su kriziyle karşı karşıya kalacağı tahmin edilmektedir.

Dünyada yaklaşık bir milyar insan kirli su tüketmekte ve her yıl 2,2 milyon kişi buna bağlı olarak hayatını kaybetmektedir (Thavasi et al., 2008).

Su kirliliğine kimyasal maddeler, mikroorganizmalar veya fiziksel atıklar sebep olabilmektedir. Günümüzde ise daha çok kirliliğe sebep olan, organik boyalar, ağır metal iyonları, pestisitler, farmasötik atıklar, sentetik boyalar (kongo kırmızısı, metilen mavisi, metilen portakalı vb.) ve bakteriyel patojenlerdir. İstatistiklere göre, her yıl 7×10^5 tonda 100.000'den fazla farklı boya üretilmekte ve bu boyaların yaklaşık %15'i atık sulara salınmaktadır (Soon and Hameed, 2011).

Mevcut Avrupa Birliği (AB) yönetmeliklerine göre, bu boyaların birçoğu, insanlarda farklı kanser türlerine neden olmaktan sorumlu cilt hassaslaştırıcıları ve mutajenlerdir (Claxton et al., 1998; Vanhulle et al., 2008). Özellikle bakteriyel patojenler arasında (*Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Shigella spp*, *Salmonella spp*, *Vibrio cholera*, *Cryptosporidium parvum*, *rotavirus*, *Giardia kistleri*, vb.), serbest yaşayan mikroplar *Microcystis aeruginosa*, *Legionella pneumomophila*, rahatsız edici mikroplar (kükürt ve demir indirgeyen bakteriler) ve koku ve tat problemlerine neden olan mikroplar (*Saccamoeba*, *Vannell* ve *Ripidomyxa*) sudaki en yaygın ve oldukça tehlikeli kirleticilerden (Liu et al., 2015; Magaraggia et al., 2013). Sudaki *E. coli* ve *Enterokoklar* gibi dışkı patojenlerinin varlığı su kontaminasyonunun ana göstergeleridir (Claxton et al., 1998). Dünya Sağlık Örgütü bir içme suyunun 100 mL sinde fekal ve koliform sayısının sıfır olması gerektiğini önermiştir (Malwal and Gopinath, 2017). Ancak Birleşmiş Milletler'e göre, gelişmekte olan ülkelerde gerçekleşen ölümlerin üçte birinden fazlasının kirli su tüketiminden kaynaklı olduğu bildirmiştir (Al-Khatib and Arafat 2009). Bununla birlikte gelişmekte olan birçok ülkelerde temiz su temininde gerçekleşen sanitasyon hataları 800 milyon ishal vakasına yol açmıştır (Raikar and Sneha, 2012).

Bakterilerin içme suyundan uzaklaştırılması, akademik ve endüstriyel açıdan büyük öneme sahiptir. Sudaki kirliliklerden kaynaklanan hastalıkların riskini ortadan kaldırmak için suyun dezenfekte edilmesi önemli bir konudur. Ayrıca su dezenfeksiyonu ülkelerin birçok farklı açıdan ekonomik durumunu iyileştirebilecek önemli bir konudur (Momba and Kaleni, 2002; Raikar and Sneha, 2012).

Günümüzde suyun dezenfeksiyonu için klorlama, ozonlama, ultraviyole ışık, düşük frekanslı ultrasonik ışınlama, kaynatma, damıtma, aktif karbon, ters osmoz, su tortu filtreleri, katı blok, ev tipi sürahiler ve musluklara takılan filtrelerde dahil olmak üzere bir çok farklı teknikler ve kimyasal yöntemler kullanılmaktadır (Chu et al., 2012). Günümüzde, birtakım klor bazlı dezenfeksiyon yöntemleri suyu mikrobiyal patojenler açısından temizler ancak su içerisinde mevcut olan NOM (doğal organik maddeler) ile birleşme eğilimindedir. Bu birleşme sonunda insan sağlığı için olumsuz etkileri bilinen DBP'ler (dezenfeksiyon yan ürünleri) oluşur ve bu DBP'lerin bazıları mutajeniktir. Doğum kusurlarından, gebelik sonlanmasına, zehirlenmelerden, kansere, karaciğer ve böbrek hastalıklarına hatta sinir sistemi sorunlarına bile sebep olmaktadır (Srinivasan and Sorial, 2011). Ayrıca, klor uçucu bir madde olduğundan, artılmış (depolanmış) sulardaki konsantrasyonu zamanla azalır ve su tekrar kontaminasyona açık hale gelir (Krantzberg et al., 2010). UV kullanılarak gerçekleştirilen dezenfeksiyonlar ise hem pahalı hemde DBP'lerin oluşumuna fırsat sağladığı için risklidir (Dotson et al., 2010). Son yıllarda su arıtımı için ters osmoz membranlar da kullanılmakla birlikte membran modüllerin maliyetli oluşu ve uzun süreli kullanımın biyolojik kirliliğe sebep oluşu önemli bir dezavantajdır (Bilala et al., 2019). Bu nedenlerle hem sürdürülebilir hem güvenli yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Son yıllarda organik ve inorganik maddeler ile içme sularının dezenfeksiyonu yapılmaktadır.

Gümüş, diğer inorganik antimikrobiyal metallere kıyasla daha geniş spektrumlu antimikrobiyal etkisiyle, inert ve güvenli bir metaldir. Ayrıca Ag aktif karbon gibi birçok destek maddeye entegre edilebilir. Destek malzemesinin işlevi, gümüş nanoparçacıkların yüzey alanını ve aktif bölgelerini arttırmaktır (Ferreira et al. 2012; Sun et al., 2013). Bu nedenle, nano gümüşün aktif karbon üzerine bağlanması, gümüş nitrat çözeltisi ve gümüş plaka gibi gümüş bileşiklerinin doğrudan kullanımına göre daha az maliyetli bir antimikrobiyal ajandır (Bilal et al., 2019).

Şu anda, birkaç klor bazlı dezenfeksiyon yöntemi mikrobiyal patojenleri verimli bir şekilde öldürür, ancak suda mevcut kalan doğal organik madde (NOM), antropojenik kirleticiler, bromür ve iyodür varlığında zararlı kanserojen dezenfeksiyon yan ürünleri (Nieuwenhuijsen et al., 2009). Ayrıca, klor uçucu olduğundan, artılmış (ancak depolanmış) sudaki konsantrasyonu zamanla azalmaya

devam eder ve bu da sonunda tekrar dezenfeksiyona yol açabilir (Krantzberg et al., 2010) UV bazlı su dezenfeksiyonu sistemler maliyetlidir ve çalışması için bir güç kaynağı gerektirir. Ancak NOM varlığında UV tedavisi zararlı DBP'lerin oluşumuna yol açar ve klor varlığında DBP'lerin konsantrasyonunu daha da artırır (Choi and Choi, 2010). Son zamanlarda su dezenfeksiyonu için ters ozmoz membranları da kullanılmaktadır. Ancak, membran modülleri çok maliyetlidir ve uzun süreli kullanım biyolojik kirlenmeye neden olur (Biswas and Bandyopadhyaya, 2016). Bu nedenle, geleneksel dezenfeksiyon tekniklerini yeniden değerlendirmek ve düşük maliyetle güvenli içme suyu elde etmek için yeni yaklaşımlar geliştirmek önemlidir.

Bu bağlamda NPAg antibakteriyel aktiviteleri ile iyi bilinmektedir. Nanometre boyutu aralığında, NPAg'lerin spesifik yüzey alanı önemli ölçüde artar ve dökme, metalik Ag ile karşılaştırıldığında çok yüksek bir antibakteriyel aktivite gösterirler (Sondi and Salopek-Sondi, 2004; Rai et al., 2009; Sharma et al., 2009). NPAg, reaktif oksijen türlerinin (ROS) oluşması nedeniyle bakteri hücrelerini öldürür (Park and Park, 2009).

Aktif karbon, içme suyu için ev filtrelerinin çoğunda bir filtreleme ortamı olarak zaten yaygın olarak kullanılmaktadır. Aktif karbon'un son derece yüksek spesifik yüzey alanı, yüksek bir adsorpsiyon kapasitesi sağlar ve ayrıca inorganik ve organik kirleticilerin çoğunu içme suyundan uzaklaştırır. Bu nedenle, aktif karbon bir destek matrisi olarak kullanılarak NPAg'ler, doğal aktif karbon'un adsorpsiyon kapasitesini etkilemeden aktif karbon üzerinde emprenye edilebilmektedir (Biswas and Bandyopadhyaya, 2016). NPAg'lerin aktif karbona eklenmesi (Zhao et al., 2013; Srinivasan et al., 2013) tarafından rapor edilmiştir. Ancak eklenen miktarın içme suyunda Ag için önerilen maksimum limit olan 100 µg/L aşmaması dikkat edilmesi gereken önemli bir konudur (Levard et al., 2013).

Şehir su dağıtım sistemlerinden suyun transferi sırasında içme suyu kalitesinin sürekliliği su işletmeleri için ve gıda güvenliği açısından önemli bir sorun dur. Bu bağlamda, birçok su arıtma tesisi, aktif karbon temelli prosesleri kullanmaktadır. Bu prosesler, su dağıtım sistemlerinde bakterin üremesini destekleyen çözünmüş biyolojik parçacıkların geçişine izin vermektedir. İşletmeler klor talebinin ve klorlu yan ürünlerin azalması, tat ve koku giderimi, Alg toksinlerinin azaltılması gibi birçok amaç için aktif karbonlu ürünler tercih etmektedir. Adsorpsiyon kapasitesi için geliştirilen granüler aktif karbon (GAC) filtre tercih edilmekte iken mikrobiyal

birikim sebebiyle su dağıtım sistemleri antimikrobiyal malzemelere ihtiyaç duymaktadır.

Gıda işleme sistemlerinde çeşitli yan ürünler oluşmakta ve sistem yan ürünleri genellikle değerlendirilmeden tahliye edilmektedir. Dünyada zeytinyağı üretimi sırasında ortalama 3,200 tondan fazla fenolik bileşik israf edilmektedir (Schieber, 2017). Yapılan en son çalışmalara göre, gıda işleme proseslerinde açığa çıkan başlıca yan ürünlerinden bazıları fitosteroller, polifenoller, vitaminler, diyet lifleri ve mineraller, pigmentler, peptitler vb.dir (Rahmanian et al., 2014; Offiah et al., 2018; Ralla et al., 2018).

Aktif karbon, önemli adsorpsiyon performansı, yüzey alanı ve maliyet verimliliği ile bilinen verimli bir malzemedir. Aktif karbon, daha iyi adsorpsiyon sonuçları için kullanılan nanokompozitlerdeki uygulamalar için verimli bir malzemedir (Mohanta and Ahmaruzzaman, 2018).

Ayrıca nanoteknoloji, birçok su kültürü uzmanını ve su ürünlerinin gıda güvenliğini sorgulayan uzmanlarında ilgilendiği önemli bir konudur. Bu nedenle Márquez et al., (2018)'de yaptığı çalışmada su ürünleri yetiştiriciliğinde, NPAG katkılı su filtre sistemlerini, beslenme ve su kültürü ortamlarının iyileştirilmesi ve bulaşıcı hastalıkların kontrolü için kullanımını incelemiş ve oldukça başarılı olduğunu rapor etmiştir (Márquez et al., 2018).

Son yıllarda akıllı gıda ambalajları tüketiciler açısından giderek daha popüler hale gelen önemli bir konu olmuştur. Bunun asıl nedeni, gıda ürünlerinde artan tağşiş ve buna bağlı oluşan tüketici güvensizliği nedeniyle ürünlerin durumu hakkında tüketicilerin bilgi sahibi olmasıdır. Tüketicilerin güvenli, temiz ve kaliteli gıdayı tercih etmesi sebebiyle, akıllı gıda ambalajı pazarı giderek büyümekte ve 2023 yılına kadar yaklaşık 62,54 milyar dolara ulaşması beklenmektedir. Akıllı gıda ambalajlama uygulamaları için etkili bir antimikrobiyal özelliğe sahip aktif karbon bazlı nanokompozit filmlerin geliştirilmesi bu alanda halk sağlığı ve gıda güvenliği açısından son derece umut verici olmuştur (Sobhan et al., 2020).

Ayrıca mikrobiyal hücrelerin, çok kısa sürede iki katına çıkabilmeleri ve yüksek adaptasyon kabiliyeti gibi özelliklere sahip olduğu bilinmektedir. Bu özellikler, bakterilerin çevredeki ortama uyum sağlamasına ve direnç kazanmasına yardımcı olur. Bu mikrobiyal kirleticiler, kanalizasyon sisteminde bulunan

antibiyotiklere maruz kaldıklarında antibiyotik direnci kazandığında endişe verici bir durum ortaya çıkabilir (Xu, et al., 2015).

Paketlenmiş gıda maddelerinin saklama süresi boyunca bakteri ve mantar üreme ihtimali nedeniyle korunması hala gıda güvenliği bakımından önemli bir sorundur. Tam işlenmiş gıdalarda koruyucu olarak yaygın şekilde kullanılan organik koruyucular, özellikle yüksek sıcaklık gibi çeşitli gıda işleme koşulları altında toksik maddelere dönüşebildikleri için yarı işlenmiş gıdalar için uygun değildir (Verma and Maheshwari, 2019). Nanopartiküler gümüş sarf malzemesi ve nanopartiküler gümüş emdirilmiş kaplama malzemeleri, gıda bozulmalarını önlemek, raf ömrünü uzatmak ve gıda güvenliği açısından kontrolü sağlamak için sıklıkla tercih edilir duruma gelmiştir (Schluesener and Schluesener, 2013; Istiqola and Syafiuddin, 2020). Bununla birlikte bazı gıda takviyeleri, insanlar için güvenli, ancak mikroorganizmaları öldürmek için yeterli olabilecek kadar düşük konsantrasyonlarda gümüş nanopartiküller içermesiyle bu noktada önemli bir umut olmuştur (Gaillet and Rouanet, 2015; Verma and Maheshwari, 2019).



III. GEREÇ VE YÖNTEM

A. Gereç

1. Kullanılan Hammadde

Yaptığımız çalışmada kullanılan fındık kabuk örnekleri, 2019 yılı hasat sezonu sonunda, Giresun bölgesindeki tüccar ambarlarından TSE 3074 standartlarına göre altı farklı noktadan numune sodası ile alınan numunelerin karıştırılması ve kırılarak iç fındığın ayrılması sonucu elde edilmiştir.

2. Kullanılan Kimyasallar

Tez çalışmasında kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 5’te gösterilmiştir.

Çizelge 5 Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Sarf Malzeme

Kimyasal Adı	Formülü	Firma Adı/Yüzde
Fosforik Asit	H ₃ PO ₄	Merckortho %85
Gümüş nitrat	AgNO ₃	Sigma-Aldrich
Potasyum Hidroksit	KOH	Merck %50
Metilen mavisi	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S.3H ₂ O	Merck
Hidroklorik asit	HCl	Merck
Potasyum Karbonat	K ₂ CO ₃	Merck %99
Çinko Klorür	ZnCl ₂	Merck %50
Müller Hilton Agar	MHA	Merck
Plate Count Agar	PCA	Merck
Ampisilin ve Sefotaksim disk	10 mg-30 mg	Bioanalyse

3. Kullanılan Cihazlar

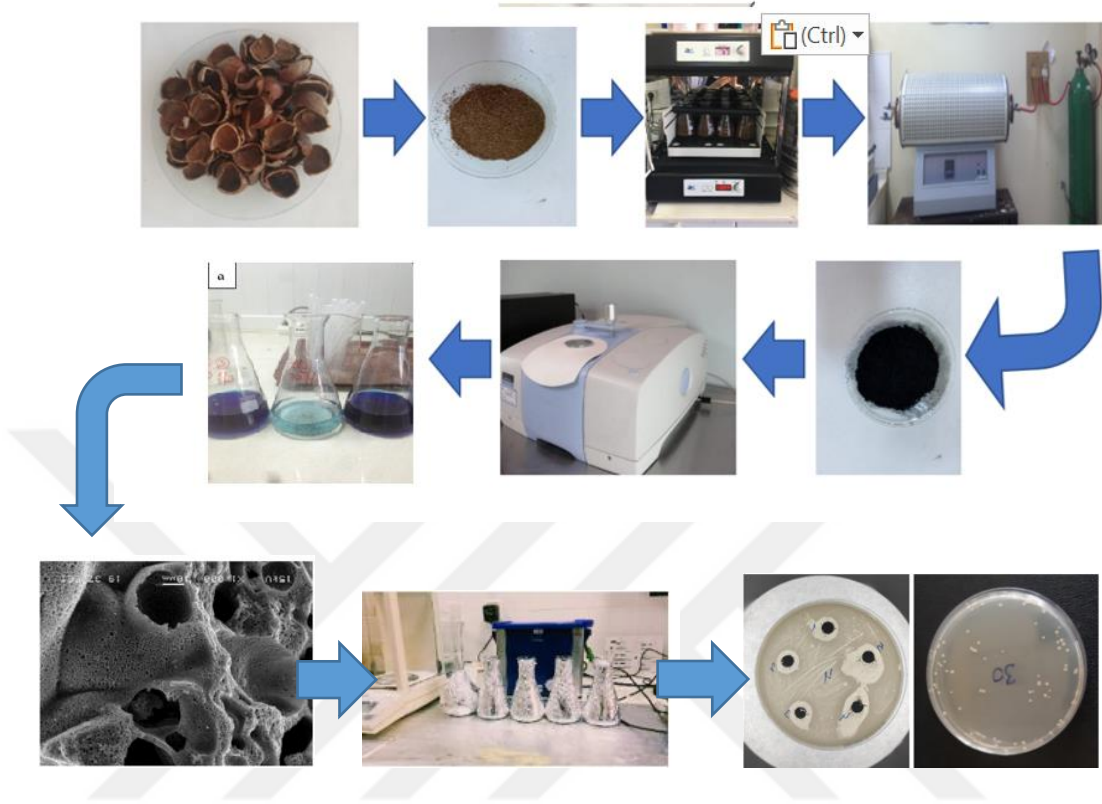
Aktif karbon üretimi, adsorbsiyon işlemleri ve mikrobiyolojik çalışmalarda gerekli olan cihazlar Çizelge 6’da yer almaktadır.

Çizelge 6 DeneYlerde Kullanılan Cihazlar

Cihazlar	Kullanım Amaçları
Protherm PFT 12-105-900 Model Tüp Fırın	Karbonizasyon İşlemleri
Abant MG-42	Vakum Paketleme
Nüve FN 500 (max. 250°C): Etüv	Kurutma İşlemleri
Proterm Furnace	Kül Analizleri
Rigaku RadB-DMAX II	XRD Analizi
Micromeritics Marka Tristar 3000	Bet Analizi
Perkin Elmer Two spectrum 100	FT-IR Analizleri
FT-IR Spektrofotometre	Karakterizasyon çalışmaları
Mettler TOLEDO Seven Compac	pH Ölçümü
Shimadzu UV-2600 Spektrofotometre	Adsorbsiyon
Jeol JSM-6060LV Taramalı Elektron Mikroskobu	SEM, EDS Analizi
Precisa XB 220A Hassas Terazi	Numune Tartım işlemleri
Retsch AS-200 Elek	Numune boyutlandırma
Stuart S1-500 Çalkalamalı İnkübatör	Kimyasal Aktivasyon
Wisestir MSH-20A Isıtıcı manyetik karıştırıcı	Yıkama İşlemlerinde
Rigaku X-Ray difraktometre (XRD)	Kristal yapı görüntüleme
Thermo Multiskan Go model fotometrik cihaz	MacFarlant süspansiyon ayarlama

B. 1. Bölüm

Hammaddenin Analizi ve Aktif Karbon Üretimi



1. Fındık Kabuğunun Yıkama, Kurutma, Öğütme ve Elenmesi

Hammadde, musluk suyu ile yıkanarak aktivasyon prosesini etkilemesi muhtemel safsızlıklardan arındırıldı ve 3 gün oda ısısında 24 saat etüvde 80 °C'de kurutuldu.

Hammaddenin tanecik boyutu, üretilen aktif karbonun gözenek yapısını ve gözenek hacmini etkilemektedir. Küçük tanecik boyutu ile çalışıldığında, geniş yüzey alanı ve gözenek hacmi elde edildiği belirtilmektedir (Blanco et al., 1997). Parçacık boyutu, ısının biyokütleyle aktarılma hızını kontrol edebildiği için piroliz sürecinde dikkat edilmesi gereken önemli bir faktördür. Bu bakımdan parçacık boyutunun düşmesiyle, giriş biyokütlesinin yüzeyi ile çekirdeği arasındaki mesafe azalır, bu da sıcaktan soğuğa hızlı ısı akışını gerçekleştirir ve aktif karbon yüzey alanı ve gözenek yapısını etkiler.

Bu açılımda hammaddenin nemi uzaklaştırıldıktan sonra düşük tanecik boyutu elde etmek için aşağıda Şekil 34'te verilen düzenekte olduğu gibi önce laboratuvar

tipi karıştırıcı, daha sonra bakliyat öğütme değirmeninde öğütülerek toz haline getirildi ve 50, 70 ve 150 mesh gözenek açıklığına sahip elek sistemi kullanılarak üç farklı büyüklükte boyutlandırılıp vakum paketlenme yapılarak sonraki çalışmalar için hazırlandı.



Şekil 34 Fındık Kabuğu Öğütme ve Eleme İşlemleri

2. Hammaddede Nem, Kül, Uçucu Madde ve Sabit Karbon Analizi

a. Nem analizi

Nem tayini için kullanılacak krozeler üzerindeki muhtemel safsızlıklardan arındırmak amacıyla yıkanıp kurutulduktan sonra 120 °C sabit tartıma gelinceye kadar etüvde bekletildi. 0,1 mg hassasiyetle sabit tartıma getirilmiş krozeler desikatörde soğumaya bırakıldı. Fındık kabukları 0,1 mg hassasiyetle 1g tartılıp porselen krozelere yerleştirildi. Etüvde 120 °C 3 saat bekletilen fındık kabukları desikatörde soğutulularak tartımı yapıldı ve sonuçlar ASTM (American Society for Testing Materials) D4607-94, 1999 prosedürüne göre aşağıda verilen 5 numaralı formül ile hesaplandı.

$$W = \frac{M_1 - M_0}{M_1 - M_2} \times 100 \quad (5)$$

W = Numunenin kütlece yüzdesi olarak nem içeriği, 100 g başına g

M_0 = Sabit ağırlığa getirilmiş krozenin ağırlığı, g

M_1 = Kurutmadan önceki kroze ve numunenin ağırlığı, g

M_2 = Kurutmadan sonra kroze ve numunenin ağırlığı, g

b. Kül analizi

Fındık kabuklarının kül tayini için 0,1 mg hassasiyetle sabit tartıma getirilen porselen krozeler kullanıldı. Krozelere 0,1mg hassasiyetle tartımı yapılan öğütülmüş fındık kabukları 1g tartılarak yerleştirildi ve 600 °C kül fırınında 3 saat bekletildikten

sonra desikatörde soğutularak tartımı yapıldı. ASTM D2854-96. 2004 talimatları izlenerek aşağıda verilen 6 numaralı formülle kül miktarı hesaplandı.

$$\% \text{ Toplam Kül Miktarı} = \left(\frac{D - B}{C - B} \right) \times 100 \quad (6)$$

B = Sabit ağırlığa getirilmiş kapaklı boş krozenin ağırlığı, g
 C = Yakma işleminden önceki kapaklı kroze ve numunenin ağırlığı, g
 D = Yakma işleminden sonra kapaklı kroze ve numunenin ağırlığı, g

c. Uçucu madde tayini

Fındık kabuklarının uçucu madde tayini için öncelikle kroze 950 °C'de kapağı ile boş olarak kül fırınında 30 dakika kadar bekletildi ve ardından desikatörde oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra 0,1 mg hassasiyetle tartıldı. Daha sonra krozeye 0,1 mg hassasiyette 1 g aktif karbon örneği konuldu. Kroze kapağı iyice kapatılarak 950±25 °C'de 7,0±0,2 dak. bekletildi. Kroze fırından çıkartılıp desikatörde soğutulduktan sonra tartıldı ve aşağıda verilen 6 numaralı formül yardımı ile uçucu madde miktarı hesaplandı (ASTM D5832-98, 2003).

$$\% \text{ Uçucu Madde Miktarı} = \left[\left(\frac{C - D}{C - B} \right) \times 100 \right] - M \quad (6)$$

B = Sabit ağırlığa getirilmiş kapaklı boş krozenin ağırlığı, g
 C = Kurutma işleminden önce kapaklı kroze ve numune kütlesi toplamı, g
 D = Kurutma işleminden sonra kapaklı kroze ile geride kalan madde kütlesi toplamı, g
 M = Kullanılan numunenin nem yüzdesi

d. Sabit karbon tayini

Uçucu madde, kül ve sabit karbon miktarı toplamı kuru temelde 100 kabul edilerek, sabit karbon miktarları aşağıda verilen 7 numaralı formülle belirlendi (Angın ve Ilci, 2017).

$$\% \text{ Sabit Karbon} = 100 - (\% \text{Kül} + \% \text{Uçucu Madde}) \quad (7)$$

C. Aktif Karbon Üretimi

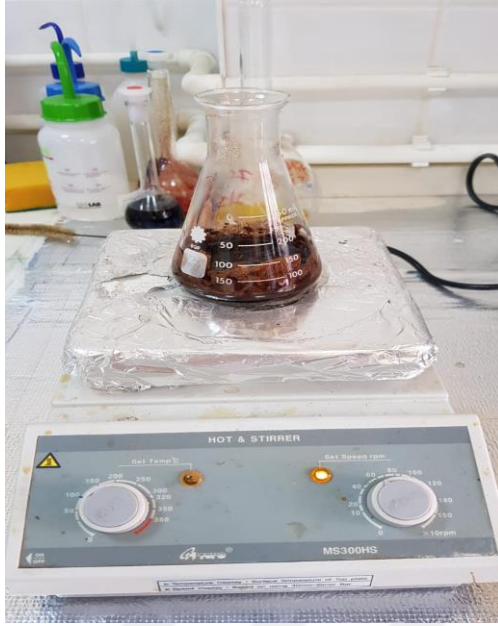
1. Kimyasal Aktivasyon

Ön işlemleri tamamlanmış üç farklı boyutta elenerek (50, 70, ve 150 mesh) hazırlanmış olan fındık kabuklarına H_3PO_4 , K_2CO_3 , $ZnCl_2$ ve KOH kullanılarak kimyasal aktivasyon uygulandı.

Hammaddeye uygulanacak kimyasal maddeler aktivasyon öncesi istenilen yüzdelerlik yoğunluklarda prosedüre uygun şekilde hazırlandı. H_3PO_4 olarak (Merck ortho %85), hazır sulu çözelti kullanılırken, K_2CO_3 çözeltisi hazırlamak için Precisa XB 220A marka hassas terazide 99 g tartımı yapılan katı potasyum karbonat (Merck marka), 100 mL saf su ile %99 olacak şekilde sulu çözeltisi hazırlanmıştır. KOH çözeltisi hazırlamak için 50 g tartımı yapılan katı KOH (Merck marka), 100 mL saf su ile %50 olacak şekilde sulu çözeltisi hazırlanmıştır. $ZnCl_2$ çözeltisi hazırlamak için 50 g tartımı yapılan katı $ZnCl_2$ (Merck marka), 100 ml saf su ile %50 olacak şekilde sulu çözeltisi hazırlanmıştır. İşlem her deney öncesi tekrarlanıp hazırlanan çözeltiler bekletilmeden kimyasal aktivasyonlarda kullanılmıştır. H_3PO_4 (Merck ortho %85), hazır sulu çözelti kullanılmıştır.

a. H_3PO_4 ile aktivasyon

Stokları yapılan üç farklı boyuttaki öğütülmüş elenmiş fındık kabuklarının her birinden tartımı yapılan 10 g lık miktar 250 mL erlen içerisine konulmuş ve üzerine 10 g, 20 g, 30 g olmak üzere (1:1, 1:2,1:3 hammadde:kimyasal madde) oranlarında H_3PO_4 çözeltisi karıştırılmıştır. Üç farklı boyuttaki numuneler (50, 70, ve 150 mesh) $85^\circ C$ 'de Wisestir marka MSH-20A ve model manyetik ısıtıcıda 150 rpm hızda 6 saat süreyle kimyasalın hammaddeye impegresyonu sağlanmış ve kimyasalın fazlası süzgeç kağıdından süzülme üzere 24 saat laboratuvar koşullarında bekletilmiştir. Daha sonra Nüve FN 500 marka etüvde $90^\circ C$ 'de 24 saat kurutulmuş ve ağzı kapalı numune kaplarında karbonizasyon için bekletilmiştir. Şekil 35'te H_3PO_4 yapılan kimyasal aktivasyon işlemine ait $85^\circ C$ 'de 6 saat süren kimyasalın hammadde içerisine empegresyonu verilmiştir (Nahil and Williams, 2012).



Şekil 35 Fosforik Asitle Kimyasal Aktivasyon İşlemi

b. K_2CO_3 ile aktivasyon

K_2CO_3 (Merck marka %99), tartılarak %99 olacak şekilde sulu çözeltisi hazırlanmıştır. Üç farklı boyuttaki hammaddenin her birinden 10 g tartılarak 250 mL erlen içerisine konulmuş ve üzerine 10 g, 20 g, 30 g olmak üzere (1:1, 1:2,1:3) oranlarında K_2CO_3 çözeltisi karıştırılmıştır. Daha sonra 40 °C'de 24 saat 200 rpm hızda Stuart S1-500 marka çalkalamalı inkübatörde emreyne olması için 24 saat bekletilmiştir. Bir sonraki adımda yoğun kıvamlı çözeltilerden kimyasal maddenin fazlası süzülerek ayrılmış ve numuneler laboratuvar koşullarında oda sıcaklığında açıkta olacak şekilde bir gün süreyle bekletilmiştir. Kuruması için 90 °C'de etüvde 24 saat bekletilip ağzı sıkı kapalı numune kaplarında karbonizasyon için stoklanmıştır. Şekil 36'da çalkalamalı inkübatörde kimyasal aktivasyon işlemine ait 24 saat süren empegresyon işlemi sonrasında kimyasalın fazlasının süzülüp uzaklaştırılması verilmiştir (Adinata et al., 2007).



Şekil 36 Çalkalamalı İnkübatörde Kimyasal Aktivasyon İşlemi ve Sonrasında Süzme İşlemi Yapılarak Hammaddeden Kimyasalın Uzaklaştırması

c. $ZnCl_2$ ile aktivasyon

$ZnCl_2$ (Merck marka %50) %50'lik çözelti hazırlandı. Üç farklı boyuttaki fındık kabuklarının 10 g'lık miktar 250 ml erlen içerisinde konuldu ve üzerine hazırlanan %50 lik $ZnCl_2$ çözeltisinden hammadde kimyasal oranları 1:1, 1:2,1:3,1:4 olacak şekilde 20 g, 40 g, 60 gr ve 80 g tartımı yapılarak eklendi. Daha sonra 40 °C'de 24 saat 200 rpm hızda çalkalamalı inkübatörde emreyne olması için 24 saat bekletilmiştir. Bir sonraki adımda yoğun kıvamlı çözülden kimyasal maddenin fazlası süzülerek ayrılmış ve numuneler laboratuvar koşullarında oda sıcaklığında açıkta olacak şekilde bir gün süreyle bekletilmiştir. Daha sonra süzülen karışımlar kuruması için 90 °C'de etüvde 24 saat bekletilip ağzı sıkı kapalı numune kaplarında karbonizasyon için stoklanmıştır (Caturla et al.,1991).

d. KOH ile aktivasyon

KOH (Merck) %50'lik çözelti hazırlandı. Üç farklı boyuttaki fındık kabuklarının her birinden tartımı yapılan 10 g lık miktar 250 mL erlen içerisinde konulmuş ve üzerine hazırlanan %50'lik KOH çözeltisinden hammadde kimyasal oranları 1:1, 1:2,1:3, olacak şekilde 20 g, 40 g ve 60 g tartımı yapılarak eklenmiştir. Daha sonra 40 °C'de 24 saat 200 rpm hızda çalkalamalı inkübatörde emreyne olması için 24 saat bekletilmiştir. Bir sonraki adımda yoğun kıvamlı çözülden kimyasal maddenin fazlası süzülerek ayrılmış ve numuneler laboratuvar koşullarında oda sıcaklığında açıkta olacak şekilde bir gün süreyle bekletilmiştir. Şekil 37'de kimyasal aktivasyonu tamamlanmış numunelerin kuruması amacıyla 90 °C'de etüvde

24 saat bekletildikten sonraki görüntüsü verilmiştir. Numuneler ağzı sıkı kapalı numune kaplarında karbonizasyon için stoklanmıştır (Khalil et al., 2013).



Şekil 37 Kimyasal Aktivasyonu Tamamlanmış Numuneler

2. Karbonizasyon

Üç farklı boyutta (50, 70, ve 150 mesh) hazırlanıp ön işlemden geçirilmiş ve farklı kimyasal aktivatörlerle, farklı oranlarda kimyasal aktivasyonu sağlanmış fındık kabukları, farklı sıcaklık ve farklı süreler olmak üzere, azot atmosferi (akış) içinde (hız = 200 ml/dakika) ısıtılma hızı 10 °C/dakika olmak üzere Protherm PFT 12-105-900 model tüp fırınında içerisinde karbonizasyon işlemine tabii tutuldu. Karbonizasyon süresi sonunda fırın ısısı 60 °C ye düşene kadar (yaklaşık 24 saat) azot akışı devam ettirildi. Numuneler karbonizasyon öncesi tartılarak değerler not edildi. Yıkama kurutma sonrası tekrar tartımı yapılarak verim hesaplaması için not edildi.



Şekil 38 Protherm PFT 12-105-900 Model Tüp Fırında Karbonizasyon

K_2CO_3 , $ZnCl_2$ ve KOH kullanılarak kimyasal aktivasyonu gerçekleştirilmiş karışımlar porselen krozelerde 700 °C'de, H_3PO_4 kullanılarak hazırlanan karışımlar, çelik krozelerde 800 °C'de 2 saat boyunca karbonize olmak üzere tüp fırın içerisine belli aralıklarla yerleştirildi (Heidarinejad et al., 2020).

3. Aktif Karbonun Yıkaması Nötralize Edilmesi ve Kurutulması

Karbonizasyon sonrası elde edilen aktif karbonlardan $ZnCl_2$, KOH , H_3PO_4 ve K_2CO_3 'ü uzaklaştırmak için 1M HCl çözeltisi hazırlanarak kullanıldı. HCl çözeltisinden 100 mL alınarak 250 mL erlen içerisine konuldu ve üzerine karbonizasyonu tamamlanan aktif karbonlar ilave edildi. Isıtıcıly manyetik karıştırıcıda 250 °C'de 150 rpm karıştırma hızında yarım saat kaynatıldı Daha sonra HCl aktif karbondan uzaklaştırmak için ürün süzgeç kağıdından süzöldü. Süzme işleml tamamlanan aktif karbonlar bu defa 250 °C'de 150 rpm karıştırma hızında ısıtıcıly manyetik karıştırıcıda distile suyla 1 saat kaynatıldı. Kaynatma sonrası pH'ı nötr olana kadar önce sıcak daha sonra soğuk distile su ile yıkamaya devam edildi. Yıkanan ve nötralize olan örnekler 24 saat süre ile laboratuvar şartlarında süzöldükten sonra Nüve FN 500 etüvde 110 °C'de 2 saat kurutuldu (Srinivasakannan and Bakar, 2004).

4. Aktif Karbonda Verim Hesapları

Çalışmada üç farklı boyutta (50,70 ve 150 mesh) öğütölüp elenmiş dört farklı kimyasal (K_2CO_3 , $ZnCl_2$, KOH , H_3PO_4) ile farklı oranlarda kimyasal aktivasyona tabii tutulmuş ve daha sonra karbonizasyonu gerçekleşmiş olan fındık kabuklarından elde edilen 39 farklı adsorban için verim hesabı %99 güven aralığında gerçekleşti.

Üretilen aktif karbonların kimyasal aktivasyon sonrası ve karbonizasyon, HCl ile yıkama, nötrleme ve kurutma aşamaları sonrası hassas terazide tartımı yapılarak not edildi. Daha sonra verim hesabı aşağıda verilen formülle hesaplandı (Gündoğdu, 2010).

$$Verim = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad (8)$$

m_1 = kuru temelde kullanılan hammaddenin kütlesi (g),
 m_2 = kuru temelde elde edilen aktif karbon kütlesi (g).

5. Aktif Karbonda Nem, Kül, Uçucu Madde ve Sabit Karbon Miktarı Tayini

a. Nem tayini

Verim hesaplaması sonrası belirlenen 12 en iyi aktif karbon numunesinin nem tayini ASTM D4607-94, 1999 standartlarına uygun olarak gerçekleşti. Önce nem tayininde kullanılacak olan porselen krozeler 145-155 °C'de 3 saat etüvde bekletildi.

Sabit tartıma gelinceye kadar tartımı yapılan krozeler içerisinde 1 g aktif karbon hassas terazide 0,1 mg hassasiyetle tartılarak ilave edildi. Krozeler 145-155 °C'de etüvde 3 saat bekletildi. Etüvden çıkarılan numuneler desikatörde oda ısısına gelinceye kadar bekletilip tartım alındı.

Nem miktarı tayini aşağıdaki verilen 9 numaralı formülle hesaplandı (ASTM D4607-94, 1999),

$$\% \text{ Nem} = [(C-D) / (C-B)].100 \quad (9)$$

B = Boş kapsül kütlesi (g),
C = Numune içerikli kapsül kütlesi (g),
D = Kuru örnek ve kapsül kütlesi (g)'dir.

b. Kül tayini

Belirlenen 12 tip adsorbanın kül miktarları tayinleri ASTM standardına göre yapıldı (ASTM D2866-94. 2004). Kapaklı boş porselen krozeler bir kül fırınında 650 ±25 °C'de 1 saat bırakılarak içerdiği muhtemel safsızlıklardan temizlendi. Daha sonra desikatörde oda sıcaklığına soğutulduktan sonra hassas terazide 0,1 mg hassasiyette tartıldı ve sonuçlar kaydedildi. 1 g kadar kuru aktif karbon yine 0,1 mg hassasiyette tartılarak porselen kroze ilave edildi ve kroze 650±25 °C'deki kül fırınında 3 -4 saat bırakıldı. Kül fırınında bekletme süresi, aktif karbonun cinsine göre değişebilmektedir. Bu nedenle kül etme işlemine, kül miktarında herhangi bir değişme olmayıncaya kadar devam edildi. Bu bekletme süresi hammaddenin cinsine göre 16 saate kadar çıkabilmekte olup bizim deneylerimizde 3 saatin kül oluşumunda yeterli olduğu gözlemlendi.

Numunelerdeki kül miktarı içerikleri aşağıda verilen 10 numaralı formülle hesaplandı.

$$TK = [(D - B) / (C - B)] \times 100 \quad (10)$$

TK = Toplam kül miktarı (%)
B = Boş kroze kütlesi (g)
C = Numune içerikli kroze kütlesi (g)
D = Kül içerikli kroze kütlesi (g)

c. Uçucu madde miktarı tayini

Analizleri yapılmak üzere belirlenen 12 tip adsorbanın uçucu madde tayini ASTM D5832-98, 2003 standartları takip edilerek gerçekleştirildi. Öncelikle analizde kullanılacak olan porselen krozeler muhtemel safsızlıklardan arınması için 950 °C’de kapağı ile birlikte boş olarak kül fırınında 30 dakika kadar bekletildi ve desikatörde oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 0,1 mg hassasiyetle tartıldı. Daha sonra krozeye kuru maddeden 0,1 mg hassasiyette 1 g kadar tartıldı ve numune içerikli kroze tartımı kaydedildi. Kroze, kapağı iyice kapatılarak 950±25 °C’de 7,0±0,2 dakika bekletildi. Kroze fırından çıkartılıp desikatörde soğutulduktan sonra tartıldı ve tartım sonucu kaydedildi. Uçucu madde miktarı aşağıda verilen 11 numaralı formül yardımı ile hesaplandı (ASTM D5832-98, 2003).

$$UM = [(C - D) / (C - B)] \times 100 \quad (11)$$

UM = Uçucu madde miktarı (%)

B = Kapaklı boş kroze kütlesi (g)

C = Kapaklı kroze ve numune kütlesi toplamı (g)

D = Kapaklı kroze ile geride kalan madde kütlesi toplamı (g)

d. Sabit karbon miktarı tayini

Belirlenen 12 tip adsorbanın elde edilen uçucu madde ve kül miktarları sonuçlarından yararlanarak sabit karbon miktarları aşağıda verilen 12 numaralı formül kullanılarak hesaplandı (Angın ve Ilci, 2017).

$$SK = 100 - (UM + TK) \quad (12)$$

SK = Sabit karbon miktarı (%)

UM = Uçucu madde miktarı (%)

TK = Toplam kül miktarı (%)

D. Üretilen Aktif Karbonların Karakterizasyon Çalışmaları

1. Metilen Mavisi Sayısı

Karakterizasyon çalışmaları yapılmak üzere belirlenen 12 adet farklı numunenin metilen mavisi adsorbsiyon ölçümleri Shimadzu UV-2600 marka UV cihazında, 665 nm dalga boyunda aşağıda belirtilen prosedür izlenerek yapıldı.

Önce metilen mavisi (Merck-Millipore Wright’in eozin solüsyonu) çözeltisi için 1gr metilen mavisi tartılıp 1000 ml saf su ile çözündürerek stok çözelti

hazırlandı. Hazırlanan stok çözeltilerden metilen mavisi standart kalibrasyon eğrisi oluşturmak için 1, 2, 3, 4, 5, 10 ppm'lik çözeltiler hazırlandı ve Shimadzu UV-2600 Spektrofotometre kullanılarak 665 nm dalgaboyunda absorbans ölçümleri yapıldı.

Daha sonra stok çözeltilerden alınan 100 mL, 1000 mL'lik bir balon jöjeye koyularak üzeri saf su ile 1000 mL'ye tamamlandı. Hazırlanan 100 ppm metilen mavisi içerisinde alınan 100 mL lik miktar 250 mL bir erlen içerisinde konuldu ve tartımı yapılan 0,02 g aktif karbon erlendeki metilen mavisi üzerine eklendi. Hazırlanan numuneler 6 saat oda sıcaklığında 200 rpm çalkalama hızıyla çalkalamalı inkibatörde bekletildi. Karışım 0,45 µm nitroselüloz membrandan süzüldü ve süzüntü ölçümleri UV cihazında 665 nm dalga boyunda yapıldı. Metilen mavisi sayısı aşağıda verilen 13 numaralı formülle hesaplandı (Raposo et al., 2009; Altıntığ ve Soydan, 2018).

$$MM_S = \frac{(C_o - C_e) \times V}{m} \quad (13)$$

MM_S = Metilen mavisi sayısı, mg/g,
 C_o = Başlangıç metilen mavisi konsantrasyonu, mg/L,
 C_e = Dengedeki metilen mavisi konsantrasyonu, mg/L,
 V = Çözelti hacmi, L

2. İyot sayısı

Karakterizasyon çalışmaları yapılmak üzere belirlenen 12 adsorban için iyot sayısı analizi aşağıdaki prosedür izlenerek gerçekleştirildi. Önce 250 mL cam erlen içerisinde 0,2 g aktif karbon tartılarak konuldu. Üzerine 40 mL 0,1 normal (N) standart iyot çözeltisi (12,700 g iyot ve 19,100 g potasyum iyodür toplam 1 L suda çözüldü) ilave edildi ve çalkalamalı inkibatörde oda sıcaklığında 200 rpm hızda bir saat çalkalandı. Karışım 0,45 µm nitroselüloz membrandan süzüldükten sonra çözeltide adsorplanmadan kalan iyot miktarı 0,1 N ayarlı sodyum tiyosülfat ile titre edildi. Ayrıca işlem öncesi 40 mL iyot çözeltisi alınarak, 0,1 N ayarlı sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edilerek sarfiyat kör olarak kaydedildi (ASTM D4607-94, 1999). İyot sayısı aşağıda verilen formülle hesaplandı.

$$\text{İyot sayısı (mg/g)} = F \times C \quad (14)$$

$$F = \frac{126.93xNV_{iyot}xV_F}{mxV_K} \quad (15)$$

$$C = V_K - V_T \quad (16)$$

m = Kullanılan aktif karbon miktarı

N_{iyot} = İyot çözeltisinin normalitesi

V_F = Filtrat hacmi (mL)

V_K = Tanık için harcanan tiyosülfat sarfiyatı (mL)

V_T = Numune için harcanan tiyosülfat sarfiyatı (mL)

3. FT-IR (Fourier Kızılötesi Dönüşüm Spektroskopisi) Ölçümleri

Belirlenen 12 adet farklı numunenin ve hammaddenin FT-IR spektrumları Sakarya Üniversitesi Enstrümantal laboratuvarında bulunan Perkin Elmer Spektrum Two marka cihaz ile 4000-400 cm^{-1} dalga sayısı arasında ölçüldü.

4. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) ve EDS Görüntüleme

Karakterizasyon çalışmaları yapılmak üzere seçilen 12 adsorbana ait SEM/EDS görüntüleri Sakarya Üniversitesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliğinde bulunan Jeol JSM-6060LV marka cihaz kullanılarak gerçekleştirildi. Yüzey morfolojisi çalışmaları doğrultusunda çekilen görüntüler 20 kV'de yüksek vakum altında, 1.000x, 3000x ve 5000x zoom ve 50 μm -200 nm çözünürlük arasında fotograflandı. Çekilen fotoğraflardan adsorbanların yüzey şekilleri ve gözenek oluşumları birbirleriyle karşılaştırılarak incelendi. Numunelere ait EDS grafikleri ise numunenin taranan görüntü alanından belirli bir noktaya odaklanılarak belirlenen noktanın analizi ile gerçekleşti.

5. XRD Görüntüleme

Fındık kabuğundan farklı kimyasal ajanlar kullanılarak üretilen 12 farklı aktif karbonun amorf yada kristal olup olmadıkları XRD görüntüleme ile analiz edilmiştir. Analizlerde Sakarya Üniversitesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliğinde bulunan, Rigaku model X-Ray difraktometre (XRD) kullanıldı. Çalışmalar 10-80° 2 θ açı aralığında alındı.

6. BET Yüzey Alanı Hesaplamaları

Karakter çalışmaları yapılmak üzere belirlenen 12 adet aktif karbon ve nanogümüş kaplı 8 aktif karbon numunenin BET analizi, İnönü Üniversitesi

Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliğinde, Tristar 3000 Micromeritics markalı BET cihazı ile ölçüldü.

Numunelerin karakterizasyonları 77 K'de ve 10^{-6} -1 arasındaki bağıl basınçta (P/P₀) ve N₂ adsorpsiyonu

Yüzey karakterizasyon çalışmaları (yüzey alanı, gözenek yapıları ve boyut dağılımları) için numunelerden yaklaşık 0.1 g alınarak 77 K'de ve 10^{-6} -1 aralığında bağıl basınçta (P/P₀) N₂ adsorpsiyonu gerçekleştirildi. Ölçümler yapılmadan önce 4 saat boyunca örnekler 105 °C'de degaz edildi (Condon, 2006).





IV. BULGULAR

A. Fındık Kabuğu Ön Analiz Sonuçları

1. Fındık Kabuğu Nem, Kül, Uçucu Madde, Sabit Karbon Sonuçları

Çalışma hammadresi olan fındık kabukları yıkama kurutma ve eleme sonrası ön analize alındı. Sonuçlar Çizelge 7’de paylaşıldı.

Literatüre göre %10’dan daha az nem içeriğine sahip biyokütle örnekleri, aktif karbon ve piroliz işlemleri için en iyi hammadde olarak kabul edilmektedir (Balasundram et al., 2017; Jawad et al., 2017). Bu çalışmada sonuçlar aktif karbon üretimi için hammadde olarak tercih fındık kabuğunun tercih edilebileceğini gösterdi.

Çizelge 7 Fındık Kabuğu (FK) Ön Analiz Sonuçları

Yapılan analizler	FK1	FK2	FK3
%Nem Miktarı Tayini	6,05	6,51	7,23
%Kül Miktarı Tayini	1,64	1,53	1,3
%Uçucu Madde Tayini	71,1	68,01	64,91
%Sabit Karbon	21,21	23,95	26,56

* (50 mesh FK1, 70 mesh FK2, 150 mesh FK3 olarak kodlanmıştır)

* Sabit karbon miktarı % farktan hesaplanmıştır

Bu çalışmada bu nem oranı üç farklı mesh boyutunda 6,05-7,23 arasında kaydedildi. Çizelge 7 incelendiğinde çalışmada kullanılan fındık kabuklarının düşük kül içeriği (%1,64-1,53-1,3) yüksek uçucu madde (%71,1-68,01-64,91) ve sabit karbon (%21,21-23,95-26,56) içeriğiyle aktif karbon üretimi için uygun olduğunu görülmektedir.

Piroliz işlemi etkileyen önemli parametrelerden bir diğeri biyokütle içindeki uçucu madde oranıdır. Literatüre göre piroliz işlemine tabi tutulan farklı biyokütle örneklerinde, uçucu madde içeriği %48-87 arasında değişmekte olup (Saidur et al., 2011), bu çalışmada üç farklı mesh aralığındaki fındık kabuğundaki uçucu madde bileşenlerinin oranı %64,91 ile %71,1 arasında bulunmuştur. Fındık kabuklarının sahip olduğu yüksek oranda uçucu maddeler, yakma işleminde sıcaklık etkisiyle

ortamdan uzaklaşmakta ve geriye aktif karbonunun temel bileşeni olan sabit karbon kalmaktadır.

Biyokütlenin yapısında yer alan inorganik bileşenlerin ifadesi kül miktarıdır. Kül miktarı hammaddenin yapısına, kullanılan aktivasyon maddesine ve piroliz işlemine bağlı olarak değişmektedir (Moreno-Castilla et al., 1998). Literatürde farklı biyokütle örneklerine ait kül içeriklerinin %0,1-38 aralığında değiştiği görülmektedir (Söyler et al., 2017; Bağ and Tekin, 2020). Bu çalışmada numunelerde kül değeri %1,3 ile %1,64 arasında değişmektedir. Literatür ile kıyaslandığında sahip oldukları düşük kül içeriği ile fındık kabuğu adsorban olarak kullanılacak olan fındık kabuğu bazlı aktif karbon hazırlanmasında iyi bir başlangıç malzemesi olabileceği görülmüştür (Jian et al., 2018).

Aktif karbon üretiminde, düşük kül, yüksek uçucu madde ve sabit karbon içeriğine sahip hammaddeler tercih edilmektedir. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde; uçucu madde içeriği %20,40-67,36, sabit karbon içeriği %17,62-70,70 ve kül içeriği %0,3-5,0 arasında değişen bitkisel atıkların aktif karbon üretiminde kullanıldığı görülmüştür (Baran et al., 2020).

2. Fındık Kabuğu Elemental Analiz Sonuçları

Fındık Kabuğu hidrojen, nitrojen ve sülfür içerikleri, bir LECO CHNS 628 Elemental Analyzer kullanılarak $\pm\%0,4$ doğrulukla ölçülmüştür (LECO Instruments, ABD). Oksijen içerikleri farkla hesaplandı. Fındık kabuğu numunelerinin element kompozisyonu Çizelge 8’de verilmiştir.

Çizelge 8 Fındık Kabuğu Elemental Analiz Sonuçları

Hammadde Adı	%C	%H	%N	%S	%O
Fındık kabuğu	49,348	6,0992	0,36148	0,048	44,144

*Oksijen miktarı %farktan hesaplanmıştır.

Fındık kabuğunda bulunan yüksek karbon miktarı bu biyokütlenin aktif karbon üretimi için uygun bir hammadde olabileceği ve biyokütlenin literatürde belirtildiği gibi lignoselülozik yapısında karbon içeriğini doğruladığı görülmüştür (Livani et al., 2018; Kanca, 2019).

B. Aktif Karbon Ön Analiz Sonuçları

Fındık kabuğunun üç farklı mesh aralığında (50,70,150) boyutlandırılıp dört farklı kimyasal ($ZnCl_2$, H_2PO_4 , K_2CO_3 , KOH) ile farklı oranlarda (1:1, 1:2, 1:3, 1:4) aktifleştirilmesi sonucu üretilen 39 farklı aktif karbon numunesinin ön analizleri gerçekleştirildi. Öncelikle verim analizi yapılarak, Çizelge 9’da verildiği gibi 39 numune içerisinde seçilen verimi en yüksek 12 adsorban ile deneylere devam edildi.

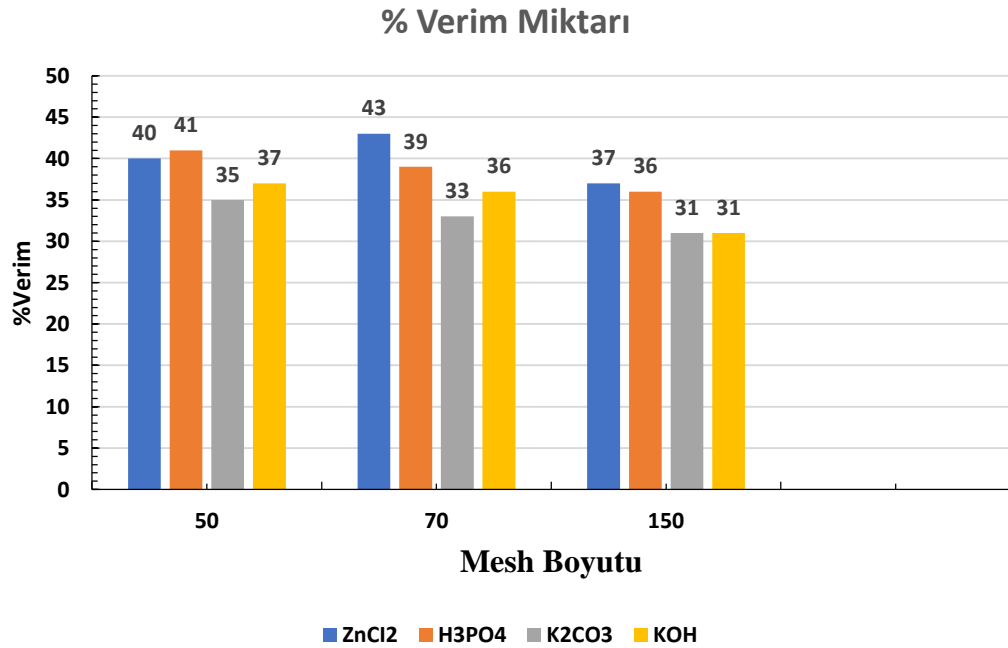
Çizelge 9 Verim Hesaplaması Sonucu Karakterizasyon Çalışmaları Yapılmak Üzere Belirlenen Aktif Karbonlar ve Sembolleri

KM	50 mesh KM/Sembol	70 mesh (KM/Sembol)	150 mesh (KM/Sembol)
$ZnCl_2$	1:4/(AK1)	1:2/(AK5)	1:3/(AK9)
H_3PO_4	1:2/(AK2)	1:2/(AK6)	1:1/(AK10)
K_2CO_3	1:3/(AK3)	1:2/(AK7)	1:1/(AK11)
KOH	1:3/(AK4)	1:3/(AK8)	1:2/(AK12)

* KM=Kimyasal madde

1. Aktif Karbon Verim Sonuçları

Karakterizasyon çalışmaları yapılmak üzere belirlenen 12 numunenin verim sonuçları her bir kimyasaldan 3 kez ölçümü alınan örneklerin %95 güven aralığında ortalaması alınarak hesaplandı.



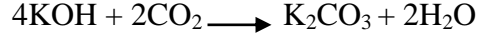
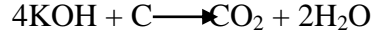
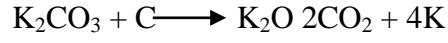
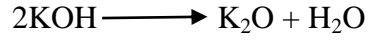
Şekil 39 Aktif Karbon (%) Verim Hesaplaması Sonuçları

En yüksek verimin %43 ile 70 mesh 1:2 oranında $ZnCl_2$ ile aktivasyonu yapılan numuneye ait olduğu görüldü. Şekil 39 incelendiğinde en düşük ve en yüksek aralığın %31-43 olduğu ve genel anlamda literatürle uyumlu olduğu görüldü (Prahas et al., 2008; Adeyi, 2010; Hadoun et al., 2013; Yorgun et al., 2015). Aktif karbonda verim miktarı son derece önemli bir konu olup, kullanılan hammaddenin ürüne dönüşmesi noktasında dikkate alınması gereken bir konudur. Katı verimin K_2CO_3 ve KOH ile aktive edilen ürünlerde düşük olduğu gözlenirken, en yüksek verimin $ZnCl_2$ ile aktivasyon sonucu olduğu gözlenmiştir.

$ZnCl_2$ 'ün kimyasal ajan olarak kullanıldığı aktif karbonların verimlerine bakıldığında yakın değerler olduğu, ancak artan $ZnCl_2$ miktarı ile verimin giderek düştüğü, diğer taraftan yine mesh boyutu yükseldikçe verimin azaldığı görülmektedir. Bunun sebebi artan $ZnCl_2$ miktarının yapıda daha fazla kırılmalara sebep olup mezogözenek yapısının artmasına neden olmasıyla ilgilidir. Bir Lewis asidi olan $ZnCl_2$, aktif karbonların kimyasal aktivasyon süresince yalnız dehidrasyon ajanı olarak rol almakla kalmayıp yapının aromatikleşmesine de katkıda bulunmaktadır. $ZnCl_2$ ile karbon reaksiyon vermediğinden dolayı KOH'in kimyasal ajan olarak kullanıldığı aktif karbonlara göre verimin yüksek olması beklenen bir durumdur (Ahmadpour and Do, 1997; Heidarinejad et al., 2020).

Ayrıca aktif karbon verim değerlerinin mesh boyutuyla olan ilişkisine baktığımızda mesh boyutu arttıkça, diğer bir ifadeyle ürün daha küçük partikül haline geldikçe verimin düştüğü gözlemlendi. Karbonizasyon sıcaklığının verimi etkilediği bilinen bir gerçektir. Bu bakımdan H_3PO_4 ile kimyasal aktivasyonu gerçekleştiren numunelerin karbonizasyon sıcaklığı $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ olup diğer numunelere göre verim daha düşük hesaplanmış olması literatürle uyum göstermiştir (Hadoun et al., 2013; Yorgun et al., 2015).

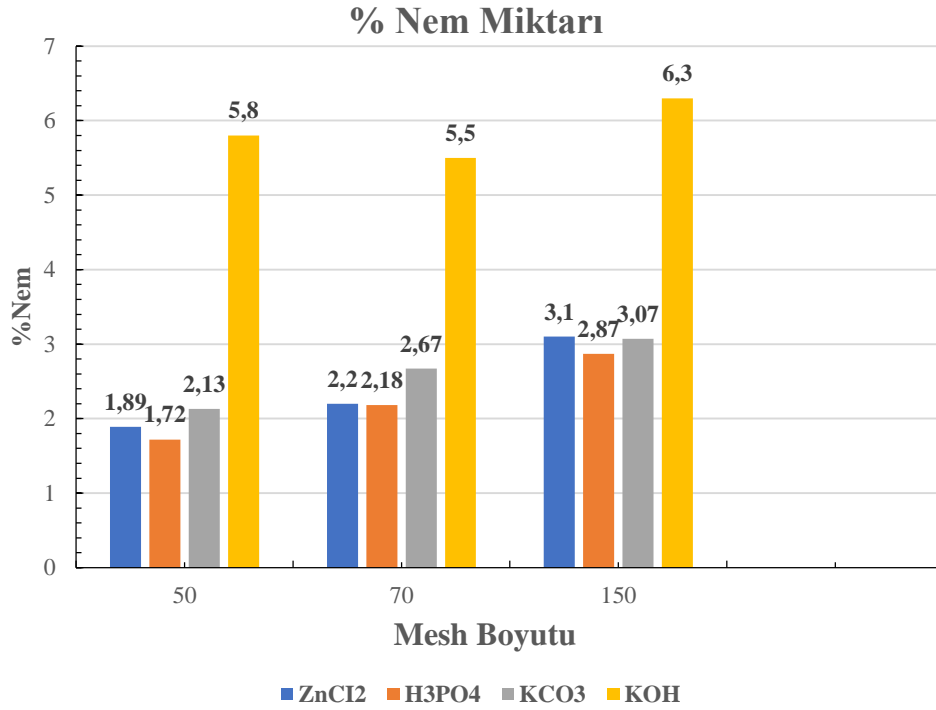
Özellikle lignoselülozik hammaddenin KOH ile aktivasyonu sonucu oluşan aktif karbonlara ait verim, literatürlerde birçok çalışmada verildiği gibi daha düşük çıkmıştır (Tay et al., 2009; Salman and Hameed, 2010). KOH ile yapılan kimyasal aktivasyonun mekanizması $ZnCl_2$ ile yapılan aktivasyon gibi dehidrasyon tepkimesi şeklinde değil, karbonize edilen hammadde ile KOH arasında gerçekleşen aşağıda verilen redoks tepkimeleri şeklinde gerçekleşmektedir (Stavropoulos, 2005; El-Hendawy, 2009).



Denklemlerde verildiği gibi hammadde de bulunan C atomları oksitlenirken yan ürün olarak K_2CO_3 oluşmakta ve reaksiyonlar devam ederken KOH yapısında bulunan C atomlarının önemli bir kısmını yükseltgeyerek gaz halinde yapıdan uzaklaştırmaktadır. Bununla birlikte aktif karbona ait verim düşmekte ancak gözenek yapısı daha çok açılmaktadır (Marsh and Rodriguez-Reinoso, 2006).

Ayrıca reaksiyon devam ederken bir miktar KOH metalik potasyuma indirgenmektedir (Lillo-Rodenas et al., 2003). Buda karbon katmanları arasında kırılmalara ve ayrılmalara yol açarak yapıda mikrogözeneklerin oluşmasını sağlamaktadır. Karbonizasyondan sonra yıkama yapılırken yapıda kalan potasyum uzaklaştırılarak yüksek mikrogözenekli ve çok düşük yoğunluklu aktif karbonlar elde edilmektedir (Addoun et al., 2002; Stavropoulos, 2005).

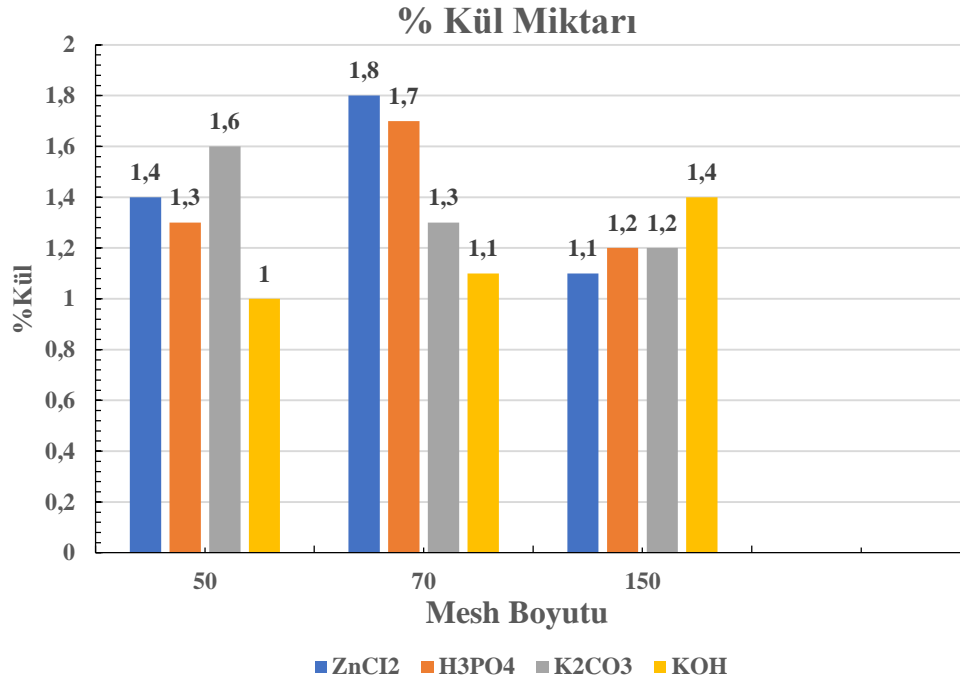
2. Aktif Karbon Nem Miktarı Sonuçları



Şekil 40 Aktif Karbon (%) Nem Miktarı Sonuçları

Şekil 40'ta verilen sonuçlar incelendiğinde nem miktarının % 1,2-6,3 aralığında olduğu ve özellikle KOH ile aktivasyonu gerçekleşen numunelerin fazla nem tuttuğu gözlemlendi. En düşük nem aralığı % 1,72 H₃PO₄ ile aktive olmuş numuneye aitken, en yüksek nem miktarı % 6,3 ile KOH ile kimyasal aktivasyona uğramış olan 150 mesh boyutundaki AK12'ye ait olduğu kaydedildi. Çalışmada çıkan nem aralığı aktif karbon kalite parametreleri için uyumlu olduğu görüldü (Budinova et al., 2006; Hadoun et al., 2013).

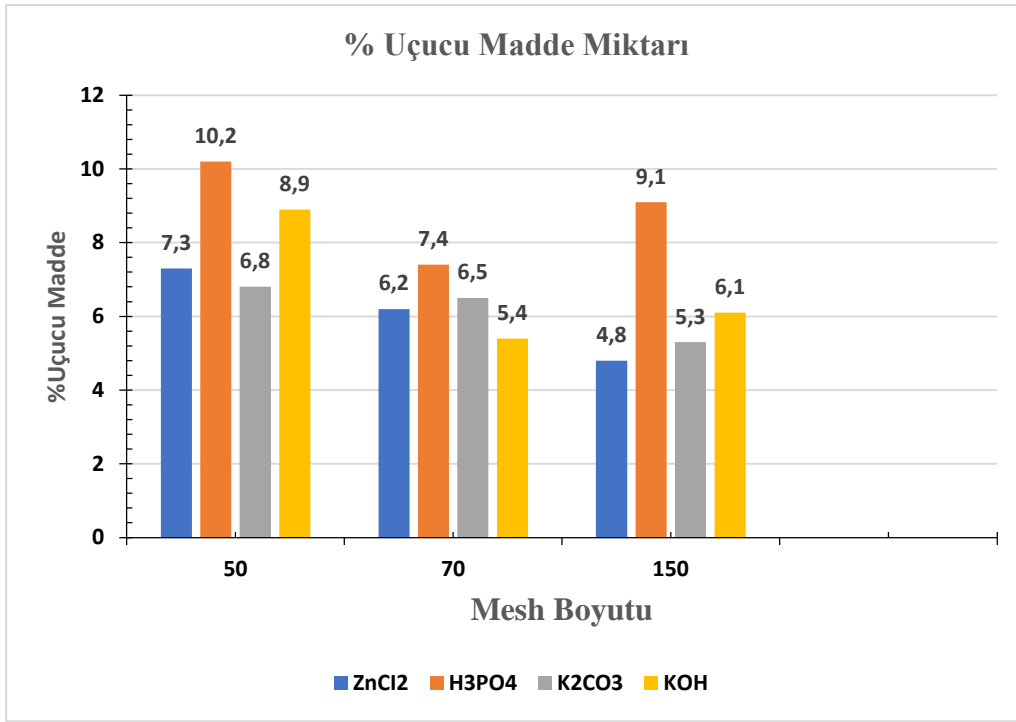
3. Aktif Karbon Kül Miktarı Sonuçları



Şekil 41 Aktif Karbon (%) Kül Miktarı Sonuçları

Şekil 41’de verilen 12 aktif karbona ait kül içerikleri incelendiğinde değerlerin %1-1,8 aralığında olduğu ve düşük kül içeriği ile fındık kabuğuna ait her mesh aralığı ve her kimyasal ajanın uygun bir ajan olduğu literatürle uyumlu şekilde gözlenmiştir. Aktif karbonun kullanılan aktivasyon ajanının etkisiyle yapısında gözeneklerin oluştuğu ve üretim sonrası yıkanan aktif karbonun mevcut kül içeriğinin önemli bir kısmının yapıdan uzaklaştığı bilinmektedir. Buna bağlı olarak mezogözenek yapısı ve yüzey alanındaki artışın inorganik içeriğin yapıda tutunmasını azaltmasıyla birlikte, aktif karbonun önemli bir miktar kül içeriği yıkama esnasında yapıdan uzaklaşmaktadır. Özellikle mikro gözenek boyutuna sahip olan ZnCl₂’ün ajan olduğu aktif karbonlarda inorganik yapının bu gözeneklerde hapsolmesi ihtimalinden dolayı kül içeriğinin daha yüksek olması mümkündür (Heidarinejad et al., 2020). Özellikle kül içeriği yüksek olan numunelerde (AK5) verimin daha yüksek çıkması ise beklenen bir sonuçtur.

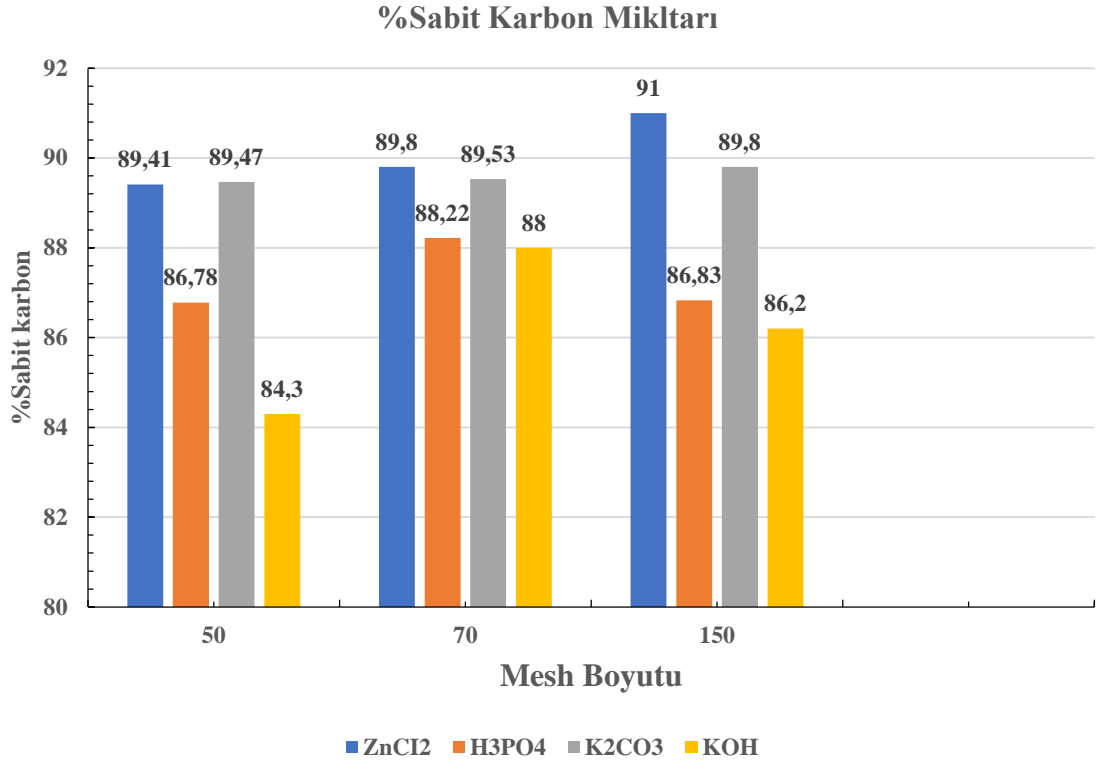
4. Aktif Karbon Uçucu Madde Miktarı Sonuçları



Şekil 42 Aktif Karbon (%) Uçucu Madde Analizi Sonuçları

Şekil 42 incelendiğinde en düşük ve en yüksek uçucu madde oranının (%4,8-10,2) aralığında olduğu görülmektedir. Uçucu madde hammaddede içerisinde bulunan gözeneklerde kalabildiğinden dolayı özellikle daha küçük gözeneğe sebep olan H_2PO_4 ile aktivasyonu gerçekleşen aktif karbonların uçucu maddeyi salmadığı ve bundan dolayı miktarın fazla çıkması beklenen sonuçtur. KOH ile kimyasal aktivasyona uğrayan hammaddede ise karbonizasyon reaksiyonları devam ederken bir miktar KOH metalik potasyuma indirgenmektedir (Lillo-Rodenas et al., 2003). Buda karbon katmanları arasında kırılmalara ve ayrılmalara yol açarak yapıda daha fazla mikrogözeneklerin oluşmasını sağlamakta ve yapıda bulunan uçucu bileşenler gaz halinde yapıdan uzaklaşmasını sağlamaktadır. Karbonizasyondan sonra yıkama yapılırken yapıda kalan potasyum uzaklaştırılarak yüksek mikrogözenekli ve çok düşük yoğunluklu aktif karbonlar elde edilmektedir (Addoun et al., 2002; Stavropoulos, 2005).

5. Aktif Karbonunda Sabit Karbon Miktarı Sonuçları



Şekil 43 Aktif Karbon (%) Sabit Karbon Miktarı Sonuçları

Aktif karbon üretiminde aktivasyon ve karbonizasyon basamakları, elde edilen aktif karbonun sabit karbon içeriğinin miktarını etkilemektedir. Karbonizasyon sıcaklığı arttıkça karbon veriminde dalgalanma oluşmaktadır Şekil 43'te verilen 12 aktif karbona ait sabit karbon miktarları incelendiğinde, piroliz sıcaklığının en yüksek olduğu (800 °C) H₂PO₄ ile yapılan aktivasyon sonucu üretilen aktif karbondaki ZnCl₂ ile yapılan aktivasyona göre sabit karbon miktarı daha düşüktür. Bu çalışmada sabit karbon miktarı %91- 84,3 aralığında hesaplanmış ve sonuçlar EDS analizi ile doğrulanmıştır.

Ayrıca sabit karbon içeriği, aktif karbona dönüştürülen hammaddenin selüloz ve lignin içeriğinden de etkilenmektedir. Fındık kabuğu aktif karbon üretimi için uygun bir hammaddedir. Maulina and Iriansyah, (2018)'de palmye yapraklarından aktif karbon üretimi yaptığı çalışmada en yüksek sabit karbon miktarı %76 olarak bulunmuştur (Maulina and Iriansyah, 2018). Fındık kabuğu ile yapılan çalışmalarda çıkan sonuçlar bu çalışmada elde edilen sonuçları desteklemiştir (Çuhadar, 2005, Sharifan, 2014).

Hammadde olan fındık kabuğuna ait nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon oranları ile üretilen aktif karbonların sonuçları karşılaştırılarak incelendiğinde, aktif karbondan beklendiği gibi nem, kül ve uçucu madde oranında azalma olurken sabit karbon miktarının arttığı görülmektedir.

6. Aktif Karbon Elemental Analiz sonuçları

Aktif karbonlara ait hidrojen, nitrojen ve sülfür içerikleri, bir LECO CHNS 628 Elemental Analyzer kullanılarak $\pm\%0,4$ doğrulukla ölçüldü (LECO Instruments, ABD). Oksijen içerikleri farkla hesaplandı ve numunelerinin element kompozisyon sonuçları Çizelge 10'da verildi.

Çizelge 10 Üretilen Aktif Karbonların Elemental Analiz Sonuçları

İçerik	AK1	AK7	AK8	AK10
C	64,244	70,240	69,583	55,826
H	2,225	0,815	0,196	3,441
N	0,658	0,482	0,721	0,778
S	-0,043	0,002	-0,004	-0,012
O	32,893	28,461	29,496	39,943

* Oksijen miktarı farktan hesaplanmıştır

Fındık kabuğunun kimyasal aktivasyonu ile üretilen 12 farklı aktif karbon içerisinden verim, nem, kül içerikleri ve aynı zamanda MM ve İyot adsorpsiyonu yüksek çıkan numunelerin elemental analizleri gerçekleştirildi. Çizelge 10'da verilen elemental analiz sonuçları EDS sonuçlarıyla uyumlu çıkmıştır. Aktif karbonun içerisindeki karbon oranı, kullanılan hammaddenin kimyasal aktivasyonu ve karbonizasyonu sonucu uçucu maddenin uzaklaşması ile artmış ve yaptığımız hammadde ve aktif karbon uçucu madde analizleriyle desteklenmiştir. Sonuçlar beklendiği aktif karbon üretiminde fındık kabuğunun uygun bir başlangıç maddesi olduğunu göstermiştir (Demirbaş, 1999; Şencan et al., 2015; Ozpınar et al., 2022).

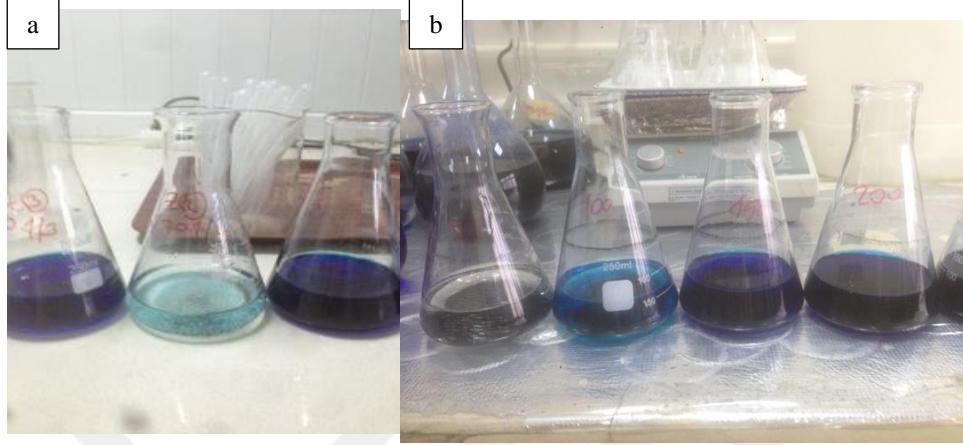
C. Aktif Karbon Karakterizasyon Çalışmaları Sonuçları

Çalışmada üretilen on iki aktif karbonun çeşitli analizlerle adsorban olarak kabul edilebilirliği araştırıldı.

1. Metilen Mavisi Adsorpsiyonu Sonuçları

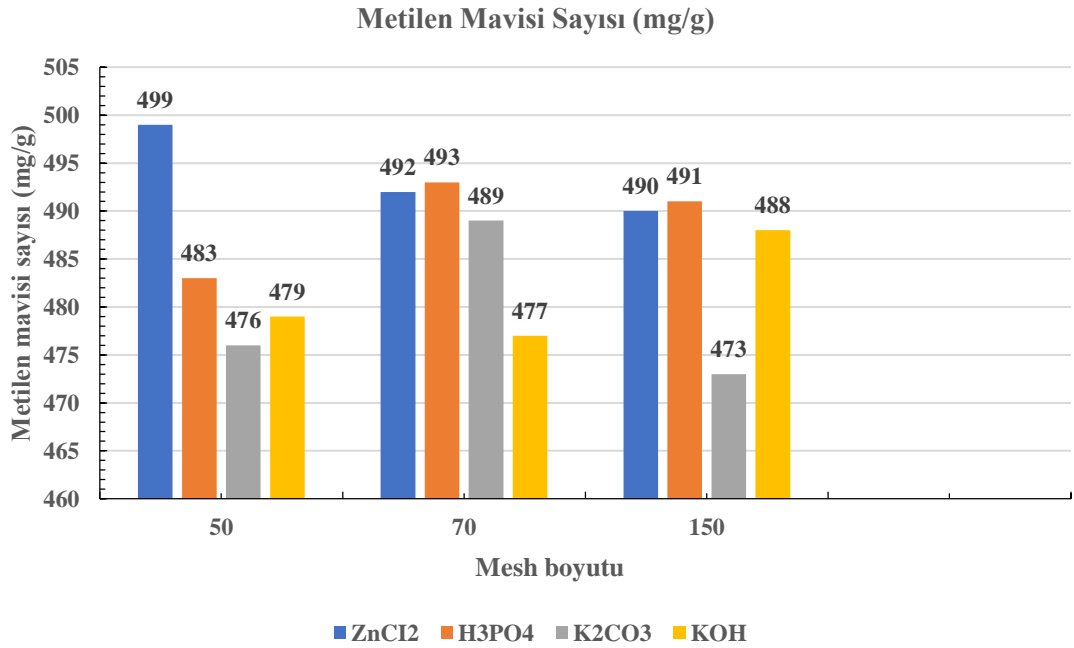
Adsorpsiyon kapasitesi, aktif karbonun kalitesi hakkında fikir verebilecek tek parametre olarak değerlendirilebilmektedir. Aktif karbonların adsorplama

kapasiteleri ise yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımı gibi özelliklerine bağlıdır. Bu karakteristikler ise aktivasyon yöntemi ve kullanılan ham maddenin tipine bağlıdır (Oğuz, 2013).



Şekil 44 a) AK5 ve b) AK10 ile Yapılan MM Adsorpsiyon Çalışması

Şekil 44'te a)AK5: 70 mesh $ZnCl_2$ ile 1:2 b) AK10: 150 mesh H_2PO_4 ile 1:1 oranında yapılan kimyasal aktivasyon sonucu üretilmiş aktif karbonların MM adsorpsiyon sonucu çözeltilerde rengin giderildiği görülmektedir.



Şekil 45 Metilen Mavisi Adsorpsiyon Sonuçları

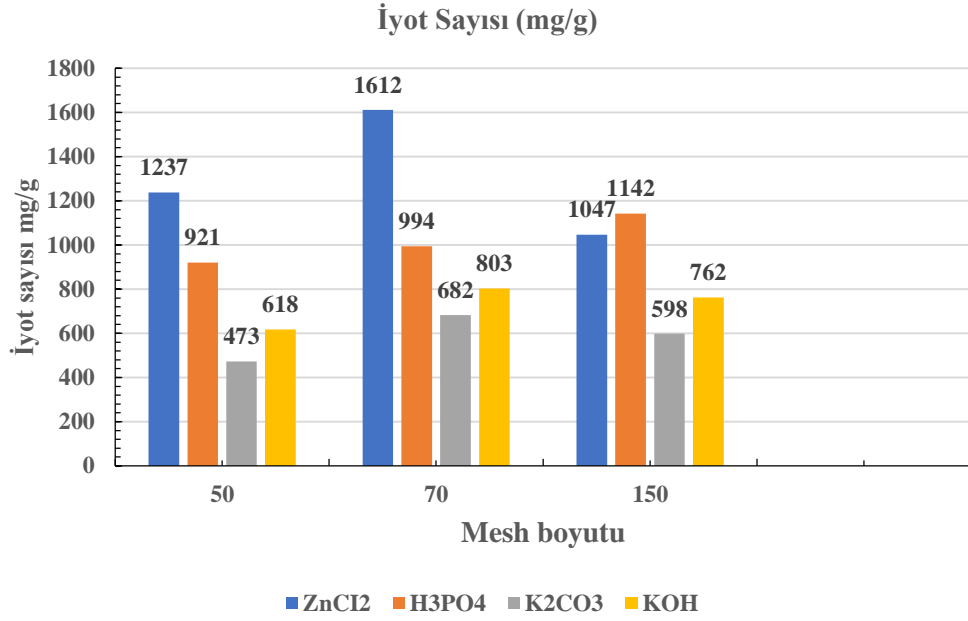
Organik bileşiklerin aktif karbon tarafından adsorbe edilme mekanizmaları tam olarak açıklanamamıştır. Kısmen fiziksel ve kısmen de kimyasal etkileşimlerden kaynaklı bir adsorpsiyon olduğu düşünülmektedir. Adsorban ile adsorbat arasında π - π

etkileşimleri, elektron donör-akseptör kompleksleri oluşumu ve bununla birlikte elektronların ortaklaşa kullanımı veya transferi gibi kimyasal bir etkileşimden kaynaklı olduğu düşünülmektedir (Dias et al., 2007).

MM, boyama endüstrisinde yaygın olarak kullanılan bazik veya katyonik bir boyadır. Aktif karbonun büyük molekülleri adsorplama kapasitesini ölçmek için yaygın olarak kullanılır (Kuang et al., 2020). Şekil 45'te verilen sonuçlar incelendiğinde MM sayısının 499-473 mg/g aralığında birbirine oldukça yakın değerler çıktığı görülmüştür. Bu sonuçlar kimyasal aktivasyon ajanı olarak seçtiğimiz maddelerin hammaddenin aktivasyonunda oldukça başarılı olduğunu göstermiştir. Çıkan en iyi sonuç (499 mg/g) 50 mesh boyutunda $ZnCl_2$ ile 1:4 oranında yapılan aktivasyon sonucu üretilen AK1'e aittir. Mikro ve mezo gözeneklerin varlığı, boya molekülleri de dahil olmak üzere büyük adsorbat moleküllerinin adsorpsiyonunda önemli bir rol oynadığı bilinmektedir (Angın et al., 2013). $ZnCl_2$ ile kimyasal aktivasyon sonucu üretilen aktif karbon gözenek boyutları 50,70,150 mesh için sırayla 21, 21, 25 Å olup IUPAC tarafından verilen mikro-mezo moyuta girmektedir. MM'nin moleküler çapı yaklaşık 14,3 Å (1.43 nm) olduğundan, üretilen aktif karbon ortalama gözenek boyutu MM adsorpsiyonu için son derece uygundur (Vargas and Cazetta, 2011). MM gideriminde çıkan sonuçları literatürle desteklenmiştir (Patawat et al., 2020) desteklemiştir. Aktif karbon üretiminde $ZnCl_2$ en çok tercih edilen kimyasal aktivasyon ajanı olarak literatürde yer almıştır (Patawat et al., 2020). En düşük sonuç (473 mg/g) K_2CO_3 ile gerçekleştirilen aktivasyon sonucu elde edilen 150 mesh boyutunda AK11'de görülmüştür. AK11'in gözenek boyutu (10,177 Å) incelendiğinde daha çok mikro gözeneğe sahip olduğu ve MM gideriminin bundan dolayı düşük çıktığı düşünülmüştür (Altıntig and Kirkil, 2016).

2. İyot Adsopsiyonu Sonuçları

İyot sayısı tayini, küçük molekülleri adsorbe etme kabiliyeti nedeniyle aktif karbonların yüzey alanı hakkında önemli bilgi sağlamakta ve mikro gözenekliliğin bir göstergesi olarak dikkate alınmaktadır (Saka vd., 2022).



Şekil 46 İyot Adsorpsiyonu Sonuçları

Bu çalışmada Şekil 46’da verildiği gibi iyot sayısı 473-1612 mg/g arasında hesaplanmıştır.

En yüksek iyot sayısı 1612 mg/g olarak 70 mesh boyutunda ZnCl₂ ile 1:2 oranında aktive olmuş AK5 olarak kaydedildi. Hesaplanan iyot sayıları, üretilen aktif karbonların BET yüzey alanı ile paralellik göstermiştir. Diğer pek çok araştırmacı BET yüzeyi ile iyot sayısı arasında paralel bir sonuç hesaplamıştır (Aygün et al., 2003; Baçaoui et al., 2001; Sharifan, 2014).

Dört farklı kimyasal ajanın kullanıldığı ve kimyasal aktivasyon sonucu üretilen 12 farklı aktif karbon gözenek boyutları 50,70,150 mesh için 6-25 Å aralığında olup IUPAC tarafından verilen mikro-mezo moyuta girmektedir. İyot moleküler çapı 3nm den küçük olduğundan, üretilen aktif karbon ortalama gözenek boyutu İyot adsorpsiyonu için son derece uygundur (Zhao et al., 2018).

Zhao ve arkadaşları (2018)’de fındık kabuğundan aktif karbon ürettikleri çalışmada en yüksek iyot sayısını 1068,22 mg/g olarak bulmuştur (Zhao et al., 2018). Çalışmada çıkan sonuçlar diğer literatürde geçen en düşük iyot ve en yüksek iyot sayısı aralığındadır (Benaddi et al., 2000; Saka et al., 2022).

Bu sonuçları, ayrı ayrı ele aldığımızda kimyasal aktivasyon ile sentezlenen aktif karbonların safsızlıkları adsorbe etme kabiliyetinin yüksek ve aynı zamanda yüksek mikro gözenekliliğine sahip olduğunu göstermektedir.

3. FT-IR (Fourier Kızılötesi Dönüşüm Spektroskopisi) Sonuçları

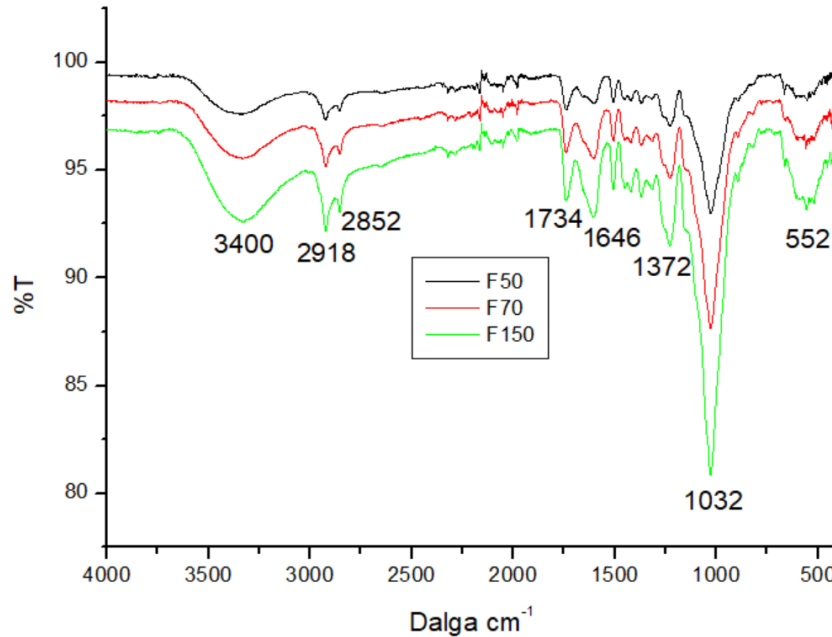
İnfrared Spektrometri aktif karbonun kimyasal yapısının belirlenmesinde sıkça kullanılan bir yöntemdir. Bu amaçla bu çalışmada elde edilen 12 aktif karbon örneği ve hammaddenin FI-TR analizleri yapıldı. Sonuçlar üretilen adsorbanların yüzey fonksiyonel gruplarının belirlenmesi için değerlendirildi.

Çizelge 11’de Sayın ve Erbil (2016)’da yaptığı çalışmada fındık kabuğuna ait FT-IR analizi sonucunu, bu çalışmada kullanılan fındık kabukları FT-IR analiz sonuçlarını destekler durumdadır.

Çizelge 11 Fındık Kabuğuna Ait FT-IR Analiz Sonuçları (Boztepe, 2011; Sayın ve Erbil, 2016)

Dalga Boyu (cm ⁻¹)	Fonksiyonel Gruplar
3400	-OH gerilmesi
2900	Alifatik CH gerilmesi
1690	Aromatik COOH
1500	Alifatik CH ₂ gerilmesi
1150	Alifatik eter C-O ve ester C-O gerilmesi

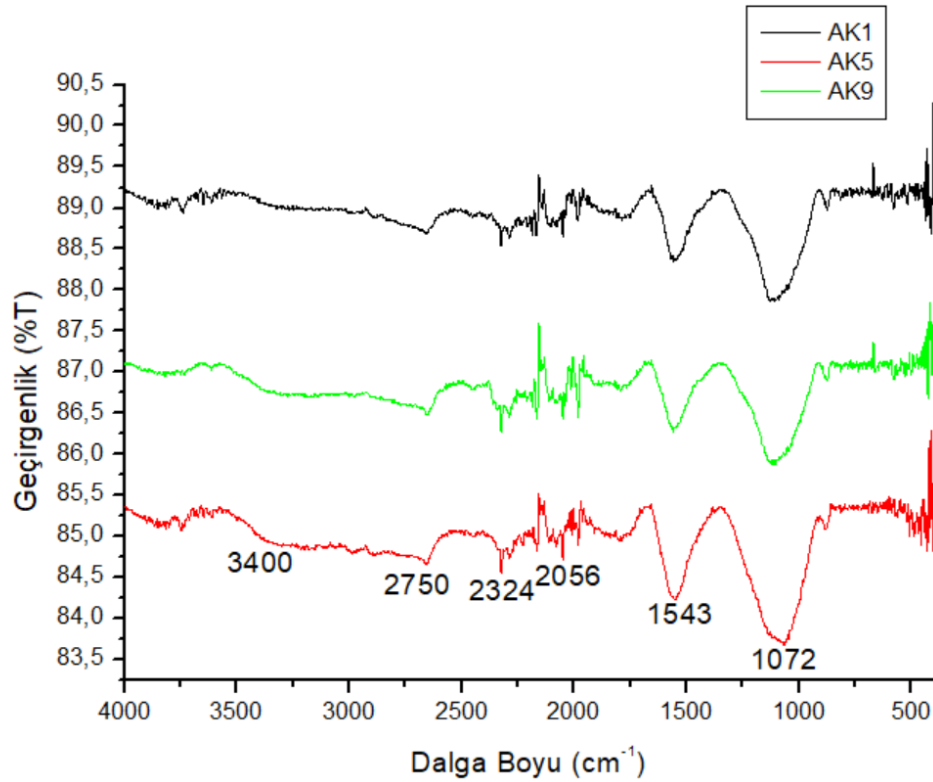
Kimyasal aktivasyonu ZnCl₂, H₂POP₄, K₂CO₃ ve KOH ile farklı oranlarda gerçekleştirilen, üç farklı mesh (50,70,150) aralığındaki 12 farklı aktif karbon numunesinin ve ham maddenin FT-IR sonuçları Şekil 47-51 arısı paylaşıldı.



* Siyah renk 50 mesh, kırmızı renk 70 ve yeşil renk 150 mesh’i temsil etmektedir.

Şekil 47 Üç Farklı Mesh Boyutunda Boyutlandırılan (F50, F70, F150) Fındık Kabuğuna Ait FT-IR Görüntüleri

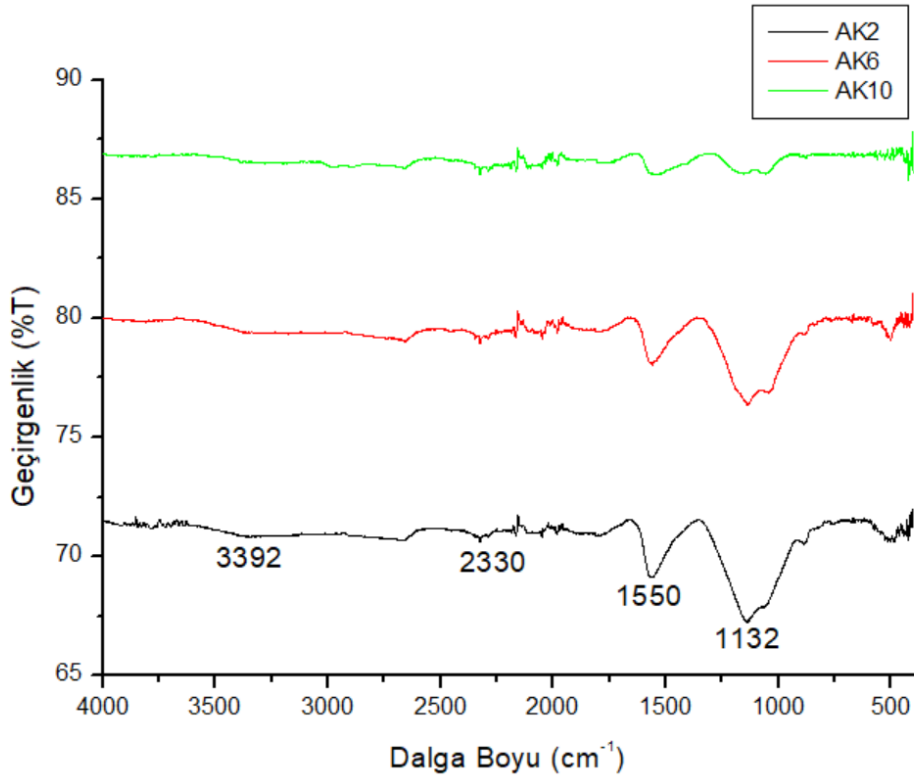
Görüntüler incelendiğinde Şekil 47’de aktif karbon üretimi için başlangıç materyali olan FK1, FK2 ve FK3’e ait IR spektrumları görülmektedir. 3400 cm^{-1} ’de beliren hafif yayvan pik gerek ortamda bulunan nem, gerekse numunenin yapısında mevcut olan hidsoksil (-OH) gruplarından kaynaklanmaktadır. Hidroksil içeren yapılar; fenoller, alkoller ve karboksilik yapılardır. 1646 cm^{-1} ’de görülen pik ise yapıdaki fenolik OH grubundan kaynaklanmaktadır. Karbonizasyonda hammaddede bulunan bu fenolik yapılar bozduğundan bu bölgedeki piklerde kaybolmaktadır. 2918, 2852 ve 1372 cm^{-1} ’deki üç pik ise alifatik C-H gerilmesidir. 1734 cm^{-1} ’de beliren pik karbonil gruplarından kaynaklanan C=O gerilme pikidir. 1032 cm^{-1} ’deki pik C-C bağına işaret ederken 1032-1372 cm^{-1} ’arasında beliren küçük pikler yapıda S=O gruplarının varlığını gösterir. 1646 ve 1032 cm^{-1} ’deki nispeten uzun pikler C=C ve C-O gerilme pikleridir. 552 cm^{-1} ’deki pik de C-O-H grubuna işaret eder (Adamson, 1967; Salman and Hameed, 2010)



Şekil 48 AK1, AK5, AK9’a Ait FI-TR Sonuçları

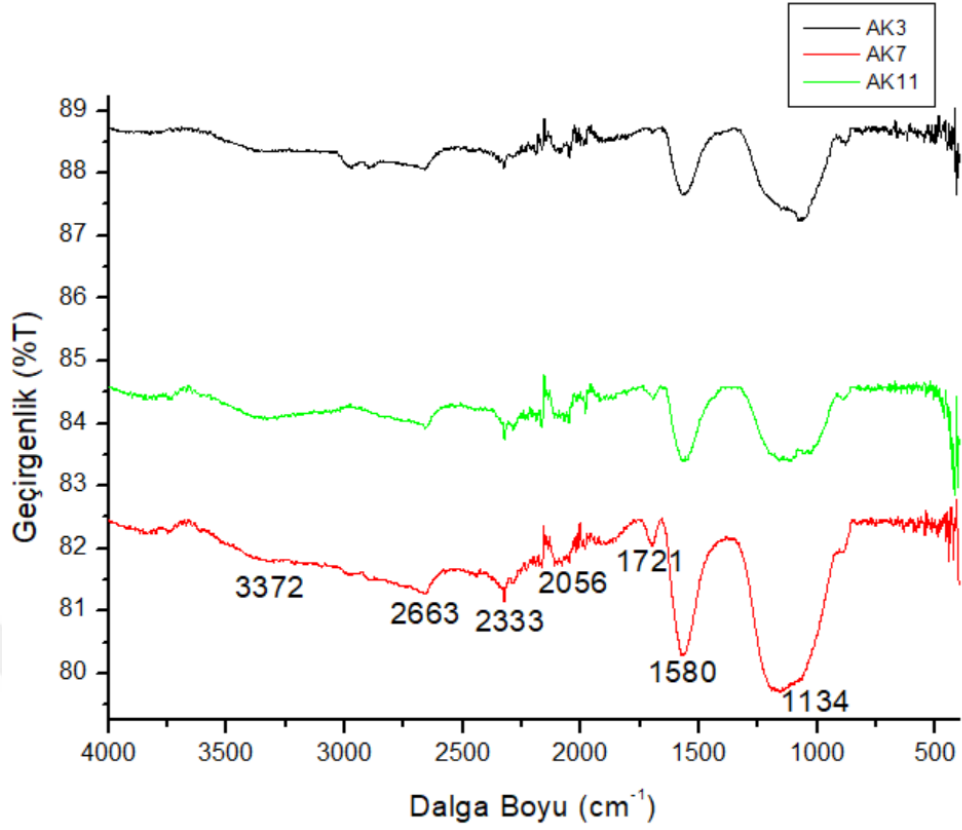
Hammaddenin ZnCl_2 aktivasyonu ile elde edilen üç farklı mesh boyutunda aktif karbon için IR spektrumları incelendiğinde sonuçların her mesh aralığında birbirlerine oldukça fazla benzerlik gösterdiği görülmektedir. Spektrumlar incelendiğinde anlamlı görülen dört pik değerlendirilmesi ve yorumlanması

gerektiği görülmüştür. Fındık kabuğunda görülen 3400cm^{-1} 'deki geniş -OH gerilme titreşim piki kaybolmuştur. Bunun sebebi yapıdaki nemin aktivasyon ajanı kimyasallar ve karbonizasyon esnasında dehidre edilmesidir. 2056 ile 1543 cm^{-1} 'deki pikler karboksilli asit ve/veya lakton grubunun varlığına işaret eder. 1072 cm^{-1} 'de beliren pik hetrosiklik halkalardaki C-O gerilme pikidir. $2056-2750\text{ cm}^{-1}$ arası olan pikler ise alifatik C-H gerilmesidir. Çalışmada görülen gerilmeler tipik aktif karbon görüntüsüyle uyumludur (Altintig and Kirkil, 2016)



Şekil 49 AK2, AK6 ve AK10'a Ait FI-TR Sonuçları

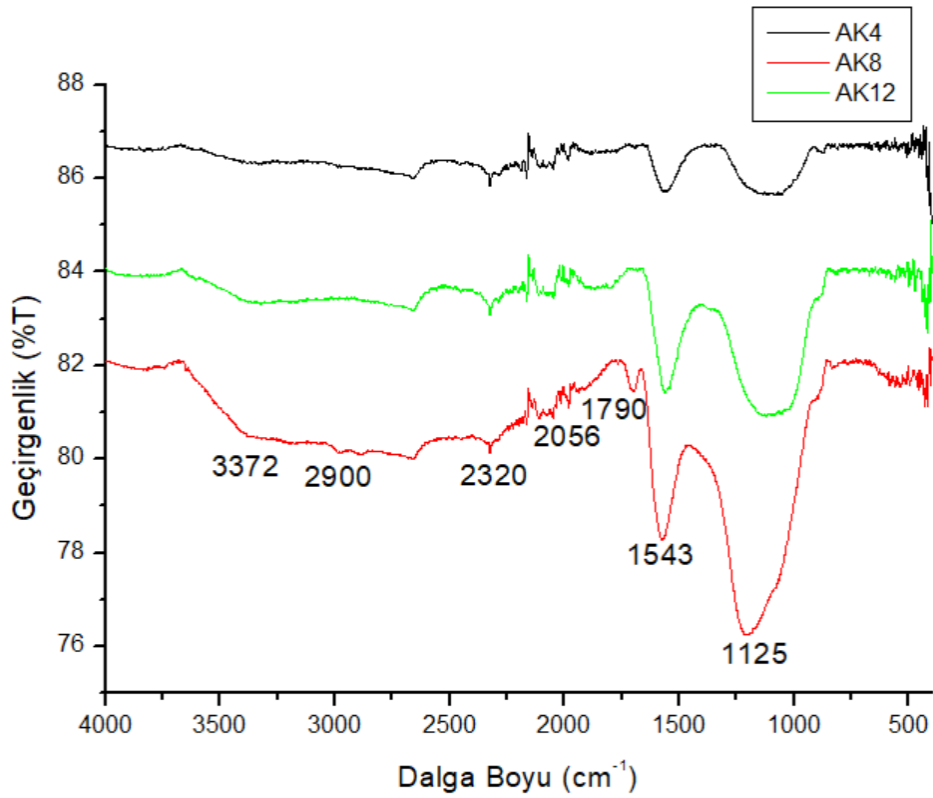
Şekil 49 incelendiğinde H_2PO_4 'ün kimyasal aktivasyonu sonucu üretilen üç farklı mesh boyutundaki aktif karbonun (AK2, AK6, AK10) birbiriyle olan uyumu ve piklerin genel görünüşünün tipik aktif karbona işaret etmektedir. Spektrumlarda; 3392 cm^{-1} civarında beklenen geniş ve yaygın OH- pikleri yapıdan dehidre edilen su ve yapıda bulunan hidroksil gruplarının (alkol, fenol veya karboksilik asitlerin) aktivasyon ve karbonizasyon aşamalarında uzaklaştığına işaret etmektedir. 2330 cm^{-1} 'de görülen ise asimetrik ve simetrik C-H titreşimleri alifatik yapıların varlığını göstermektedir. 1550 cm^{-1} civarında görülen pikler aromatik yapılarda bulunan olefinik C=C titreşimlerinden ve C=O titreşimlerinden. 1132 cm^{-1} civarında görülen şiddetli pikler ise C-O titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Fan et al., 2016).



Şekil 50 AK3, AK7 ve AK11'e ait FI-TR Sonuçları

Şekil 50'de K_2CO_3 ile üretilmiş AK3, AK7 ve AK11'e ait FT-IR görüntüleri her üç mesh boyutunda birbiriyle uyumlu ve çalışmanın doğrulanması açısından önemlidir.

Spektrumlar incelendiğinde, hammaddede görülen 3372 cm^{-1} civarı yayvan -OH titreşim piki yapıdaki nemin uzaklaşması dolayısıyla aktif karbonda görülmemektedir. 2056 ile 1580 cm^{-1} 'deki pikler karboksilli asit ve/veya lakton grubunun varlığına işaret eder. 1134 cm^{-1} 'de beliren pik hetrosiklik halkalardaki C-O gerilme pikidir. 2056 - 2663 cm^{-1} arası görülen pikler ise alifatik C-H gerilmesidir.



Şekil 51 AK4, AK8 ve AK12'e Ait FI-TR Sonuçları

Spektrumlar incelendiğinde 3372cm^{-1} 'deki geniş -OH titreşim piklerinin oluşmadığı ve buda yapıda nemin olmadığını göstermektedir. $2900\text{-}2320\text{ cm}^{-1}$ arası ufak pikler alifatik C-H gerilmesidir. 2056 ile 1543 cm^{-1} 'deki pikler ise karboksilli asit ve/veya lakton grubunun varlığına işaret eder. 1125 cm^{-1} 'de belirgin pik heterosiklik halkalardaki C-O gerilme pikidir.

Genel olarak aktif karbon yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplar adsorpsiyon işlemleri sırasında kimyasal bağların oluşumunu sağladığı için aktif karbonun karakterizasyonu açısından oldukça önemlidir (Shamsuddin et al., 2016)

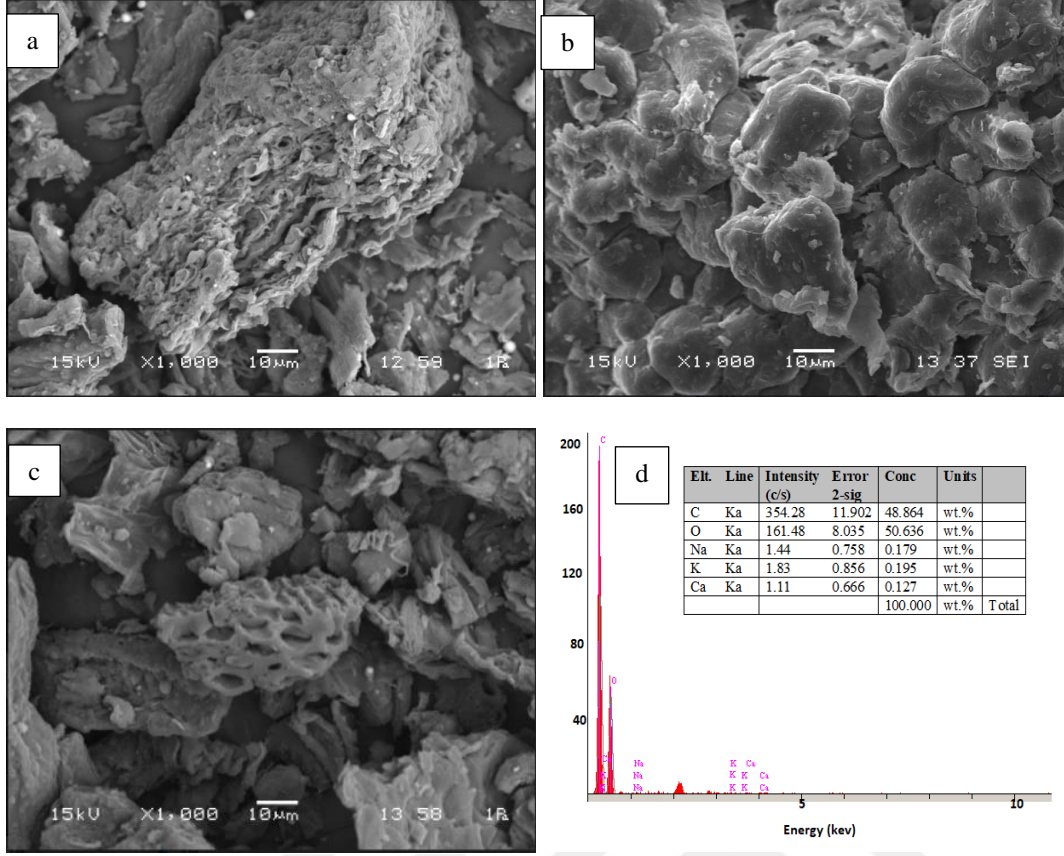
Genel olarak 12 farklı aktif karbonun FT-IR pikleri incelendiğinde özellikle fındık kabuğunda yaygın ve belirgin olan piklerden olan OH- pikinin, farklı kimyasal maddelerle yapılan aktivasyonlar dahil tüm mesh aralıklarında şiddetinin azaldığı görülmüştür. Aktif karbonların FT-IR spektrumları hammaddelerin FT-IR spektrumu ile karşılaştırıldığında fonksiyonel gruplarında değişimler olduğu görülmektedir. Hammadede görülen $3400\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ arasındaki $2918\text{-}2852\text{ cm}^{-1}$ 'deki O-H titreşim bandına aktif karbondaki rastlanmaması karbonizasyon ile birlikte hammadede bulunan oksijenin uzaklaştırıldığı ve aromatik yapıların kırılarak

karbon ağırlıklı bir katı ürünün geriye kaldığı düşünülürse, beklenen bir sonuçtur (Li et al., 2008).

4. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) ve EDS Görüntüleri

Bu çalışmada dört farklı kimyasal madde kullanılarak, üç farklı mesh boyutunda üretilen on iki farklı aktif karbon ve üç adet hammadde olmak üzere toplam 15 numunenin yüzey görüntüleri SEM fotoğrafları çekilerek incelendi.

Aktif karbon üretimi için başlangıç maddesi olarak seçilen FK1, FK2, FK3'e ait fotoğraflar 1000x büyütme boyutunda SEM cihazında görüntülendi ve fotoğraflar Şekil 52'de verildi. Görüntüler lignoselülozik biyokütle için tipik olan klasik bir yüzeysel mikro yapı göstermektedir. Fındık kabuğu yapısında bulunan selülozdan dolayı lifli bir yapıya sahip olan biyokütlelerin aksine, fındık kabukları, esas olarak içeriğinde bulunan lignin bileşenine atfedilen kompakt ve dirençli bir morfoloji göstermektedir (Haykiri-Acma et al., 2010). Görüntülerde hammaddenin yüzeyinin oldukça pürüzlü ve aynı zamanda girinti-çıkıntılara sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca üç mesh boyutu karşılaştırıldığında mesh boyutu büyüdükçe parçacık boyutunun küçüldüğü ancak görüntülenen yüzeyde belirgin bir gözenekli yapı, kanal veya boşlukların olmadığı görülmektedir.



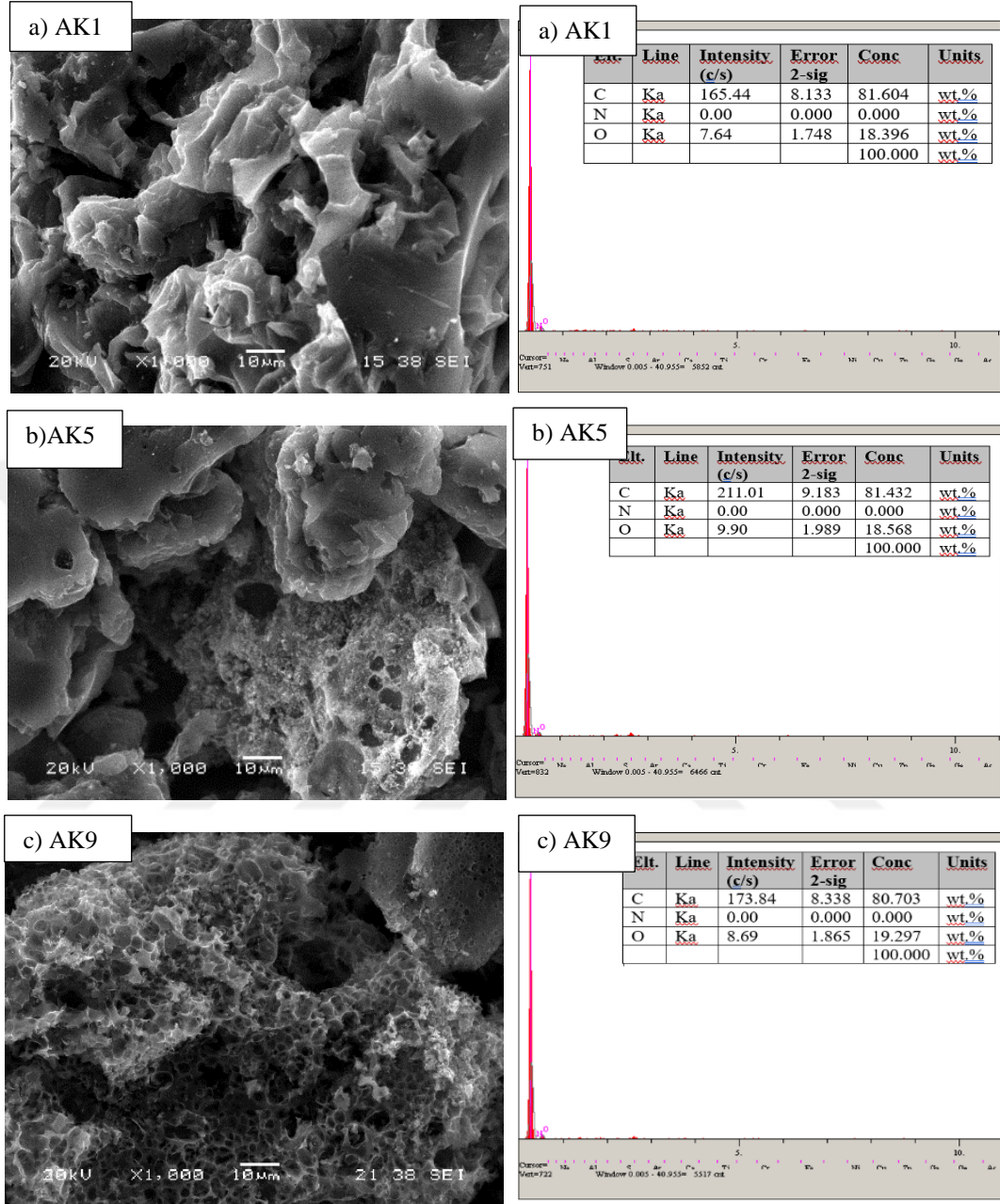
* Fındık kabukları 50 mesh FK1, 70 mesh FK2, 150 mesh FK3 olarak kodlandı.

Şekil 52 a) FK1 b) FK2 c) FK3 SEM ve d) EDS Görüntüleri

Ayrıca taramalı elektron mikroskobuna bir X-ışını spektrometresi eklenerek, karakteristik X-ışınlarıyla görüntü elde edilebilmesine ve istenildiği takdirde bir noktanın elementel analizinin yapılabilmesine imkan sağlayan Enerji Saçınım Spektrometresi (EDS) yardımıyla örneklerinin % elementel bileşimleri belirlendi. Bu teknikte numune üzerine hızlandırılarak gönderilen elektron demeti, numuneye tek bir noktadan çarpmış, elektron demetinin numune ile etkileşmesi sonucu birçok sinyal oluşmuş ve bu sinyallerin büyüklüğü ise uygun dedektör ile ölçülmüştür. Şekil 52,d)'de Fındık kabuklarına ait EDS analizi ile örneklerinin % elementel bileşimleri belirlenmiş ve lignoselülozik maddelerde olması beklenen değerlerde literatürle uyumlu miktarlarda sonuçlar bulunmuştur (Demirbaş et al., 2002; Zhao et al., 2018).

Şekil 52.d)'de verilen fındık kabuğuna ait EDS analizleri incelendiğinde fındık kabuğunun ağırlıklı olarak C (%48,864) ve O (%50,636) içerdiği görülmektedir. Eser miktarda görülen Na, K, ve Ca gibi maddeler fındık kabuğunun doğal yapısından

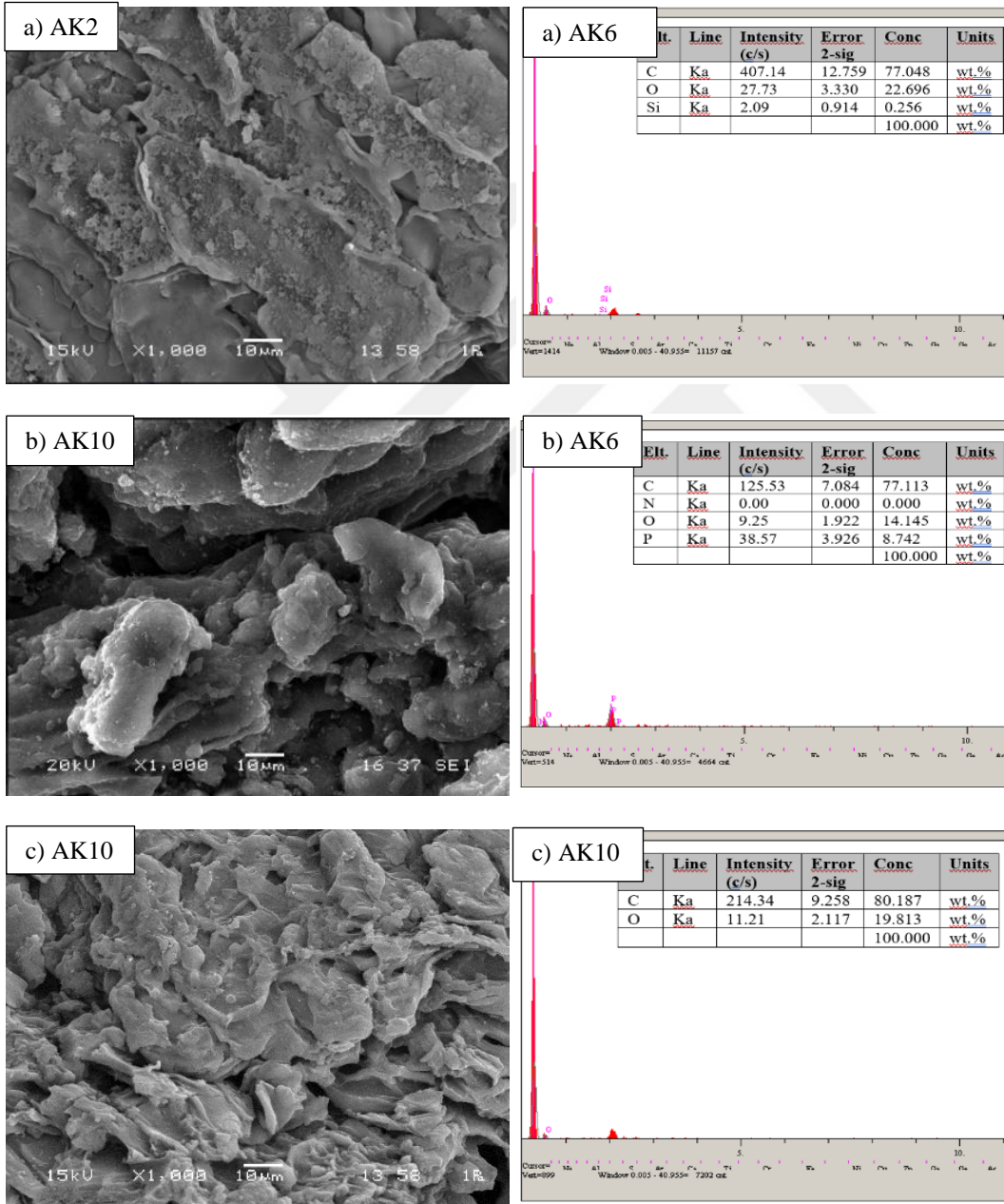
kaynaklanmaktadır. Elemental analiz sonuçları çıkan sonuçları desteklemiştir (Demirbaş, 2002).



Şekil 53 a) AK1, b) AK5, c) AK9 SEM ve EDS Görüntüleri

Şekil 53'te AK1, b) AK5, c) AK9'a ait 1000x kat büyütmede SEM görüntüleri incelendiğinde hammaddenin $ZnCl_2$ ile kimyasal aktivasyonu ve N_2 atmosferinde yüksek sıcaklıkta karbonizasyonu sonrasında yüzey yapısının oldukça değiştiği ve gözenekli yapının oluştuğu görülmektedir. EDS sonuçları incelendiğinde hammadde boyutu küçüldükçe yapıda bulunan karbon oranının arttığı görülmektedir. Hammadde ortalama %45 civarında görülen karbon miktarı kimyasal aktivasyon ve karbonizasyon sonrası yaklaşık iki katına (%81) çıkmakta ve buda bize yapıdaki

oksijen, hidrojen ve uçucu maddelerin büyük bölümün yapılan işlemlerle uzaklaştığını göstermektedir. Hammaddenin tanecik boyutu, üretilen aktif karbonun gözenek yapısını ve gözenek hacmini etkilemektedir. Küçük tanecik boyutu ile çalışıldığında, geniş yüzey alanı ve gözenek hacmi elde edildiği belirtilmektedir (Marsh, 1997). Özellikle hammaddenin parçacık boyutu küçüldükçe hem gözenekli görüntü artmış hemde karbon miktarında artış olmuştur. Buda hammaddeye kimyasal maddenin daha iyi emprenye olduğunun kanıtıdır.

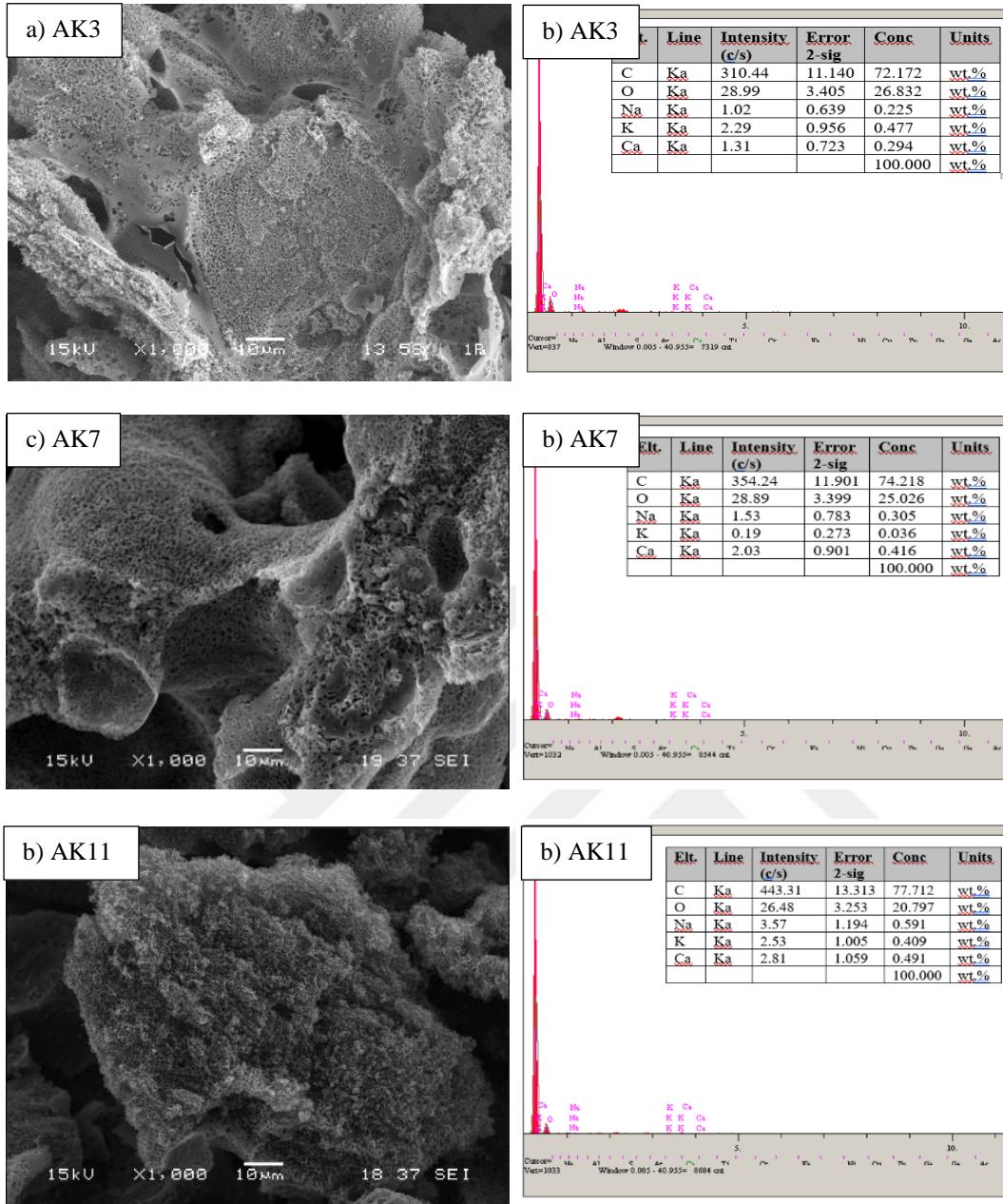


Şekil 54 a) AK2, b) AK6, c) AK10'nun SEM ve EDS Görüntüleri

Şekil 54'te verilen AK2, b) AK6, c) AK10'a ait görüntüler H_2PO_4 ile kimyasal aktivasyonu gerçekleştirilmiş olan üç farklı boyutta (50,70,150 mesh) aktif karbonun

SEM fotoğrafları ve EDS analiz sonuçlarıdır. 1000x büyütmede çekilen SEM fotoğrafları yapının tipik aktif karbon olduğunu gösterse de gözenekli yapı çok net görülmemektedir. H_2PO_4 ile yapılan kimyasal aktivasyon sonucu mikro gözenek sayısı artarken, mezo gözenek sayısı K_2CO_3 ile yapılan aktivasyona göre daha düşük çıkar (Yakout and El-Deen, 2016). Büyütme mikro gözeneklerin fotoğraflanması için yeterli değildir. Yapılan BET analizi bu üç numunede mikro gözenek sayısının daha fazla olduğunu desteklemiştir.

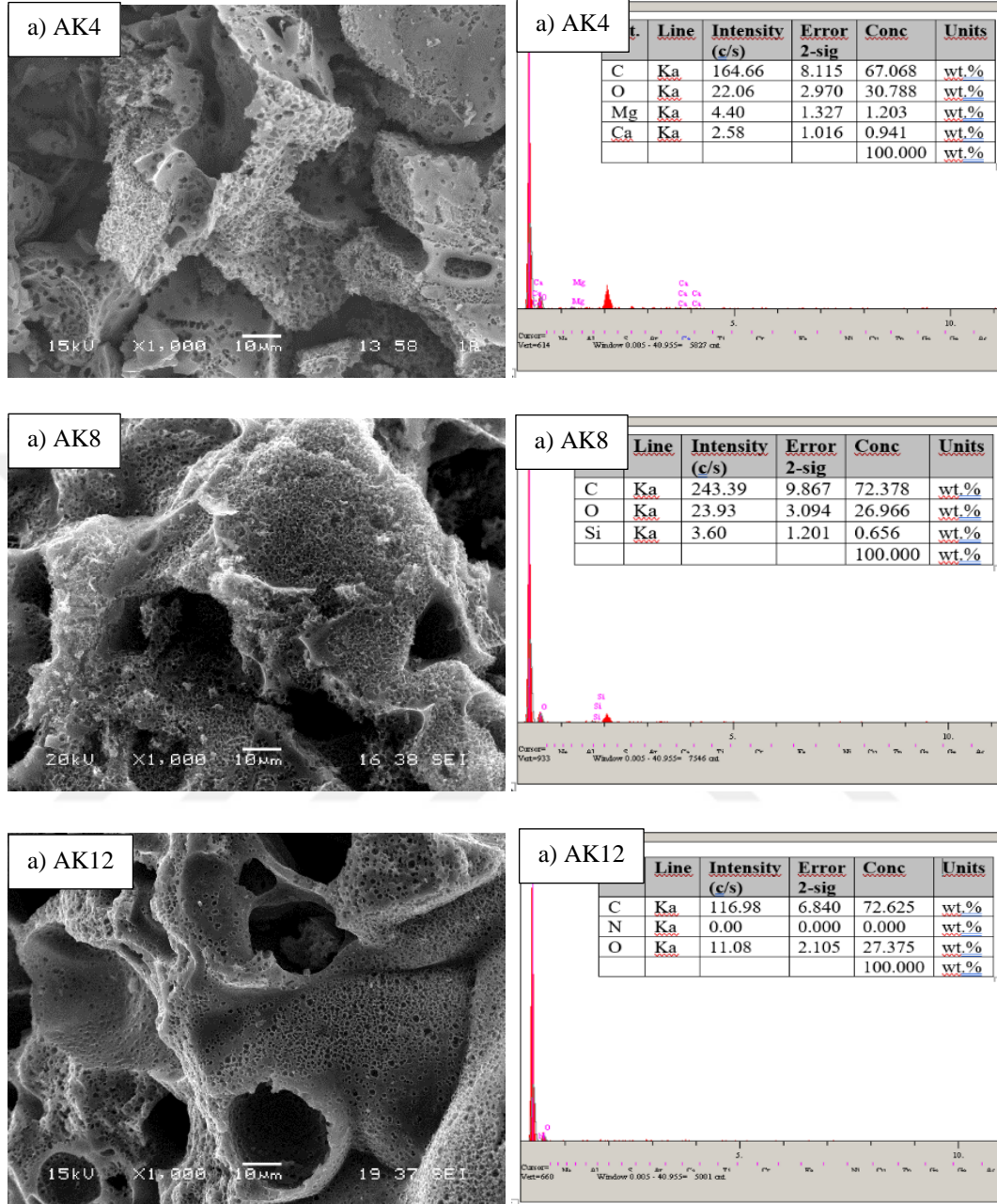
Şekil 52.d'de fındık kabuğuna ait EDS analizleri incelendiğinde fındık kabuğunun ağırlıklı olarak %C oranı 48,864 ve %O oranı 50,636 iken , yapıda bulunan bu oran aktivasyon ve karbonizasyon sonrası Şekil 54'te verilen aktif karbonlarda %C oranı 77,77 ve 80'e yükselirken, %O oranları ise 14,19 ve 22 düşmüştür. Aktif karbonda yükselen bu C oranı bize aktivasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermiştir.



Şekil 55 a) AK3, b) AK7, c) AK11'nin SEM ve EDS Görüntüleri

Şekil 55'te K_2CO_3 aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların a) AK3, b) AK7 ve c) AK11 SEM fotoğrafları incelendiğinde her üç mesh boyutunda da yapının yüzeyinde son derece kusursuz ve homojen gözenekler olduğunu görülmektedir. 1000x büyütmede çekilen SEM fotoğraflarında yapının kanalları ve gözenekli yapısı görülmekle birlikte aynı zamanda boşlukların düzgün dağıldığı göze çarpmaktadır. Bu şekilde görülen bal peteği görüntüsü tipik aktif karbon görüntüsü olup gözenekli yapı aktif karbona ait yüzey alanını da büyük ölçüde belirlemektedir (Deng et al., 2010) Hammaddenin tanecik boyutu gözenekliliğide etkilemekte ve kimyasal

maddenin hammaddeye nüfuzu arttıkça gözenekliliğinde daha çok arttığı görülmektedir (Dao and Le Luu, 2020).



Şekil 56 a) AK4, b) AK8, c) AK12 SEM ve EDS Görüntüleri

Şekil 56'da KOH aktivasyonu ile elde edilen a) AK4, b) AK8 ve c) AK12 aktif karbonların 1000x büyütmede SEM fotoğrafları incelendiğinde her üç mesh boyutunda da yüzeyinde mükemmel yakın balpeteği görüntüsünde homojen gözeneklerin olduğu görülmektedir. Yapının neredeyse tamamen gözenekli olması ve her bir boşluğun çok eşit dağılmış olması ve tüm yüzeyin delikler ve düzensiz

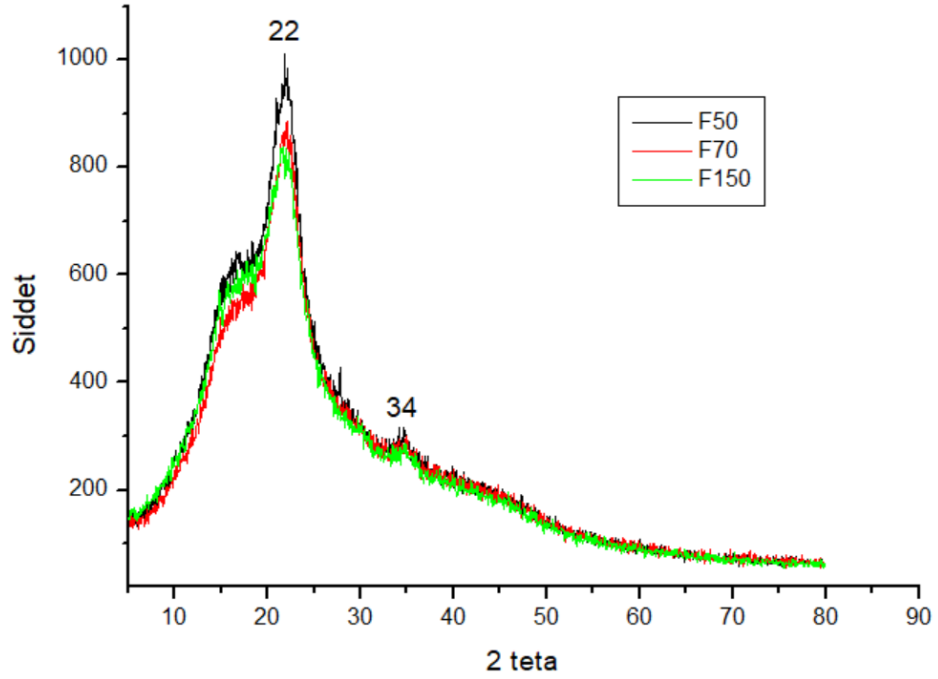
şekillerle dolu olması dikkat çekicidir. Aktif karbonların petek yapısı özelliği bize KOH ile aktivasyonun gözenek dağılımı açısından başarılı olabildiğini göstermiştir..

Resimler incelendiğinde özellikle c) AK12’de görülen pal peteği görüntüsü dikkat çekmekte ve bu yönüyle KOH ile kimyasal aktivasyonun gözenekli yapının oluşmasında işe yaradığı görülmektedir (Kwiatkowski and Broniek, 2017; Xie et al., 2021).

EDS sonuçları incelendiğinde eser miktarlarda da olsa yapıda Mg, Si ve Ca’nın bulunduğunu görülmektedir. Bu elementler fındık kabuğunun kendi yapısında mevcuttur. Ayrıca yine mesh boyutu büyüdükçe hammaddeye KOH daha iyi emprenye olduğu ve çarlaşmayı arttırdığı görülmektedir. Karbon yüzde oranları % 67, 72 ve 72, olarak, oksijen oranları ise %30, 26 ve 27 olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlar hammaddenin aktifleştğini ve aktif karbonun ana bileşen oranının yeterince arttığını gösterir. Burada çıkan EDS sonuçları elemental analiz sonuçlarıyla paralellik göstermiştir.

5. XRD (X-ray diffraction) Analiz Sonuçları

XRD analizi, yapıda var olan kristal özellikler hakkında bilgi veren bir analiz yöntemidir. Aktif karbon karakterizasyon yöntemi olarak kullanılan bu analiz, yapıda herhangi bir kristalin olup olmadığını görmemizi sağlamaktadır. Aktif karbonlar çoğunlukla amorf yapıda olmalarına karşın üretimdeki yöntem farkları yöntemlerine göre aktif karbon yapısında kristaller bulunabilmektedir. Şekil 57-61’de ham maddenin ve 12 aktif karbonun dört farklı kimyasal maddeyle kimyasal aktivasyonu ve ayrı ayrı mesh arlıkları için XRD sonuçları verilmiştir.

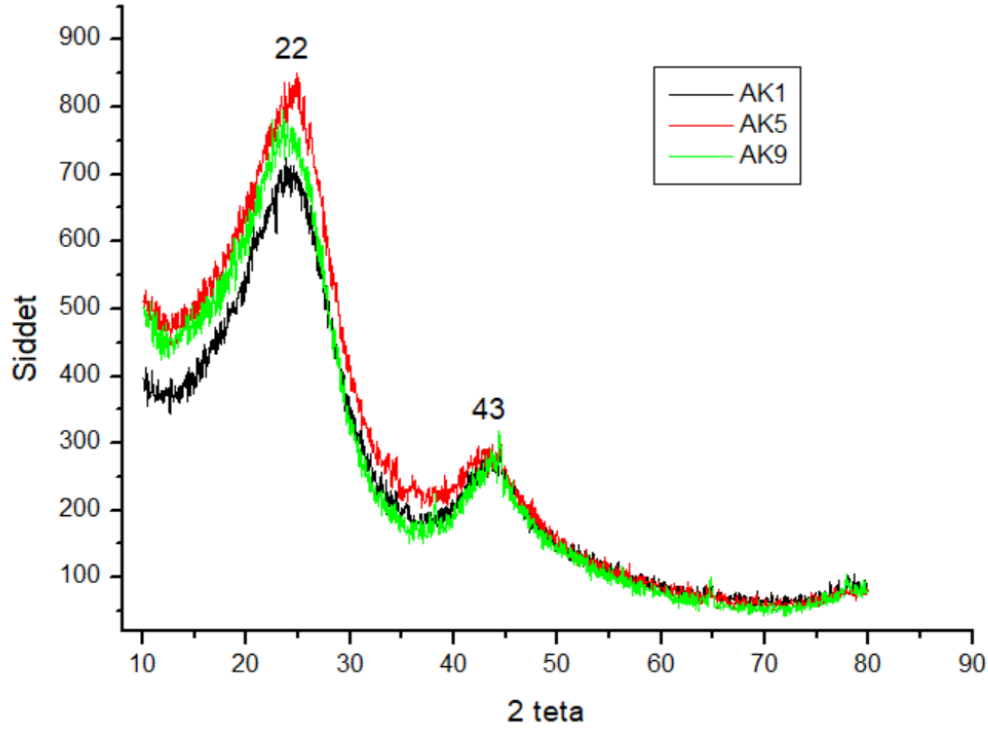


* Siyah renk 50 mesh, kırmızı renk 70 mesh ve yeşil renk 150 mesh'i temsil etmektedir.

Şekil 57 FK1, FK2 ve FK3 XRD Analiz Sonuçları

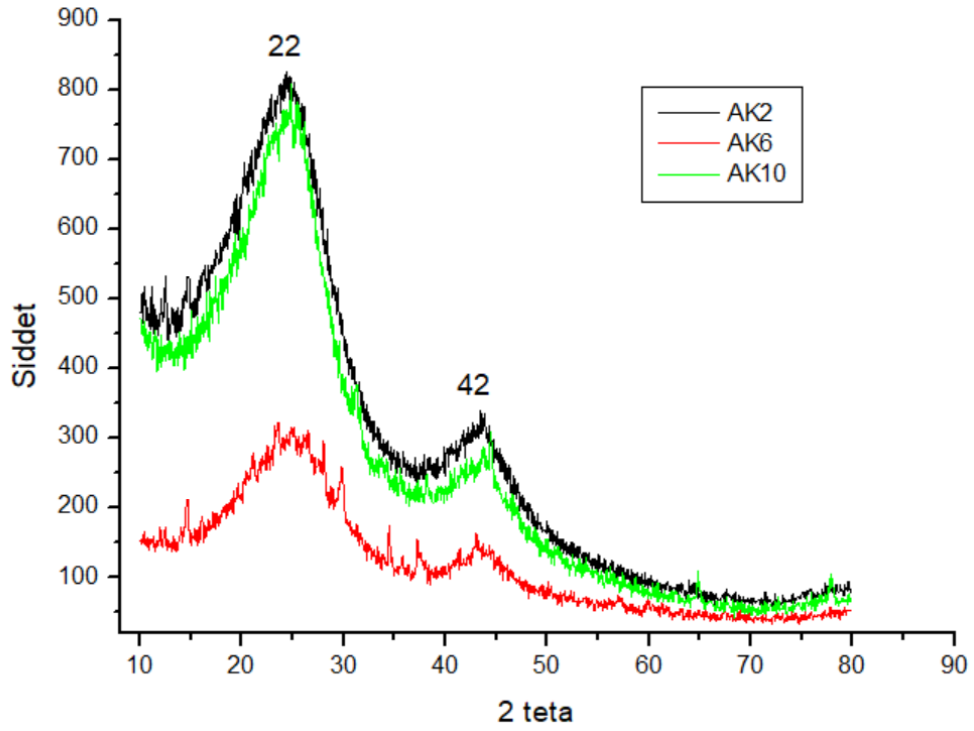
Fındık kabuğunun farklı mesh aralıkları için FK1, FK2, FK3'e ait spektrumlar görülmektedir. Bu spektrumlarda 22° ve 34° pikler zayıf tepe noktaları gözlenmiştir. Bu zayıf pikler bize fındık kabuğunun amorf bir yapıya sahip olduğunu kanıtlamaktadır. Çalışmada görülen sonuçlar literatürle uyumludur (Lopes et al., 2012; Altintig end Soydan, 2018; Saka and Balbay 2021).

Yapılan çalışmada üç farklı hammadde boyutu ve dört farklı kimyasal madde ile kimyasal aktivasyonu gerçekleştirilmiş olan 12 numunenin XRD analizleri incelenmiş, aktivasyon ajanı ve mesh boyutunun amorf yapıyı etkilemediği sonuçların aynı derecelerde pik verdiği gözlenmiştir.



Şekil 58 AK1, AK5 ve AK9'un XRD Analiz Sonuçları

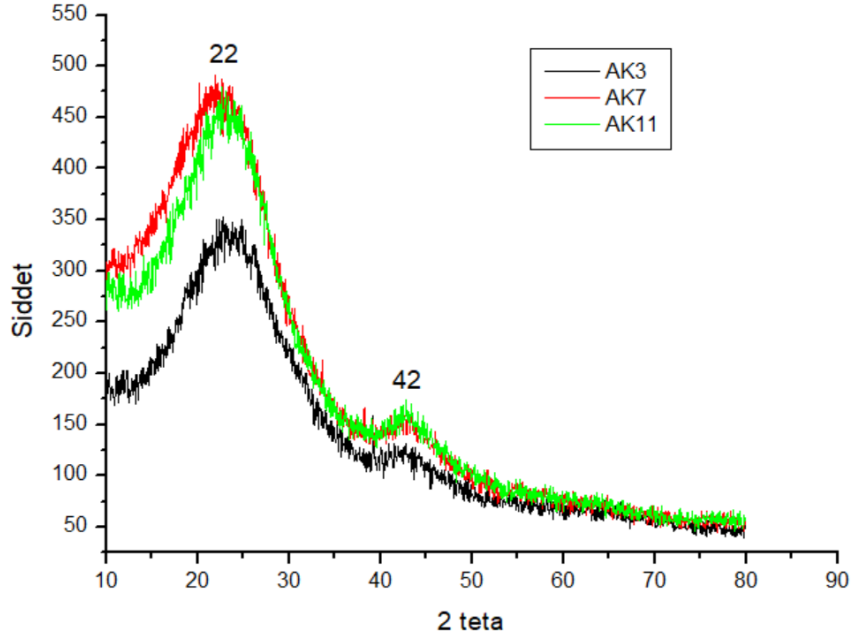
Şekil 58'de verilen AK1, AK5 AK9'a ait XRD sonuçları incelendiğinde sentezlenen aktif karbonların üç farklı mesh aralığında'da aynı derecede spektruma sahip olması çalışmanın hassasiyetle yapıldığı ve sonuçların doğruluğunu ıspatlamıştır. Sonuçlar 2 Θ derecesinde 22° ve 43° tipik pikler aktif karbona ait amorf yapıyı işaret etmektedir. Ayrıca aktif karbon üretiminde mesh boyut farkının amorf yapıyı etkilemediği gözlenmiştir (Baker et al., 2000).



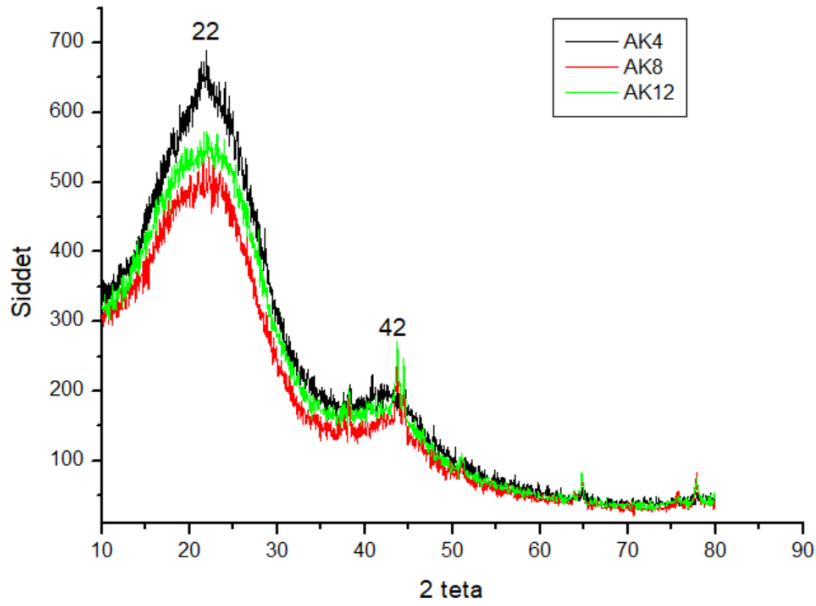
Şekil 59 AK2, AK6 ve AK10'un XRD Analiz Sonuçları

XRD sonuçları göz önüne alındığında yapıda bir kristal faza rastlanmadığı ve yapının tamamen amorf olduğu görülmektedir. Ayrıca yapının amorf çıkmasının gayet doğal olduğu, sentezleme koşulları göz önüne alındığında farklı hiçbir pikin görülmemesi anlaşılır olmuştur.

Şekil 59'da verilen spektrumlarda 22° ve 42°'de zayıf tepe noktaları gözlenmiştir. Şekilde görülen zayıf pikler bize aktif karbonun amorf bir yapıya sahip olduğunu kanıtlamaktadır. Çalışmada görülen sonuçlar literatürle uyumludur (Bouhamed et al., 2012; Le et al., 2021).



Şekil 60 AK3, AK7 ve AK11'in XRD Analiz Sonuçları



Şekil 61 AK4, AK8 ve AK12'nin XRD Analiz Sonuçları

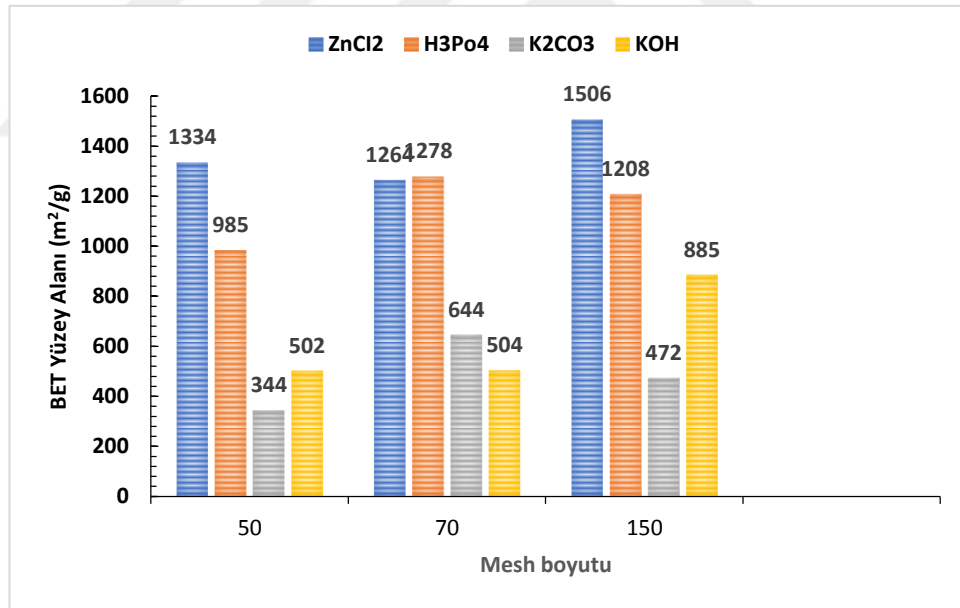
Üretilen aktif karbonlar kristal yapıya sahip olmadıklarından tüm sonuçlarda 22° ve 42°'de tipik amorf yapıya ait pikler olmakla birlikte, XRD spektrumunda kristalize pikler görülmektedir. Yapılan aktivasyon işlemleri ve sıcaklık, hammaddenin kristal yapısını değiştirmemiştir. Şekiller incelendiğinde geniş yayımlı piklerin olduğu ancak nitel analiz için gerekli olan keskin piklerin olmadığı

görülmektedir. Bu durum amorf yapıdan kaynaklanmaktadır (Lima et al., 2012; Bouhamed et al., 2012)

6. BET Yüzey ve Gözenek Boyutu Belirleme Sonuçları

Adsorpsiyon özelliğinin belirlenmesi açısından aktif karbonların yüzey alanları son derece önemli parametrelerdir. Aktif karbonun yüzey alanı ve gözeneklerinin özellikleri üretimde kullanılan yöntemden tercih edilen hammaddeye kadar birçok etkene bağlıdır. Bu etkenler başlangıç maddesinin yapısı, tercih edilen aktivasyon yöntemi ve tercih edilen kimyasal ajanlar, karbonizasyon ve aktivasyon sıcaklıkları ve uygulamalarda belirlenen süredir. Hammadde aynı olsa bile diğer parametrelerin farklı olmasıyla bile çok farklı özelliklerde aktif karbonlar üretilebilmektedir (Önal et al., 2007; Duman vd., 2009).

Bu çalışmada hammaddeye dört farklı aktivasyon ajanının farklı oranlarda emdirilmesiyle üretilen 12 farklı adsorban için BET yüzey alanları Çizelge 12'de verilmiştir.



Şekil 62 BET Yüzey Alanı Sonuçları

Şekil 62'de verilen 12 aktif karbonun BET yüzey alanı 344-1506 m²/g aralığında hesaplanmıştır. Üretilen aktif karbonlardan en yüksek yüzey alanının (1506 m²/g) ZnCl₂ ile 1:3 oranında kimyasal aktivasyonu sağlanmış olan 70 mesh boyutunda AK9'a ait olduğu görülmektedir. ZnCl₂ literatürde yüzey alanı büyük aktif karbon üretiminde en çok tercih edilen kimyasaldır (Önal et al., 2007). Bu çalışmada ZnCl₂ ile üç farklı oranda aktive edilmiş, üç farklı boyutta üretilen AK1,

AK5 ve AK9 yüzey alanı çalışmadaki en büyük BET yüzey alanı olarak öne çıkmıştır.

Hammaddeye uygulanan kimyasal aktivasyon maddesi ve aktivasyon ajanının emdirme oranının (hammadde miktarı/kimyasal madde miktarı) farklı oluşu yüzey alanında farklılıklara sebep olmaktadır. Ayrıca hammaddenin mesh boyutu da uygulanan aktivasyon işlemini etkilediğinden, yüzey alanında farklılıkların oluşmasına sebep olmuştur (Stoeckli and Centeno, 2005).

Çizelge 12 Üretilen Aktif Karbonların Spesifik Yüzey Alanı ve Gözenek Parametreleri

Mesh büyüklüğü	Kimyasal madde	Oran	Karboni-zasyon Sıcaklığı °C	Sembol	S _{BET} (m ² /g)	t-Plot Micropore (m ² /g)	t-Plot (m ² /g)	V _{total} (cm ³ /g)	V _{mikro} (cm ³ /g)	Average pore size (Å)
50	ZnCl ₂	1:4	700	AK1	1334	399,441	933,573	0,846	0,186	25,392
70	ZnCl ₂	1:2	700	AK5	1264	488,960	775,351	0,688	0,231	21,773
150	ZnCl ₂	1:3	700	AK9	1506	558,925	947,504	0,822	0,260	21,834
50	H ₂ PO ₄	1:2	800	AK2	985	421,602	564,261	0,505	0,200	20,491
70	H ₂ PO ₄	1:2	800	AK6	1278	481,541	796,724	0,824	0,227	25,798
150	H ₂ PO ₄	1:1	800	AK10	1208	534,006	674,004	0,610	0,254	20,211
50	K ₂ CO ₃	1:3	700	AK3	334	565,490	221,131	0,052	0,283	6,050
70	K ₂ CO ₃	1:2	700	AK7	644	606,844	37,639	0,232	0,292	14,431
150	K ₂ CO ₃	1:1	700	AK11	472	695,826	223,451	0,120	0,349	10,177
50	KOH	1:3	700	AK4	502	737,001	234,153	0,130	0,370	10,387
70	KOH	1:3	700	AK8	504	599,517	94,921	0,183	0,299	14,517
150	KOH	1:2	700	AK12	885	270,271	615,234	0,539	0,126	24,383

*S_{BET}: BET yüzey alanı

*t-Plot Micropore: mikro gözenek hacmini ve mikro gözenek alanı

*t-Plot: Mikro gözenek alanı

*V_{total}: Toplam gözenek hacmi

*V_{mikro}: Mikrogözenek hacmi

*Average pore size: Ortalama gözenek boyutu

IUPAC tarafından yapılan sınıflandırmaya göre 500Å'den büyük olan gözenek boyutu makro gözenek, 500 ile 20Å arasında gözenek boyutu mezo gözenek ve 20Å'den küçük olan ise mikro gözenek olarak adlandırılmıştır. Bu çalışmada 12 aktif karbonun gözenek boyutu en düşük 6 Å, en yüksek 25Å olarak bulunmuştur. Bu çalışmada gözenek boyutu 6-25 Å aralığında bulunmuş ve buda bize ürettiğimiz aktif karbonların büyük çoğunluğunun mikro olmakla birlikte mikro ve mezo gözenek karşımında olduğunu göstermiştir. Özellikle üretilen aktif karbonların mikrogözenek boyutlu olmasına bağlı olarak Çizelge 12 incelendiğinde mikro gözenek alanında (t-Plot) büyük olduğu görülmektedir. Aktivasyon ajanı olarak KOH ve K₂CO₃'ın

kullanıldığı numunelerde özellikle mikro gözenek oluştuğu ve BET yüzey alanlarının daha düşük olmasına rağmen çok büyük oranlarda homojen yapıda mikrogözeneklere sahip aktif karbonların üretildiği literatürle de desteklenmektedir (Chandra et al., 2007).

Çizelge 13’de verilen sonuçlar incelendiğinde Çuhadar (2005)’te fındık kabuğundan aktif karbon üretimi yaptığı çalışmada BET yüzey alanını en düşük $242\text{m}^2/\text{g}$, en yüksek $595\text{m}^2/\text{g}$ olarak kaydetmiştir. Hammaddenin aynı olduğu düşünülürse bizim çalışmamızda çıkan en yüksek BET yüzey alanının $1506\text{m}^2/\text{g}$ oluşu, çalışmanın sonuçları bakımından sevindirici olmuştur. Çizelge 13’te en yüksek yüzey alanı ise Sharifan’ın (2014)’te fındık kabuğundan ürettiği aktif karbonda görülmüş ve literatürdeki diğer hammaddeler incelendiğinde fındık kabuğunun yüksek yüzeye sahip aktif karbon üretmede iyi bir başlangıç maddesi olduğu düşünülmüştür.

Ticari aktif karbona ait yüzey alanları $400-1200\text{ m}^2/\text{g}$ olarak verilmekte ve sonuçlarımızı desteklemektedir. Çizelge 12’de verilen sonuçlar Çizelge 13’te verilen literatür ile karşılaştırıldığında üretilen aktif karbonların yüzey alanlarının literatürle uyumlu olduğu ve en düşük BET yüzey alanına sahip olan AK3 ($334\text{m}^2/\text{g}$) dahi yüzey alanının ticari aktif karbon üretimi için yeterli olduğu görülmüştür.

Çizelge 13 Çeşitli Tarım Atıklarından Üretilen Aktif Karbonların BET Yüzey Alanları

Kullanılan tarım atığı	SBET (m^2/g)	Referans
Fındık Kabuğu	715-1777	Sharifan, 2014
Fındık kabuğu	793	Aygün et al., 2003
Fındık kabuğu	242-596	Çuhadar, 2005
Mango çekirdeği	490	Rai vd., 2016
Kiraz çekirdeği	710	Wisniewska vd. 2017
Kabani kestane kabuğu	926	Altıntaş ve Kirkil, 2016
Portakal kabuğu	248	Hashemian vd. 2014
Orange peels	1090	Fernandez et al. (2014)
Olive stones	1031	Román et al. (2008)
Potato peels	904-1041	Kyzas et al. (2016)
Çay fabrikası atıkları	1141	Gündoğdu, 2010
Pamuk sap	794	Deng et al. 2009
Zeytin atık keki	1020	Baccar vd., 2009
Üzüm sapı	1411	Ozdemir vd., 2014
Hurma salkımları	1372	Foo ve Hameed., 2012
Kaju fıstığı kabuğu	1478	Spagnoli vd., 2017
Fındık abuğu	334-1506	Bizim Çalışmamız

Elde edilen BET yüzey alanı sonuçları incelendiğinde fındık kabuğunun aktif karbon üretiminde iyi bir başlangıç maddesi olduğunu görülmektedir.

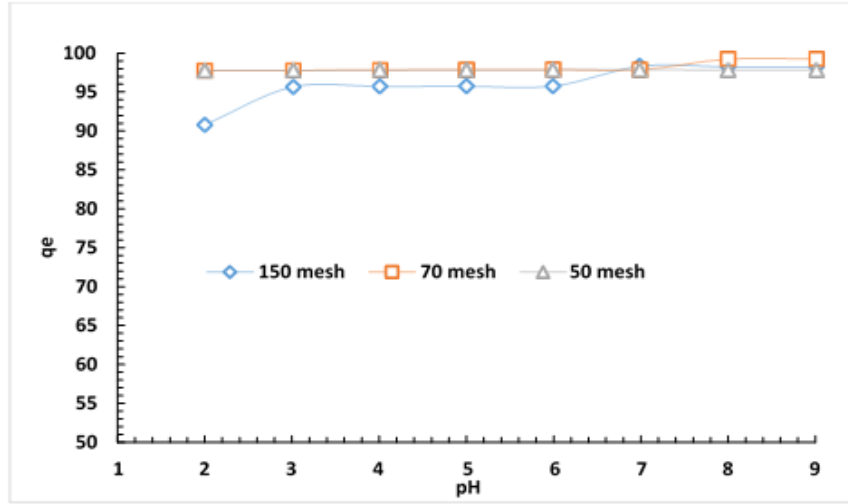
7. Adsorbsiyon Çalışmaları

Karakterizasyon çalışmaları yapılan 12 farklı aktif karbon numunesi içerisinde adsorbsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere AK3, AK7 ve AK11 seçilmiştir. Kimyasal ajan olarak K_2CO_3 'ün kullanıldığı ve üç farklı mesh aralığında üretilen AK3, AK7 ve AK11 için adsorpsiyon çalışmaları yapıldı. Adsorpsiyon çalışmalarında boyar madde olarak metilen mavisi (MM) kullanıldı.

Stok (1.000 mg/L) MM solüsyonu seyreltilerek farklı konsantrasyonlarda MM çözeltileri hazırlandı. Adsorpsiyon işlemler kesikli sistemde, 100 mL çalışma hacminde, 250 mL Erlenmeyer'de ve 100 rpm karıştırma hızında sallamalı su banyosunda gerçekleştirildi. İlk olarak pH'nın etkisi (2-9), adsorban dozu (0,1-1 g/L), başlangıç konsantrasyonu (50-250 mg/ L), temas süresi (5-180 dakika) ve sıcaklık (293, 303 ve 313 K) gibi faktörlerin fındık kabuğundan elde edilen aktif karbonun MM adsorpsiyonuna etkisi analiz edildi.

a. pH'nın MM adsorpsiyon verimi üzerindeki etkisi

pH değeri, adsorbanın yük yoğunluğunu ve çözeltideki seyreltilmiş iyon konsantrasyonunu etkileyebilecek en önemli faktörlerden biridir. Bu nedenle adsorpsiyon kapasitesi üzerinde dolaylı bir etkiye sahiptir (Heibati et al., 2015). pH'nın, üç farklı mesh aralığından üretilen aktif karbon için MM adsorpsiyonu üzerindeki etkisi, 298 K'de 0,1 g 100 mL doz olarak 100 mg/L renklendirici konsantrasyonunda analiz edildi. Aktif karbonlar için çözeltinin pH'ına bağımlılık MM kaldırma verimi Şekil 63'de gösterilmiştir.

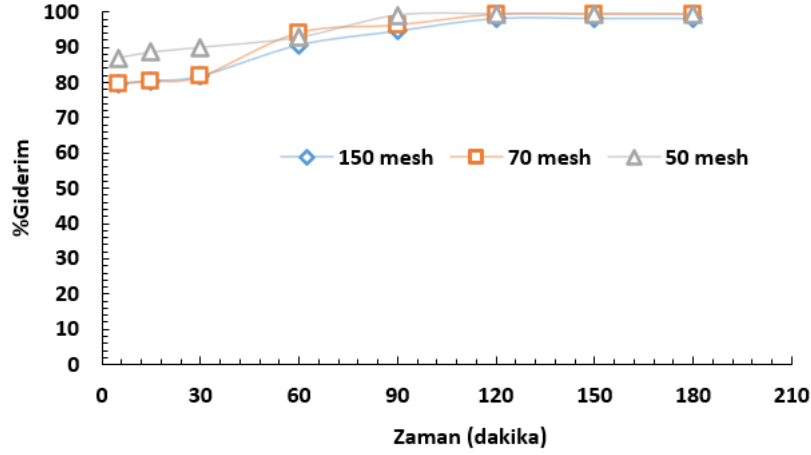


Şekil 63 Çözelti pH'nın MM Uzaklaştırma Veriminin Üzerindeki Etkisi
(konsantrasyon: 100 mg/L, sıcaklık: 298 K, adsorbent miktarı: 0,1g/100mL)

pH'nın adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi, üç farklı AK için Şekil 64'te ayrıca gösterilmiştir. pH arttıkça katyonik bir renklendirici olan MM'nin adsorpsiyonu da önemli ölçüde artış göstermiştir. pH 6'ya ulaşıldıktan sonra adsorpsiyon alımındaki artış aktif bölgeler ve adsorpsiyon ile sınırlandırılmış ve üç farklı aktif karbon için maksimum pH 8 değerine ulaşılmıştır. AK3, AK7, AK11 için adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 99,17, 99,23 ve 97,86 mg/g olarak bulundu. En yüksek kapasite 70 mesh fındık kabuğundan üretilen AK7 için hesaplanmıştır.

b. Karıştırma süresinin MM adsorpsiyon verimine etkisi

Adsorpsiyon, çözünme ile adsorbant devam edecek dinamik denge oluşana kadar eder. Seyreltilmiş katı ve sıvı fazlar arasında bir dispersiyon vardır. Dispersiyon hızı, adsorpsiyon sürecindeki sağlığı normaldir (Ge et al., 2019). Adsorpsiyon denge süresine karar vermek için, 100 mg/L, pH 8, 298 K ve 0.1 g/100 mL adsorbantdaki renklendiriciler, farklı mesh aralığındaki üç farklı aktif karbon için farklı sürelerde işlendi ve sonuçlar Şekil 64'te verildi.

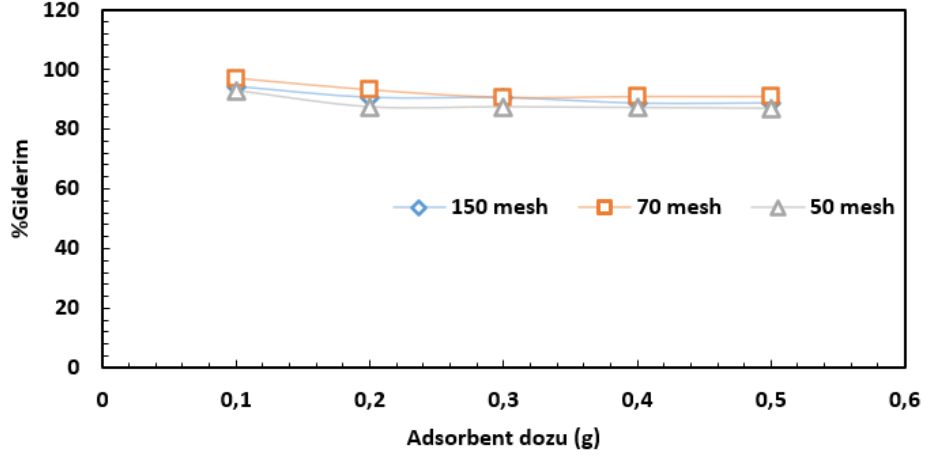


Şekil 64 Karıştırma Süresinin MM Gidermede Etkisi (konsantrasyon: 100 mg/mL, sıcaklık: 298 K, pH:8 adsorban miktarı: 0,1 g/100 mL)

AK3, AK7, AK11 için adsorpsiyon denge süresinin, 60 dakikaya kadar hafif artışa rağmen 60 dakika sonra çok arttığı, 90 dakikada sabitlendiği ve her üç numunede de optimal dengeye 120 dakikada ulaştığı gözlemlendi. Bunun nedeni, adsorbanın en yüksek adsorbe etme kapasitesine ulaşmasıdır. Ayrıca, analiz edilen tüm başlangıç MM konsantrasyonları için optimal karıştırma süresinin 120 dakika olmasına karar verildi. Literatürde, Xue et al., (2022) tütün sapının çıkarılması için yaptıkları çalışmada, denge temas süresi için 180 dakika gerektiğini bildirmişlerdir (Xue et al., 2022).

c. Adsorban dozunun MM adsorpsiyon verimi üzerindeki etkisi

Adsorban dozu, uzaklaştırma verimini etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Adsorban dozunun yetersiz olması durumunda MM uzaklaştırma verimi düşebilir; bununla beraber adsorban dozu fazla olduğunda ise topaklanma meydana gelebilir. Her ikisi de adsorpsiyonu olumsuz etkiler (Liu, 2009; Afroze et al., 2016; Medhat et al., 2020). AK3, AK7, AK11 için pH 8 ve 298K başlangıç MM konsantrasyonlarında, adsorban dozu 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 ve 0,5 g/100 mL olmak üzere beş farklı değerde alınarak adsorpsiyon çalışması yapılmıştır. Adsorban dozunun adsorpsiyon üzerindeki etkisi, Şekil 65'te sunulmuştur.

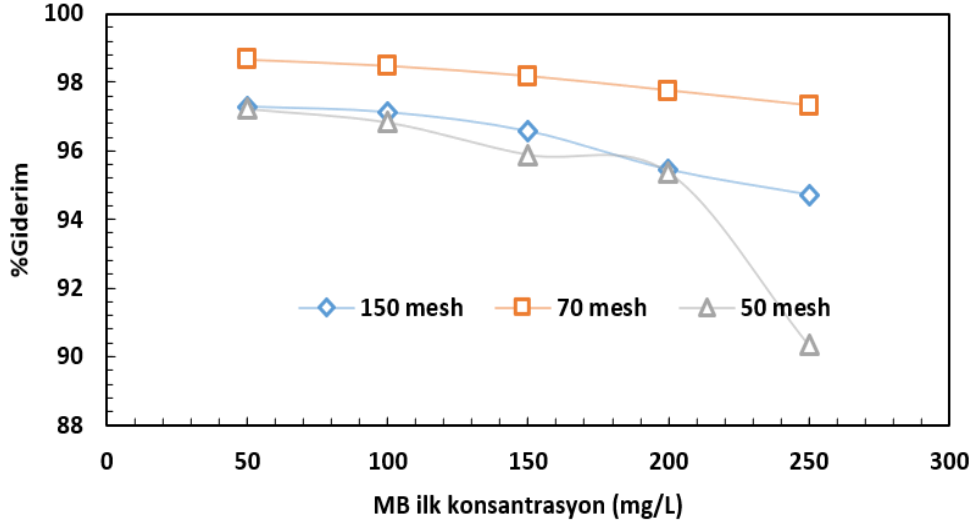


Şekil 65 Adsorbant Miktarının MM'nin Uzaklaştırma Verimine Etkisi
(konsantrasyon: 100 mg/L, sıcaklık: 298 K, pH:8)

MM uzaklaştırmak için AK3,AK7, AK11'e ait sonuçlar incelendiğinde en yüksek verimi 0,1 g 100 mL doz aralığında verdiği gözlenmiştir. Şekil 65'te görülebileceği gibi, miktar arttıkça giderim verimi o kadar azalmıştır. Üç farklı mesh aralığında en yüksek verim 70 mesh aralığında AK7 numunesi için %97,02 olarak tespit edilmiştir. En düşük verim ise AK11 numunesi için 0,5 g/100 mL'de %86,02 olarak kaydedilmiştir. Bu sonuçlara bağlı olarak daha sonra yapılan toplu deneylerde optimum adsorbant dozu 0,1 g/100 mL olarak alınmıştır.

d. MM Konsantrasyonunun MM Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkisi

Başlangıç konsantrasyonunun MM uzaklaştırma verimi üzerindeki etkisi, aktif karbonlar ile 293 K, pH 8 ve 0,1 g/L adsorbant dozunda üç farklı mesh aralığında incelenmiştir. Beş farklı başlangıç MM konsantrasyonu (50, 100, 150, 200 ve 250 mg/L) için sonuçlar Şekil 66'da sunulmuştur.

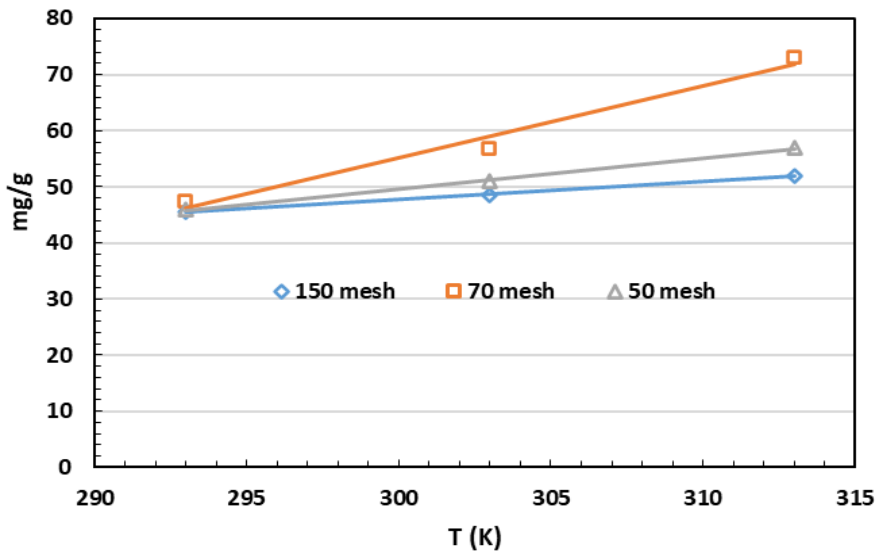


Şekil 66 MM Konsantrasyonunun MM Çıkarma Verimi Üzerindeki Etkisi (sıcaklık: 298 K, pH: 8, adsorban miktarı: 0.1 g/100mL)

Şekil 66'da, analiz edilen farklı amesh aralıklarındaki üç aktif karbon (AK3, AK7, AK11) için adsorpsiyon veriminin, başlangıç MM konsantrasyonunun artmasıyla azaldığı açıkça görülmektedir.

e. Sıcaklığın MM adsorpsiyon verimi üzerindeki etkisi

Sıcaklığın MM giderim verimine etkisi pH 8 için 293, 303 ve 313 K olmak üzere üç farklı sıcaklıkta 0.1g/100mL doz ve 100mg/L başlangıç konsantrasyonunda incelenmiştir. MM adsorpsiyonunun sıcaklığa göre değişimi Şekil 67'de aşağıdaki gibi sunulmuştur.



Şekil 67 Sıcaklığın MM Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkisi

Şekil 67’de görüldüğü gibi, AK3, AK7, AK11’de adsorplanan MM miktarı artan sıcaklıkla doğrusal olarak artmıştır. Bu sonucun, MM moleküllerinin artan sıcaklıkla çözeltiden yüzeye artan hareketliliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Saikia and Das, 2014).

f. Adsorpsiyon termodinamiği

Sıcaklık, adsorpsiyon maddesi ile renklendirici arasındaki etkileşimi ve kinetiği etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Adsorpsiyon termodinamik olarak entalpi değişimi, entropi değişimi, serbest entalpi değişimi ve denge sabiti belirlenerek analiz edilir (Altıntığ, et al., 2021). Sıcaklığın Aktif karbonlar ile MM arasındaki adsorpsiyon üzerindeki etkisini değerlendirmek için, termodinamik parametre formülleri (17-20) ile adsorpsiyon entalpisi (ΔH°), entropi (ΔS°) ve Gibbs serbest enerjisi (ΔG°) hesaplanmıştır (Kavci, 2021). ΔG° parametresi anlık dağılım sabiti (KD) dikkate alınarak hesaplanmıştır.

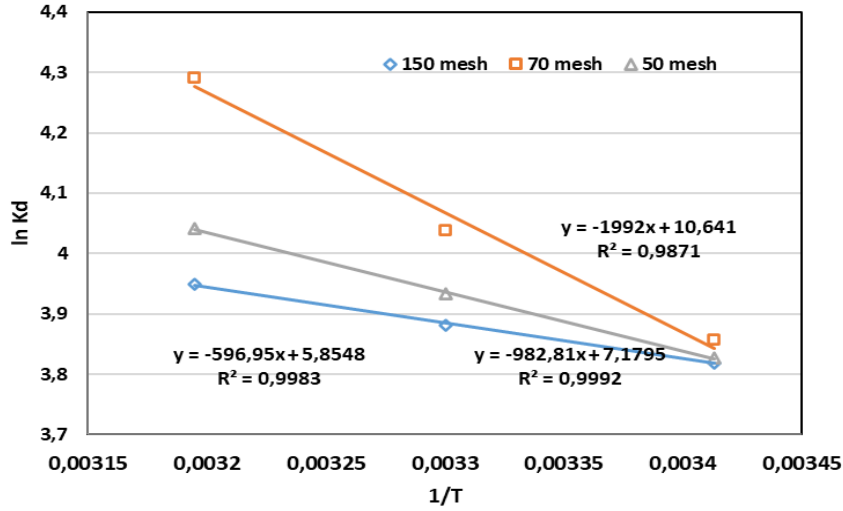
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_D \quad (17)$$

$$\ln K_D = \frac{b_2}{b_1} \quad (18)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = -RT \ln K_D \quad (19)$$

$$\ln K_D = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (20)$$

Entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°), $1/T$ grafiğine karşı eğim-kesişim formülü $\ln KD$ ile belirlendi. b_2 değeri denge süresindeki (mg/g) adsorpsiyon kapasitesini, b_1 ise denge süresinde (mg/L) sıvı fazda kalan renklendirici konsantrasyonunu belirtir. T ve R sırasıyla sıcaklık ve (K) gaz ünsüzüdür (8,314 J/mol.K) (Naushad et al., 2019).



Şekil 68 $1/T$ ile $\ln K_D$ 'in Varyasyonu

Aktif karbonlar (AK3, AK7, AK11) üzerine MM adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri aşağıdaki gibi Çizelge 14'te sunulmuştur.

Çizelge 14 AK3, AK7 ve AK11 Üzerine MM Adsorpsiyonu İçin Hesaplanan Termodinamik Parametreler

Sample	T (K)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)
AK3	293	-9,62	59,00	7,56
	303	-10,51		
	313	-10,81		
AK7	293	-9,39	88,40	16,87
	303	-10,17		
	313	--11,166		
AK11	293	-9,30	49,5	5,07
	303	-9,78		
	313	--10,28		

Çizelge 14'te görüldüğü gibi üç örnekte (AK3, AK7, AK11) ΔG° değeri sırasıyla -9,62, -9,39 ve -9,30 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. ΔG° değerinin negatif olarak elde edilmesi, aktif karbonlar üzerine MM adsorpsiyonunun kendiliğinden meydana geldiğini gösterir. Artan sıcaklıkla birlikte ΔG° değerindeki azalma, daha yüksek sıcaklığın adsorpsiyonu kolaylaştıracağını ifade etmektedir (Sharma et al., 2020). Bu nedenle 313 K'de MM adsorpsiyonunun ΔG° değeri 293 ve 303 K'den daha anlamlı olduğu ortaya konmuştur. Üç örnekte ΔH° değeri sırasıyla 7,56-16,87 ve 5,07 kJ/mol olarak bulunmuştur. ΔH° değerinin pozitif hesaplanması, artan sıcaklık nedeniyle işlemin endotermik olduğunu gösterir. Artan sıcaklık, adsorban moleküllerin difüzyon hızına yol açar. Sonuç olarak, adsorbanın dış sınır

tabakasındaki ve iç gözeneklerindeki parçacıklar, sulu çözeltinin viskozitesini azaltır. ΔS° değerinin pozitif olarak elde edilmesi ise katı-çözültideki düzensizliğin artması ve adsorpsiyon sırasında katı-sıvı ara yüzeyinde rastgeleliğin artması anlamına gelir (Naushad et al., 2019).

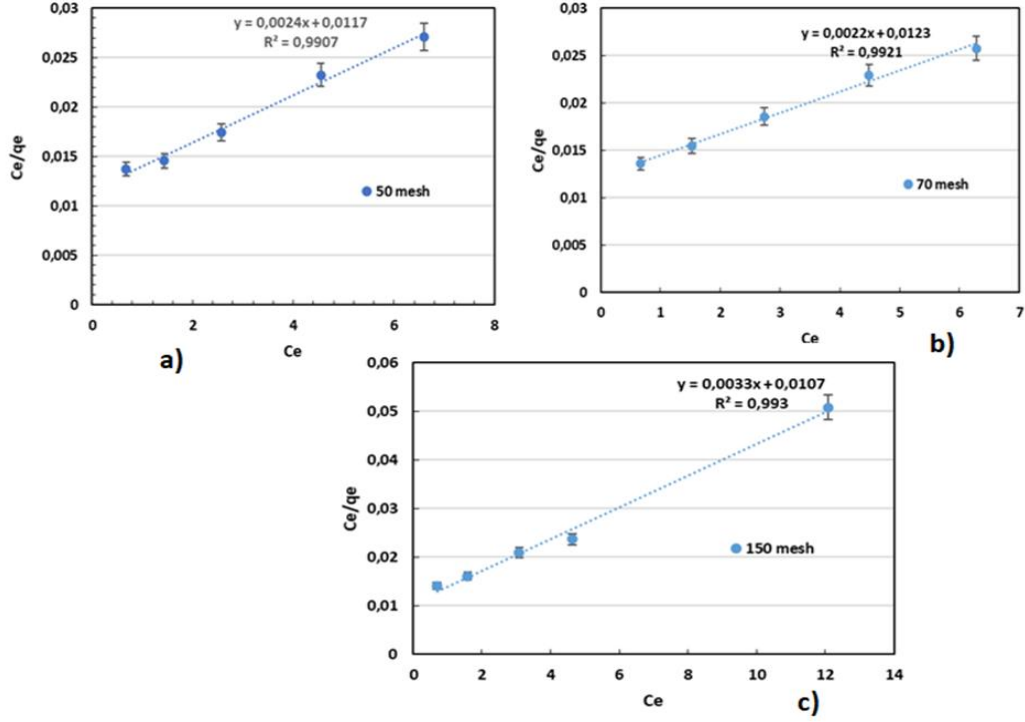
g. Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon, bir denge reaksiyonuna benzer. Çözelti bir adsorpsiyon ajanı ile belirli bir miktarda temas ettirildiğinde, adsorpsiyon ajanı yüzeydekilerle dengelenene kadar çözeltide adsorbe edilen maddenin seyreltisi azalır. Adsorpsiyon dengesi sağlandıktan sonra çözelti fazında adsorbe edilen maddenin seyreltisi sabit kalır (Agarwal et al., 2014). Bir adsorban ajan tarafından adsorbe edilen miktar, adsorbe edilen maddenin seyreltme ve sıcaklığının fonksiyonudur. Genel olarak, adsorbe edilen maddenin miktarı, sabit sıcaklıkta seyreltmenin bir fonksiyonu olarak doğrulanır. Adsorpsiyon izotermi adı verilen sonuç fonksiyonu, sabit sıcaklıkta dengeli bir şekilde çözeltide kalan çözünmüş konsantrasyona karşı birim adsorpsiyon ajanı yerçekiminde adsorbe edilen çözünmüş miktarın tabloya kaydedilmesiyle elde edilir. K_2CO_3 ile kimyasal aktivasyonu gerçekleştirilen ve üç farklı mesh boyutunda hazırlanmış olan adsorpsiyon ajanları (AK3, AK7, AK11) ile izoterm modellerini ve MM adsorpsiyonunun maksimum adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi kullanıldı (Agarwal et al., 2014; Pezoti et al., 2016).

Langmuir izoterm modeli, adsorpsiyonun homojen bir yüzey üzerinde ve tek tabakalı olarak gerçekleştiğini varsayar. Aynı zamanda Langmuir, bütün aktif noktaların adsorplanacak moleküllere karşı aynı enerji ve eşit ilgiye (afinite) sahip olduklarını da kabul eder (Agarwal et al., 2014). Bu modelin doğrusal formülasyonu denklem 11'de verilmiştir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}K_L} + \frac{1}{q_{max}}C_e \quad (21)$$

Burada q_{max} , adsorbanın (mg/g) tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi K_L ise Langmuir adsorpsiyon sabitidir (L/mg). Denklemden q_e , adsorban tarafından adsorbe edilen MB miktarıdır (mg/g). C_e , denge zamanında çözeltideki MB'nin denge (mg/L) konsantrasyonudur.



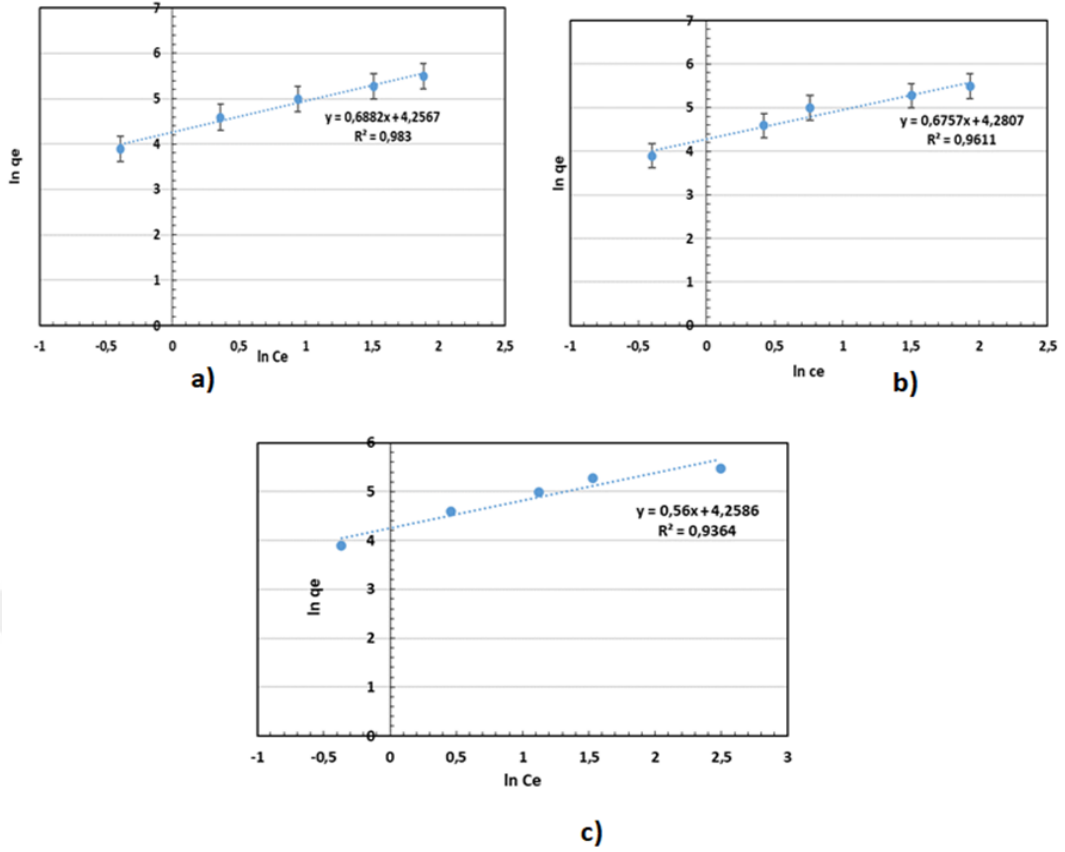
Şekil 69 Langmuir İzotermi (a) AK3, (b) AK7, (c) AK11

K_2CO_3 ile aktive edilen aktif karbonlar (AK3, AK7, AK11) için denge verileri sırasıyla korelasyon katsayısı (R^2), 0,99, 0,99, 0,98 olarak, q_{max} ise 416,66-434,78 ve 303,03 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Freundlich izoterm modeli, adsorban yüzeyin adsorbat molekülleri tarafından çok katmanlı kaplamasını varsayar (Shayesteh et al., 2017). Bu lineer formülasyonu denklem 12 de sunulmuştur:

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} C_e \quad (22)$$

* K_f ve n , sırasıyla adsorpsiyon kapasitesini ve adsorpsiyon yoğunluğunu temsil eden Freundlich sabitleridir.



Şekil 70 Freundlich İzotermi a) AK3, b) AK7, c) AK11

Hesaplamalarla elde edilen Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri Çizelge 15’te sunulmuştur.

Çizelge 15 AK3, AK7 ve AK11 için Elde Edilen Langmuir ve Freundlich İzoterm Sabitleri

Sample (mesh)	Langmuir isotherm			Freundlich isotherm		
	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_F	n (l/mg)	R^2
AK3	416,66	0,20	0,99	70,58	1,45	0,98
AK7	434,78	0,18	0,99	72,29	1,48	0,96
AK11	303,03	0,30	0,99	70,68	1,78	0,94

Langmuir ve Freundlich izoterm sabitlerinin birlikte verildiği Çizelge 15’değerlendirildiğinde, Langmuir izoterminin korelasyon katsayısının (R^2) 0,99 aralığında olduğu doğrulanabilir. Üç farklı mesh aralığında Freundlich isotherm korelasyon katsayısının ise (R^2) 0,94-0,98 dir. En yüksek maksimum adsorpsiyon kapasitesi AK7 numunesi için 434,78 mg/g iken, en düşük maksimum adsorpsiyon kapasitesi AK11 numunesi için 303,03 mg/g olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara dayanarak, aktif karbon üzerine MM adsorpsiyonu için Langmuir modelinin daha uyumlu olduğu bildirilebilir. Ayrıca, Langmuir modeline uyumluluk nedeniyle

adsorpsiyonun üç farklı mesh aralığında tek katman olarak gerçekleştiği doğrulanabilir.

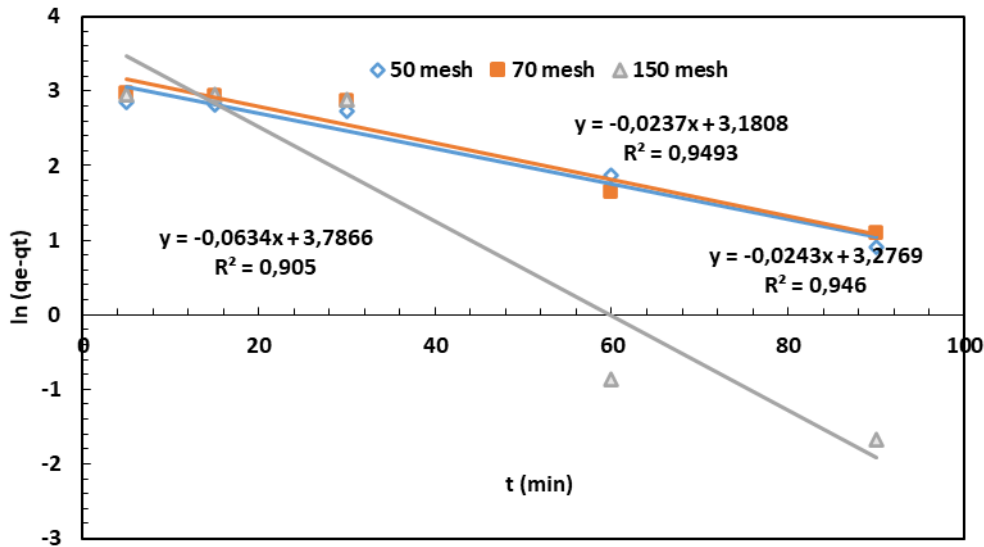
8. Kinetik Çalışmalar

Adsorpsiyon kinetiğini belirlemek için deneysel çalışmadan elde edilen veriler sözde 1. dereceden ve sözde 2. dereceden denklemi ile analiz edilmiştir. Fındık kabuğundan, Kimyasal aktivasyon için K_2CO_3 kullanılarak üretilen aktif karbonlar ile 50, 70 ve 150 mesh aralığında 100 mg/L başlangıç MM konsantrasyonunda 25 °C’de, 0,1 g/L adsorban dozu ile kinetik çalışmalar yapılmıştır. Sözde 1. dereceden kinetik model formül (23)’te tanımlanmıştır (Kilic et al., 2011).

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303} t \quad (23)$$

Formülde, q_e (mg/g) ve q_t (mg/g), denge süresinde ve herhangi bir t zamanında adsorbat miktarına, k_1 (min^{-1}) ise hız sabitine karşılık gelir. k_1 ve q_e değerleri, $\ln(q_e - q_t)$ ve t grafiğinin eğim-kesme noktası formuyla hesaplanır.

100 mg/L başlangıç konsantrasyonuna sahip üç farklı mesh aralığındaki aktif karbon için pseudo 1. derece ile elde edilen kinetik veriler Şekil 71 ve Çizelge 16’da gösterilmiştir. Bu değişkenler arasındaki R^2 değeri 0,90-0,95 aralığında bulunmuştur.

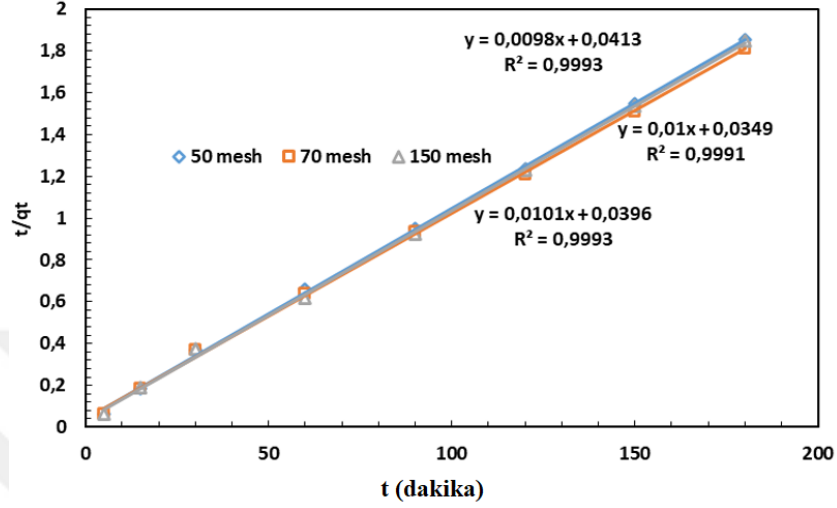


Şekil 71 AK3, AK7, AK11 üzerine MM adsorpsiyonu için elde edilen sözde 1. derece kinetik modelleme sonuçları (Başlangıç MM konsantrasyonu: 100 mg/L, adsorban dozu: 0,1g/100 mL, pH: 8, sıcaklık: 298K).

Aktif karbon örnekleri üzerine MM adsorpsiyonunun kinetik mekanizması, sözde 2. derece model formülü (24) ile hesaplandı (Demiral and Gündüzoğlu, 2010).

$$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{k_2 q_e^2} \right] + \frac{1}{q_e} t \quad (24)$$

Formülde k_2 (g/mg.min), 2. mertebe hız sabitinin sabitini ifade eder. q_e ve k_2 değerleri, t/q_t ve t grafiğine göre belirlenir.



Şekil 72 Aktif Karbonlar Üzerine MM Adsorpsiyonu İçin Elde Edilen Sözde 2. Derece Kinetik Sonuçlar (Başlangıç MM konsantrasyonu: 100 mg/L, adsorban dozu: 0,1g/100 mL, pH: 8, sıcaklık: 298K).

Farklı mesh aralıklarından üretilen aktif karbonlardan (AK3, AK7, AK11) elde edilen kinetik sonuçlar aşağıdaki gibi Çizelge 16'da sunulmuştur.

Çizelge 16 Sözde 1. ve 2. Derece Kinetik Modellere Dayalı Olarak Belirlenen Kinetik Sonuçlar

mesh	Sözde 1. derece				Sözde 2. derece		
	$q_{e \text{ exp}}$	k_1, min^{-1}	$q_{\text{ecal}}(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	$k_2(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$q_{\text{ecal}}(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
50	97.095	0.023	24.065	0.95	0.24	102.04	0.99
70	99.295	0.024	26.493	0.95	0.25	99.00	0.99
150	97.50	0.063	44.106	0.90	0.29	100.00	0.99

Çizelge 16'de adsorpsiyon işlemi, q_{exp} ve q_{ecal} arasındaki farktan ve korelasyon katsayısı değerinin 1'e yakın olmamasından dolayı sözde 1. mertebe hız gereksinimlerine uymamaktadır (Vimalkumar et al., 2018). Öte yandan sözde 2. derece kinetik model ile çok yüksek korelasyon katsayısı elde edilmiştir. Ayrıca deneysel verilerden elde edilen ve teorik olarak hesaplanan q_e değerleri birbirine çok yakındır.

Bu sonuçlara göre findık kabuklarından üretilen aktif karbonların K_2CO_3 ile renklendirici adsorpsiyonunun sözde 2. mertebeden olduğu rapor edilebilir.

Literatürde de benzer sonuçlar bulunmaktadır (Vimalkumar et al., 2018; Dao and Le Luu 2020).

9. Sonuç ve Öneriler

Fındık kabuğunun hammadde olarak kullanıldığı bu çalışmada, elde edilen sonuçlar fındık kabuğunun aktif karbon üretiminde iyi bir öncül madde olduğunu gösterdi. Aktif karbon üretiminde hammaddenin boyutlandırılmasının aktif karbon kalite parametrelerini nasıl etkilediği incelendi ve sonuçlar; gözenekliliğin, BET yüzey alanının, sabit karbon miktarı ve nem oranında mesh boyutu arttıkça artış olduğunu gösterdi. Diğer yandan mesh boyutu yükseldikçe aktif karbon veriminde düşme olduğu gözlemlendi.

Bu araştırmada aktif karbon üretiminde dört farklı aktivasyon ajanı ($ZnCl_2$, H_2PO_4 , K_2CO_3 , KOH) kullanılmış ve literatürle desteklendiği gibi en yüksek BET yüzey alanı $1506 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak $ZnCl_2$ ile yapılan kimyasal aktivasyon yöntemiyle AK9 da kaydedilmiştir. $ZnCl_2$ 'ü takiben en yüksek yüzey alanı $1278 \text{ m}^2/\text{g}$ ile AK6'da H_2PO_4 ile yapılan kimyasal aktivasyonla elde edilirken, $885 \text{ m}^2/\text{g}$ BET yüzey alanıyla AK12 ise KOH ile yapılan aktivasyonla elde edilmiştir. Bu çalışmada yüzey alanı $664 \text{ m}^2/\text{g}$ olan AK7 ise K_2CO_3 ile yapılan çalışmadan elde edildi. Çalışmada tipik bal peteği görünümünde gözenek dağılımı ve mikro gözenek boyutuyla en yüksek aktif karbonlar K_2CO_3 ile yapılan çalışmadan elde edilsede en düşük yüzey alanı yine K_2CO_3 ile yapılan 50 mesh boyutundaki AK3 için $334 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlendi.

Yapılan çalışmanın bir diğer parametresi ise kullanılan kimyasal aktivasyon ajanlarının hammadde ile karıştırılan oranlarının karşılaştırılması yapıldı. Bu amaçla üç boyutta öğütülmüş (50, 70, 150 mesh) fındık kabukları, $ZnCl_2$ için 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 olmak üzere 4 farklı oranda, KOH için 1:1, 1:2, 1:3 olmak üzere 3 farklı oranda, H_3PO_4 için 1:1, 1:2, 1:3 olmak üzere 3 farklı oranda ve K_2CO_3 için 1:1, 1:2, 1:3 olmak üzere 3 farklı oranda karıştırıldı. Toplamda her mesh boyutu için 13 adet olmak üzere 39 farklı numune hazırlandı.

Sonuçlar incelendiğinde kimyasal aktivasyon ajanının hammadde ile olan oranının aktif karbon BET yüzey alanını ve gözenekliliğini etkilediğini gösterdi. Bu çalışmada $ZnCl_2$, H_2PO_4 , K_2CO_3 ve KOH ile yapılan kimyasal aktivasyon ve üç farklı mesh aralığı için en BET yüzey alanı en yüksek çıkan numune (SBET $1506 \text{ m}^2/\text{g}$) $ZnCl_2$ ile 1:2 oranında yapılan 150 mesh boyutundaki fındık kabuklarından

elde edildi. Mesh boyutu arttıkça parçacık boyutu düşmekte ve daha küçük parçacık boyutu ise kimyasal ajanın hammaddeye iyi emreyne olmasını sağlamaktadır. Buda yapıdaki çarlaşmayı etkilemekte ve gözenek boyutunu ve yüzey alanını etkilemektedir (Blanco et al., 1997).

Ayrıca parçacık boyutu, ısının biyokütleyle aktarılma hızını kontrol edebildiği için karbonizasyonda dikkat edilmesi gereken önemli bir faktör olarak belirlendi. Bu bakımdan çalışmada parçacık boyutunun düşmesiyle, giriş biyokütlesinin yüzeyi ile çekirdeği arasındaki mesafe azalmış, bu da sıcaktan soğuga hızlı ısı akışını gerçekleştirmiş ve aktif karbon yüzey alanı ve gözenek yapısını etkilemiş ve diğer araştırmalarla paralellik göstermiştir (Sari et al., 2022).

Araştırmada karbonizasyon sıcaklığı için 700 ve 800 °C olarak iki farklı sıcaklık tercih edilmiş ve sonuçların literatürle uyumlu olduğu görülmüştür (Puziy et al., 2008).

Elde edilen 39 farklı numunenin öncelikli olarak verim hesaplaması olmak üzere MM adsorpsiyon miktarı ve iyot sayı dikkate alınarak her kimyasal ve her mesh aralığından örnek olacak şekilde 12 numune belirlenmiş ve sonraki deneylere bu örneklerle devam edilmiştir.

Belirlenen 12 (AK1, AK2, AK3, AK4, AK5, AK6, AK7, AK8, AK9, AK10, AK11 ve AK12) numunenin FT-IR, XRD, EDS ve SEM analizleri yapılmış ve literatürle karşılaştırılarak yorumlanmıştır. Sonuçlar, fındık kabuğundan üretilen aktif karbonların BET yüzey alanı, amorf yapısı, %C oranları, 1000x büyütmede SEM fotoğraflarındaki tipik gözenekli yapılarıyla literatürle uyumlu olduğu görülmüştür (Altıntığı et al., 2021; Bal Altuntaş et al., 2020; Samiyammal et al., 2022).

Ayrıca termodinamik ve kinetik çalışmalar yapılmak üzere üç numune belirlenmiş (AK3, AK7, AK11) ve çalışmalara devam edilmiştir. Metilen mavisinin adsorpsiyon kinetiği, sözde ikinci dereceden kinetik mode ile adsorpsiyonun kendiliğinden olup olmadığını tahmin etmek için termodinamik parametreler hesaplandı. Deneysel veriler, adsorpsiyon izotermelerinin Langmuir denge izoterm denklemi tarafından iyi tanımlandığını ve hesaplanan adsorpsiyon kapasitesinin 298 K'da 454,5 mg/g olduğunu gösterdi.

D.II. Bölüm

Aktif Karbonların Nanopartiküler Gümüş ile Kaplanması

1. Giriş

Nanopartiküler gümüş (NPAg), gümüşün farklı tekniklerle nano boyuta indirilmesi ile elde edilir. Amaç gümüşün antimikrobiyal etkisini arttırarak bakteri, mantar ve virüsler üzerindeki etkisini daha da etkinleştirmektir (Schodek et al., 2009).

Bu çalışmada birinci bölümde üretilen ve karakterizasyon çalışmaları yapılan 12 aktif karbon numunesi içerisinde seçimi yapılan 4 farklı aktif karbona (AK1, AK7, AK8, AK10) nanopartiküler gümüş empreyene edilerek antimikrobiyal özellik kazanması sağlandı. Bu bağlamda NPAg bağlanmış aktif karbonlar bir dizi analizden geçirilerek karakterizasyon çalışmaları yapıldı ve gerçekleştirilen çalışma doğrulandı.

2. Bölüm Yöntem

Çalışmada AK1, AK7, AK8 ve AK10 için öncelikle antimikrobiyal etkinin kazanılması ve yapıya bağlanan NPAg'ün karakterizasyon çalışmalarıyla numunelerdeki varlığı tespit edildi.

3. Nanopartiküler Gümüşün Sentezlenmesi

Nanopartiküler gümüş oluşturmak için öncü olarak gümüş nitrat (AgNO_3) kullanıldı. Katı gümüş nitrat ağırlıkça %25 NH_3 ile iki farklı konsantrasyonda (0,5 ve 1 g) 100 mL olarak karıştırıldı. Karışım 60 dakika boyunca oda sıcaklığında (298 K) manyetik bir karıştırıcıda 150 rpm hızla, homojen bir karışım olacak şekilde karıştırıldı. Elde edilen biamingümüş nitrat ($[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$) çözeltisi alüminyum folyolarla kaplanmış ışık sızdırmaz cam şişelerde muhafaza edildi. Çözelti pH'sı HNO_3 çözeltisi ile pH 9,0 olmak üzere ayarlandı (Altıntığ ve Kirkil, 2016).



Şekil 73 Farklı Oranlarda (0,5g ve 1g) Hazırlanmış Biamgümüş Nitrat ($[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$) Karışımları

4. Nanopartiküler Gümüşün Aktif Karbona Empeyrne Edilmesi

Fındık kabuğunun çeşitli kimyasallarla aktive edilmesi sonucu elde edilen aktivitesi en yüksek 4 farklı aktif karbon örneği bire bir olmak üzere (1g :1g) sodyum aljinat (Sigma Aldrich) ile 60 dakika oda sıcaklığında 200 rpm hızda manyetik karıştırıcıda karıştırılarak aktive edildi.



Şekil 74 Aktif Karbon ve NPAg'ün Üç Boyunlu Cam Balonda Manyetik Karıştırıcıda Karıştırılması

Şekil 74'te görüldüğü gibi ışık sızdırmaz şekilde alüminyum folyo ile sarılmış üç boyunlu cam balonda elde edilen sodyum alginat ve aktif karbon karışımı ile hazırlanmış biamingümüş nitrat çözeltisi birbiriyle aynı anda karıştırılırken bir diğer boyundan ise hidrazin monohidrat bir damlalık yardımıyla yeteri kadar damlatıldı. Bu çalışma azot gaz akışı altında (200 dak/mL) inert atmosfer altında gerçekleştirildi. Karışım azot gaz akışı devam ederken 4 saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırılmaya devam edildi. Daha sonra elde edilen karışımlar süzüldü ve önce etanol ile daha sonra saf su ile yıkanarak 60 °C'de 12 saat etüvde kuruması sağlandı (Yang ve ark., 2009). Yapılan bu işlem, gümüş metali içerisindeki Ag^+ iyonlarının hidrazin monohidratın indirgeyici olarak kullanılmasıyla Ag^0 iyonlarına indirgenmesi örneğidir.

Bu çalışmada kullanılan gümüş nitrat çözeltisinin miktarına göre (0,5 ve 1g) elde edilen 8 farklı aktif karbon numunesi ışık sızdırmaz saklama kaplarında numaralandırılarak daha sonraki çalışmalar için stok edildi.

5. Nanopartiküler Gümüş Kaplı Aktif Karbonların Karakterizasyon Çalışmaları

Üretilen NPAgAK'lar için yapıya eklenen nanogümüşün varlığını ıspatlamak için çeşitli karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirildi.

a. NPAgAK'ların metilen mavisi ve iyot adsorpsiyon çalışmaları

Karakterizasyon çalışmaları yapılmak üzere belirlenen 8 farklı NPAgAK'nun metilen mavisi adsorpsiyon ölçümleri Shimadzu UV-2600 marka UV cihazında, 665 nm dalga boyunda aşağıda belirtilen prosedür izlenerek yapıldı.

Hazırlanan 100 ppm metilen mavisi stok çözeltisinden alınan 100 mL'lik miktar 250 ml bir erlen içerisine konuldu ve tartımı yapılan 0,02 gr aktif karbon erlendeki metilen mavisi üzerine eklendi. Hazırlanan numuneler 6 saat oda sıcaklığında 200 rpm çalkalama hızıyla çalkalamalı inkibatörde bekletildi. Karışım 0,45 µm nitroselüloz membrandan süzüldü ve süzüntü ölçümleri UV cihazında gerçekleştirildi. Metilen mavisi sayısı 13 numaralı formülle hesaplandı (Raposo et al., 2009; Altıntığ ve Soydan, 2018).

İyot sayısı analizi aşağıdaki prosedür izlenerek gerçekleştirildi. Önce 250 mL cam erlen içerisine 0,2 g aktif karbon konularak üzerine 40 mL 0,1 N standart iyot çözeltisi (12,700 g iyot ve 19,100 g potasyum iyodür toplam 1 L suda çözüldü) ilave

edildi ve çalkalamalı inkibatörde oda sıcaklığında 200 rpm hızda bir saat çalkalandı. Karışım 0,45 µm nitroselüloz membrandan süzöldükten sonra çözeltilde adsorplanmadan kalan iyot miktarı 0,1 N ayarlı sodyum tiyosölfat ile titre edildi. Ayrıca işlem öncesi 40 mL iyot çözeltilisi alınarak, 0,1 N ayarlı sodyum tiyosölfat çözeltilisi ile titre edilerek sarfiyat kör olarak kaydedildi (ASTM D4607-94. 1999). İyot sayısı 14,15 ve 16 numaralı formöllerle hesaplandı.

b. NPAGAK'ların yüzey fonksiyonel grupları (FT-IR) çalışmaları

NPAGAK'ların FT-IR spektrumları Sakarya Üniversitesi Enströmental laboratuvarında bulunan Perkin Elmer Spektrum Two marka cihaz ile 4000-400 cm⁻¹ dalga sayısı arasında ölçöldü.

c. NPAGAK'ların SEM görüntöleme ve EDS analizi

NPAGAK'lara ait SEM/EDS görüntöleri Sakarya Üniversitesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliğinde bulunan Jeol JSM-6060LV marka cihaz kullanılarak gerçekleştirildi. Yüzey morfolojisi çalışmaları doğrultusunda çekilen görüntöler 20 kV'de yüksek vakum altında, 1.000x, 3000x ve 5000x zoom ve 50 µm -200 nm çözünürlük arasında fotograflandı. Çekilen fotoğraflardan adsorbanların yüzey şekilleri ve gözenek oluşumları birbirleriyle karşılaştırılarak incelendi. Numunelere ait EDS grafikleri ise numunenin taranan görüntö alanından belirli bir noktaya odaklanılarak belirlenen noktanın analizi ile gerçekleşti.

d. NPAGAK'ların XRD analizi

NPAGAK'lara ait XRD görüntöleme işlemi Sakarya Üniversitesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliğinde bulunan, Rigaku model X-Ray difraktometre (XRD) kullanıldı. Çalışmalar 10-80°2θ açı aralığında alındı.

e. NPAGAK'ların BET analizi

NPAGAK'lara ait BET analizi, İnönü Üniversitesi Mühendislik Faköltesi Kimya Mühendisliğinde, Tristar 3000 Micromeritics markalı BET cihazı ile ölçöldü.

6. NPAGAK ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları

a. Adsorpsiyon denge çalışmaları

Adsorpsiyon izotermi belirlemeleri, MM için AK ve NPAGAK'nun adsorpsiyon kapasitesini değerlendirmek için gerçekleştirilmiştir. Başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L ila 300 mg/L arasında değişen 100 mL MM solüsyona 0,1 g

AK10, NPAgAK2 ve NPAgAK6 eklenmiştir. Karışım, adsorpsiyon için 200 rpm’de 6 saat 298 K sıcaklıkta karıştırıldı. Numunelerin adsorpsiyon özellikleri, Langmuir ve Freundlich modellerini içeren izoterm modelleri uygulanarak araştırıldı. Langmuir ve Freundlich izotermi, belirli bir sıcaklık altında adsorpsiyon kapasitesi ile adsorbat denge konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi incelemek için kullanılmıştır (Wu, 2007; Elhadiri et al., 2020). Karışımlar, mavi bant süzgeç kağıdı ile süzölmüş ve süpernatant fazlar 665 nm’de bir UV-vis spektrofotometre cihazı ile dengedeki MM konsantrasyonlarını belirlemek için analiz edilmiştir. Langmuir izoterminin lineer korelasyonu denklem (25)’te verilmiştir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (25)$$

C_e , adsorpsiyonun ardından çözeltideki MB konsantrasyonu (mg/L), q_e , adsorban üzerine adsorbe edilen miktardır (mg/g), K_L , izoterm katsayısıdır (mg/L), q_{max} (mg/g) ise adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesidir.

IV. II. Bölüm Bulgular

Bu bölümde 1. Bölümde üretilen 12 aktif karbon içerisinden seçilen 4 farklı aktif karbona (AK1,AK7,AK8,AK10) iki farklı oranda (0,5 ve 1 g) $AgNO_3$ ilave edilerek 8 farklı numune (NPAgAK1. NPAgAK2, NPAgAK3, NPAgAK4, NPAgAK5, NPAgAK6, NPAgAK7, NPAgAK8) elde edildi ve elde edilen numunelerin karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilip sonuçlar analiz edildi.

Elde edilen NPAgAK’ların $AgNO_3$ oranları ve numunelerin sembolleri Çizelge 17’de verildi.

Çizelge 17 NPAg/AK Karışımlarında NPAg Miktaraları ve sembolleri

Mesh büyüklüğü	Kimyasal madde	Oran	NPAg miktarı	NPAg AK Sembol	AK sembol
50	ZnCl ₂	1:4	0.5 g	NPAgAK1	AK1
150	H ₂ PO ₄	1:1	0.5 g	NPAgAK2	AK10
70	K ₂ CO ₃	1:2	0.5 g	NPAgAK3	AK7
70	KOH	1:3	0.5 g	NPAgAK4	AK8
50	ZnCl ₂	1:4	1g	NPAgAK5	AK1
150	HPO ₄	1:1	1g	NPAgAK6	AK10
70	K ₂ CO ₃	1:2	1g	NPAgAK7	AK7
70	KOH	1:3	1g	NPAgAK8	AK8

1. Nanopartiküler Gümüş Kaplı Aktif Karbonların Karakterizasyonu

a. NPAGAK'ların metilen mavisi ve iyot adsorpsiyon sonuçları

NPAG bağlanan 8 farklı numunenin karakterizasyon çalışmaları çerçevesinde adsorpsiyon kapasitelerini belirlemek üzere yapılan iyot ve metilen mavisi adsorpsiyonu sonuçları Çizelge 18'deki gibidir.

Çizelge 18 NPAGAK'ların S_{BET} Yüzey Alanı, Metilen Mavisi ve İyot Sayısı

	NPAG AK1	NPAG AK2	NPAG AK3	NPAG AK4	NPAG AK5	NPAG AK6	NPAG AK7	NPAG AK8
AK S_{BET} m ² /g	1334	1208	644	504	1334	1208	644	504
NPAGAK S_{BET} m ² /g	1517	1185	380	209	1178	899	339	68
AK, MM sayısı mg/g	499	491	489	478	499	491	489	477
NPAGAK, MM sayısı mg/g	453	468	443	471	421	402	461	413
AK, İyot sayısı mg/g	1237	1142	682	803	1237	1142	682	803
NPAGAK, İyot sayısı mg/g	1022	987	453	421	934	874	412	409

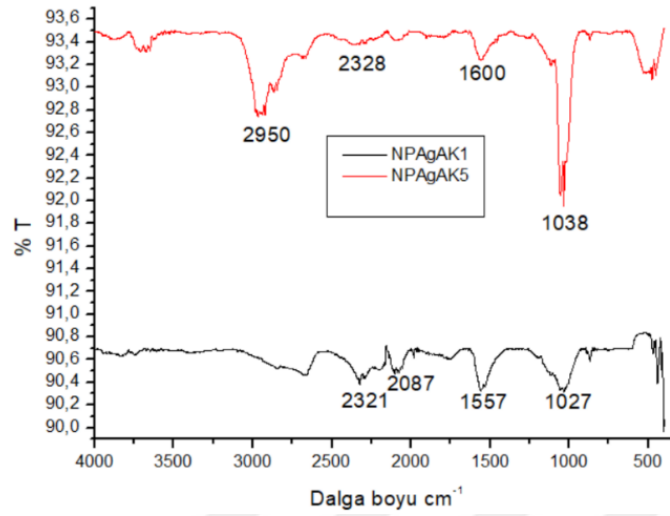
Aktif karbonlar genellikle yoğun aromatik gruplara, geniş yüzey alanına ve gözenek hacmine sahip katılardır. Karbondaki gözenekler, aktivasyondan sonra yüzey alanında önemli bir artışa sebep olmaktadır (Mubarak et al., 2022). Yüzey alanı ise adsorpsiyon için kullanılacak aktif karbonlar için en önemli özelliklerinden birisidir. Yüzey alanının büyük oluşu adsorplamayı gerçekleştirecek olan gözenek hacminin de büyük olduğu anlamına gelmektedir (Lima vd., 2019; Spessato vd., 2019). Çizelge 18'de verilen değerler incelendiğinde aktif karbonlara ait S_{BET} yüzey alanları 504-1334 m²/g arasında iken yapıya 0,5g NPAG emperyne edildikten sonra hazırlanan NPAGAK'larda S_{BET} yüzey alanı 209-1517 m²/g aralığında, 1g NPAG emperyne edilenlerde ise 68- 1517m²/g aralığında olduğu belirlenmiştir. Yapıya eklenen NPAG iyonlarının yüzey alanında bir miktar düşüşe sebep olması beklenen sonuçtur. Özellikle yüzey alanındaki düşüş aktif karbonun NPAG iyonlarını adsorpladığının kanıtıdır. Yalnızca bir örnekte yüzey alanında yükselme görülmüş ve buda NPAG iyonlarının aktif karbona emperyne olması sırasında inert atmosferde yapılan işlemde, yapıdaki gözenekliliğin arttırdığından kaynaklandığı düşünülmüştür (Korkmaz, 2019).

İyot sayısı tayini, aktif karbonların küçük molekülleri adsorplama yeteneği ve gözenekliliğin göstergesi olması sebebiyle yüzey alanı hakkında bilgi vermektedir (Saka et al., 2022). Çalışmanın 1. Bölümünde elde edilen aktif karbonların iyot sayıları 682-1234 mg/g aralığında iken bu sonuçlar 0,5g NPAG emperyene edildikten sonra NPAGAK'larda 421-1022 mg/g aralığına, 1g NPAG emperyene edilenlerde ise 409-934 mg/g aralığına gerilemiştir. Buda bize NPAG'ün aktif karbona bağlandığını ve gözeneklerde gerilemeye sebep olduğunu göstermektedir. Aynı şekilde MM sayısı aktif karbonlarda 478-499 mg/g aralığında iken 0,5g NPAG emperyene edilen NPAGAK'larda 443-472 mg/g aralığına, 1g NPAG emperyene edilenlerde ise 402-461mg/g aralığına gerilemiştir. Buda bize yapıya bağlanan gümüşün gözeneklerde gerilemeye sebep olmasıyla aktif karbondaki adsorpsiyon miktarında azalmasına neden olmuştur. Elde edilen iyot sayısı sonuçları, aktif karbon ve NPAG kaplı aktif karbonların yüzey alanlarıyla paralellik göstermiştir. Yüzey alanı ve sorpsiyon değerlerindeki artışın literatürde yapılan çalışmalarla uyumlu olduğu belirlenmiştir (Benaddi et al., 2000).

Literatürle karşılaştırdığımızda Yang ve arkadaşları, bambu kömürüne gümüş katılarak hazırlanan gümüş nanokompozitlerin, eklenen gümüş miktarı arttıkça yüzey alanında azalma olduğunu göstermiştir (Yang et al., 2009). Zheng ve arkadaşları, aktif karbon lifleri üzerinde yaptıkları çalışmada, yüzey alanı azaldıkça antibakteriyel etkinin arttığını göstermiştir (Zheng et al., 2004).

Sonuçlar aktivasyon ajanı olarak seçilen $ZnCl_2$, H_3PO_4 , K_2CO_3 ve KOH ile sentezlenmiş aktif karbonların NPAG emperyene edilmesi sonucu elde edilen NPAGAK'ların kirlilikleri adsorbe etme kabiliyetinin yüksek olduğunu göstermekte ve aktif karbonun mikrogözenekliliğin eklenen gümüş ile çok fazla değişmediğini göstermektedir.

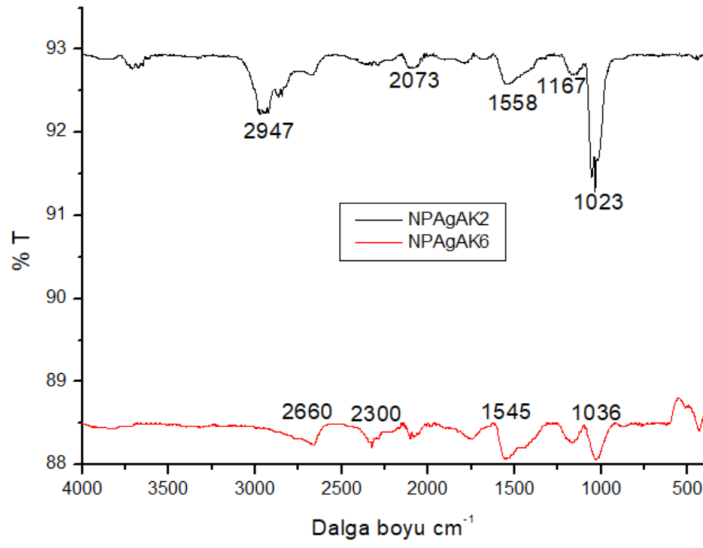
b. NPAgAK'ların FT-IR sonuçları



Şekil 75 NPAgAK1 ve NPAgAK5'e ait FT-IR Görüntüleri

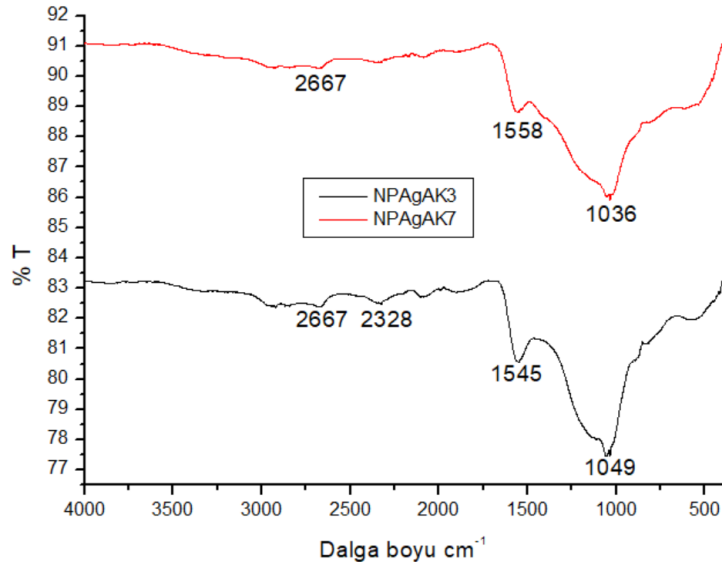
Şekil 75'te görülen NPAgAK1 ve NPAgAK5'e ait grafiğin, 1027-1038 cm^{-1} , 1557-1600 cm^{-1} , 2328-2321 cm^{-1} ve 2950 cm^{-1} olan tepe bantları, C = C bükülmesinin (alken) gerilme titreşimi ile ilişkili olduğunu gösterirken, amin grupları (C-N), aromatik karbon-karbon çift bağları (C = C), karbondioksit bağları (O = C = O) ve alkol bağı gibi (O-H, güçlü moleküller arası bağ) tepe bantları, güçlü karbon-karbon çift bağlarının (aromatik ve alken bağı) oluştuğunu doğrulamıştır.

2950 cm^{-1} , 1557-1600 cm^{-1} , ve 1027-1038 cm^{-1} tepe noktaları bize Ag⁺ iyonunun aktif karbonları indirgeme yoluyla birleştirdiğini göstermiştir (Singh et al., 2008; Altıntig et al., 2016).



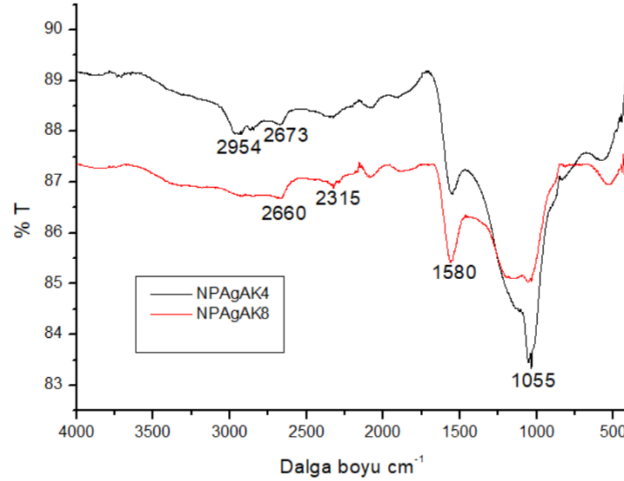
Şekil 76 NPAgAK2 ve NPAgAK6'e ait FT-IR Görüntüleri

Şekil 76'da NPAgAK2 ve NPAgAK6'nın FT-IR spektrumları görülmektedir. 2947 cm^{-1} 'deki güçlü pikler, hidroksil fonksiyonel gruplarının gerilme titreşimine bağlanmıştır. Yapıya bağlanan NPAg miktarı arttıkça OH pikinde gerileme olmuş ve buda bize gümüşün yapıdaki nemi uzaklaştırdığını göstermektedir. 1558-1545 cm^{-1} 'deki tepe noktası, benzen halkasındaki C=C bağlarının gerilme titreşimini temsil etmektedir. 1023-1036 cm^{-1} bölgesindeki bantlar, alkollere, fenollere, asitlere veya esterlere atfedilen C-O' nun varlığını göstermektedir (Hadoun ve diğerleri, 2013).



Şekil 77 NPAgAK3 ve NPAgAK7'e ait FT-IR Görüntüleri

Şekil 77’de görülen pikler alkan grupları ve karboksilik asit OH gerilmesi nedeniyle 2667 cm^{-1} ’de karboksilik asitte , $1545\text{-}1558\text{ cm}^{-1}$ civarındaki bant, C=O karbonil gruplarını gösterirken, $1036\text{-}1049\text{ cm}^{-1}$ civarındaki pikler ise R-OH gruplarından kaynaklanmaktadır. Literatürde de benzer pikler gözlenmiştir (Mbarki et al., 2019; Jawad et al., 2020). Şekil 77’de görüldüğü gibi, NPAGAK’larda yapıya eklenen Ag⁺ iyonları nedeniyle OH ve bazı diğer piklerin kaybolmuştur.

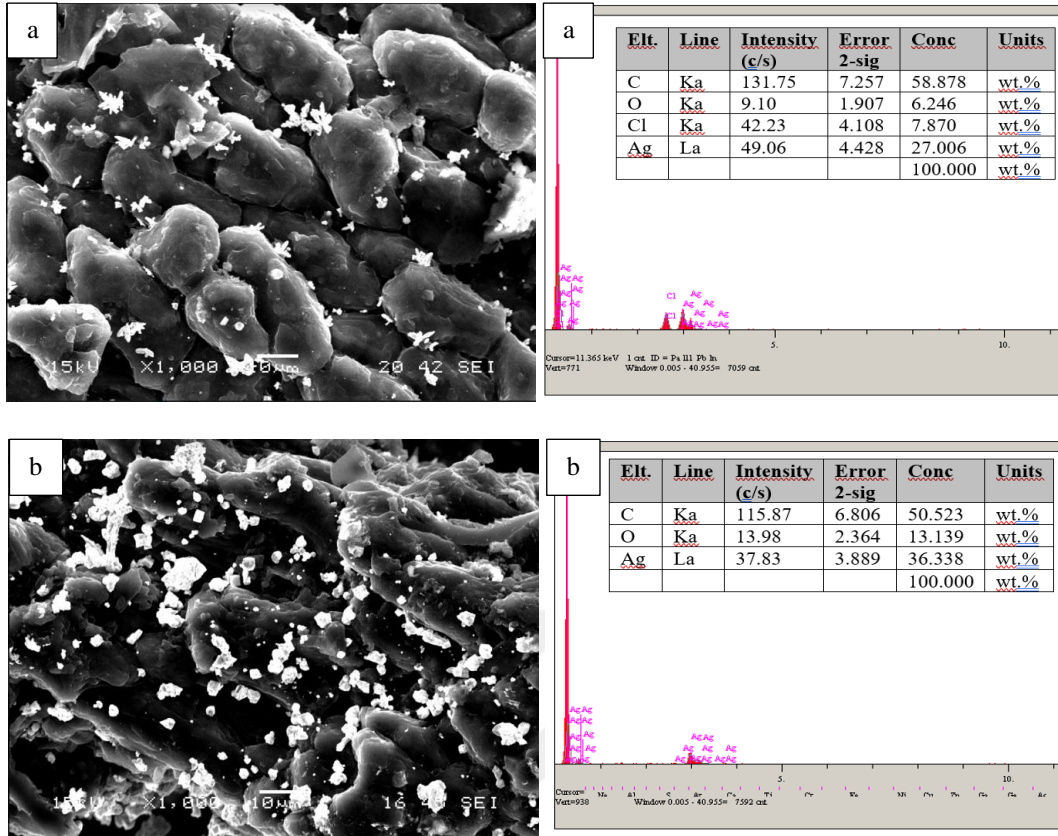


Şekil 78 NPAGAK4 ve NPAGAK8’e ait FT-IR Görüntüleri

1. Bölümde fındık kabuğunun FT-IR spektrumu incelendiğinde; içinde hidroksil grubunun varlığını doğrulayan OH gerilme titreşiminden dolayı 3400 cm^{-1} civarında OH grubuna bağlı olarak geniş tepe noktasında görülen bu piklerin, Şekil 78’de yapıya NPAG eklendikten sonra elde edilen NPAGAK4 ve 8’in nanokompozitlerin oluşumundan sonra 2954 cm^{-1} ’e kaymıştır. Zirvenin kayması nanokompozitlerin oluşumunda OH grubunun katılımını açıkça göstermiştir. Pikler 1595 cm^{-1} , NH (bükülme), 1180 cm^{-1} ise, karboksilik asit içindeki CO, alkoller, fenoller ve CO (birincil alkol) nedeniyle olmuştur.

c. NPAGAK’ların SEM görüntüleri ve EDS sonuçları

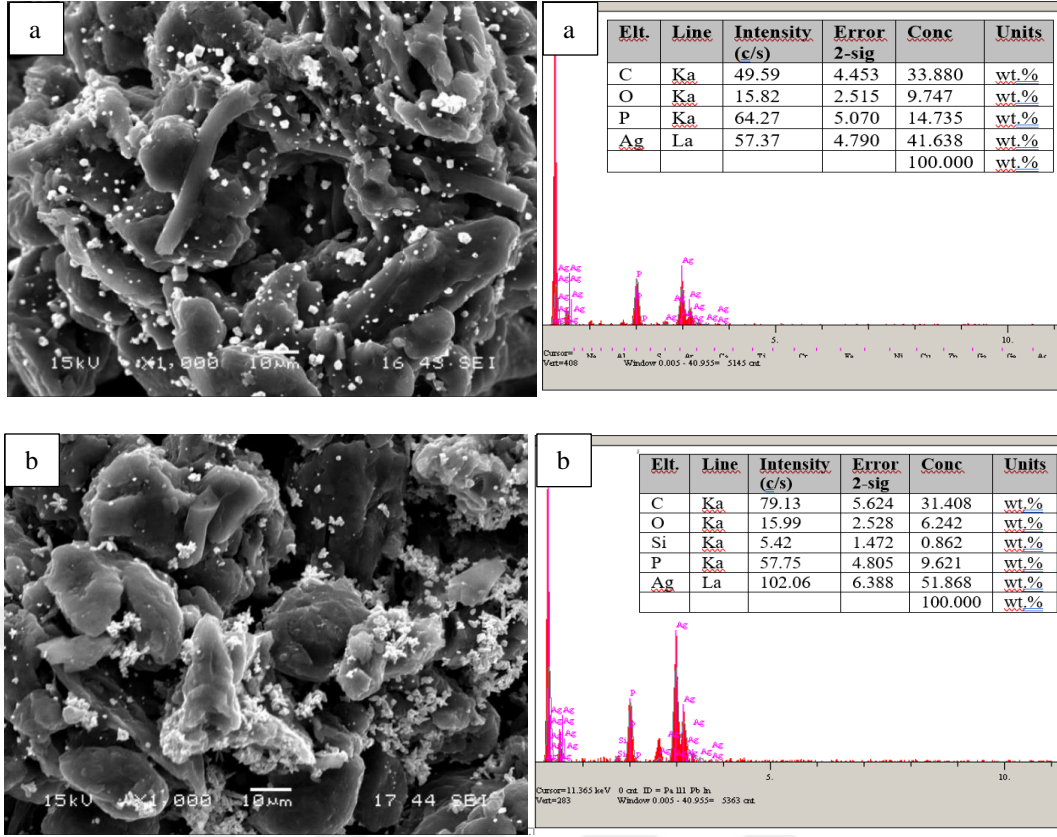
SEM analizi, incelenmekte olan maddelerin yüzey morfolojisi hakkında detaylı bilgi vermektedir. Bu çalışmada dört farklı aktif karbona iki farklı miktarda emreyne edilen NPAG sonucu elde edilen 8 farklı NPAGAK’ların SEM ve EDS analizleri Şekil 79-85’te ayrı ayrı verildi.



Şekil 79 a) NPAGAK1, b) NPAGAK5'in 1000x Büyütmde SEM ve EDS Görüntüleri

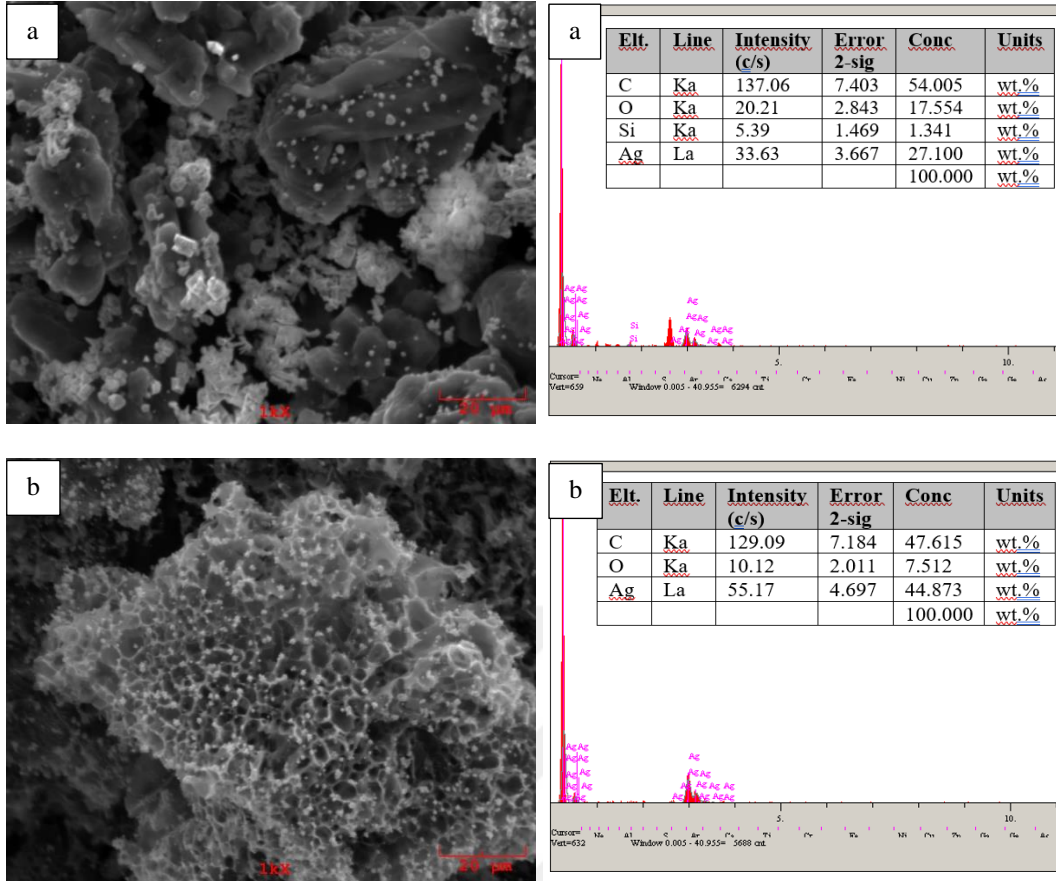
Kimyasal aktivasyonu $ZnCl_2$ ile 1:4 oranında gerçekleştirilen 50 mesh boyutundaki AK1'e iki farklı miktarda (0,5-1g) NPAG empreyne edilerek elde edilen NPAGAK1 ve NPAGAK5 için Şekil 79'da verilen SEM görüntüleri incelendiğinde gümüş parçalarının aktif karbonun yüzeyinde parlak ve net görülür şekilde dağıldığı görülmektedir. Görüntüler kıyaslandığında, a) NPAGAK1'de 0,5 g NPAG eklendiğinden dolayı daha az, b) NPAGAK5'de ise 1g NPAG yapıya empreyne edildiği için gümüş iyonları daha fazla parlaklıkta görülmektedir. Elde ettiğimiz AK'ların gözenekli yapıda olmaları ve yüksek yüzey alanına sahip olmaları nedeniyle gümüşüde yüksek oranda bağladığı görülmekte ve bu sonuçlar beklendiği gibi diğer araştırmacıların bulgularıyla uyumludur (Islam et al., 2021).

Numunelerin EDS analizleri 1000x büyütmde karşılaştırılarak incelendiğinde AK1'de karbon oranı %81 iken NPAGAK1'de %58 ve NPAGAK5'de ise %50'ye düşmüştür. Bunun nedeni yapıya bağlanan Ag^+ iyonlarının artışıdır. Yapıda bulunan gümüş oranının yüzeye tutulan gümüş miktarı arttıkça sayısal olarak arttığıda görülmektedir.



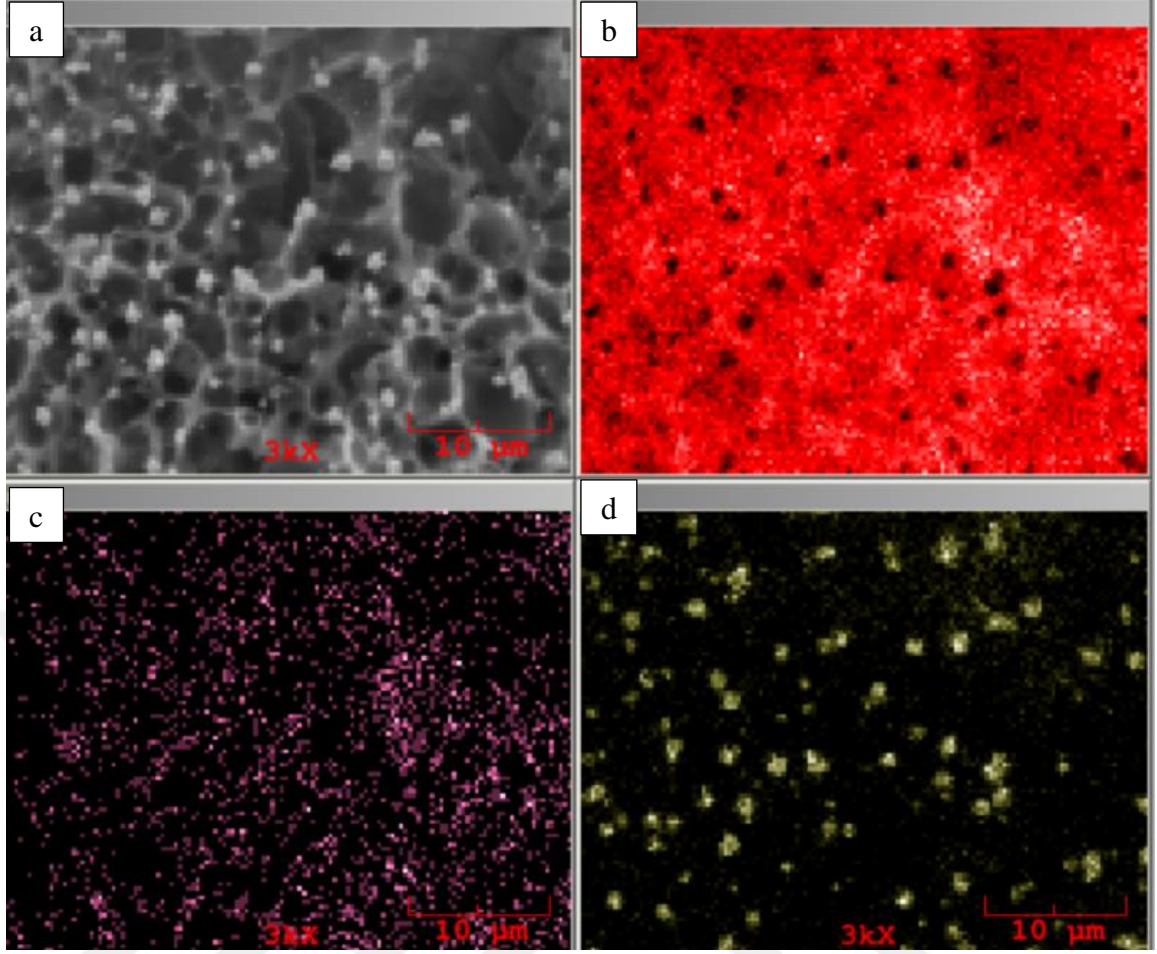
Şekil 80 a) NPAgAK2, b) NPAgAK6'nın 1000 Büyütmede SEM ve EDS Görüntüleri

Şekil 80'de kimyasal aktivasyonu H_2PO_4 ile 1:1 oranında gerçekleştirilen 150 mesh boyutundaki AK10'a iki farklı miktarda (0,5-1g) NPAg empreyne edilerek elde edilen NPAgAK2 ve NPAgAK6'nın SEM görüntüleri incelendiğinde aktif karbona bağlanmış olan yüzeydeki gümüş iyonları net bir şekilde görülmektedir. Bu çalışmada yapıya bağlanan en fazla gümüş iyonu oranı NPAgAK6'da gözlenmiştir. Bu da adsorbanın gözenek yapısının Ag^+ iyonlarını adsorplamak için uygun olduğu bulundu. EDS analizleri 1000x büyütmede sayısal olarak incelendiğinde de yapıya gümüş bağlanmadan önce AK10'da karbon oranı %80 iken NPAgAK2'de %33, NPAgAK6'da %31'e düşmüştür. Ayrıca Şekil: 80'de a)'da yapıya bağlanan NPAg oranı %41 iken b)'de %51'e yükselmiştir. Buda yapılan çalışmanın hem SEM hem EDS analizlerinin birbirini doğruladığının kanıtıdır. Çıkan sonuçlar kıyaslandığında H_2PO_4 ile kimyasal aktivasyonu gerçekleştiren aktif karbonların NPAg iyonlarını bağlamada en iyi numune olduğunu Soliman ve arkadaşları (2022)'de yaptıkları çalışmayla desteklemiştir (Soliman et al., 2022).



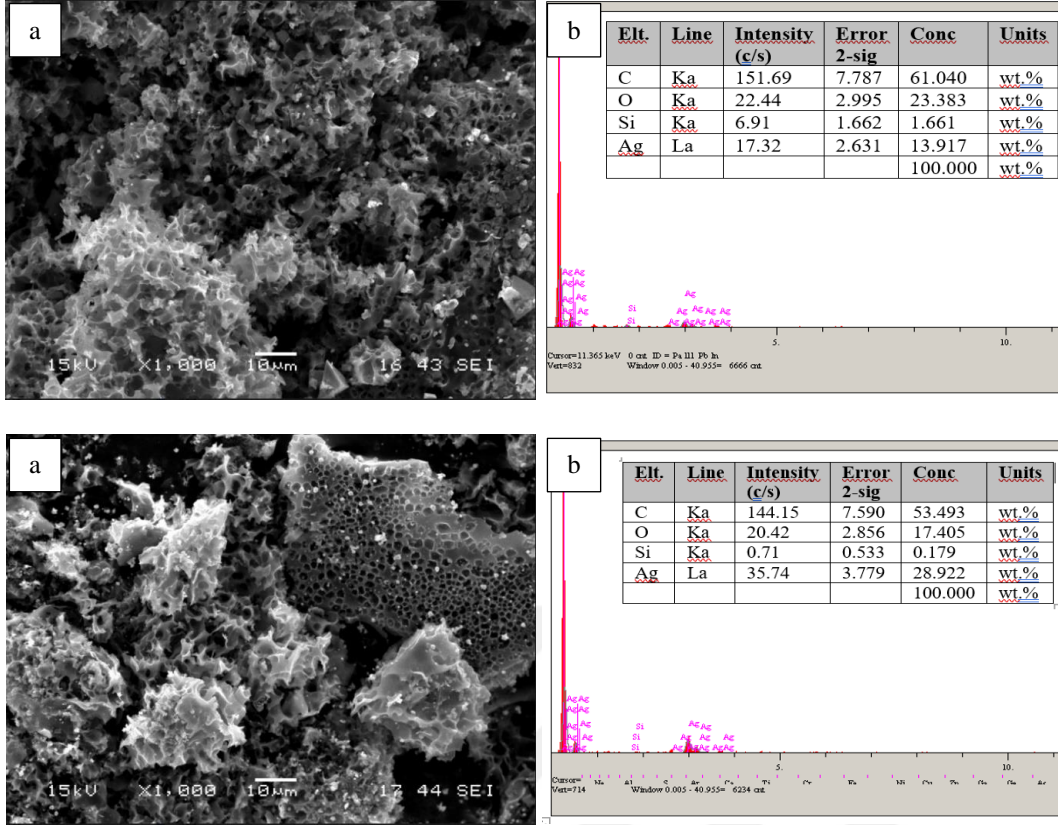
Şekil 81 a) NPAgAK3, b) NPAgAK7'nin 1000 Büyütmde SEM ve EDS Görüntüleri

Kimyasal aktivasyonu K_2CO_3 ile 1:2 oranında gerçekleştirilen 70 mesh boyutundaki AK7'ye 0,5 g NPAg empreyne edilerek NPAgAK3 ve 1g NPAg empreyne edilerek ise NPAgAK7 elde edilmiştir. Şekil 82'de SEM görüntüleri ve EDS görüntüleri verilen nanaokompozitler incelendiğinde tipik petek görüntüde gözenekli aktif karbon yapısı dikkat çekmektedir. NPAg bağlanmadan önce AK7'de yine aynı şekilde gözenekli yapı oldukça dikkat çekiciydi ve gümüş iyonlarının empreyne edilmesiyle dahi yapıdaki gözenek şekli değişmemiştir. Yüzey morfolojisi incelendiğinde NPAg iyonlarının varlığı parlak görüntülerle teyit edilmiştir. 1000x büyütmde EDS analizleri incelendiğinde, yapıya eklenen NPAg oranı a)'da %27 iken b)'de %44'e yükselmiştir. Yapıya empreyne olan NPAg iki katına çıkarılsada bağlanan miktar tam iki katına çıkmamıştır. Bu bize deneylerde bir miktar NPAg'ün bağlanmadan yıkama esnasında yapıdan uzaklaştığını göstermektedir (Rengga et al., 2017).



Şekil 82 NPAgAK3'ün 3000x Büyütmede EDS Haritalama Görüntüleri a) Aktif karbon b) Yapıdaki karbon, c) Yapıdaki oksijen ve d) Yapıdaki gümüş

Haritalandırma yöntemi ile incelemesi yapıların elementel içeriğinin fotoğraf üzerinde dağılımı izlenebilmektedir. NPAgAK3'ün 3000x büyütmede EDS haritalama fotoğrafı verilen Şekil 22 incelendiğinde, yapıdaki karbon, oksijen ve gümüşün ayrı ayrı varlığı net bir şekilde kanıtlanmıştır.



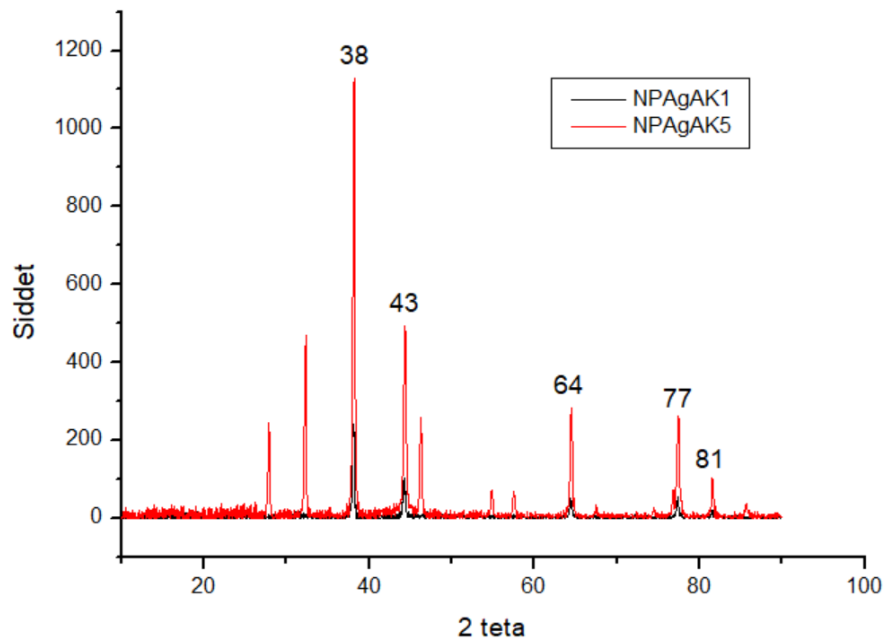
Şekil 83 a) NPAgAK4, b) NPAgAK8'in 1000x Büyütmede SEM ve EDS Görüntüleri

Şekil 84'te NPAgAK4 ve NPAgAK8'e ait SEM fotoğrafları ve EDS analizi görülmektedir. KOH ile kimyasal aktivasyonu gerçekleştirilmiş olan AK8'e iki farklı miktarda (0,5-1g) NPAg empreyene edilmesiyle elde edilen NPAgAK4 ve NPAgAK8'e ait SEM fotoğrafları değerlendirildiğinde, yapıda gözenekler belirgin bir şekilde görülmektedir.

Bu fotoğraflar incelendiğinde, yapıya eklenen NPAg miktarı arttıkça yüzeydeki beyazlıklarında gittikçe arttığı görülmektedir. Dört saatlik empreyene süresine sahip aktif karbonun gümüşü adsorbe ettiği görüntülerden açıkça görülmektedir. Başlangıç maddesi fındık kabuğu olan AK8'in gözenekli bir yapıya sahip olması ve yüzey alanının yüksek olması nedeniyle gümüşü yüksek oranda bağladığı görülmektedir. Benzer sonuçlar literatürde de bildirilmiştir (Chen et al., 2005; Rengga et al., 2013). EDS analiz sonuçlarına bakıldığında eklenen NPAg miktarının 0.5 den 1.0 g'ya çıktığında % gümüş miktarında arttığı, buna bağlı olarak yapıdaki %C miktarının ise %61 den %53 gerilediği görülmektedir.

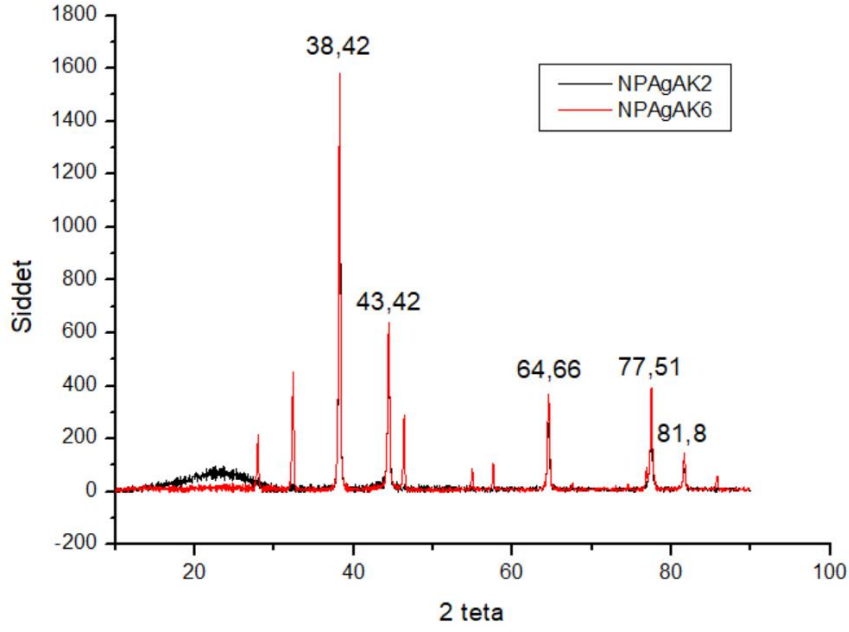
d. NPAGAK'ların XRD analiz sonuçları

XRD analizi ile inorganik maddelerin yapısındaki bileşim hakkında önemli veriler elde edilir. Yapılan analizler sonucunda, üç farklı mesh aralığındaki fındık kabuğunun farklı kimyasal ajanların ($ZnCl_2$, H_2PO_3 , K_2CO_3 , KOH) farklı oranlarda (1:4, 1:1,1:2, 1:3) katılmasıyla elde edilmiş 12 aktif karbon içerisinde seçilen 4 farklı aktif karbona (AK1, AK7, AK8, AK10) iki farklı oranda (0.5 ve 1 g) emdirilmesiyle elde edilen 8 farklı numunenin (NPAGAK1, NPAGAK2, NPAGAK3, NPAGAK4, NPAGAK5, NPAGAK6, NPAGAK7, NPAGAK8) XRD görüntüleri her iki oran için karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



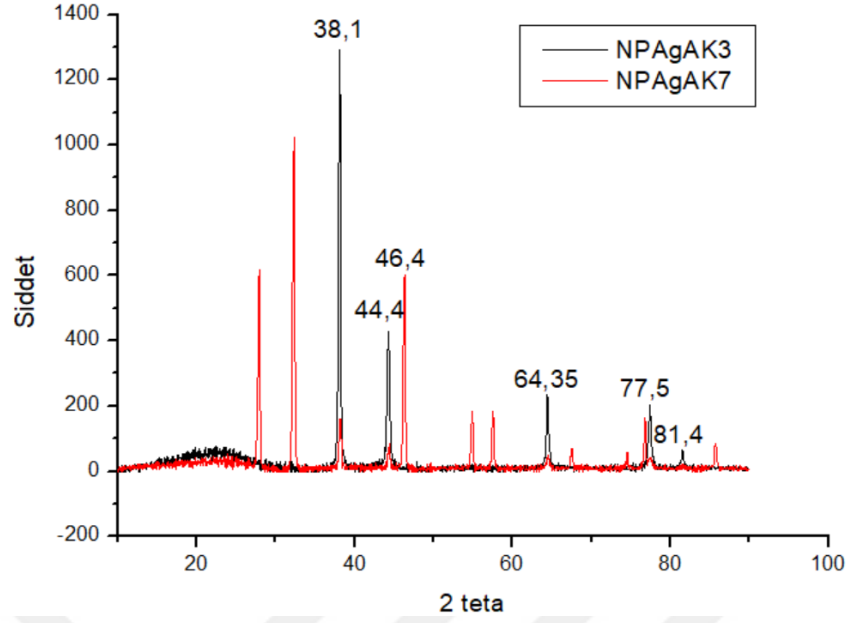
Şekil 84 NPAGAK1 ve NPAGAK5'in XRD Sonuçları

Şekil 85'de verilen NPAGAK1 ve NPAGAK5'in XRD analizi sonuçları incelendiğinde 2θ derecesinde 38° , 43° , 64° , 77° ve 81° 'de keskin pikler görülmektedir. Analiz sonucu elde edilen bu pikler (111), (200), (220), (311), (222) koordinatlarındaki yüzey merkezli metalik gümüşe aittir. XRD sonuçlarında yapıda herhangi bir gümüş oksit pikine rastlanmamıştır ve sonuçlar literatürle desteklenmiştir (Sang et al., 2016; Karadirek et al., 2019). Gümüş eklendikten sonra, aktif karbonların amorf olan yapısı kristal bir yapıya dönüşmüş ve bu dönüşüm piklerin keskinliği ile açıkça görülmüştür.



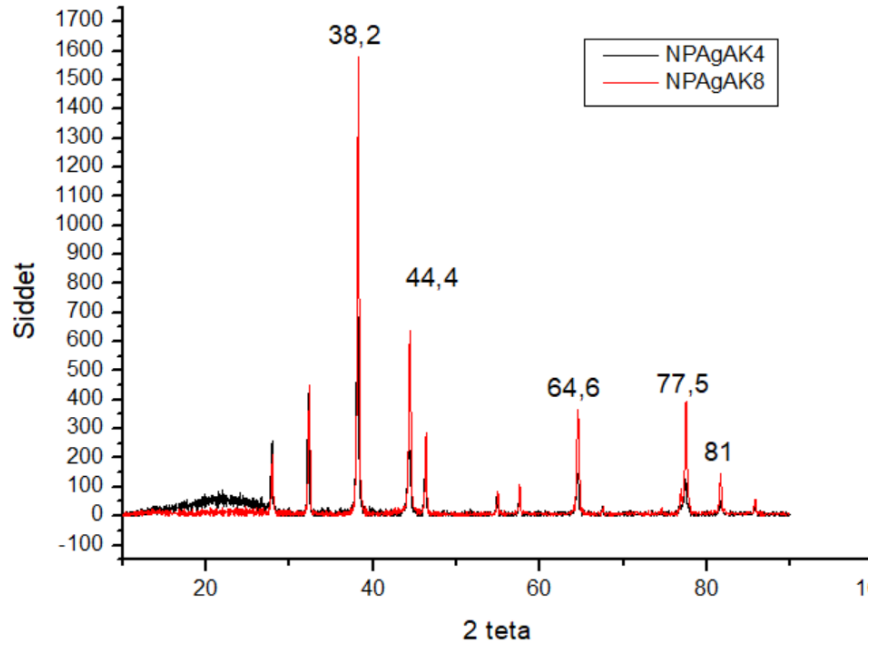
Şekil 85 NPAgAK2 ve NPAgAK6'in XRD Sonuçları

Şekil 86'da verilen NPAgAK2 ve NPAgAK6'in XRD sonuçları incelendiğinde 2θ derecesinde $38,42^\circ$; $43,42^\circ$; $64,66^\circ$; $77,51^\circ$ ve $81,8^\circ$ 'de keskin pikler elde edilmiştir. Analiz sonucu elde edilen bu pikler (111), (200), (220), (311), (222) koordinatlarındaki yüzey merkezli metalik gümüşe aittir (Singh et al., 2014). Analizi yapılan adsorbanın içerisinde gümüş olduğunu XRD sonucu elde edilen pikler desteklemiştir. NPAg ilavesiyle birlikte aktif karbonların tipik amorf yapısı kristal bir yapıya dönüşmüştür. Ayrıca aktif karbonlara bağlanan iki farklı orandaki (0,5-1g) NPAg miktarının artması ile elde edilen piklerde gümüşün karakteristik piklerinin şiddetindeki artış desteklemiştir (Van et al., 2018).



Şekil 86 NPAgAK3 ve NPAgAK7'in XRD Sonuçları

Şekil 87'de kimyasal aktivasyon ajanı olarak K_2CO_3 kullanılan ve iki farklı miktarda (0,5-1g) NPAg empreyne edilen NPAgAK3 ve NPAgAK7'in XRD görüntüleri üst üste çakışarak işlem basamaklarının doğruluğunu ıspatlamış ve pikler tipik Ag^+ iyonunun varlığını ıspatlamıştır.



Şekil 87 NPAgAK4 ve NPAgAK8'in XRD Sonuçları

Şekil 88'de kimyasal aktivasyon ajanı olarak KOH kullanılan AK8'e iki farklı miktarda (0,5-1g) NPAg empreyne edilerek elde edilen NPAgAK3 ve NPAgAK7'in

XRD görüntüleri verilmiştir. Aktif karbonun amorf olduğu düşünülürse şekilde görülen tepe noktaları tipik Ag⁺ iyonu varlığına işaret etmektedir.

Genel anlamda aktif karbon oluşumunda kullanılan kimyasal ajanın NPAgAK sentezinde büyük bir önem arz etmediği, piklerin daha çok gümüş varlığını kanıtlayan derecelerde görüldüğü saptanmıştır.

Bu sonuç bize gümüşün aktif karbona metalik formda bağlandığı sonucunu belirtmektedir. Aktif karbonlara eklenen NPAg miktarı arttıkça gümüşün karakteristik tepe noktalarının yoğunluğu da arttığı görülmektedir. Bu, daha geniş kristallere sahip gümüş parçaların oluştuğunu göstermektedir. Çıkan XRD sonuçları EDS ve SEM sonuçları ile paralellik göstermektedir (Sang et al., 2016).

Gümüş iyonları reaktif elektronik yapılarından dolayı oksijen, sulfur ve azot içeren çeşitli donör gruplara bağlanabilmektedir. Gümüş iyonlarının bağlanabildiği bu üç bileşim amino, tio, imidazole, fosfat ve karboksilat grupları şeklinde biyolojik moleküllerde bulunabilmektedir. Bundan dolayı gümüş iyonları bakteri sitoplazmasında bulunan tiyol grupları ile reaksiyona girerek enzimleri etkisiz hale getirip bakterilerin inaktif olmasını sağlar. Yapıda bulunan gümüş iyonunun antibakteriyel etkisinin Ag⁺ konsantrasyonu ile doğru orantılı olduğu 3. bölümde gerçekleştirilen antibiyogram çalışmalarıyla desteklenmiş ve literatürle uyumlu bulunmuştur (Kırmusaoğlu ve Cansız, 2018).

e. NPAgAK'ların BET sonuçları

Aktif karbonlar genellikle yoğun aromatik gruplara, geniş yüzey alanına ve gözenek hacmine sahip katılardır. Karbondaki gözenekler, yüzey alanında aktivasyon sonrası önemli bir artışa sebep olmaktadır (Mbark et al., 2022).

Çizelge 19 NPAg eklenmek üzere seçilen AK'ların S_{BET} sonuçları

	NPAgAK S_{BET} (m ² /g)	NPAgKC t-Plot Micropore (m ² /g)	NPAgAK t-Plot (m ² /g)	NPAgAK V_{total} (cm ³ /g)	NPAgAK V_{micro} (cm ³ /g)	NPAgAK Average pore size (Å)
AK1	1334	399,441	933,573	0,846	0,186	25,392
AK10	1208	534,006	674,004	0,610	0,254	20,211
AK7	644	606,844	37,639	0,232	0,292	14,431
AK8	504	599,517	94,921	0,183	0,299	14,517

Yüzey alanı, adsorpsiyon amacıyla kullanılacak olan aktif karbonların önemli özelliklerinden birisidir. Yüzey alanının boyutu, adsorplamayı gerçekleştirecek gözenek hacminin de büyük olduğu anlamına gelir. Bu gözeneklilik, aktif karbonun etkin kullanımı için gerekliliktir. Literatürde ticari olarak kullanılan aktif karbonların yüzey alanı 400-1000 m²/g aralığında olmasına rağmen özel amaçlı üretimlerde bu değer aşılabilmektedir (Lima et al., 2019; Spessato et al., 2019).

Bu çalışmada Çizelge 19’da S_{BET} yüzeyleri verilen 4 farklı aktif karbona (AK1, AK10, AK7, AK8), iki farklı miktarda (0,5-1g), NPAg iyonları eklenmiş ve üretilen NPAGAK’lara ait S_{BET} yüzeyleri ise Çizelge 19’da paylaşılmıştır.

Çizelge 19’a bakıldığında farklı kimyasal ajanlarla kimyasal aktivasyon sonucu elde edilen 4 farklı aktif karbonun (AK1,7,8,10) S_{BET} değerleri 504-1334 m²/g aralığında kaydedilmiş ve bu sonuçlar üretilen aktif karbonların ticari aktif karbonla kıyaslandığında yüzey alanının oldukça büyük olduğunu göstermiştir.

Bu çalışmada aktif karbona eklenen NPAg iyonları eklenen aktif karbonun yüzey alanında önemli bir düşüşe sebep olmamıştır.

Çizelge 20 AK ve NPAGAK’ların S_{BET} Sonuçları

Sembol	AK S_{BET} (m ² /g)	NPAGAK S_{BET} (m ² /g)	NPAGKC t-Plot Micropore (m ² /g)	NPAGAK t-Plot (m ² /g)	NPAGAK V_{total} (cm ³ /g)	NPAGAK V_{micro} (cm ³ /g)	NPAGAKA verage pore size (Å)
NPAGAK1	1334	1517	631,15	886,75	0,7477	0,3057	19,704
NPAGAK2	1208	1185	444,60	740,31	0,6847	0,2101	23,115
NPAGAK3	644	380	404,02	23,58	0,1669	0,2046	17,555
NPAGAK4	504	209	173,39	36,31	0,0990	0,0836	18,900
NPAGAK5	1334	1178	456,71	721,32	0,6217	0,2159	21,111
NPAGAK6	1208	899	301,85	598,07	0,5576	0,1554	24,787
NPAGAK7	644	339	333,70	5,53	0,1433	0,1607	16,900
NPAGAK8	504	68	81,68	13,48	0,0232	0,0415	13,626

NPAg empreyne edildikten sonra elde edilen NPAGAK’ların S_{BET} değerleri Çizelge 20’de verildiği gibi 68-1517m²/g aralığında bulunmuştur. Aktif karbona NPAg eklenmesi sonucu yüzey alanında düşüş olması beklenen bir sonuçtur. Ancak ZnCl₂ ile kimyasal aktivasyonu gerçekleştirilen numunede yüzey alanında artış olmuştur. Buda NPAg iyonlarının yapıya empreyne olması esnasında ortamın şartlarına bağlanmıştır (Ng et al., 2018).

Çizelge 20 incelendiğinde aktif karbona eklenen gümüş miktarı arttıkça yüzey alanı, mikro gözenek alanı, dış yüzey alanı ve mikro gözenek hacminin azaldığı görülmektedir. Makro gözenekler molekülün adsorbe edilip aktif karbona aktarılmasına izin verirken, mezo ve mikro gözenekler adsorpsiyon işlemini gerçekleştirir. Mezogözenekler, organik bileşiklerin emilimi için çok önemlidir (Jiun-Horng et al., 2008; Fischer, 2017; Ng et al., 2018; Zhang et al., 2009).

Aktif karbona NPAg iyonları eklendikten sonra gözenek boyutunun arttığı görülmekte ve gümüş miktarındaki artış ile tekrar gözenek boyutu düşmektedir. Mezo gözenek boyutundaki artış, bölüm 3'te gerçekleştirilen antibakteriyel etkideki artışla da desteklenmiştir (Hadoun et al., 2013). Gözenek genişliği, bu çalışmada Çizelge 20'de görüldüğü gibi 13-24 Å aralığındadır.

Çalışmada bulunan S_{BET} sonuçları, iyot adsorpsiyonu neticesinde hesaplanan iyot sayısı sonuçlarıyla oldukça uyumludur. NPAg eklenmiş aktif karbonların gözenek boyutu dikkate alındığında IUPAC tarafından yapılan sınıflandırmaya göre 13-24 Å aralığında gözenek boyutuyla mikro ve mezo gözenek boyutu karşımında olduğu görülmektedir. Ancak K_2CO_3 'ün kimyasal ajan olarak kullanıldığı NPAgAK3, NPAgAK7 ve KOH'in kimyasal ajan olarak kullanıldığı NPAgAK4 ve NPAgAK8'e ait $t-Plot$ m^2/g değerleri incelendiğinde (sırasıyla 23,5,36 ve 13 m^2/g) değerler, yapıdaki tüm gözeneklerin mikro gözenek olduğunu ve mezo gözeneklerin Ag+ iyonları tarafından tamamen kapatıldığı göstermektedir.

Feng ve arkadaşları, 2000, aktif karbon lifleri üzerinde yaptıkları çalışmada, yüzey alanı azaldıkça antibakteriyel etkinin arttığını göstermiştir (Feng et al., 2000). Yang ve arkadaşları, 2009, bambu kömürüne gümüş katılarak hazırlanan gümüş nanokompozitlerin yüzey alanının, eklenen gümüş miktarı arttıkça azaldığını göstermiştir (Yang et al., 2009).

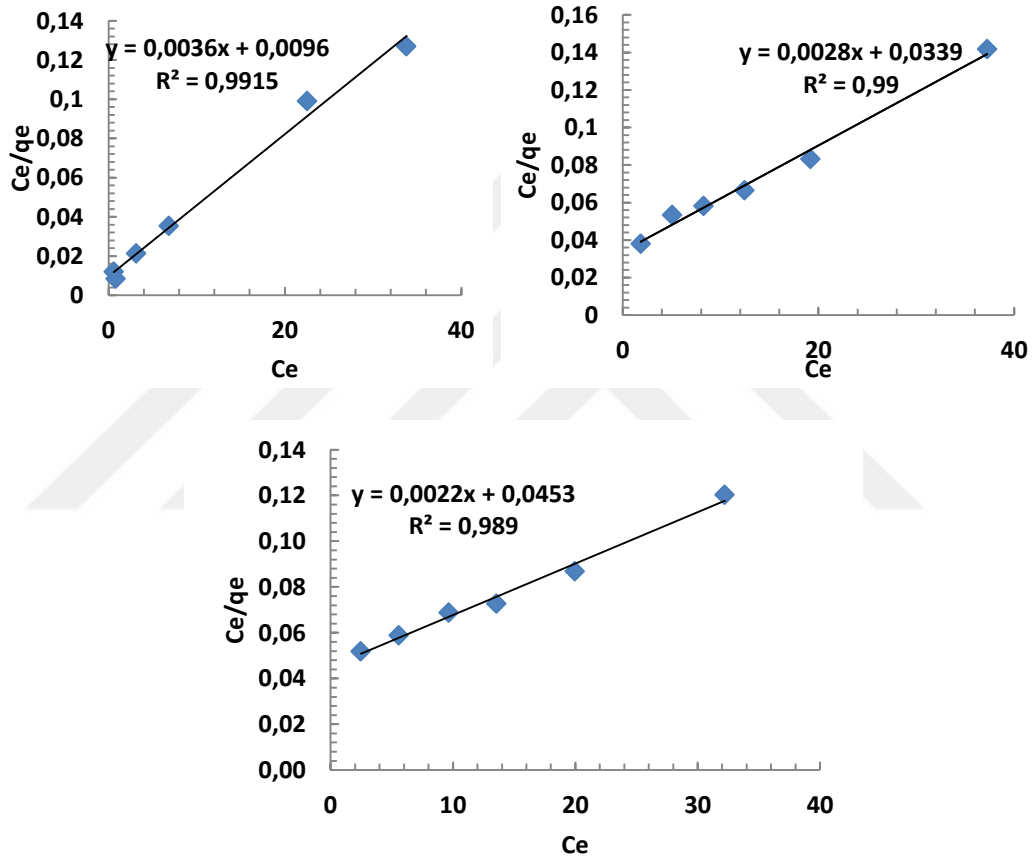
Makro gözenekler molekülün adsorbe edilip aktif karbona aktarılmasına izin verirken, mezo ve mikro gözenekler adsorpsiyon işlemini gerçekleştirir. Mezogözenekler, organik bileşiklerin emilimi için çok önemlidir (Jiun-Horng et al., 2008; Fischer et al., 2017; Ng et al., 2018; Zhang et al., 2009). Aktif karbona Ag eklendikten sonra gözenek boyutunun arttığı, gümüş miktarındaki ve mezo gözenek boyutundaki artışın ise antibakteriyel etkideki artışla desteklendiği bilinmektedir

(Hadoun ve ark., 2013). Çalışmamızın 3. bölümde elde edilen antibakteriyel etki literatürle uyumludur.

2. NPAGAK ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları

Bu bölümde gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarına, 150 mesh boyutunda H_2PO_4 ile 1:1 kimyasal aktivasyonu gerçekleştirilen (AK10) ve daha sonra 0,5 ve 1g NPAG empreyne edilmiş olan NPAGAK2 ve NPAGAK6 ile devam edilmiştir.

a. Adsorpsiyon denge çalışmaları sonuçları



Şekil 88 a) AK10 (b) NPAGAK2 (c) NPAGAK6 Üzerine MM Adsorpsiyonu için Langmuir İzoterm Grafikleri

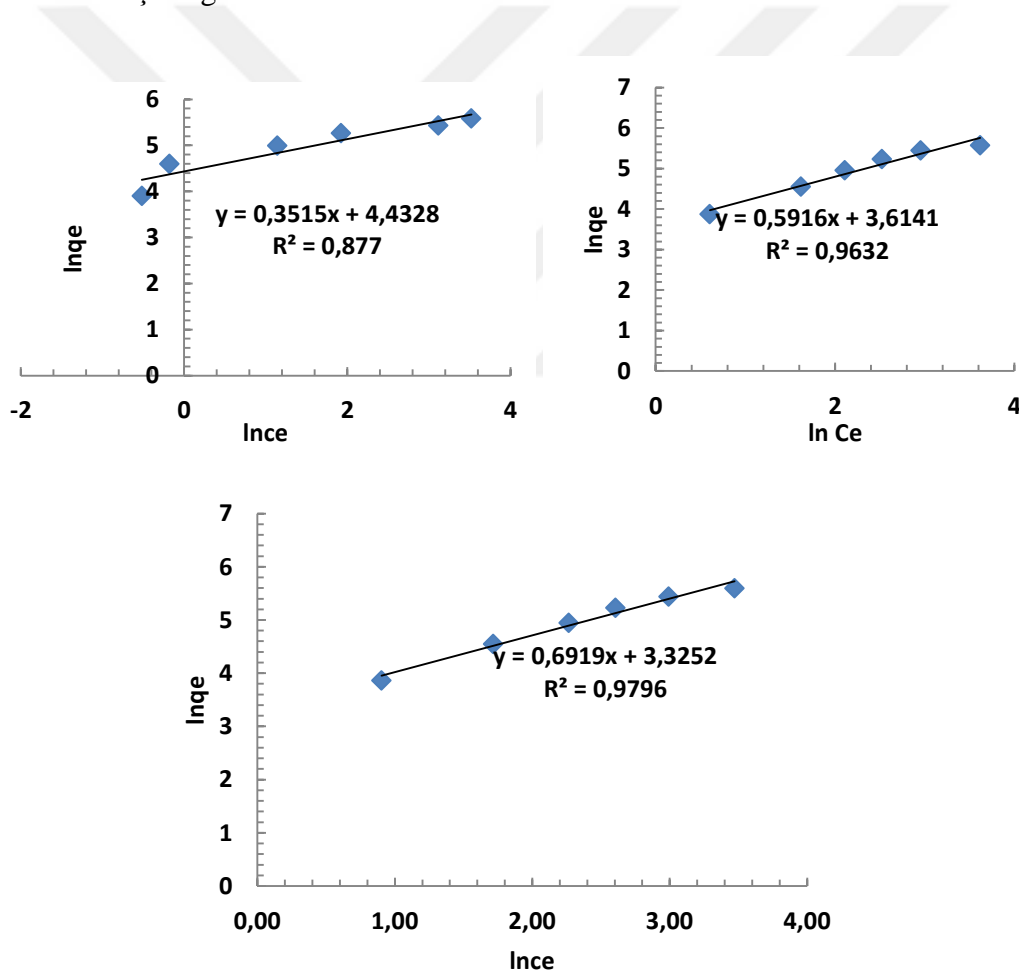
Aktif karbon ve gümüş kaplı aktif karbon numuneleri için hesaplanan korelasyon katsayıları, MM'sinin aktif karbon ve gümüş kaplı aktif karbonlar tarafından adsorbe edildiğini kanıtlayan Langmuir izotermi adsorpsiyon modeline en iyi şekilde uyduğunu göstermektedir. Şekil 88'de sırasıyla korelasyon katsayıları a) için ($R^2 = 0.991$), b) için ($R^2=0.99$) ve c) için ($R^2 = 0.989$) şeklindedir. Bu sonuçlar bize adsorpsiyonun tek tabaka ve homojen şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca tüm numunelerin yüksek adsorpsiyon kapasiteleri Lineer Langmuir izoterm

denkleminde hesaplanmıştır. Sırasıyla AK2, NPAGAK10 ve NPAGAK6 için hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasiteleri (q_{max}), ise 454.54, 277.77 ve 357.14 ve mg/g'dır.

Freundlich izoterm modeli, adsorban yüzeyinin adsorban moleküller tarafından çok katmanlı kaplandığını varsayar (Mishra et al., 2009). Bu lineer formülasyon formül (26)'da sunulmuştur.

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} C_e \quad (26)$$

Formülde, q_e , adsorbanın yüzeyindeki adsorbat denge konsantrasyonuna (mg/g), C_e , çözeltideki adsorbat (mg/L) anlamına gelir, K_f ve n , Freundlich sabitlerine karşılık gelir.



Şekil 89 (a) AK10 (b) NPAGAK2 (c) NPAGAK6 Üzerine MM Adsorpsiyonu İçin Freundlich izoterm Grafikleri

Hesaplamalarla elde edilen Langmuir ve Freundlich izoterm sabit değerleri Çizelge 21'de verilmiştir.

Çizelge 21 AK10, NPAGAK2 ve NPAGAK6 üzerine MM Adsorpsiyon İçin İzoterm Parametreleri

Sample	Langmuir isotherm			Freundlich isotherm		
	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_F	n (l/mg)	R^2
AK10	277,77	0,38	0,99	84,17	2,84	0,87
NPAGAK2	454,54	0,08	0,99	37,12	1,69	0,96
NPAGAK6	357,14	0,05	0,99	27,80	1,45	0,97

Langmuir ve Freundlich izoterm sabitlerinin birlikte verildiği Çizelge 21 değerlendirildiğinde, Langmuir izoterminin korelasyon katsayısının şu şekilde olduğu görülmektedir. Freundlich izoterminin korelasyon katsayısı ($R^2=0.87-0.97$) arasındadır. Korelasyon katsayılarını karşılaştırarak, Langmuir izotermi, MM'nin homojen bir tek tabakada AK10, NPAGAK2 ve NPAGAK6 tarafından adsorbe edildiğini kanıtlayan adsorpsiyon modeline en iyi şekilde uyar. AK10, NPAGAK6 ve NPAGAK2'nin lineer Langmuir izoterm denkleminde hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasiteleri (q_{max}), sırasıyla 277.77, 357.14 ve 454.54 mg/ g'dir. Gümüş emdirilmiş aktif karbonların deneysel MM adsorpsiyon kapasitelerinin (q_{max}), AK10'nin adsorpsiyon kapasitesinden daha yüksek olduğu Şekil 89'dan görülebilir. Freundlich izotermine göre 1 ile 10 arasındaki n değeri adsorpsiyon uygunluğu olarak bilinir (Mishra vd., 2009). Bu değer çalışmamızda tüm örneklerimizde 1,45 ile 2,84 arasındadır. Çalışmamız MM adsorpsiyonu için uygun olduğunu göstermektedir. Ek olarak, yüksek bir K_f değeri, yüksek adsorpsiyon afinitesini gösterir. q_{max} değeri, en yüksek 1 g NPAG emdirilmiş aktif karbon (NPAGAK6) için hesaplanır. Bu da bize en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin 1 g NPAG emdirilmiş aktif karbonda olduğunu söyler. Sulu çözeltilerden MM uzaklaştırılması için adsorpsiyona uygun olduğunun bir göstergesidir (Mittal et al., 2007).

7. Sonuç ve Öneriler

Farklı kimyasal ajanların ($ZnCl_2, H_2PO_3, K_2CO_3, KOH$) farklı oranlarda (1:4, 1:1,1:2, 1:3) farklı mesh aralığındaki fındık kabuklarına empreyane edilmesiyle 1. Bölümde elde edilen 12 numune içerisinde 2. Bölüm analizleri için 4 farklı aktif karbon (AK1,AK7,AK8,AK10) seçildi. Seçilen aktif karbonlara iki farklı oranda (0,5 ve 1 g) NPAG ilave edilerek 8 farklı numune elde edildi ve bu numunelerin karakterizasyon çalışmaları 2. Bölümde gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar üretilen NPAGAK'ların iyi birer adsorban olduğunu doğruladı.

Yapıya eklenen NPAg iyonları S_{BET} yüzey alanında önemli ölçüde düşüşe sebep olmazken, adsorpsiyon kapasitesinde ve gözenek boyutunda artışa sebep olarak antimikrobiyal çalışmalar için faydalı olacak bir karakter kazandı. Yapıya eklenen NPAg iyonlarının varlığı SEM,EDS görüntüleri alınarak kanıtlandı. Elde edilen XRD grafikleriyle daha önce amorf yapıda olan aktif karbonların NPAg eklenmesiyle beraber kristalize pikler verdiği doğrulandı. Ayrıca MM sayısı ve iyot sayısı üretilen NPAGAK'ların mikro ve mezo gözenekliliği hakkında bilgi vererek oluşan nanokompozitlerin adsorpsiyon kabiliyetlerini değerlendirmemizi sağladı. Çalışmada çıkan iyot sayıları yapılan BET yüzey analiz hesaplamasıyla uyumlu bulundu. Yapıya NPAg bağlanmasıyla BET yüzey alanında düşüş olsa bile gözenek boyutunda ve adsorpsiyon kapasinde oluşan artış dikkat çekici olmuştur. Sonuçlar literatürle uyumludur (Devi et al., 2019).

F.III. Bölüm

Nanopartiküler Gümüş Kaplı Aktif Karbonların Antibakteriyel Özelliğinin Belirlenmesi

1. Giriş

Gıda güvenliği, gıdaların üretiminden tüketime kadar olan tüm aşamalarda çeşitli önlemlerin alınarak insan sağlığını olumsuz etkileyebilecek her türlü koşul ve faktörlerden arıtılması olarak ifade edilmektedir (Kantaroglu ve Demirbaş, 2019). FAO'ya göre (Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü) gıda güvenliği "*gıdalarda tüketicilerin sağlığına zarar verebilecek tehlikeli unsurların bulunmaması veya kabul edilebilir düzeyde olması*" anlamına gelmektedir.

Bu kapsamda gıda güvenliğinin temel prensibi, öncelikli olarak gıdaların sağlığa zararlı etkenlerle bulaşısının önlenmesi, bulaşının engellenemediği noktada etkenin çoğalması ve yayılmasının önlenmesi ve son olarak etkenin çeşitli yöntemlerle gıdalardan uzaklaştırılması veya etkisiz hale getirilmesi şeklinde özetlenmektedir (Funget al., 2018).

Gıda güvenliğini tehdit eden unsurlar, fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere üç grupta incelenmekte ve gıda güvenliğini tehdit eden en önemli unsur olarak biyolojik unsurlar dikkate alınmaktadır. Gıda kaynaklı hastalıklar genel anlamda "gıda zehirlenmesi" olarak bilinmekte ve özellikle gıda hijyeninin sağlanamadığı durumlarda ortaya çıkmaktadır. Gıda kaynaklı hastalıklara virüsler, bakteriler,

parazitler ve patojen mantarlar sebep olmakla birlikte, bu hastalıkların oluşmasında gıdaların çiğ tüketilmesi, yeterince iyi yıkanmaması, kontamine suyla bulaşısı yanlış hazırlama ve/veya depolama süreçleri gibi birçok etken sebep olabilmektedir (Pal et al., 2016).

Özellikle temiz içme suyunun temini toplum sağlığını korumak için en önemli unsurdur. Fakat birçok ülkenin 2025 yılına kadar temiz içme suyu kriziyle karşı karşıya kalacağı tahmin edilmektedir. Dünyada yaklaşık bir milyar insan kirli su tüketmekte ve her yıl 2,2 milyon kişi buna bağlı olarak hayatını kaybetmektedir (Thavasi et al., 2008).

Tüketme hazırlanan gıdanın tarladan sofraya kadar izlediği tüm süreçte sağlığa zararlı olabilecek her unsurdan uzaklaştırılması veya oluşan bulaşların bertaraf edilmesi halk sağlığı açısından son derece önemli olmuştur. Son gıda güvenliği yasaları ve yönetmelikleri ile dünya genelinde “temiz” etiketli organik ve sağlıklı ürünlere yönelik artan tüketici talebi, sentetik kimyasal koruyucuların kullanımını bir kenara itmekte ve ilgiyi yenilikçi ambalajlama veya inhibisyon sistemlerine kaydırmaktadır (Janjarasskul et al., 2016).

Çalışmanın bu bölümünde gıda güvenliği için en önemli unsurlardan biri olan mikrobiyal kirliliği önlemek, azaltmak veya yok etmek için NPAG ekleyerek elde ettiğimiz NPAGAK'ların antimikrobiyal etkisi incelenmiştir.

2. III. Bölüm Yöntem

Nanopartiküller gümüş ile kaplanmış sekiz farklı aktif karbon (NPAGAK1,2,3,4,5,6,7,8) gıda güvenliği ve halk sağlığı açısından risk kabul edilen altı farklı patojen bakteri (*E. coli*, *Salmonella typhi*, *E. faecalis*, *Staphylococcus aureus*, *L. Monositogenes*, *Bacillus cereus*) üzerinde test edildi. Çalışmada well difüzyon yöntemi ile disk difüzyon yöntemi kombine edilerek kullanıldı. Deneylerde kullanılan kültürler İstanbul Aydın Üniversitesi Gıda İşleme Laboratuvarından temin edildi.

Çalışmada mikroorganizmaların pasaj geçişi için seçici olmayan PCA besiyeri (Plate Count Agar (Merck 1.05463), well difüzyon çalışması için MHA (Müller Hilton Agar Merck 1.05437) besiyeri kullanıldı.

PCA besiyeri in vitro (canlı hücre dışında) yapılan standart mikrobiyolojik analizlerde, toplam aerobik mezofilik bakteri sayımında kullanılan genel katı bir besiyeri olarak, inhibitör ve indikatör içermez.

MHA katı besiyeri, standart mikrobiyolojik analizlerde, agar difüzyon testi ile klinik olarak önemli patojenlerin, antibiyotik ve sulfonamitlere karşı duyarlılığını belirlemek için kullanılır.

Antibiyotik disk olarak Ampisilin 10 mg ve Sefotaxim 30 mg Antibiyotik diskleri üretici firma önerileri doğrultusunda muhafaza edildi ve kullanıldı.

a. Well difüzyon yöntemi

Hazırladığımız antibakteriyel nanogümüş kaplı aktif karbonların altı farklı patojen bakteri üzerindeki inhibisyonunu belirlemek üzere Well difüzyon, karşılaştırma yapmak üzere kullanılan antibiyotikler için Disk difüzyon metodu kullanıldı.

Bakteri kültürleri yenilenmesi için seçici olmayan besiyerine (PCA) pasajlanarak 36,5 °C 24 saat üremesi beklendi ve daha sonra oluşan izole koloniler seçilerek inokulum hazırlandı.

Atipik bir varyantı seçmekten kaçınmak için (mümkünse) morfolojik olarak benzer olan birden fazla koloni kullanılmasına dikkat edildi.

İnokulum süspansiyon hazırlamak için hazır serum fizyolojik kullanıldı. Tüm çalışma bek alevi ortamında gerekli sterilizasyon kurallarına uyarak gerçekleştirildi. Bakterinin benzer morfoloji gösteren kolonilerinden birkaç tanesi steril pamuklu eküvyon çubuğu yardımıyla alınarak ve steril tuzlu su (%0,85 NaCl) içinde süspanse edildi. Süspansiyonun yoğunluğu, *E. coli*'nin yaklaşık $1-2 \times 10^8$ CFU/mL'sine karşılık gelen McFarland 0,5 standardı ile eşit olacak şekilde 625 nm dalga boyunda Thermo Multiskan Go model fotometrik cihaz kullanılarak ayarlandı.

İnokulum süspansiyon hazırlandıktan sonra içine steril pamuklu eküvyon çubuk daldırıldı ve pamuktaki fazla sıvı, çubuğun pamuklu kısmını tüp cidarına bastırıp döndürerek atıldı ve pamuktaki inokulum agar yüzeyinin her tarafına eşit olacak şekilde üç yönde çubuk yardımıyla yayıldı (Sobhan et al., 2020).

Petri EUCAST disk difüzyon yönergeleri dikkate alınarak eşit aralıklara bölündü ve her bir işaretli bölüme kuyu çapı 6 mm büyüklüğünde olacak şekilde steril mantar delici ile kuyucuklar açıldı.

Açılan kuyucuklara hassas terazide tartımı yapılan 10 mg NPAGAK'lar sırasıyla yerleştirildi. Antibiyotik duyarlılığı karşılaştırma amaçlı kullandığımız antibiyotik disklerde agar yüzeyine yerleştirildi ve 36,5 °C 24 saat inkübasyona bırakıldı. Tüm çalışma bek alevi ortamında steril kabinde gerçekleştirildi.

İncelemeye uygun görülen plaklarda, inhibisyon zonlarının çapları kalite kontrol sınırları bakımından EUCAST disk difüzyon sınır değer tabloları kullanılarak bakteri, özgül bir antibiyotik için 'duyarlı', 'dirençli' veya 'orta duyarlı olarak kategorize edildi. Zon çapları EUCAST referans sınır değer tablolarına göre plak gözden 30 cm uzakta tutularak, çıplak gözle bakıldığında üremenin tam olarak inhibe olduğu nokta olarak değerlendirildi ve hassas bir şekilde ölçümü yapıldı (EUCAST, 2019).

Bu bölümde üretilen 8 farklı aktif karbon 6 farklı bakteri için ayrı ayrı değerlendirildi. Kontrol grubu olarak yaygın kullanılan iki antibiyotik (ampisilin 10mg, sefotaxim 30mg) tercih edildi

b. Yayma plaka yöntemi

i. NPAGAK2 ile *E. coli*'nin zamana bağlı inhibisyon çalışması

Hazırlanan nanopartiküler gümüş kaplı aktif karbonların içme suyundan *E. coli*'yi ne kadar sürede tamamen yok edeceğini belirlemek amacıyla yayma plaka yöntemi kullanıldı. Çalışma bek alevi ortamında steril kabinde gerçekleştirildi.

Öncelikle bir gün önce pasajlanmış *E. coli*'nin yaklaşık 10^8 CFU/mL'sine karşılık gelen 0,5 McFarland standardı ile eşit olacak şekilde 625 nm dalga boyunda ölçülerek süspansiyon hazırlandı.

Hazırlanan süspansiyondan alınan 1ml örnek 10 mL steril tuzlu suya aktarılarak süspansiyonda seyreltme gerçekleştirildi (Teramura et al., 2021). Bu işlem *E. coli*'nin yaklaşık $1-2 \times 10^5$ CFU/mL'sine karşılık gelecek şekilde 3 kez tekrarlandı. Daha sonra 10 mL 10^5 CFU/mL süspansiyon içerisine NPAGAK1'den 20 mg eklenerek hiçbir Ag-AK granülü çökmeyecek şekilde oda sıcaklığında oksijenli ortamda 150 rpm çalkalayıcıda inkübasyona bırakıldı. Sırasıyla karıştırma yapılan ilk an sıfırıncı dakika kabul edildi ve daha sonra 10 dakika arayla süspansiyondan alınan

0,1 ml örnek PCA besiyerine damlatılıp, tek kullanımlık steril drigalski spatülü ile, tüm petri yüzeyine homojen bir dağılım gösterecek şekilde yayma plaka yöntemiyle ekim yapıldı. Beş farklı zaman aralığında (0-10-20-30-40. dakika) yapılan ekimler 37 °C 24 saat inkübasyona bırakıldı ve sonuçlar koloni sayımı yapılarak değerlendirildi (Yoon et al., 2008; Biswas and Bandyopadhyaya, 2016).f

Canlı mikroorganizma sayısı, ekim yapılmadan önce gerçekleştirilen dilüsyon dikkate alınarak aşağıda verilen formülle gerçekleştirildi.

$$\frac{(CFU)}{mL} = \frac{(koloni\ sayısı) \times (dilüsyon\ faktörü)}{kültür\ plakası\ hacmi} \quad (27)$$

ii. NPAGAK8 ile *E. coli*'nin zamana ve sıcaklığa bağlı inhibisyon çalışması

Sıcaklık farkının bakteri kolonisi üzerindeki etkisini incelemek için farklı sıcaklıklarda (20, 25, 30, 35 °C) ve farklı sürelerde (5, 10 ve 15 dk) NPAGAK'ların antimikrobiyal kabiliyetini ölçüldü. Sonuçlar kaydedildi.

E. coli'nin yaklaşık 10⁸ CFU/mL'sine karşılık gelen 0,5 McFarland standardı ile eşit olacak şekilde 625 nm dalga boyunda ölçülerek süspansiyon hazırlandı.

Seyfreltme işlemi *E. coli*'nin yaklaşık 1-2x10⁵ CFU/mL'sine karşılık gelecek şekilde 3 kez tekrarlandı. Daha sonra 10 ml 10⁵ CFU/mL süspansiyon içerisine dört farklı sıcaklıkta (20, 25, 30, 35°C) 20 mg NPAGAK8 eklenerek hiçbir Ag-AK granülü çökmeyecek şekilde oksijenli ortamda 150 rpm çalkalayıcıda inkübasyona bırakıldı. Numunelerden 5 dakikalık aralıklarla (5,10,15dk) alınan 0,1 mL süspansiyon PCA besiyerine damlatılıp, tek kullanımlık steril drigalski spatülü ile, tüm petri yüzeyine homojen bir dağılım gösterecek şekilde yayma ekim yapıldı. Yapılan ekimler 37 °C 24 saat inkübasyona bırakıldı ve sonuçlar koloni sayımı yapılarak değerlendirildi ve sonuçlar (27) numaralı formülle hesaplandı. Tüm çalışma bek alevi ortamında tüm kontaminasyon şartları gözetilerek gerçekleştirildi.

G.III. Bölüm Bugular

1. NPAGAK'ların Antimikrobiyal Analiz Sonuçları

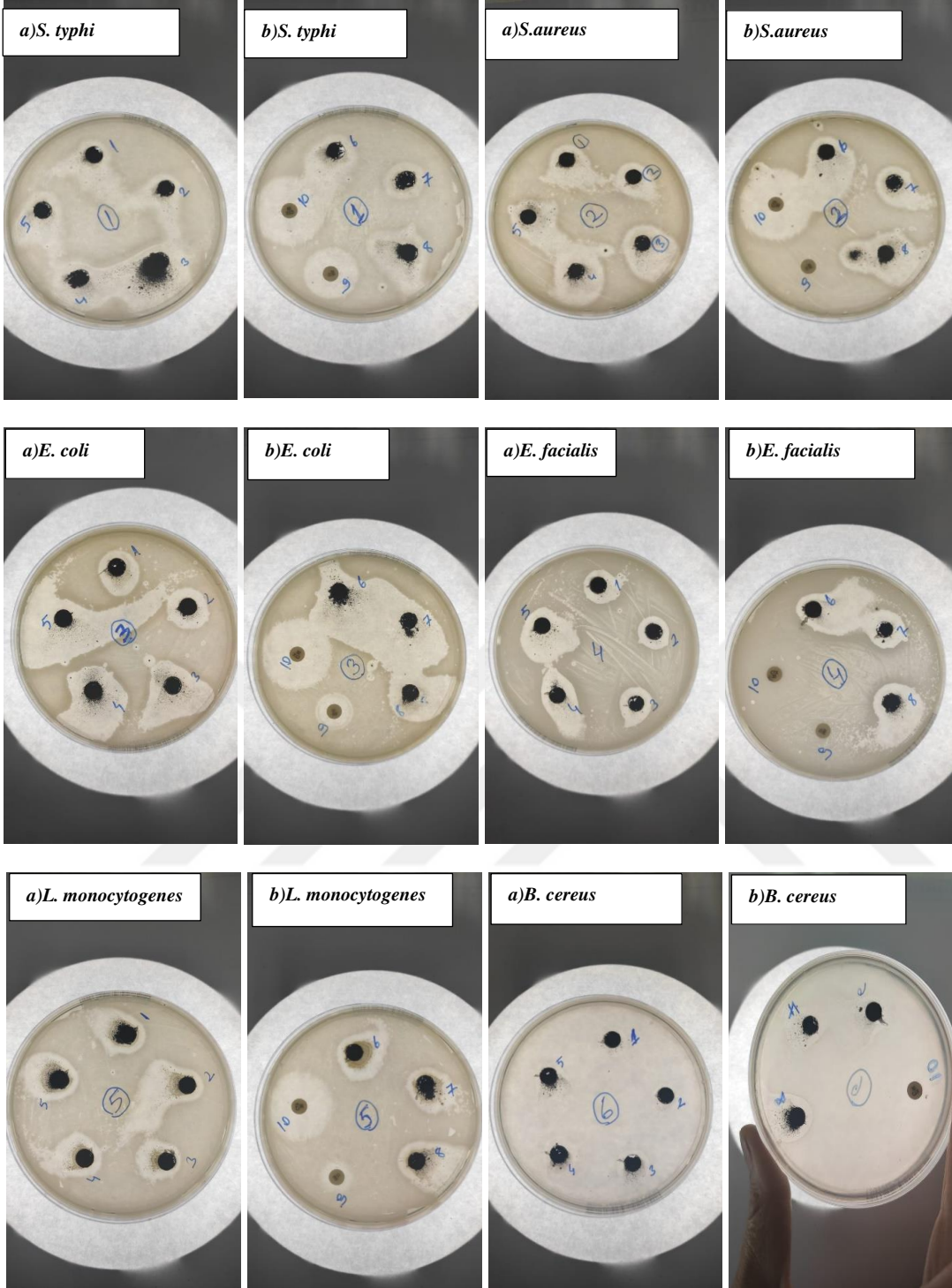
a. Well difüzyon çalışması sonuçları

Bu çalışmada kontrol grubu olarak 3. kuşak sefalosporin olan sefotaksim ve bir penisilin türevi olan ampisilin, çalışmada üretilen NPAGAK'ların antimikrobiyal

etkisini karşılaştırmak amacıyla kullanıldı. Ampisilin ve sefotaksim birçok enfeksiyonda en yaygın kullanılan antibiyotik olması nedeniyle özellikle tercih edildi. Kontrol maksatlı kullanılan antibiyotikler etkilerini bakteri hücre duvarı olan peptidoglikan sentezine müdahale ederek göstermektedir (Van Hoek et al., 2011).

Şekil 91’de dört Gram (+) ve iki Gram (-) olmak üzere, gıda güvenliği ve halk sağlığı açısından risk olarak kabul edilen altı patojen bakteri (*S. typhi*, *S.aureus*, *E.coli*, *E. faecalis*, *L. Monocytogenes*, *B. cereus*) için yapılan iki ayrı petrideki ekime ait sonuçlar ve etkin zon çapları görülmektedir.





Şekil 90 NPAGAK'ların 6 Farklı Patojen ve İki Farklı Antibiyotik İçin Yapılan Disk difüzyon ve Well Difüzyon Zon Çapları

Şekil 91'de her bir bakteri için iki ayrı petri kabına 1) AKAgAK1, 2) AKAgAK2, 3) AKAgAK3, 4) AKAgAK4, 5) AKAgAK5, 6) AKAgAK6, 7) AKAgAK7, 8) AKAgAK8 ve 9) Ampisilin 10) Sefotaxim olmak üzere toplam 10 antimikrobiyal ajan EUCAST standartları dikkate alınarak 5 eşit aralıklarla yerleştirildi. Sonuçlarda antimikrobiyal ajanların her bir bakteri için oluşturdukları

zon çapları görülmektedir. En yüksek zon çapı *S. typhi*'de 30 mm olarak görülmekle birlikte özellikle sefotaxim ve ampisiline karşı direnç kazanmış olan *E. facialis* için NPAgAK'larla inhibe olması son derece dikkat çekicidir.

Enterokoklar çeşitli geleneksel fermente gıdaların üretiminde yararlı bir rol oynadıkları için hayvan ve bitki kaynaklı birçok gıdada bulunurlar (Moreno et al., 2006). İnsanların ve hayvanların gastrointestinal sisteminin doğal sakinleri olarak enterokoklar, *E. coli* ile birlikte dışkı kirliliğinin göstergesi olarak kullanılmaktadır. Özellikle düşük bağışıklığı olan kişilerde nozokomiyal enfeksiyonların patojeni olarak bilinen *E. facialis* özellikle antibiyotiklerin kötüye kullanılması sonucunda çoklu direnç geliştirmiş suşlarıyla enfeksiyon oranlarında artışa sebep olmuştur. Dirençli bakterilerin çevreye yayılması, tarım ve hayvancılıkla besinlere taşınması ile gıda güvenliğini tehdit eden bir unsur olduğu bildirilmiştir (Tian et al., 2020). *E. facialis*'in bu çalışmada oluşturduğu en düşük ve en yüksek zon çapı 15-22 mm olarak Çizelge 22'de görüldüğü gibidir. Ayrıca *E. facialis*'in literatürde ve EUCAST verilerinde paylaşılan, yaygın kullanılan iki antibiyotiğe olan direnci çalışmamızla kanıtlanmış ve üretilen NPAgAK ile *E. facialis*'in inhibisyonu halk sağlığına önemli bir katkı olmuştur.

Şekil 91'de görseli verilen ve Çizelge 22'de sayısal olarak inhibisyon zon çapları paylaşılan antimikrobiyal çalışma sonuçları *S. aureus*'ün NPAgAK ile inhibe olduğunu kanıtlamıştır. *S. aureus* insanlar da dahil olmak üzere sıcak kanlı tüm hayvanların, derisinde, üst solunum yolunda ve bağırsak mukozasında normal mikrobiyotanın bir parçası olarak bulunabilmektedir (Le Loir et al., 2003). *S. aureus* solunum yolu enfeksiyonlarında ve gıda güvenliği açısından risk faktörü patojen olması yönüyle son derece önemlidir. Stafilokokal gıda zehirlenmesi, yeterli miktarda ffffcilt enfeksiyonları, bulantı, kusma ve ishalden pnömoni ve septisemi gibi hayatı tehdit eden hastalıklara kadar çok çeşitli vakalara yol açabilmektedir (Saka ve Terzi Gulel, 2018). Özellikle hastane enfeksiyonlarında metisilin dirençli (MRSA) suşlarıyla sık görülen mortalite oranları yüksek bir mikroorganizmadır. Metisiline dirençli *S. aureus*, hastanelerin yanı sıra toplum ve hayvancılıkta önemi artan, suda, sütte, havada, kanalizasyonda ve sağım ekipmanlarında bulunabilen ve gıda güvenliğini tehdit eden önemli bir patojendir (Wu et al., 2019). Çalışmamızda antibiyotiklere karşı oluşan direnç doğrulanmış ve petrielerde görülen zon çapları (28-17 mm) görülmesi üretilen antimikrobiyal ajanın etkinliğini ortaya koymuştur.

Sıcak kanlı canlıların normal bağırsak florasında yaşayan *E. coli*'nin çevresel sularda ve gıdada varlığı dışkı kirlenmesinin bir belirtisidir ve bu yönüyle *E. coli* gıda güvenliği açısından bir indikatördür. Kanatlı hayvanların, insanlarda gıda zehirlenmelerine sebep olan mikroorganizmaların en önemli taşıyıcısı olduğu belgelenmiş ve bu yönüyle gıda kaynaklı enfeksiyonlarda *E. coli* tüm dünyada yaygın bir etken olarak yerini almıştır (Osman et al., 2018).

Özellikle *E. coli* ile kontamine olmuş suyun tüketimi, sudan kaynaklanan insan enfeksiyonlarının başlıca nedenlerinden biridir (Haberecht et al., 2019) Su kaynaklı ishal hastalığı, her yıl çoğunluğu 5 yaşın altındaki çocuklarda, dünya çapında, 2 milyon ölüme neden olmaktadır. Toplam dünya nüfusunun yalnızca yaklaşık 663 milyonunun temiz içme suyu kaynaklarına erişimi olduğu bildirilmektedir (Hassan et al., 2017; Lim et al., 2020). Bu çalışmada tüm NPAGAK'lar *E.Coli*'yi inhibe etmiş ve zon çapları 25-17 mm aralığında ölçülmüştür.

Çizelge 22 NPAGAK'ların 6 Farklı Patojen ve İki Farklı Antibiyotik Disk İçin Ölçülen Well Difüzyon Zon Çapları

Antibakteriyel malzeme	Organizma	<i>S. typhi</i>	<i>S.aureus</i>	<i>E.coli</i>	<i>E. faecalis</i>	<i>L. monocytogenes</i>	<i>B. cereus</i>
	Disk içeriği (mg)	zon çapı (mm)	zon çapı (mm)	zon çapı (mm)	zon çapı (mm)	zon çapı (mm)	zon çapı (mm)
NPAGAK1	10	20	21	18	16	18	13
NPAGAK2	10	18	17	25	15	17	12
NPAGAK3	10	30	26	20	16	20	14
NPAGAK4	10	22	28	17	17	23	13
NPAGAK5	10	25	20	20	22	24	12
NPAGAK6	10	21	20	20	15	25	13
NPAGAK7	10	18	18	18	16	22	12
NPAGAK8	10	26	21	17	19	25	15
Ampisilin 9	10	21	0 (18)*	11(14)*	0(10)*	15	0
Sefotaxim 10	30	28	30 Not ^A	27	0(8)*	30	0

Not A: Koagülaz negatif stafilokokların çoğu penisilinaz üreticileridir ve birçoğu ampisiline ve metisiline karşı dirençlidir.

(18,14,10 ve 8)* veilen değerler EUCAST'ın Ampisilin ve Sefotaxim için ilgili bakterilerin inhibisyonu için gerekli gördüğü sınır değerlerdir.

Çizelge 23'te verilen zon çapları incelendiğinde *Enterobacteriaceae* üyesi olarak sınıflandırılan ve özellikle kanatlı ürünleriyle bulaşığı gıda güvenliği açısından önemli bir risk kabul edilen patojen *Salmonella typhi*'ye karşı ölçülen 30mm zon çapı NPAGAK3 tarafından gerçekleştirilmiş ve özellikle 0,5 g NPAG eklenmiş olan numunenin sağladığı bu inhibisyon dikkat çekici olmuştur.

Salmonella typhi tifo, paratifo ve bir çok gıda zehirlenmesine yol açabilen patojen olarak NPAGAK'larla inhibe olmuş ve özellikle NPAGAK3 tarafından gerçekleşen inhibisyon zon çapı 30 mm olarak ölçülmüştür. EUCAST verilerine göre inhibisyon etken maddesinin bakteri inhibisyonunda 15 mm 'lik zon çapı yeterliyen çalışmamızda ölçülen 30 mm'lik zon çapı gıda güvenliği ve halk sağlığı açısından önemli bir sonuç olarak görülmüştür. *Salmonella* Hastalık Kontrol ve Önleme Merkezlerine göre (CDC), 2006'dan 2017'ye kadar geçen 11 yıllık sürede gıda kaynaklı hastalık salgınlarının yaklaşık %53,4'üne katkıda bulunmuştur (Liu et al., 2018). Bu bakteriler, gıdaların üretim, işleme, toplama, dağıtım ve pazarlama gibi farklı birçok aşamalarda gıdayı kontamine etmektedirler. *Salmonella*, sulama ve içme su kaynağı olan yüzey sularında sıklıkla bulunan bir mikroorganizmadır. Bundan dolayı yüzey sularının mikrobiyal kalitesinin güvence altına alınması, gıda kaynaklı salgınları azaltacağı için gıda güvenliği açısından kritik öneme sahip olacaktır (Silva et al., 2018).

Çizelge 23'te zon çapı değerlendirilen ve Şekil 91'de görseli verilen bir diğer mikroorganizma ise *L. monocytogenes* dir. *L. monocytogenes* doğada genellikle gübre, toprak, su gibi kaynaklardan patojenlerin besin ağına girmesi yoluyla bulaşır. *L. monositojenler* yüksek sıcaklık, yüksek hidrostatik basınç, farklı pH aralıkları, aşırı enerji, oksidatif stres ve yüksek tuz konsantrasyonu altında varlığını sürdürebilen dayanıklı mikroorganizmalardır. Gıda kaynaklı patojenleri kontrol etmek için kullanılan bu olumsuz yaşam koşullarında hayatta kalabilmeleri onları gıda güvenliği açısından önemli risk faktörü haline getirmiştir (Vijayakumar and Muriana, 2017). Düşük sıcaklıklarda (0 °C) büyüebildiğinden buzdolabı bakterisi olarakta adlandırılan *Listeria*, özellikle gıdaların muhafazası için konulduğu buzdolabı ortamında gıdalarda bozulmaya sebep olduğu için gıda güvenliği açısından son derece riskli bir patojendir (Grau and Vanderlinde 1990). Çevresel kaynaklardan et ve süt ürünleri gibi besinlerden veya memeli dışkılarından bulaşır. Özellikle yeni doğanlar, yaşlılar ve immünsuprese kişilerde menenjit, septisemi, neonatal enfeksiyonlar gibi tablolara yol açabilmektedirler (Bostan vd., 2021). Çalışmada görülen zon çapları 25-17 mm aralığında olup EUCAST'ın belirlediği inhibisyon zon çapının üstündedir. Özellikle zor şartlarda üreyebilen bir patojenin çalışmada üretilen NPAGAK'larla inhibisyonu gıda güvenliği açısından umut verici olmuştur.

Çizelge 23'te görülen diğer bir patojen ise *B. cereus* dur. *B. cereus* sık rastlanan ve dirençli sporlar oluşturması nedeniyle gıda güvenliği açısından önemlidir. Spor oluşturma yeteneği nedeniyle bu bakteri, kuraklık, sıcaklık veya radyasyon gibi çevresel etkiler ile ayrıca düşük pH değerlerine veya kimyasal etkilere karşı oldukça dirençli hale gelir. Ayrıca, bu bakterinin biyofilm oluşturma özelliği, yüzeylerde ve özellikle gıda üretim proseslerinin boru sistemlerinde temizlik ve dezenfeksiyon önlemlerini zorlaştırmaktadır (Setlow, 2014). Dünya çapında gıda kaynaklı salgınların %1,4-12'sinin *B. cereus*'a atfedildiği bilinmektedir (Grutsch et al., 2018). Tüm dünyada 2018'de gerçekleşen gıda kaynaklı salgınlarda *B. cereus*'un tek başına beşinci nedensel ajan olduğu bildirilmiştir (EFSA, 2019). Çalışmada üretilen NPAgAK'lar *B. cereus*u inhibe etmeyi başarmıştır. Ölçülen zon çapları 15-13 mm aralığında olup diğer bakteriler kadar büyük olmasada özellikle her iki antibiyotiktede dirençli bir bakterinin EUCAST kriterlerine göre kabul edilebilir zon çapları gıda güvenliği açısından önemli bulunmuştur.

Çalışmada görülen sonuçlar ve değerlendirilen zon çapları Çizelge 23'de literatürle karşılaştırılmış ve özellikle bizim çalışmamızdaki zon çaplarının büyüklüğü dikkat çekici olmuştur. Genellikle antimikrobiyal çalışmalarda literatür incelendiğinde iki veya üç bakteriyle deneysel çalışmalar yapılırken bu çalışmanın 6 farklı patojen ile yapılması ve zon çaplarının yüksek çıkması gıda güvenliği açısından önemli bulunmuştur.

Çizelge 23'te verilen benzer çalışmalar incelendiğinde; Yang ve arkadaşları (2009)'da 0,5g NPAg ileve ettikleri aktif karbonla yaptıkları antimikrobiyal çalışmada *E. coli* için zon çapını 12,6mm *S. aureus* için ise 11,4 olarak ölçmüştür (Yang ve ark., 2009). Saravanan ve arkadaşları (2016)'da AgAC(SA) olarak sembolize ettikleri gümüş nanopartiküler aktif karbonla yaptıkları antimikrobiyal çalışmada *E. coli* için zon çapını 9,1 mm *S. aureus* için ise 8,2mm olarak kaydetmiştir (Saravanan ve ark., 2016). Bu çalışmadan elde edilen bulgular diğer araştırmacıların bulguları ile uyum içindedir.

Çizelge 23 Literatürdeki Benzer Çalışmalar

Nano ompozit Organizma	Kullanılan Doz(mg)	Zon çapı (mm)						Referans
		<i>S. aureus</i>	<i>E.coli</i>	<i>Salmonella</i>	<i>B. cereus</i>	<i>L.monostogenes</i>	<i>E. faecalis</i>	
AgAC(SA)		8,2	9,1					Saravanan et al., 2016
AgAC(UA)		12,0	8,0					Saravanan et al., 2016
AgNPs		13,3	15,5					Njue et al., 2020
BCAg-0,5gr		11.4	12.6					Yang et al., 2009
BCA-1gr		11.5	12.6					Yang et al., 2009
AgNP-AC		17-18						Karthik and Radha, 2016
ACNP		20						Varghese et al., 2013
ACF-Ag30			11.8					Yoon et al., 2008
Ag-AC NC		15	15					Devi et al., 2019
AgNPs/AC-CNF film		6	5.8					Sobhan et al., 2020
AgNPAC		13.38	10.60					Karadirek and Okkay, 2019
AC/Ag			2.8					Aravind et al., 2022
AgNP/AC		6-19	6					Taha et al., 2020
NPAgAC1	10mg	21	18	20	13	18	16	Bu çalışma
NPAgAC2	10mg	17	25	18	12	17	15	Bu çalışma
NPAgAC3	10mg	26	20	30	14	20	16	Bu çalışma
NPAgAC4	10mg	28	17	22	13	23	17	Bu çalışma
NPAgAC5	10mg	20	20	25	12	24	22	Bu çalışma
NPAgAC6	10mg	20	20	21	13	25	15	Bu çalışma
NPAgAC7	10mg	18	18	18	12	22	16	Bu çalışma
NPAgAC8	10mg	21	17	26	15	25	19	Bu çalışma
Ampisilin	10mg	0	11	21	0	15	0	Bu çalışma
Sefotaxim	30mg	30	27	28	0	28	0	Bu çalışma

b. Yayma plaka yöntemi sonuçları

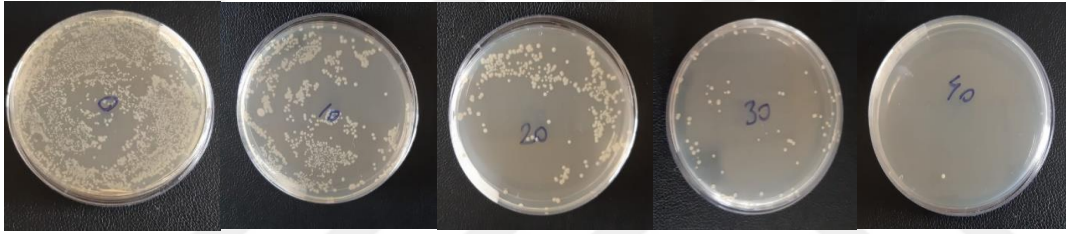
i. NPAgAK2 ile *E. coli*'nin zamana bağlı inhibisyon çalışması sonuçları

Üretilen NPAgAK'ların antimikrobiyal etkisinin belirlenmesi amacıyla oda sıcaklığında (23 °C) yapılan yayma plaka çalışmasında 36,5 °C 24 saat inkübasyona bırakılan *E. coli* petripleri, 24 saatin sonunda koloni sayımı yapılarak yirmi yedi'de (27) verilen formüle göre canlı bakteri sayısı hesaplandı. Sayımda sıfır ve onuncu dakika yapılan ekimlerde 300'den daha fazla koloni ürettiği için dikkate alınmadı (Zhao ve ark., 2013).

Şekil 92'de görseli verilen petriplerde 20. dakika itibariyle belirgin koloni azalması görüldü ve 40. dakika görülen tek koloni ise 30 altında olduğu için dikkate alınmadı (Hassan et al., 2017). Bu çalışmada dört farklı zaman aralığında sayımı

yapılan mikroorganizmalar için 20. dakika 186, 30. dakikada ise 80 koloni sayılarak logaritması alındı ve başlangıç bakteri sayısı olan 10^5 CFU/mL *E. coli*'nin tamamen inhibe edildiği görüldü. Aynı protokol kontrol grubu olarak sadece aktif karbon (Ag içermeyen) ile 10^5 CFU/mL *E. coli* için yapılmış ve 40 dakika içinde herhangi bir azalma olmadığı görüldü.

Zhao, ve arkadaşları (2013)'de AgAK ile yaptığı benzer çalışmada *E. coli*yi içme suyundan 120 dakikada uzaklaştırırken, Yoon ve arkadaşları (2008) *E. coli*'nin AgAK ile yok edilmesi için geçen süreyi 60 dakika olarak bildirmiştir Biswas ve Bandyopadhyaya ise (2016)'da ise AgAK ile yaptığı filtre ile içme suyunda bulunan 10^4 CFU/ml'lik tüm *E. coli*'nin 25 dakikalık temas süresi içinde öldürüldüğünü bildirmiştir (Yoon ve ark., 2008; Zhao ve ark., 2013; Biswas ve Bandyopadhyaya 2016).



Şekil 91 NPAgAK2'nin *E. coli* Üzerindeki İnhibasyon Etkisi

Canlıların bağırsak florasının doğal üyesi olan *E. coli*'nin çevresel sularda ve gıdada varlığı dışkı kirlenmesinin belirtisidir ve bu yönüyle *E. coli* gıda güvenliği indikatörüdür (Aijuka and Buys, 2019).

Özellikle *E. coli* tarafından kontamine olmuş içme sularının tüketimi toplum sağlığı için önemli bir risk faktörüdür. *E. coli*'nin direnç mekanizmaları beta laktam antimikrobiallere karşı oldukça yüksektir. Bu açıdan NPAgAK2 ile içme suyundaki *E. coli*'nin ortalama 25 dakika içerisinde tamamen yok edilmesi halk sağlığı açısından son derece önemli olmuştur. Özellikle içme suyunun aktif karbonla kimyasal açıdan temizlenirken mikrobiyolojik açıdanda güvenli hale gelmesi bu çalışmanın gıda güvenliği ve toplum sağlığına katkısı olarak önemli olmuştur.

Şekil 92'de görüldüğü gibi başlangıç konsantrasyonu 10^5 CFU/ml iken, işlem sonunda 30 dakika içerisinde inhibe edildi.

ii. NPAGAK8 ile *E. coli*'nin zamana ve sıcaklığa bağlı inhibisyon çalışması sonuçları

Çalışmanın bu bölümünde NPAGAK8'in *E. coli*'yi 4 farklı sıcaklık ve 3 farklı zaman aralığında inhibisyonu yapıldı.

Kullanılan NPAGAK8'in antimikrobiyal etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan yayma plaka yöntemiyle, dört farklı sıcaklıkta (20, 25, 30, 35 °C) ekimi yapılan petriyer 36,5 °C 24 saat inkübasyona bırakıldı. 24 saat sonra etüvden çıkarılan petriyerde koloni sayımı yapılarak (300 üzeri ve 30 altı dikkate alınmadı) sonuçlar formül yirmi yedi (27)'ye göre mikroorganizma koloni sayımı yapılarak hesaplandı. Sonuçlar Çizelge 22'de görüldüğü gibidir. Ek olarak elde edilen veriler Exel programı üzerinde tablolandırıldı ve analiz edildi.

Sabit sıcaklıkta ortamdaki canlı mikroorganizma popülasyonunun %90' nın (1 log çevrimi) öldürülmesi için gerekli olan ısıtma süresine D değeri (D -dakika) denir. Kısaca D değeri, desimal indirgeme süresi olarak ifade edilebilmektedir. Bir mikroorganizmanın D-değeri ne kadar büyükse o mikroorganizmanın ısıya karşı o kadar çok dirençli olduğu bilinmektedir (Lee et al., 2006).

Mikroorganizmaların ısının etkisiyle ölümleri genel olarak birinci derecede reaksiyon kinetiğine uymaktadır. Birinci dereceden hız ifadesinde ölüm hızı, bileşenin mevcut konsantrasyonu ile orantılıdır.

$$k = -dc/dt \quad (28)$$

-dc/dt =mikroorganizma konsantrasyonunun azalma hızı

c=canlı mikroorganizma konsantrasyonu

k=birinci dereceden reaksiyon hız sabiti

$$t = D \log a . a/ b \quad (29)$$

t= ısıtma süresi

D= D-değeri (dakika)

a= başlangıç mikroorganizma sayısı

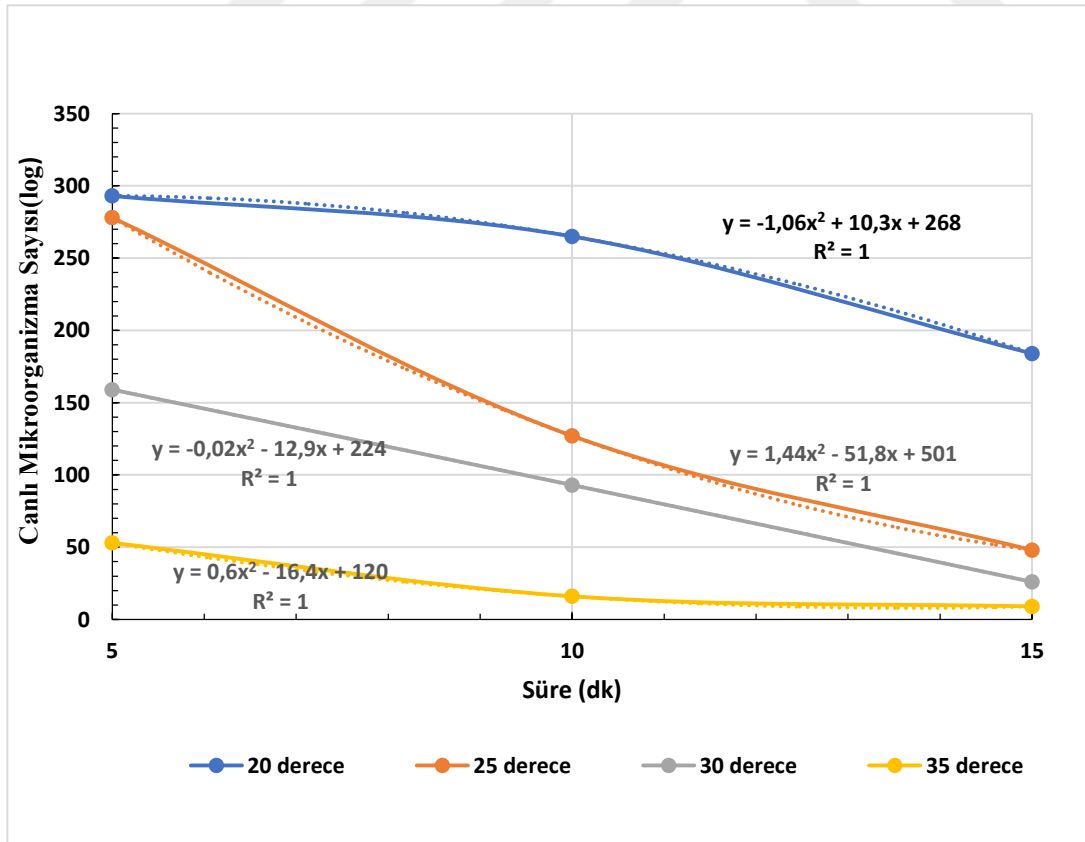
b =canlı kalan mikroorganizma sayısı

Bu çalışmada dört farklı sıcaklık için ortamdaki canlı mikroorganizma popülasyonunun %90'nın öldürülmesi için gerekli olan ısıtma süresinin tespiti için D değerleri hesaplandı. Sonuçlar 20 °C için 0,0202, 25 °C için 0,0755, 30 °C için 0,0997 ve 35 °C için 0,0774 bulundu. Çizelge 24'de sonuçlar paylaşıldı.

Çizelge 24 *E. coli*'nin Sıcaklığa ve Zamana Bağlı Olarak NPAgAK8 ile inhibisyonu sonrası ortamda Canlı kalan Mikroorganizma Sayısı ve D Değerleri

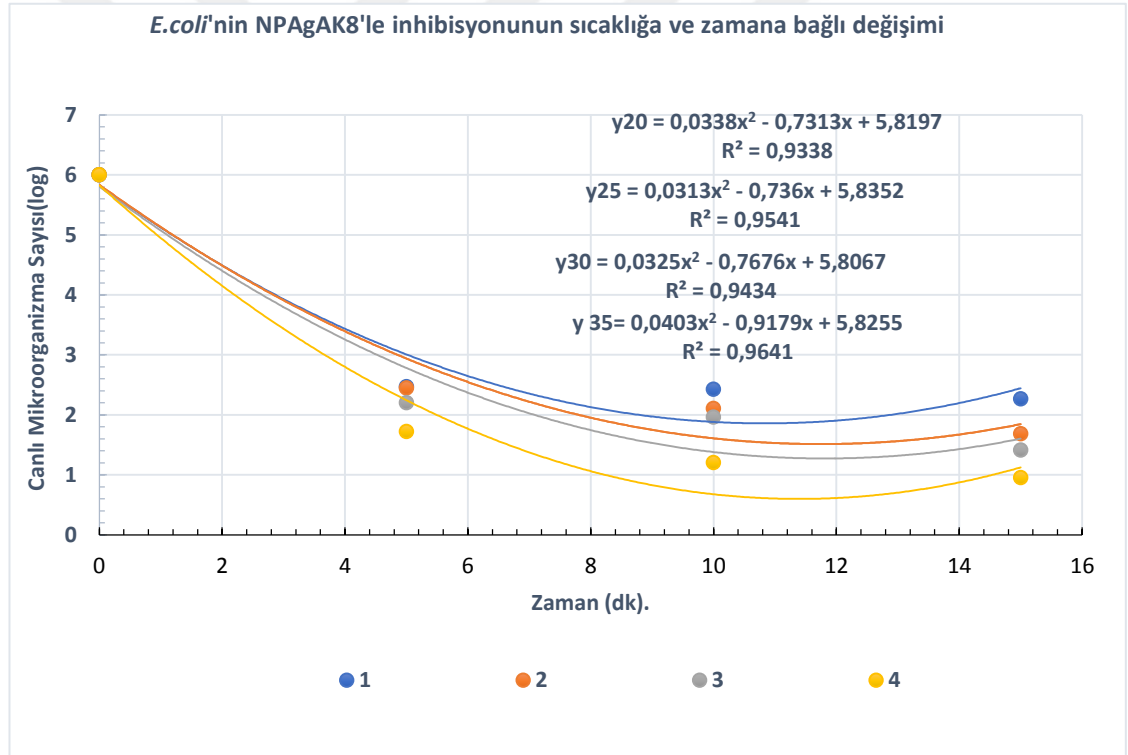
Süre(dak)	Sıcaklık°C - (log)			
	20	25	30	35
0	6	6	6	6
5	2,466	2,444	2,201	1,724
10	2,423	2,103	1,968	1,204
15	2,264	1,68	1,41	0,95
D (Dak)	0,0202	0,0755	0,0997	0,0774

Çizelge 24 incelendiğinde D değeri en yüksek olan sıcaklık 30 °C olarak görülmektedir. Buda bize *E. coli*'nin inhibisyonu için bu sıcaklığın uygun olmadığını göstermiştir. Çizelge 23'te verilen D değerleri incelendiğinde inhibisyon için en uygun sıcaklığın 20 °C olduğu görülmüştür.



Şekil 92 *E. coli* Koloni Sayısının Zamana ve Sıcaklığa Bağlı Azalışı

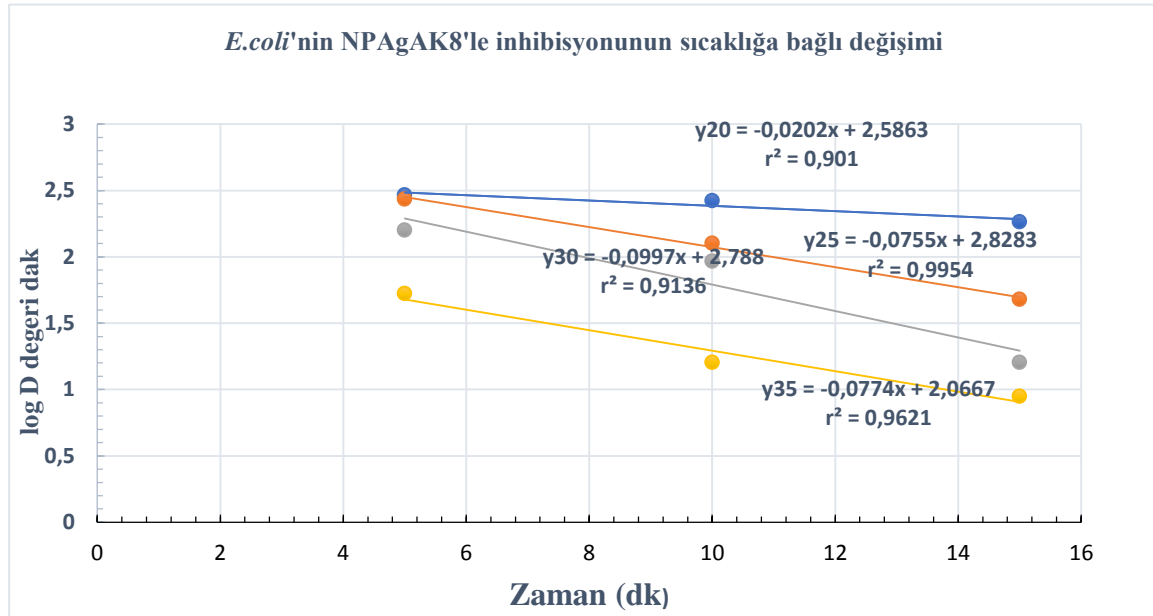
Yayma plaka yöntemiyle, *E. coli*'nin yaklaşık $1-2 \times 10^5$ CFU/mL'sine karşılık gelecek şekilde seyreltilen süspansiyona NPAgAK8 eklenip karıştırıldıktan sonra 0,1 ml örnek alınıp petrilere ekim yapıldığı için başlangıç mikroorganizma sayısı $1-2 \times 10^6$ CFU/mL olarak alınmıştır. Dört farklı sıcaklıkta (20, 25, 30, 35 °C) ve üç farklı zaman aralığında (5, 10, 15) ekimi yapılan bakterilerin 36,5 °C'de 24 saat inkübasyonu sonrası, toplam 12 petride koloni sayımı yapılmıştır. Zamanın ve sıcaklığın mikroorganizmaların inhibisyonunda etkilerinin belirlendiği bu çalışmada koloni sayıları ve canlı mikroorganizmaların logaritmik olarak sayısal ifadesi Şekil 93'te verilmiştir. Dört farklı sıcaklıkta başlangıç konsantrasyonu $1-2 \times 10^6$ CFU/mL olan her bir ekim için 15. dakikaya kadar koloni sayısı karşılaştırıldığında en yüksek düşüşün 25 °C de olduğu görülmektedir. Korelasyon değerleri incelendiğinde, R^2 'nin tüm sıcaklıklarda yüksek olması çalışmanın güvenilirliğinin uygun olduğunu gösterdi.



Şekil 93 Başlangıç Canlı Mikroorganizma Sayısının (log) Zamana Bağlı Değişimi

Şekil 94 incelendiğinde başlangıç konsantrasyonu 10^6 CFU/mL olan *E. coli*'nin zamanla sıcaklığa bağlı inhibisyonunun arttığı görülmektedir. Mikroorganizmaların ısı etkisiyle ölmeleri genel olarak birinci derecede reaksiyon kinetiğine uyar. Birinci dereceden hız ifadesinde ölüm hızı, bileşenin mevcut konsantrasyonu ile orantılıdır. Burada başlangıç konsantrasyonu eşit olduğu için sıcaklıkla beraber zamanında etkisi ölçülmüştür. Sonuçlar incelendiğinde korelasyon değerleri 20,25,30,35 °C için

sırasıyla $R^2=0,9338$, $R^2=0,9541$, $R^2=0,9434$, $R^2=0,96,41$ olarak hesaplanmış ve en yüksek korelasyon ve inaktivasyon değeri 35°C 'de görülmüştür.



Şekil 94 *E. coli*'nin D Değerine Bağlı Logaritmik Azalması

Şekil 95 incelendiğinde D değerine bağlı olarak *E. coli*'nin zamanla inhibisyonu görülmektedir. Bir mikroorganizmanın D-değeri ne kadar büyükse o mikroorganizmaların ısıya o kadar direçli olduğu düşünülmektedir. Hesaplanan D değerleri içerisinde en küçük olan 0,0202 ile 20°C içindir. Buda bize 20°C 'de NPAGAK8 ile muamele gören *E. coli* bakterilerinin her 1 dk da %90 azaldığını göstermektedir. Burada yaptığımız çalışma *E. coli*'nin zamana bağlı azalmasında kullanılan sıcaklığı destekler niteliktedir. Şekil 95'te LogD ve zamanın korelasyonu hesaplanadığında her bir sıcaklık için ($20, 25, 30, 35^{\circ}\text{C}$) sırasıyla $R^2=0,901$, $R^2=0,9954$, $R^2=0,9136$, $R^2=0,9621$ olarak hesaplanmıştır. Değerler incelendiğinde en yüksek korelasyon 25°C 'de görülmüştür. Burada elde edilen sonuçlar Şekil 94'te verilen sonuçlar ile uyum içerisindedir.

Yapılan çalışmaların sonuçları değerlendirildiğinde *E. coli*'nin içme suyundan uzaklaştırılması için 25°C ve 15 dakika yeterli bir süre olarak görülmüştür. Çalışmada üretilen NPAGAK'ların içme suyunda bulunan *E. coli*'nin inhibisyonunda uygun bir nanokompozit olduğu düşünülmüş ve çalışma literatürle desteklenmiştir(Yoon ve ark., 2008; Zhao ve ark., 2013; Biswas ve Bandyopadhyaya 2016).

V. SONUÇ VE ÖNERİLER

Gıda güvenliğinin temel prensibi, öncelikli olarak gıdaların sağlığa zararlı etkenlerle bulaşmasının önlenmesi, bulaşımın engellenemediği noktada etkenin çoğalması ve yayılmasının önlenmesi ve son olarakta etkenin çeşitli yöntemlerle gıdalardan uzaklaştırılması veya etkisiz hale getirilmesi şeklinde özetlenmektedir (Funget al., 2018).

Bu tez çalışmasında, aktif karbon üretimi için hammadde olarak fındık kabuğu kullanılması ülkemiz açısından önemli bir tarım ürünü olan fındığın büyük bir biyokütle atık potansiyelinin değerlendirilmesi bakımından önemlidir. Bununla birlikte tarım ülkesi olan Türkiyede farklı biyokütle atıklarından(kabak kabuğu, çay atıkları, meyve kabukları gibi) aktif karbon üretimi çalışmalarıda sürdürülebilirlik ve ekonomiye katkı sağlaması açısından önerilir.

Bu çalışmanın amacı gıda güvenliği açısından tehdit olan mikrobiyal kirliliğin giderilmesi için tarım atığı olan fındık kabuğunun değerlendirilmesidir. Bu nedenle çalışma üç bölüme ayrılmış ve her bölüm için çalışmalar ayrı ayrı bölüm sonunda yer alan sonuç ve öneriler kısmında değerlendirilmiştir. Tezin 1. Bölümü fındık kabuğundan aktif karbon üretimi ve aktif karbonun karakterizasyonuna odaklanırken, 2. Bölümde üretilen aktif karbonlara NPAG eklenerek antimikrobiyal karakter kazanması sağlandı. 3. Bölümde ise üretilen NPAGAK'ların antimikrobiyal açıdan etkinliği, gıda güvenliği ve halk sağlığı açısından patojen kabul edilen 6 bakterinin inhibisyonu üzerinde analizler yapıldı..

Bölüm 1'de aktif karbon üretimi için dört farklı kimyasal aktivasyon ajanı ($ZnCl_2$, H_2PO_4 , K_2CO_3 , KOH) farklı oranlarda hammaddeye ilave edildi. Üretilen aktif karbonların en yüksek BET yüzey alanı $1506 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak $ZnCl_2$ ile yapılan kimyasal aktivasyon yöntemiyle üretilen AK9'da kaydedildi. $ZnCl_2$ 'ü takiben en yüksek yüzey alanı $1278 \text{ m}^2/\text{g}$ ile AK6'da H_2PO_4 ile yapılan kimyasal aktivasyonla elde edilirken, $885 \text{ m}^2/\text{g}$ BET yüzey alanıyla AK12 ise KOH ile yapılan aktivasyonla

elde edilmiştir. Bu çalışmada yüzey alanı 664 m²/g olan AK7 ise K₂CO₃ ile yapılan çalışmadan elde edildi.

Başlangıç maddesi aynı olmasına rağmen gerek karbonizasyon şartlarının değiştirilmesiyle, gerek hammaddenin mesh boyutuyla, gerekse de seçilen aktivasyon yönteminin farklılığıyla çok değişik karakterde aktif karbonlar üretilmiştir.

Bu çalışmada karbonizasyon işleminde inert atmosfer olarak azot gazı (N₂) tercih edilmiştir. Yalacak paralel aktif karbon çalışmaların CO₂ gazı kullanılarak denenmesi önerilir.

Bu çalışmada karbonizasyon sıcaklığı olarak tercih edilen 700-800 °C sıcaklıkların maliyeti azaltmak için daha düşük sıcaklıklarda denenmesi önerilir. Ayrıca karbonizasyon süresinin iki saat olarak yapıldığı çalışmamıza ek olarak farklı sürelerde karbonizasyon çalışması yapılması faydalı olacaktır.

Çalışmanın 1. bölümünde hammadde ve üretilen aktif karbonların elementel analizi, nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon analizleri, yapılmıştır. Ayrıca aktif karbon üretiminde son derece önemli olan verim analizi yapılmış sonuçlar %31-%43 aralığında kaydedilmiştir. Özellikle hammadde partikül boyutunun verim üzerindeki etkisinin incelenmesi amacıyla farklı boyutlarda aktif karbon üretimi önerilir.

Çalışmada 2. Bölümde optimum koşullarda sentezlenen NPAg iyonları inert atmosfer ortamında belirlenen 4 farklı aktif karbona iki farklı miktarda (0,5-1g) bağlanarak, aktif karbonların antibakteriyel özellik kazanması sağlanmıştır. NPAg bağlı aktif karbonların SEM analizlerinde gümüş nanopartiküllerin aktif karbon yüzeyine yerleştiği görülmüş, empreyne edilen NPAg iyonlarının varlığı, EDS ve XRD analizleriyle doğrulanmıştır. Ayrıca yapıya eklenen 0,5g Ag⁺ ile 1g Ag⁺ arasında XRD görüntülerinde büyük bir fark görülmemiş yapıya eklenen gümüş miktarında EDS analizi değerlendirildiğinde iki katına çıkmamıştır. Buda aktif karbonun Ag⁺ iyonlarını adsorblamaya olan doygunluğu olarak değerlendirilmiştir. Bu bağlamda çalışma maliyetinin düşürülmesi adına aktif karbona ≤ 0,5 g miktarda NPAg empreyne edilmesinin yeterli olacağı önerilmiştir.

NPAgAK'lara ait BET analiz sonuçları MMS, iyot sayısı ve MM adsorpsiyon kapasitesi çalışmalarının sonucunu destekler niteliktedir. MM adsorpsiyon kapasitesi en yüksek olan (454,54 mg/g) aktif karbonun (NPAgAK2) BET analizine göre

spesifik yüzey alanı 1185 m²/g, gözenek hacmi 0,6847 cm³ /g, ortalama gözenek çapı 23,115 Å olarak hesaplanmıştır. Aktif karbonun spesifik yüzey alanı, inert atmosferde NPAg bağlanmasından önce 1208 m² /g değerine sahipken, bağlandıktan sonra 1185 m²/g'e gerilemesi yüzeye bağlanan NPAg+ iyonlarının gözenekleri doldurmasının sonucu olarak düşünülmüştür.

Çalışmanın 3. Bölümünde gerçekleştirilen antimikrobiyal çalışmalarda özellikle gıda güvenliğini ve halk sağlığını tehdit eden 4 adet Gram (+), (*L. momositogenes*, *S. aureus*, *E. facialis*, *B. cereus*) ve 2 adet Gram (-) (*E. coli*, *Salmonella tpyfi*) patojen bakterinin, elde edilen NPAgAK'lar ile inhibisyonu sağlanmıştır. Özellikle yaygın kullanılan Ampisilin ve Sefotaxim gibi antibiyotiklere direnç kazanmış olan *S. aureus* ve *E. facialis*in üretilen NPAgAK ile inhibisyonu halk sağlığı açısından son derece önemli bulundu. Çalışmanın farklı patojen bakteriler içinde denenmesi önerilir.

Antimikrobiyal analizin bir diğer bölümünde *E. coli*'nin içme suyundan giderilmesi için zamana ve sıcaklığa bağlı çalışmalar yapılmış, sonuçlar üç farklı zaman (5, 20, 15) ve dört farklı sıcaklık (20, 25, 30, 35 °C) için değerlendirilmiştir. Yapılan çalışmaların sonuçları değerlendirildiğinde *E. coli*'nin içme suyundan uzaklaştırılması için 25 °C ve 15 dakika yeterli süre olarak görüldü. Özellikle içme suyunun farklı fekal bakterilerin arıtılması içinde benzer çalışmaların yapılması tavsiye edilir.

Yürütülmüş olan tez çalışmasında aktif karbon üretimi, NPAg iyonlarıyla kaplanması ve NPAgAK'ların gıda güvenliği açısından değerlendirilmesi kapsamında fındık kabuğu atıkları kullanılarak çevre dostu, ekonomik, sürdürülebilir ürünler elde edildi. AK'ların ve NPAgAK'ların üstün adsorpsiyon özelliklerine sahip oldukları, ayrıca NPAgAK'ların antibakteriyel özelliğe sahip olduğu görüldü. Bölge halkının kalkınması için önemli olan fındık kabuğundan bir çok sanayi kolunda hammadde olarak kullanılan ithalat bağımlısı olduğumuz aktif karbon üretimi ve yine halk sağlığı açısından antimikrobiyal bir nanokompozite dönüştürülmesi, ülke ekonomisi ve sürdürülebilirlik bakımından önemli görüldü.

Son olarak antimikrobiyal çalışmalar için farklı nanopartiküllerin (ZnO, TiO₂, FeO) aktif karbona emreyne edilmesiyle elde edilecek nanokompozitlerle benzer çalışmaların yapılabilir.



VI. KAYNAKÇA

KİTAPLAR

- ADAMSON, A.W., (1967). *Physical Chemistry of Surfaces*, 2nd Edition, New York, Interscience.
- BONILLA-PETRICIOLET, A., MENDOZA-CASTILLO, D. I., & REYNEL-ÁVILA, H. E. (Eds.). (2017). *Adsorption processes for water treatment and purification* (Vol. 256). Berlin/Heidelberg, Germany: Springer.
- ECKENFELDER, W. W. (2000). *Industrial water pollution control* (McGrawHill). Boston, EUA.
- EK, M., GELLERSTEDT, G., & HENRIKSSON, G. (Eds.). (2009). *Wood Chemistry and Biotechnology* (Vol. 1). Walter de Gruyter. 70-309
- GREG, S. J., & SING K. S. W.. (1982). **Adsorption, Surface Area, and Porosity**. Academic Press, London.(123-234)
- GUPTA, T. (2018). **Historical production and use of carbon materials: the activated carbon**. In *Carbon* (pp. 47-70). Springer, Cham.
- INAGAKI, M. (Ed.). (2000). *New carbons-control of structure and functions*. Elsevier.
- IWASHITA, N. (2016). **X-ray powder diffraction**. In *Materials science and engineering of carbon* (pp. 7-25). Butterworth-Heinemann.
- KRANTZBERG, G., TANIK, A., do CARMO, J. S. A., INDARTO, A., EKDAL, A., GUREL, M., ... & Li, G. (2010). *Advances in water quality control*. Scientific Research Publishing, Inc. USA.124-232
- KWIATKOWSKI, J. F. (2011). *Activated carbon: classifications, properties and applications*. Nova Science Publishers, Incorporated. 24-174
- LOWELL, S., & SHIELDS, J. E. (1991). **Adsorption isotherms**. In *Powder Surface Area and Porosity* (pp. 11-13). Springer, Dordrecht.1-78
- MARSH, H., & REINOSO, F. R. (2006). *Activated carbon*. Elsevier.
- MARSH, H., & RODRÍGUEZ-Reinoso, F. (2006). **Activation processes (chemical)**. *Activated Carbon*, 322-365.

- MAULINA, S., & IRIANSYAH, M. (2018, February). Characteristics of activated carbon resulted from pyrolysis of the oil palm fronds powder. *In IOP conference series: materials science and engineering* (Vol. 309, No. 1, p. 012072). IOP Publishing. 1-7
- MCNAUGHT, A. D. (1997). *Compendium of Chemical Terminology* (Vol. 1669). Oxford: Blackwell Science.
- NADERI, M. (2015). **Surface area: brunauer-emmett-teller (BET)**. *In Progress in filtration and separation* (pp. 585-608). Academic Press.
- OGINNI, O. J. (2018). *Characteristics of activated carbons produced from herbaceous biomass feedstock*. West Virginia University. 1-146
- PENNER, M. H. (2017). **Ultraviolet, visible, and fluorescence spectroscopy**. *In Food analysis* (pp. 89-106). Springer, Cham.83-197
- PERKAMPUS, H. H. (2013). *UV-VIS Spectroscopy and its Applications*. Springer Science & Business Media. 375-452
- PERRICH, J. R. (2018). *Activated carbon adsorption for wastewater treatment*. CRC press.12-47
- PONEC, V., KNOR, Z., & CERNY, S. (2018). *Adsorption on solids*. London: Butterworth and Co, 89-283
- PÜTÜN, E. (2016). **Pyrolysis: A sustainable way from biomass to biofuels and biochar**. *Biochar*, 250. Published online by Cambridge University Press
- ROWELL, R. M. (2012). *Handbook of wood chemistry and wood composites*, CRC 791 Press. 321-413
- RUTHVEN, D. M. (1984). *Principles of adsorption and adsorption processes*. John Wiley & Sons. 5-43
- SAWYER, C. N., MCCARTY, P. L., & PARKIN, G. F. (2003). *Chemistry for environmental engineering and science*. McGraw-Hill. 378-593
- SCHODEK, D. L., FERREIRA, P., & ASHBY, M. F. (2009). *Nanomaterials, nanotechnologies and design: an introduction for engineers and architects*. Butterworth-Heinemann.1-89
- TOTH, J. (2002). *Adsorption*. CRC Press.
- WILLEY, J. M., Sherwood, L. M., Woolverton, C. J., & Prescott, H. (2008). *Klein's microbiology*. New York: McGraw-Hill, 577, 978-982.

MAKALELER

- ABBASZADEGAN, A., GHAHRAMANI, Y., GHOLAMI, A., HEMMATEENEJAD, B., DOROSTKAR, S., NABAVIZADEH, M., & SHARGHI, H. (2015). The effect of charge at the surface of silver nanoparticles on antimicrobial activity against gram-positive and gram-negative bacteria: a preliminary study. *Journal of Nanomaterials*, 16(53), 1-7
- ABDELRAHIM, K., MAHMOUD, S. Y., ALI, A. M., ALMAARY, K. S., MUSTAFA, A. E. Z. M., & HUSSEINY, S. M. (2017). Extracellular biosynthesis of silver nanoparticles using *Rhizopus stolonifer*. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 24(1), 208-216.
- ABDULLAH, M. O., TAN, I. A. W., & LIM, L. S. (2011). Automobile adsorption air-conditioning system using oil palm biomass-based activated carbon: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(4), 2061-2072.
- AÇIKALIN, K. (2021). Determination of kinetic triplet, thermal degradation behaviour and thermodynamic properties for pyrolysis of a lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 337, 125438.
- ADDOUN, A., DENTZER, J. ve EHRBURGER, P. (2002). Porosity of carbons obtained by chemical activation: effect of the nature of the alkaline carbonates, *Carbon*, 40, 1140- 1143.
- ADHIKARI, S., SRINIVASAN, V., & FASINA, O. (2014). Catalytic pyrolysis of raw and thermally treated lignin using different acidic zeolites. *Energy & Fuels*, 28(7), 4532-4538.
- ADIGÜZEL A. O. (2013) Biyoetanölün genel özellikleri ve üretimi için gerekli hammadde kaynakları BEU. *Journal of Science*, 2(2), 204-220, 2013
- ADINATA, D., DAUD, W. M. A. W., & AROUA, M. K. (2007). Preparation and characterization of activated carbon from palm shell by chemical activation with K₂CO₃. *Bioresource Technology*, 98(1), 145-149.

- AFROZE, S., SEN, T. K., & ANG, H. M. (2016). Adsorption performance of continuous fixed bed column for the removal of methylene blue (MB) dye using Eucalyptus sheathiana bark biomass. *Research on Chemical Intermediates*, 42(3), 2343-2364.
- AGARWAL, A. K., KADU, M. S., PANDHURNEKAR, C. P., & MUTHREJA, I. L. (2014). Langmuir, Freundlich and BET adsorption isotherm studies for zinc ions onto coal fly ash. *International Journal of Application or Innovation in Engineering & Management*, 3(1), 64-71.
- AGUIAR LINHARES, F., MARCÍLIO, N. R., & MELO, P. J. (2016). Estudo da produção de carvão ativado a partir do resíduo de casca da acácia negra com e sem ativação química. *Scientia cum Industria*, 4(2), 74-79.
- AHMADPOUR, A., & DO, D. D. (1997). The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation. *Carbon*, 35(12), 1723-1732.
- AHMED, A. M., & SHIMAMOTO, T. (2015). Molecular characterization of multidrug-resistant Shigella spp. of food origin. *International Journal of Food Microbiology*, 194, 78-82.
- AHMEDNA, M., MARSHALL, W. E., HUSSEINY, A. A., RAO, R. M., & GOKTEPE, I. (2004). The use of nutshell carbons in drinking water filters for removal of trace metals. *Water Research*, 38(4), 1062-1068.
- AIJUKA, M., & BUYS, E. M. (2019). Persistence of foodborne diarrheagenic Escherichia coli in the agricultural and food production environment: Implications for food safety and public health. *Food Microbiology*, 82, 363-370.
- AKASH, B. A., & O'BRIEN, W. S. (1996). The production of activated carbon from a bituminous coal. *International Journal of Energy Research*, 20(10), 913-922.
- AI-GHOUTI, M. A., & DA'ANA, D. A. (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 393, 122383. (s.4)
- AI-KHATIB, I. A., & ARAFAT, H. A. (2009). Chemical and microbiological quality of fdesalinated water, groundwater and rain-fed cisterns in the Gaza strip, Palestine. *Desalination*, 249(3), 1165-1170.ff.

- ALLEN, K. J., WA, E., CHEN, J. C., KATARZYNA, K., DEVLIEGHIERE, F., MEERVENNE, E. V., et al. *Listeria monocytogenes*: An examination of food chain factors potentially contributing to antimicrobial resistance. *Food Microbiology Journal*. 2016;54: (s.178-189).
- AI-MUSAWI, T. J., MCKAY, G., KADHIM, A., JOYBARI, M. M., & BALARAK, D. (2022). Activated carbon prepared from hazelnut shell waste and magnetized by Fe₃O₄ nanoparticles for highly efficient adsorption of fluoride. *Biomass Conversion and Biorefinery*,
- ALTINTIG, E., BALTA, S., BALTA, M., & AYDEMIR, Z. (2021). Methylene blue removal with ZnO coated montmorillonite: thermodynamic, kinetic, isotherm and artificial intelligence studies. *International Journal of Phytoremediation*,
- ALTINTIG, E., YENIGUN, M., Sari, A., ALTUNDAG, H., TUZEN, M., & SALEH, T. A. (2021). Facile synthesis of zinc oxide nanoparticles loaded activated carbon as an eco-friendly adsorbent for ultra-removal of malachite green from water. *Environmental Technology & Innovation*, 21, 101305.
- ALTINTIĞ, E., & SOYDAN, Ö. F. (2018). methylene blue adsorption and preparation silver bound to activated carbon with sol-gel method. *Sakarya University Journal of Science*, 22(6), 1812-1819.
- ALTINSOY, B. D., KARATOPRAK, G. Ş., & OCSOY, I. (2019). Extracellular directed Ag NPs formation and investigation of their antimicrobial and cytotoxic properties. *Saudi Pharmaceutical Journal*, 27(1), 9-16.
- ALTINTIG, E., & KIRKIL, S. (2016). Preparation and properties of Ag-coated activated carbon nanocomposites produced from wild chestnut shell by ZnCl₂ activation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 63, 180-188.
- ALTUNER, E. E. (2014). Nano kremlerin üretimi. *Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi*, 4(1), 52-57.
- AMINU, I., GUMEL, S. M., AHMAD, W. A., & IDRIS, A. A. (2020). Adsorption isotherms and kinetic studies of Congo-red removal from waste water using activated carbon prepared from jujube seed. *American Journal of Analytical Chemistry*, 11(01), 47

- ANGIN, D., Altintig, E., & KÖSE, T. E. (2013). Influence of process parameters on the surface and chemical properties of activated carbon obtained from biochar by chemical activation. *Bioresource Technology*, 148, 542-549.
- ANGIN, D., & ILCI, A. (2017). Removal of 2, 4-dichlorophenoxy acetic acid from aqueous solutions by using activated carbon derived from olive-waste cake. *Desalination and Water Treatment*, 82, 282-291.
- ANI, J. U., AKPOMIE, K. G., OKORO, U. C., ANEKE, L. E., ONUKWULI, O. D., & UJAM, O. T. (2020). Potentials of activated carbon produced from biomass materials for sequestration of dyes, heavy metals, and crude oil components from aqueous environment. *Applied Water Science*, 10(2), 1-11.
- ANIA, C. O., PARRA, J. B., MENENDEZ, J. A., & PIS, J. J. (2007). Microwave-assisted regeneration of activated carbons loaded with pharmaceuticals. *Water Research*, 41(15), 3299-3306.
- AO, W., FU, J., MAO, X., KANG, Q., RAN, C., LIU, Y., ... & DAI, J. (2018). Microwave assisted preparation of activated carbon from biomass: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 92, 958-979.
- ARAMI-NIYA, A., DAUD, W. M. A. W., MJALLI, F. S., Abnisa, F., & Shafeeyan, M. S. (2012). Production of microporous palm shell based activated carbon for methane adsorption: modeling and optimization using response surface methodology. *Chemical Engineering Research and Design*, 90(6), 776-784.
- ARAVIND, M., AMALANATHAN, M., MARY, M., PARVATHIRAJA, C., ALOTHMAN, A. A., Wabaidur, S. M., & Islam, M. A. (2022). Enhanced photocatalytic and biological observations of green synthesized activated carbon, activated carbon doped silver and activated carbon/silver/titanium dioxide nanocomposites. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 32(1), 267-279.
- ATEŞ, F., & ÖZCAN, Ö. (2018). Preparation and characterization of activated carbon from poplar sawdust by chemical activation: comparison of different activating agents and carbonization temperature. *European Journal of Engineering and Technology Research*, 3(11), 6-11.

- AULIA, S. D., WIJAYANTI, A., & HADISOEBROTO, R. (2021, April). The effect of mixing speed and contact time on dye removal using Cassava Peel adsorbents. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (Vol. 737, No. 1, p. 012013). IOP Publishing. (s.1-5).
- AYAWEI, N., EBELEGI, A. N., & WANKASI, D. (2017). Modelling and interpretation of adsorption isotherms. *Journal of Chemistry*, (s.1-8)
- AYGÜN, A., YENISOY-KARAKAŞ, S. & DUMAN, I. (2003). Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 66, 189-195
- BACCAR, R., BOUZID, J., FEKI, M., MONTIEL, A., (2009). Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions, *Journal of Hazardous Materials*, 162, 1522-1529.
- BAÇAOUI, A., YAACOUBI, A., DAHBI, A., BENNOUNA, C., LUU, R. P. T., MALDONADO-HODAR, F. J., ... & MORENO-CASTILLA, C. (2001). Optimization of conditions for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes. *Carbon*, 39(3), 425-432.
- BAE, W., KIM, J., & CHUNG, J. (2014). Production of granular activated carbon from food-processing wastes (walnut shells and jujube seeds) and its adsorptive properties. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 64(8), 879-886.
- BAĞ, Ö. & TEKİN, K. (2019). Atık lignoselülozik biyokütleden hidrotermal karbon üretimi ve karakterizasyonu. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 35 (2), (s.1063-1076). DOI: 10.17341/gazimmfd.427448
- BAKER, F. S., MILLER, C. E., REPIK, A. J., & TOLLES, E. D. (2000). Activated carbon. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. (s.21-47)
- BAKHSHANDEH, B., SORBONI, S. G., HAGHIGHI, D. M., AHMADI, F., DEGHANI, Z., & BADI EI, A. (2022). New analytical methods using carbon-based nanomaterials for detection of Salmonella species as a major food poisoning organism in water and soil resources. *Chemosphere*, 287, 132243. (s. 1-13)

- BAL ALTUNTAŞ, D., NEVRUZOĞLU, V., DOKUMACI, M., & CAM, Ş. (2020). Synthesis and characterization of activated carbon produced from waste human hair mass using chemical activation. *Carbon Letters*, 30(3), 307-313.
- BALASUNDRAM, V., IBRAHIM, N., KASMANI, R. M., HAMID, M. K. A., ISHA, R., HASBULLAH, H., & ALI, R. R. (2017). Thermogravimetric catalytic pyrolysis and kinetic studies of coconut copra and rice husk for possible maximum production of pyrolysis oil. *Journal of Cleaner Production*, 167, 218-228.
- BAMDADA, H., HAWBOLDTA, K. & MACQUARRIEB S. (2018). A review on common adsorbents for acid gases removal: focus on biochar. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81(2), 1705-1720.
- BANDOSZ, T. J. (2006). Activated carbon surfaces in environmental remediation. *Elsevier*. 7, (s. 378).
- BANSAL, R., & GOYAL, M. (2005). Activated Carbon and Its Surface Structure, p. 7-67. In *Adsorption of Activated Carbon* (p. 497). Taylor & Francis Group New York.
- BAQUERO, M.C., L. GIRALDO, J.C. Moreno, F. Suarez-Garcia, A. Martinez-Alonso, and J.M.D. Tascon. 2003. Activated carbons by pyrolysis of coffee bean husks in presence of phosphoric acid. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 70:779-84.
- BARAN, Y., GÖKÇE, H. S., & DURMAZ, M. (2020). Physical and mechanical properties of cement containing regional hazelnut shell ash wastes. *Journal of Cleaner Production*, 259, 120965.
- BARLAAM, A., PARISI, A., SPINELLI, E., CARUSO, M., TARANTO, P. D., & NORMANNO, G. (2019). Global emergence of colistin-resistant *Escherichia coli* in food chains and associated food safety implications: A review. *Journal of Food Protection*, 82(8), 1440-1448.
- BARUA, S., ZAKARIA, B. S., & DHAR, B. R. (2018). Enhanced methanogenic co-degradation of propionate and butyrate by anaerobic microbiome enriched on conductive carbon fibers. *Bioresource Technology*, 266, 259-266.

- BARUAH, J., NATH, B. K., SHARMA, R., KUMAR, S., DEKA, R. C., BARUAH, D. C., & KALITA, E. (2018). Recent trends in the pretreatment of lignocellulosic biomass for value-added products. *Frontiers in Energy Research*, 6. doi:10.3389/fenrg.2018.0014
- BAZZAZ, B. S. F., KHAMENEH, B., ZAREI, H., & GOLMOHAMMADZADEH, S. (2016). Antibacterial efficacy of rifampin loaded solid lipid nanoparticles against *Staphylococcus epidermidis* biofilm. *Microbial Pathogenesis*, 93, 137-144.
- BENADDI, H., BANDOSZ, T. J., JAGIELLO, J., SCHWARZ, J. A., ROUZAUD, J. N., LEGRAS, D., & BÉGUIN, F. (2000). Surface functionality and porosity of activated carbons obtained from chemical activation of wood. *Carbon*, 38(5), 669-674.
- BENADDI, H., BANDOSZ, T. J., JAGIELLO, J., SCHWARZ, J. A., ROUZAUD, J. N., LEGRAS, D., & BÉGUIN, F. (2000). Surface functionality and porosity of activated carbons obtained from chemical activation of wood. *Carbon*, 38(5), 669-674.
- BILAL, M., KHAN, S., ALI, J., ISMAIL, M., KHAN, M. I., ASIRI, A. M., & KHAN, S. B. (2019). Biosynthesized silver supported catalysts for disinfection of *Escherichia coli* and organic pollutant from drinking water. *Journal of Molecular Liquids*, 281, 295-306.
- BISWAS, P., & BANDYOPADHYAYA, R. (2016). Water disinfection using silver nanoparticle impregnated activated carbon: *Escherichia coli* cell-killing in batch and continuous packed column operation over a long duration. *Water Research*, 100, 105-115.
- BLANCO, A. G., DE OLIVEIRA, J. A., LÓPEZ, R., MORENO-PIRAJÁN, J. C., GIRALDO, L., ZGRABLICH, G., & SAPAG, K. (2010). A study of the pore size distribution for activated carbon monoliths and their relationship with the storage of methane and hydrogen. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 357(1-3), 74-83.
- BLANCO, C., BERMEJO, J., MARSH, H., & MENENDEZ, R. (1997). Chemical and physical properties of carbon as related to brake performance. *Wear*, 213(1-2), 1-12.

- BONDI, M., MESSI, P., HALAMI, P. M., PAPADOPOULOU, C., & DE NIEDERHAUSERN, S. (2014). Emerging microbial concerns in food safety and new control measures. *BioMed Research International*, (s.1-4)
- BOSTAN, F., ÇAYIR, M., & ÇEKİN A. (2021). Spontan bakteriyel peritonit: Etken ne? Olgu sunumu. *Akademik Gastroenteroloji Dergisi*, 20(1), 59-61.
- BOUHAMED, F., ELOUEAR, Z., & BOUZID, J. (2012). Adsorptive removal of copper (II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from Tunisian date stones: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43(5), 741-749.
- BRUNA, T., MALDONADO-BRAVO, F., JARA, P., & CARO, N. (2021). Silver nanoparticles and their antibacterial applications. *International Journal of Molecular Sciences*, 22(13), 7202.
- BUCHANAN, R. L., GORRIS, L. G., HAYMAN, M. M., JACKSON, T. C., & WHITING, R. C. (2017). A review of *Listeria monocytogenes*: An update on outbreaks, virulence, dose-response, ecology, and risk assessments. *Food Control*, 75, 1-13.
- BUCUR, F. I., GRIGORE-GURGU, L., CRAUWELS, P., RIEDEL, C. U., & NICOLAU, A. I. (2018). Resistance of *Listeria monocytogenes* to stress conditions encountered in food and food processing environments. *Frontiers in Microbiology*, 9, 2700. (s.1-12)
- BUDINOVA, T., EKINCI, E., YARDIM, F., GRIMM, A., BJÖRNBOM, E., MINKOVA, V., & GORANOVA, M. (2006). Characterization and application of activated carbon produced by H₃PO₄ and water vapor activation. *Fuel Processing Technology*, 87(10), 899-905.
- BURIAN, A., DORE, J. C., HANNON, A. C., & HONKIMAKI, V. (2005). Complementary studies of structural characteristics for carbon materials with X-rays and neutrons. *Journal of Alloys and Compounds*, 401(1-2), 18-23.
- CAO, Q., XIE, K. C., LV, Y. K., & BAO, W. R. (2006). Process effects on activated carbon with large specific surface area from corn cob. *Bioresource Technology*, 97(1), 110-115.
- CATURLA, F., MOLINA-SABIO, M., & RODRIGUEZ-REINOSO, F. (1991). Preparation of activated carbon by chemical activation with ZnCl₂. *Carbon*, 29(7), 999-1007.

- ChaNDRA, T. C., MIRNA, M. M., SUDARYANTO, Y., & ISMADJI, S. J. C. E. J. (2007). Adsorption of basic dye onto activated carbon prepared from durian shell: Studies of adsorption equilibrium and kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 127(1-3), 121-129.
- CHEN, S., LIU, J. VE ZENG, H. (2005). Gümüş destekli aktif karbon liflerinin yapısı ve antibakteriyel aktivitesi. *Malzeme Bilimi Dergisi* , 40 (23), 6223-6231.
- CHEN, X., JEYASEELAN, S., & GRAHAM, N. (2002). Physical and chemical properties study of the activated carbon made from sewage sludge. *Waste Management*, 22(7), 755-760.
- CHINGOMBE, P., SAHA, B., & WAKEMAN, R. J. (2006). Sorption of atrazine on conventional and surface modified activated carbons. *Journal of Colloid and Interface Science*, 302(2), 408-416.
- CHO, S., HIOTT, L. M., MCDONALD, J. M., BARRETT, J. B., MCMILLAN, E. A., HOUSE, S. L., ... & JACKSON, C. R. (2020). Diversity and antimicrobial resistance of Enterococcus from the Upper Oconee Watershed, Georgia. *Journal of Applied Microbiology*, 128(4), 1221-1233.
- CHOI, Y., & CHOI, Y. J. (2010). The effects of UV disinfection on drinking water quality in distribution systems. *Water Research*, 44(1), 115-122.
- CHOWDHURY, Z. Z., ABD HAMID, S. B., DAS, R., HASAN, M. R., ZAIN, S. M., KHALID, K., & UDDIN, M. N. (2013). Preparation of carbonaceous adsorbents from lignocellulosic biomass and their use in removal of contaminants from aqueous solution. *BioResources*, 8(4), 6523-6555.
- CHU, H., DONG, B., ZHANG, Y., ZHOU, X., & YU, Z. (2012). Pollutant removal mechanisms in a bio-diatomite dynamic membrane reactor for micro-polluted surface water purification. *Desalination*, 293, 38-45.
- CIMINO, G., PASSERINI, A., & TOSCANO, G. (2000). Removal of toxic cations and Cr (VI) from aqueous solution by hazelnut shell. *Water Research*, 34(11), 2955-2962.
- CLAXTON, L. D., HOUK, V. S., & HUGHES, T. J. (1998). Genotoxicity of industrial wastes and effluents. *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*, 410(3), 237-243.

- COLLARD, F. X., BLIN, J. (2014). A review on pyrolysis of biomass constituents: mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. *Renew Sust Energ Rev*, 38:594-608
- COLODETTE, J. L., GOMES, F. J., MARTINEZ, A. T., BOADA, M. P., GUTIÉRREZ, A., DEL RIO, J. C., ... & ANDREOTTI, J. (2015, January). Main findings on LignoDeco project. In *International Bioenergy and Bioproducts Conference 2015, IBBC 2015: Leveraging Forest Biomass for Next Generation Fuels and Chemicals* (pp. 96-108). TAPPI Press.
- CÓRDOBA, S., RODERO, L., VIVOT, W., ABRANTES, R., DAVEL, G., & VITALE, R. G. (2008). In vitro interactions of antifungal agents against clinical isolates of *Fusarium* spp. *International Journal of Antimicrobial Agents*, 31(2), 171-174.
- CRINI, G., LICHTFOUSE, E., WILSON, L. D., & MORIN-CRINI, N. (2019). Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*, 17(1), 195-213.
- ÇEÇEN, F. (2000). Activated carbon. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 1-34.
- DĄBROWSKI, A. (2001). Adsorption—from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93(1-3), 135-224.
- DAKAL, T. C., KUMAR, A., MAJUMDAR, R. S., & YADAV, V. (2016). Mechanistic basis of antimicrobial actions of silver nanoparticles. *Frontiers in Microbiology*, 7, 1831.
- DANISH, M., & AHMAD, T. (2018). A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 87, 1-21.
- DANISH, M., HASHIM, R., IBRAHIM, M. M., & SULAIMAN, O. (2013). Effect of acidic activating agents on surface area and surface functional groups of activated carbons produced from *Acacia mangium* wood. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104, 418-425.

- DANISH, M., HASHIM, R., IBRAHIM, M., & SULAIMAN, O. (2014). Response surface methodology approach for methyl orange dye removal using optimized Acacia mangium wood activated carbon. *Wood Science and Technology*, 48(5), 1085-1105.
- DAO, T. M., & LE LUU, T. (2020). Synthesis of activated carbon from macadamia nutshells activated by H₂SO₄ and K₂CO₃ for methylene blue removal in water. *Bioresource Technology Reports*, 12, 100583.
- DAZA, L., MENDIOROZ, S., & PAJARES, J. A. (1986). Preparation of Rh/active carbon catalysts by adsorption in organic media. *Carbon*, 24(1), 33-41.
- DE CLIPPEL, F., DUSSELIER, M., VAN DE VYVER, S., PENG, L., JACOBS, P. A., & SELS, B. F. (2013). Tailoring nano hybrids and nanocomposites for catalytic applications. *Green Chemistry*, 15(6), 1398-1430.
- DE JONGHE, V.; COOREVITS, A.; DE BLOCK, J.; VAN COILLIE, E.; GRIJSPEERDT, K.; HERMAN, L.; DE VOS, P.; HEYNDRIKX, M. (2010). Toxinogenic and spoilage potential of aerobic spore-formers isolated from raw milk. *Int. J. Food Microbiol.*, 136, 318-325.
- DELGADO, L. F., CHARLES, P., GLUCINA, K., & MORLAY, C. (2012). The removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceutically activated compounds and cyanobacterial toxins during drinking water preparation using activated carbon—A review. *Science of the Total Environment*, 435, 509-525.
- DELL'AGLIO, M., GAUDIUSO, R., ELRASHEDY, R., DE PASCALE, O., PALAZZO, G., & DE GIACOMO, A. (2013). Collinear double pulse laser ablation in water for the production of silver nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(48), 20868-20875.
- DEMIR, T., & BEYHAN, N. (2000). Samsun ilinde yetiştirilen fındıkların seleksiyonu üzerine bir araştırma. *Turkish Journal of Agriculture & Forestry*, 24, 173-183.
- DEMIRAL, H., & GÜNDÜZOĞLU, G. (2010). Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse. *Bioresource Technology*, 101(6), 1675-1680.
- DEMIRAL, İ., & KUL, Ş. Ç. (2014). Pyrolysis of apricot kernel shell in a fixed-bed reactor: Characterization of bio-oil and char. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 107, 17-24.

- DEMIRAL, İ., & ŞAMDAN, C. A. (2016). Preparation and characterisation of activated carbon from pumpkin seed shell using H_3PO_4 . *Anadolu University Journal of Science and Technology A-Applied Sciences and Engineering*, 17(1), 125-138.
- DEMIRBAŞ, A. (1998). Yields of oil products from thermochemical biomass conversion processes. *Energy Conversion and Management*, 39(7), 685-690.
- DEMIRBAŞ, A. (1999). Properties of charcoal derived from hazelnut shell and the production of briquettes using pyrolytic oil. *Energy*, 24(2), 141-150.
- DEMIRBAŞ, A. (2002). Fuel characteristics of olive husk and walnut, hazelnut, sunflower, and almond shells. *Energy Sources*, 24(3), 215-221.
- DEMIRBAŞ, E., KOBYA, M., ÖNCEL, S., & ŞENCAN, S. (2002). Removal of Ni (II) from aqueous solution by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: equilibrium studies. *Bioresource Technology*, 84(3), 291-293.
- DENG, H., LI, G., YANG, H., TANG, J., & TANG, J. (2010). Preparation of activated carbons from cotton stalk by microwave assisted KOH and K_2CO_3 activation. *Chemical Engineering Journal*, 163(3), 373-381.
- DENG, H., YANG, L., TAO, G., & DAI, J. (2009). Preparation and characterization of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted chemical activation—application in methylene blue adsorption from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 166(2-3), 1514-1521.
- DEVI, T. B., MOHANTA, D., & AHMARUZZAMAN, M. (2019). Biomass derived activated carbon loaded silver nanoparticles: an effective nanocomposites for enhanced solar photocatalysis and antimicrobial activities. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 76, 160-172.
- DIAS, J. M., ALVIM-FERRAZ, M. C., ALMEIDA, M. F., RIVERA-UTRILLA, J., & SÁNCHEZ-POLO, M. (2007). Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: a review. *Journal of Environmental Management*, 85(4), 833-846.
- DIETRICH, R., JESSBERGER, N., EHLING-SCHULZ, M., MÄRTLBAUER, E., & GRANUM, P. E. (2021). The food poisoning toxins of *Bacillus cereus*. *Toxins*, 13(2), (s.98).

- DORAN, K. S., BANERJEE, A., DISSON, O., & LECUIT, M. (2013). Concepts and mechanisms: crossing host barriers. *Cold Spring Harbor Perspectives in Medicine*, 3(7), a010090.
- DOTSON, A. D., METZ, D., & LINDEN, K. G. (2010). UV/H₂O₂ treatment of drinking water increases post-chlorination DBP formation. *Water Research*, 44(12), 3703-3713.
- DU, C., LIU, B., HU, J., & LI, H. (2021). Determination of iodine number of activated carbon by the method of ultraviolet-visible spectroscopy. *Materials Letters*, 285, 129137.
- DUFF, D. G., ROSS, S. M., & VAUGHAN, D. H. (1988). Adsorption from solution: An experiment to illustrate the Langmuir adsorption isotherm. *Journal of Chemical Education*, 65(9), 815.
- DUMAN, G., ONAL, Y., OKUTUCU, C., ONENC, S., & YANIK, J. (2009). Production of activated carbon from pine cone and evaluation of its physical, chemical, and adsorption properties. *Energy & Fuels*, 23(4), 2197-2204.
- DURAL, M. U., CAVAS, L., PAPAGEORGIOU, S. K., & KATSAROS, F. K. (2011). Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from *Posidonia oceanica* (L.) dead leaves: Kinetics and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal*, 168(1), 77-85.
- EBADI, A., SOLTAN MOHAMMADZADEH, J. S., & KHUDIEV, A. (2009). What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption?. *Adsorption*, 15(1), 65-73
- EGBOSIUBA, T. C., ABDULKAREEM, A. S., KOVO, A. S., AFOLABI, E. A., TIJANI, J. O., & ROOS, W. D. (2020). Enhanced adsorption of As (V) and Mn (VII) from industrial wastewater using multi-walled carbon nanotubes and carboxylated multi-walled carbon nanotubes. *Chemosphere*, 254, 126780. (s.1-17).
- EISAY, A., & TURKYILMAZ, A. (2021). Production of Aluminum Matrix Composite Material by Active Carbon Additive. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 31(10), 4025-4032.
- ELHADIRI, N., BENCHANAA, M., & CHIKRI, R. (2020). Activated carbon for dyes removal: modeling and understanding the adsorption process. *Journal of Chemistry*, (s.1-9).

- EL-SHEIKH, A. H., NEWMAN, A. P., AL-DAFFAEE, H. K., PHULL, S., & CRESSWELL, N. (2004). Characterization of activated carbon prepared from a single cultivar of Jordanian Olive stones by chemical and physicochemical techniques. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71(1), 151-164.
- ERDEM, M., ORHAN, R., ŞAHİN, M., AYDIN, E. (2016). Preparation and Characterization of a Novel Activated Carbon from Vine Shoots by ZnCl₂ Activation and Investigation of Its Rifampicine Removal Capability, *Water Air Soil Pollut*, 227:226-240.
- EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY (EFSA), Anastassiadou, M., Brancato, A., Carrasco Cabrera, L., Ferreira, L., Greco, L., ... & Verani, A. (2019). *Pesticide Residue Intake Model-EFSA PRIM o revision 3.1: (update of EFSA PRIM o revision 3)* (Vol. 16, No. 3, p. 1605E).
- EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY (EFSA). (2019). The European Union one health 2018 zoonoses report. *EFSA Journal*, 17(12), e05926. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2019.5926>
- FAHMA F., IWAMOTO S., HORI N., IWATA T., TAKEMURA A. (2011). Effect of pre-acid-hydrolysis treatment on morphology and properties of cellulose nanowhiskers from coconut husk, *Cellulose*, 18: 443-450.
- FAN, H. T., SHI, L. Q., SHEN, H., CHEN, X., & XIE, K. P. (2016). Equilibrium, isotherm, kinetic and thermodynamic studies for removal of tetracycline antibiotics by adsorption onto hazelnut shell derived activated carbons from aqueous media. *RSC Advances*, 6(111), 109983-109991.
- FERNANDEZ, M. E., NUNELL, G. V., BONELLI, P.R., & CUKIERMAN, A.L. (2014) Activated carbon developed from orange peels: batch and dynamic competitive adsorption of basic dyes. *Ind Crops Prod*, 62:437-445. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.09.015>
- FERREIRA, L., FONSECA, A. M., BOTELHO, G., ALMEIDA-AGUIAR, C., & NEVES, I. C. (2012). Antimicrobial activity of faujasite zeolites doped with silver. *Microporous and Mesoporous Materials*, 160, 126-132.
- FIERRO, V., TORNÉ-FERNÁNDEZ, V., & CELZARD, A. (2006). Kraft lignine as a precursor for microporous activated carbons prepared by impregnation with ortho-phosphoric acid: Synthesis and textural characterisation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 92(1-3), 243-250.

- FIGUEIREDO, J. L., PEREIRA, M. F. R., FREITAS, M. M. A., & ORFAO, J. J. M. (1999). Modification of the surface chemistry of activated carbons. *carbon*, 37(9), 1379-1389.
- EL-HENDAWY, A. N. A. (2009). An insight into the KOH activation mechanism through the production of microporous activated carbon for the removal of Pb²⁺ cations. *Applied Surface Science*, 255(6), 3723-3730.
- EL-SAYED, Y., & BANDOSZ, T. J. (2004). Adsorption of valeric acid from aqueous solution onto activated carbons: role of surface basic sites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 273(1), 64-72.
- FISCHER, C., OSCHATZ, M., NICKEL, W., LEISTENSCHNEIDER, D., KASKEL, S., BRUNNER, E., (2017). Bioinspired carbide-derived carbons with hierarchical pore structure for the adsorptive removal of mercury from aqueous solution. *Chem. Commun.* 53, 4845-4848.
- FIUZA JR, R. A., DE JESUS NETO, R. M., CORREIA, L. B., & ANDRADE, H. M. C. (2015). Preparation of granular activated carbons from yellow mombin fruit stones for CO₂ adsorption. *Journal of Environmental Management*, 161, 198-205.
- FO, O., & ODEBUNMI, E. O. (2010). Freundlich and Langmuir isotherms parameters for adsorption of methylene blue by activated carbon derived from agrowastes. *Advances in Natural and Applied Sciences*, 4, 281-288.
- FOO, K. Y. AND HAMEED, B. H., 2012. Microwave-assisted preparation and adsorption performance of activated carbon from biodiesel industry solid residue: Influence of operational parameters. *Bioresource Technology*, 103, 398-404.
- FOO, K. Y., & HAMEED, B. H. (2011). Preparation and characterization of activated carbon from pistachio nut shells via microwave-induced chemical activation. *Biomass and Bioenergy*, 35(7), 3257-3261.
- FREUNDLICH, H. M. F. (1906). Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem.*, 57(385471), 1100-1107.
- FUNG, F., WANG, H. S., & MENON, S. (2018). Food safety in the 21st century. *Biomedical Journal*, 41(2), 88-95.

- FURLAN, P. Y., FISHER, A. J., FURLAN, A. Y., MELCER, M. E., SHINN, D. W., & WARREN, J. B. (2017). Magnetically recoverable and reusable antimicrobial nanocomposite based on activated carbon, magnetite nanoparticles, and silver nanoparticles for water disinfection. *Inventions*, 2(2), 10-11
- GABBAÏ, F. P., CHIRIK, P. J., FOGG, D. E., MEYER, K., MINDIOLA, D. J., SCHAFER, L. L., & YOU, S. L. (2016). An editorial about elemental analysis. *Organometallics*, 35(19), 3255-3256.
- GAD, H. M., & EL-SAYED, A. A. (2009). Activated carbon from agricultural by-products for the removal of Rhodamine-B from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 168(2-3), 1070-1081.
- GAILLET, S., & ROUANET, J. M. (2015). Silver nanoparticles: their potential toxic effects after oral exposure and underlying mechanisms-a review. *Food and Chemical Toxicology*, 77, 58-63.
- GAMBOA, S. M., ROJAS, E. R., MARTÍNEZ, V. V., & VEGA-BAUDRIT, J. (2019). Synthesis and characterization of silver nanoparticles and their application as an antibacterial agent. *Int. J. Biosen. Bioelectron*, 5, 166-173.
- Ge, M., WANG, X., DU, M., LIANG, G., HU, G., & SM, J. A. (2019). Adsorption analyses of phenol from aqueous solutions using magadiite modified with organo-functional groups: Kinetic and equilibrium studies. *Materials*, 12(1), 96.
- GHOUMA, I., JEGUIRIM, M., SAGER, U., LIMOUSY, L., BENNICI, S., DÄUBER, E., ... & OUEDERNI, A. (2017). The potential of activated carbon made of agro-industrial residues in NO_x immissions abatement. *Energies*, 10(10), 1508. (s.1-5).
- GIRGIS, B. S., & 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), 105-117.
- GIRGIS, B. S., YUNIS, S. S., & SOLIMAN, A. M. (2002). Characteristics of activated carbon from peanut hulls in relation to conditions of preparation. *Materials Letters*, 57(1), 164-172.

- GOLDSTEIN, J. I., NEWBURY, D. E., MICHAEL, J. R., RITCHIE, N. W., SCOTT, J. H. J., & JOY, D. C. (2017). *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer. (s.209-234).
- GOLOB, M., PATE, M., KUŠAR, D., DERMOTA, U., AVBERŠEK, J., PAPIĆ, B., & ZDOVC, I. (2019). Antimicrobial resistance and virulence genes in *Enterococcus faecium* and *Enterococcus faecalis* from humans and retail red meat. *BioMed Research International*, 2019.
- GONÇALVES, S. P. C., STRAUSS, M., DELITE, F. S., CLEMENTE, Z., CASTRO, V. L., & MARTINEZ, D. S. T. (2016). Activated carbon from pyrolysed sugarcane bagasse: Silver nanoparticle modification and ecotoxicity assessment. *Science of the Total Environment*, 565, 833-840.
- GONZÁLEZ-GARCÍA, P. (2018). Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 1393-1414.
- GRAU, F. H., & VANDERLINDE, P. B. (1990). Growth of *Listeria monocytogenes* on vacuum-packaged beef. *Journal of Food Protection*, 53(9), 739-741.
- GRIGOREV, L. N., BURENINA, T. I., & SUKHENKO, A. M. (2003). Adsorption of carbon monoxide on oxidized activated lignin carbon. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 76(5), 723-726.
- GRISPOLDI, L., KARAMA, M., ARMANI, A., HADJICHARALAMBOUS, C., & CENCI-GOGA, B. T. (2021). Staphylococcus aureus enterotoxin in food of animal origin and staphylococcal food poisoning risk assessment from farm to table. *Italian Journal of Animal Science*, 20(1), 677-690.
- GRUTSCH, A. A., NIMMER, P. S., PITTSLEY, R. H., KORNILOW, K. G., & MCKILLIP, J. L. (2018). Molecular pathogenesis of *Bacillus* spp., with emphasis on the dairy industry. *Fine Focus*, 4(2), 203-222.
- GUO, J. VE LUA, A.C. (2002). Textural and chemical characterizations of adsorbent prepared from palm shell by potassium hydroxide impregnation at different stages, *Journal of Colloid and Interface Science*, 254, 227-233.
- GÜNDOĞDU, A., KILIÇ, H., ULU-KILIÇ, A., PARKAN, Ö. M., & TÜRE, Z. (2017). Kayseri Bölgesinde Soyutlanan Salmonella Serovarlarının Dağılımı ve Antimikrobiyal Duyarlılıkları. *Klimik Journal/Klimik Dergisi*, 30(1).

- HABERECHE, H. B., NEALON, N. J., GILLILAND, J. R., HOLDER, A. V., RUNYAN, C., OPPEL, R. C., ... & RYAN, E. P. (2019). Antimicrobial-resistant *Escherichia coli* from environmental waters in Northern Colorado. *Journal of Environmental and Public Health*, (1-13)
- HADOUN, H., SADAOU, Z., SOUAMI, N., SAHEL, D., & TOUMERT, I. (2013). Characterization of mesoporous carbon prepared from date stems by H₃PO₄ chemical activation. *Applied Surface Science*, 280, 1-7.
- HAMAD, A., KHASHAN, K. S., & HADI, A. (2020). Silver nanoparticles and silver ions as potential antibacterial agents. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 30(12), 4811-4828.
- HAMEED, BH, TAN, IAW VE AHMAD, AL (2008). Hindistan cevizi kabuğu bazlı aktif karbon üzerinde adsorpsiyon izotermi, kinetik modelleme ve 2, 4, 6-triklorofenol mekanizması. *Kimya Mühendisliği Dergisi* 144 (2), 235-244.
- HAMEED, F., AYOUB, A., & GUPTA, N. (2018). Novel food processing technologies: An overview. *IJCS*, 6(6), 770-776.
- HARTANTO, S., AND RATNAWATI, P. (2010). Karbon Aktif dari Tempurung Kelapa Sawit dan Metode Aktivasi Kimiavol 12, (*Journal Sains Materi Indonesia*) pp 2-3
- HASHEMIAN, S., SALARI, K., YAZDI, Z.A. (2014). Preparation of activated carbon from agricultural wastes (almond shell and orange peel) for adsorption of 2-pic from aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 1892- 1900
- HASSAN, M., ABOU-ZEID, R., HASSAN, E., BERGLUND, L., AITOMÄKI, Y., & OKSMAN, K. (2017). Membranes based on cellulose nanofibers and activated carbon for removal of *Escherichia coli* bacteria from water. *Polymers*, 9(8), 335.
- HATCHETT, D. W., & WHITE, H. S. (1996). Electrochemistry of sulfur adlayers on the low-index faces of silver. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(23), 9854-9859.
- HAYKIRI-ACMA, H., YAMAN, S., & KUCUKBAYRAK, S. (2010). Comparison of the thermal reactivities of isolated lignin and holocellulose during pyrolysis. *Fuel Processing Technology*, 91(7), 759-764.

- HEIBATI, B., RODRIGUEZ-COUTO, S., AL-GHOUTI, M. A., ASIF, M., TYAGI, I., AGARWAL, S., & GUPTA, V. K. (2015). Kinetics and thermodynamics of enhanced adsorption of the dye AR 18 using activated carbons prepared from walnut and poplar woods. *Journal of Molecular Liquids*, 208, 99-105.
- HEIDARI, A., YOUNESI, H., RASHIDI, A., & GHOREYSHI, A. (2014). Adsorptive removal of CO₂ on highly microporous activated carbons prepared from Eucalyptus camaldulensis wood: effect of chemical activation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(2), 579-588.
- HEIDARINEJAD, Z., DEGHANI, M. H., HEIDARI, M., JAVEDAN, G., ALI, I., & SILLANPÄÄ, M. (2020). Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 18(2), 393-415.
- HERNÁNDEZ-MONTOYA, V., GARCÍA-SERVIN, J., & BUENO-LÓPEZ, J. I. (2012). Thermal treatments and activation procedures used in the preparation of activated carbons. *Lignocellulosic precursors used in the synthesis of activated carbon-characterization techniques and applications in the wastewater treatment*, 2, 19-36.
- HESAS, R. H., DAUD, W. M. A. W., SAHU, J. N., & ARAMI-NIYA, A. (2013). The effects of a microwave heating method on the production of activated carbon from agricultural waste: A review. *Journal of Analytical and Applied pyrolysis*, 100, 1-11.
- HIND, A. R., BHARGAVA, S. K., & MCKINNON, A. (2001). At the solid/liquid interface: FTIR/ATR—the tool of choice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93(1-3), 91-114.
- HOSSAIN, M. Z., WU, W., XU, W. Z., CHOWDHURY, M. B., JHAWAR, A. K., MACHIN, D., & CHARPENTIER, P. A. (2018). High-surface-area mesoporous activated carbon from hemp bast fiber using hydrothermal processing. 4(3), (38-39).
- HUI, T. S., & ZAINI, M. A. A. (2015). Potassium hydroxide activation of activated carbon: a commentary. *Carbon Letters*, 16(4), 275-280.

- HÚMPOLA, P., ODETTI, H., MORENO-PIRAJÁN, J. C., & GIRALDO, L. (2016). Activated carbons obtained from agro-industrial waste: textural analysis and adsorption environmental pollutants. *Adsorption*, 22(1), 23-31.
- HWANG, N., & BARRON, A. R. (2011). BET surface area analysis of nanoparticles. *The Connexions Project*, 1-11.
- IMAMOGLU, M., & TEKIR, O. (2008). Removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks. *Desalination*, 228(1-3), 108-113.
- BAGHERI, M., SEID, M. J., & EIKANI, M. H. (2019). *keFood Science & Nutrition*, 7(9), 2827-2835. doi:http://dx.doi.org/10.1002/fsn3.1080
- ISIK, Z., BOUCHAREB, R., SALEH, M., & DIZGE, N. (2022). Iron Oxide Particles Loaded Activated Carbon Cloth and Comparison of Adsorption and Fenton Reaction for Efficient Cationic and Anionic Dyes Removal. *Water, Air, & Soil Pollution*, 233(5), 1-11.
- ISLAM, M. A., JACOB, M. V., & ANTUNES, E. (2021). A critical review on silver nanoparticles: From synthesis and applications to its mitigation through low-cost adsorption by biochar. *Journal of Environmental Management*, 281, 111918. (1-15).
- ISTIQOLA, A., & SYAFI UDDIN, A. (2020). A review of silver nanoparticles in food packaging technologies: Regulation, methods, properties, migration, and future challenges. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 67(11), 1942-1956.
- IŞIK, H. A. (2012). Çeşitli yöntemlerle tarımsal atıklardan üretilen aktif karbonların karakterizasyonu ve kesikli sistemde boyar madde giderimine uygulanması/Characterization of activated carbons produced from agricultural waste with various techniques and application of dyestuff removal in batch system.
- IWU, C. D., & OKOH, A. I. (2020). Characterization of antibiogram fingerprints in *Listeria monocytogenes* recovered from irrigation water and agricultural soil samples. *PloSone*, 15(2), e0228956. (s.1-22)

- JAFARIZAVEH, M., SHIRKHANLOO, H., GOLBABAIE, F., TABRIZI, A., AZAM, K., & GHASEMKHANI, M. (2016). Nobel method for xylene removal from air on nano activated carbon adsorbent compared to NIOSH approved carbon adsorbent. *Journal of Health and Safety at Work*, 6(1), 23-30.
- JANJARASSKUL, T., TANANUWONG, K., KONGPENSOOK, V., TANTRATIAN, S., & KOKPOL, S. (2016). Shelf life extension of sponge cake by active packaging as an alternative to direct addition of chemical preservatives. *LWT-Food Science and Technology*, 72, 166-174.
- JASIM, Z. SHEN, Z. MLAJI, A. ABDULLAH, J. LIU, S. GHOSCH, M. ELDWEIK, S. ZHANG, M. ALMASRI. (2019). An impedance biosensor for simultaneous detection of low concentration of Salmonella serogroups in poultry and fresh produce samples Biosens. *Bioelectron.*, 126, 292-300.
- JAWAD, A. H., SABAR, S., ISHAK, M. A. M., WILSON, L. D., AHMAD NORRAHMA, S. S., TALARI, M. K., & FARHAN, A. M. (2017). Microwave-assisted preparation of mesoporous-activated carbon from coconut (*Cocos nucifera*) leaf by H₃PO₄ activation for methylene blue adsorption. *Chemical Engineering Communications*, 204(10), 1143-1156.
- JESSBERGER, N., DIETRICH, R., GRANUM, P. E., & MÄRTLBAUER, E. (2020). The *Bacillus cereus* food infection as multifactorial process. *Toxins*, 12(11), 701. (s.1-19).
- JEYARAJ, M., VARADAN, S., ANTHONY, K. J. P., MURUGAN, M., RAJA, A., & GURUNATHAN, S. (2013). Antimicrobial and anticoagulation activity of silver nanoparticles synthesized from the culture supernatant of *Pseudomonas aeruginosa*. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(4), 1299-1303.
- JIA, P., TAN, H., LIU, K., & GAO, W. (2018). Removal of methylene blue from aqueous solution by bone char. *Applied Sciences*, 8(10), 1903. (1-21)
- JIAN, X., ZHUANG, X., LI, B., XU, X., WEI, Z., SONG, Y., & JIANG, E. (2018). Comparison of characterization and adsorption of biochars produced from hydrothermal carbonization and pyrolysis. *Environmental Technology & Innovation*, 10, 27-35.

- Jiun-HORNG, T., HSIU-MEI, C., GUAN-YINAG, H., HUNG-LUNG, C. (2008). Adsorption characteristics of acetone, chloroform, and acetonitrile on the sludge-derived adsorbent, commercial granular activated carbon and activated carbon fibers. *J. Hazard Mater.* 154, 1183-1191.
- JOSHI, H. C., DUTTA, D., GAUR, N., SINGH, G. S., DUBEY, R., & DWIVEDI, S. K. (2022). Silver-doped Active Carbon Spheres and their application for microbial decontamination of water. *Heliyon*, e09209, 235-123
- JOVANOVIC, J., ORNELIS, V. F., MADDER, A., & RAJKOVIC, A. (2021). Bacillus cereus food intoxication and toxicoinfection. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 20(4), 3719-3761.
- KADIRVELU, K., KAVIPRIYA, M., KARTHIKA, C., RADHIKA, M., VENNILAMANI, N., & PATTABHI, S. (2003). Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. *Bioresource Technology*, 87(1), 129-132.
- KANCA, A. (2019). Pamuk atığı, fındık kabuğu ve ceviz kabuğu'nun piroliz ve oksidasyon davranışlarının kıyaslanması. *Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 2(2), 43-54.
- KANTAROĞLU, M., & DEMIRBAŞ, N. (2019). Türkiye'de gıda güvenliği açısından ürün doğrulama ve takip sisteminin (ÜDTS) değerlendirilmesi. In *XI. International Balkan and Near Eastern Social Sciences Congress, Tekirdağ/TURKEY, March* (pp. 10-11).
- KARADIREK, Ş., & OKKAY, H. (2019). Ultrasound assisted green synthesis of silver nanoparticle attached activated carbon for levofloxacin adsorption. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 105, 39-49.
- KARTHIK, C., & RADHA, K. V. (2016). Silver nanoparticle loaded activated carbon: an escalated nanocomposite with antimicrobial property. *Orient. J. Chem*, 32, 735-741.
- KAYA, M., ŞAHİN, Ö., & SAKA, C. (2018). Preparation and TG/DTG, FT-IR, SEM, BET surface area, iodine number and methylene blue number analysis of activated carbon from pistachio shells by chemical activation. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 16(2).1-32

- KAYA, U., & GÜVENİR, M. (2020). El Yıkama, Eldiven Kullanımı ve Dirençli Bakteri Enfeksiyonlarının Önlenmesi. *Arşiv Kaynak Tarama Dergisi*, 29(4), 303-308.
- KECİLİ, R., & HUSSAIN, C. M. (2018). Mechanism of adsorption on nanomaterials. In *Nanomaterials in Chromatography* (pp. 89-115). Elsevier.
- KEDZIORA, A., SPERUDA, M., KRZYZEWSKA, E., RYBKA, J., LUKOWIAK, A., & BUGLA-PLOSKONSKA, G. (2018). Similarities and differences between silver ions and silver in nanoforms as antibacterial agents. *Int. J. Mol. Sci*, 19(2), 391-444.
- KHALIL, H. P. S., JAWAID, M., FIROOZIAN, P., RASHID, U., ISLAM, A., & AKIL, H. M. (2013). Activated carbon from various agricultural wastes by chemical activation with KOH: preparation and characterization. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 7(6), 708-714.
- KHEZAMI, L., & CAPART, R. (2005). Removal of chromium (VI) from aqueous solution by activated carbons: kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, 123(1-3), 223-231.
- KIRMUSAOĞLU, S., & CANSIZ, E. İ. (2018). Nanoteknolojide Nano Gümüşün Antibakteriyel Özelliği. *Haliç Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 1(1), 87-94.
- KILIC, M., APAYDIN-VAROL, E., & PÜTÜN, A. E. (2011). Adsorptive removal of phenol from aqueous solutions on activated carbon prepared from tobacco residues: equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials*, 189(1-2), 397-403.
- KIM, S., & DALE, B. E. (2004). Global Potential Bioethanol Production from Wasted Crops and Crop Residues, *Biomass and Bioenergy*, 26: 361-375.
- KIM, S., JAE-YOUNG KIM, Z. Y. R., & LEE, S. (2011). Over-expressed peroxiredoxin I protects against oxidative damage in mouse embryonic fibroblasts lacking peroxiredoxin II. *The Korean Society of Applied Pharmacology*, 19(4), 451-459.
- KOSHELEVA, R. I., MITROPOULOS, A. C., & KYZAS, G. Z. (2019). Synthesis of activated carbon from food waste. *Environmental Chemistry Letters*, 17(1), 429-438.

- KRONING, I. S., IGLESIAS, M. A., SEHN, C. P., GANDRA, T. K. V., MATA, M. M., & DA SILVA, W. P. (2016). Staphylococcus aureus isolated from handmade sweets: biofilm formation, enterotoxigenicity and antimicrobial resistance. *Food Microbiology*, 58, 105-111.
- KUANG, Y., ZHANG, X., & ZHOU, S. (2020). Adsorption of methylene blue in water onto activated carbon by surfactant modification. *Water*, 12(2), 587.
- KUMAR, P. (2015). Hydrocomplexity: Addressing water security and emergent environmental risks. *Water Resources Research*, 51(7), 5827-5838.
- KÜÇÜKGÜL L, E. Y. (2004). Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi. *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 6(3), 41-56.
- KWIATKOWSKI, M., & BRONIEK, E. (2017). An analysis of the porous structure of activated carbons obtained from hazelnut shells by various physical and chemical methods of activation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 529, 443-453.
- Kyzas, G. Z., DELIYANNI, E. A., & MATIS, K. A. (2016) Activated carbons produced by pyrolysis of waste potato peels: cobalt ions removal by adsorption. *Colloids Surf* 490:74-83. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.11.038>
- LAKSHMI, S. D., AVTI, P. K., & HEGDE, G. (2018). Activated carbon nanoparticles from biowaste as new generation antimicrobial agents: a review. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 16, 306-321.
- LASZLO, K., & SZÚCS, A. (2001). Surface characterization of polyethyleneterephthalate (PET) based activated carbon and the effect of pH on its adsorption capacity from aqueous phenol and 2, 3, 4-trichlorophenol solutions. *Carbon*, 39(13), 1945-1953.
- LE LOIR, Y., BARON, F., & GAUTIER, M. (2003). [i] Staphylococcus aureus [/i] and food poisoning. *Genetics and molecular research: GMR*, 2(1), 63-76.
- LE, P. T., BUI, H. T., LE, D. N., NGUYEN, T. H., PHAM, L. A., NGUYEN, H. N., ... & LE, T. P. Q. (2021). Preparation and Characterization of Biochar Derived from Agricultural By-Products for Dye Removal. *Adsorption Science & Technology*, 1-14

- LECLERCQ, C., ALLEMAND, P., BALCERZAK, A., BRANCA, F., SOUSA, R. F., LARTEY, A., ... & VERGER, P. (2019). FAO/WHO GIFT (Global Individual Food consumption data Tool): a global repository for harmonised individual quantitative food consumption studies. *Proceedings of the Nutrition Society*, 78(4), 484-495.
- LEE, H. M., KIM, K. W., PARK, Y. K., AN, K. H., PARK, S. J., & KIM, B. J. (2019). Activated carbons from thermoplastic precursors and their energy storage applications. *Nanomaterials*, 9(6), 896.
- LEE, H. V., HAMID, S. B. A., & ZAIN, S. K. (2014). Conversion of lignocellulosic biomass to nanocellulose: structure and chemical process. *The Scientific World Journal*, 2014. 1-21
- LEE, S. H., & JUN, B. H. (2019). Silver nanoparticles: synthesis and application for nanomedicine. *International Journal of Molecular Sciences*, 20(4), 865. (s.1-24).
- LE-MINH, N., SIVRET, E. C., SHAMMAY, A., & STUETZ, R. M. (2018). Factors affecting the adsorption of gaseous environmental odors by activated carbon: A critical review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 48(4), 341-375.
- LEÓN-SILVA, S., FERNÁNDEZ-LUQUEÑO, F., & LÓPEZ-VALDEZ, F. (2016). Silver nanoparticles (AgNP) in the environment: a review of potential risks on human and environmental health. *Water, Air, & Soil Pollution*, 227(9), 1-20.
- LEVARD, C., MITRA, S., YANG, T., JEW, A. D., BADIREDDY, A. R., LOWRY, G. V., & BROWN JR, G. E. (2013). Effect of chloride on the dissolution rate of silver nanoparticles and toxicity to *E. coli*. *Environmental Science & Technology*, 47(11), 5738-5745.
- LI, Q., MAHENDRA, S., LYON, D. Y., BRUNET, L., LIGA, M. V., LI, D., & ALVAREZ, P. J. (2008). Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: potential applications and implications. *Water Research*, 42(18), 4591-4602.
- LI, S., BASHLINE, L., LEI, L., & GU, Y. (2014). Cellulose synthesis and its regulation. *The Arabidopsis Book/American Society of Plant Biologists*, 12. (1-21)

- LI, W., L.B. ZHANG, J.H. PENG, N. LI, AND X.Y. ZHU. (2008). Preparation of high surface area activated carbons from tobacco stems with K_2CO_3 activation using microwave radiation. *Ind. Crop. Prod.* 27:341-47. doi:10.1016/j.indcrop.2007.11.011
- Li, W., Zhang, L. B., Peng, J. H., Li, N., & Zhu, X. Y. (2008). Preparation of high surface area activated carbons from tobacco stems with K_2CO_3 activation using microwave radiation. *Industrial Crops and Products*, 27(3), 341-347.
- LI, Y., WANG, X., ZOU, S., DING, Y., YOU, N., & FAN, H. (2022). Nanocomposites of immobilized nano-zirconia on low-cost activated carbon derived from hazelnut shell for enhanced removal of 3-Nitro-4-Hydroxy-Phenylarsonic acid from water. *Environmental Research*, 209, 112851.
- LIEW, R. K., CHONG, M. Y., OSAZUWA, O. U., NAM, W. L., PHANG, X. Y., SU, M. H., ... & LAM, S. S. (2018). Production of activated carbon as catalyst support by microwave pyrolysis of palm kernel shell: a comparative study of chemical versus physical activation. *Research on Chemical Intermediates*, 44(6), 3849-3865.
- LILLO-RODENAS, M.A., CAZORLA-AMOROS, D. & LINARES-SOLANO, A., (2003). Understanding Chemical Reactions Between Carbons and NaOH and KOH: An Insight into the Chemical Activation Mechanism, *Carbon*, 41, 267-275.
- LIM, M. A., KIM, J. Y., ACHARYA, D., BAJGAIN, B. B., PARK, J. H., YOO, S. J., & LEE, K. (2020). A diarrhoeagenic enteropathogenic Escherichia coli (EPEC) infection outbreak that occurred among elementary school children in Gyeongsangbuk-Do province of South Korea was associated with consumption of water-contaminated food items. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(9), 3149. (1-19)
- LIM, W. C., SRINIVASAKANNAN, C., & BALASUBRAMANIAN, N. (2010). Activation of palm shells by phosphoric acid impregnation for high yielding activated carbon. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 88(2), 181-186.

- LIMA, D. R., LIMA, E. C., UMPIERRES, C. S., THUE, P. S., EL-CHAGHABY, G. A., DA SILVA, R. S., ... & BIRON, C. (2019). Removal of amoxicillin from simulated hospital effluents by adsorption using activated carbons prepared from capsules of cashew of Para. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(16), 16396-16408.
- LIN, K. H., CHUANG, Y. C., LEE, S. H., & YU, W. L. (2010). In vitro synergistic antimicrobial effect of imipenem and colistin against an isolate of multidrug-resistant *Enterobacter cloacae*. *Journal of Microbiology, Immunology and Infection*, 43(4), 317-322.
- LIŠKA, I. (2000). Fifty years of solid-phase extraction in water analysis-historical development and overview. *Journal of Chromatography A*, 885(1-2), 3-16.
- LIU, H., WHITEHOUSE, C. A., & LI, B. (2018). Presence and persistence of *Salmonella* in water: the impact on microbial quality of water and food safety. *Frontiers in Public Health*, 6, 159. 2932-2945
- LIU, L., GAO, Z. Y., SU, X. P., CHEN, X., JIANG, L., & YAO, J. M. (2015). Adsorption removal of dyes from single and binary solutions using a cellulose-based bioadsorbent. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 3(3), 432-442.
- LIU, Y. (2009). Is the free energy change of adsorption correctly calculated?. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 54(7), 1981-1985.
- LIVANI, M. J., GHORBANI, M., & MEHDIPOUR, H. (2018). Preparation of an activated carbon from hazelnut shells and its hybrids with magnetic NiFe₂O₄ nanoparticles. *New Carbon Materials*, 33(6), 578-586.
- LOPES, L. C., MARTINS, J., ESTEVES, B., & DE LEMOS, L. T. (2012). New products from hazelnut shell. *Proceedings of the ECOWOOD*. 17-32
- LÓPEZ-RAMÓN, V., MORENO-CASTILLA, C., RIVERA-UTRILLA, J., & RADOVIC, L. R. (2003). Ionic strength effects in aqueous phase adsorption of metal ions on activated carbons. *Carbon*, 41(10), 2020-2022.
- LUA, A.C., LAU, F.Y., GUO, J. (2006). Influence of pyrolysis conditions on pore development of oil-palm-shell activated carbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 76, 96- 102.

- LUQUE-SASTRE, L., ARROYO, C., FOX, E. M., MCMAHON, B. J., BAI, L. I., LI, F., & FANNING, S. (2018). Antimicrobial resistance in *Listeria* species. *Microbiology Spectrum*, 6(4), 6-4.
- MAGARAGGIA, M., JORI, G., SONCIN, M., SCHOFIELD, C. L., & RUSSELL, D. A. (2013). Porphyrin-silica microparticle conjugates as an efficient tool for the photosensitised disinfection of water contaminated by bacterial pathogens. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 12(12), 2170-2176.
- MALWAL, D., & GOPINATH, P. (2017). Efficient adsorption and antibacterial properties of electrospun CuO-ZnO composite nanofibers for water remediation. *Journal of Hazardous Materials*, 321, 611-621.
- MÁRQUEZ, J. C. M., PARTIDA, A. H., DEL CARMEN, M., DOSTA, M., MEJÍA, J. C., & MARTÍNEZ, J. A. B. (2018). Silver nanoparticles applications (AgNPS) in aquaculture. *Int J Fish Aquat Stud*, 6, 5-11.
- MARTINEZ, M. L., TORRES, M. M., GUZMAN, C. A., & MAESTRI, D. M. (2006). Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells. *Industrial Crops and Products*, 23(1), 23-28.
- MBARKI, F., SELMI, T., KESRAOUI, A.,(2022). Mongi SeffeLow-cost activated carbon preparation from Corn stigmata fibers chemically activated using H₃PO₄, ZnCl₂ and KOH: Study of methylene blue adsorption, stochastic isotherm and fractal kinetic, *Industrial Crops and Products*, 178, 2022, 114546.
- Mckendry, P. (2002). Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology*, 83(1), 37-46.
- MEDHAT, A., EL-MAGHRABI, H. H., ABDELGHANY, A., MENEM, N. M. A., RAYNAUD, P., MOUSTAFA, Y. M., ... & NADA, A. A. (2021). Efficiently activated carbons from corn cob for methylene blue adsorption. *Applied Surface Science Advances*, 3, 100037.
- MEIDL, J. A. (1997). Responding to changing conditions: how powdered activated carbon systems can provide the operational flexibility necessary to treat contaminated groundwater and industrial wastes. *Carbon*, 35(9), 1207-1216.

- MENDU, V., HARMAN-WARE, A. E., CROCKER, M., JAE, J., STORK, J., MORTON, S., ... & DEBOLT, S. (2011). Identification and thermochemical analysis of high-lignin feedstocks for biofuel and biochemical production. *Biotechnology for Biofuels*, 4(1), 1-14.
- MENÉNDEZ-DÍAZ, J. A., & MARTÍN-GULLÓN, I. (2006). Types of carbon adsorbents and their production. In *Interface Science and Technology* (Vol. 7, pp. 1-47). Elsevier.
- MESTRE, A. S., NABIÇO, A., FIGUEIREDO, P. L., PINTO, M. L., SANTOS, M. S. C., & FONSECA, I. M. (2016). Enhanced clofibric acid removal by activated carbons: Water hardness as a key parameter. *Chemical Engineering Journal*, 286, 538-548.
- MESTRE, A. S., PIRES, J., NOGUEIRA, J. M., PARRA, J. B., CARVALHO, A. P., & ANIA, C. O. (2009). Waste-derived activated carbons for removal of ibuprofen from solution: role of surface chemistry and pore structure. *Bioresource Technology*, 100(5), 1720-1726.
- MILBURN, C. (2002). Nanotechnology in the age of posthuman engineering: science fiction as science. *Configurations*, 10(2), 261-295.
- MILEWSKA-DUDA, J., DUDA, J., NODZEŃSKI, A., & LAKATOS, J. (2000). Absorption and adsorption of methane and carbon dioxide in hard coal and active carbon. *Langmuir*, 16(12), 5458-5466.
- MISHRA, P. C., & PATEL, R. K. (2009). Removal of lead and zinc ions from water by low cost adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, 168(1), 319-325.
- MITTAL, A., KURUP, L., & MITTAL, J. (2007). Freundlich and Langmuir adsorption isotherms and kinetics for the removal of Tartrazine from aqueous solutions using hen feathers. *Journal of Hazardous Materials*, 146(1-2), 243-248.
- MOHAMMAD-KHAH, A., & ANSARI, R. (2009). Activated charcoal: preparation, characterization and applications: a review article. *Int J Chem Tech Res*, 1(4), 859-864.
- MOHAMMED, A., & ABDULLAH, A. (2018, November). Scanning electron microscopy (SEM): A review. In *Proceedings of the 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics—HERVEX, Băile Govora, Romania* (pp. 7-9).

- MOHANTA, D., & AHMARUZZAMAN, M. (2018). Bio-inspired adsorption of arsenite and fluoride from aqueous solutions using activated carbon@ SnO₂ nanocomposites: isotherms, kinetics, thermodynamics, cost estimation and regeneration studies. *Journal of Environmental Chemical Engzurnal of Food Microbiology*, 106(1), 1-24.
- MORENO-CASTILLA, C., ALVAREZ-MERINO, M. A., LÓPEZ-RAMÓN, M. V., & RIVERA-UTRILLA, J. (2004). Cadmium ion adsorption on different carbon adsorbents from aqueous solutions. Effect of surface chemistry, pore texture, ionic strength, and dissolved natural organic matter. *Langmuir*, 20(19), 8142-8148.
- MORENO-CASTILLA, C., CARRASCO-MARIN, F., MALDONADO-HODAR, F.J. & RIVERA-UTRILLA, J. (1998). Oksidan olmayan ve oksitleyici asit işlemlerinin çok düşük kül içeriğine sahip aktif karbonun yüzey özellikleri üzerindeki etkileri. *Karbon*, 36 (1-2), 145-151.
- MORONES, J. R., ELECHIGUERRA, J. L., CAMACHO, A., HOLT, K., KOURI, J. B., RAMÍREZ, J. T., & YACAMAN, M. J. (2005). The bactericidal effect of silver nanoparticles. *Nanotechnology*, 16(10), 2346-2357.
- MOSIER N., WYMAN C., DALE B., ELANDER R., LEE Y. Y., HOLTZAPPLE M., LADISCH M. (2005). Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 96: 673-686.
- MOSTAFA, A. A., AL-ASKAR, A. A., ALMAARY, K. S., DAWOUD, T. M., SHOLKAMY, E. N., & BAKRI, M. M. (2018). Antimicrobial activity of some plant extracts against bacterial strains causing food poisoning diseases. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 25(2), 361-366.
- MUBARAK, M. F., ZAYED, A. M., & AHMED, H. A. (2022). Activated Carbon/Carborundum@ Microcrystalline Cellulose core shell nanocomposite: Synthesis, characterization and application for heavy metals adsorption from aqueous solutions. *Industrial Crops and Products*, 182, 114896. 1-12
- MUSARRAT, J., DWIVEDI, S., SINGH, B. R., AL-KHEDHAIRY, A. A., AZAM, A., & NAQVI, A. (2010). Production of antimicrobial silver nanoparticles in water extracts of the fungus *Amylomyces rouxii* strain KSU-09. *Bioresource Technology*, 101(22), 8772-8776.

- MÜLLER, A., BEHSNILIAN, D., WALZ, E., GRÄF, V., HOGEKAMP, L., & GREINER, R. (2016). Effect of culture medium on the extracellular synthesis of silver nanoparticles using *Klebsiella pneumoniae*, *Escherichia coli* and *Pseudomonas jessinii*. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 6, 107-115.
- MÜLLER, P., BRETTEL, K., GRAMA, L., NYITRAI, M., & LUKACS, A. (2016). Photochemistry of Wild-Type and N378D Mutant *E. coli* DNA Photolyase with Oxidized FAD Cofactor Studied by Transient Absorption Spectroscopy. *ChemPhysChem*, 17(9), 1329-1340.
- NAHIL, M. A., & WILLIAMS, P. T. (2012). Pore characteristics of activated carbons from the phosphoric acid chemical activation of cotton stalks. *Biomass and Bioenergy*, 37, 142-149.
- NAMASIVAYAM, C., & KAVITHA, D. (2002). Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste. *Dyes and Pigments*, 54(1), 47-58.
- NAUSHAD, M., ALQADAMI, A. A., ALOTHMAN, Z. A., ALSOHAIMI, I. H., ALGAMDI, M. S., & ALDAWSARI, A. M. (2019). Adsorption kinetics, isotherm and reusability studies for the removal of cationic dye from aqueous medium using arginine modified activated carbon. *Journal of Molecular Liquids*, 293, 111442. 1-8
- NG, S.W.L., YILMAZ, G., ONG, W.L., HO, G.W. (2018). One-step activation towards spontaneous etching of hollow and hierarchical porous carbon nanospheres for ENHANCED POLLUTANT ADSORPTION AND ENERGY STORAGE. *APPL. CATAL., B* 220, 533-541.
- Nieuwenhuijsen, M. J., Martinez, D., Grellier, J., Bennett, J., Best, N., Iszatt, N., ... & Toledano, M. B. (2009). Chlorination disinfection by-products in drinking water and congenital anomalies: review and meta-analyses. *Environmental Health Perspectives*, 117(10), 1486-1493.
- NJUE, W., KITHOKOI, J. K., SWALEH, S., MBURU, J., & MWANGI, H. (2020). Green ultrasonic synthesis, characterization and antibacterial activity of silver and gold nanoparticles mediated by *Ganoderma lucidum* extract. *J. Appl. Mater. Sci. Eng. Res.*, 4, 41-56

- NOR, N. M., LAU, L. C., LEE, K. T., & MOHAMED, A. R. (2013). Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control—a review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(4), 658-666.
- NOSZCZYK, T., DYJAKON, A., & KOZIEL, J. A. (2021). Kinetic parameters of nut shells pyrolysis. *Energies*, 14(3), 682-695.
- NUNES, C. A., & GUERREIRO, M. C. (2011). Estimation of surface area and pore volume of activated carbons by methylene blue and iodine numbers. *Química Nova*, 34, 472-476.
- OFFIAH, V., KONTOGIORGOS, V., & FALADE, K. O. (2019). Extrusion processing of raw food materials and by-products: A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 59(18), 2979-2998.
- OGUNGBENRO, A. E., QUANG, D. V., AL-ALI, K. A., VEGA, L. F., & ABU-ZAHRA, M. R. (2018). Physical synthesis and characterization of activated carbon from date seeds for CO₂ capture. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 4245-4252.
- OLIVARES-MARÍN, M., FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, C., MACÍAS-GARCÍA, A., & GÓMEZ-SERRANO, V. (2007). Porous structure of activated carbon prepared from cherry stones by chemical activation with phosphoric acid. *Energy & Fuels*, 21(5), 2942-2949.
- ORHAN, R., & ERDEM, M. (2017). Üzüm sapından hazırlanan aktif karbon ile sulu çözeltilerden Ni (II)'nin giderimi. *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 29(1), 319-324.
- OSMAN, K. M., KAPPELL, A. D., ELHADIDY, M., ELMOUGY, F., EL-GHANY, W. A. A., ORABI, A., ... & YOUSEF, H. M. (2018). Poultry hatcheries as potential reservoirs for antimicrobial-resistant *Escherichia coli*: A risk to public health and food safety. *Scientific Reports*, 8(1), 1-14.
- OZDEMIR, I., ŞAHİN, M., ORHAN, R., ERDEM, M. (2014). Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation, *Fuel Processing Technology*, 125, 200-206.

- OZPINAR, P., DOGAN, C., DEMIRAL, H., MORALI, U., EROL, S., SAMDAN, C., ... & DEMIRAL, I. (2022). Activated carbons prepared from hazelnut shell waste by phosphoric acid activation for supercapacitor electrode applications and comprehensive electrochemical analysis. *Renewable Energy*, 189, 535-548.
- ÖNAL, Y., AKMIL-BAŞAR, C., SARICI-ÖZDEMİR, Ç., & ERDOĞAN, S. (2007). Textural development of sugar beet bagasse activated with ZnCl₂. *Journal of Hazardous Materials*, 142(1-2), 138-143.
- ÖZER, A., TANYILDIZI, M. S., & TÜMEN, F. (1998). Study of cadmium adsorption from aqueous solution on activated carbon from sugar beet pulp. *Environmental Technology*, 19(11), 1119-1125.
- ÖZKAYA, B. (2006). Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models. *Journal of Hazardous Materials*, 129(1-3), 158-163.
- PAL, M., MULU, S., TEKLE, M., PINTOO, S. V., & PRAJAPATI, J. (2016). Bacterial contamination of dairy products. *Beverage and Food World*, 43(9), 40-43.
- PALLARÉS, J., GONZÁLEZ-CENCERRADO, A., & ARAUZO, I. (2018). Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam. *Biomass and Bioenergy*, 115, 64-73.
- PANÁČEK, A., KVÍTEK, L., SMÉKALOVÁ, M., VEČEŘOVÁ, R., KOLÁŘ, M., RÖDEROVÁ, M., ... & ZBOŘIL, R. (2018). Bacterial resistance to silver nanoparticles and how to overcome it. *Nature Nanotechnology*, 13(1), 65-71.
- PARK, E. J., & PARK, K. (2009). Oxidative stress and pro-inflammatory responses induced by silica nanoparticles in vivo and in vitro. *Toxicology Letters*, 184(1), 18-25.
- PARVATHI, VP, UMADEVI, M., SASIKALA, R., PARIMALADEVI, R., RAGAVENDRAN, V., MAYANDI, J., & SATHE, G.V. (2020). Gelişmiş antibakteriyel aktivite için yeni gümüş nanoparçacıklar/aktif karbon katkılı titanya nanoparçacıkları. *Malzemeler Mektuplar*, 258, 126775.

- PATAWAT, C., SILAKATE, K., CHUAN-UDOM, S., SUPANCHAIYAMAT, N., HUNT, A. J., & NGERNYEN, Y. (2020). Preparation of activated carbon from *Dipterocarpus alatus* fruit and its application for methylene blue adsorption. *RSC Advances*, *10*(36), 21082-21091.
- PATEL, H. (2021). Review on solvent desorption study from exhausted adsorbent. *Journal of Saudi Chemical Society*, *25*(8), 101302. 1-8
- PELÁEZ-CID, A. A., TEUTLI-LEÓN, M. M., & MONTOYA, V. H. (2012). Lignocellulosic precursors used in the elaboration of activated carbon. *Lignocellulosic Precursors Used in the Elaboration of Activated Carbon, Lignocellulosic Precursors Used in the Synthesis of Activated Carbon-Characterization Techniques and Applications in the Wastewater Treatment, 1*, 1-17.
- PEREIRA, M. F. R., SOARES, S. F., ÓRFÃO, J. J., & FIGUEIREDO, J. L. (2003). Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups. *Carbon*, *41*(4), 811-821.
- PÉREZ-CADENAS, A. F., MALDONADO-HODAR, F. J., & MORENO-CASTILLA, C. (2003). On the nature of surface acid sites of chlorinated activated carbons. *Carbon*, *41*(3), 473-478.
- PETROV, N., BUDINOVA, T., RAZVIGOROVA, M., PARRA, J., GALIATSATOU, P. (2008). Conversion of olive wastes to volatiles and carbon adsorbents, *Biomass and Bioenergy*, *32*, 1303-1310.
- PEZOTI, O., CAZETTA, A. L., BEDIN, K. C., SOUZA, L. S., SOUZA, R. P., MELO, S. R., & ALMEIDA, V. C. (2016). Percolation as new method of preparation of modified biosorbents for pollutants removal. *Chemical Engineering Journal*, *283*, 1305-1314.
- POURZAHEDI, L., & ECKELMAN, M. J. (2015). Comparative life cycle assessment of silver nanoparticle synthesis routes. *Environmental Science: Nano*, *2*(4), 361-369.
- PRAHAS, D., KARTIKA, Y., INDRASWATI, N., & ISMADJI, S. J. C. E. J. (2008). Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization. *Chemical Engineering Journal*, *140*(1-3), 32-42.

- PUZIY, A. M., PODDUBNAYA, O. I., SOCHA, R. P., GURGUL, J., & WISNIEWSKI, M. (2008). XPS and NMR studies of phosphoric acid activated carbons. *Carbon*, 46(15), 2113-2123.
- QIAN, Q., MACHIDA, M., & TATSUMOTO, H. (2007). Preparation of activated carbons from cattle-manure compost by zinc chloride activation. *Bioresource Technology*, 98(2), 353-360.
- QUINLIVAN, P. A., LI, L., & KNAPPE, D. R. (2005). Effects of activated carbon characteristics on the simultaneous adsorption of aqueous organic micropollutants and natural organic matter. *Water Research*, 39(8), 1663-1673.
- RADOVIC, L. R., MORENO-CASTILLA, C., & RIVERA-UTRILLA, J. (2001). Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions. *Chemistry and Physics of Carbon*, 227-406.
- RAHMANIAN, N., JAFARI, S. M., & GALANAKIS, C. M. (2014). Recovery and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 91(1), 1-18.
- RAI, M., YADAV, A., & GADE, A. (2009) Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. *Biotechnol Adv*, 27(1):76-83.
- RAI, M.K., SHAHI, G., MEENA, V., CHAKRABORTIY, S., SINGH, R.S., RAI, B.N. (2016). Removal of hexavalent chromium Cr (VI) using activated carbon prepared from mango kernel activated with H₃PO₄. *Resource-Efficient Technologies*, 263-270.
- RAIKAR, R. V., & SNEHA, M. K. (2012). Water quality analysis of Bhadravathi taluk using GIS-a case study. *International Journal of Environmental Sciences*, 2(4), 2443-2453.
- RALLA, T., SALMINEN, H., EDELMANN, M., DAWID, C., HOFMANN, T., & WEISS, J. (2018). Oat bran extract (*Avena sativa* L.) from food by-product streams as new natural emulsifier. *Food Hydrocolloids*, 81, 253-262.
- RAPOSO, F., DE LA RUBIA, M. A., & BORJA, R. (2009). Methylene blue number as useful indicator to evaluate the adsorptive capacity of granular activated carbon in batch mode: Influence of adsorbate/adsorbent mass ratio and particle size. *Journal of Hazardous Materials*, 165(1-3), 291-299.

- RASHIDI, N. A., & YUSUP, S. (2017). A review on recent technological advancement in the activated carbon production from oil palm wastes. *Chemical Engineering Journal*, 314, 277-290.
- REDDY, B. R., PATIL, R., & PATIL, S. (2012). Chemical modification of biopolymers to design cement slurries with temperature-activated viscosification—a laboratory study. *SPE Drilling & Completion*, 27(01), 94-102.
- RENGGA, W. D. P., CHAFIDZ, A., SUDIBANDRIYO, M., NASIKIN, M., & ABASAEED, A. E. (2017). Silver nano-particles deposited on bamboo-based activated carbon for removal of formaldehyde. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(2), 1657-1665.
- RENGGA, W. D. P., SUDIBANDRIYO, M., & NASIKIN, M. (2013). Adsorption of low-concentration formaldehyde from air by silver and copper nanoparticles attached on bamboo-based activated carbon. *Int. J. Chem. Eng. Appl*, 4(5), 332-336.
- ROMÁN, S., GONZÁLEZ, J.F., GONZÁLEZ-GARCÍA, C.M., ZAMORA, F. (2008). Control of pore development during CO₂ and steam activation of olive stones. *Fuel Process Technol* 89:715-720. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.12.015>
- SAHU, J. N., ACHARYA, J., & MEIKAP, B. C. (2010). Optimization of production conditions for activated carbons from Tamarind wood by zinc chloride using response surface methodology. *Bioresource Technology*, 101(6), 1974-1982.
- SAIDUR, R., ABDELAZIZ, EA, DEMIRBAŞ, A., HOSSAIN, MS, & MEKHILEF, S. (2011). Kazanlar için yakıt olarak biyokütle üzerine bir inceleme. *Yenilenebilir ve Sürdürülebilir Enerji İncelemeleri* , 15 (5), 2262-2289.
- Saikia, J., & Das, G. (2014). Framboidal vaterite for selective adsorption of anionic dyes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(2), 1165-1173.
- SAKA, C., & BALBAY, A. (2021). Oxygen and nitrogen-functionalized porous carbon particles derived from hazelnut shells for the efficient catalytic hydrogen production reaction. *Biomass and Bioenergy*, 149, 106072. 1-9

- SAKA, C., YARDIM, Y., ŞAHİN, Ö., & BAYTAR, O. (2022). Iodine adsorption and electrochemical double-layer capacitor characteristics of activated carbon prepared from low-cost biomass. *International Journal of Phytoremediation*, 1-8 (s.1-9).
- SAKA, E., & TERZI GULEL, G. (2018). Detection of enterotoxin genes and methicillin-resistance in *Staphylococcus aureus* isolated from water buffalo milk and dairy products. *Journal of Food Science*, 83(6), 1716-1722.
- SALMAN, J.M. VE HAMEED, B.H. (2010). Effect of preparation conditions of oil palm fronds activated carbon on adsorption of bentazon from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 175, 133-137.
- SAMIYAMMAL, P., KOKILA, A., PRAGASAN, L. A., RAJAGOPAL, R., SATHYA, R., RAGUPATHY, S., ... & REDDY, V. R. M. (2022). Adsorption of brilliant green dye onto activated carbon prepared from cashew nut shell by KOH activation: Studies on equilibrium isotherm. *Environmental Research*, 212, 113-497.
- SANCHEZ, N., FAYNE, R., & BURROWAY, B. (2020). Charcoal: An ancient material with a new face. *Clinics in Dermatology*, 38(2), 262-264.
- SANG, J., AISAWA, S., HIRAHARA, H., KUDO, T., MORI, K. (2016). Self-reduction and size controlled synthesis of silver nanoparticles on carbon nanospheres by grafting triazine-based molecular layer for conductivity improvement. *Appl Surf Sci*, 364:110-16
- SARAVANAN, A., KUMAR, P.S., KARTHIGA DEVI, G., ARUMUGAM, T. (2016)). Synthesis and characterization of metallic nanoparticles impregnated onto activated carbon using leaf extract of *Mukia maderasapatna*: Evaluation of antimicrobial activities. *Microb Pathog.* 97:198-203. doi: 10.1016/j.micpath.2016.06.019. Epub 2016 Jun 16. PMID: 27317855.
- SARI, A. M., YUDISTIRANI, S. A., SYAMSUDIN, A. B., & AULIA, P. (2022, January). The Effect of Carbonization Temperature of Durian Peel Activated Carbon on The Purification of Used Cooking Oil. In *International Conference on Engineering, Construction, Renewable Energy, and Advanced Materials*. 1-6

- SAVOVA, D., APAK, E., EKINCI, E., YARDIM, F., PETROV, N., BUDINOVA, T., ... & MINKOVA, V. (2001). Biomass conversion to carbon adsorbents and gas. *Biomass and Bioenergy*, 21(2), 133-142.
- SAWANT, S. Y., MUNUSAMY, K., SOMANI, R. S., JOHN, M., NEWALKAR, B. L., & BAJAJ, H. C. (2017). Precursor suitability and pilot scale production of super activated carbon for greenhouse gas adsorption and fuel gas storage. *Chemical Engineering Journal*, 315, 415-425.
- SAYĞILI, H. (2017). Yeni bir hammaddeden üretilmiş karbonlu malzemenin yapısal, morfolojik ve gözenek özellikleri üzerine çalışmalar. *Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Dergisi*, 8(1), 245-252.
- SAYIN, Z. E., KUMAŞ, C., & ERGÜL, B. (2016). Fındık kabuğundan aktif karbon üretimi. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 16(2), 409-419.
- SCHIEBER, A. (2017). Side streams of plant food processing as a source of valuable compounds: Selected examples. *Annual Review of Food Science and Technology*, 8, 97-112.
- SCHLUESENER, J. K., & SCHLUESENER, H. J. (2013). Nanosilver: application and novel aspects of toxicology. *Archives of Toxicology*, 87(4), 569-576.
- SCOTT, J. F. (2007). Ferroelectrics go bananas. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(2), 021001. 1-12
- SEILER, H. G., SIGEL, H., & SIGEL, A. (1988). Handbook on toxicity of inorganic compounds. 42-89
- SETLOW, P. (2014). *Spore resistance properties. Microbiol. Spectr. 2: TBS-0003-2012. doi: 10.1128/microbiolspec. TBS-0003-2012.*
- SHAFEEYAN, M. S., DAUD, W. M. A. W., HOUSHMAND, A., & SHAMIRI, A. (2010). A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 89(2), 143-151.
- SHAFEEYAN, M. S., DAUD, W. M. A. W., HOUSHMAND, A., & SHAMIRI, A. (2010). A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 89(2), 143-151.

- SHAMSUDDIN, MS, YUSOFF, NRN & SULAIMAN, M.A. (2016). H₃PO₄ aktivasyonu kullanılarak kenaf çekirdek lifinden üretilen aktif karbonun sentezi ve karakterizasyonu. *Procedia Kimya*, 19 , 558-565.
- SHARMA, G., THAKUR, B., KUMAR, A., SHARMA, S., NAUSHAD, M., & STADLER, F. J. (2020). Atrazine removal using chitin-cl-poly (acrylamide-co-itaconic acid) nanohydrogel: Isotherms and pH responsive nature. *Carbohydrate Polymers*, 241, 116258.
- SHARMA, V. K., YNGARD, R. A., & LIN, Y. (2009). Silver nanoparticles: green synthesis and their antimicrobial activities. *Advances in Colloid and Interface Science*, 145(1-2), 83-96.
- SHAYESTEH, H., ASHRAFI, A., & RAHBAR-KELISHAMI, A. (2017). Evaluation of Fe₃O₄@ MnO₂ core-shell magnetic nanoparticles as an adsorbent for decolorization of methylene blue dye in contaminated water: synthesis and characterization, kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Structure*, 1149, 199-205.
- SHENG, Y., LAM, S. S., WU, Y., GE, S., WU, J., CAI, L., ... & XIA, C. (2021). Enzymatic conversion of pretreated lignocellulosic biomass: a review on influence of structural changes of lignin. *Bioresource Technology*, 324, 124631.
- SHRESTHA, L. K., THAPA, M., SHRESTHA, R. G., MAJI, S., PRADHANANGA, R. R., & ARIGA, K. (2019). Rice husk-derived high surface area nanoporous carbon materials with excellent iodine and methylene blue adsorption properties. *C*, 5(1), 10-23
- SHRIVASTAVA, S., BERA, T., ROY, A., SINGH, G., RAMACHANDRARAO, P., & DASH, D. (2007). Characterization of enhanced antibacterial effects of novel silver nanoparticles. *Nanotechnology*, 18(22), 225103. 1-8
- SILVA, N. F., MAGALHÃES, J. M., FREIRE, C., & DELERUE-MATOS, C. (2018). Electrochemical biosensors for Salmonella: State of the art and challenges in food safety assessment. *Biosensors and Bioelectronics*, 99, 667-682.
- SINGH, S., BHARTI, A., & MEENA, V.K. (2014). Structural thermal. zeta potential and electrical properties of disaccharide reduced silver nanoparticles. *J Mater Sci - Mater Electron*; 25:3747-52

- SINHA, P., DATAR, A., JEONG, C., DENG, X., CHUNG, Y. G., & LIN, L. C. (2019). Surface area determination of porous materials using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method: limitations and improvements. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(33), 20195-20209.
- SKOPP, J. (2009). Derivation of the Freundlich adsorption isotherm from kinetics. *Journal of Chemical Education*, 86(11), 1341. 1-14
- SNELLINGS, R. (2016). X-ray powder diffraction applied to cement. *A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials*, 107.
- SNYDER, S. A., ADHAM, S., REDDING, A. M., CANNON, F. S., DECAROLIS, J., OPPENHEIMER, J., ... & YOON, Y. (2007). Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination*, 202(1-3), 156-181.012072). IOP Publishing.
- SOBHAN, A., MUTHUKUMARAPPAN, K., WEI, L., VAN DEN TOP, T., & ZHOU, R. (2020). Development of an activated carbon-based nanocomposite film with antibacterial property for smart food packaging. *Materials Today Communications*, 23, 101124. 1-16
- SOLIMAN, A.M, ELSHORBAGY, W., MARAQA, M.A., AL-ISSAI, LM, EL SHEIKH, ES, ELHATY, IA, ... & PÁL, T. (2022). Aktif karbon üzerinde desteklenen nano ölçekli gümüşün yerinde, kolay ve yeşil hazırlanması: Dezenfeksiyon özellikleri ve inorganik DBP'lerin içme suyundan uzaklaştırılması. *Çevresel Nanoteknoloji, İzleme ve Yönetim* , 17 , 100621. 1-23
- SONDI, I., & SALOPEK-SONDI, B. (2004). Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on E. coli as a model for Gram-negative bacteria. *Journal of Colloid and Interface Science*, 275(1), 177-182.
- SONG, G., DENG, R., YAO, Z., CHEN, H., ROMERO, C., LOWE, T., ... & BALTRUSAITIS, J. (2020). Anthracite coal-based activated carbon for elemental Hg adsorption in simulated flue gas: Preparation and evaluation. *Fuel*, 275, 117921. 1-10
- SONTHEIMER, H., CRITTENDEN, J. C., & SUMMERS, R. S. (1988). *Activated carbon for water treatment* (Vol. 90). Karlsruhe, Germany: DVGW-Forschungsstelle, Engler-Bunte-Institut, Universität Karlsruhe (TH). 234-352

- SOON, A. N., & HAMEED, B. H. (2011). Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. *Desalination*, 269(1-3), 1-16.
- SÖYLER, N., GOLDFARB, J. L., CEYLAN, S., & SAÇAN, M. T. (2017). Renewable fuels from pyrolysis of *Dunaliella tertiolecta*: an alternative approach to biochemical conversions of microalgae. *Energy*, 120, 907-914.
- SPAGNOLI, A.A., GIANNAKOUDAKIS, D.A., BASHKOVA, S. (2017). Adsorption of methylene blue on cashew nut shell based carbons activated with zinc chloride: The role of surface and structural parameters. *Journal of Molecular Liquids*, 229,465-471.
- SPESSATO, L., BEDIN, K. C., CAZETTA, A. L., SOUZA, I. P., DUARTE, V. A., CRESPO, L. H., ... & ALMEIDA, V. C. (2019). KOH-super activated carbon from biomass waste: Insights into the paracetamol adsorption mechanism and thermal regeneration cycles. *Journal of Hazardous Materials*, 371, 499-505.
- SRINIVASAKANNAN, C., & BAKAR, M. Z. A. (2004). Production of activated carbon from rubber wood sawdust. *Biomass and Bioenergy*, 27(1), 89-96.
- SRINIVASAN, N. R., SHANKAR, P. A., & BANDYOPADHYAYA, R. (2013). Plasma treated activated carbon impregnated with silver nanoparticles for improved antibacterial effect in water disinfection. *Carbon*, 57, 1-10.
- SRINIVASAN, R., & SORIAL, G. A. (2011). Treatment of taste and odor causing compounds 2-methyl isoborneol and geosmin in drinking water: A critical review. *Journal of Environmental Sciences*, 23(1), 1-13.
- STAVROPOULOS, G. G., & ZABANIOTOU, A. A. (2005). Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue. *Microporous and Mesoporous Materials*, 82(1-2), 79-85.
- STAVROPOULOS, G.G. (2005). Precursor materials suitability for super activated carbons production, *Fuel Processing Technology*, 86, 1165-1173.
- STOECKLI, F., & CENTENO, T. A. (2005). On the determination of surface areas in activated carbons. *Carbon*, 43(6), 1184-1190.
- STRELKO JR, V., STREAT, M., & KOZYNCHENKO, O. (1999). Preparation, characterisation and sorptive properties of polymer based phosphorus-containing carbon. *Reactive and Functional Polymers*, 41(1-3), 245-253.

- STUART, B. (2021). Infrared spectroscopy. *Analytical Techniques in Forensic Science*, 145-160.
- SUDARYANTO, Y.S.B., IRAWATY, W., HINDARSO, H. VE ISMADJI, S. (2006). High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation, *Bioresource Technology*, 97, 734-739.
- SULAIMAN, N. S., HASHIM, R., AMINI, M. H. M., DANISH, M., & SULAIMAN, O. (2018). Optimization of activated carbon preparation from cassava stem using response surface methodology on surface area and yield. *Journal of Cleaner Production*, 198, 1422-1430.
- SUN, J., LI, J., FAN, H., & AI, S. (2013). Ag nanoparticles and vancomycin comodified layered double hydroxides for simultaneous capture and disinfection of bacteria. *Journal of Materials Chemistry B*, 1(40), 5436-5442.
- SUN, S., SUN, S., CAO, X., AND SUN, R. (2016). The role of pretreatment in improving the enzymatic hydrolysis of lignocellulosic materials. *Bioresour. Technol.* 199, 49-58. doi: 10.1016/j.biortech.2015.08.061
- SYAFIYUDDIN, A., SALIM, M. R., BENG HONG KUEH, A., HADIBARATA, T., & NUR, H. (2017). A review of silver nanoparticles: research trends, global consumption, synthesis, properties, and future challenges. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 64(7), 732-756.
- SZYMAŃSKI, G. S., KARPIŃSKI, Z., BINIAK, S., & ŚWIĄTKOWSKI, A. (2002). The effect of the gradual thermal decomposition of surface oxygen species on the chemical and catalytic properties of oxidized activated carbon. *Carbon*, 40(14), 2627-2639.
- ŞAYAN, E. (2006). Ultrasound-assisted preparation of activated carbon from alkaline impregnated hazelnut shell: An optimization study on removal of Cu²⁺ from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 115(3), 213-218.
- ŞENCAN, A., KARABOYACI, M., & KILIÇ, M. (2015). Determination of lead (II) sorption capacity of hazelnut shell and activated carbon obtained from hazelnut shell activated with ZnCl₂. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(5), 3238-3248.

- ŞENTORUN-SHALABY, Ç., UÇAK-ASTARLIOĞLU, M.G.,ARTOK, L., SARICI, Ç. (2006). Preparation and characterization of activated carbons by one-step steam pyrolysis/activation from apricot stones, *Microporous and Mesoporous Materials*, 88, 126-134.
- TAHA, A. A., MOUSTAFA, A. H. E., ABDEL-RAHMAN, H. H., & ABD EL-HAMEED, M. M. A. (2018). Comparative biosorption study of Hg (II) using raw and chemically activated almond shell. *Adsorption Science & Technology*, 36(1-2), 521-548.
- TAHA, A., BEN AISSA, M., & DA'NA, E. (2020). Green synthesis of an activated carbon-supported Ag and ZnO nanocomposite for photocatalytic degradation and its antibacterial activities. *Molecules*, 25(7), 1586. 1-9
- TAMAYO, L. A., ZAPATA, P. A., VEJAR, N. D., AZÓCAR, M. I., GULPPI, M. A., ZHOU, X., ... & PÁEZ, M. A. (2014). Release of silver and copper nanoparticles from polyethylene nanocomposites and their penetration into *Listeria monocytogenes*. *Materials Science and Engineering: C*, 40, 24-31.
- TAY, T., UCAR, S. VE KARAGÖZ, S. (2009). Preparation and characterization of activated carbon from waste biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 165 (2009) 481-485.
- TEZCAN, R. VE TEZCAN, H. (2007). *Metaller Kimyası*, Nobel Yayın Dağıtım, 288 s.
- THAKUR, A. K., SATHYAMURTHY, R., VELRAJ, R., LYNCH, I., SAIDUR, R., PANDEY, A. K., ... & KABEEL, A. E. (2021). Sea-water desalination using a desalting unit integrated with a parabolic trough collector and activated carbon pellets as energy storage medium. *Desalination*, 516, 115217.
- THAVASI, V., SINGH, G., & RAMAKRISHNA, S. (2008). Electrospun nanofibers in energy and environmental applications. *Energy & Environmental Science*, 1(2), 205-221.
- TIAN, L., LIANG, C., FU, C., QIANG, T., LIU, Y., JU, X., ... & LI, H. (2020). Esculin and ferric citrate-incorporated sturgeon skin gelatine as an antioxidant film for food packaging to prevent *Enterococcus faecalis* contamination. *Food & Function*, 11(10), 9129-9143.

- TOLES, C. A., MARSHALL, W. E., WARTELLE, L. H., & MCALOON, A. (2000). Steam-or carbon dioxide-activated carbons from almond shells: physical, chemical and adsorptive properties and estimated cost of production. *Bioresource Technology*, 75(3), 197-203.
- TOPAL, M., ŞENEL, G. U., TOPAL, E. I. A., & ERDAL, Ö. B. E. K. (2015). Antibiyotikler ve kullanım alanları. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi*, 31(3), 121-127.
- TSENG, R. L., & TSENG, S. K. (2005). Pore structure and adsorption performance of the KOH-activated carbons prepared from corncob. *Journal of Colloid and Interface Science*, 287(2), 428-437.
- TUAN, T. Q., VAN SON, N., DUNG, H. T. K., LUONG, N. H., THUY, B. T., VAN ANH, N. T., ... & HAI, N. H. (2011). Preparation and properties of silver nanoparticles loaded in activated carbon for biological and environmental applications. *Journal of Hazardous Materials*, 192(3), 1321-1329.
- UÇAR, S., ERDEM, M., TAY, T., KARAGÖZ, S. (2009). Preparation and characterization of activated carbon produced from pomegranate seeds by ZnCl₂ activation, *Applied Surface Science*, 255, 8890-8896.
- UYTTENDAELE, M., FRANZ, E., & SCHLÜTER, O. (2016). Food safety, a global challenge. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 13(1), 67.
- VAN HOEK, A. H., MEVIUS, D., GUERRA, B., MULLANY, P., ROBERTS, A. P., & AARTS, H. J. (2011). Acquired antibiotic resistance genes: an overview. *Frontiers in Microbiology*, 2, 203.
- VAN, H. T., NGUYEN, T. M. P., THAO, V. T., VU, X. H., NGUYEN, T. V., & NGUYEN, L. H. (2018). Applying activated carbon derived from coconut shell loaded by silver nanoparticles to remove methylene blue in aqueous solution. *Water, Air, & Soil Pollution*, 229(12), 1-14.
- VANHULLE, S., TROVASLET, M., ENAUD, E., LUCAS, M., TAGHAVI, S., VAN DER LELIE, D., ... & CORBISIER, A. M. (2008). Decolorization, cytotoxicity, and genotoxicity reduction during a combined ozonation/fungal treatment of dye-contaminated wastewater. *Environmental Science & Technology*, 42(2), 584-589.

- VARGAS, A. M. M., & CAZETTA, A. L. (2011). MH Kunita, TL Silva, VC Almeida, Adsorption of methylene blue on activated carbon from flamboyant pods (*delonix regia*): study of adsorption isotherms and kinetic models. *Chemical Engineering Journal*, 168, 722-730.
- VARGHESE, S., KURIAKOSE, S., & JOSE, S. (2013). Antimicrobial activity of carbon nanoparticles isolated from natural sources against pathogenic Gram-negative and Gram-positive bacteria. *Journal of Nanoscience*. 298-345
- VERMA, P., & MAHESHWARI, S. K. (2019). Applications of Silver nanoparticles in diverse sectors. *International Journal of Nano Dimension*, 10(1), 18-36.
- VIDALI, G., IHM, G., KIM, H. Y., & COLE, M. W. (1991). Potentials of physical adsorption. *Surface Science Reports*, 12(4), 135-181.
- VIJAYAKUMAR, P.P., & MURIANA, P.M. (2017). Inhibition of *Listeria monocytogenes* on ready-to-eat meats using bacteriocin mixtures based. *Foods*. 6(22): 1-13. pmid:28335414
- VIMALKUMAR, A., THILAGAN, J., RAJASEKARAN, K., RAJA, C., & FLORA, M. N. (2018). Preparation of activated carbon from mixed peels of fruits with chemical activation (K₂CO₃)-application in adsorptive removal of methylene blue from aqueous solution. *International Journal of Environment and Waste Management*, 22(1-4), 260-271.
- WALLS, H., BAKER, P., CHIRWA, E. VE HAWKINS, B. (2019). Gıda güvenliği, gıda güvenliği ve sağlıklı beslenme: uyumlu mu? *Küresel Gıda Güvenliği* , 21 , 69-71.
- WALTON, K. S., & SNURR, R. Q. (2007). Applicability of the BET method for determining surface areas of microporous metal– organic frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, 129(27), 8552-8556.
- WANG, P. L., XIE, L. H., JOSEPH, E. A., LI, J. R., SU, X. O., & ZHOU, H. C. (2019). Metal-organic frameworks for food safety. *Chemical Reviews*, 119(18), 10638-10690.
- WANG, P., CHEN, H., KOPITTKKE, P. M., & ZHAO, F. J. (2019). Cadmium contamination in agricultural soils of China and the impact on food safety. *Environmental Pollution*, 249, 1038-1048.

- WANG, S., & LI, H. (2007). Kinetic modelling and mechanism of dye adsorption on unburned carbon. *Dyes and Pigments*, 72(3), 308-314
- WANG, W., MAIMAITI, A., SHI, H., WU, R., WANG, R., LI, Z., ... & DENG, S. (2019). Adsorption behavior and mechanism of emerging perfluoro-2-propoxypropanoic acid (GenX) on activated carbons and resins. *Chemical Engineering Journal*, 364, 132-138.
- WANG, Y., GUO, X., PAN, R., HAN, D., CHEN, T., GENG, Z., ... & CHEN, Y. (2015). Electrodeposition of chitosan/gelatin/nanosilver: A new method for constructing biopolymer/nanoparticle composite films with conductivity and antibacterial activity. *Materials Science and Engineering: C*, 53, 222-228.
- WESTERHOFF, P., YOON, Y., SNYDER, S., & WERT, E. (2005). Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes. *Environmental science & Technology*, 39(17), 6649-6663.
- WILLIAMS, P. T., & REED, A. R. (2006). Development of activated carbon pore structure via physical and chemical activation of biomass fibre waste. *Biomass and Bioenergy*, 30(2), 144-152.
- WIRASNITA, R., HADIBARATA, T., YUSOFF, A. R. M., & YUSOP, Z. (2014). Removal of bisphenol A from aqueous solution by activated carbon derived from oil palm empty fruit bunch. *Water, Air, & Soil Pollution*, 225(10), 1-12.
- WISNIEWSKA, M., NOWICKI, P., NOSAL-WIERCINSKA, A., PIETRZAK, R., SZEWCZUK-KARPISZ, K., OSTOLSKA, I., STERNIK, D. (2017). Adsorption of poly(acrylic acid) on the surface of microporous activated carbon obtained from cherry Stones. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 514, 137-145.
- WU, C. H. (2007). Studies of the equilibrium and thermodynamics of the adsorption of Cu²⁺ onto as-produced and modified carbon nanotubes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 311(2), 338-346.
- WU, M., GUO, Q., & FU, G. (2013). Preparation and characteristics of medicinal activated carbon powders by CO₂ activation of peanut shells. *Powder Technology*, 247, 188-196.

- WU, S. C., YANG, Z. Q., LIU, F., PENG, W. J., QU, S. Q., LI, Q., ... & SHEN, J. Z. (2019). Antibacterial effect and mode of action of flavonoids from licorice against methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*. *Frontiers in Microbiology*, *10*, 2489-2492
- XIE, Y., ZHANG, D., JATI, G. N. P., YANG, R., ZHU, W., LI, W., ... & PEZZOTTI, G. (2021). Effect of structural and compositional alterations on the specific capacitance of hazelnut shell activated carbon. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *625*, 126951. 1-7
- XU, J., XU, Y., WANG, H., GUO, C., QIU, H., HE, Y., ... & MENG, W. (2015). Bir kanalizasyon arıtma tesisinde ve atık suyu alan nehirde antibiyotiklerin ve antibiyotik direnç genlerinin oluşumu. *Chemosfer*, *119*, 1379-1385.
- XUE, H., WANG, X., XU, Q., DHAOUADI, F., SELLAOUI, L., SELIEM, M. K., ... & LI, Q. (2022). Adsorption of methylene blue from aqueous solution on activated carbons and composite prepared from an agricultural waste biomass: A comparative study by experimental and advanced modeling analysis. *Chemical Engineering Journal*, *430*, 132801. 1-18
- YADAV, S., ASTHANA, A., CHAKRABORTY, R., JAIN, B., SINGH, A. K., CARABINEIRO, S. A., ... & HASAN, A. B. (2020). Cationic dye removal using novel magnetic/activated charcoal/ β -cyclodextrin/alginate polymer nanocomposite. *Nanomaterials*, *10*(1), 170-183
- YAGMUR, E., OZMAK, M., & AKTAS, Z. (2008). A novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave energy. *Fuel*, *87*(15-16), 3278-3285.
- YAGUB, M. T., SEN, T. K., AFROZE, S., & ANG, H. M. (2014). Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Advances in colloid and Interface Science*, *209*, 172-184.
- YAHYA, M. A., AL-QODAH, Z., & NGAH, C. Z. (2015). Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *46*, 218-235.
- YAKOUT, S. M., & EL-DEEN, G. S. (2016). Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones. *Arabian Journal of Chemistry*, *9*, s, 1155-1162.

- YAN, X., HE, B., LIU, L., QU, G., SHI, J., HU, L., & JIANG, G. (2018). Antibacterial mechanism of silver nanoparticles in *Pseudomonas aeruginosa*: proteomics approach. *Metallomics*, 10(4), 557-564.
- YANG, F. C., WU, K. H., LIU, M. J., LIN, W. P., & HU, M. K. (2009). Evaluation of the antibacterial efficacy of bamboo charcoal/silver biological protective material. *Materials Chemistry and Physics*, 113(1), 474-479.
- YIN, C. Y., AROUA, M. K., & DAUD, W. M. A. W. (2007). Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. *Separation and Purification Technology*, 52(3), 403-
- YOON, K. Y., BYEON, J. H., PARK, C. W., & HWANG, J. (2008). Antimicrobial effect of silver particles on bacterial contamination of activated carbon fibers. *Environmental Science & Technology*, 42(4), 1251-1255.
- YORGUN, S., & YILDIZ, D. (2015). Preparation and characterization of activated carbons from Paulownia wood by chemical activation with H₃PO₄. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 53, 122-131.
- YÖRÜK, C. M. (2019). *Selüloz bazlı kumaştan üstün özellikli aktif karbon kumaş üretimi ve karakterizasyonu*. Akdeniz Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 8-47
- ZANELLA, O., TESSARO, I. C., & FÉRIS, L. A. (2014). Desorption-and decomposition-based techniques for the regeneration of activated carbon. *Chemical Engineering & Technology*, 37(9), 1447-1459.
- ZHANG, F., TAO, Y., CHEN, S., & LU, Y. (2015). Preparation and properties of the silver loaded activated carbon fibers. *Fibers and Polymers*, 16(9), 2003-2010.
- ZHANG, S., FU, R., WU, D., XU, W., YE, Q., & CHEN, Z. (2004). Preparation and characterization of antibacterial silver-dispersed activated carbon aerogels. *Carbon*, 42(15), 3209-3216.
- ZHANG, S.J., SHAO, T., BEKAROGLU, S.S.K., KARANFIL, T. (2009). Adsorption of synthetic organic chemicals by carbon nanotubes: effects of background solution chemistry. *Water Research*, 44 (6), 2067-2074.

- ZHANG, X. F., LIU, Z. G., SHEN, W., & GURUNATHAN, S. (2016). Silver nanoparticles: synthesis, characterization, properties, applications, and therapeutic approaches. *International Journal of Molecular Sciences*, 17(9), 1534-1543.
- ZHAO, B., XU, X., ZENG, F., LI, H., & CHEN, X. (2018). The hierarchical porous structure bio-char assessments produced by co-pyrolysis of municipal sewage sludge and hazelnut shell and Cu (II) adsorption kinetics. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(20), 1-18
- ZHAO, C., DONG, Y., FENG, Y., LI, Y., & DONG, Y. (2019). Thermal desorption for remediation of contaminated soil: A review. *Chemosphere*, 221, 841-855.
- ZHAO, Y., WANG, Z. Q., ZHAO, X., LI, W., & LIU, S. X. (2013). Antibacterial action of silver-doped activated carbon prepared by vacuum impregnation. *Applied Surface Science*, 266, 67-72.
- ZHOU, S., ZHANG, D., WANG, H., & LI, X. (2019). A modified BET equation to investigate supercritical methane adsorption mechanisms in shale. *Marine and Petroleum Geology*, 105, 284-292.
- ZHU, Q., GOONERATNE, R., HUSSAIN, M. A. (2017). *Listeria monocytogenes* in fresh produce: outbreaks, prevalence and contamination levels. *Foods*. 6(21): 1-11. pmid:28282938
- ZOLOTOYABKO, E. (2014). *Basic concepts of X-ray diffraction*. John Wiley & Sons, 1-35
- ZYOUNG, S. E., SHALABI, J., IMRAN, K., AYASEH, L., RADWANY, N., SALAMEH, R., ... & AL-JABI, S. (2019). Knowledge, attitude and practices among parents regarding food poisoning: a cross-sectional study from Palestine. *BMC Public Health*, 19(1), 1-10.

ELEKTRONİK KAYNAKLAR

- PRAHL, S.A. (2007). Optical Absorption of Methylene Blue, Oregon Medical Laser Center, Beaverton, OR Available online at <http://omlc.ogi.edu/spectra/mb/>
- TUİK, (2019). *Türkiye İstatistik Kurumu*. http://www.tuik.gov.tr/PreTablo.do?alt_id=1001. Erişim: 10.05.2016.

URL-1 <https://stringfixer.com/tr/Carbonaceous> 2022

URL-2 <https://www.cdc.gov/narms/faq.html>.2021.

TEZLER

AKÇAKAL, Ö. (2017). *Badem kabuğu ile kayısı ve şeftali çekirdeğinden hazırlanan ligno-selülozik karışımdan kimyasal aktivasyonla aktif karbon eldesi*. Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Yüksek Lisans Tezi, (s.21-24)

AKYILDIZ, H. (2007). *Production of activated carbon from olive stones with H3PO4 activation, Istanbul Turkey*. Istanbul Technical University Yüksek lisans Tezi (33,54)

BOZTEPE, A. (2011). *Çeşitli biyotatik malzemelerin gazlaştırılması ve elde edilen ürünlerin karakterizasyonu*. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, (s.3-48)

ÇUHADAR, Ç. (2005). *Production and characterization of activated carbon from hazelnut shell and hazelnut husk* (Master's thesis, Middle East Technical University). (s.23-82)

GÜNDOĞDU, A. (2010). *Fabrika çay atıklarından aktif karbon üretimi, karakterizasyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi*, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Trabzon.

KORKMAZ, Ş. (2019). *Biyolojik yöntemle üretilmiş gümüş nanopartikül bağlı aktif karbonun karakterizasyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi*. Doktora tezi, Yalova üniversitesi. (s.32-123)

KÖSE, M. (2010). *Teknik tekstil malzemeleri: Plazma polimerizasyonu tekniği ile iletken lif üretimi* (Doctoral dissertation), DEÜ Fen Bilimleri Enstitüsü. (s.12-67)

KÜÇÜK, İ. (2019). *Farklı biyokütlelerden karbondioksit kullanılarak karbon moleküler elek özelliğinde aktif karbon üretimi ve uygulamaları*. İnönü Üniversitesi Doktora tezi. (s.45-78).

OĞUZ, A. (2013). *Harran Ovası'nda yaygın olarak üretilen pamuk ve mısır sapından aktif karbon üretimi/The handle widely produced in the Harran Plain cotton and corn production of activated carbon* (Doctoral dissertation). 8-47

- ORBAK, İ. (2009). *Aktif karbon ile çevre kirletici bazı unsurların giderilmesi* (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü). 12-67
- ÖRKÜN, Y. (2011). *Fındık kabuğundan fiziksel ve kimyasal aktivasyonla aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu* (Doctoral dissertation, Enerji Enstitüsü). 13-84
- SHARIFAN, S. (2014). *A comparative optimisation study of activated carbon production from hazelnut shells by thermal and microwave heating methods* (Doctoral dissertation, Imperial College London). 12-231
- ŞAŞTIM, A. (2018). *Kayısı çekirdeği ve badem kabuğu karışımından aktif karbon üretimi ve sulu ortamlardan boyar madde giderimi/Activated carbon production from apricot stone and almond shell mixture and removal of dyes from aqueous solutions*. Fırat Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, 12-65
- ULAŞ T. (2019). *Lignoselülozik yapıdaki biyokütle pirolizine metal destekli mcm-41 katalizörlerin etkisi ve ürünlerin karakterizasyonu*. Ankara üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 18-43
- UZUN, I. (2008). *Kavak ağacı artıklarından aktif karbon üretimi*. ESOĞÜ, Fen, Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi. 23-56
- YAŞAR, E. (2019). *Çoğul dirençli Acinetobacter baumannii suşlarına çeşitli antibiyotik kombinasyonlarının in vitro sinerjistik etkisi*. T.C. Dicle Üniv. Sağlık Bilimleri Enst. Doktora tezi, 34-56
- YUSIFLI, Y. (2019). *Sambucus ebulus saplarından aktif karbon üretimi ve boyarmadde giderimi uygulaması* (Master's thesis, Eskişehir Teknik Üniversitesi).18-45.
- ZARGAROVA, S. (2013). *Gümüş içeren nanopartiküller tuzlar ile yüklü montmorillonit esaslı nanokompozitlerin geliştirilmesi ve antikanser özellikleri*. Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi (s.15)

DIĞER KAYNAKLAR

ASTM D2866-94(2004) Standard Test Method For Total Ash Content Of Activated Carbon

ASTM D2867-09 (Standard Test Method for Determination of Moisture Content in Activated Carbon). has been cited by the following article:.

ASTM D4607-94, (2011). Standard Test Method For Determination Of Iodine Number Of Activated Carbon

ASTM D4607-94. Annual book of ASTM standards D 4607-94, pp. 542-545.

ASTM D5832-98 (2003). Standard Test Method for Volatile Matter Content of Activated Carbon Samples American Society of Testing and Materials. ASTM Committee on Standards.

ASTM D5832-98 (2003). Standard Test Method for Volatile Matter Content of Activated Carbon Samples, Annual Book of ASTM Standards, 2006.

ASTM D5832-98 (2021). Standard Test Method For Volatile Matter Content Of Activated Carbon Samples

ASTM, D 2854-96. (1999). Standard test method for Apparent density of activated carbon. American Society of Testing and Materials. ASTM Committee on Standards. Philadelphia, PA. 5p.

BUDIONO, A., Suhartana, S., & Gunawan, G. (2009). Pengaruh aktivasi arang tempurung kelapa dengan asam sulfat dan asam fosfat untuk adsorpsi fenol. 2893, (s.1)

CONDON, J. B. (2006). Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption: Measurements and Theory, The Boulevard, Langford Lane, Kidlington. 30-143.

ÇEÇEN, F., & AKTAŞ, Ö. (2011). Water and wastewater treatment: Historical perspective of activated carbon adsorption and its integration with biological processes. *Activated carbon for water and wastewater treatment: integration of adsorption and biological treatment*,

HASSLER, J. W. (1974). Purification with activated carbon; industrial, commercial, environmental. 234-256

KUMAŞ, C., & SAYIN, Z. E. (2016). Activated carbon production from hazelnut shells using phosphoric acid and boron. *16th International Symposium on Environmental Issues and Waste Management in Energy and Mineral Production*, Istanbul, Turkey. 5-7 October 2016.

MARKET ANALYSIS REPORT (2018). Activated Carbon Market Size, Share & Trends Analysis Report By Product (Powdered, Granular), By Application (Liquid, Gas), By End Use (Water Treatment, Air Purification), By Region, And Segment Forecasts, 2019-2025

WHO (HULTON, G., & WORLD HEALTH ORGANIZATION). (2012). *Global costs and benefits of drinking-water supply and sanitation interventions to reach the MDG target and universal coverage* (No. WHO/HSE/WSH/12.01). World Health Organization.





ÖZGEÇMİŞ

